

УДК 541(64+18):547.538.141

## КОЛЛОИДНО-УСТОЙЧИВЫЕ ПЛАСТИЗОЛИ НА ОСНОВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛАТНЫХ СОПОЛИМЕРОВ

© 2007 г. В. Н. Павлюченко, О. Н. Примаченко, С. С. Иванчев

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова  
Сибирского отделения Российской академии наук  
197198 Санкт-Петербург, пр. Добролюбова, 14

Поступила в редакцию 12.10.2006 г.

Принята в печать 15.05.2007 г.

Предложены методы синтеза различных по составу и структуре эмульсионных сополимеров стирол–метилметакрилат–метакриловая кислота и на их основе получены стабильные пластизоли с использованием фталатных пластификаторов. Исследован ряд факторов, влияющих на коллоидную устойчивость пластизоля и его реологические свойства: размер полимерных частиц; тип ПАВ, используемых при синтезе эмульсионных сополимеров; характер распределения звеньев метакриловой кислоты в объеме латексной частицы (однородное или градиентное с возрастанием концентрации от центра к периферии частицы); степень нейтрализации основанием карбоксильных групп; природа применяемого пластификатора. Полученные пластизоли характеризуются псевдопластичным течением. Однако при увеличении степени нейтрализации карбоксильных групп сополимеров, по реологическим свойствам пластизоли приближаются к ньютоновским жидкостям.

### ВВЕДЕНИЕ

Пластизоли – высококонцентрированные дисперсии полимерных частиц в органической среде (пластификаторе) являются удобной полимерной формой для приготовления различных материалов: пленок, покрытий, экструзионных, литьевых и прессованных изделий. При переработке пластизоля в изделие происходит превращение гетерогенной полимерной системы в гомогенную в результате растворения полимера в пластификаторе при повышенной температуре. Сама природа пластизоля объясняет его термодинамическую нестабильность и зависимость коллоидной устойчивости системы от кинетических факторов, определяющих скорость растворения полимера в пластификаторе. При создании пластизоля приходится принимать компромиссные решения. С одной стороны, необходимо обеспечивать достаточную совместимость полимера и пластификатора, чтобы избежать выделения пластификатора из полимера после переработки пластизоля и охлаждения полученного изделия. С другой стороны, следует ограничить совместимость пластификатора с полимером, чтобы обеспечить доста-

точное время жизни пластизоля при комнатной температуре.

Для пластизолов на основе ПВХ проблема решается благодаря присутствию в полимере микрокристаллической фазы, плохо растворимой в пластификаторе. При высокой температуре кристаллы расплавляются, что обеспечивает хорошее совмещение полимера и пластификатора. Но изделиям, изготовленным из таких пластизолов, свойственны все недостатки, характерные для ПВХ (низкая светостойкость, выделение из полимера при горении токсичных и корродирующих веществ). Кроме того, следует отметить необходимость переработки ПВХ-пластизолов при высоких температурах (170–220°C).

Альтернативным подходом является создание пластизолов на основе стирол-акрилатных сополимеров, которые свободны от перечисленных выше недостатков и могут перерабатываться при температурах 100–140°C [1]. Однако коммерчески доступные полимеры стирола и акрилатов имеют аморфную структуру, что создает определенные трудности при получении устойчивых пластизолов, не подвергающихся преждевременному гелеобразованию при хранении. Наиболее распространенные приемы улучшения коллоид-

E-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu (Павлюченко Валерий Николаевич).

ной устойчивости стирол-акрилатных пластизолов заключаются в применении полимеров с высокой ММ [2]. Другой способ – включение в состав макромолекул функциональных групп, способных образовывать временные полимерные сетки за счет водородных, ионных или ковалентных связей, разрушающихся в процессе переработки пластизолов при повышенных температурах [3]. Особенno эффективно указанные подходы реализуются при использовании метода эмульсионной полимеризации, позволяющей, как известно, получать полимеры с очень высокой ММ. Преимущество эмульсионной технологии состоит также в возможности получения полимерных частиц со сложной морфологией, например, частиц с морфологией ядро–оболочка, у которых полимеры ядра и оболочки имеют различную совместимость с пластификатором [4–6]. Дополнительный фактор, влияющий на коллоидную устойчивость пластизоля на основе эмульсионного полимера, – поверхностный электрический заряд полимерных частиц, возникающий благодаря адсорбции ПАВ, применяемого при проведении эмульсионной полимеризации, и наличию ионогенных групп на концах макромолекул, образующихся при инициировании процесса анион-радикалами.

