

DOI: 10.32864/polymmattech-2023-9-3-63-71

УДК 667.621.264

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

А. И. ГЛОБА⁺, Е. О. БОГДАН, А. Ю. БАЛАШ

Белорусский государственный технологический университет, ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Беларусь

Цель работы — получение функционализированных стирол-акриловых дисперсий и обеспечение их устойчивости поверхностно-активными веществами (ПАВ), используемыми в качестве эмульгаторов при синтезе латексных сополимеров.

Методом радикальной эмульсионной полимеризации синтезированы функционализированные гидроксилсодержащими мономерами (гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) и гидроксипропилметакрилатом (ГЭМА)) стирол-акриловые сополимеры, содержащие от 0 до 5 мол.% гидроксилсодержащего мономера в сополимере. Для обеспечения устойчивости стирол-акриловых дисперсий использовали анионные и неионогенные ПАВ, а также их бинарные смеси. Величины поверхностного натяжения, поверхностной активности, критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и их бинарных смесей определяли сталагмометрическим и турбидиметрическим методами. В соответствии с уравнением Ланге – Бека рассчитаны теоретические значения ККМ для смесей ПАВ, которые позволили подтвердить наличие синергетического эффекта при использовании смеси эмульгаторов. Установлено, что при мольной доле неионогенного ПАВ в бинарной смеси от 0 до 0,4 достигается максимальная коллоидная устойчивость функционализированных стирол-акриловых дисперсий, характеризующихся значениями ζ -потенциала от минус 67 до минус 35 мВ, что обеспечивает возможность формирования бездефектных покрытий. Установлено, что с увеличением концентрации гидроксилсодержащего функционализированного мономера в составе сополимера от 0 до 5 мол.% вязкость дисперсий снижается в 1,3–2,0 раза в зависимости от природы сомономеров. При этом увеличение мольной доли неионогенного ПАВ в составе бинарной смеси эмульгаторов также приводит к уменьшению вязкости дисперсий.

Ключевые слова: эмульгатор, смесь поверхностно-активных веществ, синтез, эмульсионная полимеризация, функционализированная стирол-акриловая дисперсия, устойчивость, вязкость.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED STYRENE-ACRYLIC DISPERSIONS STABILIZED BINARY MIXTURES OF SURFACTANTS

N. I. HLOBA⁺, E. O. BOGDAN, A. YU. BALASH

Belarusian State Technological University, Sverdlov St., 13a, 220006, Minsk, Belarus

The aim of the work is to obtain functionalized styrene-acrylic dispersions and ensure their stability with surfactants as emulsifiers in the synthesis of latex copolymers.

Styrene-acrylic copolymers functionalized with hydroxyl-containing monomers (hydroxyethyl acrylate

* Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

(HEA) and hydroxyethyl methacrylate (HEMA)) containing from 0 to 5 mol.% hydroxyl-containing monomer in the copolymer have been synthesized by radical emulsion polymerization. To ensure the stability of styrene-acrylic dispersions, anionic and nonionic surfactants, as well as their binary mixtures, were used. The values of surface tension, surface activity and critical micelle concentration (CMC) of individual surfactants and their binary mixtures were determined by stalagmometric and turbidimetric methods. In accordance with the Lange-Beck equation, the theoretical CMC values for surfactant mixtures were calculated, which made it possible to confirm the presence of a synergistic effect when using a mixture of emulsifiers. It has been established that at a mole fraction of a nonionic surfactant in a binary mixture from 0 to 0.4, the maximum colloidal stability of functionalized styrene-acrylic dispersions is achieved. It is characterized by ζ -potential values from minus 67 to minus 35 mV, which makes it possible to form defect-free coatings. It has been established that with an increase in the concentration of the hydroxyl-containing functionalized monomer in the composition of the copolymer from 0 to 5 mol.%, the viscosity of the dispersions decreases by a factor of 1.3–2.0, depending on the nature of the comonomers. At the same time, an increase in the mole fraction of a nonionic surfactant in the composition of a binary mixture of emulsifiers also leads to a decrease in the viscosity of dispersions.

Keywords: emulsifier, mixture of surfactants, synthesis, emulsification polymerization, functionalized styrene-acrylic dispersion, stability, viscosity.

Введение

Современный уровень развития отрасли лакокрасочных материалов позволяет обеспечить переход от традиционных экологически и пожароопасных органорастворимых систем к воднодисперсионным, среди которых акриловые полимеры занимают особое место. Их используют в различных отраслях промышленности, в частности, в качестве пленкообразующих веществ. С момента их появления на лакокрасочном рынке состав и технологии синтеза акриловых полимеров постоянно совершенствуются в соответствии с современными требованиями, предъявляемыми для получения экологически безопасных материалов.

По своей химической природе акриловые полимеры могут быть сетчатыми (термореактивными) и линейными (термопластичными). Сетчатые полимеры обладают более высокой твердостью, блеском, атмосферостойкостью по сравнению с линейными. Такой структуры можно добиться за счет введения в состав сополимера дополнительных функциональных групп, которые способны к взаимодействию с отвердителем при формировании покрытия. Однако помимо функциональности при синтезе водных полимерных дисперсий, используемых в качестве пленкообразующих веществ, необходимо учитывать не только эксплуатационные свойства покрытий на их основе, но и технические характеристики самих дисперсий. К ним относится в первую очередь устойчивость дисперсионной системы. Эта характеристика полимерных дисперсий определяется множеством факторов. Фирмы-производители промышленно выпускаемых импортных продуктов держат рецептуры и технологии в секрете и не публикуют результаты исследований в открытой печати.

Цель работы — получение функционализированных стирол-акриловых дисперсий и обеспечение их устойчивости поверхностно-активными веществами (ПАВ), используемыми в качестве эмульгаторов при синтезе латексных сополимеров.

