

КЛЮЖИН ЕВГЕНИЙ СИДОРОВИЧ

**ПОЛИАКРИЛОВЫЕ ДИСПЕРСИИ ДЛЯ АДГЕЗИВНЫХ И
ПЛЁНКООБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ, ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ**

Специальность: 05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертация на соискание учёной степени
доктора химических наук

МОСКВА 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова» и Федеральном государственном унитарном предприятии «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина».

Официальные оппоненты:

Доктор технических наук, профессор,
Директор по науке и развитию
ООО «Группа ПОЛИМЕРТЕПЛО»

Коврига Владислав Витальевич

Доктор химических наук, профессор,
Профессор кафедры высокомолекулярных
соединений и коллоидной химии
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
«Нижегородский государственный
университет имени Н.И. Лобачевского»

Емельянов Даниил Николаевич

Доктор технических наук, профессор,
заведующий лабораторией
полиальфаолефинов
ООО «РН-ЦИР»

Арутюнов Игорь Ашотович

Ведущая организация: филиал АО «Ордена Труда Красного знамени научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова»

Защита состоится «14» октября 2015г в 14⁰⁰ на заседании Диссертационного Совета Д 212.204.01 в.

С диссертацией можно ознакомиться в.

Автореферат разослан «__» .

Ученый секретарь
Диссертационного Совета Д 212.204.01

Актуальность работы. Гетерофазная (эмульсионная и суспензионная) полимеризация является одним из ведущих способов производства полимерных материалов. Это связано с тем, что данный метод синтеза позволяет получать полимеры с характеристиками, трудно достигаемыми при использовании других способов полимеризации. Полиакриловые латексы занимают одно из первых мест по возможным областям применения, что требует непрерывного совершенствования, обновления и расширения их ассортимента.

Для решения этих актуальных задач необходимо в первую очередь обеспечить устойчивость латексов к различным видам воздействий, высокую концентрацию полимера, низкое содержание остаточного мономера в нем и оптимальные реологические свойства дисперсий на всех стадиях их синтеза и применения.

В промышленности полиакриловые латексы обычно получают с содержанием полимера 45-50% масс. Повысить производительность производства, снизить энергозатраты и себестоимость продукции возможно путем значительного повышения содержания полимера в латексе до 75% масс.

Одной из основных проблем синтеза полиакриловых высококонцентрированных латексов является возрастание вязкости реакционной системы и снижение ее устойчивости из-за повышенной склонности к агломерации частиц при полимеризации. В результате образуется коагулом, оседающий на стенках реактора и перемешивающем устройстве, который снижает качество дисперсии и вызывает трудности при ее переработке. Поэтому повышение агрегативной устойчивости полимерных частиц дисперсии является актуальной задачей, которую можно решить за счет регулирования числа частиц и выбора эмульгирующей системы.

В литературе мало освещены сведения о зависимости между условиями получения полиакриловых латексов с высоким содержанием полимера, их коллоидными и технологическими свойствами, так как они относятся к разделу «ноу-хау». Поэтому для решения проблемы создания низковязких высококонцентрированных латексов необходимо выполнить комплекс исследований по изучению коллоидно-химических и реологических свойств ПАВ и полимерных дисперсий при разных составах и рецептурах синтеза и технологических показателей получаемых продуктов.

Актуальной проблемой является и регулирование дисперсности полимерных суспензий при синтезе латексов, используемых для пленочных покрытий, определяющей в значительной степени их эксплуатационные качества. Решению этих проблем и посвящена диссертационная работа.

Цель работы. Цель работы заключалась в разработке процессов синтеза новых высококонцентрированных акриловых адгезивных и пленкообразующих полимерных дисперсий, характеризующихся низкой вязкостью методом эмульсионной полимеризации и полимерных дисперсий с низким содержанием высокодисперсной фракции частиц методом суспензионной сополимеризации, в изучении закономерностей этих процессов и создания материалов с регулируемым комплексом физико-механических свойств.

Для выполнения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- создать новые технологии синтеза высококонцентрированных полимерных суспензий с низкой вязкостью;
- определить пути регулирования числа частиц и вязкости реакционной системы с увеличением содержания полимерной фазы в дисперсии;
- изучить коллоидно-химические и реологические свойства ПАВ и полимерных дисперсий, на основании полученных данных выбрать ПАВ (их природу, концентрацию и способ добавления в исходную систему), обеспечивающие агрегативную устойчивость дисперсии на всех стадиях синтеза;
- определить роль кластерных структур воды в создании межфазных адсорбционных

- слоев полимерно-мономерных частиц, обеспечивающих агрегативную устойчивость;
- установить связь между химическим составом полимерных стабилизаторов и агрегативной устойчивостью дисперсии при суспензионной полимеризации акриловых мономеров.

Научная новизна:

- Разработаны методы синтеза новых высококонцентрированных низковязких (менее 1 Па·с) полиакриловых латексов для различных отраслей промышленности.
- Установлено, что регулирование числа частиц, вязкости реакционной системы, её устойчивости происходит на начальной стадии полимеризации (при формировании полимерно-мономерных частиц) путём изменения массовых соотношений мономер/ПАВ в форэмульсии, скорости её дозирования, температуры, природы и концентрации ПАВ
- Впервые показано, что для получения устойчивых высококонцентрированных дисперсий с кажущейся вязкостью ≤ 1 Па·с необходимо использовать смесь оксиэтилированных сульфатированных ПАВ с длиной алкильного радикала 12-14, степенью оксиэтилирования 10-12 и степенью сульфатирования 19-21.
- Предложен технологический регламент синтеза полиакриловых суспензий с концентрацией остаточного мономера менее 0,1% для использования в областях с повышенными требованиями к экологии (медицина, косметология, упаковочные материалы для пищевых продуктов) на основании изучения влияния температуры, состава и скорости дозирования форэмульсии, условий добавления инициатора в форэмульсию на потребительские свойства дисперсий.
- Развита представления о роли надмолекулярных структур, сформированных на межфазных границах, в устойчивости полимерных дисперсий (эффект Ребиндера) на основе выявления роли кластерных структур воды в частичной лиофилизации гидрофобной поверхности ПМЧ а также в том, что они способствуют упорядочению ориентации молекул ПАВ на этой поверхности и возрастанию прочности межфазного адсорбционного слоя. Эти выводы подтверждены экспериментально при использовании ПАВ, не нарушающих структуру кластеров воды.
- Предложен технологический регламент синтеза полиакриловых суспензий с низким содержанием высокодисперсной фракции частиц, основанный на применении высокомолекулярных стабилизаторов с определённым соотношением гидрофильно-гидрофобных групп.
- Установлена связь между химическим составом и физическими свойствами полимерных стабилизаторов, предложен механизм формирования структурно-механического барьера в межфазных слоях частиц полиакриловых суспензий.

Практическая значимость работы:

Разработан и внедрен на опытном заводе ФГУП НИИ полимеров широкий ассортимент воднодисперсионных акриловых (со)полимеров и композиций на их основе (Таблица 1), а также суспензионных акриловых (со)полимеров (Таблица 2). Технологическая документация на выпуск разработанных акриловых сополимеров приведена в приложении к диссертационной работе.

Объем выпуска воднодисперсионных акриловых (со)полимеров и композиций на их основе за последние 10 лет (в период с 2004 по 2013 гг) составил более 400 т, а суспензионных сополимеров за этот же срок – около 100т.

С 2013 г на опытном заводе производится реконструкция производства и создание в соответствии с ФЦП установки получения пленкообразующего сополимера БМК-5 мощностью 125 т/год.

Табл. 1. Ассортимент и области применения воднодисперсионных акриловых (со)полимеров и композиций на их основе

№п/п	Наименование	Область применения
1	Дисперсия акриловая Латакрил БМ (ТУ 2241-459-00208947-2006 с изм.1)	Связующее для производства клеев чувствительных к давлению
2	Эмульсия акриловая марки Б (ТУ 2241-460-00208947-2006 с изм.1)	Связующее для порошкообразных веществ
3	Клей воднодисперсионный Латакрил БМ (ТУ 2385-472-00208947-2006)	Производство липкой ленты на полимерной основе (ПЭ, ПП, ПВХ и др.). Приклеивание маркировочных этикеток.
4	Клей воднодисперсионный Латакрил БМ-М (ТУ 2385-403-00208947-2003 с изм.1)	Производство самоклеящихся материалов на основе ПЭ, ППП, ПЭТФ, ПП для автотранспорта и бытового назначения
5	Клей воднодисперсионный Латакрил БВ (ТУ 2385-482-00208947-2007)	
6	Клей воднодисперсионный Латакрил ЗМ-1 (ТУ 2385-422-00208947-2005 с изм.1)	Производство дублированной А1 фольги для упаковки пищевых продуктов
7	Клей воднодисперсионный Латакрил ЗМ-1М-В (ТУ 2385-493-00208947-2008)	Производство отделочных материалов на основе ПВХ пленок
8	Клей воднодисперсионный для линолеума Латакрил Л (ТУ 2216-312-00208947-99)	Приклеивание линолеума на различные поверхности
9	Клей водно-дисперсионный марки Латакрил ПА (ТУ 2385-276-00208947-97)	Склеивание гипсоволокнистых листов
10	Пропиточное средство Латакрил МП (ТУ 2685-277-00208947-97)	Производство гипсоволокнистых листов и изделий на их основе
11	Клей воднодисперсионный марки Латакрил ЭВ-55	Производство защитных самоклеящихся пленок на основе ПП, ПЭ
12	Праймер марки Латакрил АФ	Производство упаковочных пищевых материалов на основе алюминиевой фольги

Табл. 2. Ассортимент и области применения акриловых (со)полимеров, полученных суспензионным способом полимеризации

№п/п	Наименование	Область применения
1	Сополимер БМК-5(ТУ 2216-518-00208947-2009)	Связующее для производства ЛКМ
2	Полиметилметакрилат марки Л-1 специального назначения(ТУ 2216-508-00208947-2009)	Производство герметизирующих материалов
3	Композиция акриловая самоотверждающая марки АСТ-Т(ТУ 2216-489-00208947-2007)	Связующее при изготовлении наполненных материалов

Автор защищает:

- условия проведения эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в концентрированных системах.
- данные по влиянию ПАВ различной природы и их смесевых композиций на устойчивость концентрированных полиакриловых суспензий;
- состав форэмульсий и способы их добавления, обеспечивающие получение концентрированных полимерных суспензий с заданными свойствами;
- результаты термодинамического изучения взаимодействия акриловых сополимеров, полученных в условиях гомогенной, эмульсионной и суспензионной полимеризации, с водной фазой;
- оптимальный состав смесевых композиций ПАВ;
- пути регулирования реологических свойств высококонцентрированных полимерных дисперсий, стабилизированных смесями оксиэтилированных и сульфатированных ПАВ;
- выбор полимерных стабилизаторов для проведения суспензионной сополимеризации акриловых мономеров;
- формирование структурно-механического барьера в процессе образования ПМЧ в присутствии полимерных стабилизаторов;
- условия проведения суспензионной сополимеризации, позволяющие контролировать содержание высокодисперсной фракции в полученном продукте;

– оптимальные рецептуры синтеза полиакриловых суспензий, позволяющие получать полимерные пленочные покрытия с высокими потребительскими свойствами.

Приоритет результатов. Все полученные автором научные и практические результаты, вынесенные на защиту, получены впервые.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на конференциях: Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2002; Восьмой международной конференции по физикохимии олигомеров, Москва-Черноголовка, 2002; Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия», Ярославль, 2005; 14 и 16 Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем», Яльчик, 2007, 2009; Первом Всероссийском симпозиуме по поверхностно-активным веществам, Казань, 2011; «Наукоемкие химические технологии», Москва, 2012; Международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья — основа инновационного развития экономики России», Москва, 2012; Международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии» - Держинск, 2013.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 20 тезисов докладов на международных и российских конференциях и получено 14 патентов РФ на изобретения и 1 а.с. СССР.

Личное участие автора является основополагающим на всех стадиях работы и состояло в формировании научного направления, постановке задач исследований, разработке экспериментальных и теоретических подходов при постановке и выполнении эксперимента и обсуждении материала.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, выводов, библиографии и приложения.

Диссертационная работа содержит 246 страниц, 89 рисунков и 75 таблиц. Библиография включает 188 наименований литературных источников.

Основное содержание работы. Во введении дано обоснование актуальности разрабатываемой проблемы, сформулирована цель работы, научная новизна и практическая значимость работы, а также положения, вынесенные на защиту.

В главе 1, **литературном обзоре**, подробно рассмотрены работы по синтезу и изучению кинетических закономерностей полимеризации малорастворимых в воде мономеров, в том числе акриловых, и рассмотрены различные механизмы образования частиц и факторы, определяющие их устойчивость.

В главе 2, **объекты и методы исследования**, описаны вещества и материалы, использованные в работе, способы их очистки, методы оценки коллоидно-химических свойств ПАВ, дисперсности эмульсии и полимерных суспензий, синтеза полимерных суспензий и исследования их свойств. Использован комплекс физико-химических методов исследования: калориметрическое измерение теплот растворения и разбавления для растворов полимеров, интервальная изотермическая сорбции паров растворителя полимером, электронная сканирующая микроскопия, гельпроникающая хроматография, метод Вильгельми, метод атомно-силовой микроскопии, метод Ребиндера-Трапезникова, метод дифференциального термического анализа.

Глава 3. Результаты и их обсуждение

3.1 Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в концентрированных системах

Задача настоящего исследования состоит в создании новой технологии синтеза высококонцентрированных полимерных суспензий с низкой вязкостью, основным

функциональным предназначением которых является формирование адгезионных пленок на поверхности различных твердых носителей. Область использования продиктовала выбор мономеров для синтеза полимерных материалов: бутилакрилат (БА), метакриловая кислота (МАК). По литературным данным наличие в макромолекулярной цепи синтезированных сополимеров звеньев БА обеспечивает пленкообразующие свойства, а звеньев МАК - формирование адгезионных контактов.

