

УДК 667.6

*С. Ю. Тузова<sup>1</sup>, А. А. Пестрикова<sup>2</sup>, А. Ю. Николаев<sup>3</sup>, Л. Н. Никитин<sup>3</sup>***НОВЫЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЛАГОПРИЯТНЫЙ СПОСОБ  
ПОЛУЧЕНИЯ РЕДИСПЕРГИРУЕМЫХ В ВОДЕ ОЛИГОМЕРОВ**<sup>1</sup>Фонд информационного обеспечения науки, Москва, Россия<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет  
им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия<sup>3</sup>Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

E-mail: touzova2000@mail.ru

Разработаны основы технологии получения редиспергируемых олигомеров и полимеров в условиях сверхкритического CO<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** редиспергируемые полимеры, сверхкритический флюид.

Постоянно повышающиеся требования к охране окружающей среды обуславливают рост потребления экологически безопасных лакокрасочных материалов, то есть материалов, не содержащих в своем составе токсичных органических растворителей или содержащих их в минимальном количестве [1]. К таким материалам относятся прежде всего латексы. Использование при этом в качестве дисперсионной среды воды и высокие механические и адгезионные свойства покрытий на основе этих материалов позволяют добиться их широкого практического применения. Однако водные дисперсии полимеров не лишены и ряда недостатков. Так, вода может обуславливать протекание седиментационных процессов при длительном хранении и в условиях пониженных температур.

Альтернативой латексам являются редиспергируемые олигомерно-полимерные порошки, способные при минимальных механических усилиях образовывать стабильные водные дисперсии.

Редиспергируемые в воде полимеры обладают рядом несомненных достоинств:

- простотой применения;
- нетоксичностью, пожаро-/взрывобезопасностью;
- стабильностью при хранении в условиях пониженных температур;
- простой и дешевой упаковке (бумажные/полимерные мешки);
- возможностью приготовить исключительно необходимое на данный момент количество дисперсии, обуславливающееся объемом работ.

Редиспергируемые в воде полимерные порошки применяют в качестве добавок к сухим строительным смесям для повышения их деформационно-прочностных характеристик, из-

носостойкости и адгезионной прочности, а также основы для получения лакокрасочных материалов [2, 3].

В настоящее время редиспергируемые в воде олигомеры получают в виде органодисперсий или водных дисперсий с дальнейшим выделением и измельчением полимера. Выделение редиспергируемого полимера можно проводить сушкой в псевдооживленном слое, в валковой сушилке, вымораживанием, сублимационной сушкой или распылительной сушкой. Предпочтительным является метод высокотемпературной (125–160 °С) распылительной сушки, где в качестве распыляющего агента используется предварительно сжатый до 4 бар воздух [4, 5].

Данная технологическая схема получения имеет ряд существенных недостатков, одним из которых является наличие большого количества отходов – органических растворителей и загрязненной воды, которые впоследствии надо утилизировать, а также сложность аппаратного оформления многоступенчатого технологического процесса.

Авторами предложено решение указанных проблем получения – экологически благоприятный способ синтеза редиспергируемых олигомеров в среде сверхкритического флюида. Применение сверхкритического флюида в качестве растворителя при синтезе редиспергируемых полимеров имеет ряд несомненных преимуществ, так как флюиды обладают плотностью, близкой к плотности жидкости; обладают вязкостью, близкой к вязкости газа; обладают коэффициентом диффузии, имеющим промежуточное для газа и жидкости значение; обладают высокой растворяющей способностью и позволяют осуществить режим рециклинга.

Использование при синтезе редиспергируемых полимеров в качестве растворителя сверхкритического диоксида углерода является наиболее целесообразным в связи с его относительно низкими критическими параметрами, не токсичностью и дешевизной.

Следует отметить также, что в настоящее время зеленая химия, к которой относится и синтез полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода, является одним из наиболее перспективных научных направлений [6–8].

Разработанный авторами способ получения ряда редиспергируемых в воде полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет не только значительно облегчить технологический процесс синтеза редиспергируемых полимеров (сократить количество и аппаратное оформление технологических стадий, уменьшить количество отходов), но и решает ряд экологических проблем – снижает токсичность собственно синтеза и утилизирует диоксид углерода, являющийся одним из наиболее частых побочных продуктов большого количества различных технологических процессов (производств) [9, 10]. Разработанный способ синтеза позволяет получать редиспергируемые полимеры, в том числе и на основе наиболее используемых для этой цели мономеров – продуктов VeoVa, этилена и др. Способ получения защищен патентом РФ.