Для достижения поставленной цели большое

внимание уделяли подбору состава смесового эмульгатора, состоящего из анионного ПАВ (АПАВ) и неионогенного ПАВ (НПАВ), а также его влиянию на реологические свойства дисперсий.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования — функционализированные гидроксилсодержащими мономерами (гидроксиэтилакрилатом (ГЭА) и гидроксизетилметакрилатом (ГЭМА)) стирол-акриловые сополимеры, синтезированные методом радикальной эмульсионной полимеризации, отличающиеся содержанием в сополимере гидроксилсодержащего мономера (0,5; 1; 3; 5 мол.%).

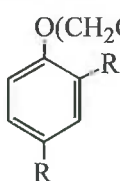
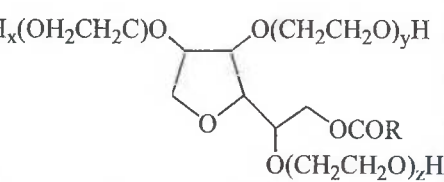
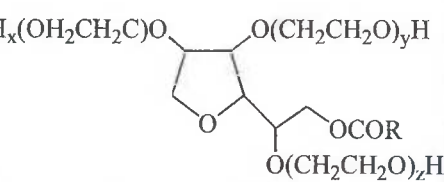
В качестве эмульгаторов функционализированных стирол-акриловых дисперсий выбрали анионные и неионогенные ПАВ. Структурные формулы и характеристики ПАВ приведены в табл. 1.

Основные поверхностные свойства исследуемых систем определяли по методикам, приведенным в [1, 2].

Для определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ, а также синтезированных дисперсий на границе с воздухом использовали сталагмометрический метод. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) определяли турбидиметрическим и сталагмометрическим методами; поверхностную активность ПАВ, являющуюся количественной мерой способности ПАВ понижать поверхностное натяжение, определяли графически по изотерме поверхностного натяжения при условии $C \rightarrow 0$ согласно методике, приведенной в [1]. Измерение оптической плотности и коэффициента пропускания приготовленных растворов ПАВ проводили с помощью спектрофотометра «СФ-2000» («Загорский оптико-механический завод», Россия) при длине волны падающего излучения $\lambda = 400$ нм и толщине слоя раствора коллоидного ПАВ $L = 50,110$ мм.

Для оценки устойчивости синтезированных дисперсий определяли электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) частиц дисперсий методом

Таблица 1 — Характеристика ПАВ
Table 1 — Surfactants characteristics

Название ПАВ	Описание	Структурная формула	Тип
ОП-10	Продукт обработки смеси моно- и диалкилфенолов окисью этилена	 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ $n = 10-12$	неионогенный
Твин-60	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и дистеаратов ангидросорбитов	 $\text{H}_x(\text{OH}_2\text{CH}_2\text{C})\text{O} \dots \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_y\text{H}$ <p>Твин-60 $R = (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ Твин-80 $R = (\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ $x + y + z = 20$</p>	
Твин-80	Смесь полиэтиленгликолевых эфиров моно- и диолеатов ангидросорбитов	 <p>Твин-60 $R = (\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$ Твин-80 $R = (\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ $x + y + z = 20$</p>	
ДСNa	Додецилсульфат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-OSO}_3\text{Na}$	анионный
ДБСNa	Додецилбензосульфат натрия	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OSO}_3\text{Na}$	

электрофоретического светорассеяния с помощью анализатора «Zetasizer Nano-ZS» («Malvern», Великобритания). Измерения проводили для образцов, предварительно разбавленных в 100 раз.

Исследование вязкости дисперсий проводили с помощью ротационного вискозиметра «САР 2000+» («АМЕТЕК Brookfield», США), используя измерительную систему типа «конус—плита».

Результаты и их обсуждение

Полимерные дисперсии могут характеризоваться как агрегативной, так и седиментационной устойчивостью. Потеря седиментационной устойчивости не всегда сопровождается потерей агрегативной устойчивости, т. е. возможно сохранение во времени первоначального размера частиц дисперсной фазы при расслоении системы. Такие дисперсии легко редуцируются, 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 обеспечения их устойчивости используют ПАВ, обеспечивающие поверхностную лиофилизацию и придание гидрофильности полимерным частицам. Другим вариантом стабилизации является гидрофилизация поверхности полимерных частиц за счет изменения состава сополимера [2].

Одним из основных факторов, обеспечивающих устойчивость дисперсий полимеров, является величина поверхностного натяжения на границе раздела фаз «вода—частица полимера», что в свою очередь зависит от поведения стабилизатора на межфазной границе. Таким образом, межфазные явления на границе раздела фаз оказывают влияние как на агрегативную устойчивость композиции, так и на эксплуатационные свойства, 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.

Хорошо известно, что количество и химическая природа используемого при эмульсионной полимеризации ПАВ оказывает существенное влияние на глубину протекания реакции полимеризации, размер частиц дисперсной фазы и их распределение по размерам, вязкость, общую стабильность латекса и чистоту. ПАВ также оказывают влияние на конечные свойства дисперсий и покрытий на их основе такие как пленкообразующая способность, адгезия, смачиваемость и смачивающая способность, водопроницаемость и водопоглощение, а также склонность к

пенообразованию. Для получения устойчивых к рас- слоению и коагуляции дисперсных систем полимеров важным является выбор стабилизатора. Использование ПАВ в качестве эмульгатора позволяет создать вокруг частиц дисперсной фазы защитную оболочку, которая формируется на поверхности капли за счет адсорбции и определенной ориентации дифильных молекул. При получении и исследовании эмульсионных систем основное внимание уделяют снижению поверхностного натяжения на границах раздела фаз «дисперсия–воздух» и «дисперсионная среда–частица полимера», поскольку чем они ниже, тем, как правило, более устойчива эмульсионная система. Для выбора эмульгатора с требуемыми коллоидными свойствами провели их сравнительный анализ по ряду свойств: поверхностное натяжение водных растворов ПАВ, критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), поверхностная активность ПАВ. Результаты приведены в табл. 2. Известно [3], что чем выше поверхностная активность ПАВ, тем выше способность к мицеллообразованию у данного ПАВ и тем ниже его ККМ. Установлено, что для исследованных ПАВ ККМ уменьшается, а поверхностная активность увеличивается в следующем ряду:

ДСNa → ДБСNa → твин-60 → твин-80 → ОП-10.

