

В диссертационный совет  
Д 212.144.07  
при ФГБОУ ВО «Российский  
государственный университет им.  
А.Н. Косыгина (Технологии.  
Дизайн. Искусство)»

## ОТЗЫВ

официального оппонента **Пророковой Наталии Петровны**  
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**

Диссертационная работа Рединой Людмилы Васильевны посвящена проблеме придания водо- и маслоотталкивающих свойств волокнистым материалам посредством их поверхностного модифицирования с использованием водных дисперсий поли-, сополифторалкилакрилатов и их композиций. Синтез препаратов и получение композиций осуществлялся на основе новых научных и технологических принципов, сформулированных диссертантом.

Работа, несомненно, является **актуальной**, так как теоретическое и технологическое обоснование способов получения дисперсных систем на основе латексов полиалкилакрилатов, которые являются эффективными

антиадгезионными препаратами, позволяет решить важную научную и технологическую проблему придания волокнистым материалам высокого уровня водо- и маслосталкивающих свойств, что необходимо для создания материалов, имеющих важное значение для промышленного потенциала страны. Высокая значимость и актуальность исследования подтверждается тем, что оно выполнялось в соответствии с основными направлениями научных исследований кафедры химии и технологии полимерных материалов и нанокомпозитов ФГБОУ ВО РГУ им. А.Н. Косыгина и в рамках тем, выполняемых по государственным и отраслевым программам («Университеты России» (1992-1996), «Текстиль России» (1994-1996), «Развитие научного потенциала высшей школы» (2005), 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).

**Общая методология** рассматриваемой работы базируется на:

- анализе основных факторов, определяющих формирование на твердых поверхностях антиадгезионных покрытий, и выявлении технологических параметров получения фторполимерных композиций, обеспечивающих текстильным материалам высокий уровень масло- водоотталкивающих свойств;
- исследовании механизма, закономерностей синтеза и разработке технологически приемлемых методов получения латексов поли- и сополифторалкилакрилатов, формирующих антиадгезионные покрытия на поверхности волокнистых материалов;
- изучении условий формирования и особенностей композиционной структуры частиц при смешении латексов полифторалкилакрилатов с водными дисперсиями полимеров, не содержащих в своем составе фтора;

- установлении взаимосвязи строения поли- и сополифторалкилакрилатов, состава и коллоидно-химических характеристик полученных дисперсий с антиадгезионными свойствами модифицированных волокнистых материалов и разработке на этой основе оптимальных условий получения дисперсных и нанодисперсных систем, сообщающих волокнистым материалам высокий уровень несмачиваемости;
- разработке способов получения волокнистых материалов, модифицированных дисперсными системами поли- и сополифторалкилакрилатов и композициями на их основе, обеспечивающих высокий уровень водо-маслоотталкивающих свойств при значительном снижении содержания фторсодержащего препарата.

Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации являются **обоснованными и достоверными**, поскольку все они базируются на грамотном использовании многочисленных современных методов исследования, дающих воспроизводимые результаты. Полученные данные не противоречат имеющимся в литературе сведениям. Кроме того, выявленные теоретические закономерности подтверждены выпуском ряда опытных и производственных партий препаратов и тканей с антиадгезионной отделкой, а представленные в диссертации результаты доложены на 39-ти международных и всероссийских конференциях, конгрессах и симпозиумах.