Как известно, редиспергируемые в воде полимеры должны обладать рядом специфических особенностей химической структуры, связанных с тем, что химическая природа таких олигомеров должна сочетать в себе абсолютно противоположные свойства – гидрофильности и гидрофобности, чтобы, с одной стороны, иметь возможность обеспечить устойчивую воднодисперсионную систему, а с другой – противостоять смываемости после формирования покрытия. В то же время редиспергируемые полимеры должны обладать и технологическими особенностями: они должны быть в твердом агрегатном состоянии при комнатной температуре для предотвращения слипания порошка при хранении и быть способны к быстрому диспергированию в воде и дальнейшему формированию на поверхности устойчивой тонкой полимерной пленки из водной дисперсии.

Установленные закономерности получения ряда редиспергируемых в воде олигомеров различного характера в среде сверхкритического диоксида углерода предоставляют возможность

управлять процессом синтеза подобных олигомеров на наноуровне и позволяют получать продукты с заранее заданными эксплуатационными характеристиками.

Разработанный авторами процесс синтеза редиспергируемых олигомеров в среде сверхкритического диоксида углерода имеет ряд несомненных преимуществ по сравнению с традиционным:

- позволяет уменьшить количество отходов;
- снижает токсичность синтеза;
- облегчает выделение продукта реакции,

поскольку по окончании синтеза растворитель ( $\text{CO}_2$ ) переводится из сверхкритического в обычное газообразное состояние и самопроизвольно удаляется из зоны реакции;

- конечный продукт получается непосредственно в виде тонкодисперсного порошка, величину дисперсности которого можно регулировать условиями синтеза и, таким образом, исчезает необходимость дополнительного измельчения или гранулирования продукта.

Разработанный способ синтеза редиспергируемых полимеров в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет вводить необходимые целевые добавки в полимер непосредственно во время синтеза. Так, например, путем синтеза полимеров в присутствии красителей и люминофоров авторами получены окрашенные и люминофорсодержащие редиспергируемые полимеры. Следует отметить, что данный способ получения редиспергируемых полимеров позволяет непосредственно при синтезе в условиях сверхкритической среды вводить также различные малые добавки: эмульгаторы, диспергаторы, активаторы и другое, которые впоследствии работают только при образовании водной дисперсии. Также разработанный метод синтеза редиспергируемых полимеров позволяет вводить во время проведения синтеза и различные защитные коллоиды (поливиниловый спирт, крахмал и др.). Введение указанных добавок незначительно влияет на протекание процесса синтеза, но позволяет получать продукты с заданными эксплуатационными характеристиками.

На основе редиспергируемых полимеров, синтезированных как по традиционной технологии в водной среде, так и в среде сверхкритического диоксида углерода были получены сухие редиспергируемые краски на основе цементного вяжущего, состав которых был разработан авторами ранее [11]. После получения жидких лакокрасочных материалов были от-

верждены покрытия на их основе и исследованы основные эксплуатационные свойства.

Как видно из данных таблицы, покрытия, полученные на основе синтезированных раз-

личными методами полимеров, обладают аналогичными высокими эксплуатационными характеристиками, что указывает на взаимозаменяемость обоих полимерных связующих.

| Свойство                | Покрытие на основе редиспергируемого полимера, полученного в условиях |                                     |
|-------------------------|---|-------------------------------------|
|                         | традиционного способа синтеза в водной среде                          | сверхкритического диоксида углерода |
| Смываемость             | Не смывается  |                                     |
| Адгезия, баллы*         | металл  | 5                                   |
|                         | бетон   | 5                                   |
| Эластичность, мм        | 1   |                                     |
| Прочность при ударе, Дж | 14,7  |                                     |

\*Максимальное значение – 5 баллов

Как видно из вышеизложенного, полученные в среде сверхкритического диоксида углерода редиспергируемые в воде полимеры можно применять как при получении тонких защитных полимерных пленок, так и при модификации неорганических вяжущих для лакокрасочной, строительной и бытовой областей применения. В связи с высокой перспективой применения редиспергируемых в воде олигомеров разработанный способ синтеза позволяет получать редиспергируемые олигомеры с широким диапазоном заранее заданных эксплуатационных характеристик.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Кашников, А. М.* Современные требования к экологии производства лакокрасочных материалов / А.М. Кашников // *Лакокрасочные материалы и их применение.* – 2007. – № 4. – С. 24–31.
2. *Амиш, Ф.* Использование редисперсионных порошков «RhoXimat» в производстве сухих смесей / Ф. Амиш, Н. Рюиз // *Строительные материалы.* – 2000. – № 5. – С. 8–9.
3. *Рамачандран, В. С.* Добавки в бетон / В. С. Рамачандран [и др.]. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.
4. Пат. 2385763 РФ, МПК В 01 J 13/02. Твердая редиспергируемая эмульсия / Х. Х. Венк [и др.] – Заявл. 03.05.2006; опубл. 10.04.2007
5. Пат. 2371450 РФ, МПК С 08 F 210/00. Гидрофобизирующий редиспергируемый в воде полимерный порошок / А. Бахер [и др.] – Заявл. 01.12.2005; опубл. 27.10.2009.
6. *Bennet, G. E.* Supercritical fluids: safer solutions for chemists / G. E. Bennet, K. P. Johnston // *Nature.* – V. 368. – 1994. – P. 187–188.
7. *Залепугин, Д. Ю.* Развитие технологий, основанных на использовании сверхкритических флюидов / Д. Ю. Залепугин [и др.] // *Сверхкритические флюиды: Теория и практика.* – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 27–51.
8. *Поляков, М. А.* Сверхкритические среды: Растворители для экологически чистой химии / М. А. Поляков, В. Н. Баграташвили // *Журнал Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева.* – 1999. – Т. 43, № 2. – С. 27.