Поскольку поверхностная активность — это количественная мера способности ПАВ понижать поверхностное натяжение растворителя, то чем выше ее величина, тем эффективнее применяемый ПАВ. С другой стороны, чем выше способность ПАВ к мицеллообразованию, тем более эффективным стабилизатором он является. Таким образом для эффективной соллобилизации мономера и образования капель минимального размера значение ККМ должно быть минимальным. В связи с вышесказанным, среди исследованных ПАВ наиболее эффективными среди ПАВ различных типов являются анионный ДБСNa и неионогенный ОП-10, которые в дальнейшем и использовались в качестве эмульгаторов при синтезе функционализированных стирол-акриловых дисперсий. Известно, что АПАВ препятствуют коагуляции за счет электростатического отталкивания, возникающего между полимерными частицами, на поверхности которых адсорбированы молекулы анионоактивных ПАВ. В то время как НПАВ, особенно полиэтоксилаты, препятствуют коагуляции за счет пространственной или стерической стабилизации [4].

Предварительные экспериментальные исследования показали, что использование только НПАВ (ОП-10) при эмульсионной полимеризации стирол-акриловых дисперсий, приводит к образованию крупных частиц дисперсной фазы, склонных к седиментации. Можно предположить, что большой размер частиц обусловлен образованием агломератов, формирующихся из более мелких частиц в результате неконтролируемой коагуляции. При этом увеличение концентрации данного ПАВ не позволяет повысить устойчивость эмульсии. В результате синтеза образовывались латексы, которые теряли свою устойчивость в течение нескольких суток. Это свидетельствует о неэффективности ОП-10 в качестве индивидуального эмульгатора.

Литературные данные [5–10] свидетельствуют, что смеси ПАВ являются более эффективными стабилизаторами по сравнению с индивидуальными соединениями. Сочетание АПАВ, обеспечивающих эффективное мицеллообразование и возможность управления размером частиц, а также электростатическую стабилизацию коллоидной системы, с НПАВ, влияющими на увеличение механической, электролитической, термической стабильности, а также стабильности к замерзанию — оттаиванию, позволяет добиться нужного баланса свойств дисперсий. Особенности поведения смешанных систем связаны с наличием специфических взаимодействий между молекулами (ионами) ПАВ различных типов, которые могут приводить к усилению или ослаблению действия смеси в отношении какого-либо свойства системы. Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное натяжение использовали водные растворы различных концентраций, содержащие НПАВ(ОП-10) : АПАВ (ДБСNa) в соотношениях, равных 1/9; 1/5; 1/3; 1/1,5; 1/1; 1,5/1; 3/1; 5/1; 9/1.

Величины ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях ОП-10:ДБСNa, определяли турбидиметрическим и сталагмометрическим методами по изломам на концентрационных зависимостях мутности и поверхностного натяжения исследуемых водных растворов (табл. 3).

Определенные значения величин критических концентраций мицеллообразования индивидуальных ПАВ и их смесей использовали для оценки синергетического эффекта в изучаемых смесях ПАВ.

В соответствии с уравнением Ланге-Бека

Таблица 2 — Поверхностные свойства ПАВ при температуре (20 ± 1) °С
Table 2 — Surface properties of surfactants at a temperature of (20 ± 1) °С

Наименование свойств ПАВ	Наименование ПАВ и значения свойств				
	ДСNa	ДБСNa	Твин-60	Твин-80	ОП-10
Поверхностное натяжение водных растворов ПАВ ($C = 1 \text{ г/л}$), Дж/м ²	0,0488	0,0347	0,05893	0,0548	0,0353
Поверхностная активность ПАВ, Дж·л/(моль·м ²)	0,024	0,486	0,499	0,509	0,635
Критическая концентрация мицеллообразования ПАВ, ммоль/л	8,30	1,20	0,85	0,82	0,34

Таблица 3 — Параметры межмолекулярного взаимодействия и состав мицелл для смесей ПАВ ДБСNa–ОП-10
Table 3 — Parameters of intermolecular interaction and micelle composition for surfactant mixtures DBSNa–OP-10

Смесь ОП-10 : ДБСNa	Мольная доля НПАВ в бинарной смеси, <i>a</i>	ККМ C_{12} , ммоль/л		Мольная доля НПАВ в мицелле, X_m	Параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах, β_m
		по данным сталагмометрического метода	по данным турбидиметрического метода		
0/1	0,00	1,20	1,21	—	—
1/9	0,10	0,32	0,35	0,4300	-4,676
1/5	0,16	0,26	0,29	0,4739	-4,759
1/1,5	0,40	0,19	0,21	0,5626	-4,825
1/1	0,50	0,31	0,28	0,6372	-2,544
1,5/1	0,60	0,29	0,27	0,6760	-2,651
5/1	0,83	0,20	0,21	0,7135	-4,578
9/1	0,90	0,27	0,27	0,8075	-3,294
1/0	1,00	0,34	0,33	—	—

можно рассчитать теоретические значения ККМ для смеси ПАВ:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{a}{C_1} + \frac{1-a}{C_2}, \quad (1)$$

где C_1 , ммоль/л — ККМ НПАВ; C_2 , ммоль/л — ККМ АПАВ; C_{12} , ммоль/л — ККМ смеси ПАВ; a — мольная доля НПАВ в бинарной смеси; $(1 - a)$ — мольная доля АПАВ в бинарной смеси.

