

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Московский государственный университет тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова

На правах рукописи

КЛЮЖИН ЕВГЕНИЙ СИДОРОВИЧ

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

05.17.06 – технология и переработка полимеров и композитов

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА – 2015

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	10
1.1 Основные механизмы образования частиц при эмульсионной полимеризации	10
1.2 Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров	15
1.3 Особенности суспензионной полимеризации акриловых мономеров	23
1.3.1 Формирование структурно-механического фактора устойчивости по Ребиндеру	41
Глава 2. Объекты и методы исследования	54
2.1 Исходные вещества	54
2.2 Методы исследования	61
Глава 3. Результаты и их обсуждения	97
3.1 Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в концентрированных эмульсиях	97
3.1.1 Реологические свойства полиакриловых дисперсий	124
3.1.2 Получение тонких пленочных покрытий на поверхности твердого носителя	133
3.1.3 Физико-механические свойства клеевых композиций	140
3.2 Суспензионная полимеризация	144
3.2.1 Влияние природы полимерных ПАВ на дисперсный состав полиакриловых дисперсий	144
3.2.2 Влияние природы полимерного стабилизатора на межфазное натяжение на границе водный раствор ПАВ/мономер и реологические свойства межфазных адсорбционных слоев	166

3.3 Практическая реализация результатов исследования	185
3.3.1 Водорастворимые и водонабухающие акриловые (со)полимеры	185
3.3.2 Суспензионные акриловые (со)полимеры	185
3.3.3 Воднодисперсионные акриловые сополимеры	186
Заключение	189
Список литературы	191
Приложение	213

ВВЕДЕНИЕ

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 высококонцентрированных латексов является возрастание вязкости реакционной системы и снижение ее устойчивости из-за повышенной склонности к агломерации частиц при полимеризации. В результате образуется коагулум, 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 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.

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.

Развиты 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.

**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, ППП, ПВХ и др.). Приклеивание маркировочных этикеток на различные виды тары.
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 ЛатакрилМП (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

**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

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.

Автор защищает:

- условия проведения эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в концентрированных системах.
- данные по влиянию ПАВ различной природы и их смесевых композиций на устойчивость полиакриловых суспензий;
- состав формульсий и способы их добавления, обеспечивающие получение 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.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Основные механизмы образования частиц при эмульсионной полимеризации

Стадия образования частиц является наиболее важной, но также и наиболее сложной стадией в эмульсионной полимеризации. К настоящему времени предлагается несколько гипотез, описывающих механизм образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ): из мицелл эмульгатора, из выпавших в воду макромолекул полимера (механизм гомогенной нуклеации), из микрокапель мономера и другие, сочетающие в себе элементы этих трех вариантов образования частиц. Ни одна из предлагаемых гипотез на сегодняшний день не подтверждена надежными экспериментальными данными.

Качественная схема протекания эмульсионной полимеризации была предложена Харкинсом-Юрженко [1-3], а количественная теория разработана Смитом и Эвартом [4] с дальнейшими модификациями рядом других авторов [5-8]. Качественная картина эмульсионной полимеризации по Харкинсу-Юрженко предполагает, что образование полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) происходит из мицелл эмульгатора, содержащих солюбилизированный мономер, при попадании в них радикалов из водной фазы. Предполагается, что только одна из каждых 100-1000 мицелл захватывает радикал и становится ПМЧ, а остальные мицеллы разрушаются и расходуются на стабилизацию растущих ПМЧ. Образование ПМЧ заканчивается с исчезновением мицелл, после чего число частиц остается постоянным.

В исходной системе присутствуют капли мономера, диаметр которых составляет 1-10 мкм, а число - 10^{12} - 10^{14} капель в дм^3 , набухшие мономером мицеллы, диаметр которых составляет 5-10 нм с числом 10^{19} - 10^{21} мицелл в дм^3 и водорастворимый инициатор персульфат калия.

Считают, что SO_4^{2-} -ион-радикал, образованный в водной фазе, присоединяет определенное число молекул стирола, растворенного в водной

фазе, теряет растворимость и выпадает в виде зародышей. Олигомеры, содержащие в молекуле SO_4^{2-} -группу и 3-4 мономерных звена, проявляют поверхностно-активные свойства. В то же время по ходу роста олигомерного радикала, когда он теряет растворимость в воде, он становится растворимым в мономерной фазе. Поэтому в ряде работ предполагают, что образование ПМЧ из выпавших в воду олигомерных радикалов возможно только в случае присоединения к растущему радикалу до 30 мономерных звеньев. Однако, расчеты показывают, что за время существования радикала в воде, он успевает присоединить только 1-2 молекулы гидрофобного мономера, и только при полимеризации растворимых в воде мономеров длина олигомерных радикалов может быть большой [1-8].

Усовершенствование модели Харкинса-Смита-Эварта представлены в работах Стокмайера [52], О'Тула [53], Угельстада [8, 54] и др.

По механизму гомогенной нуклеации [9-18] образование частиц происходит из макромолекул или радикалов, достигших критического значения длины ($l_{\text{крит}}$), при которой они теряют растворимость и выпадают в водную фазу.

Скорость флокуляции частиц регулируют, выбирая определенную концентрацию эмульгатора, который, адсорбируясь на поверхности первичных частиц, препятствует их флокуляции.

Механизм агрегативной нуклеации предложен Тауэром, Куном и сотр. [28-34, 59-64]. По сути эта теория является комбинацией представлений, развиваемых Фитчем с сотр. [14, 56, 57] и Оганесяном [65] с тем отличием, что авторы регулируемым параметром модели рассматривают поверхностную энергию образования частиц.

Эта теория основана на результатах исследования полимеризации стирола, метилметакрилата и винилацетата в отсутствие ПАВ, которые значительно отличаются по своей растворимости в воде [66-74]. Эти мономеры подходили для расчетов, поскольку хорошо изучены и описаны в литературе.

Для различных мономеров нуклеация происходит за различное время и при разных значениях j : чем выше растворимость мономера в воде, тем выше $j_{\text{крит}}$ и более длительное время требуется для появления частиц. Для выбранных трех мономеров расчетные значения $j_{\text{крит}}$ находятся в хорошем соответствии с экспериментальными значениями (таблица 1.1.1).

Так, для стирола, обладающего наименьшей растворимостью в воде по сравнению с метилметакрилатом (ММА) и винилацетатом (ВА), первичные частицы образуются уже при длине олигомерной цепи около $j = 6$, тогда как для ММА и ВА эти значения составляют приблизительно 11 и 24 соответственно (поскольку их растворимость в воде выше, чем у стирола, и требуется большее количество молекул мономера для достижения критического значения длины цепи, при которой олигомерные радикалы начинают выпадать в водную фазу, образуя первичные частицы).

В таблице 1.1.1 приведены числовые значения времени от начала полимеризации до образования частиц в реакционной системе (t_c), числа олигомерных цепей в агрегатах, из которых образуются частицы ($j_{\text{крит}}$), диаметра ПМЧ (d_c) и числа цепей в ПМЧ (m_c).

Таблица 1.1.1. Параметры, характеризующие образование частиц по агрегативному механизму [63, 64].

мономер	$j_{\text{крит}}$	$j_{\text{крит,exp}}$	t_c , мин	d_c , нм	m_c
Стирол	6	5	6	11,8	8867
ММА	11	10	16	8,7	223
ВА	22	18-20	20	8,0	110

Разнообразие механизмов формирования ПМЧ приводит к получению полимерных дисперсий с широким распределением частиц по размерам. Более узкое распределение частиц по размерам удастся получить при

создании условий интенсивного микроэмульгирования и образования ПМЧ из микрокапель мономера [107-110].

Для этого необходимо создать неравновесные условия распределения ПАВ в эмульсии и его повышенную концентрацию в зоне межфазной границе. В таблице 1.1.2 приведены средние значения диаметров латексных частиц, а также коэффициент полидисперсности распределения частиц по размерам, синтезированных при полимеризации мономеров в эмульсиях, полученных разными способами.

Таблица 1.1.2. Средний диаметр (d_N , нм, числитель) и коэффициент полидисперсности (d_w/d_N , знаменатель) латексных частиц, полученных полимеризацией стирола при различных способах приготовления исходной эмульсии [50].

ПАВ	I	II	III	IV
Ц-20	160/1.2	200/1.05	150/1.05	-
Ц-55	140/1.2	150/1.02	120/1.05	-
КМК	90/1.3	75/1.05	80/1.02	70/1.04
Е-30	80/1.6	180/1.2	-	-

Примечание. Способ получения эмульсии: I - эмульгирование мономера в водном растворе ПАВ, II - эмульгирование при введении ПАВ в мономер, III - разбавление концентрированных систем, IV - эмульгирование при получении ПАВ на границе раздела фаз. ПАВ: Цетиловый спирт со степенью оксиэтилирования 20 (Ц-20) и 55 (Ц-55), калиевое мыло канифоли, КМК, и алкилсульфонат натрия, Е-30.

В работах Праведникова, Грицковой и сотр. [35-40, 44-46, 50] рассматривается формирование частиц из микрокапель мономера,

образовавшихся в результате интенсивного диспергирования мономера на начальной стадии процесса и его микроэмульгирования.

Образование микроэмульсии авторы работ [35-50] связывают с развитием межфазной турбулентности, вызванной эффектом Марангони. В этом случае локальные флуктуации межфазного натяжения приводят к движению приповерхностных слоёв жидкости, которое в свою очередь может усилить градиенты межфазного натяжения при наличии межфазного переноса ПАВ или поверхностных химических реакций [50]. Вопрос о механизме микроэмульгирования при межфазном массопереносе ПАВ остаётся открытым [50]. Тем не менее, полученные экспериментальные данные позволяют сформулировать достаточно общее правило для выбора условий микроэмульгирования и связанного с ним формирования ПМЧ [50, 179-180].

Интенсивность микроэмульгирования определяется скоростью массопереноса ПАВ через межфазную границу и зависит от коэффициента равновесного распределения ПАВ между фазами. Интенсивность микроэмульгирования возрастает, если ПАВ первоначально вводится в ту фазу, в которой оно менее растворимо [46].

Другим способом создания неравновесных условий с локально высокой концентрацией ПАВ на межфазной границе является получение ПАВ на межфазной границе в результате поверхностной реакции нейтрализации между органической кислотой и щелочью, находящихся в разных фазах [87, 88].

В работе [50] выделяют явление диспергирования капель мономера после начала полимеризации. В литературе это явление ранее не обсуждалось. Его необычность состоит в том, что диспергирование мономера происходит одновременно с иницированием полимеризации. Таким образом, диспергирование мономерной фазы и микроэмульгирование мономера связаны с межфазным переносом ПАВ, а также с началом полимеризации. При определенных условиях образование большого объема

микроэмульсии может оказать существенное влияние на стадию формирования ПМЧ и, следовательно, на кинетику полимеризации и характеристики образующихся полимерных дисперсий.

1.2 Эмульсионная полимеризация акриловых мономеров

Среди широкого круга полимерных суспензий особое место занимают полиакриловые латексы, которые широко применяются при получении различных материалов текстильной, легкой, целлюлозно-бумажной промышленности и др. Области применения полиакриловых латексов предъявляют к ним высокие требования. Они должны иметь высокую стабильность к механическому перемешиванию, к действию электролитов, сохранять агрегативную устойчивость при хранении, обладать высокой адсорбцией на волокнах различной природы, способностью быстро пропитывать пористые материалы и т. д. [91-97, 103-124, 144-147].

Для выполнения этих требований при разработке способов синтеза латексов необходимо решить такие проблемы, как выбор природы сомономеров и их соотношения, что необходимо для обеспечения заданных физико-механических свойств полимера латексов и соответственно материалов, полученных на их основе, а также природы и концентрации эмульгаторов для проведения процесса в условиях, обеспечивающих стабильность реакционной системы и выделение полимера из латекса.

Технология производства полиакриловых латексов имеет ряд существенных недостатков, среди которых основными являются: низкая устойчивость реакционной системы и образование коагулюма – основная причина невысокого качества готовой продукции, невозпроизводимость свойств от партии к партии и загрязнение сточных вод эмульгаторами, многие из которых являются бионеразлагаемыми.

Отсутствие общей теории эмульсионной полимеризации мономеров различной природы не позволяет обоснованно сформулировать условия синтеза латексов с определенными заданными свойствами, и их выбор

осуществляется эмпирическим путем, и это в полной мере относится к эмульсионной полимеризации акриловых мономеров.

Высокие скорости полимеризации полярных мономеров, трудности, возникающие при отводе тепла реакции полимеризации, высокое пенообразование, обусловленное необходимостью использования больших концентраций эмульгаторов для обеспечения устойчивости реакционных систем, привели исследователей к созданию сложных способов синтеза акриловых мономеров с «дробной» подачей мономеров, эмульгатора, инициатора по ходу процесса. Эти проблемы привели также к разработке новых видов полимеризации: в отсутствие эмульгатора, затравочной эмульсионной полимеризации, полимеризации в присутствии поверхностно-активных сополимеризующихся мономеров и инициаторов.

Наиболее широко для синтеза полиакриловых латексов используют: акриловую и метакриловую кислоты (АК и МАК), бутилакрилат (БА), бутилметакрилат (БМА) и метилметакрилат (ММА).

Данные дисперсного анализа эмульсий этих мономеров, выполненные в работе [91], показали, что все они высокодисперсны, и при добавлении гидрофильного сомономера к гидрофобному дисперсность эмульсии возрастает. Высокая дисперсность эмульсий акриловых мономеров объясняется низким значением межфазного натяжения на границе акриловый мономер/вода. Так, $\sigma_{1,2}$ на границе БА/вода составляет 18,3 мН/м, а на границе МА/вода – 8 мН/м. При добавлении к БА акриловой кислоты (массовое соотношение 90:10, соответственно) $\sigma_{1,2}$ уменьшается до 9,5 мН/м.

Эмульсии акриловых мономеров практически всегда содержат микроэмульсию, и её содержание возрастает при добавлении второго сомономера в ту фазу, в которой он менее растворим. Средний размер капель микроэмульсии составляет 0,08-0,2 мкм.

При полимеризации мономеров относительно хорошо растворимых в воде возможными местами образования ПМЧ принято считать истинный раствор мономера в воде и мицеллы эмульгатора, содержащие

солюбилизированный мономер. Принимают, что при иницировании процесса персульфатом калия полимеризация начинается в водной фазе, образующийся поверхностно-активный олигомерный радикал может адсорбироваться на границе раздела фаз или внедряться в мицеллы эмульгатора, продолжая свой рост за счет солюбилизированного в мицеллах эмульгатора мономера [89, 90].

Другим путем образования ПМЧ считают растущие в водной фазе олигомерные радикалы которые, при достижении определенной степени полимеризации становятся нерастворимыми в воде [29-33]. Выпавшие в воду олигомерные радикалы образуют так называемые первичные частицы. Чем лучше растворим мономер в воде, тем больше образуется в воде растущих радикалов и, соответственно, большее число первичных частиц.

Первичные частицы подвергаются интенсивной флокуляции, которая и определяет конечный размер и распределение частиц по размерам. Причиной флокуляции частиц считают невысокую адсорбцию эмульгатора на их поверхности и быстрый расход эмульгатора в начале полимеризации вследствие образования большого числа частиц, сильно набухающих в своем мономере, рост которых приводит к исчерпанию свободного эмульгатора в системе.

Впервые предположение об образовании ПМЧ из выпавших в водную фазу полимерных молекул было высказано Хомиковским [89, 90]. Изучая эмульсионную полимеризацию нитрила акриловой кислоты (НАК) и метилметакрилата (ММА) в присутствии пальмитата калия и без него, он установил, что полимеризация НАК, иницированная персульфатом калия, начинается в водном растворе. При достижении длины цепи полимерной молекулы, при которой она уже нерастворима в воде, происходит осаждение ее из раствора. Выпавшие первичные частицы стабилизируются за счет адсорбции эмульгатора, и в образовавшихся таким путем ПМЧ процесс протекает аналогично полимеризации малорастворимых в воде мономеров.

Для описания таких процессов теория Смита-Эварта неприменима из-за несоответствия ей кинетических закономерностей полимеризации полярных мономеров. Количественное описание процессов полимеризации мономеров, частично растворимых в воде, основанное на представлениях об образовании ПМЧ из выпавших в водную фазу олигомерных радикалов, дано в работах Фитча [14-15].

В работах Елисейевой с сотр. [26, 27] адсорбция эмульгатора на поверхности частиц рассматривается как основной фактор, определяющий кинетику эмульсионной полимеризации полярных мономеров.

Образование ПМЧ из микрокапель мономера при полимеризации акриловых мономеров было рассмотрено в работах Праведникова, Грицковой и Малюковой [91]. Или было показано, что все эмульсии мономеров акрилового ряда высокодисперсны и содержат в своем составе микроэмульсию, количество которой зависит от природы мономера и от того, в какую фазу эмульсии добавлено ПАВ. В таблице 1.2.1 на примере эмульсий бутилакрилата и водных растворов изононилфенолов, АФ₉, с разной степенью оксиэтилирования, от АФ₉-3 до АФ₉-100, оксиэтилированного жирного спирта, синтанола ДС-10, и сульфатированного оксиэтилированного алкилфенола, С-10, показано влияние природы ПАВ и способа его добавления на объем образующейся микроэмульсии. Эти результаты были получены в статических условиях (без перемешивания).

Таблица 1.2.1. Свойства исходных эмульсий бутилакрилата, полученных в присутствии различных ПАВ [91].

Тип ПАВ	Коэффициент распределения ПАВ между мономером и водой, См/Св	Максимальное количество микроэмульсии, образующейся в статич. условиях, %, при введении ПАВ		Время жизни эмульсии в поле ц/б сил $\tau_{1/2}$, мин., при введении ПАВ	
		в Н ₂ О	в БА	в Н ₂ О	в БА
ДС-10	2,0	8,9	0	61	4
С-10	0,37	2,2	6,7	2	69
АФ ₉ -10	1,6	13,0	0,7	70	11
АФ ₉ -10с	0,19	6,6	11,1	12	87
АФ ₉ -3	40	не образуется	не образуется	-	-
АФ ₉ -100	0,01	не образуется	не образуется	-	-

В этой же таблице приведены значения коэффициентов распределения ПАВ между мономерной и водной фазами, представляющие собой отношение концентраций ПАВ в мономере и в воде, K_p , для исследуемых ПАВ, различающихся растворимостью в воде и мономере, полученные в работе [91]. Видно, что на границе раздела фаз образуется микроэмульсия мономера, объем которой существенно возрастает при добавлении ДС-10 и АФ₉-10 в воду, а С-10 и АФ₉-10с – в БА. В присутствии АФ₉-3 и АФ₉-100 образования микроэмульсии мономера не наблюдали при выдерживании системы в течение длительного времени, т.к. первый ПАВ практически нерастворим в воде, а второй – в мономере.

Устойчивость БА эмульсий, содержащих микроэмульсию, достаточно высокая, о чем свидетельствуют данные по времени их жизни, $\tau_{1/2}$, в поле центробежных сил (таблица 1.2.1).

Объем микроэмульсии всех исследованных акриловых мономеров, образующейся на границе раздела фаз, в статических условиях (без перемешивания) был выше в присутствии ПАВ смешанного типа (С-10), что объясняется большей, чем у Е-30 и Ц-30, растворимостью в мономере и соответственно большей интенсивностью массопереноса его через границу раздела фаз [91].

Природа мономеров существенно влияет на дисперсный состав эмульсии, состоящей из смеси мономеров. При добавлении гидрофильного сомономера в гидрофобный объем микроэмульсии в эмульсии мономера возрастает за счет его массопереноса в водную фазу и снижения $\sigma_{1,2}$.

Исследования свойств межфазных адсорбционных слоев ПАВ на границах БА/водный раствор АФ₉-10с и бутилакрилатные суспензии АФ₉-10с/вода, а также на границах БА (или МА)/водный раствор Ц-30 (или Е-30) показали, что при образовании микроэмульсии, ее накоплении и структурировании достигается высокая их прочность [91].

Поверхностная активность ПАВ также зависит от того, в какую фазу эмульсии его добавляют. Так, поверхностная активность АФ₉-25 и АФ₉-8с на

межфазных границах водный раствор ПАВ/БА и дисперсия ПАВ в БА/вода составляет соответственно 84,6 и 101; 40,8 и 63,0 Н·м²/моль, таблица 1.2.2.

Таблица 1.2.2. Коллоидно-химические свойства ПАВ на разных границах раздела [91].

Граница раздела	Водный раствор ПАВ/БА				Вода/дисперсия ПАВ в БА				
	ПАВ	σ_{\min} , мН/м	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ²	$G \cdot 10^3$, Н·м ² /моль	$S \cdot 10^{19}$, м ²	σ_{\min} , мН/м	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$, моль/м ²	$G \cdot 10^3$, Н·м ² /моль	$S \cdot 10^{19}$, м ²
ДС-10		8,6	0,8	26,7	21,7	1,2	1,41	40,8	12,0
АФ ₉ -3		-	-	-	-	1,3	0,56	1,04	29,0
АФ ₉ -10		4,3	1,0	32,4	16,4	1,0	1,3	41,7	13,0
АФ ₉ -18		2,6	1,4	77,7	11,4	0,45	1,6	101,0	10,7
АФ ₉ -25		3,0	1,7	84,6	9,6	0,90	1,7	101,6	9,7
АФ ₉ -40		5,5	1,4	68,6	12,1	-	-	-	-
АФ ₉ -100		8,3	1,1	220	15,2	-	-	-	-
С-10		5,4	1,2	64	14,2	0,7	1,1	48	15,0
АФ ₉ -3с		-	-	-	-	1,4	1,8	84	9,2
АФ ₉ -8с		5,8	0,9	40,8	17,9	1,2	1,8	63	9,0
АФ ₉ -10с		5,0	1,13	55,0	14,7	0,9	2,36	96	7,0
АФ ₉ -12с		5,0	1,0	50,5	16,4	1,5	1,5	92	11,1
АФ ₉ -8с*		5,0	0,9	42,8	-	0,7	1,9	72	-
Граница раздела	Водный раствор ПАВ/раствор ПАВ в БА				Водный раствор ПАВ/раствор ПАВ в БА+ММА+МАК				
АФ ₉ -8с	1,1	2,05	85,2	-	0,7	2,1	90,2	-	

*результаты получены для системы БА : ММА : МАК (80 : 13 : 7 % об.).

Высокие значения поверхностной активности ПАВ, G , и предельной адсорбции, Γ_{\max} , наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция ПАВ на границу раздела происходит одновременно из мономерной и водной фаз гетерофазной системы. Эти эмульсии получают путем смешения дисперсии ПАВ в мономере с водой или смешением мономерной и водной фаз, содержащих ПАВ в количестве, соответствующем их растворимости в них. Такие эмульсии состоят из микрокапель мономера, из которых при иницировании полимеризации образуются ПМЧ.

Анализ кинетических кривых конверсия-время, полученных при полимеризации БА и сополимеризации с ММА и МАК, синтезированных при разных способах введения ПАВ (в воду или в мономер) показал, что и в том и другом случае скорость полимеризации высокая, что объясняется большим числом образующихся ПМЧ (примерно 10^{14} /мл в мл латекса). Отличались эти зависимости только длиной стационарного участка на кривых конверсия-время, которая была выше на кривой, полученной при полимеризации акриловых мономеров в эмульсиях, полученных смешением дисперсии ПАВ в мономере с водой, таблица 1.2.3. Наблюдаемые отличия были объяснены с позиции изменения механизма формирования ПМЧ: в первом случае они образуются из микрокапель мономера, в которых до более глубоких конверсии мономера полимеризация протекает за счет мономера, содержащегося в микрокаплях мономера, устойчивость реакционной системы в этом случае выше (таблица 1.2.3).

Таблица 1.2.3. Влияние способа введения ПАВ (4% масс в расчете на мономеры) в эмульсию на скорость полимеризации БА, БА + АК, БА + ММА + МАК, стабильность латекса, диаметр и число частиц в латексе [91].

Мономерная фаза	Способ введения ПАВ в эмульсию	Скорость полимеризации, %/мин	Количество коагулома в латексе, % масс	Средний диаметр латексных частиц, нм	Число частиц в одном мл латекса, $N \cdot 10^{-14}$
БА	В воду	0,80	3,0	145	3,10
	В мономер	0,60	Следы	210	0,95
	В обе фазы	0,65	0	200	1,10
БА+АК	В воду	1,20	9,0	100	9,6
	В мономеры	0,90	Следы	140	6,0
БА+ММА+МАК	В воду	0,80	6,0	90	13,0
	В мономер	0,65	Следы	100	9,6
	В обе фазы	0,60	0	110	7,2

Таким образом, возможно получать эмульсии акриловых мономеров состоящие из микрокапель мономера. Полимеризация мономера в такой эмульсии протекает с меньшей скоростью, чем это наблюдается в обычных

условиях, так как образуется меньшее число частиц. Реакционная система сохраняет устойчивость до высоких конверсий мономера.

Обобщая приведенные выше данные, сформулируем основные особенности эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в присутствии ПАВ различной природы.

Первая – высокая дисперсность исходной эмульсии мономера и образование большого числа частиц при иницировании полимеризации.

Вторая – возможность образования частиц по разным механизмам (из мицелл ПАВ, микрокапель мономера, в водной фазе по механизму нуклеации гомогенной и агрегативной).

Третья – низкая адсорбция ПАВ на поверхности полиакриловых частиц.

Эти особенности являются причиной неустойчивости реакционной системы и образования коагулюма.

Проведенные исследования показали, что уменьшить число ПМЧ и повысить устойчивость реакционной системы в промышленных условиях удалось только при проведении затравочной полимеризации акриловых мономеров [91].

Приведенные литературные данные показывают, что до сих пор актуальной проблемой синтеза полиакриловых дисперсий с концентрацией полимерной фазы 33-45% масс. остается поиск научных подходов к регулированию числа частиц в реакционной системе и их устойчивости.

Эти проблемы особенно ярко проявились при попытке синтезировать полиакриловые дисперсии при повышенной концентрации мономера. Для получения концентрированных низковязких полиакриловых суспензий необходимо разработать новые принципы регулирования дисперсного состава эмульсий акриловых мономеров и способы повышения стабильности высокодисперсных реакционных систем. Для решения поставленных задач в первую очередь необходимо выбрать ПАВ для использования в качестве эмульгаторов, изучить их коллоидно-химические и реологические свойства,

выбрать условия формирования и состава эмульсии (форэмульсии), подаваемой в течение полимеризации и изучить влияние всех этих параметров на скорость полимеризации, устойчивость реакционной системы, распределение частиц по размерам и их средний диаметр.

1.3 Особенности суспензионной полимеризации акриловых мономеров

Суспензионная полимеризация (СП) – это радикальная полимеризация мономера в каплях, диспергированных в водной фазе. Мономерные капли можно рассматривать как микрореакторы, в которых протекает полимеризация в соответствии с закономерностями радикальной полимеризации в массе, из которых теплота полимеризации легко отводится к дисперсионной среде. Однако по сравнению с полимеризацией в массе при суспензионной полимеризации отношение поверхности реакционной системы (мономерных капель) к ее объему значительно больше. Кроме того, высокая теплопроводность воды, используемой в качестве дисперсионной среды, определяют эффективный отвод теплоты реакции, что, как известно, трудно достижимо при полимеризации в массе. В этом заключается основное достоинство суспензионной полимеризации, позволяющей проводить процесс практически в изотермических условиях, что обеспечивает более легкое регулирование молекулярной массы и ММР полимера. Особое значение это имеет в тех случаях, когда молекулярная масса полимера очень чувствительна к температуре процесса, например, при полимеризации винилхлорида.

Суспензионная полимеризация находит широкое промышленное использование. Она применяется в производстве поливинилацетата, полимеров и сополимеров стирола, акриловых мономеров [106-108, 148-151, 157, 158]. Следует отметить, что в ряде технологических процессов, например, при синтезе ударопрочных сополимеров стирола, суспензионная полимеризация проводится в сочетании с блочными процессами. Сущность блочно-суспензионного процесса заключается в проведении полимеризации в две стадии: на первой стадии полимеризацию мономера проводят в массе

до конверсии 25 - 40%, а затем полученный форполимер диспергируют в воде и проводят полимеризацию до полной конверсии мономера в суспензии. Аналогичная технология используется при получении вспенивающегося полистирола.

В результате суспензионной полимеризации получают полимерные дисперсии, содержащие частицы с размером $10^4 - 10^6$ нм, размер зависит от типа мономера, природы ПАВ и условий перемешивания. В ряде случаев могут получаться частицы с очень большими размерами. Таким образом, размер частиц, образующихся в СП намного больше размера частиц, образующихся при эмульсионной полимеризации (20-1000 нм). После сушки частицы представляют собой легкоподвижный порошок.

Значительно менее распространены процессы микросуспензионной полимеризации, при которой образуются частицы с размером 3-30 мкм. В этих процессах используется значительно большее количество ПАВ по сравнению с обычными процессами суспензионной полимеризации.

Для большинства процессов СП существует ряд общих характеристик:

1. Отношение по массовому соотношению мономер/вода изменяется от 1:1 до 1:4 соответственно;
2. Низкая вязкость суспензии, что обеспечивает хорошее смешение и улучшает теплоотвод;
3. Полимер легко может быть отфильтрован от суспензии и высушен;
4. Капли исходной эмульсии и образующиеся в процессе полимеризации частицы очень нестабильны и для их стабилизации необходимо введение стабилизаторов;
5. Концентрация стабилизатора – 0,001-1% в расчете на водную фазу.

Основными преимуществами процессов СП по сравнению с радикальной полимеризацией в массе, растворе и эмульсионной полимеризацией являются:

1. Хороший теплоотвод и контроль температуры;

2. Возможность контроля размеров частиц и распределения по размерам, легкость их отделения от водной фазы.

Основные недостатки процессов СП:

- низкая производительность (по сравнению с полимеризацией в массе);
- полимер, вследствие низкой стабильности системы, может отлагаться на стенках реактора, на мешалках и других поверхностях;
- сложность осуществления процесса по непрерывной технологии;
- сложность получения композиционно-однородных сополимеров.

Диспергирование мономера с растворенными в нем инициатором и другими компонентами полимеризационной системы осуществляется с помощью различных перемешивающих устройств.

В качестве стабилизаторов используют [142, 144, 148, 157-163]:

- водорастворимые органические полимеры – природные, искусственные и синтетические: желатину, различные производные целлюлозы, поливиниловый спирт (ПВС), полиакриловую кислоту (ПАК) и ее соли, поливинилпирролидон (ПВП), сополимеры метилметакрилата и акриловой кислоты и др.

- нерастворимые в воде тонкодиспергированные порошки: соли магния, кальция, алюминия - карбонаты, силикаты, гидроксиды, оксиды цинка, магния и т. д. Основное требование к ним – контактный угол смачивания должен быть более 50 °С. Преимущества по сравнению с полимерами: дешевле, меньше загрязнение окружающей среды, меньшее количество коагулюма.

- смешанные стабилизаторы – органические полимеры с неорганическими порошками, неорганические порошки с ПАВ.

При выборе стабилизирующих систем для проведения суспензионной полимеризации можно руководствоваться принципами, известными из теории устойчивости дисперсных систем. Основные факторы устойчивости эмульсий определяются возможностью создания на границе раздела фаз

электростатического или структурно-механического факторов устойчивости, препятствующих агрегации частиц. Электростатический фактор устойчивости возникает при использовании ионогенных ПАВ. Низкомолекулярные ионогенные ПАВ, как правило, при суспензионной полимеризации не используются, так как в этих системах помимо суспензионной полимеризации, протекает полимеризация по эмульсионному механизму. Поэтому главным фактором, определяющим устойчивость эмульсии и полимерной суспензии в суспензионной полимеризации, является структурно-механический барьер, который создается полимерными защитными коллоидами или минеральными тонкодисперсными порошками, нерастворимыми в воде, хотя возможно и их совместное применение [163-166].

Среди полимерных защитных коллоидов наибольшее распространение получили поливиниловый спирт с различной степенью ацетилирования, амиды полиакриловой и полиметакриловой кислот, поливинилпирролидон, сополимеры малеинового ангидрида со стиролом, сополимеры метилметакрилата с метакриловой кислотой и ее натриевые соли и др. Все эти соединения обладают невысокой поверхностной активностью, но при их адсорбции на межфазной поверхности возникает защитный структурно-механический слой, обладающий вязкоупругими свойствами.

В зависимости от конкретных условий молекулы защитных коллоидов на межфазной поверхности могут принимать различные конформации. При повышенных концентрациях защитных коллоидов, необходимых для образования стабильных эмульсий, они образуют на границе раздела фаз гелеобразные трехмерные структуры, при этом не все молекулы защитного коллоида находятся в непосредственном контакте с поверхностью. Возникновение трехмерных структур определяет стабильность образующихся эмульсий, которая непосредственно связана с механическими свойствами межфазных слоев. Однако прямая корреляция между структурно-механическими свойствами адсорбционных слоев и их стабилизирующим

действием наблюдается не всегда. Это связано с тем, что при высокой механической прочности адсорбционного слоя составляющие его макромолекулы защитного коллоида имеют ограниченную подвижность. В динамических условиях суспензионной полимеризации дефекты адсорбционного слоя, возникающие вследствие его деформации, ликвидируются очень медленно, что приводит к снижению стабильности эмульсии. Считают, что должна существовать трехмерная структура с оптимальными механическими свойствами, обеспечивающими формирование вязкого адсорбционного слоя с сохранением его подвижности.

Действие другой группы стабилизаторов, суспензий тонкодиспергированных порошков водонерастворимых минеральных соединений, также основано на создании структурно-механического барьера на границе раздела фаз, препятствующего коалесценции капель мономера [158-167]. Для осуществления суспензионной полимеризации в качестве стабилизаторов этого типа используются такие соединения, как CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, BaSO_4 и др. Основные представления о механизме действия таких стабилизаторов сформулированы Ребиндером [141-143]. Поверхность частиц минеральных стабилизаторов имеет сложное строение. Большая часть ее гидрофильна и хорошо смачивается средой. Одновременно на поверхности частиц стабилизатора есть гидрофобные участки, благодаря которым возможен контакт частиц с мономерной фазой за счет прилипания частиц гидрофобными участками поверхности к каплям мономера, на их поверхности образуется защитная оболочка, выполняющая функцию структурно-механического барьера против процессов их коалесценции. Эта защитная оболочка может представлять собой многослойное покрытие, создающее пространственный коагуляционный каркас, способствующий упрочнению защитного слоя.

Минеральные стабилизаторы часто используют в сочетании с низкомолекулярными ПАВ, роль которых заключается в частичной гидрофобизации поверхности частиц стабилизатора. Гидрофобизация

приводит к возникновению коагуляционных структур в результате усиления взаимодействий частица-частица и частица-капля. Образование коагуляционных структур способствует дополнительному упрочнению защитной оболочки и повышению стабильности эмульсии.

Следует отметить, что ПАВ при суспензионной полимеризации может образовываться непосредственно в реакционной системе. Показано, что проведение суспензионной полимеризации стирола в присутствии $K_2S_2O_8$ наряду с одновременным использованием маслорастворимого инициатора приводит к образованию небольших количеств олигостирола с концевыми сульфатными группами за счет частичной полимеризации стирола в водном растворе. Олигомерные молекулы по существу являются ПАВ, модифицирующим частицы стабилизатора $Ca_3(PO_4)_2$. Указанный прием пока не нашел широкого применения, что, возможно, связано с опасностью частичного протекания процесса по механизму эмульсионной полимеризации, который, как известно, реализуется даже в отсутствие ПАВ при иницировании реакции такими водорастворимыми соединениями, как персульфаты.

Процесс суспензионной полимеризации разделяют на три стадии [156]. Первая стадия характеризуется наличием динамического равновесия и образованием частиц. На второй стадии в результате повышения вязкости полимерно-мономерной смеси в каплях имеет место только коалесценция капель. На третьей стадии частицы затвердевают и их слипание прекращается. Наиболее важной стадией является вторая - «липкая», или «критическая», стадия, которая и определяет дисперсность образующейся суспензии.

Дисперсность, или гранулометрический состав, частиц является одной из основных характеристик продукта, получаемого суспензионным методом. Эта характеристика определяет условия выделения полимера из суспензии, в определенной степени условия его переработки, а в некоторых случаях и свойства конечного продукта (например, вспенивающегося полистирола).

Кроме того, гранулометрический состав частиц представляет самостоятельный интерес как основная характеристика при использовании полимерной суспензии в биотехнологии.

Одним из важнейших параметров, определяющих гранулометрический состав частиц, является природа используемого стабилизатора и его концентрация. Рядом авторов показано, что в большинстве случаев, независимо от природы стабилизатора, увеличение его концентрации приводит к уменьшению среднего диаметра частиц и его полидисперсности [156, 157]. При этом характер зависимости среднего диаметра частиц от концентрации стабилизатора однотипен как для защитного коллоида, например, сополимера метилметакрилата и натриевой соли метакриловой кислоты, так и для минерального стабилизатора — $Mg(OH)_2$, несмотря на различие в механизме их защитного действия.

Выделяют четыре интервала концентраций стабилизаторов, различающихся эффективностью стабилизации полимеризующейся эмульсии (рисунок 1.3.1) [157, 168-174]. В первом интервале концентраций стабилизатора не представляется возможным осуществить суспензионную полимеризацию, ввиду агломерации частиц.

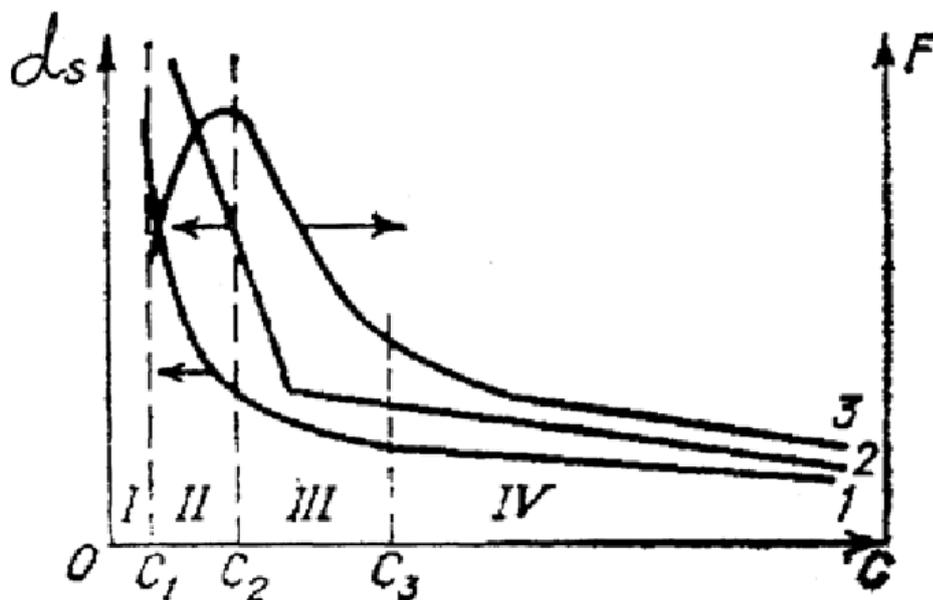


Рисунок 1.3.1. Типичные кривые зависимости средне-поверхностного диаметра d_s частиц полистирола в простых (1) и логарифмических (2)

координатах и показатель его полидисперсности $F(3)$ от концентрации стабилизатора C .

Во втором интервале концентраций в поверхностном слое частиц происходит структурообразование, благодаря чему становится возможной защита полимеризующихся капель от агломерации. В третьем интервале концентраций, названном «переходным», дальнейшее увеличение концентрации стабилизатора уже в меньшей степени влияет на величину диаметра частиц, что можно объяснить приближением системы к состоянию насыщения адсорбционного слоя. В интервале «сильной» стабилизации, четвертом интервале, диаметр частиц при увеличении концентрации стабилизатора практически не изменяется. При использовании минерального стабилизатора наличие интервала сильной стабилизации, по-видимому, обусловлено существованием предельных прочностных и геометрических характеристик защитного слоя, дальнейшее изменение которых уже не способствует усилению защитного действия.

Зависимость показателя полидисперсности частиц, определяемого из интегральных кривых распределения частиц по размерам, от концентрации стабилизатора любого типа имеет экстремальный характер. В интервале сильной стабилизации полидисперсность частиц практически совпадает с полидисперсностью исходной эмульсии мономера. В переходном интервале процессы коалесценции полимеризующихся капель начинают преобладать над процессами диспергирования (эта тенденция наиболее выражена для крупных капель), и показатель полидисперсности при уменьшении концентрации стабилизатора заметно возрастает. При дальнейшем уменьшении концентрации стабилизатора уже и мелкие капли участвуют в актах коалесценции, что вызывает понижение показателя полидисперсности.

Существенное влияние на гранулометрический состав образующихся частиц оказывает соотношение фаз мономер/вода. Как известно, увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к снижению стабильности эмульсий. Например, при суспензионной полимеризации стирола в

присутствии $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ величина среднего диаметра частиц возрастает линейно при увеличении массового соотношения фаз от 0,15 до 0,65.

Важнейшим параметром является интенсивность перемешивания реакционной системы, которую обычно характеризуют частотой вращения мешалки, хотя этот параметр, безусловно, зависит от геометрических характеристик применяемого реактора. В ряде работ показано, что средний диаметр частиц различных полимеров возрастает при уменьшении интенсивности перемешивания [172, 157].

На гранулометрический состав частиц также влияют концентрация инициатора и температура. Чаще всего при возрастании этих параметров средний диаметр частиц уменьшается. Это явление связывают с облегчением процесса диспергирования, вследствие уменьшения вязкости полимеризационной массы при повышении значений обоих указанных параметров. Однако главная причина, по-видимому, заключается в том, что повышение скорости полимеризации позволяет сократить протяженность так называемой «липкой» стадии процесса, при которой акты коалесценции преобладают над актами диспергирования.

В большинстве случаев кинетика суспензионной полимеризации описывается закономерностями, характерными для радикальной полимеризации, протекающей в гомогенных условиях, хотя существуют некоторые особенности, обусловленные сравнительно высокой дисперсностью реакционной системы. Скорость расходования мономеров при суспензионной полимеризации обычно несколько выше, чем при гомополимеризации в массе. Это связывают с влиянием дисперсного состояния реакционной системы на скорости некоторых элементарных реакций полимеризации [170].

Одной из причин, обуславливающей указанное явление, может быть частичная локализация актов инициирования в поверхностных слоях капель. Такая локализация, например, достигнута искусственным путем при проведении суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии

ПАВ, являющегося модификатором поверхности минерального стабилизатора и одновременно активатором распада пероксидных инициаторов. В этих условиях скорость полимеризации метилметакрилата возрастает в 10 раз по сравнению со скоростью процесса, инициируемого обычным способом.

Некоторые авторы [156, 169] высказывают мнение о том, что проведение радикальной полимеризации в суспензионном режиме оказывает влияние на реакцию обрыва цепи, полагая при этом, что условия бимолекулярного обрыва сходны с условиями эмульсионной полимеризации. Следует отметить, что небольшие отличия в протекании реакции обрыва при суспензионной полимеризации иногда имеют место. Это выражается в частности в том, что гель-эффект при суспензионной полимеризации обычно проявляется слабее, чем при полимеризации в массе.

При рассмотрении механизма формирования частиц при суспензионной полимеризации процесс суспензионной полимеризации тоже условно разделяют на три стадии [169].

На первой, когда конверсия еще мала, вязкость дисперсионной фазы остается низкой, и происходит легкое дробление капель в результате интенсивного перемешивания. Одновременно легко протекает обратный процесс – их коалесценция. Размер капель на этой стадии определяется установившемся динамическим равновесием «коалесценция-распад». Полимерные ПАВ, адсорбируясь на границе раздела мономер-вода, с одной стороны, уменьшают поверхностное натяжение, способствуя дроблению капель, а с другой, создают стерический барьер, препятствующий их коалесценции.

С увеличением конверсии мономеров вязкость внутри капель монотонно возрастает, а их дробление затрудняется. В результате может происходить увеличение размера частиц за счет их коалесценции вплоть до полной агломерации. Важную роль при ее предотвращении играет выбор диспергатора.

Так, авторы [154, 158, 171] изучали размер частиц полиметилметакрилата, стабилизированных поливиниловым спиртом ($M_w = 85000-146000$, степень гидролиза 87-89%). Было обнаружено, что размер частиц, полученных полимерных дисперсий, близок к размерам капель мономера до начала полимеризации. Частицы полиметилметакрилата, полученные из нестабильных эмульсий, отличались большим размером. Аналогичные результаты получены исследователями [137-140], также изучавшими суспензионную полимеризацию метилметакрилата в присутствии поливинилового спирта. Отмечается, что при достаточном содержании ПВС размер частиц полиметилметакрилата остается близким к постоянному в течение всего процесса полимеризации. При низких концентрациях стабилизатора размер частиц увеличивался, особенно в период гель-эффекта.

Следует отметить, что наряду с агломерацией частиц полимеризующейся системы на этой стадии может происходить загрязнение полимера раствором диспергатора и образование деформированных частиц в случае недостаточной стабилизации. Это наблюдается, когда критическая фаза процесса заканчивается на относительно больших конверсиях мономера. В этих случаях слипание мономерно-полимерных капель не всегда сопровождается их дроблением, вследствие высокой вязкости. В результате этого слипшиеся частицы могут содержать включения раствора диспергатора и деформироваться под действием гидродинамических сил [96, 176].

На третьей стадии частицы становятся твердыми, и их коалесценция практически прекращается. С этого момента размер частиц мало изменяется.

Авторами [157, 172, 173] было изучено изменение распределения по размерам капель мономера и образующихся из них полимерно-мономерных частиц в ходе суспензионной полимеризации стирола. Показано, что первоначальное распределение по размерам капель мономера довольно близко к унимодальному. Однако уже через 20 мин после начала реакции наблюдается появление на кривой распределения частиц мелких частиц,

содержание которых возрастает при дальнейшем протекании полимеризации. Причем числовая доля мелких частиц в суспензии нарастала вплоть до этого времени. В результате авторами сделан вывод о том, что существенную роль в образовании распределения частиц по размерам играет диспергирование ПМЧ.

Авторами работы [175] показана S-образная форма зависимости максимального среднего диаметра частиц от времени, которая, по мнению авторов указывает на существование «автокаталитической» стадии процесса («липкой» стадии). Обнаружено, что максимальная скорость слипания ПМЧ наблюдается через 100 мин. после начала процесса (~50-60% превращения).

Таким образом, важной задачей при разработке суспензионных процессов полимеризации является обеспечение стабильности полимеризующейся системы, определяющей внешний вид, размер и распределение по размерам полимерных частиц на второй («липкой») стадии полимеризации. Существенное влияние оказывают интенсивность перемешивания, а также природа и концентрация стабилизатора.

Авторами [94, 177] показано, что при протекании сополимеризации стирола с метилметакрилатом при скорости перемешивания 400-600 об/мин наблюдается увеличение размера частиц со временем до достижения максимального значения через 150-180 мин. Причем отмечено, что при меньшей скорости перемешивания унимодалное распределение частиц по размерам, наблюдаемое на начальных стадиях полимеризации, переходит в бимодалное с высоким содержанием мелких частиц. При более высоких скоростях перемешивания изменение распределения частиц по размерам со временем полимеризации менее заметно.

Авторами [96, 176] при исследовании полимеризации стирола в присутствии полиметакриловой кислоты (ПМАК) показано, что критическая фаза, завершающаяся агломерацией системы, определяется не столько вязкостью мономерно-полимерных капель, сколько стабилизирующим действием применяемого диспергатора. В слабо стабилизированных

системах с увеличением концентрации ПМАК необратимое слипание, приводящее к агломерации всей полимерно-мономерной массы, происходит при все более высоких степенях полимеризации. В достаточно стабильной системе (0,5 ПМАК) наблюдается визуально трудно устанавливаемый период частичного слипания частиц, не завершающийся сплошной агломерацией.

Эффективность полимерного стабилизатора определяется не только его концентрацией, но также конформационным состоянием его макромолекул в водном растворе [106, 151, 152]. Таким образом, стабилизирующее действие полимерного диспергатора зависит от факторов, определяющих подвижность его макромолекул в водном растворе и толщину создаваемого им адсорбционного слоя.

При исследовании суспензионной полимеризации стирола в присутствии полиметакриловой кислоты [143, 158] обнаружено, что увеличение молекулярного веса полимерного диспергатора приводит к росту величины удельной поверхности образовавшихся полимерных гранул, что свидетельствует об увеличении его стабилизирующих свойств. Это факт авторы [159] связывают с большей эффективной гибкостью полимерной цепи и большей толщиной защитного адсорбционного слоя при высших молекулярных весах.

Аналогичные результаты получены авторами [160-162, 177, 178], изучавшими влияние молекулярного веса поливинилового спирта на стабильность реакционной системы в процессе суспензионной полимеризации стирола. Обнаружено, что поливиниловый спирт с молекулярной массой более 40000 обеспечивает лучший стабилизирующий эффект.

Регулирование стабилизирующих свойств полимерного диспергатора также осуществляют изменением соотношения липофильных и липофобных звеньев в составе его макромолекул. Например, авторы [160, 161], изучавшие суспензионную полимеризацию стирола, показали, что стабилизирующее действие поливинилацетата со степенью гидролиза 88% сильнее, чем со

степенью гидролиза 98%. Авторы объясняют этот факт образованием большей толщины адсорбционного слоя полимера в первом случае.

Изучая суспензионную полимеризацию метилметакрилата в присутствии сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой (МКМ), авторы [174] показали, что увеличение доли звеньев метилметакрилата в сополимере улучшает стабилизирующее действие полимерного диспергатора. Наблюдаемые результаты авторы объясняли повышением адсорбционной способности ПАВ и конформационными изменениями макромолекул диспергатора.

Конформационное состояние и гибкость макромолекул полиэлектролитов, как известно, определяется их степенью нейтрализации и ионной силой раствора. Авторы [102] изучали влияние концентрации и степени нейтрализации диспергатора – полиметакриловой кислоты – на вязкость ее растворов и поверхностную активность с целью нахождения связи между этими свойствами растворов диспергатора и их стабилизирующим действием при суспензионной полимеризации стирола. Показано, что водные растворы не нейтрализованной полиметакриловой кислоты являются малоэффективными стабилизаторами. Только при относительно высоких концентрациях (от 1 г/дл полиметакриловой кислоты и выше) возможно успешное проведение суспензионной полимеризации стирола. При использовании растворов частично нейтрализованной полиметакриловой кислоты (0,1-0,3) с увеличением концентрации диспергатора происходит резкое увеличение вязкости раствора и проведение суспензионной полимеризации становится возможным при значительно меньших концентрациях диспергатора (0,01 г/дл). Увеличение ионной силы раствора полиметакриловой кислоты выше 0,5 приводит к снижению ее стабилизирующих свойств.

Слабые стабилизирующие свойства полиметакриловой кислоты в области низких степеней ионизации авторы [174] объясняют наличием относительно компактной структуры макромолекул, возникающей в

результате наличия внутримолекулярных водородных связей и гидрофобных взаимодействий. При степени нейтрализации 0,1-0,3 макромолекулы диспергатора в результате установившегося равновесия между силами электростатического отталкивания и внутримолекулярного притяжения переходят в свободно свернутое состояние, характеризующееся наибольшей гибкостью макромолекулярной цепи. Это объясняет, по мнению авторов [102], оптимальные стабилизирующие свойства нейтрализованной полиметакриловой кислоты. Дальнейшее увеличение ионной силы раствора приводит к образованию предельно больших объемов макромолекул полиметакриловой кислоты со значительной жесткостью цепей и сворачиванию их в результате теплового движения. В результате стабилизирующее действие диспергатора снижается.

В работах [103, 162-174] представлены результаты изучения влияния ионной силы раствора, регулируемой добавкой разного количества хлористого натрия на стабилизирующее действие полиметакриловой кислоты в процессе суспензионной полимеризации стирола. Показано, что зависимость стабилизации полимеризующихся эмульсий стирола от концентрации соли проходит через максимум, причем, чем ниже степень нейтрализации полиметакриловой кислоты, тем меньше величина максимума, и он наблюдается при меньших ионных силах раствора.

Действие соли на водные, не нейтрализованные растворы полиметакриловой кислоты, в которых макромолекулы находятся в свернутом состоянии с большим количеством внутримолекулярных водородных связей, авторы [174] объясняют разрывом водородных связей и повышением гибкости цепей. Эти явления, по мнению автора, происходят при весьма малых добавках соли, а при дальнейшем возрастании ее концентрации происходит высаливание полиэлектролита. В результате, наблюдается резкое возрастание, а затем резкое снижение стабилизирующего действия полиметакриловой кислоты. Добавление хлористого натрия к частично нейтрализованной полиметакриловой кислоте способствует еще

большому увеличению гибкости цепи за счет экранизации зарядов и уменьшения вероятности образования водородных связей. Но при избыточных количествах соли также наблюдается высаливание полиметакриловой кислоты.

При относительно высоких степенях нейтрализации (0,6), когда макромолекулы полиметакриловой кислоты находятся в развернутом состоянии со значительной жесткостью цепей, для частичного подавления диссоциации и экранизации зарядов требуется присутствие соли в более высоких концентрациях. Несмотря на то, что при этом происходит увеличение гибкости макромолекул, структура клубков, по мнению авторов [77], остается более рыхлой вследствие осмотических сил набухания, чем и объясняется лучшее стабилизирующее действие частично нейтрализованных растворов полимера.

Разными исследователями обнаружено, что гетерофазная полимеризация в присутствии полимерных ПАВ часто сопровождается побочным процессом образования частиц коллоидной степени дисперсности [148, 149].

Механизм образования высокодисперсной фракции с размером частиц менее 1 мкм до сих пор остается дискуссионным. Авторы [18, 19, 29-33] считают, что в результате частичного растворения мономера в воде наряду с полимеризацией в каплях, происходит полимеризация в водной фазе. Количество полимера, образовавшегося в каждой фазе, определяется растворимостью мономера в воде и распределением инициатора между фазами. На основании анализа ММР полимеров, полученных в таких условиях, авторы пришли к выводу, что сопутствующая реакция протекает в воде. Аналогичные выводы были сделаны авторами [168], исследовавшими суспензионную полимеризацию винилхлорида.

Образование высокодисперсной фракции объясняют протеканием полимеризации по эмульсионному механизму в результате частичного

растворения мономера особенно в присутствии полимерных гидрофильных диспергаторов.

В работе [160], посвященных исследованию суспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии поливинилового спирта, также обращается внимание на образование наряду с полимерными частицами с размером 100-250 мкм, высокодисперсных частиц с размером менее 1 мкм. Авторы считают, что механизм образования высокодисперсной фракции полимера не является ни эмульсионным, ни растворным, а просто представляет собой тончайший гранульный полимер.

