

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

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

**Москва – 2024**

Работа выполнена на кафедре химической технологии пластических масс федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Научный руководитель:** **Филатов Сергей Николаевич**, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химической технологии пластических масс, проректор по молодежной политике, воспитательной и социальной работе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

**Официальные оппоненты:** **Дебердеев Тимур Рустамович**, доктор технических наук, профессор, генеральный директор ООО «Завод пластиковых деталей»

**Ширшин Константин Викторович**, доктор химических наук, доцент, заместитель генерального директора по научным исследованиям и разработкам ООО «Компания Хома»

**Ведущая организация:** Акционерное общество «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова», г. Москва

Защита состоится «19» декабря 2024 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.368.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Российский государственный университет имени А.Н. Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство)» по адресу: 119071, г. Москва, ул. Малая Калужская, д. 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «РГУ им. А.Н. Косыгина» и на официальном сайте университета [www.rguk.ru](http://www.rguk.ru).

Автореферат диссертации разослан « \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
24.2.368.01, канд. техн. наук, доцент



Черноусова  
Наталья Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Редиспергируемые полимерные порошки (РПП) на основе сополимеров винилацетата (ВА) способны модифицировать строительные смеси, обеспечивая при этом повышенную адгезию к минеральным основаниям, износостойкость, гидрофобность, атмосферостойкость и коррозионную стойкость к воздействию агрессивных сред, улучшение свойств строительных растворов.

Ввиду определяющей роли температуры стеклования и минимальной температуры пленкообразования, являющихся критериями протекания процессов пленкообразования в композиционных строительных материалах, на практике стремятся к получению РПП с низкими значениями этих параметров.

Промышленное производство РПП основано на эмульсионной сополимеризации мономеров с последующей распылительной сушкой полученной дисперсии. При этом условия проведения процесса эмульсионной сополимеризации определяют свойства получаемых продуктов. В связи с чем, разработка технологии получения РПП на основе сополимеров ВА с эфирами карбоновых кислот, обладающего улучшенными характеристиками с точки зрения его дальнейшего применения в составе строительных смесей, в настоящее время является интересной и перспективной задачей, актуальной с научной и практической точек зрения.

### Цель 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 винилового эфира версатиковой кислоты (ВВ-10) / 2-этилгексилакрилата (2-ЭГА) в зависимости от условий эмульсионной полимеризации;

- установление состава, температуры стеклования ( $T_{ст}$ ) и минимальной температуры пленкообразования (МТП) 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, соотношения мономеров, наличия цинксодержащих добавок на размер частиц и распределение частиц по размерам (РЧР), массу образующегося коагулюма 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**

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.

### **На защиту выносятся:**

1. Способ получения редиспергируемого полимерного порошка 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 сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА.

5. Результаты испытаний технологических и физико-механических свойств клеевых цементсодержащих смесей с применением разработанного РПП.

**Личный вклад соискателя.** 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.

**Апробация работы.** 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.).

**Публикации.** 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.

**Структура и объем 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.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи исследования, научная новизна и практическая значимость работы.

**Глава 1. Литературный обзор.** В первой части главы рассмотрены теоретические и практические аспекты получения и свойств редиспергируемых полимерных порошков на основе ВА, принцип действия РПП при взаимодействии с минеральными вяжущими веществами. Описана в общем виде схема получения РПП, обоснована необходимость оптимизации технологических параметров и режимов процесса получения РПП на основе винилацетата. Во второй части главы

рассмотрены особенности процесса сополимеризации винилацетата в эмульсии в присутствии водорастворимых инициаторов, буферов и эмульгаторов различной природы, а также их влияние на изменение механизма эмульсионной полимеризации и характеристики получаемых продуктов. Дан анализ причин возникновения композиционной неоднородности продукта при получении сополимеров винилацетата и известные способы ее компенсации, а также роль включения в полимерную цепь поливинилацетата мономерных звеньев эфиров карбоновых кислот при получении РПП, используемых в качестве модификаторов строительных смесей.

**Глава 2. Экспериментальная часть.** Представлены характеристики исходных соединений, методики проведения экспериментальных исследований, применяемые в работе методы и средства анализа: программа компьютерного моделирования свойств сополимеров Biovia Materials Studio, ИК-спектроскопия, лазерная дифракция, оптическая микроскопия, дифференциально-сканирующая калориметрия, электрофоретическое рассеяние света, определение минимальной температуры пленкообразования в соответствии со стандартом ASTM D 2354-10, методы определения технологических и физико-механических параметров строительных цементсодержащих смесей.