**Научная новизна работы** состоит в том, что:

- выявлена роль структурного и коллоидного факторов для достижения высокого уровня антиадгезионных свойств при модифицировании твердых поверхностей поли- и сополифторалкилакрилатами; показана эффективность полифторалкилакрилатов с линейным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов;
- показано, что направленное изменение коллоидно-химических характеристик латексов в процессе эмульсионной полимеризации (уменьшение размера частиц латекса и снижение величины дзета-

потенциала) обеспечивает высокий уровень водо-, маслоотталкивающих свойств материалов, модифицированных водными дисперсиями полифторалкилакрилатов, при этом наличие наноразмерных частиц в структуре покрытия, формируемого фторполимерными латексами, обеспечивает придание поверхности волокнистых материалов ультрагидрофобности и наиболее высокого уровня олеофобности;

- обоснована целесообразность применения сополимеров фторалкилакрилатов, содержащих звенья мономеров гидрофильного характера, или композиций фторполимерных дисперсий с дешевыми и доступными промышленными латексами сополимеров, обладающих умеренной гидро-, олеофобностью, для придания волокнистым материалам высокого водо-, маслоотталкивающего эффекта;

- сформулированы теоретические и технологические принципы получения дисперсий и композиций на основе полифторалкилакрилатов и сополифторалкилакрилатов, обеспечивающих разным типам волокон и волокнистым материалам высокий уровень водо- и маслоотталкивающих свойств.

#### **Практическая значимость** результатов работы заключается:

- в разработке технологических режимов получения латексов ЛФМ-Д и ЛФМ-2, технических условий выпуска латексов ЛФМ-Д и ЛФМ-2 (выпущены опытные и производственные партии латексов);

- в разработке оптимальных параметров технологического процесса получения модифицированных волокнистых материалов с использованием латексов ЛФМ-Д и ЛФМ-2 (проведена проверка в производственных условиях);

- в разработке технологии получения хлопчатобумажных и вискозно-лавсановых тканей с высоким уровнем масло- и кислотоотталкивающих свойств для защитной спецодежды работников ряда отраслей

- промышленности (выпущены опытные и опытно-промышленные партии модифицированных материалов, проведена опытная носка изделий из них);
- в разработке способа получения устойчивых нанодисперсий в процессе эмульсионной полимеризации фторалкилакрилатов, обеспечивающий повышение уровня несмачиваемости волокнистых материалов;
  - в установлении оптимальных параметров процесса получения латекса ЛФМ-Н-У методом миниэмульсионной полимеризации с использованием ультразвука на стадии приготовления эмульсии мономера;
  - в разработке способа получения волокнистых материалов с антиадгезионными свойствами путём их обработки модифицирующими композициями на основе фторполимерных латексов и латексов сополимеров с умеренной гидро-, олеофобностью, что, одновременно с приданием материалам высокого уровня гидро-, олеофобности, обеспечивает снижение на 40-50% расхода фторполимера (выпущена опытно-лабораторная партия термостойкой ткани «Термол®», модифицированной композицией на основе латексов ЛФМ-Н-У с СКД-1С);
  - в установлении высокой эффективности использования полифторалкилакрилатов в композиции с антимикробным веществом, что создает возможность расширения областей их применения для изготовления текстильных изделий медицинского назначения: перевязочных материалов, защитной одежды хирургов, больничных покрывал, матрасов и т.п.;
  - в использовании материалов диссертации при написании трех учебных пособий и в лекционных курсах дисциплины «Антиадгезионные полимерные и волокнистые материалы» для подготовки аспирантов и магистрантов по направлению Химическая технология (2010-2016 гг.) и дисциплины «Функционально-активные полимерные материалы» магистерской программы «Химическая технология полимерных волокон и композиционных материалов» по направлению 18.04.01 Химическая технология (2010 – 2018 гг.).

Кратко характеризуя **структуру диссертации**, отмечу, что она состоит из основной части, изложенной на 283 страницах, и 10 приложений, включающих титульный лист технических условий получения латекса ЛФМ-2, результаты микробиологических испытаний образцов ткани, модифицированной полигексаметиленгуанидином и фторполимером, акт производственных испытаний технологии обработки хлопчатобумажной ткани латексами ЛФ-М и ЛФ-МД, акты опытно-производственных и производственных испытаний нового способа кислотозащитной отделки, акты опытной носки одежды из ткани с кислотозащитными свойствами и ее приемки, проект технологического режима водо-, маслозащитной отделки ткани «Термол<sup>®</sup>» и акт о получении опытных образцов этой ткани. Основная часть диссертации состоит из введения, 7 глав, выводов, списка сокращений, списка цитируемой литературы из 252 наименований. Работа содержит 86 таблиц и 91 рисунок.