Имеется довольно много патентной информации, посвященной стирол-акрилатным пластизолям, полученным в том числе с использованием эмульсионных полимеров [4–10]. Однако патенты, как правило, не раскрывают закономерностей, связывающих свойства пластизоля с характеристиками полимера. Поэтому целью настоящей работы явилось изучение свойств стирол-акрилатных пластизолов в зависимости от характеристик эмульсионного полимера, таких как его химический состав, размер латексных частиц, характер распределения звеньев функционального мономера в частице, тип используемого ПАВ при синтезе латексного сополимера и природа применяемого пластификатора.

Исследование выполнено на эмульсионных сополимерах стирол–метилметакрилат (ММА), в состав которых в качестве функционального мономера вводили метакриловую кислоту (МАК), звенья которой обеспечивали как образование водородных связей, так и ионные взаимодействия макромолекул в случае нейтрализации карбоксильных групп основанием. При изучении свойств

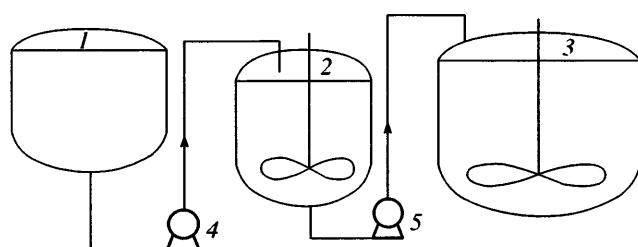


Рис. 1. Технологическая схема получения латексов с “градиентными” частицами: 1 – мерник 1, 2 – мерник 2, 3 – реактор, 4, 5 – дозирующие насосы.

пластизолов оценивали прежде всего их время жизни и реологические характеристики, определяющие возможность переработки пластизоля в изделие.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза эмульсионных сополимеров применяли свежеперегнанные мономеры стирол, MMA и МАК, характеристики которых соответствовали литературным данным. Инициирование эмульсионной сополимеризации осуществляли персульфатом калия. Для стабилизации латексов использовали ПАВ: алкил ( $C_{14}$ – $C_{16}$ ) сульфонат натрия (Elfan OS-46) и додецилбензол сульфонат натрия (Elfan WA-50) производства “Akzo Nobel Chemical GmbH”. Все эксперименты по эмульсионной сополимеризации проводили в дистиллированной воде. При получении пластизолов применяли фталатные пластификаторы: дибутилфталат (ДБФ), диоктилфталат (ДОФ), дидодецилфталат (ДДФ), бутилбензилфталат (ББФ) производства фирмы “Bayer”. Сополимеризацию осуществляли в стеклянном реакторе, снабженном лопастной мешалкой, обратным холодильником, штуцерами для подачи инертного газа и загрузки реагентов при 80°C по полунепрерывной технологии, дозируя в предварительно синтезированный затравочный латекс одновременно мономерную смесь и водную фазу, содержащую инициатор и ПАВ. Параметры синтеза латексов с частицами, имеющими однородное распределение звеньев МАК, приведены в табл. 1.

Метод синтеза латексов с градиентным распределением в частицах звеньев МАК подробно описан в работе [11]. Суть его представлена на рис. 1. Мономерная смесь из мерника 1 дозируется в мерник 2, содержащий мономерную смесь с

**Таблица 1.** Параметры синтеза и некоторые характеристики латексов сополимеров стирол–ММА–МАК с однородным распределением МАК в латексной частице

