

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор ФГБОУ ВО
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)»,
д-р тех. наук
А.П. Шевчик
«06» 08 2024 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» 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 ИССЛЕДОВАНИЯ

Получение гидрофобизирующих составов для поверхностной или объемной модификации строительных материалов является актуальной задачей различных научных школ России. Специалистами в области коллоидной химии ведутся разработки модифицирующих компонентов как самостоятельных продуктов, применяемых для повышения водоотталкивающих свойств строительных объектов и сооружений. Продукты лакокрасочной промышленности занимают лидирующие позиции по видам выпускающей продукции как компонентным составом, так и по разнообразию защитно-декоративных функций. Широкое применение водно-дисперсионных акриловых красок (ВД-АК) обусловлено их экологичностью, поэтому их модифицирование является одной из актуальных задач. Среди жидкостей отличающимися высокими гидрофобизирующими свойствами можно выде-

лить полиэтилгидросилоксановые (ПЭГС) смолы. Однако, изменения и ужесточения требований общемировых экологических тенденций накладывают на применение составов кремнийорганических жидкостей некоторые обременения. Ввиду этого, сохранение эффективности их как превосходных гидрофобизаторов без применения вредных веществ при снижении расхода смолы может быть обеспечено путем получения кремнийорганических эмульсий на водной основе.

В связи с чем, тема диссертационной работы Баскаковой М.В. посвящена решению актуальной задачи по разработке и изучению коллоидно-химических свойств водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как функциональной добавки для водно-дисперсионной краски на акриловой основе, обеспечивающей повышение гидрофобности покрытий.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006.

СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Диссертация Баскаковой М.В. состоит из введения, основной части (четырёх глав), заключения, списка литературы и приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, включающего 24 таблицы, 45 рисунков, список литературы из 102 источников, 7 приложений.

Материал диссертации работы изложен логически последовательно и взаимосвязано. В завершении каждой главы приведены обобщенные результаты, в заключении представлены общие итоги и перспективы дальнейших исследований в изучаемой области.

Во *введении* приведены актуальность, цель и задачи исследования, научная новизна работы, отмечены теоретическая и практическая значимость, методология, основные положения, выносимые на защиту, показана степень достоверности полученных результатов, приведены данные по внедрению и апробации.

В *главе 1* на основании обзора литературных источников отечественных и зарубежных исследований проведен подробный анализ существующих видов гидрофобизирующих составов как для поверхностной, так и объемной модификации строительных материалов. Автором отмечено, что среди всего многообразия гидрофобизирующих компонентов перспективными являются гидрофобизирующие эмульсии в связи с их универсальностью для использования в технологическом плане. Отмечена малая изученность способов эмульгирования гидрофобизирующих жидкостей для получения высококонцентрированных эмульсий, для их использования в составе лакокрасочных материалов, предназначенных для обработки изделий с получением развитой иерархической поверхности, позволяющей создать максимальный пролонгирующий эффект самоочищения.

В *главе 2* представлены объекты изучения, их основные характеристики и

методы исследования.

В главе 3 приводятся результаты сравнительного анализа полиэтилгидросилоксана двух производителей, оценки влияния модифицирующей добавки альдегидной группы и коалесцирующей добавки гидроксильной группы на повышение как коллоидной устойчивости эмульсии ПЭГС, так и гидрофобности покрытия на основе модифицированной ВД-АК, а также проведена оценка критической концентрации аэросила в составе ПЭГС. В результате анализа полученных результатов установлены рецептурно-технологические параметры, обеспечивающие получение эмульсии ПЭГС в качестве гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионной акриловой краски.

В главе 4 отображены результаты исследования гидрофобизирующих свойств разработанной эмульсии ПЭГС на капиллярно-пористой подложке, на примере различного вида древесины. Результаты исследования отражают эффективность гидрофобизирующей эмульсии полиэтилгидросилоксана как добавки для акриловой водно-дисперсионной краски. В работе описаны процессы структурообразования лакокрасочного покрытия гидрофобизирующей эмульсии ПЭГС как объемно-модифицирующей добавки ВДК на акриловой основе.

В заключении приводятся общие выводы по работе.

Содержание автореферата полностью соответствует диссертационной работе.

