

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра полимеров на базе ООО «АКРИПОЛ»

**Вязкостные свойства водных растворов гидролизованных
сополимеров на основе эфиров акриловой кислоты**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

Студентки 4 курса 412 группы
направления 04.03.01 – Химия

Института химии СГУ

Кулаковой Елены Васильевны

Научный руководитель
доцент, к.х.н.



17.06.16

Т.А. Байбурдов

Заведующий кафедрой
д.х.н., доцент



17.06.16

А.Б. Шиповская

Саратов 2016 год

ВВЕДЕНИЕ

Акриловые сополимеры – один из наиболее перспективных классов связующих, так как образует покрытия с хорошими эксплуатационными свойствами. Высокая атмосферостойкость и долговечность акриловых покрытий позволяют сократить количество ремонтных окрасок и приблизить срок эксплуатации лакокрасочных покрытий к сроку эксплуатации изделий. Химстойкость, оптическая прозрачность, высокие механические показатели и декоративность делают возможным применения новых акриловых лакокрасочных материалов в самых различных областях. В последнее время в производстве дорожных красок в качестве таких полимеров используются термопластичные акриловые сополимеры с небольшим содержанием элементарных звеньев на основе акриловой либо метакриловой кислоты (Degalan, NeoCryl и т.д.). [1]

Однако, при том, что имеется такое широкое разнообразие акриловых сополимеров, в литературе нет информации о составе сополимеров, поэтому представляет интерес в изучении влияние состава мономеров на свойства синтезированных акриловых сополимеров и на покрытия на их основе.[2-5]

В настоящее время в качестве разметочных материалов применяют: специальные краски, керамическую и клинкерную брусчатку, фарфоровую крошку, белый полимеро- или цементобетон, цветной асфальтобетон, разметочные блоки и плиты, металлические кнопки, термопластичные и другие материалы. Срок службы разметочной эмали в основном определяется поверхностным уносом твердых частиц композиционного материала, вследствие слабого межфазного взаимодействия. Кроме того, дорожные краски являются переполненными композиционными материалами, поэтому существенную роль в обеспечении необходимого срока службы играет свойства материала полимерной матрицы.[6,7]

Полиакриловые сополимеры на основе акриловой и метакриловой кислот, широко используются в самых различных отраслях промышленности в

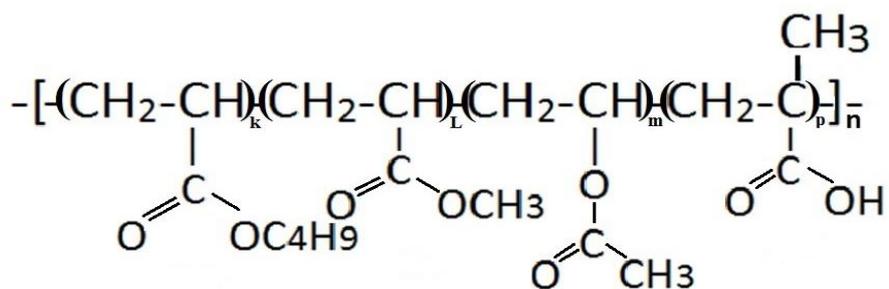
качестве добавок как загустители, эмульгаторы, стабилизаторы физико-химических свойств систем.[8] Помимо пищевой промышленности гелеобразующие акрилаты находят широкое применение фармацевтической индустрии при изготовлении растворимых капсул, в медицинской практике в качестве биоактивных сорбирующих раневых покрытий, гигиенических средств, материалов для искусственных хрусталиков и линз в офтальмологии и др.[9,10]

Полимеры описанной природы при малых концентрациях имеют высокую загущающую способность. В качестве загущающих агентов лучшие свойства проявляют акрилаты, которые в основном производятся в виде «разбухающих» водных концентрированных паст на основе карбоксилсодержащих акриловых сополимеров (обычно в органической или масляной фазе). [11]

Целью данной работы является исследование вязкостных свойств и изучение кинетики щелочного гидролиза водных растворов сополимеров на основе эфиров акриловой кислоты при различных соотношениях компонентов реакционной массы и разной температуре.

