

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «РОССИЙСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА»

На правах рукописи



ДЕРНОВАЯ ЕЛЕНА СЕРГЕЕВНА

**ПОЛУЧЕНИЕ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ ПОРОШКОВ ЭМУЛЬСИОННОЙ
СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛАЦЕТАТА С ЭФИРАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Специальность:

2.6.11. Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Филатов Сергей Николаевич

Москва – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1. Общая характеристика редиспергируемых полимерных порошков на основе винилацетата	8
1.2. Принцип действия редиспергируемых полимерных порошков.....	10
1.3. Особенности процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата.....	15
1.4. Механизм эмульсионной полимеризации винилацетата.....	21
1.5. Определяющие факторы процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата.....	23
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	36
2.1. Исходные вещества.....	36
2.2. Получение дисперсий сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты методом эмульсионной полимеризации.....	37
2.3. Получение дисперсий сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата методом эмульсионной полимеризации.....	38
2.4. Получение редиспергируемых полимерных порошков.....	39
2.5. Методы исследования.....	40
2.5.1. Определение диаметра частиц и распределения частиц по размерам полимерных дисперсий методом лазерной дифракции.....	40
2.5.2. Определение формы частиц полимерных дисперсий методом оптической микроскопии.....	41
2.5.3. Определение дзета-потенциала полимерных дисперсий.....	41
2.5.4. Определение показателя активности ионов водорода (рН) полимерных дисперсий.....	41
2.5.5. Определение состава сополимеров методом ИК-спектроскопии.....	41
2.5.6. Определение температуры стеклования сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии.....	42
2.5.7. Определение массовой доли сухого остатка полимерных дисперсий.....	42
2.5.8. Определение содержания коагулюма в полимерных дисперсиях.....	43
2.5.9. Определение минимальной температуры пленкообразования дисперсий (со)полимеров.....	43
2.5.10. Определение технологических и физико-механических параметров цементсодержащих смесей.....	44
ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	49
3.1. Выбор объекта исследований с эффективными функционально-эксплуатационными техническими характеристиками.....	49

3.2. Моделирование свойств (со)полимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты / 2-этилгексилакрилата в программной среде BIOVIA Materials Studio	51
3.3. Закономерности получения редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты / 2-этилгексилакрилата	73
3.3.1. Исследование свойств и состава дисперсий сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты и редиспергируемых полимерных порошков на их основе	76
3.3.2. Исследование свойств и состава дисперсий сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата и редиспергируемых полимерных порошков на их основе	81
3.4. Определение минимальной температуры пленкообразования дисперсий сополимеров.....	106
3.5. Исследование влияния разработанного редиспергируемого полимерного порошка на свойства клеевой строительной смеси	113
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	119
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	120
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ	136

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Возрастающие объемы использования во всем мире полимерных модификаторов для строительных смесей свидетельствуют об их высокой эффективности и увеличивающихся потребностях рынка строительной индустрии.

Строительная отрасль предъявляет определенные требования в области физико-химических и физико-механических характеристик к используемым в этом сегменте материалам. Достижение требуемых технологических и физико-механических характеристик строительных материалов становится возможным за счет добавления к минеральным вяжущим веществам (цементу, гипсу) специальных полимерных добавок - модификаторов.

К наиболее распространенным универсальным модификаторам большинства строительных смесей различного назначения относятся редиспергируемые полимерные порошки (РПП). РПП способны модифицировать строительные смеси, обеспечивая при этом улучшенное сцепление с пористыми и непористыми подложками, износостойкость, гидрофобность, атмосферостойкость и коррозионную стойкость к воздействию агрессивных сред, улучшение реологических свойств строительных растворов.

Широкое распространение в качестве РПП получили сополимеры винилацетата. Однако низкие технические характеристики, склонность к гидролизу поливинилацетата в условиях щелочной среды приводит к гидролизу эфирных групп и хрупкости получаемых покрытий. Для устранения этих недостатков поливинилацетат модифицируют путем сополимеризации винилацетата с другими мономерами: виниловыми эфирами (акрилатами), эфирами карбоновых кислот.

Ввиду определяющей роли температуры стеклования ($T_{ст}$) и минимальной температуры пленкообразования (МТП) - критериев протекания процесса пленкообразования в композиционных строительных материалах, стремятся к получению РПП с низкими значениями этих параметров.

Промышленное производство РПП основано на эмульсионной сополимеризации мономеров с последующей сушкой полученной дисперсии, при этом условия проведения процесса эмульсионной полимеризации определяют свойства получаемых продуктов. В связи с чем разработка технологии получения РПП, обладающего оптимальными характеристиками с точки зрения его дальнейшего применения в составе строительных смесей, в настоящее время является сложной и перспективной задачей.

Степень разработанности темы. Направленная модификация сополимеров, получаемых эмульсионной полимеризацией, для последующего применения РПП в строительных смесях

остается актуальной: непрерывно проводятся исследования в этой отрасли, о чем свидетельствует возрастающее количество публикаций, посвященных описанию положительного экономического эффекта применения РПП в строительной отрасли.

Учитывая, что затраты на полимерные порошки в рецептурах для строительных работ составляют от 70 до 90% от общего количества затрат на сырье, перспективы производства строительных компонентов определяются организацией выпуска именно модифицирующих полимерных добавок.

В литературных источниках сведения, посвященные особенностям эмульсионной сополимеризации винилацетата (ВА) с 2-этилгексилакрилатом (2-ЭГА) и получению РПП на их основе ограничиваются единичными публикациями. Кроме того, отсутствует информация о взаимосвязи технологии получения РПП на основе сополимеров ВА и 2-ЭГА / винилового эфира версатиковой кислоты (ВВ-10), с ключевыми параметрами РПП, имеющими важное практическое значение для применения в составе строительных смесей так как сведения относятся к области «ноу-хау».

Значительный разрыв между растущей потребностью строительной отрасли в РПП и наличием импортозамещающих технологий их производства дополнительно стимулирует развитие работ, направленных на изучение свойств подобных систем и организацию технологии производства РПП на базе отечественного сырья.

Цель диссертационной работы. Разработка способа получения редиспергируемого полимерного порошка на основе сополимеров винилацетата и эфиров карбоновых кислот, обеспечивающего улучшение технологических и физико-механических характеристик цементсодержащих строительных смесей.

В соответствии с поставленной целью были определены следующие **задачи**:

- оценка факторов, определяющих основные показатели качества РПП в составе строительных смесей и выявление их взаимосвязи с технологией получения РПП;
- определение коллоидно-химических характеристик полученных дисперсий сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА в зависимости от условий эмульсионной полимеризации;
- установление состава, температуры стеклования и минимальной температуры пленкообразования сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА в зависимости от условий эмульсионной полимеризации;
- моделирование физико-химических и физико-механических свойств сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА в зависимости от строения сополимеров;
- получение РПП на основе сополимеров ВА с пониженными значениями минимальной температуры пленкообразования;

- модификация клеевых цементсодержащих смесей РПП для улучшения их технологических и физико-механических показателей.

Научная новизна. С использованием метода компьютерного моделирования установлено влияние состава и строения сополимеров ВА и ВВ-10/ 2-ЭГА на их физико-химические и физико-механические свойства, в частности, температуру стеклования.

Показано влияние режима проведения эмульсионной сополимеризации, марки поливинилового спирта (ПВС), соотношения мономеров, наличия цинксодержащих добавок на размер частиц и распределение частиц по размерам (РЧР), массу образующегося коагулома в полученных дисперсиях сополимеров, температуру стеклования, минимальную температуру пленкообразования и состав редиспергируемого полимерного порошка на основе сополимеров ВА и 2-ЭГА.

Предложен способ получения РПП на основе сополимера ВА и 2-ЭГА, обладающего пониженными значениями минимальной температуры пленкообразования по сравнению с аналогами отечественного и зарубежного производства.

Теоретическая и практическая значимость работы. Создан научно-технический задел для разработки технологии получения редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата и эфиров карбоновых кислот.

Выявленные закономерности влияния параметров и условий проведения эмульсионной сополимеризации винилацетата и эфиров карбоновых кислот на физико-механические и физико-химические свойства редиспергируемых полимерных порошков, а также моделирование зависимости свойств сополимеров от их структуры позволили разработать технологию получения РПП с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Разработанный РПП успешно прошел апробацию в составе рецептуры клеевой цементсодержащей смеси. Выявлено, что введение разработанного редиспергируемого полимерного порошка в количестве 1,5-2,0 масс. % позволяет добиться высоких качественных показателей клеевых цементсодержащих смесей, к которым предъявляются повышенные требования.

Методология и методы исследования. В ходе проведения работы были использованы современные методы и средства анализа: программа компьютерного моделирования свойств (со)полимеров Biovia Materials Studio, ИК-спектроскопия, лазерная дифракция, оптическая микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, электрофоретическое рассеяние света, определение МТП в соответствии со стандартом ASTM D 2354-10, методы определения технологических и физико-механических параметров строительных цементсодержащих смесей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Способ получения РПП на основе мономеров отечественного производства - ВА и 2-ЭГА, с требуемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами.
2. Расчетные данные физико-химических и физико-механических характеристик сополимеров в зависимости от состава и строения сополимеров ВА и 2-ЭГА / ВВ-10, полученные методом компьютерного моделирования.
3. Экспериментальные данные исследований коллоидно-химических свойств дисперсий сополимеров ВА и ВВ-10/ 2-ЭГА.
4. Экспериментальные данные состава и свойств РПП на основе сополимеров ВА и ВВ-10/ 2-ЭГА.
5. Результаты испытаний технологических и физико-механических свойств клеевых цементсодержащих смесей с применением разработанного РПП.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Достоверность полученных результатов подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных с использованием современных методов исследования и аттестованного оборудования, программы компьютерного моделирования. Обработка результатов осуществлялась с использованием современного программного обеспечения.

Результаты проведенных исследований были представлены на международных и всероссийских конференциях: Девятой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2024» (Москва, 2024 г.); XIX Международной научно-практической конференции (Нальчик, 2023 г.); XVII Международной научно-практической конференции (Нальчик, 2021 г.); Всероссийской конференции «Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии» (Москва, 2018 г.).

По теме диссертации опубликовано 4 статьи, из которых 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 2 статьи в журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science.

Личный вклад автора. Автором диссертации проведен литературный обзор, все экспериментальные исследования по разработке способа получения редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров ВА и 2-ЭГА / ВВ-10, моделирование и оценка их свойств, интерпретация полученных результатов исследований, а также подготовка публикаций по теме работы.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 136 страницах, содержит 30 таблиц, 59 рисунков; структура работы включает: введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список литературы, состоящий из 191 наименования.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Общая характеристика ретиспергируемых полимерных порошков на основе винилацетата

Начало исследований, направленных на поиск и создание эффективных полимерных добавок – полимерных дисперсий и ретиспергируемых полимерных порошков различной природы, относится к первой половине 20-го века. Появление полимерных латексов для модификации бетона и цемента принадлежит к тому же времени, когда в строительстве получили распространение поливинилацетатные дисперсии, однако, из-за их высокой склонности к гидролизу и низких технических характеристик стали вытесняться дисперсиями сополимеров винилацетата.

В период с 1950-е по 1960-е годы в строительной отрасли появилась острая потребность в создании новых технологий и материалов. Необходимость сокращения сроков строительства, снижения расходов на продукцию и её транспортировку, расширения областей применения материалов и повышения качества возводимых конструкций способствовала разработке новых продуктов взамен используемым, которые уже не отвечали предъявляемым к ним требованиям.

Для удовлетворения текущих потребностей строительной отрасли, начиная с 1960-х годов, обозначились два направления развития технологии изготовления строительных смесей: замена дисперсий связующих на сухие компоненты и проведение исследований по модификации полимерных связующих с целью повышения их технологических характеристик.

Первым концерном, которому удалось найти решение обозначенных проблем, стал Wacker Chemie GmbH, реализовавший выпуск первых ретиспергируемых порошков на основе поливинилацетата, а впоследствии и РПП на основе сополимеров винилацетата [1, 2].

В настоящее время широкое применение приобрели полимерные добавки, применяемые в строительстве для модификации цементных и гипсовых растворов, и позволяющие значительно улучшить эффективность и качество строительных материалов, повысить удобоукладываемость, гидрофобность, адгезию, атмосферостойкость и коррозионную стойкость к воздействию агрессивных сред [3-18].

К наиболее распространенным универсальным модификаторам большинства сухих строительных смесей различного назначения, способных оказывать влияние на комплекс названных свойств, относятся РПП, получаемые эмульсионной полимеризацией мономеров с последующей распылительной сушкой полученной дисперсии.

В зависимости от конкретных условий эксплуатации при изготовлении строительных смесей основой редиспергируемых порошкообразных добавок могут быть различные типы гомо- и сополимеров: полиакрилаты, сополимеры стирола и акрилатов, стирола и бутадиена, винилацетата и этилена, винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты, акрилатов и др. [19, 20].

Общая характеристика РПП приведена в таблице 1.1.1 [21].

Таблица 1.1.1 - Общая характеристика редиспергируемых полимерных порошков

Параметр	Значение параметра
Химическая природа	Поливинилацетат, сополимеры винилацетата и этилена, винилацетата и версатата, винилацетата и акрилатов, бутилакрилата и стирола, стирола и акрилатов, полиакрилаты
Внешний вид	порошок белого цвета
Насыпная плотность, кг/м ³	140-500
Содержание антикоагулянта, %	10-15
Содержание противослеживающих добавок, %	5-15
Минимальная температура пленкообразования, °С	0-25
Средний размер частиц, мкм	50-250
Зольность, %	0,5-13
Вязкость, мПа·с (при 20 об./мин)	500-5500
рН 30%-й дисперсии	4-12

По данным маркетингового агентства MegaResearch [22] на мировом рынке более 70% РПП представляют собой сополимеры винилацетата, этилена, акрилатов, версатата, виниллаурата, винилхлорида, стирола, бутадиена [23-25]. Компании, присутствующие на рынке РПП и реализующие ассортимент химических продуктов строительного назначения для изготовления и модификации материалов на основе цемента, гипса и извести, представлены в таблице 1.1.2.

Значительные объемы РПП на рынок России и стран СНГ поставляются предприятиями Германии, Китая и Турции, при этом основная доля (более 60 %) РПП приходится на сополимеры винилацетата, такие как сополимеры винилацетата и этилена, винилацетата и винилверсатата, терполимеры винилацетата, этилена и винилверсатата; винилацетата, акрилата, винилверсатата и т.д. [26]. Производство же отечественных добавок специального назначения для строительных целей в основном представлено эфирами целлюлозы, остальные виды полимерных компонентов

на основе других производных, зачастую производимые по западным технологиям на базе импортного сырья, не способны в полной мере обеспечить внутренние потребности строительной отрасли в РПП, из-за чего возникает необходимость приобретения дорогостоящих полимерных порошков зарубежного производства [27].

Таблица 1.1.2 - Торговые марки редиспергируемых полимерных порошков импортного производства

Производитель	Торговая марка	Основной компонент
Wacker Chemie AG	VINNAPAS	Сополимеры винилацетата и этилена; терполимеры винилацетата, сложных виниловых эфиров и этилена; этилена, виниллаурата и винилхлорида. (со- и терполимеры винилацетата)
BASF SE	Acronal	Сополимеры винилацетата и этилена, акрилатов
Hexion Inc.	Axilat	Сополимеры винилацетата и этилена, акрилатов и др.
Synthomer	Emultex	Сополимеры винилацетата, акрилатов, винилверсатата
Celanese	Elotex Mowilith	Сополимеры винилацетата и винилверсатата/ этилена / акрилата, стирол-акрилаты
Clariant	Aristoflex	Сополимеры винилацетата и кротоновой кислотой
Organik Kimya	ORP	Сополимеры винилацетата и этилена / винилверсатата / акрилата
Dairen Chemical Corporation	Dairen DA	Гомополимеры и сополимеры винилацетата, винилверсатата, акрилатов
F.A.R.	Neolith	Сополимеры винилацетата и винилверсатата/ акрилата

1.2. Принцип действия редиспергируемых полимерных порошков

В результате процесса редиспергирования полимерного порошка при его вводе в строительный раствор вновь происходит образование полимерной дисперсии. При этом протекает адсорбция частиц суспензии – полимерных глобул на поверхности частиц минерального субстрата (кристаллогидратного цементного камня). По мере испарения воды, в ходе протекания процесса дегидратации, происходит сближение полимерных глобул с их последующей коагуляцией, а затем образованием рыхлой пленки с дальнейшим упрочнением на следующих этапах [28].

При использовании в сухих строительных смесях РПП после добавления воды они выполняют функцию образования полимерной пленки в минеральной матрице, являясь при этом

дополнительным связующим, снижают пористость материала, повышают сцепление между частицами, улучшая таким образом характеристики строительного раствора [10, 29-31].

Схематичное изображение стадий процесса пленкообразования согласно данным литературы [32, 33] представлено на рисунке 1.2.1.

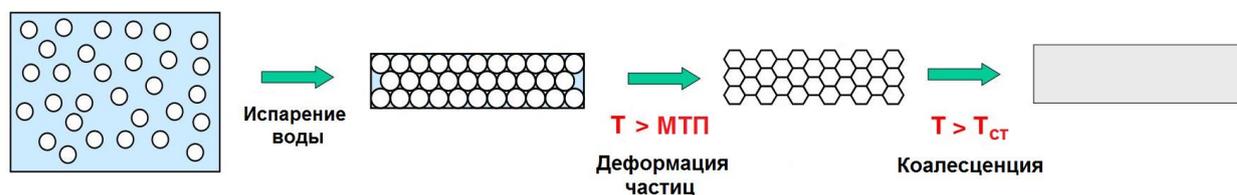


Рисунок 1.2.1 – Схема структурных изменений в латексной системе при формировании пленки

Стадии пленкообразования:

1) Стадия I. Происходит сближение частиц и увеличение их взаимодействия в дисперсии – образование промежуточного геля, при этом в дисперсии концентрация растворителя (воды) обычно не превышает 30 масс. %.

2) Стадия II. На поверхности пленки наблюдается сжатие промежуточного геля: удаление воды и деструкция адсорбционно-гидратных оболочек глобул – стадия синерезиса; происходит замена коагуляционных контактов на конденсационные и образование так называемой «псевдопленки».

3) Стадия III. В системе начинают протекать аутогезионные процессы, результатом которых будет устранение межфазных границ и слияние глобул, при этом поверхностно-активное вещество (ПАВ) с поверхностного слоя глобул либо растворяется в полимере, либо происходит их вытеснение из межглобулярного пространства, с образованием новой самостоятельной фазы.

Улучшение свойств материала связано именно с образованием в его структуре полимерной пленки. Повышение деформативности цементно-полимерного композита сопряжено с внедрением в структуру жестких межкристаллитных контактов кристаллогидратных образований полимерного слоя и заменой некоторой части этих статических контактов на коагуляционные, более подвижные и эластичные [34]. Такое «армирование» цементной матрицы полимерной пленкой способствует увеличению ударной прочности композита, а также, в некоторой степени, прочности при растяжении и изгибе.

В исследованиях [27, 35-37] показано, что введение в состав строительной смеси РПП в количестве от 3 до 5 масс. % позволяет улучшить ряд физико-механических параметров композиций в среднем в 1,5-2 раза. Так, результаты исследований по изучению влияния полимерных добавок на физико-механические свойства сухих строительных смесей, на примере

РПП марок Vinnapas и Mowilith, показали, что путем изменения природы и количества вводимых в состав смеси РПП становится возможным регулирование таких важных свойств получаемых композиций, как прочность на сжатие, прочность на растяжение при изгибе, адгезия к субстратам, сопротивление ударным нагрузкам, морозостойкость, а также технологических характеристик строительных смесей: пластичности раствора, вязкости, водоудержания и др. [36]. В некоторых работах [36, 38] отмечено, что в цементсодержащих составах РПП известных марок Vinnapas и Mowilith не оказывают влияние на прочность при сжатии получаемых композиций либо незначительно снижают эту величину.

Полученные экспериментальные данные согласуются с теоретическими представлениями: полимерная пленка не должна способствовать упрочнению композита, а наблюдаемое в некоторых случаях возрастание прочности при изгибе и сжатии, объясняется полимерной кольматацией пор, следствием чего является снижение общей пористости и замедление динамики появления трещин в процессе охрупчивания и разрушения цементного камня [39-42].

Согласно экспериментальным данным [33] необходимым условием пленкообразования дисперсии полимеров считается значение условно-равновесного модуля упругости полимера E_{∞} не более 3-5 МПа (условием пленкообразования является превышение значения величины капиллярного давления коллоидной системы значения величины сопротивления деформации для ее полимерных частиц – глобул), т.е. состояние полимера должно быть близко к высокоэластическому или вязкотекучему.

Основными критериями осуществления процесса коагуляции полимерных глобул является значение МТП, ниже которой процесс неосуществим, и $T_{ст}$ полимера, выше которой завершается образование прочной полимерной пленки (рисунок 1.2.1) [39].

В условиях эксплуатации строительного раствора при температуре ниже МТП установлено, что формирование структуры композиционного цементно-полимерного материала не происходит даже при последующем повышении температуры выше МТП (прочность материала остается низкой и обладает высокой ползучестью при нагрузке), вследствие длительного контакта полимера с щелочной средой цементного раствора протекает гидролиз эфирных групп полимера и «внутриглобулярная» сшивка его полимерных цепей [39]. С ростом температуры из этих глобул образуется непрочная пленка. Такая пленка ввиду высокой толщины разделяет кристаллогидраты цементного камня, и, как следствие, отмечается снижение прочности затвердевшего камня. Для предотвращения этого явления в строительные смеси вводят добавки-коалесценты, добавки-антифризы, которые способны предотвратить замерзание жидкой фазы в затвердевающем растворе [32, 33]. Однако известно, что в некоторых случаях добавление коалесцентов способствует потере коллоидной стабильности дисперсии [32].

Альтернативным и наиболее перспективным с практической точки зрения подходом при получении латексов с низкими значениями МТП и $T_{ст}$, является так называемая внутренняя пластификация. Поэтому актуальным направлением исследований в области совершенствования свойств РПП является разработка технологии получения дисперсий сополимеров.

В общем виде технология получения РПП состоит из двух последовательных этапов: процесса эмульсионной (со)полимеризации мономеров (рисунок 1.2.2) и получения РПП посредством сушки образовавшейся на первой стадии дисперсии полимеров (рисунок 1.2.3) [43, 44].

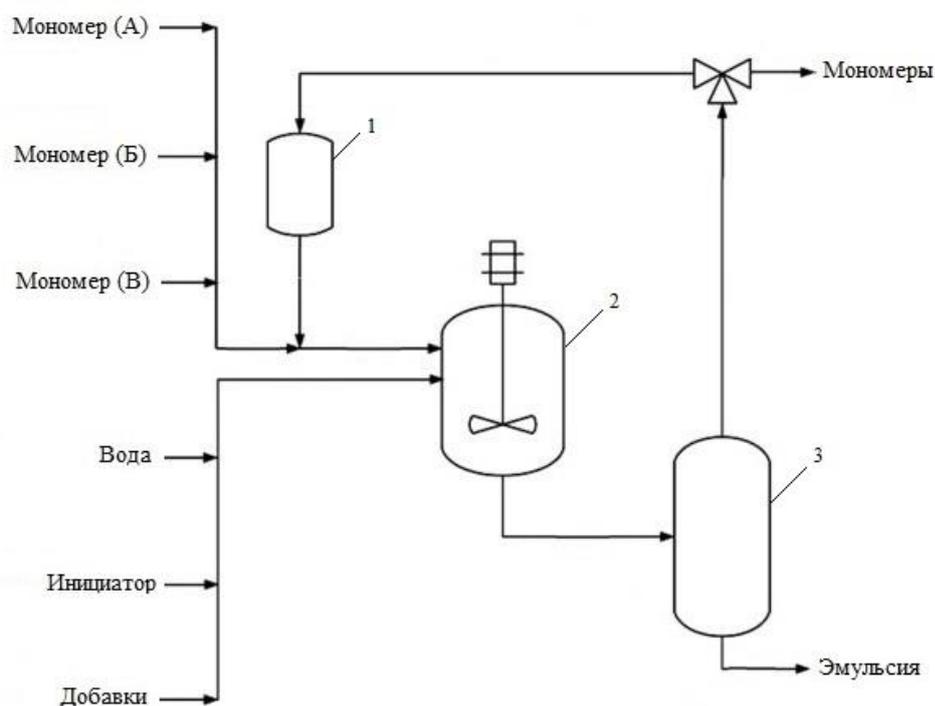


Рисунок 1.2.2 – Принципиальная технологическая схема получения полиакрилатов эмульсионным способом

1 – накопительный резервуар для регенированных мономеров, 2 – реактор, 3 – сепаратор

Способ эмульсионной полимеризации обладает небольшим количеством ограничений, что позволяет осуществлять синтез полимеров с различной структурой и параметрами. При этом на характеристики получаемой эмульсии полимеров в значительной степени влияют природа и количество мономеров, эмульгатора, инициатора, наличия добавок и регуляторов, а также режим их подачи в реакционную смесь.

Важная роль в технологическом процессе производства РПП отведена режиму сушки. Необходимым условием является их получение в режиме «быстрой сушки», который реализуется в методе «распылительной сушки».

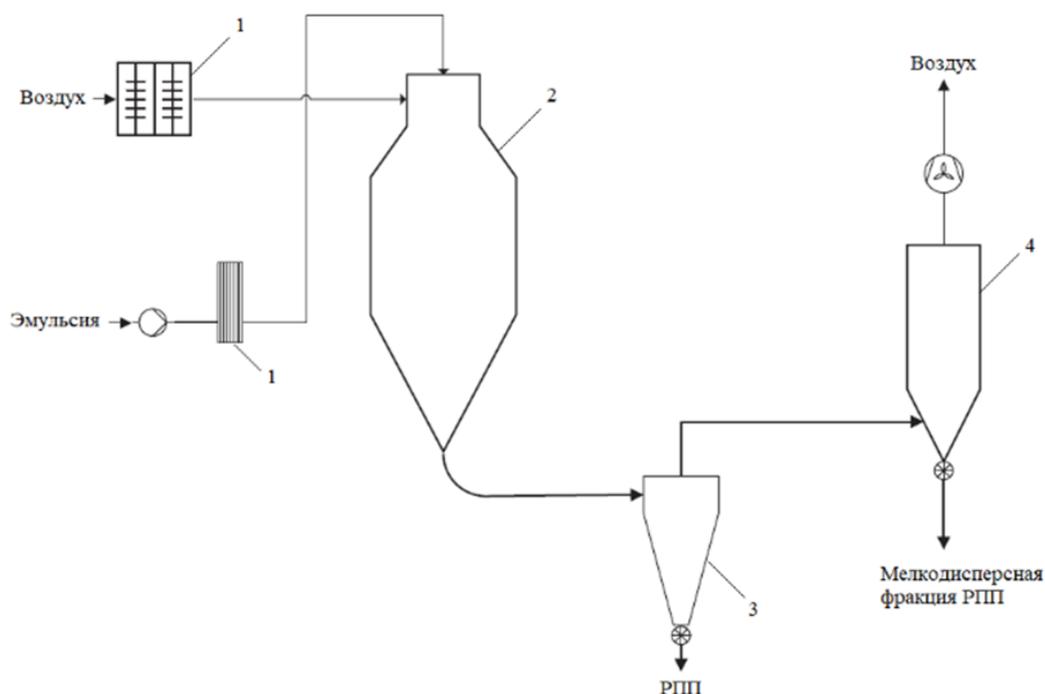


Рисунок 1.2.3 – Принципиальная технологическая схема получения РПП методом распылительной сушки

1 – нагревательный элемент, 2 – сушильная камера, 3 – циклон, 4 – скруббер

Обнаружено, что в случае медленного удаления воды при использовании альтернативных методов выделения полимерного порошка из латекса (вымораживание с последующей лиофилизацией, сушка в псевдооживленном слое, сушка на валковой сушилке и т.д.) [44, 45] происходит образование глобулами полимера пленки, препятствующей повторной редиспергации высушенного полимерного порошка. Введение в состав исходной полимерной дисперсии защитного коллоида – ПВС, позволяет предотвратить на этапе сушки нежелательные процессы пленкообразования.

С целью получения полимерных порошков высокого качества осуществляют подбор и контроль режима распыления и размера формируемых капель эмульсии, скорости подачи осушающего газа, температуры на входе и выходе из сушильной камеры. Параметры сушки подбираются индивидуально для каждого объекта. Традиционно редиспергируемые сополимеры винилацетата получают сушкой соответствующих дисперсий [46,47].

Особое внимание в технологии получения РПП уделяется подбору ПАВ или полимерзащитного коллоида (ПЗК) на этапе синтеза сополимеров, получаемых эмульсионным способом. Исследователи [48] отмечают, что в случае применения ПВС, являющегося наиболее часто используемым полимерзащитным коллоидом, наблюдается максимальная степень редиспергации полимерного порошка. Кроме того, строение и свойства ПВС также оказывают

влияние на качественные характеристики образующейся дисперсии сополимеров и РПП (размер частиц, молекулярную массу сополимера и т.д.) [49, 50].

Изменение перечисленных параметров приводит к получению коллоидных систем, отличающихся размером частиц, дисперсностью, вязкостью, концентрацией образующегося полимера и его строением, и соответственно, РПП [51-56]. Поэтому в технологии получения сополимеров методом эмульсионной полимеризации могут быть применены различные подходы, а ее разработка в настоящее время является сложной и перспективной задачей для отечественных исследовательских работ.

1.3. Особенности процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата

Эмульсионная полимеризация является сложным гетерогенным процессом с характерными особенностями стадийного протекания, обусловленными физико-химической природой реагирующих фаз [57-63].

К компонентам, образующим данные системы, относятся: мономеры, ПАВ, инициаторы, буферы, агенты передачи цепи, вода, каждый из которых оказывает влияние на кинетику, механизм реакции и итоговые свойства латекса. Кроме того, по окончании реакции полимеризации в латекс могут быть добавлены соединения, способствующие формированию дополнительной стабильности коллоидной системы, УФ-стойкости, устойчивости к реакциям окисления и т.д.

В случае необходимости получения полимеров линейного строения с более высокой молекулярной массой, а также снижения вероятности протекания побочных реакций (передача цепи на мономер / полимер) используются окислительно-восстановительные системы инициирования. Однако высокая вероятность исчерпания по мере протекания реакции полимеризации одного из компонентов иницирующей системы и, соответственно, необходимость его добавления в ходе процесса приводит к усложнению технологического процесса и проблемам с воспроизводимостью свойств получаемого продукта. Поэтому применение подобного типа систем нецелесообразно при промышленном производстве поливинилацетатных дисперсий.

В эмульсионной полимеризации винилацетата наиболее часто используются термически разлагаемые водорастворимые инициаторы - персульфаты (персульфат калия, натрия и аммония). В промышленных масштабах дисперсии поливинилацетата традиционно получают методом эмульсионной полимеризации в присутствии персульфата калия или аммония в диапазоне температур 60-90 °С. Образующиеся при разложении инициатора радикалы

инициируют полимеризацию в водной либо в полимерно-мономерной фазе посредством диффузии через границу раздела фаз.

Контроль скорости разложения инициаторов персульфатного типа может осуществляться посредством регулирования кислотности среды [64]. Присутствие буфера (электролита) в эмульсионной полимеризации является дополнительным способом контроля данного процесса.

Добавление буферов на этапе синтеза латекса обусловлено несколькими причинами. В большинстве случаев их действие направлено на контроль pH реакционной смеси для поддержания эффективности действия поверхностно-активного вещества и инициатора. Кроме того, склонность винилацетата и других мономеров к гидролизу в области низких значений pH обуславливает необходимость смещения кислотности среды в диапазон pH, близкому к нейтральным значениями [64, 65].

К традиционным способам регулирования pH среды при проведении эмульсионной полимеризации относится введение кислот или щелочей, буферных соединений, мягких нейтрализующих агентов, катионитовых смол [33]. Традиционно в эмульсионной полимеризации применяются карбонатный, фосфатный и ацетатный буферы. В силу своей природы буферы оказывают влияние на коллоидную стабильность и размер частиц латекса. Добавление электролитов к системе способствует понижению вязкости латексов, однако, их избыточное присутствие может привести к снижению устойчивости и агрегации частиц латекса [51, 64].

Основным компонентом, обеспечивающим коллоидную стабильность латекса, является эмульгатор, природа которого во многом определяет механизм образования частиц латекса и его свойства. При эмульсионной полимеризации ПАВ служат трем важным целям: стабилизации капель мономера, образованию мицелл и стабилизации растущих полимерно-мономерных частиц, обеспечивая достижение коллоидной стабильности латекса на всех стадиях технологического процесса: получение, хранение, транспортировка.

Сильное влияние на стабилизацию полимерно-мономерных частиц оказывает полярность винилацетата: полярность полимерно-мономерной фазы дополнительно способствует процессу ее стабилизации, однако, при этом у обращенных своей неполярной частью к фазе молекул эмульгатора степень адсорбции невысока. Уменьшение величины межфазного натяжения на границе раздела фаз полярный мономер – дисперсионная среда способствует существенному увеличению скорости полимеризации винилацетата по сравнению с другими неполярными мономерами.

Возрастание концентрации мономера в частицах, повышение скорости процесса формирования макромолекул, снижение степени адсорбции эмульгатора в ходе протекания

полимеризации в эмульсии с полярными мономерами – все эти факторы негативно воздействуют на «сбалансированный» физико-химический процесс образования и стабилизации полимерной поверхности, наличие которого в коллоидной дисперсной системе является обязательным условием ее устойчивого существования [51].

Ионогенные ПАВ не нашли широкого практического применения в случае полярных мономеров в связи с недостаточной степенью защищенности поверхности образующихся частиц (например, как в случае поливинилацетата), что приводит к низкой стабильности подобных дисперсий, коагуляции латексов при содержании полимера в дисперсии более 30 масс. %, при замораживании и нагревании, а также при смешении с наполнителями [33].

Для достижения высокой стабильности эмульсий часто используют прием сочетания ионогенных и неионогенных ПАВ в синтезе. Добавление в систему неионогенных ПАВ повышает стойкость латекса к замораживанию-оттаиванию, деформации сдвига, повышает гидрофобность и уменьшает пенообразование в системе. Так, в исследованиях [51] при использовании эмульгатора С-10 (комбинированный анионогенный и неионогенный ПАВ) наблюдалась стабильность эмульсии к действию электролитов и разбавлению, а также стойкость к коагуляции при хранении. Увеличение концентрации эмульгатора в системе способствовало небольшому снижению размера частиц дисперсии (рисунок 1.3.1).

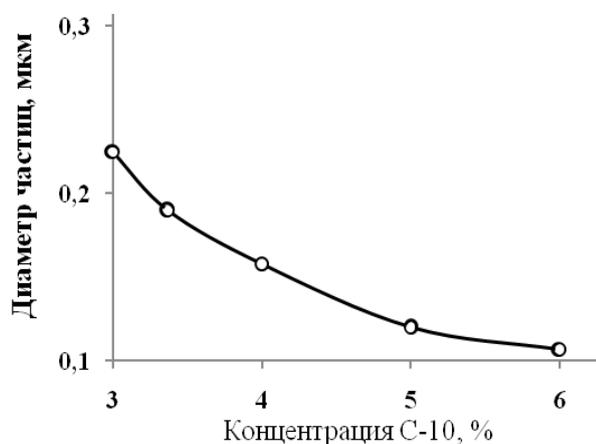


Рисунок 1.3.1 - Зависимость диаметра частиц поливинилацетатной дисперсии от концентрации эмульгатора С-10 (от массы водной фазы); соотношение ВА:вода = 1:1

Совместное использование неионогенных и анионогенных ПАВ также обусловлено их хорошей совместимостью с отрицательно заряженными частицами при использовании инициаторов персульфатного типа. В данном случае олигомерные частицы, образующиеся *in situ*, при реакции радикалов $SO_4^{\cdot-}$ с мономерами в водной фазе, будут обладать поверхностно-активными свойствами, что придает дополнительную стабилизацию латексу [64].

Хаяси, Ивасе и Ходзэ [66] исследовали процесс эмульсионной полимеризации винилацетата в присутствии ПВС и инициаторов персульфатного и пероксидного типов. Результаты показали, что полимеризация ВА инициируется водорастворимыми инициаторами в водном растворе в отсутствие эмульгатора. При образовании полимерных частиц в воде большая часть концевых групп полимерных цепей существует на поверхности образующихся частиц, что способствует стабилизации частиц латекса посредством электростатического отталкивания и эффекта гидратации. При этом в случае использования инициаторов персульфатного типа благодаря сульфогруппе на конце полимерной цепи реализуются оба механизма стабилизации, тогда как для пероксидных инициаторов стабилизация достигается только за счет эффекта гидратации концевой гидроксильной группы, что приводит к получению латекса с меньшей коллоидной устойчивостью. Авторы пришли к выводу, что образование и стабилизация латексных частиц связаны не столько с ролью ПВС как эмульгатора, сколько зависят от природы концевой группы полимерной цепи [66]. В работе Уркиола и др. [67] при изучении эмульсионной полимеризации в присутствии анионогенных ПАВ обнаружено, что для многих полимеризующихся систем, и в особенности для систем с винилацетатом, значительная доля переноса цепи приходится на ПАВ, объясняя таким образом явление снижения скорости полимеризации при увеличении концентрации ПАВ, обычно не наблюдаемое в классическом случае эмульсионной полимеризации.

В эмульсионной полимеризации винилацетата полимерный защитный коллоид (ПВС, гидроксиэтилцеллюлоза) обычно используется для увеличения устойчивости частиц к коагуляции. Наиболее широко используемые в этом случае водорастворимые полимеры обладают неионогенным характером и добавляются для электролитической стабильности, а также для придания стабильности при многократном замораживании латекса. Кроме того, как упоминалось ранее, редиспергирование полимерных порошков становится невозможным без использования ПВС. При использовании полимерзащитных коллоидов, таких как поливиниловый спирт, оксиэтилцеллюлоза, полиакриламид, поливинилпирролидон, механизм эмульсионной полимеризации существенно изменяется и схож в большей степени с суспензионной полимеризацией, т.к. ПЗК не образуют мицелл при растворении [33], при этом стабилизация частиц происходит вероятнее всего за счет образования пространственной сетки, образуемой водорастворимым полимером [53, 59, 68]. Для обеспечения функциональных свойств защитного коллоида в максимальной степени, необходимо, чтобы часть цепей была адсорбирована на поверхности частиц.

Между защитными коллоидами и радикалами возможно протекание реакции прививки, что влияет на свойства конечного продукта, такие как стабильность, вязкость и морфология частиц дисперсии, молекулярная масса полимера.

Известно, что ПВС образует привитые сополимеры с ВА [69]. Так, присутствие ПВС в эмульсионной полимеризации винилацетата влияет на ход реакции и степень разветвленности получаемого полимера [70-72].

При радикальной полимеризации винилацетата прививка может протекать по трем направлениям (рисунок 1.3.2) [69, 73]:

1. Передача цепи на мономер;
2. Передача цепи на полимер (поливинилацетат) посредством отрыва протона;
3. Передача цепи на полимерзащитный коллоид посредством отрыва протона.

Считается, что использование частично гидролизованного ПВС в сравнении с ПВС, обладающим высокой степенью гидролиза (97-99%), является более предпочтительным в процессах эмульсионной полимеризации ВА, поскольку достигается малый диаметр частиц, тиксотропность и стабильность дисперсии даже при низких температурах, однако, такие системы уступают по показателям гидрофобности и теплостойкости [48, 74].

В работах [45, 48] изучалось влияние различных марок ПВС в качестве защитных коллоидов на стабильность получаемых латексов при эмульсионной полимеризации ВА. Высокая стабильность систем обеспечивалась частично гидролизованными марками ПВС, причем стабильность латекса повышалась с увеличением содержания ацетатных групп в ПВС. Выбор марки ПВС также является важным фактором контроля вязкости получаемого латекса: обычно при эмульсионной полимеризации ВА используются частично гидролизованные марки ПВС со средней вязкостью и со степенью гидролиза около 88 %. При необходимости могут добавляться марки низкой и высокой вязкости с целью регулирования реологии латекса. Полностью гидролизованные марки ПВС не нашли широкого применения в промышленной эмульсионной полимеризации, но могут использоваться после завершения полимеризации для повышения гидрофобных свойств латексных пленок.

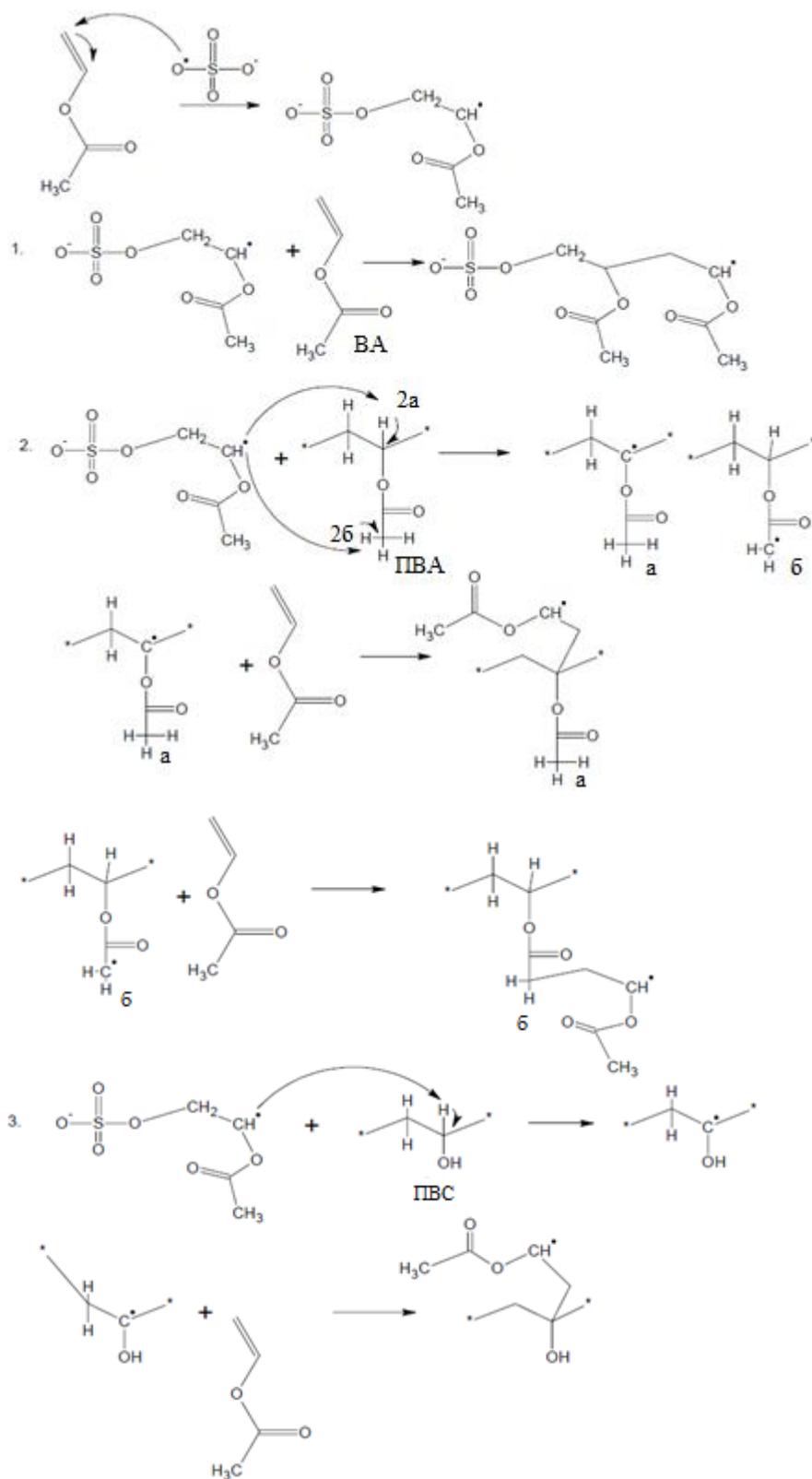


Рисунок 1.3.2 - Способы прививки винилацетата: 1) перенос цепи на мономер; 2) перенос цепи на полимер (поливинилацетат) посредством отрыва протона (2 различных способа); 3) перенос цепи на ПВХ посредством отрыва протона

1.4. Механизм эмульсионной полимеризации винилацетата

Радикальная полимеризация мономеров в эмульсии является наиболее сложным способом проведения радикальной полимеризации ввиду отсутствия общей теории, учитывающей одновременно все факторы процесса: гетерофазность реакционной системы, природу компонентов реакции, константы реакционной способности и межфазного распределения мономеров, механизм формирования и способ стабилизации частиц, а также другие параметры, определяющие механизм и кинетику реакции.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных механизму и кинетике эмульсионной полимеризации винилацетата, понимание сложности этих процессов остается важным этапом при разработке технологии получения латексов на основе сополимеров винилацетата с другими мономерами с учетом всех особенностей системы.

