

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Ключина Евгения Сидоровича «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Эмульсионная и суспензионная полимеризация акриловых мономеров являются основными промышленными методами синтеза адгезивных и пленкообразующих покрытий.

Трудность регулирования свойств конечных продуктов – полиакриловых дисперсий – обусловлена высокой дисперсностью системы, плохой адсорбцией ПАВ на полярной поверхности и невысокой устойчивостью реакционных систем.

Отсутствие количественной теории процессов эмульсионной и суспензионной полимеризации и экспериментальных данных по влиянию природы ПАВ, их коллоидно-химических и реологических свойств, ответственных за формирование в межфазных слоях частиц исходной эмульсий и полимерно-мономерных частиц адсорбционных слоев необходимой прочности, определяют необходимость постановки систематических исследований в этой области знаний для исключения эмпирических подходов к выбору условий проведения полимеризации.

Что касается синтеза полиакриловых суспензий с высоким содержанием полимера (~75%), то подобные исследования в литературе не описаны и впервые решены в настоящей диссертационной работе. Решение этой проблемы имеет важное актуальное научное и народно-хозяйственное значение.

Важное значение имеет и усовершенствование процессов суспензионной сополимеризации акриловых сомономеров, позволяющее повысить устойчивость реакционных систем, снизить или практически исключить

содержание высокодисперсной фракции частиц в полимерной дисперсии и повысить качество конечного полимерного материала. Таким образом, актуальность решаемой в диссертации научной проблемы очевидна.

Диссертационная работа Ключина Е.С. представляет собой фундаментальное исследование в области гетерофазной полимеризации, в котором развито новое научное направление – синтез полиакриловых суспензий в концентрированных дисперсиях для получения пленкообразующих и адгезивных композиций с заданным комплексом свойств.

В диссертационной работе приведены результаты по комплексному изучению коллоидно-химических свойств широкого ассортимента отечественных и импортных ПАВ, их влиянию на устойчивость полимеризуемой системы на примере сополимеризации БА с МАК, влиянию состава и условий дозирования предварительно полученной форэмульсии, температуры, химического строения ПАВ и условий подачи в реакционную систему инициатора на ее устойчивость и содержание остаточного мономера.

Такое подробное изучение основных параметров процессов гетерофазной полимеризации, определяющих свойства конечной полиакриловой дисперсии, как дисперсный состав, распределение частиц по размерам, содержание коагулюма и микрокоагулюма и их зависимости от условий синтеза, позволило диссертанту разработать регламенты и широкого ассортимента полиакриловых дисперсий для различных областей применения (клеевых, пленкообразующих), водорастворимых и водонабухающих сополимеров, загустителей и связующих, и организовать их промышленное производство на объединении «Оргстекло» и опытном заводе ФГУП «НИИполимеров».

Диссертационная работа построена традиционно и состоит из введения, литературного обзора, описания исходных веществ и методов исследования,

результатов и их обсуждения, заключения, актов внедрения и списка использованных литературных источников.

Диссертация изложена на 243 страницах машинописного текста, включая 75 таблиц и 89 рисунков. Библиография включает 188 наименований литературных источников.

Во введении отражена актуальность проблемы и сформулирована цель и научная новизна диссертационной работы.

В литературном обзоре подробно изложены особенности механизма образования частиц при эмульсионной полимеризации мономеров различной природы, показаны особенности формирования частиц при эмульсионной полимеризации полярных мономеров.

Отдельно рассмотрены особенности суспензионной полимеризации акриловых мономеров в присутствии полимерных ПАВ различного химического состава.

Представленный литературный обзор свидетельствует о компетентности диссертанта в изучаемой области высокомолекулярных соединений. Анализ литературных данных показал, что сведения о полимеризации акриловых мономеров в концентрированных системах отсутствуют.

Экспериментальная часть работы содержит описание исходных веществ, а также методов исследования.

В работе использован широкий круг экспериментальных методов изучения свойств исходных эмульсий, полимерных дисперсий и методов оценки физико-механических свойств конечных материалов. Такой широкий набор современных методов позволяет считать приведенные в диссертации результаты достоверными.

Раздел «Результаты и их обсуждение» начинается с результатов изучения эмульсионной сополимеризации акриловых мономеров. Изучены коллоидно-химические свойства широкого ассортимента ионогенных и неионных ПАВ отечественного и импортного производства в интервале

температур 20-80 °С. Показано влияние химического строения сульфоксигэтилированных алкилфенолов (степени сульфатирования и степени оксигэтирования) 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, С-10, Disponil.

Подробно исследована агрегативная устойчивость полиакриловых суспензий в процессе полимеризации, проводимой в присутствии эмульгаторов различной природы в концентрированных системах. Изучение термодинамических закономерностей взаимодействия акриловых (со)полимеров с водой позволило прогнозировать выбор полимерных ПАВ для стабилизации частиц в процессе гетерофазной сополимеризации мономеров. На основании полученных данных и термодинамических расчетов энергии взаимодействия мономерных звеньев метакриловой кислоты с водой сделан вывод о роли кластерных структур воды, сформированных на полимерной поверхности, в 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 способствует возрастанию прочности межфазного адсорбционного слоя.

