

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук
Дринберга Андрея Сергеевича на диссертационную работу
Баскаковой Марии Викторовны на тему: «Разработка и коллоидно-химические свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионного лакокрасочного материала», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия

Для отзыва были представлены:

- диссертационная работы, состоящая из 4 глав, заключения, списка литературы, содержащего 102 наименования, 7 приложений; объем работы 175 страниц машинописного текста с 24 таблицами и 45 рисунками;
- автореферат диссертации на 23 страницы.

Актуальность темы диссертации

Диссертация Баскаковой Марии Викторовны направлена на разработку гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионных акриловых красок (ВД-АК), а также подбору способа получения методом инверсии фаз эмульсии, на основе загущенной высокодисперсной нанокремнеземной добавкой (аэросилом) полиэтилгидросилоксановой смолой. Вопросы, связанные с повышением водоотталкивающих свойств путем поверхностной обработки строительных материалов и конструкцией, является предметом исследования многих научных школ России и мира. Не менее важным и своевременным является решение по повышению влагозащитных свойств водно-дисперсионных красок на акриловой основе путем введения в их состав гидрофобизирующей эмульсии гидрофобизатора на водной основе.

В связи с этим, вопросы повышения гидрофобизирующих свойств продуктов лакокрасочной промышленности, на примере широко применяемой водно-дисперсионной акриловой краски, путем введения объемно-модифицирующей добавки на основе водной эмульсии полиэтилгидросилоксановой (ПЭГС) смолы, является *актуальным* и требует дополнительных научных, теоретических и практических решений.

Общая характеристика работы

Во введении соискателем представлена общая характеристика работы. Обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и обозначены задачи, отмечена научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведены методы и объекты исследования, определены положения, выносимые на защиту.

Первая глава. Соискателем подробно освещаются сведения из литературных источников по изучаемой проблематике. Кроме того, в результате всестороннего анализа, проведенного среди всего видового многообразия гидрофобизаторов, применяемых для объемной или поверхностной модификации строительных

материалов, автор выделил существующие проблемы гидрофобизации отделочных материалов и определил дальнейший план работы по разработке эффективных, безопасных и экологических композиций.

Во второй главе приведены характеристики сырьевых материалов и, за счёт построенного автором дизайна исследования, представлен системный подход для разработки, модифицированной гидрофобизирующей эмульсии и использования ее в целях повышения качества акрилового водно-дисперсионного лакокрасочного материала.

Третья глава. Посвящена осуществлению построенного автором диссертационной работы в предыдущей главе дизайна сегментированного эксперимента. Представлен анализ производителей кремнийорганических смол на основе полиэтилгидросилоксанов, с оценкой перспективы выбора того или иного производителя для получения коллоидно-устойчивой эмульсии с монодисперсной структурой. Описаны методики оценки модифицирования эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии и с целью получения покрытия с высоким значением угла смачивания. Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено влияние реологических свойств дисперсной фазы эмульсии на ее коллоидно-химические свойства. Автором предложена методика загущения полиэтилгидросилоксановой смолы высокодисперсным нанокремнеземом (аэросилом) и установлен рецептурно-технологический способ получения водной эмульсии на основе загущенного ПЭГС.

В четвертой главе соискатель на древесине различной породы (как модели капиллярно-пористой поверхности) оценил гидрофобность наиболее рационального состава и концентрации в составе ВД-АК разработанной эмульсии ПЭГС. Представлены результаты оценки влияния аэросила на свойства покрытий разработанной гидрофобной ВД-АК с описанием модели процессов структурообразования гидрофобного покрытия на ее основе, а также технологии и технико-экономического обоснования эффективности производства получения водно-дисперсионной акриловой краски, объемно-модифицированной гидрофобизирующей эмульсией полиэтилгидросилоксана.

Обоснованность, новизна и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций

Основные научные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, являются теоретическими обоснованными и экспериментально подтвержденными. Результаты, представленные автором в рамках заявленной в диссертации темы, являются достаточными по объему и составу, а также согласуются с фундаментальными основами коллоидной химии. Достоверность исследований подтверждается их соответствием, опубликованным в научной литературе данным и корректно принятыми допущениями.

Результаты исследований диссертационной работы опубликованы в 16 научных публикациях, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечни

рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ.

