

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.

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.

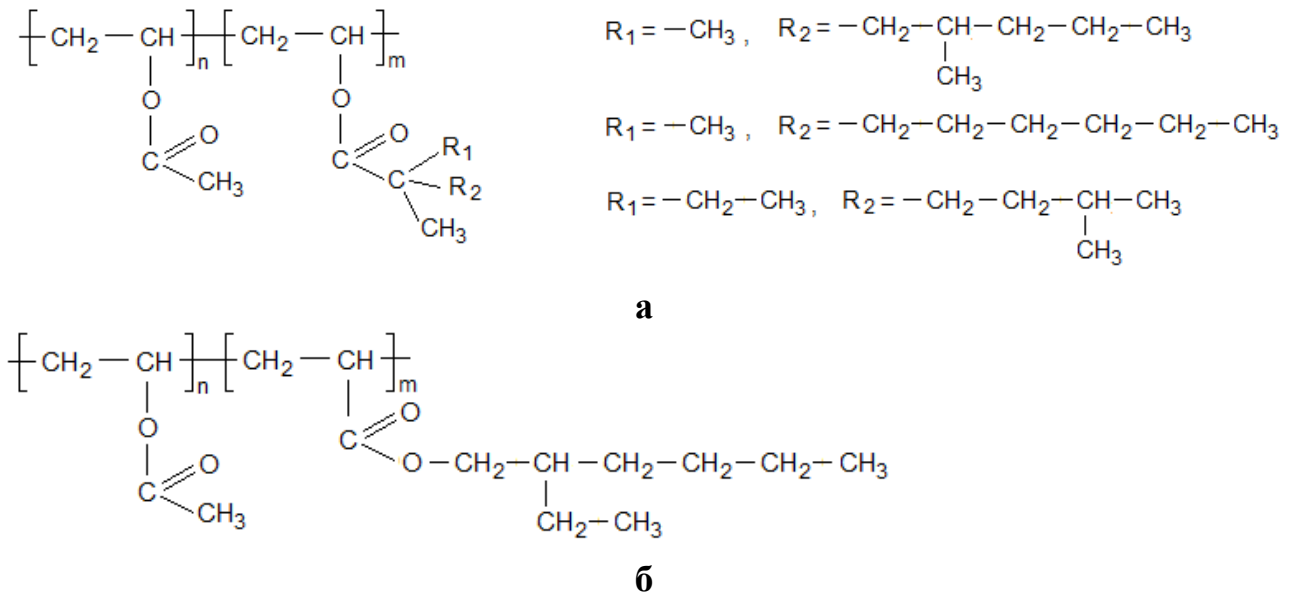


Рисунок 1. Структурные формулы: **а** - сополимера ВА и ВВ-10, **б** - сополимера ВА и 2-ЭГА

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).