В типичных промышленных процессах латексы для производства клеевых композиций обычно получают с содержанием основного вещества 45-50 % (масс.). Увеличение концентрации полимерной фазы в дисперсии до ~ 70% позволяет снизить энергозатраты при сушке клеевого слоя, увеличить производительность оборудования и приблизить переработку к процессу с использованием органических растворителей.

Синтез высококонцентрированных дисперсий имеет свои особенности. Одной из основных трудностей при их получении является возрастание вязкости реакционной системы с увеличением содержания полимерной фазы в дисперсии. Снижение вязкости необходимо для обеспечения теплосъема и лучшего перемешивания системы в процессе полимеризации, что позволит улучшить безопасность, производственную мощность и качество продукта.

Важной проблемой при синтезе высококонцентрированных дисперсий является сохранение устойчивости реакционной системы. Это достаточно сложная задача из-за повышенной склонности к агломерации полимерно-мономерных частиц ПМЧ во время полимеризации. Образование коагулюма и микрокоагулюма, оседающего на стенках реактора, перемешивающем устройстве или содержащегося во всем объеме дисперсии снижает ее качество и вызывает трудности при переработке. Повышение агрегативной устойчивости является актуальной задачей, которую можно решить путем регулирования числа частиц и выбора эмульгирующей системы.

Для выполнения поставленных технологических задач были разработаны способы полимеризации и сополимеризации акриловых мономеров с дробной подачей мономера, эмульгатора и инициатора в реактор по ходу полимеризации для того, чтобы контролировать число ПМЧ и повысить их агрегативную устойчивость на всех стадиях синтеза. Обозначенные проблемы повышения производительности процесса синтеза для дисперсий акриловых полимеров привели к разработке двухстадийного способа осуществления полимеризации, к затравочной полимеризации. Этот способ основан на предварительном приготовлении форэмульсии, а затем, дозированном добавлении ее в реактор, где осуществляется процесс полимеризации.

Подчас, при рассмотрении всего комплекса свойств системы, оказывается, что некоторые из этих свойств имеют взаимоисключающий характер. Так, высокое содержание полимерной фракции (более 60% масс.) противоречит необходимости обеспечения минимальной вязкости системы (не более 1 Па·с). Значения максимальной вязкости полимерной дисперсии определяются технологическими условиями по перемещению продуктов по технологической линии, начиная с этапа выгрузки из транспортной тары до формирования однородной пленки на поверхности различных твердых носителей. Эти параметры задают ключевые характеристики как реакционной смеси (объемные соотношения вода/мономер, содержание ПАВ и концентрация инициатора), так и процесса синтеза (скорость полимеризации, скорость отвода тепла и время реакции).

Отсутствие в литературных источниках сведений о кинетических закономерностях полимеризации акриловых мономеров при высоком содержании мономера в исходной эмульсии, принципах выбора ПАВ, путях повышения стабильности реакционной системы и регулирования числа частиц и их распределения по размерам потребовало постановки специальных систематических исследований, необходимых для определения условий

синтеза полимерных суспензий с высоким содержанием полимера.

Для выбора условий проведения полимеризации, была изучена зависимость кажущейся вязкости эмульсии БА и МАК от их концентрации, скорости и времени перемешивания. Было показано, что при концентрации мономеров выше 60% вязкость начинает возрастать и тем больше, чем выше скорость перемешивания. При концентрации мономеров выше 85% вязкость эмульсии мономеров настолько возрастает, что ее становится трудно подавать через дозирующее устройство. Полученные результаты позволили выбрать условия получения форэмульсии: концентрация мономерной фазы в воде – 85% (масс.), скорость перемешивания – 500 об/мин, время перемешивания – 0,5 час.

Анализ литературных данных показал, что для синтеза полиакриловых полимерных суспензий перспективно применение оксиэтилированных жирных спиртов, алкилфенолов и их сульфатированных производных.

Основные типы использованных ПАВ приведены в таблице 3.1.1.

Табл. 3.1.1. Низкомолекулярные ПАВ использованные в работе.

№ п/п	Наименование, марка	Химическая формула	Производитель
1	2	3	4
Ионогенные			
Алкилсульфаты			
1	Лаурилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	“Hebei Xuye Import & Export Co.,Ltd”, Китай
Алкилсульфонаты			
2	Лаурилсульфонат натрия	$C_{12}H_{25}SO_3Na$	ПАО «Шосткинский завод химических реактивов», ТУ 6-09-64-70
Алкиларенсульфонаты			
3	Алкилбензолсульфонат натрия (АБС-На)	$R-C_6H_4SO_3Na$	ООО «ПО «Киришинеф-теоргсинтез», ТУ 2481-037-04689375-95
Соли сульфоксиэтилированных алкилфенолов			
4	Смесь оксиэтилированного алкилфенола и аммонийной соли сульфоксиэтилированного алкилфенола (С-10)	Смесь $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_n$ $CH_2CH_2OSO_2ONH_4$ $n=10-12$ и $C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$	ФГУП «НИИ полимеров», ТУ 2492-366-00208947-2002
5	Натриевая соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Disponil AES 60)	$C_{10}H_{21}-C_6H_4-O-(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ $n=11$	Cognis, Германия
6	Натриевая соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Emulphor OPS-25)	$C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ $n=25$	BASF, Германия
7	Натриевая соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Левенол WZ)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ $n=8$	КАО, Япония
8	Аммонийная соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Хайтенол N-08)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nSO_3NH_4$ $n=6$	КАО, Япония
Соли сульфоксиэтилированных жирных спиртов			
9	Сульфат полигликолевого эфира спирта жирного ряда, натриевая соль (Disponil FES 32)	$R-O(CH_2CH_2O)_n-CH_2-CH_2OSO_3Na$ $n=4$	Cognis, Германия
10	Сульфат полигликолевого эфира спирта жирного ряда, натриевая соль (Disponil FES 993)	$R-O(CH_2CH_2O)_n-CH_2-CH_2OSO_3Na$ $n=11$	Cognis, Германия
11	Сульфат полигликолевого эфира спирта жирного ряда, натриевая соль (Disponil FES 61)	$R-O(CH_2CH_2O)_n-CH_2-CH_2OSO_3Na$ $n=50$	Cognis, Германия
Неионогенные			
Оксиэтилированные жирные спирты			
12	Смесь этоксилированных линейных жирных спиртов (Disponil A 1080)	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	Cognis, Германия

№ п/п	Наименование, марка	Химическая формула	Производитель
1	2	3	4
Оксиэтилированные алкилфенолы			
13	Оксиэтилированный алкилфенол (ОП-7)	$(C_nH_{2n+1})C_6H_{13}O(CH_2CH_2O)_mH$ n=8-12, m=7-9	ООО «Синтез-Ока», ГОСТ 8433-81
14	Оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10)	$(C_nH_{2n+1})C_6H_3O(CH_2CH_2O)_mH$ n=8-12, m=10-12	ООО «Синтез-Ока», ГОСТ 8433-81
15	Оксиэтилированный нонилфенол (Неонол АФ9-12)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$	ОАО «Нижекамскнефтехим», ТУ 2483-077-05766801-98
16	Оксиэтилированный алкилфенол (Lutensol AP-20)	$R-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ n=20	BASF, Германия
17	Оксиэтилированный алкилфенол (Disponil NP 10)	$R-C_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ n=10	Cognis, Германия
18	Третичный алкилфениловый эфир полиэтиленгликоля (Triton X-305)	$C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$	Union Carbide, США

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств сульфатированных оксиэтилированных ПАВ отечественного производства (С-10) и для сравнения импортного образца номинально того же состава (Disponil AES-60). Полученные результаты являются типичными для всех изученных ПАВ и отличаются лишь количественными значениями. На рисунке 3.1.1 (а и б) приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов С-10 и Disponil AES-60 при разных температурах.

При увеличении температуры происходит дегидратация оксиэтильных групп, что приводит к повышению поверхностной активности молекул ПАВ.

Изотермы поверхностного натяжения Disponil AES-60 при 20-60°C имеют минимум при концентрации основного вещества 0,004%. Данный вид изотерм характерен для смесей мицеллообразующих ПАВ, в которых один из компонентов (наиболее поверхностно-активный) находится в небольшом количестве.

Для С-10 минимальное значения поверхностного натяжения достигает 10 мДж/м² и не наблюдается экстремального хода изотерм поверхностного натяжения во всем интервале исследованных температур. ККМ С-10 составил 0,002%.

Смесь Disponil AES-60 и С-10 сочетает свойства исходных ПАВ: введение Disponil AES-60 приводит к появлению на изотерме минимума, С-10 – обеспечивает более низкие значения поверхностного натяжения при температурах 20-40°C (рисунок 3.1.2). При температуре 40°C начинают происходить изменения состояния молекул ПАВ, приводящие к повышению их способности снижать поверхностное натяжение, что, вероятно, связано с процессом дегидратации оксиэтильных групп молекул ПАВ.

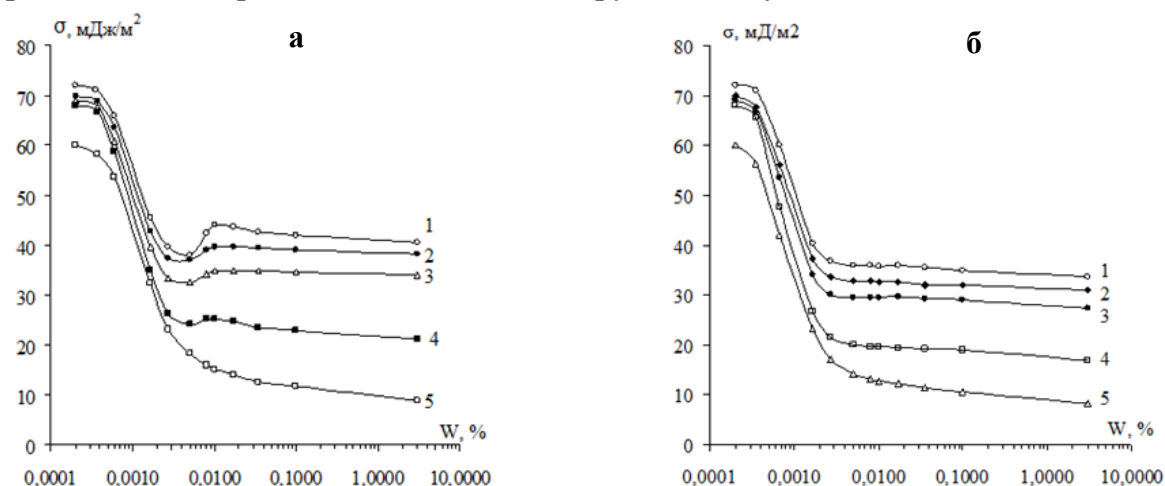


Рис. 3.1.1. Изотермы поверхностного натяжения образцов Disponil AES-60 (а) и С-10 (б) при различных температурах: 1 – 20°C; 2 – 30°C; 3 – 40°C; 4 – 60°C; 5 – 80°C.

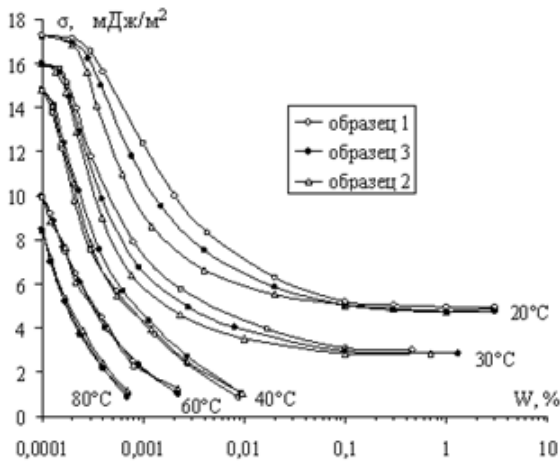


Рис. 3.1.2. Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор Disponil AES-60 (1) и С-10 (2) и их смеси, взятых в массовом соотношении 1:10/бутилакрилат при различных температурах.

Наблюдаемые отличия, исчезающие при температуре синтеза дисперсии, равной 80°C, не позволяют объяснить различия в устойчивости, проявляющиеся при использовании этих эмульгаторов в полимеризации.

В связи с этим было изучено влияние химического строения солей сульфооксиэтилированных алкилфенолов на свойства полимерной дисперсии. Для этого специально были синтезированы натриевые соли сульфооксиэтилированных алкилфенолов с алкильным радикалом C_8H_{17} , имеющие разную степень оксиэтилирования и сульфатирования.

В таблице 3.1.2 приведены данные о влиянии степени сульфатирования и степени оксиэтилирования натриевых солей сульфооксиэтилированных алкилфенолов, С-10 на свойства БА-МАК полимерных дисперсий.

Табл. 3.1.2 Влияние строения Na-солей сульфооксиэтилированных алкилфенолов (алкил $R=C_8H_{12}$) на свойства БА-МАК сополимерной дисперсии ($[ПAB]=5,5\%$ мас., $T=80^\circ C$, $[(NH_4)_2S_2O_8]=0,6\%$ мас., скорость дозирования форэмульсии 200 мл/час, время дозирования 3 час, $[мономеры]:[вода]=1:0,5$).