При выводе этого уравнения принимали, что силы взаимодействия между разнотипными и однотипными компонентами в смешанной мицелле одинаковы [11].

На основании расчетных данных построена зависимость теоретического значения ККМ смеси ПАВ от мольной доли НПАВ в бинарной смеси (рис. 1, кривая 1), а также аналогичные зависимости на основании экспериментально полученных значений ККМ (рис.1, кривые 2, 3).

ККМ, ммоль/л

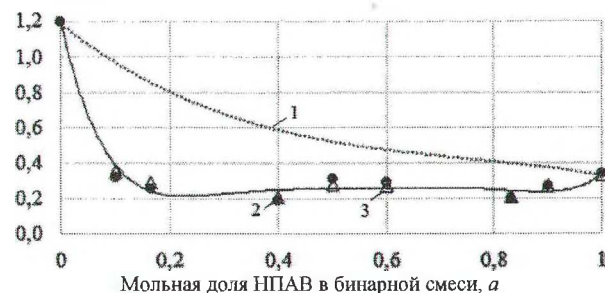


Рисунок 1— Зависимость ККМ от состава бинарной смеси ПАВ. Метод определения ККМ: 1 – расчетный (по уравнению Ланге-Бека); 2 – сталагмометрический; 3 – турбидиметрический
Fig. 1 — Dependence of critical concentration of micelle formation on the composition of a binary mixture of surfactants. Method for determining the critical concentration of micelle formation: 1– calculated (according to the Lange-Beck equation); 2 – stalagmometric; 3 – turbidimetric

Из рис. 1 видно, что для изученной смеси НПАВ и АПАВ (ОП-10 и ДБСNa), компоненты которой имеют близкие значения ККМ, характерно

существенное отклонение от теоретического значения. Такое различие между экспериментальными и теоретическими значениями ККМ, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека во всем диапазоне a , свидетельствует об отклонении от идеального поведения. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными [12, 13].

Для расчета состава мицелл, образованных бинарными смесями ПАВ, использовали термодинамический подход Рубина, в основе которого лежит теория регулярных растворов. Эту модель с успехом используют при анализе поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной природы [14–16].

Для расчета мольной доли (X_m) НПАВ в мицелле использовали уравнение (2):

$$\frac{X_m^2 \ln \left(\frac{aC_{12}}{X_m C_1} \right)}{(1-X_m)^2 \ln \left[\frac{(1-a)C_{12}}{(1-X_m)C_2} \right]} = 1. \quad (2)$$

Параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах (β_m) рассчитывали по уравнению (3):

$$\beta_m = \frac{\ln \left(\frac{aC_{12}}{X_m C_1} \right)}{(1-X_m)^2}, \quad (3)$$

где $(1-X_m)$ — мольная доля АПАВ в мицелле.

На рис. 2 показана зависимость мольной доли НПАВ в мицеллах от состава изученных бинарных смесей. Кривая 1 соответствует одинаковому составу мицелл и исходной бинарной смеси ПАВ; кривая 2 — результат расчета по уравнению (2). Видно, что кривая зависимости мольной доли НПАВ в мицеллах от мольной доли в растворе имеет S-образную форму, что свидетельствует о неидеальном поведении рассмотренных ПАВ в мицеллах. Такое несоответствие расчетной и экспериментальной кривых указывает на взаимодействие полярных групп.

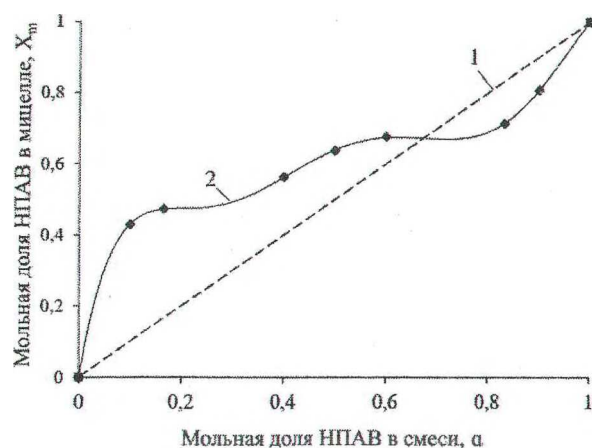


Рисунок 2 — Зависимость состава мицелл от состава смеси ПАВ: 1 — одинаковый состав мицелл и смеси ПАВ; 2 — состав мицелл рассчитан по уравнению (2)

Fig. 2 — The dependence of the micelle composition on the composition of the surfactant mixture: 1 — the same composition of micelles and surfactant mixture; 2 — the micelle composition is calculated by equation (2)

Представленные в табл. 2 расчетные значения параметра взаимодействия НПАВ и АПАВ имеют отрицательные значения во всем диапазоне a . Это свидетельствует о взаимном притяжении разнотипных ПАВ в указанном диапазоне их соотношений. Согласно теории Ланге-Бека [11, 17] соблюдение двух условий: $\beta_m < 0$ и $|\ln(C_1/C_2)| < |\beta_m|$, свидетельствует о синергизме в мицеллообразовании. По-видимому, добавление ОП-10 способствует вовлечению ДБСNa в мицеллы, поскольку объемные алкилфенольные фрагменты уменьшают взаимное электростатическое отталкивание анионных групп. Вместе с тем вероятна и возможность образования

водородных связей между гидроксильными группами молекул ОП-10 и сульфатными анионами ДБСNa [18]. В совокупности электростатическая стабилизация анионным ПАВ и стерическая стабилизация неионогенным ПАВ приводит к взаимному их усилению. С использованием исследованных бинарных смесей ПАВ синтезировали гидроксилсодержащие стирол-акриловые дисперсии. В табл. 4 представлено влияние состава сополимеров и смесевоемульгатора, использованного при синтезе дисперсий, на значения ζ -потенциала, динамической вязкости и их внешнего вида.