Опыт, №	Затравочный латекс								Конечный латекс											
	рецептура, мас. ч.								рецептура, мас. ч.											
	стирол	MMA	МАК	персульфат калия	ПАВ	вода	продолжительность процесса, ч	затравочный	стирол	MMA	МАК	персульфат	ПАВ	вода	время дозирования, ч	общее время процесса, ч	диаметр частиц, нм	сухой остаток, мас. %		
1	0.54	0.65	0.056	0.12	0.063 WA-50	51.0	1.0	52.4	14.0	15.7	3.3	0.17	0.110 WA-50	96.0	4.2	4.7	150	17.4		
2	В качестве затравочного использовали конечный латекс, полученный в опыте 1								4.7	47.1	56.0	62.8	13.2	1.05	–	524	4.2	4.7	410	20.1
3	14.0	15.7	3.3	0.29	0.095 OS-46	64.0	4.5	25.0	48.5	54.2	11.8	0.25	0.038 OS-46	261	3.5	4.5	330	30.2		

**Таблица 2.** Условия получения латексов с “градиентными” частицами и некоторые их характеристики

Опыт, №	Затравочный сополимер			Мерник 1	Мерник 2		Персульфат калия, г	Eifan OS-46, г	Вода, г	$w_1$	$w_2$	$V_0, \text{ см}^3$	$t, \text{ мин}$	Содержание МАК, мас. %		Диаметр частиц, нм	Сухой остаток латекса, мас. %	
	MMA	стирол	количество, г		MMA, г	стирол, г								общее	в поверхностном слое			
	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	мас. %								мас. %	мас. %	мас. %	мас. %	
4	52.3	47.7	4.4	5.4	27.2	24.3	0.5	0.23	0.15	130.7	0.040	0.250	56.1	144	9.4	15.8	400	30.0
5	32.1	67.9	2.8	5.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.041	0.278	56.1	123	8.8	13.3	570	29.2
6	32.1	67.9	8.4	12.0	72.6	81.5	0.5	0.68	0.45	390.0	0.075	0.777	168.9	160	8.1	14.3	550	29.7
7	32.1	67.9	2.8	5.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.041	0.250	56.1	123	9.3	13.3	570	29.3
8	32.1	67.9	2.8	4.0	27.2	24.2	0.5	0.23	0.15	130.0	0.033	0.250	56.1	150	8.0	14.4	590	29.2
9	32.1	67.9	2.8	4.1	27.2	24.2	0.5	0.36	0.06	130.0	0.019	0.190	56.1	210	8.0	13.6	590	30.0

Примечание.  $w_1$  и  $w_2$  – скорость дозирования мономеров из мерников 1 и 2.  $V_0$  – начальный объем мономеров в мернике 2.  $t$  – время дозирования мономерной смеси переменного состава из мерника 2 в реактор.

составом, отличным от состава смеси в мернике 1, и только из мерника 2 мономерная смесь попадает в реактор 3 с затравочным латексом. При такой технологии состав мономерной смеси, дозируемой в реактор, постоянно изменяется (накапливается МАК), что и позволяет создавать в частицах возрастающий градиент концентрации звеньев МАК от центра частицы к ее периферии. Методы расчета состава мономерной смеси в мернике 2 и изменения содержания звеньев МАК вдоль радиуса частицы также приведены в работе

[11]. Синтез латексов проводили при отношении масса затравочных частиц : масса дозируемых мономеров 1.0 : 20.5. Исключением является сополимер с размером латексных частиц 400 нм, который получали при отношении 1.0 : 13.1 (опыт 4). Общая продолжительность дозирования мономеров составляла 220–296 мин, при этом дозирование мономерной смеси из мерника 1 в мерник 2 прекращали через 123–210 мин. Это позволяло создавать в частицах поверхностный слой, имеющий постоянный состав сополимера с высоким

содержанием МАК. Размер частиц остальных латексов варьировался в пределах 550–590 нм, что связано с небольшими колебаниями в размерах затравочных частиц. В табл. 2 представлены параметры синтеза латексов с “градиентными частицами” и некоторые их свойства.

Выделение сополимеров и латексов осуществляли путем их высушивания в тонком слое. Такая процедура позволяла избежать десорбции ПАВ с поверхности частиц.

Пластизоли получали в скоростном смесителе (1500 об/мин) с использованием лопастных или турбинных мешалок при непрерывном охлаждении пластизола. Общее время смешения полимера с пластификаторами составляло 30 мин. После получения пластизоль вакуумировали в течение 30 мин.

