

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

Гетерофазная полимеризация является одним из основных способов получения крупнотоннажных полимеров и латексов, в том числе на основе акриловых и метакриловых мономеров. Дисперсии таких (со)мономеров характеризуются малой устойчивостью как в процессе синтеза, так и в виде готового продукта. Особенно это касается концентрированных систем получение которых выгодно экономически, но трудно достижимо на практике. Несмотря на то, что процессом их создания занимаются много лет, до сих пор остаются нерешенными вопросы регулирования дисперсности полиакриловых дисперсий и их устойчивости. Дискуссионными остаются вопросы научных подходов к выбору природы ПАВ и способу его введения в реакционную систему, механизма образования полимерно-мономерных частиц, ПМЧ, и регулирования числа ПМЧ.

Эти проблемы остаются и усугубляются при создании концентрированных полиакриловых суспензий, может быть поэтому их создание затянулось на много лет, и в этом плане диссертационная работа Ключина Е.С. является пионерской. Диссертанту пришлось начинать эти исследования с изучения влияния практически всех параметров процесса на скорость полимеризации и устойчивость реакционной системы, и в первую очередь решить проблему ограничения числа ПМЧ, образующихся при высокой концентрации мономера.

Поиску научных подходов к решению проблемы повышения устойчивости и улучшения потребительских свойств высококонцентрированных полиакриловых дисперсий, используемых в качестве адгезивов и пленочных материалов, посвящена рецензируемая работа.

Экспериментальное исследование выполнено по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов. В нем можно выделить два раздела. Первый раздел касается научного обоснования выбора ПАВ для осуществления эмульсионной сополимеризации акриловых мономеров в устойчивых концентрированных системах, во втором определены условия синтеза полиакриловых суспензий определенного дисперсного состава методом суспензионной полимеризации в присутствии полимерных стабилизаторов.

Выбранная диссертантом направление исследований актуально и 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 полимерно-мономерных частиц (ПМЧ), их размер и число, именно которые определяют технологию синтеза и эксплуатационные свойства конечных продуктов – латексов и полимеров. Эффективность такого подхода продемонстрирована документами, представленными в приложениях к диссертации.

Диссертация построена по традиционной схеме. Она состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов исследования, результатов исследований и их обсуждения, выводов и приложений. Работа изложена на 243 страницах машинописного текста, включая 75 таблиц и 89

рисунков. Библиография включает 188 наименований литературных источников. В приложении к диссертации приведены многочисленные технологические регламенты процессов, разработанных на основании проведенных исследований и внедренных на предприятиях химической отрасли.

Среди достижений диссертанта следовало бы отметить следующие.

Плохая адсорбция ПАВ на поверхности полярных мономеров не позволила ограничить количества исследованных ПАВ, однако, учитывая литературные данные, диссертант выбрал для изучения ионогенные сульфосодержащие ПАВ – алкилсульфаты, алкилсульфонаты и неионные – оксиэтилированные жирные спирты и сульфооксиэтилированные алкилфенолы.

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 полиалкилакриловых дисперсиях и получение латексов с улучшенными потребительскими характеристиками, не содержащих коагулюма.

Комплексное изучение влияния состава и скорости подачи эмульсии мономера в процессе полимеризации, форэмульсии, природы и концентрации ПАВ на скорость полимеризации и устойчивость реакционной системы позволило диссертанту выбрать концентрации всех компонентов для составления регламентов синтеза полиакриловых дисперсий с заданным комплексом свойств. Это очень большой успех диссертанта.

Автор предлагает и убедительно показывает преимущества проведения процесса синтеза полиакриловых дисперсий не при одновременной загрузке компонентов, а при постоянном дозировании форэмульсии, причем с

определенной скоростью. Изучено влияние массовых соотношений мономер/эмульгатор в формульсии, 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, улучшения свойств конечного продукта.

Поскольку одной из целей автора было снижение вязкости дисперсий как в процессе синтеза, так и в конечном продукте, большую роль в данной работе играют систематические исследования реологии полученных дисперсий. Благодаря высказанному предположению о влиянии мицелл ПАВ на характер реологических параметров было предложено введение в систему добавок, управляющих, по мнению автора, процессом мицеллообразования в водной фазе. Такими дополнительными компонентами явились 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. Автор считает, что такие структуры частично лиофилизуют гидрофобную поверхность (со)полимера и должны способствовать упорядочению ориентации молекул ПАВ на поверхности ПМЧ, т.е. участвовать в образовании межфазного адсорбционного слоя совместно со стабилизаторами и способствовать возрастанию его прочности. Эти предположения позволили прогнозировать выбор ПАВ для стабилизации частиц в процессе гетерофазной сополимеризации, заключающийся в

необходимости использовать смесь ПАВ, одно из которых имеет оксиэтилированные сегменты, а другое – 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 химический состав высокомолекулярного стабилизатора, обеспечивающий стабилизирующую способность выбранного ПАВ и существенное снижение содержания высокодисперсной фракции частиц полиакриловой суспензии.

На основании теоретических предпосылок и 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 при бурении скважин.

Важно, что полученные в диссертации результаты имеют принципиальное значение для дальнейшего развития теоретических основ синтеза полимеров методами гетерофазной полимеризации.

Следует отметить, что диссертант не только разработал регламенты широкого ассортимента концентрированных полиакриловых латексов, но и организовал их производство. Можно думать, что недостающие

исследования кинетики процесса и механизма полимеризации он выполнит в своей дальнейшей научной работе.

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. Это фактически определило успех проведённого Ключиным Е.С. нового важного исследования и подтверждает достоверность полученных результатов.

Основные научные результаты, излагаемые в диссертационной работе, опубликованы в 17 статьях в журналах, рекомендованных ВАК, и 15 патентах на изобретение, а также докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях.

Оценивая работу в целом, считаю, что диссертация Ключина Е.С. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены ряд фундаментальных задач, имеющих принципиальное значение для развития химии и технологии синтеза высокомолекулярных соединений.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. Предложенное в диссертации объяснение влияния времени дозирования форэмульсий в реакционную систему на ее реологические свойства оставляет открытым вопрос о дисперсном составе дисперсии и его влиянии на свойства конечного продукта.
2. В работе определены эффективные модули упругости масс высокомолекулярных стабилизаторов различными методами, но не проведен их сравнительный анализ.

3. Не проведен системный анализ путей удаления остаточного мономера из полимерной суспензии.
4. Увеличение концентраций полиакриловых латексов с 45-50% масс. до 75% масс. серьезно повышают технико-экономическую привлекательность разработанной технологии. К сожалению, в работе отсутствует технико-экономическая оценка предложенных технических решений.

Указанные замечания не влияют на общую положительную оценку рецензируемой работы.

По объему, уровню выполнения, важности и актуальности полученных результатов диссертационная работа Ключина Евгения Сидоровича на тему «Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение, свойства и применение», отвечает требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» ВАК РФ, предъявляемых к докторским диссертациям.


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)).

Ключин Е.С. заслуживает присвоения искомой степени доктора химических наук по специальности 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов.

Отзыв составил:

Заведующий лабораторией полиальфаолефинов
Объединенного центра исследований и
разработок ООО «РН-ЦИР»

доктор технических наук, профессор

 Арутюнов Игорь Ашотович

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д.55/1, стр.2
тел.: 8(495)730-61-03 (доб. 118)
e-mail: ArutyunovIA@rn-rdc.ru

Подпись руки И.А. Арутюнова удостоверяю

*Начальник сектора по персоналу
и социальным программам*



 А.В. Попова