Несмотря на наблюдаемые разногласия разных авторов в отношении механизма образования высокодисперсной фракции в процессе гетерофазной полимеризации в присутствии полимерных ПАВ можно выделить ряд факторов, которые однозначно влияют на ее количество. Авторы [162], изучавшие микросуспензионную полимеризацию стирола в присутствии поливинилового спирта наблюдали увеличение содержания высокодисперсного полимера при иницировании процесса инициаторами в ряду: перекись лаурила, перекись бензоила и азоизобутиронитрил. Авторы связывают этот факт с увеличением растворимости инициаторов в воде в этом ряду.

Аналогичные результаты получены авторами [162, 181], исследовавшими микросуспензионную полимеризацию стирола в присутствии маслорастворимого инициатора 2,2'-азобис(2,4-диметилвалеронитрил) (V-65) и водорастворимого – 2,2'-азобис(2-амидопропан)дигидрохлорид (V-50). В присутствии маслорастворимого V-65 были получены полимерные частицы размером 5,82 мкм, а в присутствии водорастворимого – 0,20 мкм. Авторы объясняют этот факт разной растворимостью инициаторов в водной фазе и образованием высокодисперсной фракции полимерных частиц в водной фазе.

Образование высокодисперсной фракции при гетерофазной полимеризации в присутствии полимерных ПАВ также определяется концентрацией и природой диспергатора.

Авторами [182] обнаружено, что при микросуспензионной полимеризации метилметакрилата в присутствии смеси поливинилового спирта и додецилсульфата натрия образуется большое количество высокодисперсной фракции частиц. Кроме того, отмечается, что при стабилизации частиц поливиниловым спиртом высокодисперсная фракция частиц не может быть полностью удалена с поверхности суспензионных полистирольных частиц. Адсорбированные на суспензионных частицах подвижные гидрофобные сегменты макромолекул диспергатора могут наряду с макромолекулами, находящимися в водной фазе в свободном виде использоваться для солубилизации мономера и образования полимер-мономерных частиц в водной фазе. Более того, существует некоторая степень прививки диспергатора на сополимер, что, по мнению авторов [182], и объясняет трудности удаления высокодисперсных частиц от суспензионных.

Влияние природы и концентрации полимерного диспергатора на образование высокодисперсной фракции полимера при суспензионной полимеризации метилметакрилата отмечается авторами [182]. При использовании в качестве диспергатора сольвара (частично омыленный поливинилацетат с содержанием ацетатных групп 12%) содержание высокодисперсной фракции частиц в полимерной суспензии в 3-6 раз ниже, чем в присутствии гипана (сополимер акрилата натрия с акриламидом и нитрилом акриловой кислоты (80:10:10 масс. ч.) и в 2-7 раз меньше чем в присутствии сополимера метакрилата натрия и метилметакрилата (70:30 масс. ч.), МКМ.

Анализ литературы показывает, что нет данных о систематических исследованиях топахимических и кинетических закономерностей суспензионной полимеризации, не сформулированы научные принципы выборы природы поверхностно-активных веществ для обеспечения

устойчивости полимерных суспензий, не показаны пути устранения образования высокодисперсных фракций частиц, ухудшающих свойства полимерных продуктов.

1.3.1 Формирование структурно-механического фактора устойчивости по Ребиндеру

Эмульсионная и суспензионная полимеризация являются одними из наиболее распространенных методов синтеза полимерных дисперсий, характеризующихся комплексом свойств, диктуемых областью их практического применения. Как обычно, в результате полимеризации образуется дисперсия высокомолекулярного соединения в водной фазе с концентрацией дисперсной фазы порядка 33-50 %масс. и размером частиц от 0,1 до 100 мкм. Указанные параметры системы определяются условиями проведения синтеза. Современные требования, предъявляемые к минимизации себестоимости продукции, вынуждают производить дисперсии с повышенным содержанием основного вещества (>50 %масс.), что несомненно позволяет повысить эффективность процесса синтеза и снизить трудо- и энергозатраты при их переработке. Осуществлению поставленной задачи препятствует увеличение вероятности потери агрегативной устойчивости ПМЧ во время проведения полимеризации и хранения готовой продукции. Экстремально высокая вероятность потери агрегативной устойчивости полимерной дисперсии при увеличении исходного объемного соотношения мономер/вода характерна в случае синтеза полимеров с низкой температурой стеклования, например, сополимеров бутил(мет)акрилата и метакриловой кислоты. Дисперсии таких сополимеров широко используют для получения адгезивных материалов и пленочных покрытий, что объясняет актуальность рассмотрения факторов устойчивости таких дисперсных систем. Технологические решения возникающих проблем, связанных с потерей агрегативной устойчивости коллоидных систем, требуют комплексного решения на основе создания новых научных подходов к

регулированию устойчивости высококонцентрированной дисперсии полимеров на всех стадиях их синтеза.

Оптимизация процесса стабилизации ПМЧ на всех стадиях гетерофазной полимеризации основано на определении лимитирующих факторов агрегативной устойчивости дисперсной системы. Совокупность физико-химических процессов, приводящих к потере исходной эмульсионной системы, включает в себя: изотермическую перегонку (оствальдово созревание), коагуляцию, коалесценцию и флокуляцию частиц. Возможность синтеза полимерной дисперсии, характеризующейся заданным размером частиц и коэффициентом полидисперсности, определяется созданием условий для формирования частиц по одному механизму [158, 163-166].

Процесс изотермической перегонки определяется разницей значений химического потенциала мономера в маленьких и больших (по размеру) ПМЧ. Этот процесс потери первоначального распределения ПМЧ по размерам играет значительную роль для дисперсий со средним размером частиц менее 0,1 мкм. Для более крупных частиц вклад капиллярного давления и, следовательно, увеличение свободной энергии системы за счет возрастания давления в дисперсной фазе становится незначительным, что дает возможность пренебрегать этим процессом. Также, снижение роли изотермической перегонки в процессе гетерофазной полимеризации обусловлено существующими ультранизкими значениями межфазного натяжения на границе мономер/водный раствор ПАВ и высокой температурой проведения полимеризации.

Определяющую роль в агрегативной устойчивости ПМЧ на стадии их синтеза и хранения уже готового продукта играет процесс коагуляции, что в максимальной степени оказывает влияние на свойства полимерной системы, особенно на начальном этапе ее синтеза.

Существенный вклад в обеспечение агрегативной устойчивости полимерных микросфер или ПМЧ на всех стадиях синтеза

высокомолекулярного соединения вносят реологические свойства (модуль упругости, предел текучести и вязкость) тонкой пленки, сформированной на межфазной поверхности, рассматриваемые в теории, известной под общим названием: структурно-механический барьер по Ребиндеру [158].

Термодинамические особенности тонкого слоя дисперсионной среды, возникающего при сближении двух ПМЧ, определяют дальнейшую судьбу этих двух дисперсных частиц. В тонких слоях жидкости, толщина которых не превышает 100 нм, возникает расклинивающее давление. Оно вызвано особым состоянием тонких слоев на границе раздела фаз. Вблизи любой фазовой границы существуют поверхностные силы, сфера действия которых распространяется на определенное расстояние от поверхности. Дальнодействие поверхностных сил определяется электрическими, структурно-механическими и молекулярными составляющими. На поверхности любой фазы, а также на границе раздела фаз, находящихся на определенном расстоянии друг от друга, поверхностные силы действуют обособленно.

При сближении границ раздела происходит перекрытие двух смежных тонких пленок, сформированных не только молекулами ПАВ, но кластерными структурами молекул воды и самим синтезируемым полимером. До перекрытия объемов этих пленок свободная энергия систем оставалась неизменной, а давление (Р) в зазоре между телами было равно давлению в объеме жидкости P_0 , [163, 164]. После перекрытия рассматриваемых тонких пленок, сформированных на межфазной границе, свободная энергия системы изменяется, а в прослойке жидкости возникает направленное в сторону соприкасающихся тел давление, названное Дерягиным расклинивающим.

Величина расклинивающего давления в простейшем случае равна:

$$\pi(h) = P_0 - P$$

В случае положительного расклинивающего давления, препятствующего сближению частиц, давление в тонком слое жидкости Р

меньше давления в объеме жидкости P_0 . Жидкость из объема дисперсионной среды перемещается в тонкую прослойку. В таких условиях, для сближения двух тел необходимо приложить дополнительное усилие, равное расклинивающему давлению. Когда давление в слое жидкости больше давления в объеме, т.е. $P > P_0$ (отрицательное расклинивающее давление, т.е. $\pi(h) < 0$), жидкость будет вытекать из зазора, а частицы – самопроизвольно сближаться.

Расклинивающее давление связано с изменением свободной поверхностной энергии, которую можно выразить через приращение энергии Гиббса. При условии обратимости изменения системы в результате приращения толщины прослойки на величину dh для изобарно-изотермического процесса при постоянстве химического потенциала работа внешних сил $\pi(h)dh$ равна приращению энергии Гиббса dG :

$$-\pi(h)dh = dG \text{ или } \pi(h) = -(dG/dh)_{T,P,\mu}$$

Расклинивающее давление есть частное производное изменения энергии Гиббса по изменению толщины прослойки жидкости в случае перекрытия межфазных поверхностных областей. Расклинивающее давление представляется как давление, действие которого направлено по нормали к поверхности раздела фаз.

Представление о расклинивающем давлении – одно из фундаментальных в коллоидной химии. Расклинивающее давление проявляется во всех случаях образования тонких слоев жидкости. Понятие о расклинивающем давлении является основополагающим в теории ДЛФО, которая названа по первым буквам фамилии ученых, предложивших ее (Б.В. Дерягин, Л.Д. Ландау, Е. Фервей и Дж. Овербек). В этой теории рассмотрено соотношение двух сил: дисперсионных сил притяжения и электростатических сил отталкивания одноименно заряженных частиц.

Теория позволяет изменять устойчивость лиофобных дисперсных систем. При сближении частиц до определенного расстояния h возникают силы межмолекулярного взаимодействия $\pi_m(h)$; им противодействуют

электростатические силы $\pi_3(h)$. Формирование двойного электрического слоя происходит самопроизвольно и приводит к снижению поверхностной энергии системы. Соотношение между электростатическим отталкиванием и межмолекулярным притяжением изменяется в зависимости от расстояния h между поверхностями двух частиц.

Участие в формировании тонкой стабилизирующей пленки на поверхности ПМЧ кластерных структур молекул воды и ПАВ, особенно в условиях использования высокомолекулярных стабилизаторов приводит к значительному увеличению вклада структурно-механического барьера по Ребиндеру в общее обеспечение агрегативной устойчивости ПМЧ на всех этапах их эволюции в реакционной смеси процесса синтеза полимерной дисперсии. Существует два основных подхода при рассмотрении модели реализации фактора агрегативной устойчивости, связанного с реологическими свойствами тонкой межфазной пленки. Первая модель структурно-механического барьера основана на рассмотрении развития деформации в тонкой пленке, представляющей собой межфазный адсорбционный слой (МАС) ПАВ. В работах Ребиндера, как правило, при рассмотрении МАС акцентировалось внимание на использовании высокомолекулярного ПАВ. В МАС, являющемся двумерной тонкой пленкой, на межфазной границе возможны фазовые переходы, известные как золь-гель переход. Такая двумерная фаза геля обладает всеми реологическими характеристиками (модуль упругости, предел текучести и вязкость), присущими макроскопическим трехмерным фазам, относящимся к гелям высокомолекулярных соединений.

На больших расстояниях между ПМЧ МАС не перекрываются, сила отталкивания равна нулю, но сила притяжения уже имеет определенное значение. Следовательно, ПМЧ могут самопроизвольно сближаться. При достижении расстояния между ними, соответствующего удвоенной толщине МАС, начинается деформация МАС. Если МАС имеет структуру, характеризующуюся как гель высокомолекулярного соединения или

жидкокристаллическую структуру, образованную молекулами ПАВ и кластерами воды, реологические свойства которой описываются упруго-вязким поведением при деформировании, то возникает сила отталкивания. Зависимость силы отталкивания в деформируемом МАС определяется законом Гука и характеризуется эффективным модулем упругости МАС.

Судьба двух сближающихся ПМЧ полностью зависит от соотношения двух сил: сил притяжения и сил, препятствующих вытеснению дисперсионной среды и МАС из зазора между ПМЧ. Если возникающая сила отталкивания меньше чем сумма сил, вызывающих сближение ПМЧ (дисперсионные силы притяжения, силы, связанные с броуновским движением и движением ПМЧ в потоке дисперсионной среды, возникающем при перемешивании реакционной системы), то деформация МАС увеличивается. Такая картина сохраняется вплоть до значений сдвиговых напряжений в МАС, соответствующих пределу текучести структуры МАС. При сдвиговых напряжениях выше предела текучести структуры МАС наблюдается процесс истечения материала МАС из зазора между ПМЧ. Утоньшение пленки между ПМЧ, формируемой из остатков выдавливаемых МАС, приводит к их коагуляции.

Создание эффективного структурно-механического барьера зависит от многих факторов, диктуемых условиями проведения синтеза полимерной дисперсии. В целях обеспечения требуемой агрегативной устойчивости ПМЧ на всех стадиях синтеза полимерного продукта с высоким содержанием (более 50%) сухого вещества необходимо учитывать кинетические особенности формирования МАС, особенно, в случае использования высокомолекулярных ПАВ. Формирование межфазного слоя высокомолекулярных ПАВ определяется не единственной лимитирующей стадией процесса. Необходимо отдавать себе отчет, в том, что иммобилизация макромолекул на межфазной границе представляет собой сложный процесс, включающий транспорт макромолекул или их агрегатов к поверхности раздела фаз, их закрепление на поверхности ПМЧ, ориентацию

фрагментов или звеньев полимерных цепей в соответствии с гидрофильно-гидрофобными взаимодействиями и балансом меж- и внутримолекулярных водородных связей. Важную роль в создании эффективного структурно-механического барьера, препятствующего потере агрегативной устойчивости системы, играют кластеры молекул воды. Их образование вызвано гидрофильностью мономерных звеньев и сохранением при увеличении концентрации органических молекул. В результате реализации этих сложных физико-химических процессов и происходит формирование структурированного слоя концентрированного ПАВ на межфазной границе. Относительные скорости этих процессов, энергетические и энтропийные факторы зависят от природы высокомолекулярного ПАВ, химической природы мономера, температуры и состава водной фазы.

Другим возможным способом формирования структурно-механического барьера, препятствующего коагуляции ПМЧ, является формирование МАС гидрофильным гибкоцепным полимером, не обладающим способностью осуществить золь-гель переход при увеличении концентрации, в частности, при формировании тонкой пленки на межфазной границе. Была предложена схема, в которой гибкоцепной высокомолекулярный стабилизатор адсорбируется на межфазной границе в форме петель, ориентированных перпендикулярно границе раздела фаз. Имобилизация каждой из таких петель на межфазной границе осуществляется за счет ограниченного числа мономерных звеньев. Следовательно, основное количество мономерных звеньев полимерной цепи участвуют в формировании толстого слоя на межфазной границе, характеризующегося высоким содержанием дисперсионной среды. Для систем, рассматриваемых в рамках представляемой работы, дисперсионной средой является водный раствор электролита, который в некоторых случаях содержит дополнительные органические вещества, например, глицерин.

Поведение МАС в системах, где его строение может быть представлено в виде петель, вызывает необходимость рассматривать перекрытие рыхлых

толстых адсорбционных слоев при сближении ПМЧ для объяснения повышения агрегативной устойчивости системы. В этом случае возникает сила, связанная с осмотическим давлением, определяемым изменением энтропии системы в тонком зазоре, разделяющем сближающиеся ПМЧ.

Усложняет картину процесса стабилизации ПМЧ с использованием высокомолекулярных ПАВ, относящихся к классу гидрофильных гибкоцепных полимеров, возможность флокуляции дисперсных частиц. Образование «мостиковых» структур, соединяющих отдельные ПМЧ в общую массу, благодаря адсорбции макромолекул высокомолекулярного ПАВ на нескольких частицах, приведено на рис. 1.3.1.1. Такая картина взаимодействия ПМЧ и полимерного стабилизатора возможна при концентрации ПАВ ниже значения, обеспечивающего достижение его максимальной адсорбции. То есть, при условиях существования разреженного МАС открывается возможность иммобилизации сегментов макромолекулы, первоначально адсорбированной на поверхности, другой ПМЧ. Избежать угрозы такого вида потери агрегативной устойчивости возможно в условиях выбора рецептуры реакционной смеси, обеспечивающей реализацию максимальной адсорбции высокомолекулярного ПАВ при установленной дисперсности мономерной фазы.

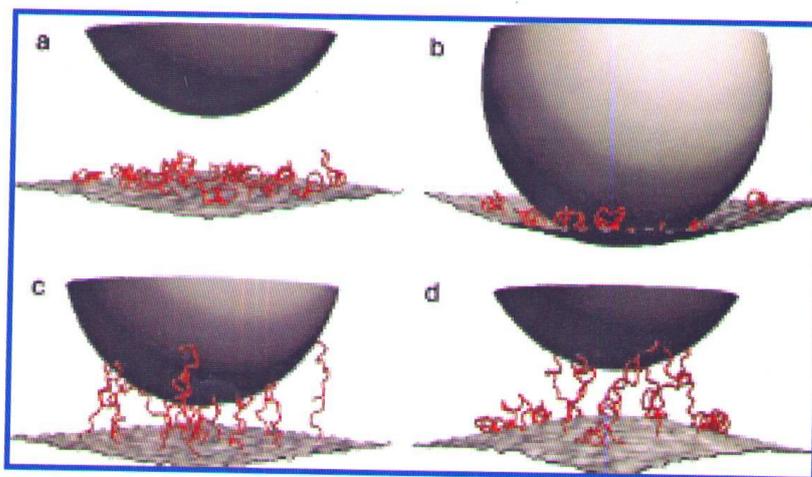


Рисунок 1.3.1.1. Схема флокуляции двух ПМЧ.

Любой из вариантов схемы формирования особых свойств МАС, проявляющего способность реализации структурно-механического барьера по Ребиндеру, при введении в систему ПАВ как высокомолекулярного, так и низкомолекулярного строения приводит к снижению значений константы Гамакера для ПМЧ.

Таким образом, высокую эффективность структурно-механического барьера определяют следующие условия:

- наличие повышенной упругости и вязкости, сочетающихся с механической прочностью (пределом текучести) адсорбционных и межфазных слоев стабилизатора, то есть их способность сопротивляться деформации и разрушению в сочетании с их достаточной подвижностью, обеспечивающей «залечивание» статистически возникающих дефектов слоя;
- лиофильность наружной части межфазного или адсорбционного слоя, обеспечивающая плавность перехода от дисперсионной фазы к дисперсной среде.

Использованием взаимодополняющих подходов теории ДЛФО и структурно-механического барьера по Ребиндеру можно в значительной степени объяснить агрегативную устойчивость полимерных микросфер, стабилизированных неионными ПАВ (содержащими оксиэтильные олигомерные части) и смесями на их основе.

Для МАС неионных ПАВ существует модель, предполагающая расположение молекул вдоль поверхности раздела в виде зигзагов или спиралей с гидрофильными участками, обращенными в воду [52]. В этом случае электростатический фактор определяет относительно малый вклад в расклинивающее давление.

Использование смесей ПАВ на основе оксиэтилированных спиртов или кислот при частичной их сульфатированности открывает новые возможности для управления агрегативной устойчивостью ПМЧ при полимеризации малорастворимых в воде мономеров. Для таких систем особенно важную роль в формировании структурно-механического фактора стабилизации

эмульсий играют микроэмульсии, которые образуются в поверхностном слое частиц или капель мономера. Структурированные пленки для таких систем формируются из объема микроэмульсии. Тонкая стабилизирующая пленка может иметь структуру коллапсированной микроэмульсии [158, 163-166]. Процесс формирования пограничного слоя протекает в две стадии: накопление микроскопической эмульсии и ее структурирование в межфазном слое, что подтверждается повышением предельного напряжения сдвига межфазных слоев, сформированных из коллапсированных микроэмульсий.

Эти микроэмульсии, как свидетельствуют результаты прецизионных электронномикроскопических исследований, представляют собой высококонцентрированные дисперсные системы, имеющие размер капель $100\div 200$ Å и содержащие 90-95% масляной фазы и $10\div 15\%$ концентрированного раствора эмульгатора.

Необходимо учитывать, что процесс массопереноса ПАВ и образование квазиспонтанной микроэмульсии на границе раздела фаз протекает в неравновесных условиях. Только перераспределение эмульгатора между контактирующими фазами и тонкой межфазной пленкой обуславливает образование двумерной структуры этой тонкой пленки, обладающей высокой прочностью. Реализация такой структуры на межфазной границе может обеспечить значительное повышение прочности самих индивидуальных адсорбционных слоев ПАВ. Такое поведение системы приводит к тому, что в некоторых случаях эти пленки представляют собой настолько прочную жидкокристаллическую структуру, что могут быть отделены от поверхности ПМЧ. Такое механическое извлечение двумерной структуры с межфазной границы происходит без нарушения целостности пленки. Фазовые пленки такого рода, сформированные на поверхности ПМЧ, могут рассматриваться в качестве представителя особого вида структурно-механического барьера, ответственного за высокую агрегативную устойчивость ПМЧ на всех стадиях синтеза полимерных дисперсий.

Использование смесей ПАВ на основе оксиэтилированных жирных спиртов или кислот с различной степенью сульфатирования требует внимательного подбора условий проведения синтеза полимерных дисперсий, начиная с рецептуры реакционной смеси, температурных режимов проведения процесса и оканчивая, выбором способа введения мономерной фазы в реактор (единовременно, дробно или с использованием форэмульсии).

Условия проведения процесса полимеризации должны обеспечивать создание тонкой пленки коллапсированной микроэмульсии, состоящей не менее, чем из пяти слоев микрокапель. Для снижения вероятности потери агрегативной устойчивости системы вследствие флуктуации распределения ПАВ в системе используются количества стабилизатора, обеспечивающее значительно большую реальную толщину оболочки ПМЧ, сформированной из микроэмульсии.

При гетерофазной полимеризации мономеров процессы образования ПМЧ и формирования межфазного адсорбционного слоя на их поверхности протекают одновременно. Уже на начальной стадии полимеризации (5-10% конверсии мономера) в поверхностном слое частиц образуется высокомолекулярный полимер, который не может не влиять на свойства межфазных слоев частиц. Этот продукт реакции полимеризации может выполнять роль компонента стабилизирующей пленки, формирующейся на поверхности раздела фаз.

Уникальную возможность предотвратить процесс коалесценции ПМЧ на всех стадиях синтеза полимерной дисперсии обеспечивает только структурно-механический барьер по Ребиндеру. Все рассмотренные механизмы реализации этого фактора агрегативной устойчивости несут присущую только им способность сохранять механическую целостность тонкой пленки, сформированной на межфазной границе. Эта пленка является последней линией защиты, препятствующей установлению непосредственного контакта неполярного ядра одной ПМЧ при сближении с другой ПМЧ, рис. 1.3.1.2. На начальной стадии полимеризации, когда

приповерхностный слой ПМЧ может характеризоваться как вязкая жидкость, разрыв стабилизирующей пленки может привести к слиянию капель. Вероятность такого процесса сохраняется до момента образования твердообразной оболочки на поверхности ПМЧ, если вода является осадителем для синтезируемого полимера. Как правило, такая оболочка, характеризующаяся не только вязкими свойствами, но и упругими, а также пределом текучести формируется при 30% степени конверсии мономера в реакционной среде. Но даже при более высоких степенях конверсии мономера сохраняется опасность прорыва стабилизирующей тонкой пленки в образовавшемся зазоре между двумя ПМЧ. Реализация такого варианта взаимодействия между ПМЧ приводит к образованию границы раздела фаз, характеризующейся отрицательной кривизной. Такое изменение геометрии межфазной границы способствует осуществлению процесса изотермической перегонки мономерной фазы из области ограниченной границей раздела фаз, имеющей положительную кривизну в область контакта неполярных ПМЧ. Данный вид процесса массопереноса мономера в системе приводит к образованию фазового контакта между ПМЧ. При установлении множественных контактов такого типа между отдельными ПМЧ происходит образование объемного коагулюма. Использование ПАВ, не способных формировать механически устойчивые пленки, приводит к увеличению вероятности прорыва пленки дисперсионной среды, возникающей в тонком зазоре между сближающимися ПМЧ. Термодинамическая детерминированность такого поведения большинства низкомолекулярных ПАВ определяется диаграммой фазового состояния системы вода-мономер-ПАВ. В тонком зазоре могут возникнуть условия, обусловленные концентрацией вышеуказанных веществ, характерные для получения эмульсии другого типа относительно исходной эмульсии. А точнее, если исходно ПАВ стабилизировало прямую эмульсию, то при увеличении его концентрации в тонком зазоре между двумя ПМЧ приводит к фазовому состоянию системы, отвечающей получению устойчивой обратной эмульсии.

Следовательно, для ПАВ неспособных к формированию структурно-механического барьера по Ребиндеру сохраняется возможность диспергирования прослойки водной фазы между двумя ПМЧ, рис. 1.3.1.2.

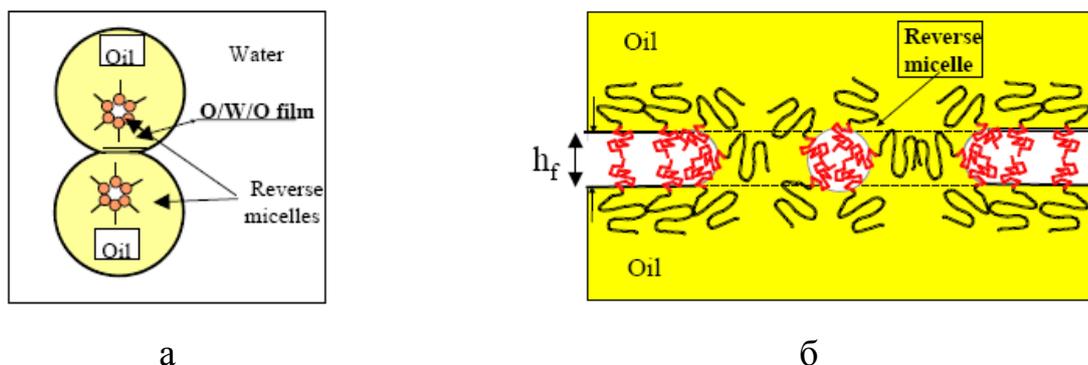


Рисунок 1.3.1.2. Схема образования тонкой прослойки водной фазы между двумя сближающимися ПМЧ (а), механизма разрушения (диспергирования) тонкой прослойки между двумя ПМЧ (б).

Комплексное рассмотрение процесса стабилизации ПМЧ, учитывающее лиофилизацию поверхности ПМЧ, особенности строения двойного электрического слоя (ДЭС) и реологических свойств МАС, позволяет повысить эффективность проведения синтеза полимерных дисперсий с заданными свойствами методом гетерофазной полимеризации в концентрированных системах.

Глава 2. Объекты и методы исследования

2.1 Исходные вещества

Перечень мономеров использованных в работе представлен в таблице

2.1.1.

Таблица 2.1.1. Перечень мономеров использованных в работе.

№ п/п	Наименование	Химическая формула	Производитель
1	Акриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	ОАО «ДОС», г. Дзержинск, РФ, ТУ 6-01-1182-79 или ОАО «Акрилат» г. Дзержинск, РФ, ТУ 2431-001- 52470063-2002
2	Метакриловая кислота	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOH}$ CH_3	ОАО «ДОС», г. Дзержинск, РФ, ТУ 2431-027-558-56863- 2003 или Arkema, Франция
3	Эфир метиловый акриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	ОАО «СИБУР- Нефтехим», г. Дзержинск, РФ, ГОСТ 19433-88-3.2
4	Эфир этиловый акриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	Evonik, Германия
5	Эфир бутиловый акриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_8$	ОАО «Акрилат», г. Дзержинск, РФ, ТУ 2435-002-52470063- 2003 или Evonik, Германия
6	Эфир гептиловый акриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_7\text{H}_{15}$	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ
7	Эфир нониловый акриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_9\text{H}_{19}$	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ
8	Эфир метиловый метакриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COOCH}_3$ CH_3	Evonik, Германия
9	Эфир этиловый метакриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO C}_2\text{H}_5$ CH_3	Evonik, Германия
10	Эфир бутиловый метакриловой кислоты	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{COO C}_4\text{H}_8$ CH_3	Evonik, Германия
11	2-акриламидо-2-ме- тилпропансульфокислота, марка AMPS 2404	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}-\text{NH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ O	Lubrizol, США

В условиях, близких к промышленным, исходные вещества соответствовали действующим ГОСТ и ТУ и дополнительной очистке не подвергались.

Инициаторы:

- персульфат аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, ГОСТ 20478-75 – применяли продукт марки «ХЧ», содержащий не менее 99,5% активного вещества;

- перекись бензоила – $(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_2$, ГОСТ 14888-78 - очищали переосаждением из раствора в хлороформе метанолом и сушили под вакуумом до постоянного веса.

Органические растворители:

- Диметилформамид, х.ч., ГОСТ 20289-74;

- Циклогексанол, х.ч., ТУ 6-09-06-1174-85;

- Изопропиловый спирт, х.ч., ТУ 6-09-402-87.

Перечень использованных в работе низкомолекулярных ПАВ приведен в таблице 2.1.2.

Таблица 2.1.2. Перечень использованных низкомолекулярные ПАВ.

№ п/п	Наименование, марка	Химическая формула	Производитель
1	2	3	4
<u>Ионогенные</u>			
<u>Алкилсульфаты</u>			
1	Лаурилсульфат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$	“Hebei Xuye Import & Export Co., Ctd”, Китай
<u>Алкилсульфонаты</u>			
2	Лаурилсульфонат натрия	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	ПАО «Шосткинский завод химических реактивов», г. Шостка, Украина, ТУ 6-09-64-70
<u>Алкиларенсульфонаты</u>			
3	Алкилбензол сульфонат натрия (АБС-Na)	$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	ООО «ПО «Киришинеф-теоргантез», г. Кириши, РФ, ТУ 2481-037-04689375-95

1	2	3	4
<u>Соли сульфоксиэтилированных алкилфенолов</u>			
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» г. Дзержинск, РФ, 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)	$C_8H_{17}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_n$ SO_3Na $n=25$	BASF, Германия
7	Натриевая соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Левенол WZ)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_n$ SO_3Na $n=8$	КАО, Япония
8	Аммонийная соль сульфоксиэтилированного алкилфенола (Хайтенол N-08)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_n$ SO_3NH_4 $n=6$	КАО, Япония
<u>Соли сульфоксиэтилированных жирных спиртов</u>			
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			
<u>Оксиэтилированные жирные спирты</u>			
12	Смесь этоксилированных линейных жирных спиртов (Disponil A 1080)	$R-O(CH_2CH_2O)_nH$	Cognis, Германия
<u>Оксиэтилированные алкилфенолы</u>			
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», г. Дзержинск, РФ, 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», г. Дзержинск, РФ, ГОСТ 8433-81

1	2	3	4
15	Оксиэтилированный нонилфенол (Неонол АФ 9-12)	$C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{12}H$	ОАО «Нижне- камскнефтехим», г. Нижнекамск, РФ, 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

Перечень полимерных объектов для термодинамических исследований их взаимодействия с водой приведен в таблице 2.1.3.

Таблица 2.1.3. Полимеры, использованные в термодинамических исследованиях.

№ п/п	Состав (% мол.)	КЧ, мг КОН/1 г полимера	$\bar{M}_n * 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Tg, °C
1	2	3	4	5	6
1	ПАК	-	4	2.56	-
2	ПАК	-	10	3.48	-
3	ПАК	-	70	3.26	-
4	ПАК	-	100	3.50	-
5	ПАК	-	120	4.69	-
6	ПАК	-	2000	-	-
7	МА-АК (30:70)	513,6	5,7	3.00	80
8	МА-АК (56:44)	308,7	6,1	2.78	43
9	МА-АК (82:18)	118,5	6,1	2.78	18
10	БА-АК (50:50)	-	5,1	3.12	2
11	ГА-АК (50:50)	-	7,3	3.00	-
12	НА-АК (50:50)	-	5,8	3.26	-
13	ММА-АК (30:70)	487,0	8,0	3.91	-
14	ММА-АК (57:43)	273,0	9,6	4.85	-
15	ММА-АК (83:17)	97,1	20,0	4.16	130

Полимеры были синтезированы и очищены по методике работы [1].

В таблице 2.1.4 приведен перечень полимерных поверхностно-активных веществ.

Таблица 2.1.4. Состав и свойства использованных полимерных ПАВ.

№ п/п	Название	Химическая формула	Обозначение	Мономерный состав	Свойства	Производитель
1	2	3	4	5	6	7
1	Гипан	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}})_n-(\text{CH}_2-\underset{\text{CONH}_2}{\text{CH}})_m--(\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}})_k-$	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», г. Дзержинск, РФ, ТУ 6-01-166-89
2	Поливиниловый спирт	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}})_n-$	ПВС 16/1	Виниловый спирт – 99% (масс.) Винилацетат – 1 % (масс.)	Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора полимера 16 Пз	ОАО «Невинномысский Азот», г. Невинномысск, РФ, ГОСТ 10779-78
			ПВС 20/4	Виниловый спирт – 96,3% (масс.) Винилацетат – 3,7 % (масс.)	Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора полимера 20 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [2]

1	2	3	4	5	6	7
			ПВС 18/10	Виниловый спирт – 90% (масс.) Винилацетат – 10 % (масс.)	Динамическая вязкость 4%-ного водного раствора полимера 18 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [2]
			ПВС 20/12	Виниловый спирт – 88% (масс.) Винилацетат – 12 % (масс.)	Динамическая вязкость 4%-ного раствора полимера 20 Пз	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [2]
3	Сополимер АМПСК-ММА	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n-(\text{CH}_2-\text{CH})_m$ $\begin{array}{cc} & \\ \text{C}=\text{O} & \text{COOCH}_3 \\ & \\ \text{NH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} & \end{array}$	АМПСК-ММА 25/0,71	2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 0,71	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [3]
			АМПСК-ММА 25/1,56	2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 1.56	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [3]
			АМПСК-ММА 25/2,0	2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислота -75 % (масс.) метилметакрилат – 25 % (масс.)	Удельная вязкость 1%-ного раствора полимера в ДМФА 2,0	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [3]

1	2	3	4	5	6	7
			АМПСК-ММА 50/0,6	2-акриламидо-2- метилпропансульфокислота -50 % (масс.) метилметакрилат – 50 % (масс.)	Удельная вязкость 1%- ного раствора полимера в ДМФА 0.6	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [3]
4	ПАМПСК	$-(\text{CH}_2-\text{CH})_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	ПАМПСК	2-акриламидо-2- метилпропансульфокислота -100 % (масс.)	Удельная вязкость 1%- ного раствора полимера в ДМФА 1,2	ФГУП «НИИ полимеров», г. Дзержинск, РФ, по методике работы [3]

2.2. Методы исследования

2.2.1. Метод квазиупругого рассеяния лазерного света

Метод квазиупругого рассеяния лазерного света [4, 5] позволяет быстро и точно определять предельное значение коэффициента трансляционной диффузии макромолекулярных частиц D_i^0 , которую можно использовать для определения структурных особенностей растворенных макромолекул в сочетании с данными независимых термодинамических или гидродинамических измерений.

В работе измерения методом квазиупругого рассеяния лазерного света проводили на фотометре рассеянного света КМХ-6/ДС «Milton Roy» и гониометре SP-81 ALV с источником света He–Ne лазер, длина волны света $\lambda = 633$ нм. Автокорреляционную функцию флуктуаций интенсивности рассеянного света определяли с помощью цифрового коррелометра «1096 Flangley Ford».

Используя полученные значения коэффициента трансляционной диффузии частиц рассчитывали их средний гидродинамический радиус R в предположении, что эти частицы имеют сферическую форму, т.е. справедливо уравнение Стокса:

$$R = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_i^0}.$$

где η – вязкость дисперсной фазы, Па·с;

D_i^0 – коэффициент трансляционной диффузии частиц;

k – постоянная Больцмана;

T – температура.

Рассеяние света любым веществом происходит из-за возникающих микроскопических тепловых флуктуаций показателя преломления $\delta \bar{n}(r, t)$. В растворах высокомолекулярных соединений основной вклад в $\delta \bar{n}(r, t)$ дают флуктуации концентраций компонентов $\delta C(r, t)$, обусловленные броуновским движением. В обычной схеме опыта интенсивность рассеянного света пропорциональна среднему значению квадрата флуктуации показателя

преломления среды. Разность интенсивностей света, рассеянного раствором и растворителем, поэтому пропорциональна среднему значению квадрата флуктуации концентрации растворенного вещества.

Экспериментально определяется автокорреляционная функция интенсивности рассеянного света:

$$G_{\tau}^r = \langle i^*(\tau) i(t + \tau) \rangle,$$

описывающая динамическое поведение интенсивности рассеянного света (i) определяемой динамикой рассеивающих центров, т.е. характеристическую связь величины i в момент времени t с ее величиной для более позднего момента времени ($t + \tau$). Используя G_{τ}^r можно рассчитать D_t^0 .

Значения радиуса R рассеивающей свет частицы, определенные методом квазиупругого рассеяния лазерного света, как правило, на несколько процентов больше, чем значения радиусов, полученные другими методами. Это происходит потому, что, во-первых, внешняя поверхность полимера может быть покрыта одним или более мономолекулярными слоями молекул растворителя, что может давать отклонение 3 – 6 Å. Во-вторых, различие с данными электронной микроскопии обусловлено возможной деформацией частиц в процессе приготовления образца для этого метода. В-третьих, метод квазиупругого рассеяния лазерного света позволяет определять радиус частиц с большой точностью, а ошибка в расчете R может возникать при использовании уравнения Стокса для систем с анизаметричными частицами.

2.2.2. Метод Вильгельми

Для определения поверхностного и межфазного (на границе с неполярной жидкостью) натяжения водных растворов ПАВ использовали метод Вильгельми [183, 184]. Метод основан на определении силы втягивания стеклянной или платиновой пластинки, обусловленной поверхностным (межфазным) натяжением водного раствора на границе с неполярной жидкостью. Противодействует втягиванию сила Архимеда и

противовес весов, на коромысле которых подвешена пластинка. С учетом силы тяжести:

$$\sigma \cdot \Pi \cdot \cos \theta + m_0 \cdot g = P + \rho \cdot V \cdot g$$

где: σ – поверхностное (межфазное) натяжение, мДж/м²;

$\Pi = 2(l + d)$ – периметр смачивания пластинки, м;

θ – угол смачивания;

$V = h \cdot l \cdot d$ – объем части пластинки, погруженной в жидкость (водный раствор), м³;

$P = m_{ж} \cdot g$ – сила втягивания пластинки, Н;

m_0 – масса пластинки, полностью погруженной в неполярную жидкость, кг;

$m_{ж}$ – масса пластинки, измеренная после втягивания в исследуемую жидкость (водный раствор), кг;

ρ – плотность исследуемой жидкости, кг/м³;

h, l, d – высота, длина и толщина погруженной в жидкость (водный раствор) пластинки, м;

g – ускорение свободного падения, 9.81 м/с².

При определении межфазного натяжения водных растворов на границе с неполярной жидкостью измерения проводили следующим образом. Первоначально помещали неполярную жидкость в кювету. Тонкую стеклянную пластинку с отполированными гранями (строго прямоугольной формы) подвешивали на электронных весах так, чтобы она была полностью погружена в неполярную жидкость, и определяли массу (m_0) пластинки в неполярной жидкости. Затем в кювету вводили исследуемый водный раствор под неполярную жидкость (плотность водного раствора больше плотности неполярной жидкости) фиксированного объема до соприкосновения с пластинкой и измеряли массу ($m_{ж}$) пластинки после втягивания в водный раствор.

Глубина (h) погружения пластинки в водный раствор была практически

одинакова во всех случаях. При условии полного смачивания ($\theta = 0$) величина поверхностного (межфазного) натяжения вычисляется по формуле

$$\sigma = \frac{(m_{жс} - m_г) + \rho \cdot h \cdot l \cdot d}{2(l + d)} \cdot g$$

Ширина и толщина используемой пластинки равны $l = 2.33 \cdot 10^{-2}$ м, $d = 1.75 \cdot 10^{-4}$ м, глубина погружения $h = 1 \cdot 10^{-3}$ м. Принимали, что для водного раствора $\rho \approx 1000$ кг/м³, тогда $\rho \cdot h \cdot l \cdot d \approx 4 \cdot 10^{-6}$ кг. Таким образом, слагаемым $\rho \cdot h \cdot l \cdot d$ в формуле можно пренебречь по сравнению с массой пластинки. Поверхностное (межфазное) натяжение рассчитывали по формуле

$$\sigma = \frac{(m_{жс} - m_г)}{2(l + d)} \cdot g$$

Используя стандартную жидкость с известной величиной поверхностного натяжения (бидистиллированную воду), определяли σ исследуемого раствора по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{m_{жс} - m_г}{m_{жс0} - m_г}$$

где: σ_0, σ - поверхностное (межфазное) натяжение бидистиллированной воды и исследуемого раствора, соответственно, мДж/м²;

$m_г$ - масса пластинки в неполярной жидкости, кг;

$m_{жс0}, m_{жс}$ - масса пластинки, частично погруженной в бидистиллированную воду и в исследуемый раствор на границе с неполярной жидкостью, соответственно, кг.

Измерение величины поверхностного (межфазного) натяжения исследуемого раствора проводилось не менее трех раз. Определяли доверительный интервал [7] величины поверхностного натяжения. Средняя относительная погрешность составляла не более 3 % при доверительной вероятности 0.95.

2.2.3. Метод инфракрасной спектроскопии

Для исследования зависимости химического строения

синтезированного полимера от его гранулометрического состава использовали метод инфракрасной спектроскопии (ИКС).

ИК-спектры органической фазы регистрировали двухлучевым ИК-спектрометром ИКС-40 в диапазоне волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 2.0 см^{-1} в кювете толщиной 0.105 мм с окнами из KBr при комнатной температуре.

2.2.4. Определение реологических параметров межфазных адсорбционных слоев

Поставленную в работе задачу по исследованию реологических параметров межфазных адсорбционных слоев на границе раздела вода/углеводород проводили на приборе Ребиндера-Трапезникова, представляющим собой эластовискозиметр тонких пленок [183]. Методическое и математическое обеспечение экспериментального определения двумерных реологических параметров тонких пленок разработаны в трудах Ребиндера [163-165].

Прибор Ребиндера-Трапезникова позволяет создавать сдвиговые напряжения τ в системе путем закручиванием верхнего конца вольфрамовой нити при помощи крутильной головки. В этих условиях, напряжения сдвига, передаваемые МАС (τ) пропорциональны углу закручивания нити. Для определение угла закручивания упругой вольфрамовой нити под действием прилагаемой нагрузки на использованной экспериментальной установке производится прецизионным измерительным устройством, состоящим из осветителя, оптической системы и шкалы. Шкала, по которой отмечают углы смещения реперных точек исследуемого объекта, калибруются в угловых градусах в результате проведения предварительных экспериментов.

Измерение реологических параметров МАС в рамках выполняемой работы производили при различных временах старения слоя, то есть при различных интервалах времени, прошедших с момента формирования границы раздела фаз до момента начала реологических испытаний сформированного МАС.

Предварительные исследования показали, что для выполнения поставленной задачи данной научно-исследовательской работы необходимо использовать метод постепенно возрастающей нагрузки. Данный метод дает возможность получить комплексную и исчерпывающую информацию в реологических испытаниях структурированных адсорбционных слоев, обладающих высокой вязкостью и механической прочностью, что и позволяет определить поверхностную вязкость и предельное напряжение сдвига, приводящего к разрушению МАС.

Обработка экспериментальных данных позволила построить кривые зависимости относительной деформации слоя или пленки γ от напряжения сдвига τ (мН/м):

$$\tau = \frac{C_0 \cdot (\varphi - \theta)}{2 \cdot \pi \cdot R_1^2}$$

где: φ – угол закручивания нити сверху, рад;

θ – угловое смещение кольца, рад; $\theta = N \cdot S$;

S – отклонение светового «зайчика», м;

N – переводной коэффициент м в рад, рад/м;

R_1 – внешний радиус внутреннего кольца, м;

C_0 – упругая постоянная закручивания нити; $C_0 = 1.89 \cdot 10^{-5}$ Н·м/рад.

$$\gamma = \frac{2 \cdot \theta \cdot R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

где: R_2 – внутренний радиус внешнего кольца, м.

Использованный метод проведения реологических испытаний МАС позволяет выделить два вида механических свойств слоев и пленок: аналогичные макроскопическому твердому телу и жидкообразные.

В первом случае по зависимости относительной деформации от напряжения сдвига $\gamma = f(\tau)$ определяется предел прочности структуры (предел текучести) слоя (τ_r^s) или пленки (τ_r^f) и сдвиговой модуль упругости слоя (G^s) или пленки (G^f) $G = \tau/\gamma$. Для жидкообразных МАС, второй тип

реологического поведения, кривые относительной деформации от напряжения сдвига характеризуются отсутствием явной точки разрушения структуры слоя и постепенным нарастанием деформации γ при увеличении напряжения сдвига τ . Такие системы могут рассматриваться как пластичные двумерные тела, что характеризуют их реологическое поведение одним параметром - высокой вязкостью.

Значения поверхностной вязкости слоя (η^s , мН·с/м) или пленки (η^f , мН·с/м) определяли по формуле:

$$\eta_s = \frac{K \cdot C_0}{4 \cdot \pi \cdot N} \cdot \left(\frac{1}{R_1^2} - \frac{1}{R_2^2} \right) \cdot \frac{\varphi - \theta}{dS / d\varphi}$$

где: K – коэффициент пропорциональности, с/рад

Для повышения точности и достоверности результатов, полученных в ходе реологических испытаний МАС был использован способ вычисления поверхностной вязкости основанный на методе определения производной $dS / d\varphi$ и построения затем кривых $dS / d\varphi = f(\varphi - \theta)$. Для пластичных тонких пленок данная зависимость имеет линейный вид. По экспериментальным результатам, выраженных в графической форме, то есть, по графикам зависимости $dS / d\varphi = f(\varphi - \theta)$ определяли соотношение $\frac{\varphi - \theta}{dS / d\varphi}$ как котангенс угла наклона прямой к оси абсцисс.

Для твердообразных слоев (пленок) кривые зависимости $dS / d\varphi = f(\varphi - \theta)$ получают S-образными. Для таких систем значение поверхностной вязкости можно рассчитать лишь приближенно путем линелизации экспериментальной кривой (усредняя) угол ее наклона.

2.2.5. Определение реологических параметров концентрированных эмульсий

Реологические испытания концентрированных полимерных дисперсных систем потребовали использование высокопроизводительного оборудования. Только использование измерения реологических параметров

высоконцентрированных дисперсий в условиях сдвиговой деформации с использованием реометра *RheoStress 1 (Haake)* при контролируемом напряжении сдвига (CS-режим) позволило получить достоверные данные [9]. В работе использовали измерительную ячейку «конус-плоскость»: диаметр измерительной ячейки 60.002 мм, угол между образующей конуса и плоскостью 1.989 град, зазор между усеченной частью конуса при его вершине и плоскостью 0.104 мм. Измерения реологических параметров выполняли при следующих режимах деформирования:

- деформирование образца при различных фиксированных напряжениях сдвига в широком диапазоне от 10^{-2} до 30 Па. Эти параметры позволяют измерять скорость деформации в условиях установившегося стационарного течения. Такое условие необходимо соблюдать с целью получения кривых течения и зависимости эффективной вязкости от напряжения (или скорости) сдвига;

- испытания образцов в режиме осциллирующих деформаций ($f = 0.1-10.0$ Гц; $\tau = 0.03-0.3$ Па); используя уравнение $\tau_0 = |G^*| \cdot \gamma_0$, определяют соотношение вязких и упругих свойств материала, исходя из того, что комплексный модуль есть сумма упругой и вязкой компоненты: $G^* = G' + iG''$.

Модуль накопления G' характеризует упругие свойства материала:

$$G' = |G^*| \cdot \cos \delta$$

Модуль потерь G'' характеризует вязкие свойства материала:

$$G'' = |G^*| \cdot \sin \delta$$

Относительная погрешность при определении реологических параметров не превышала 10%.

2.2.6. Метод оптической микроскопии.

Для описания процесса гетерофазной полимеризации акриловых мономеров проводили определение распределение частиц по размерам. Средний радиус дисперсных частиц определяли микроскопическим методом.

Экспериментально объем дисперсии полимера, равный, 0.5 мл, отобранный из средней части объема реакционной смеси, наносили на предметное стекло. Затем, его закрывали покровным стеклом. Такую систему помещали под окуляр оптического микроскопа, снабженного видеокамерой. Получение компьютерно обработанного фотоизображения исследуемого объекта проводили при суммарном (оптическом и электронном) 256-кратном увеличении. С целью получения статистически достоверных результатов, удовлетворяющих предъявляемым требованиям по точности и достоверности результатов, фиксацию изображения дисперсных систем вели в нескольких различных точках поля наблюдения [7, 8].

Рассчитывали средний радиус капелек эмульсии по формуле

$$r = \frac{S}{n}$$

где n – число капель ($n \geq 200$);

S – площадь, занимаемая n числом капель эмульсии, которую определяли весовым методом.

2.2.7. Анализ седиментационной устойчивости полимерной дисперсии

Важным технологическим параметром полимерных дисперсий является их устойчивость к седиментации. Полимерные частицы оседают в гравитационном поле благодаря разности плотностей полимера и дисперсионной среды. В результате осуществления процесса седиментации в исследуемой системе происходит образование рыхлого осадка. Теоретическую скорость седиментации U рассчитывали по уравнению, в основе которого лежит закон Стокса:

$$U = \frac{2 \cdot g \cdot r^2}{9 \cdot \eta_2} \cdot (\rho_1 - \rho_2)$$

где: r – радиус частиц дисперсных частиц, м;

η_2 – вязкость дисперсионной среды, Па·с;

ρ_1 и ρ_2 – плотности вещества дисперсной фазы и дисперсионной

среды соответственно, кг/м³. [10]

Кривые накопления массы осадка, характеризующие кинетические параметры седиментации были определяли в результате исследования зависимости изменения массе образовавшегося осадка от времени проведения эксперимента. Эти зависимости послужили основанием для построения кривых седиментации. Математическая обработка полученных экспериментальных кривых позволила рассчитать скорость седиментации v :

$$v = \frac{H}{\tau}$$

где: H – высота, на которую сместились дисперсные частицы, м;

τ – время наблюдения, с.

Определенные изменения скорости седиментации в процессе проведения исследования позволили определить распределение полимерных частиц по размерам.

2.2.8. Исследование морфологии пленочного покрытия методом Атомно-Силовой Микроскопии.

Характеристика, такого важного параметра, полученных полимерных дисперсий, как пленкообразование была исследована при изучении морфологии пленочного покрытия, сформированного из тестируемой дисперсии. Изображения внешней поверхности тонких пленок были получены на приборе Nanoscope III (США) в режиме «tapping mode», скорость сканирования 2,15 Гц. Модель используемого сканера AS-12 («Е»), горизонтальный размер сканирования, которого составляет 10×10 мкм, а вертикальный – 2,5 мкм. Использовали кремниевый кантиливер «TESP» (длина 225 мкм, частота 300 кГц) [10].

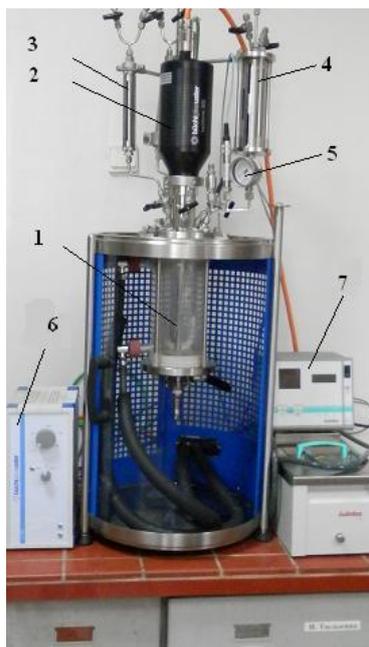
Основной принцип измерения АСМ заключается в следующем: лазерный луч, падающий на кончик кантиливера, расположенного над поверхностью исследуемого образца, отражаясь, попадает на зеркало, а затем на систему, состоящую из четырех фотодиодов, которые являются детектором.

Выбран режим «tapping mode», так как исследование топографии происходит, что позволяет исключить адгезию кантиливера к поверхности пленки, образованной полимером с низкой температурой стеклования.

2.2.9. Методы проведения полимеризации

Лабораторный способ получения сополимера БМА и МАК [92, 107]

Суспензионную полимеризацию проводили в стеклянном реакторе-автоклаве объемом 1,4 л производства Büchi Glus Uster (Швейцария),



снабженном системой автоматического регулирования температуры и скорости перемешивания, по рецептуре, приведенной в таблице 2.2.9.1.

Рис. 2.2.9.1 Реактор для полимеризации Büchi AG (Швейцария). 1- реактор; 2- магнитный привод мешалки; 3, 4 – дозировочные бюретки; 5- манометр; 6- контроллер скорости вращения мешалки; 7 – термостат.

Суспензионную полимеризацию БМА и МАК (95: 5 % мас.) проводили в воде в присутствии инициатора перекиси бензоила (ПБ) и различных полимерных ПАВ. Объемное соотношение фаз мономер/вода 1/3.

В стеклянный реактор загружали воду и диспергатор в количествах указанных в таблице 2.2.9.1 включали перемешивание 500 об/мин и начинали нагрев водной фазы до 40⁰С. При достижении заданной температуры в реактор вводили предварительно приготовленную смесь БМА с МАК с растворенным в них инициатором ПБ и продолжали нагрев реакционной массы до 80⁰С. Через 20-30 мин после достижения температуры в реакторе 80⁰С наблюдали ее самопроизвольный подъем на 2-8⁰С за счет экзотермической реакции. По завершении экзотермии и снижении температуры до 80⁰С реакционную массу выдерживали 3 ч и затем охлаждали до 30⁰С. Сополимер выделяли фильтрацией через капроновый

фильтр, промывали дистиллированной водой, сушили при 40⁰С до содержания влаги менее 0,2% (мас.).

Таблица 2.2.9.1. Рецептúra получения суспензионного сополимера БМА-МАК (Загрузка на реактор V=1,4 л).