Механизм эмульсионной полимеризации винилацетата значительно отличается от «классической» эмульсионной полимеризации практически нерастворимых в воде мономеров. Наиболее характерными особенностями винилацетата являются его полярность и относительно высокая растворимость в воде (2,5 масс. % при 20 °С) по сравнению с другими гидрофобными мономерами, например, стиролом (0,036 масс. % при 20 °С) [75]. Эти особенности следует учитывать при рассмотрении механизма нуклеации частиц, стадии роста (взаимодействие образующихся в водной фазе радикалов с растворенным в воде мономером) и обрыва цепи [76].

Согласно теориям, предложенным Харкинсом, Смитом и Эвартом, механизм эмульсионной полимеризации включает три стадии: зарождение частиц, рост частиц и завершение роста частиц, при этом продолжительность и ход каждой из стадий зависят от природы мономеров и условий реакции (рисунок 1.4.1) [77-80].

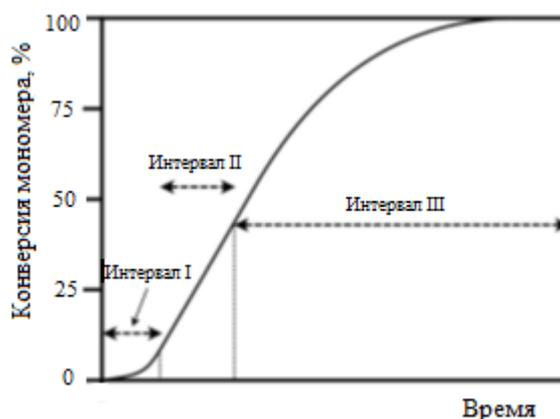


Рисунок 1.4.1 – Стадии (интервалы) эмульсионной полимеризации

Стадия зарождения частиц (Интервал I, рисунок 1.4.1) характеризуется быстрым нарастанием скорости реакции, что обусловлено образованием первичных частиц эмульсии. При добавлении к реакционной смеси инициатора свободные радикалы, инициирующие полимеризацию, образуются в водной фазе и диффундируют в набухшие мономером мицеллы, являющиеся основным местом зарождения полимерных частиц. Данный механизм нуклеации носит название «мицеллярной» или «гетерогенной» нуклеации [80].

Стадия роста частиц (Интервал II, рисунок 1.4.1) – стационарная фаза, в течение которой устанавливается равновесная концентрация мономера в сформированных полимерно-мономерных частицах. После завершения процесса зарождения частиц полимеризация протекает в полимерных частицах, концентрация мономера в частицах поддерживается на постоянном уровне за счет диффузии мономера из капель мономера, находящихся в дисперсионной фазе [80]. Скорость полимеризации и количество частиц мономера и полимера, а также соотношение мономер/полимер остаются постоянными. Размер капель мономера уменьшается по мере увеличения размера полимерных частиц. По мере исчерпания капель мономера в системе стадия роста частиц завершается. Система содержит полимерно-мономерные частицы, включающие в себя весь непрореагировавший мономер, с практически полностью адсорбированным к поверхности полимерно-мономерных частиц эмульгатором. Конверсия мономера на данной стадии составляет 50-80%.

Стадия завершения (Интервал III, рисунок 1.4.1) – на данном этапе происходит завершение полимеризации в полимерно-мономерных частицах. В идеальном случае число реакционных центров остается практически неизменным и соответствует количеству, образовавшемуся в конце стадии зарождения частиц – Интервала I [80].

Однако теория Смита-Эварта не учитывает особенности полимеризации частично водорастворимых мономеров и объясняет механизм полимеризации только гидрофобных мономеров. Альтернативной является теория «гомогенного» зарождения частиц в водной фазе [81-85], описывающая эмульсионную полимеризацию частично водорастворимых мономеров, например, винилацетата и акрилонитрила. Предложенный механизм также применим для объяснения закономерностей полимеризации практически нерастворимых в воде мономеров в случае безэмульгаторной эмульсионной полимеризации или когда содержание эмульгатора в системе ниже критической концентрации мицеллообразования.

При безэмульгаторной полимеризации по «мицеллярному» типу наблюдаются существенные отличия в формировании полимерно-мономерных частиц в сравнении с «классическим» формированием частиц в присутствии ПАВ. В случае полимеризации, проводимой с использованием инициаторов персульфатного типа, полимерные частицы

приобретают дополнительную стабилизацию благодаря заряженным концевым сульфогруппам полимерной цепи. Образовавшиеся в результате распада персульфатного инициатора в водной фазе первичные радикалы при взаимодействии с частично растворенным в воде мономером образуют олигомерные молекулы, обладающие поверхностно-активными свойствами. В данных мицеллоподобных структурах происходит рост цепей при взаимодействии адсорбированных олигомерных радикалов и мономеров. Рост растворенных в водной фазе олигомерных радикалов M_nSO_4 протекает до момента достижения критической длины цепи с последующей потерей растворимости – образованием зародыша полимерно-мономерной частицы, в которой протекает полимеризация, и таким образом реализуется процесс гомогенной нуклеации [86]. При этом для системы характерны основные закономерности, присущие для полимеризации в присутствии эмульгатора [87].

Природа сомономеров винилацетата, условия реакции - параметры дозирования реагентов, температура, скорость и тип перемешивания, играют определяющую роль в реакциях эмульсионной сополимеризации, оказывают влияние на механизм полимеризации и конечные свойства сополимеров. В итоге получение латексов на основе винилацетата с широким диапазоном молекулярных, морфологических, коллоидных и физических свойств позволяет их применять в самых различных технических областях за счет целенаправленного регулирования параметров системы, и как следствие, состава и строения получаемых сополимеров.

1.5. Определяющие факторы процесса эмульсионной сополимеризации винилацетата

Некоторые из свойств поливинилацетата, такие как, низкие гидрофобность, щелочестойкость, устойчивость к гидролизу, неудовлетворительные механические свойства, делают их непригодными для многих областей применения.

Нефункциональные значения величин $T_{ст}$ и МТП поливинилацетата также ограничивают его применение, ввиду того, что МТП слишком высока для того, чтобы полимер мог быть эффективным связующим для пигментов и наполнителей при нормальных температурах окружающей среды, при этом $T_{ст}$ слишком низка для использования полимера в качестве жесткого пластика при нормальных условиях. Нестойкость поливинилацетата к воздействию щелочной среды приводит к гидролизу эфирных групп, и как следствие, к хрупкости получаемых покрытий, а образующиеся поливинилацетатные пленки обладают низкой прозрачностью и блеском. Для устранения этих недостатков полимера используют прием «внешней» и «внутренней» пластификации [33, 59, 88-90].

Использование внешних модификаторов - пластификаторов является эффективным способом улучшения некоторых свойств поливинилацетата, но сопряжено с негативными последствиями, например, ухудшением со временем свойств материалов из-за склонности пластификатора к «старению» и взаимодействию с подложкой с последующей потерей эксплуатационных свойств материала. Поэтому наибольшее распространение получила так называемая «внутренняя» пластификация, которая реализуется путем сополимеризации винилацетата с виниловыми эфирами, эфирами высших кислот, акрилатами и другими мономерами [33].

Выбор сомономера при получении латексов в основном зависит от функциональных свойств мономера и его стоимости. К типичным коммерчески доступным сомономерам относятся: винилхлорид, виниловые эфиры карбоновых кислот, такие как винилверсатат, акрилаты, метакрилаты, малеаты, фумараты, а также этилен, акрилонитрил [89-95].

Эфиры карбоновых кислот (бутилакрилат (БА), 2-этилгексилакрилат, винилпропионат, виниловый эфир версатиковой кислоты), вводимые в качестве сомономеров при полимеризации ВА способны повысить эластичность пленок, получаемых на основе дисперсий. Некоторые из перечисленных мономеров, например, виниловый эфир версатиковой кислоты, позволяют добиться высокой гидролитической устойчивости, необходимой эластичности и при этом сохранить низкое значение МТП.

Мономеры, полимеризация которых приводит к получению более жесткоцепных или гибкоцепных гомополимеров по отношению к поливинилацетату, создают возможность получения более широкого ряда сополимеров, образованных виниловыми мономерами (таблица 1.5.1). Таким образом, варьируя состав мономеров представляется возможным получение сополимеров с различными характеристиками ($T_{ст}$, МТП, гидро-, щелочестойкостью и т.д.).

Таблица 1.5.1 – Значения температур стеклования некоторых гомополимеров

Мономер	Температура стеклования полимера, $T_{ст}$, °C
Винилацетат	33
ВВ-9	60
ВВ-10	-3
ВВ-11	-40
Винилпивалат	70
Винилпропионат	10
2-Этилгексилакрилат	-36

Традиционно используемые мономеры при сополимеризации с ВА, а именно акрилаты, этилен, винилхлорид, также могут быть использованы для дальнейшего повышения качественных характеристик полимера. Например, сополимеры ВА с дибутилфумаратом или дибутилмалеатом проявляют улучшенные свойства в части эластичности и водостойкости пленок, сформированных из соответствующих латексов [92]. Сополимеры винилацетата с акрилатами, например, н-бутилакрилатом или 2-этилгексилакрилатом, в эмульсионном виде находят применение в качестве красок для внутренних и наружных работ. Благодаря сополимеризации ВА с такими акриловыми мономерами увеличивается долговечность и адгезионные свойства полимерных покрытий [96].

Эмульсии на основе сополимеров ВВ-10 отличаются высокой гидролитической устойчивостью, постоянством рН, обладают необходимыми реологическими свойствами, укрупненностью и пленкообразующими свойствами, отличаются легкостью нанесения [29, 97, 98]. Использование латексов на основе сополимеров ВА и ВВ-10 в составе строительных смесей в условиях щелочной среды позволяет добиться положительных результатов в различных условиях их использования [99].

Введение мономерных звеньев ВВ-10 в структуру поливинилацетата позволяет достичь необходимого значения температуры стеклования, защитить винилацетатные звенья полимерной цепи от гидролиза благодаря наличию алкильных групп разветвленного строения в структуре ВВ-10, увеличить стойкость к УФ-излучению, что позволяет применять их в качестве адгезивов, архитектурных красок, в составе внутренних и наружных покрытий для зданий и сооружений, добавок в цементные составы. Обычно для достижения оптимальных эксплуатационных свойств таких сополимеров в зависимости от назначения продукта используют от 15 до 30 масс. % ВВ-10 [97].

Отличительной особенностью виниловых эфиров подобного строения является устойчивость к гидролизу как самих мономеров, так и полимеров на их основе [100]. В случае простых эфиров, таких как этилацетат, замещение метильной группы у альфа-углеродного атома карбонильной группы приводит к снижению скорости гидролиза на два порядка. Полимеризация виниловых эфиров карбоновых кислот разветвленного строения с ВА приводит к образованию полимеров, гидролитическая стабильность которых улучшается с увеличением концентрации винилового эфира. Результаты исследования подверженности подобных сополимеров гидролизу подтверждают понятие «эффекта зонтика» (рисунок 1.5.1) эфиров карбоновых кислот разветвленного строения по обеспечению гидролитической устойчивости ВА-групп. Изучение подверженности гидролизу полимеров подобного строения приводит к выводу, что каждая группа разветвленных виниловых эфиров защищает от двух до трех групп ВА в

сополимере [56, 100, 101].

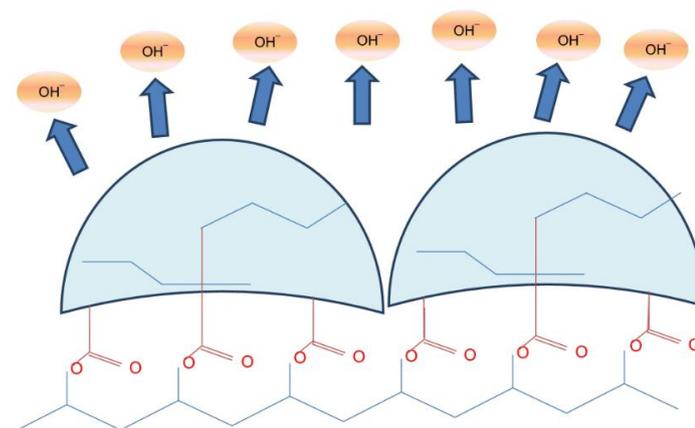


Рисунок 1.5.1 – Иллюстрация защитного «эффекта зонтика» ВА-групп группами ВВ-10 полимерной цепи

Молярное соотношение мономеров используется для прогнозирования гидролитической стойкости получаемых сополимеров. Зависимость степени гидролиза сополимера ВА и ВВ-10 от соотношения мономерных звеньев ВА и ВВ-10 в сополимере показана на рисунке 1.5.2 [100]. Приводимые данные подтверждают, что одна мономерная единица ВВ-10 защищает от двух до трех единиц ВА-звеньев.

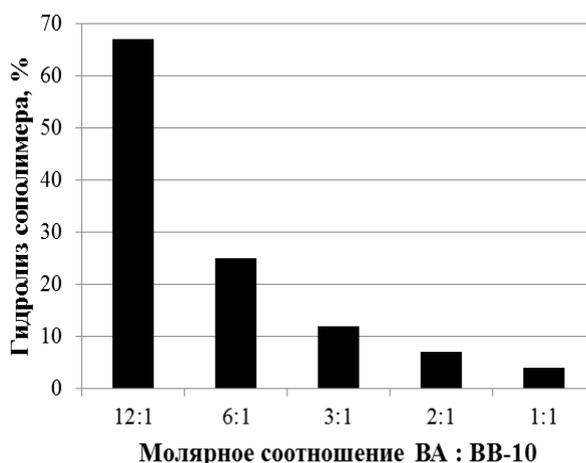


Рисунок 1.5.2 – Зависимость степени гидролиза сополимера ВА и ВВ-10 от соотношения мономерных звеньев в сополимере

Для обеспечения гидролитической устойчивости и улучшенных физико-механических характеристик получаемых сополимеров важно достижение сравнительно равномерного распределения ВА-звеньев по всей длине полимерной цепи, а в идеальном случае - получение

сополимера чередующегося строения, что не всегда представляется возможным в условиях эмульсионной сополимеризации без применения специальных подходов.

Для оценки возможности образования чередующегося, статистического или блок-сополимера используют коэффициенты активности мономеров (r_1 и r_2) [51]. Как уже упоминалось ранее, природа винилацетата предопределяет особенности его сополимеризации с другими мономерами. Значительные различия полярности и реакционной способности мономеров приводят к значительным трудностям при получении сополимеров требуемой структуры и характеристиками латекса [80].

При сополимеризации двух и более мономеров состав полимера в большинстве случаев значительно отличается от состава мономерной смеси в основном ввиду различия реакционной способности мономеров. Самым простым методом прогнозирования состава сополимера является «модель концевого звена» (терминальная модель), которая предполагает, что реакционная способность полимерного радикала определяется только конечным звеном цепи и не зависит от предшествующих повторяющихся звеньев. Исходя из этого, при бинарной сополимеризации мономера A с мономером B рассматриваются четыре реакции роста цепи в соответствии со схемой, представленной на рисунке 1.5.3 [102, 103].

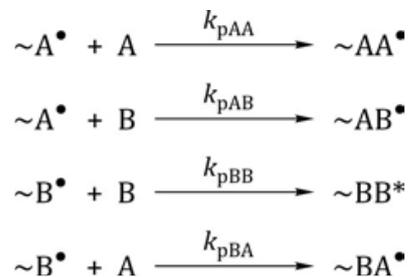


Рисунок 1.5.3 - Элементарные реакции роста в соответствии с Моделью концевого звена бинарной радикальной сополимеризации (k_{pAA} , k_{pAB} , k_{pBB} , k_{pBA} – константы реакции роста цепи)

Мгновенный состав сополимера (без учета стохастических вариаций) в однородной среде определяется уравнением Мэйо-Льюиса (уравнения 1.5.1-1.5.3) [103]:

$$F_A = \frac{r_A f_A^2 + f_A f_B}{r_A f_A^2 + f_A f_B + r_B f_B^2} \quad (1.5.1)$$

$$\text{где } r_A = k_{pAA}/k_{pAB} \quad (1.5.2)$$

$$r_B = k_{pBB}/k_{pBA} \quad (1.5.3)$$

где f_A представляет собой среднюю мгновенную мольную долю повторяющихся звеньев мономера A в сополимере, образующемся, когда мольные доли мономеров A и B при сополимеризации равны f_A и $f_B = (1-f_A)$; r_A и r_B представляют собой отношения реакционной

способности мономеров (относительные активности мономеров или константы сополимеризации), т.е. отношения констант скоростей гомо- и сополимеризации для каждого типа растущего радикала.

Поскольку время жизни радикалов в случае свободнорадикальной полимеризации очень мало, изменение значений f_A и f_B из-за предпочтительности реакции более реакционноспособного мономера будет пренебрежимо малым в течение времени жизни растущей цепи сополимера, и уравнение сополимера (1.5.1) можно использовать для прогнозирования f_A для данного момента реакции (на этапе малой конверсии мономеров).

Наглядно зависимость мгновенного состава сополимера от состава мономерной смеси изображены на рисунке 1.5.4 [102, 104].

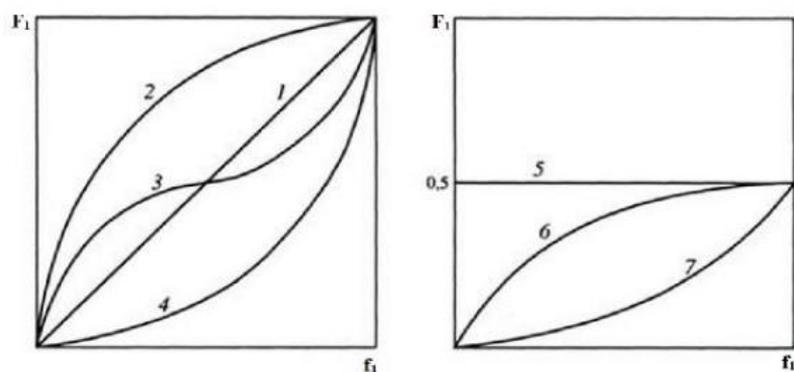


Рисунок 1.5.4 - Зависимость мгновенного состава статистического сополимера от состава мономерной смеси. **1** – $r_1=r_2=1$; **2** – $r_1>1, r_2<1$; **3** – $r_1<1, r_2<1$; **4** – $r_1<1, r_2>1$; **5** – $r_1\sim 0, r_2\sim 0$; **6** – $r_1=0, r_2<1$; **7** – $r_1=0, r_2>1$

В таблице 1.5.1 приведены коэффициенты активности для ВА и ряда мономеров.

Таблица 1.5.1 - Значения реакционной способности мономеров (m_2) с винилацетатом (m_1)

Мономер (m_2)	r_1	r_2
Винилнеодеканонат	0,99	0,92
Винилнеонанонат	0,93	0,90
Винилпивалат	0,79	0,96
Винилпропионат	1,06	0,76
2-Этилгексилакрилат	0,4	7,5
Этилен	1,08	1,07
Бутилакрилат	0,05	5,89
Метилметакрилат	0,03	22,21

Можно заметить, что винилнеодеканат (винилверсатат), винилнеонаноат и этилен имеют тенденцию образовывать статистические сополимеры с ВА, так как значения r_1 и r_2 близки к 1. В случае полимеризации с другими мономерами - с увеличением разницы в реакционной способности мономеров вероятность получения сополимеров с равномерным чередованием мономерных звеньев в полимерной цепи снижается.

Предпочтительный расход одного мономера по мере увеличения общей конверсии мономеров значения f_A и f_B будет меняться, вызывая непрерывное изменение значения f_A для полимерных цепей, образующихся в ходе реакции, что приводит к постоянному изменению состава сополимера, так называемому композиционному «дрейфу».

Значительные различия в константах сополимеризации акрилатов с ВА указывают на высокую склонность образования акрилатных и винилацетатных блоков, которые приводят к низкой щелочестойкости сополимеров ВА и БА. При рассмотрении сополимеризации ВА с БА в сополимере будет наблюдаться изменение строения сополимера по мере протекания реакции, т.к. более активный мономер будет расходоваться быстрее и приводить к сильной неоднородности состава полимера [105, 106].

В промышленности явление композиционной неоднородности является крайне нежелательным, т.к. может оказать негативное влияние на эксплуатационные параметры полимера. С этой точки зрения актуальным направлением является применение специальных подходов при проведении процесса эмульсионной полимеризации, направленных на получение однородных по составу и регулярных по строению сополимеров.

Для предотвращения «дрейфа» композиции или сведения его к минимуму (изменению значения f_A) применяют следующие методы:

- 1) остановка реакции на стадии низкой степени конверсии (обычно $< 5\%$);
- 2) добавление смеси мономеров определенного состава f_A в реактор с последующей подачей более реакционноспособного мономера со скоростью, компенсирующей его высокую реакционную способность, и таким образом, способствуя поддержанию постоянного значения f_A ;
- 3) медленное дозирование смеси мономеров определенного состава к реакционной смеси в условиях, которые обеспечивают очень высокую мгновенную конверсию мономеров.

Первый из перечисленных способов контроля композиционного «дрейфа» сопряжен с необходимостью отделения непрореагировавшего мономера, второй – является сложной задачей для реализации, в особенности в промышленности. Наиболее широко используемым методом является последний вариант, так называемый режим «недостатка мономера»

(полупериодический режим), при котором концентрация мономера в полимерно-мономерных частицах ниже ее равновесного значения [103].

При периодическом режиме проведения процесса все реагенты загружаются на начальном этапе, в то время как при полупериодическом - на начальном этапе в реактор поступает только часть реагентов, остальные - дозируются согласно заранее заданному режиму. Периодический способ получения латексов преимущественно применяется для изучения узконаправленных процессов в научных работах, например, исследовании кинетики полимеризации с целью упрощения вычислений параметров реакции.

В промышленности наибольшее распространение получил полупериодический (полунепрерывный) режим проведения эмульсионной полимеризации [107], при котором реагенты могут дозироваться в любом соотношении в течение всего процесса полимеризации. Метод практически лишен ограничений, при этом основным контролирующим параметром является режим дозирования реагентов (мономеров, инициатора, эмульгатора), оказывающих значительное влияние на ход полимеризации, скорость выделения тепла, свойства и морфологию образуемых частиц.

Постепенное введение мономера в реакционную смесь влияет и на другие свойства полимера, например, в работе [108] при изучении полимеризации винилацетата наблюдалось снижение молекулярной массы полимера (рисунок 1.5.5), а также скорости и степени полимеризации, аналогичное явление наблюдалось и при полимеризации акрилатов.

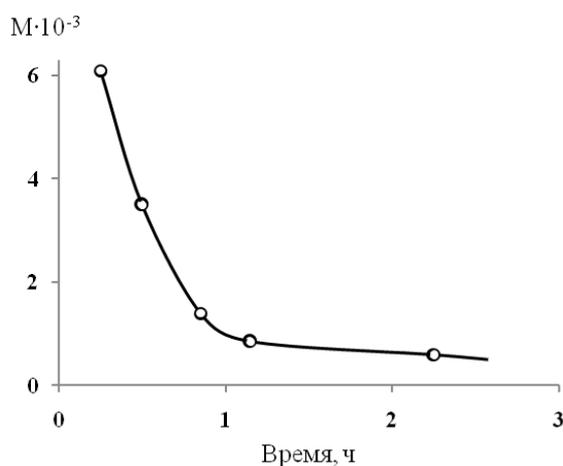


Рисунок 1.5.5 - Зависимость молекулярной массы поливинилацетата от времени введения ВА в реакционную смесь. Концентрация волгоната 0,25 % от массы водной фазы, персульфата калия 0,63 % от массы ВА, соотношение ВА:вода = 1:2, температура 65 °С

При малом отличии относительных констант реакционной способности одновременная загрузка мономеров приводит к получению однородных сополимеров. При рассмотрении

сополимеризации мономеров с сильно различающимися константами активности и растворимостью состав сополимера будет изменяться по мере протекания реакции, т.к. более активный мономер будет расходоваться быстрее. Оба фактора приводят к сильной неоднородности состава. Так, для смеси мономеров со значительно отличающимися активностями сополимеризации ВА и БА, содержащей 29 % БА, пренебрегая межфазным распределением мономеров, можно предположить, что сополимер будет содержать от 77 % звеньев БА на начальном этапе до 0 % в конце реакции. Мономер БА расходуется быстрее из-за большей реакционной способности по отношению к ВА, а к концу полимеризации полимер обогащается винилацетатными звеньями. В качестве подтверждения неоднородности состава (гетерогенности) получаемого сополимера авторы приводят кривую, полученную в результате динамико-механического термического анализа сополимера ВА и БА, полученного периодическим методом в эмульсии, на котором присутствуют две области температуры стеклования (сравнение периодического и полупериодического способов) [94, 105, 106].

В подобных случаях наиболее эффективен полупериодический способ ввода реагентов. С целью получения более однородных по своей структуре сополимеров, используют компенсационный метод ввода мономера, при котором более активный мономер вводят в реакционную смесь во времени по мере его расходования, благодаря чему обеспечивается более равномерное введение мономера в состав сополимера и достигается контроль скорости поступления более активного мономера к растущему радикалу [51, 109]. Такой подход известен и применялся на практике для некоторых пар мономеров [110, 111], однако, обобщенные данные исследований, в особенности для эмульсионного метода, отсутствуют. Выделяют две основных стратегии ввода мономеров в реакционную смесь: загрузка мономеров (мономер дозируется по заранее определенному режиму) и загрузка эмульсии (дозирование эмульсии, приготовленной из части мономера, воды и ПАВ).

В работе [109, 112] осуществляли сополимеризацию винилбутилового эфира, альфа-метилстирола с алкил(мет)акрилатами в условиях радикальной полимеризации при температуре кипения малоактивного мономера. Авторами показано, что в результате примененного подхода синтезированы композиционно однородные сополимеры, состав которых не изменялся с конверсией мономеров, при этом полученное соотношение мономерных звеньев было не характерным для данной пары мономеров. С использованием методов ИК- и ЯМР-спектроскопии авторами показано, что состав сополимера сильно зависит от природы более активного мономера: в указанных условиях сополимеризация винилбутилового эфира, альфа-метилстирола с алкил(мет)акрилатами приводила к образованию чередующегося сополимера, а

в случае мономерной пары «винилбутиловый эфир – стирол», полимер содержал всего около 5 % мономерных звеньев винилбутилового эфира.

При эмульсионной сополимеризации ВА с БА способ ввода мономеров напрямую оказывал влияние на ход сополимеризации [80]. Для полупериодической зародышевой полимеризации, когда определенная часть эмульгированного мономера загружалась в начале реакции, а оставшаяся доля мономеров дозировалась в течение реакции, скорость приближалась к постоянному значению, которое зависит от скорости дозирования мономеров при соблюдении условия «дефицита» мономеров в реакционной массе. С увеличением скорости добавления мономера скорость реакции увеличивалась и приближалась к значению, наблюдаемому для периодической полимеризации, когда скорость подачи мономера превышает максимальное значение и не соблюдается условие «дефицита» мономеров. В этом случае скорость полимеризации достигает максимального значения и не зависит от скорости подачи мономера.

В исследованиях [80, 106, 113-115] приводятся данные свойств и состава сополимеров, получаемых эмульсионной полимеризации мономеров со значительно различающимися константами реакционной способности и растворимостью, такими как ВА и БА, получаемых периодическим и полупериодическим способом. Авторами отмечено, что во втором случае обеспечивается большая однородность состава получаемого сополимера, меньший размер частиц латекса, но более широкое распределение частиц по размерам. Увеличение содержания БА в смеси мономеров приводило к уменьшению размера частиц при проведении реакции полимеризации в полупериодическом режиме, в то время как для периодического режима изменений размеров частиц не наблюдалось.

Режим добавления инициатора не влиял на периодичность чередования мономерных звеньев в сополимере, однако, наблюдалось изменение скорости полимеризации и размера частиц. В работе [115, 116] при проведении эмульсионной сополимеризации ВА с БА в полупериодическом режиме увеличение количества инициатора персульфата аммония в исходной загрузке приводило к росту скорости полимеризации и конверсии мономеров, при этом по достижении критического значения наблюдалась дестабилизация системы и увеличение среднего размера частиц латекса.

Добавление эмульгатора также может проводиться в различных режимах. Загрузка эмульгатора в начале реакции обеспечивает высокую концентрацию эмульгатора в системе, а значит, общее число полимерных частиц будет выше, а размер частиц дисперсии ниже. При этом существует риск образования коагулятов в течение процесса из-за уменьшения фракционного покрытия поверхности частиц эмульгатором при достижении значения ниже критического, обеспечивающего коллоидную стабильность системы [117]. В таком случае может применяться

прием ввода ПАВ в несколько этапов – в начале реакции и в течение всего периода добавления мономера. В процессе дробной подачи необходимо контролировать поступление достаточного количества доступного ПАВ, чтобы фракционное покрытие поверхности частиц дисперсии эмульгатором не падало ниже его критического значения, что несколько осложняет технологический процесс. Кроме того, в данном случае возникает вторичная нуклеация частиц, которая приводит к получению латекса с бимодальным распределением частиц по размерам, и в некоторых случаях относится к крайне нежелательным явлениям [52].

Еще одним способом, позволяющим изменить реакционную способность мономеров, является введение соединений, способных образовывать с мономерами и (или) радикалами роста комплексы, и таким образом регулировать их реакционную способность. Образующиеся комплексы способны влиять на кинетику полимеризации и главным образом на стадию роста полимерной цепи, состав сополимеров, порядок распределения в них мономерных звеньев, при этом сохраняется радикальная природа активных центров и цепной характер реакции [118, 119].

Известно, что кислоты Льюиса могут использоваться с целью направленного изменения кинетических параметров отдельных актов реакции полимеризации мономеров, являющихся основаниями Льюиса [118, 120, 121]. Суть направленного изменения активности мономеров состоит в способности мономеров, являющихся основаниями Льюиса (непредельные органические соединения с функциональными группами $-\text{COOR}$, $-\text{CN}$, $-\text{CONR}$ и т.д.) и (или) их радикалов образовывать достаточно прочные комплексы с кислотами Льюиса [118, 122, 123].

Формирование подобных комплексов сопровождается изменением электронной структуры органической молекулы, и как следствие, ее реакционной способности. Широкое распространение получили координационно-ненасыщенные соединения Zn, Al, Sn, В. Факт комплексообразования между кислотами Льюиса и мономерами подтверждался данными ИК-(ЯМР-) спектроскопии. На основе ИК-спектров полученных комплексов [118, 120] сделан вывод, что комплексообразование протекает преимущественно по функциональным группам заместителей, практически не затрагивая при этом двойную связь.

В зависимости от природы мономеров комплексообразователь способен взаимодействовать с одним (например, для пары мономеров винилхлорид-акрилонитрил, винилхлорид-метилметакрилат) или с двумя мономерами (эфиры и нитрилы (мет)акриловой кислоты) [125]. В случае, когда комплексообразователь взаимодействует с одним мономером, наблюдается усиление эффекта чередования мономерных звеньев в полимерной цепи. Если взаимодействие кислоты Льюиса происходит с обоими мономерами, например, как при сополимеризации эфиров акриловой и метакриловой кислот, константы сополимеризации приближаются к 1, а при сополимеризации эфиров (мет)акриловой кислоты с нитрилами (мет)акриловых кислот

возникает выравнивание активности мономеров за счет уменьшения активности нитрилов и возрастания активности эфиров. Также рассматривается механизм, при котором происходит образование циклического переходного состояния путем одновременной координации мономера и радикала роста с атомом комплексообразователя (рисунок 1.5.6) [118, 123]:

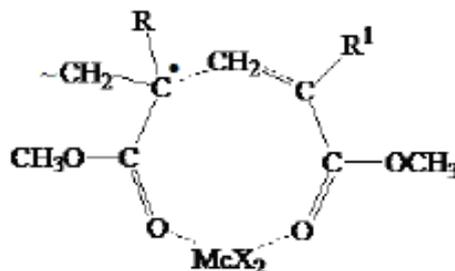


Рисунок 1.5.6 - Структура переходного комплекса, образующегося в процессе полимеризации метилметакрилата в присутствии комплексообразователя [118, 123]

Наиболее подробно изучено поведение цинковых солей метакриловой и акриловой кислот в реакциях сополимеризации. Так, изучалась кинетика сополимеризации дизамещенных цинковых солей непредельных кислот – метакрилата и акрилата цинка со стиролом [126, 127] и акрилонитрилом [128-130]. Авторами выяснено, что скорость реакции повышалась с увеличением содержания акрилата цинка в смеси. Отмечается, что для сополимера акрилонитрила с акрилатом цинка наблюдался чередующийся порядок мономерных звеньев в полимерной цепи, что предположительно связано с проявлением в молекуле акрилата цинка отрицательной поляризации кратной связи и электронодонорным эффектом группы $-\text{COOZn}$.

Авторы [131] исследовали влияние ацетата цинка на кинетику эмульсионной сополимеризации метакрилата с алкилметакрилатами. Из приведенных авторами данных следует, что присутствие в реакции Zn-содержащего мономера приводит к возрастанию скорости полимеризации, при этом наблюдалось образование сополимеров с высокой степенью чередования мономерных звеньев. Наблюдаемый эффект авторы объясняют с позиции различия электронных эффектов, возникающих в молекулах мономеров на основе анализа параметров Q-e модели Алфрея-Прайса.

Присутствие кислот Льюиса, в частности ZnCl_2 , при проведении эмульсионной сополимеризации винилацетата с другими мономерами также позволяет изменить их относительную активность. Высокие электроноакцепторные свойства ZnCl_2 способствуют тому, что в процессе комплексообразования данного соединения с атомом кислорода карбонильной группы ВА, на двойной связи происходит снижение электронной плотности. При этом в реакции полимеризации происходит увеличение реакционной способности мономера ВА за счет

снижения электронной плотности у двойной связи. Кроме того, согласно данным [51, 132-134] химическое взаимодействие с комплексом хлористого цинка может инициировать полимеризацию винилацетата. По данным анализа кинетики полимеризации сделано предположение, что инициирование полимеризации ВА термораспадом комплексно-связанной молекулы приводит к образованию комплексно-связанного радикала ВА. Изменение активности поливинилацетатного радикала происходит вследствие переноса комплексообразователя при присоединении последующей молекулы ВА к сложноэфирной группе вновь образующегося конечного звена [51].

При уменьшении величины активности поливинилацетатных радикалов снижается роль реакции передачи цепи и увеличивается молекулярная масса полимера, снижается степень его разветвленности. При этом эффективность добавки $ZnCl_2$ достигалась при условии, когда ее количество было соизмеримо с концентрацией мономера (10-15 масс. %) [132, 135].

В работах [132, 135] показано, что возможно изменение реакционной способности мономеров при воздействии комплексообразующих добавок. Использование элементарноорганических соединений в качестве инициаторов позволяют получать сополимеры ВА с более активными мономерами (стирол, метилметакрилат) [132].

При изучении влияния солей переходных металлов, аминокислот и их хелатов на ход эмульсионной полимеризации на примере акрилонитрила, определено, что хелаты никеля способны катализировать процесс [136]. Также было обнаружено, что инициирование смесью соли Mn^{3+} и гидроксил- или карбонилсодержащими соединениями полимеризации ВА приводит к уменьшению величины активности радикалов, при этом наблюдалось существенное снижение степени разветвленности поливинилацетата [137].

Таким образом, введение комплексообразующих добавок и применение определенных режимов ввода мономеров представляется эффективным фактором управления ростом полимерной цепи и порядком включения в нее мономерных звеньев при получении полимеров заданного строения.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Исходные вещества

Винилацетат $C_4H_6O_2$ (виниловый эфир уксусной кислоты)

Бесцветная прозрачная жидкость с характерным (эфирным) запахом, растворим в ароматических углеводородах, в спирте, этилацетате и других растворителях. Растворимость в воде составляет 2,5%. Устойчив при нагревании до 400 °С. CAS 108-05-4, использовался без предварительной очистки. $T_{кип} = 73$ °С (760 мм рт. ст.), $\rho = 0,9342$ г/см³ (20°С), $n_D^{20} = 1,3958$, $M = 86,5$ г/моль.

2-Этилгексилакрилат $C_{11}H_{20}O_2$ (2-этилгексильный эфир акриловой кислоты, изооктилакрилат, изоактиловый эфир акриловой кислоты)

Бесцветная прозрачная жидкость со сладковатым запахом, растворим в спиртах, ацетоне, эфире и в большинстве органических растворителей, практически нерастворим в воде (менее 0,1 г/л). CAS 103-11-7. $T_{кип} = 215-219$ °С (760 мм рт. ст.), $\rho = 0,885$ г/см³ (20°С), $n_D^{20} = 1,434$, $M = 184,27$ г/моль.

Надсернокислый аммоний $(NH_4)_2S_2O_8$ (персульфат аммония, пероксодисульфат аммония)

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Чистота реактива ЧДА, CAS 7727-54-0, использовался без предварительной очистки. $T_{разл} = 120$ °С, $M = 228,18$ г/моль.

Поливиниловый спирт $(C_2H_4O)_n$, марка 16/1

Гранулы от белого до светло-желтого цвета, растворим в воде. ГОСТ 10779-78, первый сорт, чистота техн. (массовая доля ацетатных групп – 1,2 %; растворимость в воде не менее 99,9 %), CAS 9002-89-5, использовался без предварительной очистки. Вязкость 4%-ого водного раствора при 20 °С 14-17 мПа·с. $T_{пл} = 220-232$ °С (с разложением), $T_{ст} = 85$ °С.

Поливиниловый спирт $(C_2H_4O)_n$, марка 05-88

Белый кристаллический порошок, хорошо растворим в воде. CAS 9002-89-5, использовался без предварительной очистки. Вязкость 4,5-6,0 мПа·с (4%-ого водного раствора при 20 °С); степень гидролиза 87,0-89,0 %, $\rho = 1,20-1,30$ г/см³ $T_{пл} = 220-232$ °С (с разложением).

Поливиниловый спирт $(C_2H_4O)_n$, марка 17-88

Белый кристаллический порошок, хорошо растворим в воде. CAS 9002-89-5, использовался без предварительной очистки. Вязкость 21,0-29,0 мПа·с (4%-ого водного раствора при 20 °С); степень гидролиза 87,0-89,0 %, $\rho = 1,20-1,30$ г/см³, $T_{пл} = 220-232$ °С (с разложением).

Виниловый эфир версатиковой кислоты $(C_{12}H_{22}O_2)$ (виниловый эфир неодакановой кислоты, винилверсатат)

Бесцветная жидкость с эфирным запахом, практически не растворим в воде (менее 0,1%), чистота 99%, CAS 51000-52-3, использовался без предварительной очистки. $T_{\text{кип}} = 212 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (760 мм рт.ст.), $T_{\text{кип}} = 133\text{-}136 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (100 мм рт.ст.), $\rho=0,879 \text{ г/см}^3$ (20°C), $n_D^{25}=1,432\text{-}1,437$, $M=198,31 \text{ г/моль}$.

Хлорид цинка (ZnCl_2) (*цинк хлористый*)

Белые кристаллы, очень гигроскопичен. Квалификация реактива ЧДА, CAS 7646-85-7, перед использованием обрабатывали соляной кислотой с последующим прокаливанием при температуре $350\text{-}400^{\circ}\text{C}$. $T_{\text{пл}} = 318 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{кип}} = 732 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho= 2,91 \text{ г/см}^3$, $M=136,3 \text{ г/моль}$.

Карбонат натрия (Na_2CO_3) (*углекислый натрий, кальцинированная сода*)

Бесцветные кристаллы или белый порошок, хорошо растворимый в воде, использовался без предварительной очистки. $T_{\text{пл}}=854 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{разл}} = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $M=105,99 \text{ г/моль}$.

Натрий углекислый кислый (NaHCO_3) (*натрий гидрокарбонат*)

Белый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде. Квалификация реактива Ч, CAS 144-55-8, использовался без предварительной очистки. $T_{\text{пл}} = 60\text{-}200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (с разложением), $\rho= 2,159 \text{ г/см}^3$, $M=84,01 \text{ г/моль}$.

Калия дигидрофосфат (KH_2PO_4) (*монофосфат калия*)

Кристаллический порошок бесцветно-беловатого цвета, хорошо растворимый в воде. Квалификация реактива ЧДА, CAS 7778-77-0, использовался без предварительной очистки. $T_{\text{пл}}=250\text{-}255 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\rho=2,34 \text{ г/см}^3$, $M=136,1 \text{ г/моль}$.

Калия гидроксид (KOH) (*каустический поташ, едкий калий*)

Гранулы белого цвета, хорошо растворимый в воде. Квалификация реактива ЧДА, CAS 1310-58-3, использовался без предварительной очистки. $T_{\text{пл}} = 380^{\circ}\text{C}$, $M=56,11 \text{ г/моль}$.

2.2. Получение дисперсий сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты методом эмульсионной полимеризации

Процесс эмульсионной сополимеризации ВА и ВВ-10 проводили в четырехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и механическим перемешивающим устройством. К водному раствору поливинилового спирта с постоянной скоростью перемешивания 300 об/мин при температуре $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ добавляли водный раствор гидрокарбоната натрия (концентрация 33 г/л). Мономеры и водный раствор персульфата аммония (концентрация 27 г/л) вводили в реакционную смесь двумя потоками. В случае периодического режима мономеры и водный раствор инициатора загружали на начальном этапе, при полупериодическом режиме - ввод смеси мономеров осуществляли с постоянной скоростью дозирования в течение 3 часов, раствор инициатора - 6 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции. В

процессе синтеза дисперсии сополимеров варьировали мольное соотношение мономеров (мольное соотношение ВА:2-ЭГА составляло 1:1, 3:1, 5:1, соответственно). Рецептuru получения дисперсии сополимеров приведена в таблице 2.1 [138]. По завершении времени дозирования реагентов реакцию смесь перемешивали при температуре 75 °С. Общая продолжительность процесса составляла 6 часов. По окончании полимеризации дисперсию охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Выход количественный, определяли гравиметрическим методом.