Одним из определяющих факторов устойчивости дисперсий является электростатический. Двойной электрический слой характеризуется поверхностной плотностью заряда, поверхностным потенциалом, толщиной диффузной части двойного слоя, что в свою очередь и определяет устойчивость и электрокинетические свойства дисперсий [19]. Для оценки электростатического фактора устойчивости используется электрокинетический потенциал (ζ -потенциал). Частицы синтезированной дисперсии имеют отрицательный ζ -потенциал, обусловленный наличием заряженных частиц АПАВ (табл. 4). Известно, чем больше ζ -потенциал по модулю, тем выше агрегативная устойчивость системы. Коагуляция начинается, когда электрокинетический потенциал достигает критического значения $|\zeta| = 25\text{--}30$ мВ [20]. Величина ζ -потенциала синтезированных дисперсий при мольной доле НПАВ в бинарной смеси $0 < a < 0,4$ составляет минус 67–минус 35 мВ, что свидетельствует об их агрегативной устойчивости за счет стабилизирующего действия выбранной системы эмульгаторов.

Таблица 4 — Влияние состава сополимеров и способа стабилизации дисперсий на устойчивость и реологические свойства дисперсий
Table 4 — Influence of the copolymers composition and the stabilization of dispersions method on the stability and rheological properties of dispersions

№ образца	Состав дисперсии*	ζ -потенциал, мВ	Вязкость**, Па·с	Визуальная оценка дисперсии через 30 суток после синтеза
1	БА-Ст $a = 0$	$-67,0 \pm 2,46$	1,23	Устойчивая дисперсия, высоковязкая, не обладает текучестью
2	БА-Ст $a = 0,2$	$-58,2 \pm 2,19$	1,18	Устойчивая дисперсия, высоковязкая, не обладает текучестью
3	БА-Ст-ГЭА-1% $a = 0,2$	$-52,3 \pm 1,78$	1,05	Устойчивая дисперсия, вязкая, обладает низкой текучестью
4	БА-Ст-ГЭМА-1% $a = 0,2$	$-52,1 \pm 1,90$	1,12	Устойчивая дисперсия, вязкая, обладает низкой текучестью
5	БА-Ст-ГЭМА-5% $a = 0,2$	$-49,1 \pm 2,14$	0,98	Устойчивая дисперсия, вязкая, обладает текучестью
6	БА-Ст-ГЭМА-1% $a = 0,4$	$-35,0 \pm 1,17$	0,67	Устойчивая дисперсия, вязкая, обладает высокой текучестью
7	БА-Ст-ГЭА-1% $a = 0,5$	$-18,2 \pm 2,01$	—	Не устойчивая дисперсия, обладает высокой текучестью, содержит малую долю мелкодисперсного коагулята
8	БА-Ст-ГЭА-1% $a = 0,8$	$-8,3 \pm 2,34$	—	Не устойчивая дисперсия, обладает высокой текучестью, содержит значительную долю мелкодисперсного коагулята
9	БА-Ст-ГЭА-1% $a = 0,9$	$-6,3 \pm 1,91$	—	Дисперсия не устойчивая, расслаивается
10	БА-Ст $a = 1$	—	—	Дисперсия не устойчивая, расслаивается

Примечание: * — общее содержание эмульгаторов составляет 5 мас.% от суммы масс мономеров; ** — скорости сдвига 100 c^{-1} , температура $20 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание нелетучих веществ в дисперсиях $50 \pm 2\%$

Как видно из приведенных в табл. 4 данных, электрокинетический потенциал чрезвычайно зависит от гидрофиллизации сополимера. В случае нефункционализованного сополимера заряд частиц определяется только адсорбцией АПАВ на поверхности полимера при формировании двойного электрического слоя (образцы № 1, 2). Однако при стабилизации гидроксилсодержащего сополимера сольватная оболочка формируется не только за счет адсорбции АПАВ, но и за счет водородных связей с гидроксильными группами ГЭА/ГЭМА, что затрудняет разрушение ДЭС при электрофорезе и уменьшает значение ζ -потенциала по модулю (образцы № 3–9) [4]. При этом фактическая устойчивость дисперсий остается на высоком уровне. Следует заметить, что увеличение мольной доли НПАВ в составе смешанного эмульгатора до 0,5 (НПАВ : АПАВ = 1 : 1) и более приводит к существенному снижению по модулю значения электрокинетического потенциала и образованию дисперсий, содержащих мелкозернистый коагулом, что исключает возможность формирования бездефектных покрытий. Одновременно с увеличением мольной доли НПАВ в составе бинарной смеси эмульгаторов наблюдается и уменьшение вязкости дисперсий.

На рис. 3 схематически представлено строение функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарной смесью ПАВ.

Таким образом, несмотря на возникновение синергетического эффекта при использовании смешанного эмульгатора, его эффективное стабилизирующее действие проявляется только при $0 \leq \alpha \leq 0,4$.

Исследование реологических свойств синтезированных дисперсий показало, что образцы относятся к неньютоновским жидкостям и характеризуются псевдопластичным течением. Это отражено в нелинейном характере зависимости динамической вязкости под действием деформационной нагрузки (рис. 4). При этом дисперсии проявляют тиксотропные свойства. Установлено, что при увеличении концентрации гидроксилсо-

державшего мономера в составе сополимера, вязкость дисперсии снижается, причем в случае использования в качестве сомономера гидроксиэтилакрилата эта зависимость выражена более интенсивно при низких скоростях сдвига.