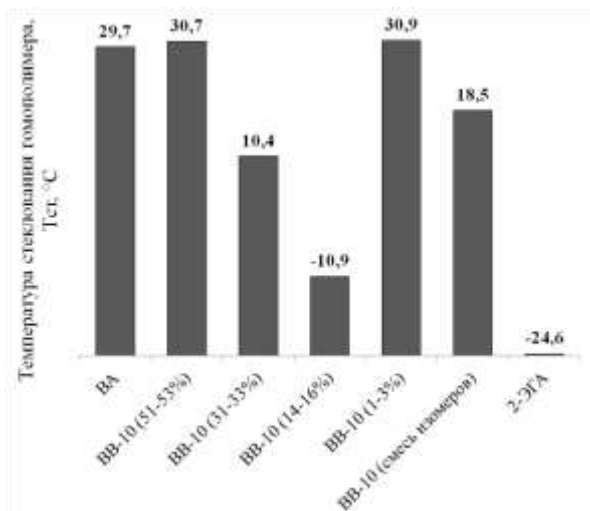


Рисунок 2. Расчетные значения температур стеклования гомополимеров

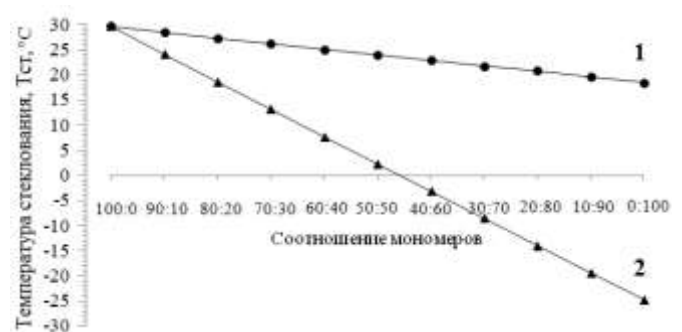


Рисунок 3. Зависимость температуры стеклования статистического сополимера от соотношения мономеров: **1** – ВА:ВВ-10(смесь изомеров); **2** – ВА:2-ЭГА

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.

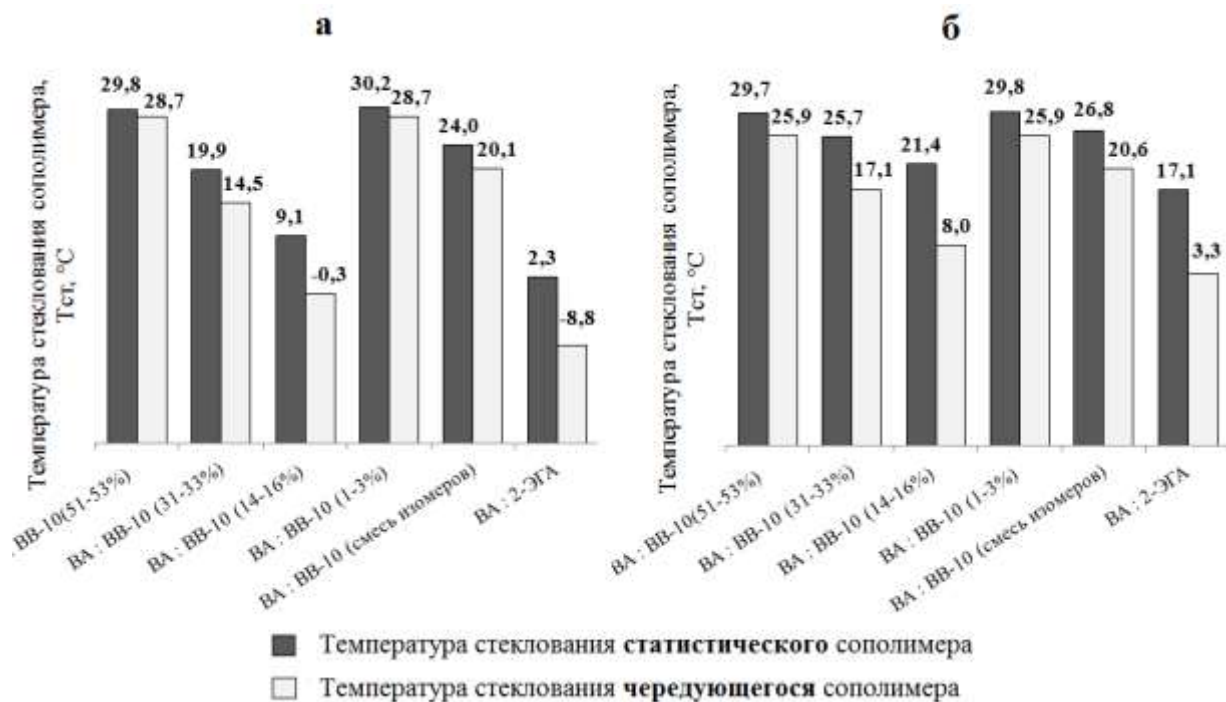


Рисунок 4. Зависимость температуры стеклования от строения сополимеров ВА и 2-ЭГА / ВВ-10 различного состава при соотношении ВА:2-ЭГА (ВВ-10), равном: **а** - 1:1, **б** - 3:1

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 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).

