

ОТЗЫВ

официального оппонента **Королёвой Марины Юрьевны**
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

Актуальность темы диссертации

Многообразие продуктов лакокрасочной промышленности с гидрофобизирующими свойствами и их широкое применение для различных видов строительных материалов ведет к необходимости расширения спектра свойств или улучшению уже имеющихся. В этой связи разработка состава водной эмульсии на основе гидрофобизатора и установление возможности ее применения в качестве объемно-модифицирующей добавки для водно-дисперсионных акриловых красок является актуальной темой исследования. Использование в качестве дисперсной фазы водной эмульсии – полиэтилгидросилоксановой смолы, которая в свою очередь является самостоятельным продуктом с высокими водоотталкивающими характеристиками, эффективно с точки зрения экологии и снижения расхода смолы, но при этом с сохранением высоких гидрофобизирующих свойств.

Решение задач, поставленных в работе Баскаковой М.В., позволяет расширить сферы использования кремнийорганических жидкостей на основе полиэтилгидросилоксанов, дополнить теоретические представления о процессах получения водных эмульсий на основе полиэтилгидросилоксановых смол, а также установить возможность модифицирования ими водно-дисперсионных акриловых красок. В связи с этим работа Баскаковой Марии Викторовны является весьма актуальной.

Общая характеристика работы

На рецензию представлена диссертационная работа и автореферат. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Общий объем диссертационной работы составляет 175 страниц, включающие 24 таблицы, 45 рисунков, список литературы из 102 наименований источников работ отечественных и зарубежных авторов, 7 приложений.

Анализируя **введение**, следует отметить, что соискателем обоснована актуальность выбранной темы исследования и показана степень разработанности данной тематики, выявлена значимая научная проблема в данной области исследований, изложены цель и задачи исследования, приведены методы исследования, а также представлены сведения об апробации и внедрении результатов, полученных соискателем в ходе диссертационного исследования.

Первая глава. Соискателем подробно освещаются сведения из литературных источников по изучаемой проблематике. В полной мере отражены современные тенденции рынка водостойких отделочных материалов. Представлены методы объемной и поверхностной модификации поверхностей как способа повышения водоотталкивающих свойств строительных материалов и освещены перспективы использования полисилоксанов в составе гидрофобизирующих продуктов. Отображены основные проблемы и способы их решения для повышения гидрофобизирующих характеристик поверхностей фасадов зданий и сооружений.

Вторая глава посвящена описанию использованных в работе компонентов эмульсии, их основных характеристик, а также методов исследования как самого разработанного состава полиэтилгидросилоксановой эмульсии, так и модифицированной ею водно-дисперсионной краски на акриловой основе.

В третьей главе на основании экспериментальных результатов по оценке коллоидно-химических свойств дисперсной фазы эмульсии, а также установлению степени влияния модифицирующей добавки диальдегидов и коалесцирующей добавки многоатомных спиртов на коллоидно-химические и гидрофобизирующие свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана, обоснованы рецептурно-технологические принципы ее получения.

В четвертой главе соискатель оценивала влияние в качестве загущающего компонента полиэтилгидросилоксановой смолы наноразмерного кремнеземного наполнителя (аэросила) на гидрофобизирующие свойства покрытий, образованных из водно-дисперсионной акриловой краски, модифицированной разработанной эмульсией. Приведена информация по выпуску опытных партий водной эмульсии полиэтилгидросилоксана для гидрофобизации строительных материалов и водно-дисперсионного лакокрасочного материала модифицированного водной эмульсией полиэтилгидросилоксана на соответствующих действующих технологических линиях.

Степень обоснованности, новизна и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность сформулированных научных положений и выводов основывается на основании полученных экспериментальных результатов с использованием обоснованных методов исследования, не противоречат результатам изысканий других авторов и согласуются с основными научными представлениями в области коллоидной химии, дополняя и развивая общие принципы получения применения кремнийорганических жидкостей на основе полиэтилгидросилоксановых смол в качестве дисперсной фазы в водных эмульсиях.

Полученные результаты исследования используются в учебном процессе при подготовке бакалавров по направлению «Химическая технология», «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и магистров по направлению «Наноматериалы».

Новизна научных положений, выводов и рекомендации заключается в следующем:

Автором 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 при пониженном давлении 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 концентрациях для сшивки ПВС. 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 мас.%. В результате угол смачивания покрытия водой 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. При заданной концентрации аэросила уменьшение температуры эмульгирования ниже расчетной по этому показателю позволяет получать однородные и стабильные эмульсии 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 мас.%) 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.