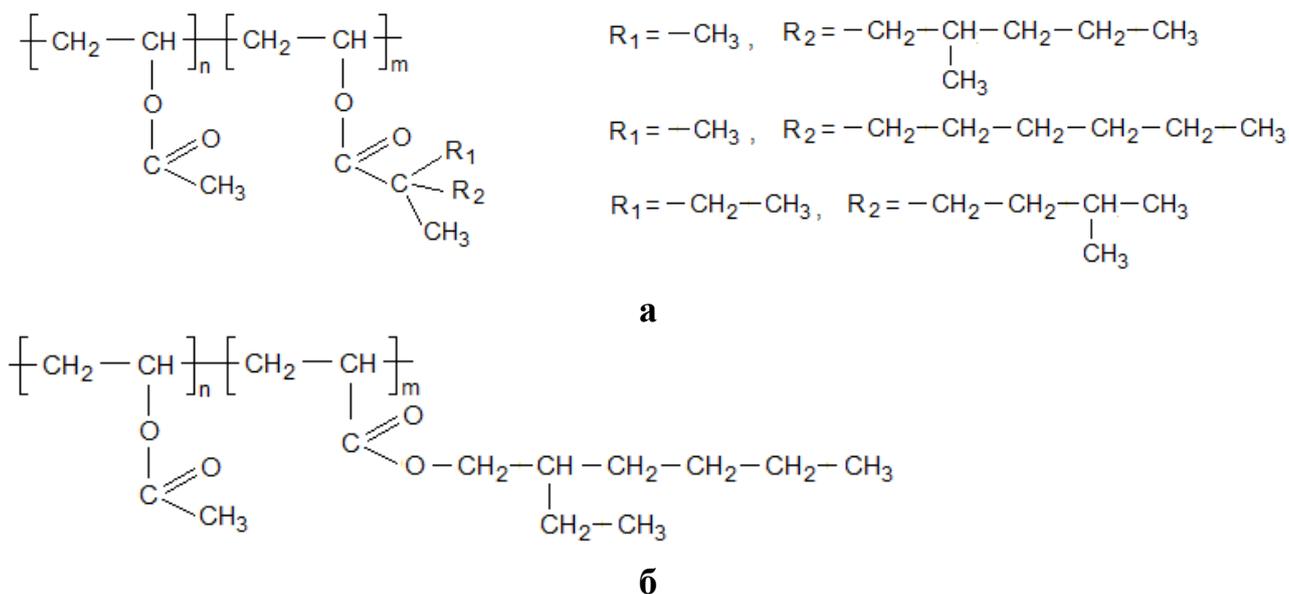
### **Глава 3. Обсуждение результатов**

Известно, что принцип действия РПП при взаимодействии с минеральными вяжущими веществами (цементом) заключается в том, что при вводе РПП в строительный раствор вновь происходит образование полимерной дисперсии, при этом протекает адсорбция частиц суспензии - полимерных глобул на поверхности минерального субстрата. По мере испарения воды, в ходе протекания процесса дегидратации, происходит сближение полимерных глобул с их последующей коагуляцией, а затем образование рыхлой пленки и ее дальнейшее упрочнение. При этом основными критериями осуществления процесса коагуляции полимерных глобул являются значение минимальной температуры пленкообразования, ниже которой процесс неосуществим, и значение температуры стеклования полимера, выше которой завершается образование прочной полимерной пленки.

Включение в структуру поливинилацетата мономерных звеньев ВВ-10 (рисунок 1а) способствует защите от гидролиза от двух до трех групп ВА в сополимере и позволяет значительно улучшить эксплуатационные характеристики полимера, в частности, адгезию, прочность, гидrolитическую стойкость, а также снизить  $T_{ст}$  и МТП полимера.

Замена импортруемого ВВ-10 на производимый в России 2-ЭГА (рисунок 1б) и установление взаимосвязи параметров процесса эмульсионной сополимеризации со

свойствами и структурой образующихся сополимеров представляет как научный, так и практический интерес.



**Рисунок 1.** Структурные формулы: **а** - сополимера ВА и ВВ-10, **б** - сополимера ВА и 2-ЭГА

С целью проверки выдвинутого предположения, а также оптимизации экспериментальных исследований процесса получения РПП в работе проведено компьютерное моделирование свойств сополимеров ВА с ВВ-10 или 2-ЭГА.

С использованием метода компьютерного моделирования, программного обеспечения BIOVIA Materials Studio, построены графические модели 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) и 2-ЭГА. В цифровом интерактивном режиме рассчитаны значения ряда физико-химических, физико-механических, структурных свойств вышеперечисленных (со)полимеров с использованием расширенных количественных отношений структура-свойство (QSPR) (таблица 1).

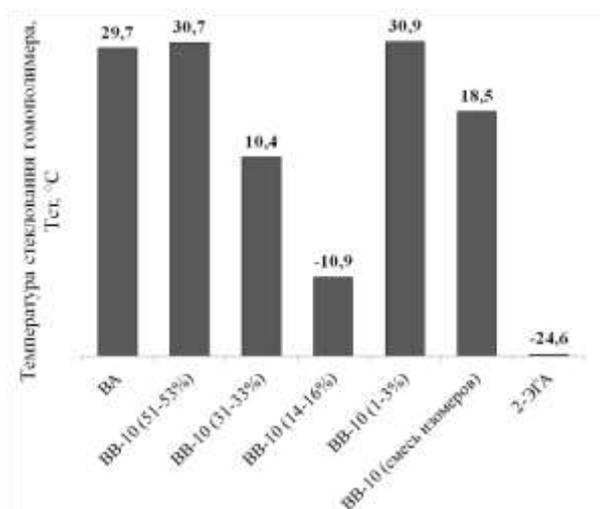
Основным параметром исследования взаимосвязи «структура-свойство» был выбран показатель «температура стеклования», так как среди рассчитанных характеристик его значение является необходимым условием формирования сплошной полимерной пленки в структуре цементно-полимерного композита.

Из расчетных значений температур стеклования гомополимеров (рисунок 2), в частности изомеров ВВ-10 и их смеси с учетом типового содержания изомеров ВВ-10 (ВВ-10 (смесь изомеров)), видно, что изменение соотношения изомеров в мономере ВВ-10 должно привести к изменению свойств получаемых сополимеров на его основе.

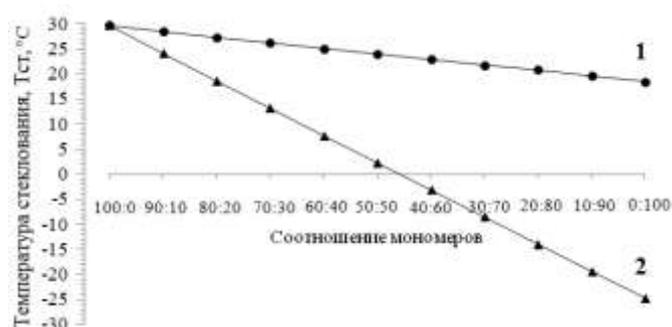
**Таблица 1** - Некоторые физико-химические и механические свойства гомополимеров и сополимеров ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА

Полимер	$T_{ст},$ °С	Модуль объемной деформации, МПа	Модуль сдвига, МПа	Модуль Юнга, МПа	Коэффициент Пуассона
Поливинилацетат	29,7	$3,10 \cdot 10^3$	779,59	$2,16 \cdot 10^3$	0,384
Сополимер ВА и ВВ-10 (соотношение ВА:ВВ-10=1:1)	24,0	$2,60 \cdot 10^3$	853,26	$2,31 \cdot 10^3$	0,352
Сополимер ВА и ВВ-10 (соотношение ВА:ВВ-10=3:1)	26,8	$2,83 \cdot 10^3$	806,13	$2,21 \cdot 10^3$	0,370
Сополимер ВА и 2-ЭГА (соотношение ВА:2-ЭГА=1:1)	2,3	$2,72 \cdot 10^3$	877,16	$2,38 \cdot 10^3$	0,354
Сополимер ВА и 2-ЭГА (соотношение ВА:2-ЭГА=3:1)	15,9	$2,79 \cdot 10^3$	790,02	$2,17 \cdot 10^3$	0,375
Поли-2-этилгексилакрилат	-24,6	$2,70 \cdot 10^3$	0,06	0,18	0,304
Поливинилверсатат	18,5	$2,24 \cdot 10^3$	$1,07 \cdot 10^3$	$2,77 \cdot 10^3$	0,294

Изменение соотношения мономерных звеньев ВА и ВВ-10 / 2-ЭГА в сополимере оказывает влияние на температуру стеклования образующегося статистического сополимера, а именно с увеличением содержания в сополимере ВВ-10 или 2-ЭГА, наблюдается снижение  $T_{ст}$ . Как видно, замена ВВ-10 на 2-ЭГА приводит к более выраженному снижению  $T_{ст}$  (рисунок 3).



