

УТВЕРЖДАЮ
Директор филиала
АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», к.т.н.



В.А. Гремячкин

2015 г.

О Т З Ы В

ведущей организации

АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», на диссертационную работу Ключина Евгения Сидоровича «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение и свойства», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов.

Актуальность темы диссертации

Синтез полимерных дисперсий с высоким содержанием полимера является актуальной проблемой производства адгезивных материалов и пленочных покрытий. Однако осуществить это при эмульсионной полимеризации акриловых мономеров достаточно сложно из-за высокой дисперсности эмульсий и вследствие этого образования большого числа частиц, возрастания вязкости реакционной системы и невысокой устойчивости частиц в процессе полимеризации. Отсутствие теоретической модели эмульсионной полимеризации для полярных мономеров требует проведения фундаментальных исследований по изучению влияния температуры, природы и коллоидно-химических свойств ПАВ, способам введения мономера и ПАВ в реакционную систему, на скорость полимеризации, устойчивость реакционной системы и свойства полимерных дисперсий.

Вопрос об усовершенствовании процесса суспензионной полимеризации давно стоит перед исследователями в области гетерофазной полимеризации. В основном эта проблема касается повышения устойчивости полимерной дисперсии и процесса эмульсионной полимеризации, всегда протекающего одновременно с суспензионной полимеризацией мономера, приводящей к образованию высокодисперсной фракции частиц.

Эту проблему можно решить только на основе научного подхода к выбору полимерных ПАВ и анализа реологических свойств полимерных дисперсий.

Решение этих актуальных проблем в области синтеза полиакриловых дисперсий, широко используемых при создании пленочных покрытий и адгезивных композитов, определяет высокую значимость расширения представлений о путях формирования эмульсий, обеспечения их стабиль-

ности и получения материалов с необходимым комплексом свойств, как в фундаментальном плане, так и в плане прикладного использования полученных знаний.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа Ключина Е.С. изложена на 246 страницах машинописного текста и содержит 75 таблиц и 89 рисунков. Библиография включает 188 наименования литературных источников.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, библиографии и приложения.

Во введении дано обоснование актуальности разрабатываемой проблемы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, вынесенные на защиту.

В главе 1, литературном обзоре, диссертант подробно рассматривает механизмы формирования полимерно-мономерных частиц, особенности протекания эмульсионной полимеризации полярных мономеров. При рассмотрении литературных данных по суспензионной полимеризации особое внимание уделено данным по влиянию природы ПАВ на устойчивость реакционной системы.

В литературном обзоре наглядно продемонстрированы проблемы синтеза устойчивых полимерных дисперсий с определенным гранулометрическим составом, определяющим свойства конечных полимерных дисперсий, подробно рассмотрены работы по синтезу и изучению кинетических закономерностей полимеризации малорастворимых в воде мономеров, в том числе акриловых, рассмотрены различные механизмы образования частиц и факторы, определяющие их устойчивость.

Литературный обзор показывает, что имеющиеся литературные данные противоречивы и единой концепции механизма образования частиц при полимеризации полярных мономеров до настоящего времени нет, что и является причиной эмпирического подхода к выбору условий проведения полимеризации.

Анализ литературных данных показал, что для синтеза полиакриловых полимерных суспензий перспективно применение оксиэтилированных жирных спиртов, алкилфенолов и их сульфатированных производных.

В главе 2, объекты и методы исследования, описаны вещества и материалы, использованные в работе, способы их очистки, методы оценки коллоидно-химических свойств ПАВ, дисперсности эмульсии и полимерных суспензий, синтеза полимерных суспензий и исследования их свойств. Использован комплекс физико-химических методов исследования: калориметрическое измерение теплоты растворения и разбавления для растворов полимеров, интервальная изотермическая сорбция паров растворителя полимером, электронная сканирующая микроскопия, гельпроникающая хроматография, метод Вильгельми, метод атомно-силовой микроскопии, метод Ребиндера-Трапезникова, метод дифференциального термического анализа.

В главе 3, результаты и их обсуждение, подробно освещены результаты исследований по изучению эмульсионной сополимеризации акриловых мономеров в концентрированных системах.

Важной проблемой при синтезе высококонцентрированных дисперсий является сохранение устойчивости реакционной системы. Одной из основных трудностей при их получении является возрастание вязкости реакционной системы с увеличением содержания полимерной фазы в дисперсии. Снижение вязкости необходимо для обеспечения теплосъема и лучшего перемешивания системы в процессе полимеризации, что позволит улучшить безопасность, производственную мощность и качество продукта.

