В диссертационный совет Д 212.144.07 при федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)»

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Рединой Людмилы Васильевны «Научные и технологические принципы получения дисперсий полифторалкилакрилатов и формирования на их основе антиадгезионных покрытий на поверхности волокнистых материалов», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

Актуальность темы диссертации

Изучение закономерностей получения водных дисперсий полифторалкилакрилатов и пленкообразования при коагуляции латексов на твердых поверхностях, установление связи состава и строения фторсодержащих сополимеров, а также коллоидно-химических свойств латексов на их основе вносит определенный вклад в существующие представления об условиях формирования антиадгезионных покрытий на волокнистых материалах. Актуальность проведения таких исследований обусловлена необходимостью получения конкурентоспособных отечественных фторсодержащих модификаторов, внедрение которых в процессы обработки волокнистых материалов позволит придавать им заданный уровень антиадгезионных, а следовательно и защитных свойств.

Цель работы заключалась в разработке подходов к синтезу водных дисперсий поли- и сополифторалкилакрилатов – латексов с необходимым уровнем коллоидно-химических свойств (дисперсностью, стабильностью) и получения на их основе композиций для поверхностного модифицирования текстильных материалов с целью придания им антиадгезионных и других специальных свойств. Важно, что работа проводилась на продуктах отечественного производства в рамках тем, выполняемых по государственным и отраслевым программам: «Университеты России», «Текстиль России», «Развитие научного потенциала высшей школы», гранта Министерства образования России по фундаментальным исследованиям в области технических наук (проект № Т02-

10.1-1645, 2003-2004), Государственного задания Минобрнауки России (проект № 10.7554.2017/8.9, 2017-2019).

Оценка содержания диссертации, ее завершенности

Рассматриваемая диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей обзор литературы, методический раздел и пять глав экспериментальной части, содержащих основные результаты и их обсуждение, выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 302 страницах, содержит 91 рисунок и 86 таблиц (многовато). Библиографический список включает 252 наименования.

Во **Введении** рассмотрены актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, выносимые на защиту положения, личный вклад автора, а также представлена информация об апробации работы на конференциях разного уровня.

В главе 1 (литературный обзор) приведены сведения о принципах снижения смачиваемости волокнистых материалов, осуществлен анализ соединений, придающих тканям гидрофобных и олеофобных свойств, отмечена перспективность использования для указанных целей фторсодержащих модификаторов полимерной природы в виде водных дисперсий. В развитие этих положений рассмотрены закономерности эмульсионной полимеризации, как основного метода получения водных дисперсий полимеров и влияние коллоидно-химических свойств латексов на эффективность их модифицирующего действия. Литературный обзор завершается суммирующими положениями, на основании которых автор формулирует цель и задачи диссертационной работы.

В главе 2 (методическая) подробно описаны методы синтеза полифторалкилакрилатов, выявлены основные коллоидно-химические свойства латексов на их основе и подходы к их анализу, охарактеризованы объекты исследования, начиная с полимеров, затем латексов и далее – подходов к модификации волокнистых материалов, а также оценки их масло-, водо-, кислото- и грязеотталкивающих свойств. Важно, что при анализе результатов автор использовала методы математической обработки. В методической главе указаны также волокна и ткани, подлежащие модификации: хлопчатобумажная ткань, вискозные и полиэфирные волокна, т.е. объекты как с преимущественно гидрофильными, так и с гидрофобными свойствами. Для такого разнородного ряда объектов возникают сложности как с химизмом поверхностных групп полимерных модификаторов, так и с их «креплением» (адгезией) на обрабатываемые волокна и ткани.

Основные результаты исследований и их обсуждение приводятся в главах 3 – 7 диссертации. **Глава 3** посвящена синтезу полифторалкилакрилов с различным строением фторалкильного радикала и оценке их эффективности для придания волокнистым материалам пониженной смачиваемости по отношению к воде и маслам. Выделено 4 группы мономеров, которые различаются длиной, составом и степенью разветвленности фторуглеродной цепи. Подробно изучены закономерности их полимеризации в блоке, растворе и эмульсии. Установлено, что максимально высокий суммарный гидрофобный и олеофобный эффект достигается при использовании полимеров с перфторалкильным радикалом линейного строения. При переходе к полимерам с разветвленным перфторалкильным радикалом, содержащим атомы кислорода, уровень этих свойств снижается. Обоснован выбор мономеров отечественного производства для получения эффективных полимерных дисперсных систем на их основе: 1,1-дигидроперфторгептилакрилат (М-1), 2-перфторпентокситетрафторпропил-акрилат (М-5) и 1,1,5-тригидроперфторамилакрилат (М-9).