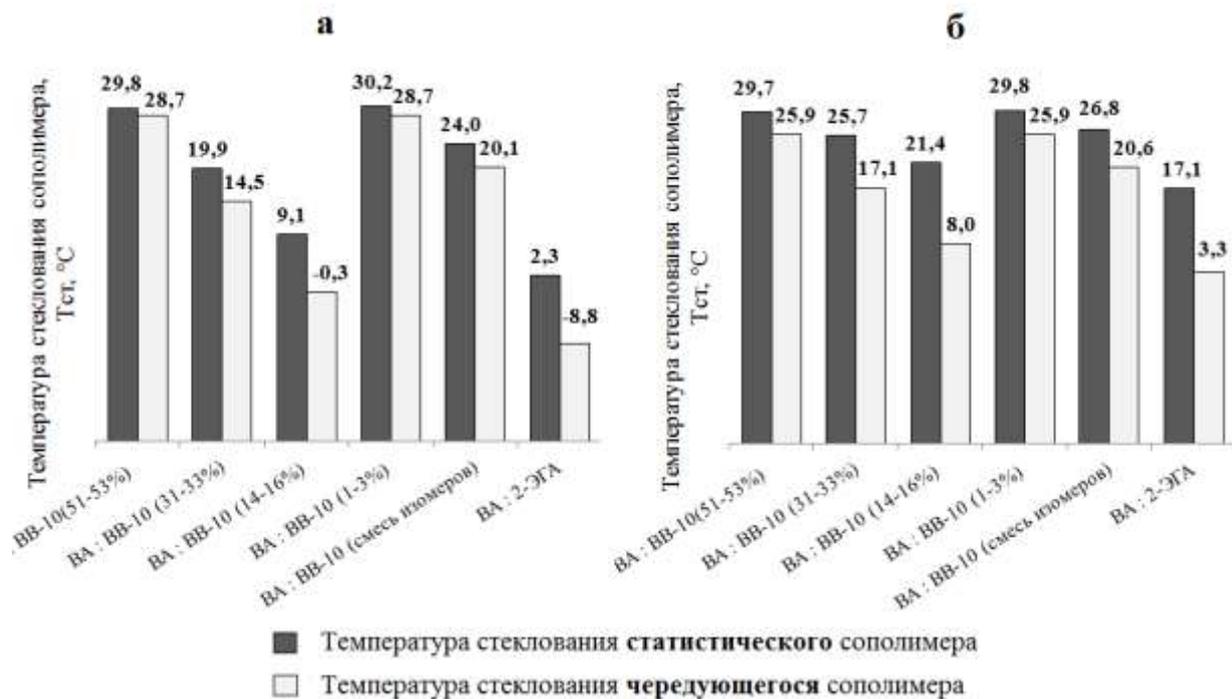
**Рисунок 2.** Расчетные значения температур стеклования гомополимеров



**Рисунок 3.** Зависимость температуры стеклования статистического сополимера от соотношения мономеров: **1** – ВА:ВВ-10(смесь изомеров); **2** – ВА:2-ЭГА

Моделирование структуры статистических и чередующихся сополимеров ВА–2-ЭГА и ВА–ВВ-10 при разном мольном соотношении мономеров позволяет получить и оценить расчетные значения физико-химических и физико-механических свойств таких сополимеров, в частности, температуру стеклования.

Более выраженный характер изменения расчетных значений  $T_{ст}$  в зависимости от строения сополимера ВА и 2-ЭГА (рисунок 4) в совокупности с наиболее низкими ее значениями свидетельствуют о приоритете направлений эмпирических работ в данных исследованиях - получении сополимеров ВА и 2-ЭГА чередующегося строения, а также разработке технологии получения дисперсии сополимеров и РПП, на их основе, обладающих требуемыми показателями качества.

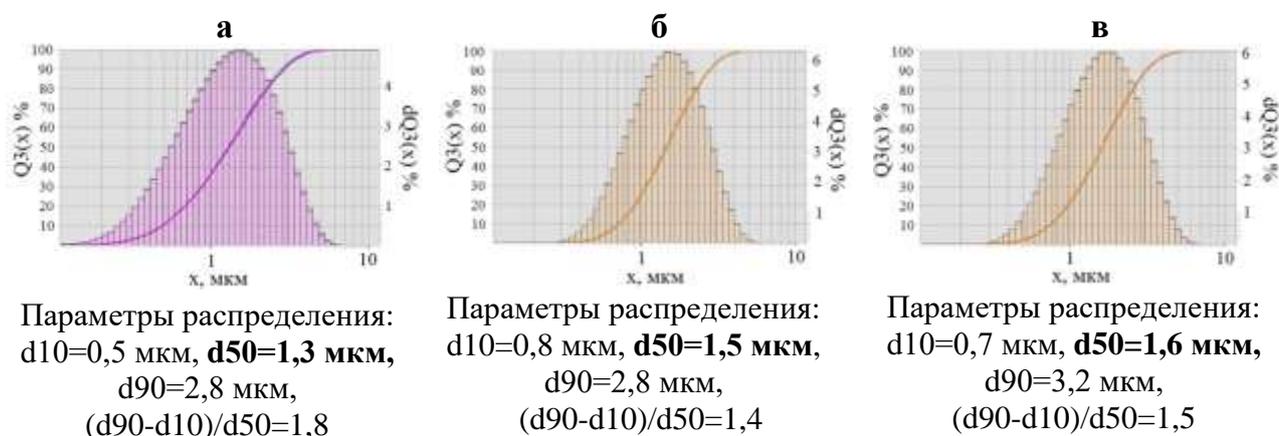


**Рисунок 4.** Зависимость температуры стеклования от строения сополимеров ВА и 2-ЭГА / ВВ-10 различного состава при соотношении ВА:2-ЭГА (ВВ-10), равном: **а** - 1:1, **б** - 3:1

Учитывая, что определяющими параметрами при создании технологии получения РПП являются коллоидная устойчивость дисперсии, средний диаметр частиц, РЧР, МТП латекса и температура стеклования сополимера, что требует, в свою очередь, использования полимерзащитного коллоида, предпочтительно поливинилового спирта (ПВС), на стадии получения латекса и распылительной сушки, представляется необходимым оценить влияние соотношения и природы мономеров, режима проведения процесса эмульсионной полимеризации, контроля рН и полноты протекания реакции на свойства и структуру образующегося сополимера.