Для повышения агрегативной устойчивости были разработаны способы полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров с дробной подачей мономера, эмульгатора и инициатора в реактор по ходу полимеризации для того, чтобы контролировать число ПМЧ и повысить их агрегативную устойчивость на всех стадиях синтеза. Обозначенные проблемы повышения производительности процесса можно решить путем регулирования числа частиц и выбора эмульгирующей системы, что привело к разработке двухстадийного способа осуществления полимеризации и затравочной полимеризации. Этот способ основан на предварительном приготовлении форэмульсии, а затем, дозированном добавлении ее в реактор, где осуществляется процесс полимеризации.

Диссертантом выполнено обширное и глубокое экспериментальное исследование коллоидно-химических свойств ПАВ и их смесей и полимеризации акриловых мономеров в их присутствии. Диссертантом получены новые результаты по влиянию химического строения сульфоксиэтилированных алкилфенолов на вязкость, дисперсность и устойчивость полиакриловых дисперсий и убедительно показано, что только в присутствии смеси ПАВ, состоящей из ионогенного и неионного ПАВ (алкилфенолов с определенной длиной алкильного радикала, степенью оксиэтилирования и степенью сульфатирования) можно получить устойчивые концентрированные полиакриловые дисперсии (при заданной скорости дозирования форэмульсии определенного состава).

Для оценки влияния реологических параметров реакционной системы (вязкость, предел текучести) на свойства синтезируемых полиакриловых дисперсий были проведены исследования

зависимости скорости течения эмульсионной системы от сдвиговых напряжений в широком диапазоне значений и были построены полные реологические кривые исследуемых систем.

При исследовании вязкости дисперсии при одной выбранной скорости течения было отмечено, что скорость введения в реакционную систему форэмульсии влияет на реологические параметры получаемой дисперсии.

Диссертантом впервые получены полные реологические кривые для концентрированных полиакриловых дисперсий БА-МАК. Показано, что добавление различных добавок (водного раствора ПАВ, глицерина, полиэтиленгликоля) по-разному влияет на значения реологических параметров: добавление водного раствора ПАВ приводит к снижению реологических параметров системы в 10-15 раз и к незначительному изменению вида кривой течения. Добавление полиэтиленгликоля и глицерина в полимерную дисперсию обеспечило получение системы с невысокой вязкостью при содержании полимера ~ 75%. Этот результат имеет важное значение для получения различных композиций на основе концентрированной дисперсии.

Диссертантом подробно исследовано влияние природы и концентрации высокомолекулярных ПАВ, условий их добавления в реакционную систему на диаметр частиц и их распределение по размерам при суспензионной сополимеризации БМА с МАК, а также на реологические свойства межфазных адсорбционных слоев. Эти исследования позволили показать, что содержание высокодисперсной фракции частиц в сополимерной дисперсии растет с увеличением гидрофобных групп в полимерном ПАВ: в случае ПВС – ацетатных групп, а в АМПСК-ММА – метилметакрилатных звеньев. Снизить содержание высокодисперсной фракции частиц в сополимерной дисперсии диссертанту удалось путем добавления полимерного ПАВ в мономерную фазу при получении исходной эмульсии.

Полученные результаты позволили сформулировать требования к ПАВ, их составу, коллоидно-химическим свойствам для использования их в качестве эмульгаторов при синтезе концентрированных суспензий.

Подробное исследование влияния состава форэмульсии, скорости ее дозирования, природы и концентрации ПАВ на реологические и коллоидно-химические свойства латексов позволило разработать регламенты широкого ассортимента полиакриловых дисперсий для изготовления клеевых и пленкообразующих композиций и внедрить их в производство.

Целесообразность применения смеси ПАВ была подтверждена термодинамическими расчетами, основанными на экспериментальных данных по изучению взаимодействия ПАК и ее сополимеров с алкил(мет)акрилатами с водой.

Количественной оценкой термодинамического сродства полимера и растворителя была энергия Гиббса смешения. На основании экспериментальных данных по измерению давления пара

растворителя над растворами были построены изотермы сорбции паров воды образцами полиакриловой кислоты разной молекулярной массы.

Было установлено, что сорбционная способность полимера возрастает с увеличением молекулярной массы. Величина средней удельной энергии смешения Гиббса оказалась невысокой. Было показано, что термодинамическое сродство полиакриловой кислоты к воде небольшое и наблюдаются невысокие значения отрицательных энтальпий смешения и положительные значения энтропий смешения. По мере уменьшения степени диссоциации карбоксильных групп гидрофильность полимера уменьшается, что должно способствовать образованию кластеров воды. Показана зависимость размеров кластеров воды от объемной доли полимера. Размер кластеров возрастает с увеличением гидрофобности полимера.