В главе 4 представлены результаты, посвященные синтезу сополимеров фторалкилакрилатов с нефторированными мономерами различной природы. Для присоединения сополифторалкилакрилатов к волокнообразующему гидрофильному полимеру в их состав вводили ~ 1% метилолметакриламида. При изучении зависимости олеофобных свойств от природы нефторированного компонента в составе сополимера на основе М-1 установлено, что наиболее эффективными являются сополимеры, имеющие дифильную природу, т.е. содержащие в своем составе ~ 30% звеньев мономеров гидрофильного характера. Показано, что для сообщения волокнистым материалам высокого кислотоотталкивающего эффекта целесообразно использовать сополимер фторакрилата М-9 со стиролом (80:20). На основании проведенных кинетических исследований разработаны оптимальные условия эмульсионной сополимеризации М-1 с N,N-диметиламиноэтилметакрилатом и М-9 со стиролом и технологические режимы получения новых латексов на их основе: ЛФМ-Д и ЛФМ-2. Разработанные препараты отличаются новизной и защищены патентами, а технология их получения проверена в промышленных условиях при выпуске опытных партий.

На примере сополимера М-9 со стиролом показана возможность переработки их растворов методом электроформования. Полученные субмикроволокнистые материалы отличаются высоким эффектом гидрофобности.

Глава 5 посвящена повышению эффективности модифицирующего действия латексов полифторалкилакрилатов путем изменения их коллоидно-

химических свойств, в частности электрокинетического потенциала (ЭКП) частиц, который определяется природой и количеством ПАВ, а также введением в дисперсную систему электролита. Установлено, что максимальные значения показателей антиадгезионных свойств достигаются при заметно отличающихся для разных катионоактивных ПАВ концентрациях, но примерно в одной области значений ЭКП (-20 … -30 мВ). Автор высказывает гипотезу, что при таком заряде частиц устанавливается равновесие между процессом взаимодействия частиц между собой и с волокном, что создает наиболее благоприятные условия для образования равномерной пленки и ориентации перфторалкильных радикалов на поверхности волокна. Однако здесь не все так однозначно, так как частицы могут только отталкиваться друг от друга, а их совокупность должна равномерно покрыть поверхность волокна, заряд которого неизвестен.

Показано, что повышение эффективности латексов полифторалкилакрилатов можно достичь за счет уменьшения размеров их частиц. Для этого необходимо вводить в дисперсные системы на стадии синтеза избыточное количество ПАВ или использовать ультразвуковую обработку на стадии приготовления эмульсии мономера. Изучение кинетики эмульсионной полимеризации М-1 и М-5 в этих условиях показало, что увеличивается скорость реакции, конверсия мономера достигает 100% и, кроме того, образуются агрегативно устойчивые дисперсные системы с размером частиц латексов в нанометровом диапазона (радиус ~ 40 нм). В результате, разработаны параметры процесса получения нанодисперсного латекса ЛФМ-Н-У на основе полимера М-5.

Удачным моментом данной главы, имеющим научное и прикладное значение, является обнаруженная автором возможность модификации поверхности волокнистых материалов жидкостями не в форме латекса, а в виде раствора в сверхкритическом CO_2. В дальнейшем этот подход хорошо бы развить, поскольку он полностью отвечает основным требованиям «зеленой» химии.

В главе 6 исследованы закономерности образования и свойства многокомпонентных полимерных дисперсий и пленочных покрытий на их основе. Речь идет о своеобразном дуализме свойств полимерных покрытий. С одной стороны, они должны быть или гидрофобны, или гидрофильны – для выполнения основной функции, а именно отталкивания тех или других загрязнений. Но с другой образующие их вещества должны иметь хорошую адгезию к обрабатываемым поверхностям, которые имеют разную фильность. Одним из путей достижения поставленной в работе цели было изучение эффективности использования в качестве модификаторов латексов с заранее

заданным расположением гидрофильных и гидрофобных фрагментов, что может быть реализовано морфологией типа «оболочка - ядро». Автор сосредоточилась на варианте, в котором ядром является менее гидрофобный фрагмент, обладающий большим сродством к волокну, а оболочкой – более гидро- и олеофобный фторсодержащий фрагмент, который придает поверхности волокнистого материала антиадгезионные свойства.