Новизна научных положений, выводов и рекомендации заключается в следующем:

Соискателем разработан способ получения гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана для модифицирования водно-дисперсионной краски, заключающийся в следующей последовательности и параметрах высокоскоростного эмульгирования: предварительное получение водного раствора поливинилового спирта (ПВС) (смешивание: $\vartheta=300$ об/мин, $t=65-70$ °С, $\tau=40$ мин) и его модифицирование глутаровым альдегидом ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин); смешивание под вакуумом высокодисперсной нанокремнеземной добавки (аэросила) с полиэтилгидросилоксановой смолой для ее загущения ($p=300-350$ мм рт. ст., $\vartheta=1500$ об/мин, $t=110$ °С, $\tau=20$ мин); смешивание наполненного ПЭГС модифицированным водным раствором поливинилового спирта (эмульгирование: $\vartheta=10$ тыс. об/мин, $t=25$ °С, $\tau=70-80$ мин); добавление в остывшую эмульсию коалесцента – этиленгликоля ($\vartheta=300$ об/мин, $t=20-24$ °С, $\tau=5$ мин).

Определены условия получения эмульгатора гидрофобизирующей полиэтилгидросилоксановой смолы, основанные на принципе ацеталирования поливинилового спирта, заключающемся во введении на стадии его растворения в воде диальдегидов в низких (для сшивки ПВС) концентрациях. Показано, что за счет пространственных факторов (кратность цепи) и взаимодействия с гидроксильными группами ПВС, без аморфизации последнего, глутаровый альдегид улучшает эмульгирующую способность ПВС при введении в количестве 0,2–0,3 масс.%. В результате угол смачивания покрытия (водой), образованного эмульсией ПЭГС, достигает 102°.

Предложен критерий выбора температурного режима эмульгирования методом инверсии фаз полиэтилгидросилоксана, содержащего флокулированный в матрице аэросил, находящийся в виде устойчивого кластера за счет адгезионно-когезионных взаимодействий матрицы и наполнителя, имеющих химическое сродство (Si). Критерий выбора обоснован оценкой критической концентрации ПЭГС, определяемой по средствам дифференцирования уравнения эмпирической зависимости пластической вязкости от температуры и концентрации аэросила. Уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю при заданной концентрации аэросила позволяет получать монодисперсные однородные и стабильные микроэмульсии ПЭГС с использованием в качестве эмульгатора модифицированного водорастворимого полимера – поливинилового спирта. Это позволяет для каждой концентрации определять границу температур, ниже которой аэросил проявляет седиментационную устойчивость в среде ПЭГС.

Проведена адаптация метода инверсии фаз для получения гидрофобизирующей водной эмульсии на основе полиэтилгидросилоксана, заключающаяся в предварительном загущении ПЭГС наноразмерным

кремнеземным наполнителем (аэросилом). Установленная критическая концентрация аэросила (0,5 масс.%) в составе наполненного ПЭГС, позволяет провести инверсию фаз, а снижение температурного режима эмульгирования с 45 до 25 °С обеспечивает стабильность дисперсной фазы эмульсии ПЭГС без отделения и выпадения нанокремнезема в осадок, с сохранением однородной структуры и уменьшением размера капли до 1 мкм за счет синерезиса межфазного слоя.

Теоретическая и практическая значимость диссертационной работы заключается в предложенном решении научной задачи по повышению гидрофобности покрытий из ВДК на акриловой основе путем использования модифицированной коллоидно-устойчивой водной эмульсии смолы ПЭГС как объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки в составе краски. Предложен механизм структурообразования гидрофобного лакокрасочного покрытия из ВДК, модифицированной водной эмульсией ПЭГС, на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, на примере древесины различной породы.