№ п/п	Свойства эмульгатора			Свойства дисперсии			
	Обозначение	Количество оксиэтильных групп в молекуле	Степень сульфатирования, % (мас.)	Массовая доля нелетучих веществ, % (мас.)	Содержание коагулома, % (мас.)	Размер частиц, мкм	Вязкость по Брук-фильду, Па·с
1	С-10-0	10	0	Коагулом			
2	С-10-6	10	5,5				
3	С-10-9	10	8,8	-	41,4	0,43	0,3
4	С-10-11	10	10,5	-	38,6	0,40	3,8
5	С-10-17	10	17,0	60,5	7,0	0,42	2,3
6	С-10-19	10	18,5	68,5	0,1	0,38	0,1
7	С-10-26	10	25,8	68,7	0,1	0,30	11,0
8	С-7-10	7	10,0	69,3	0,4	-	11,0
9	С-7-19	7	18,7	69,2	0,1	0,34	15,8
10	С-7-36	7	36,0	69,2	Отс.	0,25	152
11	С-4-19	4	19,0	69,5	Отс.	0,29	104
12	С-4-26	4	26,4	69,6	Отс.	0,21	200

При увеличении степени сульфатирования оксиэтилированных алкилфенолов устойчивость реакционной системы в процессе полимеризации возрастает, и при степени сульфатирования С-10, равной 19% масс., реакционная система была устойчивой (коагулом отсутствует). С уменьшением степени оксиэтилирования ПАВ устойчивость реакционной системы наблюдается при меньшей степени сульфатирования, порядка 4% мас. Было показано, что степень адсорбционной насыщенности поверхности латексных частиц молекулами ПАВ возрастает с увеличением содержания сульфогрупп в молекуле ПАВ и практически не изменяется при повышении степени оксиэтилирования ПАВ. Было

показано, что при использовании одного неионного эмульгатора (ОП-10) или эмульгатора смешанного типа (С-10) невозможно получить устойчивые полиакриловые дисперсии с содержанием полимера порядка 65%. Устойчивость ПМЧ в процессе полимеризации существенно возрастает в присутствии смеси ионогенного и неионного ПАВ, таблицы 3.1.3 и 3.1.4. Видно, что при использовании смеси Disponil AES-60 с оксиэтилированными алкилфенолами ОП-7, ОП-10, неол АФ 9-12, взятыми в массовом соотношении 1/2 и 1/3 соответственно, реакционная система устойчива. Из приведённых данных видно, что изменение степени сульфатирования и оксиэтилирования ПАВ влияет и на размер ПМЧ, а следовательно и на вязкость полимерной дисперсии. Из данных, приведенных на рисунках 3.1.3 и 3.1.4, видно, что вязкость дисперсии возрастает с увеличением степени сульфатирования ПАВ и с уменьшением степени оксиэтилирования ПАВ.

Увеличение концентрации С-10 в смеси с Disponil AES-60 от 2 до 4% масс. приводит к повышению размеров частиц полимерной дисперсии с 0,14 до 0,3 мкм и как следствие к снижению вязкости полимерной дисперсии с 27 до 2,5 Па·с.

Полученные результаты позволили сформулировать требования к ПАВ, их составу, коллоидно-химическим свойствам для использования их в качестве эмульгаторов при синтезе концентрированных суспензий.

Табл. 3.1.3 Влияние концентрации Disponil AES-60 и его смеси с оксиэтилированными алкилфенолами на свойства БА-МАК сополимерной дисперсии (Т=80°С, время дозирования форэмульсии – 3 ч., мономер : вода = 1:0,5; [ПА]=0,6 % мас.).

№ п/п	Концентрация эмульгатора, %мас.				Свойства дисперсии				
	Disponil AES-60	ОП-10	ОП-7	Неол АФ 9-12	Содержание полимера % мас.	Размер частиц, мкм	Содержание коагулома, % мас.	Содержание микрокоагулома балл	Кажущаяся вязкость, Па·с
1	1,0	-	-	4,5	66,0	-	3,5	3	0,5
2	1,5	-	-	4,5	65,4	-	0,5	0-2	0,9
3	1,0	-	4,5	-	65,8	-	4,7	3-4	0,3
4	1,5	-	4,5	-	66,0	-	0,3	2	1,1
5	1,0	4,5	-	-	66,0	-	3,0	3	0,8
6	1,5	4,5	-	-	65,9	0,35	0,2	0	1,2
7	2,0	4,0	-	-	66,2	0,46	0	1-2	2,1
Для сравнения	6,0	-	-	-	66,0	0,15	0,1	0	27,0
	-	6,0	-	-	-	-	100	-	-

Табл. 3.1.4 Влияние концентрации смеси ионогенного Disponil AES-60 с С-10 на свойства полиакриловых суспензий (БА-МАК) (Т=80°С, время дозирования форэмульсии – 3 ч., мономер:вода = 1:0,5; [ПА]=0,6 % мас.).

№ п/п	Концентрация ПАВ, % мас.		Свойства дисперсии			
	Disponil AES-60	С-10 (степень сульфатирования 17% мас.)	Содержание нелетучих веществ, % мас.	Размер частиц, мкм	Содержание коагулома, %мас.	Содержание микрокоагулома, балл
1	6,0	0	65,5	0,15	0,1	0
2	0	6,0	65,1	0,28	5	10
3	4,0	2,0	64,5	0,14	0	0
4	3,0	3,0	65,0	0,21	0,1	1-0
5	2,0	4,0	65,7	0,22	0	0
6	1,0	4,0	67,0	0,27	0,1	3
7	1,5	3,5	66,5	0,24	0	0
8	1,5	3,5	65,6	0,25	0,1	1
9	2,5	2,5	65,0	0,22	0,1	0
10	2,5	2,5	65,2	0,21	0,1	0

Эти ПАВ должны представлять собой смесь оксиэтилированных сульфатированных

ПАВ с длиной алкильного радикала 12-14, степенью оксиэтилирования 10-12 и степенью сульфатирования 19-21.

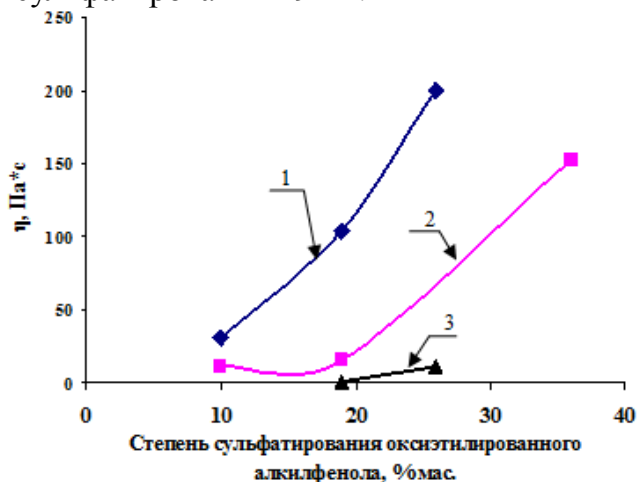


Рис. 3.1.3. Зависимость кажущейся вязкости дисперсии сополимера БА-МАК от степени сульфатирования аммонийной соли оксиэтилированного октилфенола. 1) 4 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ; 2) 7 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ; 3) 10 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ.

Целесообразность применения смеси ПАВ была подтверждена термодинамическими расчетами, основанными на экспериментальных данных по изучению взаимодействия ПАК и ее сополимеров с алкил(мет)акрилатами с водой.

Количественной оценкой термодинамического сродства полимера и растворителя была энергия Гиббса смешения. На основании экспериментальных данных по измерению давления пара растворителя над растворами были построены изотермы сорбции паров воды образцами полиакриловой кислоты разной молекулярной массы.

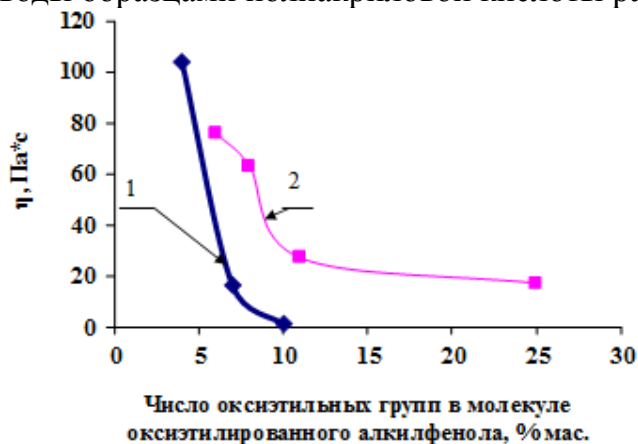


Рис. 3.1.4. Зависимость кажущейся вязкости дисперсии сополимера БА-МАК от числа оксиэтильных групп в молекуле соли сулфооксиэтилированного алкилфенола. 1 - аммонийная соль оксиэтилированного октилфенола; 2- натриевые соли оксиэтилированных алкилфенолов ($R=C_8H_{17}-C_{10}H_{21}$).

Было установлено, что сорбционная способность полимера возрастает с увеличением молекулярной массы. Величина средней удельной энергии смешения Гиббса оказалась невысокой. Было показано, что термодинамическое сродство полиакриловой кислоты к воде небольшое и наблюдаются невысокие значения отрицательных энтальпий смешения и положительные значения энтропий смешения. По мере уменьшения степени диссоциации карбоксильных групп гидрофильность полимера уменьшается, что должно способствовать образованию кластеров воды. Зависимость размеров кластеров воды от объемной доли полимера показана на рисунке 3.1.5.

Видно, что размер кластеров возрастает с увеличением гидрофобности полимера.

Неионизированные сополимеры акриловой кислоты с алкилакрилатами в воде, в отличие от полиакриловой кислоты, набухают ограниченно. Экспериментальные изотермы сорбции для всех сополимеров расположены ниже теоретически рассчитанных на основании инкрементов поглощения воды функциональными группами полимеров при условии их полной доступности. Это означает, что у реальных сополимеров большое число полярных групп недоступно для молекул воды.

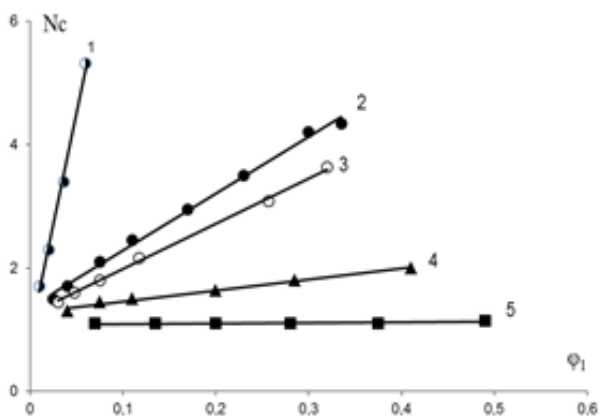


Рис. 3.1.5. Зависимость размеров кластеров воды (N_c) от объемной доли сорбата (ϕ_1) в растворах полиакриловой кислоты $M_M = 7 \cdot 10^4$, степень нейтрализации, (%): 0 (1); 7,5 (2); 25 (3); 50 (4); 100 (5).

Полученные результаты проведенных термодинамических расчетов дают возможность объективного рассмотрения роли кластерных структур воды, сформированных на полимерной поверхности, с точки зрения объяснения устойчивости полимерной дисперсии в процессе синтеза.

Эта функция кластеров воды состоит, во-первых, в частичной лиофилизации гидрофобной поверхности ПМЧ, во-вторых, быстро образующиеся кластеры воды способствуют упорядочению ориентации молекул ПАВ на поверхности ПМЧ, и в-третьих, совместно с образующимися надмолекулярными структурами ПАВ кластеры воды способствуют возрастанию реологических параметров межфазной пленки (структурно-механический барьер), что совместно с лиофилизацией поверхности обеспечивает устойчивость ПМЧ, имеющих гидрофобную полимерную поверхность.

Особое значение в рассматриваемом процессе играет химический состав полярной части молекул ПАВ. С одной стороны, необходима интеграция полярных частей ПАВ образовавшимися кластерами воды. С другой стороны, полярная часть молекулы ПАВ должна способствовать разрушению кластеров в связи с построением молекулярных структур ПАВ на поверхности ПМЧ. Первая функция может быть обеспечена наличием, например, оксиэтильных звеньев в молекуле ПАВ, поскольку оксиэтильные звенья не нарушают структуру кластеров воды, но при этом в процессе их гидратации реализуются структуры межфазного слоя, представляющие собой кластеры молекул ПАВ и воды.

Вторая функция молекул ПАВ связана с необходимостью эволюции структуры межфазного слоя для обеспечения агрегативной устойчивости полимерной суспензии. Это требует перестройки образовавшихся кластеров воды. Повышение мобильности молекул воды в тонкой пленке может обеспечить наличие в молекуле ПАВ высокополярной группы, например, сульфогруппы.

Приведенные выше факторы, определяющие устойчивость полимерной суспензии, подтверждают необходимость использования молекул ПАВ, состоящих из полярной части, не нарушающей структуры кластеров воды, и углеводородного радикала, длина которого обеспечивает растворение ПАВ в воде и невысокие значения ККМ. Возможность реализации всех этих требований в одной молекуле низка. Наиболее эффективным способом обеспечения этих требований является применение смесей ПАВ.

Способ полимеризации оказывает влияние на свойства получаемой акриловой дисперсии БА-МАК. С увеличением скорости подачи форэмульсии в реакционную массу возрастает число частиц в ней, в результате повышается количество коагулюма и микроделей и происходит увеличение вязкости дисперсии (таблица 3.1.5).

На рисунке 3.1.6 показано изменение концентрации мономера в ПМЧ от времени дозирования форэмульсии. Видно, что при дозировании мономеров в течение одного часа концентрация мономера в реакционной системе достигает 70%.

Табл. 3.1.5. Влияние способа проведения полимеризации на свойства сополимерной дисперсии БА-МАК ([Disponil AES-60]:[С-10] = 1.5:3.5, [эмульгатор] = 5% масс., T = 80°C).