№ пп	Наименование компонентов	Массовая доля, % (от массы мономеров)	Масса, г
1.	Бутилметакрилат	95,5	234,0
2.	Метакриловая кислота	4,5	11,0
3.	Диспергатор	0,1	0,3
4.	Перекись бензоила	1,6	3,9
5.	Вода дистиллированная	300,0	735,0
	Итого:		984,2

Другие сополимеры получали аналогичным образом, производя изменение рецептуры и условий полимеризации.

2.2.10. Промышленный способ получения сополимера БМА и МАК

Суспензионную полимеризацию проводили в металлическом реакторе [106] объемом 1 м³, оборудованном импеллерной мешалкой с УРСом, волнорезом, рубашкой для обогрева, теплообменником, охлаждаемым пожарохозяйственной водой, по рецептуре, приведенной в таблице 2.2.10.1.

В реактор загружали химочищенную воду и диспергатор в количествах указанных в таблице 2.2.9.2 и перемешивали со скоростью 120-160 об/мин в течение 15-20 мин при температуре 40-50⁰С. В полученную водную фазу сливали предварительно приготовленную мономерную смесь, состоящую из БМА, МАК и растворенной в них ПБ. Скорость перемешивания увеличивали до 160-210 об/мин и начинали нагрев реактора до 80⁰С в течение 50-80 мин. Через 20-30 мин после достижения температуры реакционной массы 80⁰С наблюдали ее самопроизвольный подъем на 5-10⁰С за счет экзотермической реакции. Превышение температуры в реакторе выше 90⁰С не допускали за счет подачи в рубашку реактора охлаждающей воды. По окончании экзотермии реакционную массу выдерживали при температуре 80⁰С в

течение 2-3 часов. Полученную полимерную суспензию охлаждали до температуры не выше 40⁰С, сливали на друк-фильтр при скорости перемешивания 60 об/мин для выделения и промывки химочищенной водой. По окончании промывки отжатый до содержания влаги 20-25% сополимер направляли на сушку в аэрофонтанную сушилку при температуре 40-45⁰С и расходе воздуха 380 м³/час в течение 5-6 час.

Таблица 2.2.10.1. Рецептатура получения суспензионного сополимера БМА-МАК (Загрузка на реактор V=1 м³).

№ пп	Наименование компонентов	Массовая доля, % (от массы мономеров)	Масса, г
1.	Бутилметакрилат	95,5	150,0
2.	Метакриловая кислота	4,5	7,0
3.	Диспергатор	0,14	0,2
4.	Перекись бензоила	1,6	2,5
5.	Вода химочищенная	300,0	471,0
	Итого:		630,7

2.2.11. Синтез дисперсии сополимера БА-МАК в лаборатории

Дисперсию сополимера БА-МАК получали эмульсионной сополимеризацией мономеров в воде в присутствии водорастворимого инициатора и смеси эмульгаторов при температуре 80⁰С по следующей рецептуре.

Таблица 2.2.11.1. Рецептатура дисперсии сополимера БА-МАК (Загрузка на реактор V=1 л).

№ п/п	Наименование компонентов	Количество, г
1.	Вода	231,0
2.	Бутилакрилат	445,6
3.	Метакриловая кислота	23,4
4.	Эмульгатор (С-10)	16,4*
5.	Эмульгатор (Disponil AES-60)	7,0*
6.	Инициатор (Персульфат аммония)	2,8
	Итого:	726,2

*- эмульгатор - в пересчете на 100% концентрацию

Синтез проводили в стеклянном лабораторном реакторе объемом 1 л, снабженным обратным холодильником, перемешивающим устройством,

дозировочной воронкой и термометром. Реактор обогревается водяной баней, температура в которой регулируется с помощью контактного термометра.

В реактор загружали 121 мл воды, включали перемешивание 100 об/мин и начинали нагревать содержимое реактора. При достижении температуры 80°C в реактор загружали раствор инициатора (1,15 г персульфата аммония в 10 мл воды), а затем в течение трех часов дозировали заранее приготовленную форэмульсию с раствором инициатора (1,15 г персульфата аммония в 10 мл воды).

В таблице 2.2.11.1. представлена рецептура форэмульсии.

Таблица 2.2.11.1. Рецептура форэмульсии для синтеза дисперсии сополимера БА-МАК.

№ п/п	Наименование компонентов	Количество, г
1.	Вода	80,0
2.	Бутилакрилат	445,6
3.	Метакриловая кислота	23,4
4.	Эмульгатор (С-10)	16,4*
5.	Эмульгатор (Disponil AES-60)	7,0*
Итого:		572,4

*- эмульгатор - в пересчете на 100% концентрацию

Форэмульсию готовили следующим образом: в химический стакан загружали эмульгаторы и воду. Содержимое стакана перемешивали до полного растворения эмульгаторов. Затем в полученный раствор при перемешивании вводили смесь мономеров. Перемешивание осуществляли до образования однородной массы белого цвета.

По окончании дозировки реакционную массу выдерживали 0,5 часа и осуществляли дополимеризацию остаточных мономеров путём добавления в реакционную массу раствора инициатора (0,25 г персульфата аммония в 5 г воды). Через час снова добавляли раствор инициатора (0,25 г персульфата аммония в 5 г воды). После этого реакционную массу выдерживали при температуре 80°C еще два часа, а затем охлаждали её до 30°C. Полученную дисперсию фильтровали через двойной слой марли и сливали в сухую чистую тару.

Сополимеры другого состава получали аналогичным образом, производя изменение рецептуры при полимеризации.

2.2.12. Промышленный способ получения сополимера БА-МАК

Эмульсионную полимеризацию проводили в эмалированном реакторе объёмом 4 м³, снабженном якорной мешалкой, рубашкой для обогрева пароводяной смесью и охлаждения водой.

Таблица 2.2.12.1. Рецепт дисперсии сополимера БА-МАК (Загрузка на реактор V=4 м³).

№ п/п	Наименование компонентов	Количество, кг
1.	Вода	994
2.	Бутилакрилат	1805
3.	Метакриловая кислота	96
4.	Эмульгатор (С-10)	66,5*
5.	Эмульгатор (Disponil AES-60)	28,5*
6.	Инициатор (Персульфат аммония)	11,5
Итого:		3001,5

*- эмульгатор - в пересчете на 100% концентрацию

В реактор загружали 600 кг воды, включали перемешивание 50 об/мин и начинали нагревать содержимое реактора. При достижении температуры 80°С в реактор загружали раствор инициатора (0,9 кг персульфата аммония в 2 кг воды), а затем сразу начинали дозировать заранее приготовленную форэмульсию с раствором инициатора (8 кг персульфата аммония в 15 кг воды) со скоростью 150-160 л/час в течение 6-7 часов. Температуру в реакторе поддерживали во время дозировки 77-87°С, через 6-7 часов скорость дозирования форэмульсии увеличивали до 300-400 л/час. Общее время дозирования форэмульсии составляла 10-15 часов.

В таблице 2.2.12.2 представлена рецептура форэмульсии.

Таблица 2.2.12.2. Рецепт форэмульсии для синтеза дисперсии БА-МАК.

№ п/п	Наименование компонентов	Количество, кг
1.	Вода	330,0
2.	Бутилакрилат	1805,0
3.	Метакриловая кислота	96,0
4.	Эмульгатор (С-10)	66,5*
5.	Эмульгатор (Disponil AES-60)	28,5*
Итого:		2326,0

*- эмульгатор - в пересчете на 100% концентрацию

Форэмульсию готовили следующим образом: в эмалированный реактор объёмом 2,5 м³, снабженного импеллерной мешалкой с универсальным регулятором скоростей и рубашкой для обогрева и охлаждения загружали эмульгаторы и воду. Содержимое реактора перемешивали до полного растворения эмульгаторов. Затем в полученный раствор при перемешивании вводили смесь мономеров. Перемешивание осуществляли до образования однородной массы белого цвета.

Для исчерпания остаточных мономеров после окончания дозировки форэмульсии в реактор загружали 2,6 кг персульфата аммония растворенного в 10 кг воды.

После выдержки реакционной массы в течение 30-40 минут при 77-83°С добавляли еще 5 л раствора инициатора и через два часа еще 5 л раствора инициатора. Содержимое реактора выдерживали при 77-83°С 2 часа, а затем реакционную массу охлаждали до 20-30°С. Полученную дисперсию фильтровали.

Сополимеры другого состава получали аналогичным образом, производя изменение рецептуры и условий полимеризации.

2.2.12. Определение содержания коагулюма в полимерной дисперсии

Содержание коагулюма в дисперсии определяли гравиметрическим методом [11]. Для этого, образовавшийся во время синтеза коагулюм (на стенках реактора и перемешивающем устройстве, в объёме дисперсии) отфильтровывали через двойной слой марли, затем его сушили до постоянного веса при температуре 100-110°С и взвешивали.

Количество коагулюма (ω , %) в процентах рассчитывали по формуле:

$$\omega = m_1 / m_2 \cdot 100\%,$$

где m_1 - масса коагулюма после высушивания, г;

m_2 - общая масса загружаемых для синтеза дисперсии компонентов, г

2.2.13. Определение содержания микрокоагулюма в полимерной дисперсии

Содержание микрокоагулюма в дисперсии определяли с учетом максимального размера частиц и количества включений по 10 бальной

системе [11]. Для этого на стеклянную пластину наносили каплю дисперсии объемом ~ 0,03 мл и сушили ее при комнатной температуре в течение 30 минут. Высохший слой дисперсии с помощью проектора Pentakl 100, увеличивающего изображение в 20 раз, проецировали на экране. Затем подсчитывали общее количество частиц микрокоагулюма и их размер. По полученным результатам строится интегральная кривая распределения частиц коагулюма по размерам. По кривой графически определяют максимальный размер частиц, за который принимают границу, соответствующую доле частиц 0,95. Условно считали, что при размере частиц микрокоагулюма от 0 до 100 мкм содержание микрокоагулюма в дисперсии составляет 0-2 балла, при увеличении размера частиц микрокоагулюма на 50 мкм балл увеличивается соответственно на одну единицу.

2.2.14. Определение содержания нелетучих веществ в полимерной дисперсии

Содержание нелетучих веществ в дисперсии (X, %) определяли высушиванием навески дисперсии в термостате при 110-120°C до постоянной массы [11]. Расчет осуществляли по формуле:

$$X = (m_2 - m / m_1 - m) \cdot 100\%, \text{ где}$$

m – масса бюкса, г; m₁ - масса бюкса с навеской дисперсии до сушки, г;

m₂ - масса бюкса с навеской дисперсии после сушки, г

2.2.15. Определение показателя активности водородных ионов в полимерной дисперсии

Определение показателя активности водородных ионов осуществляли согласно инструкции к иономеру типа Марк-901.

2.2.16. Определение кажущейся вязкости полимерной дисперсии по Брукфильду

Кажущуюся вязкость по Брукфильду определяли на ротационном вискозиметре Брукфильда марки RVT при $T=20\pm 2^\circ\text{C}$ и скорости вращения шпинделя №6 10 об/мин по ГОСТ 25271-93.

2.2.17. Определение адсорбционной насыщенности поверхности полимерных частиц эмульгатором

Степень [11] адсорбционной насыщенности (P_i) определяли по формуле:

$$P_i = (S_i \cdot 100) / (S_i + S_a), \%$$

где S_i – первоначальное количество эмульгатора в дисперсии

S_a – количество эмульгатора, адсорбированное частицами

$$S_i = \mathcal{E} / K; \quad S_a = \frac{(x \cdot C_{\text{эм}})}{(100 \cdot m)}$$

\mathcal{E} – количество эмульгатора, приходящееся на 100г мономеров, г

K – конверсия мономеров, % мас.; x – объем эмульгатора, мл

$C_{\text{эм}}$ – концентрация 5%-го раствора эмульгатора, % мас.

m – количество полимера в пробе, г

2.2.18. Определение прочности при отслаивании склеенных образцов

Прочность при отслаивании ПЭТФ-сталь 3 определяли на разрывной машине БРП-5 или Testometric под углом 90° и при движении захвата со скоростью 100 ± 10 мм/мин (ГОСТ 28966.2-91).

Точность определения - 8%.

2.2.19. Определение гранулометрического состава суспензионных (со)полимеров алкилметакрилатов с метакриловой кислотой [106]

Гранулометрический состав суспензионных сополимеров определяли ситовым методом с использованием сит диаметром 200 мм, высотой обечайки 60 мм и с сеткой с диаметром ячеек 3000; 1500; 1000; 630; 400; 315;

250 и 200 мкм. Вибрация сит создавалась с помощью вибропривода марки ВП-30Т в течение 30 минут.

2.2.20. Определение содержания высокодисперсной фракции полимера образующегося при суспензионной сополимеризации алкилметакрилатов

Содержание эмульсионного полимера оценивали гравиметрическим методом [11, 12]. Для этого ~ 20 г маточника, полученного после фильтрации суспензии сополимера через бумажный фильтр, высушивали при температуре 100-110⁰С до постоянной массы. Содержание высокодисперсной фракции рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{мат}}} * 100\% - C_{\text{д}}, \text{ где}$$

$m_{\text{сух}}$ - масса остатка полученного после высушивания навески маточника до постоянной массы, г;

$m_{\text{мат}}$ - масса навески маточника, г;

$C_{\text{д}}$ - массовая концентрация полимерного ПАВ в водной фазе, %.

2.2.21. Определение коллоидной растворимости мономеров в водных растворах полимерного ПАВ

Анализ коллоидной растворимости мономеров в макромолекулах диспергатора осуществляли рефрактометрическим методом [13].

Согласно правилу аддитивности удельной рефракции:

$$100R_m = 100 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} * \bar{V}_s$$

(1)

где R_m - удельная рефракция смеси;

n_i - показатель преломления чистого компонента смеси;

n - показатель преломления смеси;

V_s - концентрация i -го компонента в смеси, % об..

Пусть $\rho = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$, тогда для двухкомпонентной системы

(2)

$$100\rho = \bar{V}_s \rho_1 + (100 - \bar{V}_s) \rho_0$$

$$\bar{V}_s = 100 \frac{\rho - \rho_0}{\rho_1 - \rho_0}$$

(3)

где ρ – удельная рефракция водной фазы, насыщенной мономером;

ρ_1 – удельная рефракция мономера;

ρ_0 – удельная рефракция водной фазы до насыщения мономером.

Измерение показателя преломления проводили на рефрактометре марки ВНА-22 при температуре 50⁰С. Проводили не менее трех параллельных измерений. Расхождение в параллельных измерениях не превышало 0,0002.

Эмульгирование мономера в воде или водном растворе диспергатора проводили следующим образом. К 15 г водной фазы прибавляли 5 г мономера и смесь перемешивали на перемешивающем устройстве ПУ 6410М в течение 2 часов.

Для определения коллоидной растворимости мономера в макромолекулах диспергатора сначала рассчитывали истинную растворимость мономеров в воде. Для этого измеряли показатель преломления воды, мономера и водной фазы отобранной после эмульгирования мономера в воде и рассчитывали для них удельные рефракции $\rho_{\text{вода}}$, $\rho_{\text{мономер}}$ и $\rho_{\text{вф1}}$ соответственно по формуле (2). Истинную растворимость мономера в воде определяли по формуле:

$$\bar{V}_m = 100 \frac{\rho_{\text{вф1}} - \rho_{\text{вода}}}{\rho_{\text{мономер}} - \rho_{\text{вода}}},$$

где $\rho_{\text{вф1}}$ – удельная рефракция водной фазы, отобранной после эмульгирования мономера в воде;

$\rho_{\text{мономер}}$ - удельная рефракция мономера;

$\rho_{\text{вода}}$ - удельная рефракция воды.

Затем определяли общую растворимость мономеров в водном растворе диспергатора. Для этого измеряли показатель преломления водного раствора диспергатора и водной фазы отобранной после эмульгирования мономера в водном растворе диспергатора заданной концентрации и рассчитывали удельные рефракции $\rho_{\text{д}}$ и $\rho_{\text{вф2}}$ соответственно по формуле (2). Общую растворимость мономера в воде определяли по формуле:

$$\bar{V}_o = 100 \frac{\rho_{\text{вф2}} - \rho_{\text{д}}}{\rho_{\text{мономер}} - \rho_{\text{д}}}$$

где $\rho_{\text{вф2}}$ - удельная рефракция водной фазы, отобранной после эмульгирования мономера в водном растворе диспергатора;

$\rho_{\text{мономер}}$ - удельная рефракция мономера;

$\rho_{\text{вода}}$ - удельная рефракция водного раствора диспергатора.

Коллоидную растворимость оценивали по разности между общей и истинной растворимости:

$$\bar{V}_s = \bar{V}_o - \bar{V}_M$$

2.2.22. Оценка внешнего вида суспензионных частиц

Внешний вид частиц суспензионных (со)полимеров оценивали на растровом электронном микроскопе S-2500 «Hitachi» (Япония). Препарирование проводилось нанесением образцов на клейкую ленту с последующим напылением мономолекулярного слоя золота в вакуумно-распылительной установке.

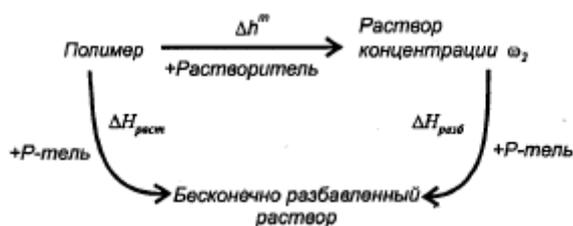
2.2.23. Определение удельной вязкости сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой

Удельную вязкость 0,5% раствора сополимера в ацетоне оценивали по ГОСТ 18249-72 при температуре $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

2.2.24. Определение энтальпии смешения полимерных систем

Энтальпия смешения компонентов является основной энергетической характеристикой раствора [99-101]. Эта величина равна количеству теплоты, которая выделяется или поглощается при образовании раствора данного состава из индивидуальных компонентов при постоянном внешнем давлении.

Для смесей низкомолекулярных жидкостей этот процесс может быть непосредственно осуществлен в калориметрической камере и величина доступна для прямого измерения. Калориметрические измерения в полимерных системах имеют ряд особенностей, обусловленных полимерной природой вещества. В первую очередь это большое время релаксации и меньшая подвижность макромолекул по сравнению с низкомолекулярными веществами. В результате время самопроизвольного смешения полимера с низкомолекулярными компонентами очень велико и может существенно превышать допустимое время калориметрического опыта. Что же касается смешения полимеров между собой, то даже при наличии термодинамической совместимости самопроизвольное их смешение вообще не происходит. В этих случаях прямые калориметрические измерения энтальпий смешения в полимерных системах становятся невозможными и определение энтальпий проводится с использованием термохимических циклов. Так энтальпия смешения полимера с растворителем во всей области составов определяется по следующему циклу, который был впервые использован в работах А.А.Тагер и иногда называется методом Тагер-Домбек.



Средняя удельная энтальпия смешения 1 г раствора рассчитывается по формуле:

$$\Delta h^m(\omega_2) = \omega_2(\Delta H_{рест} - \Delta H_{раз}(\omega_2))$$

Возможность проведения данного цикла обусловлена тем экспериментальным фактом, что малые навески (менее 0.1 г) хорошо измельченного полимера достаточно быстро растворяются в большом количестве растворителя. При этом величину-энтальпии растворения можно измерить калориметрически с помощью калориметра Кальве, который обладает достаточной чувствительностью для регистрации таких малых эффектов. В настоящей работе навески полимера, предназначенные для калориметрических опытов, помещали в тонкостенные стеклянные ампулы и сушили до постоянной массы в вакууме, после чего запаивали.

Раствор с произвольной весовой долей полимера может быть приготовлен вне калориметра в течение необходимого для этого времени. В настоящей работе растворы малых и средних концентраций готовили непосредственным смешением навески полимера и определенного количества растворителя в тонкостенной стеклянной ампуле, предназначенной для калориметрических измерений. Растворы с высокой концентрацией полимера готовили путем сорбции паров растворителя навеской полимера в ампуле. Заранее приготовленные растворы запаивали и выдерживали 6-10 дней до полной гомогенизации. Энтальпия разбавления этого раствора в большом количестве растворителя также доступна калориметрическому измерению.

Калориметрический опыт проводили следующим образом. Тонкостенную запаянную стеклянную ампулу с точной навеской исследуемого полимера (0.1 - 0.02 г) или концентрированного раствора полимера (1.5 - 0.5 г) помещали в специальном держателе в калориметрическую камеру с растворителем, изображенную на рис. 2.2.24.1a. Герметичность камеры обеспечивалась тефлоновыми прокладками и мягкой пластиковой диафрагмой. В собранном виде камеру помещали в рабочую ячейку калориметра. Аналогичным образом заряжали вторую камеру и помещали ее в ячейку-свидетель после чего дожидались установления теплового равновесия в калориметре.

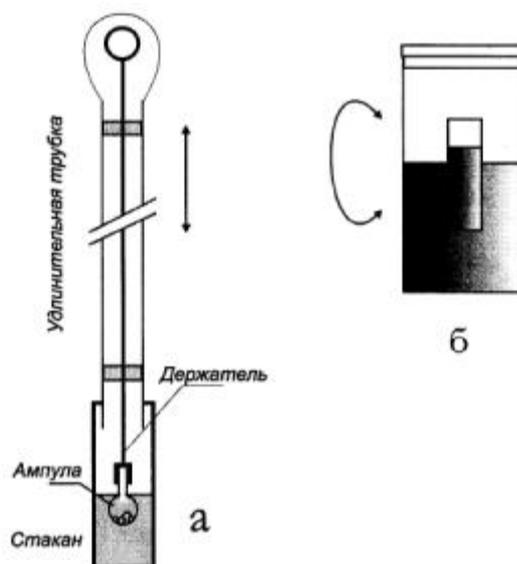


Рисунок 2.2.24.1. Устройство калориметрических камер для измерения теплот растворения и разбавления в умеренно-концентрированных (а) и разбавленных (б) растворах.

Смешение компонентов системы осуществляли разбиванием ампулы о дно стакана, для чего держатель проталкивали вниз через пластиковую диафрагму. В этот момент начинали фиксировать кривую тепловыделения. В ходе опыта периодически осуществляли перемешивание содержимого камеры возвратно-поступательными движениями фигурного держателя. По окончании процесса тепловыделения в первой камере и возвращении показаний потенциометра к исходному значению, начинали опыт во второй камере, в ходе которого свидетелем служила первая ячейка.

Измерение тепловых эффектов разбавления растворов полимеров малой концентрации проводили на калориметре МИД-200, в рабочей камере объемом 100 куб.см. Конструкция этого калориметра позволяет осуществлять переворачивание массивного блока. Схема использованных камер приведена на рис. 2.2.24.1б. В рабочую ячейку калориметра помещали металлическую камеру, в которую предварительно наливали растворитель и помещали пробирку с разбавленным раствором полимера, свободно плавающую в нем. В ячейку-свидетель помещали камеру с равным

количеством растворителя и дожидались установления теплового равновесия.

Смешение раствора и растворителя производили, переворачивая массивный блок вокруг горизонтальной оси. При этом раствор из пробирки смешивался с растворителем и начинали фиксировать тепловой эффект. В ходе опыта периодически проводили перемешивание содержимого ячейки путем покачивания массивного блока.

Для определения теплового эффекта процессов растворения и разбавления проводили численное интегрирование кривых тепловыделения.

Погрешность определения теплот растворения и разбавления оценивали статистически, определяя доверительный интервал энтальпии растворения KCl в воде при доверительной вероятности 95% с использованием критерия Стьюдента. Анализ выборки из 20 опытов показал, что суммарная относительная погрешность измерения и расчета не превышала 1% измеряемой величины, что согласуется с литературными оценками минимальной погрешности для этого типа калориметров. Относительная погрешность определения теплот растворения полимеров, оцененная аналогичным образом, оказалась несколько выше из-за собственной неоднородности полимерных образцов и составила 2 - 3%. Побочные тепловые эффекты, связанные с разбиванием ампулы, испарением растворителя в пустой объем, перемешиванием содержимого камеры, оценивали экспериментально в пустом опыте. Величина побочных тепловых эффектов не превышала суммарной погрешности определения теплового эффекта растворения. При определении энтальпий растворения и разбавления растворов полимеров проводили 2-3 параллельных опыта. Расхождение между ними находилось в пределах 2-3%.

Значения энтальпии смешения раствора позволяют рассчитать и другие термодинамические функции процесса растворения, среди которых наибольший интерес представляют избыточные мольные (или удельные) парциальные энтальпии компонентов:

$$\Delta \bar{H}_i = \bar{H}_i - H_i^0 = \frac{\partial \Delta H^m}{\partial n_i}$$

$$\Delta \bar{H}_{i,y\phi} = \frac{\partial \Delta H^m}{\partial m_i}$$

По физическому смыслу они равны изменению энтальпии раствора при добавлении к нему 1 моля (или 1 г) *i*-индивидуального компонента.

Обычно их рассчитывают из полной концентрационной зависимости энтальпии смешения методом отсечения отрезков.

В данной работе парциальные энтальпии компонентов рассчитывали непосредственно из первичных экспериментальных данных по теплотам разбавления полимеров следующим образом. Парциальная удельная энтальпия растворителя по определению равна:

$$\Delta \bar{H}_{1,y\phi} = \frac{\partial \Delta H^m}{\partial m_1}$$

$$\Delta H^m = \Delta h^m(m_1 + m_2)$$

имеем:

$$\Delta \bar{H}_{1,y\phi} = \frac{\partial (\Delta H_{\text{раств}} - \Delta H_{\text{разб}}) m_2}{\partial m_1}$$

Учитывая, что:

$$dm_1 = m_2 d\left(\frac{1}{\omega_2}\right),$$

получим:

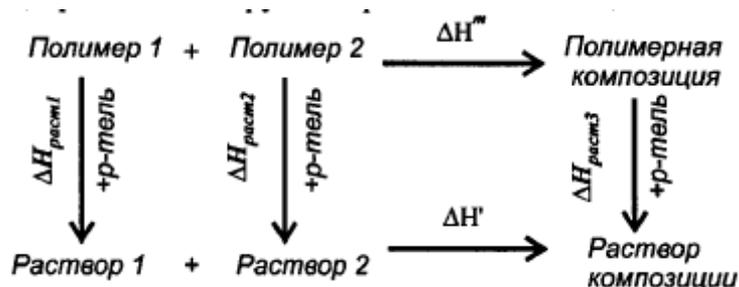
$$\Delta \bar{H}_{1,y\phi} = - \frac{\partial (\Delta H_{\text{разб}})}{\partial \left(\frac{1}{\omega_2}\right)} = \omega_2^2 \frac{\partial (\Delta H_{\text{разб}})}{\partial \omega_2}$$

Парциальную энтальпию растворителя рассчитывали по уравнению (2.2) численным дифференцированием экспериментальной концентрационной зависимости энтальпии разбавления растворов полимеров.

Парциальную энтальпию полимера рассчитывали по уравнению:

$$\Delta \bar{H}_{2,y\partial} = \frac{1}{\omega_2} (\Delta h^m - \omega_1 \Delta \bar{H}_{1,y\partial})$$

Рассмотренная выше методика эксперимента и расчета относится к определению энтальпии смешения бинарных систем, в которых растворителем является текучая низкомолекулярная жидкость. В тех случаях, когда определяют энтальпию смешения полимера с высоковязкой жидкостью (пластификатором) или другим полимером, применяется другой термохимический цикл:



Согласно этому циклу, подбирается общий растворитель для обоих полимеров и их композиции и измеряются энтальпии растворения полимеров, композиции и энтальпия смешения полученных разбавленных растворов. Средняя удельная энтальпия смешения композиции рассчитывается по формуле: [18]

$$\Delta h^m = \omega_1 \Delta H_{\text{раст1}} + \omega_2 \Delta H_{\text{раст2}} - \Delta H_{\text{раст3}} + \Delta H'$$

Как правило, энтальпия смешения разбавленных растворов друг с другом $\Delta H'$ близка к нулю, и ею можно пренебречь. Хотя результат расчета не должен зависеть от природы выбранного растворителя, на практике такая зависимость не исключена. При наличии нескольких подходящих растворителей предпочтительно выбирать наиболее хороший в термодинамическом смысле.

2.2.25. Определение теплоемкости разбавленных растворов полимеров [101]

Обычно теплоемкость растворов определяют методом адиабатической калориметрии. При этом в калориметрическую камеру, содержащую раствор, с помощью нагревателя вводят известное количество теплоты и регистрируют изменение температуры раствора. В настоящей работе при определении теплоемкости разбавленных растворов полимеров с помощью калориметра типа Кальве была использована модификация методики, описанной в литературе [18].

Опыт заключался в подаче постоянной одинаковой тепловой мощности с помощью идентичных электрических нагревателей одновременно в обе калориметрические ячейки. В том случае, если теплоемкости ячеек одинаковы, то дифференциальная термоэдс отсутствует, и показания потенциометра находятся на уровне экспериментальной нулевой линии. Если же теплоемкости ячеек отличаются, то регистрируется кривая тепловыделения, типичный вид которой представлен на рис. 2.2.25.1. Как показано в монографии Кальве, площадь под кривой пропорциональна разности теплоемкостей ячеек:

$$S = K\Delta C_p$$

Помещая в одну из ячеек стандартное вещество, а в другую - вещество, теплоемкость которого требуется определить, зная коэффициент пропорциональности, можно определить искомую теплоемкость.

Эксперимент проводили на калориметре МИД-200 с объемом ячеек 100 см³ со встроенными электрическими нагревателями ячеек. Схема калориметрических камер, использованных в опыте, представлена на рис. 2.2.25.2. Камера представляет собой стакан с крышкой, снабженной фигурным теплообменником для улучшения теплопередачи внутри камеры. Исследуемую жидкость помещали в зазор между стенкой стакана и

теплообменником, не превышавший 5 мм. Общий объем жидкости в камере составлял 35 см³.

Для определения коэффициента пропорциональности в уравнении 2.5 в одну калориметрическую камеру помещали точно измеренную массу растворителя (около 35 г), а в другую - несколько большее или меньшее количество, так, чтобы разница в массе между ячейками не превышала 0.5 г. Таким образом задавали фиксированную разность теплоемкостей ячеек. Затем одновременно подавали тепловую мощность в обе ячейки и фиксировали кривую тепловыделения. На основании большого числа опытов построили калибровочный график, связывающий разность теплоемкостей ячеек и площадь под кривой тепловыделения. Этот график приведен на рис. 2.2.25.3, он представляет собой прямую и отвечает конкретным условиям заполнения камер калориметра и конкретным значениям тепловой мощности (125 мВт), использованным в работе.

Этот калибровочный график использовали для определения удельной теплоемкости разбавленных растворов полимеров. Для этого в ячейку-свидетель помещали точную массу растворителя, а в рабочую ячейку - точную массу раствора полимера с неизвестной удельной теплоемкостью. При одновременной подаче тепловой мощности в обе ячейки фиксировали кривую тепловыделения, численным интегрированием рассчитывали площадь и с помощью калибровочного графика находили разность теплоемкостей ячеек.

Поскольку величина теплоемкости растворителя в ячейке-свидетеле точно известна, то неизвестную теплоемкость раствора рассчитывали по уравнению:

$$C_p = C_p(\text{растворителя}) - \Delta C_p$$

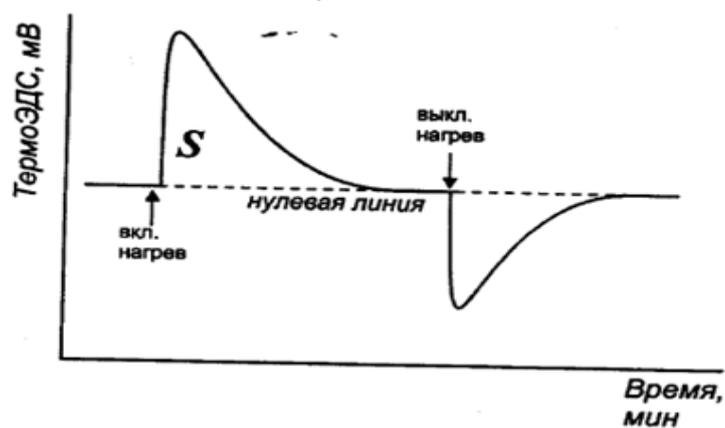


Рисунок 2.2.25.1. Кривая тепловыделения при определении теплоемкости растворов на калориметре Кальве

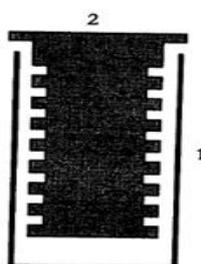


Рисунок 2.2.25.2. Калориметрическая камера для определения теплоемкости

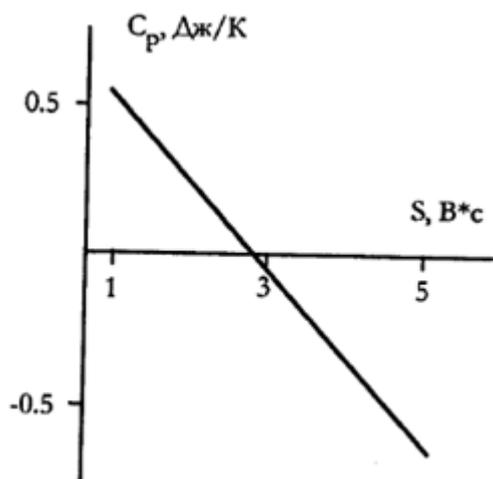


Рисунок 2.2.25.3. Калибровочный график для определения теплоемкости

Использованная методика является методикой определения избытка теплоемкости, и поэтому погрешность определения величины удельной теплоемкости раствора была мала. Так, относительная погрешность калибровки, связанная с регистрированием и интегрированием кривой

тепловыделения, не превышала 5%. Такую же погрешность 5% имел и основной опыт по определению удельной теплоемкости раствора полимера. Суммирование этих погрешностей позволяет оценить общую погрешность определения разности теплоемкостей раствора и растворителя. Эта величина составляет 10%, однако, поскольку избыток теплоемкости не превышал 1% от теплоемкости растворителя в ячейке-свидетеле, то относительная погрешность определения удельной теплоемкости раствора составила 0.1%.

2.2.27. Сорбционный метод измерения энергии Гиббса смешения полимеров с растворителями [98-102]

Как было отмечено выше, методы измерения работы в ходе физико-химических процессов сильно разнятся в зависимости от природы процесса [19]. Наиболее разработанными и точными являются электрохимические методы изучения ионных равновесий. Однако к растворам неэлектролитов они неприменимы. В этом случае для измерения максимальной работы, которую можно получить в ходе равновесного процесса используют методы, основанные на измерении осмотического давления растворителя, давлении паров растворителя над раствором, светорассеяния и др. Для определения изменений химических потенциалов полимеров и растворителей в процессе смешения, значений энергии Гиббса смешения во всей области составов в данной работе был использован весовой вариант сорбционного метода. Метод основан на определении количества паров растворителя, поглощенных образцом полимера при одновременном измерении равновесного давления паров растворителя над образовавшимся раствором. Поскольку макромолекулы полимера не могут переходить в газовую фазу, парциальное давление паров растворителя над раствором совпадает с общим давлением пара над раствором.

Сорбционные опыты проводили на установке с дифференциальным манометром, схема которой представлена на рис. 2.2.27.1. Установка состоит из двух частей: вакуумной (А), служащей для создания в системе высокого

вакуума, и рабочей (Б), в которой непосредственно проводятся сорбционные измерения.

Вакуумная часть состоит из форвакуумного насоса (1), с помощью которого в системе создается остаточное давление порядка 1 Па, диффузионного масляного насоса (2), обеспечивающего остаточное давление $Ю^{-3} - 10^4$ Па, форбаллона и ловушки (3), охлаждаемой жидким азотом, и вакуумметра ВМ-2 (4), для измерения разряжения в системе.

Рабочая часть установки включает разъемные стеклянные цилиндрические сосуды (5), к крышкам которых подвешены спиральные кварцевые весы Мак-Бена с чувствительностью спиралей 0.2 - 0.5 мм/г (6), ампулу с растворителем (7) и дифференциальный оптический манометр для измерения давления пара над раствором. Вся сорбционная установка помещена в термостат, в котором поддерживается температура 298 К.

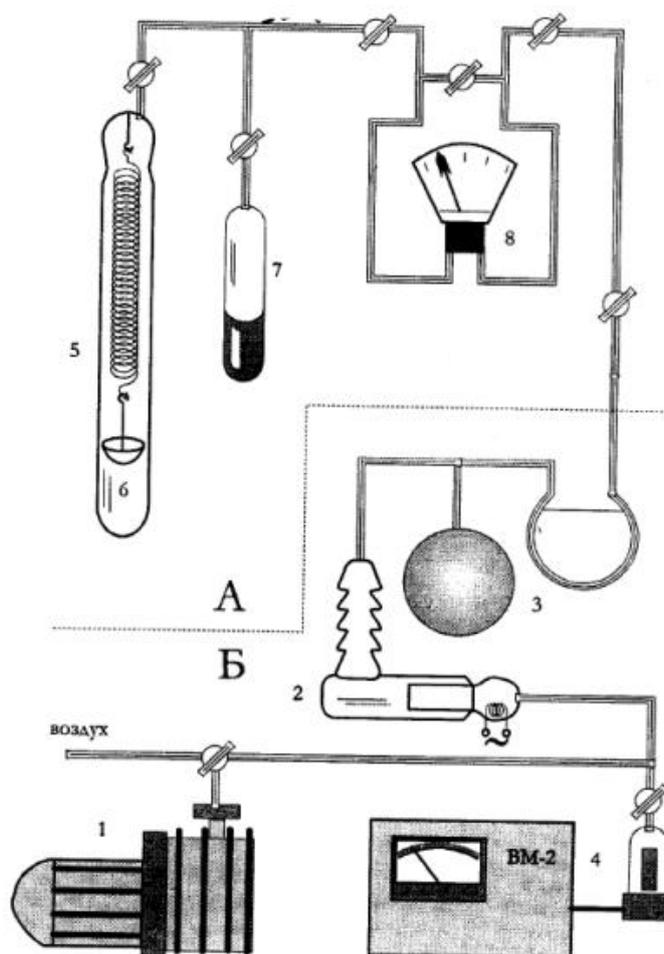


Рисунок 2.2.27.1. Схема высоковакуумной сорбционной установки

Сорбционные измерения проводили следующим образом. В тонкостенные стеклянные чашки помещали точную навеску полимера в количестве 0.1 - 0.2 г и подвешивали их к концам спиралей Мак-Бена, после чего всю систему вакуумировали. Пары предварительно обезгаженного растворителя подавали на образец полимера и фиксировали удлинение спирали с помощью катетометра КМ-8, дожидаясь установления равновесного распределения растворителя между паровой фазой и фазой раствора в полимере, после чего измеряли давление пара над раствором с помощью дифференциального манометра. Затем на образец подавали новую порцию паров растворителя и повторяли цикл измерений. Последовательно повышая давление паров растворителя в системе вплоть до давления насыщенного пара при данной температуре, получали зависимость количества сорбированного образцом растворителя от равновесного давления пара - изотерму сорбции, типичный вид которой приведен на рис. 2.2.27.2, где: x/t - масса растворителя, сорбированного 1 г полимера; P/P_s - относительное давление паров растворителя; P_s - давление насыщенных паров растворителя при температуре опыта.

На основании изотерм сорбции рассчитывали удельное значение разности химических потенциалов растворителя в растворе и в чистом состоянии рис. 2.2.27.3:

$$\Delta\mu_1 = \frac{RT}{M_1} \ln \frac{P}{P_s} \quad (2.7)$$

где M - молекулярная масса растворителя.

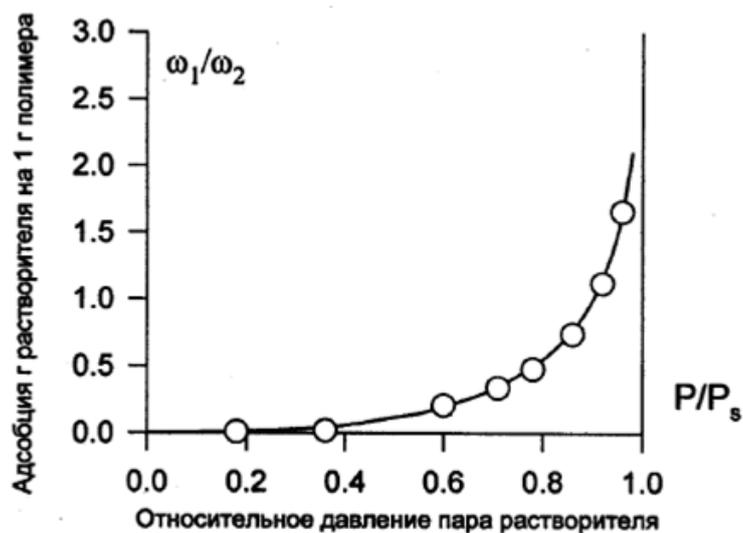


Рисунок 2.2.27.2. Изотерма сорбции паров растворителя на полимере

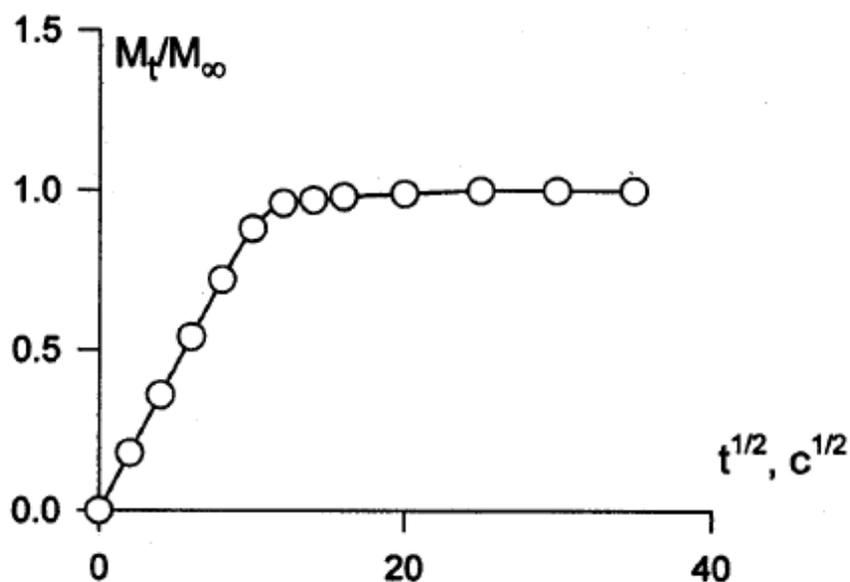


Рисунок 2.2.27.3. Кинетическая кривая сорбции в фиковских координатах

Изменение химического потенциала полимера при растворении находили интегрированием уравнения Гиббса – Дюгема:

$$\omega_1 d\Delta\mu_1 + \omega_2 d\Delta\mu_2 = 0$$

$$\Delta\mu_2 = - \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1} \frac{\omega_1}{\omega_2} d\Delta\mu_1$$

Для интегрирования предварительно сплайн-интерполировали экспериментальную зависимость ω_1/ω_2 от $\Delta\mu_1$, находили точку пересечения ее с осью абсцисс и проводили аналитическое интегрирование от найденного значения $\Delta\mu_1(\omega_1/\omega_2=0)$ до текущего. Зная величины $\Delta\mu_1$ и $\Delta\mu_2$, рассчитывали среднюю удельную энергию Гиббса смешения для растворов разной концентрации по формуле

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta\mu_1 + \omega_2 \Delta\mu_2$$

Погрешность расчета величины Δg^m зависит от погрешности определения и погрешности расчета. Относительная погрешность определения, складывающаяся из погрешности определения количества сорбированного вещества и погрешности измерения равновесного давления паров растворителя не превышала 2%. Относительная погрешность расчета также находилась в этих пределах, так что суммарная относительная погрешность определения энергии Гиббса смешения полимера и растворителя не превышала 5%.

Следует отметить, что описанный способ расчета величины $\Delta\mu_2$ не единственный. Так в работах А.Е.Чалых и В.К.Герасимова, было предложено проводить интегрирование не зависимости ω_1/ω_2 от $\Delta\mu_1$, а непосредственно изотермы сорбции, построенной в координатах ω_1/ω_2 от P (абсолютное давление пара растворителя над раствором). Учитывая взаимосвязь $\Delta\mu_1$ и P , нетрудно показать, что в этом случае

$$\Delta\mu_2 = -\frac{RT}{M_1} \int_0^P \frac{\omega_1}{\omega_2} \frac{1}{P} dP$$

Дальнейший расчет проводится аналогично. Достоинство данной формулы состоит в том, что нижний предел интегрирования 0 значительно более удобен и позволяет более точно рассчитать $\Delta\mu_2$ в области концентрированных растворов (малых количеств сорбированного растворителя). Разница в значениях Δg^m , рассчитанных двумя методами, может достигать 10-20% в тех случаях, когда изотерма сорбции носит

сильный S-образный характер. Для систем, исследованных в настоящей работе, различия в величинах Δg^m , рассчитанных разными методами, укладывались в пределы экспериментальной погрешности.

На основании величин энтальпии и энергии Гиббса смешения рассчитываются значения энтропии смешения Δs^m

$$\Delta g^m = \Delta h^m - T\Delta s^m$$

Глава 3 Результаты и их обсуждения

3.1 Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в концентрированных системах

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 высококонцентрированных латексов является возрастание вязкости реакционной системы и снижение ее устойчивости из-за повышенной склонности к агломерации частиц при полимеризации. В результате образуется коагулум, 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 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.

Это потребовало постановки специальных систематических исследований, необходимых для определения условий синтеза полимерных суспензий с высоким содержанием полимера:

- по изучению влияния природы ПАВ и принципов их выбора;
- по определению условий проведения полимеризации в устойчивой реакционной системе;
- по изучению регулирования числа частиц и устойчивости полимеризующейся системы.

Основные типы использованных ПАВ приведены в главе 2 в таблице 2.1.2.

Исследования были начаты с изучения зависимости кажущейся вязкости эмульсии БА и МАК от их концентрации, скорости и времени перемешивания. Полученные результаты приведены на рис. 3.1.1 и 3.1.2 и в таблицах 3.1.1 и 3.1.2. Видно, 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.

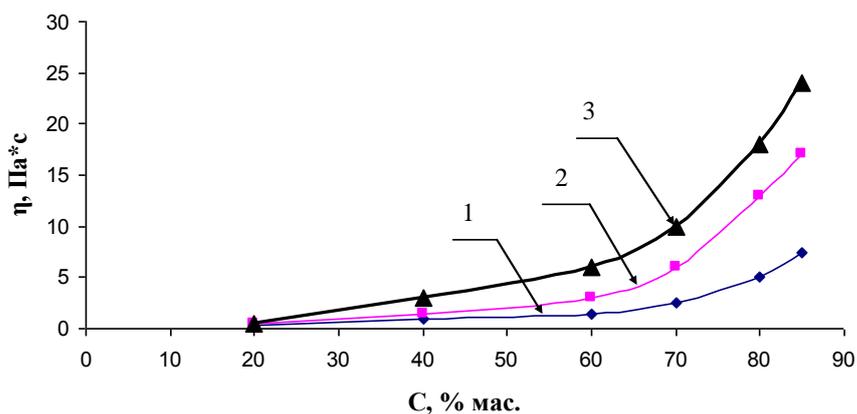


Рис. 3.1.1. Зависимость кажущейся вязкости по Брукфильду (η) (шп. № 6, $n = \text{об/мин}$) эмульсии мономеров БА и МАК от их концентрации (С) в воде полученной при разных скоростях перемешивания: 1 – $n = 500 \text{ об/мин}$; 2 – $n = 1500 \text{ об/мин}$; 3 – $n = 2500 \text{ об/мин}$. $[C-10] = 5\%$ (масс.), $\tau = 0,5 \text{ час}$.

Таблица 3.1.1. Влияние скорости и времени перемешивания 85%-ой форэмульсии БА-МАК в воде на кажущуюся вязкость по Брукфильду (η) (шп. №6, $n = 10 \text{ об/мин}$).

№ п/п	Скорость перемешивания, об/мин	η , Па*с, при времени перемешивания			
		0,25 час	0,5 час	0,75 час	1,0 час
1	300	Не образовалась	4,0	4,0	4,0
2	500	6,5	7,5	7,5	7,5
3	1000	8,5	10,0	10,0	10,0
4	1500	11,0	17,0	17,0	17,0
5	2500	18,0	24,0	24,0	24,0

Из данных, представленных на рис. 3.1.1, видно, что с увеличением концентрации мономеров в эмульсии ее вязкость возрастает. На вязкость оказывает влияние также скорость перемешивания. С ее увеличением вязкость возрастает, а продолжительность перемешивания оказывает влияние только в первые 0,5 часа и затем вязкость не меняется.

На рис. 3.1.2 и в таблице 3.1.3 показано изменение вязкости 85%-ной форэмульсии, полученной при разных скоростях перемешивания при хранении.

В течение суток все образцы эмульсий, за исключением полученной при 300 об/мин, сохранили свою устойчивость.

Эти результаты позволили выбрать условия получения форэмульсии:

- концентрация мономерной фазы в воде – 85% (масс.);
- скорость перемешивания – 500 об/мин;
- время перемешивания – 0,5 час.

Для выбора оптимальной природы эмульгатора было проведено систематическое исследование влияния широкого спектра ионогенных и неионных ПАВ на устойчивость реакционной системы и свойства полученной дисперсии сополимера БА-МАК.

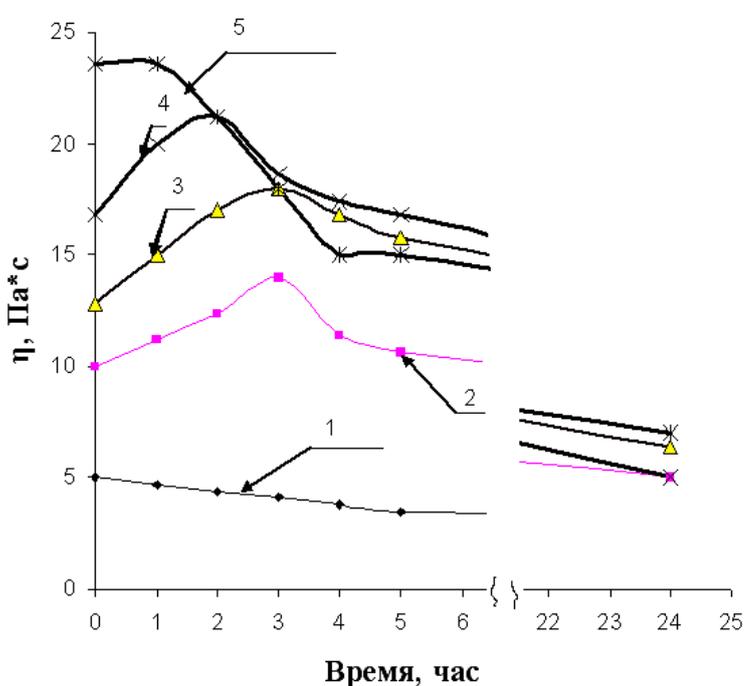


Рис. 3.1.2. Зависимость кажущейся вязкости по Брукфильду (η) (шп. № 6, $V=10$ об/мин) 85%-ной эмульсии БА и МАК в воде от времени. Скорость перемешивания, об/мин: 1 – 300; 2 – 500; 3 – 1000; 4 – 1500; 5 – 2500).

Ионогенные эмульгаторы, в отличие от всех неионных, в присутствии которых происходит коагуляция системы на ранних стадиях дозирования форэмульсии, обеспечили получение дисперсии, содержащей более 65 % полимерной фазы (таблица 3.1.2). Если в присутствии солей

сульфатированных жирных спиртов, алкилсульфатов и сульфонов образуются дисперсии, содержащие коагулом, то в присутствии сульфооксиэтилированных алкилфенолов, за исключением эмульгатора С-10, реакционные системы устойчивы.

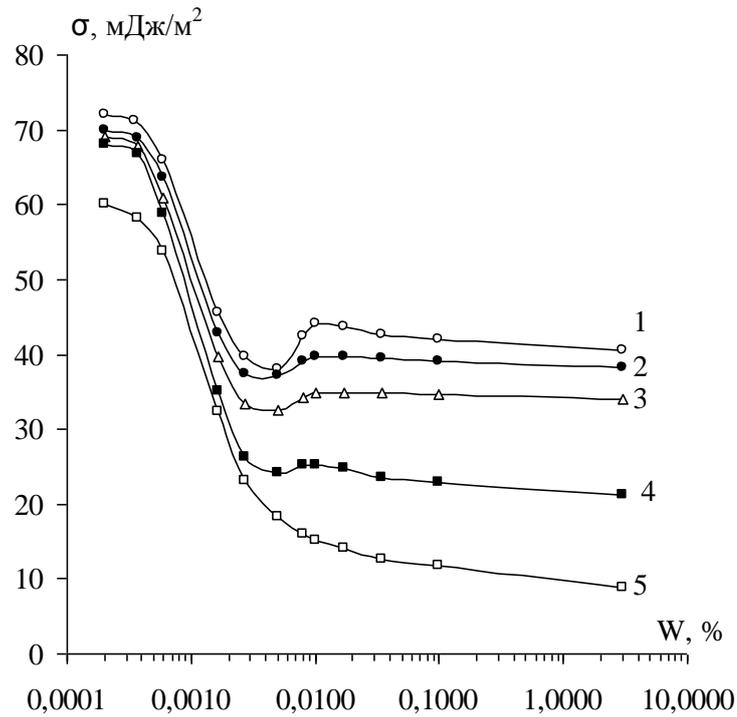
Таблица 3.1.2. Свойства дисперсии сополимера БА-МАК (95:5 масс.ч.), полученной в присутствии ионогенных ПАВ. Условия полимеризации: [ПАВ] = 4% масс., $T = 80^{\circ}\text{C}$, $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0.6\%$ масс., скорость дозирования форэмульсии 200 мл/час, время дозирования 3 час, [мономеры]:[вода] = 1:0,5.