Одной из областей применения синтезированных полимерных дисперсий является получение на их основе адгезивных (клеевых) тонких пленок. Адгезивный слой должен обладать высокой однородностью как по толщине, так и по содержанию компонентов системы.

В результате проведенных исследований были разработаны композиции стабилизаторов, созданные на основе оксиэтилированных ПАВ и их сульфатированных производных. Эффективность этой смеси ПАВ обеспечивает получение высоких потребительских свойств адгезивных пленок. Такое поведение системы объясняется пластифицирующими свойствами и способностью иммобилизовать воду в полимерной матрице. Выбранная композиция ПАВ выполняет комплекс функций, начиная со стадии синтеза, до периода хранения уже готового продукта, представляющего собой твердый носитель с нанесенным адгезивным слоем.

Важной функцией используемой композиции ПАВ является предотвращение образования коагулюма. Даже образование менее 0,1% коагулюма с размером частиц более 10 мкм может привести к нарушению однородности пленки.

Методом АСМ изучены изображения внешней поверхности адгезивной пленки, сформированной из полимерной дисперсии на поверхности бумаги, и показано изменение морфологии поверхности полученных пленок в процессе испарения воды.

Представленные измерения структуры пленки характеризуют процесс формирования пленочного покрытия с низкой шероховатостью и высокой однородностью - параметрами, подтверждающими высокие потребительские свойства пленочного покрытия.

В работе приведены данные по влиянию состава акриловых сополимеров, их молекулярной массы, различных функциональных добавок и pH среды на прочностные свойства клеевых полимерных композиций, а также зависимость их вязкостных свойств от химического состава и концентрации полимерных загустителей. Проведенные исследования позволили создать широкий ассортимент рецептур клеевых композиций серии Латакрил и технологию их получения. Оформлена нормативно-техническая документация на их выпуск (ТУ и технологические регламенты) и орга-

низовано производство водных акриловых дисперсий и клеевых композиций на их основе на опытном заводе ФГУП НИИ полимеров (г. Дзержинск).

Суспензионная полимеризация является распространенным способом получения поливинилхлорида, полистирола, полиметакрилатов и др. полимеров. Для обеспечения устойчивости образующейся в процессе полимеризации дисперсии необходимо создать на поверхности частиц межфазный слой, характеризующийся высокими значениями реологических параметров, позволяющих предотвратить коалесценцию капель мономера на начальной стадии полимеризации и коагуляцию полимерных частиц (образование коагулюма) на завершающих стадиях полимеризации.

На выбор стабилизатора суспензионных частиц оказывает влияние не только их химическое строение, которое определяет формирование структурно-механического барьера по первому и второму механизмам, но и возможность ассимиляции этих веществ в полимере без ухудшения его свойств.

Диссертантом в качестве объекта исследования термодинамических свойств (межфазное натяжение, эффективный модуль упругости) межфазных адсорбционных слоев (МАС) высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) были выбраны: ряд неионных ПАВ - сополимеров винилового спирта с винилацетатом, отличающихся содержанием винилацетатных звеньев; ионногенные ПАВ - ряд сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК) с метилметакрилатом (ММА), характеризующихся различным содержанием ММА и гипан - продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрила при температуре 369 - 373 К - представляющий собой линейный сополимер, содержащий 63 - 80 % звеньев акрилата натрия, 10 - 27 % звеньев акриламида и 1 - 10 % звеньев акрилонитрила.

Показано, что с увеличением гидрофобности макромолекул ПАВ при увеличении концентрации звеньев ММА в сополимере АМПСК-ММА или содержания ацетатных групп в ПВС дисперсность сополимерной суспензии БМА-МАК возрастает из-за снижения межфазного натяжения. Такая же тенденция наблюдается и при увеличении молекулярной массы полимерного стабилизатора.

Устойчивость эмульсии зависит от условий формирования межфазного слоя и его прочности. Для того, чтобы определить параметры, которые определяют закономерности образования исходной эмульсии полярного мономера в водном растворе, было изучено изменение межфазного натяжения на границе водный раствор-мономер от времени контакта фаз методом Вильгельми (статический метод) и методом висячей капли (динамический метод).