№ п/п	Время дозирования форэмульсии, час	Скорость дозирования форэмульсии, мл/ч	Max. t в реакторе, °C	Время достижения максимальной температуры, мин	Свойства дисперсии				
					Сухой остаток, % мас.	Динамическая вязкость, η, Па*с (γ=10 об/мин)	D _{ср.} , мкм	Коагулом, % мас.	Микрогели, % мас.
1	5	136	82	170	66,0	-	-	0	0
2	4	170	82	160	65,8	1,5	0,27	0	0
3	3	225	83	150	66,0	2,5	0,26	0	0
4	2	340	85	105	65,7	3,0	0,24	1,6	2
5	1	680	95	45	65,7	5,0	0,20	2,4	2-3
6	0	Одноразовая загрузка	>100	35	65,0	17,5	0,17	-	2-3

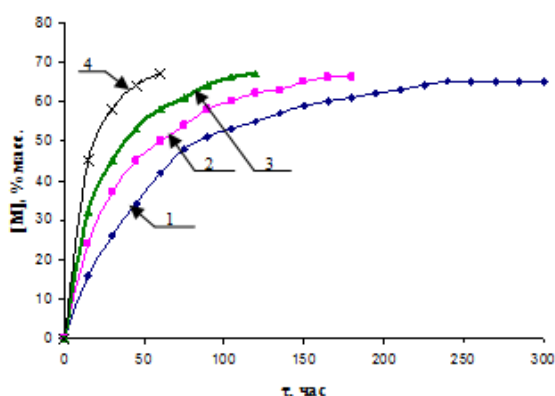


Рис. 3.1.6. Изменение концентрации мономера [М] в полимерно-мономерных частицах от времени дозирования форэмульсии БА-МАК (1 – 5 часов; 2 – 3 часа; 3 – 2 часа; 4 – 1 час).

Увеличение температуры полимеризации до 90°C и выше приводит к заметному увеличению содержания коагулома и микрогелей. Происходит некоторое увеличение вязкости образующейся дисперсии. Таким образом, наряду с составом эмульгирующей системы важным фактором, позволяющим получать требуемые свойства концентрированных БА-МАК сополимерных дисперсий, является температурный режим процесса полимеризации.

Полимерные дисперсии с низким содержанием остаточного мономера были получены при порционном дозировании инициатора в начале полимеризации, после достижения конверсии мономера 50%, и до окончания полимеризации при одновременном повышении температуры. Полученные результаты были использованы при составлении регламента синтеза полиакриловой дисперсии Латакрил БМ-65 в заводских условиях. Свойства полиакриловых дисперсий приведены в таблице 3.1.6.

Табл. 3.1.6 Статистические данные по свойствам сополимерной БА-МАК дисперсии (T=80°C, ПАВ: Disponil AES-60:С-10=1.5:3.5, [ПАВ]=5% масс., скорость дозирования форэмульсии 200 мл/час).

№ п/п	Наименование показателей	Норма	№ опыта								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Внешний вид	-	Однородная молочно-белая жидкость								
2	Массовая доля нелетучих веществ, %	65	68,0	68,2	69,4	70,7	66,2	66,4	69,3	68,1	69,0
3	Вязкость по Брукфильду, Па·с	2,0	2,0	1,6	1,6	0,4	1,4	1,4	2,0	1,4	2,5
4	Содержание ост. мономера, %	0,1	-	-	-	-	-	-	0,1	-	0,1
5	Содержание коагулома, %	1	0	0,1	0	0,1	0,7	0,9	0,1	0,2	0,6
6	Размер частиц, мкм	-	0,42	0,40	0,34	0,39	0,29	0,40	0,40	0,46	0,41
7	Содержание микрокоагулома, балл	1-2	0	2	2	1-2	1-2	2	1	1-2	1
8	Прочность при отслаивании, кН/м, не менее	0,4	0,74	0,82	0,89	0,44	0,43	0,45	0,67	0,59	0,53

3.1.1 Реологические свойства полиакриловых дисперсий

До последнего времени недостаточное внимание уделялось комплексной оценке влияния реологических параметров реакционной системы (вязкость, предел текучести) на свойства синтезируемых полиакриловых дисперсий. В связи с этим были проведены исследования зависимости скорости течения эмульсионной системы от сдвиговых напряжений в широком диапазоне значений и были построены полные реологические кривые исследуемых систем.

Эти данные позволили определить не только технические характеристики оборудования по перекачке дисперсии, но выполнить требования, предъявляемые к наносимой пленке, обеспечивающие ее однородность после нанесения на основу. Эти требования связаны с необходимостью избежать течение пленки в гравитационном поле. Такое «стекание» материала пленки может привести к возникновению неоднородности по ее толщине. Актуальность предотвращения этого процесса обусловлено применением высокоскоростного оборудования, в котором обрабатываемая поверхность, например, ленточный материал, движется со скоростью более 50 м/мин как в горизонтальном, так и в вертикальном направлении.

При исследовании вязкости дисперсии при одной выбранной скорости течения было отмечено, что скорость введения в реакционную систему форэмульсии влияет на реологические параметры получаемой дисперсии.

Для проверки данного наблюдения были проведены опыты, отличающиеся временем добавления форэмульсии в реактор:

1 – 480 минут, 2 – 360 минут, 3 – 300 минут, 4 – 240 минут, 5 – 40 минут.

На рисунке 3.1.1.1 (а, б) представлены: зависимость напряжения сдвига (τ) и эффективной вязкости (η) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) для полимерных дисперсий (образцы 1-5). Характер кривых течения позволяет отнести исследованные системы к жидкообразным, характеризующиеся вязкопластичным поведением.

Такого типа жидкообразные системы обладают свойствами идеально упруго-хрупких тел по отношению к силовым воздействиям, время которых значительно меньше периода истинной релаксации. В данных системах устанавливается стационарное течение при любом постоянном напряжении сдвига, время действия которого превышает периоды релаксации.

Кривые течения состоят из двух участков. Первый участок, лежащий в диапазоне скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ от $1 \cdot 10^{-5}$ до $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, соответствует псевдопластическому течению.

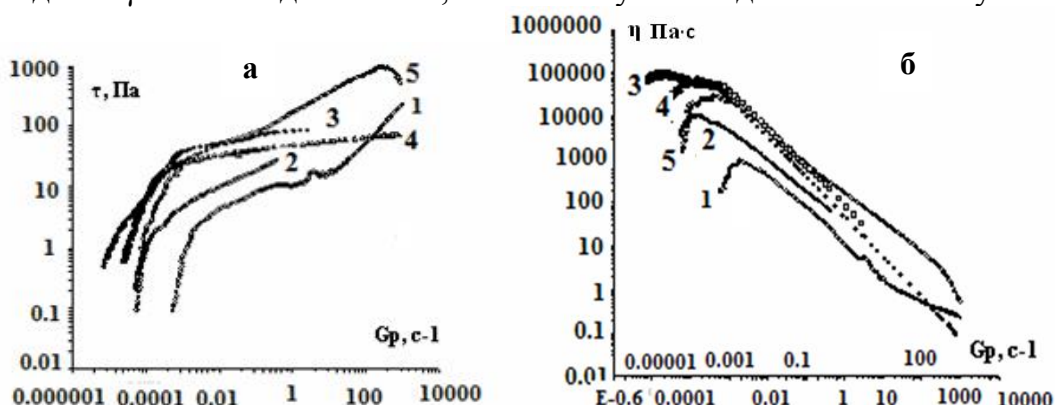


Рис. 3.1.1.1. Зависимость напряжения сдвига τ (а) и эффективной вязкости η (б) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для полимерных дисперсий, отличающихся временем добавления форэмульсии в реактор: 1 – 480 минут, 2 – 360 минут, 3 – 300 минут, 4 – 240 минут, 5 – 40 минут.

Для систем 1, 2 и 5 второй участок, лежащий в области скоростей сдвига $\dot{\gamma}$ выше $2 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$, соответствует неньютоновскому течению системы и характеризуется неньютоновской вязкостью, η_m , независимой от скорости сдвига $\dot{\gamma}$. Такое поведение систем описывается моделью Кросса.

Для систем 3 и 4 наблюдается резкое возрастание скорости сдвига при незначительном увеличении напряжения сдвига τ . В последнем случае, в объеме образца, подвергающегося реологическим испытаниям, возникают плоскости скольжения, параллельные поверхностям измерительной ячейки. Вероятно, в системах 3 и 4 происходит выделение водной фазы при агрегировании частиц в потоке. Образующаяся «слоистая» структура обеспечивает значительное увеличение скорости сдвига при небольшом возрастании прилагаемой нагрузки благодаря резкому снижению вязкости в выделившейся водной фазе. При скорости сдвига более 100 с^{-1} для образца 5 наблюдается снижение значений напряжения сдвига при увеличении скорости сдвига. В этих условиях материал образца 5, как и для образцов 2 и 5, только при меньших скоростях сдвига, претерпевает изменение структуры. Происходит коагуляция или флокуляция полимерных частиц в потоке и выделение водной фазы, причем данные изменения приводят к образованию слоистой структуры, где слои, состоящие из коагулированных полимерных частиц, разделены слоями водной фазы. Образовавшаяся водная фаза определяет возможность формирования плоскости скольжения между соседними слоями, представляющими собой высококонцентрированные дисперсии полимерных частиц.

Таким образом, образцы 1-5 представляют собой системы, в которых при малых скоростях сдвига реологические свойства определяются трехмерной сеткой коагуляционной структуры, образованной полимерными частицами. При увеличении скорости сдвига происходит ее разрушение (образцы 1, 2 и 5), при этом система характеризуется неньютоновским течением или происходит коагуляция полимерных частиц, сопровождаемая выделением водной фазы (образцы 3 и 4).

Реологические параметры объекта, представляющего собой дисперсию полимерных частиц в водном растворе поверхностно-активного вещества, определяются размером полимерных частиц (распределение частиц по размерам), объемной долей полимерной фазы и силами взаимодействия между частицами.

В условиях высоких значений концентрации ПАВ в водной фазе необходимо учитывать роль мицелл ПАВ при возникновении контактов между полимерными частицами и в процессе течения дисперсной системы в целом. Особенно важную роль данный процесс приобретает в случае использования оксиэтилированных ПАВ. Данный класс ПАВ может образовывать разветвленные мицеллы. Такое поведение характерно для молекул ПАВ, содержащих оксиэтиленовые группы, за счет особенностей процесса их гидратации.

Для выяснения роли выше перечисленных характеристик систем на значения реологических параметров были проведены исследования по изучению влияния различных добавок на закономерности течения полимерных дисперсий. В качестве примера был исследован образец 5.

На рисунке 3.1.1.2 (а, б) представлены кривые течения и зависимости вязкости дисперсии от скорости сдвига для образца 5 (кривая 1) с проведенной его модификацией. При добавлении 20% (весовых) воды (кривая 7) происходит резкое снижение значений реологических параметров системы, меняется вид кривой течения. Добавление воды приводит к образованию системы, характеризующейся неньютоновским типом кривой течения. Замена воды, в качестве добавляемого компонента, на 12% водный раствор ПАВ (кривая 5) приводит к меньшим изменениям в системе, хотя, и происходит снижение значений реологических параметров в 10-15 раз, но тип кривой течения не меняется. Введение в систему раствора ПАВ, представляющего собой мицеллярный раствор, сохраняет характеристику системы как вязкопластичного тела.

Таким образом, показано, что важную роль в характере реологического поведения и значениях реологических параметров системы играет присутствие мицелл ПАВ. В данной системе мицеллы ПАВ не только повышают вязкость дисперсии вследствие увеличения

объемной доли дисперсной фазы, но и участвуют в образовании коагуляционной структуры полимерных частиц.

Для управления процессом мицеллообразования в водной фазе и в целях создания дополнительных плоскостей скольжения при изменении структуры воды в систему были добавлены глицерин и полиэтиленгликоль. Концентрация глицерина была равной 2% (масс.) (кривая 3) и 5% (масс.) (кривая 6). Увеличение количества добавленного глицерина приводит к большому снижению значений реологических параметров системы. Глицерин препятствует образованию мицелл ПАВ. Снижение значений реологических параметров может быть связано с изменением способности ПАВ образовывать, «мостики» между полимерными частицами.

Добавление в систему ПЭГ в концентрации 2% (масс.) (кривая 2) и 5% (масс.) (кривая 4) приводит к снижению значений реологических параметров системы, но в меньшей степени, чем для глицерина.

Следовательно, введение в систему веществ, способных образовывать дополнительные плоскости скольжения, например (ПЭГ), и изменять структуру водной фазы, снижает реологические параметры системы без значительного сокращения концентрации дисперсной фазы.

Таким образом, реологические параметры полученной дисперсии зависят от размера образовавшихся полимерных частиц. Мицеллы ПАВ способны образовывать мостиковые структуры, повышающие вязкость системы.