Таблица 2.1 – Рецептuru дисперсии сополимеров ВА и ВВ-10

Компонент	Массовая доля, %
Мономеры	34,60
Поливиниловый спирт	2,76
NaHCO ₃	0,23
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,21
Вода деионизированная	62,2
Итого	100,00

2.3. Получение дисперсий сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата методом эмульсионной полимеризации

Процесс эмульсионной сополимеризации ВА и 2-ЭГА проводили в четырехгорлой колбе, снабженной капельной воронкой, обратным холодильником и механическим перемешивающим устройством. К водному раствору поливинилового спирта с постоянной скоростью перемешивания 300 об/мин при температуре 70 °С добавляли водный раствор буфера (концентрация 33 г/л). Мономеры и водный раствор персульфата аммония (концентрация 27 г/л) вводили в реакцию смесь двумя потоками. В процессе синтеза дисперсии сополимеров варьировались режимы ввода мономеров и инициатора, а также мольное соотношение мономеров (мольное соотношение ВА:2-ЭГА составляло 1:1, 3:1, 5:1, соответственно). Рецептuru получения дисперсии сополимеров приведена в таблице 2.2 [138]. По завершении времени дозирования реагентов реакцию смесь перемешивали при температуре 75 °С. Общая продолжительность процесса составляла 6 часов. По окончании процесса полимеризации полученную дисперсию охлаждали на воздухе до комнатной температуры. Выход количественный, определяли гравиметрическим методом.

Таблица 2.2 – Рецептuru дисперсии сополимеров ВА и 2-ЭГА

Компонент	Массовая доля, %
Мономеры	34,60
Поливиниловый спирт	2,76
Буферная соль	0,23
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0,21
Вода деионизированная	62,2
Итого	100,00

Режимы проведения процесса эмульсионной сополимеризации:

- 1) периодический – все компоненты реакционной смеси вводили на начальном этапе процесса;
- 2) полупериодический режим, при котором ввод смеси мономеров проводили с постоянной скоростью дозирования в течение 3 часов, раствор инициатора - 6 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции;
- 3) полупериодический режим, при котором ввод смеси мономеров и раствора инициатора проводили с постоянной скоростью дозирования в течение 3 часов;
- 4) полупериодический режим, при котором ввод смеси мономеров проводили 5 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции, раствор инициатора - 6 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции;
- 5) полупериодический компенсационный режим, при котором ввод ВА осуществлялся в начале реакции, ввод 2-ЭГА проводили с постоянной скоростью дозирования в течение 3 часов, раствор инициатора - 6 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции;
- 6) полупериодический режим, при котором ввод смеси мономеров проводили с постоянной скоростью дозирования в течение 3 часов, раствор инициатора - 6 равными порциями каждые 30 минут с момента начала реакции, а также в отсутствие и в присутствии цинксодержащих добавок ($ZnCl_2$ / дихлоридо(этилендиамин)цинка / дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинк) с концентрацией 4 масс. % в расчете на мономеры.

2.4. Получение редиспергируемых полимерных порошков

Выделение РПП из дисперсий проводили методом распылительной сушки на сушилке BUCHI Mini Spray Dryer 290 (рисунок 2.1). Водную дисперсию сополимеров посредством насоса-дозатора подавали через форсунку в сушильную камеру, где потоком горячего осушающего воздуха происходило испарение растворителя (воды), далее проходя через циклон, отделение порошка от потока воздуха и сбор порошка в приемнике, подсоединенном к циклону [139]. Температура на входе в сушильную камеру составляла 120 °С, концентрация дисперсии 15-20 масс. % (по сухому остатку), расход дисперсии составлял 5,8 г/мин. Для предотвращения слеживаемости порошок смешивали с карбонатом кальция (7 масс. %).



Рисунок 2.1 - Сушилка распылительная BUCHI Mini Spray Dryer B-290 Basic

2.5. Методы исследования

2.5.1. Определение диаметра частиц и распределения частиц по размерам полимерных дисперсий методом лазерной дифракции

Для определения среднего диаметра частиц водных дисперсий сополимеров ВА и ВВ-10/2-ЭГА использовали метод статического рассеяния лазерного излучения путем измерений проб сильно разбавленных водных дисперсий исследуемых сополимеров на приборе Analysette 22 NextNano (Fritsch) [140]. Пределы анализируемого диапазона размера частиц составляет от 0,01 мкм до 3800 мкм. Съемка на приборе осуществлялась при комнатной температуре, в качестве источника света использовалась зеленый лазер с длиной волны $\lambda = 532$ нм. Регистрация рассеянного света производилась под разными углами фотоприемным устройством. В зависимости от интенсивности рассеянного излучения по углу рассеяния рассчитывался размер частиц. Подбор концентрации дисперсии осуществлялся экспериментально по достижению спада интенсивности света, прошедшего через измерительную ячейку на 8-16%. Измерения на приборе соответствуют требованиям и принципам измерения размеров частиц методом лазерной дифракции, описанным в стандарте ISO 13320 [141]. Для регистрации данных размера частиц по размерам проводилось 7 параллельных измерений для каждого образца. Обработка и

представление результатов проводились с использованием программного обеспечения MaScontrol.

2.5.2. Определение формы частиц полимерных дисперсий методом оптической микроскопии

Визуальную оценку формы частиц полимерных дисперсий проводили методом оптической микроскопии с использованием измерительного микроскопа Nikon Measuring Microscope MM-800/LM с системой лазерной автофокусировки через объектив, оснащенный револьвером с объективами различной степени увеличения (от 10x и 100x), окуляром 10x. Тип осветителя диаскопический (проходящий свет). Съемка проводилась с кратностью увеличения от 100 до 1000.

2.5.3. Определение дзета-потенциала полимерных дисперсий

Электрокинетический потенциал (дзета-потенциал) частиц полимерных дисперсий определяли на приборе BECKMAN Coulter Delsa Nano C Particle Analyzer, обработку данных проводили в программе DelsaNano 3.73.

В основе используемых измерений лежит явление электрофоретического светорассеяния («лазерный доплеровский метод»), базирующийся на уравнении Смолуховского [142]:

$$\xi = (\eta / \varepsilon_0 * \varepsilon_r) * U \quad (2.1)$$

где ε_r , ε_0 – диэлектрические постоянные растворителя и вакуума соответственно; U – подвижность частиц, η – вязкость среды.

2.5.4. Определение показателя активности ионов водорода (рН) полимерных дисперсий

Показатель активности ионов водорода дисперсий сополимеров ВА определяли методом потенциометрического определения рН на приборе-иономере Мультитест ИПЛ-301 в соответствии с ГОСТ 33776-2016 [143] путем погружения измерительного электрода в образец дисперсии.

2.5.5. Определение состава сополимеров методом ИК-спектроскопии

Регистрацию ИК-спектров полученных сополимеров проводили на ИК-Фурье спектрометре FT/IR 4600 (Jasco) с приставкой НПВО (кристалл из селенида цинка) в диапазоне

волновых чисел 4000-400 см^{-1} с разрешением 1 см^{-1} , проводя 100 сканов каждого образца. Состав сополимеров определяли по характеристическим пикам колебаний соответствующих связей в сополимерах [138, 144].

2.5.6. Определение температуры стеклования сополимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии

Температуру стеклования сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе Perkin Elmer DSC 8500. Измерения проводили в динамическом режиме в диапазоне температур от -40 до 80 $^{\circ}\text{C}$ в инертной атмосфере со скоростью нагрева 20 $^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в соответствии с ГОСТ Р 55135-2012 (ИСО 11357-2) [145].

В основе метода определения $T_{\text{ст}}$ лежит измерение изменения теплоёмкости исследуемого образца в зависимости от температуры. За температуру стеклования принимали температуру на кривой ДСК, в точке, в которой кривая пересекается линией, находящейся на равном расстоянии от экстраполированных базовых линий (T_{mg} на рисунке 2.2). За искомую величину принимали температуру, полученную в третьем цикле измерений режима «нагревание – охлаждение».

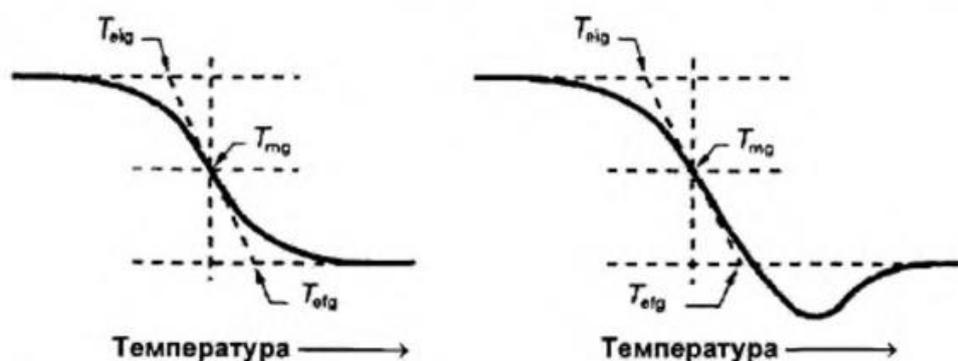


Рисунок 2.2 - Определение температуры стеклования по кривой ДСК, T_{eig} - экстраполированная температура начала стеклования, T_{efg} - экстраполированная температура конца стеклования, T_{mg} - температура в средней точке, в которой кривая пересекается линией, равноудаленной от двух экстраполированных базовых линий

2.5.7. Определение массовой доли сухого остатка полимерных дисперсий

Содержание сухого остатка дисперсии определяли по ГОСТ 31939-2012 [146]. Масса образца для испытаний составляла $1 \pm 0,2$ г. Образцы нагревали при температуре 125 $^{\circ}\text{C}$ в течение 60 минут. Погрешность измерений составляла не более 0,5%. Массовую долю нелетучих веществ определяли по формуле:

$$\omega = \frac{m_2}{m_1} * 100\% \quad (2.2)$$

где m_1 – масса образца до испытаний, г

m_2 – масса образца после испытаний, г

2.5.8. Определение содержания коагулюма в полимерных дисперсиях

Массовую долю коагулюма в полимерной дисперсии определяли гравиметрически. Образовавшийся в процессе синтеза коагулюм отфильтровывали через сетку, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре $105 \pm 3^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

Массовую долю (ω , %) коагулюма определяли по формуле [147]:

$$\omega = m_1/m_2 \cdot 100\% \quad (2.3)$$

где m_1 – масса коагулюма после сушки, г

m_2 – масса всех компонентов дисперсии, г

2.5.9. Определение минимальной температуры пленкообразования дисперсий (со)полимеров

МТП дисперсий определяли на приборе для определения минимальной температуры пленкообразования MFFT 10 (рисунок 2.3) по стандарту ASTM D 2354-10 путем визуального наблюдения начала образования растрескивания или побеления пленки после ее высыхания на подложке, имеющей контролируемый температурный градиент [148]. Диапазон температурного градиента варьировался от -10°C до 20°C . Пленки наносили с помощью специального устройства-аппликатора (рисунок 2.4). Толщина пленки составляла 100 мкм. За значение МТП принимали самую низкую температуру, при которой пленка является сплошной, имеет однородную структуру и отсутствуют дефекты пленки.

Пластина градиента температуры изготовлена из высокоточной хромированной измерительной пластины с датчиками температуры, расположенными на равном расстоянии от поверхности, что позволяет обеспечить точность измерений.

Продувочный газ осушается встроенным мембранным осушителем и проходит через нагревательную пластину. Постоянный расход согласно стандартам устанавливается с помощью встроенного расходомера. Тепловая и атмосферная изоляция измерительной пластины с образцами обеспечивается за счет наличия крышки из акрилового стекла.



Рисунок 2.3 - Прибор для определения минимальной температуры пленкообразования MFFT 10



Рисунок 2.4 - Устройство для нанесения дисперсии на измерительную пластину

2.5.10. Определение технологических и физико-механических параметров цементосодержащих смесей

Для проведения экспериментальных исследований использовался общестроительный сульфатостойкий бездобавочный портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н.

Для проведения испытаний сухую клеевую смесь затворяли водой, соотношение вода/цемент составляло 0,8. Концентрацию добавляемого РПП изменяли в интервале от 0 до 2% от массы сухих компонентов. Замес проводили в чаше из нержавеющей стали объемом 5 л на лабораторном смесителе для цементного теста и цементно-бетонной смеси TESTING 1.0203 Mortelmischer/ MortarMixer со скоростью перемешивания 140 об/мин в соответствии с ГОСТ Р 58277-2018 [149].

Определение сроков схватывания цемента

Испытания по определению сроков схватывания цементного теста, полученного путем смешения портландцемента ЦЕМ I 42,5Н с водой (соотношение вода/цемент = 0,375) с добавлением и без добавления РПП, проводили на приборе Вика (рисунок 2.5) в соответствии с ГОСТ 310.3-76 [150].

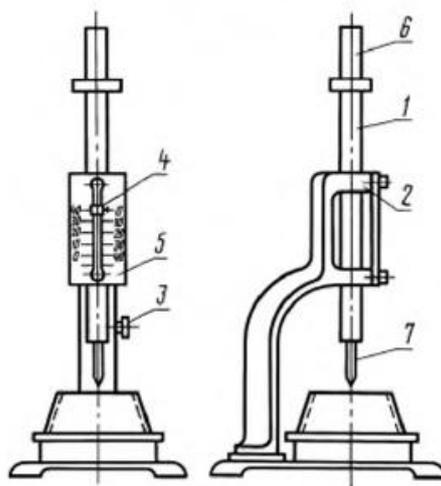


Рисунок 2.5 - Прибор Вика

1 - цилиндрический металлический стержень, 2 - обойма станины, 3 - стопорное устройство, 4 - указатель, 5 - шкала, 6 - пестик, 7 - игла

Пробу цемента подготавливали ручным способом. Для изготовления цементного теста 400 г цемента добавляли в предварительно смоченную водой металлическую чашу. В сделанное углубление вливали 150 г воды и спустя 30 секунд засыпали цементом при перемешивании в течение 5 минут. Кольцо к прибору Вика заполняли цементным тестом, выравнивая его поверхность и удаляя его избыток. Измерение глубины погружения иглы на протяжении опыта определяли с интервалом в 10 минут, каждый раз передвигая иглу для предотвращения погружения иглы в прежнее место, до того момента, когда игла погружается в цементное тесто не более чем на 2-3 мм, что определяет окончание схватывания цементной смеси. За время начала схватывания цементного теста принимали момент затворения цемента водой.

Определение подвижности растворной клеевой смеси

Для проведения испытаний использовали прибор – встряхивающий столик Хагрманна TESTING 1.0024 (TESTING Bluhm & Feuerherdt GmbH), оснащенный электроприводом и счетчиком ударов (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 - Встряхивающий столик Хагрманна с электроприводом TESTING 1.0024

Подвижность растворной смеси определяли по диаметру расплыва цементной смеси после поднятия формы-конуса, в которую предварительно была помещена смесь. Диаметр определяли как среднее значение измеренных у основания смеси диаметров в двух взаимно перпендикулярных направлениях.

Определение адгезионных свойств клеевой строительной смеси

Для проведения испытаний на адгезионную прочность керамогранитные плитки размером 50x50 мм приклеивали на подготовленные для испытания образцы клеевых цементных смесей. Для этого на первом этапе шпателем с ровным краем на лежащую бетонную плиту наносили первый слой строительной смеси толщиной 1-2 мм, а затем зубчатым шпателем второй слой смеси толщиной 6 мм. По истечении 5 минут на подготовленный слой приклеивали образцы керамических плиток с наложением на них грузов массой 2 кг в течение 30 секунд. Прочность клеевого соединения определяли с помощью прибора для измерения адгезии Bond Strength Testing System HP 1000 – Herion Systemtechnik GmbH (рисунок 2.7) путем приложения нагрузки с постоянной скоростью возрастания 250 ± 50 Н/с к штампу, приклеенному эпоксидным клеем к плитке. За значение адгезионной прочности принимали среднее арифметическое значение результатов испытаний.

Значение прочности сцепления клеевой смеси A_s вычисляли по формуле [149, 151]:

$$A_s = F/S \quad (2.4)$$

где F - величина отрыва образца (Н),

S - площадь поверхности отрыва (мм^2).

Все образцы для проведения физико-механических испытаний хранили в воздушно-сухой среде в специальном помещении при температуре 20-22 °С и относительной влажности воздуха не менее $60 \pm 10\%$, что соответствовало условиям нормального твердения смеси. Испытания образцов проводили на 3 и 28 суток.

Для проведения испытаний в водной среде образцы выдерживали 7 суток при температуре 20-22 °С, затем погружали в воду на 20 суток, после чего приклеивали штампы эпоксидным клеем к плиткам и через 7 часов снова погружали в воду. На следующий день после извлечения плиток из воды определяли адгезионную прочность клеевого соединения.

Прочность клеевого соединения после выдерживания при высоких температурах определяли после выдержки в течение 14 суток при температуре 20-22 °С и 14 суток в сушильном шкафу при 70-72 °С, далее приклеивали к плиткам штампы эпоксидным клеем и через 24 часа выдержки образцов при нормальных условиях определяли адгезионную прочность.

Для определения прочности клеевого соединения после циклического замораживания и оттаивания при подготовке образцов дополнительно на обратную сторону плитки наносили растворную смесь около 1 мм толщиной. Образцы в течение 7 суток выдерживали в нормальных условиях при температуре 20-22 °С, а затем в течение 21 суток в воде. Далее после 25 циклов замораживания-оттаивания (извлеченный из воды образец помещали на 2 часа в холодильную камеру при минус (15-17) °С, после чего образцы погружали на 2 часа в воду с температурой 20-22 °С). По окончании циклических испытаний, образцы извлекали из воды, приклеивали штампы и через 24 часа выдержки образцов при нормальных условиях испытывали на адгезионную прочность соединения.



Рисунок 2.7 - Прибор для измерения адгезии Bond Strength Testing System HP 1000 – Herion Systemtechnik GmbH

Определение водоудерживающей способности клеевой растворной смеси

Значение водоудерживающей способности определяли в соответствии с ГОСТ 5802-86 [152].

Для проведения испытания предварительно взвешенные 10 листов промокательной бумаги помещали на стеклянную пластину размером 150×150 мм с марлевой тканью, на которые устанавливали металлическое кольцо с внутренним диаметром 100 мм, толщиной стенки 5 мм и высотой 12 мм. Подготовленную конструкцию взвешивали и затем заполняли металлическое кольцо подготовленной клеевой растворной смесью, взвешивали и оставляли на 10 минут, после чего кольцо с клеевой смесью и марлей снимали и определяли массу промокательной бумаги. Опыт повторяли дважды. Водоудерживающую способность клеевой смеси определяли по формуле:

$$V = 100 - \frac{m_2 - m_1}{m_4 - m_3} \cdot 100 \quad (2.5)$$

где m_1 – масса промокательной бумаги до проведения испытаний, г;

m_2 - масса промокательной бумаги после проведения испытаний, г;

m_3 – масса конструкции до заполнения кольца клеевой растворной смесью, г;

m_4 - масса конструкции после заполнения кольца клеевой растворной смесью, г;

За результат принимали среднее арифметическое значение результатов двух испытаний при условии сходимости результатов.

2.5.11. Моделирование свойств сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты / 2-этилгексилакрилата

Параметры физико-химических и физико-механических свойств гомополимеров и сополимеров ВА, ВВ-10 и 2-ЭГА рассчитывали в программной среде Biovia (Dassault Systemes) и модуля Materials Studio Syntia, расширенных количественных зависимостей «структура-свойства» (QSPR), позволяющего количественно оценить взаимосвязь молекулярной структуры сополимеров с их свойствами [153]. В основе расчетов лежит метод индексов связанности Бицерано.

ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Выбор объекта исследований с эффективными функционально-эксплуатационными техническими характеристиками

В настоящее время пристальное внимание уделяется созданию и применению эффективных материалов для строительства, которые позволяют существенно сократить затраты и повысить качество возводимых строительных конструкций и сооружений. Возрастающая потребность в редиспергируемых полимерных порошках высокого качества, но более дешевых по сравнению с аналогами зарубежного производства, выявляет необходимость выпуска конкурентоспособной продукции. Значительный разрыв между растущей потребностью строительной отрасли в РПП и отсутствием импортозамещающих технологий их производства стимулирует развитие работ, направленных на изучение свойств подобных систем, выявление зависимостей параметров процесса и организацию технологий их производства на базе отечественного сырья [27].

Использование РПП в качестве дополнительного компонента в составе строительных смесей позволяет комплексно управлять их эксплуатационными и технологическими свойствами. Благодаря присутствию РПП повышается адгезия, прочность на изгиб, трещиностойкость строительных конструкций, увеличивается продолжительность сроков схватывания и пластичность строительных растворов.

Основопологающими требованиями при разработке дисперсий и полимерных порошков, используемых для модификации сухих строительных смесей на цементной и гипсовой основах, является снижение минимальной температуры пленкообразования, температуры стеклования сополимеров, улучшение реологических свойств строительной смеси, прочностных, адгезионных и эксплуатационных характеристик получаемых композиционных материалов.

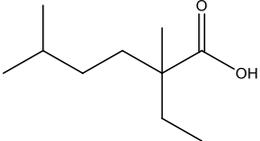
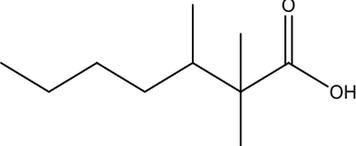
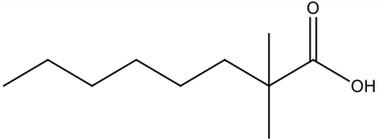
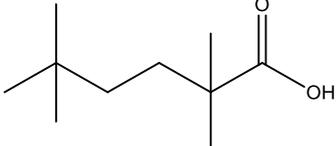
Эти задачи обуславливают актуальность научно-прикладных работ по отечественному производству дисперсий сополимеров и РПП, т.к. производители импортных аналогов не раскрывают технологические режимы и условия получения, а также функциональные характеристики РПП.

Как показано в литературном обзоре (глава 1) включением в полимерную цепь поливинилацетата звеньев винилового эфира версатиковой кислоты, этилена, акрилатов удастся устранить недостатки поливинилацетатных дисперсий и достичь улучшения ряда характеристик: щелочестойкости, гидрофобности, адгезии, более высоких прочностных характеристик, которые необходимы для дальнейшего применения при проектировании штукатурных составов, клеев, герметиков, цементсодержащих смесей и т.д.

Наряду с перечисленными достоинствами получение сополимеров винилацетата связано с некоторыми сложностями. Производство дисперсии сополимера винилацетата с этиленом, несмотря на дешевизну мономеров, отличается сложностью реализации технологии получения, при этом продукция обладает недостаточной атмосферостойкостью и гидрофобностью. Этим недостаткам лишены получившие широкое распространение в качестве эффективных добавок в строительные смеси сополимеры ВА и ВВ-10, звенья которых содержат разветвленные алкильные радикалы, способные защитить от гидролиза от двух до трех винилацетатных мономерных звеньев в составе полимерной цепи («эффект зонтика», рисунок 1.5.1, глава 1.5). Кроме того, сополимеры ВА и ВВ-10 также, как и сополимеры ВА и этилена склонны образовывать сополимеры чередующегося строения ввиду значений констант реакционной способности близких к 1 (таблица 1.5.1, глава 1.5).

Определенные сложности для организации отечественного производства дисперсий сополимеров ВА и ВВ-10, а также РПП на их основе привносит отсутствие выпуска мономера ВВ-10 в России, а также непостоянство изомерного состава версатиковой (неодекановой) кислоты – исходного сырья для получения мономера ВВ-10 (таблица 3.1.1). Изменение соотношения изомеров в мономере ВВ-10 неизбежно приведет к вариации состава и свойств сополимеров, обладающих различными значениями $T_{ст}$ и МТП, которые являются определяющими критериями возможности пленкообразования в системе «минеральное вяжущее – полимерное связующее».

Таблица 3.1.1 - Типовой изомерный состав версатиковой (неодекановой) кислоты [154]

№ п/п	Изомер	Содержание изомера в смеси, масс. %
1		51-53
2		31-33
3		14-16
4		1-3

Анализ литературных данных свойств мономеров (таблица 1.5.1), способных вступать в реакцию радикальной сополимеризации с ВА, а также рынка производимых в РФ мономеров, показал, что 2-этилгексилакрилат, может быть рассмотрен в качестве перспективной замены ВВ-10.

Наличие объемного разветвленного заместителя в молекуле 2-этилгексилакрилата способствует появлению сетки макромолекулярных зацеплений в сополимере, что приводит к повышению когезии материалов, в состав которых включены (со)полимеры на основе 2-ЭГА [155]. Можно предположить, что при образовании сополимера ВА с 2-ЭГА чередующегося строения, по аналогии со структурным звеном ВВ-10, будет обеспечиваться защита от гидролиза ВА-звеньев образующегося сополимера с одновременным достижением более низких значений $T_{ст}$.

Использование сополимеров с отрицательными значениями $T_{ст}$ и МТП в качестве добавок в строительные смеси позволят привнести значительный экономический эффект, расширив временной диапазон проведения строительных работ, что является особенно актуальной задачей в климатических условиях нашей страны. Кроме того, в условиях жаркого климата полимеры на основе 2-ЭГА обладают преимуществами по отношению к УФ-излучению в сравнении с полимерами на основе широко распространенных мономеров – винилацетатом, стиролом и бутилакрилатом.

Таким образом, в результате аналитических изысканий в современной научно-исследовательской информации и сопоставления технических характеристик выпускаемых РПП, в данной работе в качестве объектов исследования были выбраны продукты сополимеризации ВА с ВВ-10 и ВА с 2-ЭГА.

С целью проверки выдвинутого предположения о возможности замены импортного ВВ-10 на отечественный 2-ЭГА, а также оптимизации экспериментальных исследований процесса получения РПП в работе проведено компьютерное моделирование свойств сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА.

3.2. Моделирование свойств (со)полимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты / 2-этилгексилакрилата в программной среде BIOVIA Materials Studio

С использованием методов компьютерного моделирования, программного обеспечения BIOVIA Materials Studio построены графические модели ряда мономеров, гомополимеров и сополимеров различного строения на основе ВА, ВВ-10 (четырёх изомеров и их смеси с определенным массовым соотношением в соответствии с типовым составом версатиковой

кислоты (таблица 3.1.1)) и 2-ЭГА с целью проведения анализа этих моделей и выявления зависимостей различных параметров от структуры.

В цифровом интерактивном режиме рассчитаны свойства вышеперечисленных полимеров с использованием расширенных количественных отношений структура-свойство (QSPR). Проведены расчеты следующих типов функциональных свойств: структурные, теплофизические, электрические, оптические, магнитные, механические свойства и др.

Рассчитанные цифровые значения характеристик полимеров позволяют гипотетически идентифицировать соединения с наиболее оптимальными физико-химическими свойствами, сделать отбор подходящих полимеров с эффективным спектром свойств и последующий прогноз свойств систем, в которых исследуемые полимеры являются одним из ее компонентов. В перспективе данный расчетно-цифровой подход к функциональной оптимизации полимерных систем необходим в технологии строительных материалов для существенного повышения эффективности при практическом применении на этапе проектирования строительных конструкций – архитектурные расчеты конструкций из бетонов определяют прочностные характеристики материалов, а используя корреляцию свойств материалов с составом и химическими свойствами компонентов строительных композиций возможно смоделировать их состав и структуру, способствуя таким образом появлению условий для применения в моделировании дополнительного базиса влияния факторов физико-химических свойств материалов на характеристики конструкций.

В работе смоделированы молекулярные структуры полимеров различного состава и строения, а также рассчитаны значения ряда физико-химических, физико-механических, структурных и других параметров смоделированных структур (со)полимеров (таблицы 3.2.1-3.2.17). Основным параметром исследования взаимосвязи «структура-свойство» был выбран показатель «температура стеклования» [156], т.к. среди рассчитанных характеристик его значение является определяющим условием формирования сплошной полимерной пленки в структуре цементно-полимерного композита. В таблицах 3.2.1-3.2.17 приведены расчеты свойств смоделированных структур полимеров.

Условные обозначения в таблицах 3.2.1-3.2.17:

ВА - Винацетат

ВВ-10 (51-53%) - изомер 1* винилового эфира версатиковой кислоты (массовая доля 51-53% в смеси изомеров)

ВВ-10 (31-33%) - изомер 2 винилового эфира версатиковой кислоты (массовая доля 31-33% в смеси изомеров)

ВВ-10 (14-16%) - изомер 3 винилового эфира версатиковой кислоты (массовая доля 14-16% в смеси изомеров)

ВВ-10 (1-3%) - изомер 4 винилового эфира версатиковой кислоты (массовая доля 1-3% в смеси изомеров)

2-ЭГА - 2-этилгексилакрилат

*Изомерный состав винилового эфира версатиковой кислоты представлен в соответствии с изомерным составом версатиковой кислоты, представленным в таблице 3.1.1.

Таблица 3.2.1 – Свойства гомополимеров (поливинилацетата, поливинилверсатата, поли-2-этилгексилакрилата) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер	Молекулярная масса повторяющегося звена	Индекс связности 0X	Индекс связности 1X	Индекс связности 0Xv	Индекс связности 1Xv	Объем Ван-дер-Ваальса, Ом·см	Температура стеклования, T _{ст} , К	Температура стеклования, T _{ст} для бесконечно большой молекулярной массы, К	Температура вторичных релаксационных переходов, К	Температура полупериода этапа разложения, К
ВА	86,09	4,5689	2,7877	3,6010	1,9604	45,42	302,7	303,8	255,5	552,0
ВВ-10 (51-53%)	209,31	11,6378	6,8869	10,1699	5,8096	131,67	303,7	306,4	303,7	617,6
ВВ-10 (31-33%)	198,31	10,7676	6,4535	9,7996	5,6650	127,20	283,4	285,7	283,4	606,9
ВВ-10 (14-16%)	198,31	10,6044	6,5597	9,6365	5,7711	127,28	262,1	264,0	262,1	612,2
ВВ-10 (1-3%)	198,31	10,9831	6,2061	10,0152	5,4176	124,82	303,9	306,5	303,9	594,6
2-ЭГА	184,28	9,6818	6,2744	8,7138	5,4411	118,14	248,4	250,0	248,4	643,4

Таблица 3.2.2 – Свойства гомополимеров (поливинилацетата, поливинилверсатата, поли-2-этилгексилакрилата) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер	Коэффициент объемного термического расширения, ppm/K	Молярный объем при 298К, см ³ /моль	Плотность при 298 К, г/см ³	Теплоемкость (жидкая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Теплоемкость (твердая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Изменение молярной теплоемкости при T _{ст} , Дж/моль·К	Энергия когезии (Федорс) при 298К, кДж/моль	Энергия когезии (Ван- Кревелен) при 298К, кДж/моль	Параметр растворимости (Федорс) при 298К (Дж/см ³) ^{0,5}
ВА	316,0	70,64	1,2187	153,89	118,59	34,64	31,14	22,57	20,99
ВВ-10 (51-53%)	315,1	209,25	1,0003	406,89	321,07	83,51	71,65	56,74	18,50
ВВ-10 (31-33%)	668,1	203,01	0,9768	391,19	310,23	87,29	67,36	55,47	18,22
ВВ-10 (14-16%)	710,9	202,21	0,9807	386,08	310,98	90,73	68,41	56,44	18,39
ВВ-10 (1-3%)	314,9	202,65	0,9785	397,96	306,99	88,76	64,92	53,23	17,90
2-ЭГА	741,5	185,09	0,9956	351,77	288,48	83,69	65,59	54,25	18,83

Таблица 3.2.3 – Свойства гомополимеров (поливинилацетата, поливинилверсатата, поли-2-этилгексилакрилата) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер	Параметр растворимости (Ван-Кревелен) при 298К, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$	Поверхностное натяжение (молярный паракор), дин/см	Поверхностное натяжение (Федорс) при 298К, дин/см	Поверхностное натяжение (Ван-Кревелен) при 298К, дин/см	Теплопроводность при 298К, $\text{Дж}/(\text{К}\cdot\text{м}\cdot\text{с})$	Показатель рефракции и при 298К	Диэлектрическая проницаемость при 298К	Удельное объемное сопротивление при 298К, Ом·см	Диаманитная восприимчивость при 298К, emu/g	Модуль объемной деформации, МПа
ВА	17,87	41,88	43,44	35,05	0,1755	1,4814	3,2339	$3,40\cdot 10^{16}$	47,75404	$3,10\cdot 10^3$
ВВ-10 (51-53%)	16,47	35,79	36,71	31,42	0,1380	1,4816	2,6211	$5,73\cdot 10^{17}$	145,9639	$2,43\cdot 10^3$
ВВ-10 (31-33%)	16,53	35,05	35,95	31,58	0,1372	1,4753	2,6000	$6,31\cdot 10^{17}$	141,5388	$2,14\cdot 10^3$
ВВ-10 (14-16%)	16,71	35,69	36,41	32,03	0,1372	1,4739	2,6148	$5,89\cdot 10^{17}$	141,1449	$2,28\cdot 10^3$
ВВ-10 (1-3%)	16,21	32,66	35,11	30,76	0,1372	1,4794	2,5857	$6,74\cdot 10^{17}$	143,698	$2,20\cdot 10^3$
2-ЭГА	17,12	37,92	37,56	33,10	0,1394	1,4720	2,6628	$4,72\cdot 10^{17}$	127,6309	$2,70\cdot 10^3$

Таблица 3.2.4 – Свойства гомополимеров (поливинилацетата, поливинилверсатата, поли-2-этилгексилакрилата) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер	Модуль сдвига, МПа	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона при 298К	Молекулярная масса переплетения цепей, а.е.м.	Критическая молекулярная масса, а.е.м.	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	Энергия активации вязкого течения для бесконечно большой молекулярной массы, кДж/моль	Кислород, проникаемость при 298К, Dow units	Азот, проникаемость при 298К, Dow units	СО ₂ , проникаемость при 298К, Dow units
ВА	779,5869	$2,16 \cdot 10^3$	0,3840	$7,50 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^4$	64,30	64,54	90,47	22,22	393,7603
ВВ-10 (51-53%)	$1,17 \cdot 10^3$	$3,03 \cdot 10^3$	0,2920	$4,83 \cdot 10^4$	$9,65 \cdot 10^4$	101,31	102,22	539,40	152,92	$2,75 \cdot 10^3$
ВВ-10 (31-33%)	$1,01 \cdot 10^3$	$2,62 \cdot 10^3$	0,2958	$4,43 \cdot 10^4$	$8,86 \cdot 10^4$	92,24	92,98	590,22	168,54	$3,04 \cdot 10^3$
ВВ-10 (14-16%)	0,053986	0,161958	0,2958	$4,43 \cdot 10^4$	$8,86 \cdot 10^4$	91,26	91,94	513,40	144,97	$2,61 \cdot 10^3$
ВВ-10 (1-3%)	$1,03 \cdot 10^3$	$2,67 \cdot 10^3$	0,2979	$4,35 \cdot 10^4$	$8,69 \cdot 10^4$	102,46	103,34	794,71	232,42	$4,20 \cdot 10^3$
2-ЭГА	0,060985	0,182954	0,3037	$3,83 \cdot 10^4$	$7,67 \cdot 10^4$	80,00	80,52	362,23	99,45	$1,78 \cdot 10^3$

Таблица 3.2.5 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира весатиковой кислоты и сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата (чередующегося строения) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер/ соотношение мономеров	Молекул ярная масса повтора ющегося звена	Индекс связност и 0X	Индекс связност и 1X	Индекс связност и 0Xv	Индекс связност и 1Xv	Объем Ван-дер- Ваальса, Ом·см	Температ ура стеклова ния, T _{ст} , К	Температура стеклования, T _{ст} , для бесконечно большой молекулярной массы, К	Температура вторичных релаксацион ных переходов, К	Температура полупериода этапа разложения, К
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 1:1)	295,40	16,207	9,675	13,771	7,770	177,09	301,67	305,47	301,67	598,49
ВА : ВВ(31-33%) (соотношение 1:1)	284,40	15,336	9,241	13,401	7,625	172,62	287,51	290,84	287,51	590,27
ВА : ВВ(14-16%) (соотношение 1:1)	284,40	15,173	9,347	13,237	7,732	172,70	272,73	275,73	272,73	593,97
ВА : ВВ(1-3%) (соотношение 1:1)	284,40	15,552	8,994	13,616	7,378	170,25	301,70	305,37	301,70	581,66
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 3:1)	467,58	25,345	15,250	20,973	11,691	267,94	298,88	304,73	286,47	581,35
ВА : 2-ЭГА (соотношение 1:1)	270,37	14,251	9,062	12,315	7,402	163,56	264,16	266,84	264,16	614,29
ВА:2-ЭГА (соотношение 3:1)	442,55	23,389	14,637	19,517	11,322	254,41	276,30	281,05	258,32	590,04

Таблица 3.2.6 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты и сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата (чередующегося строения) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер/ соотношение мономеров	Коэффициент объемного термического расширения, ppm/K	Молярный объем при 298К, см ³ /моль	Плотность при 298К, г/см ³	Теплоемкость (жидкая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Теплоемкос ть (твердая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Изменение молярной теплоемко сти при T _{ст} , Дж/моль·К	Энергия когезии (Федорс) при 298К, кДж/моль	Энергия когезии (Ван- Кревелен) при 298К, кДж/моль	Параметр растворимос ти (Федорс) при 298К, (Дж/см ³) ^{0,5}
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 1:1)	316,98	279,89	1,055422	560,79	439,66	119,18	102,78	79,30	19,16
ВА : ВВ(31-33%) (соотношение 1:1)	660,43	273,65	1,039259	545,09	428,82	122,55	98,50	78,04	18,97
ВА : ВВ(14-16%) (соотношение 1:1)	688,88	272,86	1,042294	539,97	429,57	125,44	99,55	79,00	19,10
ВА : ВВ(1-3%) (соотношение 1:1)	316,95	273,30	1,040614	551,85	425,58	124,43	96,06	75,79	18,75
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 3:1)	319,65	421,17	1,110185	868,58	676,84	191,29	165,06	124,44	19,80
ВА : 2-ЭГА (соотношение 1:1)	706,52	255,73	1,057239	505,67	407,07	117,88	96,73	76,82	19,45
ВА:2-ЭГА (соотношение 3:1)	681,78	397,02	1,114687	813,46	644,25	188,52	159,00	121,95	20,01

Таблица 3.2.7 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты и сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата (чередующегося строения) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер/ соотношение мономеров	Параметр растворимост и (Ван- Кревелен) при 298К, (Дж/см ³) ^{0,5}	Поверхнос тное натяжение (молярный парахор), дин/см	Поверхнос тное натяжение (Федорс) при 298К, дин/см	Поверхно стное натяжение (Ван- Кревелен) при 298К, дин/см	Теплопров одность при 298К, Дж/(К·м·с)	Показатель рефракции при 298К	Диэлектр ическая проницае мость при 298К	Удельное объемное сопротивл ение при 298К, Ом·см	Диамагнит ная восприимч ивость при 298К, emu/g	Модуль объемной деформаци и, МПа
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 1:1)	16,83	37,26	38,46	32,35	0,148691	1,481541	79,73	2,78·10 ¹⁷	193,72	2,57·10 ³
ВА : ВВ (31-33%) (соотношение 1:1)	16,89	36,73	37,95	32,49	0,148666	1,477127	77,34	2,93·10 ¹⁷	189,29	2,34·10 ³
ВА : ВВ(14-16%) (соотношение 1:1)	17,02	37,23	38,29	32,82	0,148666	1,476164	76,98	2,78·10 ¹⁷	188,90	2,40·10 ³
ВА : ВВ(1-3%) (соотношение 1:1)	16,65	34,88	37,35	31,90	0,148666	1,479979	77,63	3,04·10 ¹⁷	191,45	2,38·10 ³
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 3:1)	17,19	38,77	40,16	33,27	0,158425	1,481484	119,96	1,36·10 ¹⁷	289,23	2,69·10 ³
ВА : 2-ЭГА (соотношение 1:1)	17,33	38,99	39,23	33,64	0,150781	1,47496	71,99	2,28·10 ¹⁷	175,38	2,77·10 ³
ВА : 2-ЭГА (соотношение 3:1)	17,53	40,00	40,75	34,14	0,160335	1,477447	112,27	1,15·10 ¹⁷	270,89	2,73·10 ³

Таблица 3.2.8 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты и сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата (чередующегося строения) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Мономер/ соотношение мономеров	Модуль сдвига, МПа	Модуль Юнга, МПа	Коэффиц иент Пуассона при 298К	Молекуляр ная масса переплетен ия цепей, а.е.м.	Критичес кая молекуляр ная масса, а.е.м.	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	Энергия активации вязкого течения для бесконечно большой молекулярной массы, кДж/моль	Кислород, проницае мость при 298К, Dow units	Азот, проницаем ость при 298К, Dow units	СО ₂ , проницае мость при 298К, Dow units
ВА : ВВ(51-53%) (соотношение 1:1)	973,6036	2,59·10 ³	0,33157	72,61373	2,36·10 ⁴	401,43	88,92	344,29	94,14	1688,40
ВА : ВВ(31-33%) (соотношение 1:1)	853,2314	2,28·10 ³	0,337427	69,0207	1,98·10 ⁴	364,37	82,68	366,27	100,65	1806,11
ВА : ВВ(14-16%) (соотношение 1:1)	908,5175	2,42·10 ³	0,331887	68,34975	2,37·10 ⁴	408,74	82,06	329,87	89,89	1611,52
ВА : ВВ(1-3%) (соотношение 1:1)	965,3842	2,55·10 ³	0,321483	69,90718	3,36·10 ⁴	511,49	89,22	455,78	127,47	2291,79
ВА : ВВ 51-53%) (соотношение 3:1)	976,2744	2,61·10 ³	0,338028	121,7277	2,62·10 ⁴	456,99	78,45	220,11	58,06	1037,18
ВА : 2-ЭГА (соотношение 1:1)	0,105528	3,17·10 ⁻¹	0,499981	62,32007	2,46·10 ⁴	425,36	74,42	248,61	66,22	1184,24
ВА : 2-ЭГА (соотношение 3:1)	1,03E+03	2,74·10 ³	0,333052	111,4341	3,23·10 ⁴	534,25	69,71	174,13	45,08	803,53

Таблица 3.2.9 – Свойства сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера 2-ЭГА	Молекулярная масса повторяющегося звена	Индекс связности 0X	Индекс связности 1X	Индекс связности 0Xv	Индекс связности 1Xv	Объем Ван-дер-Ваальса, Ом·см	Температура стеклования, T _{ст} , К	Температура стеклования, T _{ст} , для бесконечно большой молекулярной массы, К	Температура вторичных релаксационных переходов, К	Температура полупериода этапа разложения, К
1	0	86,09	4,5689	2,7877	3,6010	1,9604	45,42	302,7	303,8	255,5	552,0
0,9	0,1	90,93	4,8212	2,9598	3,8533	2,1322	49,01	297,1	298,3	256,4	561,1
0,8	0,2	96,36	5,1036	3,1523	4,1357	2,3244	53,03	291,6	292,8	257,7	570,2
0,7	0,3	102,47	5,4218	3,3693	4,4539	2,5411	57,55	286,2	287,4	259,3	579,4
0,6	0,4	109,41	5,7831	3,6157	4,8152	2,7870	62,69	280,7	281,9	261,2	588,5
0,5	0,5	117,36	6,1969	3,8979	5,2290	3,0687	68,58	275,3	276,6	263,6	597,7
0,4	0,6	126,55	6,6756	4,2243	5,7076	3,3946	75,38	269,9	271,2	266,3	606,8
0,3	0,7	137,30	7,2355	4,6062	6,2676	3,7758	83,35	264,5	265,9	264,5	616,0
0,2	0,8	150,05	7,8995	5,0590	6,9315	4,2277	92,79	259,1	260,5	259,1	625,1
0,1	0,9	165,41	8,6994	5,6045	7,7315	4,7723	104,17	253,7	255,3	253,7	634,3
0	1	184,28	9,6818	6,2744	8,7138	5,4411	118,14	248,4	250,0	248,4	643,4