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту положения, личный вклад автора и апробация работы.

**Глава 1** посвящена анализу литературы, посвященной закономерностям смачивания твердых тел, факторам, влияющим на смачивание. Рассматриваются основные типы соединений, используемые для гидро-, олеофобизации волокнистых материалов. Отдельный параграф посвящен современным способам получения гидро-, олеофобных волокнистых материалов. Подробно проанализированы вопросы, связанные с синтезом и свойствами латексов, в том числе, высокодисперсных: рассмотрено влияние коллоидно-химических свойств латексов на эффективность снижения смачиваемости волокнистых материалов, закономерности эмульсионной полимеризации и пленкообразование из латексов.

В **главе 2** изложена информация об объектах исследования, приведены характеристики мономеров, используемых для синтеза полифторалкилакрилатов, а также ПАВ и выпускаемых промышленностью дисперсных систем. В главе представлены используемые в работе методы синтеза и исследования поли- и сополифторалкилакрилатов, методы исследования коллоидно-химических свойств латексов, а также методы модифицирования волокнистых материалов и исследования их свойств. Завершается глава описанием математической обработки результатов эксперимента.

Изложению основных результатов исследования и их обсуждению посвящены **главы 3-7**.

В **главе 3** рассмотрено получение полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала и проведено исследование эффективности их использования для снижения смачиваемости волокнистых материалов. В **разделе 3.1** представлены экспериментальные данные по синтезу полифторалкилакрилатов на основе отечественных фторсодержащих мономеров, отличающихся строением фторалкильного радикала. На основании результатов компьютерного моделирования фрагментов структуры макромолекул полифторалкилакрилатов и данных вискозиметрии сформулированы представления о влиянии длины и строения алкильных радикалов на уровень напряженности конформации макромолекул. С помощью термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы термические свойства синтезированных полифторалкилакрилатов. В **разделе 3.2** представлены результаты исследования эффективности использования полифторалкилакрилатов с различным строением фторалкильного радикала для снижения смачиваемости волокнистых материалов.

**Глава 4** посвящена синтезу сополимеров на основе фторалкилакрилатов для направленного изменения поверхностных свойств

волокнистых материалов. В **разделе 4.1** представлены результаты экспериментальных исследований, направленных на получение латексов сополимеров М-1 с мономерами различной природы, в целях дальнейшего их использования для придания волокнистым материалам маслоотталкивающих свойств. На основании проведенных исследований разработаны оптимальные условия эмульсионной сополимеризации М-1 и ДМА и технологический режим получения нового латекса ЛМФ-Д. В **разделе 4.2** на основе М-9, стирола и МОЛ методом эмульсионной полимеризации был описан синтез сополимеров различного состава, исследована их эффективность для получения материалов с кислотоотталкивающими свойствами и установлены оптимальные параметры технологического процесса эмульсионной сополимеризации. **Раздел 4.3** посвящен исследованию возможности получения методом электроформования гидрофобных нановолокнистых материалов из сополимера М-9 и стирола. Показано, что полученные методом электроформования волокнистые материалы характеризуются более высоким уровнем водоотталкивающих и кислотоотталкивающих свойств, чем ткань, обработанная латексом.

В **главе 5** рассматривается регулирование коллоидно-химических свойств латексов на основе полифторалкилакрилатов. В **разделе 5.1** на примере латекса поли-М-5 разработана методика регулирования знака и величины заряда частиц путем введения в систему катионоактивных ПАВ. **Раздел 5.2** посвящен регулированию размеров частиц полимерных дисперсий полифторалкилакрилатов при эмульсионной полимеризации. В **разделе 5.3** описывается получение нанодисперсных латексов полифторалкилакрилатов с пониженным содержанием ПАВ методом миниемульсионной полимеризации. В завершение раздела сформулированы оптимальные условия реализации этого процесса.