Достоверность научных положений не вызывает сомнений. Она обеспечена

использованием современных стандартных методов исследований, реализованных на высокотехнологическом оборудовании, позволяющем выполнять исследования на высоком уровне.

Результаты подкреплены теоретическими и экспериментальными исследованиями и промышленными испытаниями, которые не противоречат общепризнанным научным фактам и работам других авторских коллективов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы логично вытекает из теоретически обоснованной рабочей гипотезы (стр. 50 диссертации), методологии ее реализации (глава 2), включая аналитические исследования и комплекс экспериментальных результатов, которые подтверждают базовую идею возможности создания технологии получения эмульсии полиэтилгидросилоксановой смолы на водной основе как модифицирующей добавки для водно-дисперсионной акриловой краски.

Теоретическая и практическая значимость 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.

Предложена модель структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе.

Оценка публикаций автора. Основные положения диссертационной работы изложены в 16 публикациях, в том числе в 5 статьях в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ. Публикации в полном объеме отражают основные положения диссертации, что в сочетании с выступлениями на научных конференциях позволило пройти соискателю апробацию в научно-производственной среде специалистов.

Замечания по содержанию и оформлению диссертационной работы и автореферата

При ознакомлении с материалами диссертации Баскаковой Марии Викторовны возникли следующие вопросы и замечания:

1. На рис. 3.14 приведены зависимости сдвигающего напряжения от скорости сдвига эмульсий ПЭГС, стабилизированных ПВС. Чем можно объяснить ньютоновский характер течения таких эмульсий, содержащих приблизительно 50 % дисперсной фазы, в особенности при 20 °?

2. На стр. 77-78 диссертации написано, что *"... как при понижении температуры, так и при увеличении концентрации аэросила в ПЭГС ... частицы аэросила увеличиваются в размере со значительным повышением поверхностной шероховатости и уменьшением плотности."* Наверное, диссертант имеет в виду не частицы, а агрегаты аэросила? На основании каких данных делается вывод о повышении поверхностной шероховатости и уменьшении плотности?

3. При описании рис. 3.19, на котором показаны микрофотографии эмульсий, полученные с помощью оптического микроскопа, сказано, что *"На снимках структуры эмульсий, полученных при различных температурах, видны существенные отличия как в распределении частиц по размерам, так и составу фаз."* Во-первых, по микрофотографиям нельзя однозначно судить об распределении частиц по размерам. Для этого должны быть построены сами распределения по размерам. Во-вторых, как по микрофотографиям, полученным с помощью оптического микроскопа можно судить о существенном различии в составе фаз?

4. На стр. 82 написано, что эмульсии ПЭГС, содержащие 0,5 % аэросила и ПЭГС 50-60 % *"показывают линейный псевдопластический характер течения... Это может свидетельствовать о ... деформацией самих капель при столь плотной упаковке в высококонцентрированной эмульсии."* Во-первых, что значит линейный псевдопластический характер течения? Во-вторых, к высококонцентрированным относятся системы с долей дисперсной фазы, превышающей 74 %.

5. В научной новизне диссертант называет разработанную эмульсию микроэмульсией. Размер капель действительно микрометровый, но это обычная кинетически стабильная эмульсия. В коллоидной химии к микроэмульсиям относят термодинамически устойчивые дисперсные системы, состоящие из воды, масла и ПАВ.

Высказанные замечания и вопросы не влияют на общую положительную оценку диссертации Баскаковой М.В.

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 научной задачи** по получению водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионного лакокрасочного материала, **имеющей значение для развития** соответствующей отрасли знаний – естественные науки, содержащую научные

результаты, выводы и рекомендации, отличающиеся новизной, а также теоретической и практической значимостью. Диссертация написана грамотным техническим языком, материал изложен в логической последовательности.

Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с требованиями ВАК РФ. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

В связи с вышеизложенным считаю, что диссертационная работа на тему **«Разработка и коллоидно-химические свойства водной эмульсии полиэтил-гидросилоксана 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.

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор
(специальность 02.00.11 – «Коллоидная химия»),
исполняющий обязанности заведующего
кафедрой наноматериалов и нанотехнологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»


Королёва Марина Юрьевна
6 ноября 2024 г.

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

 Королёва М.Ю.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»

Адрес университета: 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: +7 (495) 495-21-16

Е-mail: koroleva.m.i@muctr.ru

Сайт: <https://www.muctr.ru>