№ п/п	Название эмульгатора	Свойства дисперсии				
		Содержание основного вещества, % мас.	Кажущаяся вяз-кость по Брукфильду, Па*с	Средний размер частиц, мкм	Содержание коагулюма, % мас.	Содержание микрокоагулюма балл
1	Лаурилсульфат натрия	67,1	11	-	2,8	10
2	Лаурилсульфат натрия Noigen R	65,7	3	-	1,6	10
3	Лаурилбензолсульфонат натрия Noigen R-272	65,5	15	-	1,7	5
Соли соли сульфооксиэтилированных жирных спиртов						
4	Disponil FES 32	65,0	4,2	-	2,0	4
5	Disponil FES 999	65,2	9	-	1,5	4-5
6	Disponil FES 61	65,4	7	-	2,7	5
Соли сульфооксиэтилированных алкилфенолов						
7	Хайтенол N-08	66,6	21	0,25	0,3	3-4
8	Левенол WZ	68,8	19	0,27	0,4	1-2
9	Disponil AES-60	66,4	17	0,32	0,3	1
10	Emulphor OPS-25	67,6	6	0,33	0	1
11	С-10	60,5	2,3	0,42	7,0	10

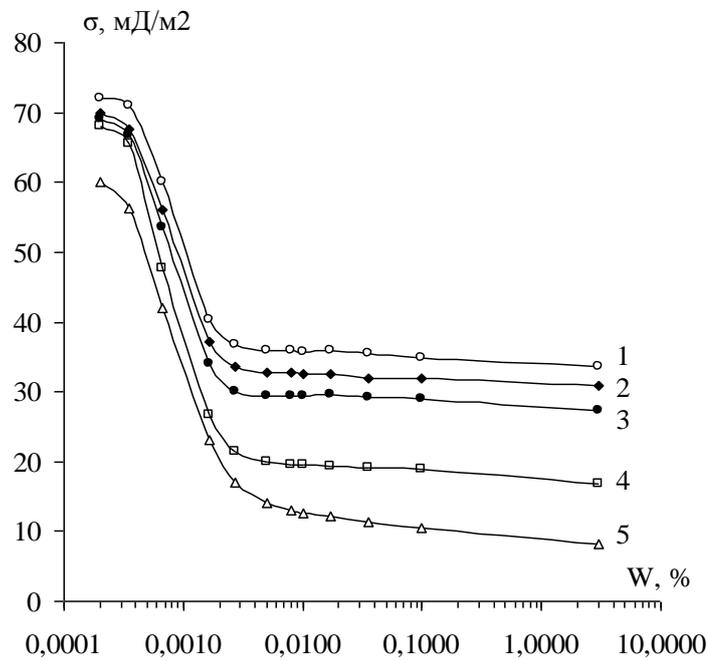
Лучшие результаты были получены при использовании солей сульфооксиэтилированных алкилфенолов.

Были изучены коллоидно-химические свойства Disponil AES-60 и С-10, которые имеют практически одинаковый состав. На рис. 3.1.3-3.1.5

приведены изотермы поверхностного и межфазного натяжения водных растворов Disponil AES-60 и С-10 при разных температурах.



а)



б)

Рис. 3.1.3. Изотермы поверхностного натяжения образцов Disponil AES-60 (а) и С-10 (б) при различных температурах: 1 – 20⁰С; 2 – 30⁰С; 3 – 40⁰С; 4 – 60⁰С; 5 – 80⁰С.

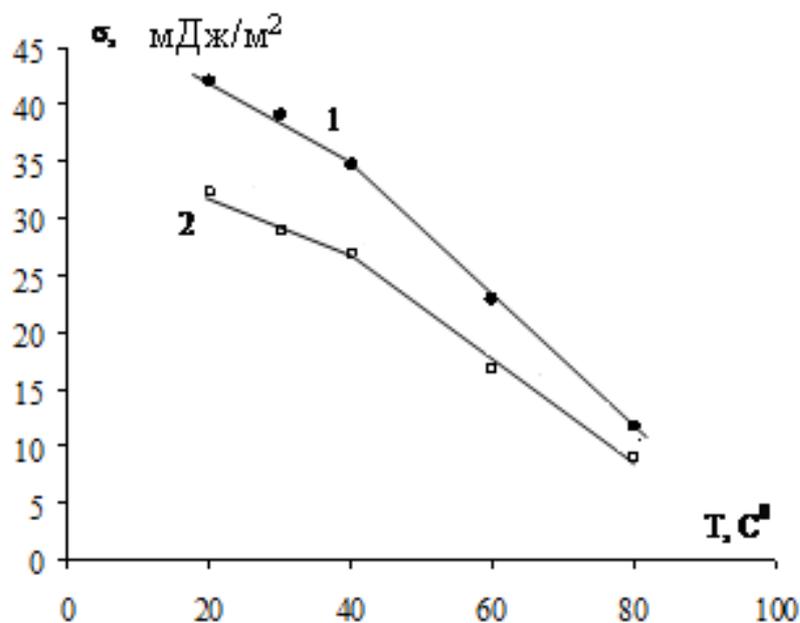


Рис. 3.1.4. Зависимости поверхностного натяжения 0,1% растворов образцов Disponil AES-60 (1) и C-10 (2) от температуры.

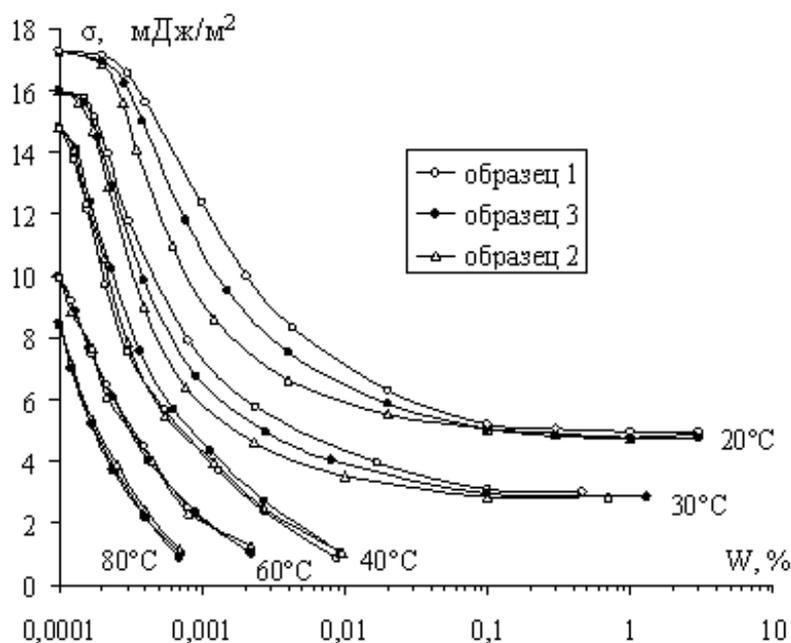


Рис. 3.1.5. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора Disponil AES-60 (1) и C-10 (2) и их смеси в соотношении 1:10 и бутилакрилата при различных температурах.

Полученные результаты являются типичными для всех изученных ПАВ и отличаются лишь количественными значениями.

При увеличении температуры происходит дегидратация оксиэтильных групп, что приводит к повышению поверхностной активности молекул ПАВ. При этом исчезает минимум на изотерме, а минимальное значение поверхностного натяжения достигает 10 мДж/м^2 . Для С-10 не наблюдается экстремального хода изотерм поверхностного натяжения во всем интервале исследованных температур. ККМ С-10 составил 0,002%.

Изотермы поверхностного натяжения Disponil AES-60 при $20^0 - 60^0\text{C}$ 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.

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 $20-40^0\text{C}$ (рис. 3.1.3). При температуре 40^0C начинают происходить изменения состояния молекул ПАВ, приводящие к повышению их способности снижать поверхностное натяжение, что, вероятно, связано с процессом дегидратации оксиэтильных групп молекул ПАВ.

Наблюдаемые отличия, исчезающие при температуре синтеза дисперсии, равной 80^0C , не позволяют объяснить различия в устойчивости, проявляющиеся при использовании этих эмульгаторов в полимеризации.

В связи с этим было изучено влияние химического строения сульфоексигетилированных алкилфенолов и их солей на свойства полимерной дисперсии (таблицы 3.1.4-3.1.6).

Полученные результаты показывают, что устойчивость ПМЧ возрастает в большей степени с увеличением степени сульфатирования ПАВ, чем при уменьшении степени их оксигетилирования.

Таблица 3.1.4. Влияние степени сульфатирования оксигетилированного и оксигетилирования октилфенола (ОП-10) на адсорбционную насыщенность частиц БА-МАК полимерной дисперсии.

№ п/п	Наименование эмульгатора	Массовая доля сульфатированного вещества, %	Концентрация эмульгатора, при которой достигается 100% адсорбционная насыщенность		Степень адсорбционной насыщенности*, %
			% мас.	% мол.	
1	С-10-9	8,8	20,8	4,2	20,0
2	С-10-17	17,0	18,0	3,5	23,1
3	С-10-19	18,5	15,2	2,9	24,9
4	С-10-26	25,8	12,5	2,5	35,5

а)

Таблица 3.1.5. Влияние степени сульфатирования оксиэтилированного и оксиэтилирования октилфенола (ОП-10) на адсорбционную насыщенность частиц полимерной дисперсии сополимера БА-МАК (продолжение).

№ п/п	Наименование эмульгатора	Количество оксиэтильных групп в молекуле	Концентрация эмульгатора, при которой достигается 100% адсорбционная насыщенность		Степень адсорбционной насыщенности*, %
			% мас.	% мол.	
1	С-10-19	10	15,2	2,9	24,9
2	ЭП-7-18	7	16,6	4,0	25,6
3	ЭП-4-19	4	15,2	4,8	28,2

б)

* - при концентрации эмульгатора 5,5%

Таблица 3.1.6. Влияние строения Na-солей сульфоксиэтилированных алкилфенолов (алкил R = C₈H₁₂) на свойства сополимерной БА-МАК дисперсии. Условия полимеризации: [ПАВ] = 5,5% масс., T = 80°C, [(NH₄)₂S₂O₈] = 0.6% масс., 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 коагулюма, % (мас.)	Размер частиц, мкм	Вязкость по Брукфильду, Па*с
1	C-10-0	10	0	Коагулюм			
2	C-10-6	10	5,5				
3	C-10-9	10	8,8	-	41,4	0,43	0,3
4	C-10-11	10	10,5	-	38,6	0,40	3,8
5	C-10-17	10	17,0	60,5	7,0	0,42	2,3
6	C-10-19	10	18,5	68,5	0,1	0,38	0,1
7	C-10-26	10	25,8	68,7	0,1	0,40	11,0
8	C-7-10	7	10,0	69,3	0,4	-	11,0
9	C-7-19	7	18,7	69,2	0,1	0,34	15,8
10	C-7-36	7	36,0	69,2	Отс.	0,25	152
11	C-4-19	4	19,0	69,5	Отс.	0,29	104
12	C-4-26	4	26,4	69,6	Отс.	0,21	200

Существенное влияние строение оксиэтилированных алкилфенолов оказывает на вязкость дисперсии (рис. 3.1.6 и 3.1.7).

Из приведенных данных видно, что вязкость дисперсии возрастает с увеличением степени сульфатирования и при уменьшении количества оксиэтильных звеньев в молекуле эмульгатора. В то же время известно, что получение низковязких дисперсий путем снижения степени сульфатирования и увеличения количества оксиэтильных групп приводит к уменьшению устойчивости дисперсии (противоречие). Поэтому было исследовано влияние смеси ионогенного и неионогенного ПАВ на агрегативную устойчивость и вязкость дисперсий.

Данные о влиянии степени сульфатирования и степени оксиэтилирования натриевых солей сульфоксиэтилированных алкилфенолов, С-10 на устойчивость БА-МАК полимерных дисперсий и их

вязкость приведены в таблице 3.1.6. При увеличении степени сульфатирования оксиэтилированных алкилфенолов устойчивость реакционной системы в процессе полимеризации возрастает, и при степени сульфатирования С-10, равной 19% мас., реакционная система была устойчивой (коагулюм отсутствует). С уменьшением степени оксиэтилирования ПАВ устойчивость реакционной системы наблюдается при меньшей степени сульфатирования, порядка 4% мас. При этом 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. При использовании одного неионного эмульгатора (ОП-10) или эмульгатора смешанного типа (С-10) невозможно было получить устойчивые полиакриловые дисперсии с содержанием полимера порядка 65%. Устойчивость ПМЧ в процессе полимеризации существенно возрастает в присутствии смеси ионогенного и неионного ПАВ, таблица 3.1.7. 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 и на вязкость полимерной дисперсии. Из данных, приведенных на рис. 3.1.6-3.1.7, видно, что вязкость дисперсии возрастает с увеличением степени сульфатирования ПАВ и с уменьшением степени оксиэтилирования ПАВ.

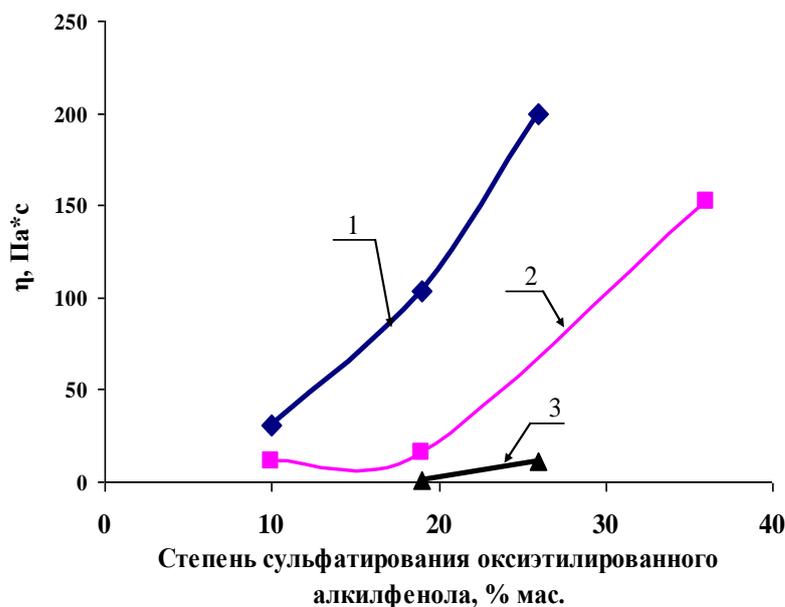


Рис. 3.1.6. Зависимость кажущейся вязкости сополимерной БА-МАК дисперсии от степени сульфатирования аммонийной соли оксиэтилированного октилфенола. 1) 4 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ; 2) 7 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ; 3) 10 оксиэтильных групп в молекуле ПАВ.

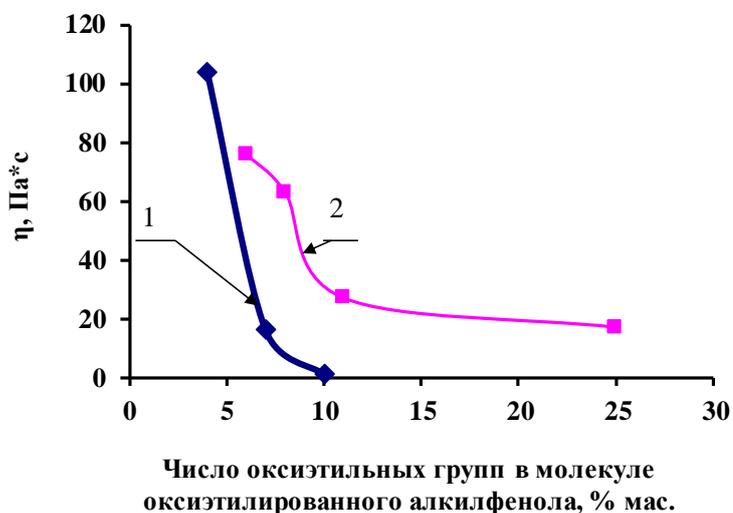


Рис. 3.1.7. Зависимость кажущейся вязкости сополимерной БА-МАК дисперсии от числа оксиэтильных групп в молекуле соли сульфоксиэтилированного алкилфенола. 1 - аммонийная соль оксиэтилированного октилфенола; 2- натриевые соли оксиэтилированных алкилфенолов ($R=C_8H_{17} - C_{10}H_{21}$).

Таблица 3.1.7. Влияние концентрации Disponil AES-60 в смеси с оксиэтилированными алкилфенолами на устойчивость полимерно-мономерных частиц и вязкость дисперсий при синтезе сополимерной БА-МАК дисперсии. Условия полимеризации: $T = 80^{\circ}\text{C}$, время дозирования форэмульсии – 3 ч., мономер:вода = 1:0,5; $[\text{ПА}] = 0,6 \text{ \% мас.}$

№ п/п	Концентрация эмульгатора, %мас.				Свойства дисперсии				
	Disponil AES-60	ОП-10	ОП-7	Неонол АФ 9-12	Содержание полимера % мас.	Размер частиц, мкм	Содержание коагулюма % мас.	Содержание микрокоагулюма 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	-	-

Увеличение концентрации С-10 в смеси с Disponil AES-60 от 2 до 4% мас. 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 (рис. 3.1.8, таблица 3.1.8).

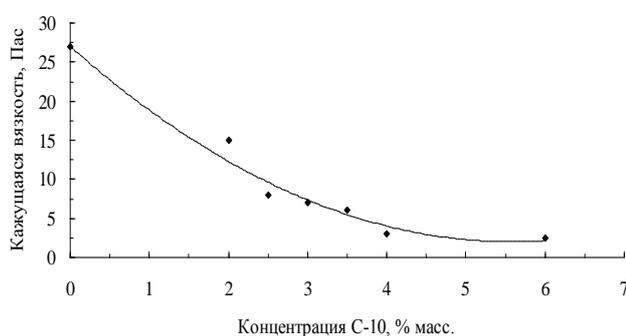


Рис. 3.1.8. Зависимость кажущейся вязкости сополимерной БА-МАК дисперсии от концентрации С-10 в смеси с Disponil AES-60 при общей их концентрации – 6% мас.

Таблица 3.1.7. Влияние концентрации ионогенного Disponil AES-60 в смеси с эмульгатором смешанного типа С-10 на устойчивость полимерно-мономерных частиц при синтезе сополимерной БА-МАК дисперсии. Условия полимеризации: $T = 80^{\circ}\text{C}$, время дозирования формульсии – 3 ч., мономер:вода = 1:0,5; [ПА] = 0,6 % мас.

№ п/п	Концентрация эмульгатора, %мас.		Свойства дисперсии			
	Disponil AES-60	С-10 (степень сульфатирования 17% мас.)	Содержание нелетучих веществ, %мас.	Размер частиц, мкм	Содержание коагулюма, %мас.	Содержание микро-коагулюма, 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

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

Эти ПАВ должны представлять собой смесь оксиэтилированных сульфатированных ПАВ с длиной алкильного радикала 12-14, степенью оксиэтилирования 10-12 и степенью сульфатирования 19-21.

Таким образом, для получения устойчивых высококонцентрированных низковязких дисперсий необходимо использовать смесь ионогенного эмульгатора с неионным, которые формируют в межфазных слоях ПМЧ электростатический и структурно-механический факторы устойчивости.

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.

Перечень объектов исследований, отображающих многообразие (мет)акриловых полимеров представлен в таблице 3.1.9.

Таблица 3.1.9. Перечень акриловых (со)полимеров и их характеристики.

№ п/п	Состав (% мол.)	КЧ	$\bar{M}_n * 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	Tg, °C
1	ПАК	-	4	2.56	-
2	ПАК	-	10	3.48	-
3	ПАК	-	70	3.26	-
4	ПАК	-	100	3.50	-
5	ПАК	-	120	4.69	-
6	ПАК*	-	2000	-	-
7	МА-АК (30:70)	513,6	5,7	3.00	80
8	МА-АК (56:44)	308,7	6,1	2.78	43
9	МА-АК (82:18)	118,5	6,1	2.78	18
10	БА-АК (50:50)	-	5,1	3.12	2
11	ГА-АК (50:50)	-	7,3	3.00	-
12	НА-АК (50:50)	-	5,8	3.26	-
13	ММА-АК (30:70)	487,0	8,0	3.91	-
14	ММА-АК (57:43)	273,0	9,6	4.85	-
15	ММА-АК (83:17)	97,1	20,0	4.16	130

* - образец Carborol, ф. В.Ф. Goodrich (США). Указана \bar{M}_w

Количественной оценкой взаимодействия полимера с водой может служить термодинамическая функция – энергия Гиббса смешения (Δg^m), т.е. разность между энергией Гиббса раствора полимера в воде и суммой энергий Гиббса компонентов до растворения. В широком диапазоне составов значения Δg^m может быть рассчитана на основании экспериментальных данных по изменению давления пара воды над образующимися растворами, т.е. на основе изотерм сорбции.

$$\Delta g^m = \omega_1 \Delta \mu_1^{yd} + \omega_2 \Delta \mu_2^{yo} \quad (1)$$

где Δg^m - средняя удельная энергия Гиббса смешения полимера с водой;

ω_1, ω_2 - массовые доли воды и полимера в растворе;

$\Delta \mu_1^{yo}$ - разность удельных химических потенциалов воды в растворе и в чистой воде;

$\Delta\mu_2^{y0}$ - разность удельных химических потенциалов полимера в растворе и чистом виде.

$$\Delta\mu_1^{y0} = \frac{RT}{M_1} \ln P/P_s \quad (2)$$

где M_1 - молекулярная масса воды;

P - равновесное давление пара воды над раствором;

P_s - давление насыщенного пара воды при температуре опыта T .

$$\Delta\mu_2^{y0} = \int_{-\infty}^{\Delta\mu_1^{y0}} \frac{\omega_1}{\omega_2} d(\Delta\mu_1^{y0}) \quad (3)$$

На рисунке 3.1.9 представлены изотермы сорбции паров воды образцами ПАК разной молекулярной массы и различной степени нейтрализации. Они имеют вид вогнутых к оси ординат кривых и не обладают никакими особенностями. Наибольшей сорбционной способностью обладает образец с $\overline{M_w} = 2 \cdot 10^6$. При нейтрализации карбоксильных групп щелочью сорбционная способность резко возрастает и образец ПАК в полной солевой форме поглощает воду в количестве, на порядок превышающем исходный образец.

Рассчитанные на основании изотерм сорбции значения средней энергии Гиббса смешения в зависимости от массовой доли полимера свидетельствуют о небольшом термодинамическом сродстве ПАК к воде.

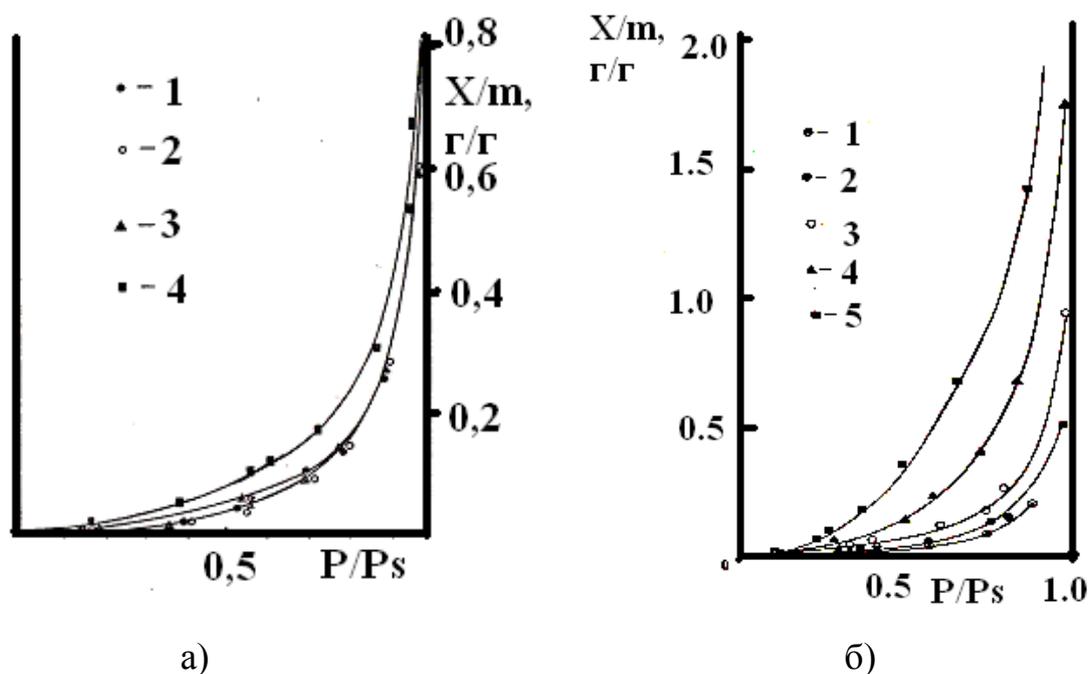


Рис. 3.1.9. Изотермы сорбции паров воды при 298К образцами ПАК с: а - молекулярной массой $MM=4 \cdot 10^3$ (1), $1 \cdot 10^4$ (2), $3 \cdot 10^4$ (3), $2 \cdot 10^6$ (4) и б - степенью ионизации α (для $MM=7 \cdot 10^4$): 0 (1); 7,5 (2); 25 (3); 50 (4); 100% (5).

Нейтрализация ПАК щелочью приводит к значительному улучшению термодинамического сродства полимера к воде, что обусловлено большими отрицательными значениями энтальпии смешения, характерными для систем с сильным донорно-акцепторным взаимодействием (рис.к 3.1.10).

Отрицательные значения энтропии смешения, рассчитанные в работе для всех нейтрализованных образцов ПАК, указывают на образование в растворе упорядоченных структур ПАК и воды.

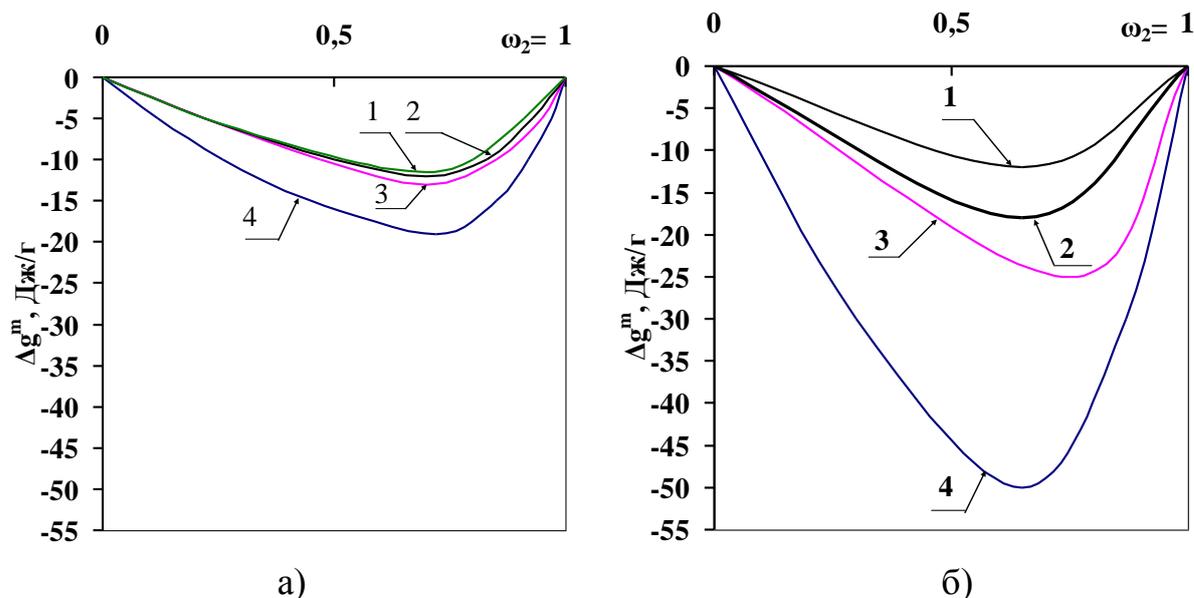


Рис. 3.1.10. Средние удельные энергии Гиббса смешения с водой при 298К образцов ПАК с: ММ=4*10³ (1), 1*10⁴ (2), 3*10⁴ (3), 2*10⁶ (4) и б - степенью ионизации α (для ММ=7*10⁴): 0 (1); 25 (2); 50 (3); 100% (4).

По мере уменьшения степени диссоциации карбоксильных групп, α, гидрофильность уменьшается и это должно способствовать самоассоциации молекул воды, т.е. образованию кластеров или "айсбергов" молекул воды. Зависимость размеров кластеров воды от объемной доли полимера показана на рис. 3.1.11. Действительно, рассчитанная степень кластеризации воды, рассчитанная по уравнению 4, с уменьшением α заметно возрастает (рисунок 3.1.10).

$$\frac{G_{11}}{V_1} = \varphi_1 \left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial a_1} \right) - 1 \quad (4)$$

где $\frac{G_{11}}{V_1}$ - функция кластеризации;

φ_1, γ_1, a_1 - объемная доля, коэффициент активности и активность воды в растворе.

$$N_c = \varphi_1 \frac{G_{11}}{V_1} + 1 \quad (5)$$

где N_c - размер кластеров воды.

Рассчитанный размер кластеров молекул воды с ростом объемной доли воды сорбированной полимером возрастает в тем большей степени, чем меньше α . При больших значениях α , когда гидрофильность полимера очень высокая и его термодинамическое сродство к воде очень велико, размер кластеров $N_c = 1$, т.е. вода сорбируется в виде молекул. По мере уменьшения α , вследствие возрастания гидрофобности и уменьшения термодинамического сродства ПАК к воде, размер кластеров растет. В этом случае происходит упорядочение структуры воды за счет взаимодействия ее молекул друг с другом (рис. 3.1.11).

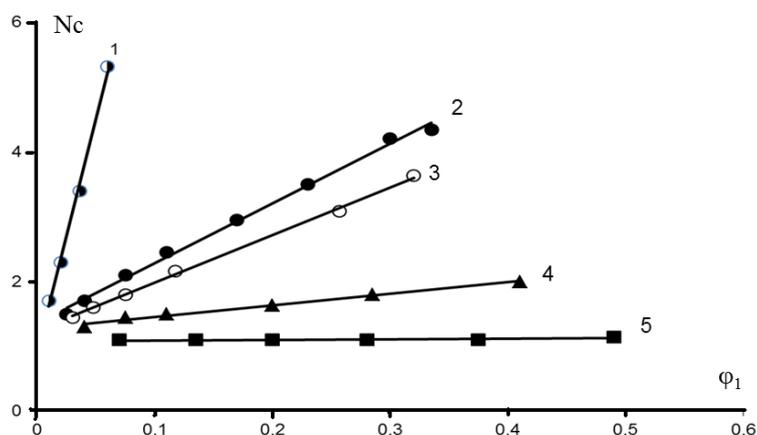


Рис. 3.1.11. Зависимость размеров кластеров воды (N_c) от объемной доли сорбата (ϕ_1) в растворах ПАК $M_M = 7 \cdot 10^4$ степени нейтрализации, (%): 0 (1); 7,5 (2); 25 (3); 50 (4); 100 (5).

Неионизированные сополимеры (СПЛ) АК с алкилакрилатами, в отличие от ПАК, в воде при $T = 293$ К не растворяются, а только ограниченно набухают. При нагревании было обнаружено неограниченное растворение в воде только СПЛ АК-МА состава 80:20% (мольн.). Для его растворов методом точек помутнения получена фазовая диаграмма, имеющая вид бинодали с верхней критической температурой растворения (ВКТР), равной 328 К (рисунок 3.1.12).

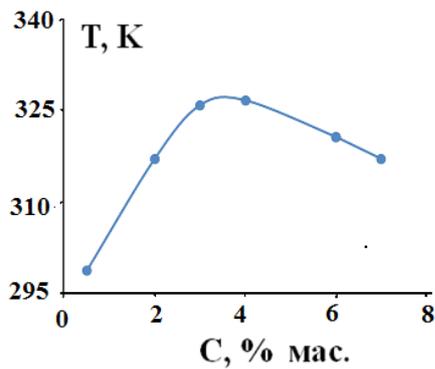


Рис. 3.1.12. Диаграмма состояния системы сополимер МА-АК-вода 20:80% мольн.

Все изотермы сорбции для сополимеров АК с МА упираются в ось ординат, что характерно для ограниченно набухающих полимеров (рис. 3.1.13). Количество поглощенной воды 1 г полимера, при $P/P_0=1$, отвечает максимальной степени набухания образцов при 298 К. С увеличением звеньев МА в сополимере количество сорбированной воды и минимальная степень набухания сополимера снижается, т.е. повышается гидрофобность макромолекул, вследствие чего молекулы воды, взаимодействуя друг с другом, сорбируются не в виде молекул, а так же как в случае с ПАК в виде кластеров.

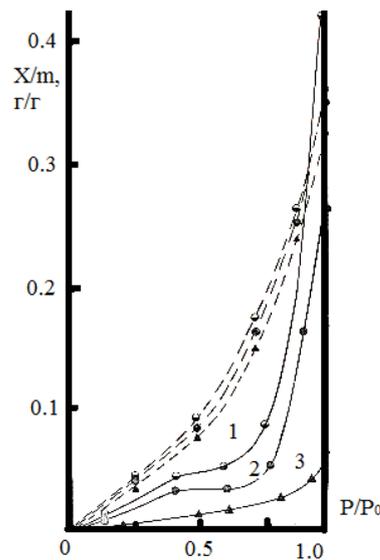


Рис. 3.1.13. Изотермы сорбции паров воды образцами сополимеров АК-МА. Состав сополимера, % мольн. 1- 80:20; 2 – 50:50; 3 – 20:80.

Размер кластеров воды закономерно возрастает по мере увеличения в СПЛ содержания МА, т.е. увеличения гидрофобности (рис. 3.1.13).

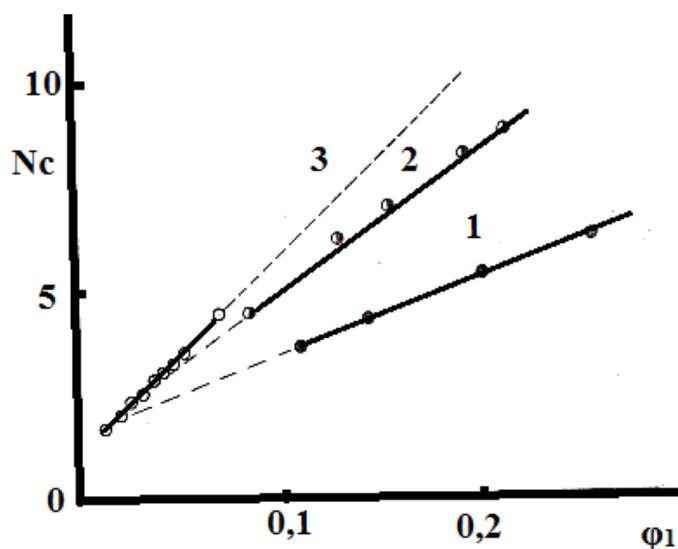


Рис. 3.1.14. Зависимость размеров кластеров (N_c) от объемной доли сорбата (ϕ_1) для сополимера МА-АК состава, % мольн.: 20:80 (1), 50:50 (2), 80:20 (3).

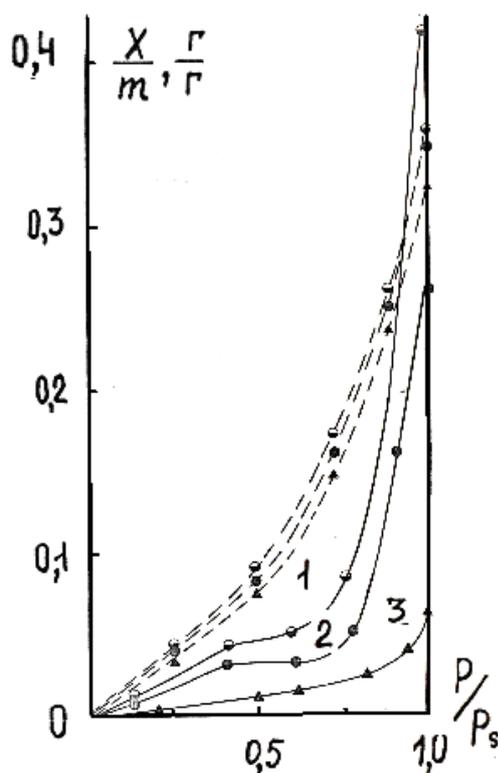


Рис. 3.1.15. Изотермы сорбции паров воды образцами сополимеров АК-ММА. Состав сополимера, % мольн.: 1 - 80:20; 2 - 50:50; 3 - 20:80.

Гидрофобность еще в большей степени выражена у сополимеров АК с ММА, а также сополимеров с акрилатами при переходе от метилакрилата к

бутил-, гептил- и нонилакрилату (рис. 3.1.15), что также способствует сорбции воды в виде кластеров и росту их размера с увеличением размера алкильной группы в молекуле алкилакрилата.

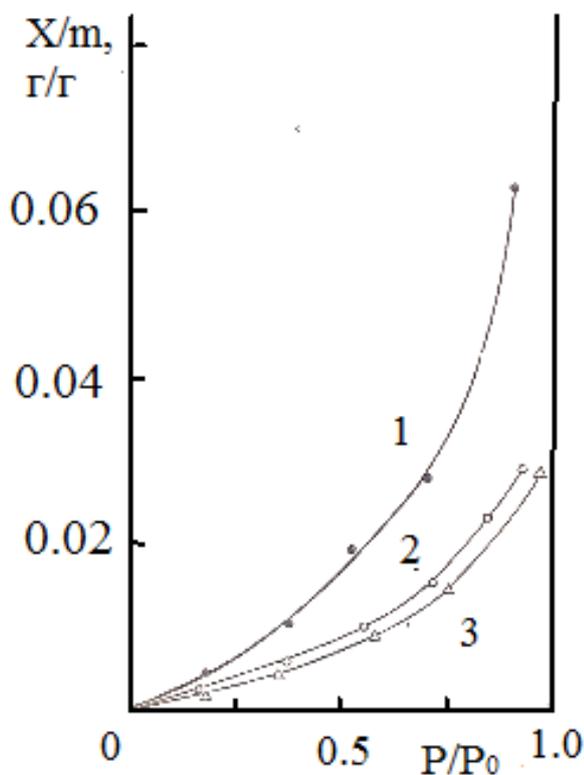


Рис. 3.1.16. Изотермы сорбции паров воды при 298К сополимерами БА-АК (1); ГА-АК (2); НА-АК (3). Состав сополимеров 50:50% (мольн.).

Таким образом, в результате проведенных термодинамических исследований впервые показано, что поверхность полимерных частиц на основе акриловых сополимеров, образующихся при сополимеризации в водной среде, покрыта сорбированными на ней кластерными структурами, состоящими из молекул воды, ориентированными у гидрофильных центров макромолекул сополимера. Размер кластеров зависит от состава макромолекул сополимера и увеличивается с увеличением его гидрофобности.

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 (рис. 3.1.17).

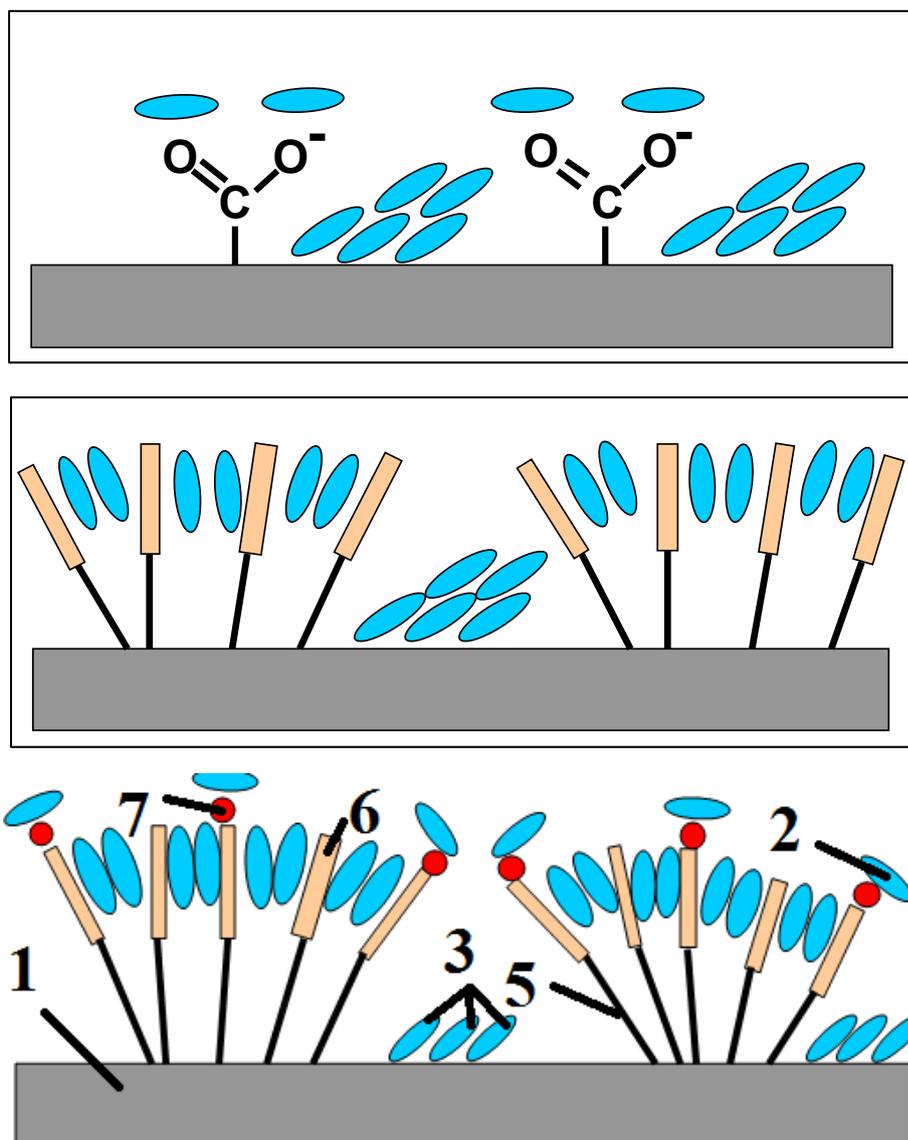


Рис. 3.1.17. Схематическое изображение процесса формирования межфазных адсорбционных слоев (МАС) молекулами ПАВ и кластерами молекул воды на поверхности ПМЧ. 1 – поверхность ПМЧ; 2 – молекулы воды на поверхности ПМЧ. 3 – кластеры молекулы воды; 4 – молекула ПАВ; 5 – полярная часть молекулы ПАВ (оксиэтильные группы); 6 – полярная часть молекулы ПАВ (сульфогруппа).

Эта функция кластеров воды состоит:

- 1) в покрытии кластерами воды гидрофобной поверхности ПМЧ, что приводит к их частичной лиофилизации,

- 2) быстро образующиеся кластеры воды способствуют упорядочению ориентации молекул ПАВ на поверхности ПМЧ,
- 3) 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.

- 1) необходима интеграция полярных частей ПАВ образовавшимися кластерами воды.
- 2) полярная часть молекулы ПАВ должна способствовать разрушению кластеров в связи с построением молекулярных структур ПАВ на поверхности ПМЧ.
- 3) длина углеводородного радикала молекулы ПАВ должна обеспечивать растворимость ПАВ в воде и невысокие значения ККМ.

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 интегрированные структуры, включающие сегменты оксиэтильных звеньев и кластеры 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.

Определенные выше факторы, определяющие устойчивость полимерной суспензии, диктуют необходимость использования молекул ПАВ, состоящих из полярной части, не нарушающей структуры кластеров воды и содержащих углеводородный радикал, 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 дисперсии сополимера БА-МАК. С увеличением скорости подачи форэмульсии в реакционную массу возрастает число частиц в реакционной массе, в результате повышается количество образующегося коагулюма и микрогелей и происходит увеличение вязкости дисперсии.

В таблице 3.1.10 приведены свойства дисперсии полученной при различных условиях проведения полимеризации.

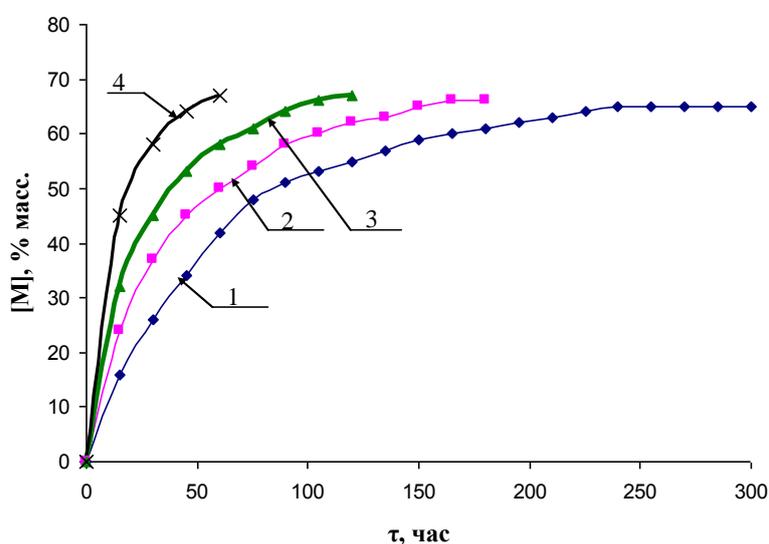


Рис. 3.1.18. Изменение концентрации мономера [М] в полимерно-мономерных частицах от времени дозирования форэмульсии БА-МАК (1 — 5 часов; 2 — 3 часа; 3 — 2 часа; 4 — 1 час).

Таблица 3.1.10. Влияние способа проведения полимеризации на свойства дисперсии сополимера БА-МАК ([Disponil AES-60]:[C-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)	Д _{ср} , мкм	Коагулюм, % 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	Одно-разовая загрузка	>100	35	65,0	17,5	0,17	-	2-3

Видно, что при дозировании мономеров в течение одного часа концентрация мономера в реакционной системе достигает 70% (рис. 3.1.18).

Было изучено влияние температуры полимеризации на свойства полиакриловой дисперсии (таблица 3.1.11).

Таблица 3.1.11. Влияние температуры полимеризации на свойства дисперсии сополимера БА-МАК, полученной в присутствии эмульгаторов Disponil AES-60 и C-10 ([Эмульгатор] = 5,0 % масс.; способ подачи мономеров: дозирование форэмульсии 200 мл/час (3 часа)).

№ п/п	Температура полимеризации, °C	Свойства дисперсии			
		Содержание нелетучих веществ, %	η, Па*с	Содержание коагулюма, %	Содержание микрогелей, балл
1	80	69,0	0,2	0,05	0
2	85	66,0	2,5	0,1	0
3	90	71,1	4,7	1,2	2-3
4	95	64,0	5,9	7,0	4-5

С увеличением температуры наблюдается заметное увеличение содержания коагулюма и микрогелей. Показано, что температура полимеризации не должна превышать 85 °C.

Полученные результаты позволили оптимизировать условия проведения процесса сополимеризации. Свойства дисперсий и клеев приведены в таблице 3.1.12.

Таблица 3.1.12. Статистические данные по свойствам дисперсии сополимера БА-МАК ($T=80^{\circ}\text{C}$, Эмульгатор: Disponil AES-60:C-10 = 1.5:3.5, [эмульгатор] = 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 коагулюма, %	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 микрокоагулюма, бал	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

Согласно техническим условиям на бутилакрилат в нем содержится ингибитор п-метоксифенол. Для выяснения необходимости очистки мономера от ингибитора было изучено его влияние на свойства полибутилметакриловой дисперсии (таблица 3.1.13).

Из результатов, приведенных в таблице 3.1.13, видно, что с увеличением концентрации ингибитора, п-метоксифенола в бутилакрилате, агрегативная устойчивость полимерных частиц снижается. Так, содержание коагулюма увеличивается с 0 до 4,3 % (масс.), а микрокоагулюма с 1-2 до 7 баллов при повышении содержания ингибитора в 9 раз.

Таблица 3.1.13. Влияние концентрации п-метоксифенола на образование коагулюма и микрокоагулюма при синтезе полибутилметакриловой дисперсии. Содержание стабилизаторов: [Disponil AES-60] = 1,5 % (масс.); [ОП-10] = 4,5% (масс.); [ПА] = 0,6% (масс.).

№ п/п	Содержание п-метоксифенола в бутилакрилате, * ppm			Свойства дисперсии Латакрил БМ-65	
	(техн.)	(очищ.)		Содержание коагулюма, %	Содержание микрокоагулюма, балл
1	13	-	-	1,70	2-3
2	13	-	-	0,14	4-5
3	13	-	-	3,20	2-3
4	-	2	-	0,20	1-2
5	-	2	-	0	1-2
6	-	-	18	4,30	7

Примечание: * - по ТУ массовая доля п-метоксифенола в бутилакрилате составляет 15±5 ppm.

Полученные результаты показывают необходимость очистки мономеров от ингибитора при производстве полимерной дисперсии, характеризующейся высокими потребительскими качествами. Необходимость очистки мономера от ингибитора диктуется и самим способом проведения полимеризации-непрерывным дозированием мономера в процессе полимеризации. Снижение устойчивости реакционной системы в присутствии ингибитора видимо связана с увеличением концентрации мономера во время индукционного периода и увеличением числа ПМЧ при иницировании полимеризации в них после него.

3.1.1 Реологические свойства полиакриловых дисперсий

До последнего времени недостаточное внимание уделялось комплексной оценке влияния реологических параметров реакционной системы (вязкость, предел тягучести) 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.

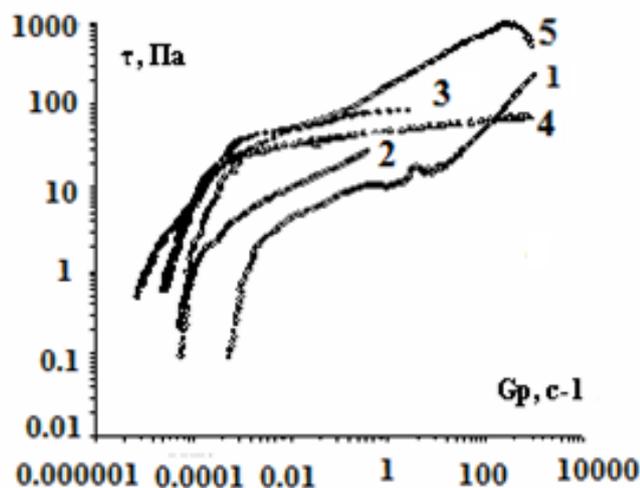
Эти данные позволили определить не только технические характеристики оборудования по перекачке дисперсии, но выполнить требования, предъявляемые к наносимой пленке, обеспечивающие ее однородность после нанесения на основу. Эти требования связаны с необходимостью избежать течение пленки в гравитационном 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.

В целях детального рассмотрения факторов, влияющих на изменение вязкости системы, были проведены исследования зависимости скорости течения эмульсионной системы от сдвиговых напряжений в широком диапазоне значений были построены полные реологические кривые исследуемых систем.

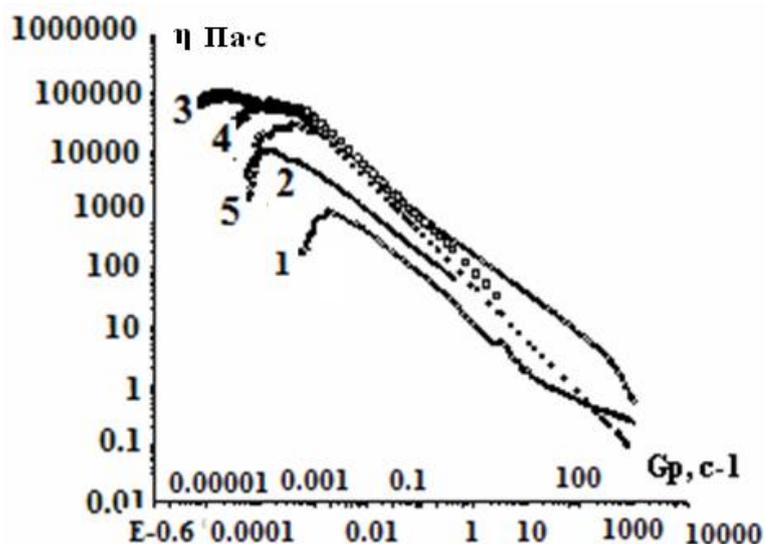
При исследовании вязкости дисперсии при одной выбранной скорости течения было отмечено, что скорость введения в реакционную систему форэмульсии влияет на реологические параметры получаемой дисперсии.

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 рис. 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).



а)



б)

Рис. 3.1.1.1. Зависимость напряжения сдвига τ (а) и эффективной вязкости η (б) от скорости сдвига (G_p) для полимерных дисперсий сополимера БА-МАК отличающихся временем добавления формульсии в реактор. 1 – 480 мин., 2 – 360 мин., 3 – 300 мин., 4 – 240 мин., 5 – 40 мин.

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.

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 c^{-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 водных растворах ПАВ образуются мицеллы различной морфологии, зависящей от концентрации вещества, рис. 3.1.1.2.

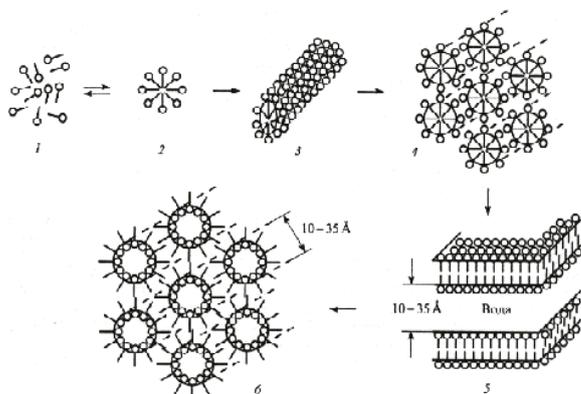


Рис. 3.1.1.2. Морфология мицелл ПАВ.

Переходной формой сферических мицелл в цилиндрические являются стержнеобразные мицеллы. Последняя форма мицелл отличается возможностью реализации различных анизометричных тел. При наложении внешнего механического воздействия происходит изменение размера и анизометрии стержнеобразных мицелл, то есть, возможен процесс их дробления (диспергирования) до состояния сферических мицелл, рис. 3.1.1.3.

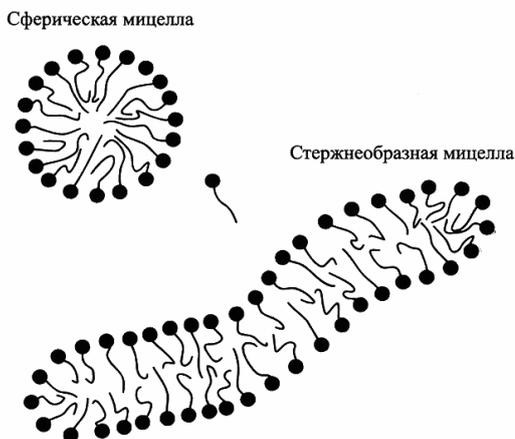


Рис. 3.1.1.3. Схема равновесия между сферическими и стержнеобразными мицеллами.

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, рис. 3.1.1.4. Такое поведение характерно для молекул ПАВ, содержащих оксиэтиленовые группы, за счет особенностей процесса гидратации данных групп.