**Глава 6** посвящена закономерностям образования и свойствам многокомпонентных полимерных дисперсий и пленочных покрытий на их основе. В **разделе 6.1** исследован процесс получения и использования для



модифицирования волокнистых материалов латексов полифторалкилакрилатов с композиционной структурой частиц. В разделе 6.2 показана возможность получения композиции латекса ПФАА с антимикробным препаратом для придания волокнистым материалам одновременно антимикробных и антиадгезионных свойств.

В главе 7 рассматривается разработка параметров технологических процессов и анализируются результаты опытно-промышленной проверки научно обоснованных принципов модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств. Раздел 7.1 посвящен разработке оптимального технологического режима получения модифицированных материалов с использованием латекса ЛФМ-Д и исследованию свойств модифицированных материалов, раздел 7.2 - разработке оптимального технологического режима модификации целлюлозных материалов с использованием латекса ЛФМ-2, раздел 7.3 - разработке параметров процесса модифицирования волокнистых материалов композициями на основе нанодисперсного латекса.

Работа завершается **выводами** (10 пунктов), представляющими собой изложение ряда научных и технологических принципов синтеза водных дисперсий поли- и сополифторалкилакрилатов и получения композиций на основе продуктов отечественного производства для поверхностного модифицирования волокнистых материалов с целью придания им антиадгезионных свойств. Таким образом, **полученные результаты соответствуют поставленной цели диссертационной работы.**

Анализ содержания литературного обзора, методической и экспериментальной части свидетельствует о тесной взаимосвязи этих разделов диссертации и о **внутреннем единстве работы.**

Результаты работы **опубликованы** в 29 статьях в журналах, рекомендованных перечнем ВАК, и 12-и различных сборниках. По итогам исследований получено 3 патента РФ на изобретения и 2 авторских

свидетельства, издано 3 учебных пособия, содержащих материалы диссертации. Вышеуказанные публикации и автореферат **соответствуют содержанию** диссертации и достаточно полно отражают его. Тема работы **соответствует заявленной научной специальности.**

Несмотря на общее хорошее впечатление от работы, по содержанию диссертации имеются некоторые **замечания и вопросы:**

1. Автор объясняет разницу в краевых углах смачивания модифицированных полифторалкилакрилатами вязкозных и полиэфирных тканей различной морфологией поверхности образующих их волокон. Такое объяснение недостаточно аргументировано, т.к. по приведенным СЭМ изображениям трудно судить о топографии поверхности волокон как до, так и после модифицирования. Кроме того, в таблицах 3.6 и 3.7 отсутствуют данные об удельном содержании полимеров-модификаторов на волокнистом материале (стр. 125, 126).
2. Почему не все фторсодержащие гидрофобизаторы обеспечивают придание волокнистым материалам кислотоотталкивающих свойств? В чем заключается физический смысл разницы между водо- и кислотоотталкивающими свойствами текстильных материалов? Почему, по мнению диссертанта, использование  $\omega$ -гидрофторалкилакрилатов (ГФАА) обеспечивает придание волокнистым материалам и водо-, и кислотоотталкивающих свойств?
3. Подпись к рис. 4.13 (с. 166) сформулирована «Микрофотография (АСМ) сформованных методом электроформования покрытий из 7 % раствора образца 5». По всей видимости, допущена ошибка – речь идет не о покрытиях, а о нановолокнистых материалах.
4. На стр. 171 диссертант отмечает, что маслоотталкивающие свойства модифицированного текстильного материала в значительной степени зависят от величины электрокинетического потенциала частиц латексов. В качестве

пояснения указывается, что при заряде частиц  $-20... -30$  мВ 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. Такое объяснение вызывает целый ряд вопросов. В первую очередь, хотелось бы знать, как автор представляет механизм формирования покрытия на волокнах? Далее возникает вопрос: с чем связана именно такая величина заряда частиц? Будет ли она постоянной для всех видов латексов на основе ПФАА или для каждого латекса существует индивидуальная оптимальная величина заряда частицы? Оптимальная величина заряда частицы одинакова для всех видов волокон или будет различаться?