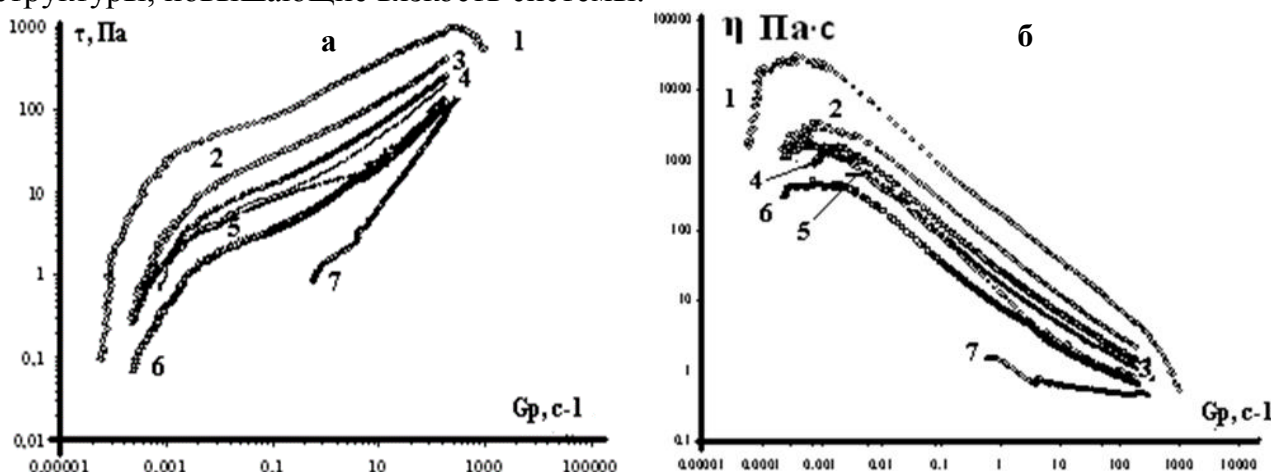


Рис. 3.1.1.2. Зависимость напряжения сдвига τ (а) и эффективной вязкости η (б) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для полимерных дисперсий, время введения формульсии в реактор – 40 минут, добавки: 1 - без добавок; 2 - 2% (масс.) полиэтиленгликоля (молекулярный вес 400); 3 – 2% (масс.) глицерина; 4 - 5%(масс.) полиэтиленгликоля (молекулярный вес 400); 5 – 20% (масс.) раствора смеси оксиэтилированного алкилфенола и аммонийной соли сульфоксиэтилированного алкилфенола (С-10) с концентрацией 12% (масс.); 6 - 5% (масс.) глицерина; 7 – 20% (масс.) воды.

3.1.2 Получение тонких пленочных покрытий на поверхности твердого носителя

Основной областью применения синтезированных полимерных дисперсий является получение на их основе адгезивных (клеевых) тонких пленок. Адгезивный слой должен обладать высокой однородностью как по толщине, так и по содержанию компонентов системы.

Выбранная композиция ПАВ выполняет комплекс функций, начиная со стадии синтеза, до периода хранения уже готового продукта, представляющего собой твердый носитель с нанесенным адгезивным слоем.

Важной функцией используемой композиции ПАВ является предотвращение образования коагулюма. Даже образование менее 0,1% коагулюма с размером частиц более 10 мкм может привести к нарушению однородности пленки. Неоднородности

пленки по толщине могут возникать не только из-за самих частиц коагулюма, но и, в значительно большей мере, при нарушении потока полимерной дисперсии, проходящей через фильтры поливочной машины.

Методом АСМ изучены изображения внешней поверхности адгезионной пленки, сформированной из полимерной дисперсии на поверхности бумаги, и показано изменение морфологии поверхности полученных пленок в процессе испарения воды.

Проведенные исследования показали высокую эффективность разработанной композиции стабилизаторов, созданной на основе оксиэтилированных ПАВ и их сульфатированных производных. Эффективность этой смеси ПАВ обеспечивает получение высоких потребительских свойств адгезивных пленок. Такое поведение системы объясняется пластифицирующими свойствами и способностью иммобилизовать воду в полимерной матрице.

Представленные измерения структуры пленки характеризуют процесс формирования пленочного покрытия с низкой шероховатостью и высокой однородностью – параметрами, подтверждающими высокие потребительские свойства пленочного покрытия.

3.1.3 Физико-механические свойства клеевых композиций

В работе приведены данные по влиянию состава акриловых сополимеров, их молекулярной массы, различных функциональных добавок и рН среды на прочностные свойства клеевых полимерных композиций, а также зависимость их вязкостных свойств от химического состава и концентрации полимерных загустителей. Проведенные исследования позволили создать широкий ассортимент рецептур клеевых композиций серии Латакрил и технологию их получения. Оформлена нормативно-техническая документация на их выпуск (ТУ и технологические регламенты) и организовано производство водных акриловых дисперсий и клеевых композиций на их основе на опытном заводе ФГУП НИИ полимеров (г. Дзержинск Нижегородской обл.), объем выпуска которых за последние 10 лет составляет более 400 тонн.

Физико-механические свойства клеевой композиции Латакрил БМ-М, созданной на основе разработанной высококонцентрированной дисперсии сополимера БА-МАК, приведены в таблице 3.1.3.1

Табл. 3.1.3.1. Физико-механические свойства клеевой композиции Латакрил БМ-М

Наименование показателя	Внешний вид	Нелетучие вещества, %, не менее	Остаточный мономер, %, не более	рН	Кажущаяся вязкость по Брукфильду, Па*с	Прочность при отслаивании, кН/м, не менее
Значение показателя	Вязкая однородная Масса белого цвета	65	0,1	6,5-7,5	8-15	0,4 (ШПУ-сталь3) 0,4 (ПЭТФ нержавеющая сталь)

3.2 Суспензионная полимеризация

3.2.1 Влияние природы полимерных ПАВ на дисперсный состав полиакриловых дисперсий

Суспензионная полимеризация является распространенным способом получения поливинилхлорида, полистирола, полиметакрилатов и др. полимеров. Использование в качестве дисперсионной среды воды, обладающей высокой теплоемкостью, позволяет проводить полимеризацию в условиях эффективного отвода тепла, получая полимер с более узким молекулярно-массовым распределением по сравнению с блочным методом. В результате суспензионной полимеризации образуется полимер в виде бисера с размером частиц 5-1000 мкм, который в отличие от получаемого эмульсионным методом легко выделяется и промывается, в связи с чем, содержание посторонних примесей в суспензионных полимерах значительно ниже.

Для обеспечения устойчивости образующейся в процессе полимеризации дисперсии

необходимо создать на поверхности частиц межфазный слой, характеризующийся высокими значениями реологических параметров, позволяющих предотвратить коалесценцию капель мономера на начальной стадии полимеризации и коагуляцию полимерных частиц (образование коагулюма) на завершающих стадиях полимеризации.

По классификации Ребиндера образование на границе раздела фаз в межфазном слое структурно-механического барьера может происходить по двум механизмам. Первый механизм заключается в образовании на межфазной границе адсорбционного слоя полимера, характеризующегося высокими значениями эффективного модуля упругости (более 50 мН/м) и повышенной поверхностной вязкостью (более 30 Н•с/м). Вторым механизмом реализации структурно-механического барьера является формирование адсорбционного слоя, не имеющего столь высокие значения реологических параметров, определяемых в поле сдвиговых напряжений. В этом случае механизм, препятствующий сближению двух дисперсных частиц, основан на энтропийном факторе, а именно на понижении энтропии системы при возможном перекрытии адсорбционных слоев, сформированных полимером, образовавшим петли из полимерных молекул на гетерофазной поверхности. Увеличение концентрации полимера в тонкой пленке между дисперсными частицами приводит к возникновению осмотического давления. Поток дисперсной среды в зону контакта частиц является именно тем источником механического импульса, который препятствует сближению двух стабилизированных дисперсных частиц.

На выбор стабилизатора суспензионных частиц оказывает влияние не только их химическое строение, которое определяет формирование структурно-механического барьера по первому и второму механизмам, но и возможность ассимиляции этих веществ в полимере без ухудшения его свойств.

В качестве объекта исследования термодинамических (межфазное натяжение, эффективный модуль упругости) межфазных адсорбционных слоев (МАС) высокомолекулярных поверхностно-активных веществ (ПАВ) были выбраны: ряд неионных ПАВ - сополимеров винилового спирта с винилацетатом, отличающихся содержанием винилацетатных звеньев; ионногенные ПАВ - ряд сополимеров 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (АМПСК) с метилметакрилатом (ММА), характеризующихся различным содержанием ММА и гипан - продукт щелочного гидролиза полиакрилонитрила при температуре 369 - 373 К - представляющий собой линейный сополимер, содержащий 63 - 80 % звеньев акрилата натрия, 10 - 27 % звеньев акриламида и 1 - 10 % звеньев акрилонитрила.

На рисунках 3.2.1.1-3.2.1.3 представлены зависимости гранулометрического состава полимерной бутилметакрилатметакриловой суспензии от химического строения полимерных ПАВ в качестве которых использовали АМПСК-ММА с различным содержанием ММА звеньев и ПВС с различным содержанием ацетатных групп. Сополимеризацию бутилметакрилата с метакриловой кислотой инициировали перекисью бензоила, взятой в количестве 0,2% масс., объемное соотношение мономер/водная фаза составляло 1/3 соответственно, концентрация полимерного ПАВ была равна 0,2% масс. ~60% (масс.) частиц полимерной суспензии полученной в присутствии ПВС имеет средний размер 1000 мкм, в то время как, в присутствии сополимера АМПСК-ММА образуется более 50% (масс.) частиц со средним размером 400-630 мкм.

Влияние степени ацетилирования ПВС на гранулометрический состав сополимерной дисперсии БМА-МАК показано на рисунке 3.2.1.1. С ростом количества ацетатных групп с 4 до 12% (масс.) наблюдается увеличение содержания фракции полимерных частиц с размером менее 250 мкм с 1 до 40,3 % (масс.) и снижение объема фракции с размером частиц выше 1000-1500 мкм с 15 до 5% (масс.). Кривые гранулометрического состава сополимерной дисперсии БМА-МАК, полученной в присутствии АМПСК-ММА разного состава, приведены на рисунке 3.2.1.2-3.2.1.3. Видно, что кривая распределения частиц по

размерам содержит два пика. При снижении содержания ММА в сополимере с 75 до 25 масс. высота пика в области 250 мкм снижается с 33-38 % (мас.) до 28-30% (мас.), а пика в области 1500 мкм увеличивается с 2-3 до 5% (мас.).

Табл. 3.2.1.1. Полимерные ПАВ.

№ п/п	Наименование	Мономерный состав	Свойства	Изготовитель
1	Гидролизированный полиакрилонитрил (Гипан)	Акрилонитрил, Акриламид, Акриловая кислота	Динамическая вязкость 1%-ного водного раствора гипана при $(20 \pm 0,1)^{\circ}\text{C}$ 10-22 мПа	ЗАО «Завод Оргсинтез Ока», ТУ 6-01-166-89
2	Поливиниловый спирт	Виниловый спирт – 99% (масс.) Винилацетат – 1 % (масс.) (ПВС 16/1)	Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора полимера 16 Пз	ОАО «Невинномысский Азот», ГОСТ 10779-78
		Виниловый спирт – 96,3% (масс.) Винилацетат – 3,7 % (масс.) (ПВС 20/4)	Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора полимера 20 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [2]
		Виниловый спирт – 90% (масс.) Винилацетат – 10 % (масс.) (ПВС 18/10)	Динамическая вязкость 4% водного раствора полимера 18 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [2]
		Виниловый спирт – 88% (масс.) Винилацетат – 12 % (масс.) (ПВС 20/12)	Динамическая вязкость 4%-ного раствора полимера 20 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [2]
3	Сополимер АМПСК-ММА	2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.) (АМПСК-ММА 25/0,71)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 0,71	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [3]
		2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.) (АМПСК-ММА 25/1,56)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 1.56	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [3]
		2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.) (АМПСК-ММА 25/2,0)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 2,0	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [3]
		2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота -50 % (масс.) метилметакрилат – 50 % (масс.) (АМПСК-ММА 50/0,6)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 0.6	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [3]
4	ПАМПСК	2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота -100 % (масс.) (ПАМПСК)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 1,2	ФГУП «НИИ полимеров», по методике работы [3]

Из приведенных данных видно, что с увеличением гидрофобности макромолекул ПАВ при увеличении концентрации звеньев ММА в сополимере АМПСК-ММА или содержания ацетатных групп в ПВС дисперсность сополимерной суспензии БМА-МАК возрастает из-за снижения межфазного натяжения. Такая же тенденция наблюдается и при увеличении молекулярной массы полимерного стабилизатора.

Влияние молекулярной массы АМПСК-ММА (75:25 мас.) на гранулометрический состав сополимерной суспензии БМА-МАК представлено на рисунке 3.2.1.3. Видно, что кривая распределения в этом случае также имеет два пика в области размеров частиц 200 мкм и 1500 мкм. С увеличением удельной вязкости сополимера с 0,71 до 2,0 объем фракции с размером 200 мкм увеличивается с 22 до 43 % (мас.), а в области 1500 мкм – снижается с 25 до 8-10% (мас.)

В таблицах 3.2.1.2 и 3.2.1.3 приведены данные о влиянии состава сополимера ММА-

АМПСК и его молекулярной массы, а также концентрации ацетатных групп в макромолекуле ПВС на содержание высокодисперсной фракции.

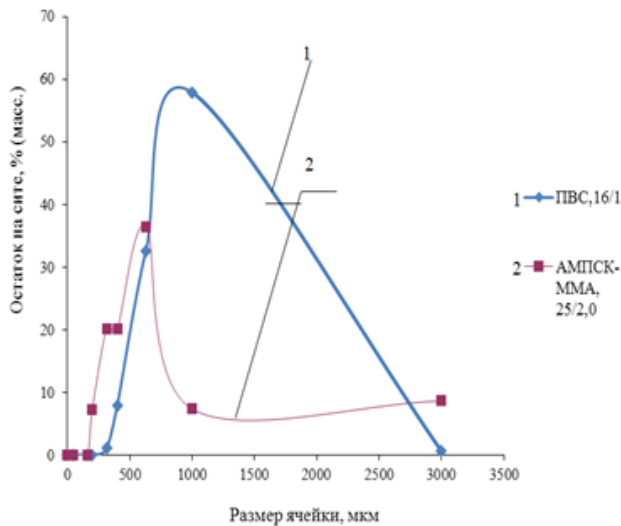


Рис. 3.2.1.2. Гранулометрический состав сополимера БМА-МАК, полученного в присутствии ПВС и сополимера АМПСК-ММА ($n = 500$ об/мин; водный модуль 1:3; [ПАВ] = 0,2% масс.).