РПП получали эмульсионной сополимеризацией мономеров ВА с ВВ-10 или 2-ЭГА в присутствии инициатора персульфата аммония и стабилизатора поливинилового спирта с последующей сушкой образовавшейся дисперсии сополимеров на распылительной сушилке.

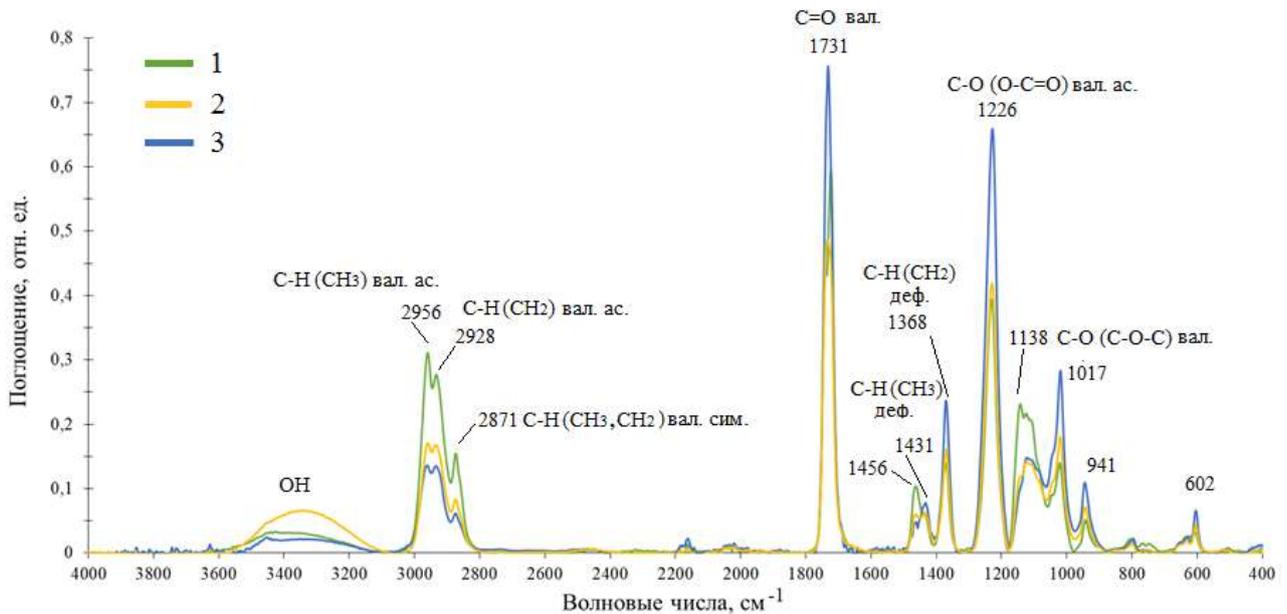
Получение дисперсии сополимеров ВА и ВВ-10 в условиях загрузки всех компонентов на начальном этапе в присутствии ПВС марки 16-1 (в условиях периодического режима) приводило к полной коагуляции дисперсии в процессе синтеза, и только переход к полупериодическому режиму ввода компонентов позволил получить коллоидно-устойчивые латексы, стабильные при хранении. При этом возрастание доли ВВ-10 в исходной рецептуре приводит к незначительному снижению среднего размера частиц дисперсий ( $d_{50}$ ) (рисунок 5) и увеличению интенсивности колебаний полос в области  $3000-2800, 1456 \text{ см}^{-1}$  на фоне уменьшения интенсивности сигналов при  $1731, 1368, 1226, 1017, 941$  и  $602 \text{ см}^{-1}$ . Отсутствие полосы поглощения в области  $1580-1660 \text{ см}^{-1}$ , характерной для  $\text{C}=\text{C}$  связи подтверждает отсутствие остаточных мономеров в синтезированных сополимерах (рисунок 6).



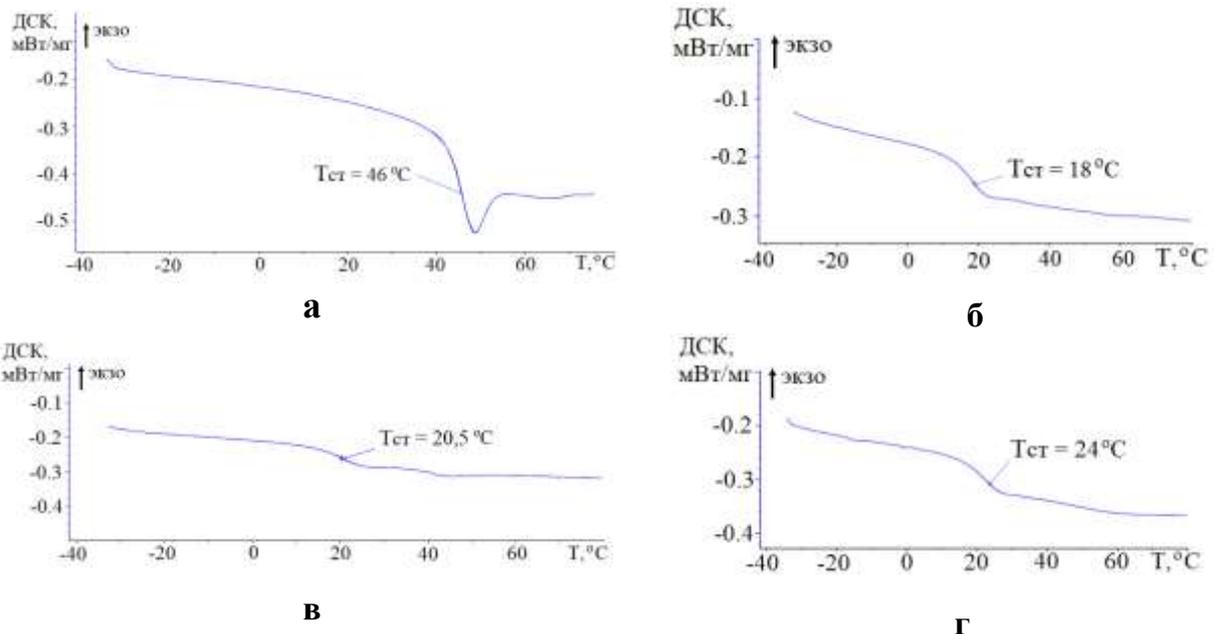
**Рисунок 5.** Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при различном мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10: **а** - 1:1, **б** - 3:1, **в** - 5:1. Температура  $75 \text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса 6 часов, инициатор - персульфат аммония (0,6 % от массы мономеров)