5. Не оказывает ли введение в латексы ПАВ и электролитов отрицательного влияния на качество покрытий, формируемых на различных текстильных материалах (особенно на полиэфирных и хлопкополиэфирных тканях)? Проводилась ли оценка устойчивости покрытий, сформированных на основе латексов с указанными добавками, к трению и стиркам?

6. На стр. 182 автор проводит анализ равномерности покрытий, сформированных на поверхности вискозных материалов наночастицами латекса М-5 различных размеров, с помощью сканирующей электронной микроскопии. Сделанные выводы нельзя считать корректными, т.к. использованный метод не позволяет количественно охарактеризовать равномерность покрытия. О характере покрытия можно было бы судить только на основании комплекса дополняющих друг друга методов, например, гравиметрии, которая позволила бы определить удельное поверхностное содержание препарата на волокнистом материале, атомной силовой микроскопии, с помощью которой можно оценить шероховатость покрытия и его толщину, водопоглощения, характеризующего целостность покрытия и наличие в нем дефектов.

7. Анализируя разницу в антиадгезионных свойствах модифицированных в

одинаковых условиях латексом поли-М-5 вискозных и полиэфирных тканей (с. 196), автор объясняет её только различной структурой поверхности, почему-то пренебрегая главной различием между этими тканями – химическим составом. Возникает ли, по мнению автора, взаимодействие между макромолекулами волокнообразующего полимера и полифторалкиаакрилатом, или последний чисто механически откладывается на поверхности волокон? Если взаимодействие существует, какой характер оно носит и зависит ли от типа волокнообразующего полимера? Кроме того, формулируя значимость получения частиц латекса с композиционной структурой, автор утверждает, что гидрофильный фрагмент молекулы полифторалкиаакрилата обладает бóльшим сродством к волокну. Это утверждение верно не для всех волокнистых материалов, используемых в работе, а только для гидрофильных (хлопковых, вискозных). Для полиэфирных материалов оно не соответствует действительности.

8. Для того чтобы сопоставление эффективности антиадгезионной обработки вискозной и полиэфирной ткани поли-М-5 по стандартной технологии и из среды СК-СО<sub>2</sub> было корректным (стр. 198-199), на мой взгляд, автор приводит недостаточно данных. Так морфология покрытий на основе поли-М-5, сформированных на текстильном материале из раствора в СК-СО<sub>2</sub> и из латексов разной степени дисперсности (стандартного и полученного миниэмульсионной полимеризацией), не исследована. Однако с большой степенью вероятности можно предположить, что она различна – из раствора формируется гладкое равномерное покрытие, а из дисперсий – покрытие, характеризующееся высокой шероховатостью и наличием наноразмерной иерархической структуры, различающейся при разной степени дисперсности частиц. Причем, хотя автор априори высказывает утверждение, что нанесение поли-М-5 из среды СК-СО<sub>2</sub> обеспечивает максимальный уровень гидро-, олеофобных свойств, которые может сообщать волокнистым материалам этот препарат, наличие наноразмерных иерархических структур дает основание считать, что более высокими антиадгезионными свойствами

будет обладать покрытие, образованное частицами латекса. Кроме того, неизвестно, какое количество поли-М-5 наносится на волокнистый материал в каждом из этих случаев (известно, что от количества нанесенного препарата свойства покрытий зависят очень существенно).