Таблица 3.2.10 – Свойства сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера 2-ЭГА	Коэффициент объемного термического расширения, ppm/K	Молярный объем при 298К, см ³ /моль	Плотность при 298К, г/см ³	Теплоемкость (жидкая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Теплоемкость (твердая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Изменение молярной теплоемкости при T _{ст} , Дж/моль·К	Энергия когезии (Федорс) при 298К, кДж/моль	Энергия когезии (Ван-Кревелен) при 298К, кДж/моль	Параметр растворимости (Федорс) при 298К, (Дж/см ³) ^{0,5}
1	0	316,0	70,64	1,2187	153,89	118,59	34,64	31,14	22,57	20,99
0,9	0,1	643,2	76,29	1,1920	163,66	126,97	36,90	32,84	24,13	20,75
0,8	0,2	652,9	82,61	1,1664	174,59	136,36	39,46	34,74	25,88	20,51
0,7	0,3	662,9	89,73	1,1419	186,90	146,93	42,39	36,88	27,85	20,27
0,6	0,4	673,2	97,82	1,1184	200,89	158,94	45,76	39,32	30,09	20,05
0,5	0,5	683,8	107,08	1,0959	216,90	172,69	49,67	42,11	32,66	19,83
0,4	0,6	694,7	117,80	1,0743	235,43	188,59	54,24	45,33	35,62	19,62
0,3	0,7	705,8	130,33	1,0535	257,10	207,20	59,64	49,11	39,09	19,41
0,2	0,8	717,4	145,19	1,0335	282,80	229,26	66,10	53,58	43,21	19,21
0,1	0,9	729,2	163,10	1,0142	313,75	255,84	73,96	58,97	48,17	19,02
0	1	741,5	185,09	0,9956	351,77	288,48	83,69	65,59	54,25	18,83

Таблица 3.2.11 – Свойства сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера 2-ЭГА	Параметр растворимости (Ван-Кревелен) при 298К, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$	Поверхностное натяжение (молярный парахор), дин/см	Поверхностное натяжение (Федорс) при 298К, дин/см	Поверхностное натяжение (Ван-Кревелен) при 298К, дин/см	Теплопроводность при 298К, Дж/(К·м·с)	Показатель рефракции и при 298К	Диэлектрическая проницаемость при 298К	Удельное объемное сопротивление при 298К, Ом·см	Диаманитная восприимчивость при 298К, emu/g	Модуль объемной деформации, МПа
1	0	17,87	41,88	43,44	35,05	0,1755	1,4814	3,2339	$3,40 \cdot 10^{16}$	47,75404	$3,10 \cdot 10^3$
0,9	0,1	17,78	41,40	42,75	34,82	0,1718	1,4803	3,1660	$4,66 \cdot 10^{16}$	51,6957	$2,94 \cdot 10^3$
0,8	0,2	17,70	40,93	42,10	34,59	0,1682	1,4792	3,1009	$6,28 \cdot 10^{16}$	56,10751	$2,83 \cdot 10^3$
0,7	0,3	17,62	40,49	41,46	34,38	0,1645	1,4781	3,0384	$8,38 \cdot 10^{16}$	61,07891	$2,76 \cdot 10^3$
0,6	0,4	17,54	40,07	40,85	34,18	0,1609	1,4772	2,9783	$1,10 \cdot 10^{17}$	66,72359	$2,72 \cdot 10^3$
0,5	0,5	17,46	39,67	40,26	33,98	0,1573	1,4762	2,9207	$1,44 \cdot 10^{17}$	73,18824	$2,72 \cdot 10^3$
0,4	0,6	17,39	39,29	39,68	33,79	0,1537	1,4753	2,8652	$1,86 \cdot 10^{17}$	80,66554	$2,76 \cdot 10^3$
0,3	0,7	17,32	38,92	39,13	33,61	0,1501	1,4744	2,8117	$2,38 \cdot 10^{17}$	89,41364	$2,76 \cdot 10^3$
0,2	0,8	17,25	38,58	38,59	33,43	0,1465	1,4736	2,7603	$3,02 \cdot 10^{17}$	99,78659	$2,74 \cdot 10^3$
0,1	0,9	17,18	38,24	38,07	33,26	0,1430	1,4728	2,7107	$3,79 \cdot 10^{17}$	112,2834	$2,72 \cdot 10^3$
0	1	17,12	37,92	37,56	33,10	0,1394	1,4720	2,6628	$4,72 \cdot 10^{17}$	127,6309	$2,70 \cdot 10^3$

Таблица 3.2.12 – Свойства сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера 2-ЭГА	Модуль сдвига, МПа	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона при 298К	Молекулярная масса переплетения цепей, а.е.м.	Критическая молекулярная масса, а.е.м.	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	Энергия активации вязкого течения для бесконечно большой молекулярной массы, кДж/моль	Кислород, проникаемость при 298К, Dow units	Азот, проникаемость при 298К, Dow units	СО ₂ , проникаемость при 298К, Dow units
1	0	779,5869	2,16·10 ³	0,3840	7,50·10 ³	1,50·10 ⁴	64,30	64,54	90,47	22,22	393,7603
0,9	0,1	774,8249	2,14·10 ³	0,3790	8,41·10 ³	1,68·10 ⁴	65,78	66,03	107,16	26,68	473,4986
0,8	0,2	782,1514	2,15·10 ³	0,3736	9,51·10 ³	1,90·10 ⁴	67,28	67,55	125,92	31,76	564,4665
0,7	0,3	800,0923	2,19·10 ³	0,3677	1,08·10 ⁴	2,17·10 ⁴	68,80	69,09	146,86	37,50	667,465
0,6	0,4	830,824	2,26·10 ³	0,3613	1,25·10 ⁴	2,49·10 ⁴	70,34	70,65	170,10	43,95	783,2644
0,5	0,5	877,1613	2,38·10 ³	0,3542	1,45·10 ⁴	2,90·10 ⁴	71,90	72,24	195,72	51,14	912,5966
0,4	0,6	942,7964	2,54·10 ³	0,3464	1,70·10 ⁴	3,41·10 ⁴	73,49	73,85	223,81	59,12	1,06·10 ³
0,3	0,7	0,127362	0,382081	0,3377	2,03·10 ⁴	4,06·10 ⁴	75,09	75,48	254,44	67,91	1,21·10 ³
0,2	0,8	0,101672	0,305012	0,3279	2,46·10 ⁴	4,92·10 ⁴	76,71	77,14	287,69	77,54	1,39·10 ³
0,1	0,9	0,079651	0,23895	0,3167	3,04·10 ⁴	6,07·10 ⁴	78,35	78,82	323,61	88,05	1,58·10 ³
0	1	0,060985	0,182954	0,3037	3,83·10 ⁴	7,67·10 ⁴	80,00	80,52	362,23	99,45	1,78·10 ³

Таблица 3.2.13 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (с учетом изомерного состава) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера ВВ-10 (51-53%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (31-33%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (14-16%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (1-3%)	Молекулярная масса повторяющегося звена, а.е.м.	Индекс связности 0X	Индекс связности 1X	Индекс связности 0Xv	Индекс связности 1Xv	Объем Ван-дер-Ваальса, Ом·см	Температура стеклования, T _{ст} , К	Температура вторичных релаксационных переходов, К
1	0	0	0	0	86,09	4,56891	2,78769	3,60095	1,96044	45,4212	302,7	255,4
0,9	0,052	0,03	0,015	0,003	91,37	4,86563	2,96220	3,88632	2,13014	49,185	301,5	260,7
0,8	0,104	0,06	0,03	0,006	97,34	5,20111	3,15952	4,20897	2,32200	53,4404	300,3	266,6
0,7	0,156	0,09	0,045	0,009	104,14	5,58349	3,38441	4,57672	2,54068	58,2907	299,2	273,1
0,6	0,208	0,12	0,06	0,012	111,97	6,02333	3,6431	4,99974	2,79223	63,8698	298,1	280,4
0,5	0,26	0,15	0,075	0,015	121,06	6,53463	3,94382	5,49148	3,08464	70,3555	297,0	288,4
0,4	0,312	0,18	0,09	0,018	131,77	7,13636	4,29772	6,07020	3,42877	77,9882	295,9	295,9
0,3	0,364	0,21	0,105	0,021	144,55	7,85484	4,72028	6,76119	3,83966	87,1016	294,8	294,8
0,2	0,416	0,27	0,105	0,009	160,08	8,72703	5,23534	7,60000	4,34055	98,201	293,7	293,7
0,1	0,468	0,3	0,12	0,012	179,34	9,80989	5,87247	8,64143	4,96008	111,940	292,6	292,6
0	0,52	0,3	0,15	0,03	203,88	11,1898	6,68175	9,96864	5,74696	129,404	291,5	291,5

Таблица 3.2.14 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (с учетом изомерного состава) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера ВВ-10 (51-53%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (31-33%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (14-16%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (1-3%)	Температура полупериода разложения, К	Коэффициент объемного термического расширения, ppm/K	Молярный объем при 298К, см ³ /моль	Плотность при 298К, г/см ³	Теплоемкость (жидкая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Теплоемкость (твердая фаза) при 298К, Дж/моль·К	Изменение молярной теплоемкости при T _{ст} , Дж/моль·К	Энергия когезии (Федорс) при 298К, кДж/моль
1	0	0	0	0	551,9	316,0	70,64	1,2187	153,894	118,590	34,6408	31,1364
0,9	0,052	0,03	0,015	0,003	558,1	317,2	76,71	1,1911	164,859	127,425	36,9149	32,8610
0,8	0,104	0,06	0,03	0,006	564,2	318,3	83,57	1,1647	177,256	137,415	39,4883	34,8110
0,7	0,156	0,09	0,045	0,009	570,2	319,3	91,39	1,1395	191,387	148,800	42,4242	37,0335
0,6	0,208	0,12	0,06	0,012	576,3	320,4	100,38	1,1153	207,640	161,897	45,8050	39,5899
0,5	0,26	0,15	0,075	0,015	582,4	643,4	110,84	1,0922	226,535	177,122	49,7400	42,5618
0,4	0,312	0,18	0,09	0,018	588,5	645,3	123,15	1,0700	248,772	195,039	54,3772	46,0593
0,3	0,364	0,21	0,105	0,021	594,6	647,2	137,84	1,0487	275,322	216,432	59,9230	50,2352
0,2	0,416	0,27	0,105	0,009	600,8	649,1	155,70	1,0281	307,557	242,452	66,6193	55,3253
0,1	0,468	0,3	0,12	0,012	606,9	651,1	177,85	1,0084	347,573	274,701	75,0062	61,6217
0	0,52	0,3	0,15	0,03	612,9	653,2	206,04	0,9895	398,564	315,736	85,7852	69,6195

Таблица 3.2.15 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (с учетом изомерного состава) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера ВВ-10 (51-53%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (31-33%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (14-16%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (1-3%)	Энергия когезии (Ван-Кревелен) при 298К, кДж/моль	Параметр растворимости (Федорс) при 298К, кДж/моль	Параметр растворимости (Ван-Кревелен) при 298К, $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{0,5}$	Поверхностное натяжение (молярный парахор), дин/см	Поверхностное натяжение (Федорс) при 298К, дин/см	Поверхностное натяжение (Ван-Кревелен) при 298К, дин/см	Теплопроводность при 298К, Дж/(К·м·с)	Показатель рефракции при 298К
1	0	0	0	0	22,5654	20,9942	17,8726	41,8849	43,4370	35,0464	0,1755	1,4814
0,9	0,052	0,03	0,015	0,003	24,0725	20,6972	17,7146	41,0673	42,6198	34,6341	0,1716	1,4810
0,8	0,104	0,06	0,03	0,006	25,7765	20,4094	17,5624	40,2971	41,8313	34,2378	0,1678	1,4807
0,7	0,156	0,09	0,045	0,009	27,7186	20,1301	17,4155	39,5705	41,0699	33,8565	0,1639	1,4804
0,6	0,208	0,12	0,06	0,012	29,9526	19,8591	17,2736	38,8839	40,3342	33,4893	0,1601	1,4801
0,5	0,26	0,15	0,075	0,015	32,5496	19,5957	17,1366	38,2342	39,6226	33,1355	0,1563	1,4798
0,4	0,312	0,18	0,09	0,018	35,6058	19,3397	17,0040	37,6187	38,9339	32,7942	0,1526	1,4795
0,3	0,364	0,21	0,105	0,021	39,2550	19,0907	16,8758	37,0347	38,2669	32,4649	0,1488	1,4792
0,2	0,416	0,27	0,105	0,009	43,7038	18,8503	16,7539	36,5092	37,6258	32,1526	0,1450	1,4789
0,1	0,468	0,3	0,12	0,012	49,2060	18,6142	16,6336	35,9808	36,9988	31,8452	0,1413	1,4787
0	0,52	0,3	0,15	0,03	56,1940	18,3821	16,5148	35,4500	36,3849	31,5424	0,1376	1,4785

Таблица 3.2.16 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (с учетом изомерного состава) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера ВВ-10 (51-53%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (31-33%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (14-16%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (1-3%)	Диэлектрическая проницаемость при 298К	Удельное объемное сопротивление при 298К, Ом·см	Диаманитная восприимчивость при 298К, emu/g	Модуль объемной деформации, МПа	Модуль сдвига, МПа	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона при 298К
1	0	0	0	0	3,2339	$3,40 \cdot 10^{16}$	47,7540	$3,10 \cdot 10^3$	779,58	$2,16 \cdot 10^3$	0,3840
0,9	0,052	0,03	0,015	0,003	3,1607	$4,77 \cdot 10^{16}$	52,0577	$2,99 \cdot 10^3$	788,51	$2,17 \cdot 10^3$	0,3788
0,8	0,104	0,06	0,03	0,006	3,0903	$6,60 \cdot 10^{16}$	56,9237	$2,88 \cdot 10^3$	799,81	$2,20 \cdot 10^3$	0,3730
0,7	0,156	0,09	0,045	0,009	3,0226	$9,01 \cdot 10^{16}$	62,4698	$2,78 \cdot 10^3$	813,86	$2,22 \cdot 10^3$	0,3668
0,6	0,208	0,12	0,06	0,012	2,9574	$1,22 \cdot 10^{17}$	68,8493	$2,69 \cdot 10^3$	831,13	$2,26 \cdot 10^3$	0,3599
0,5	0,26	0,15	0,075	0,015	2,8947	$1,62 \cdot 10^{17}$	76,2654	$2,60 \cdot 10^3$	853,26	$2,31 \cdot 10^3$	0,3522
0,4	0,312	0,18	0,09	0,018	2,8342	$2,15 \cdot 10^{17}$	84,9931	$2,52 \cdot 10^3$	880,39	$2,37 \cdot 10^3$	0,3436
0,3	0,364	0,21	0,105	0,021	2,7759	$2,81 \cdot 10^{17}$	95,4140	$2,44 \cdot 10^3$	913,59	$2,44 \cdot 10^3$	0,3339
0,2	0,416	0,27	0,105	0,009	2,7195	$3,64 \cdot 10^{17}$	108,0524	$2,38 \cdot 10^3$	955,69	$2,53 \cdot 10^3$	0,3226
0,1	0,468	0,3	0,12	0,012	2,6652	$4,67 \cdot 10^{17}$	123,7569	$2,31 \cdot 10^3$	$1,01 \cdot 10^3$	$2,64 \cdot 10^3$	0,3095
0	0,52	0,3	0,15	0,03	2,6127	$5,95 \cdot 10^{17}$	143,7860	$2,24 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^3$	0,2940

Таблица 3.2.17 – Свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты (с учетом изомерного состава) с молекулярной массой 100000, смоделированных в программе Biovia

Массовая доля мономера ВА	Массовая доля мономера ВВ-10 (51-53%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (31-33%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (14-16%)	Массовая доля мономера ВВ-10 (1-3%)	Молекулярная масса переплетения цепей, а.е.м.	Критическая молекулярная масса, а.е.м.	Энергия активации вязкого течения, кДж/моль	Энергия активации вязкого течения для бесконечно большой молекулярной массы, кДж/моль	Кислород, проникаемость при 298К, Dow units	Азот, проникаемость при 298К, Dow units	СО ₂ , проникаемость при 298К, Dow units
1	0	0	0	0	$7,50 \cdot 10^3$	$1,50 \cdot 10^4$	64,30	64,54	90,47	22,22	393,76
0,9	0,052	0,03	0,015	0,003	$8,47 \cdot 10^3$	$1,69 \cdot 10^4$	67,20	67,47	112,82	28,20	500,81
0,8	0,104	0,06	0,03	0,006	$9,66 \cdot 10^3$	$1,93 \cdot 10^4$	70,18	70,48	139,26	35,41	629,94
0,7	0,156	0,09	0,045	0,009	$1,11 \cdot 10^4$	$2,22 \cdot 10^4$	73,25	73,58	170,28	44,00	784,17
0,6	0,208	0,12	0,06	0,012	$1,29 \cdot 10^4$	$2,59 \cdot 10^4$	76,40	76,77	206,35	54,15	966,73
0,5	0,26	0,15	0,075	0,015	$1,53 \cdot 10^4$	$3,05 \cdot 10^4$	79,64	80,05	247,98	66,04	$1,18 \cdot 10^3$
0,4	0,312	0,18	0,09	0,018	$1,83 \cdot 10^4$	$3,65 \cdot 10^4$	82,96	83,42	295,67	79,87	$1,43 \cdot 10^3$
0,3	0,364	0,21	0,105	0,021	$2,22 \cdot 10^4$	$4,44 \cdot 10^4$	86,36	86,89	349,94	95,81	$1,72 \cdot 10^3$
0,2	0,416	0,27	0,105	0,009	$2,76 \cdot 10^4$	$5,52 \cdot 10^4$	89,72	90,32	410,31	113,79	$2,04 \cdot 10^3$
0,1	0,468	0,3	0,12	0,012	$3,52 \cdot 10^4$	$7,04 \cdot 10^4$	93,27	93,97	479,11	134,54	$2,42 \cdot 10^3$
0	0,52	0,3	0,15	0,03	$4,63 \cdot 10^4$	$9,25 \cdot 10^4$	97,04	97,86	557,32	158,41	$2,85 \cdot 10^3$

Расчетные значения температур стеклования, смоделированных в программе BIOVIA с использованием модуля Syntia, гомополимеров ВА, 2-ЭГА, изомеров ВВ-10 (ВВ-10 (51-53 масс. %), ВВ-10 (31-33 масс. %), ВВ-10 (14-16 масс. %), ВВ-10 (1-3 масс. %)) и их смеси с учетом типового содержания (ВВ-10 (смесь изомеров)) приведены на рисунке 3.2.1.

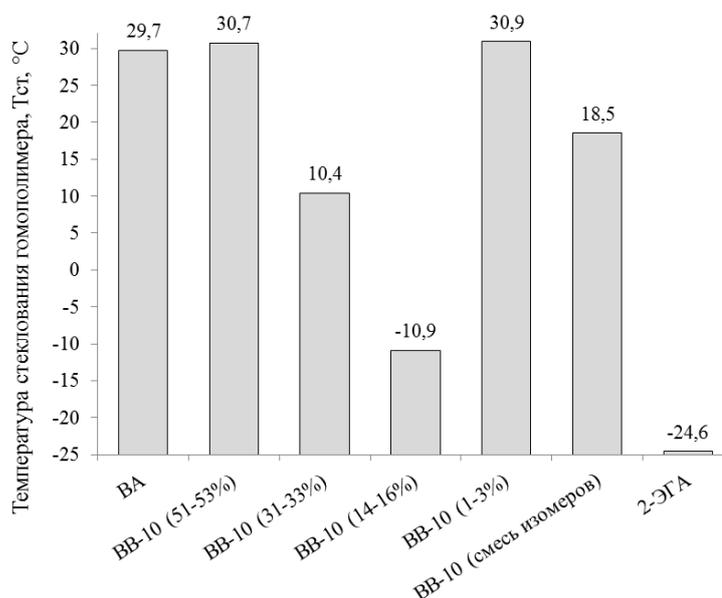


Рисунок 3.2.1 – Расчетные значения температур стеклования гомополимеров

Для анализа полученных расчетных результатов $T_{ст}$ проводилось сравнение со значениями, опубликованными в научно-исследовательских источниках. Так для поли-2-этилгексилакрилата в работе [157] авторы указывают значение $T_{ст} = -50$ °C, а в работе [100] $T_{ст} = -36$ °C. Наиболее близкими к расчетным значениям $T_{ст}$ гомополимеров были литературные значения указанного параметра для поливинилацетата, согласно которым $T_{ст}$ лежит в диапазоне 28-35 °C. Значение $T_{ст}$ для гомополимера ВВ-10 также отличается от приведенного в статье [89], для которого характерна $T_{ст} = -3$ °C, однако, при этом авторы не приводят сведения об изомерном составе мономера, что вероятно и является причиной различия экспериментальных величин $T_{ст}$ с расчетными, и дополнительно подтверждает необходимость учета структуры мономера ВВ-10 для практического использования сополимера.

Согласно проведенным расчетам влияния соотношения ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА на температуру стеклования образующегося статистического сополимера показано, что с увеличением содержания в сополимере мономера ВВ-10 (2-ЭГА) наблюдается снижение температуры стеклования, при этом в случае с 2-ЭГА зависимость имеет более выраженный характер (рисунок 3.2.2).

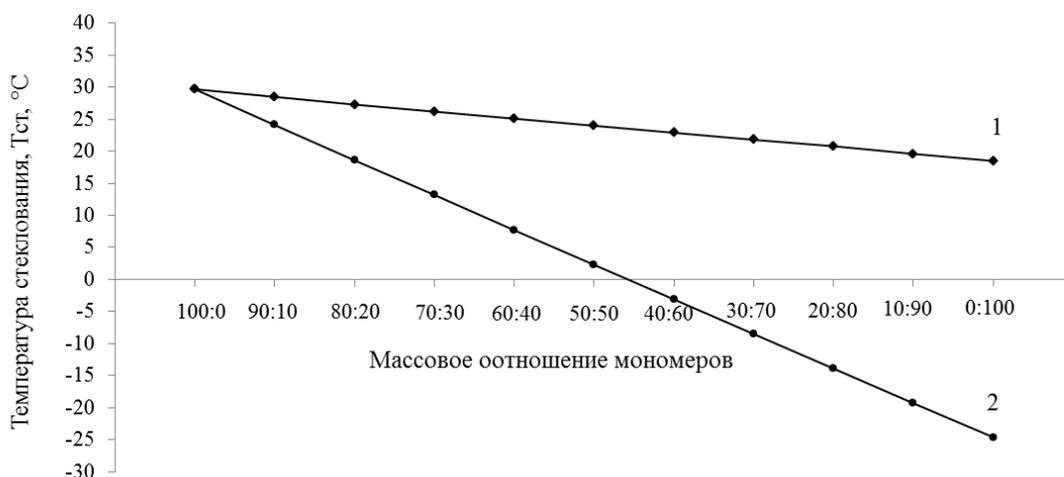


Рисунок 3.2.2 – Зависимость температуры стеклования статистического сополимера от соотношения мономеров в сополимере:

1 - ВА к ВВ-10 (смесь изомеров); **2** - ВА к 2-ЭГА

Для оценки влияния строения сополимеров на их физико-химические и физико-механические свойства смоделированы структуры статистических и чередующихся сополимеров ВА:2-ЭГА и ВА:ВВ-10 для мольного соотношения мономеров 1:1 и 3:1 соответственно. Выбор соотношения мономеров обусловлен значениями, при которых достигается защитный эффект от омыления винилацетатных групп, так называемый «эффект зонтика» (рисунок 1.5.1, глава 1.5) [56, 100, 101]. Вычисленные значения температур стеклования в зависимости от структуры сополимера и содержания мономерных звеньев в сополимере приведены на рисунке 3.2.3.

Анализ зависимостей расчетных значений температур стеклования сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА (рисунок 3.2.3) показывает, что получение сополимеров чередующегося строения позволяет достичь снижения температуры стеклования сополимеров.

В случае использования в качестве сомономера ВВ-10(смесь изомеров) наблюдается незначительная разница в температурах стеклования сополимеров, отличающихся порядком расположения мономерных звеньев в полимерной цепи. Для сополимера на основе ВА и 2-ЭГА различие в температурах стеклования статистического и чередующегося сополимера имеет более выраженный характер и составляет 10-15 °С [156].

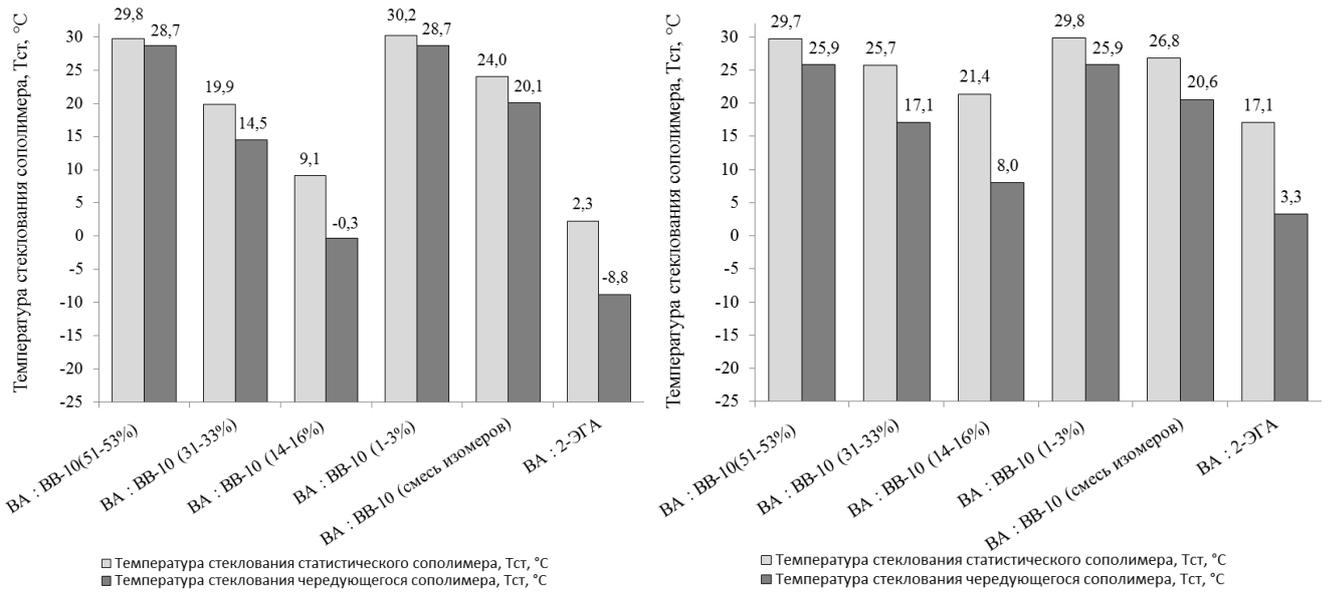


Рисунок 3.2.3 - Зависимость температуры стеклования сополимеров ВА и 2-ЭГА/ ВВ-10 от строения сополимеров: **а** - мольное соотношение ВА:2-ЭГА / ВВ-10 = 1:1, **б** - мольное соотношение ВА:2-ЭГА / ВВ-10 = 3:1

Более выраженное влияние зависимости $T_{ст}$ от строения полимеров в случае сополимера ВА и 2-ЭГА по сравнению с ВА и ВВ-10 является, очевидно, следствием большего различия в константах активности мономеров, и при сополимеризации ВА с 2-ЭГА без применения специальных подходов (изменение режимов проведения эмульсионной сополимеризации, введение специальных добавок для выравнивания реакционной способности мономеров) приводит к образованию сополимера неоднородной структуры, с образованием в полимерной цепи акрилатных и винилацетатных блоков, что приводит к повышению $T_{ст}$ либо появлению двух областей стеклования на кривой ДСК.

Таким образом, полученные расчетные данные подтверждают возможность применения производимого в России 2-ЭГА в качестве эффективной замены импортного мономера ВВ-10. Характеристики смоделированных систем свидетельствуют о приоритете направлений эмпирических работ в данных исследованиях - получении сополимеров винилацетата и 2-ЭГА чередующегося строения, а также разработке технологии получения дисперсии сополимеров и РПП на их основе, отвечающих современным требованиям, предъявляемым к полимерсодержащим смесям строительного назначения [27].

3.3. Закономерности получения редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты / 2-этилгексилакрилата

Традиционно РПП получают эмульсионной сополимеризацией мономеров с последующей сушкой образовавшейся дисперсии сополимеров на распылительной сушилке. Эмульсионная сополимеризация винилацетата подробно рассмотрена во многих работах [52, 58-61, 76-87, 158-161]. Тем не менее, каждая система обладает отличительными свойствами. Ввиду того, что винилацетат является полярным и малореакционноспособным мономером, процессу эмульсионной полимеризации присущи характерные особенности. Кроме того, получение сополимеров осложняется тем, что в литературе отсутствуют данные о взаимосвязи технологии получения дисперсий и РПП на основе сополимеров ВА и 2-ЭГА / ВВ-10 с параметрами, имеющими практическое значение для полимермодифицированных строительных материалов.

Значительные различия свойств ВА с ВВ-10 / 2-ЭГА, приводят к трудностям сополимеризации, при этом для 2-ЭГА процесс полимеризации осложняется еще существенной разницей в константах реакционной способности с ВА, что оказывает существенное влияние на структуру сополимера, морфологию частиц, коллоидные, физические и пленкообразующие свойства латекса [80]. Для устранения нежелательных эффектов и получения дисперсий с определенным строением сополимера и необходимыми свойствами, применяются различные подходы проведения эмульсионной сополимеризации и системы компонентов.

Для определения направления экспериментальных исследований с целью получения высокоэффективных РПП – добавок в строительные смеси нами были проанализированы и выявлены наиболее значимые параметры дисперсии и РПП, а также способы их регулирования с позиции дальнейшего применения РПП в составе строительных смесей (таблица 3.3.1).

Из таблицы 3.3.1 следует, что определяющими параметрами, на которые необходимо ориентироваться при создании технологии получения дисперсии сополимеров являются коллоидная (агрегативная) устойчивость дисперсии, средний размер частиц, распределение частиц по размерам дисперсии сополимеров, минимальная температура пленкообразования латекса и температура стеклования сополимера.

При разработке получения полимерной дисперсии необходимо было осуществить выбор оптимальных условий процесса. Для этого в литературном обзоре была рассмотрена роль компонентов реакционной системы с учетом особенностей эмульсионной сополимеризации винилацетата.

Таблица 3.3.1 – Основные параметры дисперсии сополимеров (РПП) строительного назначения, и способы их регулирования

Параметр РПП (латекса)	Значение параметра	Зависимость от других параметров	Способы регулирования параметра
Минимальная температура пленкообразования	Критерий осуществления коагуляции; в условиях эксплуатации строительного раствора ниже МТП не формируется сплошная пленка, не формируется структура композиционного цементно-полимерного материала, снижается прочность цементного камня	-природа полимера, -природа и количество эмульгатора, -размер частиц латекса, -содержание остаточных мономеров	- изменение соотношения мономеров - повышение дисперсности латекса способствует понижению МТП - введение коалесцентов в дисперсию
Способность к пленкообразованию	Условие пленкообразования, т.е. полимер должен находиться в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии	- природа полимера - наличие добавок	- введение сомономеров - изменение соотношения мономеров - изменение структуры сополимера
Способность порошков к редиспергации	Возможность применения порошков по основному назначению; интенсификация процесса	- способ получения РПП из латекса - режим сушки - вид эмульгатора (полимерзащитного коллоида) - другие добавки	- использование в качестве эмульгатора ПВС на стадии синтеза полимерной дисперсии - увеличение скорости редиспергации полимерного порошка - регулирование рН дисперсии
Размер частиц, распределение частиц по размерам полимерной дисперсии	Размер частиц дисперсии оказывает влияние на значение минимальной температуры пленкообразования	- природа и содержание эмульгатора - режим проведения эмульсионной полимеризации - длительность периода нуклеации частиц - введение добавок	- изменение способа ввода мономера, эмульгатора и инициатора к реакционной смеси - увеличение соотношения эмульгатор:мономер - поддержание высоких концентраций инициатора и высокой температуры иницирования,

Продолжение таблицы 3.3.1

			<ul style="list-style-type: none"> - поддержание невысокой концентрации латекса (на уровне 10-30%) - подбор эффективного ПАВ
Высокая адгезия и гидрофобность, стойкость к УФ-излучению, щелочному гидролизу	Необходимые свойства для последующего применения РПП в составе строительных смесей	<ul style="list-style-type: none"> - природа мономеров - равномерное распределение винилацетатных звеньев в полимерной цепи 	<ul style="list-style-type: none"> - природа мономеров, эмульгатора - способ ввода исходных компонентов в реакционную смесь - введение добавок – регуляторов реакционной способности мономеров
Температура стеклования полимера	Ниже температуры стеклования не происходит образование прочной полимерной пленки в структуре полимерсодержащего цементного композита	<ul style="list-style-type: none"> - природа полимера - строение полимерной цепи 	<ul style="list-style-type: none"> - подбор состава мономеров - изменение режима проведения процесса эмульсионной полимеризации (ввода мономеров)
Содержание остаточных мономеров	Наличие мономеров в продукте ухудшают его качество		<ul style="list-style-type: none"> - контроль полноты протекания реакции - подбор оптимальных параметров и продолжительности процесса
Содержание коагулюма	Образование коагулюма загрязняет оборудование, возникает необходимость отделения коагулюма либо включение в технологию дополнительной стадии его измельчения	<ul style="list-style-type: none"> - природа и количество эмульгатора - концентрация латекса 	<ul style="list-style-type: none"> - подбор эффективного стабилизатора системы - добавления мономера в полупериодическом режиме

Экспериментальные исследования по подбору условий получения дисперсий сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА проводили при фиксированных значениях концентраций исходных соединений.

При разработке способа получения РПП в процессе синтеза латекса требовалось обеспечить системе помимо коллоидной устойчивости дополнительную стабилизацию, которая предусматривает способность полимерного порошка, выделенного из латекса, к повторному диспергированию, которое характерно только для стерически стабилизированных систем. Кроме того, стерическая стабилизация снижает степень восприимчивости дисперсии к действию электролитов, обладает высокой эффективностью в дисперсионных системах с различным содержанием полимерной фазы [103, 162].

Дополнительно для обеспечения коллоидной устойчивости системы требуется учет свойств поверхности полимерной фазы, которая обусловлена природой используемых при получении дисперсии мономеров и инициатора. Полярные группы, расположенные на поверхности макромолекул могут дополнительно стабилизировать дисперсию, что происходит, например, при использовании инициатора персульфатного типа. Этим фактом, помимо удобства применения, обусловлен выбор в качестве инициатора персульфата аммония для исследуемых в настоящей работе коллоидных систем.

Также существенным фактором, способным оказывать влияние на вязкость, размер частиц и коллоидную стабильность латекса, например, способствовать получению латексов с более узким распределением частиц по размерам и большей устойчивостью, или наоборот, способствовать ее дестабилизации и коагуляции, являются буферы (соли). Помимо контроля рН реакционной системы, буферы оказывают влияние на скорость разложения инициатора. С целью предотвращения возможных побочных реакций гидролиза ацетатных групп при получении дисперсий сополимеров винилацетата в работе стремились к получению латексов, итоговое значение рН которых составляет 4,0-5,5.

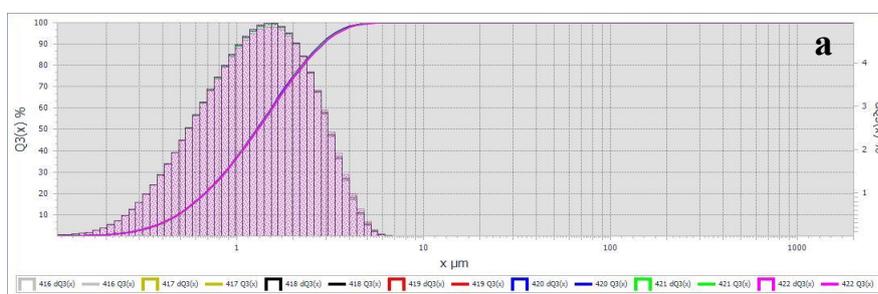
3.3.1. Исследование свойств и состава дисперсий сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты и редиспергируемых полимерных порошков на их основе

Как уже отмечалось, немаловажное значение имеет размер частиц полимерной дисперсии, из которой в дальнейшем образуется пленка полимера при совмещении полимерной дисперсии (РПП) с минеральными вяжущими веществами. Поэтому при разработке способа получения дисперсии сополимеров стремятся к получению дисперсии с наименьшим значением среднего диаметра частиц.

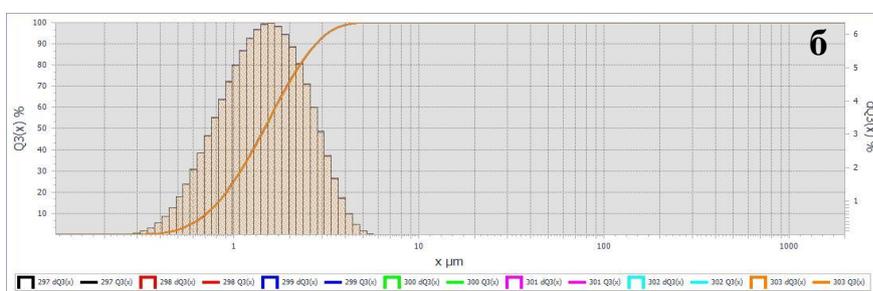
В промышленной эмульсионной полимеризации в зависимости от дальнейшей области применения получаемой дисперсии могут быть использованы различные марки ПВС, отличающиеся степенью гидролиза, степенью кристалличности и молекулярной массой.

При разработке способа получения дисперсии сополимеров ВА и ВВ-10 изначально для проведения синтезов был выбран ПВС марки 16/1 (степень гидролиза 98-99%) ввиду обеспечения лучшей гидрофобности получаемых РПП. Попытка получить дисперсию сополимера ВА и ВВ-10 в условиях загрузки всех компонентов на начальном этапе (в условиях периодического режима) привела к полной коагуляции дисперсии во время синтеза.

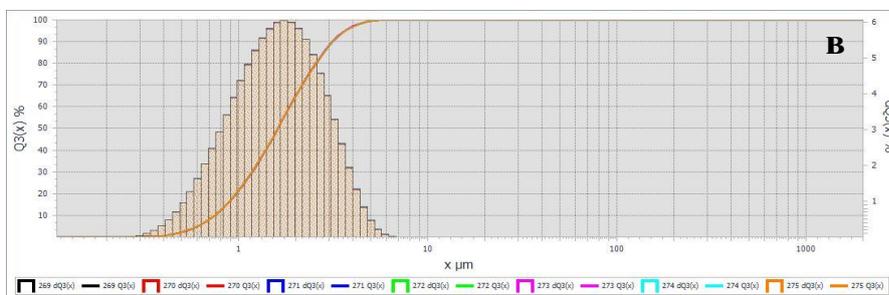
Переход к полупериодическому режиму ввода компонентов позволил получить устойчивые латексы, стабильные при хранении. Размеры частиц латекса и их распределение по размерам, в условиях различных соотношений мономеров в присутствии карбонатного буфера и ПВС марки 16/1 в полупериодическом режиме приведены на рисунке 3.3.1.1.



Параметры распределения: $d_{10}=0,5$ мкм, **$d_{50}=1,3$ мкм**, $d_{90}=2,8$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}=0,8$ мкм, **$d_{50}=1,5$ мкм**, $d_{90}=2,8$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,4$



Параметры распределения: $d_{10}=0,7$ мкм, **$d_{50}=1,6$ мкм**, $d_{90}=3,2$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,5$

Рисунок 3.3.1.1 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при различном мольном соотношении мономеров

ВА:ВВ-10: **а** - 1:1, **б** - 3:1, **в** - 5:1, соответственно

С возрастанием доли ВА в исходной смеси мономеров наблюдалось небольшое увеличение итогового среднего диаметра частиц латекса – от 1,3 мкм (для мольного соотношения мономеров ВА:ВВ-10=1:1) до 1,6 мкм (для мольного соотношения ВА:ВВ-10=5:1).

Для оценки влияния введения мономерных звеньев ВВ-10 в полимерную цепь поливинилацетата на снижение температуры стеклования были сняты методом дифференциально-сканирующей калориметрии ДСК-кривые поливинилацетата и сополимеров ВА и ВВ-10 (рисунки 3.3.1.2-3.3.1.5), полученных в одинаковых условиях.