Один, характерный стеклованию переход на кривых стеклования ДСК сополимеров (рисунок 7), позволяет сделать заключение об однородной структуре получаемого продукта, а экспериментально полученные температуры стеклования имеют отличие от расчетных значений, полученных методом компьютерного моделирования (рисунок 3, 4) до 30 %, что, очевидно, связано с отличием строения макромолекул синтезированных сополимеров от заложенных при расчете. Разница расчетной температуры стеклования поливинилацетата с экспериментальной, в свою

очередь, составила  $\sim 15^\circ\text{C}$ , что, вероятно, является следствием реакции передачи цепи на поливиниловый спирт, обладающего  $T_{\text{ст}} \sim 80^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 6.** ИК-спектры сополимеров, полученных при мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10, равном 1:1 (спектр 1), 3:1 (спектр 2), 5:1 (спектр 3)



**Рисунок 7.** ДСК-кривая: **а** – поливинилацетата, и сополимеров ВА и ВВ-10, полученных при мольном соотношении ВА:ВВ-10, равном: **б** – 1:1, **в** – 3:1, **г** – 5:1. Температура  $75^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса 6 часов, концентрация персульфата аммония в расчете на мономеры 0,6 масс. %

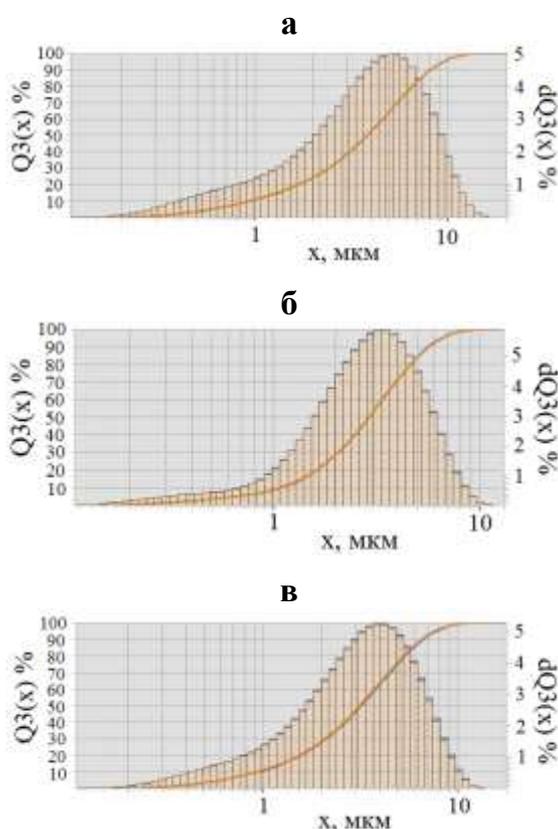
Замена при сополимеризации с ВА ВВ-10 на 2-ЭГА как при периодическом, так и полупериодическом режимах при стабилизации ПВС марок 16-1 и 05-88 приводит к

потере коллоидной устойчивости системы, а полученные дисперсии представляют собой латексы с широким бимодальным РЧР и средним размером частиц более 8 мкм.

Только при использовании высокомолекулярной марки ПВС 17-88, обеспечивающей стерическую стабилизацию и необходимый баланс гидрофильно-гидрофобных свойств, удалось достичь значительного уменьшения доли образующегося коагулюма и получить коллоидно-устойчивые латексы на основе сополимеров ВА и 2-ЭГА.

Для изучения природы стабильности изучаемых коллоидных систем в работе был определен дзета-потенциал ряда дисперсий. Заряд дисперсий, близкий к нейтральному (в диапазоне от -0,5 до -3 мВ) подтверждает тот факт, что стабилизация полученных дисперсий осуществляется не вследствие электростатического взаимодействия частиц латекса, а за счет стерического отталкивания, проявляющегося гидратированными полимерными цепями, адсорбированными к частицам латекса.

Среди используемых буферных систем наименьший средний размер частиц дисперсии получен в случае Na-гидрокарбонатного буфера (рисунок 8), при использовании которого отмечалось более плавное снижение рН системы на начальном этапе, что оказало влияние на скорость разложения инициатора и, как следствие, количество и размер образующихся частиц латекса.



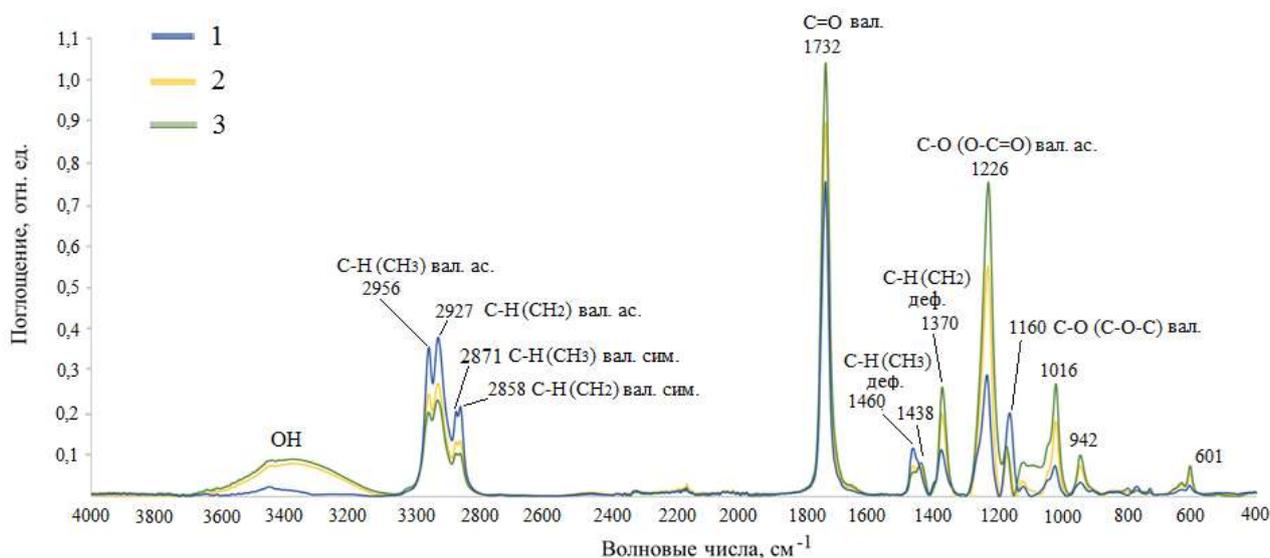
**Рисунок 8.** Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение ВА:2-ЭГА=3:1), полученных в периодическом режиме в присутствии ПВС 17-88, при использовании в качестве буфера:

**а** -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Параметры распределения:  $d_{10}=0,9$  мкм,  **$d_{50}=3,8$**  мкм,  $d_{90}=8,1$  мкм,  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,9$ ),

**б** -  $\text{NaHCO}_3$  (Параметры распределения:  $d_{10}=1,1$  мкм,  **$d_{50}=2,9$**  мкм,  $d_{90}=5,6$  мкм,  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,6$ ),

**в** -  $\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KN}_2\text{PO}_4$  (Параметры распределения  $d_{10}=0,9$  мкм,  **$d_{50}=3,2$**  мкм,  $d_{90}=6,6$  мкм,  $(d_{90}-d_{10})/d_{50}=1,8$ ).  
Температура 75 °С, продолжительность процесса 6 часов, концентрация персульфата аммония в расчете на мономеры 0,6 масс. %

Составы полученных сополимеров охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (рисунок 9). С увеличением доли ВА в исходной смеси мономеров состав образующегося сополимера обогащен ВА-звеньями, о чем свидетельствует изменение соотношения характерных полос на ИК-спектрах образующихся сополимеров: возрастание интенсивности сигналов при 1732, 1370, 1226, 1016  $\text{см}^{-1}$ , наряду с уменьшением интенсивности сигналов при 2956, 2927, 2871, 2858  $\text{см}^{-1}$ .



**Рисунок 9.** ИК-спектры сополимеров, полученных при мольном соотношении мономеров ВА:2-ЭГА, равном 1:1 (спектр 1), 3:1 (спектр 2), 5:1 (спектр 3)

В то же время увеличение в составе сополимера доли звеньев 2-ЭГА приводит к значительному понижению  $T_{ст}$ , оказывая таким образом пластифицирующий эффект (таблица 2), увеличению среднего диаметра частиц дисперсии ( $d_{50}$ ) и более узкому распределению частиц по размерам ( $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ ). При этом для соотношения ВА:2-ЭГА=1:1 характерно образование сополимера, обладающего двумя температурами стеклования, что свидетельствует о наличии в макромолекуле участков, обогащенных звеньями одного из мономеров, и связано с более высокой разницей констант сополимеризации в системе мономеров ВА – 2-ЭГА по сравнению с ВА – ВВ-10.

**Таблица 2** - Влияние мольного соотношения мономеров ВА и 2-ЭГА на свойства дисперсий и РПП, полученных в полупериодическом режиме

№	Мольное соотношение ВА:2-ЭГА	МТП, °С	Коагулюм, масс. %	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$	$d_{50}$ , мкм	$T_{ст}$ , °С
1	5:1	3,3	0,2	2,1	1,9	26
2	3:1	-3,2	0,2	1,8	2,7	12
3	1:1	-3,6	0,2	1,5	4,8	-29 и 25

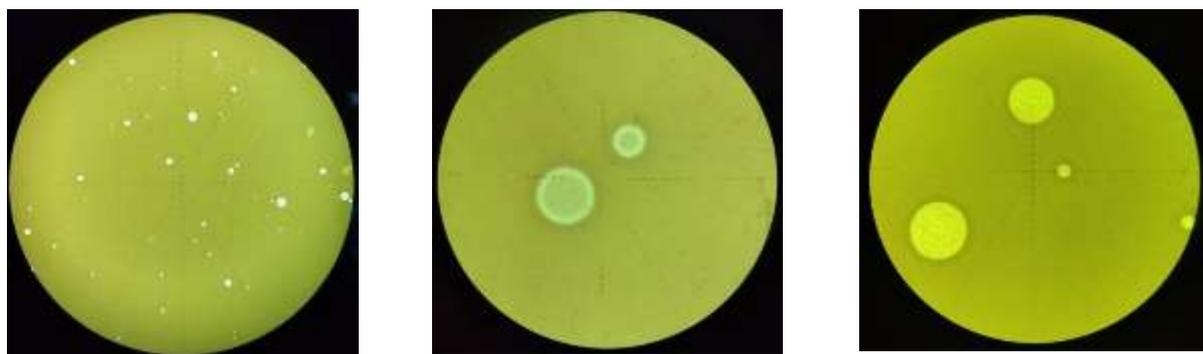
Значительное различие в экспериментальных и теоретических значениях температуры стеклования сополимеров ВА и 2-ЭГА может быть объяснено тем, что расчетные модели не учитывают многокомпонентность эмульсионной системы и ее особенности (различное межфазное распределение мономеров, свойства стабилизатора, способности мономеров и образующихся макрорадикалов к прививке на ПВС и т.д.), оказывающие влияние на механизм реакции, строение и свойства получаемого сополимера.

Увеличение в сополимере доли звеньев 2-ЭГА позволяет понизить МТП до определенного предела, тогда как увеличение содержания 2-ЭГА в сополимере до 50% не приводит к существенному изменению МТП.

Для выравнивания неоднородности состава сополимера, вызванного большой разницей констант сополимеризации ВА и 2-ЭГА по сравнению с ВА и ВВ-10, эмульсионную сополимеризацию проводили, варьируя способ ввода мономеров и инициатора, а также в присутствии  $ZnCl_2$ .

Средний размер частиц латексов, полученных в полупериодическом режиме при дробном введении мономеров и инициатора, был ниже по сравнению с периодическим способом получения латекса, что связано с изменением количества образующихся частиц при нуклеации. Наибольшее влияние на снижение среднего диаметра частиц оказал компенсационный режим, когда более реакционноспособный мономер вводили в течение определенного времени, и полупериодический режим при добавлении  $ZnCl_2$  к органической фазе (таблица 3).

Исходя из изображений микрофотографий полученных дисперсий видно, что частицы обладают правильной сферической формой (рисунок 10), что позволяет судить о корректности определенных методом лазерной дифракции размеров частиц.