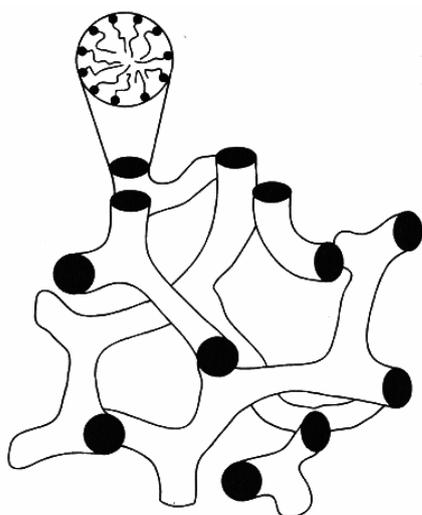
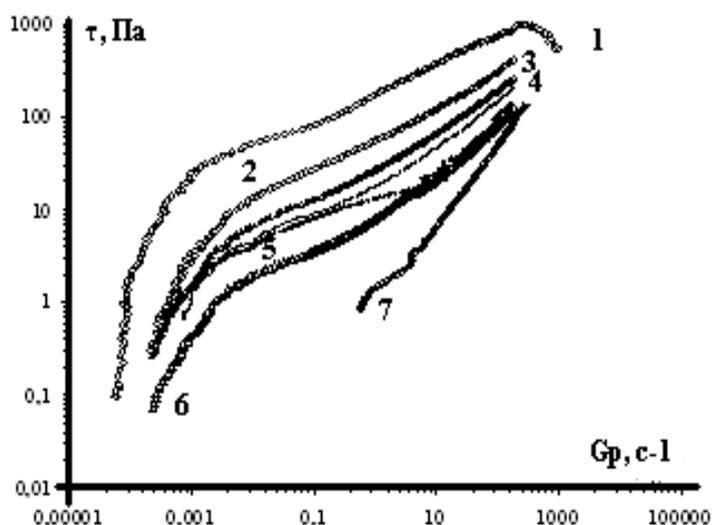
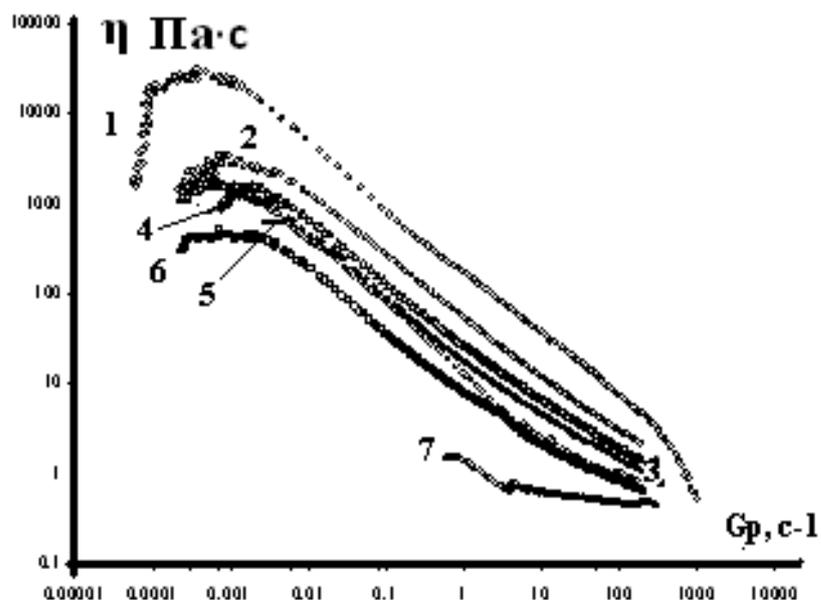


Рис. 3.1.1.4. Схема строения разветвленной мицеллы, образованной оксиэтилированным ПАВ.

Известно, что реологические свойства полимерных дисперсий существенно изменяются при добавлении, например, спиртов различного строения или мицеллярных растворов ПАВ. На рис. 3.1.1.5 (а, б) представлены кривые течения и заворотов зависимости вязкости дисперсии от скорости сдвига для образца 5 (кривая 1) с проведенной его модификацией.



а)



б)

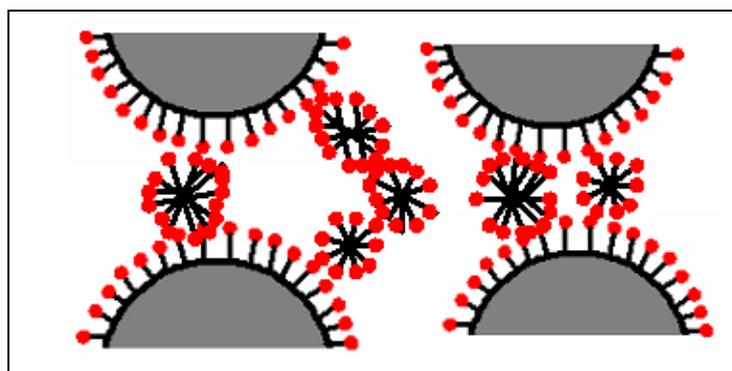
Рис. 3.1.1.5. Зависимость напряжения сдвига τ (а) и эффективной вязкости η (б) от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ для полимерных дисперсий, время введения форэмульсии в реактор – 40 минут, добавки: 1 - без добавок; 2 - 2% (масс.) полиэтиленгликоля (молекулярный вес 400); 3 – 2% (масс.) глицерина; 4 - 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.

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 ньютоновским 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.

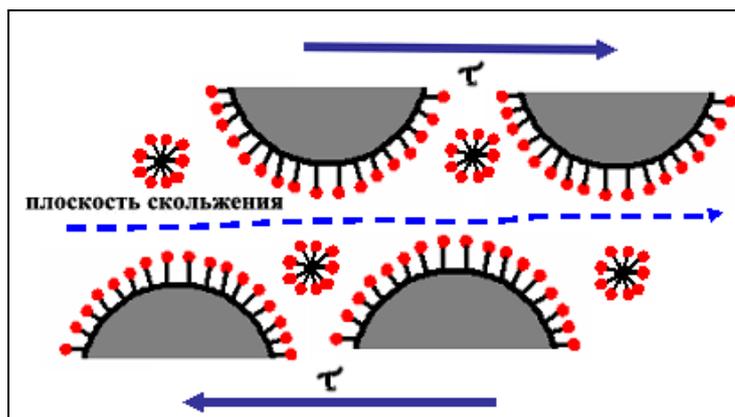
Таким образом, показано, что важную роль в характере реологического

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, рис. 3.1.1.6.



а)



б)

Рис. 3.1.1.6. Схема образования (а) «мостиков», построенных из мицелл ПАВ между полимерными частицами и разрушения (б) данных структур при наложении внешнего механического воздействия.

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.

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, например, на поверхности бумаги. Для обеспечения требуемых потребительских свойств данного изделия адгезивный слой должен обладать высокой однородностью как по толщине, так и по содержанию компонентов системы. Безусловно, эти характеристики должны сопровождать основное свойство тонкой пленки – высокую энергию адгезии к бумажной основе и поверхности, на которую будет закрепляться стикер. Величина адгезии полимерной пленки к поверхности бумаги задается химическим составом синтезированного полимера и введенных в исходную дисперсию различных добавок.

Разработанные рецептуры синтеза полимерных дисперсий позволяют сократить число дополнительно вводимых химических компонентов. Проведенные исследования показали, что используемые смеси оксиэтилированного ПАВ и его сульфатированного производного позволяют обеспечить весь необходимый спектр свойств, предъявляемым к полимерной дисперсии, используемой для формирования адгезивной пленки на поверхности бумаги.

Процесс формирования адгезивной пленки на поверхности твердого носителя может быть представлен схемой, приведенной на рис. 3.1.2.1.

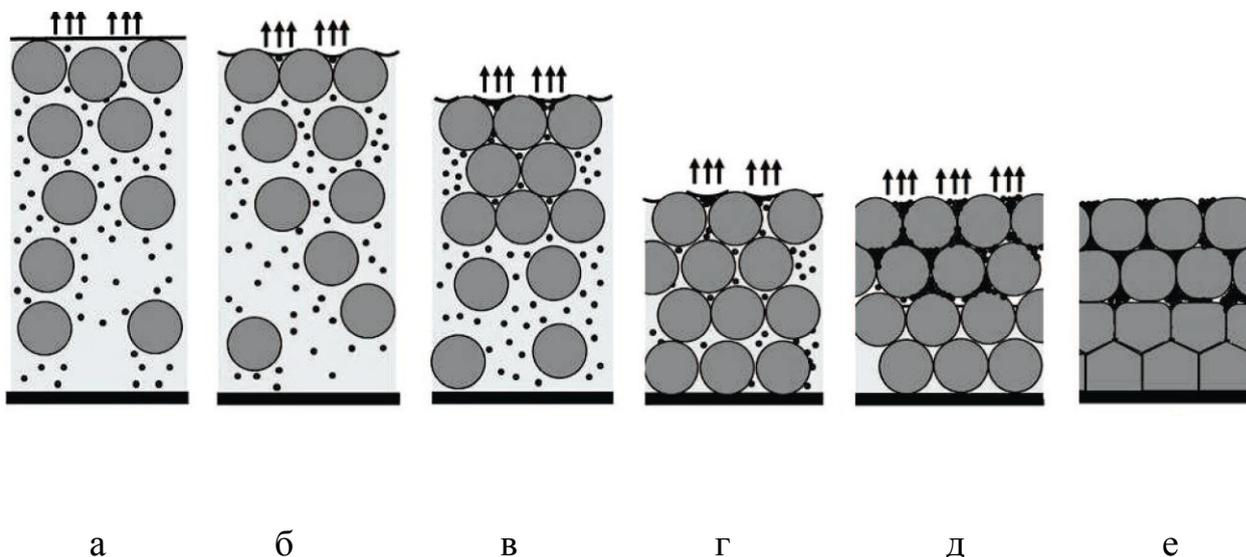


Рис. 3.1.2.1. Схема формирования адгезивной пленки на поверхности твердого носителя из полимерной дисперсии.

При нанесении исходной полимерной дисперсии на поверхность твердого носителя (а) начинается процесс испарения дисперсионной среды – воды. Практически, в момент формирования пленки из полимерной дисперсии на ее поверхности образуется слой, состоящий из слоя полимерных частиц, характеризующегося повышенной концентрацией органической фазы относительно объема исходной дисперсии (б). Образование такой «корки» вызвано преимущественным испарением воды из приповерхностного слоя. Образование такого слоя на поверхности формирующейся адгезивной пленки может в значительной степени повлиять на кинетические закономерности удаления воды из остающегося объема нанесенного слоя полимерной дисперсии. Решающую роль в предотвращении негативного влияния образующегося верхнего слоя уплотненной полимерной дисперсии оказывают, содержащиеся в ней ПАВ. Выбранная композиция ПАВ – дифильных молекул – обеспечивает сохранение каналов проводимости для воды длительный промежуток времени. Эти каналы сохраняются вплоть до образования сплошного полимерного слоя интеркалированного жидкокристаллическими

структурами, представляющими собой смешанные мицеллы использованных ПАВ солюбилизировавшие воду (е).

На стадии а-в важной характеристикой нанесенной пленки является реологические свойства получаемой системы. Это связано с необходимостью предотвращения стекания материала пленки в поле действия гравитационных сил. Если происходит такое течение, то оно может приводить к получению пленок неоднородных по толщине, что нарушает технические условия получения адгезивных пленочных покрытий на твердых носителях, например, бумаги.

На стадиях г-д продолжается испарение воды и происходит формирование коагуляционных структур, сформированных частицами полимерной дисперсии. В дальнейшем может происходить процесс коалесценции этих частиц. Степень перехода коагуляционной структуры в частично коалесцированную зависит от температурных режимов, задаваемых производителем конечного продукта.

В процессе образования адгезивной пленки роль композиции ПАВ и после окончания формирования слоя остается заметной. Жидкокристаллические структуры ПАВ, содержащие воду, выполняют функцию пластификаторов адгезивной пленки, обеспечивая ее оптимальные реологические свойства и релаксацию внутренних напряжений возникающих в процессе удаления воды. И, безусловно, эти жидкокристаллические структуры, являясь депо воды, предотвращают «пересыхание» адгезивного пленочного слоя. Мицеллярные системы ПАВ могут эффективно удерживать воду, даже при минимальных значениях парциального давления водяных паров.

При формировании адгезивной пленки из полимерной дисперсии, стабилизированной только оксиэтилированными ПАВ, первоначально не наблюдается различий в характеристиках полученного продукта. Но, после выдерживания образца в эксикаторе над оксидом фосфора (V),

обеспечивающего удаление остаточной воды, происходит самопроизвольное разрушение пленки.

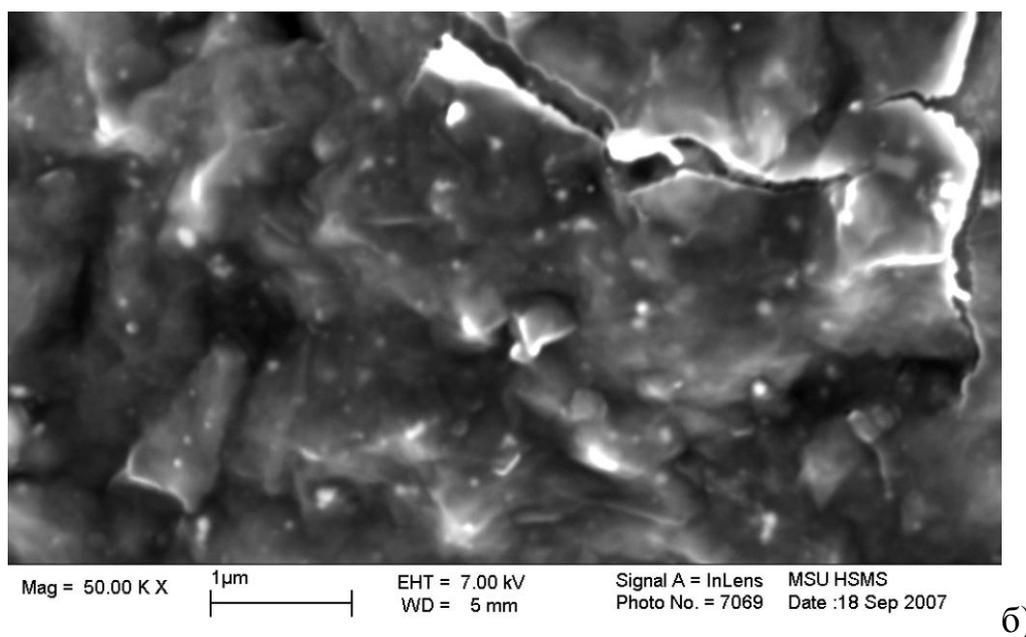
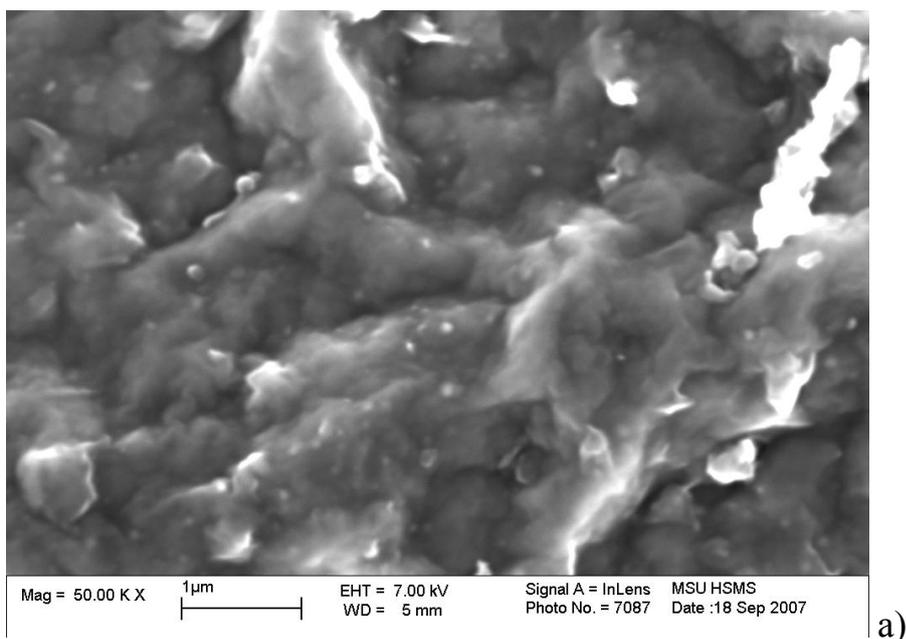


Рис. 3.1.2.2. Фотография, полученная методом электронной микроскопии адгезивной пленки содержащей оптимальное количество выбранной композиции ПАВ после хранения в эксикаторе над оксидом фосфора (V) 90 суток, обеспечивающим практически нулевое значение парциального давления водяных паров (а) и пленки сформированной из полимерной дисперсии стабилизированной ОП-10 (б).

На рис. 3.1.2.2 представлена фотография пленки содержащей зону разрушения. Это разрушение вызвано возникающими внутренними напряжениями. Мицеллярная система, основанная исключительно на оксиэтилированных ПАВ, не способны выполнять эффективно функции пластификатора.

Таким образом, 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 образование коагулюма. Даже образование менее 0,1% коагулюма с размером частиц более 10 мкм может привести к нарушению однородности пленки. Неоднородности пленки по толщине, как показано на рис. 3.1.1.2.3, 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.

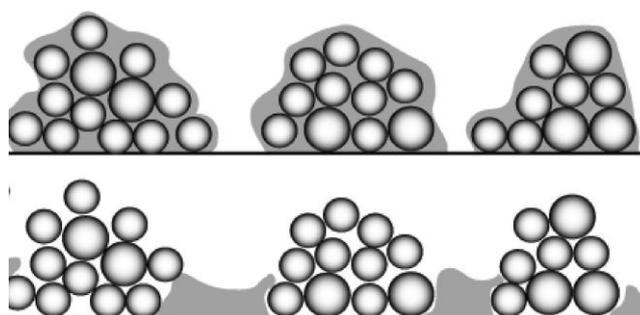
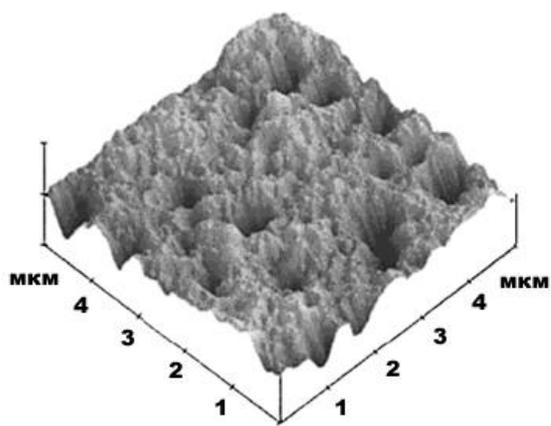
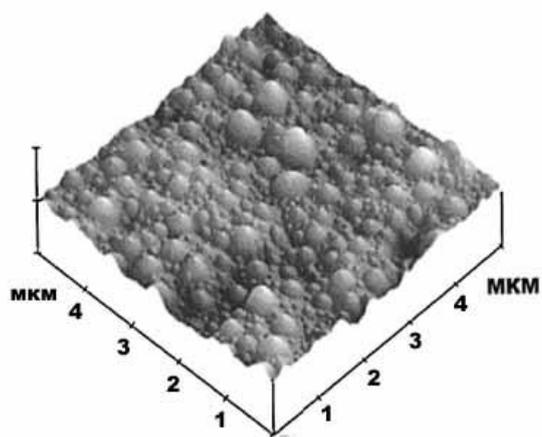


Рис. 3.1.2.3. Схема образования неоднородной по толщине пленки адгезива, сформированной из полимерной дисперсии, содержащей коагулюм.

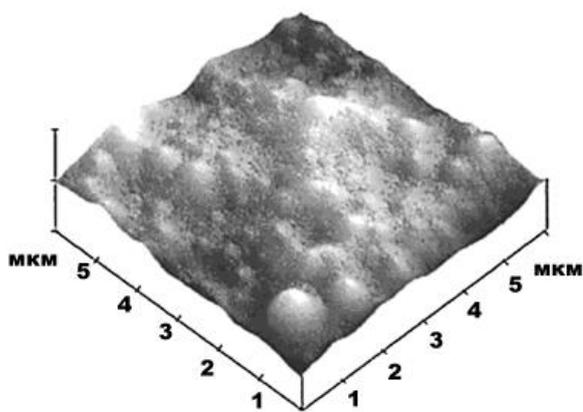
Методом АСМ изучены изображения внешней поверхности адгезионной пленки, сформированной из полимерной дисперсии на поверхности бумаги. Изучено изменение морфологии поверхности полученных пленок в процессе испарения воды, рис. 3.1.2.4.



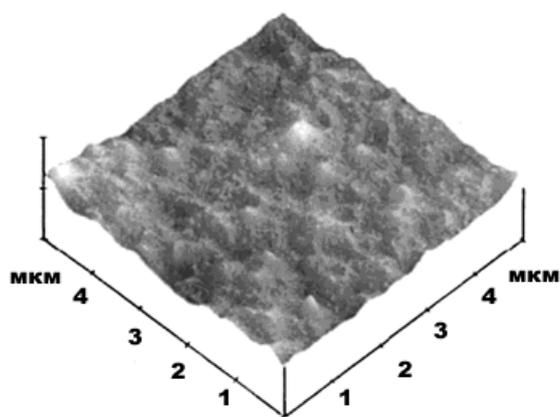
А



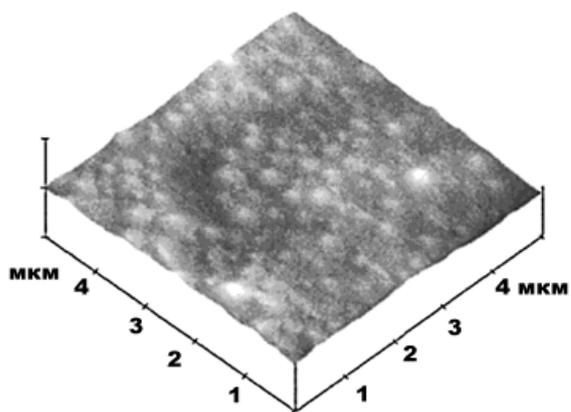
Б



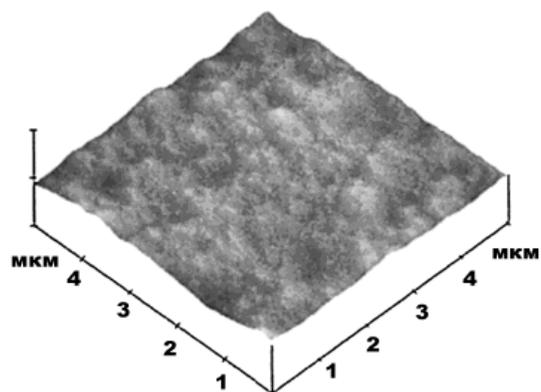
В



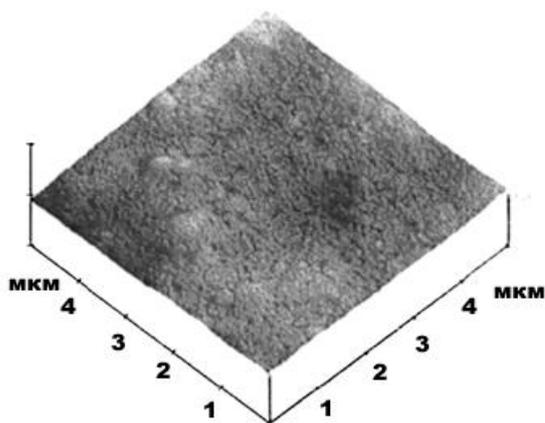
Г



Д



Е



Ж

Рис. 3.1.2.4. Изображения внешней поверхности адгезионной пленки, сформированной из полимерной дисперсии на поверхности бумаги. Изображения получены методом АСМ, время выдерживания пленки перед анализом: а – 10 мин, б – 30 мин, в - 1 час, г – 2 часа, д – 3 часов, е – 6 часов, ж – 24 часа. Процесс испарения воды проводили при $T=293\text{K}$, влажность 40%, давление 101,9 кПа.

Представленные результаты показывают, что первоначально образующаяся пленка характеризуется высокой степенью шероховатости на уровне размера одной частицы полимерной дисперсии, имеющей размер, порядка 0,2-1,0 мкм. Затем, в ходе процесса испарения воды шероховатость внешней поверхности адгезивной пленки снижается. В системе происходят процессы, схема которых приведена на рис. 3.1.2.3. Через 24 часа получается однородная и гладкая (в масштабе 5 мкм) пленка. При полной дегидратации получается пленка имеющая более рельефную поверхность, рис. 3.1.2.4. Данные результаты показывают влияние остаточной воды на структуру материала, формирующего адгезивный слой.

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 – параметры характеризующие высокие потребительские свойства пленочного покрытия.

3.1.3 Физико-механические свойства клеевых композиций

Были изучены физико-механические свойства клеевых композиций полученных на основе разработанной концентрированной дисперсии сополимера БА-МАК.

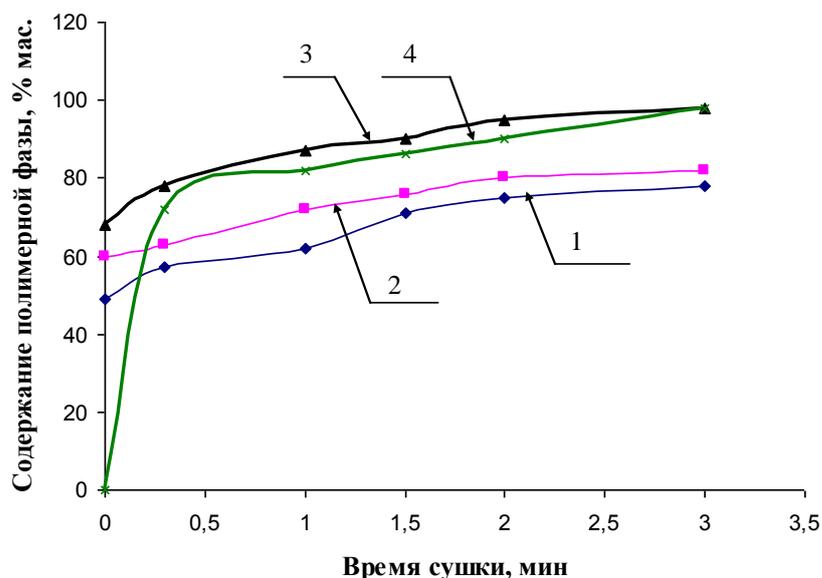


Рис. 3.1.3.1 Кинетика сушки дисперсии на основе сополимера БА-МАК при разной концентрации (С) основного вещества (температура 100⁰С) 1 – С = 49% масс.; 2 – С = 60% масс.; 3 – С = 68% масс.; 4 – Лакрилен 1003 (акриловый клей на основе органического растворителя С = 41%).

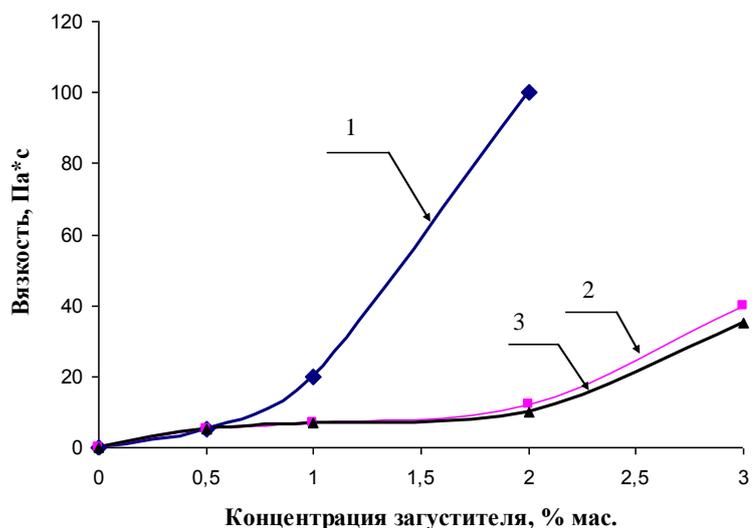


Рис. 3.1.3.2. Влияние природы и концентрации загустителя на динамическую вязкость 50%-ной дисперсии сополимера БА-МАК. 1 – аммонийная соль редкосшитого сополимера БА-МАК (рН = 7,0); 2 – гидроксиэтилцеллюлоза (рН = 1,7); 3 – Na – соль карбоксиметилцеллюлозы (рН = 1,7).

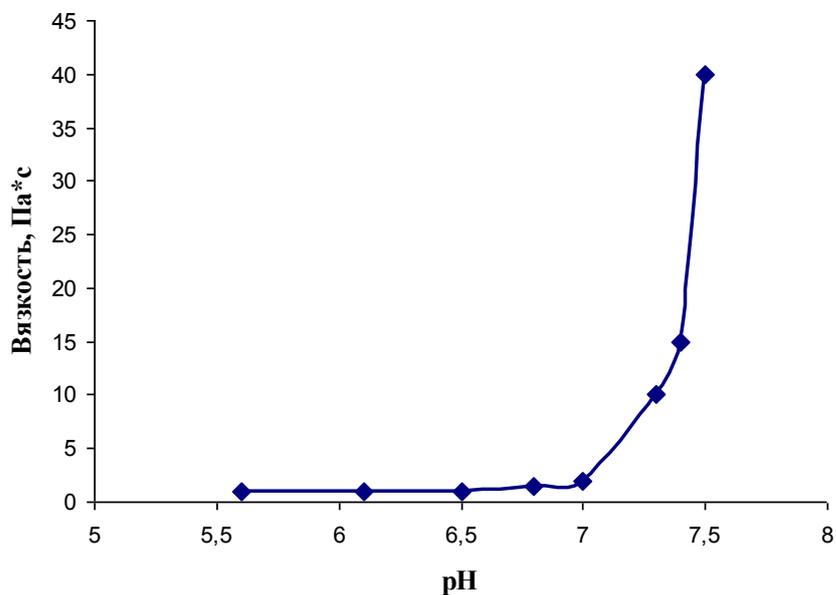


Рис. 3.1.3.3. Влияние pH среды на динамическую вязкость 65%-ной дисперсии сополимера БА-МАК.

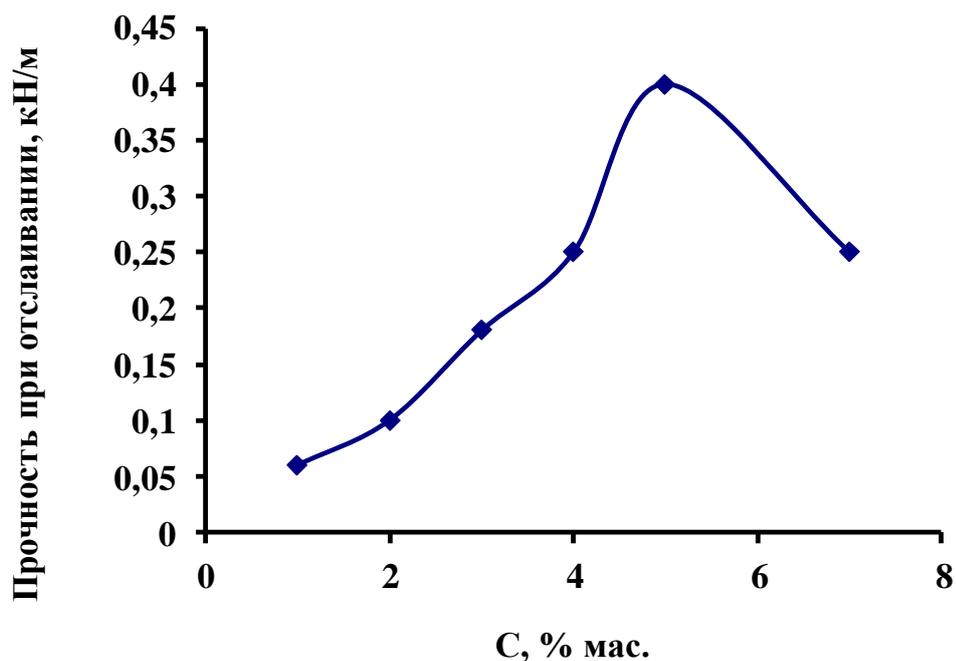


Рис. 3.1.3.4. Влияние концентрации (С) звеньев МАК в сополимере БА-МАК на прочность при отслаивании ППУ-сталь 3. (Толщина клеевого слоя 60 мкм).

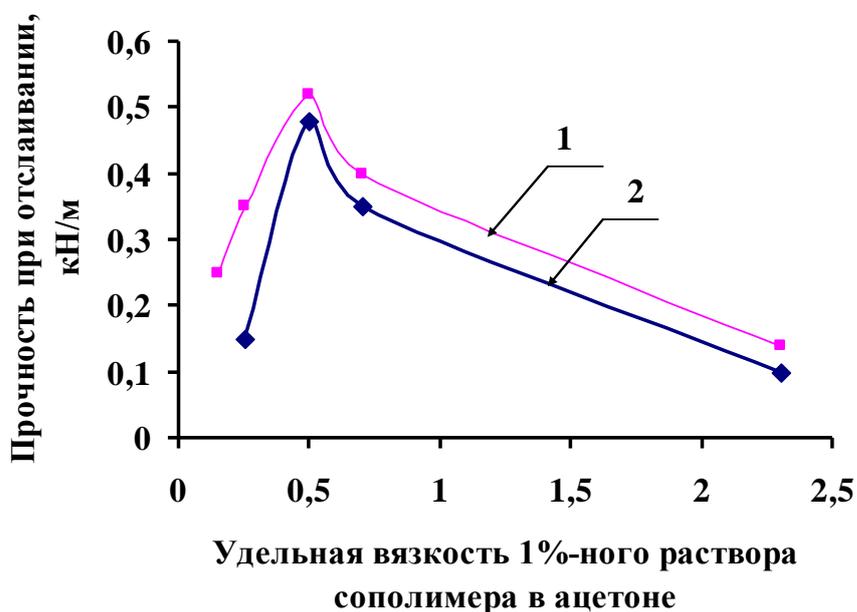


Рис. 3.1.3.5. Влияние молекулярной массы сополимера БА-МАК на прочность склеиваемых материалов. (Толщина клеевого слоя 60 мкм). 1 – ПВХ-сталь 3; 2 – ПП-ПП.

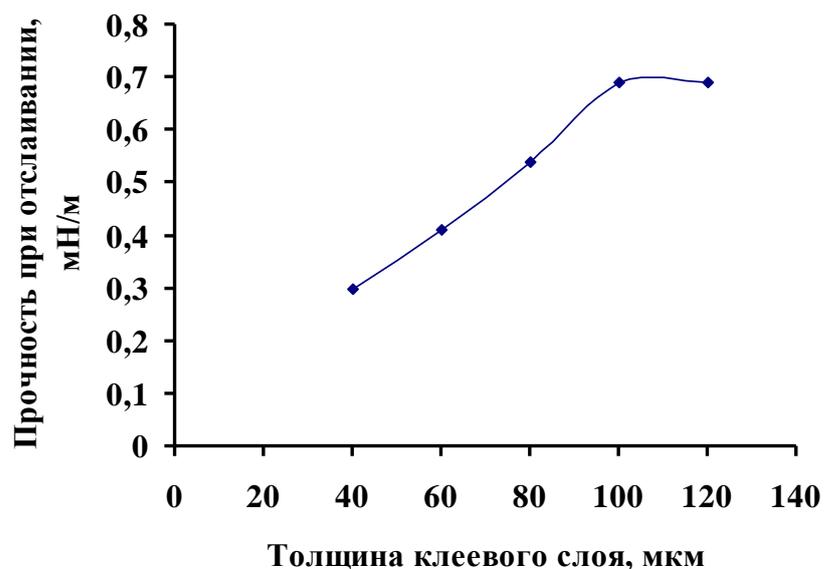


Рис. 3.1.3.6. Влияние толщины клеевого слоя на основе сополимера БА-МАК на прочность при отслаивании ППУ-сталь 3. (Концентрация МАК – 5% масс.).

В результате проведенных исследований физико-механических свойств композиций на основе концентрированной дисперсии разработан водно-дисперсионный клей марки Латакрил БМ-М (ТУ 2385-403-00208947-2003).

Таким образом, сформулированы требования к ПАВ, их составу, коллоидно-химическим свойствам, порядку введения в реакционную систему для их использования в качестве эмульгаторов частиц полиакриловых суспензий при гетерофазной полимеризации и показано, что оптимальными свойствами обладают композиции ПАВ, представляющие собой смесь оксиэтилированных и сульфатированных ПАВ с длиной алкильного радикала 12-14, степенью оксиэтилирования 10-12 и степенью сульфатирования не менее 19.

Полученные результаты позволили создать новые технологии синтеза адгезивов и пленкообразующих полимеров методом гетерофазной полимеризации и сформулировать пути регулирования их свойств для получения полимерных материалов с заданными характеристиками.

3.2 Суспензионная полимеризация

3.2.1 Влияние природы полимерных ПАВ на дисперсный состав полиакриловых дисперсий

Суспензионная полимеризация является распространенным способом получения поливинилхлорида, полистирола, поли(мет)акрилатов 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 (структурно-механический барьер), позволяющих предотвратить коалесценцию капель мономера на начальной стадии полимеризации и коагуляцию полимерных частиц (образование коагулюма) на завершающих стадиях полимеризации.

По классификации, предложенной Ребиндером, 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 модуля упругости (более 50 мН/м) и повышенной вязкостью (более 30 Н*с/м). Второй механизм реализации структурно-механического барьера заключается в формировании 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 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.

Так, вещества, образующие прочные адсорбционные слои, могут сохранять их структуру в форме кластеров или кристаллов, статистически распределенных в объеме синтезированного полимера. Для обеспечения необходимых свойств стабилизирующих слоев на поверхности частиц полимерных дисперсий были выбраны высокомолекулярные ПАВ винилового ряда, относящиеся к гибкоцепным полимерам и способные формировать оптимальные структуры, обеспечивающие агрегативную устойчивость системы.

Структурно-механический барьер в межфазном слое на поверхности частиц по второму механизму может быть реализован при высоком термодинамическом сродстве стабилизатора и синтезируемого полимера. Эти требования к стабилизатору обеспечивают необходимую устойчивость дисперсии на всех стадиях синтеза полимеров и без ухудшения потребительских свойств полимерной дисперсии.

Отдельной проблемой в суспензионной полимеризации является образование высокомолекулярной фракции полимера за счет протекания

процесса в водной фазе реакционной системы по механизму эмульсионной полимеризации. В целях предотвращения этого негативного явления был оптимизирован химический состав сополимера, определяющий его минимальную солюбилизующую способность и его концентрацию в дисперсной среде, что минимизирует количество макромолекул вне адсорбционного слоя в водной фазе.

В качестве полимерных стабилизаторов в процессе суспензионной сополимеризации акриловых мономеров широко используются поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, соли полиакриловой кислоты, (со)полимеры 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты, сополимеры акрилонитрила, акриламида и натриевой соли акриловой кислоты (гипан) и др.

К полимерам, используемым в качестве диспергаторов при суспензионной полимеризации, предъявляются следующие требования [156-158, 175]:

1. Полимер должен адсорбироваться на поверхности капель мономера, что определяется его способностью снижать поверхностное натяжение на границе раздела вода/воздух и межфазное натяжение на границе мономер/водная фаза;

2. Полимер должен образовывать на поверхности капель мономера и образующихся из них полимерных частиц прочный адсорбционный слой предотвращающий их коалесценцию и коагуляцию.

Отсутствие строгих теоретических данных по влиянию природы и концентрации полимерного ПАВ на закономерности суспензионной полимеризации мономеров в высококонцентрированных эмульсиях диктует необходимость использования системного анализа при поиске путей синтеза дисперсий полярных мономеров. Для этого был проведен комплекс экспериментальных исследований в рамках которого были получены результаты по влиянию природы и строения полимерных ПАВ,

молекулярной массы, условий их добавления в реакционную систему, а также температуры на диаметр частиц и их распределение по размерам.

Полимерные ПАВ, использованные в работе приведены в таблице 2.1.4.

Проводили сополимеризацию бутилметакрилата, БМА, с метакриловой кислотой, МАК, в присутствии ПВС с различной степенью гидролиза, и АМПСК-ММА, различного состава, и перекиси бензоила в качестве инициатора. Концентрация полимерных ПАВ была равна 0.2% масс., концентрация инициатора составляла 1.6% масс., объемное соотношение мономер/водная фаза было равно 1/3 соответственно, температура была равна 80 °С.

Исследования были начаты с изучения распределения частиц по размерам, так как эти данные непосредственно характеризуют устойчивость реакционной системы.

На рис. 3.2.1.1 представлены кривые дисперсного состава сополимерной дисперсии бутилметакрилата с метакриловой кислотой, полученной в присутствии ПВС и АМПСК-ММА при их одинаковой массовой концентрации. 60% (масс.) полимерной суспензии 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.

Различия в гранулометрическом составе сополимера БМА-МАК могут быть связаны, как с разной дисперсностью исходных водных эмульсий мономеров, так и с разной степенью агрегации полимерно-мономерных частиц в процессе полимеризации в присутствии ПВС и сополимера АМПСК-ММА. Дисперсность исходной эмульсии мономеров при постоянной скорости перемешивания определяется поверхностной активностью диспергатора.

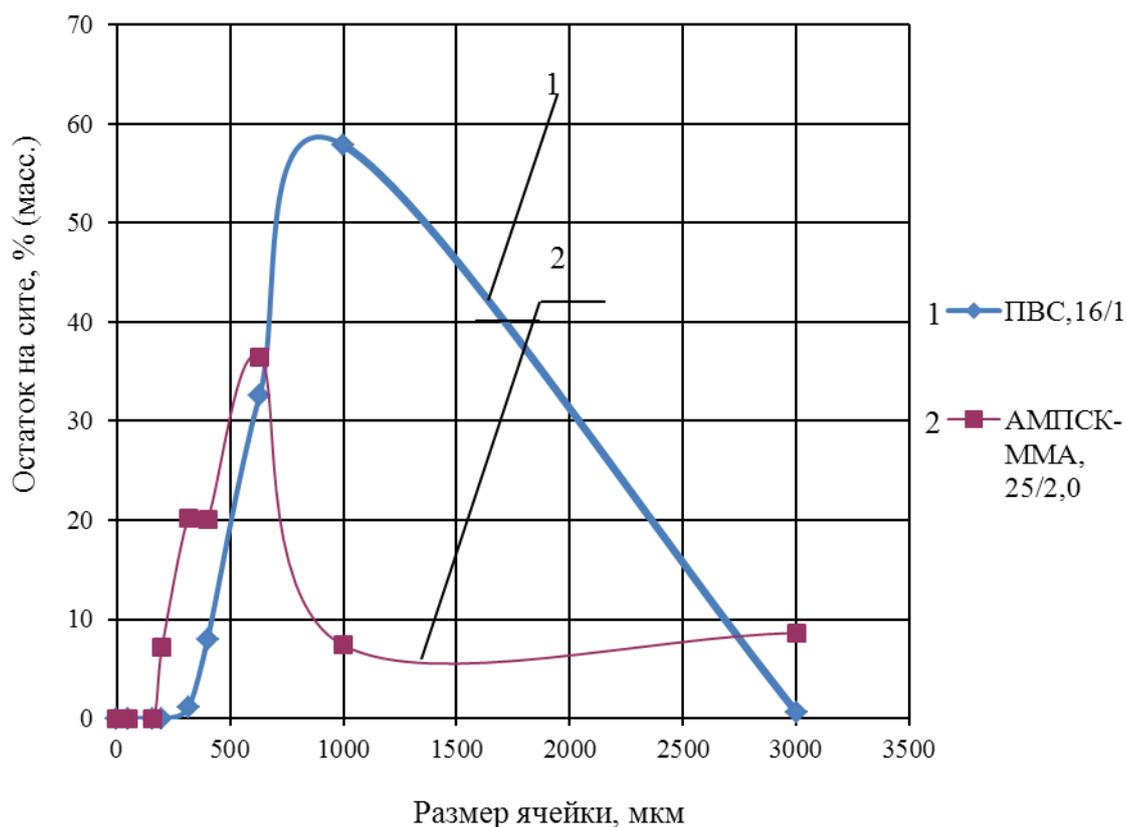


Рисунок 3.2.1.1. Гранулометрический состав сополимера БМА-МАК, полученного в присутствии ПВС и сополимера АМПСК-ММА ($n = 500$ об/мин; водный модуль 1:3; $[ПAB] = 0,2\%$ масс.).

На рис. 3.2.1.2 представлены изотермы поверхностного натяжения изученных ПАВ на границе водный раствор полимерный ПАВ/воздух.

Видно, что ПВС и сополимер АМПСК-ММА проявляют близкую поверхностную активность и снижают поверхностное натяжение воды с 73 до $\sim 67,5$ мН/м. Можно думать, что в данном случае поверхностная активность полимерных ПАВ не является основной причиной разной дисперсности исходной эмульсии мономеров и полимерной суспензии. Стабильность полимерно-мономерных частиц в процессе суспензионной полимеризации определяется свойствами адсорбционных слоев, образованных полимерными ПАВ на поверхности капель мономера и ПМЧ, а

именно их толщиной и прочностью, которые в значительной степени зависят от состава, размеров и конформационного состояния макромолекул ПАВ.

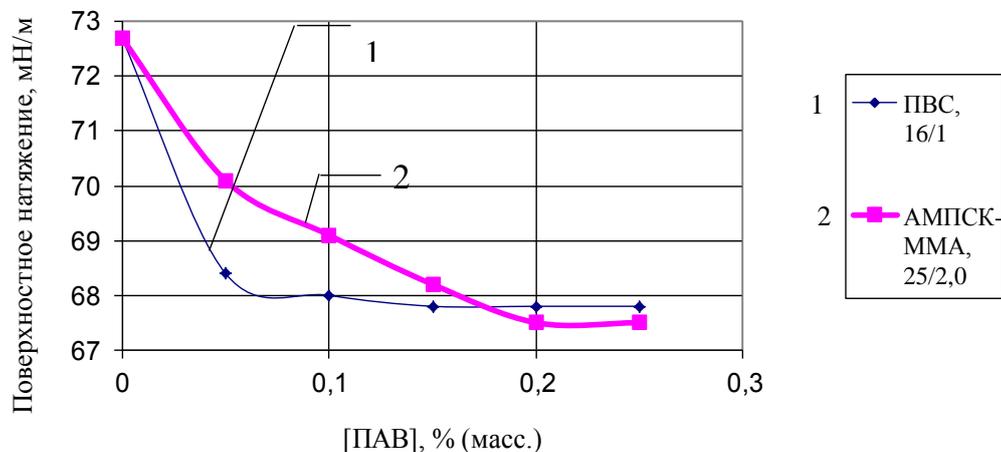


Рисунок 3.2.1.2. Изотермы поверхностного натяжения на границе водный раствор полимерного ПАВ/воздух ($T=25^{\circ}\text{C}$).

В таблице 3.2.1.2 приведены размеры ассоциатов макромолекул, формирующихся в водных растворах ПВС и сополимера АМПСК-ММА.

Таблица 3.2.1.2. Размер ассоциатов макромолекул ПВС и сополимера АМПСК-ММА в водных растворах.

№ п/п	Обозначение образца полимерного ПАВ	Концентрация полимерного ПАВ, % (масс.)	Размер ассоциатов макромолекул, нм
1.	ПВС, 16/1	0,2	15-25
2.	АМПСК-ММА, 75/2,0	0,2	150-300

Полученные экспериментальные результаты показывают, что в водных растворах сополимера АМПСК-ММА, при их массовом соотношении 75:25 масс.ч., образуются более крупные ассоциаты (размером 150-300 нм) по сравнению с ассоциатами, обнаруженными в растворе ПВС с содержанием

ацетатных групп 1 % (масс.), имеющими размер 15-25 нм. Увеличение размера ассоциатов макромолекул, адсорбированных на поверхности частиц, приводит к росту толщины адсорбционного слоя на поверхности капель эмульсии и ПМЧ, повышению его прочности и препятствует их коалесценции.

Влияние степени ацетилирования ПВС на гранулометрический состав сополимерной дисперсии БМА-МАК показано на рисунке 3.2.1.3. Видно, что с ростом количества ацетатных групп с 4 до 12 содержание высокодисперсной фракции полимерных частиц с размером менее 250 мкм увеличивается с 1 до 40 % масс, а содержание частиц с размерами выше 1000-1500 мкм уменьшается с 15 до 5 % масс. Снижение размера частиц полимерной дисперсии с увеличением количества ацетатных групп в ПВС связано с ростом дисперсности исходной эмульсии мономеров в воде за счет снижения межфазного натяжения на границе мономер/вода (рисунок 3.2.1.3).

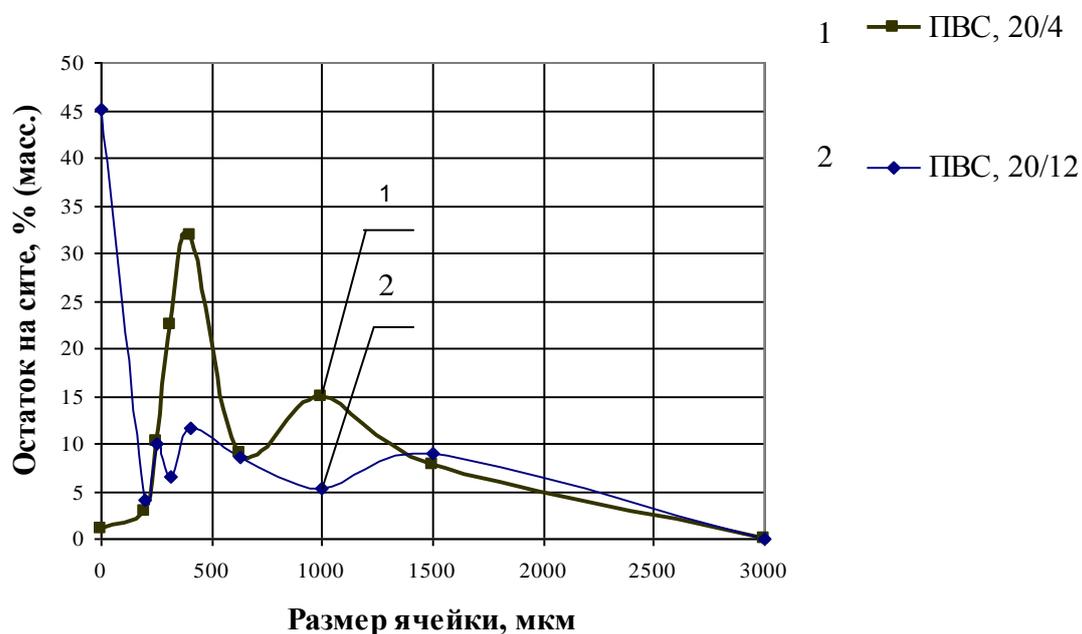


Рис. 3.2.1.3. Гранулометрический состав сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии ПВС содержащего разное количество ацетатных групп ($n=500$ об/мин, объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = $1/3$, $[ПВС]=0,2\%$ (масс.)).

Кривые гранулометрического состава сополимера БМА-МАК, полученного в присутствии сополимера АМПСК-ММА разного состава приведены на рис. 3.2.1.4.

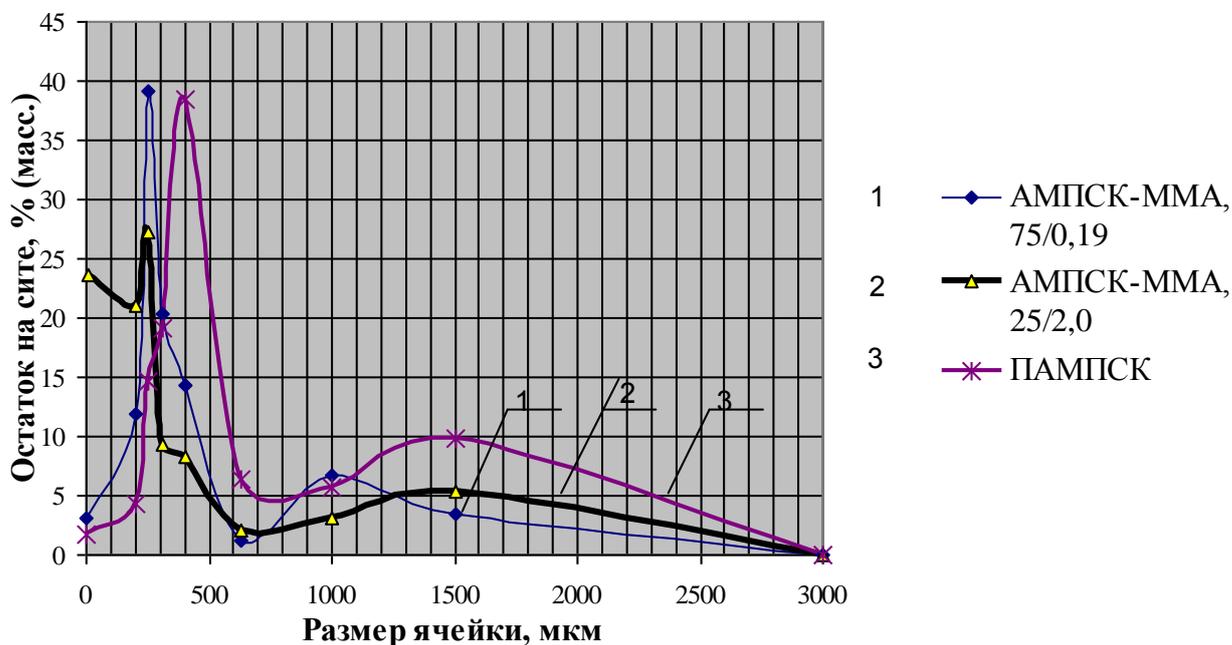


Рис. 3.2.1.4. Гранулометрический состав сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии АМПСК-ММА разного мономерного состава ($n=500$ об/мин, объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3, $[AMPSK-MMA]=0,2\%$ (масс.)).

Видно, что кривая распределения частиц сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии АМПСК-ММА, имеет два пика. При снижении содержания MMA в сополимере с 75 до 25 масс.ч. содержание полимерных частиц в дисперсии с диаметром 250 мкм уменьшается с 33-38 % (масс.) до 28-30% (масс.), а содержание полимерных частиц в дисперсии с диаметром 1500 мкм увеличивается с 2-3 до 5% (масс.).

Влияние молекулярной массы сополимера АМПСК-ММА (75:25 масс.ч.) на гранулометрический состав сополимерной БМА-МАК дисперсии представлено на рис. 3.2.1.5. Видно, что кривая распределения в этом случае также имеет два пика в области диаметров частиц 200 мкм и 1500 мкм. С увеличением удельной вязкости дисперсии с 0,71 до 2,0 содержание частиц с

диаметром 200 мкм увеличивается с 22 до 43 % (масс.), а в области 1500 мкм – снижается с 25 до 8-10 % (масс.).