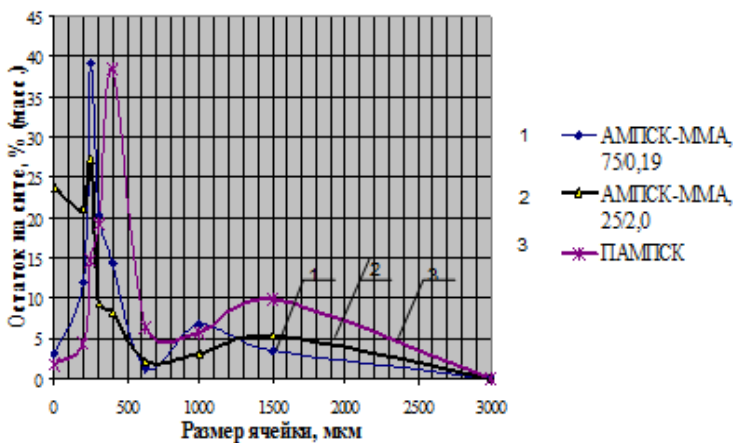


Рис. 3.2.1.3. Гранулометрический состав сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии АМПСК-ММА разной молекулярной массы ($n=500$ об/мин, объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3, [АМПСК-ММА]=0,2% (масс.)).

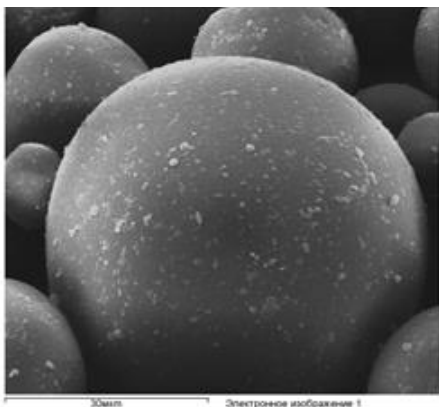


Рис. 3.2.1.4. Внешний вид поверхности частиц сополимерной БМА-МАК дисперсии.

Табл. 3.2.1.2. Содержание высокодисперсной фракции частиц в сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии сополимера АМПСК-ММА разного состава ([АМПСК-ММА]=0,2 % (масс.)).

№ п/п	Состав сополимера, % (масс.)		$\eta_{уд}$ АМПСК-ММА	Содержание высокодисперсной фракции полимера, % (масс.)
	АМПСК	ММА		
1	75	25	0,71	2,4
2	75	25	1,56	4,7
3	75	25	2,0	6,0
4	50	50	0,6	5,6
5	100	0	1,2	1,4

Табл. 3.2.1.3. Содержание высокодисперсной фракции частиц в сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии ПВС разной степени ацетилирования ($[ПВС]=0,2\%$ (масс)).

№ п/п	Содержание ацетатных групп, % (масс.)	Содержание высокодисперсной фракции полимера, % (масс.)
1	4	1,1
2	10	1,2

Видно, что при наличии в сополимере АМПСК звеньев ММА в количестве до 50% содержание высокодисперсной фракции частиц возрастает с 1,4 до 5,6 % (масс.), а при повышении степени ацетилирования ПВС - с 4 до 10% (мас.).

В таблице 3.2.1.4 приведены размеры ассоциатов макромолекул, формирующихся в водных растворах ПВС и сополимера АМПСК-ММА.

Табл. 3.2.1.4. Размер ассоциатов макромолекул ПВС и сополимера АМПСК-ММА в 0,2% (мас.) водных растворах.

№ п/п	Наименование полимерного ПАВ	Размер ассоциатов макромолекул, нм
1	ПВС,16/1	15-25
2	АМПСК-ММА,25/2,0	150-300

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в водных растворах сополимера АМПСК-ММА, при их массовом соотношении 75:25 масс.ч. соответственно, образуются более крупные ассоциаты (размером 150-300 нм) по сравнению с ассоциатами, обнаруженными в растворе ПВС с содержанием ацетатных групп 1% (мас.), имеющими размер 15-25 нм. Таким образом содержание эмульсионного полимера в полимерной суспензии растет с увеличением гидрофобных групп в полимерных ПАВ и связано это, по всей видимости, с увеличением солюбилизации БМА в макромолекулярных клубках диспергаторов (рисунок 3.2.1.5).

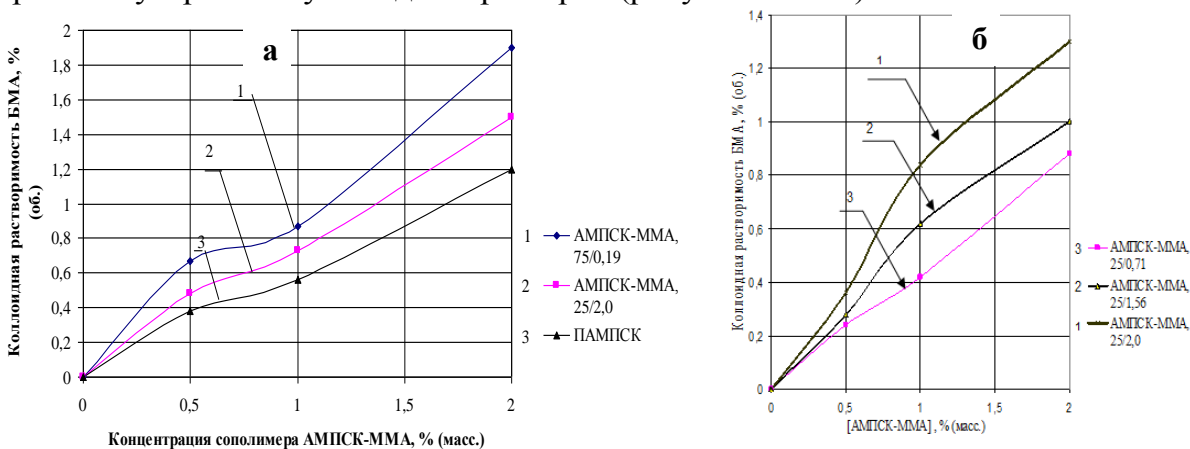


Рис. 3.2.1.5. Зависимость коллоидной растворимости БМА в макроклубках полимерного диспергатора от концентрации сополимера АМПСК-ММА разного состава (а) и молекулярной массы (б) в водном растворе ($T=50^{\circ}C$, продолжительность растворения 2,5 ч).

Снизить в 2,5 – 3 раза содержание высокодисперсной фракции частиц в полимерной дисперсии удалось при введении сополимера АМПСК-ММА в мономер с последующим диспергированием его в водной фазе (таблица 3.2.1.5).

Табл. 3.2.1.5. Влияние способа введения сополимера АМПСК-ММА в реакционную массу на содержание высокодисперсного полимера ($[ПБ]=2,3\%$ (масс.); водный модуль 1:3; $T=80^{\circ}C$, $t=3$ ч, АМПСК-ММА (75:25 масс.ч.), $\eta_{уд}$ АМПСК-ММА =2,0, $n=1000$ об/мин).

№ п/п	Способ введения	[АМПСК-ММА], % (масс.)	Содержание высокодисперсного полимера, % (масс.)
1	в мономерную фазу	0,3	2,3
2	в водную фазу	0,3	6,8
3	в мономерную фазу	0,1	1,4
4	в водную фазу	0,1	5,2

3.2.2 Влияние природы полимерного стабилизатора на межфазное натяжение на границе водный раствор ПАВ/мономер и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев

Дисперсность исходной эмульсии бутилметакрилата в водном растворе высокомолекулярного ПАВ зависит от межфазного натяжения, скорости перемешивания и устойчивости эмульсии. Устойчивость эмульсии зависит от условий формирования межфазного слоя и его прочности. Для того, чтобы определить параметры, которые определяют закономерности образования исходной эмульсии полярного мономера в водном растворе, было изучено изменение межфазного натяжения на границе водный раствор-мономер от времени контакта фаз методом Вильгельми (статический метод) и методом висячей капли (динамический метод).

Использование двух методов измерения межфазного натяжения обусловлено отличающимся режимом формирования структуры адсорбционного слоя. Осциллирующий метод позволяет активизировать процесс ориентации макромолекул на межфазной границе. Режим «расширения-сжатия» адсорбционного слоя в условиях ненулевой адсорбции, позволяет достичь конформации макромолекулы, обеспечивающей достижение более низких значений межфазного натяжения. Для исследованных высокомолекулярных ПАВ это снижение достигает величины, равной 1,0-1,5 мДж/м². Далее, представлены результаты определения межфазного натяжения, полученные статическим методом, соответствующие традиционному рассмотрению термодинамических параметров МАС.

На рисунке 3.2.2.1 приведены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат для образцов ПВС с различным содержанием ацетатных групп.

Увеличение числа винилацетатных групп приводит к снижению межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат на большую величину, чем для ПВС, характеризующихся 100%-ной степенью гидролиза сложноэфирных групп. Наличие винилацетатных групп обеспечивает увеличение гидрофобности макромолекулярной цепи, что при общей гидрофильности макромолекул приводит к повышению поверхностной активности молекулы ПАВ. При 0% и 1%-ном содержании винилацетатных групп макромолекулы ПВС имеют максимальную гидрофильность и минимальную поверхностную активность на границе водный раствор ПАВ/бутилметакрилат.

На рисунке 3.2.2.2 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат, для образцов полимера, характеризующихся различным содержанием ММА звеньев.

Увеличение содержания мономерных звеньев ММА в сополимере, то есть увеличение гидрофобных свойств, тоже приводит к более низким значениям межфазного натяжения.

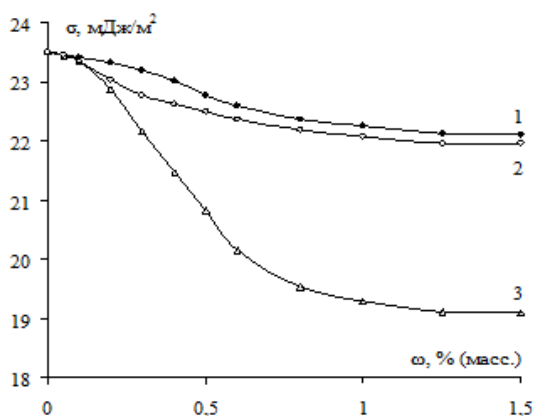


Рис. 3.2.2.1. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0%; 2 – 1% (ПВС 16/1) ; 3 – 12% (ПВС 20/12). $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7,5$

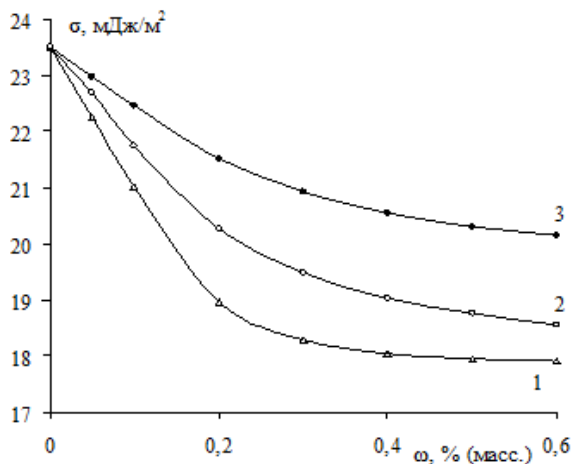


Рис. 3.2.2.2. Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат для образцов, характеризующихся различным содержанием ММА звеньев: 1 – 75%; 2 – 50%; 3 – 25%. $T = 293\text{К}$, $\text{pH} = 7,5$.

На рисунке 3.2.2.3 представлена изотерма межфазного натяжения на границе водный раствор Гипана/бутилметакрилат. Гидрофильный полимер Гипан имеет невысокую поверхностную активность.

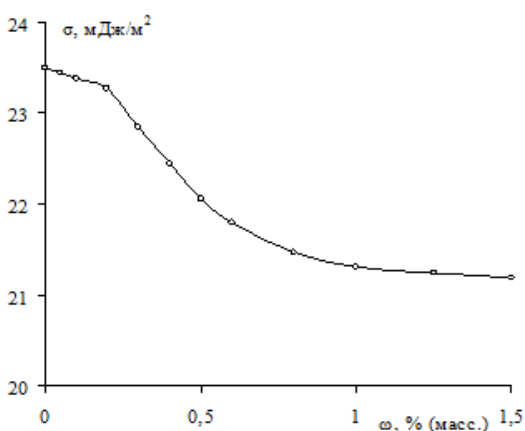


Рис. 3.2.2.3 Изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор Гипана/бутилметакрилат. $T = 293\text{К}$, $\text{pH}=7,5$.

Проведенный анализ показал, что наибольшей поверхностной активностью на исследуемой границе характеризуется сополимер АМПСК-ММА, содержащий 75% звеньев ММА, минимальной способностью к снижению межфазного натяжения обладает образец ПВС с 0% содержанием винилацетатных групп.

Для исследованных высокомолекулярных ПАВ, характеризующихся высокой гидрофильностью, важными факторами, определяющими устойчивость эмульсий гидрофобных мономеров в водной фазе и ПМЧ являются реологические свойства межфазных адсорбционных слоев, сформированных на межфазной поверхности.

На рисунке 3.2.2.4 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя, сформированного на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат. Эффективный модуль упругости отражает способность адсорбционного слоя сопротивляться растягивающим напряжением в условиях латерального всестороннего растяжения. Для образцов ПВС, отличающихся различным содержанием винилацетатных групп, обнаружено расхождение в значениях модуля при концентрациях ПВС выше 0,6%. Данная закономерность показывает, что различия в строении межфазных слоев ПАВ и соответствующих реологических характеристик наблюдается при высоких степенях заполнения межфазной поверхности макромолекулами ПВС.

Увеличение содержания гидрофобных групп в молекуле ПАВ приводит к образованию структур, отличающихся более высокими значениями модуля упругости межфазного слоя. Сочетание максимального снижения межфазного натяжения и максимального значения эффективного модуля упругости межфазного слоя позволяет предполагать реализацию в этой системе термодинамических факторов устойчивости эмульсии, основанных на лифиллизации межфазной границы и создании структурно-

механического барьера по Ребиндеру.

