

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Е. С. Ключина «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение»

Диссертационная работа Евгения Сидоровича Ключина представлена к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов. Тема диссертации актуальна, поскольку она касается концентрированных систем, получение которых выгодно экономически, но трудно достижимо на практике. Поиск научных подходов к решению проблемы повышения устойчивости и улучшения потребительских свойств высококонцентрированных полиакриловых дисперсий, используемых в качестве адгезивов и пленочных материалов, исключительно важен.

Выбранное диссертантом направление исследований представляет несомненный интерес, как с фундаментальной, так и с прикладной точки зрения. Это обусловлено тем, что выбор индивидуальных ПАВ или их смесей, коллоидно-химические свойства растворов ПАВ, дисперсный состав полученных эмульсий являются основными факторами, влияющими на формирование полимер-мономерных частиц (ПМЧ), их размер и число, которые определяют технологию синтеза и эксплуатационные свойства конечных продуктов – латексов и полимеров.

Диссертация построена по традиционной схеме. Она состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной объектам и методам исследования, обширной главы, посвященной результатам исследований и их обсуждению, заключения и приложения. Заключение диссертации полностью совпадает с выводами, представленными в автореферате. Работа изложена на 243 страницах машинописного текста, включая 75 таблиц и 89 рисунков. Библиография включает 188 источников. В приложении к диссертации приведены разовые технологические регламенты процессов, реализация

которых осуществляется в опытном производстве. Основные результаты работы можно сформулировать таким образом.

Путем направленного поиска среди поверхностно-активных веществ различного строения и использования их смесей в варьируемых соотношениях сформулированы требования к ПАВ, обеспечивающие стабилизацию частиц в концентрированных полиакриловых дисперсиях и получение латексов не содержащих коагулюмов, с улучшенными потребительскими характеристиками. Показано, что при проведении эмульсионной полимеризации оптимальными свойствами обладают композиции ПАВ, представляющие собой смесь оксиэтилированных и оксиэтилированных сульфатированных ПАВ с определенной длиной алкильного радикала, степенью оксиэтилирования и степенью сульфатирования.

Автор показывает преимущества проведения процесса синтеза полиакриловых дисперсий не при одновременной загрузке компонентов, а при постоянном дозировании форэмульсии, причем с заданной скоростью. Изучено влияние массовых соотношений мономер/эмульгатор в форэмульсии, скорости ее дозирования в процессе полимеризации. Хотя этот прием не позволяет снимать кинетические показатели процесса ввиду постоянно меняющегося содержания компонентов в реакторе, он дает реальные результаты в достижении повышения стабильности системы и, как результат, улучшение свойств конечного продукта.

Поскольку одной из целей автора было снижение вязкости дисперсий как в процессе синтеза, так и в конечном продукте, выполнены систематические исследования реологии полученных дисперсий. Высказано предположение о влиянии мицелл ПАВ на характер реологических параметров и предложено введение в систему добавок, управляющих, по мнению автора, процессом мицеллообразования в водной фазе. Таким дополнительными компонентами выбраны глицерин и полиэтиленгликоль

(ПЭГ). В частности, добавление ПЭГ в реакционную систему обеспечило получение латексной системы с минимальной вязкостью при содержании полимерной фазы 75%.

На примере полиакриловой кислоты в неионизированной и ионизированной форме и ее сополимеров изучены термодинамические закономерности взаимодействия акриловых (со)полимеров с водой. Полученные данные и термодинамические расчеты энергии взаимодействия звеньев акриловых (со)полимеров с водой позволили автору сделать вывод о роли кластерных структур воды на полимерной поверхности в устойчивости полимерной дисперсии. Предполагается, что такие структуры частично лиофилизуют гидрофобную поверхность (со)полимера и способствуют упорядочению ориентации молекул ПАВ на поверхности ПМЧ, т.е. участвуют в образовании межфазного адсорбционного слоя совместно со стабилизаторами, что приводит к возрастанию его прочности. Эти предположения позволили прогнозировать выбор ПАВ для стабилизации частиц в процессе гетерофазной сополимеризации, заключающийся в необходимости использовать смесь ПАВ, один из компонентов которой имеет оксиэтилированные сегменты, а другой – высокополярную группу.