Жизнестойкость пластизолей (в сутках) оценивали как момент наступления желатинизации, который устанавливали по отсутствию прилипания пластизола к стальному стержню диаметром 4 мм, погруженному на глубину 10 мм. Желатинизацию пластизолями проводили на стеклянных пластинах при 140°C в течение 60 мин.

Реологические свойства пластизолей исследовали при скоростях сдвига 3–1000 с<sup>-1</sup> на вискози-

метре “Brookfield” с цилиндрическим шпинделем (#4LV).

Размер (диаметр) частиц определяли методами светорассеяния разбавленных латексов на фотометре КФК-3 и методом электронной микроскопии на приборе “Hitachi H-300”.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При получении пластизолей применяли только карбоксилсодержащие сополимеры, поскольку сополимеры без звеньев МАК не позволяли изготовить устойчивый пластизоль. В этом случае гелеобразование обычно происходило уже в процессе диспергирования полимерных частиц в пластификаторе или через несколько часов.

При получении пластизолей в качестве пластификаторов используются в основном фталаты или фосфаты с алкильными или арильными заместителями. По данным работы [12], для стирольных и акрилатных сополимеров фосфаты могут найти лишь ограниченное применение ввиду плохого растворения в полимерах (не более 20–25% от массы полимера при комнатной температуре). Существенно лучше с ПС и акриловыми полимерами совмещаются диалкил- или алкиларилфталаты, причем ПС имеет несколько большее сродство к фталатам по сравнению с полиакрилатами.

	Радикалы в молекуле фталата	Диметил	Дибутил	Ди-2-этилгексил	Дитридецил	Дициклодецил	Бутилбензил
Полистирол	100	100	50	100	20	100	
Акриловые полимеры	100	70	25	55	25	15	

Можно полагать, что сополимеры стирол–ММА по совместимости с указанными пластификаторами будут занимать промежуточное положение между ПС и акриловыми полимерами. Однако можно предположить, что введение в сополимер звеньев МАК должно вызвать некоторое снижение термодинамического сродства сополимера к пластификатору. На это указывают значения свободной энергии Гиббса  $\Delta G_p$  смешения сополимера MMA–МАК (90 : 10 мас. %) с фталатными пластификаторами [13]. Отрицательные значения  $\Delta G_p$  характерны только для систем с ДБФ (−780 Дж/моль) или с ББФ (−740 Дж/моль), тогда как системы с ДОФ и ДДФ характеризуют-

ся положительными величинами  $\Delta G_p$  (500 и 2090 Дж/моль соответственно).

Положительные результаты могут быть получены при использовании смеси пластификаторов, различающихся по термодинамическому сродству к сополимеру. В соответствии с работой [14] при выборе комбинации пластификаторов необходимо учитывать не только их сродство к полимеру, но и взаимодействие друг с другом, причем следует отдавать предпочтение сочетаниям пластификаторов, характеризующихся слабыми взаимодействиями. Таким сочетанием может быть, например, фталат с двумя большими алкильными

**Таблица 3.** Влияние типа пластификатора на совместимость с сополимером ММА–стирол–МАК

Эмульсионный сополимер*, №	Пластификатор	Массовое соотношение сополимер : пластификатор	Внешний вид пленки, сформированной из пластизола
1	ДБФ	46.5 : 53.5	Прозрачная, гибкая
2	ДОФ	50 : 50	Непрозрачная, хрупкая
	ДДФ	50 : 50	То же
	ББФ	50 : 50	Прозрачная, гибкая
3	ББФ + ДОФ (75 : 25)	50 : 50	То же
	ББФ + ДДФ (70 : 30)	55 : 45	»

\* Характеристики сополимеров приведены в табл. 1.