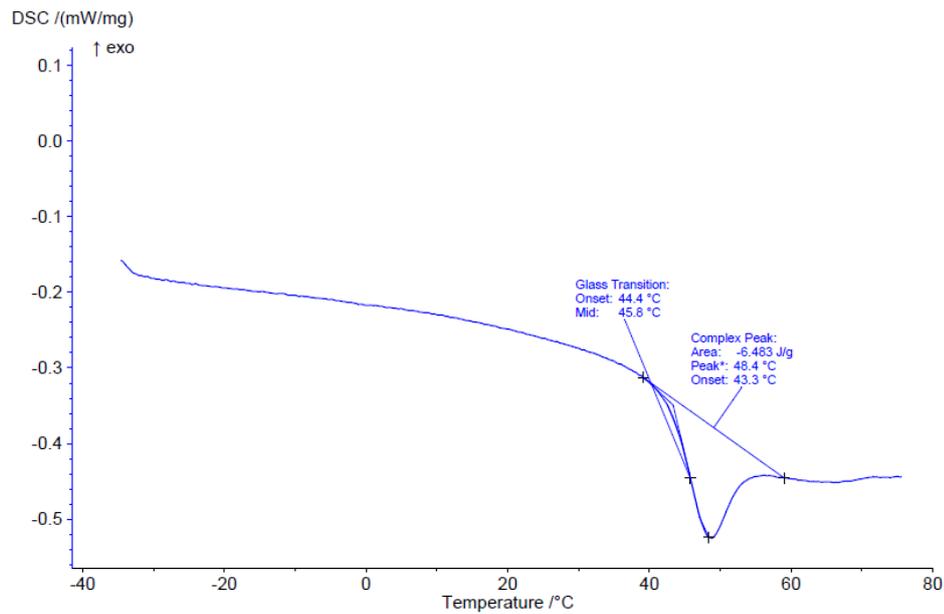


Рисунок 3.3.1.2 - ДСК-кривая поливинилацетата, полученного в полупериодическом режиме в присутствии ПВС

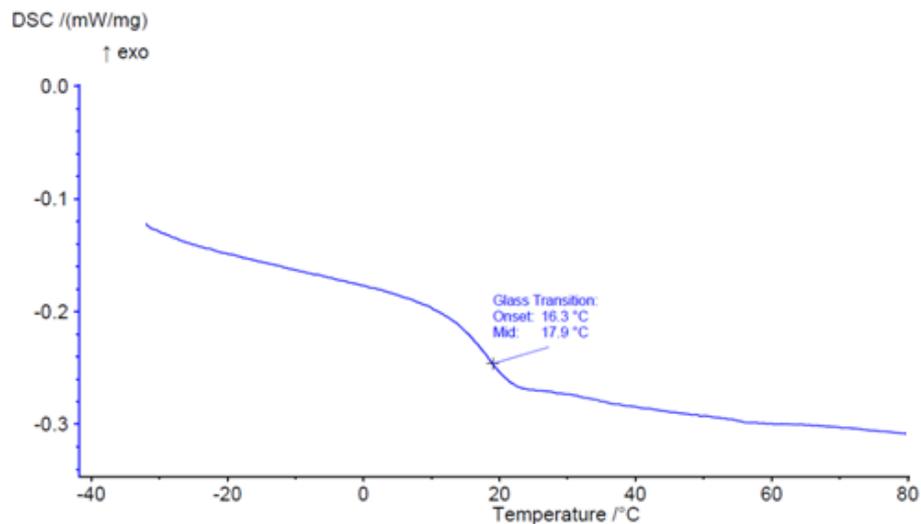


Рисунок 3.3.1.3 – ДСК-кривая сополимера ВА и ВВ-10 (соотношение мономеров 1:1 соответственно), полученного в полупериодическом режиме

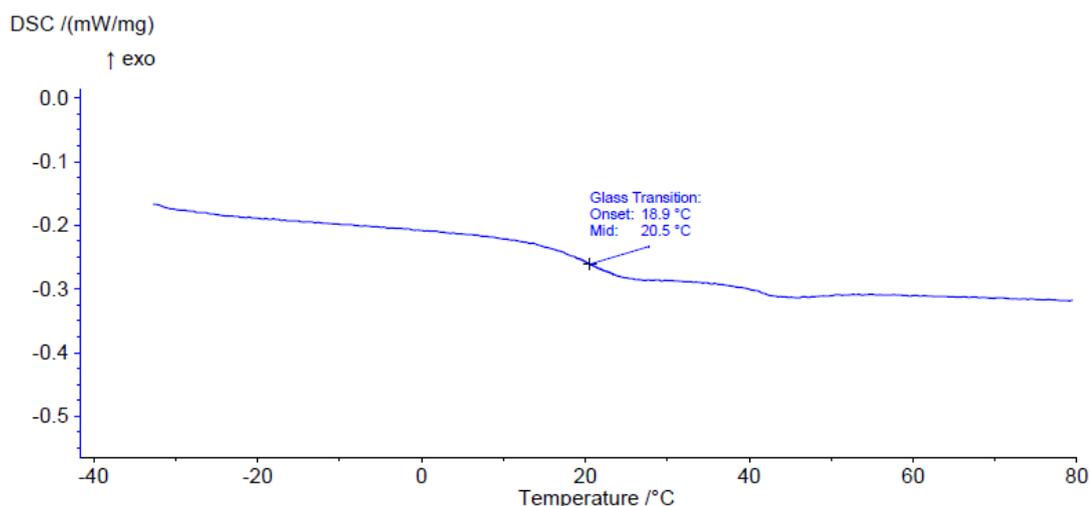


Рисунок 3.3.1.4 – ДСК-кривая сополимера ВА и ВВ-10 (соотношение мономеров 3:1, соответственно), полученного в полупериодическом режиме

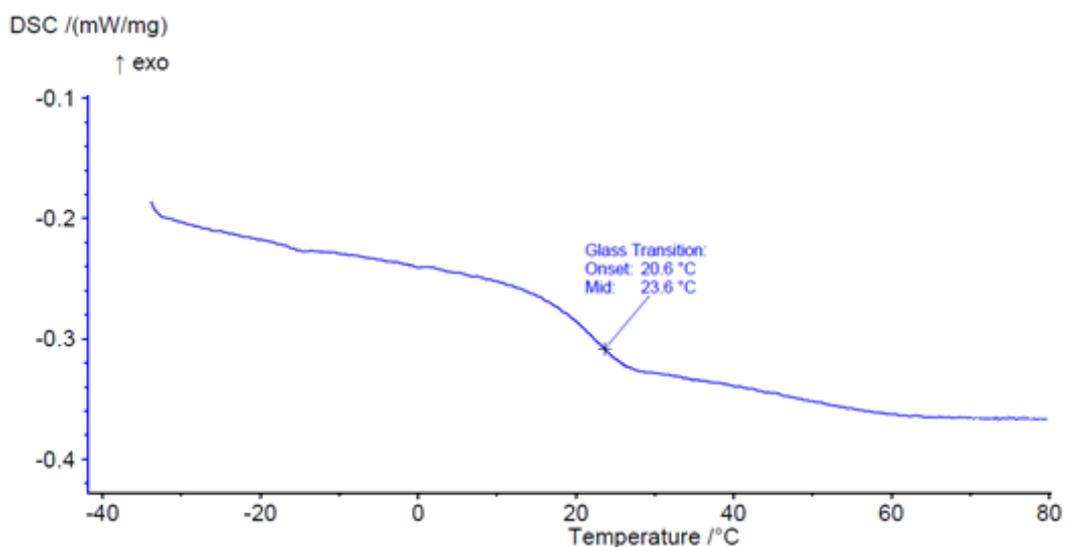


Рисунок 3.3.1.5 – ДСК-кривая сополимера ВА с ВВ-10 (соотношение исходных мономеров 5:1 соответственно), полученного в полупериодическом режиме

Для поливинилацетата температура стеклования составила 45,8 °С (рисунок 3.3.1.2). Для сополимеров ВА и ВВ-10 температура стеклования составила 17,9 °С - для сополимера, полученного при соотношения мономеров ВА:ВВ-10 = 1:1 (рисунок 3.3.1.3), 20,5 °С – для сополимера полученного при соотношении мономеров ВА:ВВ-10 = 3:1 (рисунок 3.3.1.4), 23,6 °С – для сополимера, полученного при соотношении мономеров ВА:ВВ-10 = 5:1 (рисунок 3.3.1.5). Присутствие на кривых ДСК сополимеров только одной области стеклования позволяет сделать заключение об однородности получаемого продукта, а именно отсутствии ВА- и ВВ-10- блоков в структуре полимерной цепи, что объясняется высокой склонностью к чередованию

мономерных звеньев в сополимере ввиду значений констант реакционной способности мономеров, близких к 1. Экспериментально полученные $T_{ст}$ сополимеров ВА и ВВ-10 не сильно отличаются от расчетных значений, полученных методом компьютерного моделирования (глава 3.2, рисунки 3.2.2, 3.2.3), при этом разница составляет не более 30%. Для поливинилацетата различие с расчетным значением составляет 15 °С. Вероятнее всего, расхождение экспериментальных и расчетных значений является следствием протекания реакции переноса цепи на поливиниловый спирт, обладающего $T_{ст} \sim 80$ °С.

Методом ИК-спектроскопии охарактеризованы составы сополимеров ВА и ВВ-10, полученных эмульсионной сополимеризацией в полупериодическом режиме при мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10, равном 1:1, 3:1, 5:1, соответственно (рисунок 3.3.1.6).

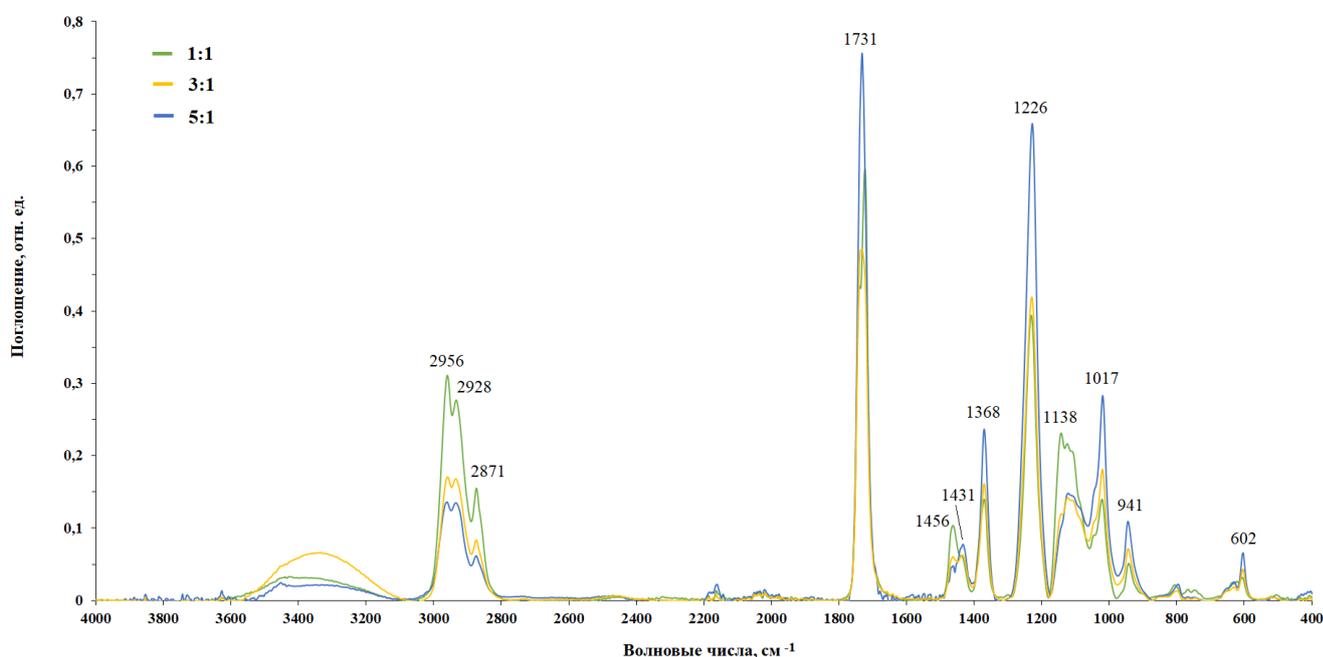


Рисунок 3.3.1.6 - ИК-спектры сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10, равном 1:1, 3:1, 5:1, соответственно

С увеличением доли мономерных звеньев ВВ-10 в сополимере наблюдалось увеличение интенсивности колебаний полос в области 3000-2800 $см^{-1}$, соответствующих валентным симметричным и асимметричным колебаниям С-Н связи, характерных для алкильных радикалов. Аналогичное увеличение интенсивности сигнала наблюдалось при 1456 $см^{-1}$, относящегося к деформационным С-Н колебаниям -CH₂- групп. При этом уменьшалась интенсивность сигналов при 1731 $см^{-1}$, 1368 $см^{-1}$, 1226 $см^{-1}$, 1017 $см^{-1}$ соответствующих валентным колебаниям С=О эфирных групп, деформационным С-Н колебаниям -CH₃- групп, асимметричным валентным С-О колебаниям и О-С=О и С-О-С соответственно. Наблюдаемый на спектре уширенный

слабоинтенсивный сигнал в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям ОН-группы, принадлежащей ПВС. Об отсутствии мономеров в составе сополимера можно судить по наличию сигнала в области $1580-1660\text{ см}^{-1}$, характерного для С=С связи. Из рисунка 3.3.1.6 видно, что остаточные мономеры в сополимерах отсутствуют [138].

3.3.2. Исследование свойств и состава дисперсий сополимеров винилацетата и 2-этилгексилакрилата и редиспергируемых полимерных порошков на их основе

На устойчивость латекса одновременно воздействуют несколько факторов, влияние которых в зависимости от механизма стабилизации-дестабилизации коллоидной системы может быть разнонаправленным. Учет комплексного воздействия всех факторов достаточно сложен, и в настоящее время единая позиция его объяснения отсутствует. Согласно мнению большинства ученых теория устойчивости латексов под влиянием различных стабилизирующих или дестабилизирующих воздействий не развита в достаточной мере для оценки ее количественных характеристик. Поэтому для каждой конкретной системы требуется проведение исследований, направленных на изучение коллоидных характеристик дисперсий.

Подбор буфера и марки ПВС при получении дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА выполнялся экспериментальным путем. В работе стабилизацию дисперсий осуществляли различными видами ПВС, отличающихся содержанием ацетатных групп и молекулярной массой (ПВС марки 16/1, 05-88, 17-88) [138].

При единовременной загрузке всех реагентов в начале процесса в случае применения ПВС марки 16/1 и 05-88 наблюдалась потеря коллоидной устойчивости системы. Использование других режимов ввода мономеров и инициатора в условиях применения данных видов ПВС не привело к получению стабильных латексов. Все образцы дисперсий обладали широким бимодальным РЧР, при этом средний размер частиц составлял более 8 мкм. Примеры типовых кривых, полученных для латексов в описанных условиях приведены на рисунке 3.3.2.1. Кроме того, по истечении 30 суток с момента синтеза наблюдалась потеря агрегативной и седиментационной устойчивости латексов.

Подобное поведение, очевидно, связано с недостаточной стабилизацией образующихся частиц, а именно, отсутствием необходимого баланса гидрофильно-гидрофобных групп в ПВС 16/1 и, по-видимому, сравнительно низкой молекулярной массой ПВС 05-88, недостаточной для обеспечения стерической стабилизации образующихся частиц латекса в исследуемой системе.

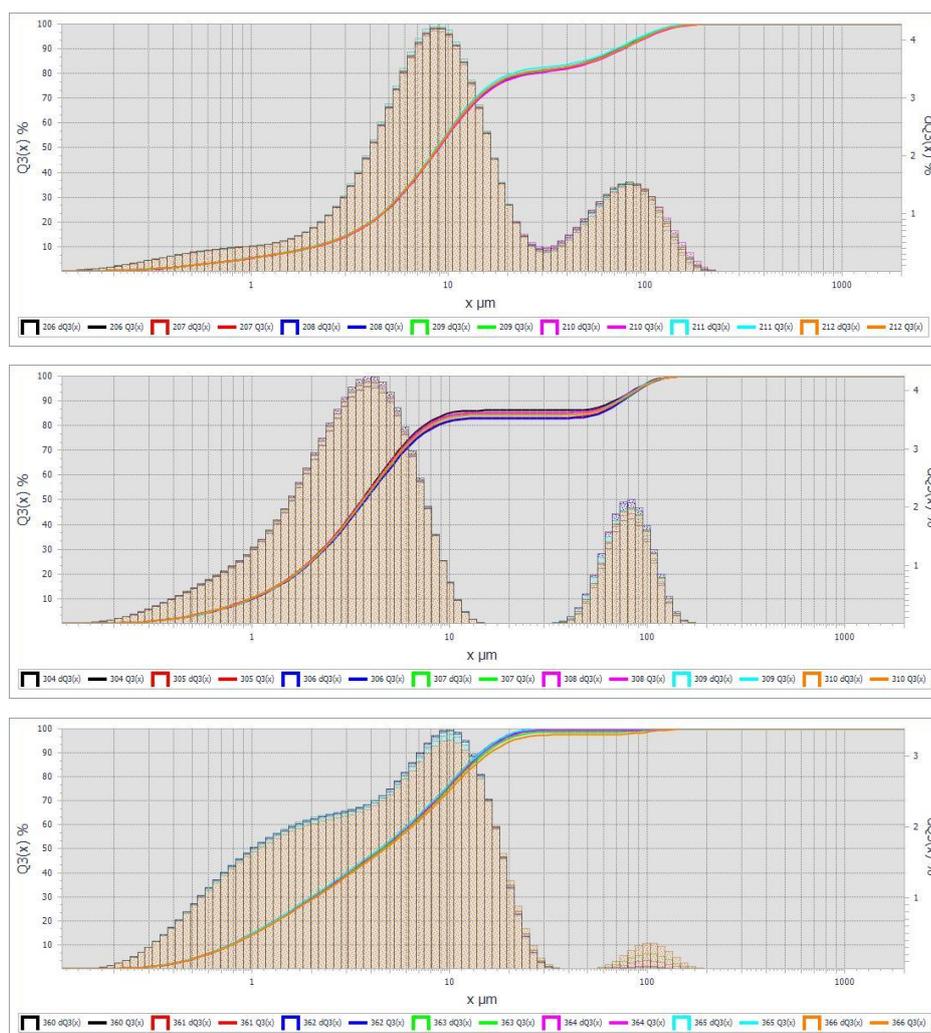


Рисунок 3.3.2.1 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА, полученных в полупериодическом режиме в присутствии ПВС 05-88

В проводимом исследовании коагуляция была уменьшена за счет использования наиболее подходящего вида ПВС марки 17-88, позволившего обеспечить достаточное покрытие поверхности полимерных частиц.

Выполнение двух условий – достаточная молекулярная масса ПВС для обеспечения стерической стабилизации, и необходимый баланс гидрофильно-гидрофобных свойств в структуре стабилизатора обеспечивает получение латексов, пригодных для применения в качестве РПП.

Дополнительным компонентом эмульсионной системы, который также способствует стабилизации / дестабилизации латекса являются соли (буферы). Добавление солей может способствовать получению латексов с более узким РЧР и с меньшим размером частиц, повышению коллоидной стабильности латекса или приводить к противоположному эффекту – частичной или полной коагуляции дисперсии. Известно [64], что для персульфатов скорость

разложения увеличивается при снижении рН среды. Таким образом, добавление буферов различной природы помогает контролировать скорость разложения инициатора и оказывает влияние на скорость полимеризации.

Для проведения экспериментальных исследований были выбраны наиболее распространенные типы буферов, способные обеспечить оптимальные условия получения латексов на основе сополимеров винилацетата.

Кривые изменения рН эмульсионной системы во времени при одновременной загрузке всех компонентов в начале процесса (периодический режим) с использованием различных буферных систем приведены на рисунке 3.3.2.2.

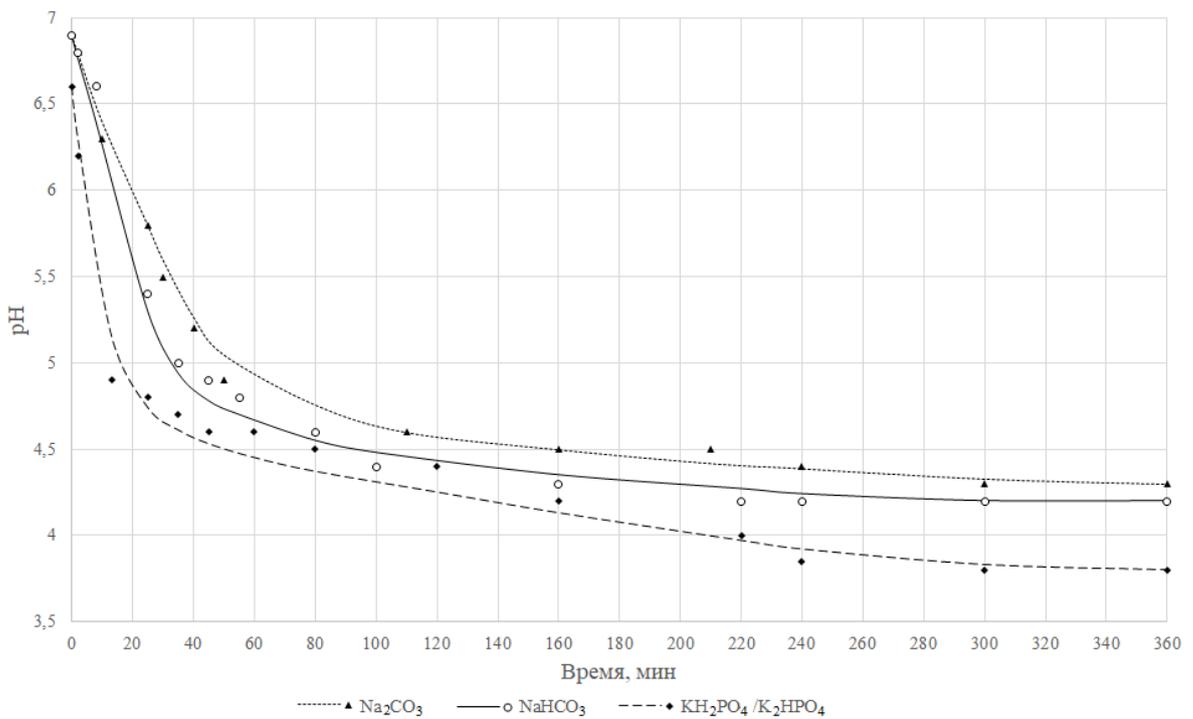
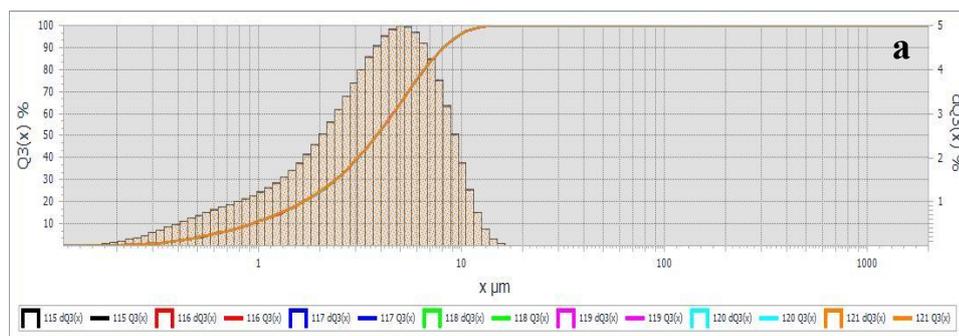
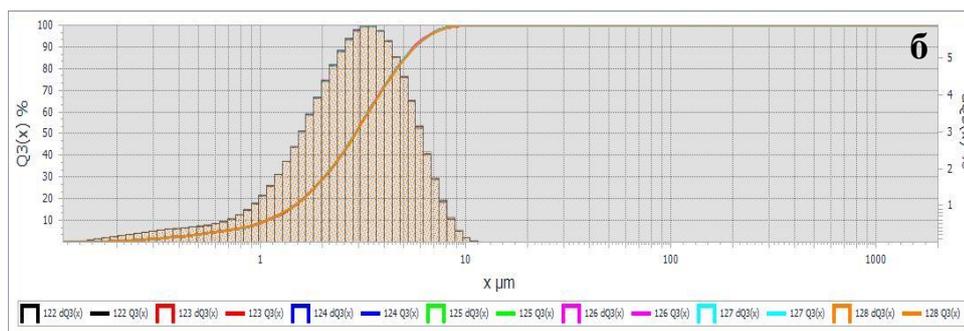


Рисунок 3.3.2.2 – Изменение рН в зависимости от времени протекания эмульсионной сополимеризации ВА и 2-ЭГА в периодическом режиме для системы, стабилизированной ПВС 17-88, при использовании Na_2CO_3 , NaHCO_3 , $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$

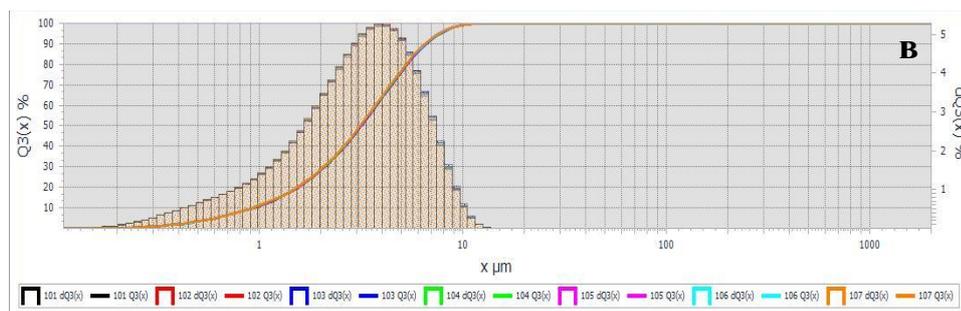
На основании оценки среднего размера частиц для систем, полученных с использованием различных буферов, выявлено, что наименьший средний размер частиц дисперсии получен при использовании Na-гидрокарбонатного буфера (рисунок 3.3.2.3). Стоит отметить, что при использовании гидрокарбонатного буфера отмечалось более плавное снижение рН системы на начальном этапе протекания реакции, что оказало влияние на скорость разложения инициатора и, как следствие, количество и размер образующихся частиц латекса. В случае отсутствия буфера наблюдалась потеря коллоидной устойчивости системы.



Параметры распределения: $d_{10}=0,9$ мкм, **$d_{50}=3,8$ мкм**, $d_{90}=8,1$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,9$



Параметры распределения: $d_{10}=1,1$ мкм, **$d_{50}= 2,9$ мкм**, $d_{90}=5,6$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,6$



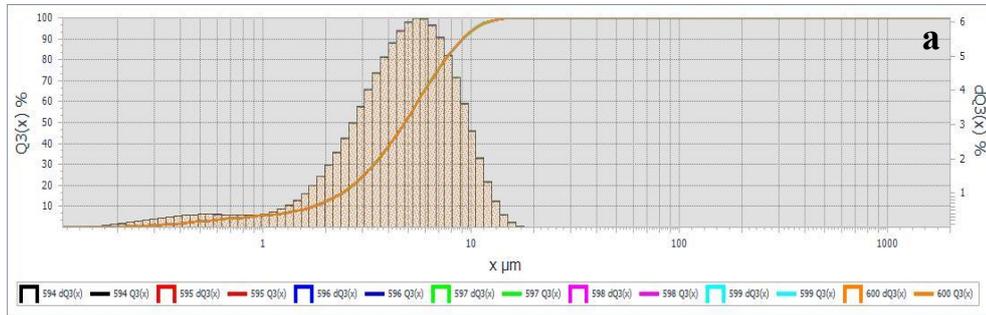
Параметры распределения: $d_{10}=0,9$ мкм, **$d_{50}=3,2$ мкм**, $d_{90}=6,6$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$

Рисунок 3.3.2.3 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсии сополимеров ВА и 2-ЭГА при соотношении мономеров 3:1, соответственно, полученных в периодическом режиме при использовании ПВС 17-88 и буфера: **а** - Na_2CO_3 , **б** - NaHCO_3 , **в** - $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$

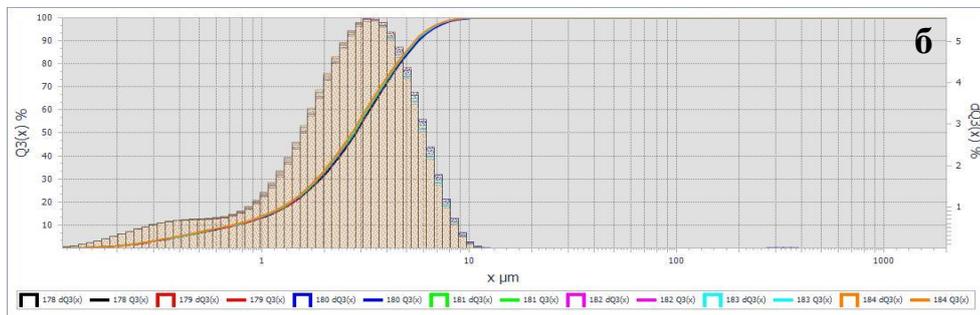
Распределение частиц по размерам для различного соотношения мономеров показаны на рисунке 3.3.2.4. С увеличением доли ВА в смеси мономеров наблюдалось снижение среднего диаметра частиц дисперсии, наряду с этим распределение частиц по размерам становилось шире.

Изменение размера частиц в зависимости от соотношения мономеров и режима проведения процесса объясняется тем, что в системе эмульсионной полимеризации диаметр частиц также является функцией растворимости мономеров и вероятности протекания зарождения частиц по различным механизмам. Изменение доли 2-ЭГА в мономерной смеси влияет на соотношение механизмов зарождения частиц, а, следовательно, и на размер частиц. Кроме того, значительное различие констант реакционной способности для пары мономеров ВА - 2-ЭГА влияет на

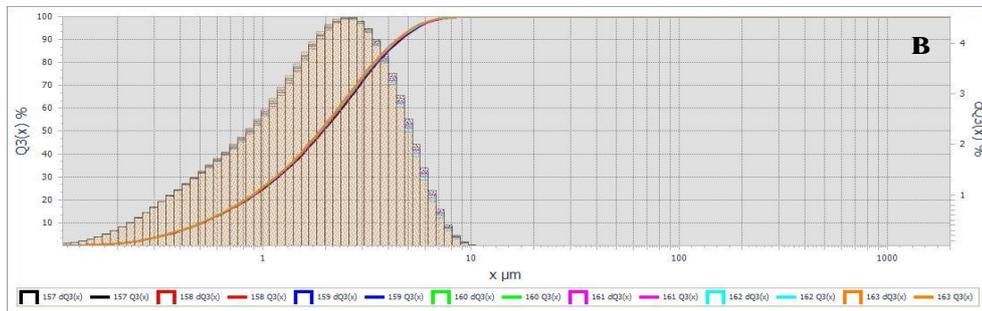
механизм нуклеации и роста полимерно-мономерных частиц, а также структуру образующегося сополимера [138, 163].



Параметры распределения: $d_{10}= 1,7$ мкм, **$d_{50}= 4,8$ мкм**, $d_{90}= 9,1$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,5$



Параметры распределения: $d_{10}= 0,7$ мкм, **$d_{50}= 2,7$ мкм**, $d_{90}= 5,6$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}= 0,5$ мкм, **$d_{50}= 1,9$ мкм**, $d_{90}= 4,5$ мкм, $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=2,1$

Рисунок 3.3.2.4 – Распределение полимерных частиц по размерам дисперсии сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при мольных соотношениях мономеров ВА:2-ЭГА :

а - 1:1, **б** - 3:1, **в** - 5:1

По данным исследований эмульсионной сополимеризации ВА с БА [75, 164], схожим по свойствам с 2-ЭГА ($г_{ВА/БА}=0,037$ и $г_{БА/ВА}= 6,35$, растворимость в воде для ВА - 23-25 г/л, для БА - 1,4 г/л) средний размер частиц латексов, полученных в полупериодическом режиме, уменьшался с увеличением содержания более реакционноспособного и более гидрофобного мономера – бутилакрилата. В нашем исследовании наблюдался обратный характер зависимости – размер частиц возрастал с увеличением доли ВА в мономерной смеси, что можно объяснить с позиции

различия механизмов образования частиц в силу различной природы используемых стабилизаторов коллоидной системы – ПАВ и ПЗК.

Таким образом, по результатам представленных данных следует, что при использовании ПВС в качестве стабилизатора системы изменение соотношения мономеров при проведении эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме оказывает значительное влияние на размер частиц латекса.

Для исследования возможности получения дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА с минимальным размером частиц применялись различные способы ввода мономеров и инициатора.

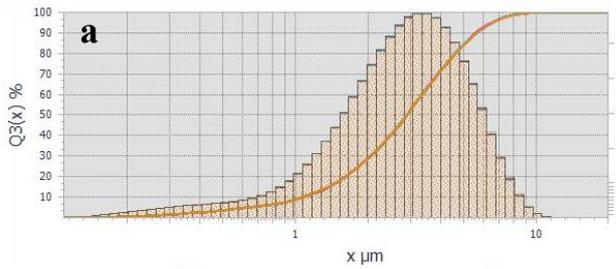
В работе проведено исследование влияния режимов введения мономеров и инициатора в реакционную смесь на итоговый размер частиц дисперсий сополимеров. Результаты представлены на рисунке 3.3.2.5.

Синтезированные латексы характеризовались относительно высокими средними значениями размеров частиц (более 1 мкм) по сравнению с частицами дисперсий, получаемых в присутствии ПАВ [165]. Основная причина такого поведения связана с различием в механизмах образования частиц.

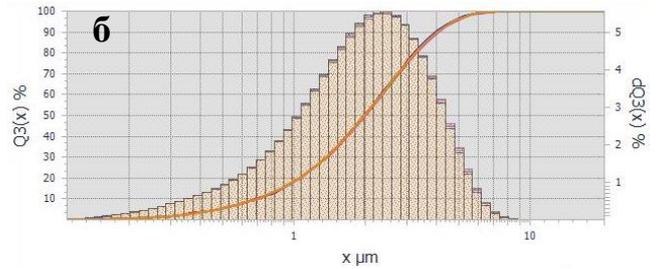
Размеры частиц латексов, полученных в полупериодическом режиме (при дробном введении мономеров и инициатора) были ниже в сравнении с периодическим способом получения латекса.

В соответствии с представленными на рисунке 3.3.2.5 графиками распределения полимерных частиц дисперсии по размерам можно заключить, что наибольшее влияние на снижение среднего диаметра частиц оказал компенсационный режим проведения эмульсионной полимеризации (режим дозирования более реакционноспособного мономера во времени).

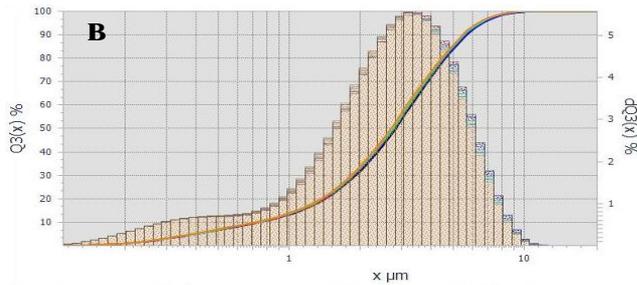
В работе [164] при изучении изменения размера частиц отмечалось их уменьшение наряду с уширением распределения частиц по размерам при переходе от периодического к полупериодическому процессу, когда мономерную смесь дозировали непрерывно в течение определенного времени. Однако в исследуемых нами условиях проведения процесса сополимеризации ВА и 2-ЭГА не наблюдалось значительного различия в размерах частиц и их распределении по размерам для режимов с коротким (периодический режим) и длительным (полупериодический режим) периодами нуклеации.



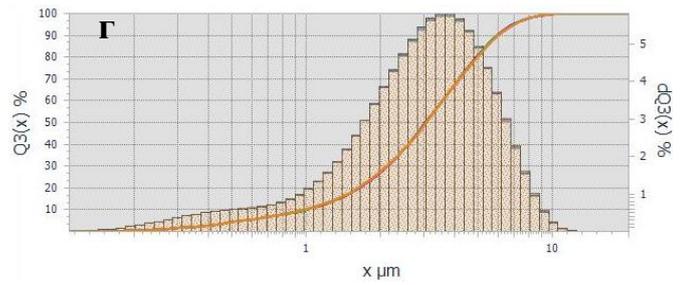
Параметры распределения: $d_{10}= 1,1$ мкм,
 $d_{50}= 2,9$ мкм, $d_{90}= 5,6$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,6$



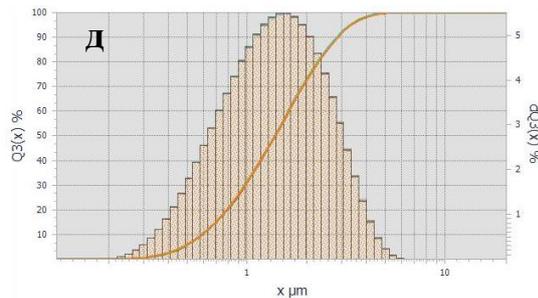
Параметры распределения: $d_{10}= 0,7$ мкм,
 $d_{50}= 2,0$ мкм, $d_{90}= 4,1$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,7$



Параметры распределения: $d_{10}= 0,7$ мкм,
 $d_{50}= 2,7$ мкм, $d_{90}= 5,6$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}= 1,0$ мкм,
 $d_{50}= 3,1$ мкм, $d_{90}= 6,0$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,6$



Параметры распределения: $d_{10}= 0,6$ мкм,
 $d_{50}= 1,4$ мкм, $d_{90}= 2,8$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,6$

Рисунок 3.3.2.5 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсии сополимеров ВА и 2-ЭГА (соотношение мономеров 3:1), стабилизированных ПВС 17-88 и полученных в различных режимах добавления мономеров и инициатора: **а** - периодический режим (добавление всех компонентов в начале процесса), **б** - полупериодический режим (добавление инициатора и мономера порциями через равные промежутки времени), **в** - полупериодический режим (добавление мономера во времени, инициатора - порциями через равные промежутки времени), **г** - полупериодический режим (добавление инициатора и мономера в течение заданного времени), **д** - компенсационный режим (добавление более активного мономера во времени, инициатора – порциями через равные промежутки времени)

С целью подтверждения корректности определения размеров частиц методом лазерной дифракции для сферических частиц были сняты микрофотографии дисперсий (рисунок 3.3.2.6).

На изображении хорошо видно, что частицы имеют правильную сферическую форму, что позволяет судить о корректности полученных в работе результатов о размерах частиц.

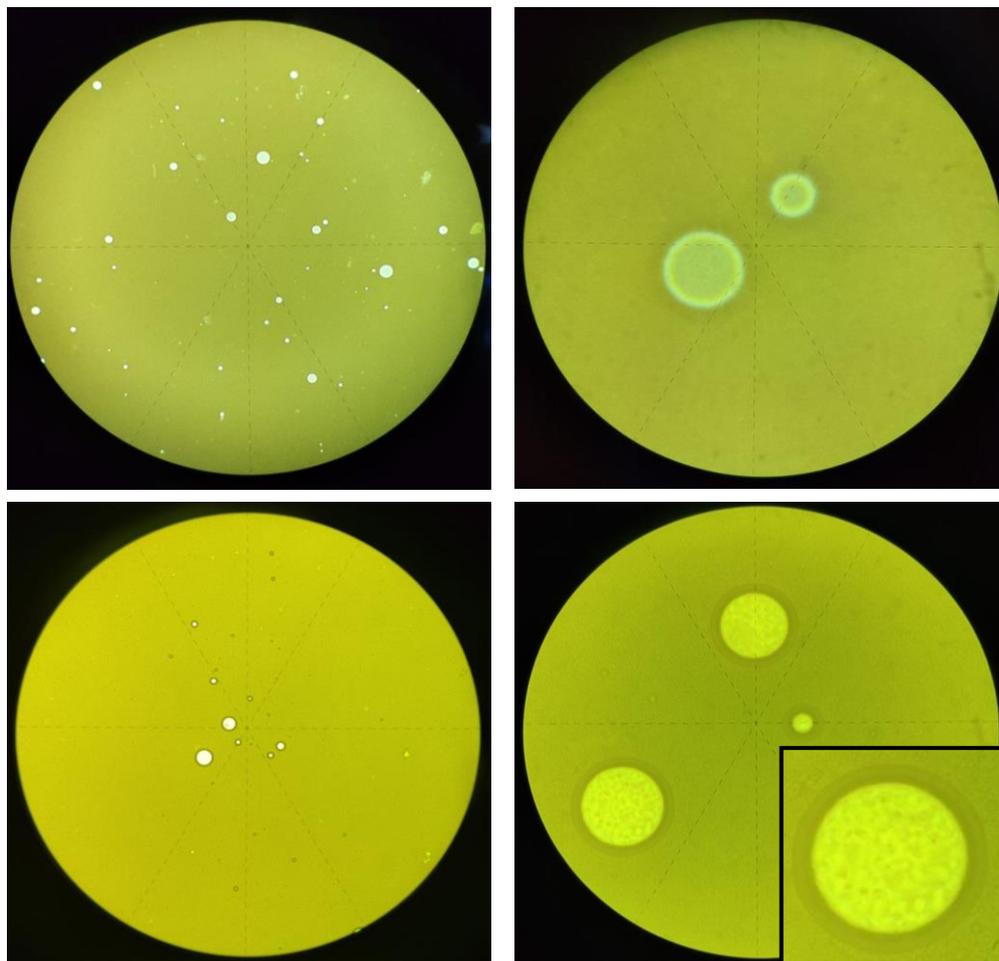


Рисунок 3.3.2.6 - Микрофотографии латексов, полученных в условиях полупериодического режима эмульсионной сополимеризации ВА с 2-ЭГА в присутствии ПВС 17-88

Следует отметить, что проведение процесса с увеличенными загрузками исходных компонентов в периодическом режиме, когда все компоненты реакции вводили на начальном этапе, отмечалась сложность контроля коллоидно-химических и реологических характеристик эмульсионной системы. При этом наблюдалось значительное нарастание вязкости реакционной массы и ее вскипание. Подобное поведение, вероятно, связано со слишком высокой скоростью реакции сополимеризации, т.к. в этом случае в системе присутствует избыток мономера, при котором его концентрация в частицах латекса достигает равновесного значения, и таким образом обеспечивается максимальная для данной системы скорость полимеризации, а также затрудненным теплоотводом ввиду использования полимерзащитного коллоида - ПВС, обладающего высокой молекулярной массой.

Образование коагулюма в процессе эмульсионной полимеризации также является характеристикой стабильности дисперсионной системы и крайне нежелательным явлением как во время проведения процесса, так и при хранении латекса, т.к. влечет за собой дополнительные экономические затраты. В исследовательских целях допускается образование коагулюма в количестве до 1-2 % от массы полимера.

Образование коагулюма может происходить по нескольким причинам: в результате формирования длинноцепочечных разветвлений; вследствие достаточно высокой концентрации инициатора в системе, приводящей к частичной или полной коагуляции латекса; при преимущественном протекании полимеризации в каплях мономера, при которой образующиеся полимерные частицы обладают низкой коллоидной стабильностью и являются в дальнейшем зародышами образования коагулюма [166-168].

Поддержание в процессе эмульсионной полимеризации сравнительно невысокой концентрации полимера в латексе (35-40%), а также применение высокой скорости перемешивания реакционной массы позволили частично решить проблему коалесценции частиц.

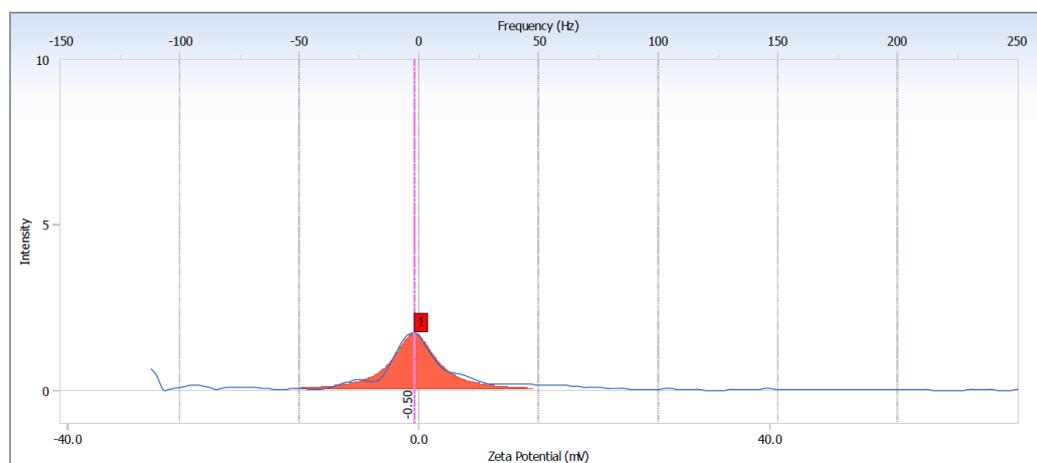
Масса коагулюма, образующегося в процессе синтеза сополимеров ВА и 2-ЭГА в присутствии ПВС 17-88 составила менее 1 масс. % в зависимости от используемого режима и наличия добавок. Образование наибольшего количества коагулюма наблюдалось при использовании компенсационного (1 масс. %) и периодического режима (0,8 масс. %) [138]. В полупериодическом режиме, когда добавление инициатора и мономеров осуществлялось во времени, а также при добавлении цинксодержащих добавок образование коагулюма не наблюдалось.

Причиной максимального содержания коагулюма при проведении процесса в периодическом режиме может быть то, что присутствующего в системе количества ПВС недостаточно для формирования адсорбционно-гидратных слоев вокруг всех растущих полимерно-мономерных частиц, из-за чего для части растущих полимерно-мономерных частиц наблюдалась потеря агрегативной устойчивости.