Для получения таких систем были использованы метод затравочной эмульсионной полимеризации и смешение разработанных фторполимерных дисперсий с промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидрофобностью. На основании данных о коллоидно-химических свойствах были проведены расчёты энергии взаимодействия частиц полимерных дисперсий, которые показали возможность образования устойчивых агрегатов из неоднородных частиц. При формировании полимерных дисперсий с композиционной структурой частиц основными критериями являются размер, значение электрокинетического потенциала и степень гидрофобности полимерной фазы, которые были определены и реализованы. Применение полимерных дисперсий со структурой частиц типа «оболочка - ядро» для модификации волокнистых материалов, наряду с приданием им высокой гидрофобности и олеофобности, обеспечивает экономию фторполимера на 40-50%. Новизна продемонстрированного подхода не подлежит сомнению.

Вообще-то, подход с формированием композиционных частиц латексов с морфологией «оболочка – ядро» позволяет развить это направление на внедрение в частицы дополнительных компонентов. Автор показала возможность получения устойчивых композиций фторполимерного латекса с антимикробным препаратом, которые сообщают волокнистому материалу комплекс антиадгезионных и антимикробных свойств.

В главе 7 приводятся результаты математического моделирования процессов модифицирования волокнистых материалов разработанными латексами ЛФ-МД, ЛФМ-2 и ЛФМ-Н-У и композициями на их основе. Установлены оптимальные параметры этих процессов, которые прошли проверку в производственных условиях на действующем оборудовании. В приложении диссертации представлены акты о выпуске опытных и опытно-промышленные партий хлопчатобумажных и вискозно-лавсановых тканей с высоким уровнем масло-, водо-, и кислотоотталкивающих свойств. Показано, что обработка тканей фторсодержащими сополимерами не приводит к снижению физико-механических и гигиенических свойств модифицированных материалов, что связано с образованием на поверхности волокон тонкой пористой пленки.

Основные результаты работы обобщены в 10 выводах, которые содержат и пути дальнейшего развития исследований.

Научную новизну имеют следующие, полученные автором результаты.

1. Сформулированы представления о влиянии длины и строения алкильных радикалов полифторалкилакрилатов и впервые установлено, что полимеры, содержащие линейный фторалкильный радикал, обеспечивают наибольшее снижение поверхностной энергии и повышают уровень масло- и водоотталкивающих свойств.
2. Установлена связь между химическим составом сополимеров фторалкилакрилатов с виниловыми мономерами различного строения и антиадгезионными свойствами, придаваемыми волокнистым материалам. Впервые обнаружен высокий уровень маслоотталкивающих свойств волокнистых материалов, модифицированных фторсополимерами, содержащими звенья мономеров гидрофильного характера.
3. Показано, что уровень кислотоотталкивающих свойств модифицированных материалов возрастает экстремально зависит от состава сополимеров гидрофторалкилакрилатов со стиролом, что связано с образованием сополимеров с высокой температурой стеклования, приводящих к формированию дефектных модифицирующих слоев.
4. Методом миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвукового диспергирования впервые получены нанодисперсии поли-2-перфторпентокситетрафторпропилакрилата (поли-М-5) со средним размером (радиусом) частиц ~ 40 нм. Структура слоя фторполимера, формируемого латексом с наноразмерными частицами, обеспечивает поверхности волокнистых материалов более высокий уровень олеофобности и эффект ультрагидрофобности.
5. Впервые установлено формирование структуры типа «оболочка - ядро» при взаимодействии компонентов дисперсной фазы обычного СКД-1С и нанодисперсного латекса поли-М-5.
6. Впервые показана возможность модификации волокнистых материалов поли-М-5 не в форме латекса, а в виде раствора полимера в сверхкритическом CO_2, что обеспечивает более высокий уровень гидро-, олеофобных свойств и экологическую безопасность процесса.

Практическая значимость.

Теоретические выводы и положения диссертации позволили обосновать способы регулирования структуры антиадгезионного покрытия на поверхности волокнистого материала за счет направленного изменения состава и коллоидно-

химических свойств дисперсий полифтороалкилакрилатов, используемых для модификации, и разработать на их основе технологические принципы получения материалов с пониженной смачиваемостью. Разработаны и проверены в опытно-промышленных условиях технологические режимы получения как новых, разработанных автором латексов, так и модифицированных ими волокнистых материалов. Испытания модифицированных материалов в условиях опытной носки показали высокую эффективность их использования в качестве защитной спецодежды работников ряда отраслей промышленности.