**Таблица 4.** Характеристики пластизолов, полученных из сополимеров с однородным распределением звеньев МАК в объеме частицы

Сополимер, №	Диаметр частиц, нм	ПАВ	Массовое соотношение сополимер : ББФ	$\eta, \text{сП} (V = 100 \text{ с}^{-1})$	A	B	Время жизни, сутки
1	150	Elfan WA-50	45 : 55	39800	-0.90	6.40	10
2	410	Elfan WA-50	45 : 55	15900	-1.10	6.45	15
3	330	Elfan OS-46	50 : 50	26300	-0.60	5.15	50

заместителями и фталат, содержащий заместители ароматического типа.

В табл. 3 представлены экспериментальные данные по совместимости сополимеров стирол–ММА–МАК с различными пластификаторами. О совместимости пластификатора с полимером можно судить по внешнему виду пленок, сформированных из пластизола. Образование прозрачной и эластичной пленки и отсутствие выделения пластификатора из пленки свидетельствует о хорошей совместимости сополимера и пластификатора. Полученные результаты полностью согласуются с приведенными выше соображениями. Принимая во внимание наряду с фактором совместимости жизнестойкость пластизолов, в дальнейшем мы применяли в качестве пластификатора ББФ и его смеси с ДДФ, поскольку пластизолы, содержащие ДБФ, желатинировали через 24 ч, тогда как время жизни других совместимых систем составляет по крайней мере, 10 суток (табл. 4).

Указанный срок жизни пластизола недостаточен для его практического использования. Увеличение диаметра частиц со 150 до 410 нм несколько улучшает ситуацию (табл. 4) благодаря уменьше-

нию общей поверхности частиц почти в 3 раза и некоторому снижению скорости растворения полимера в пластификаторе. Следует обратить внимание на то, что характеристики пластизолов мы связываем с размером первичных (латексных) полимерных частиц. В действительности в пластификатор вводятся агрегаты первичных частиц, образовавшихся при высушивании латекса. Предполагается, что при диспергировании агрегатов происходит их разрушение преимущественно до первичных частиц, хотя при длительном перемешивании в образовавшемся пластизоле может начаться коагуляция первичных частиц [15].

Принципиальные изменения происходят при замене алкилбензолсульфоната (Elfan WA-50), применяемого при получении латекса на алкилсульфонат (Elfan OS-46). При этом срок жизни пластизола увеличивается до 50 суток, несмотря на некоторое уменьшение диаметра частиц. Такой результат, по-видимому, обусловлен влиянием электрического заряда полимерных частиц на устойчивость пластизола. При использовании алкилбензолсульфоната электростатический фактор в некоторой степени нивелируется вслед-

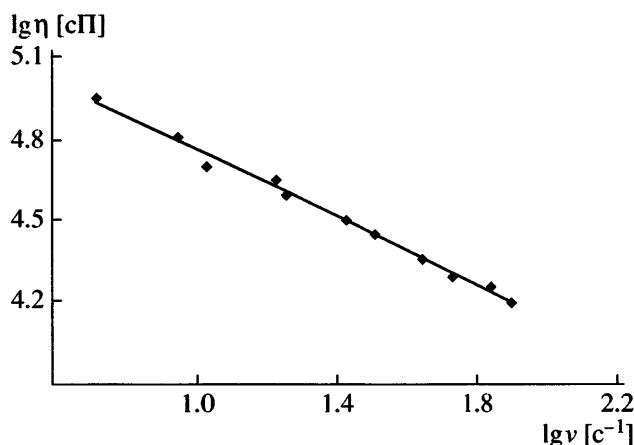


Рис. 2. Зависимость вязкости пластизоля от скорости сдвига. Массовое соотношение сополимер 3 : ББФ = 50 : 50.

ствие лучшей растворимости ПАВ в пластификаторе, что вызывает его десорбцию с поверхности частиц при получении пластизоля. Анализируя данные табл. 4, следует обратить внимание на закономерное снижение вязкости пластизоля при увеличении диаметра полимерных частиц, что вполне ожидаемо. Однако важно отметить то, что приведенные данные определяют диапазон размеров частиц исследуемых сополимеров, пригодных для изготовления пластизолов с невысокой вязкостью (при относительно высокой скорости сдвига), применяемых в производстве покрытий.