Разработаны состав и технология получения водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, выполняющей роль объемно-модифицирующей гидрофобизирующей добавки для повышения водоотталкивающих свойств покрытия из водно-дисперсионного лакокрасочного материала на акриловой основе. Эмульсия включает: дисперсную фазу – наполненный полиэтилгидросилоксан – 60,43 масс.%; дисперсионную среду – дистиллированная вода – 34,73 масс.%; эмульгатор дисперсной фазы – поливиниловый спирт – 4,74 масс.%; модификатор ПВС – глутаровый альдегид – 0,10 масс.%; коалесцент – этиленгликоль 15 масс.% от массы эмульсии.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе, заключающаяся в многоэтапном преобразовании полифункционального компонента разработанной гидрофобизирующей добавки с формированием гидрофобной пленки с развитой структурой: при нанесении модифицированной ВДК на поверхность капиллярно-пористого материала происходит испарение воды, сопровождающееся сближением и диффундированием частиц акрилового сополимера; медленное испарение этиленгликоля, сопровождающееся диффундированием капель ПЭГС в межчастичном пространстве лакокрасочного слоя; последующая избирательная коалесценция дисперсной фазы на поверхности полимерного слоя с образованием гидрофобной пленки. Таким образом, путем введения в состав акриловой ВДК (ОКП 70–80 %) гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС в диапазоне 5–5,5 масс.% совместно с дополнительным введением полифункционального компонента этиленгликоля (4,5–5,5 масс.%) позволяет получить гидрофобное покрытие со значением угла смачивания вплоть до 100°.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата:

1. На рисунке 6 автореферата и 3.18 главы 3.4 при описании влияния температурного режима получения эмульсии на ее размерность указана незначительная разница наклона зависимостей оптической плотности эмульсии от длины волны пропускаемого света, однако, при описании структуры эмульсии (рисунок 7 автореферата и 3.19 главы 3.4) соискатель делает вывод о значительной разнице размеров частиц. Чем это можно объяснить?
2. Почему возможная аморфизация ПВС (страница 72 диссертации и 11 автореферата) может снизить стерический барьер, обеспечивающий стабилизацию капель эмульсии.
3. Какой фактор, по мнению соискателя, температурный режим или присутствие диальдегидов, в большей степени обеспечивает сшивку ПВС при получении ПЭГС?
4. Глава 4.4 диссертации посвящена разностороннему изучению характеристик покрытия, образованного после полного высыхания гидрофобной ВД-АК в сравнении с эталонами промышленного производства. Однако, соискателем не приведены результаты оценки долговечности покрытия на капиллярно-пористой поверхности строительного материала, целесообразно было бы изучить данный параметр в дальнейших исследованиях.
5. Замечание редакционного характера. Результаты исследований по определению смачиваемости покрытий из ВД-АК, представленные в главе 4, отражаются на графиках и в тексте диссертации, однако не продублированы в таблице на странице 106 текста диссертации. Также, данное замечание касается и демонстрации технико-экономического обоснования эффективности производства получения разработанной ВД-АК (таблица 4.11).

Отмеченные вопросы и замечания не снижают общее положительное мнение о диссертационной работе Баскаковой М.В., представленной на отзыв.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Диссертация Баскаковой Марии Викторовны представляет собой самостоятельно выполненную, законченную научно-квалификационную работу на актуальную тему, в которой содержится решение актуальной научной задачи по получению гидрофобизирующей объемно-модифицирующей добавки для ВД-АК на основе водной эмульсии полиэтилгидросилоксановой смолы, имеющей значение для развития соответствующей отрасли знаний – коллоидная химия. Диссертация и автореферат написаны грамотным техническим языком, оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ, материал изложен в логической последовательности. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему «Разработка и коллоидно-химические свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как гидрофобизирующей добавки для водно-

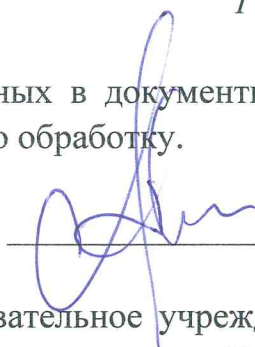
дисперсионного лакокрасочного материала» соответствует критериям пп. 9–14 «Положения о присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции) для диссертаций, предъявленных на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Баскакова Мария Викторовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 1.4.10. Коллоидная химия (технические науки).

Официальный оппонент:

Доктор технических наук (специальность 05.17.06 –
Технология и переработка полимеров и композитов),
профессор кафедры пожарной безопасности
технологических процессов и производств
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет ГПС
МЧС России»


Дринберг Андрей
Сергеевич
1 ноября 2024 г.

Согласен на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета и их дальнейшую обработку.


Дринберг А.С.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий имени Героя Российской Федерации генерала армии Е.Н. Зиничева», 196105, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 149. Тел.: +7 (921) 962-91-70 E-mail: drinberg@mail.ru

Личную подпись официального оппонента Дринберга А.С. заверяю.



1 ноября 2024 г.