

А.И. Глоба, канд. хим. наук, доц.,  
Е.О. Богдан, канд. тех. наук, доц. (БГТУ, г. Минск);  
А.Ю. Балаш, инж.-технолог (ООО «Пассатсталь», г. Солигорск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ УСТОЙЧИВЫХ ДИСПЕРСИЙ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ТЕРМОРЕАКТИВНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

При получении водных полимерных дисперсий, используемых в качестве пленкообразующих веществ в лакокрасочных материалах, необходимо учитывать не только эксплуатационные свойства покрытий на их основе, но и технологические характеристики самих дисперсий. К ним в первую очередь относится устойчивость дисперсной системы.

Полимерные дисперсии могут характеризоваться как агрегативной, так и седиментационной устойчивостью. Потеря седиментационной устойчивости не всегда приводит к появлению коагулюма, т.е. возможно сохранение во времени первоначального размера частиц дисперсной фазы при расслоении системы. Такие дисперсии легко редиспергируются, что не препятствует их дальнейшему техническому использованию.

Агрегативная устойчивость является основным показателем качества при практическом использовании водно-дисперсионных пленкообразующих, обеспечивающим образование равномерного бездефектного покрытия. Она в первую очередь зависит от природы сополимера, размера частиц и способа стабилизации дисперсии, а также от лиофильности/лиофобности системы.

В стирол-акриловых дисперсиях дисперсная фаза (полимер) практически не имеет сродства к воде, не растворяется в ней и не набухает. Такие лиофобные системы характеризуются слабым взаимодействием между частицами дисперсной фазы и молекулами дисперсионной среды, поэтому они не могут образовываться самопроизвольно и являются термодинамически неустойчивыми.

Для повышения их устойчивости используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), обеспечивающие поверхностную лиофилизацию и придание гидрофильности полимерным частицам. Другим способом стабилизации является гидрофилизация поверхности полимерных частиц за счет изменения состава сополимера.

Одним из основных факторов, обеспечивающих устойчивость дисперсий полимеров, является величина межфазного натяжения на границе раздела фаз «вода – полимер», что в свою очередь зависит от поведения стабилизатора на межфазной границе.

Таким образом, процессы, протекающие на границе раздела фаз, оказывают влияние как на агрегативную устойчивость композиции, так и на потребительские качества, такие как вязкость, растекаемость, смачивающая способность. В частности, водно-дисперсионные лакокрасочные материалы должны хорошо распределяться по окрашиваемой поверхности, иметь определенные структурно-механические свойства для обеспечения возможности нанесения покрытия различными способами.

Целью настоящей работы являлось получение устойчивых функционализированных стирол-акриловых дисперсий и изучение их устойчивости в зависимости от природы используемых при синтезе латексных сополимеров ПАВ и химического состава сополимеров.

Синтез стирол-акриловых функционализированных сополимеров осуществляли методом радикальной эмульсионной полимеризации. Образцы отличались содержанием в сополимере гидроксилсодержащего сомономера (гидроксиэтилакрилат (ГЭА) или гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА)), количество которого составляло 0,5; 1,0; 3,0; 5,0 и 10,0 мол.%. В качестве стабилизаторов полимерных эмульсий были выбраны анионные (АПАВ) (додецилсульфат натрия (ДСNa), додецилбензосульфат натрия) и неионогенные (НПАВ) (ОП-10, Твин-80, Твин-60, Неонол АФ 9–12) поверхностно-активные вещества.

Основные поверхностно-активные характеристики исследуемых систем определяли по стандартным методикам [1].

Для выбора эмульгатора с требуемыми коллоидно-химическими свойствами был проведен их сравнительный анализ по ряду свойств (критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность).

Для эффективной солюбилизации мономера и образования капель минимального размера значение ККМ должно быть минимальным. Основываясь на этом, для дальнейших исследований из ряда исследованных ПАВ были выбраны анионный эмульгатор – ДСNa, как наиболее доступный и распространенный, и неионогенный – ОП-10.

Предварительные экспериментальные исследования показали, что использование только неионогенного ПАВ (ОП-10), приводит к образованию крупных частиц дисперсной фазы с сильной тенденцией к осаждению. При этом варьирование концентраций данного ПАВ не позволило получить устойчивую эмульсию, что свидетельствует о неэффективности используемого ПАВ в качестве стабилизатора. Можно предположить, что большой размер частиц связан с образованием агломератов, образующихся из более мелких частиц в результате неконтролируемой коагуляции в процессе эмульсионной полимеризации. Такой процесс протекает за счет стремления системы к более энерге-

тически выгодному состоянию.