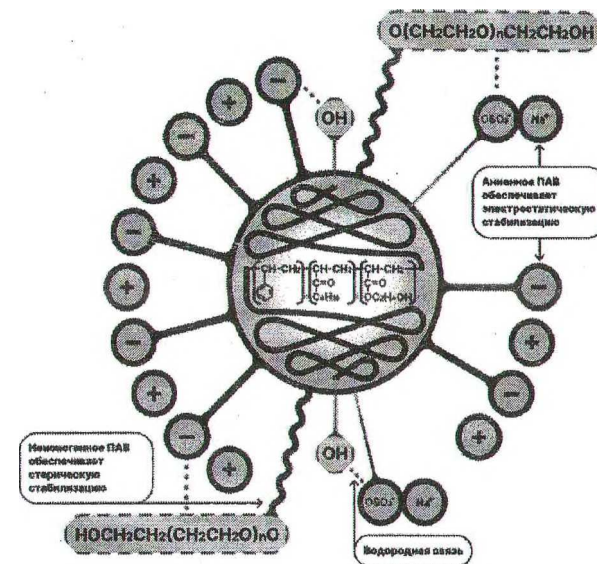


Рисунок 3 — Схематическое изображение строения функционализированной стирол-акриловой частицы, стабилизированной бинарной смесью ПАВ

Fig. 3 — Schematic representation of the structure of a functionalized styrene-acrylic particle stabilized by a binary mixture of surfactants

Анализ значений динамической вязкости для образцов, стабилизированных бинарными смесями ПАВ с их различным соотношением свидетельствует, что увеличение доли ОП-10 в составе смеси приводит к возрастанию вязкости дисперсий (табл. 3). Это, вероятно, связано со стерическим механизмом стабилизации НПАВ, в отличие от АПАВ, который способствует снижению межмолекулярного притяжения между полимерными частицами за счет электростатического отталкивания.

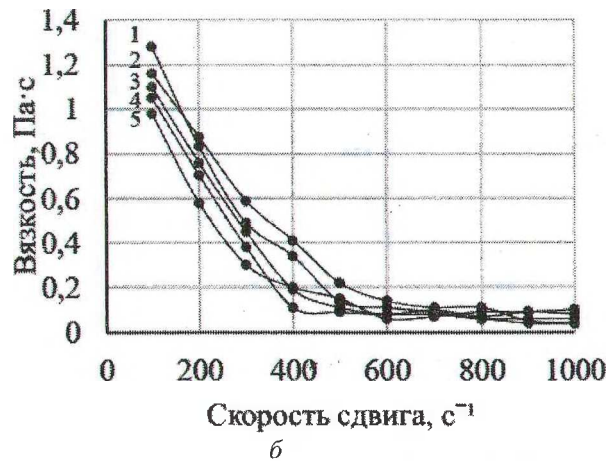
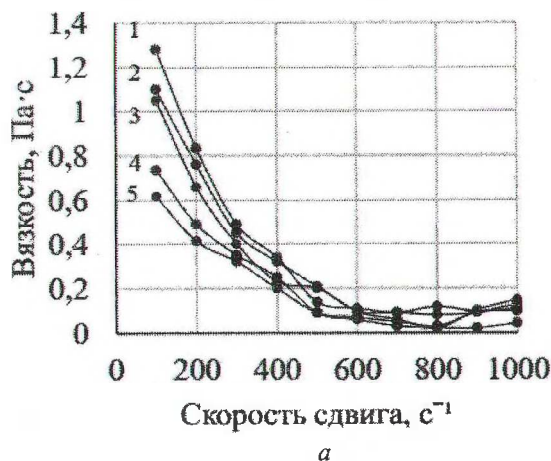


Рисунок 4 — Реологические кривые дисперсий стирол-акриловых сополимеров, функционализированных ГЭА (а) и ГЭМА (б), при различных концентрациях функциональных сомономеров при $\alpha = 0,2$: 1 – 0 мол.%; 2 – 0,5 мол.%; 3 – 1 мол.%; 4 – 3 мол.%; 5 – 5 мол.%
Fig. 4 — Rheological dispersion curves of styrene-acrylic copolymers functionalized by GEA (a) and GEMA (b) at different concentrations of functional comonomers at $\alpha = 0,2$: 1 – 0 mol.%, 2 – 0.5 mol.%, 3 – 1 mol.%, 4 – 3 mol.%, 5 – 5 mol.%

Выводы

Изучены коллоидные свойства ряда ПАВ и их бинарных смесей. Методом эмульсионной полимеризации синтезированы функционализированные стирол-акриловые дисперсии гидроксилсодержащими мономерами. Показано, что использование смешанных эмульгаторов позволяет добиться синергетического эффекта. Установлено, что при $0 \leq a \leq 0,4$ наблюдается максимальная агрегативная устойчивость дисперсий, характеризующихся значениями ζ -потенциала в диапазоне от минус 67 мВ до минус 35 мВ. Показано влияние состава сополимера и эмульгатора на реологические свойства дисперсий. Полученные латексы перспективны для использования в качестве термореактивных пленкообразующих веществ в лакокрасочной промышленности.

Благодарности

Выполнение данной работы финансировалось в рамках НИР ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многофункциональные и композиционные материалы» задание 4.2.6 (НИР 1) «Синтез импортозамещающих термореактивных стирол-акриловых пленкообразователей для гибридных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

Обозначения

АПАВ — анионное поверхностно-активное вещество; БА — бутилакрилат; ГЭА — гидроксипропилакрилат; ГЭМА — гидроксипропилметакрилат; ДБСNa — додецилбензосульфат натрия; ДСNa — додецилсульфат натрия; КKM — критическая концентрация мицеллообразования; НПАВ — неионогенное поверхностно-активное вещество; ПАВ — поверхностно-активное вещество; Ст — стирол; a — мольная доля НПАВ в бинарной смеси; C_1 , ммоль/л — КKM НПАВ; C_2 , ммоль/л — КKM АПАВ; C_{12} , ммоль/л — КKM смеси ПАВ; $(1 - a)$ — мольная доля АПАВ в бинарной смеси; β_m — параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах; X_m — мольная доля НПАВ в мицелле.