Полученные автором результаты, представляют интерес для специалистов, работающих в области получения и изучения химических и прикладных свойств полифторалкилакрилатов, и могут быть использованы рядом ведущих отечественных научно-исследовательских организаций: «РНЦ «Прикладная химия», ЗАО «ПиМИнвест», Институтом химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Институте элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Институтом физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Санкт-Петербургском государственном университете промышленных технологий и дизайна, Волгоградском государственном техническом университетом и др.).

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием разнообразных методов проведения эксперимента и анализа, включая миниэмульсионную полимеризацию, газожидкостную хроматографию, УФ-спектроскопию, осмометрию, электрофорез, динамическое светорассеяние, электронную сканирующую и атомно-силовую микроскопии, дифференциально-термический и элементный анализ, определение и расчет кинетических и энергетических характеристик дисперсных систем, а также моделирование технологических процессов с использованием прикладных программ и компьютерное моделирование структуры фрагментов макромолекул с использованием программы CS Chem3D Pro.

Замечания по работе.

1. В работе не проводится сравнительный анализ разработанных методов повышения эффективности фторсодержащих модификаторов.
2. Не обоснован выбор ПАВ для проведения эмульсионной полимеризации.
3. Недостаточно понятно, чем обусловлена экологическся безопасность перфторированных соединений с пятью фторированными атомами углерода.
4. Раздел по электроформованию не очень хорошо вписывается в основную канву работы. Несмотря на достаточно интересные результаты, они скорее направлены на будущее, чем на настоящее.

Указанные замечания ни в коей мере не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы Рединой Л.В., как объемного разнопланового исследования, включающего гетерофазный синтез, коллоидно-химическое обоснование стабильности латексов различного состава, путем физико-химического дизайна достижение сочетания в композициях гидрфобности и олеофобности, завершающегося опытно-промышленной проверкой нанесения разработанных покрытий и опытной ноской.

Автореферат диссертации в полной мере отражает содержание и выводы диссертационной работы. По теме диссертации опубликована 41 научная статья, из них 29 в журналах ВАК РФ, рекомендованных для опубликования основных научных результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук, получено 3 патента РФ и 2 авторских свидетельства, издано 3 учебных пособия, содержащих материалы диссертации. Результаты работы докладывались и обсуждались на 39-ти Всероссийских и Международных научных конференциях, конгрессах и симпозиумах. Публикации достаточно полно отражают основные научные положения диссератации

Заключение

Диссертационная работа Рединой Людмилы Васильевны является законченной научно-квалификационной работой, теоретические выводы и положения которой позволили обосновать способы регулирования структуры антиадгезионного покрытия на поверхности волокнистого материала за счет направленного изменения состава и коллоидно-химических свойств дисперсий полифтороалкилакрилатов, используемых для модификации, и разработать на их основе технологические принципы получения материалов с пониженной смачиваемостью, внедрение которых имеет как социальное, так и научно-техническое значение.

Диссертация по тематике, методам и объектам исследования, новым научным положениям, представленным на защиту, соответствует паспорту заявленной специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов – в части: формулы п.1 «основы технологии получения и переработки полимеров, композитов и изделий на их основе, включающие стадии синтеза полимеров»; п.2 «Исследование физико-химических свойств материалов на полимерной основе, … коллоидно-химических свойств», в части области исследований п.1 «…процессы синтеза (в том числе нетрадиционные) в эмульсии…», п.2 «полимерные материалы и изделия: пластмассы, волокна, каучуки покрытия, клеи, компаунды, получение композиций, прогнозирование свойств, фазовые взаимодействия, исследования в направлении прогнозирования состав-свойства…».

Диссертационная работа по своей актуальности, научной и практической значимости отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пункты 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г.), а ее автор Редина Людмила Васильевна, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Официальный оппонент:
заведующий лабораторией реологии полимеров ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева» РАН, доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН

Куличихин Валерий Григорьевич

27.11.2018

ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева» 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 29 Тел.: (495) 647-5927, доб.235,
E-mail: klch@ipc.ac.ru

Подпись В.Г.Куличихина заверяю
Ученый секретарь ИНХС РАН,
к.х.н. Костина Ю.В.