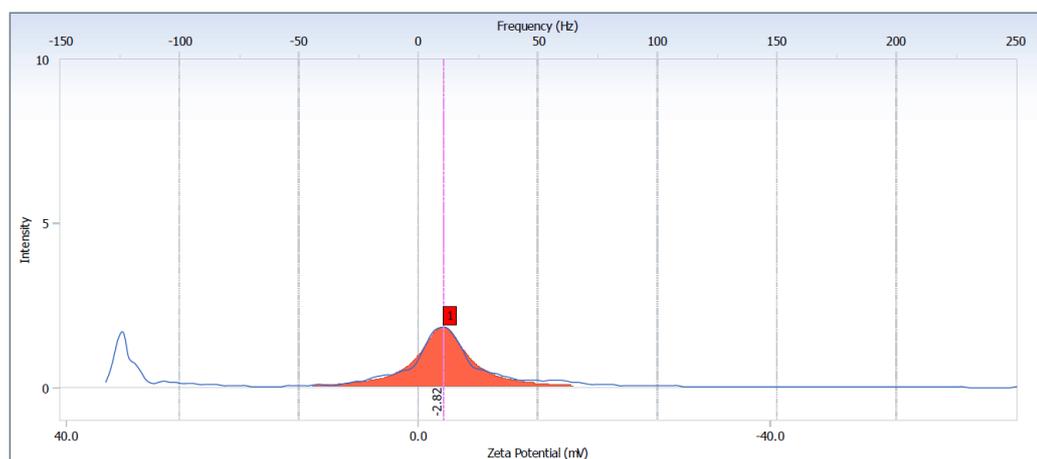
Дополнительный вклад в повышение коллоидной устойчивости системы также может вносить электростатический фактор, тем более что на практике этот вид механизма зачастую дополняет стерический механизм стабилизации. Для изучения природы стабильности изучаемых коллоидных систем был определен дзета-потенциал ряда дисперсий. На рисунке 3.3.2.7 представлены результаты с наибольшим и наименьшим значениями дзета-потенциала дисперсий, полученных в различных условиях.

Заряд дисперсий, близкий к нейтральному (в диапазоне от -0,5 до -3 мВ) подтверждает тот факт, что стабилизация полученных дисперсий осуществляется не за счет электростатического

взаимодействия частиц латекса, а за счет стерического отталкивания, проявляющегося гидратированными полимерными цепями, адсорбированными к частицам латекса.



а



б

Рисунок 3.3.2.7 - Распределение величины дзета-потенциала образцов дисперсий, полученных при эмульсионной сополимеризации ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение мономеров 3:1, соответственно) в присутствии ПВС 17-88: а) в периодическом режиме, б) в полупериодическом режиме в присутствии $ZnCl_2$

Получение РПП из полимерных дисперсий осуществляли на распылительной сушилке BUCHI Mini Spray Dryer B-290 (раздел 2.4).

Подбор оптимальных параметров (температура сушки, концентрация, рН и расход дисперсии) осуществлялся экспериментальным путем. Как следует из таблицы 3.3.1, режим сушки имеет принципиально важное значение для осуществления возможности повторного диспергирования порошка при совмещении со строительными смесями. При этом особое внимание уделяется подбору вида и количества применяемого стабилизатора. В случае

недостаточного количества стабилизатора на поверхности глобул полимера остаются незащищенные стабилизатором места, по которым в результате контакта полимерных глобул происходит их слипание. Этот нежелательный процесс можно предотвратить при наличии в системе избытка полимерного стабилизатора. В таком случае после сушки дисперсии будет образовываться пленка, состоящая из глобул полимера, полностью защищенная стабилизатором, что обеспечивает процесс редиспергирования полимера в воде.

Проведение сушки в диапазоне температур на входе в сушильную камеру в интервале от 80 до 180 °С с шагом 10 °С позволило определить оптимальное значение температуры - на уровне 120 °С, при которой осуществляется быстрое удаление воды из дисперсии (режим так называемой «быстрой» сушки) и не происходит изменений качественных характеристик продукта. Концентрация дисперсии при сушке составляла 15-20 масс. % (по содержанию сухого остатка в дисперсии), расход полимерной дисперсии - 5,8 г/мин. Изменение значения pH дисперсии не оказало положительного воздействия на результативность сушки. Для предотвращения слеживаемости к РПП добавляли карбонат кальция в количестве 7 масс. %.

Составы полученных РПП были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера интенсивность полос поглощения пропорциональна возрастанию концентрации соответствующих групп в сополимере и таким образом могут служить данными для полуколичественного анализа.

Изменения основных характеристических полос в зависимости от мольного соотношения мономеров ВА и 2-ЭГА показаны на рисунке 3.3.2.8.

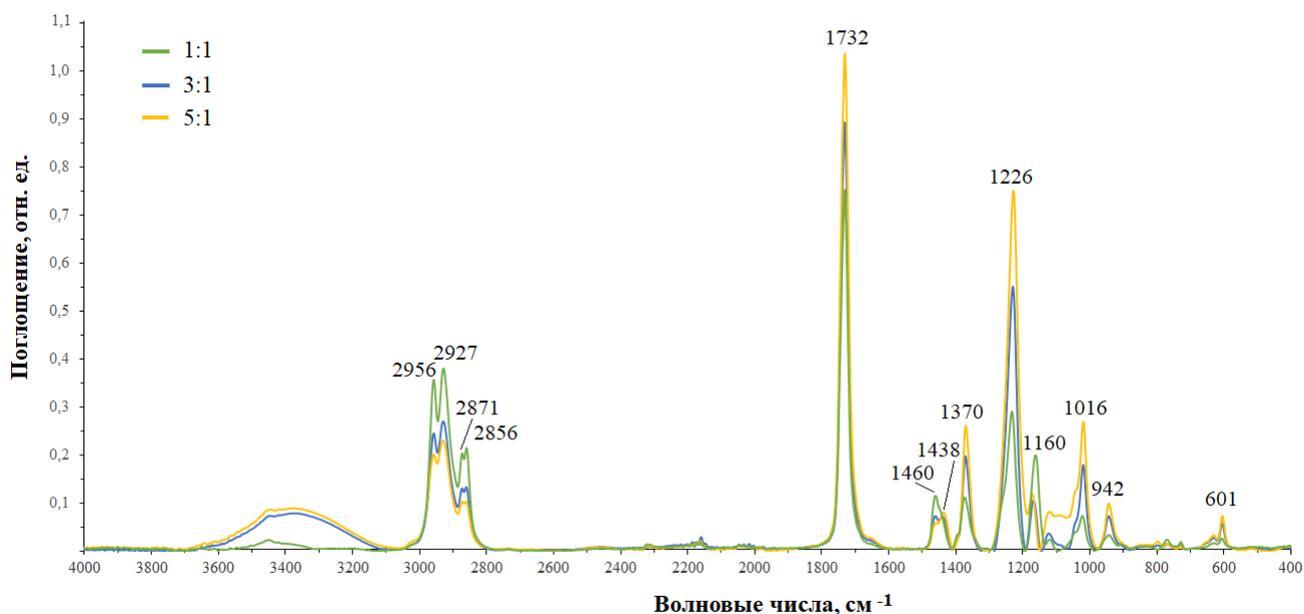


Рисунок 3.3.2.8 - ИК-спектры сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при различном мольном соотношении мономеров ВА:2-ЭГА, равном 5:1, 3:1, 1:1, соответственно

Дублеты при 2956 см^{-1} , 2871 см^{-1} и 2927 см^{-1} , 2856 см^{-1} обусловлены валентными асимметричным и симметричным колебаниями связи С-Н в $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп соответственно. С увеличением доли 2-ЭГА в сополимере отмечалось увеличение интенсивности линий в этой области. Полоса поглощения высокой интенсивности при 1732 см^{-1} , характерная для полиакрилатов и полиэфиров, соответствует валентным колебаниям С=О эфирной группы. Сигнал при 1460 см^{-1} и 1370 см^{-1} соответствует деформационным С-Н колебаниям $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп. Пики при 1226 см^{-1} и 1170 см^{-1} обусловлены асимметричными валентными колебаниями С-О сложноэфирной группы в О-С=О и С-О-, соответственно. С увеличением доли 2-ЭГА в мономерной смеси наблюдалось снижение интенсивности сигналов при 1732 см^{-1} , 1370 см^{-1} , 1226 см^{-1} , 1016 см^{-1} , 601 см^{-1} . На всех спектрах наблюдался уширенный сигнал в области $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, соответствующий валентным колебаниям группы О-Н, принадлежащей ПВС [138].

При изучении влияния изменения режима получения сополимеров в процессе эмульсионной полимеризации на состав образующихся продуктов методом ИК-спектроскопии спектры полученных сополимеров имели близкий средний состав (рисунок 3.3.2.9).

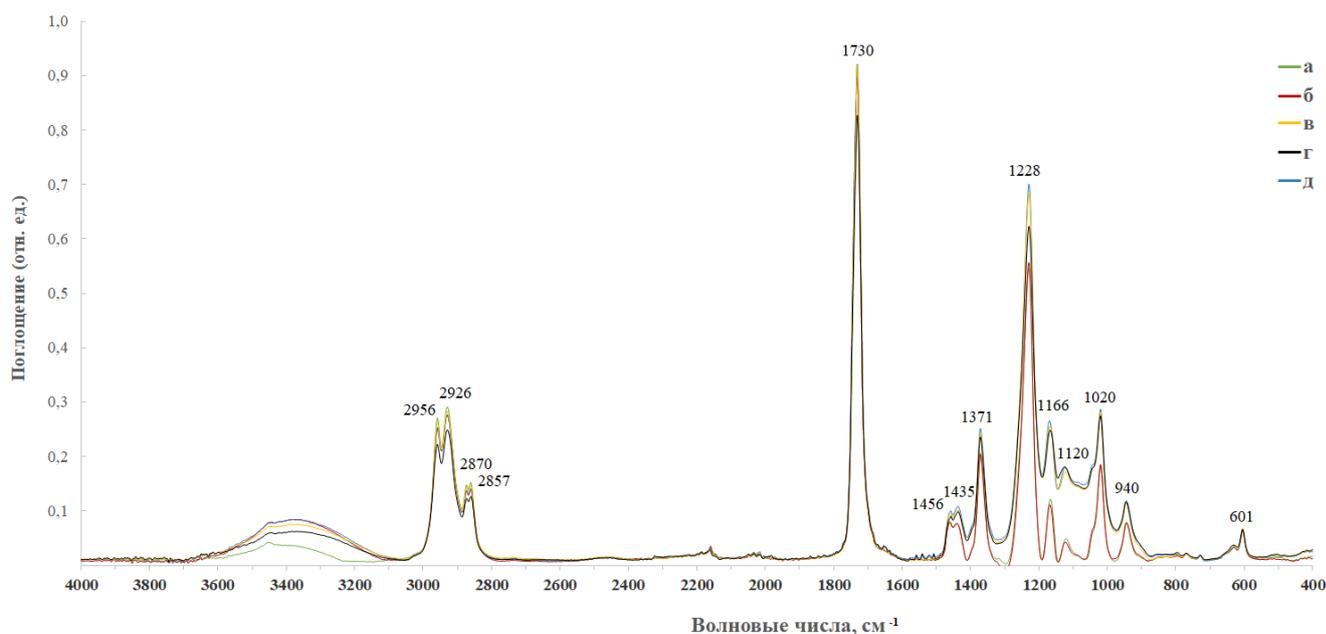


Рисунок 3.3.2.9 - ИК- спектры сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученных в различных режимах: **а** - периодический режим (добавление всех компонентов в начале процесса), **б** - полупериодический режим (добавление мономеров во времени, инициатора - порциями через равные промежутки времени), **в** - полупериодический режим (добавление инициатора и мономеров порциями через равные промежутки времени), **г** - полупериодический режим (добавление инициатора и мономеров в течение заданного времени), **д** - компенсационный режим (добавление более активного мономера во времени, инициатора – порциями через равные промежутки времени)

Очевидно, что из-за схожей природы мономеров, наличия одинаковых функциональных групп, проявляющихся в обоих мономерах, анализ получаемых спектров затруднен и дает лишь информацию об общем составе сополимеров.

Полнота протекания реакции полимеризации была подтверждена методом ИК-спектроскопии. Отсутствие в спектрах полученных сополимеров ВА и 2-ЭГА полосы поглощения в области $1580-1660\text{ см}^{-1}$, соответствующей полосе поглощения валентных колебаний $\text{C}=\text{C}$ связи, характерной для мономеров, подтверждает, что все образцы сополимеров не содержали остаточные мономеры.

Оценку $T_{ст}$ полученных сополимеров проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии. В проведенных нами исследованиях значение $T_{ст}$ поливинилацетата, полученного полупериодической эмульсионной полимеризацией в присутствии ПВС, составляло $45,8\text{ °C}$ (рисунок 3.3.1.2). Как и следовало ожидать, увеличение в составе сополимера доли 2-ЭГА приводит к значительному снижению $T_{ст}$, оказывая таким образом пластифицирующий эффект (рисунки 3.3.2.10 - 3.3.2.12).

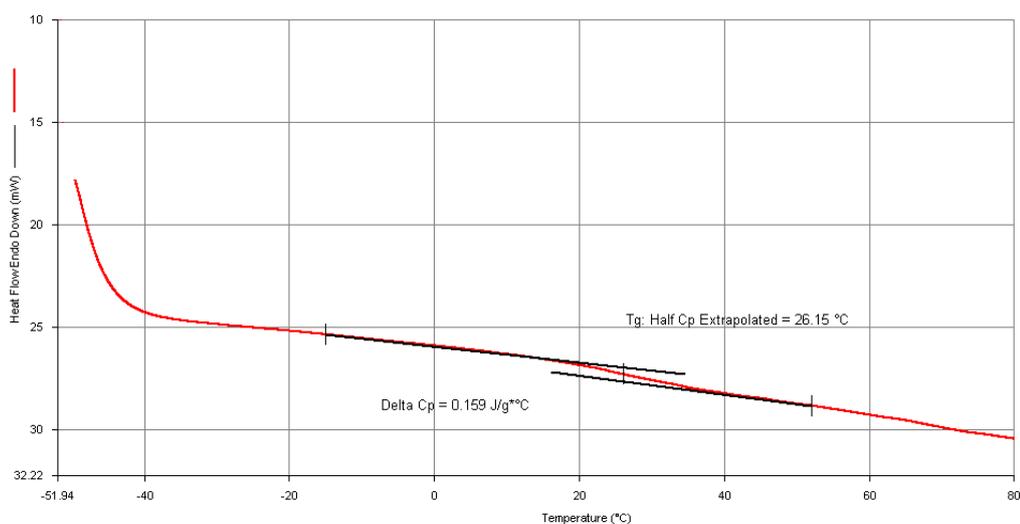


Рисунок 3.3.2.10 - ДСК-кривая сополимера ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 5:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме

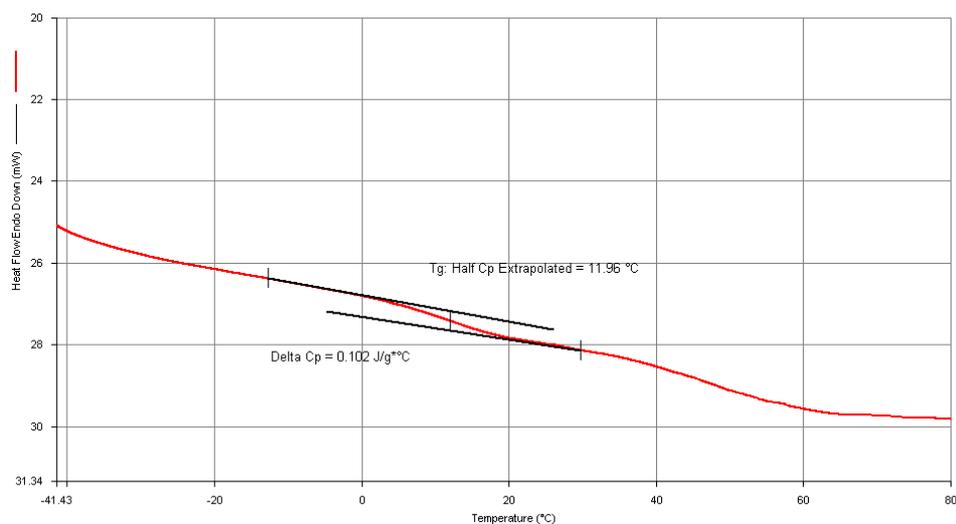


Рисунок 3.3.2.11 - ДСК-кривая сополимера ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме

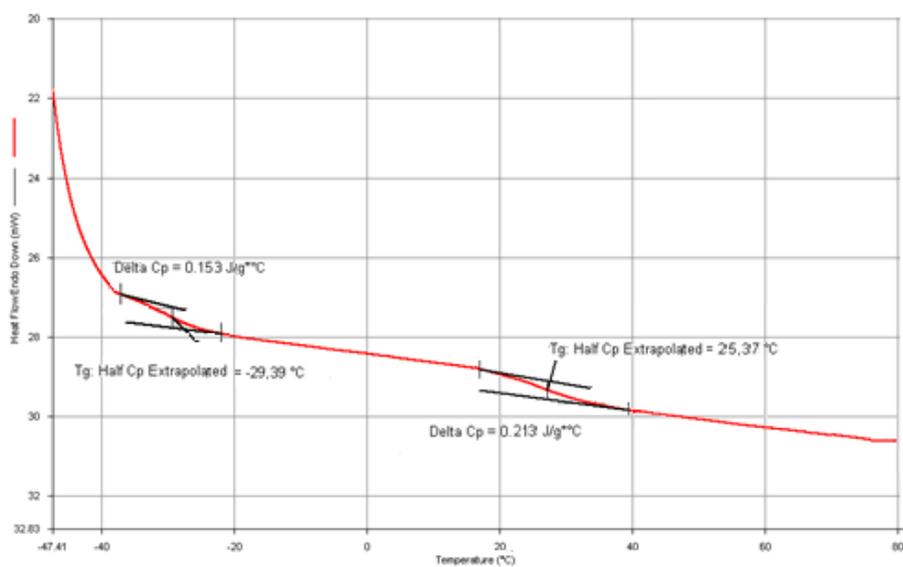


Рисунок 3.3.2.12 - ДСК-кривая сополимера ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 1:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме

Как видно из приведенных данных снижение температур стеклования сополимеров происходило с увеличением содержания 2-ЭГА в сополимере. Для мольного соотношения исходных мономеров ВА:2-ЭГА= 1:1 наблюдалось образование сополимера с неравномерным чередованием звеньев в полимерной цепи.

Различие в экспериментальных и теоретических значениях температуры стеклования объясняется тем, что теоретические расчеты (глава 3.2) не учитывают многокомпонентность эмульсионной системы и ее особенности (различное межфазное распределение мономеров, свойства стабилизатора, реакции передачи цепи на ПВС и т.д.), которые влияют на механизм реакции, строение и свойства получаемого сополимера.

Так как величина $T_{ст}$ определяется строением сополимера и его надмолекулярной структурой, то полученные результаты измерений позволяют судить о взаимосвязи условий получения латексов со строением сополимера.

На рисунках 3.3.2.13-3.3.2.16 приведены ДСК-кривые сополимеров, полученных в различных режимах проведения процесса при соотношении мономеров ВА:2-ЭГА=3:1.

Наличие двух областей стеклования свидетельствует о присутствии двух полимерных фаз с неравномерным чередованием мономерных звеньев в полимерной цепи как видно из приведенного кривых ДСК на рисунках 3.3.2.12, 3.3.2.13, 3.3.2.14, 3.3.2.16.

Представленные данные свидетельствуют о том, что варьирование режима ввода мономеров и инициатора влияют на $T_{ст}$ и, соответственно, состав образующихся сополимеров. При этом дозирование смеси мономеров во времени, судя по всему, способствует формированию сополимера с преимущественным чередованием звеньев обоих мономеров, полученных при соотношении мономеров ВА:2-ЭГА, равном 3:1 и 5:1, соответственно.

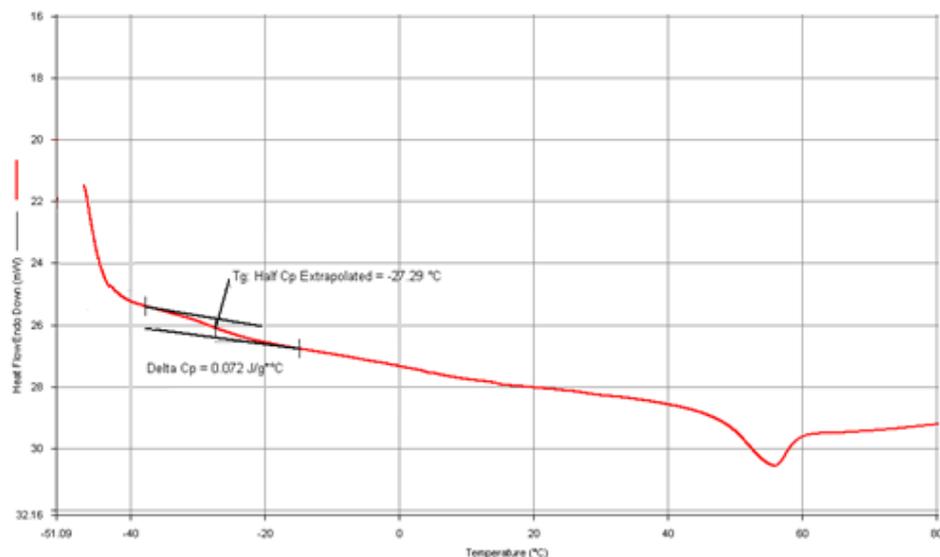


Рисунок 3.3.2.13 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в периодическом режиме (добавление всех компонентов реакции в начале процесса)

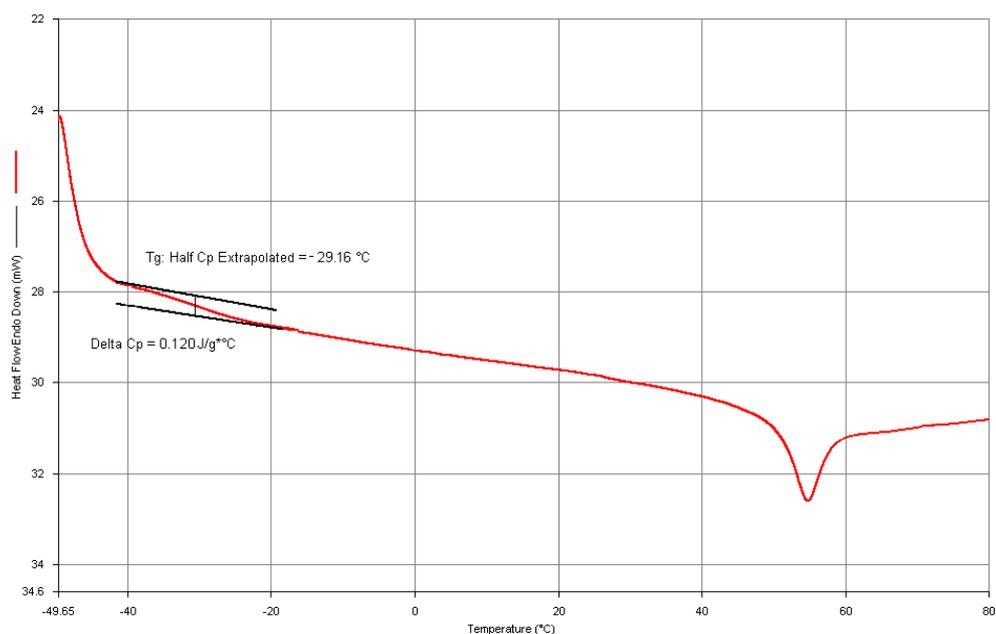


Рисунок 3.3.2.14 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме (добавление мономера и инициатора - порциями через равные промежутки времени)

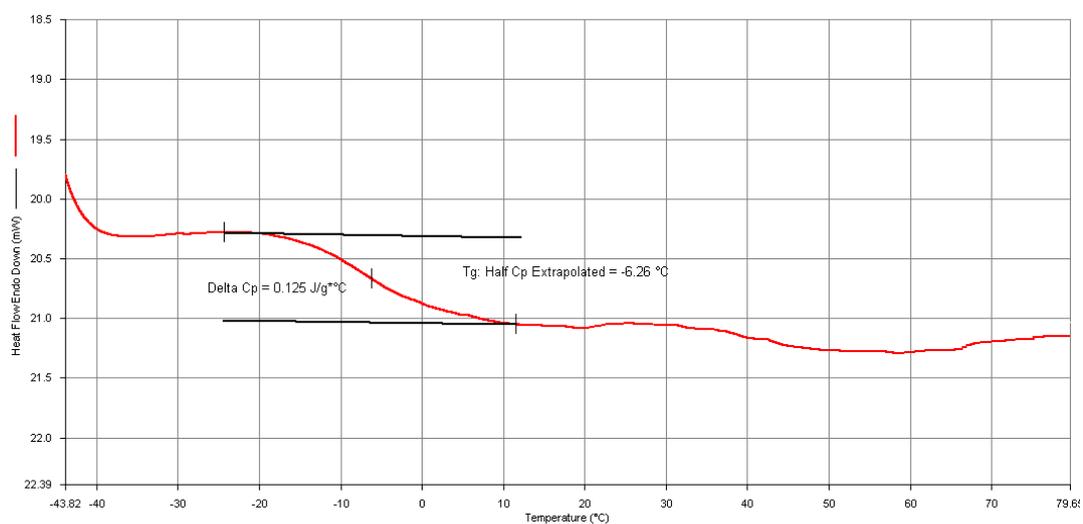


Рисунок 3.3.2.15 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме (добавление мономера и инициатора во времени)

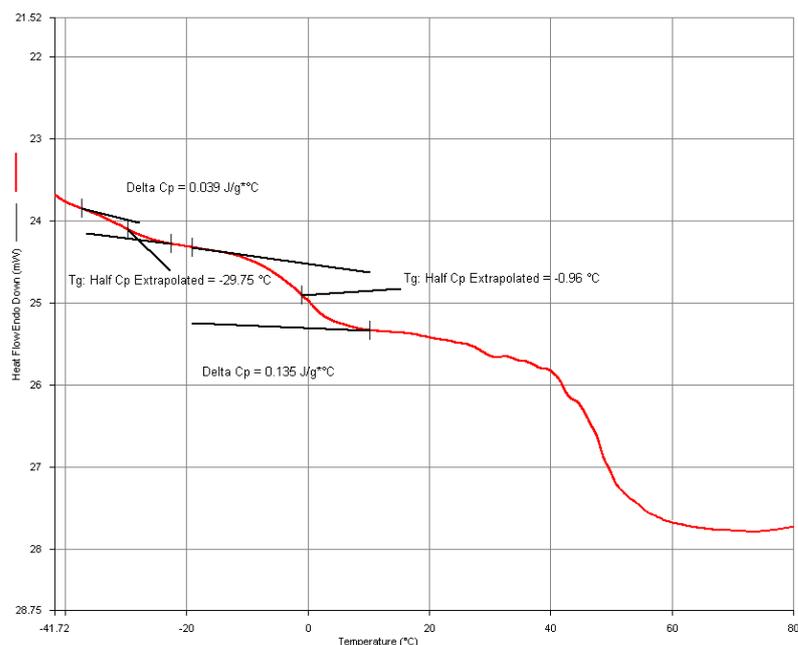


Рисунок 3.3.2.16 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в компенсационном режиме (добавление более активного мономера во времени, инициатора – через равные промежутки времени)

Значительные различия растворимости винилацетата и 2-этилгексилакрилата в воде (23-25 г/л для ВА и 0,1 г/л для 2-ЭГА) и значений коэффициентов активности этих мономеров ($\gamma_{\text{ВА/ЭГА}}=0,04$ и $\gamma_{\text{ЭГА/ВА}}=7,5$) [75, 158] показывают, что при периодической сополимеризации будет образовываться сополимер, обогащенный звеньями 2-ЭГА вплоть до полного исчерпания мономера, а затем полимера с преимущественным содержанием ВА-звеньев. Такое явление приводит к образованию двух областей стеклования на кривой ДСК. При полупериодическом режиме на полученных кривых ДСК сополимеров (рисунки 3.3.2.10 и 3.3.2.11) фиксировался один переход, соответствующий $T_{\text{ст}}$ сополимера.

Для осуществления более тщательного контроля состава сополимера обычно используют подход, заключающийся в корректировке строения сополимера в процессе синтеза в режиме онлайн с использованием методов газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии [172]. При таком подходе происходит регистрация концентрации мономеров, не вступивших в реакцию, и корректируется количество дозируемых мономеров таким образом, чтобы состав сополимера поддерживался постоянным. Существенным недостатком данного метода является сложность реализации исполнения и контроля, т.к. отклик системы фактически не протекает в режиме реального времени, а лишь является отложенной корректировкой в ответ на смещение состава сополимера. Другим решением является дозирование мономера при меняющейся

скорости, рассчитанной таким образом, чтобы состав сополимера оставался постоянным. Однако подобный подход требует расчетной модели для каждого конкретного случая эмульсионной полимеризации, а также знания межфазного распределения, констант реакционной способности мономеров, констант скорости полимеризации и т.д. Оба метода имеют существенные ограничения в применении, т.к. каждый случай эмульсионной сополимеризации имеет специфический характер и ввиду отсутствия общего подхода для всех процессов для конкретного случая эмульсионной полимеризации невозможно предсказать оптимальные скорости дозирования мономеров. В связи с чем определяется необходимость подбора параметров системы и проведения экспериментальных исследований для определения оптимальных значений либо поиск альтернативных методов.

Известно, что основания Льюиса, к которым относятся сложные эфиры и акрилаты способны образовывать с кислотами Льюиса достаточно прочные комплексы. В таком случае происходит перераспределение электронной плотности в мономерах, а значит, и их активности. Поэтому использование такого подхода может служить инструментом для целенаправленного изменения кинетики сополимеризации.

Исходя из имеющихся данных по изучению подобных комплексов [125], образованных кислотами Льюиса и мономерами (акрилатами и сложными эфирами) следует, что молекула комплексообразователя может рассматриваться как заместитель, способствующий повышению энергии сопряжения в молекуле мономера, обеспечивающий дополнительную поляризацию π -связи и усиливающий таким образом электроноакцепторные свойства мономера.

В зависимости от координационного числа и стерических затруднений комплексообразователь может образовывать комплекс с одним или несколькими лигандами. Кроме того, возможно образование на начальной стадии полимеризации «тройного» комплекса, когда в качестве акцептора электронов выступает не кислота Льюиса, а сформированный комплекс «мономер- кислота Льюиса».

В нашем исследовании для подтверждения влияния процесса комплексообразования $ZnCl_2$ с мономерами рассматривалось два случая, когда кислоту Льюиса добавляли к водной фазе и к органической фазе (рисунок 3.3.2.17, 3.3.2.18).

Судя по полученным результатам ДСК при добавлении $ZnCl_2$ к органической фазе протекает комплексообразование, при этом, вероятнее всего, участвуют оба мономера. Наличие на кривой ДСК трех областей стеклования при добавлении $ZnCl_2$ к водной фазе свидетельствует об отсутствии эффекта выравнивания активностей мономеров и образовании сополимера смешанного состава – обогащенного мономерными звеньями 2-ЭГА, что соответствует $T_{ст} = -18,9$ °С и обогащенного ВА-звеньями $T_{ст} = 30,8$ °С.

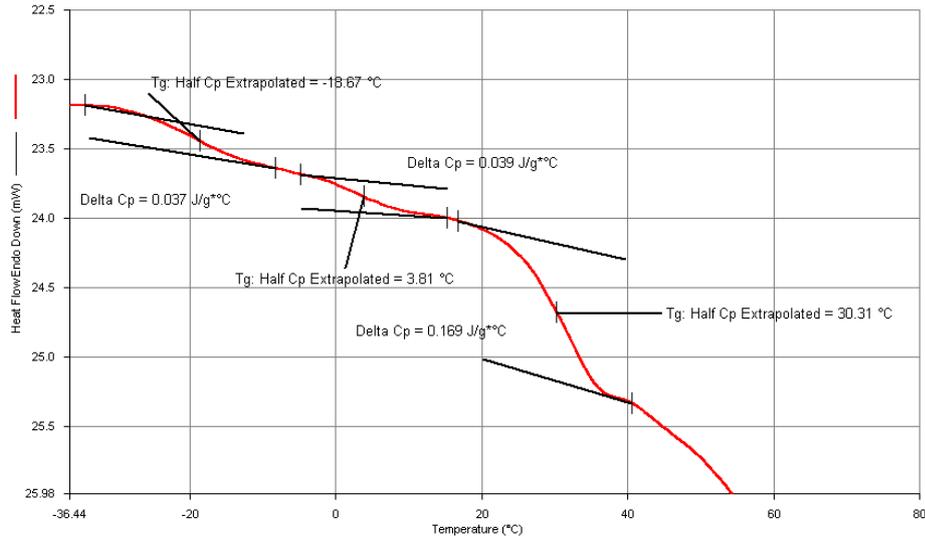


Рисунок 3.3.2.17 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме в присутствии ZnCl₂ (водная фаза)

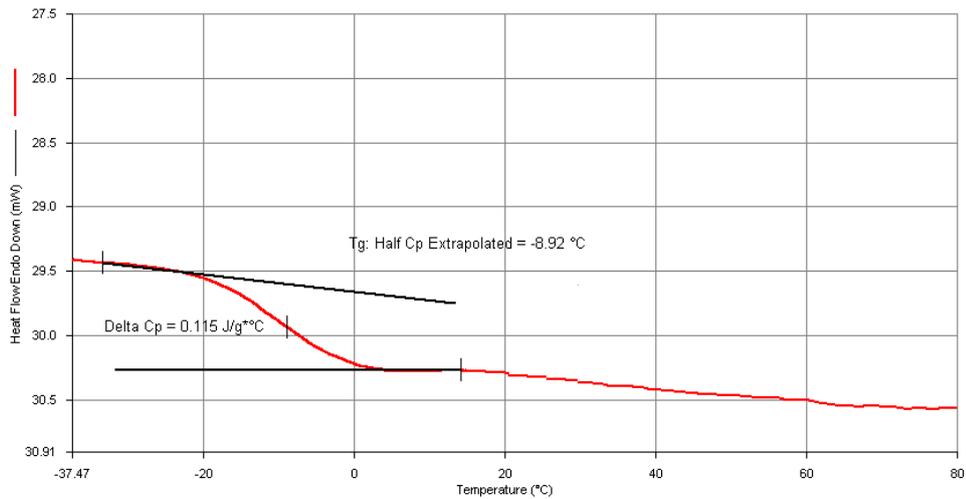


Рисунок 3.3.2.18 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме в присутствии ZnCl₂ (органическая фаза)

Проведение аналогичного опыта с мольным соотношением мономеров ВА:2-ЭГА = 5:1 при добавлении ZnCl₂ к органической фазе также подтвердило образование сополимера однородной структуры (рисунок 3.3.2.19).

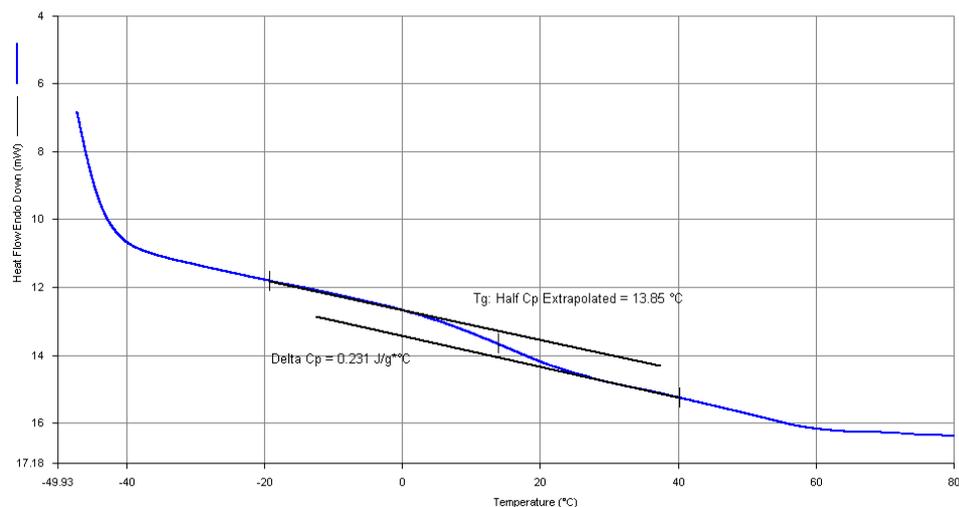
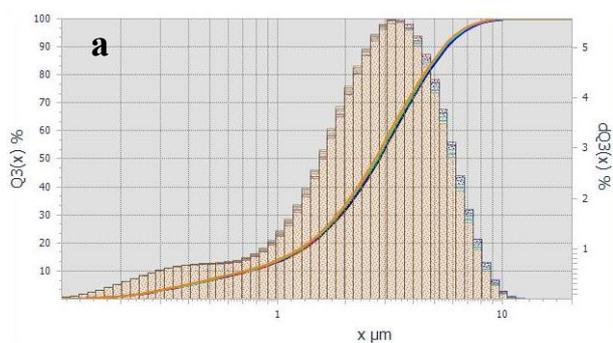


Рисунок 3.3.2.19 - ДСК-кривая сополимера ВА с 2-ЭГА (мольное соотношение 5:1), полученного в условиях проведения эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме в присутствии ZnCl_2 (органическая фаза)

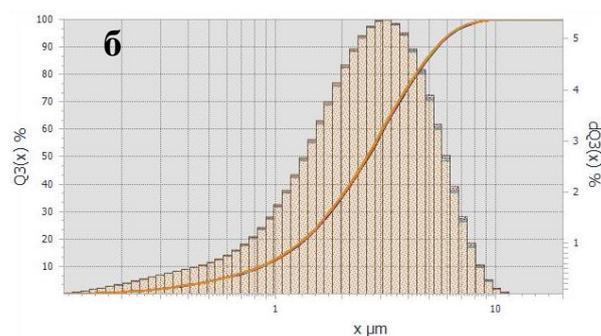
Сравнение полученных результатов при использовании в системе хлорида цинка и в случае его отсутствия можно заключить, что наиболее выраженный эффект снижения среднего размера частиц достигается при добавлении хлорида цинка к органической фазе (рисунок 3.3.2.20).

В соответствии с полученными результатами положительного влияния присутствия ZnCl_2 на снижение размера частиц латекса и $T_{ст}$ сополимера ВА и 2-ЭГА была предпринята попытка замены ZnCl_2 на комплексы цинка, имеющих в своей структуре фрагмент « ZnCl_2 »: дихлоридо(этилендиамин)цинк и дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинк [173, 174]. Следует заметить, что комплексы необычны с точки зрения строения: комплекс дихлоридо(этилендиамин)цинк по данным РСА представляет собой соединение с зигзагообразной цепочечной структурой - $-\text{ZnCl}_2\text{-en-ZnCl}_2\text{-en-}$, в котором атом цинка не координируется атомами азота аминогрупп этилендиамина, о чем свидетельствуют данные РСА (рисунок 3.3.2.21) [173, 175].

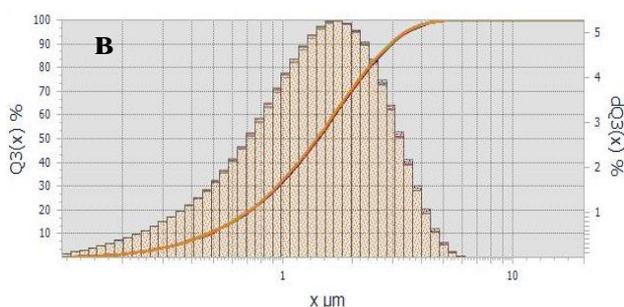
Структура второго комплекса - дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка, представляется уникальной из-за нетипичной для этилендиаминкарбоновых кислот координации с ионами металлов: атом кислорода одной из молекул лиганда связан координационной связью со вторым атомом Zn (рисунок 3.3.2.22).



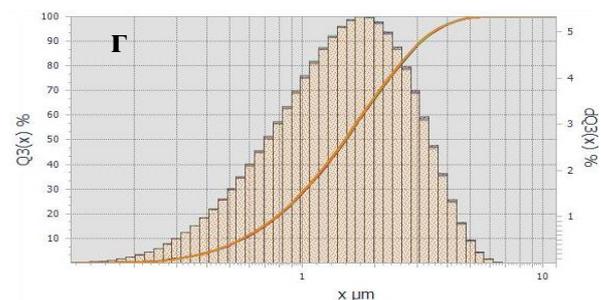
Параметры распределения: $d_{10}= 0,7$ мкм,
 $d_{50}= 2,7$ мкм, $d_{90}= 5,6$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}=0,9$ мкм,
 $d_{50}=2,6$ мкм, $d_{90}= 5,4$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,7$



Параметры распределения: $d_{10}=0,5$ мкм,
 $d_{50}= 1,4$ мкм, $d_{90}= 2,9$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}= 0,6$ мкм,
 $d_{50}=1,5$ мкм, $d_{90}= 3,1$ мкм,
 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,7$

Рисунок 3.3.2.20 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсии сополимеров ВА-2-ЭГА, полученных: **а** - в полупериодическом режиме без добавок (мольное соотношение мономеров ВА:2-ЭГА=3:1), **б** - в полупериодическом режиме с добавлением $ZnCl_2$ к водной фазе (мольное соотношение мономеров ВА:2-ЭГА=3:1), **в** - в полупериодическом режиме с добавлением $ZnCl_2$ к органической фазе (мольное соотношение мономеров ВА:2-ЭГА=3:1), **г** - в полупериодическом режиме с добавлением $ZnCl_2$ к органической фазе (мольное соотношение мономеров ВА:2-ЭГА=5:1)

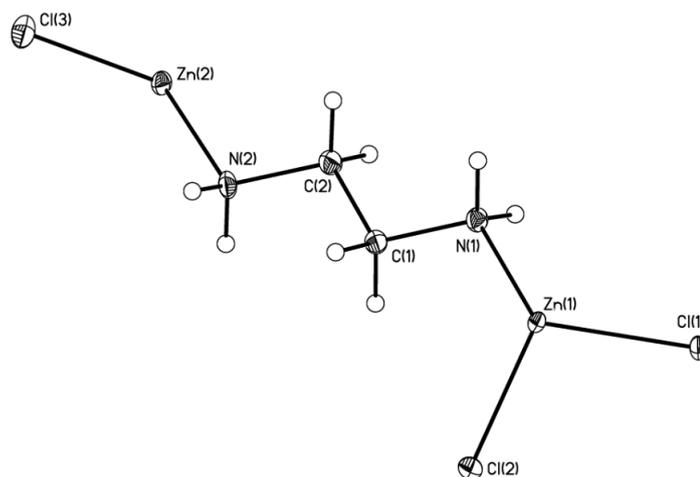


Рисунок 3.3.2.21 - Вид независимой части элементарной ячейки кристалла дихлоридо(этилендиамин)цинка

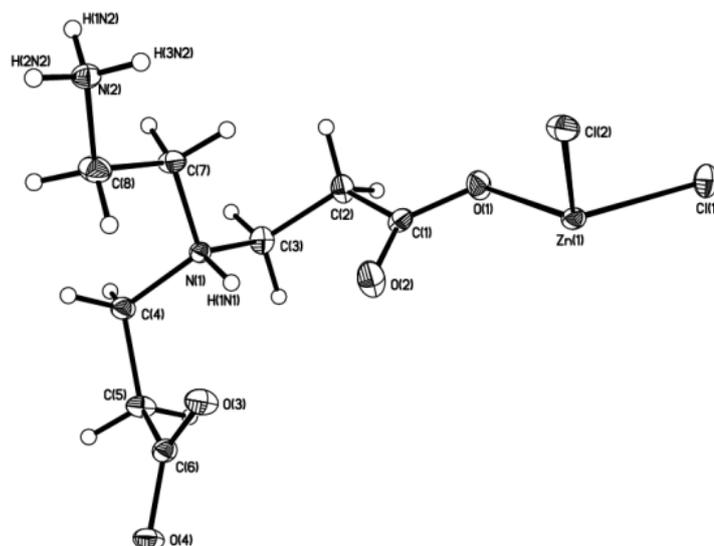


Рисунок 3.3.2.22 - Структура мономерной единицы в структуре комплекса дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка

Кроме того, в координации атома Zn не участвует ни один из двух атомов азота этилендиаминного фрагмента, несмотря на наличие в структуре свободной первичной аминогруппы (атом N(2)), склонной в высокой степени к образованию координационных связей с 3d-переходными металлами. Структура комплекса представляется уникальной, т.к. несмотря на возможность образования устойчивых β -аланинатного и этилендиаминного хелатных циклов, подобные циклы в структуре комплекса отсутствуют. Ввиду более низкой устойчивости выбранных комплексов по сравнению с описанными в литературе цинковыми комплексами с хелатными циклами [176, 177], выбранные объекты представляются более перспективными, т.к.