На рисунке 3.2.2.5 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя, сформированного на границе водного раствора АМПСК-ММА/бутилметакрилат. Как и для ПВС, так и для АМПСК-ММА, различия между характеристиками адсорбционных слоев обнаруживаются только, начиная с концентрации 0,2%, отвечающей, вероятно, за формирование межфазного слоя с высокой степенью заполнения поверхности макромолекулами АМПСК-ММА. Увеличение гидрофобности макромолекул АМПСК-ММА приводит к максимальным значениям эффективного модуля упругости. Эти результаты показывают влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных звеньев полимерной цепи высокомолекулярного стабилизатора на реологические свойства МАС.

На рисунке 3.2.2.6 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя, сформированного на границе водный раствор Гипана/бутилметакрилат. Для Гипана, полимера, имеющего большую поверхностную активность, чем у ПВС, эффективный модуль упругости имеет промежуточные значения между значениями для систем, полученных в присутствии ПВС и АМПСК-ММА. В присутствии АМПСК-ММА наблюдаются максимальные значения этой величины.

Было показано, что уменьшение числа остаточных ацетатных групп в молекуле ПВС приводит к снижению реологических параметров МАС, сформированных этими полимерами. Обнаруженная закономерность еще раз демонстрирует ведущую роль гидрофобных взаимодействий между отдельными полимерными макромолекулами стабилизатора в процессе формирования структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость дисперсии при суспензионной полимеризации акриловых мономеров.

Данные по зависимости модуля упругости МАС, сформированных ПВС, от содержания ацетатных групп показывают, что прочность и упругость МАС лимитируется различными факторами. Если прочность МАС зависит от плотности упаковки макромолекул в нем и числа гидрофобных контактов между ними, то упругость неразрушенной структуры, зависит от способности упакованных и связанных друг с другом макромолекул запасать и выделять энергию при наложении внешнего силового поля на структуру МАС. В этом случае большое количество гидрофобных групп, оставшихся в макромолекуле ПВС, может оказать негативное воздействие на способность макромолекулы изменять конформационное состояние. То есть, большое количество гидрофобных связей внутри макромолекулярной глобулы делают ее более жесткой относительно молекулы, содержащей только 1% ацетатных групп.

Полученные результаты показывают, что существует оптимальный химический состав высокомолекулярного стабилизатора, обеспечивающий максимальную стабилизирующую способность выбранного ПАВ.

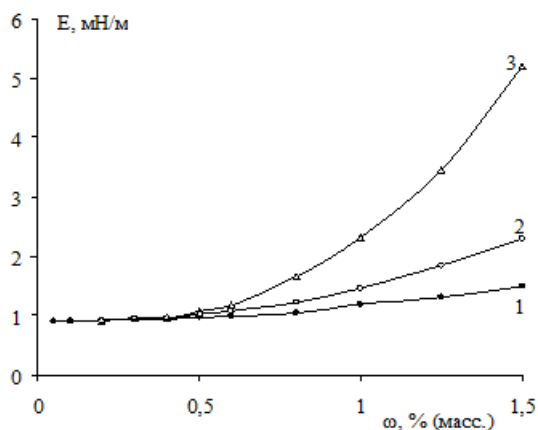


Рис. 3.2.2.4. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водный раствор ПВС/бутилметакрилат для образцов, характеризующихся различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0%; 2 – 1% (ПВС 16/1); 3 – 12% (ПВС 20/12). $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7,5$.

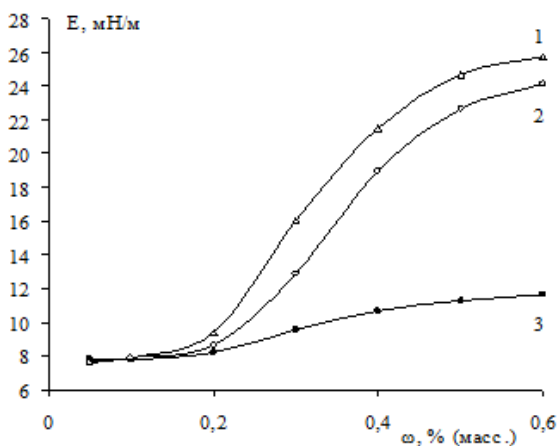


Рис. 3.2.2.5. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат для образцов, характеризующихся различным содержанием ММА групп: 1 – 75%; 2 – 50%; 3 – 25%. $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7,5$.

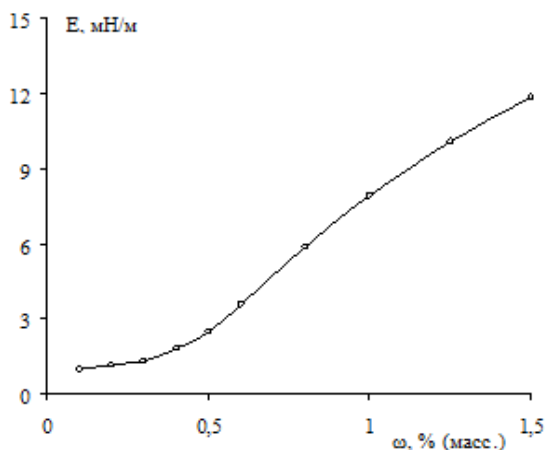


Рис. 3.2.2.6. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водный раствор Гипана/бутилметакрилата. $T = 293\text{K}$, $\text{pH} = 7,5$

Таким образом, проведенный комплекс реологических испытаний МАС, сформированных исследуемыми высокомолекулярными стабилизаторами на границе вода/бутилметакрилат, показал, что для обеспечения эффективной агрегативной устойчивости дисперсии в процессе суспензионной полимеризации акриловых мономеров, могут использоваться ПВС с содержанием остаточных ацетатных групп от 1 до 12% и АМПСК-ММА с содержанием ММА от 50 до 75%. В этих условиях обеспечивается реализация структурно-механического барьера по Ребиндеру.

Результаты проведенных исследований сополимеризации БМА и МАК легли в основу разработки усовершенствованной технологии получения сополимера БМК-5. Оформлен технологический регламент его получения и выданы исходные данные на проектирование промышленного производства мощностью 125 т/год.

3.3 Практическая реализация результатов исследования

На основании теоретических предпосылок и полученных результатов, изложенных в предыдущих главах диссертации, были разработаны новые марки акриловых сополимерных дисперсий с заданным комплексом свойств и новые способы их синтеза методами гетерофазной полимеризации в воде для использования в различных прикладных направлениях.

3.3.1 Суспензионные акриловые (со)полимеры

На основании проведенных исследований по влиянию химического состава полимерных диспергаторов на устойчивость полимеризующихся полимер-мономерных частиц акриловых сополимерных дисперсий, а также их гранулометрический состав разработан ассортимент связующих материалов, представленный в таблице 3.3.1.1. Результаты полученные в работе позволили добиться высокого качества пленок ЛКМ (высокая адгезия к подложке и отсутствие сыпи), а также требуемых значений «времени созревания» и «времени отверждения» композиционных материалов на основе разработанных связующих.

Табл. 3.3.1.1. Области применения акриловых полимеров, полученных суспензионным способом полимеризации.

№ п/п	Наименование (со)полимера	Область применения
1	Сополимер БМК-5(ТУ 2216-518-00208947-2009)	Связующее для производства ЛКМ
2	Полиметилметакрилат марки Л-1 специального назначения(ТУ 2216-508-00208947-2009)	Производство герметизирующих материалов
3	Композиция акриловая самоотверждающая марки АСТ-Т (ТУ 2216-489-00208947-2007)	Связующее при изготовлении наполненных материалов

Способ суспензионной полимеризации алкилметакрилатов с карбоксилсодержащим мономером защищен патентом РФ.

3.3.2 Воднодисперсионные акриловые сополимеры

Современное оборудование, перерабатывающее водные дисперсии и клеевые композиции, предусматривает высокие скорости нанесения и сушки клеевых составов при широком варьировании их расхода с тенденцией к существенному его снижению за счет повышения прочностных свойств композиции.

При очень низких расходах толщина слоя наносимых клеев может составлять несколько мкм и даже доходит до 0,5-1,0 мкм. В этих случаях очень важную роль играет качество воднодисперсионных клеев –наличие включений (микроагломера) в объеме клея, вязкость и их реологические свойства, обеспечивающие возможность формирования пленки определенной толщины. Вопросы повышения устойчивости, снижения вязкости при одновременном повышении сухого остатка водных дисперсий, а также формирование однородных, ровных пленок в процессе сушки дисперсий решались в работе проведенного исследования. Результатом явилась разработка ассортимента акриловых дисперсий и клеевых композиций представленных в таблице 3.3.2.1. Способы получения таких дисперсий и клеевых композиций на их основе защищены 5 патентами Российской Федерации.

Табл. 3.3.2.1. Области применения воднодисперсионных акриловых полимеров и композиций на их основе.

№ п/п	Наименование	Область применения
1	Дисперсия акриловая Латакрил БМ	Связующее клеев чувствительных к давлению
2	Эмульсия акриловая марки Б	Связующее для порошкообразных веществ
3	Клей воднодисперсионный Латакрил БМ	Липкая лента на полимерной основе (ПЭ, ППП, ПВХ)
4	Клей воднодисперсионный Латакрил БМ-М	Самоклеящиеся материалы на основе ППУ, ППЭ, ПЭТФ, ПП для автотранспорта и бытового назначения
5	Клей воднодисперсионный Латакрил БВ	
6	Клей воднодисперсионный Латакрил 3М-1	Дублированная А1 фольга для пищевых продуктов
7	Клей воднодисперсионный Латакрил 3М-1М -В	Отделочные материалы на основе ПВХ пленок
8	Клей воднодисперсионный для линолеума Латакрил Л	Приклеивание линолеума на различные поверхности
9	Клей водно-дисперсионный марки Латакрил ПА	Склеивание гипсоволокнистых листов

На представленный выше ассортимент акриловых (со)полимеров разработана и утверждена соответствующая нормативно-техническая документация: технические условия и технологические регламенты. Промышленное производство большинства разработанных полимеров организовано на опытном заводе ФГУП НИИ полимеров и Дзержинском заводе «Оргстекло».

Выводы

1. Разработаны и научно обоснованы способы получения высококонцентрированных низковязких полиакриловых суспензий методом эмульсионной полимеризации. На их основе созданы клеевые композиции полимерных адгезивных материалов с необходимыми эксплуатационными характеристиками широкой номенклатуры для использования в автомобильной, пищевой промышленности, производстве строительных материалов и др. отраслях промышленности.

2. Сформулированы научные и технологические принципы технологии синтеза полиакриловых суспензий, основанные на систематических экспериментальных исследованиях по изучению влияния природы ПАВ, их концентрации и порядка введения в реакционную систему на устойчивость и дисперсный состав концентрированных полимерных суспензий. Термодинамические исследования по взаимодействию звеньев акрилового мономера в сополимерах широкого спектра составов с водой позволили определить принципы выбора ПАВ для стабилизации частиц в процессе эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в концентрированных системах.
3. Для практического использования сформулированы требования к ПАВ, которые должны представлять собой смеси оксиэтилированных сульфатированных ПАВ с длиной алкильного радикала 12-14, степенью оксиэтилирования 10-12, степенью сульфатирования 19-21.
4. Показано, что кластерные структуры воды играют важную роль в формировании структурно-механического барьера в межфазных слоях ПМЧ, их роль состоит в частичной лиофилизации гидрофобной поверхности ПМЧ, увеличении прочности межфазных адсорбционных слоев.
5. Практическая реализация этих исследований состоит в возможности прогнозирования и целенаправленного выбора ПАВ, не нарушающих структуру кластеров воды.
6. Впервые приведенный комплекс реологических испытаний межфазных адсорбционных слоев, сформированных высокомолекулярными стабилизаторами на границе вода/бутилметакрилат, который показал, что для обеспечения агрегативной устойчивости дисперсии в процессе суспензионной полимеризации акриловых мономеров, могут использоваться ПВС с содержанием остаточных ацетатных групп от 1 до 12% и сополимера АМПСК-ММА с содержанием ММА от 50 до 75%. В этих условиях обеспечивается реализация структурно-механического барьера по Ребиндеру.
7. Проведенные исследования на примере сополимеризации БМА и МАК легли в основу разработки усовершенствованной технологии получения сополимера БМК-5, используемого в качестве связующего при производстве лакокрасочных материалов. Оформлен технологический регламент и выданы исходные данные на проектирование промышленного производства, осуществляется строительство установки мощностью 125 т/год. Эти данные могут быть использованы для расширения ассортимента полиакриловых дисперсий.
8. Разработаны и внедрены в производство новые материалы, предназначенные для использования в качестве адгезивов и пленкообразующих покрытий при производстве клеев, чувствительных к давлению, самоклеющихся материалов широкого применения, связующих и герметизирующих материалов специального назначения. Объем выпуска этих материалов за последние 10 лет составил более 400 тонн.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Адамова Л.В. Термодинамика взаимодействия сополимеров акриловой кислоты и акрилатов с водой / Адамова Л.В., Ключин Е.С., Сафронов А.П., Неруш Н.Т., Тагер А.А. //Высокомолекулярные соединения.- 1993.- Б 35.- № 7.- С.893-897.
2. Сафронов А.П. Термодинамика взаимодействия полиакриловой кислоты разной молекулярной массы с водой / Сафронов А.П., Тагер А.А., Ключин Е.С., Адамова Л.В. // Высокомолекулярные соединения.- 1993.- А 35.- № 6.- С.700-704.
3. Тагер А.А. Термодинамика растворения в воде сополимеров акриловой кислоты и метилакрилата / Тагер А.А., Ключин Е.С., Адамова Л.В., Сафронов А.П. // Высокомолекулярные соединения.- 1993.- А 35.- № 8.- С.1357-1360.
4. Тагер А.А., Адамова Л.В., Сафронов А.П., Ключин Е.С., Жигалова Е.Р.