9. *Тузова, С. Ю.* Получение редиспергируемых полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода / С. Ю. Тузова [и др.] // *Журнал неорганической химии.* – 2015. – Т. 60, № 6, – С. 800–805.

10. *Марченко, С. А.* Новый экологически благоприятный способ получения редиспергируемых в воде полимеров / С. А. Марченко [и др.] // *Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. № 4 (152) / РХТУ им. Д. И. Менделеева.* – М., 2014. – Вып. XXVIII. – С. 49–51.

11. *Тузова, С. Ю.* Редиспергируемые в воде краски строительного назначения / С. Ю. Тузова, Т. А. Бобырева, Е. М. Антипов // *Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. № 3 (143) / РХТУ им. Д. И. Менделеева.* – М., 2013. – Вып. XXVII. – С. 45–49.

REFERENCES

1. *Kashnikov, A. M.* Modern requirements for the environmental production of paints and varnishes / Kashnikov A.M. // *Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie.* – 2007. № 4. – P. 24–31.
2. *Amish, F.* The use of redispersible powders «RhoXimat» in the production of dry mixes / F. Amish, N. Ruis // *Construction Materials.* – 2000. – № 5. – P. 8–9.
3. Concrete additive / B. S. Ramachandran [et al.]. –M.: Stroyizdat, 1988. – 575 p.
4. Pat. 2385763 RU, IPC B 01 J 13/02. Solid redispersible emulsion / H. H. Wenk [et al.] – Priority Apl. Date 03.05.2006; Publ. Date 10.04.2007.
5. Pat. 2371450 RU, IPC C 08 F 210/00. Repellent water-redispersible polymer powder / A. Baher [et al.] – Priority Apl. Date 01.12.2005; Publ. Date 27.10.2009.
6. *Bennet, G. E.* Supercritical fluids: safer solutions for chemists / G. E. Bennet, K. P. Johnston // *Nature.* – V. 368. – 1994. – P. 187–188.
7. *Zalypugin, D. Y.* Development of the technologies based on the use of supercritical fluids / D. Y. Zalypugin [et al.] // *Supercritical Fluids: Theory and Practice.* – 2006. – V. 1, № 1. – P. 27–51.
8. *Polyakov, M. A.* Supercritical fluids: Solvents for green chemistry / M. A. Polyakov, V. N. Bagratashvili // *Jorn. of Mendeleev Russian Chemical Society.* – V. 43, № 2. – P. 27.
9. *Tuzova, S.Y u.* Redispersible Polymers Are Prepared in Supercritical Carbon Dioxide / S.Yu. Tuzova [et al.] // *Russian Journal of Inorganic Chemistry.* – 2015. – V. 60, №. 6. – P. 724–728.

10. *Marchenko, S. A.* The new environmentally friendly method of producing water-redispersible polymer / S. A. Marchenko [et al.] // Advances in chemistry and chemical engineering: col. of scient. papers. Vol. XXVIII. № 4 (152). / MUCTR. by D.I. Mendeleev. – M., 2014. – P. 49–51.

11. *Tuzova, S. Yu.* Redispersible paint for the construction application / S. Yu. Tuzova, T. A. Bobyreva, E. M. Antipov // Advances in chemistry and chemical engineering: col. of scient. papers. Vol. XXVII. № 3 (143). / MUCTR. by D.I. Mendeleev. – M., 2013. – P. 45–49.

*S. Yu. Tuzova<sup>1</sup>, A. A. Pestrikova<sup>2</sup>, A. Yu. Nikolaev<sup>3</sup>, L. N. Nikitin<sup>3</sup>*

**A NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY METHOD FOR  
PRODUCING WATER-REDISPERSIBLE OLIGOMERS**

<sup>1</sup>**Foundation for Information Support of Science, Moscow, Russia**

<sup>2</sup>**D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia**

<sup>3</sup>**A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia**

**Abstract:** The basic technology of synthesis of water-redispersible oligomers and polymers in supercritical carbon dioxide was developed.

**Keywords:** redispersible oligomers and polymers, supercritical fluid, supercritical carbon dioxide.