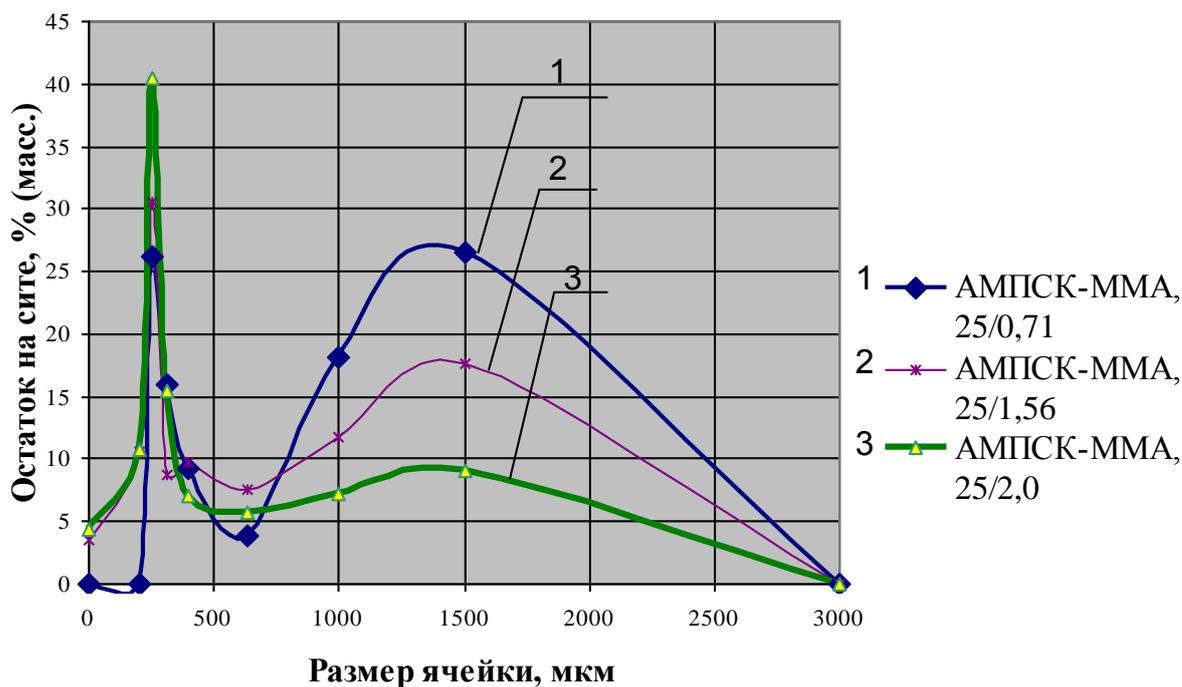


Рис. 3.2.1.5. Гранулометрический состав сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученного в присутствии АМПСК-ММА разной молекулярной массы ($n=500$ об/мин; объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3; $[AMPSK-MMA]=0.2$ % (масс.)).

Таким образом, как с увеличением количества гидрофобных групп в сополимерах АМПСК-ММА и ПВС, так и с ростом молекулярной массы сополимера АМПСК-ММА наблюдается увеличение дисперсности сополимера БМА-МАК.

Образование высокодисперсного полимера при протекании эмульсионной полимеризации нежелательно, так как приводит к снижению выхода и ухудшению свойств суспензионного полимера.

В таблицах 3.2.1.3-3.2.1.5 приведены результаты исследования влияния состава и молекулярной массы сополимера АМПСК-ММА, а также степени ацетилирования ПВС на содержание эмульсионного полимера в полимерной суспензии.

Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам для полимерной дисперсии, полученной в присутствии ПВС, приведены на рис. 3.2.1.6. Показано, что снижение количества ацетатных звеньев в ПВС с 12 до 4 % (масс.) приводит к смещению максимума дифференциальной кривой распределения частиц сополимерной БМА-МАК дисперсии по размерам с 300 до 600 мкм.

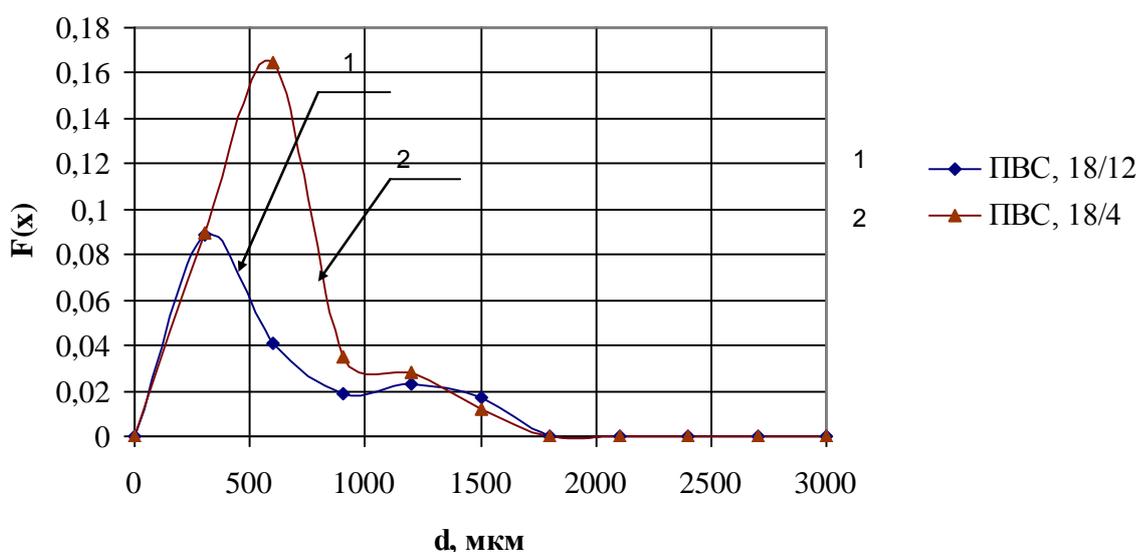


Рис. 3.2.1.6. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам сополимерной БМА-МАК дисперсии, полученной в присутствии ПВС с разным содержанием ацетатных групп ($n=500$ об/мин; объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3; $[ПВС]=0.2$ % (масс.)).

Аналогичные результаты были получены в работе [154, 157, 162] при изучении влияния содержания метилметакрилатных звеньев в сополимере МАК-ММА на его стабилизирующее действие при суспензионной полимеризации метилметакрилата. Было обнаружено смещение максимума кривой распределения частиц по размерам в сторону уменьшения средних размеров частиц при увеличении содержания липофильных групп в полимерном стабилизаторе. Полученные результаты объясняли повышением прочности адсорбционных слоев ПАВ на поверхности полимерных частиц.

Увеличение прочности адсорбционных слоев на поверхности капель мономера с увеличением содержания метилметакрилатных звеньев в сополимере в работе [162] объясняли образованием прочных межмолекулярных узлов связывания. Считали, что природа этих контактов (узлов связывания) обусловлена возникновением гидрофобных взаимодействий между углеводородными сегментами полимерной цепи. Кроме этого, для макромолекул, содержащих мономерные звенья со сложноэфирными группами, возможно образование водородных связей. Комплекс неполярных и полярных взаимодействий между макромолекулами приводит к образованию надмолекулярных структур, характеризующихся высокими значениями реологических параметров тонкой межфазной пленки.

Таблица 3.2.1.3. Содержание эмульсионного полимера, образованного в процессе суспензионной сополимеризации БМА с МАК в присутствии АМПСК-ММА разного состава ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ ч, $[\text{ПБ}] = 1,6\%$ (масс.), объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3, $[\text{АМПСК-ММА}] = 0,2\%$ (масс.).

№ п/п	Состав сополимера, % (масс.)		Содержание эмульсионного полимера, % (масс.)
	АМПСК	ММА	
1.	50	50	1,87
2.	75	25	1,38
3.	100	0	0,47

Видно, что как при увеличении звеньев ММА с 0 до 75% (масс.) в сополимере АМПСК-ММА, так и степени ацетилирования ПВС с 4 до 10% (масс.) наблюдается увеличение содержания эмульсионного полимера с 0,47 до 1,87 % (масс.) и с 0,35 до 0,40% (масс.) соответственно.

Таблица 3.2.1.4. Содержание эмульсионного полимера, образованного в процессе суспензионной сополимеризации БМА с МАК в присутствии ПВС

разной степени ацетилирования ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ ч, $[\text{ПБ}] = 1,6\%$ (масс.), объемное соотношение фаз мономер/водная фаза 1:3, $[\text{ПВС}] = 0,2\%$ (масс.); динамическая вязкость 4% раствора ПВС в воде 20 сПз).

№ п/п	Содержание ацетатных групп, % (масс.)	Содержание эмульсионного полимера, % (масс.)
1.	4	0,35
2.	10	0,40

Таблица 3.2.1.5. Содержание эмульсионного полимера, образованного в процессе суспензионной сополимеризации БМА с МАК в присутствии сополимера АМПСК-ММА разной молекулярной массы ($T = 80^{\circ}\text{C}$, $\tau = 2$ ч, $[\text{ПБ}] = 1,6\%$ (масс.), объемное соотношение фаз мономер/водная фаза = 1:3, $[\text{АМПСК-ММА}] = 0,2\%$ (масс.); АМПСК-ММА = 75:25 масс.ч.)

№ п/п	$\eta_{\text{уд}}$ АМПСК-ММА	Содержание эмульсионного полимера, % (масс.)
1.	0,3	0,54
2.	0,71	0,81
3.	1,56	1,22
4.	2,0	1,38

Увеличение удельной вязкости сополимера АМПСК-ММА с 0,3 до 2,0 также приводит к росту содержания эмульсионного полимера с 0,54 до 1,38% (масс.).

Полученные результаты хорошо коррелируются с коллоидной растворимостью БМА в водных растворах сополимера АМПСК-ММА и ПВС, представленной на рисунках 3.2.1.7, 3.2.1.8.

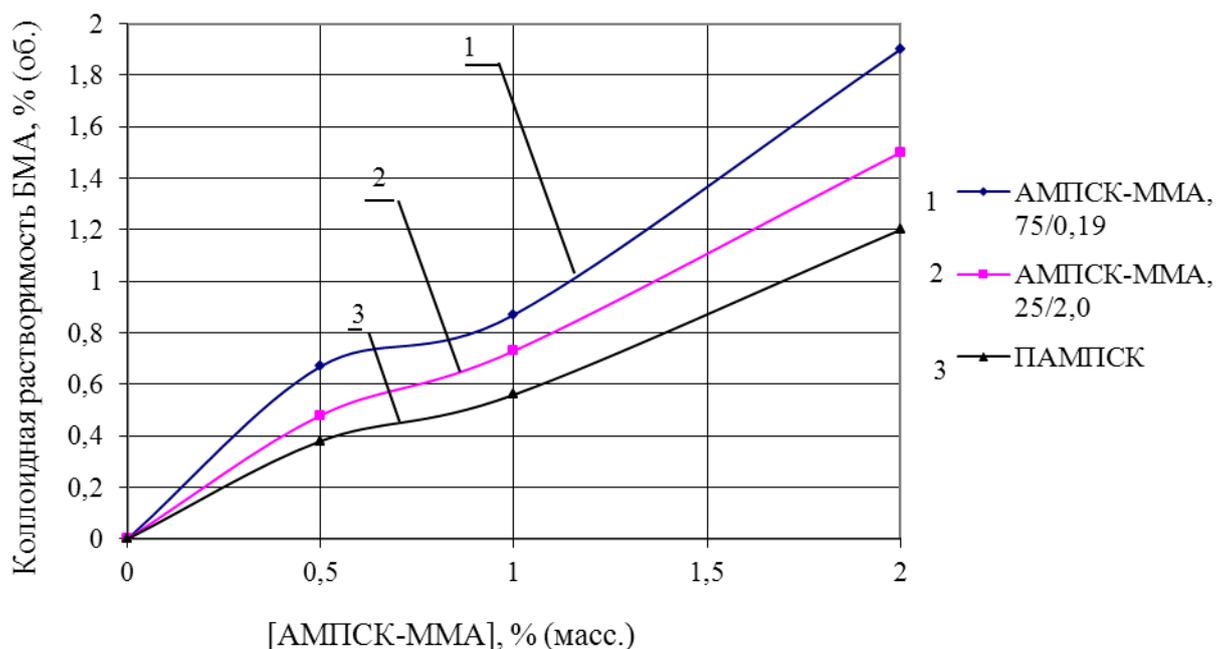


Рисунок 3.2.1.7. Зависимость коллоидной растворимости БМА от концентрации сополимера АМПСК-ММА разного состава в водном растворе ($T=50$ град; $t=2,5$ ч).

Таким образом, с увеличением количества звеньев MMA в сополимере АМПСК-ММА и степени ацетилирования ПВС наблюдается увеличение коллоидной растворимости БМА в их водных растворах. Аналогичные результаты были получены при увеличении молекулярной массы сополимера АМПСК-ММА (рис. 3.2.1.9). Это дает основание предположить, что рост содержания эмульсионного полимера при увеличении количества гидрофобных групп в сополимере АМПСК-ММА и ПВС, а также при повышении молекулярной массы сополимера АМПСК-ММА связан с увеличением коллоидной растворимости мономеров в водных растворах и ассоциатах полимерных ПАВ и полимеризацией мономеров в них по механизму эмульсионной полимеризации.

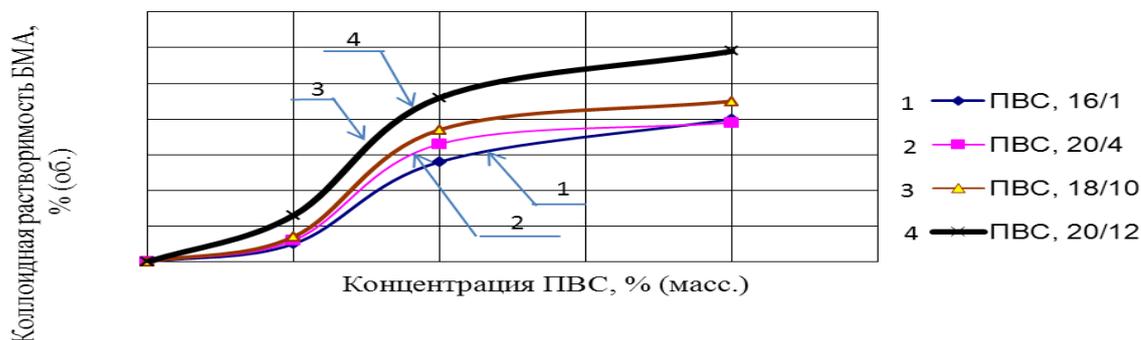


Рис. 3.2.1.8. Влияние степени ацетилирования и молекулярной массы ПВС на коллоидную растворимость БМА в его водном растворе. (Температура растворения 50⁰С, продолжительность растворения 2,5 ч).

Следует также отметить, что образование эмульсионного полимера при суспензионной сополимеризации БМА и МАК в присутствии сополимера АМПСК-ММА всегда выше, чем в присутствии ПВС.

Из литературы известно, что при добавлении ПАВ в мономерную фазу, а не в водную заметно изменяет дисперсный состав исходной эмульсии и влияет на распределение полимерных частиц по размерам

Данные по изучению влияния порядка введения полимерного диспергатора в реакцию систему на дисперсность полибутилметакрилатной суспензии приведены на рис. 3.2.1.9, 3.2.1.10. В качестве стабилизаторов использовали АМПСК-ММА и ПВС.

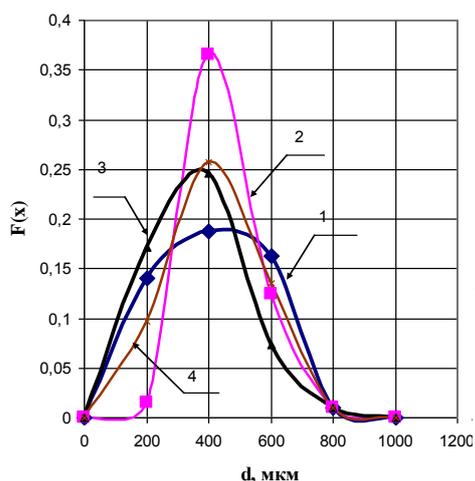


Рис. 3.2.1.9. Дифференциальные кривые распределения частиц полибутилметакрилатной дисперсии, полученной в присутствии полимерного диспергатора сополимера АМПСК-ММА ([ПБ]=2,3% (масс.)), объемное соотношение

фаз мономер/водная фаза = 1:3, $T=80^{\circ}\text{C}$, $t=3\text{ч}$, $[\text{АМПСК-ММА}]=0,3\%$ (масс.), $n=1000$ об/мин). 1, 3 – полимерный диспергатор вводился в мономерную фазу; 2, 4 – полимерный диспергатор вводился в водную фазу.

Видно, что изменение способа добавления ПАВ в систему не влияет на дисперсный состав полимерной дисперсии.

В таблице 3.2.1.6 приведены результаты исследования влияния способа добавления полимерного ПАВ на содержание эмульсионного полимера в полиакриловой суспензии.

Видно, что при использовании ПВС для стабилизации водной полимеризующейся эмульсии бутилметакрилата содержание эмульсионного полимера в зависимости от способа загрузки полимерного ПАВ не изменяется. Введение сополимера АМПСК-ММА в мономерную фазу в количествах как 0,1, так и 0,3% (масс.) приводит к двукратному снижению содержания высокодисперсного полимера. Изменение гранулометрического состава полимера ситовым методом не было обнаружено, по-видимому, из-за достаточно низкого количества фракции высокодисперсного полимера (менее 15 % (масс.)).

Дисперсный состав полиакриловой дисперсии зависит и от природы полимеризующегося мономера. Было изучено влияние длины спиртового остатка сложного эфира метакриловой кислоты на распределение частиц полиакриловой дисперсии по размерам их внешний вид и выход сополимера.

В таблице 3.2.1.7 представлены результаты анализа внешнего вида и выхода полиалкилметакрилатов различного состава.

Таблица 3.2.1.7. Влияние длины алкильной цепи сложного эфира метакриловой кислоты на внешний вид и выход полиалкилметакрилата.

№ п\п	Номер синтеза Дата	Полиалкил-метакрилат	Внешний вид	Выход, % (масс.)
1.	<u>6/10</u> 22.12.10	ПММА	Шарообразные частицы, широкого диапазона размеров, основная масса части очень мелкие, прозрачные, присутствует небольшое количество непрозрачных частиц (~1-2%)	49,5% - промытые полимерные частицы 33% - потери полимера с маточником и промывными водами 0% - корок 17,5% – др. потери (на стенках реактора и мешалке, фильтре, стенках стакана для промывки)
2.	<u>7/10</u> 24.12.10	ПЭМА	Шарообразные частицы, широкого диапазона размеров, основная масса части очень мелкие, прозрачные, присутствует небольшое количество непрозрачных частиц (~1-2%)	52,4% - промытые полимерные частицы 15,7% - потери полимера с маточником и промывными водами 5% - корок 26,9% – др. потери (на стенках реактора и мешалке, фильтре, стенках стакана для промывки)
3.	<u>8/10</u> 27.12.10	ПБМА	Шарообразные прозрачные частицы широкого диапазона размеров, непрозрачные частицы отсутствуют	81,5% - промытые полимерные частицы 6,4% - потери полимера с маточником и промывными водами 0% - корок 12,1% – др. потери (на стенках реактора и мешалке, фильтре, стенках стакана для промывки)

Влияние полярности мономера на образование эмульсионных частиц при суспензионной полимеризации БМА, ЭМА и ММА показано в таблице 3.2.1.8.

Таблица 3.2.1.8. Влияние полярности мономера на образование эмульсионных частиц.

№ п/п	Алкилметакрилат	Растворимость алкилметакрилата в воде, % мас.	Кличество эмульсионного полимера, % мас.
1	БМА	0.06	1.2
2	ЭМА	0.9	2.1
3	ММА	1.59	5.0

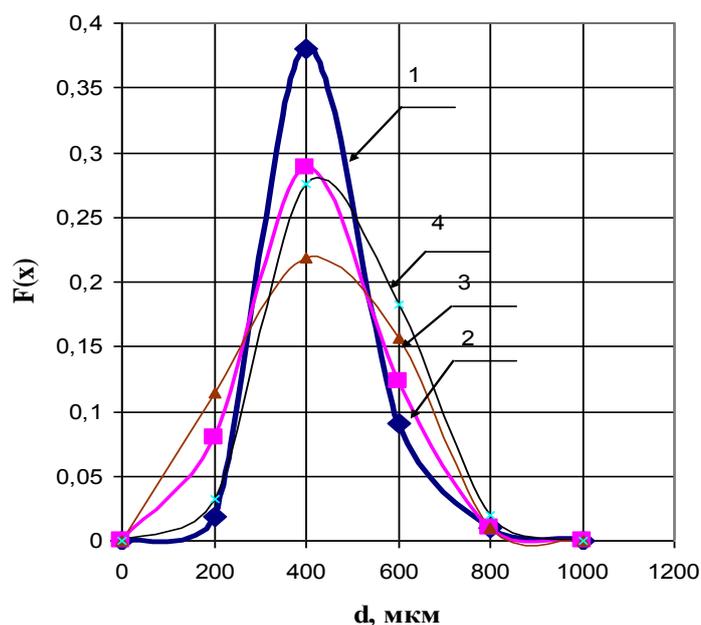


Рисунок 3.2.1.10. Дифференциальные кривые распределения частиц полибутилметакрилата, полученного в присутствии полимерного диспергатора поливинилового спирта ($[ПВ]=2,3\%$ (масс.), водный модуль 1:3, $T=80^{\circ}C$, $t=3ч$, $[ПВС]=0,3\%$ (масс.), $n=1000$ об/мин). 1, 3 – полимерный диспергатор вводился в мономерную фазу; 2, 4 – полимерный диспергатор вводился в водную фазу.

Таблица 3.2.1.6. Влияние способа добавления полимерного ПАВ на содержание эмульсионного полимера в полиакриловой дисперсии ([ПБ]=2,3% (масс.); водный модуль 1:3; T=80⁰C, t=3 ч, [пПАВ]=0,3% (масс.); n=1000 об/мин).

№ п/п	Номер синтеза Дата	Полимерный ПАВ	Способ загрузки полимерного ПАВ	Содержание эмульсионного полимера, % (масс.)
1.	<u>1/11</u> 30.01.11	ПВС	в мономерную фазу	0,25
2.	<u>4/11</u> 7.02.11	ПВС	в водную фазу	0,19
3.	<u>9/11</u> 16.02.11	ПВС	в мономерную фазу	0,19
4.	<u>8/11</u> 15.02.11	ПВС	в водную фазу	0,22
5.	<u>2/11</u> 1.02.11	АМПСК-ММА	в мономерную фазу	0,54
6.	<u>3/11</u> 2.02.11	АМПСК-ММА	в водную фазу	0,97
7.	<u>10/11</u> 24.02.11	АМПСК-ММА	в мономерную фазу	0,63
8.	<u>11/11</u> 25.02.11	АМПСК-ММА	в водную фазу	0,85
9.	<u>12/11</u> 25.03.11	АМПСК-ММА	в мономерную фазу	0,60

Из данных приведенных в таблицы 3.2.1.8 видно, что при переходе от БМА к ММА количество эмульсионного полимера увеличивается.

Внешний вид частиц полиметилметакрилата, полиэтилметакрилата и полибутилметакрилата различается. При полимеризации ММА и ЭМА наряду с прозрачными шарообразными частицами образуются белые непрозрачные. Это связано с различной растворимостью в воде изученных

мономеров, которая составляет 1,59% (масс.) для метилметакрилатата [2], ~0,9 % (масс.) и 0,06 % (масс.) для этилметакрилата и бутилметакрилата соответственно. Полимеризация растворенного мономера протекает полимерно-мономерных частицах (ПМЧ) и образованных по механизму гомогенной нуклеации. В результате, образуются первичные частицы, которые подвергаются интенсивной флокуляции, что, по-видимому, и приводит к получению непрозрачных частиц в случае полимеризации метилметакрилата и этилметакрилата, имеющих большую растворимость в воде по сравнению с бутилметакрилатом.

На рис. 3.2.1.11 показана коллоидная растворимость алкилметакрилатов в водных растворах сополимера АМПСК-ММА различной концентрации. Видно, что с увеличением длины спиртового остатка алкилметакрилата его растворимость в макро клубках полимерного ПАВ снижается, что, по-видимому, приводит к снижению высокодисперсной фракции частиц в полимерной дисперсии и меньшему содержанию непрозрачных частиц в суспензионном полибутилметакрилате по сравнению с полиэтилметакрилатом и полиметилметакрилатом.

Выход полимерных частиц после отмывки водой различных полиалкилметакрилатных суспензий также отличается. Из полиметилметакрилатных и полиэтилметакрилатных суспензий удается выделить ~50-53% (масс.) полимера, а из полибутилметакрилатных - ~82% (масс.). Однако следует отметить, что количество полимера, унесенного с маточником, при этом уменьшается, что свидетельствует о повышении дисперсности полиалкилметакрилатов в ряду ПБМА-ПЭМА-ПММА вследствие уменьшения размера суспензионных частиц и увеличения количества частиц, образованных в водной фазе и в ассоциатах молекул сополимера АМПСК-ММА.

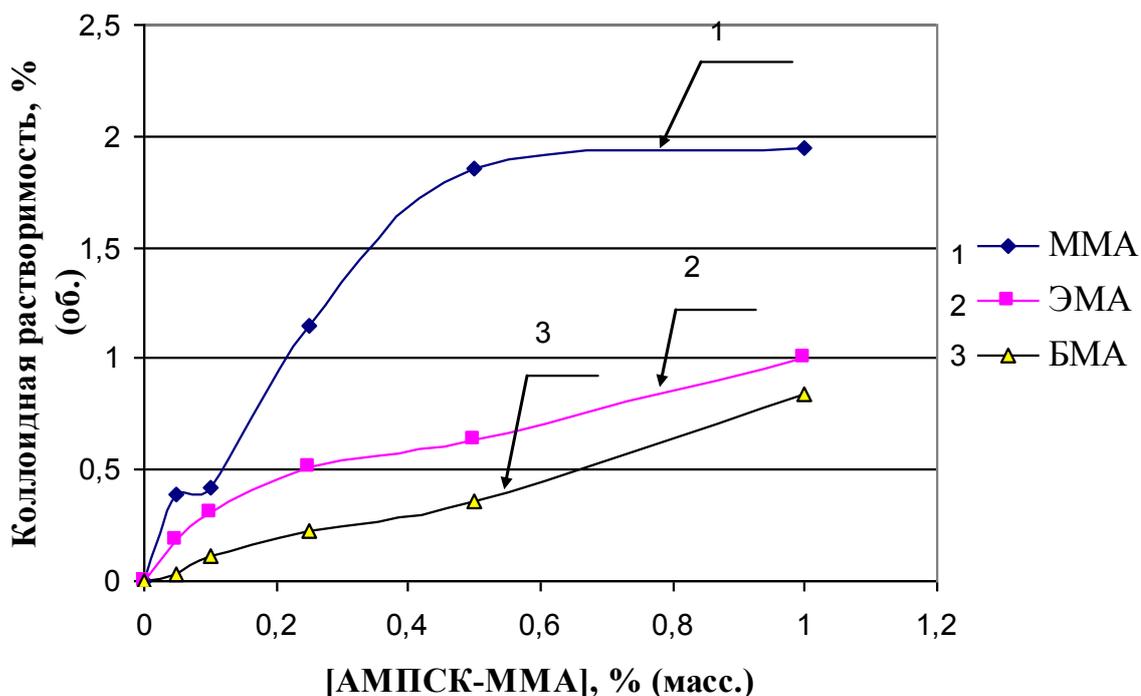


Рис. 3.2.1.11. Коллоидная растворимость алкилметакрилатов в водных растворах АМПСК-ММА ($T=50^{\circ}\text{C}$, массовое соотношение АМПСК:ММА=75:25 масс.ч., удельная вязкость 1% (масс.) раствора АМПСК-ММА в диметилформамиде 2,0).

На рис. 3.2.1.12 приведены дифференциальные кривые распределения промытых водой частиц по размерам (РЧР) различных полиалкилметакрилатов. Видно, что при переходе от ПММА к ПЭМА и ПБМА максимум кривой распределения смещается в сторону больших размеров, при этом средний диаметр частиц составляет 170, 200 и 400 мкм соответственно. Изменение размера частиц полиалкилметакрилатов, по-видимому, объясняется снижением дисперсности исходной эмульсии мономеров в результате роста межфазного натяжения на границе алкилметакрилат/водный раствор сополимера АМПСК-ММА в ряду ММА-ЭМА-БМА (рис. 3.2.1.13).

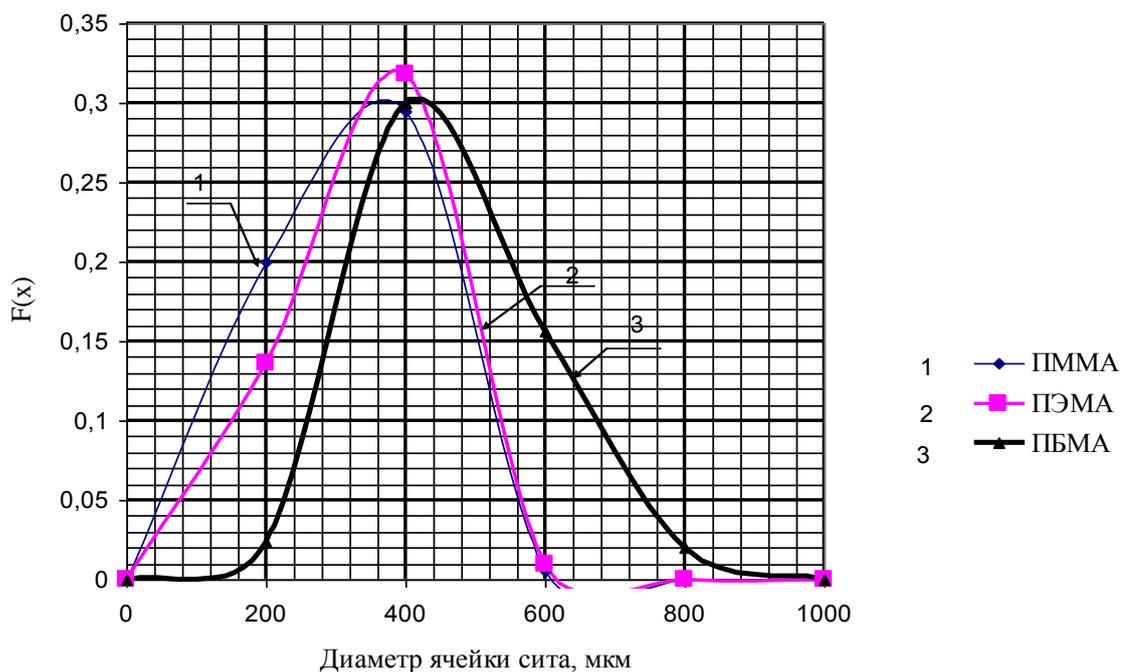


Рис. 3.2.1.12. Дифференциальные кривые распределения промытых частиц различных полиалкилметакрилатов.

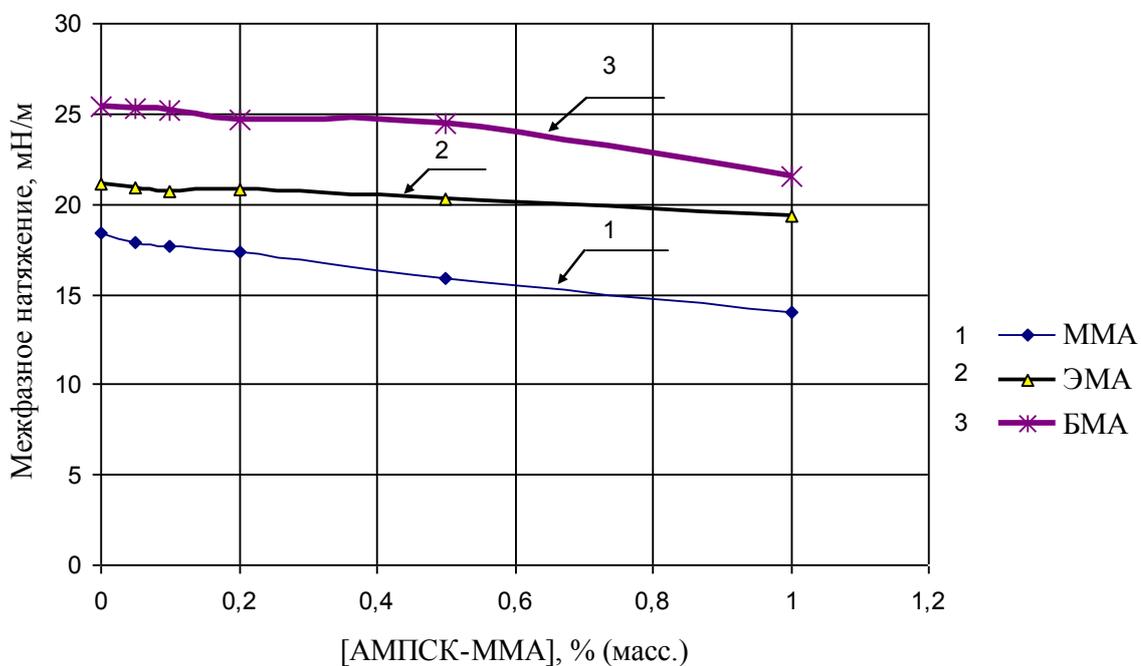


Рис. 3.2.1.13. Изотермы межфазного натяжения на границе алкилметакрилат/водный раствор АМПСК-ММА.

Видно, что сополимерная дисперсия также, как и гомополимерные полиэтилметакрилата и полиметилметакрилата по внешнему виду

представляют собой шарообразные прозрачные частицы с небольшой примесью непрозрачных. Выход промытых частиц сополимерной ЭМА-ММА суспензии составляет 36,7% (масс.), в то время как, выход полиметилметакрилатной - достигает ~50% (масс.), а полиэтилметакрилатной – 52,4% (масс.).

На рис. 3.2.1.14 показаны дифференциальные кривые РЧР гомополимерных этилметакрилатной и метилметакрилатной суспензий и их сополимерной суспензии. Видно, что максимум кривой в сополимерной ЭМА-ММА суспензии, также как и в полиэтилметакрилатной, находится в области размеров 400 мкм, т.е. смещается вправо по отношению к максимуму РЧР для полиметилметакрилатной суспензии.

Следует отметить, что содержание частиц в сополимерной ЭМА-ММА суспензии с диаметром частиц 280-600 мкм выше по сравнению с ПЭМА, а с диаметром частиц менее 280 мкм – ниже, что свидетельствует о снижении дисперсности сополимерной ЭМА-ММА суспензии по сравнению с полиэтилметакрилатной.

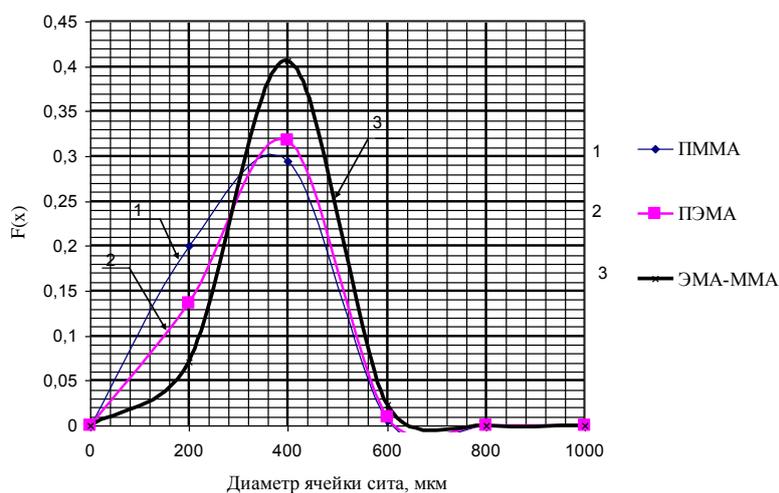


Рис. 3.2.1.15. Дифференциальные кривые распределения промытых частиц гомополимеров алкилметакрилатов и их сополимера.

При получении ПБМА непрозрачных частиц замечено не было.

При переходе от ПММА к ПЭМА и ПБМА максимум кривой распределения смещается в сторону больших размеров, при этом средний диаметр частиц также увеличивается и составляет 170, 200 и 400 мкм

соответственно. Изменение размера частиц полиалкилметакрилатов связано со снижением дисперсности исходной эмульсии мономеров в результате роста межфазного натяжения на границе алкилметакрилат/водный раствор сополимера АМПСК-ММА в ряду ММА-ЭМА-БМА.

Была выдана рекомендация по методике проведения сополимеризации БМА и МАК и очистке дисперсии от высокодисперсной фракции, в которой предлагали испытать в качестве диспергаторов взамен гипана АМПСК-ММА и поливиниловый спирт.

Таблица 3.2.1.9. Новая рецептура получения дисперсии БМК-5 с улучшенными свойствами.

№ п/п	Показатель	В настоящее время	Рекомендовано
1	Диспергатор (тип и концентрация)	Гипан- 0,25 % от суммы мономеров	АМПСК-ММА 01- 0,05% от суммы мономеров ПВС- 0,1-0,05% от суммы мономеров
2	Дополнительная добавка	-	Циклогексанол- 0,5% от суммы мономеров
3	Помывка	На друк-фильтре [H ₂ O]:[сополимер]=1,3:1 пятикратно	- Снимать «всплывающую» фракцию - Промывать отсифониванием воды в соотношении [H ₂ O]:[сополимер]=2:1 четырекратно

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

Величина межфазного натяжения является одним из факторов, определяющих закономерности образования и эволюции дисперсии неполярной фазы в водном растворе ПАВ. В качестве неполярной фазы

выбран бутилметакрилат. На рисунке 3.2.2.1 представлены кинетические зависимости межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС и бутилметакрилата от времени контакта фаз. Падение значения межфазного натяжения описывается экспоненциальной зависимостью. Эта закономерность сохраняется для двух использованных методов определения межфазного натяжения: метода Вильгельми – статического метода, метода висящей капли – в режиме осцилляции объема капли. Монотонный характер снижения межфазного натяжения показывает отсутствие в исследуемых системах фазовых превращений в межфазном слое, приводящих к кардинальному изменению способности использованных ПАВ компенсировать избытки межфазного натяжения.

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 ПВС это снижение достигает величины, равной, 1,0-1,5 мДж/м². Такое небольшое расхождение величин межфазного натяжения, полученных использованными методами, показывает что, строение адсорбционного слоя может быть представлено в виде легкоподвижных петель макромолекулярных цепей.

На рис. 3.2.2.2 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС и бутилметакрилат для образцов ПВС, характеризующихся различной степенью гидролиза сложноэфирных (ацетатных) групп.

Увеличение числа винилацетатных групп приводит к возможности снижения межфазного натяжения на границе водный раствор ПВС и 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, сопровождаемую минимальной поверхностной активностью на границе раздела фаз водный раствор – бутилметакрилат.

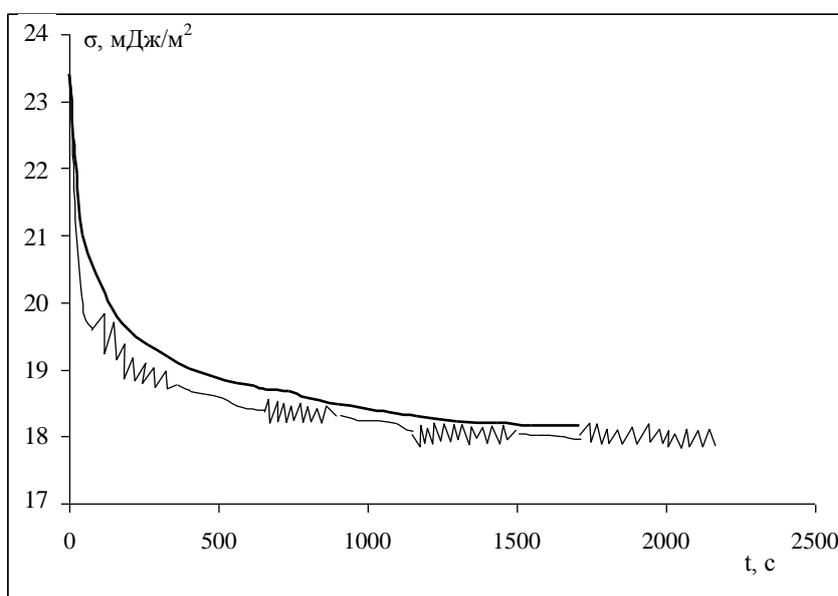


Рис. 3.2.2.1. Зависимости межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС (12% винилацетатных групп, ПВС 20/12) и бутилметакрилата от времени контакта фаз. $\omega(\text{ПВС})=0,8\%$, $T=293\text{К}$, $\text{pH}=7,5$.

На рис. 3.2.2.3 представлены изотермы межфазного натяжения на границе водный раствор АМПСК-ММА/бутилметакрилат, для различных образцов полимера, характеризующихся различным содержанием ММА групп.

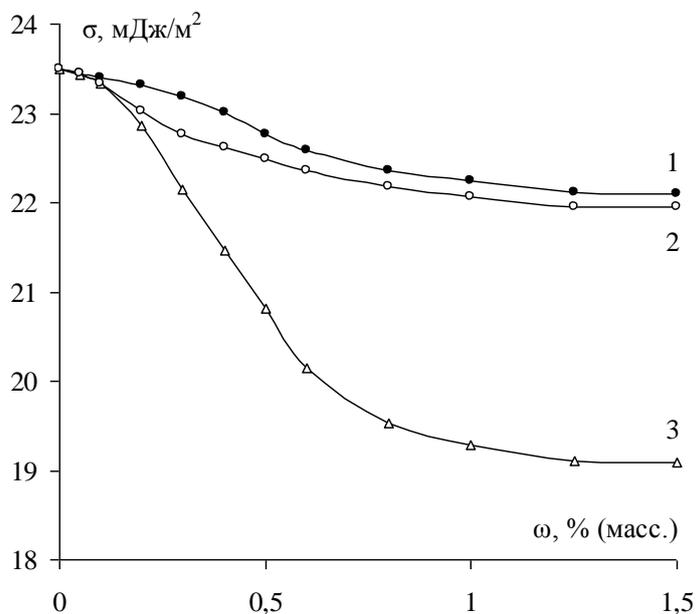


Рис. 3.2.2.2. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора ПВС и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся

различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0%; 2 – 1% (ПВС 16/1); 3 – 12% (ПВС 20/12). $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

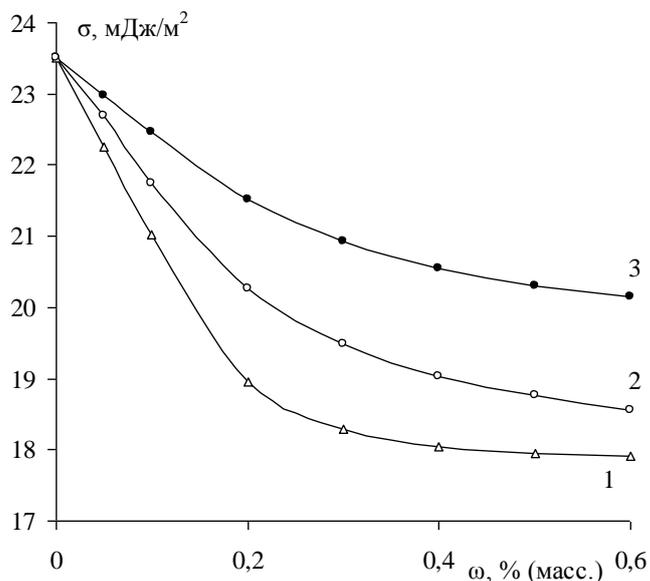


Рис. 3.2.2.3. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора АМПСК-ММА и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием ММА групп: 1 – 75%; 2 – 50%; 3 – 25%. $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

Увеличение содержания мономерных звеньев ММА, характеризующихся преобладанием гидрофобных свойств, приводит к возможности достижения более низких значений межфазного натяжения.

На рис. 3.2.2.4 представлена изотерма межфазного натяжения на границе водный раствор Гипана и бутилметакрилат. Гидрофильный полимер Гипан имеет невысокую поверхностную активность.

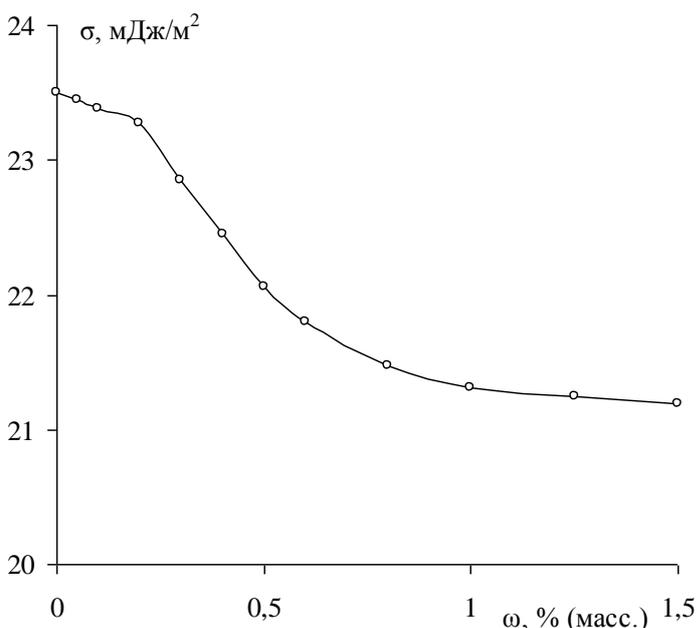


Рис. 3.2.2.4. Изотермы межфазного натяжения на границе водного раствора Гипана и бутилметакрилата. $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

Проведенный анализ возможности снижения межфазного натяжения в присутствии исследованных

высокомолекулярных ПАВ показал, что наибольшей поверхностной активностью обладает образец 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, является реологические свойства межфазных адсорбционных слоев, сформированных на межфазной поверхности.

На рис. 3.2.2.5 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя, сформированного на границе водного раствора ПВС и бутилакрилат. Эффективный модуль упругости, рассчитанный по формуле $E_{эф} = d\sigma / d\ln S$, где S – площадь границы раздела фаз, отражает способность адсорбционного слоя сопротивляться растягивающим напряжением в условиях латерального всестороннего растяжения. Для образцов ПВС, отличающиеся различным содержанием винилацетатных групп, обнаружено расхождение в значениях модуля при концентрациях ПВС выше 0,6%. Данная закономерность показывает, что различия строения и соответствующих реологических характеристик межфазных слоев наблюдаются при высоких степенях заполнения межфазной поверхности макромолекулами ПВС.

Увеличение содержания гидрофобных групп приводит к образованию структур, отличающихся более высокими значениями модуля. Сочетание максимального снижения межфазного натяжения и максимального значения эффективного модуля упругости межфазного слоя позволяет предполагать реализацию в этой системе наиболее благоприятных условий для обеспечения устойчивости эмульсии бутилметакрилата в водном растворе ПВС.

На рис. 3.2.2.6 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя сформированного на границе водного раствора

АМПСК-ММА/бутилакрилат. Как и для ПВХ, 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.

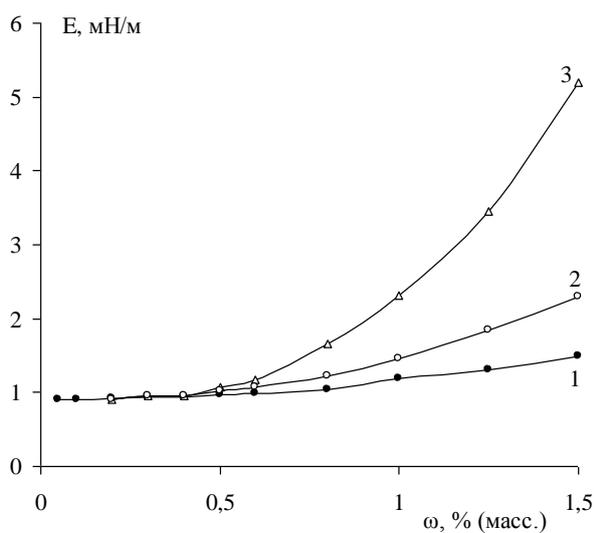


Рис. 3.2.2.5. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водного раствора ПВХ и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием винилацетатных групп: 1 – 0%; 2 – 1% (ПВХ 16/1) ; 3 – 12% (ПВХ 20/12). $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

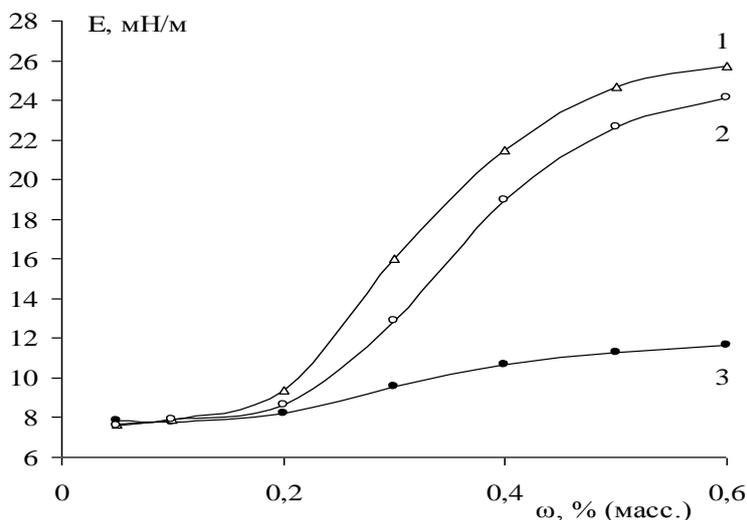


Рис. 3.2.2.6. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водного раствора АМПСК-ММА и бутилметакрилата для образцов, характеризующихся различным содержанием

ММА групп: 1 – 75%; 2 – 50%; 3 – 25%. $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

На рис. 3.2.2.7 представлены изотермы эффективного модуля упругости межфазного слоя, сформированного на границе водного раствора

Гипана/бутилакрилат. Для Гипана, полимера, имеющего большую поверхностную активность, чем у ПВХ, эффективный модуль упругости имеет промежуточные значения между значениями для систем с ПВХ и АМПСК-ММА. Для АМПСК-ММА наблюдаются максимальные значения этой величины.

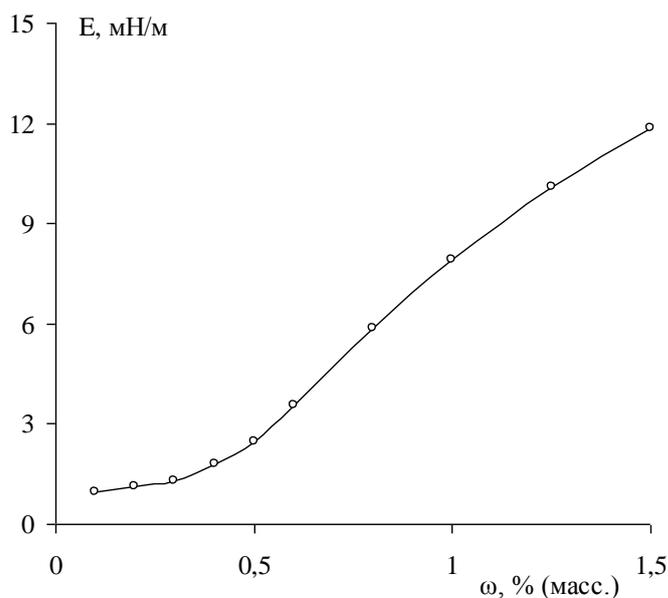


Рис. 3.2.2.7. Изотермы эффективного модуля упругости межфазного адсорбционного слоя, сформированного на границе водного раствора Гипана и бутилметакрилата. $T=293\text{K}$, $\text{pH}=7,5$.

Полученные результаты показывают, что межфазные адсорбционные слои, сформированные высокомолекулярными стабилизаторами, могут формировать двумерную межфазную пленку обладающую упругими характеристиками. Это свойство МАС высокомолекулярных соединений определяет возможность реализации структурно-механического барьера по Ребиндеру и агрегативной устойчивости системы. Были изучены реологические свойства МАС, сформированных высокомолекулярными стабилизаторами разного химического состава.

Реологические свойства межфазных слоев, сформированных ПВХ, АМПСК-ММА и Гипаном на межфазной границе водный раствор – мономер изучали методом ротационной реологии межфазных адсорбционных слоев на приборе Ребиндера-Трапезникова. Были исследованы свойства межфазных адсорбционных слоев, сформированных на границе раздела фаз: водный раствор высокомолекулярного ПАВ – бутилметакрилат.

Исследование реологических свойств межфазных адсорбционных

слоев (МАС), образованных изученными высокомолекулярными стабилизаторами, проводили при их различной концентрации. Определялись реологические параметры слоя (модуль упругости G^s , предел текучести τ_r^s , поверхностная вязкость слоя η^s).

На рис. 3.2.2.8 в качестве примера представлены зависимости развития напряжения сдвига во времени для МАС, сформированного ПВС (20/12) на границе вода-бутилметакрилат, $\omega=0,8\%$, время образования 1 час, при различных скоростях деформации. ПВС, содержащий различное количество негидролизированных ацетатных групп, является высокомолекулярным ПАВ. Варьирование остаточных ацетатных групп в макромолекуле ПВС является одним из простых путей изменения ее гидрофильно-липофильного баланса. Значения межфазного натяжения модифицированных ПВС, а также значения эффективных модулей упругости, были определены методом осциллирующей капли. Известно, что эмульсии, стабилизированные ПВС, могут получаться при условии небольшого снижения межфазного натяжения. Такое поведение системы возможно при реализации механизма стабилизации эмульсии, основанного на особых реологических свойствах МАС, то есть, реализации структурно-механического барьера по Ребиндеру.

Представленные результаты на рис. 3.2.2.8 показывают, что в исследуемой системе реализуется именно этот механизм. МАС, сформированные ПВС, обладают прочностью, характеризующейся высокими значениями предела текучести структуры при больших скоростях деформирования границы раздела фаз. При установлении стационарного течения разрушенного МАС наблюдаются высокие значения двумерной вязкости.