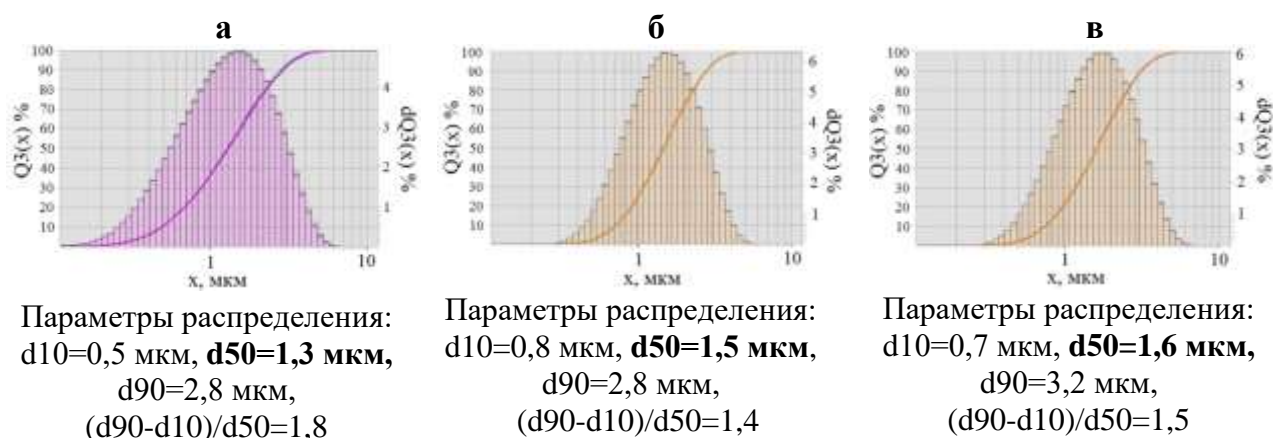


Рисунок 5. Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров, полученных в полупериодическом режиме при различном мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10: **а** - 1:1, **б** - 3:1, **в** - 5:1. Температура $75 \text{ }^\circ\text{C}$, продолжительность процесса 6 часов, инициатор - персульфат 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 $T_{\text{ст}} \sim 80^\circ\text{C}$.