потенциально могут обеспечить возможность перекомплексования мономерами введенного в форме комплекса цинка с образованием нового комплекса с мономерами, и таким образом обеспечить выравнивание реакционной способности мономеров.

Составы полученных сополимеров охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (рисунок 3.3.2.23).

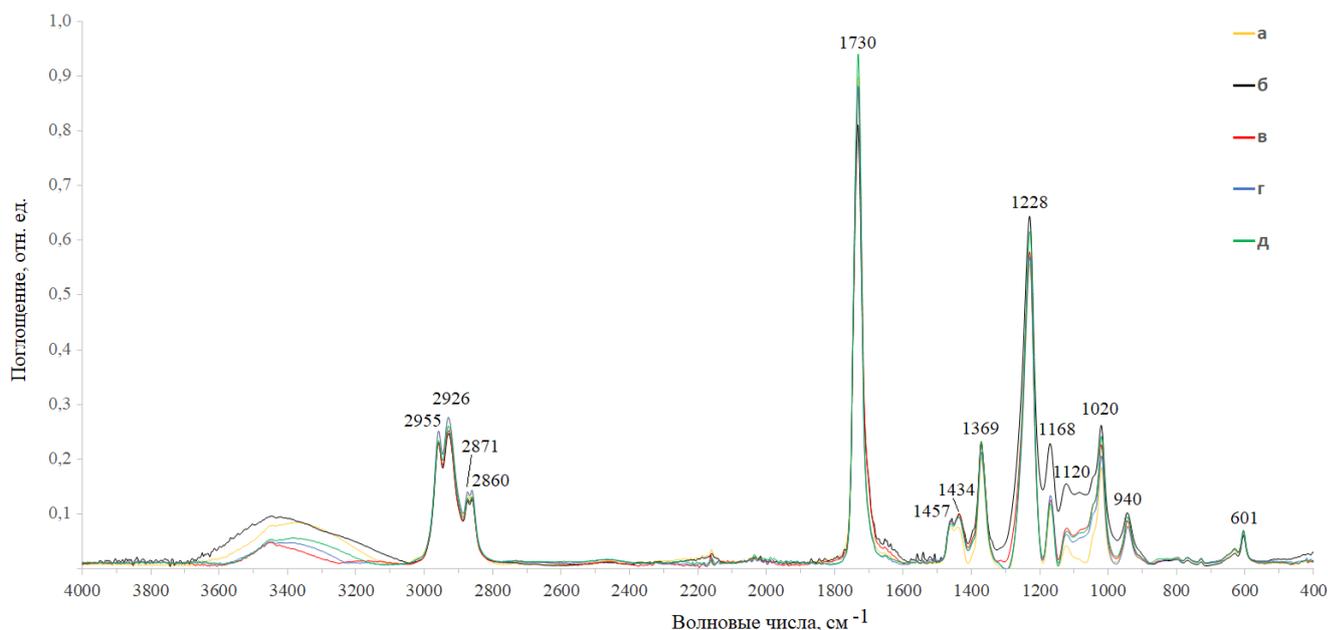


Рисунок 3.3.2.23 – ИК- спектры сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение мономеров 3:1, соответственно), полученных: **а** - в полупериодическом режиме без цинксодержащих соединений; **б** - в полупериодическом режиме с добавлением $ZnCl_2$ к водной фазе; **в** - в полупериодическом режиме с добавлением $ZnCl_2$ к органической фазе; **г** - в полупериодическом режиме в присутствии дихлорида(этилендиамин)цинка; **д** - в полупериодическом режиме в присутствии дихлоро(этилендиамин-N,N-ди-3-пропионато)цинка

В соответствии с результатами ДСК сополимеров, полученных в присутствии комплексов цинка (рисунки 3.3.2.24 и 3.3.2.25), на кривых отмечается 2 области стеклования. Наблюдаемый характер кривых свидетельствует о получении сополимеров с неравномерным чередованием мономеров в полимерной цепи. Второй переход в области 40-45 °С соответствует полимеру, обогащенному винилацетатными мономерными звеньями.

Судя по всему, образование комплексов цинка с этилендиамин-содержащими лигандами, даже несмотря на их невысокие константы устойчивости, энергетически более выгодно по сравнению с мономерами.

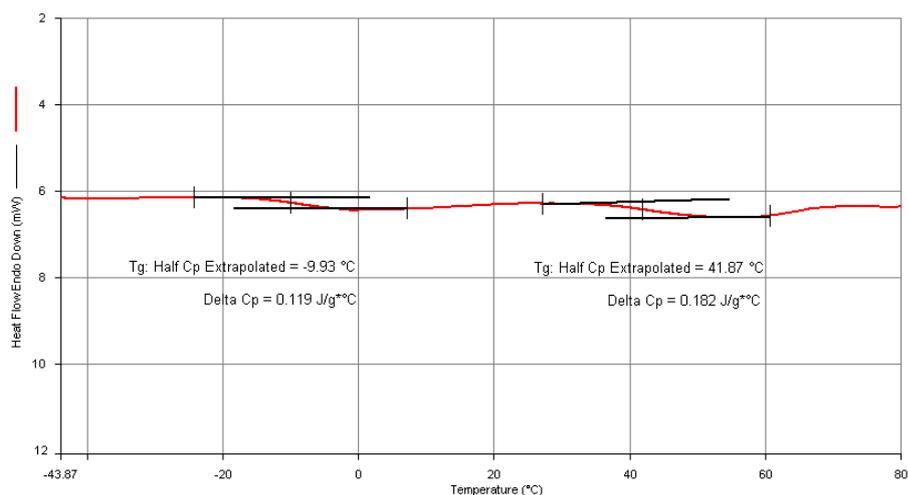


Рисунок 3.3.2.24 - ДСК-кривая сополимера ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение мономеров 3:1, соответственно), полученного в полупериодическом режиме в присутствии дихлоридо(этилендиамин)цинка

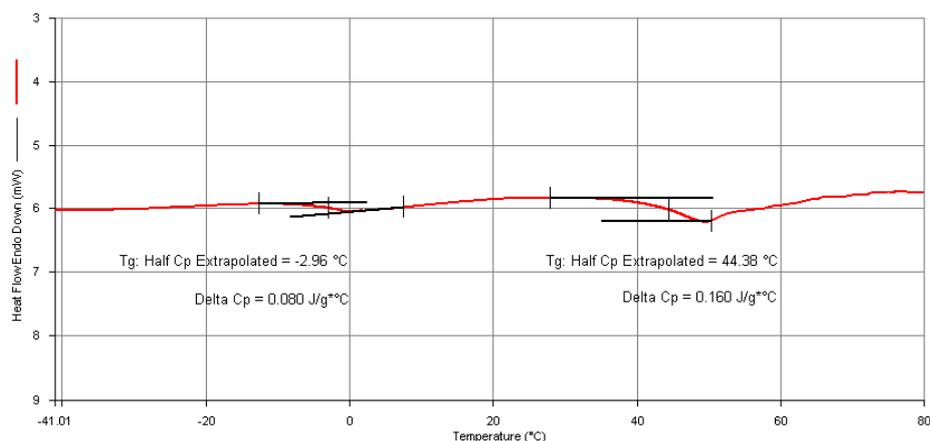
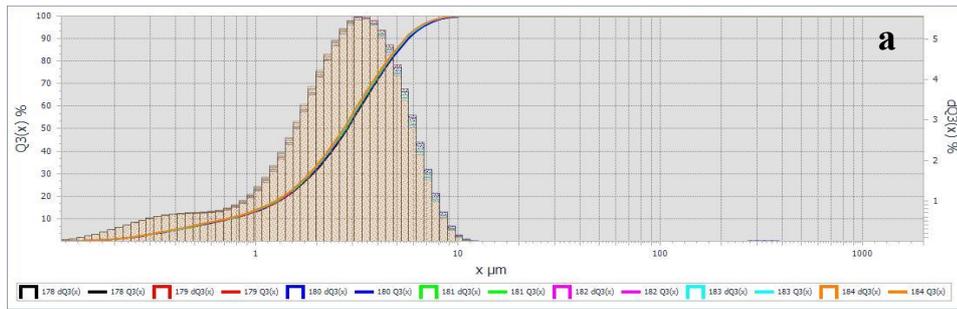
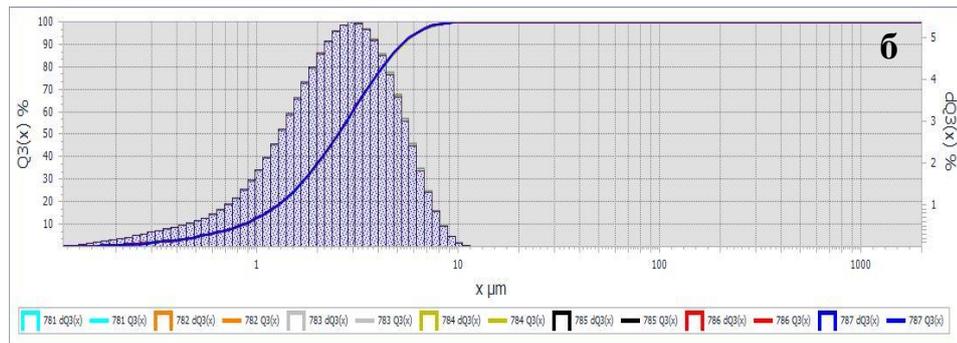


Рисунок 3.3.2.25 - ДСК-кривая сополимера ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение мономеров 3:1, соответственно), полученного в присутствии дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка

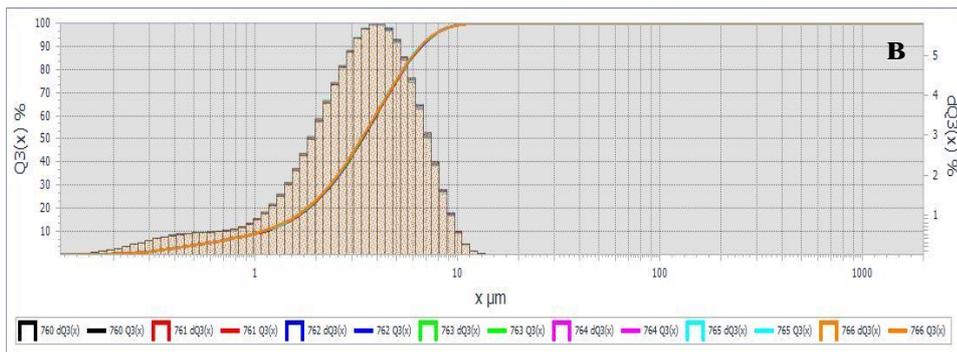
Исходя из результатов распределения частиц по размерам дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА следует, что комплексы цинка не оказывают положительного эффекта на снижение размеров частиц латекса по сравнению с опытом в отсутствие цинксодержащих добавок (рисунок 3.3.2.26).



Параметры распределения: $d_{10}=0,74$ мкм **$d_{50}=2,7$ мкм** $d_{90}=5,58$ мкм $PDI=(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}=0,86$ мкм **$d_{50}=2,5$ мкм** $d_{90}=5,34$ мкм $PDI=(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$



Параметры распределения: $d_{10}=1,08$ мкм **$d_{50}=3,4$ мкм** $d_{90}=6,63$ мкм $PDI=(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,7$

Рисунок 3.3.2.26 - Распределение полимерных частиц по размерам дисперсии сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение мономеров 3:1, соответственно), полученных в присутствии ПВС 17-88 в полупериодическом режиме: **а** - без добавок (цинксодержащих соединений), **б** - в присутствии дихлоридо(этилендиамин)цинка, **в** - в присутствии дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка

Таким образом, из полученных результатов исследований по оценке влияния $ZnCl_2$ и исследуемых цинковых комплексов видно, что наибольшее влияние на получение сополимера со сниженной $T_{ст}$ и средним размером частиц латекса в исследуемых условиях его получения оказывает $ZnCl_2$, при этом определено, что целесообразно добавление кислоты Льюиса к органической фазе мономеров.

3.4. Определение минимальной температуры пленкообразования дисперсий сополимеров

В литературном обзоре отмечена значимость параметра МТП дисперсии полимеров для дальнейшего применения в качестве добавки в цементсодержащие строительные смеси (глава 1.2). Формирование сплошной пленки, протекающей в результате деформации и слияния частиц латекса, не представляется возможным, когда эксплуатационная температура твердения цементсодержащей строительной смеси ниже МТП полимерной дисперсии.

С целью снижения МТП и облегчения коалесценции частиц дисперсий зачастую используется прием введения в латексы специальных добавок – коалесцентов (дипропиленгликоль, эфиры дикарбоновых кислот, Тексанол и др.) [178]. Однако в таком случае существует проблема совместимости коалесцентов с латексом и испарения коалесцентов со временем. В связи с чем, рассмотрение альтернативных способов снижения МТП полимерных дисперсий остается актуальной задачей.

МТП дисперсий определяли визуально по «белой» точке, появляющейся на границе сформированной при высыхании дисперсии, нанесенной на специальную термоградиентную пластину прибора для определения минимальной температуры пленкообразования (глава 2.5.9). За значение МТП принимали температуру, соответствующую границе сплошной пленки и области, где сплошная пленка уже не образуется, но после высыхания которой остается белый слой (рисунки 3.4.1 и 3.4.2).



Рисунок 3.4.1 - Внешний вид пленки, полученной через сутки после нанесения дисперсии на термоградиентную пластину прибора

Стоит отметить, что внешний вид пленок, полученных при высыхании дисперсий отличался. В ряде случаев при проведении испытаний отмечалось наличие так называемой области «инееобразования», которая лежит выше «белой» точки обычно на 1-2 °С

(рисунок 3.4.2). В дисперсиях, полученных с добавлением $ZnCl_2$ к органической фазе, наблюдалось отсутствие зоны «инееобразования» с более четкой зоной перехода (рисунок 3.4.3).

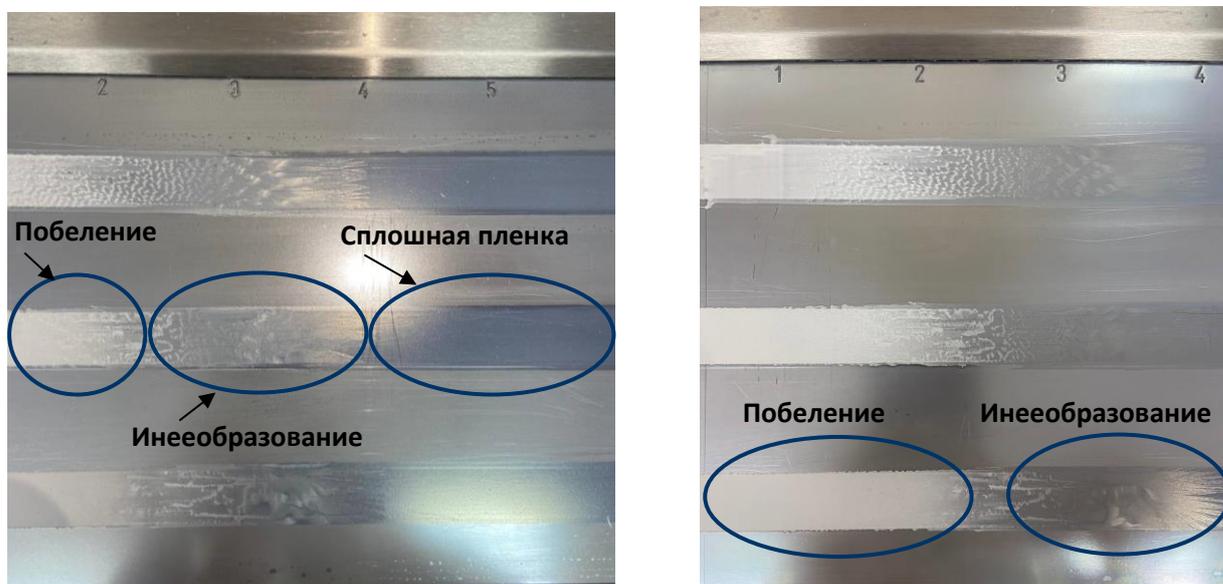


Рисунок 3.4.2 – Изображение пленки, полученной после нанесения дисперсии на термоградиентную пластину для определения МТП, и обладающей областью «инееобразования»



Рисунок 3.4.3 - Изображение пленки, полученной после нанесения дисперсии (синтезированной с добавлением $ZnCl_2$) на термоградиентную пластину для определения МТП

Результаты испытаний приведены в таблице 3.4.1.

Таблица 3.4.1 – Минимальная температура пленкообразования дисперсий полимеров

№ п/п	Образец	Минимальная температура пленкообразования (инееобразование), °С	Среднее значение минимальной температуры пленкообразования (инееобразование), °С	Минимальная температура пленкообразования (побеление), °С	Среднее значение минимальной температуры пленкообразования (побеление), °С	Средний размер частиц, мкм
1	ПВА	«инееобразование» не наблюдалось	«инееобразование» не наблюдалось	16,51	16,5	1,4 мкм
				16,54		
				16,32		
2	ВА-ВВ-10 (3:1) Вр-М	«инееобразование» не наблюдалось	«инееобразование» не наблюдалось	10,26	10,1	1,5 мкм
				9,71		
				10,30		
3	ВА-ЭГА (1:1) Вр-М	-0,81	-0,8	-3,80	-3,6	4,8 мкм
		-0,81				
		-0,76				
4	ВА-ЭГА (3:1) Вр-М	-1,29	-1,1	-3,36	-3,2	2,7 мкм
		-0,99				
		-0,94				
5	ВА-ЭГА (5:1) Вр-М	«инееобразование» не наблюдалось	«инееобразование» не наблюдалось	3,60	3,3	1,9 мкм
				3,50		
				2,75		
6	ВА-ЭГА (3:1) Период	-0,86	-0,8	-1,65	-1,5	2,9 мкм
		-0,81				
		-0,81				
7	ВА-ЭГА (3:1) Комп	-1,20	-1,1	-1,70	-1,6	1,4 мкм
		-1,03				
		-1,05				
8	ВА-ЭГА (3:1) Порц-МИ	-1,10	-1,1	-2,00	-2,0	2,0 мкм
		-1,05				
		-1,05				

Продолжение таблицы 3.4.1

9	ВА-ЭГА (3:1) Вр-МИ	-1,20	-1,2	-4,25	-4,0	3,1 мкм
		-1,20		-4,10		
		-1,06		-3,65		
10	ВА-ЭГА (3:1) ZnCl ₂ -водн	-1,36	-1,3	-4,25	-3,7	2,6 мкм
		-1,30		-3,65		
		-1,34		-3,22		
11	ВА-ЭГА (3:1) ZnCl ₂ -орг	-5,62*	-5,5*	-8,26	-8,2	1,4 мкм
		-5,50*		-8,56		
		-5,45*		-7,70		
12	ВА-ЭГА (5:1) ZnCl ₂ -орг	«инееобразование» не наблюдалось	«нееобразование» не наблюдалось	0,55	0,4	1,5 мкм
				0,28		
				0,40		
13	ВА-ЭГА (3:1) Zn-en	«инееобразование» не наблюдалось	«инееобразование» не наблюдалось	-3,22	-3,2	2,5 мкм
				-2,57		
				-3,87		
14	ВА-ЭГА (3:1) ZnL	«инееобразование» не наблюдалось	«инееобразование» не наблюдалось	-3,22	-2,9	3,4 мкм
				-2,41		
				-3,00		

*наблюдалось «поматовение» пленки (потеря блеска)

где

ПВА – поливинилацетатная дисперсия, полученная в присутствии ПВС 17-88

ВА-ВВ-10 (3:1) Вр-М – дисперсия сополимеров ВА и ВВ-10 (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при дозировании мономеров во времени и инициатора – порциями через равные промежутки времени;
 ВА-ЭГА (1:1) Вр-М - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 1:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при дозировании мономеров во времени и инициатора – порциями через равные промежутки времени;
 ВА-ЭГА (3:1) Вр-М - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при дозировании мономеров во времени и инициатора – порциями через равные промежутки времени;
 ВА-ЭГА (5:1) Вр-М - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 5:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при дозировании мономеров во времени и инициатора – порциями через равные промежутки времени;

- ВА-ЭГА (3:1) Период - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в периодическом режиме при добавлении всех компонентов в начале процесса;
- ВА-ЭГА (3:1) Комп - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при дозировании 2-ЭГА во времени, инициатора – порциями через равные промежутки времени;
- ВА-ЭГА (3:1) Порц-МИ - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при добавлении мономеров и инициатора порциями через равные промежутки времени;
- ВА-ЭГА (3:1) Вр-МИ - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме при добавлении инициатора и мономеров в течение заданного времени;
- ВА-ЭГА (3:1) $ZnCl_2$ -водн - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме в присутствии $ZnCl_2$, добавленного к водной фазе;
- ВА-ЭГА (3:1) $ZnCl_2$ -орг - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме в присутствии $ZnCl_2$, добавленного к органической фазе;
- ВА-ЭГА (5:1) $ZnCl_2$ -орг - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 5:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме в присутствии $ZnCl_2$, добавленного к органической среде;
- ВА-ЭГА (3:1) Zn-en - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме в присутствии дихлоридо(этилендиамин)цинка;
- ВА-ЭГА (3:1) ZnL - дисперсия сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение 3:1, соответственно), полученная в полупериодическом режиме в присутствии дихлоро(этилендиамин-N,N-ди-3-пропионато)цинка.

Считается, что $T_{ст}$ полимеров дисперсии соответствует МТП самой дисперсии, отличаясь от ее значения на несколько градусов. Известна эмпирическая зависимость МТП и $T_{ст}$ полимеров, однако, характер этой зависимости достаточно неоднозначный – для разных полимерных материалов возможные значения МТП могут быть как выше, так и ниже значений их $T_{ст}$.

Как и следовало ожидать, наличие в структуре сополимера ВА звеньев ВВ-10/ 2-ЭГА позволяет значительно снизить МТП дисперсии (таблица 3.4.1). Так, введение мономера ВВ-10 в количестве 25 % от общей массы мономеров позволило снизить МТП на 6,37 °С. Замена ВВ-10 на 2-ЭГА в случае проведения процесса в аналогичных условиях оказывает более заметное влияние на снижение МТП, позволяя снизить ее до -3,15 °С.

Стоит отметить, что увеличение доли мономера 2-ЭГА с 25% до 50% практически не повлияло на изменение исследуемого параметра. Дальнейшие исследования влияния режимов проведения процесса эмульсионной полимеризации и цинксодержащих добавок на величину МТП проводили при мольном соотношении ВА:2-ЭГА, равном 3:1.

Дробное введение мономеров и инициатора оказалось эффективным способом снижения МТП. Однако компенсационный метод, известный в литературе [51, 109-111] как наиболее эффективный способ получения композиционно однородных сополимеров в условиях сополимеризации мономеров с сильно различающимися константами активности не позволил добиться снижения МТП – разница с периодическим способом составила 0,2 °С.

Использование полупериодического режима, когда оба мономера и инициатор вводили в зону реакции в течение определенного периода, обеспечило снижение МТП, при этом наибольшее влияние оказал режим введения мономера и инициатора в течение всего периода дозирования реагентов. Самая низкая МТП получена для дисперсии, полученной с применением $ZnCl_2$, добавляемого к органической фазе в полупериодическом режиме.

Исходя из полученных данных (таблица 3.4.1) можно сделать вывод, что МТП действительно взаимосвязана с $T_{ст}$ (раздел 3.3.2). Однако эта зависимость неоднозначна и, по-видимому, МТП зависит от ряда других факторов: размера и морфологии частиц латекса, молекулярной массы полимера, наличия межмолекулярных сшивок и т.д. [31, 160, 179].

Следует отметить, что полученные результаты анализа дисперсий сополимеров в части значений МТП выгодно отличаются от широко распространенной и используемой продукции, присутствующей на современном рынке строительной химии дисперсий сополимеров – РПП (таблица 3.4.2), т.к. представленные импортные и отечественные аналоги обладают $МТП \geq 0$.

Таблица 3.4.2 – МТП и $T_{ст}$ редиспергируемых полимерных порошков (по данным производителей) [171, 180-187]

Производитель	Марка	Тип полимера	Температура стеклования, °С	Минимальная температура пленкообразования, °С
Dow Construction Chemicals (США)	DLP: 211	VA/E/VeoVa	Нет данных	+3
	212	VA/E		0
	2001	VA/E		+2
	2000	VA/E		+3
F.A.R. (Италия)	Neolith: P4400	VA/VeoVa	Нет данных	+6
	P5000	Сополимер VA		+5
	P6000	VA/VeoVa/acrylate		0
WACKER Chemie AG (Германия)	VINNAPAS: 4023N	VA/E	Нет данных	+1
	5010N	VA/E	Нет данных	+4
	7220E	VA/E/MMA	Нет данных	+5
	315	VA/E	+17	Нет данных
	418	VA-E	-15	Нет данных
Celanese (США)	ELOTEx: FX7000	Acrylate/Styrene	Нет данных	0
	FL2280	VA/E		+3
	FL1210	VA/VeoVa		+5
Dairen Chemical Co (Тайвань)	Dairen: DA-1210	VA/E	0±3	0
	DA-1400	VA/E	-15±5	0
	DA-3510	VA/E	-10±3	0
	DA-1130	VA/E	+15±5	+3
	DA-1120	VA/E	+15±5	+3
VINA VIL (Италия)	Vinavil: 5515	Va/VeoVa	+27	+13
	SL 11 P	Va/VeoVa	+31	+11
	E 06 PA	Va/E	+15	0
	5603 PB	Va/E	-7	0
	5406	Va/VeoVa/acrylate	+10	0
Orgachem (Турция)	ORP: 5070MP	VA/VeoVa	Нет данных	+8±1
	7365HM	VA/acrylate		0±1
	7099RD	VA/acrylate		+5±1
	Thermobond 65	VA/VeoVa/acrylate		0±1
	7090 RD	VA/acrylate		+8±1
Кубань Полимер (Россия)	REPOL: F12/3	Сополимер VA	Нет данных	Прибл. +7
	F14B	Сополимер VA		Прибл. +6
	S-35	VA/VeoVa		Прибл. +4
	S-51	VA/VeoVa		Прибл. +4

VA – винилацетат, E – этилен, VeoVa – виниловый эфир версатиковой кислоты, Acrylate – акрилат, Styrene - стирол

3.5. Исследование влияния разработанного редиспергируемого полимерного порошка на свойства клеевой строительной смеси

Текущая ситуация в ассортименте серийно выпускаемых отечественных клеевых составов способствует выводу на рынок новых композиций с функциональными свойствами, не уступающими импортным аналогам. Для модификации некоторых широко применяемых клеевых основ были внедрены РПП.

Для проведения исследований был выбран образец РПП - сополимера ВА и 2-ЭГА, полученный в полупериодическом режиме при мольном соотношении ВА:2-ЭГА= 3:1 с добавлением $ZnCl_2$ к органической фазе, и обладающий самыми низкими значениями МТП и $T_{ст}$.

На первом этапе исследовалась совместимость РПП с цементной смесью. При совмещении цементного вяжущего с максимальной концентрацией РПП 5 масс. %, в процессе затворения смеси водой не наблюдалась коагуляция смеси. В течение последующих двух часов не было отмечено интенсивного загустевания смеси, а также негативного влияния РПП на устойчивость системы, что позволяет сделать вывод о достаточно стабильном поведении полимера при совмещении с цементом.

Сроки схватывания являются важным технологическим показателем строительных смесей, определяющим скорость твердения цементного камня и время жизнеспособности смеси. По мере протекания процесса отверждения цемента увеличивается количество новообразований цементного камня [188]. РПП, используемые для модификации минеральных вяжущих веществ, способны изменять этот показатель. Исследования проводились в соответствии с методикой, приведенной в разделе 2.5.10.

Установлено, что количество вводимой полимерной добавки оказывает значительное влияние на сроки схватывания цементной смеси. На графике (рисунок 3.5.1) представлена зависимость сроков схватывания цементной смеси в зависимости от количества полимерной добавки, применяемой для модификации минерального вяжущего.

Увеличение сроков схватывания с ростом доли РПП в цементной смеси является следствием особенностей взаимодействия полимера с компонентами цемента в процессе его твердения, в частности, ввиду способности полимера экранировать активные гидратационные центры. Аналогичные результаты, связанные со снижением гидратационной активности, отмечались в исследованиях полимерных добавок (сополимеров стирола и акрилатов, винилацетата и этилена, винилацетата и акрилатов, стирола и бутадиена) известных фирм-производителей Wacker, Dow, Rhodia и т.д. [189].

Также в работах [190, 191] отмечено, что полимеры загущающего действия, предназначенные для изменения реологии систем, такие как Na-карбоксиметилцеллюлоза,

полиоксиэтилен, поливиниловый спирт, способны также увеличивать сроки схватывания цемента, при этом более выраженное влияние на этот показатель оказывают макромолекулы разветвленного строения, что приводит к формированию плотных защитных гидратных оболочек, которые затрудняют проникновение воды к поверхности частиц цемента и тормозят рост цементных новообразований.

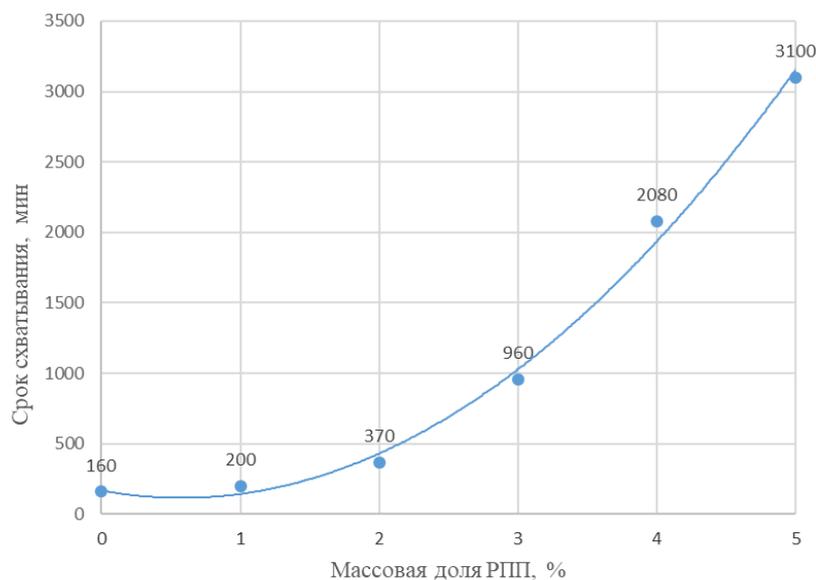


Рисунок 3.5.1 - Сроки схватывания цементной смеси в зависимости от содержания РПП

Причиной замедления твердения цементной смеси при использовании исследуемого РПП может являться не только природа взаимодействия полимера с компонентами цемента, но и наличие в составе РПП ПВС, который также может адсорбироваться на поверхности частиц цемента и тем самым изменять скорость их гидратации.

Анализ полученных результатов скорости твердения цементной смеси, представленных на рисунке 3.5.1, показал, что оптимально допустимым количеством РПП для проведения дальнейших испытаний является содержание РПП в цементной смеси в пределах 2%. На рисунке 3.5.2 приведены результаты испытаний сроков схватывания цементного теста для составов с концентрацией 0%, 1% и 2% РПП, проводимых на приборе Вика в соответствии методикой, представленной в разделе 2.5.10.

Для проведения испытаний РПП в составе клеевых цементсодержащих смесей концентрацию добавляемого РПП варьировали в интервале от 0 до 2 масс. %. Составы сухих клеевых смесей приведены в таблице 3.5.1.

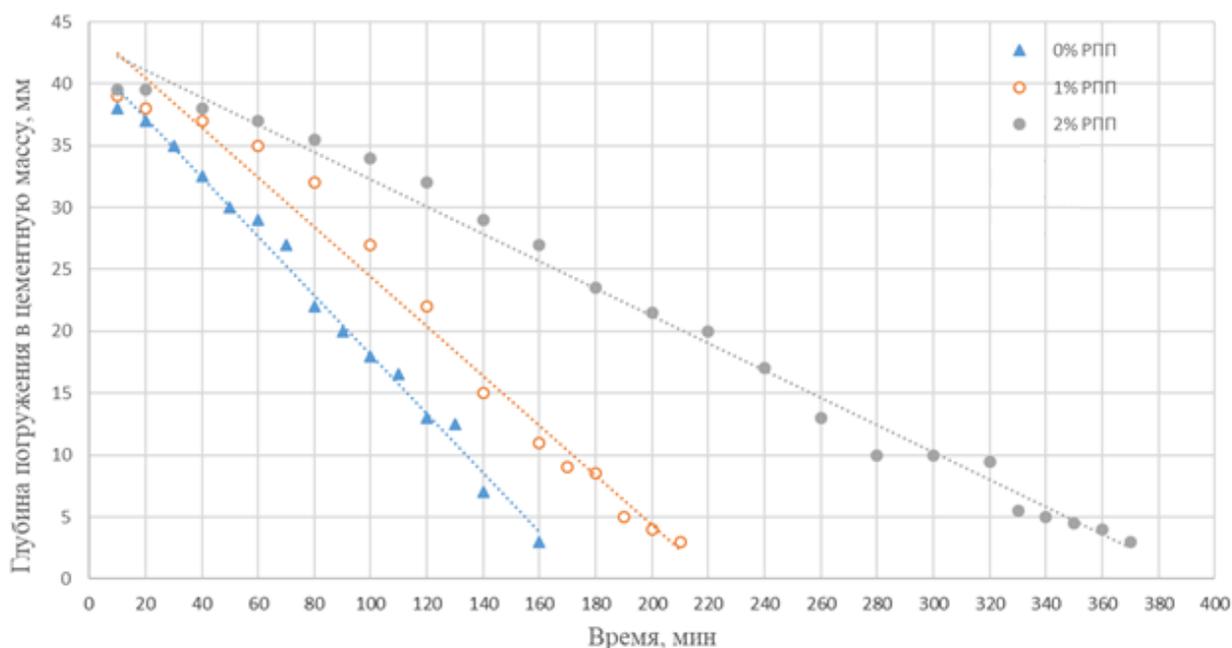


Рисунок 3.5.2 - График изменения глубины погружения в цементную массу в зависимости от времени при различном содержании РПП

Таблица 3.5.1 - Составы сухих клеевых смесей

Наименование	Составы клеевых смесей				
	№1	№2	№3	№4	№5
Цемент ЦЕМ I 42.5 Н, масс. %	24	24	24	24	24
Песок кварцевый (фракция 0-0,315 мм), масс. %	68,34	67,84	67,34	66,84	66,34
Эфир целлюлозы, масс. %	0,16	0,16	0,16	0,16	0,16
Минеральный порошок (преимущественно CaCO ₃), масс. %	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
РПП, масс. %	0	0,5	1,0	1,5	2,0

Повышение водоудержания является важным свойством для снижения скорости высыхания смеси при ее применении в тонкослойных технологиях нанесения смесей строительного назначения.

Результаты проведенных испытаний по водоудержанию клеевых смесей №1-№5 показали увеличение водоудерживающей способности с увеличением доли РПП в смеси. Так, водоудерживающая способность для смеси №1 составила 97%, №2 – 98,7%, №3 – 98,8%, №4 – 98,9%, №5 – 98,9%. Таким образом, смеси, содержащие добавки РПП (смеси №2, №3, №4, №5), соответствуют требованиям, предъявляемым к клеевым смесям (ГОСТ 56387-2018) [151], согласно которым водоудерживающая способность клеевых смесей должна быть не менее 98 %.

При определении подвижности смеси водоцементное отношение оставалось постоянным. Проведенные испытания показали, что с увеличением содержания РПП в составе смеси ее

подвижность изменялась незначительно. Расплыв составлял 135 см для клеевой смеси №1, 138 см - для смеси №2, 137,5 см - для смеси №3, 138 см - для смеси №4, 139 см – для смеси №5.

Показатель сцепления (адгезии) клеевых строительных растворов с различными основаниями (бетоном, кирпичом, керамикой и др. материалами) является основным показателем клеевых смесей. Для испытания использовалась керамогранитная плитка, обладающая низкой степенью водопоглощения и сцепления с цементными составами. Клеевые смеси испытывали в соответствии с методикой (раздел 2.5.10). Диапазон концентраций добавок РПП для проведения испытаний на прочность сцепления при осевом растяжении (адгезии) был выбран с учетом предварительно проведенных испытаний по определению сроков схватывания цементной смеси.

В таблицах 3.5.2 и 3.5.3 представлено влияние количества РПП на адгезию клеевой цементной смеси в условиях различных климатических факторов (при нормальных условиях, в условиях повышенных температур, хранения в водной среде и после 25 циклов замораживания-оттаивания).

Таблица 3.5.2 - Результаты адгезионных испытаний при выдерживании в воздушно-сухой среде (3 и 28 сутки)

Клеевая смесь	Содержание РПП, масс. %	Адгезионная прочность, 3 сут., МПа	Среднее значение адгезионной прочности, 3 сут., МПа	Адгезионная прочность, 28 сут., МПа	Среднее значение адгезионной прочности, 28 сут., МПа
№1	0	0,38	0,3 (AF-T)	0,70	0,5 (AF-S)
		0,28		0,40	
		0,24		0,51	
№2	0,5	0,63	0,5 (AF-T)	0,75	0,7 (AF-S)
		0,44		0,72	
		0,41		0,76	
№3	1	0,63	0,7 (CF-A)	1,04	1,2 (CF-A)
		0,79		1,23	
		0,72		1,16	
№4	1,5	0,83	0,9 (CF-A)	1,35	1,5 (CF-A)
		0,92		1,62	
		0,84		1,39	
№5	2,0	0,99	0,9 (CF-A)	1,48	1,6 (CF-A)
		0,82		1,71	
		0,98		1,70	

Таблица 3.5.3 - Результаты адгезионных испытаний при воздействии различных климатических факторов в нормируемые сроки (28 суток)

Клеевая смесь	№1	№2	№3	№4	№5
Содержание РПП, масс. %	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Среднее значение адгезионной прочности при выдерживании в воздушно-сухой среде, 28 сут., МПа	0,5 (AF-S)	0,7 (AF-S)	1,2 (CF-A)	1,5 (CF-A)	1,6 (CF-A)
Среднее значение адгезионной прочности при выдерживании в водной среде, 28 сут., МПа	0,4 (AF-S)	0,7 (AF-S)	0,9 (CF-A)	1,1 (CF-A)	1,3 (CF-A)
Среднее значение адгезионной прочности при выдерживании при высоких температурах, 28 сут., МПа	0,2 (AF-S)	0,5 (AF-S)	0,8 (CF-A)	1,0 (CF-A)	1,2 (CF-A)
Среднее значение адгезионной прочности после циклического замораживания и оттаивания, 28 сут., МПа	0,3 (AF-S)	0,6 (AF-S)	0,8 (CF-A)	1,0 (CF-A)	1,2 (CF-A)

С ростом доли вводимого в смесь РПП во всех испытаниях наблюдался рост адгезионной прочности. Полученные результаты являются косвенным свидетельством протекающих процессов пленкообразования в системе, модифицированной РПП, и их интенсификации с возрастанием концентрации РПП.

Разрушения клеевого соединения по итогам проведенных испытаний определения адгезионной прочности в зависимости от концентрации РПП в смеси имели различный характер: в пределах до 1 масс. % РПП разрушение в возрасте 3 суток происходило на границе поверхности плитки и клеевой смеси (тип разрушения AF-T) [151]. При достижении концентрации 1 масс. % изменялся характер разрушения на когезионный, когда разрушение происходило внутри клеевой смеси (тип CF-A).

В нормируемом возрасте 28 суток при концентрации РПП до 1 масс. % для образцов был характерен адгезионный тип разрушения, происходящий между поверхностями основания и клеевого раствора (тип AF-S) [151]. Далее, с ростом содержания РПП отмечен значительный рост прочности клеевой смеси и когезионный характер разрушения (тип CF-A).

Таким образом, введение РПП в состав клеевых смесей позволяет значительно улучшить технологические свойства исследуемого клеевого состава даже на ранних сроках эксплуатации. Добавление РПП в количестве от 1,5 масс. % позволяет увеличить адгезию состава в нормальных условиях ~ в 3 раза относительно контрольного образца в возрасте 28 суток. Использование дозировки РПП в строительной смеси свыше 2 масс. % экономически нецелесообразно. Клеевые составы на цементном вяжущем с концентрацией РПП от 1,5 масс. % соответствуют классу

клеевых смесей, к которым предъявляются повышенные требования - С2 [151], что позволяет применять их для выполнения внутренних и наружных работ.

Использование полученных в работе научных результатов подтверждено актом внедрения (Приложение).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Смоделированы физико-химические и физико-механические свойства сополимеров винилацетата и винилового эфира версатиковой кислоты/ 2-этилгексилакрилата различного строения с применением метода компьютерного моделирования в программе Biovia Materials Studio для разработки редиспергируемых полимерных порошков с требуемыми свойствами. На основе полученных значений температуры стеклования показана целесообразность замены мономера винилового эфира версатиковой кислоты на 2-этилгексилакрилат для получения редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата.

2. На основании данных экспериментальных исследований среднего размера частиц, температуры стеклования, минимальной температуры пленкообразования показана возможность и преимущества замены импортного мономера – винилового эфира версатиковой кислоты, на производимый в России 2-этилгексилакрилат при эмульсионной сополимеризации с винилацетатом для разработки редиспергируемого полимерного порошка.

3. Установлена зависимость размера частиц латекса, полученного эмульсионной сополимеризацией винилацетата с 2-этилгексилакрилатом от соотношения мономеров. Выявлено, что с увеличением содержания в реакционной смеси 2-этилгексилакрилата ширина распределения частиц по размерам уменьшалась с 2,1 до 1,5, а средний размер частиц увеличивался с 1,9 до 4,8 мкм.