9. В подписях к рис. 6.4 (с. 217), 6.5 (с. 218) не указано, в каких условиях сняты кривые 1 - 4. Рис. 6.7 (с. 222) и 6.8 (с.223) имеют одинаковые подписи «Влияние условий термофиксации на кинетику десорбции ПГМГ из вязкой ткани, модифицированной композициями». По-видимому, рис. 6.8 относится к полиэфирной ткани.

10. С чем связана отмеченная на стр. 221 разница во влиянии термообработки на масло- и водоотталкивающие свойства вязких и полиэфирных волокнистых материалов, модифицированных композициями, содержащими латекс поли-М-1 и ПГМГ?

11. На стр. 224 автор резюмирует: «Таким образом, фторполимерное покрытие может обеспечить материалам с антиадгезионными свойствами пролонгированный и регулируемый антимикробный эффект за счет образования защитного слоя пористой структуры, который не препятствует высвобождению молекул антимикробного вещества». Со многими высказанными положениями нельзя согласиться. Так пролонгированность антимикробного эффекта не доказана (максимальная продолжительность, при которой изучалось высвобождение препарата из ткани составляет 210 мин.). Неясно, в чем заключается возможность регулирования процесса. Структура покрытия, его морфология не изучались.

12. Утверждение автора, что формируемое на поверхности волокон покрытие обладает высокой пористостью (с. 233), вызывает вопрос: не является ли достигаемое в результате обработки латексами гидрофобное состояние ткани метастабильным? Не может ли капля воды, за счет наличия большого числа пор, к тому же, как следует из рис. 7.2, характеризующихся большим радиусом, через некоторое время просто впитаться в покрытие? Ответ на этот вопрос могли бы дать характеристики водопоглощения модифицированной

ткани, но автор их не определяет.

Хочу отметить, что приведенные выше критические замечания носят частный, дискуссионный характер. Они не снижают общей положительной оценки работы и научной ценности результатов исследований.

### **Общее заключение по работе**

Диссертация Рединой Людмилы Васильевны «Научные и технологические принципы получения дисперсий полифторалкилакрилатов и формирования на их основе антиадгезионных покрытий на поверхности волокнистых материалов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании теоретических и экспериментальных исследований, выполненных с применением современных химических, физических, физико-химических и расчетных методов, автор решает социально значимую крупную научную проблему, заключающуюся в разработке научных и технологических принципов синтеза водных дисперсий поли- и сополифторалкилакрилатов и композиций на основе продуктов отечественного производства для поверхностного модифицирования волокнистых материалов в целях получения полимерных волокнистых материалов, улучшающих условия труда и жизни человека и сохраняющих его здоровье.

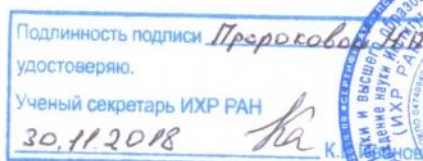
Считаю, что по всем важнейшим критериям оценки докторских диссертаций – актуальности поставленной задачи, научной новизне, уровню выполнения, объему научной и практической ценности полученных результатов, степени обоснованности и достоверности сформулированных выводов и рекомендаций, полноте опубликования результатов работы и успешной апробации их – диссертационная работа Л.В. Рединой полностью отвечает требованиям, предъявляемым к докторским диссертациям (пункты 9 – 14 «Положения о присуждении 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.

Доктор технических наук  
по специальности 05.19.02,  
старший научный сотрудник,  
главный научный сотрудник лаборатории  
«Химия и технология модифицированных  
волокнистых материалов»,  
Федерального государственного  
бюджетного учреждения науки  
Институт химии растворов  
им. Г.А. Крестова Российской академии наук



Н.П. Пророкова



30 ноября 2018 г.

Почтовый адрес: 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д.1

Телефон. 8-905-155-39-32

Электронная почта: [npp238@gmail.com](mailto:npp238@gmail.com)