Литература

1. Вережников В. Н., Гермашева И. И., Крысин М. Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ : учебное пособие. СПб. [и др.] : Лань, 2015. 299 с.
2. Назаров В. В., Гродский А. С., Моргунов А. Ф., Шабанова Н. А., Кривошепов А. Ф., Колосов А. Ю. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы : учебное пособие для вузов / под ред. В. В. Назарова, А. С. Гродского. М. : Академкнига, 2007. 374 с.
3. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М. : Химия, 1980. 295 с.
4. Liu Yang, Xiaoli Qin, Jianquan Kan, Xiong Liu, Jinfeng Zhong. Improving the Physical and Oxidative Stability of Emulsions Using Mixed Emulsifiers: Casein-Octenyl Succinic Anhydride Modified Starch Combinations // *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 7, pp. 1018–1035. doi: 10.3390/nano9071018
5. Дремук А. П., Киенская К. И., Жилина О. В., Махова Н. И., Ильющенко Е. В., Авраменко Г. В. Разработка рецептуры модельной косметической эмульсии, стабилизированной смесью неионогенного и анионного ПАВ // *Химическая тех-*

- нология. 2014. Т. 15, № 8. С. 493–499.
6. Плетнев М. Ю. Мицеллообразование и специфические взаимодействия в водных растворах смесей ПАВ // *Успехи коллоидной химии : сборник статей / под ред. А. И. Русанова. Л. : Химия, 1991. С. 60–82.*
7. Новые разработки в области функциональных добавок (по материалам зарубежной печати) // *Лакокрасочная промышленность*. 2015. № 6. С. 20–22.
8. Зуева О. С., Макшакова О. Н., Идиятуллин Б. З., Файзуллин Д. А., Беневоленская Н. Н., Боровская А. О., Шарипова Э. А., Осин Ю. Н., Сальников В. В., Зуев Ю. Ф. Структура и свойства водных дисперсий додецилсульфата натрия с углеродными нанотрубками // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2016. № 5. С. 1208–1215.
9. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // *Успехи химии*. 2005. Т. 74, № 2. С. 138–154.
10. Харитонов Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ // *Коллоидный журнал*. 2002. Т. 64, № 2. С. 249–256.
11. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение : пер. с англ. / под ред. Л. П. Зайченко. СПб. : Профессия, 2007. 240 с.
12. Стужук А. Н., Школьников А. В., Горбатов П. С., Грицкова И. А. Влияние природы эмульгатора и концентрации полимера на дисперсность и устойчивость искусственных полимерных суспензий на основе поликарбоната и полиметилметакрилата // *Тонкие химические технологии*. 2021. Т. 16, № 6. С. 490–501.
13. Hietreuelo J. M., Aguiar J., Ruiz C. C. Stability, interaction, size, and microenvironmental properties of mixed micelles of decanoyl-N-methylglucamide and Sodium Dodecyl Sulfate // *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 24, pp. 10419–10426. doi: 10.1021/la048278i
14. Holland P. M. Modeling mixed surfactant systems // *Mixed surfactant systems / eds. P. M. Holland, D. N. Rubingh. Washington : American Chemical Society, 1992, pp. 31–44. (ASC Symp. Ser., Vol. 501).*
15. McClements D. J., Jafari S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review // *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 251, pp. 55–79. doi: 10.1016/j.cis.2017.12.001
16. Соболева О. А., Кривошепова М. В. Смешанные мицеллы и адсорбционные слои неионогенного поверхностно-активного вещества с катионным (мономерным и димерным) // *Вестник Московского Университета. Серия 2. Химия*. 2004. Т. 45, № 5. С. 344–349.
17. Иванова Н. И. Мицеллообразование и поверхностные свойства водных растворов бинарных смесей ТВИН-80 и бромид дидецилтриметиламмония // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2012. Т. 53, № 1. С. 44–49.
18. Миргородская А. Б., Кушназарова Р. А., Лукашенко С. С., Захарова Л. Я. Смешанные мицеллярные растворы гексадецилпиридиниевых ПАВ и ТВИН 80: агрегационное поведение и соллобилизационные свойства // *Журнал физической химии*. 2020. Т. 94, № 9. С. 1385–1390.
19. Jiang J., Yu S., Zhang W., Zhang H., Cui Z., Xia W., Binks B. P. Charge-Reversible Surfactant-Induced Transformation Between Oil-in-Dispersion Emulsions and Pickering Emulsions // *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, is. 21, pp. 11793–11798. doi:10.1002/anie.202102098
20. *Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids / eds. S. Nimesh, N. Gupta, R. Chandra. Cambridge : Woodhead Publ., 2017. 256 p.*

References

1. Verezhnikov V. N., Germasheva I. I., Krysin M. Yu. *Kolloidnaya khimiya poverkhnostno-aktivnykh veshchestv* [Colloidal chemistry of surfactants]. Saint-Petersburg [et al.] : Lan' Publ., 2015. 299 p.
2. Nazarov V. V., Grodskiy A. S., Morgunov A. F., Shabanova N. A., Krivoshchepov A. F., Kolosov A. Yu. *Praktikum i zadachnik po kolloidnoy khimii. Poverkhnostnye yavleniya i*