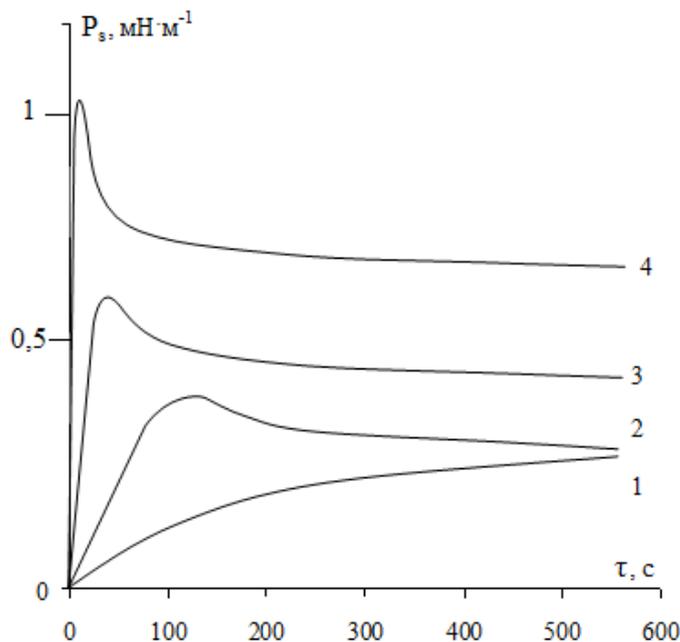


Рис. 3.2.2.8. Кривые развития напряжения сдвига во времени для МАС ПВС (20/12) на границе вода-бутилметакрилат, $\omega=0,8\%$, время формирования 1 час, $T=298\text{K}$, при различных скоростях деформации: 1 – 0,00041, 2 – 0,0020, 3 – 0,0104, 4 – 0,0837 c^{-1} .

Деформация в начале процесса испытания реологических свойств МАС пропорциональна приложенному напряжению, что обусловлено эластичностью адсорбционных слоев и при достижении определенного значения $\tau = \tau_r^s$ структура слоя разрушается. Величина предельного напряжения сдвига τ_r^s (предел текучести) характеризует прочность межфазного адсорбционного слоя при данной скорости наложения нагрузки. Подобный вид зависимости с достаточно резким изломом в области $\tau = \tau_r^s$ характеризует сформированные межфазные адсорбционные слои как твердообразные структуры, обладающие механической прочностью и хрупкостью.

Обработка результатов реологических испытаний МАС ПВС 20/12, сформированных на границе вода/бутилметакрилат при различных концентрациях полимера, позволила построить полные реологические кривые и зависимости вязкости двумерной пленки от напряжения сдвига, рис. 3.2.2.9.

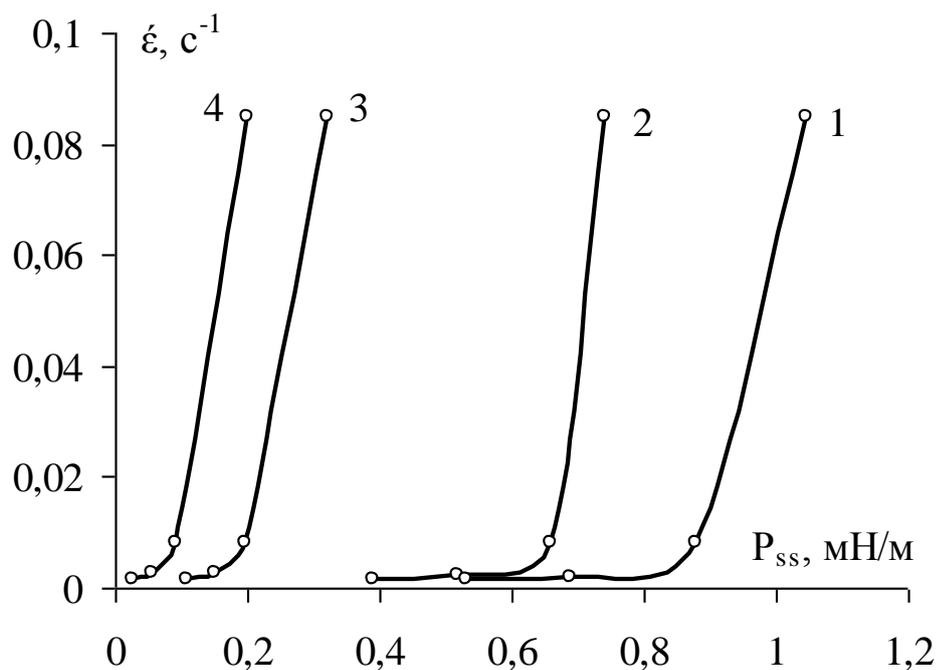
Представленные результаты показывают, что снижение концентрации ПВС в водной фазе приводит к резкому уменьшению значений реологических параметров МАС.

Таким образом, проведенные исследования показали, что существует минимальное значение концентрации ПВС, ниже которого невозможно осуществление стабилизирующей роли данного полимера в процессе суспензионной полимеризации.

Для образцов ПВС 16/1 и 0 были проведен аналогичный комплекс реологических испытаний МАС, сформированных на границе раздела фаз вода/бутилметакрилат, рис. 3.2.2.10 и 3.2.2.11.

Представленные результаты показывают, что уменьшение числа остаточных ацетатных групп в молекуле ПВС приводит к снижению реологических параметров МАС, сформированных этими полимерами.

Обнаруженная закономерность демонстрирует ведущую роль гидрофобных взаимодействий между отдельными полимерными макромолекулами стабилизатора в процессе формирования структурно-механического барьера, обеспечивающего устойчивость дисперсии в суспензионной полимеризации акриловых мономеров.



a)

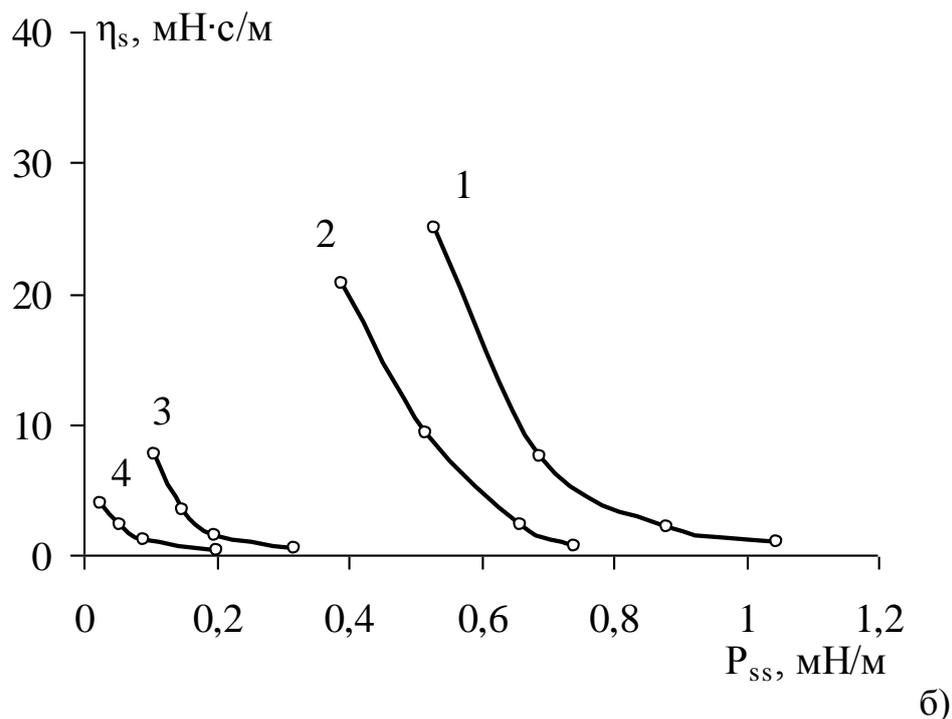
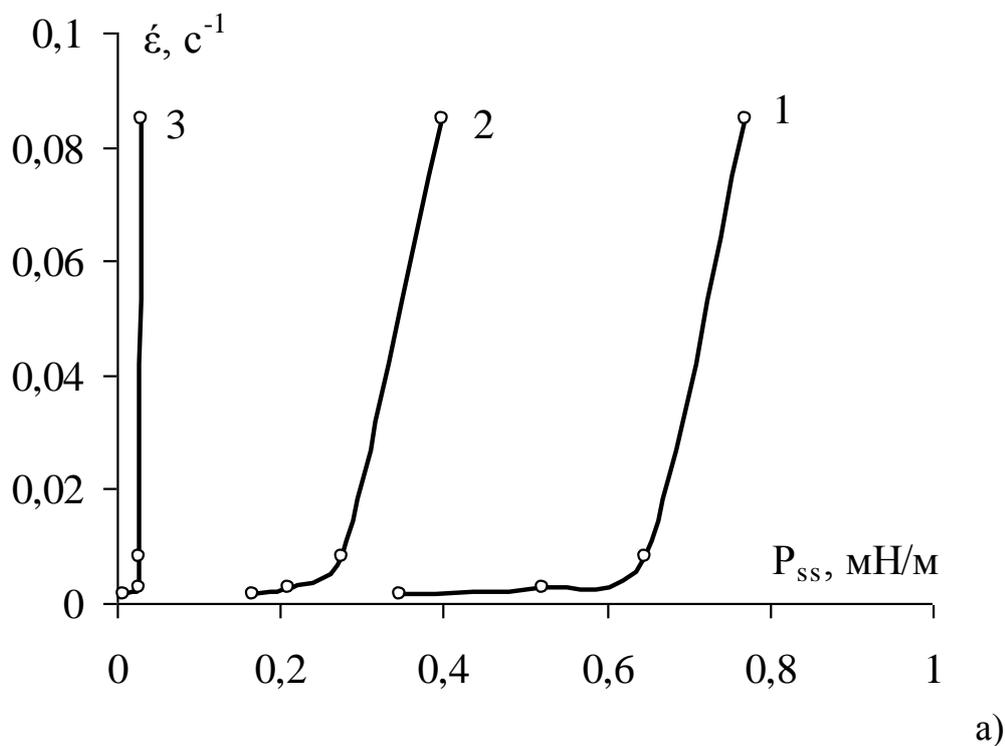


Рис. 3.2.2.9. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных ПВС 20/12 при различных концентрациях (%) полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05, 4 – 0,01. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298\text{K}$.



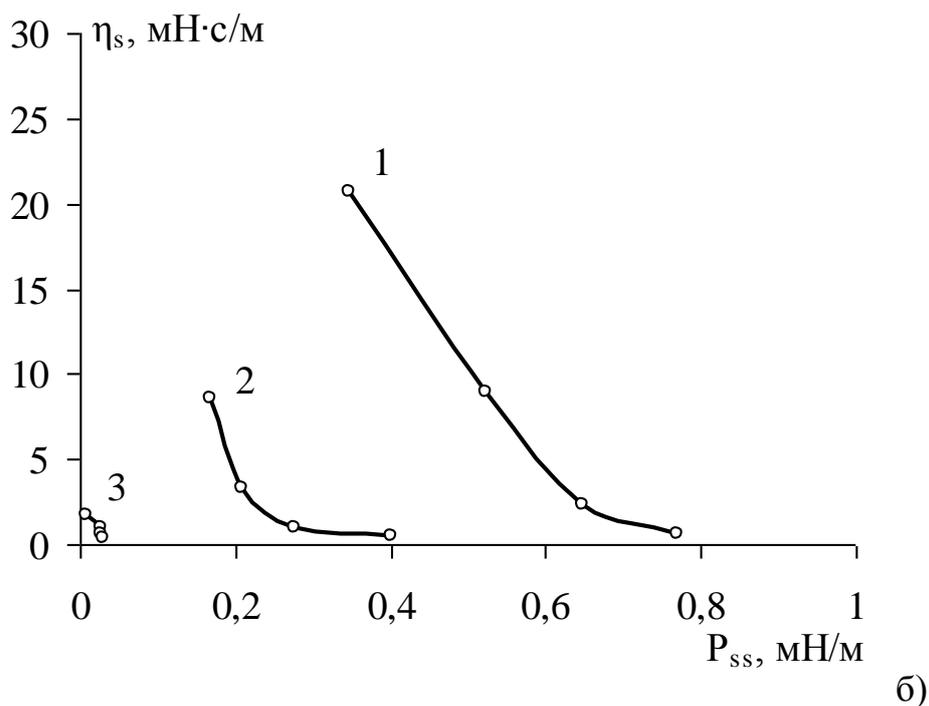
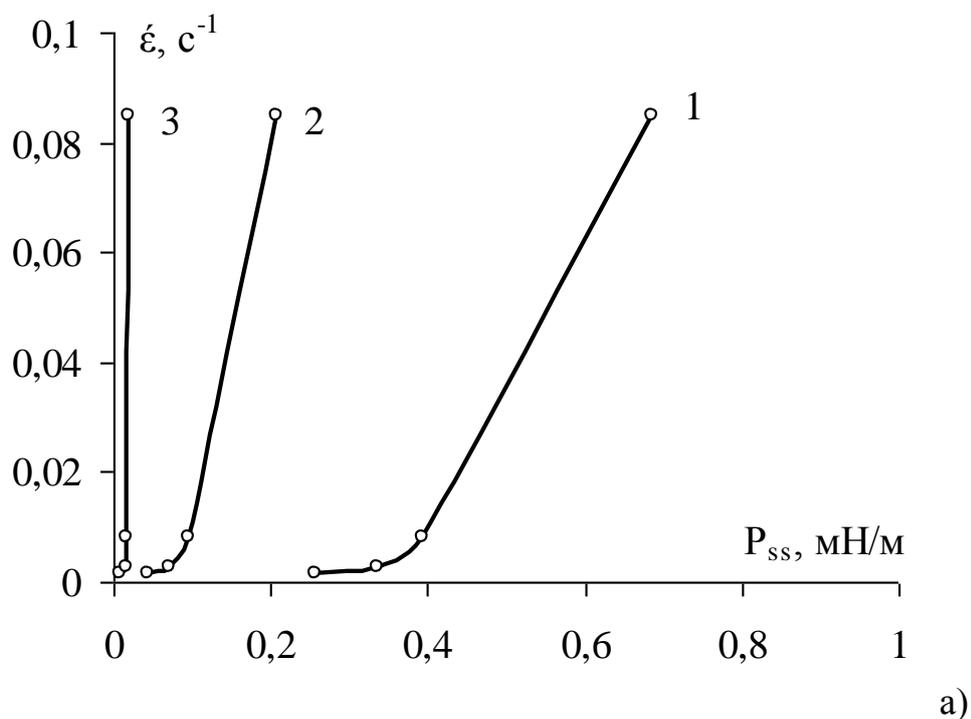


Рис. 3.2.2.10. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных ПВС (16/1) при различных концентрациях полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, T=298К.



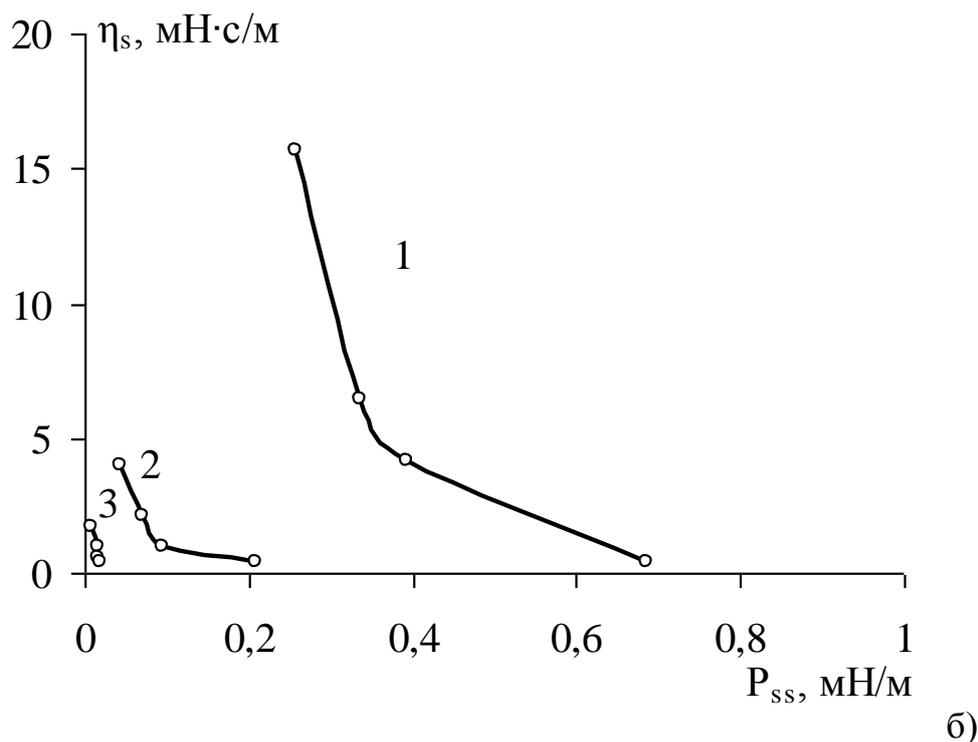


Рис. 3.2.2.11. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных ПВС (0) при различных концентрациях полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298K$.

В таблице 3.2.2 приведены зависимости модуля упругости МАС, сформированных ПВС с различным содержанием ацетатных групп. На представленной зависимости наблюдается максимум значений G^s . Данный результат показывает, 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.

Таблица 3.2.2. Зависимость модуля упругости МАС, сформированных ПВС с различным содержанием ацетатных групп в зависимости от концентрации полимера в водной фазе. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, T=298К.

Концентрация, %	Образец ПВС		
	0	16/1	20/12
0,8	2.15	8.10	5.41
0,4	1,73		4,95
0,05	1,12	3,41	2,17

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

На рис. 3.2.2.12-3.2.2.14 представлены результаты реологических испытаний МАС, сформированных АМПСК-ММА для образцов с различным содержанием остатков ММА.

Полученные результаты реологических испытаний МАС, сформированных АМПСК-ММА демонстрируют аналогичные закономерности, что и для систем, содержащих ПВС с различной степенью модификации гидроксильных групп.

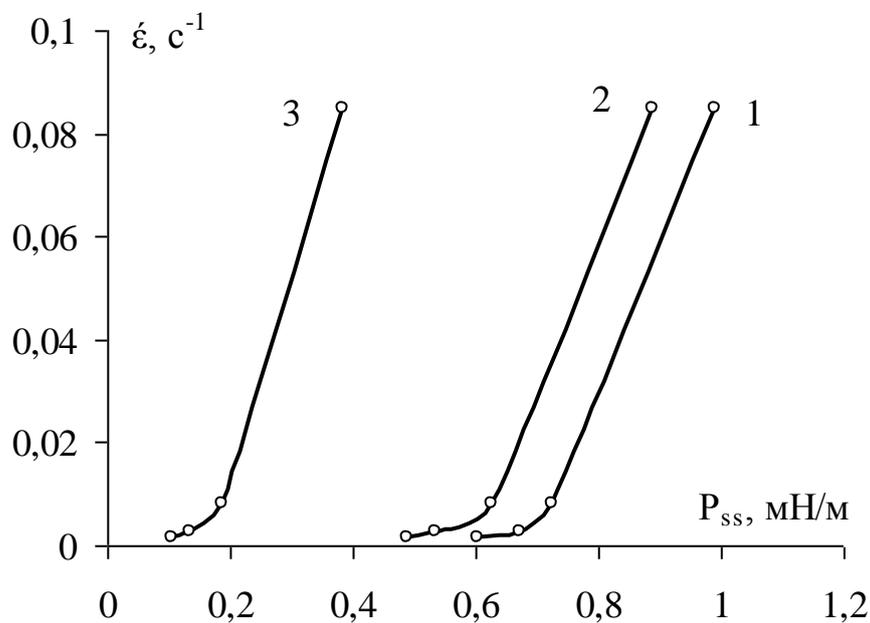
Представленные результаты показывают, что вязкость МАС сформированных Гипаном, имеет значительно меньшую зависимость от концентрации полимера в водной фазе. При этом предел текучести и модуль упругости МАС в случае Гипана меньше, чем для ПВС и АМПСК-ММА. Эти

результаты показывают влияние соотношения гидрофильных и гидрофобных звеньев полимерной цепи высокомолекулярного стабилизатора на реологические свойства МАС.

На рис. 3.2.2.15 представлены результаты реологических испытаний МАС, сформированных макромолекулами Гипана.

Таблица 3.2.2. Зависимость модуля упругости МАС, сформированных АМПСК-ММА с различным содержанием ММА мономерных звеньев в зависимости от концентрации полимера в водной фазе. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298K$.

Концентрация, %	Образец АМПСК-ММА, содержание ММА, %		
	25	50	75
0,8	8,11	15,51	11,93
0,4	6,54	12,33	9,61
0,05	5,27	8,27	7,90



a)

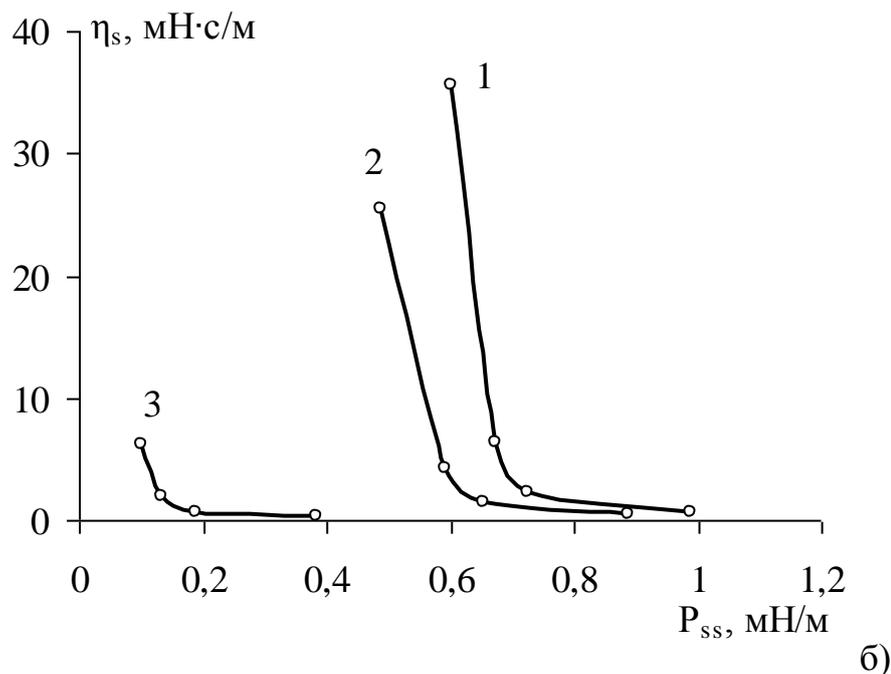
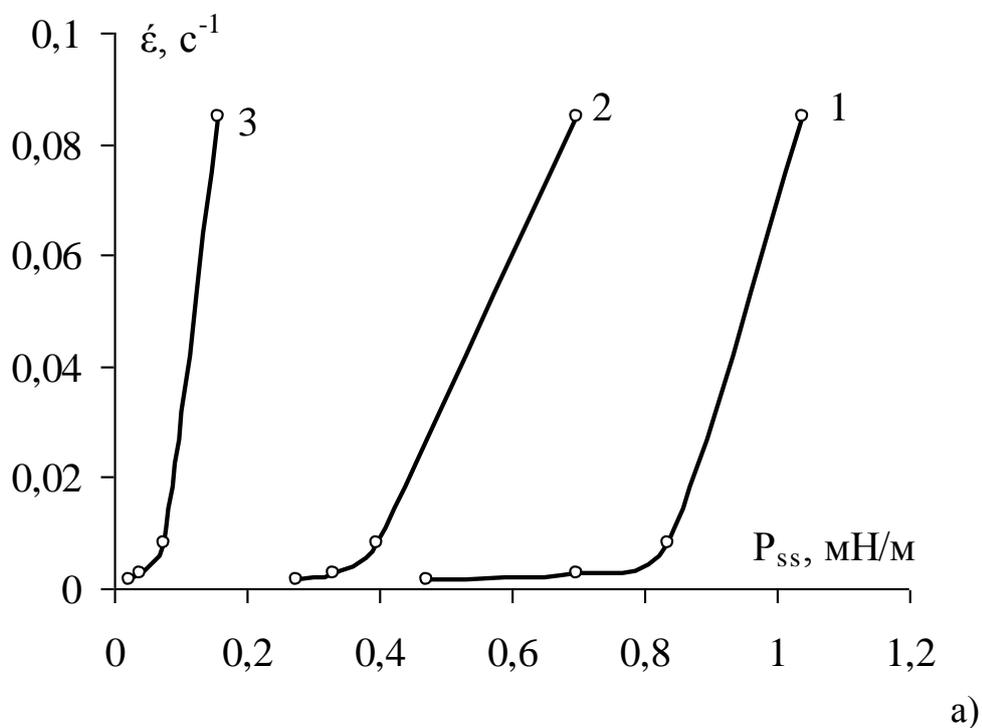


Рис. 3.2.2.12. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных АМПСК-ММА, содержание MMA – 75%, при различных концентрациях полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298\text{K}$.



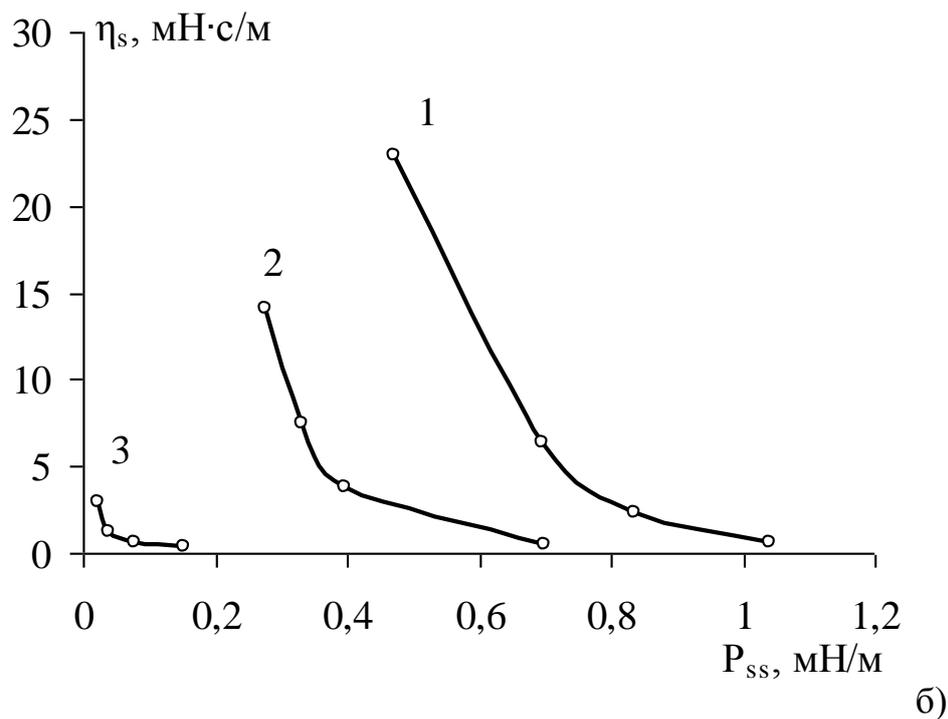
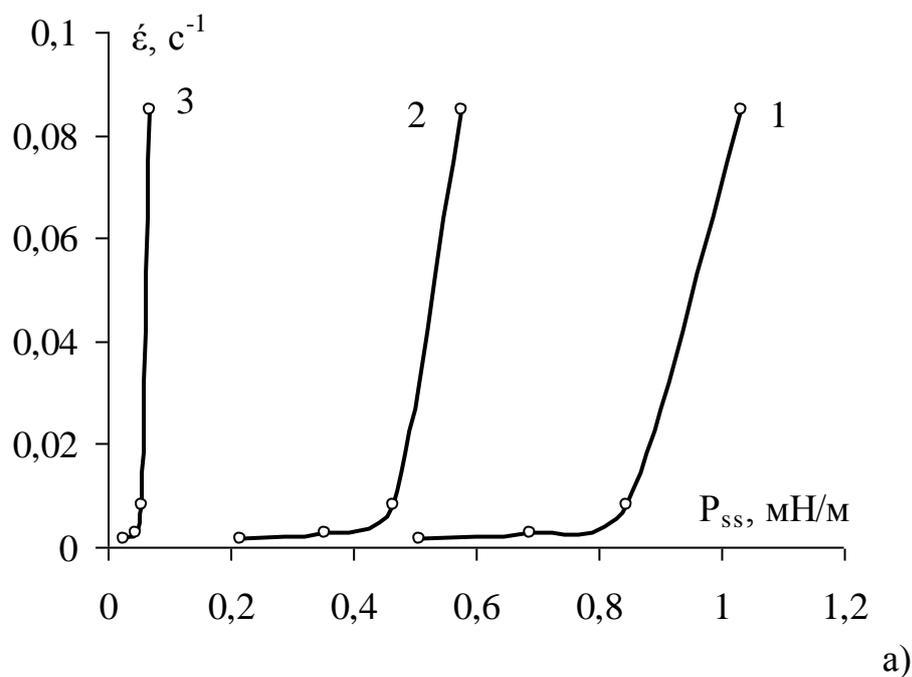


Рис. 3.2.2.13. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных АМПСК-ММА, содержание ММА – 50%, при различных концентрациях полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298K$.



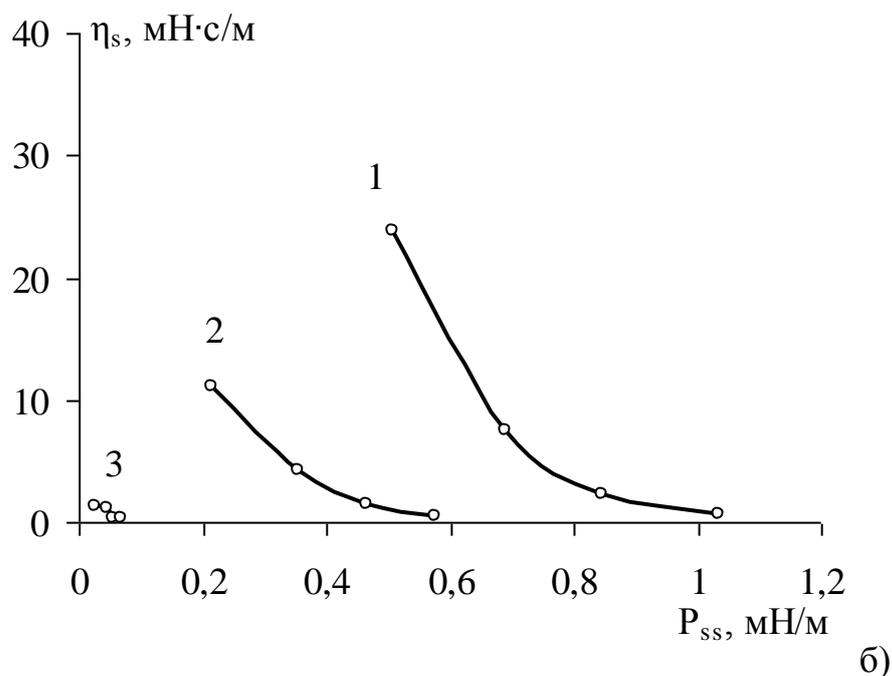
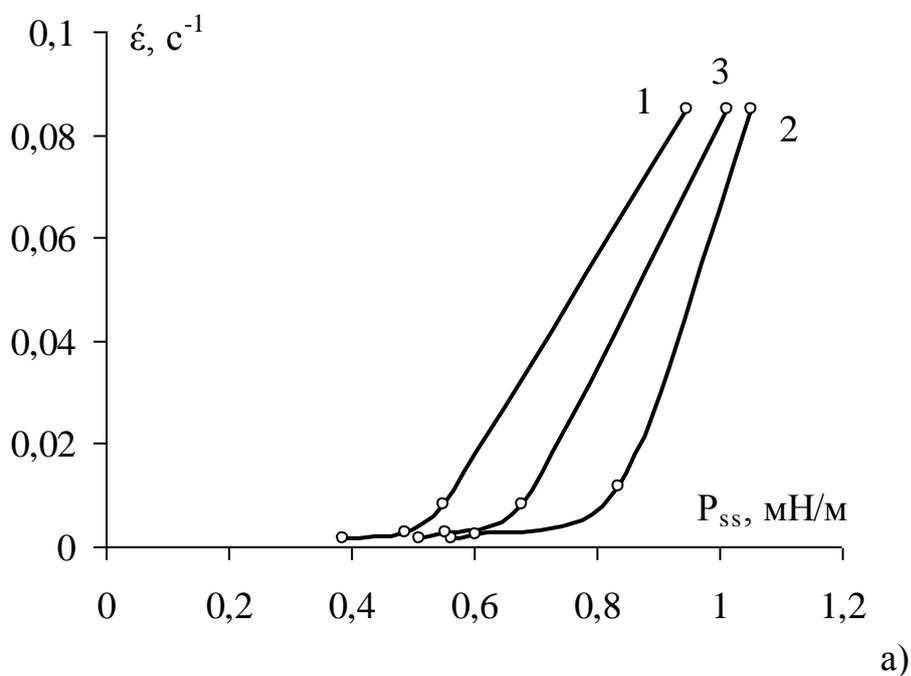


Рис. 3.2.2.14. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных АМПСК-ММА, содержание ММА – 25%, при различных концентрациях полимера: 1 – 0,8, 2 – 0,4, 3 – 0,05. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298K$.



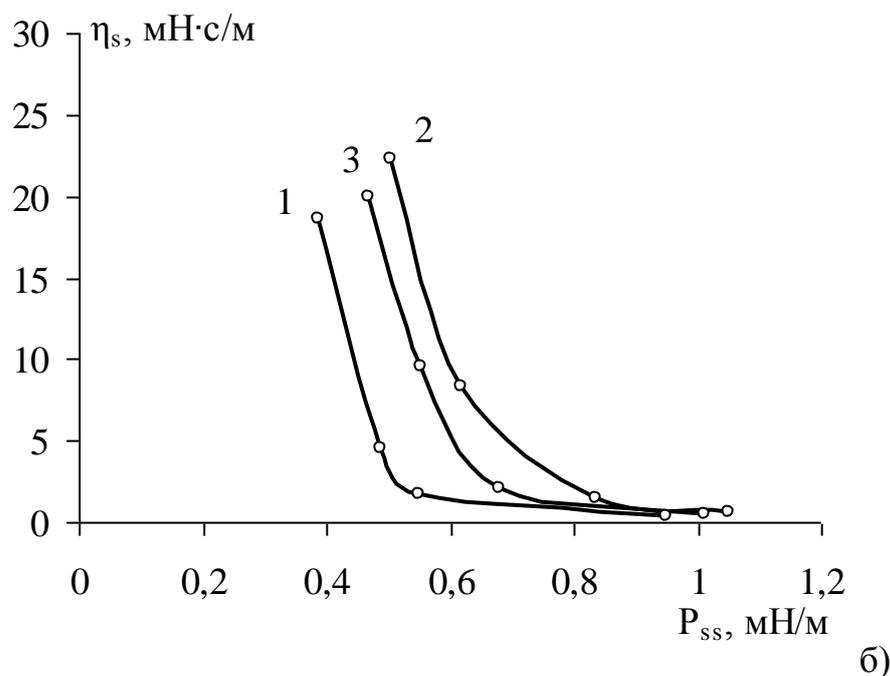


Рис. 3.2.2.15. Полные реологические кривые (а) и зависимости вязкости (б) двумерной пленки от напряжения сдвига МАС, сформированных Гипаном при различных концентрациях полимера: 1 – 0,01, 2 – 0,2, 3 – 0,5. Граница раздела фаз вода-бутилметакрилат, время формирования 1 час, $T=298\text{K}$.

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.

3.3 Практическая реализация результатов исследования

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

3.3.1 Водорастворимые и водонабухающие акриловые (со)полимеры

Полученные в главе 3.1 термодинамические данные по влиянию молекулярной массы, состава, степени ионизации карбоксильных групп в (со)полимерах на термодинамические параметры их взаимодействия с водой, использованы при разработке водорастворимых и водонабухающих (со)полимеров, перечень которых представлен в таблице 3.3.1.1.

В разработанном ассортименте водорастворимых (со)полимеров представлены полиакриловые кислоты с разной степенью нейтрализации карбоксильных групп с молекулярной массой в диапазоне от 5-10 тыс. до 1 млн. Водонабухающие (со)полимеры получены полимеризацией в присутствии связующих (бифункциональных) мономеров различного химического состава. Среди областей применения водорастворимых и водонабухающих (со)полимеров – легкая промышленность, медицина, нефтедобыча, сельское хозяйство и животноводство, авиация и др.

Рецептуры и способы получения водорастворимых и водонабухающих (со)полимеров защищены 8 патентами РФ и 1 авторским свидетельством СССР.

3.3.2 Суспензионные акриловые (со)полимеры

На основании проведенных в гл. 3.3 исследований по влиянию химического состава полимерных диспергаторов на устойчивость полимеризующихся полимер-мономерных частиц акриловых (со)полимеров, а также их гранулометрический состав разработан ассортимент связующих материалов, представленный в таблице 3.3.2.1. 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.

3.3.3 Вододисперсионные 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 вододисперсионных клеев – наличие включений (микрокоагулюма) 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 главе 3.2 проведенного исследования. Результатом явилась разработка ассортимента акриловых дисперсий и клеевых композиций представленных в таблице 3.3.3.1. Способы получения таких дисперсий и клеевых композиций на их основе защищены 5 патентами Российской Федерации.

Таблица 3.3.1.1. Водорастворимые и водонабухающие акриловые (со)полимеры и области их применения.

№ п/п	Наименование (со)полимера	Область применения
1	Загуститель акриловый водорастворимый (ТУ 6-01-2-716-86)	Изготовление красок для ковровых и текстильных изделий
2	Акриловый суперабсорбент мАРС-04 (ТУ 6-02-53-89)	Производство предметов санитарно-гигиенического и медицинского назначения.
3	Загуститель мАРС-06	Изготовление мазей, гелей кремов и др. в

	(ТУ 6-02-221-96)	парфюмерии, косметике и медицине.
4	Водорастворимое акриловое связующее ОЛД-04С*	Пленкообразующее для водоразбавляемых ЛКМ.
5	Кислота полиакриловая марки ПАК-30 (ТУ 2219-480-00208947-2007)	Получение поликомплексов
6	Полиакриловая кислота для стоматологии (ПАК-37) (ТУ 6-02-137-91 с изм. 1)	Связующее для зубных цинк-поликарбоксилатных цементов в стоматологии.
7	Полиакриловая кислота ПАК-13*	В ветеринарии при изготовлении вакцин для животных
8	Акриловый разжижитель (ОЛД-04А) (ТУ 6-02-26-89 с изм. 1-3)	Бурение нефтяных и газовых скважин
9	Соль полиакриловой кислоты (ПАН-1) (ТУ 2219-501-00208947-2008)	Производство санитарно-гигиенических изделий
10	Порошкообразная полиакриловая кислота для стоматологии*	Производство пломбирочных материалов в стоматологии
11	Низкомолекулярная полиакриловая кислота*	Производство керамики и водоподготовка.

*- находятся на стадии организации производства.

Таблица 3.3.2.1. Области применения акриловых (со)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.

Таблица 3.3.3.1. 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, ППП, ПВХ и др.). Приклеивания маркировочных этикеток на различные виды тары.
4	Клей воднодисперсионный Латакрил	Производство самоклеящихся

	БМ-М (ТУ 2385-403-00208947-2003 с изм. 1)	материалов на основе ППУ, ППЭ, 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 Al 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

*- находятся на стадии организации производства.

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».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

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.

3. 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.

Практическая реализация этих исследований состоит в возможности прогнозирования и целенаправленного выбора ПАВ, не нарушающих структуру кластеров воды.

4. Впервые приведенный комплекс реологических испытаний межфазных адсорбционных слоев, сформированных высокомолекулярными стабилизаторами на границе вода/бутилметакрилат, который показал, что для обеспечения эффективной агрегативной устойчивости дисперсии в процессе суспензионной полимеризации акриловых мономеров, могут использоваться ПВС с содержанием ММА от 50 до 75%. В этих условиях обеспечивается реализация структурно-механического барьера по Ребиндеру.

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.

5. 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.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Harkins, W.D. General Theory of the Mechanism of the Emulsion Polymerization / W.D. Harkins // J. Amer. Chem. Soc. – 1947. – 59. - 6. - P.1428-1444.
- 2) Юрженко, А.И. Степень дисперсности синтетических латексов на разных стадиях их образования / А.И. Юрженко, С.М. Минц // Докл. АН СССР, 1947. - Т.55. - №4. - С.339-342.
- 3) Юрженко, А.И. Физико-химическое исследование в области полимеризации углеводов в эмульсиях / А.И. Юрженко // ЖОХ. – 1946. - Т. 16. - Вып. 8. - С. 1171-1188.
- 4) Smith, W.V. Kinetics of Emulsion Polymerization / W.V. Smith, R.M. Ewart // J. Chem. Phys. - 1948. – 16. – 6. – P. 592-599.
- 5) Parts, A.G. / A.G. Parts, D.E. Moore, J.G. Watterson // Makromol. Chem. – 1965. – 89. – P. 156.
- 6) Gardon, J.L. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. – 1968. – 6. - P. 623, 643, 665, 687, 2853, 2859. – 1971. – 9. – P. 2763.
- 7) Harada, M. / M. Harada, M. Nomura, H. Kojima, W. Eguchi, S. Nagata // J. Appl. Polym. Sci. – 1972. – 16. – P. 811.
- 8) Ugelstad, J. Kinetics of emulsion polymerization / J. Ugelstad, P.C. Mork, J.O. Aasen // J Polym Sci A 1 5. – 1967. - P. 2281–2288.
- 9) Blackely, D.C. Emulsion Polymerisation / D.C. Blackely // Applied Science. London, 1975.
- 10) Warson, H. The Application of Synthetic Resin Emulsions / H. Warson // Ernest Benn. London, 1972.
- 11) Kim, J.H. / Kim J.H., Chainey M., El-Aasser M.S., Wanderhoff J.W. // J. Polym. Sci. - Part A: Polym. Chem. – 1989. – 27. - P. 3187.
- 12) Jacobi, B./ Angew. Chem. – 1952. – 64. – P. 539.
- 13) Priest, W.J. Particle growth in the aqueous polymerization of vinyl acetate / W.J. Priest // J Phys Chem. – 1952. – 56. – P. 1077–1083.

- 14) Fitch, R.M. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory / R.M. Fitch, C.H. Tsai // *Polymer colloids*. New York, 1971. - P. 73–102.
- 15) Fitch, R.M. / R.M. Fitch, L.B. Shin // *Progr. Coll. Polym. Sci.* – 1975. – 56. - 1.
- 16) Hansen, F.K. / F.K. Hansen, J. Ugelstad. // in *Emulsion Polymerisation, I*. Piirma. Academic Press. New York, 1982. - P. 51.
- 17) Ugelstad, J. / J. Ugelstad, F.K. Hansen // *Rubb. Chem. Technl.* –1976. – 49. - 536.
- 18) F.K. Hansen, J. Ugelstad // *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*–1978. – 16.– P. 1953.
- 19) Lichti, G. / G. Lichti, R. G. Gilbert., D. H. Napper // *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* – 1983. – 21. – P. 269.
- 20) Feeney, P. J./P.Feeney,D.H. Napper,R.G.Gilbert//*Macromol.*1976.49. – P. 536.
- 21) Peach, S. Coagulative Nucleation in Surfactant-Free Emulsion Polymerization / S. Peach // *Macromolecules.* – 1998. – 31. – P. 3372-3373.
- 22) Guo, J.S. *Polymer Latexes: Preparation, Characterization, and Applications* / J.S. Guo, E.D. Sudol, J.W. Vanderhoff, M.S. El-Aasser, E.S. Daniels // *American Chemical Society Symposium Series*. Washington, 1992. 492. - P. 99.
- 23) Kuo, P.L. / P.L. Kuo., N.J. Turro, C.M. Tseng., M.S. El-Aasser, J.W. Vanderhoff // *Macromolecules.* – 1987. – 20. – P. 1216.
- 24) Napper, D.H / D.H. Napper, R.G. Gilbert // *Makromol. Chem. Makromol. Symp.* – 1987. - 10/11. – P. 503.
- 25) Chainey, M. Kinetics of the Surfactant-Free Emulsion Polymerisation of Styrene: Application of Quantitative Theories to the Post Nucleation Stage / M. Chainey, J. Hearn, M. C. Wilkinson // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry Edition*. 1987. – 25. – P. 505-518.

- 26) Елисеева, В.И. Новая теория эмульсионной полимеризации. Получение латексов и их модификация / В.И. Елисеева // Химия. Москва, 1977. – С. 3-9.
- 27) Елисеева, В.И. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности / В.И. Елисеева, С.С. Иванчев, С.И. Кучанов, А.И. Лебедев // Химия. Москва, 1976. – С. 249.
- 28) Kuhn, I. Nucleation in Emulsion Polymerization: A New Experimental Study. 1. Surfactant-Free Emulsion Polymerization of Styrene / I. Kuhn, K. Tauer // *Macromolecules*. - 1995. – 28. – P. 8122 - 8128.
- 29) Tauer, K. Modeling Particle Formation in Emulsion Polymerization: An Approach by Means of the Classical Nucleation Theory / K. Tauer, I. Kuhn // *Macromolecules*. – 1996. – 28. – P. 2236 - 2239.
- 30) Tauer, K. Comment on the Development of Particle Surface Charge Density during Surfactant-Free Emulsion Polymerization with Ionic Initiators / K. Tauer // *Macromolecules*. – 1998. – 31. – P. 9390 - 9391.
- 31) Tauer, K. A comprehensive experimental study of surfactant-free emulsion polymerization of styrene / K. Tauer, R. Deckwer, I. Kuhn, C. Schellenberg // *Colloid Polym Sci*. - 1999. - 277:607. – 626.
- 32) Tauer, K. Interfacial Energy Promotes Radical Heterophase Polymerization / K. Tauer, N. Oz // *Macromolecules*. – 2004. – 37. – P. 5880 - 5888.
- 33) Tauer, K. Nucleation in heterophase polymerizations / K. Tauer, C. Schellenberg, A. Zimmermann // *Macromol. Symp.* – 2000. – 150. P. 1-12.
- 34) Kozempel, S. Aqueous heterophase polymerization of styrene — a study by means of multi-angle laser light scattering / S. Kozempel, K. Tauer, G. Rother // *Polymer*. – 2005. – 46. – P. 1169 – 1179.
- 35) Грицкова, И.А. Топохимия и массоперенос при эмульсионной полимеризации / И.А. Грицкова, Л.И. Седакова, Д.С. Мурадян, Б.М. Синекаев, А.В. Павлов, А.Н. Праведников // ДАН СССР, 1978.Т. 243.- №2. - С. 403 - 406.

- 36) Праведников, А.Н. Микроэмульгирование при химической реакции на границе раздела фаз / А.Н. Праведников, Г.А. Симакова, И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов // Коллоид. журн. – 1985. - Т. 47. -№1. - С. 189 - 192.
- 37) Праведников, А.Н. Образование ПАВ на границе раздела фаз в процессе эмульсионной полимеризации/А.Н. Праведников,Г.А. Симакова, И.А. Грицкова, Н.И. Прокопов//Коллоид. журн. – 1985. - Т. 47. - №1. – С. 192 - 194.
- 38) Грицкова, И.А. Полимеризация стирола в присутствии неионогенных эмульгаторов. Дис. канд. хим. Наук / М.: МИТХТ. 1964. - 158 с.
- 39) Дудукин, В.В. Исследование эмульсионной полимеризации стирола и метилметакрилата в присутствии неионных эмульгаторов. Дис. ... канд. хим. Наук / М.: МИТХТ, 1967. - 153 с.
- 40) Дудукин, В.В. Полимеризация стирола в присутствии неионогенного эмульгатора полиоксиэтилированного полипропиленгликоля/В.В. Дудукин, С.С. Медведев, И.А. Грицкова//Докл. АН СССР. 1967. 172. 5.– С. 1125 - 1127.
- 41) Таубман, А.Б. Структурно-механические свойства поверхностных слоев эмульгаторов и механизм стабилизации концентрированных эмульсий / А.Б. Таубман, С.А. Никитина // Коллоидн. ж. – 1962. – 24. – 4. –С. 633-635.
- 42) Таубман, А.Б. Роль квазиспонтанного эмульгирования в процессе стабилизации эмульсий / А.Б. Таубман, С.А. Никитина, В.Н. Пригородов // Коллоидн. ж. – 1965. – 27. – 2. – С. 291 - 295.
- 43) Колпаков, Л.В. Электронно-микроскопический метод исследования дисперсных систем с жидкими фазами / Л.В. Колпаков, С.А. Никитина, А.Б. Таубман, В.А. Спиридонова, А.Е. Чалых, Н.И. Пучков, В.М. Лукьянович // Коллоидн. ж. – 1970. – 32. – 2. – С. 229 - 231.

- 44) Грицкова, И.А. О топохимии эмульсионной полимеризации / И.А. Грицкова, Л.И. Седакова, Д.С. Мурадян, А.Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1978. – 238. – 3. – С. 607 - 610.
- 45) Праведников, А.Н. Новый метод изучения дисперсности латекса / А.Н. Праведников, И.А. Грицкова, Д.С. Мурадян, Д.Н. Марголин, Л.А. Васильев, Л.И. Седакова // Коллоидн. ж. – 1981. – 41. – 3. – С. 595 - 597.
- 46) Симакова, Г.А. Микроэмульгирование в процессе эмульсионной полимеризации / Г.А. Симакова, В.А. Каминский, И.А. Грицкова, А.Н. Праведников // Докл. АН СССР. – 1984. – 276. – 1. – С. 151 - 153.
- 47) El-Aasser, M.S. Interfacial Aspects of Microemulsion Polymers / M.S. El-Aasser, C.D. Lack, Y.T. Chou, T.I. Min, J.W. Vanderhoff, F.J. Fowkes // Coll. S. – 1984. – 12. – 1. – P. 79 - 97.
- 48) Hansen, F.K. Emulsification of Styrene with Mixtures of Anionic Emulsifier and Long Chain Fatty Alcohols. Emulsion Polymerization with Initiation in Monomer Droplets. Theory and Practice of Emulsion Technology / F.K. Hansen, E.B. Ofstad, J. Ugelstad // Ed.by Smith London, Acad. Press. – 1975. – P.13-25.
- 49) Hansen, F.K. Particle Nucleation in Emulsion Polymerization. IV. Nucleation in Monomer Droplets. F.K. Hansen, J. Ugelstad // J. Polym. Sci.: Pt. - A-1, 1979. – 17. – 10. – P. 3069 - 3078.
- 50) Грицкова, И.А. Эмульсионная полимеризация малорастворимых в воде мономеров. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. - М.: МИТХТ, 1978. – 24 с.
- 51) Haward, R.N. Polymerization in a system of discrete particles / R.N. Haward // J Polym Sci. – 1949. – 4. - P. 273 – 287.
- 52) Stockmayer, W.H. Note on the kinetics of emulsion polymerization / W.H. Stockmayer // J Polym Sci. – 1957. – 24. – P. 313 – 317.
- 53) O'Toole, J.T. Kinetics of emulsion polymerization / J.T. O'Toole // J Appl Polym Sci. – 1965. – 9. – P. 1291 – 1297.

- 54) Ugelstad, J. A kinetic study of the mechanism of emulsion polymerization of vinyl chloride / J. Ugelstad, P.C. Mork // *Br Polym J.* - 1970. – 2. – P. 31 – 39.
- 55) Roe, C.P. Surface chemistry aspects of emulsion polymerization / C.P. Roe // *Ind Eng Chem.* – 1968. – 60. – P. 20 – 33.
- 56) Fitch, R.M. Homogeneous nucleation of polymer colloids. IV. The role of soluble oligomeric radicals / R.M. Fitch, C.H. Tsai // *Polymer colloids*, Plenum Press. New York, 1971. – P. 103 – 116.
- 57) Fitch, R.M. The homogeneous nucleation of polymer colloids / R.M. Fitch // *Br Polym J.* -1973. - 5. – P. 467 – 483.
- 58) Елисеева, В.И./В.И.Елисеева, Т.Р. Асламазова//*Успехи химии*.1991.2. 398.
- 59) Barrett, K. E. Dispersion polymerization in organic media / K. E. Barrett // *Wiley-Interscience: Bristol, PA.* - 1975.
- 60) Adamson, A. W. In *Physical Chemistry of surfaces* / A. W. Adamson // *J. Wileyand Sons. Inc. New York*, 1990.
- 61) Tauer, K. The interface engine: Experimental consequences / K. Tauer, S. Kozempel, G. Rother // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 2007. – 312. – P. 432 – 438.
- 62) Antonietti, M. 90 Years of Polymer Latexes and Heterophase Polymerization: More vital than ever / M. Antonietti, K. Tauer // *Macromol. Chem. Phys.* – 2003. – 204. – P. 207 – 219.
- 63) Tauer, K. On-line surface tension measurements inside stirred reactors / K. Tauer, C. Dessy, S. Corkery, K-D. Bures // *Colloid Polym Sci.* – 1999. – 277. – P. 805 - 811.
- 64) Tauer, K. Experimental Reconsideration of Radical Entry into Latex Particles / K. Tauer, S. Nozari, A. M. Imroz Ali // *Macromolecules.* – 2005. – 38. – P. 8611 - 8613.

- 65) Оганесян, А.А. Радикальная полимеризация и фазообразование в гетерогенных системах мономер/вода. Автореф. дис. ... докт. хим. Наук.- М.: МИТХТ, 1986. - 24 с.
- 66) Nielsen, A. E. Kinetics of Precipitation // Pergamon Press:Oxford. U.K.- 1964.
- 67) Elias, H. G.//In Mdmolekiile; Huthig & WepfVerlag:Basel,Heidelberg.- 1972.
- 68) Gardon, J. L. // J. Polym. Sei, Polym. Chem. Ed.- 1969. – P. 6, 2859.
- 69) Gunderl, F. In Polymer Handbook / Gunderl F.Wolf, B. A. // Wiley-Interscience. - New York, 1989.
- 70) Barton, A. F. M. In CRC H of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters // CRCPRESS Inc. - Boca Raton, 1990.
- 71) GundUz, S. , Dincer, S. // Polymer. – 1990. – P. 1041.
- 72) Morrison, B. R., Gilbert, R. G. // Macromol. Chem. Phys.,Macromol. Symp. - in press.
- 73) Hansen, F. K., Ugelstad // J. Makromol. Chem. – 1979. – P. 180, 2423.
- 74) Vijayendran, B. R. // J. Appl. Polym. Sci. – 1979. – P. 23, 733.
- 75) Shi, F.G, Seinfeld J.H. // Mater. Chem. Phys. - 1994. – 37. – 1.
- 76) Юрженко, А.И. О топографии полимеризации углеводов в эмульсиях/А.И. Юрженко М.С. Колечкова //Докл.АН СССР.1945.47.с. 354.
- 77) Царькова, М.С. Синтез полистирольных латексов с малым размером частиц / М.С. Царькова, И.А. Грицкова, Е.И. Писаренко, В.А. Крючков // Тезисы докладов X международной научно-технической конференции Мурманск: МГТУ, 1999. - С.381 - 382.
- 78) Lovell, P.A. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers / P.A. Lovell, M.S. El-Aasser // - 1997. – P. 49 - 50.
- 79) Gilbert, R.G. Emulsion polymerization: a mechanistic approach // Academic Press. London, 1995.