Реологические характеристики пластизоля, приготовленного с использованием полимерных частиц, стабилизированных алкилсульфонатом Elfan OS-46, приведены на рис. 2 и 3. Они свидетельствуют о неニュтоновском (псевдопластичном) течении пластизоля и указывают на довольно сильные зависимости скорости сдвига  $v$  от сдвиговых напряжений  $f$  и вязкости пластизоля  $\eta$  от величины  $v$ , что свойственно материалам, применяемым в качестве покрытий и красок. Обе зависимости (в логарифмических координатах) являются линейными, что позволяет характеризовать реологические свойства пластизолов двумя параметрами: параметром  $A$  (тангенс угла наклона линейной зависимости, приведенной на рис. 2), характеризующим степень отклонения течения пластизоля отニュтоновского, и параметром  $B$ , соответствующим логарифму вязкости пластизоля при  $v = 1 \text{ с}^{-1}$ .

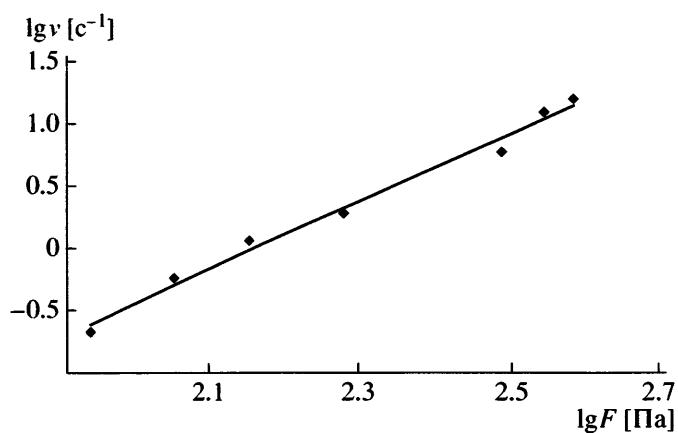


Рис. 3. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига.

Таким образом, приемлемые свойства пластизолов достигаются при использовании полимерных частиц с диаметром более 400 нм. Дальнейшее улучшение характеристик пластизолов в принципе можно реализовать при повышении в сополимере содержания звеньев МАК. Это усилит взаимодействие макромолекул за счет водородных связей, упрочит временную сетку и увеличит жизнеспособность пластизоля. К сожалению, данный подход имеет ограничения, обусловленные ухудшением совместимости полимера, содержащего большое количество полярных групп, со сравнительно гидрофобным пластификатором. Представляется целесообразным создавать полимерные частицы с неоднородным распределением карбоксильных групп по их объему. Наличие небольшой зоны в частице с высокой концентрацией полярных групп не будет препятствовать совмещению пластификатора с остальным объемом полимера. Совершенно ясно, что эта зона должна быть сосредоточена в периферийной области частицы, поскольку при такой морфологии одновременно решается проблема коллоидной устойчивости пластизоля.

Ранее [11] был описан способ получения латексных частиц, характеризующихся градиентом концентрации звеньев функционального мономера вдоль радиуса частицы. Общие принципы данного метода приведены в экспериментальной части статьи. Принципиальным отличием частиц такого типа от более известной морфологии ядро-оболочка является отсутствие резко выраженных границ раздела между двумя полимерны-

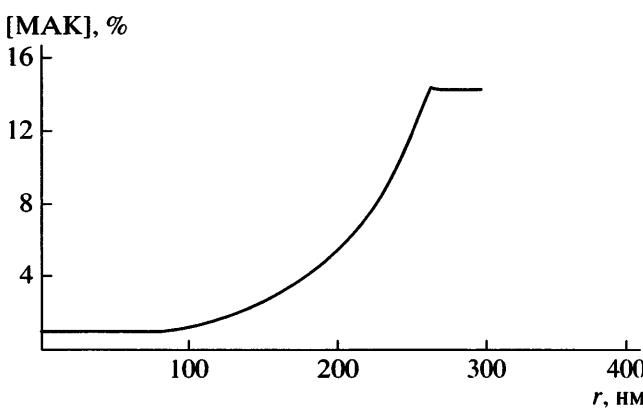


Рис. 4. Рассчитанное изменение содержания звеньев МАК в сополимере 8 вдоль радиуса частицы.