ОБОСНОВАННОСТЬ И ДОСТОВЕРНОСТЬ НАУЧНЫХ ПОЛОЖЕНИЙ, ВЫВОДОВ И РЕКОМЕНДАЦИЙ

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждается применением современных методов исследования (нормируемые методы для определения комплекса базовых свойств исследуемого сырья: ГОСТ 5233-2021, ГОСТ 32300-2013, ГОСТ 31393-2022, ГОСТ 8420-2022, ГОСТ 52020-2003, ГОСТ 8784-75, ГОСТ 19007-2023, ГОСТ 9.403-80, ГОСТ 52020-2003; научно-обоснованные методы: ИК-спектроскопия, поляризационная микроскопия, метод ОВРК, ротационная вискозиметрия). Кроме того, полимерные покрытия в работе оценивали на соответствие требований согласно методикам ГОСТ Р 52020-2003.

Основные положения диссертационной работы были изложены на конференциях различного уровня и отражены в 16 научных публикациях, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем. Автор 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 синергизиса межфазного слоя.

НАУЧНАЯ И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЦЕННОСТЬ ДИССЕРТАЦИИ

Теоретически обосновано и экспериментально подтверждено решение 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. 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°.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДОВ, ПРИВЕДЕННЫХ В ДИССЕРТАЦИИ

Результаты, полученные в рамках диссертационной работы Баскаковой

М.В. представляют интерес для внедрения на предприятиях химической промышленности при производстве водных эмульсий. Возможность масштабирования полученных результатов и технологических решений в различных регионах РФ не вызывает сомнений. Кроме того, полученные данные могут быть рекомендованы в учебном процессе при подготовке подготовки бакалавров и магистров по профильным направлениям.

ЗАМЕЧАНИЯ ПО СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

При рецензировании диссертации выявлены следующие недочеты и замечания:

1. Проводились ли автором исследования о растворимости ПЭГС в акриловой ВДК? Возможно образование коагулюма было только при избыточной концентрации ПЭГС, а при концентрациях, заявленных в эмульсии, такого не происходило бы?
2. В рабочей гипотезе автор на стр. 8 автореферата и стр. 50 диссертации пишет о формировании стабильно-устойчивой стерической оболочки капли эмульсии. Как участвует аэросил в стабилизации эмульсии по стерическому механизму?
3. При описании улучшения эмульгирующей способности поливинилового спирта (ПВС), выбранного автором диссертации в качестве эмульгатора полиэтилгидросилоксановой смолы, не совсем понятно с чем все-таки связана модификация ПВС: из-за сшивки или из-за образования поливинилацеталей?
4. Из текста диссертации не понятно почему высокая молекулярная масса ПЭГС была предпочтительнее для получения эмульсии.
5. По тексту диссертации наблюдаются стилистические и орфографические ошибки. Так, например, в таблицах 4.6 (страница 106 диссертации) и 4.11 (страницы 144, 145) не отображаются значения (которые, тем не менее имеются в тексте и на графике), что, вероятно, связано с некорректной работой программного обеспечения при конвертации из WORD в PDF.

Отмеченные недостатки нисколько не снижают значимости представленных автором результатов и общей положительной оценки работы Баскаковой М.В.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертация Баскаковой Марии Викторовны на тему: «Разработка и коллоидно-химические свойства водной эмульсии полиэтилгидросилоксана как гидрофобизирующей добавки для водно-дисперсионного лакокрасочного материала» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по получению гидрофобизирующей эмульсии на водной основе как добавки для ВД-АК, имеющей **существенную значимость** для развития соответствующей отрасли знаний фундаментального и прикладного характера для коллоидной химии. Полученные в диссертации результаты, научные положения и сформулированные выводы обоснованы, достоверны, обладают новизной, имеют теоретическую и практическую значимость. Текст написан авто-

ром самостоятельно грамотным техническим языком, графический материал выполнен на высоком уровне.

По актуальности затронутых вопросов, научной новизне и практической значимости, числу публикаций диссертация соответствует требованиям, изложенным в пп. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 в действующей редакции), предъявляемым к работам, представленным 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.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на расширенном заседании кафедры физической химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», протокол № 3 от «6» ноября 2024 г.

Доктор химических наук по специальности,
02.00.06 – Высокомолекулярные соединения,
профессор кафедры физической химии
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический университет)»



Сивцов Евгений Викторович

«6» ноября 2024 г.

Сведения о ведущей организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»

Адрес: 190013, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 24-26/49
литера А

Телефон: +7(812)710-1356

E-mail: office@technolog.edu.ru

Сайт: <http://technolog.edu.ru>

Подпись *Сивцова Евгения Викторовича*
Начальник отдела кадров