Термодинамика растворения полиакриловой кислоты в воде. Высокмолекулярные соединения. Краткие сообщения.- 1992.- т.33.- №12.- С.10-13.

5. Переплетчикова Т.Л. Влияние условий полимеризации на стабильность вязкости полиакриловой кислоты / Переплетчикова Т.Л., **Клюжин Е.С.**, Калинин А.И., Комлева В.Н. // Пластические массы.- 1993.-№ 6.-С. 25-28.
6. **Клюжин Е.С.** Гидрофильные сополимеры на основе акрилатов / Клюжин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Фисенко М.Б., Адамова Л.В. // Пластические массы.- 1999.- № 6.- С. 21-24.
7. **Клюжин Е.С.** Вододисперсионные акриловые клеи / Клюжин Е.С., Ермилова О.И., Шевчук Л.М. // Пластические массы.-1999.- № 6.- С. 41-42.
8. **Клюжин Е.С.** Клеи для этикетирования тары / Клюжин Е.С., Шварев Е.П., Палаева Т.В., Куликова Г.Л. // Клеи. Герметики. Технологии.-2006.-№1.-С. 39-44.
9. Холодова А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава / Холодова А.А., Белодед Л.Н., **Клюжин Е.С.** // Пластические массы. – 2009. - № 11. – С. 38-40.
10. **Клюжин Е.С.** Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора различной молекулярной массы / Клюжин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // Пластические массы.-2012.-№ 4.-С. 20-23.
11. **Клюжин Е.С.** Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии (со)полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты различного состава / Клюжин Е.С., Молявина А.А., Грицкова И.А., Левачев С.М. // Пластические массы.-2012.-№ 5.-С. 33-36.
12. Тюлькина И.С. Получение высоконцентрированных карбоксилсодержащих полимерных дисперсий на основе бутилакрилата методом эмульсионной полимеризации / Тюлькина И.С., **Клюжин Е.С.**, Ширшин К.В., Матюшина Н.Ю. // Журнал прикладной химии.-2014.-т. 87.-вып. 3.-с. 383-388.
13. Холодова А.А. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для герметизирующих композиций / Холодова А.А., Куликова Г.Л., **Клюжин Е.С.** // Клеи. Герметики. Технологии.-2014.-№9.-с. 22-26.
14. **Клюжин Е.С.** Влияние природы полимерного стабилизатора на межфазное натяжение на границе водный раствор ПАВ / бутилметакрилат и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев / Клюжин Е.С., Левачев С.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. // Пластические массы.- 2014.-№ 7-8.-с. 3-6.
15. **Клюжин Е.С.** Реологические свойства концентрированных полиакриловых дисперсий, полученных методом гетерофазной полимеризации / Клюжин Е.С., Левачев С.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И. // Пластические массы.- 2014.-№ 7-8.-с. 22-25.
16. **Клюжин Е.С.** Выбор ПАВ для стабилизации частиц полимерной суспензии при сополимеризации бутилметакрилата с метакриловой кислотой / Клюжин Е.С., Левачев С.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И., Милушкова Е.В., Ежова А.А. // Пластические массы.-2015.-№ 1-2.- с. 5-10.
17. **Клюжин Е.С.** Изучение процесса стабилизации полимер-мономерных частиц в процессе эмульсионной сополимеризации бутилметакрилата с метакриловой кислотой / Клюжин Е.С., Левачев С.М., Грицкова И.А., Прокопов Н.И.//Пластические массы.- 2015.-№ 3-4.- с. 5-11.

Публикации в других изданиях, включая авторские свидетельства и патенты:

18. **Клюжин Е.С.** Клеевая композиция: а.с. 1750221 СССР / Клюжин Е.С., Куликова А.Е., Переплетчикова Т.Л., Кругляченко М.Б., Бирюков А.И., Федяинов А.Е. Не подлежит

опубликованию в открытой печати.

19. **Клюжин Е.С.** Способ получения растворимых сшитых сополимеров: пат. 1702664 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Куликова А.Е., Переплетчикова Т.Л., Кругляченко М.Б., Бирюков А.И., Шалимова Р.Х., Федянов А.Е.; опубл. 27.09.1995.
20. Сложный эфир перфторполиоксаалкилкарбоновой кислоты и полиэтиленгликолефого эфира моноизононилфенола: пат. 2061675 Российская Федерация / Опарина Н.Н., Семенычева Л.А., Балашова Т.К., Никуляин Е.Я., Лебедев Р.А., Курбатов Н.Н., **Клюжин Е.С.**; опубл. 10.06.1996.
21. Куликова А.Е. Способ получения загустителя для водных систем: пат. 1445147 Российская Федерация / Куликова А.Е., **Клюжин Е.С.**, Переплетчикова Т.Л., Кругляченко М.Б., Шалимова Р.Х.; опубл. 10.07.1997.
22. Курыжова Л.В. Клеевая композиция: пат. 2068436 Российская Федерация / Курыжова Л.В., **Клюжин Е.С.**, Шагимьярдянова С.С., Белялов А.У., Каледина Л.А.; опубл. 27.10.1996.
23. Шевчук Л.М. Клеевая композиция: пат. 2069225 Российская Федерация / Шевчук Л.М., **Клюжин Е.С.**, Валешняя Т.А., Гузеев В.В., Князев Е.Ф., Обрядчикова К.Н., Мильченко Е.Н., Грачев А.М., Юсупов И.Г., Калентьев А.В.; опубл. 20.11.1996.
24. Курыжова Л.В. Композиция для получения клея с постоянной липкостью: пат. 2087509 Российская Федерация / Курыжова Л.В., **Клюжин Е.С.**, Завин Б.Г., Пряхина Т.А., Котов В.М., Кашинцева Г.Н., Павлов В.Ю., Кравченко В.С.; опубл. 20.08.1997.
25. **Клюжин Е.С.** Способ получения редкосшитых полимеров акриловой кислоты: пат. 2088598 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Калентьев А.В.; опубл. 27.08.1997.
26. **Клюжин Е.С.** Композиция для печатания ковровых изделий: пат. 2089693 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Фисенко М.Б., Семенычева Л.А., Кананина Л.И., Ермакова А.В., Константинова Л.А.; опубл. 10.09.1997.
27. Близнюк А.Н. Средство для защиты и заживления ран плодовых и декоративных деревьев и кустарников и способ защиты и заживления ран плодовых и декоративных деревьев и кустарников с его использованием: пат. 2245620 Российская Федерация / Близнюк А.Н., Двухшерстов М.Г., Кронгауз Ю.И., **Клюжин Е.С.**, Малафеева А.Г., Гузеев В.В., Мозжухин В.Б., Князев Е.Ф., Еремин Е.Н.; опубл. 10.02.2005.
28. **Клюжин Е.С.** Способ получения водной дисперсии акрилового сополимера для клеев, чувствительных к давлению: пат. 2315062 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Ермилова О.И., Колесова В.В., Тюлькина И.С., Мильченко Е.Н., Шалимова Р.Х., Еремин Е.Н., Князев Е.Ф., Гузеев В.В.; опубл. 20.01.2008.
29. Кондрашов Э.К. Водоразбавляемая композиция для лакокрасочного покрытия: пат. 2338766 Российская Федерация / Кондрашов Э.К., Семенова Л.В., Лебедева Т.А., Науменко Т.И., **Клюжин Е.С.**, Холодова А.А.; опубл. 20.11.2008.
30. **Клюжин Е.С.** Композиция для дезактивации: пат. 2397561 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Лихоманова О.И., Холодова А.А.; опубл. 20.08.2010.
31. **Клюжин Е.С.** Состав праймера для алюминиевой фольги: пат. 2464289 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Тюлькина И.С., Бибина М.В., Ширшин К.В., Луконин В.П., Судницина О.А.; опубл. 20.10.2012.
32. **Клюжин Е.С.** Метод суспензионной полимеризации алкилметакрилатов с карбоксилсодержащим мономером: пат. 2467021 Российская Федерация / Клюжин Е.С., Холодова А.А., Куликова Г.Л., Семенова Л.В.; опубл. 20.11.2012.

Тезисы докладов:

33. **Клюжин Е.С.** Водорастворимые акриловые сополимеры для шликтования химических волокон / Клюжин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Мозжухин В.Б., Гузеев В.В., Быстрова Т.В. // Тезисы докладов Международной научно-технической

- конференции «Достижения текстильной химии в производство». –Иваново.- 2000.
34. **Клюжин Е.С.** Растворно-осадительная полимеризация акриловой кислоты/ Клюжин Е.С., Фисенко М.Б., Переплетчикова Т.Л. // Тезисы докладов Восьмой международной конференции по физикохимии олигомеров «Олигомеры 2002». - Москва-Черноголовка. – 2002.- С. 200.
 35. **Клюжин Е.С.** Композиции УФ-отверждения на основе (мет)акриловых мономеров и олигомеров / Клюжин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Шагимьярдянова С.С. // Тезисы докладов Восьмой международной конференции по физикохимии олигомеров «Олигомеры 2002».- Москва-Черноголовка.- 2002.- с. 257.
 36. Савельев А.П. Ударопрочный поливинилхлорид и свойства материалов на его основе / Савельев А.П., **Клюжин Е.С.**, Архипова Л.И., Мухина Т.П., Шварев Е.П., Горшенков Ю.М. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития машиностроения, технологий в производстве, переработки пластмасс и вторичного их использования».-Москва.- 2003.- С. 63.
 37. **Клюжин Е.С.** Современные воднодисперсионные акриловые клеи: получение, свойства, применение / Клюжин Е.С., Ермилова О.И., Шевчук Л.М. // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития машиностроения, технологий в производстве, переработки пластмасс и вторичного их использования». – Москва.-2003.- С. 73.
 38. Куликова Г.Л. Исследование полимеризации винилхлорида в присутствии пероксидикарбонатов на основе фракции жирных кислот / Куликова Г.Л., Зверева Ю.А., Шварев Е.П., Фомина В.А., **Клюжин Е.С.** // Тезисы докладов XI Международной конференции органических и элементарорганических пероксидов «Пероксиды-2003».-Москва.-2003.- С.254.
 39. Крупнова Н.Г. Высшие алкилметакрилаты - эффективные мономеры для широкого спектра полимерных продуктов/Крупнова Н.Г., Фомин В.А., **Клюжин Е.С.** // Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль. – 2005. - С.39.
 40. Тюлькина И.С. Синтез высококонцентрированных акриловых дисперсий в присутствии поверхностно-активных веществ разной природы / Тюлькина И.С., **Клюжин Е.С.**, Колесова В.В. // Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. -2007.- С.237.
 41. Холодова А.А. Синтез водорастворимого сополимера на основе N-винилпирролидона и акриламида для лекарственных пленок пролонгированного действия / Холодова А.А., **Клюжин Е.С.**, Шварев Е.П., Куликова Г.Л. // Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. -2007.-С. 257.
 42. Тюлькина И.С. Влияние химического состава алкилфенолов на агрегативную устойчивость высококонцентрированных акриловых дисперсий / И.С. Тюлькина, **Е.С. Клюжин**, Ю.А. Курский // Тезисы докладов III Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия».- Ярославль.- 2008.-С. 27.
 43. Холодова А.А. Синтез и исследование свойств пленкообразующего сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой / Холодова А.А., **Клюжин Е.С.** // Тезисы докладов III Международной научно - технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия».- Ярославль.- 2008.-С. 27.
 44. Холодова А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различной природы / Холодова А.А., **Клюжин Е.С.** // Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик. -2009.-С. 248.

45. Ключин Е.С. Коллоидно-химические свойства эмульсий бутилметакрилата в присутствии водорастворимых полимеров и их влияние на процесс суспензионной полимеризации / **Ключин Е.С.**, Холодова А.А. // Тезисы докладов I Всероссийского симпозиума по поверхностно-активным веществам.- Казань, 2011.- 145 с.
46. Молявина А.А. Особенности суспензионной полимеризации бутилметакрилата в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора / Молявина А.А., **Ключин Е.С.** // Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Научно-технические технологии-2012».-Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова.-М.:Изд-во МИТХТ, 2012.-С. 463.
47. Холодова А.А. Суспензионная полимеризация алкилметакрилатов в присутствии стабилизатора на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфоуксусной кислоты / Холодова А.А., **Ключин Е.С.** // Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2011.- С.102.
48. Молявина А.А. Получение карбоксил- и амидсодержащих акриловых сополимеров и лакокрасочных материалов на их основе / Молявина А.А., **Ключин Е.С.**, Семенова Л.В., Новикова Т.А. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России».-Москва, 2012.-2С.55.
49. **Ключин Е.С.** Получение поливинилового спирта для высокотемпературных волокон / Ключин Е.С., Куликова Г.Л., Иголкин А.В., Ивахненко Ю.А., Балинова Ю.А. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России».- Москва, 2012. - 2С.58.
50. **Ключин Е.С.** Получение концентрированных низковязких полиакриловых дисперсий для клеевых композиций / Ключин Е.С. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии».- Дзержинск, 2013.-с. 111.
51. Холодова А.А. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для получения герметизирующих композиций / Холодова А.А., Куликова Г.Л., **Ключин Е.С.**, Беспалова О.В. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»- Дзержинск, 2013.- с. 113.
52. Тюлькина И.С. Получение и свойства воднодисперсионных акриловых чувствительных к давлению клеев модифицированных монтмориллонитом // Тюлькина И.С., **Ключин Е.С.**, Иголкин А.В., Жданова О.Г. // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии»- Дзержинск, 2013.- с. 174.