Определены условия синтеза полиакриловых суспензий определенного дисперсного состава методом суспензионной полимеризации. Предложен механизм формирования структурно-механического барьера стабилизации в межфазных слоях частиц полиакриловых суспензий в присутствии полимерных стабилизаторов. Значительный интерес представляют результаты, показывающие, что существует оптимальный состав высокомолекулярного стабилизатора, обеспечивающий стабилизирующую способность выбранного ПАВ и существенное снижение содержания высокодисперсной фракции частиц полиакриловой суспензии.

На основании полученных результатов при исследовании эмульсионных и суспензионных систем были разработаны новые марки

акриловых сополимеров с заданным комплексом свойств и новые способы их синтеза (11 марок водорастворимых и водонабухающих акриловых (со)полимеров, 3 марки акриловых (со)полимеров, полученных в суспензии, 12 марок вододисперсионных акриловых (со)полимеров). Разработанные композиции применяются в качестве связующих, загустителей в косметике и медицине, в стоматологии, ветеринарии, в качестве клеевых композиций и герметиков, липких пленок и упаковочных пищевых материалов, пропиточных композиций в текстильной промышленности, разжижителей пульпы при бурении скважин.

Полученные в диссертации результаты имеют существенное значение для дальнейшего развития теоретических основ синтеза полимеров методами гетерофазной полимеризации.

Диссертационная работа Ключина Е.С. является законченным исследованием, выполненным на высоком теоретическом и экспериментальном уровне с использованием широкого спектра современных физико-химических методов исследования коллоидных и полимерных систем. Среди них: метод квазиупругого рассеяния лазерного света, метод определения поверхностного и межфазного натяжения по Вильгельми, инфракрасная спектроскопия, определение реологических параметров межфазных адсорбционных слоев и концентрированных эмульсий, оптическая микроскопия, анализ седиментационной устойчивости полимерных дисперсий, метод атомно-силовой микроскопии для исследования морфологии пленочного покрытия. Это фактически определило уровень и результат проведенной Ключиным Е.С. работы и обеспечило достоверность полученных результатов.

Результаты диссертации опубликованы в 17 статьях в профильных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 20 тезисах докладов на международных и российских конференциях и 15 авторских свидетельствах

и патентах. Автореферат диссертации полно отражает её содержание.

Замечания по работе:

1. Не совсем корректная терминология в отношении ПАВ. Так, в табл. 3.1.1 на стр. 8 автореферата к ионогенным ПАВ автор относит соли сульфоксиэтилированных алкилфенолов и жирных спиртов. На самом деле это смешанные эмульгаторы, включающие как ионогенную, так и неионную оксиэтилированные части. Не удачен также термин «оптимальная природа ПАВ».
2. Автор не дал объяснения существенным изменениям в свойствах дисперсий (табл 3.1.2) при близкой химической структуре эмульгаторов Disponil AES-60 и С-10, используемых в синтезе сополимеров БА/МАК.
3. Нет достаточных доказательств для вывода о роли мицелл в реологических процессах, а именно, что «...мицеллы ПАВ способны образовывать мостиковые структуры, повышающие вязкость системы» и предложенного механизма действия добавки ПЭГ и глицерина.
4. В диссертации имеются опечатки и погрешности в подписях к рисункам, нумерации таблиц и размерностях некоторых величин; отсутствует лист используемых сокращений.

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертация Ключина Е.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена важная актуальная задача технологии акрилатных дисперсий, имеющих широкое распространение. Сделанные замечания не изменяют общую положительную оценку диссертации Ключина Е.С.

По важности и актуальности научных результатов, а также по своему уровню, работа Ключина Евгения Сидоровича на тему «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение» в полной мере 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 по химическим наукам.

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)).

Считаю, что Клюжин Евгений Сидорович заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов.

Д.т.н., профессор,  
директор по науке и развитию  
ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО»



В.В. Коврига

119530, г. Москва, , Очаковское шоссе, 18  
тел. 495 7456857д4104  
e-mail: kovriga@polyplastic.ru

Подпись д.т.н., проф. В.В. Коврига  
Удостоверяю.