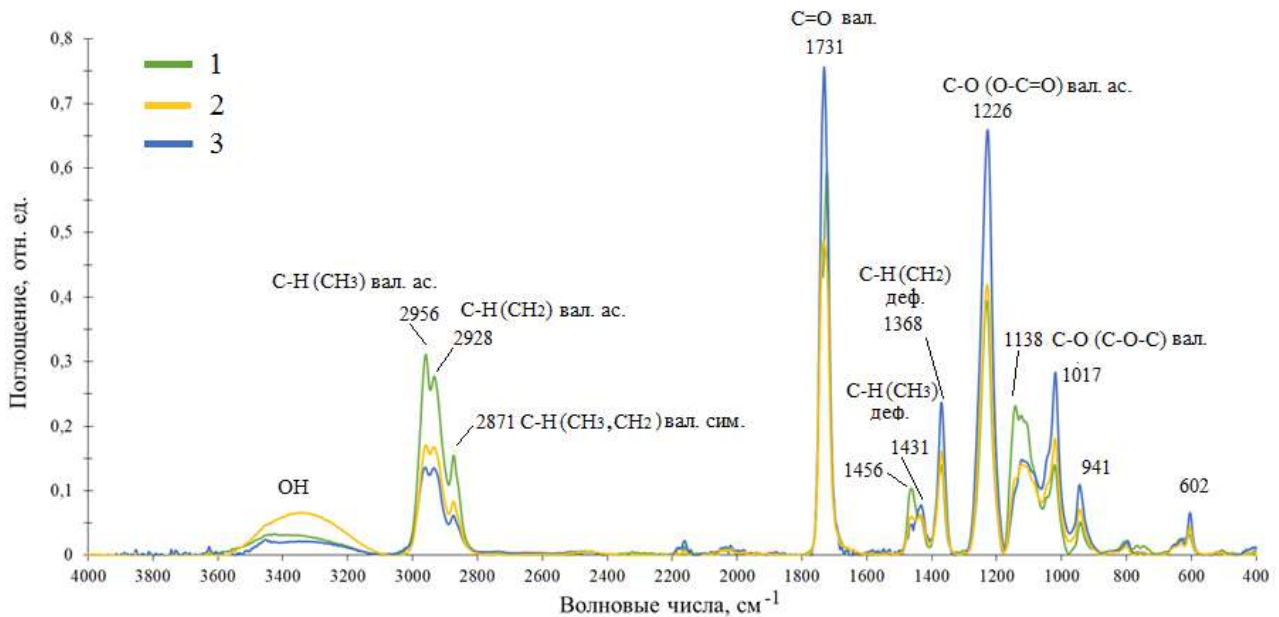


Рисунок 6. ИК-спектры сополимеров, полученных при мольном соотношении мономеров ВА:ВВ-10, равном 1:1 (спектр 1), 3:1 (спектр 2), 5:1 (спектр 3)

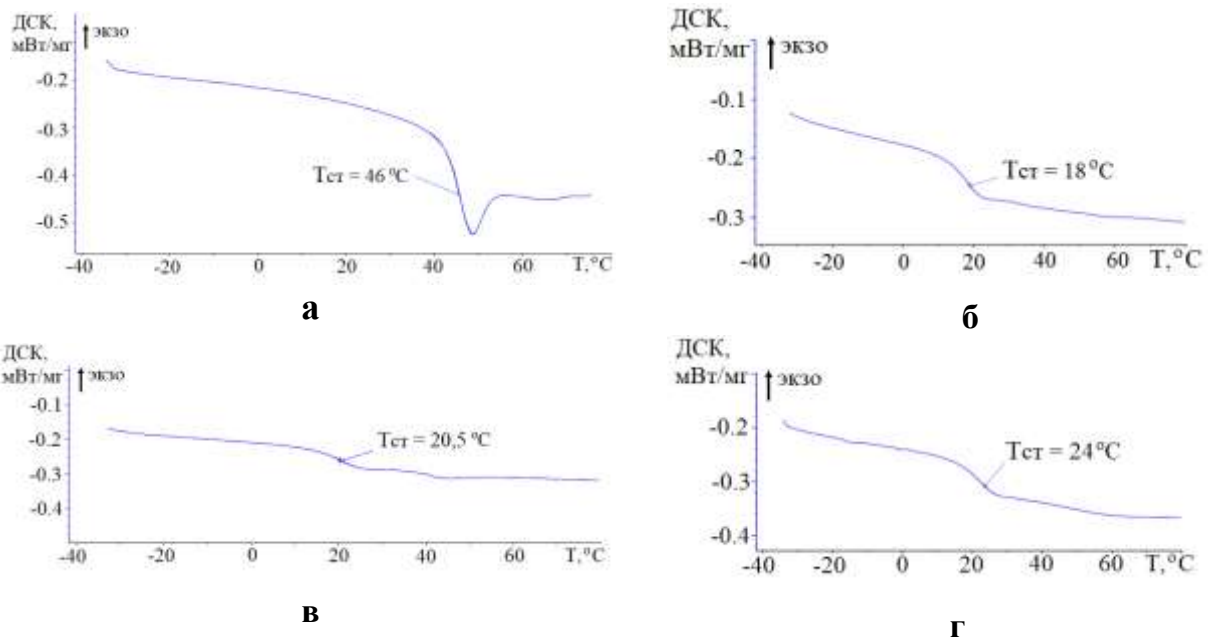


Рисунок 7. ДСК-кривая: **а** – поливинилацетата, и сополимеров ВА и ВВ-10, полученных при мольном соотношении ВА:ВВ-10, равном: **б** – 1:1, **в** – 3:1, **г** – 5:1. Температура 75°C , продолжительность процесса 6 часов, концентрация персульфата аммония в расчете на мономеры 0,6 масс. %

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.