Задачи: 1) Исследовать динамическую вязкость при щелочном гидролизе акрилового сополимера в разбавленных и концентрированных растворах. 2) Получить эффективный загуститель методом полимераналогичных превращений.

Объектом исследования является акриловый сополимер, состоящий из звеньев метилакрилата, бутилакрилата, виниацетата и метакриловой кислоты.



Структура и объем работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, 3 глав (1) Литературный обзор. 2) Экспериментальная часть. 3) Обсуждение результатов.), заключения, списка используемых источников, включающего 28 наименований. Работа изложена на 56 листах машинописного текста, содержит 12 рисунков, 16 таблиц.

Основное содержание работы

1 Исследование реакции нейтрализации звеньев метакриловой кислоты в акриловом сополимере в присутствии щелочного агента

Изучение щелочного гидролиза начали с нейтрализации МАК в АК СПЛ. Нейтрализацию МАК проводили в реакционном сосуде вместимостью 250 см³. В сосуд помещали заданные количества водных растворов АК СПЛ с массовой концентрацией 8%, 10%. После этого введением в растворы щелочного агента доводили до определенного значения (в интервале от 6,5 до 7) рН среды растворов, наблюдая нейтрализацию звеньев МАК, сопровождающуюся увеличением вязкости системы из-за образования полиакрилата натрия. При этом, изменяя рН на единицу, измеряли значения динамической вязкости. Затем в емкость вводили расчетные количества водного раствора щелочи и принимали этот момент за начало щелочного гидролиза. Через определенные промежутки времени измеряли с помощью вискозиметра Брукфильда динамическую вязкость реакционной системы.

В результате эксперимента массовая концентрация АК СПЛ оставались постоянной. Температура 20°C поддерживалась на протяжении всего опыта. Изменялись только рН среды реакционной системы. Были получены кривые изменения динамической вязкости водного раствора АК СПЛ массовой концентрацией 8%, 10% в зависимости от рН. С увеличением рН динамическая вязкость увеличивается, при этом реакционные системы с различными

значениями рН среды имеют практически равные предельные значения динамической вязкости - около 0,015 Па*с

2 Исследование щелочного гидролиза акрилового сополимера при 60°С для систем 8.0 % масс. и исследование динамической вязкости этих систем при различных соотношениях полимера и щелочного агента.

Согласно тестовой методике проведения щелочного гидролиза в реакционные сосуды вместимостью 300 см³. помещали водные растворы АК СПЛ с массовой концентрацией 8.0%. Нагревали водные растворы до 60°С. После этого в реакционный сосуд вводили расчетные количества водного раствора щелочи и принимали этот момент за начало щелочного гидролиза. Через определенные промежутки времени (10, 30, 60, 120 мин) измеряли с помощью вискозиметра Брукфильда динамическую вязкость реакционной системы.

В экспериментах концентрация АК СПЛ оставалась постоянной. Температура 60°С поддерживалась на протяжении всего опыта. Массовое соотношение СПЛ/NaOH было различным. ([СПЛ]:[NaOH]=100 : 5,0 100 : 6,2; 100 : 7,2; 100 : 8,3; 100 : 9,3; 100 : 11,2; 100:16,4; 100:18,5). Изменялось только количество вводимой щелочи.

С увеличением количества добавляемой щелочи вязкость реакционной системы увеличивается. Кроме того, при сравнении полученных результатов исследований реакции щелочного гидролиза АК СПЛ в присутствии щелочного агента следует отметить, что процесс щелочного гидролиза АК СПЛ протекает тем быстрее, чем больше количество добавленной щелочи.

На рисунке представлены кинетические кривые изменения динамической вязкости водного раствора АК СПЛ с массовой концентрацией 8.0% в присутствии щелочного агента. Как видно на рисунке, с увеличением количества вводимой щелочи динамическая вязкость и скорость щелочного гидролиза увеличивается.