**Рисунок 10.** Микрофотографии латексов, полученных в условиях полупериодического режима эмульсионной сополимеризации ВА с 2-ЭГА в присутствии ПВС 17-88

**Таблица 3** - Влияние условий проведения сополимеризации ВА с 2-ЭГА (ВВ-10) на свойства РПП и дисперсий сополимеров

№	Условное обозначение образца	Коагулюм, масс. %	(d90-d10)/d50	d <sub>50</sub> , мкм	МТП, °С	T <sub>ст</sub> , °С
1	ВА:ВВ-10, Вр-М	0,15	1,4	1,5	10,1	20,5
2	ВА:2-ЭГА, Вр-М	0,2	1,8	2,7	-3,2	12
3	ВА:2-ЭГА, Период	0,8	1,6	2,9	-1,5	-27 и 46
4	ВА:2-ЭГА, Комп	1,0	1,6	1,4	-1,6	-30, - 1, 46
5	ВА:2-ЭГА, Порц-МИ	0,2	1,7	2,0	-2,0	-29 и 47
6	ВА:2-ЭГА, Вр-МИ	0,05	1,6	3,1	-4,0	-6
7	ВА:2-ЭГА, ZnCl <sub>2</sub> - водн	нет	1,7	2,6	-3,7	-19, 4, 30
8	<b>ВА:2-ЭГА, ZnCl<sub>2</sub>-орг</b>	<b>нет</b>	<b>1,8</b>	<b>1,4</b>	<b>-8,2</b>	<b>-9</b>
9	ВА:2-ЭГА, Zn-en	нет	1,8	2,5	-3,2	- 10 и 42
10	ВА:2-ЭГА, ZnL	нет	1,7	3,4	-2,9	-3 и 44

Вр-М – ввод мономеров во времени, Период – ввод всех компонентов в начале реакции, Комп – ввод 2-ЭГА во времени, Порц-МИ – ввод мономеров и инициатора через равные промежутки времени, Вр-МИ – ввод мономеров и инициатора во времени, ZnCl<sub>2</sub>-водн – в присутствии ZnCl<sub>2</sub> при добавлении к водной фазе, ZnCl<sub>2</sub>-орг – в присутствии ZnCl<sub>2</sub> при добавлении к органической фазе, Zn-en – в присутствии дихлоридо(этилендиамин)цинка, ZnL – в присутствии дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка. Температура 75 °С, продолжительность процесса - 6 часов, концентрация персульфата аммония в расчете на мономеры 0,6 масс. %, мольное соотношение ВА:2-ЭГА / ВВ-10=3:1.

Изменение размера образующихся частиц в процессе эмульсионной сополимеризации при варьировании соотношения мономеров и режима проведения процесса является следствием частичной растворимости мономеров в воде, что в свою очередь, приводит к возможности гомогенного и гетерогенного варианта иницирования радикальной полимеризации, а следовательно, к различным вариантам механизма полимеризации в целом.

Наличие на кривых ДСК сразу нескольких областей, соответствующих T<sub>ст</sub> сополимера (таблица 3) свидетельствует о неравномерном чередовании мономерных звеньев в структуре сополимеров, полученных при большом исходном избытке ВА по отношению к 2-ЭГА, вне зависимости от выбранного режима дозирования мономеров, за исключением образцов, синтезированных в полупериодическом

режиме эмульсионной сополимеризации при постепенном равномерном вводе смеси мономеров, а также при добавлении  $ZnCl_2$  к органической фазе.

Проведение эмульсионной сополимеризации в полупериодическом режиме при постепенном вводе мономеров в реакционную смесь в присутствии  $ZnCl_2$  позволяет устранить указанные выше недостатки и получить сополимеры однородного состава, характеризующиеся одной областью стеклования на кривой ДСК, самыми низкими значениями  $T_{ст}$ , минимальной температуры пленкообразования и размеров частиц дисперсии в исследуемом ряду.

Замена мономера ВВ-10 на 2-ЭГА при получении дисперсий в одинаковых режимах обеспечило снижение МТП на  $13,2\text{ }^\circ\text{C}$ , а в условиях оптимально подобранного режима получения дисперсии для исследуемой системы – на  $18,3\text{ }^\circ\text{C}$  (таблица 3).

Из полученных данных следует, что минимальная температура пленкообразования действительно связана с температурой стеклования, однако, эта зависимость неоднозначна и, по-видимому, зависит от ряда факторов, таких как размер частиц латекса, РЧР, молекулярная масса полимера, наличие межмолекулярных сшивок и других параметров.

Примечательно, что замена  $ZnCl_2$  в исследуемой системе на комплексы – дихлоридо(этилендиамин)цинк и дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинк, имеющие в своей структуре фрагмент « $ZnCl_2$ » приводит к образованию сополимеров с неравномерным чередованием мономерных звеньев ВА и 2-ЭГА, характеризующихся по данным ДСК двумя  $T_{ст}$ .

Ввиду особенностей своего строения выбранные комплексы потенциально способны обеспечить возможность перекомплексования мономерами введенного в форме комплекса цинка с образованием нового комплекса с ВА и 2-ЭГА, и таким образом способствовать выравниванию реакционной способности мономеров.

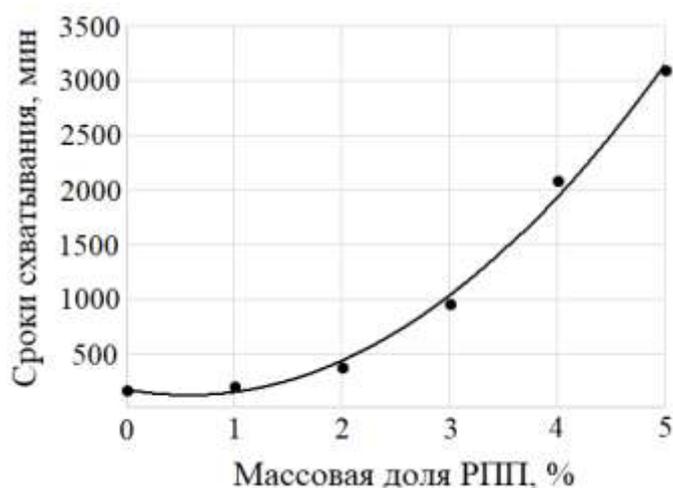
Комплекс дихлоридо(этилендиамин)цинк по данным РСА представляет собой соединение с цепочечной структурой  $-ZnCl_2-en-ZnCl_2-en-$ , в котором атом цинка не координируется атомами азота аминогрупп этилендиамина. Структура дихлоро(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка представляется уникальной для координации этилендиаминкарбоновых кислот с ионами металлов: атом кислорода одной из молекул лиганда связан координационной связью со вторым атомом Zn, при этом в координации атома Zn не участвует ни один из двух атомов азота этилендиаминного фрагмента.

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

комплексы цинка также не оказали положительного эффекта на снижение размеров частиц латекса.

На основе образца, обладающего самыми низкими значениями МТП,  $T_{ст}$  и среднего размера частиц дисперсии, проведена апробация разработанного РПП в качестве модификатора клеевых строительных смесей на основе цемента ЦЕМ I 42,5Н.

Как видно из графика (рисунок 11) увеличение сроков схватывания с ростом содержания РПП в цементной смеси на фоне несущественного изменения ее подвижности является следствием особенностей взаимодействия полимера с компонентами цемента в процессе его твердения, в частности, ввиду способности полимера экранировать активные гидратационные центры цемента. Кроме того, присутствующий в составе РПП поливиниловый спирт также может адсорбироваться на поверхности вяжущего и тем самым изменять скорость его гидратации.