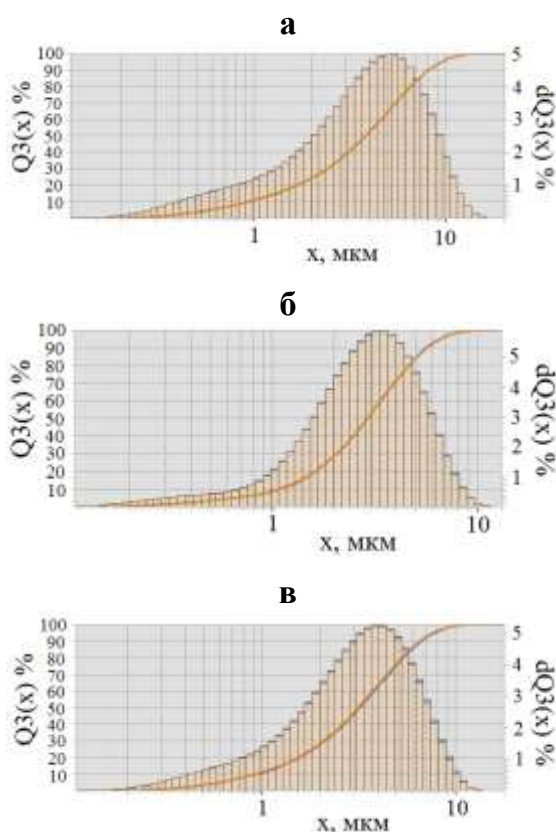


Рисунок 8. Распределение полимерных частиц по размерам дисперсий сополимеров ВА и 2-ЭГА (мольное соотношение ВА:2-ЭГА=3:1), полученных в периодическом режиме в присутствии ПВС 17-88, при использовании в качестве буфера:

- а** - Na_2CO_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** - 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 см^{-1} , наряду с уменьшением интенсивности сигналов при 2956, 2927, 2871, 2858 см^{-1} .

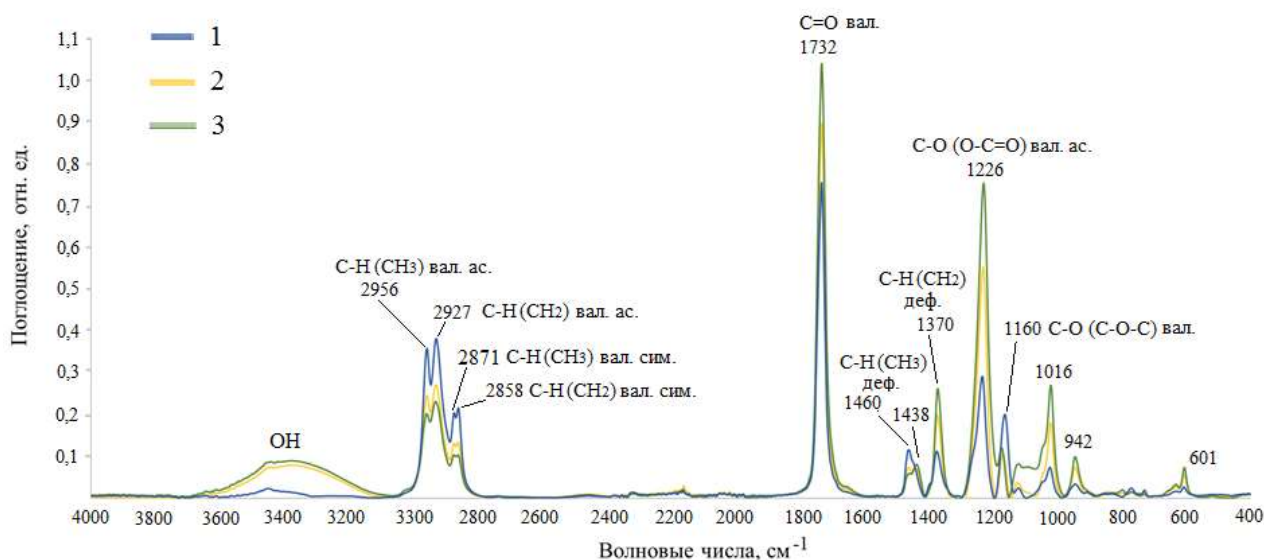


Рисунок 9. ИК-спектры сополимеров, полученных при мольном соотношении мономеров ВА:2-ЭГА, равном 1:1 (спектр 1), 3:1 (спектр 2), 5:1 (спектр 3)