4. Разработан способ получения редиспергируемого полимерного порошка на основе винилацетата и 2-этилгексилакрилата, позволяющий варьированием режима проведения эмульсионной сополимеризации получать редиспергируемые полимерные порошки, характеризующиеся минимальной температурой пленкообразования в интервале температур от $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-8,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5. Установлено, что модификация клеевой цементсодержащей смеси 1,5-2,0 масс. % разработанным редиспергируемым полимерным порошком увеличивает адгезионную прочность состава в нормальных условиях ~ в 3 раза, а полученные составы соответствуют классу С2, что позволяет применять их для выполнения внутренних и наружных работ.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БА – бутилакрилат

ВА – винилацетат

ВВ-10 – виниловый эфир версатиковой (неодекановой) кислоты

МТП – минимальная температура пленкообразования

ПАВ – поверхностно-активное вещество

ПВА – поливинилацетат

ПВС – поливиниловый спирт

ПЗК – полимерзащитный коллоид

РПП – редиспергируемый полимерный порошок

РЧР – распределение частиц по размерам

$T_{ст}$ – температура стеклования

2-ЭГА – 2-этилгексилакрилат

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимеры Виннапас для модифицирования строительных материалов / Научно-технический центр завода Бургхаузен "Ваккер-ХемиГмбХ", Германия // Строительные материалы. - 2001. - №4. - С. 14-15.
2. Добавки для производства сухих строительных смесей. URL: <https://novohim.nethouse.ru/static/doc/0000/0000/0033/33021.kjruy0ddo5.pdf>. (дата обращения 12.08.2022).
3. Katz, I. Adhesive materials, their properties and usage / I. Katz. - Foster Publ., Long Beach, 1964. - 536 p.
4. Shields, J. Adhesives Handbook / J. Shields. - London: Butterworths, 1970. - 357 p.
5. Xin, F. Performance of redispersible polymer powders in wall coatings / F. Xin, N. Lin // Journal of Adhesion Science and Technology. - 2015. - Vol. 29. - P. 296-307.
6. Flavio, L.M. Bond strength and transversal deformation aging on cement-polymer adhesive mortar / L.M. Flavio, M.J. Vanderley // Construction and Building Materials. - 2009. - Vol. 23. - P. 1022-1027.
7. Zhong, S.Y. Properties of latex blends and its modified cement mortars / S.Y. Zhong, Z.Y. Chen // Cement and Concrete Research. - 2002. - Vol. 32. - P. 1515-1524.
8. Mirza, J. Laboratory and field performance of polymer modified cement-based repair mortars in cold climates / J. Mirza, M.S. Mirza, R. Lapointe // Construction and Building Materials. - 2002. - Vol. 16. - No 6. - P. 365-374.
9. Dong, W. Influence of redispersible powder on properties of self-leveling mortar of ternary cementitious system / W. Dong, C. Fang, R. Hu // Materials. - 2020. - Vol. 13. - P. 5703-5719.
10. Kong, X.M. Properties and microstructure of polymer modified mortar based on different acrylate latexes / X.M. Kong, Q.H. Li // Journal of the Chinese ceramic society. - 2009. - Vol. 37. - No 1. - P. 107-114.
11. Kulesza, M. Effect of redispersible polymer powder on setting time of thin-bed mortars / M. Kulesza, D. Debski, J. Fangrat // MATEC Web of Conferences. - 2018. - Vol. 163. - No. 04005. - P. 1-6.
12. Afridi, M. Strength and elastic properties of powdered and aqueous polymer-modified mortars / M. Afridi, Z.U. Chaudhary, Y. Ohama, K. Demura, M.Z. Iqbal // Cement and Concrete Research. - 1994. - Vol. 24. - No 7. - P. 1199-1213.
13. Afridi, M. Water retention and adhesion of powdered and aqueous polymer-modified mortars / M. Afridi, Y. Ohama, M.Z. Iqbal, K. Demura // Cement and Concrete Composites. - 1995. - Vol. 17. - No 2. - P. 113-118.

14. Zhao, F. Preparation and properties of an environment friendly polymer-modified water proof mortar / F. Zhao, H. Li, S. Liu, J. Chen // Construction and Building Materials. - 2011. - Vol. 25. - P. 2635-2638.
15. Schulze, J. Long-term performance of re-dispersible powders in mortars / J. Schulze, O. Killermann // Cement and Concrete Research. - 2011. - Vol. 31. - No 3. - P. 357-362.
16. Гонтарь, Ю.В. Модифицированные сухие смеси для отделочных работ / Ю.В. Гонтарь, А.И. Чалова // Строительные материалы. - 2001. - № 4. - С. 8-9.
17. Евдокимов, А.В. Использование латексов в стеновых отделочных материалах / А.В. Евдокимов // Строительные материалы. - 1999. - № 2. - С. 45-46.
18. Калашников, В.И. Сухие строительные смеси на основе местных материалов / В.И. Калашников, В.С. Демьянова, Н.М. Дубошина // Строительные материалы. - 2000. - №5. - С. 30-32.
19. Ohama, Y. Handbook of polymer-modified concrete and mortars: properties and process technology / Y. Ohama. - William Andrew Inc., 1995. - 236 p.
20. ЛакПром. Редиспергируемый порошок. URL: <http://lkmпром.ru/analitika/redispergiruemyy-poroshok---primenenie-iispolzova/> (дата обращения 02.05.2022).
21. Дворкин, О.Л. Применение сухих строительных смесей на современном этапе / О.Л. Дворкин // Сухие строительные смеси. - 2011. - № 2. - С. 20-23.
22. Маркетинговое агентство Mega Research. Анализ рынка редиспергируемых полимерных порошков: вытеснение иностранной продукции идет полным ходом. URL: https://www.megaresearch.ru/news_in/analiz-rynka-redispergiruemyyhpolimernyh-poroshkov-vytesnenie-inostrannoy-produkcii-idet-polnymhodom (дата обращения 22.03.2022).
23. НПЦ «Полихим». Редиспергируемые порошки «Neolith» и «ORP». URL: <http://polihim-ek.ru/cat3/cat3-1/707/> (дата обращения 15.05.2022).
24. ЕвроХим 1 – Функциональные добавки. Добавки для сухих строительных смесей. URL: <https://www.eurohim.ru/catalog/dobavki-dlya-suhihstroitelnyh-smesey/dobavki-dlya-suhihstroitelnyhsmesey/redispergiruemye-poroshki/vinnapas-174> (дата обращения 10.05.2022).
25. ELOTEX. Редисперсионные порошки ELOTEX® для современных сухих строительных смесей. URL: http://elotex.ch/public/pdf_docs/Celanese_ELOTEX_Russia_GUS_2020.pdf (дата обращения 10.05.2022).
26. Dataintel. Redispersible polymer powder market. URL: <https://dataintel.com/report/redispersible-polymer-powder-market/> (дата обращения 01.03.2022).

27. Дерновая, Е.С. Редиспергируемые полимерные порошки на основе винилацетата / Е.С. Дерновая, С.Н. Филатов, Р.В. Папилов // Южно-Сибирский научный вестник. - 2023. - Т. 49. - №3. - С. 139-151.
28. Sidley Chem. URL: <https://celluloseether.com/> (дата обращения 01.12.2022).
29. Gomes, C. Influence of vinyl acetate–versatic viny lester copolymer on the microstructural characteristics of cement pastes / C. Gomes, O.P. Ferreira, M.R. Fernandes // Journal of Materials Research. - 2005. - Vol. 8. - No 1. - P. 51-56.
30. Pat. US 9181131. IPC C04B24/26, C04B28/04, C4B40/0, CO4BIII/OO. Redispersible powder composition for dry mortar formulations / Fengler L., Kieswetter R.; заявитель и патентообладатель Dow Global Technologies LLC. N US 2011/0281976; заявл. 17.11.2011; опубл. 10.11.2015. - 8 р.
31. Steward, P.A. An overview of polymer latex film formation and properties / P.A. Steward, J. Hearn, M.C. Wilkinson // Advances in Colloid and Interface Science. - 2000. - Vol. 86. - P. 195-267.
32. Свон, П. Пленкообразование водных дисперсий с применением коалесцентов компании Eastman Chemical / П. Свон // Лакокрасочная промышленность. - 2008. - №8. - С. 19-23.
33. Еркова, Л.Н. Латексы / Л.Н. Еркова, О.С. Чечик. - Л.: Химия, 1983. - 224 с.
34. Lutz, H. Application of redispersible powder / H. Lutz, C. Hahner // Polymer dispersions and their industrial application. - 2002. - Vol. 13. - P. 329-354.
35. Rudenko, I.I. Efficiency of redispersible polymer powders in mortars for anchoring application based on alkali activated Portland cements / I.I. Rudenko, O.P. Konstantynovskiy, A.V. Kovalchuk, M.V. Nikolainko, D.V. Obremsky // Key Engineering Materials. - 2018. - Vol. 761. - P. 27-30.
36. Захезин, А.Е. Влияние редиспергируемых порошков на свойства цементных строительных растворов / А.Е. Захезин, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов, Л.Я. Крамар // Строительные материалы. - 2004. - № 10. - С. 6-8.
37. Сони́на, Е.Г. Эластичные редиспергируемые полимерные порошки для сухих строительных смесей. URL: <https://stroymat.ru/2022/07/07/tb-4-2022-64-65/> (дата обращения 15.12.2022).
38. Карапузов, Е.К. Сухие строительные смеси / Е.К. Карапузов, Г. Лутц, Х. Герольд. - К.: Техника, 2000. - 226 с.
39. Сивков, С.П. Производство и применение редиспергируемых полимерных порошков: современное состояние и перспективы развития / С.П. Сивков // Сборник докладов III международного совещания по химии и технологии цемента. - Москва, 2009. С. 8-13.
40. Горчакова, А.В. Исследование влияния редиспергируемого полимерного порошка на эксплуатационные свойства строительных растворов / А.В. Горчакова, В.Б. Доброхотов // Тезисы докладов: Шестьдесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов,

магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. - Ярославль: ЯГТУ, 2013. - С. 347.

41. Громова, М.Д. Исследование влияния редиспергируемых полимерных порошков на морозостойкость тяжелого бетона / М.Д. Громова // Тезисы докладов: Шестидесят шестая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. - Ярославль: ЯГТУ, 2013. - С. 354.

42. Ludwig, I. Drying and film formation of industrial waterborne lattices / I. Ludwig, W. Schabel, M. Kind, J.C. Castaing, P. Ferlin // *AIChE Journal*. - 2007. - Vol. 53. - No 3. - P. 549-560.

43. Slone, R.S. Acrylic Ester Polymers. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* / R.S. Slone. - John Wiley & Sons, Inc., 2010. - P. 1-30.

44. Thaker, S.M. Synthesis and spray drying of water redispersible polymer / S.M. Thaker, P.A. Mahanwar, V.V. Patil, B.N. Thorat // *Drying Technology*. - 2010. - Vol. 28. - No. 5. - P. 669-676.

45. Пат. 2371450 RU, МПК C08F 210/00, C08F 218/00, C08F220/00, C04B 24/00. Гидрофобизирующий, редиспергируемый в воде полимерный порошок / Бахер А., Вайтцель Х.Р., Йодльбауер Ф.; заявитель и патентообладатель Ваккер Хеми АГ. N2007125769/15; заявл. 20.01.2009; опубл. 27.10.2009. - Бюл. № 30. - 13 с.

46. Пат. 3121200 EP. МПК C08F 2/24, C08K 5/053, C08K 5/06, C08F 218/08 C08L 31/04. Redispersible polymer powder compositions with improved impact resistance / Nur B.E.E., Guillermo P.L., Sibel A. Заявитель и патентообладатель Muller-Bore&Partner. N15002168.1; заявл. 22.07.2015; опубл. 25.01.2017. - 12 p.

47. Guziak, L.F. Redispersible Latex Polymer / L.F. Guziak, W.N. Maclay // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1963. - Vol. 7. - P. 2249-2258.

48. Пат. 2471810 RU, МПК C08F 2/22, C08F 2/01, C08F 210/02, C08F 218/04, C08F 218/08, B01F 5/06. Способ получения стабилизированных защитными коллоидами полимеров / Вайтцель Х., Гюнальтай М., Зелиг М.; заявитель и патентообладатель: Ваккер Хеми АГ. N 2010111843/04; заявл.: 10.11.2011, опубл. 10.01.2013. - Бюл. № 1. - 14 с.

49. Pat. 5599870 US, IPC C08F2/30, C09J133/04, C09K23/52. Aqueous emulsion / Masato N., Naoki F., Kazutoshi T., Daisuke M., Ken Y., Toshiaki S., Hitoshi M.; proprietor Kuraray Co. N 407,670; appl. 21.03.1995; publ. 04.02.1997. - 8 p.

50. Pat. 6451898 US, IPC C08F18/04, C08F2/20, C08F2/22. Aqueous emulsion and method for producing it / Tanimoto S., Inomata N.; proprietor Kuraray Co. N 09/666.467; appl. 20.09.2000; publ. 17.09.2002. - 11 p.

51. Розенберг, М.Э. Полимеры на основе винилацетата / М.Э. Розенберг. - Л.: Химия, 1983. - 176 с.

52. Herk, A. Emulsion Polymerization. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / A. Herk, H. Heuts. - John Wiley & Sons, Inc., 2009. - P. 1-38.
53. Мнацаканов, С.С. Исследование способов регулирования молекулярной структуры поливинилацетата и его производных в связи с технологией их получения: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.06. / Мнацаканов Сурен Саркисович. - Л., 1974. - 363 с.
54. Ибрагимов, М.А. Возможности миниэмульсионной полимеризации для создания латексов и полимеров / М.А. Ибрагимов // Вестник Казанского технологического университета. - 2012. - Т. 15. - № 9. - С. 119-126.
55. Claverie, J.P. Ring-opening metathesis polymerization in emulsion / J.P. Claverie, S. Viala, V. Maurel, C. Novat // Macromolecules. - 2001. - Vol. 34. - No. 3. - P. 382-388.
56. Bassett, D.R. Hydrophobic coatings from emulsion polymers / D.R. Bassett // Journal of Coatings Technology. - 2001. - Vol. 73. - P. 43-55.
57. Гольдфейн, М.Д. Кинетика и механизм процессов образования полимерных эмульсий на основе (мет)акрилатов. Обзор / М.Д. Гольдфейн, Н.В. Кожевников, А.В. Трубников // Высокомолекулярные соединения. - 1991. - Т. 33. - № 10. - С. 2035-2049.
58. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation / A.M. van Herk. - John Wiley & Sons, Ltd., 2013. - 337 p.
59. Chern, Ch. Emulsion Polymerizations in Nonuniform Latex Particles Principles and Applications of Emulsion Polymerization / Ch. Chern. - John Wiley & Sons Inc., 2008. - P. 200-222.
60. Asua, J.M. Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments / J.M. Asua // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. - 2004. - Vol. 42. - P. 1025-1041.
61. Myers, D. Surfactant Science and Technology. Part 10. Emulsions / D. Myers. - John Wiley & Sons, Inc. Published, 2020. P. 225-258.
62. Traaen, A.H. Some investigations of graft copolymer formation in aqueous solutions of vinyl acetate in the presence of polyvinyl alcohol / A.H. Traaen // Journal of Applied Polymer Science 1963. - Vol. 7. - No 2. - P. 581-589.
63. Sarac, A. Semi-continuous emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using a new protective colloid. Part 1. Effect of different emulsifiers / A. Sarac and H. Yildirim // Polym. Adv. Technol. - 2006. - Vol. 17. - P. 855-859.
64. Herk, A.M. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation Emulsion Polymerisation / A.M. van Herk. Blackwell Publishing Ltd, 2005. - 324 p.
65. Lange, H. Emulsion polymerization of vinyl acetate with renewable raw materials as protective colloids / H. Lange. 2011. - 54 p.
66. Hayashi, S. Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier / S. Hayashi, K. Iwase, N. Hojo // Polymer Journal. - 1972. - Vol. 3. - No 2. - P. 226-233.

67. Urquiola, M.B. Emulsion polymerization of vinyl acetate using a polymerizable surfactant. II. Polymerization mechanism / M.B. Urquiola, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser // *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* - 1992. - Vol. 30. - No 12. - P. 2631-2644.
68. Recent research in Polymerisation / ed. N. Çankaya. - IntechOpen, 2018. - 216 p.
69. Budhlall, B. Role of grafting in the emulsion polymerization of vinyl acetate with poly(vinyl alcohol) as an emulsifier. I. Effect of the degree of blockiness on the kinetics and mechanism of grafting / B. Budhlall, D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* - 2001. - Vol 39. - P. 3633-3654.
70. Niu, L. Comparison of the different emulsion polymerization routes between acrylic and vinyl acetate monomers using poly(vinyl alcohol) as the sole stabilizer / L. Niu, Z. Xia // *Colloid and Polymer Science.* - 2012. - Vol. 290. - P. 666-707.
71. Carra, S. Grafting and adsorption of poly(vinyl) alcohol in vinyl acetate emulsion polymerization / S. Carra, A. Sliepcevich, A. Canevarolo, S. Carra // *Polymer.* - 2005. - Vol. 46. - No 4. - P. 1379-1384.
72. Gilmore, C.M. Modeling poly(vinyl alcohol)-stabilized vinyl acetate emulsion polymerization. I. Theory / C.M. Gilmore, G.W. Poehlein, F.J. Schork // *J. Appl. Polym. Sci.* - 1993. - Vol. 48. - No 8. - P. 1449-1460.
73. Markley, T.J. Grafting Reactions of Vinyl Acetate onto Poly[(vinyl alcohol)-co-(vinyl acetate)] / T.J. Markley, R.K.J. Pinschmidt, J.W. Wanderhoff // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* - 1996. - Vol 34. - No 13. - P. 2581-2594.
74. Magallanes Gonzalez, G.S. Characterization of Poly(vinyl alcohol) during the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier / G.S. Magallanes Gonzalez, V.L. Dimonie, E.D. Sudol, H.J. Yue, A. Klein, M.S. El-Aasser // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry.* - 1996. - Vol. 34. - No 5. - P. 849-862.
75. Rinno, H. Poly(Vinyl Esters) / H. Rinno // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry.* - 2012. - Vol 28. - P. 469-479.
76. Hansen, F.K. Particle nucleation in emulsion polymerization. A theory for homogeneous nucleation / F.K. Hansen, J. Ugelstad // *J. Polymer Sci.: Polymer Chem. Ed.* - 1978. - Vol. 16. - No 8. - P. 1953-1979.
77. Kozhevnikov, N.V. Emulsion Polymerization of (Meth) Acrylates: Characteristics of Kinetics and Mechanism / N.V. Kozhevnikov, M.D. Goldfein, A.V. Trubnikov, N.I. Kozhevnikova // *J. Balkan Tribological Association (JBTA).* - 2007. - Vol. 13. - No 3. - P. 379-386.
78. Кожевников, Н.В. Некоторые особенности кинетики и механизма эмульсионной полимеризации метилакрилата / Н.В. Кожевников, Н.И. Кожевникова, М.Д. Гольдфейн // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* - 2010. - Т. 53. - №2. - С. 64-68.

79. Кожевников, Н.В. Кинетика и механизм эмульсионной сополимеризации метилакрилата с некоторыми гидрофильными мономерами / Н.В. Кожевников, М.Д. Гольдфейн, Н.И. Кожевникова // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. - 2012. - Т. 12. - № 2. - С. 3-8.
80. Yamak, H.B. Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers / H.B. Yamak. - InTechOpen, 2013. - P. 35-72.
81. Priest, W.J. Particle Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate / W.J. Priest // J. Phys. Chem. - 1952. - Vol. 56. - No 9. - P. 1077-1083.
82. Roe, C.P. Surface Chemistry Aspects of Emulsion Polymerization / C.P. Roe // Ind. Eng. Chem. - 1968. - Vol. 60. - No. 9. - P. 20-33.
83. Fitch, R.M. Polymer Colloids: Particle Formation in Nonmicellar Systems / R.M. Fitch, C.H. Tsai // Polym Lett. - 1970. - Vol. 8. - No 10. - P. 703-710.
84. Fitch, R.M. Particle Formation in Polymer Colloids. III. Prediction of the Number of Particles by Homogeneous Nucleation Theory / R.M. Fitch, C.H. Tsai. – Plenum Press, New York, 1971. - P. 73-102.
85. Meuldijk, J. Some Key Factors in Emulsion Polymerization Process Development / J. Meuldijk, M.F. Kemmere, S.V.W. de Lima, X.E.E. Reynhout // Polymer Reaction Engineering. - 2007. - Vol. 11. - No 3. - P. 259-276.
86. Fitch R. M. The homogeneous nucleation of polymer colloids / R.M. Fitch // Brit. Polymer J. - 1973. - Vol. 5. - No 6. - P. 467-483.
87. Елисеева, В.И. Эмульсионная полимеризация в отсутствие эмульгатора и латексы на её основе / В.И. Елисеева, Т.Р. Асламазова // Успехи химии. - 1991. - Т. 60. - № 2. - С. 398-429.
88. Ayoub, M.M.H. Emulsion copolymerization latices for interior and exterior coatings / M.M.H. Ayoub // Pigment & Resin Technology. - 1997. - Vol. 26. - No 1. - P. 6-11.
89. Z. Yan, V. Arriaga, D. Vanaken, C. Cavallin. Modification of Acrylic Emulsion Polymers with Vinyl Neo-Esters // Paint & Coating Industry. - 2016. - P. 48-52.
90. Geng, W.B. Effect of poly(vinyl ester of versatic 10-vinyl acetate) emulsion on modified cement mortars. W.B. Geng, Y.H. Shen, C. Huang, H.Y. Du, H.X. Du // J. Chin. Ceram. Soc. - 2015. - Vol. 43. - P. 1129-1134.
91. Guo, J. Miniemulsion copolymerization of ethylene and vinyl acetate / J. Guo, K.Y. Choi, F.J. Schork // Macromol. React. Eng. - 2009. - Vol. 3. - P. 412-418.
92. Yamak, H.B. Improvement of film properties of vinyl acetate based emulsion polymers by using different types of maleic acid diesters / H.B. Yamak, H. Yıldırım // Progress in Organic Coatings. 2013. Vol. 76. No 12. P. 1874-1878.
93. Jovanovic, R. Screening experiments for butyl acrylate/vinyl acetate pressure-sensitive

- adhesives / R. Jovanovic, M. A. Dube // *Ind. Eng. Chem. Res.* - 2005. - Vol. 44. - P. 6668-6675.
94. Misra, S.C. Effect of emulsion polymerization process on the morphology of vinyl acetate-butyl acrylate copolymer latex films / S.C. Misra, C. Pichot, M.S. El -Aasser, J.W. Vander Hoff // *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* - 1979. - Vol. 17. - No 9. - P. 567-572.
95. Urban, D. *Polymer Dispersions and Their Industrial Applications* / D. Urban, K. Takamura. - Wiley, Germany, 2003. - 426 p.
96. Wang, R. Effect of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder on flexibility of cement mortar / R. Wang, P.M. Wang, L.J. Yao // *Construction and Building Materials.* - 2012. - Vol. 27. - P. 259-262.
97. Vanaken, D. Highly branched vinyl ester - Based binders for elastomeric roof coatings / D. Vanaken // *Pitture e Vernici - European Coatings - Formulation.* - 2021. - Vol. 2. - P. 18-23.
98. Ru, W. Action of redispersible vinyl acetate and versatate copolymer powder in cement mortar / W. Ru, W. Pei-Ming // *Construction and Building Materials.* - 2011. - Vol. 25. - P. 4210 - 4214.
99. Химмлер, К.Г., Соломатов В.И., Бобрышев А.Н. Полимерные композиционные материалы в строительстве / К.Г. Химмлер, В.И. Соломатов, А.Н. Бобрышев. - Москва: Стройиздат, 1988. - 312 с.
100. Smith, O.W. New vinyl ester monomers for emulsion polymers / O.W. Smith, M.J. Collins, P.S. Martin, D.R. Bassett // *Progress in Organic Coatings.* - 1993. - Vol. 22. - No. 19. - P. 19-25.
101. Kitzmiller, E.L. Miniemulsion polymerization: An approach to control copolymer composition / E.L. Kitzmiller, C.M. Miller, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser // *Macromolecular Symposia.* - 1995. - Vol. 92. - No 1. - P.157-168.
102. Дерябина, Г.И. Сополимеризация: учебное пособие / Г.И. Дерябина. – Самара: Изд-во «Самарский университет», 2013. - 48 с.
103. Lovell, P.A. *Fundamentals of Emulsion Polymerization* / P.A. Lovell, F.J. Schork // *Biomacromolecules.* - 2020. - Vol. 21. - N 11. - P. 1-121.
104. Киреев, В.В. *Высокомолекулярные соединения* / В.В. Киреев. - М.: Высшая школа, 1992. - 512 с.
105. El-Aasser, M.S. *Emulsion polymerization of vinyl acetate* / M.S. El-Aasser and J.W. Vanderhoff. Applied Science, London. 1981. 290 p.
106. El-Aasser, M.S. Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate. I. Bulk, Surface and Colloidal Properties of Copolymer Latexes / M.S. El -Aasser, T. Makgawinata, J.W. Vander Hoff // *J. Polym. Sci.* - 1983. - Vol. 21. - P. 2363-2382.
107. Agirre, A. Semicontinuous emulsion Co-polymerization of vinyl acetate and VeoVa10 / A. Agirre, I. Calvo, H. Weitzel, W. Hergeth // *Industrial & Engineering Chemistry Research.* - 2014. - Vol. 53. - P. 9282-9295.

108. Елисеева, В.И. Эмульсионная полимеризации и ее применение в промышленности / В.И. Елисеева, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов. - М.: Химия, 1976. - 239 с.

109. Гераськина, Е.В. Синтез сополимеров на основе виниловых мономеров с применением компенсационного метода и их использование в качестве модификаторов вязкости смазочных масел: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.06. / Гераськина Евгения Викторовна. - Нижний Новгород, 2015. - 186 с.

110. Хван, Р.М. Синтез однородных сополимеров на основе N-метакрилоилпиперидина с N-метакрилоиланабазином / Р.М. Хван, У.П. Мусаев, Т.М. Бабаев, Х.А. Асланов. - Горький: изд. ГГУ, 1979. - С 13-18.

111. Бичуч, Н.А. Получение сополимеров винилхлорида с метилметакрилатом в условиях суспензионной полимеризации / Н.А. Бичуч, Ю.Д. Семчиков, Т.Г. Ганюхина // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского Серия ХИМИЯ. - 2003. - Т. 76. - №1. - С. 629-631.

112. Гераськина Е.В. Синтез композиционно однородных сополимеров на основе винилалкиловых эфиров в условиях радикального инициирования / Е.В. Гераськина, Ю.О. Маткивская, А.А. Мойкин, Л.Л. Семенычева // Шестая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2014». Тезисы докладов. - Москва, 2014. - С. 338.

113. Kong, X.Z. Characterization of particle surface and morphology in vinyl acetate-butyl acrylate emulsion copolymers - Influence of the copolymerization pathway / X.Z. Kong, C. Pichot, J. Guillot // Colloid & Polymer Science. - 1987. - Vol. 265.- P. 791-802.

114. Chujo, K. The effects of various monomer addition methods on the emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate / K. Chujo, Y. Harada, S. Tokuhara, K. Tanaka // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. - 1969. - Vol. 27. - No 1. - 1969. - P. 321-332.

115. Sarac, A. Semi-continuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate and Butyl Acrylate Using a New Protective Colloid. Part 2. Effects of monomer ratio and initiator / A. Sarac, H. Berber, H. Yildirim // Polym. Adv. Technol. - 2006. - Vol. 17. - P. 860-864.

116. Lazaridis, N. Semi-batch emulsion copolymerization of vinyl acetate and butyl acrylate using oligomeric nonionic surfactants / N. Lazaridis, A.H. Alexopoulos, C. Kiparissides // Macromol. Chem. Phys. - 2001. - Vol. 202. - No 12. - P. 2614-2622.

117. Kemmere, M.F. Aspects of coagulation during emulsion polymerization of styrene and vinyl acetate / M.F. Kemmere, J. Meuldijk, A.A.H. Drinkenburg, A.L. German // J. Polym. Sci. - 1998. - Vol. 69. - P. 2409-2421.

118. Кабанов, В.А. Комплексно-радикальная полимеризация / В.А. Кабанов, В.П. Зубов, Ю.Д. Семчиков. - М.: Химия, 1987. - 254 с.

119. Alternating Polymerization / Ed. Gowie J.M.G. - N.Y. & London: Plenum Press, 1985. - 275 p.
120. Lappert, M.F. Co-ordination compounds having carboxylic esters as ligands. Part I. Stoichiometry, structure, and stereochemistry / M.F. Lappert // J. Chem. Soc. - 1961. - P. 817-826.
121. Keith, F.P. Studies of the Bonding in Acetonitrile Adducts / F.P. Keith, K.T. Purcell, R.S. Drago // J. Amer. Chem. Soc. - 1966. - Vol. 88. - No 5. - P. 919-924.
122. Нюнхибел, Д. Радикалы / Д. Нюнхибел, Д. Теддер - М.: Мир, 1982. - 266 с.
123. Kabanov, V.A. Radical coordination polymerization / V.A. Kabanov // J. Polym. Sci. Polymer Symp. - 1980. - V. 18. - P. 17-34.
124. Голубев, В.Б. Обнаружение и исследование комплексно-связанных радикалов полиметилметакрилата методом ЭПР / В.Б. Голубев, В.П. Зубов, Л. И.Валуев, Г.С. Наумов, В.А. Кабанов, В.А. Каргин // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1969. - Т. 11. - № 12. - С. 2689-2693.
125. Комплексно-радикальная полимеризация. URL: https://studme.org/216082/matematika_himiya_fizik/kompleksno_radikalnaya_polimerizatsiya (дата обращения 31.07.2023).
126. Wojtczak, Z. Copolymerization of styrene with Zn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) acrylates / Z. Wojtczak, A. Gronowski // Die Makromolekulare Chemie. - 1983. - Vol. 186. - No 1. - P. 139-144.
127. Gronowski A., Wojtczak Z. On the occurrence of intramolecular cyclizations in some transition-metal acrylate-styrene copolymerizations // Acta Polymerica. - 1985. - Vol. 36. - No 1. - P. 59-60.
128. Czerniawski, T. Copolymerizations of acrylonitrile with zinc or copper acrylate / T. Czerniawski, Z. Wojtczak. Equations of formal kinetics // Acta Polymerica. - 2003. - Vol. 41. - No 4. - P. 201-202.
129. Czerniawski, T. Copolymerization of acrylonitrile with some transition metal acrylates. II. Determination of monomer reactivity ratios in radical copolymerization of acrylonitrile with cobalt, nickel and copper acrylates in dimethylformamide / T. Czerniawski., Z. Wojtczak // Acta Polymerica. - 1984. - V. 35. - No 6. - P 443-446.
130. Czerniawski, T. Determination of the initiation rate in the polymerization of zinc, cobalt and nickel acrylates / T. Czerniawski, Z. Wojtczak // European Polymer Journal. - 1996. - Vol. 32. - No 8. - P. 1035-1036.
131. Александров, Ю.А. Особенности эмульсионной полимеризации монофункциональных цинксодержащих мономеров / Ю.А. Александров, Н.В. Кузнецова, Л.В. Кабанова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2000. - №1. - С. 42-49.

132. Гришин, Д.Ф. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи / Д.Ф. Гришин, Л.А. Семёнычева // Успехи химии. - 2001. - Т. 70. - № 5. - С. 486-510.

133. Николаев, А.Ф. / А.Ф. Николаев, М.Э. Розенберг, В.А. Кузнецова // Журнал общей химии. - 1971. - Т. 42. - № 9. - С. 2118-2119.

134. Николаев, А.Ф. Особенности полимеризации винилацетата в массе и в растворе в присутствии хлористого цинка / А.Ф. Николаев, М.Э. Розенберг, В.А. Кузнецова // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 1973. - Т. 15. - № 7. - С. 1440-1444.

135. Кузнецова, Н.В. Влияние малых добавок метакрилата-ацетата цинка на эмульсионную полимеризацию бутилметакрилата / Н.В. Кузнецова, Л.В. Кабанова // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2007. - № 6. - С. 92-95.

136. Swain, S.K. Synthesis of polyacrylonitrile (PAN) catalyzed by Ni(II)/glycine chelate complex through emulsion polymerization initiated by monopersulphate / S.K. Swain, P.K. Sahoo // Indian Journal of Chemical Technology. 2000. Vol. 7. No 5. P. 259-263.

137. Белгородская, К.В. Модифицированные каталитические системы на основе триацетилацетоната Mn (III) / К.В. Белгородская // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Межвуз. сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета. -1976. - № 2. - С. 31-38.

138. Дерновая, Е.С. Эмульсионная сополимеризация винилацетата с 2-этилгексилакрилатом в присутствии поливинилового спирта / Е.С. Дерновая, С.Н. Филатов, С.И. Казаков, Р.В. Папилов // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. - 2024. - Т. 66. - № 2. - С. 13-25.

139. Cal, K. Spray Drying Technique. I: Hardware and Process Parameters. Journal of Pharmaceutical Sciences / K. Cal, K. Sollohub. - 2010. - Vol. 99. - No 2. - P. 575-586.

140. Статическое лазерное рассеяние. URL: https://www.fritsch.com.ru/uploads/tx_downloads/r_ANALYSETTE_01.pdf (дата обращения 10.11.2021).

141. ISO 13320:2020. Particle size analysis – Laser diffraction methods (Гранулометрический анализ. Методы лазерной дифракции). International Standard, 2020. - 67 с.

142. Гродский, А.С. Основные понятия и уравнения коллоидной химии / А.С. Гродский, К.И. Киенская, Н.Н. Гаврилова, В.В. Назаров. - М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2013. - 40 с.

143. ГОСТ 33776-2016 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение pH, кислотности и щелочности. - М.: Стандартинформ, 2016. - 11 с.

144. Тарасевич, Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н. Тарасевич. - М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. - 54 с.

145. ГОСТ Р 55135-2012 Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 2 Определение температуры стеклования. – М.: Стандартинформ, 2014. - 8 с.
146. ГОСТ 31939-2012 (ISO 3251:2008, MOD). Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ. - М.: Стандартинформ, 2014. - 12 с.
147. ГОСТ 28643-90 (ИСО 706-85). Латекс каучуковый. Метод определения коагулюма. - М.: Стандартинформ, 2005. - 4 с.
148. ASTM D 2354-10 «Minimum film formation temperature of emulsion vehicles» («Минимальная температура пленкообразования эмульсионных связующих) Standard Test Method for Minimum Film Formation Temperature (MFFT) of Emulsion Vehicles. - U.S. ASTM Standard, 2023. - 3 p.
149. ГОСТ Р 58277-2018. Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний. - М.: Стандартинформ, 2019. - 17 с.
150. ГОСТ 310.3-76. Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Издательство стандартов, 1976. - 6 с.
151. ГОСТ Р 56387-2018. Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем. Технические условия. - М.: Стандартинформ, 2018. - 19 с.
152. ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний. - М.: Стандартинформ, 2018. - 19 с.
153. Biovia. URL: <https://www.3ds.com/products/biovia> (дата обращения 20.05.2022).
154. Катаев, А.В. Физико-химические, экстракционные и комплексообразующие свойства функционализированных трет-карбоновых кислот Versatic: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. / Катаев Алексей Владимирович. - Пермь, 2016. - 141 с.
155. Sakalak, H. All-dry synthesis of poly(2-ethylhexyl acrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method / H. Sakalak, M. Karaman // Progress in Organic Coatings. - 2019. - Vol. 132. - P. 283-287.
156. Филатов С. Н., Дерновая Е. С. Моделирование структуры и свойств релаксируемых полимерных порошков - сополимеров винилацетата с виниловыми эфирами алкилкарбоновых кислот и акрилатами // Материалы XVII Международной научно-практической конференции. - Нальчик: Издательство «Принт Центр», 2021. - С. 229.
157. Jewell, G.W. Surface Coatings / ed. P. Parsons. - Chapman&Hall, 1993. - P. 304-319.
158. Gajria, C. Acid distribution in carboxylated vinyl-acrylic latexes / C. Gajria, B.R. Vijayendran // J. Appl. Polym. Sci. - 1983. - Vol. 28. - No 5. - P. 1667-1676.
159. Erbil, H.Y. Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers / H.Y. Erbil. - CRC Press LLC, USA, 2000. - 320 p.

160. Lovell, A.P. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers / A.P. Lovell, S.M. El-Aasser. - Wiley, Chichester, 1997. - 832 p.
161. French, D.M. Mechanism of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization / D.M. French // Journal of Polymer Science. - 1958. - Vol. 32. - No 125. - P. 395-411.
162. Capek, I. Sterically and electrosterically stabilized emulsion polymerization. Kinetics and preparation / I. Capek // Advances in Colloid and Interface Science. - 2002. - Vol. 99. - No 2. - P. 77-162.
163. Kitzmiller, E. Miniemulsion Polymerization: An Approach to Control Copolymer Composition / E. Kitzmiller, C.M. Miller, E.D. Sudol, M.S. El-Aasser // Macromol. Symp. - 1995. - Vol. 92. - P. 157-168.
164. Araujo, P.H.H. Butyl Acrylate and Vinyl Acetate Semicontinuous Emulsion Copolymerizations: Study of Stabilization Performance / P.H.H. Araujo, R. Giudici, C. Sayer // Macromol. Symp. - 2004. - Vol. 206. - P. 179-190.
165. Kim, Sang-Hern. Studies on Synthesis of Acrylic Water Borne Polymer // J. Korean Oil Chemists' Soc. 1996. Vol. 13. No. 2. P. 77-84.
166. Penzel, E. Polyacrylates / E. Penzel, N. Ballard, J.M. Asua. In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. - John Wiley & Sons: Hoboken, NJ, USA, 2018. - P. 79.
167. Plessis, C. Decrease in effective acrylate propagation rate constants caused by intramolecular chain transfer / C. Plessis, G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, D. Charmot, J.M. Asua // Macromolecules. - 2000. - Vol. 33. - P. 4-7.
168. Ballard, N. Intermolecular Transfer to Polymer in the Radical Polymerization of n-Butyl Acrylate / N. Ballard, S. Hamzehlou, J.M. Asua // Macromolecules. - 2016. - Vol. 49. - P. 5418-5426.
169. Воюцкий, С.С. Аутогезия и адгезия высокополимеров / С.С. Воюцкий. - М.: Ростехиздат, 1960. - 120 с.
170. Sakalak, H. All-dry synthesis of poly(2-ethylhexylacrylate) nanocoatings using initiated chemical vapor deposition method / H. Sakalak, M. Karaman // Progress in Organic Coatings. - 2019. - Vol. 132. - P. 283-287.
171. Redispersible powders. URL: <https://www.vinavil.com/it/en/products/solids/solid-polymers> (дата обращения 15.04.2023).
172. Canegallo, S. Composition control in emulsion copolymerization. II. Application to binary and ternary systems / S. Canegallo, P. Canu, M. Morbidelli, G. Storti // Journal of Applied Polymer Science. 1994. Vol. 54. No 12. P. 1919-1935.
173. Цирульникова, Н.В. Синтез и кристаллическая структура дихлоро(этилендиамин-N,N-ди-3-пропионато)цинка / Н.В. Цирульникова, О.Н. Волоснева, Е.С. Дерновая, И.В. Ананьев, В.В. Подгорский // Журнал неорганической химии. - 2017. - Т. 62. - № 10. - С. 1317-1323.

174. Цирульникова, Н.В. Синтез и структура дигидрата бис(этилендиамин-N,N-ди-3-пропионато)цинка / Н.В. Цирульникова, Е.С. Дерновая, О.Н. Волоснева, И.В. Ананьев, С.К. Белусь // Журнал неорганической химии. - 2018. - Т. 63. - № 10. - С. 1306-1309.

175. Пат. 2511271 RU, МПК C07F 3/06. Цинковый комплекс ассиметричной этилендиамин-N,N-дипропионовой кислоты дихлорид и способ его получения / Подмарева О.Н., Цирульникова Н.В., Старикова З.А., Фетисова Т.С.; заявитель и патентообладатель ФГУП ИРЕА. N 2012133431/04; заявл. 06.08.2012; опубл. 10.04.2014. - Бюл. № 10. - 9 с.

176. Yoshikawa, Y. Insulinomimetic Zinc(II) Complexes with Natural Products: In Vitro Evaluation and Blood Glucose Lowering Effect in KK-Ay Mice with Type 2 Diabetes Mellitus / Y. Yoshikawa, E. Ueda, Y. Suzuki et al. // Chem. Pharm. Bull. - 2001. - Vol. 49. - P. 652.

177. Яцимирский, К. Б. Константы устойчивости комплексов металлов с биолигандами: справочник / К.Б. Яцимирский, Е.Е. Крисс, В.Л. Гвяздовская. - Киев: Наукова думка, 1979. - 225 с.

178. Казакова, Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. - М.: Изд. ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. - 136 с.

179. Kast, H. Aspects of film formation with emulsion copolymers / H. Kast // Makromol. Chem. Suppl. - 1985. - Vol. 10. - P. 447-461.

180. VINNAPAS. URL: <https://www.wacker.com/cms/en-us/products/brands/vinnapas/vinnapas.html> (дата обращения 18.11.2023).

181. DOW Latex Powder. URL: <https://www.dow.com/en-us/search.html#q=DLP&t=All&sort=relevancy> (дата обращения 18.11.2023).

182. Редиспергируемые полимеры. URL: <https://kubanpolymer.ru/catalog/redispersible-polymers/> (дата обращения 18.11.2023).

183. "РНОХИМАТ" - модифицирующие химические добавки для производства современных стройматериалов. URL: https://baltimix.ru/confer_archive/reports/doclad01/sari.php (дата обращения 18.11.2023).

184. Organik-Kimya Redispersible Powder Polymers & Polymer Emulsions & Speciality Chemicals Construction Solutions. URL: https://rushimset.ru/upload/uf/4bf/_-Organik-Kimya-_-_-_.pdf (дата обращения 18.11.2023).

185. VAE Redispersible Powder. URL: [https://www.dcc.com.tw/ccpprdt.nsf/0/BFEB6923FDEA772348257EDA000CC668/\\$FILE/VAE%20POWDER%20BROCHURE.pdf](https://www.dcc.com.tw/ccpprdt.nsf/0/BFEB6923FDEA772348257EDA000CC668/$FILE/VAE%20POWDER%20BROCHURE.pdf) (дата обращения 18.11.2023).

186. Редисперсионные порошки ELOTEX для современных сухих строительных смесей. URL: http://elotex.ch/public/pdf_docs/Celanese_ELOTEX_Russia_GUS_2020.pdf (дата обращения 18.11.2023).

187. FAR Polymers. Building and construction products. URL: <https://alterkem.com/wp-content/uploads/FAR-Construction.pdf> (дата обращения 18.11.2023).

188. Мэнсон, Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Снерлинг. - М: Химия, 1979. - 439 с.

189. Модифицированные порошковыми полимерами отделочные растворы на основе сухих смесей: моногр. / А.А. Бобрышев. - Пенза: ПГУАС, 2014. - 132 с.

190. Вавренюк, С.В. Структурообразование цементных систем в присутствии добавок поливинилового спирта / С.В. Вавренюк // Строительные материалы. - 2013. - № 12. - С. 81-82.

191. Бобрышев, А.А. Свойства композитных материалов с порошковыми полимерными модификаторами / А.А. Бобрышев, Г.Р. Шафигуллина, А.А. Трещев, Л.Н. Шафигуллин, И.Ф. Гумеров // Вестник КГТУ им. А.Н. Туполева. - 2016. - № 3. - С. 60-64.