**Рисунок 11.** Сроки схватывания цементной смеси в зависимости от содержания РПП

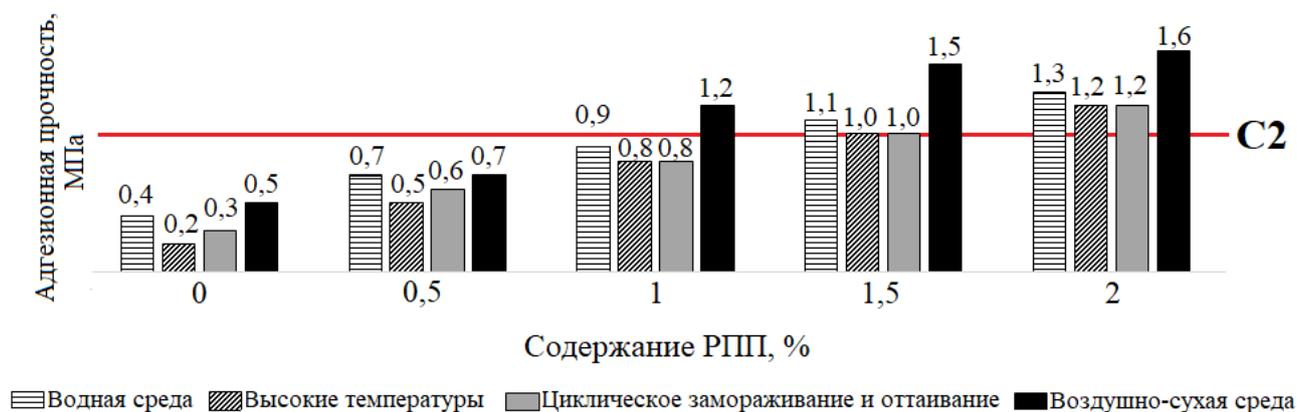
На основании полученных результатов определен оптимальный диапазон концентраций РПП – до 2 масс. %, для проведения испытаний сополимера в качестве модификатора цементсодержащих клеевых смесей.

Испытания проводили на соответствие основным показателям качества клеевых смесей в соответствии с ГОСТ 56387-2018 – Смеси сухие строительные клеевые на цементном вяжущем.

Смеси, модифицированные добавками РПП, даже минимальным количеством – 0,5 масс. %, позволили достичь необходимой степени водоудержания, предъявляемой к клеевым смесям, согласно которым водоудерживающая способность клеевых смесей должна составлять не менее 98%.

С увеличением доли РПП в смеси во всех опытах наблюдался рост адгезионной прочности (рисунок 12). Полученные результаты являются косвенным

свидетельством протекающих процессов пленкообразования в системе, модифицированной РПП, и их интенсификации с возрастанием концентрации РПП.



**Рисунок 12.** Результаты адгезионных испытаний клеевых смесей (в проектном возрасте 28 суток) при воздействии различных климатических факторов в зависимости от содержания РПП

При этом в зависимости от концентрации РПП в смеси отмечено изменение характера разрушения клеевого соединения: при достижении концентрации РПП 1 масс. % характер разрушения изменялся с адгезионного (тип AF-S) на когезионный, при котором разрушение происходило внутри клеевой смеси (тип CF-A).

Таким образом, введение разработанного РПП в количестве 1,5 масс. % в клеевые цементсодержащие составы позволило улучшить технологические свойства исследуемых составов, увеличить адгезию в нормальных условиях ~ в 3 раза относительно контрольного образца в возрасте 28 суток. Полученные результаты для клеевых строительных составов, модифицированных 1,5 масс. % РПП соответствуют классу клеевых смесей, к которым предъявляются повышенные требования – класс C2 (в соответствии с ГОСТ 56387-2018), что позволяет применять их для выполнения внутренних и наружных строительных работ.

## 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 ретиспергируемых полимерных порошков с требуемыми свойствами. На основе полученных значений температуры стеклования показана целесообразность замены мономера винилового эфира версатиковой кислоты на 2-этилгексилакрилат для получения ретиспергируемых 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. Найдено, что с увеличением содержания в реакционной смеси 2-этилгексилакрилата ширина распределения частиц по размерам уменьшалась с 2,1 до 1,5, а 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  $-1,5^{\circ}\text{C}$  до  $-8,2^{\circ}\text{C}$ .

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 РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

*Статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России и входящих в международные базы цитирования Scopus и Web of Science:*

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

2. Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Папилов Р.В. Редиспергируемые полимерные порошки на основе винилацетата // Южно-Сибирский научный вестник. – 2023. – Т. 49. – №3. – С. 139-151.

3. Tsirul'nikova N.V., Dernovaya E.S., Volosneva O.N., Anan'ev I.V., Belus' S.K. Synthesis and Structure of Bis(Ethylenediamine-*N,N*-Di-3-Propionato)Zinc Dihydrate // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – Vol. 63. – No. 10. – P. 1322-1325.

4. Tsirul'nikova N.V., Volosneva O.N., Dernovaya E.S., Ananyev I.V., Podgorskii V.V. Dichloro(ethylenediamine-*N,N*-di-3-propionato)zinc: Synthesis and Crystal Structure // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – Vol. 62. – No. 10. – P. 1308-1314.

*Публикации в сборниках конференций*

1. Дерновая Е.С., Филатов С.Н. Получение и свойства редиспергируемых полимерных порошков на основе сополимеров винилацетата с 2-этилгексилакрилатом // Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры - 2024», 2024. – С. 487.

2. Дерновая Е.С., Филатов С.Н., Папилов Р.В. Редиспергируемые полимерные порошки на основе сополимеров винилацетата для сухих строительных смесей // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XIX Международной научно-практической конференции. Нальчик: Изд-во Принт Центр, 2023. – С. 131.

3. Филатов С.Н., Дерновая Е.С. Моделирование структуры и свойств редиспергируемых полимерных порошков – сополимеров винилацетата с виниловыми эфирами алкилкарбоновых кислот и акрилатами // Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения: Материалы XVII Международной научно-практической конференции. Нальчик: Изд-во Принт Центр, 2021. – С. 229.

4. Дерновая Е.С., Волоснева О.Н., Белусь С.К., Цирульникова Н.В. Получение дигидрата бис(этилендиамин-*N,N*-ди-3-пропионато)цинка // Сборник материалов I Научно-технической конференции. М.: НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА, 2018. – С. 79.