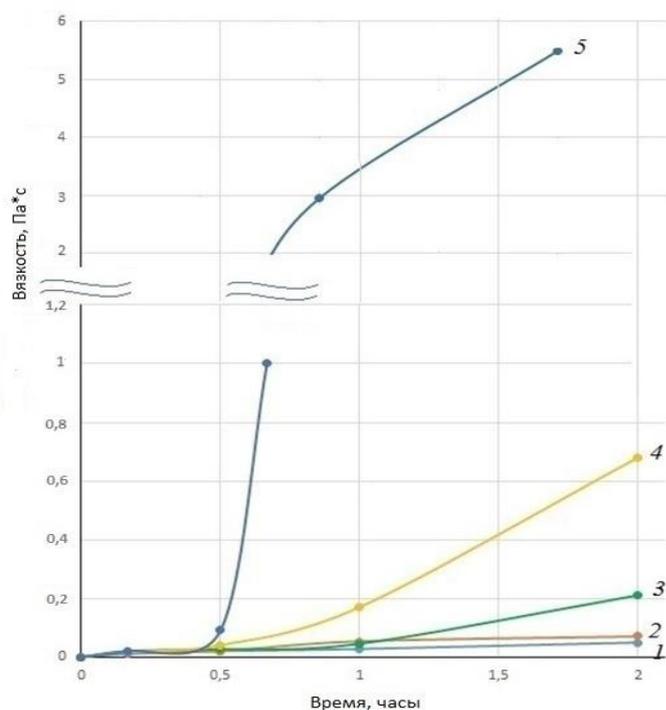


Рис. Кинетические кривые изменения динамической вязкости акрилового сополимера в водной среде. При соотношении [СПЛ] : [NaOH](масс)= 1- 100 : 5,0 ;2- 100 : 6,2; 3- 100 : 7,2; 4- 100 : 8,3; 5- 100 : 9,3. Массовая концентрация водного раствора АК [СПЛ] 8.0% Щелочной агент [NaOH] (C=10%). T= 60°C. Измерения произведены при T=20°C.

3 Исследование щелочного гидролиза акрилового сополимера при разных температурах для систем 8.0 % масс. и исследование динамической вязкости этих систем при различных соотношениях полимера и щелочного агента.

В реакционные сосуды вместимостью 300 см³. помещали водные растворы АК СПЛ с массовой концентрацией 8.0%. Нагревали водные растворы до требуемой температуры (30, 40, 50, 60°C). После этого в реакционный сосуд вводили расчетные количества водного раствора щелочи и принимали этот момент за начало щелочного гидролиза. Через определенные промежутки времени (10, 30, 60, 120 мин) измеряли с помощью вискозиметра Брукфильда динамическую вязкость реакционной системы.

В экспериментах массовая концентрация АК СПЛ оставалась постоянной. Требуемая температура поддерживалась на протяжении всего опыта. Массовое

соотношение СПЛ/NaOH было различным. ([СПЛ]:[NaOH]=100 : 16,4). Изменялось только количество вводимой щелочи.

С увеличением количества добавляемой щелочи вязкость реакционной системы увеличивается. Кроме того, при сравнении полученных результатов исследований реакции щелочного гидролиза АК СПЛ в присутствии щелочного агента следует отметить, что процесс щелочного гидролиза АК СПЛ протекает тем быстрее, чем больше количество добавленной щелочи и выше температура.

4 Исследование щелочного гидролиза акрилового сополимера при 60°C для системы 4.0 и 6.0 масс. % и исследование динамической вязкости этих систем при различных соотношениях полимера и щелочного агента.

Для более подробного изучения кинетики щелочного гидролиза были использованы меньшие концентрации акрилового сополимера из-за большой динамической вязкости продуктов.

В реакционные сосуды вместимостью 300 см³. помещали водные растворы АК СПЛ с массовой концентрацией 4.0 и 6.0 масс. %. Нагревали водные растворы до 60°C. После этого в реакционный сосуд вводили расчетные количества водного раствора щелочи и принимали этот момент за начало щелочного гидролиза. Через определенные промежутки времени (10, 30, 60, 120, 180 мин) измеряли с помощью вискозиметра Брукфильда динамическую вязкость реакционной системы.

Так как динамическая вязкость продолжала увеличиваться и после 180 минуты щелочного гидролиза, она была измерена через несколько суток при комнатной температуре 20°C. Были получены данные, которые свидетельствовали о стабильности продукта во времени.