В тоже время известно, что неионогенные ПАВ, особенно полиэтоксилаты, препятствуют коагуляции за счет пространственной или стерической стабилизации, что влияет на увеличение механической, электролитической, термической стабильности, а также на стабильность дисперсий к замерзанию – оттаиванию. Анионные ПАВ препятствуют коагуляции за счет электростатического отталкивания, возникающего между зарядами анионных групп ПАВ, адсорбированных на полимерных частицах [2].

Учитывая различный механизм стабилизации, было предложено использовать смеси анионного и неионогенного ПАВ, что позволит добиться нужного баланса свойств дисперсий. Это предположение подтверждается также рядом исследований, которые показывают, что использование смесей ПАВ различной природы является более эффективным методом стабилизации, чем применение индивидуальных соединений [3–6].

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное натяжение и оптическую плотность использовались водные растворы различных концентраций, содержащие АПАВ и НПАВ в соотношениях равных 1/9; 1/5; 1/3; 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 3/1; 5/1; 9/1. Далее сталагмометрическим и турбидиметрическим методами были определены величины критических концентраций мицеллообразования как индивидуальных ПАВ, так и их смесей.

На основании рассчитанных по уравнению Ланге-Бека данных, построена зависимость теоретического значения ККМ смесей ПАВ от мольной доли НПАВ в бинарной смеси ( $\alpha$ ). Аналогичные зависимости получены с использованием значений ККМ, которые определили экспериментально сталагмометрическим и турбидиметрическим методами (рисунок).

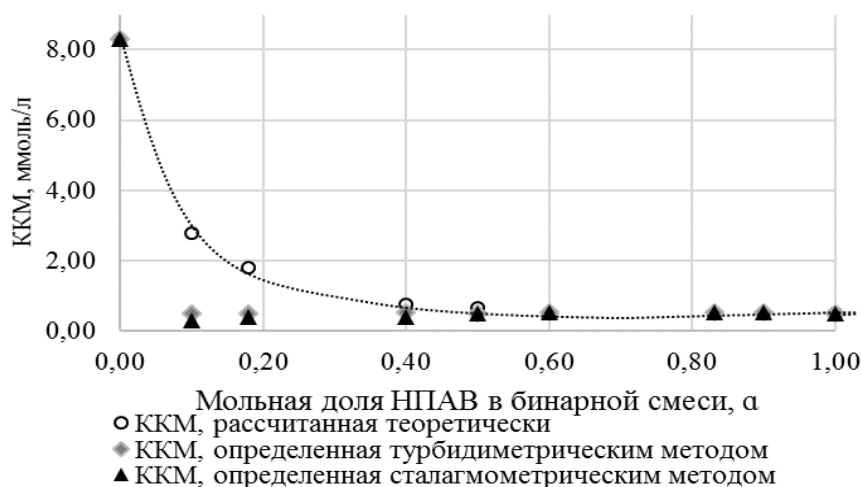


Рисунок – Зависимость ККМ от состава бинарной смеси ПАВ

Из рисунка видно, что для смесей с  $0 < \alpha < 0,5$  наблюдается существенное различие между экспериментальными и теоретически рассчитанными значениями ККМ, что свидетельствует об отклонении от идеального поведения.

Следует отметить, что при выводе уравнения Ланге-Бека принималось, что силы взаимодействия между разнотипными и однотипными компонентами в смешанной мицелле одинаковы [2].

На основании вышесказанного можно предположить, что в указанном диапазоне значений  $\alpha$  проявляется синергизм при мицеллообразовании в случае использования смеси ПАВ, что вероятно объясняется взаимодействием полярных групп этих веществ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шершавина А. А. [и др.]. Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студентов химико-технологических специальностей. Минск : БГТУ, 2005. С. 106.

2. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Под науч. ред. Л. П. Зайченко. СПб.: Профессия. 2004. С. 240.

3. Дремук А. П., Махова Н. И., Киенская К. И., Авраменко Г. В. Разработка рецептуры модельной косметической эмульсии, стабилизированной смесью неионогенного и анионного ПАВ. Химическая технология. Т. 15, № 8. 2014. С. 493–499.

4. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ. Успехи коллоидной химии. СПб.: Химия, 1991. С. 60–82.

5. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ. Успехи химии 74(2), 2005. С. 138–154.

6. Харитоновна Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ. Коллоидный журнал. 2022, том. 64, № 2. С. 249–256.