- dispersnye sistemy* [Workshop and task book on colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems]. Eds. V. V. Nazarov, A. S. Grodskiy. Moscow : Akademkniga Publ., 2007. 374 p.
- Eliseeva V. I. *Polimernye dispersii* [Polymer dispersions]. Moscow : Khimiya Publ., 1980. 295 p.
 - Liu Yang, Xiaoqi Qin, Jianquan Kan, Xiong Liu, Jinfeng Zhong. Improving the Physical and Oxidative Stability of Emulsions Using Mixed Emulsifiers: Casein-Octenyl Succinic Anhydride Modified Starch Combinations. *Nanomaterials*, 2019, vol. 9, no. 7, pp. 1018–1035. doi: 10.3390/nano9071018
 - Dremuk A. P., Kienskaya K. I., Zhilina O. V., Makhova N. I., Il'yushenko E. V., Avramenko G. V. Razrabotka retseptury model'noy kosmeticheskoy emul'sii, stabilizirovannoy smes'yu neionogennogo i anionnogo PAV [Formulation of a model cosmetic emulsion, stabilized mixture of non-ionic and anionic surfactants]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2014, vol. 15, no. 8, pp. 493–499.
 - Pletnev M. Yu. Mitselloobrazovanie i spetsificheskie vzaimodeystviya v vodnykh rastvorakh smesey PAV [Micellation and specific interactions in aqueous solutions of surfactant mixtures]. *Uspekhi kolloidnoy khimii* [Success of colloid chemistry]. Ed. A. I. Rusanov. Leningrad : Khimiya Publ., 1991, pp. 60–82.
 - Novye razrabotki v oblasti funktsional'nykh dobavok (po materialam zarubezhnoy pechati) [New developments in functional additives (based on foreign printing materials)]. *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [The coatings industry], 2015, no. 6, pp. 20–22.
 - Zueva O. S., Makshakova O. N., Idiyatullin B. Z., Fayzullin D. A., Benevolenskaya N. N., Borovskaya A. O., Sharipova E. A., Osin Yu. N., Saif'nikov V. V., Zuev Yu. F. Struktura i svoystva vodnykh dispersiy dodetsilsulfata natriya s uglerodnymi nanotrubkami [Structure and properties of aqueous dispersions of sodium dodecylsulfate with carbon nanotubes]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya* [Izvestia of the Academy of Sciences. Chemical series], 2016, no. 5, pp. 1208–1215.
 - Smirnova N. A. Fazovoe povedenie i formy samoorganizatsii rastvorov smesey poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Phase behavior and forms of self-organization of solutions of surfactant mixtures]. *Uspekhi khimii* [Russian Chemical Reviews], 2005, vol. 74, no. 2, pp. 138–154.
 - Kharitonova T. V., Ivanova N. I., Summ B. D. Adsorbtsiya i mitselloobrazovanie v rastvorakh smesey bromid dodetsilpiridiniya – neionogennoe PAV [Adsorption and micellization in dodecylpyridinium bromide blend solutions – non-ionic surfactant]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2002, vol. 64, no. 2, pp. 249–256.
 - Lange K. R. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. Ed. L. P. Zaychenko. Saint-Petersburg : Profssiya Publ., 2007. 240 p.
 - Stuzhuk A. N., Shkol'nikov A. V., Gorbatov P. S., Gritskova I. A. Vliyaniye prirody emul'gatora i kontsentratsii polimera na dispersnost' i ustoychivost' iskusstvennykh polimernykh suspenziy na osnove polikarbonata i polimetilmetakrilata [Influence of emulsifier nature and polymer concentration on dispersion and stability of synthetic polymer suspensions based on polycarbonate and polymethylmethacrylate]. *Tonkie khimicheskie tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2021, vol. 16, no. 6, pp. 490–501.
 - Hierrezuelo J. M., Aguiar J., Ruiz C. C. Stability, interaction, size, and microenvironmental properties of mixed micelles of decanoyl-N-methylglucamide and Sodium Dodecyl Sulfate. *Langmuir*, 2004, vol. 20, no. 24, pp. 10419–10426. doi: 10.1021/la048278i
 - Holland P. M. *Modeling mixed surfactant systems. Mixed surfactant systems*. Eds. P. M. Holland, D. N. Rubingh. Washington : American Chemical Society, 1992, pp. 31–44. (ASC Symp. Ser., vol. 501).
 - McClements D. J., Jafari S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2018, vol. 251, pp. 55–79. doi: 10.1016/j.cis.2017.12.001
 - Soboleva O. A., Krivobokova M. V. Smeshannyye mitselly i adsorbtsionnyye sloi neionogennogo poverkhnostno-aktivnogo veshchestva s kationnyim (monomernym i dimernym) [Mixed micelles and adsorption layers of non-ionic surfactant with cation (monomeric and dimer)]. *Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 2. Khimiya* [Herald of Moscow University. Series 2. Chemistry], 2004, vol. 45, no. 5, pp. 344–349.
 - Ivanova N. I. Mitselloobrazovanie i poverkhnostnyye svoystva vodnykh rastvorov binarnykh smesey TVIN-80 i bromida tsetiltrimetilammoniya [Micellation and surface properties of aqueous solutions of binary mixtures TWIN-80 and cetyltrimethylammonium bromide]. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya* [Herald of Moscow University. Series 2. Chemistry], 2012, vol. 53, no. 1, pp. 44–49.
 - Mirgorodskaya A. B., Kushnazarova R. A., Lukashenko S. S., Zakharova L. Ya. Smeshannyye mitsellyarnyye rastvory geksadetsilpiperidiniyevykh PAV i TVIN 80: agregatsionnoye povedenie i solyubilizatsionnyye svoystva [Mixtures of micellar solutions of hexadecylpiperidinium surfactants and TWIN 80: aggregation behavior and solubilizing properties]. *Zhurnal fizicheskoy khimii* [Russian Journal of Physical Chemistry A], 2020, vol. 94, no. 9, pp. 1385–1390.
 - Jiang J., Yu S., Zhang W., Zhang H., Cui Z., Xia W., Binks B. P. Charge-Reversible Surfactant-Induced Transformation Between Oil-in-Dispersion Emulsions and Pickering Emulsions. *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, is. 21, pp. 11793–11798. doi:10.1002/anie.202102098
 - Advances in nanomedicine for the delivery of therapeutic nucleic acids*. Eds. S. Nimesh, N. Gupta, R. Chandra. Cambridge : Woodhead Publ., 2017. 256 p.

Поступила в редакцию 28.07.2023

© А. И. Глоба, Е. О. Богдан, А. Ю. Балаш, 2023