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 ₅₀ , мкм	МТП, °С	T _{ст} , °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 ₂ - водн	нет	1,7	2,6	-3,7	-19, 4, 30
8	ВА:2-ЭГА, ZnCl₂ -орг	нет	1,8	1,4	-8,2	-9
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, ZnCl₂-водн – в присутствии ZnCl₂ при добавлении к водной фазе, ZnCl₂-орг – в присутствии ZnCl₂ 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_{ст} 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.

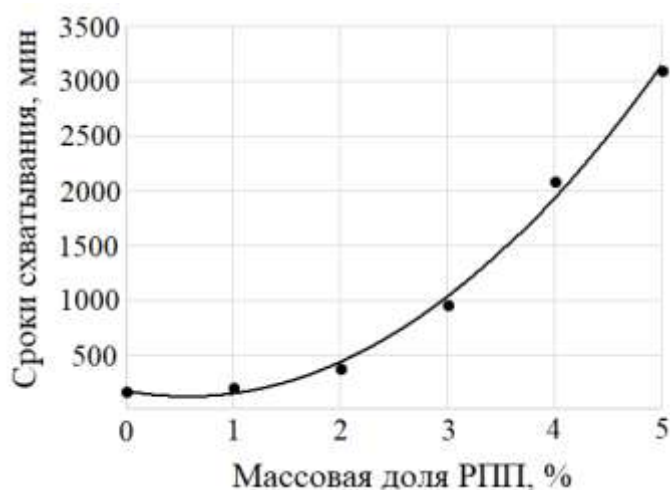


Рисунок 11. Сроки схватывания цементной смеси в зависимости от содержания РПП

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.

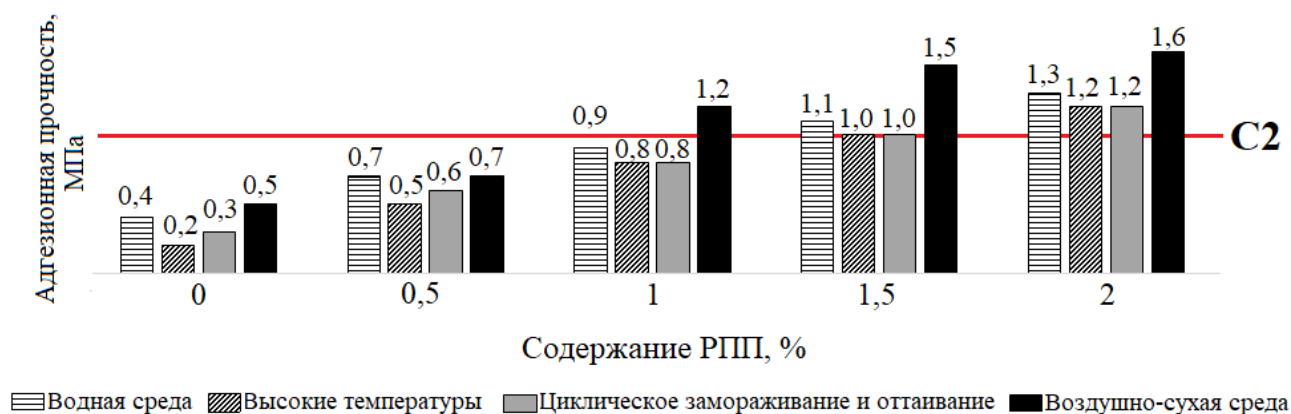


Рисунок 12. Результаты адгезионных испытаний клеевых смесей (в проектном возрасте 28 суток) при воздействии различных климатических факторов в зависимости от содержания РПП

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 редиispersируемых полимерных порошков с требуемыми свойствами. На основе полученных значений температуры стеклования показана целесообразность замены мономера винилового эфира версатиковой кислоты на 2-этилгексилакрилат для получения редиispersируемых 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 $-1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 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.