В экспериментах массовая концентрация АК СПЛ оставалась постоянной. Требуемая температура поддерживалась на протяжении всего опыта. Массовое соотношение СПЛ/NaOH было различным. Изменялось количество вводимой щелочи.

При сравнении полученных результатов исследований реакции щелочного гидролиза АК СПЛ в присутствии щелочного агента следует отметить, что процесс щелочного гидролиза АК СПЛ протекает тем быстрее, чем больше количество добавленной щелочи.

С увеличением количества вводимой щелочи и динамическая вязкость, и скорость щелочного гидролиза увеличивается. Щелочной гидролиз идет не только при нагревании, но и во времени. Повышенная температура ускоряет процесс щелочного гидролиза.

Выводы

1. Исследованы особенности щелочного гидролиза акрилового сополимера, содержащего звенья метакриловой кислоты, метилакрилата, бутилакрилата и винилацетата в разбавленных и концентрированных водных растворах.

2. Установлено, что степень гидролиза (изменение кислотного числа) и динамическая вязкость возрастает с увеличением температуры и концентрации компонентов реакционной массы.

3. В процессе щелочного гидролиза возрастает динамическая вязкость реакционной массы и практически не изменяется при хранении в комнатной температуре длительное время.

4. Регулируя условия проведения щелочного гидролиза можно получить полимеры с динамической вязкостью более 300 Па*с, против 0,005 Па*с для исходной системы СПЛ-ВОДА.

5. Показано, что в процессе щелочного гидролиза акрилового сополимера не происходит деструкция основной цепи макромолекулы сополимера. Изменение вязкости реакционной массы можно объяснить конформационными изменениями макромолекул сополимера в растворе.

6. Полученный частично гидролизованный акриловый сополимер может быть рекомендован в качестве загустителя в различных областях промышленности.

Список использованных источников

1. Мураткина. Е.Е., Гладилович М.В., Хасанов А.И. Акриловые сополимеры в производстве ЛКМ для разметки дорог // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 1–2. – С. 15–17.
2. Прусов А. Н., Захаров А.Г., Пророкова Н.П. Реологические модификаторы-регуляторы физико-химических и физико-механических свойств водно-дисперсных систем // Текстильная химия. – 2005. – № 1. – С. 3–6.
3. Козлов С.Н., Смиронова Л.А., Ольшанская О.М., Грищенко В.А. Создание экологически чистых льносодержащих обоев // Российск. Химич. журн. – 2002. – Т. 46. – № 2. – С. 25– 30.
4. Литвишко В.С. Полимеры винилацетата как клеящая основа термоактивируемых покрытий // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук – 2015. – № 12-2. – С. 142–146.
5. Хасанов А.И., Ефремов Е.А., Гареева А.Н., Гарипов Р. М. Влияние молекулярной массы акриловых сополимеров на свойства покрытий // Вестник Казан. технол. ун-та – 2003. – № 9. – С. 381–383.
6. Alves L., Lindman B., Klotz B., Böttcher A., Haake H–M., Filipe E. Antunes. Rheology of polyacrylate systems depends strongly on architecture. // Colloid and Polym. Sci. – 2015. – Т. 293. – No. 11. – P. 3285–3293.
7. Карасева С.Я., Саркисова В.С., Дружинина Ю.А. Химические реакции полимеров. Самара: Изд-во СГТУ, – 2012. – 125 с.

8. Прочухан Ю.А., Прочухан К.Ю., Идогова Я.В. Влияние минерализации воды на реологические свойства полимера // Башкирск. химич. журн. – 2014. – Т. 21. – № 4. – С. 80–83.
9. Antonov I.A., Kopitsyn D.S., Kotelev M.S. Polymers and Copolymers Synthesis on the Basis of Itaconic Acid and its Derivatives // Oil & Gas Technologies. –2012. – Т. 83. – No. 6. – P.20–25.
- 10.Алешина А.А., Козлова О.В., Мельников Б.Н. Современное состояние и перспективы развития пигментной печати // Химия и химич. технолог. – 2007. – Т. 50. – № 6. – С. 3–8.
- 11.Байбурдов Т.А., Шиповская А.Б. Синтез, химические и физико-химические свойства полимеров акриламида. Саратов: Изд-во СГУ, – 2014. – С. 32–36.