ми фазами. Последнее обстоятельство, по-видимому, имеет существенное значение при получении пластизолов. Вместе с тем предлагаемый подход позволяет создать высокие концентрации карбоксильных групп в поверхностной зоне частиц при относительно невысоком общем содержании функциональных групп в сополимере. На рис. 4 изображен характер распределения звеньев МАК вдоль радиуса частиц, полученных по одной из рецептур (опыт 8), описанных в экспериментальной части. Расчет градиента концентрации МАК выполнен по методу [11]. На рисунке видно, что в поверхностной зоне частицы толщиной около 40 нм содержится 14.4% МАК при ее общем содержании 8.0%. Иными словами, периферийная часть частицы, занимающая около 30% ее общего объема, включает примерно

столько же МАК, сколько находится во внутренней зоне частицы.

В табл. 5 приведены характеристики пластизолов, изготовленных с использованием "градиентных" частиц. Видно, что пластизолы этого типа имеют меньшую вязкость и существенно большую стабильность при хранении в сравнении с пластизолями на основе полимерных частиц с однородной морфологией (табл. 4). При получении пластизоля на смешанном пластификаторе (ББФ–ДДФ) происходит дальнейшее увеличение стабильности пластизоля и снижение его вязкости. Придание частицам ионного характера путем частичной нейтрализации карбоксильных групп основанием ( $\text{NaOH}$ ) приводит к образованию пластизолов с очень высокой стабильностью, не уступающей ПВХ-пластизолам. При степени нейтрализации 15 и 20% пластизолы могут сохраняться более 1 года. Отметим, что пластизолы с нейтрализованными частицами даже при меньшем содержании пластификатора имеют очень низкую вязкость, которая еще более снижается при увеличении степени нейтрализации сополимера. Хотя для целей, связанных с применением пластизолов для получения покрытий, по-видимому, следует ограничить степень нейтрализации 10%. При больших значениях степени нейтрализации по реологическим свойствам пластизолы приближаются к ньютоновским жидкостям ( $A = 0.16$  или  $0.08$ ). Слабая зависимость вязкости пластизоля от скорости сдвига может затруднить получение покрытий некоторыми традиционными способами. Такие пластизолы целесообразнее применять в качестве заливочных компаундов. Их низкая вяз-

Таблица 5. Характеристики пластизолов, полученных из сополимеров с "градиентными" частицами

Сополимер*, №	Диаметр частиц, нм	Степень нейтрализации карбоксильных групп, мас. %	Массовое соотношение сополимер : ББФ	$\eta_{\text{cP}}$ ( $V = 100 \text{ c}^{-1}$ )	A	B	Время жизни, сутки
4	400	0	50 : 50	15100	-0.80	5.74	70
5	570	0	50 : 50	7880	-0.62	5.14	100
6	550	0	55 : 45**	5800	-	-	242
5	570	10	55 : 45**	4670	-	-	350
8	590	15	55 : 45**	4200	-0.16	4.19	>500
8	590	20	55 : 45**	2960	-0.08	3.63	>500

\* Характеристики сополимера приведены в табл. 2.

\*\* Пластификатор ББФ–ДДФ (70 : 30).

кость позволяет хорошо заполнять форму для изделий со сложной конфигурацией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований продемонстрирована принципиальная возможность получения удовлетворительных по свойствам и стабильных при хранении пластизолей на основе стирол-акрилатных эмульсионных сополимеров, сохраняющих коллоидную устойчивость в течение 300–500 суток.

Выявлены основные факторы, определяющие стабильность пластизола и его реологические свойства:

- стирол-акрилатный сополимер должен содержать функциональные группы, способные образовывать водородные связи или ионизироваться (на стадии синтеза в сополимер стирол–ММА включены звенья МАК);
- при синтезе сополимера следует отдавать предпочтение ПАВ, в наименьшей степени растворяющимся в пластификаторе;
- для получения коллоидно-устойчивых пластизолов с невысокой вязкостью следует применять латексы с полимерными частицами, имеющими диаметр более 400 нм;
- синтез эмульсионных сополимеров целесообразно проводить так, чтобы в образующихся полимерных частицах возникало неоднородное распределение звеньев МАК (нарастающий градиент концентрации от центра частицы к ее периферии);
- для повышения стабильности пластизола и уменьшения его вязкости перед выделением сополимера из латекса следует проводить частичную нейтрализацию карбоксильных групп основанием;
- при получении пластизола целесообразно использовать смесь пластификаторов, различающихся по термодинамической совместимости с сополимером.