Подробное изучение суспензионной сополимеризации БМАК с МАК показало особое значение строения ПАВ при получении устойчивых полиакриловых суспензий.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации Ключина Е.С., состоит в том, что:

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 коллоидно-химические свойства латексов и полимерных дисперсий. Разработан и внедрен в промышленное производство широкий ассортимент латексов для изготовления вододисперсионных 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, С-10 и Disponil AES-60.

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 0.01%, что обеспечило возможность их использовать в областях с повышенными требованиями к экологии (медицина, косметология, упаковочные материалы для пищевых продуктов).

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:

Результаты исследований реализованы при разработке широкого ассортимента акриловых сополимеров для различных областей применения:

- клеевых (в том числе клеев чувствительных к давлению) воднодисперсионных композиций серии Латакрил (12 марок);

- пленкообразующих суспензионных сополимеров – БМК-5, Л-1, АСТ-Т;

- водорастворимых и водонабухающих сополимеров – загустители (ВРЗ, МАРС-02, МАРС-06), суперабсорбент (МАРС-04), связующее для ЛКМ (ОЛД-04С) и др. Разработанная ФГУП «ВИАМ» (г. Москва) водоразбавляемая эмаль ВЭ-67 на связующем ОЛД-04С отмечена бронзовой медалью на выставке «European Coatings Show 2009» в г. Нюрнберге в 2009 г., золотой медалью и дипломом на выставке «International Intellectual Property Network Forum» в г. Тайбей (провинция Тайвань, КНР) в 2011 г.

Разработана и утверждена соответствующая нормативно-техническая документация для выпуска разработанных сополимеров: технические условия и технологические регламенты. Организовано их промышленное производство на Дзержинском объединении «Оргстекло» и опытном заводе ФГУП «НИИ полимеров». Осуществляются регулярные поставки продукции на различные предприятия, в т.ч. и на предприятия оборонного комплекса.

Результаты диссертации представляют несомненный интерес для предприятий, фирм и научно-исследовательских институтов, занимающихся производством полимерных суспензий методом гетерофазной полимеризации, в том числе НИФХИ им. Л.Я. Карпова, Воронежский Государственный Университет, Воронежский филиал ФГУП «НИИ Синтетического каучука», МГУ им. Ломоносова М.В., МИТХТ им. Ломоносова М.В. и др.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В работе недостаточно полно изложены проблемы получения концентрированных дисперсий полимеров, несмотря на большую практическую важность таких материалов. Желательно было бы подробнее акцентировать внимание на трудностях с которыми сталкиваются производственники высококонцентрированных дисперсий.

2. В названии работы внесено основное назначение исследуемых объектов – акриловые (со)полимеры для адгезивных и пленкообразующих композиций, однако, данные по исследованию физико-механических свойств представлены в недостаточном объеме для вывода о достижении требуемого качества получаемых полимеров.
3. В работе большое внимание уделено изучению влияния широкого ассортимента ПАВ на устойчивость ПМЧ во время полимеризации, вместе с тем ПАВ, по-видимому, оказывают влияние и на потребительские свойства образующихся полимеров через изменение, например, состава или микроструктуры. Такие данные в работе не приводятся.
4. Не лишена работа и оформительских ошибок. Так, на рис. 3.1.1.5 скорость сдвига обозначена G , а по тексту – $\dot{\gamma}$.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы.

Таким образом, диссертационная работа Ключина Евгения Сидоровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой предложено решение проблемы, имеющей существенное значение для химии высокомолекулярных соединений, а именно:

создание новых концентрированных полиакриловых дисперсий (с содержанием полимера ~75%);

критерии выбора композиций ПАВ, обеспечивающих формирование в поверхностном слое частиц прочного адсорбционного слоя;

регламенты промышленного синтеза широкого ассортимента акриловых сополимерных дисперсий с высоким содержанием полимера.

Автореферат полностью 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.

Рецензируемая диссертационная работа соответствует паспорту специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов, области исследований пункты 1, 2 (в соответствии с Номенклатурой специальности научных работников (утверждена приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 25 февраля 2009 г. №59). По критериям актуальности, научной новизны, практической значимости представленная к защите диссертация «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение» 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, а её автор, Ключин Евгений Сидорович, заслуживает присвоения ему ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов.

Д.х.н., проф. кафедры
высокомолекулярных соединений
и коллоидной химии ФГБОУ ВПО
«Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского


Д.Н. Емельянов

Подпись д.х.н., проф. Д.Н. Емельянова
Удостоверяю
Проректор ННГУ
им. Н.И. Лобачевского




Д.физ.-мат.наук В.Б. Казанцев