Использование двух методов измерения межфазного натяжения обусловлено отличающимся режимом формирования структуры адсорбционного слоя. Осциллирующий метод позволяет активизировать процесс ориентации макромолекул на межфазной границе. Режим «расширения-сжатия» адсорбционного слоя в условиях ненулевой адсорбции, позволяет достичь конформации

макромолекулы, обеспечивающей достижение более низких значений межфазного натяжения. Для исследованных высокомолекулярных ПАВ это снижение достигает величины, равной 1,0-1,5 мДж/м².

Полученные результаты показывают, что существует оптимальный химический состав высокомолекулярного стабилизатора, обеспечивающий максимальную стабилизирующую способность выбранного ПАВ.

Таким образом, проведенный комплекс реологических испытаний МАС, сформированных исследуемыми высокомолекулярными стабилизаторами на границе вода/бутилметакрилат, показал, что для обеспечения эффективной агрегативной устойчивости дисперсии в процессе суспензионной полимеризации акриловых мономеров, могут использоваться ПВС с содержанием остаточных ацетатных групп от 1 до 12% и АМПСК-ММА с содержанием ММА от 50 до 75%. В этих условиях обеспечивается реализация структурно-механического барьера по Ребиндеру.

Результаты проведенных исследований сополимеризации БМА и МАК легли в основу разработки усовершенствованной технологии получения сополимера БМК-5. Оформлен технологический регламент его получения и выданы исходные данные на проектирование промышленного производства мощностью 125 т/год.

На основании теоретических предпосылок и полученных результатов диссертантом были разработаны новые марки акриловых сополимерных дисперсий с заданным комплексом свойств и новые способы их синтеза методами гетерофазной полимеризации в воде для использования в различных прикладных направлениях.

Диссертантом на основании проведенных исследований по влиянию химического состава полимерных диспергаторов на устойчивость и гранулометрический состав полимеризующихся полимер-мономерных частиц акриловых сополимерных дисперсий разработан ассортимент связующих материалов. Результаты полученные в работе позволили добиться высокого качества пленок ЛКМ (высокая адгезия к подложке и отсутствие сыпи), а также требуемых значений «времени созревания» и «времени отверждения» композиционных материалов на основе разработанных связующих.

Научная новизна результатов, полученных в диссертационной работе, состоит в следующем:

- впервые сформулированы условия синтеза устойчивых полиакриловых суспензий для получения пленкообразующих композиций путем эмульсионной полимеризации в концентрированных системах. Определены условия синтеза полиакриловых суспензий определенного дисперсного состава методом суспензионной полимеризации. Изучено влияние массовых соотношений мономер/эмульгатор в форэмульсии, скорости ее дозирования в процессе полимеризации, природы и концентрации ПАВ, температуры на устойчивость реакционной системы, реологические и колло-

идно-химические свойства латексов и полимерных дисперсий. Разработан и внедрен в промышленное производство широкий ассортимент латексов для изготовления воднодисперсионных клеевых композиций и акриловых пленкообразующих полимеров для лакокрасочных покрытий. Полученные результаты позволили развить новое научное направление - синтез концентрированных полиакриловых суспензий для получения адгезивных композиций с заданным комплексом свойств.

- изучены коллоидно-химические свойства широкого ассортимента ионогенных и неионных ПАВ отечественного и импортного производства в интервале температур 20-80 °С. Показано влияние химического строения сульфоксиэтилированных алкилфенолов (степени сульфатирования и степени оксиэтилирования) на устойчивость, дисперсность и вязкость полиакриловых дисперсий. Сделан вывод о том, что для получения устойчивых низковязких (с кажущейся вязкостью ~ 1 Па·с) концентрированных дисперсий необходимо использовать смесь ионогенного и неионного ПАВ, например, Disponil AES-60 и ОП-10.

- показано, что присутствие в водной фазе полимерной суспензии мицелл ПАВ приводит к увеличению вязкости дисперсии и образованию коагуляционных структур полимерных частиц. Эффективное снижение вязкости (до 1 Па·с) при содержании полимера порядка 75% масс. было обнаружено при добавлении в дисперсию глицерина и полиэтиленгликоля.

- на примере сополимеризации бутилакрилата с метакриловой кислотой определены условия проведения процесса (температура, состав и скорость дозирования форэмульсии, добавление инициатора в форэмульсию) в концентрированной эмульсии, позволяющие получить полиакриловые дисперсии с концентрацией остаточного мономера менее 0.1%, что обеспечило возможность их использовать в областях с повышенными требованиями к экологии (медицина, косметология, упаковочные материалы для пищевых продуктов).