Исследование реологических свойств пластизолов показало, что они являются неньютоновскими жидкостями. Невысокая вязкость пластизолов и псевдопластичный характер течения позво-

ляют рекомендовать их использование для покрытий.

Таким образом, применение эмульсионных сополимеров при создании стабильных пластизолов имеет ряд преимуществ перед сополимерами, полученными другими способами. Преимущества заключаются в том, что при синтезе сополимера можно управлять не только его химическим составом, но и размером полимерных частиц и их морфологией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева Е.Н., Козлова И.И., Мозжухин В.Б., Гузев В.В. // Пласт. массы. 2004. № 6. С. 25.
2. Gunesin B., Dobbelaar J., Dittrich U. Pat. 5654361 USA. 1997.
3. Engle L.P., Wagener K.B. // J. Macromol. Sci., Rev., Macromol. Chem. Phys. 1993. V. 33. № 3. P. 239.
4. Boessler H., Osuis P., Bueche J., Rauch H. Pat. 4199486 USA. 1980.
5. Takeuchi H., Okatani S., Oshima J., Fujii T. Eur. pat. 557944A1. 1993.
6. Takeuchi H., Okatani S., Oshima J. Eur. pat. 624606A1. 1994.
7. Thomas V., Rolf P., Eberhard J., Bruenig J. Eur. pat. 672714A1. 1995.
8. Overend A., Padgett J., Cooper D. Pat. 98 29507 PCT WO. 1998.
9. Wu Shao-Hai. Pat. 96 06893 PCT WO. 1996.
10. Nakamura E., Nagase T. Eur. pat. 544201. 1993.
11. Павлюченко В.Н., Примаченко О.Н., Сорочинская О.В., Иванчев С.С. // Журн. прикл. химии. 2005. Т. 78. № 12. С. 2017.
12. Encyclopedia of Polymer Science and Technology / Ed. Mark H.S., Gaylord N., Bikales N.M. New York; London; Sydney; Toronto: Wiley, 1969. V. 10. P. 274.
13. Гузев В.В., Ковылин С.В., Березов Л.В., Юшкова С.М., Мозжухин В.Б., Голубев А.А. // Коллоид. журн. 1993. Т. 55. № 1. С. 39.
14. Тагер А.А., Юшкова С.М., Адамова Л.В., Ковылин С.В., Березов Л.В., Мозжухин В.Б., Гузев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 2. С. 357.
15. Яновский Ю.Г., Васин А.В., Виноградов Г.В., Булынко А.В., Сорочкин Ю.Б., Фиошина М.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 12. С. 2563.

## Plastisols with Stable Colloidal Properties Based on Emulsion-Polymerized Styrene–Acrylate Copolymers

V. N. Pavlyuchenko, O. N. Primachenko, and S. S. Ivanchev

*Boreskov Institute of Catalysis (St. Petersburg Branch), Siberian Division, Russian Academy of Sciences,  
pr. Dobrolyubova 14, St. Petersburg, 197198 Russia  
e-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu*

**Abstract**—Methods are proposed for the synthesis of emulsion-polymerized styrene–methyl methacrylate–methacrylic acid copolymers with different compositions and structures. Stable plastisols are obtained from these copolymers and phthalates as plasticizers. Factors that affect the colloidal stability and rheological properties of the plastisols were studied. These are the polymer particle size, the type of surfactants used in emulsion copolymerization, distribution of methacrylic acid units over latex particle volume (uniform or gradient, with concentration rising from particle center to periphery), the degree of carboxyl group neutralization with a base, and the nature of plasticizers. The plastisols obtained are characterized by a pseudoplastic flow. However, as the degree of carboxyl group neutralization in the copolymers is increased, the rheological properties of the plastisols approach those of Newtonian liquids.