- 80) Fitch, R.M. Polymer colloids: a comprehensive introduction // Academic Press, London, 1997.
- 81) Wang, Y.M. Study of the mechanism of the emulsifier-free emulsion polymerization of the styrene/4-vinylpyridine system / Y.M. Wang, C.Y. Pan // Colloid Polym Sci. – 1999. – 277. – P. 658 – 665.
- 82) Ou, J.L. Styrene/potassium persulfate/water systems: effects of hydrophilic comonomers and solvent additives on the nucleation mechanism and the particle size / J.L. Ou, J.K. Yang, H. Chen // Eur Polym J. – 2001. – 37. – P. 789 – 799.
- 83) Yan, C. Kinetics and mechanism of emulsifier-free emulsion copolymerization: styrene–methyl methacrylate–acrylic acid system / C. Yan, S. Cheng, L. Feng // J Polym Sci A: Polym Chem. – 1999. – 37. – P. 2649 – 2656.
- 84) Mahdavian, A.R. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene, butadiene and acrylic acid / A.R. Mahdavian, M. Abdollahi // Polymer. – 2004. – 45. – P. 3233 – 3239.
- 85) Zhang, J. Soap-free cationic emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate with comonomer in the presence of alcohols / J. Zhang, Q. Zou, X. Li and S. Cheng // J Appl Polym Sci. – 2003. – 89. – P. 2791 – 2797.
- 86) Shaffei, K.A. Kinetics and polymerization characteristics for some polyvinyl acetate emulsions prepared by different redox pair initiation systems/K.A. Shaffei, M.M.H. Ayoub, M.N. Ismail, A.S. Badran // Eur Polym J. 1998. 34. P. 553.
- 87) Жаченков, С.В. Особенности эмульсионной полимеризации стирола при различном приготовлении исходной эмульсии / С.В. Жаченков, Г.И. Литвиненко, В.А. Каминский, П.Е. Ильменов, А.В. Павлов, В.В. Гурьянова, И.А. Грицкова, А.Н. Праведников // Высокомолек. соед., А. – 1985. – 27. – 6. – С.1249 - 1253.

- 88) Жаченков, С.Ф. Влияние способа формирования полимерно-мономерных частиц на закономерности эмульсионной полимеризации. Автореф. дис. канд. хим. наук. - М.: МИТХТ, 1983, - 24 с.
- 89) Хомиковский, П.М. Кинетика и топохимические особенности эмульсионной полимеризации // Успехи химии. – 1958. – 27. - Вып. 2. – С. 1025 - 1055.
- 90) Хомиковский, П.М. Элементарные реакции эмульсионной полимеризации // Успехи химии. – 1959. - Т. 28. - Вып.5. - С. 547 - 575.
- 91) Малюкова, Е.Б. Эмульсионная сополимеризация акриловых мономеров в микрокаплях: дисс. докт. хим. наук. – Москва, 2002. – 204 с.
- 92) Ключин, Е.С. Синтез и свойства карбоксилсодержащих акриловых сополимеров/ Е.С. Ключин, А.Е. Куликова, В.В. Лисовцев, Т.А. Валешняя, В.А. Курилова, В.Н. Потапов // Пластические массы.- 1985.- № 5. - С. 10-12.
- 93) Калюжная, Л.М. Сорбция воды карбоксилсодержащими акриловыми терполимерами/ Л.М. Калюжная, Е.С. Ключин, А.Е. Куликова, Ю.Н. Панов, С.Я. Френкель // Пластические массы.- 1986.- № 8.- С. 21-22.
- 94) Ключин, Е.С. Влияние химического строения монокарбоновых кислот и спиртов на реологические свойства расплавов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров/ Е.С. Ключин, Т.А. Валешняя, Г.Н. Червякова, А.Е. Куликова // Пластические массы.- 1987. - № 1. – с. 22-23.
- 95) Кругляченко, М.Б. Получение водорастворимого акрилового загустителя в непылящей форме/ М.Б. Кругляченко, Т.Л. Переплетчикова, Е.С. Ключин, А.Е. Куликова // Пластические массы.- 1988.- № 8.- С. 9-11.
- 96) Кругляченко, М.Б. Синтез и свойства гидрогелей на основе акриловой кислоты с высокой водопоглощающей способностью/ М.Б. Кругляченко, Е.С. Ключин, Т.Л. Переплетчикова, А.Е. Куликова //Пластические массы. - 1990.- № 1.- С. 16-18.
- 97) Куликов, С.А. Получение полиакриловой кислоты с заданной молекулярной массой/ С.А. Куликов, Н.В. Яблокова, Л.В. Молькова,

- Т.В. Николаева, Е.С. Ключин, Ю.А. Александров /Пластические массы.- 1990.-№ 11. – С. 10-12.
- 98) Тагер, А.А. Термодинамика растворения полиакриловой кислоты в воде/ А.А. Тагер, Л.В. Адамова, А.П. Сафронов, Е.С. Ключин, Е.Р. Жигалова // Высокомолекулярные соединения.- 1992.- Б 33, № 12.- С.10-13.
- 99) Сафронов, А.П. Термодинамика взаимодействия полиакриловой кислоты разной молекулярной массы с водой/ А.П. Сафронов, А.А. Тагер, Е.С. Ключин, Л.В. Адамова //Высокомолекулярные соединения. - 1993.- А 35, № 6.- С.700-704.
- 100) Адамова, Л.В. Термодинамика взаимодействия сополимеров акриловой кислоты и акрилатов с водой/ Л.В. Адамова, Е.С. Ключин, А.П. Сафронов, Н.Т. Неруш, А.А. Тагер//Высокомолекулярные соединения. - 1993. - Б 35, № 7. - С.893-897.
- 101) Тагер, А.А. Термодинамика растворения в воде сополимеров акриловой кислоты и метилакрилата/ А.А. Тагер, Е.С. Ключин, Л.В. Адамова, А.П. Сафронов // Высокомолекулярные соединения. - 1993. - А 35, № 8.- С.1357-1360.
- 102) Переплетчикова, Т.Л. Влияние условий полимеризации на стабильность вязкости полиакриловой кислоты/ Т.Л. Переплетчикова, Е.С. Ключин, А.И. Калинин, В.Н. Комлева // Пластические массы. - 1993.- № 6.-С. 25-28.
- 103) Ключин, Е.С. Гидрофильные сополимеры на основе акрилатов/ Е.С. Ключин, Т.Л. Переплетчикова, М.Б. Фисенко, Л.В. Адамова //Пластические массы. - 1999.- № 6.- С. 21-24.
- 104) Ключин, Е.С. Вододисперсионные акриловые клеи/ Е.С. Ключин, О.И. Ермилова, Л.М. Шевчук // Пластические массы. -1999.- № 6.- С. 41-42.
- 105) Ключин, Е.С. Клеи для этикетирования тары/ Е.С. Ключин, Е.П. Шварев, Т.В. Палаева, Г.Л. Куликова //Клеи. Герметики. Технологии. - 2006.-№1.-С. 39-44.

- 106) Холодова, А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава/ А.А. Холодова, Л.Н. Белодед, Е.С. Ключин // Пластические массы. – 2009. - № 11. – С. 38-40.
- 107) Ключин, Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора различной молекулярной массы/ Е.С. Ключин, А.А. Молявина, И.А. Грицкова, С.М. Левачев //Пластические массы. - 2012.-№ 4.-С. 20-23.
- 108) Ключин, Е.С. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата с метакриловой кислотой в присутствии (со)полимера 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты различного состава/ Е.С. Ключин, А.А. Молявина, И.А. Грицкова, С.М. Левачев // Пластические массы. -2012.- № 5.-С. 33-36.
- 109) Ключин, Е.С. Современные принципы шлихтования (со)полимерами натуральных и синтетических волокон/Ключин Е.С., Курилова В.А., Куликова А.Е// Депонировано в НИИТЭХИМ, г. Черкассы № 969-ХП-86.
- 110) Ключин, Е.С. Акриловые сополимеры в текстильной промышленности/ Е.С. Ключин, Т.Л. Переплетчикова, З.С. Француз, А.Е. Куликова //Обзор. инф.- М: НИИТЭХИМ, 1988.-34 с.
- 111) Ключин, Е.С. Композиция для шлихтования целлюлозосодержащей пряжи расплавом: а.с. 1622466 СССР/Ключин Е.С., Валешняя Т.А., Курилов В.А., Абрамов В.А.; опубл. 23.01.1987.
- 112) Ключин, Е.С. Клеевая композиция: а.с. 1750221 СССР/Ключин Е.С., Куликова А.Е., Переплетчикова Т.Л., Круляченко М.Б., Бирюков А.И., Федяинов А.Е.; опубл. 09.08.1989.
- 113) Макадун, Л.В. Способ изготовления электроизоляционной бумаги: пат. 1770507 Российская Федерация/Макадун Л.В., Мещерякова Е.В.,

- Горский Г.М., Солдатенко В.И., Поддубный П.В., Мильченко В.Я., Ключин Е.С., Кругляченко М.Б., Куликова А.Е.; опублик. 23.10.1992.
- 114) Ключин, Е.С. Способ получения акриловых полимеров с высокой водопоглощающей способностью: пат. 1781234 Российская Федерация/Ключин Е.С., Куликова А.Е., Кругляченко М.Б., Переплетчикова Т.Л., Мильченко Е.Н., Коровкин В.И., Шерихова Е.В.; опублик. 15.12.1992.
- 115) Ключин, Е.С. Способ получения растворимых сшитых сополимеров: пат. 1702664 Российская Федерация/Ключин Е.С., Куликова А.Е., Переплетчикова Т.Л., Кругляченко М.Б., Бирюков А.И., Шалимова Р.Х., Федянов А.Е.; опублик. 27.09.1995.
- 116) Опарина, Н.Н. Сложный эфир перфторполиоксаалкилкарбоновой кислоты и полиэтиленгликолевого эфира моноизононилфенола: пат. 2061675 Российская Федерация/Опарина Н.Н., Семенычева Л.А., Балашова Т.К., Никуляин Е.Я., Лебедев Р.А., Курбатов Н.Н., Ключин Е.С.; опублик. 10.06.1996.
- 117) Куликова, А.Е. Способ получения загустителя для водных систем: пат. 1445147 Российская Федерация/Куликова А.Е., Ключин Е.С., Переплетчикова Т.Л., Кругляченко М.Б., Шалимова Р.Х.; опублик. 10.07.1997.
- 118) Курыжова, Л.В. Клеевая композиция: пат. 2068436 Российская Федерация/Курыжова Л.В., Ключин Е.С., Шагимьярдянова С.С., Беялов А.У., Каледина Л.А.; опублик. 27.10.1996.
- 119) Шевчук, Л.М. Клеевая композиция: пат. 2069225 Российская Федерация/Шевчук Л.М., Ключин 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.; опублик. 20.11.1996.
- 120) 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.

- 121) 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.
- 122) 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.
- 123) 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.
- 124) 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.
- 125) 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.
- 126) Клюжин, Е.С. Композиция для дезактивации: пат. 2397561 Российская Федерация/Клюжин Е.С., Лихоманова О.И., Холодова А.А.; опубл. 20.08.2010.

- 127) Ключин, Е.С. Состав праймера для алюминиевой фольги: пат. 2464289 Российская Федерация/Ключин Е.С., Тюлькина И.С., Бибина М.В., Ширшин К.В., Луконин В.П., Судницина О.А.; опубл. 20.10.2012.
- 128) Ключин, Е.С. Метод суспензионной полимеризации алкилметакрилатов с карбоксилсодержащим мономером: пат. 2467021 Российская Федерация/Ключин Е.С., Холодова А.А., Куликова Г.Л., Семенова Л.В.; опубл. 20.11.2012.
- 129) Переплетчикова, Т.Л. Получение водорастворимого акрилового загустителя в непылящей форме/ Т.Л. Переплетчикова, М.Б. Кругляченко, Е.С. Ключин, Р.Х. Шалимова //Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки (мет)акрилатов».- Дзержинск, 1987.-С. 57.
- 130) Пугин, С.В. Автоматизированная система организации вычислительного эксперимента при исследовании процессов получения (мет)акриловых (со)полимеров/ С.В. Пугин, Ю.Л. Гантман, Р.А. Юсипов, Н.Г. Лялюкова, Е.С. Ключин //Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции «Состояние исследований и перспективы развития технологии получения и переработки (мет)акрилатов».- Дзержинск, 1987.-С. 57
- 131) Ключин, Е.С. Синтез и свойства редкосшитых акриловых сополимеров для загущения водных дисперсий/ Е.С. Ключин, М.Б. Кругляченко, Т.Л. Переплетчикова //Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического семинара «Синтез, свойства и применение водорастворимых полимеров». – Ярославль, 1989. - С.62.
- 132) Ключин, Е.С. Влияние состава карбоксилсодержащих акриловых сополимеров и композиций на их основе на сорбцию воды/ Е.С. Ключин, А.Е. Куликова // Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического семинара «Синтез, свойства и применение водорастворимых полимеров». – Ярославль, 1989. - С.93.

- 133) Ключин, Е.С. Получение акрилового загустителя в непылящей форме/ Е.С. Ключин, М.Б. Кругляченко //Тезисы докладов Всесоюзной конференции «(Мет)акриловые полимеры. Получение, свойства, применение». – Дзержинск, 1990. - с.69.
- 134) Ключин, Е.С. Совместимость карбоксилсодержащих акриловых сополимеров с одноосновными карбоновыми кислотами/ Е.С. Ключин, Л.В. Адамова // Тезисы докладов Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов «Физхимия-90». – Москва, 1990. - С. 26-27.
- 135) Ключин, Е.С. Синтез и свойства редкосшитых акриловых сополимеров для загущения водных систем/ Е.С. Ключин, М.Б. Кругляченко, А.Е. Куликова // Тезисы докладов Всесоюзной конференции молодых ученых и специалистов «Физхимия-90». – Москва, 1990. - С. 62.
- 136) Адамова, Л.В. Термодинамика растворения в воде карбоксилсодержащих акриловых сополимеров/ Л.В. Адамова, А.А. Тагер, Е.С. Ключин, А.Е. Куликова // Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Водорастворимые полимеры и их применение».- Иркутск, 1991. - С. 108.
- 137) Ключин, Е.С. Водорастворимые акриловые сополимеры для шликтования химических волокон/ Е.С. Ключин, Т.Л. Переплетчикова, В.Б. Мозжухин, В.В. Гузеев, Т.В. Быстрова //Тезисы докладов Международной научно-технической конференции «Достижения текстильной химии в производство». –Иваново, 2000.
- 138) Ключин, Е.С. Растворно-осадительная полимеризация акриловой кислоты/ Е.С. Ключин, М.Б. Фисенко, Т.Л. Переплетчикова //Тезисы докладов Восьмой международной конференции по физикохимии олигомеров «Олигомеры 2002». - Москва-Черноголовка, 2002.- С. 200.
- 139) Ключин, Е.С. Композиции УФ-отверждения на основе (мет)акриловых мономеров и олигомеров/ Е.С. Ключин, Т.Л. Переплетчикова, С.С. Шагимьярдянова //Тезисы докладов Восьмой международной

конференции по физикохимии олигомеров «Олигомеры 2002».- Москва-Черноголовка, 2002.- с. 257.

- 140) Савельев, А.П. Ударопрочный поливинилхлорид и свойства материалов на его основе/ А.П. Савельев, Е.С. Ключин, Л.И. Архипова, Т.П. Мухина, Е.П. Шварев, Ю.М. Горшенков //Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития машиностроения, технологий в производстве, переработки пластмасс и вторичного их использования».-Москва, 2003.- С. 63.
- 141) Ключин, Е.С. Современные воднодисперсионные акриловые клеи: получение, свойства, применение/ Е.С. Ключин, О.И. Ермилова, Л.М. Шевчук // Тезисы докладов Международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы развития машиностроения, технологий в производстве, переработки пластмасс и вторичного их использования». – Москва, 2003.- С. 73.
- 142) Куликова, Г.Л. Исследование полимеризации винилхлорида в присутствии пероксидикарбонатов на основе фракции жирных кислот/ Г.Л. Куликова, Ю.А. Зверева, Е.П. Шварев, В.А. Фомина, Е.С. Ключин //Тезисы докладов XI Международной конференции органических и элементарноорганических пероксидов «Пероксиды-2003».-Москва, 2003.- С.254.
- 143) Крупнова, Н.Г. Высшие алкилметакрилаты - эффективные мономеры для широкого спектра полимерных продуктов/ Н.Г. Крупнова, В.А. Фомин, Е.С. Ключин //Тезисы докладов II Международной научно-технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия». – Ярославль, 2005. - С.39.
- 144) Тюлькина, И.С. Синтез высококонцентрированных акриловых дисперсий в присутствии поверхностно-активных веществ разной природы/ И.С. Тюлькина, Е.С. Ключин, В.В. Колесова //Тезисы

докладов XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, 2007.- С.237.

- 145) Холодова, А.А. Синтез водорастворимого сополимера на основе N-винилпирролидона и акриламида для лекарственных пленок пролонгированного действия/ А.А. Холодова, Е.С. Ключин, Е.П. Шварев, Г.Л. Куликова //Тезисы докладов XIV Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, 2007.- С. 257.
- 146) Тюлькина, И.С. Влияние химического состава алкилфенолов на агрегативную устойчивость высококонцентрированных акриловых дисперсий/И.С. Тюлькина, Е.С. Ключин, Ю.А. Курский//Тезисы докладов III Международной научно- технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия».- Ярославль, 2008.- С. 27.
- 147) Холодова, А.А. Синтез и исследование свойств пленкообразующего сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой/ А.А. Холодова, Е.С. Ключин //Тезисы докладов III Международной научно - технической конференции «Полимерные композиционные материалы и покрытия».- Ярославль, 2008.- С. 27.
- 148) Холодова, А.А. Суспензионная сополимеризация бутилметакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различной природы/ А.А. Холодова, Е.С. Ключин //Тезисы докладов XVI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем». – Яльчик, 2009.- С. 248.
- 149) Ключин, Е.С. Коллоидно-химические свойства эмульсий бутилметакрилата в присутствии водорастворимых полимеров и их влияние на процесс суспензионной полимеризации/ Е.С. Ключин, А.А. Холодова //Тезисы докладов I Всероссийского симпозиума по поверхностно-активным веществам.- Казань, 2011.- 145 с.

- 150) Молявина, А.А. Особенности суспензионной полимеризации бутилметакрилата в присутствии сульфосодержащего полимерного диспергатора/ А.А. Молявина, Е.С. Ключин //Тезисы докладов XIV Международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии-2012».-Моск. гос. ун-т тонких хим. технологий им. М.В. Ломоносова.-М.:Изд-во МИТХТ, 2012.-С. 463.
- 151) Холодова, А.А. Суспензионная полимеризация алкилметакрилатов в присутствии стабилизатора на основе 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты/ А.А. Холодова, Е.С. Ключин //Пластмассы со специальными свойствами. Сборник научных трудов. – Спб.: ЦОП «Профессия», 2011.- С.102.
- 152) Молявина, А.А. Получение карбоксил- и амидсодержащих акриловых сополимеров и лакокрасочных материалов на их основе/ А.А. Молявина, Е.С. Ключин, Л.В. Семенова, Т.А. Новикова //Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России».-Москва, 2012.-2С.55.
- 153) Ключин, Е.С. Получение концентрированных низковязких полиакриловых дисперсий для клеевых композиций/ Е.С. Ключин // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии».- Дзержинск, 2013.-с. 111.
- 154) Холодова, А.А. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для получения герметизирующих композиций/ А.А. Холодова, Г.Л. Куликова, Е.С. Ключин, О.В. Беспалова // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии».- Дзержинск, 2013.- с. 113.
- 155) Тюлькина, И.С. Получение и свойства воднодисперсионных акриловых чувствительных к давлению клеев модифицированных

- монтмориллонитом// И.С. Тюлькина, Е.С. Ключин, А.В. Иголкин, О.Г. Жданова // Тезисы докладов международной научно-технической конференции «Современные достижения в области клеев и герметиков. Материалы, сырье, технологии».- Дзержинск, 2013.- с. 174.
- 156) Оудиан, Д. Основы химии полимеров/Дж. Оудиан// Москва: Мир, 1974.- с. 249.
- 157) Рябов, А.В. Влияние стабилизаторов на гранулометрический состав суспензионного полиметилметакрилата/ А.В.Рябов, Г.Д.Панова [и др.] // Пластические массы. - 1971.- №10.- с.26-28.
- 158) Непер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами/ Д. Непер// М: Мир, 1986.- 487 с.
- 159) Андор, И.А. Исследование стабилизации полимеризующейся эмульсии полиметакриловой кислотой: автореф. дис. канд. хим. наук.-Одесса, 1969.-33 с.
- 160) Olayo, Roberto. Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene: The Effect of the Molecular Weight/ Roberto Olayo, Ernesto Garcia and et.//Journal of Applied Polymer Science.-1998.-v. 67.-P. 71-77.
- 161) Mendizabal, E. A method for selecting a polyvinyl alcohol as stabilizer in suspension polymerization/E. Mendizabal, J.R. Castellanos-Ortega, J.E. Puig//Colloids and Surfaces.-1992.-v. 63.-P. 209-217.
- 162) Андор, И.А. Влияние доли липофильных звеньев на стабилизирующее действие статистического сополимера метакриловой кислоты и метилметакрилата при суспензионной полимеризации/И.А. Андор// Acta Physica et Chemica Universitatis Szeged.-1977.-v. 23, №4.-P. 477-484.
- 163) Ребиндер, П.А. Современные проблемы коллоидной химии/П.А. Ребиндер// Коллоидн.ж.- 1958.- Т. 20, № 5.- С. 527-538.
- 164) Ребиндер, П.А. Замечания к вопросу об агрегативной устойчивости дисперсных систем/ П.А. Ребиндер // Коллоидн. ж. -1961.- Т. 23, № 3.- С. 359-361.

- 165) Таубман, А.А. Агрегативная устойчивость эмульсий/А.А. Таубман// Докл. АН СССР.- 1961.- Т. 140, № 5.- С. 427-429.
- 166) Бабак, В.Г. Устойчивость макроскопических эмульсионных пленок, стабилизированных макромолекулами/В.Г. Бабак//Коллоидн. ж.- 1966. № Т. -С. 124-127.
- 167) Hamielec, Archie E. An Updated Review on Suspension Polymerization/ Archie E. Hamielec, Eduardo Vivaldo-Lima, Philip E. Wood, // Ind. Eng. Chem. Res.-1997.-№36.-P. 939-965.
- 168) Зильберман, Е.Н. Получение и свойства поливинилхлорида/Е.Н. Зильберман// Москва: Химия, 1968.- с. 58-62.
- 169) Dowding, P.J. Suspension polymerization to form polymer beads/ P.J. Dowding, B. Vincent. // Colloids and surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects.- 2000.- v. 161.- p. 259-269.
- 170) Napper, D.N. Stabilization colloids/ D.N. Napper //Ind.Eng.Prod.Res.Develop. -1970.- vol.9, №4. -p.467-477.
- 171) Napper, D.N. Steric stabilization/ D.N. Napper. //Journal of colloid and interface science.- 1977.- vol.58, №2. - p.390-407.
- 172) Милицкова, Е.А. К вопросу стабилизации и регулирования размеров гранул суспензионных полимеров/Е.А. Милицкова// Пластические массы.- 1961.- №8.-с.6-11.
- 173) Лисовцев, В.В. Радикальная (со)полимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфо кислоты в растворителях и вязкостные свойства растворов полученных (со)полимеров: дисс. ... канд. хим. наук. - г. Дзержинск Горьковской обл., 1989 г.- 175 с.
- 174) Андор, И.А. Влияние доли липофильных звеньев на стабилизирующее действие статистического сополимера метакриловой кислоты и метилметакрилата при суспензионной полимеризации/И.А. Андор//ZActa Physica et Chemica Universitatis Szeged.- 1977.- v. 23, №4.- с. 477-484.

- 175) Киреев, В.В. Динамика формирования распределения частиц по размерам в суспензионной полимеризации стирола/ В.В. Киреев, Ю.В. Шаршакова, А.Н. Ключков и др.//ВМС.-сер. Б.-2006.-т. 48, № 5.-С. 874-877.
- 176) Андор, И. А. Механизм образования частиц в гранульной полимеризации/ И.А. Андор, А.Э. Шамракова//Acta Physica et Chemica Universitatis Szeged.-1972.-v. 19, № 3.-P. 305-313.
- 177) Castellanos, J.R. A Quick method for choosing a protecting colloid for suspension polymerization/J.R. Castellanos, E. Mendizabal, J.E. Puig//Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium.- 1991.-v. 49.-P. 91-101.
- 178) Carlos, M. Influence of stirring speed on the suspension copolymerization of styrene with methyl methacrylate/M. Carlos, Cordovi, Antonio De Lucas, Juan F. Rodriguez [and et.]//Journal of Macromolecular Science.- 1997.- A34, №8.- P. 1339-1351.
- 179) Sosensen, T.S., Hennenberg M. // Lecture Notes in Physics. B.: Springer-Verlag, 1979. - № 105. - P. 276
- 180) Грицкова, И.А. Межфазные явления и формирование частиц при эмульсионной полимеризации / И.А.Грицкова, В.А.Каминский // Журнал физической химии.- 1996.- Т. 70, № 8. - С.1516-1520.
- 181) Almong, Y. Влияние инициатора на молекулярно-массовое распределение при дисперсионной полимеризации стирола/Y. Almong, M.Levy// J.Polym. Chem. Ed. – 1980.-v.18, №1.
- 182) Шварева, Г.Н. Суспензионная полимеризация метилметакрилата/ Шварева Г.Н., Берлин А.А., Милова Е.А. и др.//Пластические массы.- 1975.-№ 11.- с. 10-11.
- 183) Практикум по коллоидной химии. Под редакцией чл.-кор. РАН В.Г. Куличихина/ Москва, Вузовский учебник, ИНФРА-М, 2012.

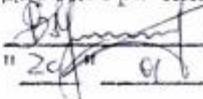
- 184) Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ К. Холмберг, Б. Йёнссон, К. Кронберг, Б. Линдман// Москва, БИНОМ, 2007.
- 185) Пригожин, И.М. Химическая термодинамика/ И.М. Пригожин, Р. Дефей// Новосибирск, 1966.- 510 с.
- 186) Тагер, А.А. Термодинамическое исследование растворов полистирола/ А.А. Тагер, Т.С. Домбек//Коллоидный журнал.- 1953.- Т. 15.- № 1.- с. 69-80.
- 187) Тагер, А.А. Физикохимия полимеров/ А.А. Тагер// М: Химия, 1978.- 544 с.
- 188) Тагер, А.А. Некоторые новые представления в области растворов полимеров/ А.А. Тагер//Высокомолекулярные соединения. Серия А.- 1984.- Т. 26.- № 4.- с. 659-674.

ПРИЛОЖЕНИЕ

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ имени академика В.А.КАРГИНА
(НИИ полимеров)

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель Генерального
директора НИИ полимеров

 В.Б.Мозжухин
"24" 01 1998 г.

РАЗОВЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ № 6- 97
на получение средства пропиточного
"Латакрил МП" и клея "Латакрил ПА"

Опытный цех акриловых и фторакриловых
мономеров и полимерных материалов (ФАМ)
Установка Синтеза

Срок действия регламента до "10" 03 2003 г.

Номер пози- ции по схеме	Наименование оборудования	коли- чест- во	Материал, способы защиты	Техническая характеристика	Основные габариты
-----------------------------------	------------------------------	----------------------	--------------------------------	-------------------------------	----------------------

6.14.	Мерник	I	алюминий	Цилиндрический аппарат	V = 250 л
-------	--------	---	----------	---------------------------	-----------

Технологическая схема № 213-МТР-1918

6.29.	Реактор	I	сталь 12X18H10T	Аппарат с мешалкой	V = 630 л
6.30.	Насос дозировочный	I	сборный		Q = 160 л/ P = 25 кгс/см ²

Технологическая схема № 213-МТР-1915

6.28.	Реактор	I	сталь 12X18H10T	Аппарат с якорно- рамной мешалкой	V = 100 л
-------	---------	---	--------------------	--------------------------------------	-----------

Регламент составила
инженер-технолог

Шалимова

Р.Х.Шалимова

Зам.Генерального директора
по производству - главный
инженер

[Подпись]
Е.Ф.Князев

Начальник ОКАП
Начальник цеха ФАМ

[Подпись]
А.П.Синеоков

[Подпись]
В.А.Гурьев

СОГЛАСОВАНО

Зам.главного инженера
по ОТ и ТБ

[Подпись]
Б.Н.Хохлов

Главный метролог

[Подпись]
Л.А.Себин

Научный руководитель

[Подпись]
Т.А.Валешня

Нормоконтроль

[Подпись]
В.Ф.Кутырева

[Подпись]

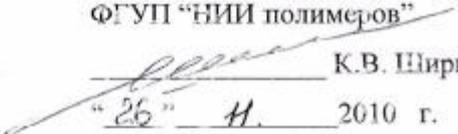
[Подписи]

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель

Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

 К.В. Ширшин

"26" И. 2010 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ Н-10

на получение клея вододисперсионного марки Латакрил БВ

цеха полимерной тары и химической очистки
(ц.ПТХО)

Срок действия регламента до «25» И 2015 г.

редакция	Новая редакция		
	№ п/п	Наименование отхода, отделение, аппарат	Место склади- рования, транс- порт, тара
	2.2.	Вода после промывки ре- актора поз.Р- 15 от клея Ла- такрил БВ низковязкий (комп. А)	

Составитель дополнения к регламенту
технический руководитель

Технический директор
Начальник ПТО
Начальник цеха ПТиХО

Согласовано:

Заместитель технического
директора по ТБ и экологии
Начальник цеха КИПиА
Заведующий ОП

Нормоконтроль

А.А. Протасов

Р.В. Зирин
Н.П. Цыбулин
Е.Е. Козлов

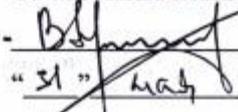
Б.Н. Хохлов
П.В. Свешников
Е.С. Ключин

Е.В. Быченкова

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

 В.Б.Мозжухин
"31" мая 2005 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 4-05

на получение клея воднодисперсионного Латакрил БМ-М

Опытный цех полимерной тары и химической очистки
отделения М-11 корпус 338

Срок действия регламента до «31» мая 2010 г.

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования и технических средств	Количество	Материалы, способы защиты	Технические характеристики
НД-2	Насос дозировочный для раствора инициатора	1	сталь 12Х18Н10Т	НД 2,5 63/16 К14В Q = 63 л/час P = 16 кгс/см ²
Н-3	Перистальтический шланговый насос		сборн.	НП – 32 Q = 2,7 м ³ /с P = 5 кгс/см ²
Ф-15/1ц	Фильтр тарельчатый	2	сталь 12Х18Н10Т	12.150.0.00 Ф 273мм
Х-1	Весы циферблатные	1		РП – 150Ц13Т Q = 150 кг
Технологическая схема 338-А-МТР-146А1				
Е-1	Сборник химочищенной воды	1	сталь эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат V = 2,5 м ³
Н-4	Насос	1	сталь 12Х18Н10Т	Насос центробежный N эл.двиг. = 3 квт
Е-6	Мерник обесоленной воды	1	сталь эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат V = 1 м ³
Е-47	Сборник бутилакрилата	1	-«-	Вертикальный цилиндрический аппарат V = 2,5 м ³

Регламент составила инженер-технолог

Технический директор

Начальник ПТО

Начальник цеха ПТиХО

Согласовано:

Зам.технического директора по ТБ и экологии

Главный метролог

Заведующий отделом ОПК

Нормоконтроль

Е.Н.Мильченко

Е.Ф.Князев

Н.П.Цыбулин

Е.Н.Еремин

Б.Н.Хохлов

Л.А.Себин

Е.Ю.Николаев

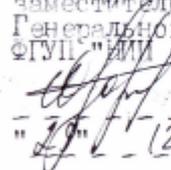
М.А.Алешина

акт.

федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"


В.Е.Мозжухин
"29" 12 2006г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ № 10-01
на получение клеев марок Латакрил БМ; ЭМ-1;
ЭМ-1М; Л

Срок действия регламента до "29" 12 2006г.

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

И.О. " В.Б.Мозжухин В.Б.Мозжухин
подпись "12" "05" 2006 г. Козлова

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 8-06

на получение эмульсии акриловой марки Б

Опытный цех акриловых и фторакриловых мономеров
и полимерных материалов (ФАМ)
Отделение полимерных материалов (ОПМ)

Срок действия регламента до «12» 05 2011 г.

14. СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА

Идентификационный номер	Наименование оборудования и технических средств	Количество	Материалы, способы защиты	Технические характеристики
Схема 213-МТР-2175				
	Реактор	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с якорной мешалкой, рубашкой V = 630 л
	Мерник-смеситель	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой, рубашкой, клинкерным стеклом V= 160 л
	Мерник	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с поплавковым уровнемером V = 63 л
4	Мерник воды	1	алюминий	Вертикальный цилиндрический аппарат с мерным стеклом, V= 250 л
4	Мерник	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат, V= 25 л,
2	Сборник воды	1	углеродистая сталь	Вертикальный цилиндрический аппарат с клинкерным стеклом, V= 63 л
	Вихревой насос	1	чугун	Q = 3,6 м ³ /ч, H= 16 м в.с.
и	Теплообменник	2	сталь 07X13AG20	Кожухотрубный аппарат, в межтрубное пространство поступает рассол, F= 4 м ²

Экземпляр составила

Технический директор

Начальник ПТО

Начальник цеха ФАМ

СОГЛАСОВАНО:

Технического директора

Безопасности и экологии

Главный метролог

Следующий ОП

Участковый руководитель

Контроль

Шалимова

Р.Х.Шалимова

Е.Ф.Князев

Н.П.Цыбулин

В.А.Гурьев

Б.Н.Хохлов

Л.А.Себин

Е.С.Клюжин

О.И.Ермилова

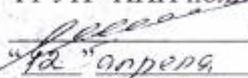
В.Ф.Кутырева

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель

Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

 К.В. Ширшин
"12" апреля 2012 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 4-12

**на получение клея водно-дисперсионного
марки Латакрил ЗМ-1**

цеха полимерной тары и химической очистки
(ц.ПТиХО)

Срок действия регламента до «11» апреля 2017 г.

Номер позиции по схеме	: Наименование : оборудования : или : технических : устройств	: Количес- : тв : во	: Материал, : способы : защиты	: : : :	: Техническая : характеристика
---------------------------------	---	----------------------------	--------------------------------------	------------------	-----------------------------------

Технологическая схема № 213-МТР-1879

4.1.	Реактор	I	сталь эмаль	Аппарат с якорной мешалкой и рубашкой V = 630 л
------	---------	---	----------------	---

Регламент составила



Е.Н. Мильченко

Технический директор



Е.Ф. Князев

Начальник ЦТО



Н.П. Цыбулин

Начальник цеха ФАМ



В.А. Гурьев

Согласовано:

Зам. технического директора
по ТБ и экологии



Б.Н. Хохлов

Главный метролог



Л.А. Себин

Заведующий ОП



Е.С. Клыжин

Нормоконтроль

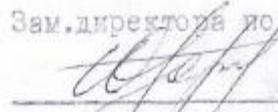


Г.А. Ячменева

Предприятие п/я 5927

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе


А. П. Синеоко

"13" / "04" 1989г.

ПУСКОВАЯ ЗАПИСКА № 15-89

на проведение опытных работ по получению
сополимера акриловой кислоты и акрилата
натрия редкосшитого метиленбисметакриламидом^М
(МАРС - 04) цеха метакриловых эфиров.

Срок действия до 13.04.94г.

Пласт-20 хранят в металлических или полиэтиленовых флягах на складе сырья.

Полупродукт (сырой сополимер) хранят в отделении М-11 в полиэтиленовых мешках, направляют на сушку в цех "ОС".

Пусковую записку составила инженер-технолог	<i>Евиль</i>	Е.Я. Мильченко
Главный инженер	<i>Коровакин</i>	Э.М. Коровакин
Начальник цеха МАБ	<i>Цыбулин</i>	Н.Л. Цыбулин
Начальник ПТО	<i>Куликов</i>	Е.А. Куликов
СОГЛАСОВАНО:		
Начальник СОТИТЕ	<i>Бадрязов</i>	Э.Г. Бадрязов
Главный метролог	<i>Скворцов</i>	Б.Л. Скворцов
Нормоконтроль	<i>Климова</i>	Г.Н. Климова
Руководитель темы	<i>Клишкин</i>	Е.С. Клишкин

Клишкин
18.04.88

УТВЕРЖДАЮ
Директор по научным
исследованиям и разработкам
Заместитель
Генерального директора
 К.В. Ширшин
«29» 12 2011 год

ПРОТОКОЛ

продления действия разового технологического регламента № 17-06
по получению акриловых самоотверждающихся композиций
марок АСТ-Т и АСТ-ТОС

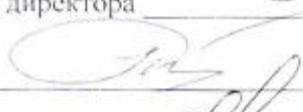
Цех полимерной тары и химической очистки (цех ПТиХО)

В связи с отсутствием изменений в технологии получения самоотверждающихся композиций марок АСТ-Т и АСТ-ТОС срок действия технологического регламента продлить до 30.11.2012 года

Технический директор

(главный инженер)

Зам. Генерального директора  Р.В. Зирин

Начальник ПТО  Н.П. Цыбулин

Заведующий ОП  Е.С. Ключин

Начальник цеха ПТиХО  Е.Е. Козлов



Номер позиции по схеме	Наименование оборудования технических средств	Количество	Материалы, способы защиты	Технические характеристики
Технологическая схема 338А-МТР-187				
61,95	сушилка аэрофонтанная	2	сталь 12Х18Т10Т	Вертикальный цилиндрический аппарат со съемной конусообразной крышкой, мешалкой V=400 л
96	фильтр предварительной очистки	2	сборн.	
103,115	газодувка	1	сборн.	Компрессорная машина объемного действия Q=75 л/сек. P =0,3 атм. N=21 квт
107	электроподогреватель	2	сталь 12Х18Н10Т	
108	искрогаситель	2	..	H=250 мм Q=150 мм
110	рукавный фильтр	1	сборн.	F=30 м ²
102	шумозаглушающее устройство	2	сборн.	Q=273 мм H=1200 мм
101	фильтр для воздуха	2	сборн.	Габариты 542x542x940
100	кабина рассева	1	сталь углерод. 1500x800x2000	N=750 квт n=150 об/мин. 1000x500x500

Проект составила инженер-технолог



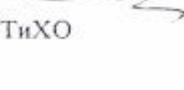
Е.Н.Мильченко

Технический директор



Е.Ф.Князев

Начальник ПТО



Н.П.Цыбулин

Начальник цеха ПТиХО



Е.Н.Еремин

Согласовано:

зам. технического директора



Б.Н.Хохлов

по ТБ и экологии

главный метролог

Л.А.Себин

ведущий ОП

Е.С.Клюжин

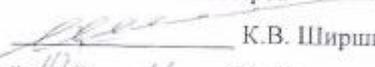
формоконтроль

М.А.Алешина

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

 К.В. Ширшин

"19" 11 2010 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 3-10

производства суспензионного полимера
метилового эфира метакриловой кислоты
марки «Л-1» специального назначения

цех полимерной тары и химической очистки
(ц.ПТиХО)

Отделение М-11 корпус 338

Срок действия регламента до «18» 11 2015 г.

ЛИСТ РЕГИСТРАЦИИ ИЗМЕНЕНИЙ И ДОПОЛНЕНИЙ

Количество листов изменения (дополнения)	Краткое содержание изменения (дополнения)	Дата утверждения изменения (дополнения)	Кто зарегистрировал изменение (дополнение)		
			должность	подпись	фамилия
2	исполнитель ОЧ-21	16.02.2013г.	инж-технол		Мельнич

завитель регламента:

технический руководитель ц. ПТиХО

технический директор

начальника ПТО

руководитель ц. ПТиХО



Е.Н. Ерёмин

Р.В. Зирин

Н.П. Цыбулин

Е.Е. Козлов

ПРОВЕРено:

технического директора

в области экологии

и метрологии

в области ОП

и контроля



Б.Н. Хохлов

П.В. Свешников

Е.С. Ключин

Е.С. Быченкова

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"


В.Б.Мозжухин
"14" 02 2008 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 2-08

**на получение суспензионного сополимера
бутилового эфира метакриловой кислоты
с метакриловой кислотой марки «БМК-5»**

Опытный цех полимерной тары и химической очистки
(ц.ПТХО)

Отделение М-11 корпус 338

Срок действия регламента до « 14 » 02 2013 г.

п.п. по- зиции и наимено- вание	Наименование оборудования и технических средств	Коли- чество	Материалы, способы защиты	Технические характеристики
Технологическая схема 338А-МТР-187				
1.95	Сушилка аэрофон- танная	2	сталь 12X18H10T	Вертикальный цилиндрический ап- парат со съемной конусообразной крышкой, мешалкой, V = 400 л
1.12	Фильтр предвари- тельной очистки	2	сборн.	
1.3, 1.5	Газодувка	1	сборн.	Компрессорная машина объемного действия Q = 75 л/сек, P = 0,3 атм
1.7	Электроподогрева- тель	2	сталь 12X18H10T	N = 21 квт
1.8	Искрогаситель	2	-«-	H = 250 мм, Q = 150 мм
1.10	Рукавный фильтр	1	сборн.	F = 30 м ²
1.12	Шумозаглушающее устройство	2	сборн	O = 273 мм, H = 1200 мм
1.11	Фильтр для воздуха	2	сборн.	габариты 542x542x940 мм
1.10	Кабина рассева	1	сталь углерод.	1500x800x2000 мм
1.3	Бункер	1	сталь 1218H10T	V = 200 л
1.9	Вибросито	1	сборн.	N = 750 квт, n = 1500 об/мин 1000x500x500 мм

Экспертная комиссия составила

Инженер-технолог

Технический директор

Начальник ПТО

Начальник цеха ПТиХО

СОГЛАСОВАНО:

Зам. технического директора

по ТБ и экологии

Главный метролог

Заведующий ОП

Нормоконтроль

Н.Т.Тукало

Е.Ф.Князев

Н.П.Цыбулин

Е.Н.Еремин

Б.Н.Хохлов

Л.А.Себина

Е.С.Клюжин

М.А.Алещина

Н.Т. Тукало
Н.Т. Тукало

Н.П. Цыбулин
Н.П. Цыбулин

Е.Н. Еремин
Е.Н. Еремин

Б.Н. Хохлов
Б.Н. Хохлов

Л.А. Себина
Л.А. Себина

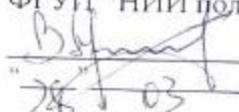
Е.С. Клюжин
Е.С. Клюжин

М.А. Алещина
М.А. Алещина

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель
Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"


В.Б.Мозжухин
28 03 2007 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 2-07

**на получение водорастворимой натриевой соли
полиакриловой кислоты (ПАН-1)**

Цех полимеров, сополимеров и пластиков
на основе винилхлорида и винилиденхлорида

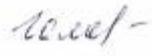
Срок действия регламента до "27" 03 2012 г.

**13. СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ОСНОВНОЕ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ**

Наименование оборудования	Кол-во	Материал, способ защиты	Техническая характеристика
реактор	1	X18H10T	V=195 л, P=1569,6 кПа (16 кгс/см ²) (Аппарат с рубашкой и мешалкой)
мерник	1	-"	V=10 л, P=1569,6 кПа (16 кгс/см ²) с клинкерными стеклами
мерник	1	-"	V= 2,5 л, P=1569,6 кПа (16 кгс/см ²) с клинкерными стеклами
медицинские весы типа РП-150 мг	1		шк.0-150 кг ц.д.50 г
весы типа ВЛТК-500	1		шк.0-500 г ц.д.0,01 г

14. ЧЕРТЕЖ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

Чертеж технологической схемы производства прилагается.

инженер-технолог		Г.П.Коньякова
технический директор (главный инженер), и Генерального директора	И.О. Технического директора 	Н.П. Цыбулин
руководитель ПТО		Е.Ф.Князев
руководитель ц.ПВХ		Н.П.Цыбулин
Согласовано:		
технического директора ТБ и экологии		Б.Н.Хохлов
главный метролог		Л.А.Себин
качество		Н.И.Головненко

УТВЕРЖАЮ

Заместитель директора
научной работы

В. В. В.
" 2 " 1989

РАЗВОЗЫ

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ № I-89

НА ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ
ДЛЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ
ЭТОГО ТИПА (МАРКИ ОВД-04А) ЧЕРА
ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ И ЭПОКСИДОВ НА
ОСНОВЕ АМОРФНОГО И МЕТАКРИЛОВОГО
МОНОМЕРОВ

Срок действия регламента до 02.01.94 г.

15. СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ

Таблица 14.1.

№	Наименование оборудования	Коли- чест- : во	Материал, способ защиты	Техническая характеристики
Чертеж 213-ИТР-1649				
6.2.	Реактор	1	сталь, эмаль	Аппарат с рубашкой и ленточной мешалкой V=630 л
6.4.	Мерник-смеситель	1	сталь, эмаль	Аппарат с рубашкой, якорной мешалкой и клинкерным стеклом V=160 л
6.5.	Мерник	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с поплав- ковым уровнемером V=63 л
6.7.	Сборник воды	1	углеродистая сталь	Вертикальный цилинд- рический аппарат V=63 л
6.8.	Вихревой насос	1	чугун	Q = 3,6 м ³ /ч
6.9.	Теплообменник	2	12X18X10T	Кожухотрубчатый аппарат, охлаждаемый рассолом
6.10.				F = 4 м ²
6.14.	Мерник воды	1	алюминий	Вертикальная цилиндрическая емкость V=250 л

Регламент составила *Шалимова* Р.Х. Шалимова

И.о. главного инженера *Тимин* Н.И. Тимин

Начальник ЦТО *Куликов* Е.А. Куликов

Начальник цеха СС *Чупров* А.К. Чупров

Согласовано *Бадрызлов* В.Г. Бадрызлов

Начальник ОТ и ТБ *Скворцов* В.Л. Скворцов

Главный метролог *Полькова* Л.В. Полькова

Научный руководитель *Шалимова* Р.Н. Шалимова

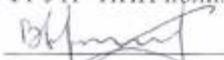
Корректировка *Шалимова* Р.Н. Шалимова

Федеральное государственное унитарное предприятие
"Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом"
(ФГУП "НИИ полимеров")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам,
заместитель

Генерального директора
ФГУП "НИИ полимеров"

 В.Б.Мозжухин

"31" 03 2005 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 3-05

на получение кислоты полиакриловой (ПАК-30), Диспергатора-2

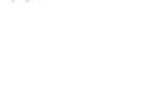
Опытный цех акриловых и фторакриловых мономеров
и полимерных материалов (ФАМ)

Отделение полимерных материалов (ОПМ)

Срок действия регламента до "31" 03 2010г.

14. СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА

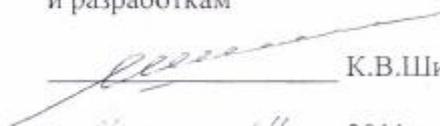
Номер позиции по схеме	Наименование оборудования и технических средств	Количество	Материалы, способы защиты	Технические характеристики
Схема 213-МТР-1951				
Система синтеза ПАК-30, Диспергатора-2				
6.2.	Реактор	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с якорной мешалкой, рубашкой V = 630 л
6.4.	Мерник-смеситель	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой, рубашкой, с клинкерным стеклом V = 160 л
6.5.	Мерник	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с поплавковым уровнемером V = 63 л
6.11	Сборник	1	сталь 12X18Н10Т	Вертикальный цилиндрический аппарат с рубашкой, клинкерным стеклом V = 250 л
6.7.	Сборник воды	1	углеродистая сталь	Вертикальный цилиндрический аппарат с клинкерным стеклом V = 63 л
6.8.	Вихревой насос	1	чугун	Q = 3,6 м ³ /ч P = 16 м в.с.
6.9 и 6.10	Теплообменник	2	сталь 07X13АГ20	Кожухотрубный аппарат, в межтрубное пространство поступает рассол F = 4 м ²

Регламент составил  Р.Х.Шалимова
 Технический директор  Е.Ф.Князев
 Начальник ПТО  Н.П.Цыбулин
 Начальник цеха ФАМ  В.А.Гурьев
 Согласовано:
 Зам.технического директора по ТБ и экологии  Б.Н.Хохлов
 Главный метролог  Л.А.Себин
 Заведующий лабораторией № 27  Е.С.Клюжин
 Нормоконтроль  В.Ф.Кутырева

Федеральное государственное предприятие
«Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом
(ФГУП «НИИ полимеров»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным исследованиям
и разработкам

 К.В.Ширшин
« 08 » 04 2011 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 2-11

на получение загустителя MAPC-06

Опытный цех акриловых и фторакриловых мономеров
и полимерных материалов (ФАМ)

Отделение полимерных материалов (ОПМ)

Срок действия регламента до « 08 » апреля 2016 г.

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования и технических средств	Количество	Материал способы защиты	Технические характеристик
7.5	Центробежный насос	1	сборный	Q=6, м ³ /ч

Составила
 инженер-технолог
 технический директор
 и.о. начальника ПТО
 начальник цеха ФАМ

Р.Х. Шалимова
 Р.В. Зирин
 Н.П. Цыбулин
 В.А. Гурьев

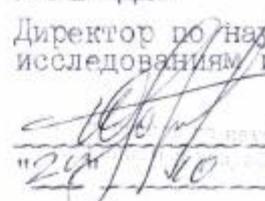
СОГЛАСОВАНО:
 зам. Технического директора
 по ТБ и экологии
 главный метролог
 научный руководитель
 формоконтроль

Б.Н. Хохлов
 П.В. Свешников
 Е.С. Ключин
 В.Ф. Кутырёва

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
"НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
ПОЛИМЕРОВ ИМЕНИ АКАДЕМИКА В.А.КАРГИНА С ОПЫТНЫМ ЗАВОДОМ"
(ФГУП "НИИ ПОЛИМЕРОВ")

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам


В.В. Можухин
"24" / 10 2002 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ № 10-02

на получение водорастворимого акрилового загустителя
(ВРЗ)

Опытный цех акриловых и фторакриловых мономеров и
полимерных материалов (ФАМ)

Отделение полимерных материалов

Срок действия регламента до "24" 10 2007 г.

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования и технических средств	Коли- чество	Материалы, способы защиты	Техническая характеристика
9.2	Колонна ректификации с дефлегма- тором	1	сталь 12X18H10T	Колонна с тарелками провал ного типа. Дефлегматор - кожухотрубный аппарат, в межтрубное пространство поступает вода
9.3 9.0	Теплообменник	2	сталь 12X18H10T	Кожухотрубчатый аппарат, в межтрубное пространство поступает рассол, $R = 4 \text{ м}^2$
9.4	Сборник	1	сталь 12X18H10T	Цилиндрический аппарат, $V = 50 \text{ л}$
9.5	Сборник	1	" - "	Цилиндрический аппарат, $V = 200 \text{ л}$
9.6	Ловушка	1	" - "	Вертикальный аппарат со съёмной крышкой, $V = 50 \text{ л}$
9.9	Вакуум-насос	1	сборный	

Регламент составила
Инженер-технолог

Шалимова

Г.А. Шалимова

Технический директор

Е.Ф. Анязев

Начальник ИТО

Сидоров

Н.И. Сыбулин

Начальник цеха ФАМ

Гурьев

Б.А. Гурьев

Согласовано:

Зам. технического директора
по ТБ и экологии

Хохлов

В.Н. Хохлов

Главный метролог

Себин

Л.А. Себин

Заведующий ОИ

Алшкин

Е.С. Алшкин

Нормоконтроль

Ячменева

Г.А. Ячменева

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
имени академика В.А.Каргина с опытным заводом»
(ФГУП «НИИ полимеров»)

УТВЕРЖДАЮ

Директор по научным
исследованиям и разработкам
ФГУП «НИИ полимеров»


К.В.Ширшин

«04» 07 2013 г.

РАЗОВЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ РЕГЛАМЕНТ

№ 1-13

на получение ПАК-37

Опытный цех акриловых и фторакриловых мономеров
и полимерных материалов (ФАМ)

Отделение полимерных материалов (ОПМ)

Срок действия регламента до «04» 07 2013 г.

**14. СПЕЦИФИКАЦИЯ НА ОСНОВНОЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНИЧЕСКИЕ СРЕДСТВА**

Номер позиции по схеме	Наименование оборудования и технических средств	Количество	Материал, способы защиты	Техническая характеристика
<i>Технологическая схема № 213Ф-МТР-3056 Система синтеза ПАК-37</i>				
5.1	Реактор	1	сталь 07X13AG20	Аппарат с рубашкой и мешалкой V = 100 л
5.2	Мерник-смеситель	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с клинкерным стеклом, рубашкой и мешалкой V = 63 л
5.3	Мерник	1	сталь, эмаль	Аппарат с поплавковым уровнемером V = 10 л
5.4	Теплообменник	1	сталь 07X13AG20	Кожухотрубный аппарат, в межтрубное пространство поступает вода. F = 3 м ²
5.5	Теплообменник	1	сталь 07X13AG20	Кожухотрубный аппарат, в межтрубное пространство поступает рассол. F = 1 м ²
5.6	Сборник	1	сталь, эмаль	Вертикальный цилиндрический аппарат с поплавковым уровнемером, рубашкой. V= 63 л
5.9	Емкость	1	сталь 3	Вертикальный цилиндрический аппарат
5.10	Нанос вихревой	1	сборный, чугун	Q=3,6 м ³ /час

Регламент составила
Инженер-технолог

Технический директор

Начальник ПТО

Начальник цеха ФАМ

СОГЛАСОВАНО:

Технический директор

Служба охраны труда и экологии

Главный метролог

Научный руководитель

Формоконтроль

И.Б.Самойлова

Р.В.Зирин

Н.П.Цыбулин

В.А.Гурьев

И.В.Цариковский

П.В.Свешников

Е.С.Клюжин

В.Ф.Кутырева