- подробно исследована агрегативная устойчивость полиакриловых суспензий в процессе полимеризации проводимой в присутствии эмульгаторов различной природы в концентрированных системах. Установлено их принципиально разное влияние на стабильность реакционной системы.

- изучены термодинамические закономерности взаимодействия акриловых (со)полимеров с водой, что позволило прогнозировать выбор ПАВ для стабилизации частиц в процессе гетерофазной сополимеризации мономеров. На основании полученных данных и термодинамических расчетов энергии взаимодействия звеньев акриловых сополимеров широкого состава с водой сделан вывод о роли кластерных структур воды, сформированных на полимерной поверхности, устойчивости полимерной дисперсии (структурно-механический фактор устойчивости). Высказано предположение о том, что функция кластеров воды состоит в частичной лиофилизации гидрофобной поверхности ПМЧ, а также в том, что они способствуют упорядочению ориентации молекул ПАВ

на поверхности ПМЧ и совместно с образующимися надмолекулярными структурами ПАВ способствуют возрастанию прочности межфазного адсорбционного слоя.

- впервые показано особое значение строения ПАВ при получении устойчивых высококонцентрированных полиакриловых суспензий. Экспериментально подтверждена необходимость использования ПАВ с полярными группами, не нарушающих структуру кластеров воды, и длиной углеводородного радикала, обеспечивающей растворимость ПАВ в воде.

- предложен механизм формирования структурно-механического барьера стабилизации в межфазных слоях частиц полиакриловых суспензий в присутствии полимерных стабилизаторов.

- установлена связь между химическим составом и физико-химическими свойствами полимерных стабилизаторов, найдены пути существенного снижения содержания высокодисперсной фракции частиц полиакриловой суспензии.

- предложены регламенты промышленного синтеза широкого ассортимента акриловых (со)полимеров, основанные на полученных фундаментальных закономерностях процесса синтеза полиакриловых суспензий в концентрированных системах. Способы получения дисперсий и клеевых композиций на их основе защищены патентами Российской Федерации.

Практическая значимость работы: разработан и внедрен на опытном заводе ФГУП НИИ полимеров широкий ассортимент водно-дисперсионных акриловых (со)полимеров и композиций на их основе, а также суспензионных акриловых (со)полимеров. Технологическая документация на выпуск разработанных акриловых сополимеров приведена в приложении к диссертационной работе.

Объем выпуска водно-дисперсионных акриловых (со)полимеров и композиций на их основе за последние 10 лет (в период с 2004 по 2013 гг) составил более 400 т, а суспензионных сополимеров за этот же срок - около 100т.

С 2013 г на опытном заводе производится реконструкция производства и создание в соответствии с ФЦП установки получения пленкообразующего сополимера БМК мощностью 125т/год.

В качестве замечаний по диссертации можно отметить следующие:

1. Предложенное в диссертации объяснение влияния времени дозирования форэмulsionей в реакционную систему на ее реологические свойства оставляет открытым вопрос о дисперсном составе дисперсии и его влиянии на свойства конечного продукта.

2. Не проведен системный анализ путей удаления остаточного мономера из полимерной суспензии, что осложняет рекомендацию предлагаемого способа для использования.

3. В целом диссертация изложена ясно, хотя местами сложный стиль изложения экспериментального материала усложняет восприятие безусловно новой и важной диссертационной работы.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы.

Автореферат правильно и достаточно полно отражает содержание диссертации. Основные научные результаты, излагаемые в диссертации, опубликованы (с 1993 г. после защиты кандидатской диссертации) в 17 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, 20 тезисах докладов на международных и российских конференциях и 15 патентах на изобретения.

По объему, уровню выполнения, важности и актуальности полученных результатов диссертационная работа Ключина Евгения Сидоровича на тему «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение и свойства», отвечает требованиям Положения ВАК РФ (п.9 Постановления правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 «О порядке присуждения ученых степеней»), предъявляемым к докторским диссертациям.

Диссертационная работа Ключина Евгения Сидоровича является законченным исследованием, выполненном на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования коллоидных и полимерных систем. Рецензируемая диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов, области исследования пункты 1, 2 (в соответствии с Номенклатурой специальности научных работников (утверждена приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 25 февраля 2009 г. №59)).

Отзыв на диссертационную работу рассмотрен и утвержден на заседании НТС АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова» 12 августа 2015 г., протокол № 5.

Отзыв составили:

Главный технолог-
заместитель директора по
инновационной деятельности,
зам. председателя НТС
доктор химических наук



В.Р. Дуфлот

Ученый секретарь,
кандидат химических наук



А.С. Дубровина