

А. И. Глоба, зам. начальника НИЧ, канд. хим. наук;
Е. О. Богдан, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
А. Ю. Балаш, магистрант (ОАО «Пассатсталь», г. Минск)

СТАБИЛИЗАЦИЯ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ БИНАРНЫМИ СМЕСЯМИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Одним из перспективных направлений создания экологически безопасных технологий синтеза водных полимерных дисперсий, используемых в качестве пленкообразующих веществ и клеев, является разработка процесса эмульсионной полимеризации. При этом определяющей технической характеристикой водно-дисперсионных полимерных систем является их агрегативная устойчивость, которая достигается за счет использования эмульгирующих веществ в процессе синтеза.

Литературные данные [1–4] свидетельствуют, что смеси поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются более эффективными, чем индивидуальные соединения. Сочетание анионогенных ПАВ, обеспечивающих эффективное мицеллообразование и возможность управления размером частиц, а также электростатическую стабилизацию коллоидной системы, с неионогенными ПАВ, препятствующими коагуляции за счет пространственной или стерической стабилизации и 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.

Цель работы заключалась в создании высокоустойчивых полимерных дисперсий на основе акриловых сополимеров за счет использования бинарных смесей поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Для исследования влияния состава смеси водорастворимых ПАВ на поверхностное натяжение использовались водные растворы различных концентраций, содержащие НПРАВ(ОП-10):АПРАВ (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 критической концентрации мицеллообразования (ККМ) индивидуальных ПАВ и их смесей при различных соотношениях ОП-10:ДБСNa, определяли из данных графиков изотерм поверхностного натяжения их водных растворов путем проведения касательных при переходе изотермы на плато, а также путем построения диф-

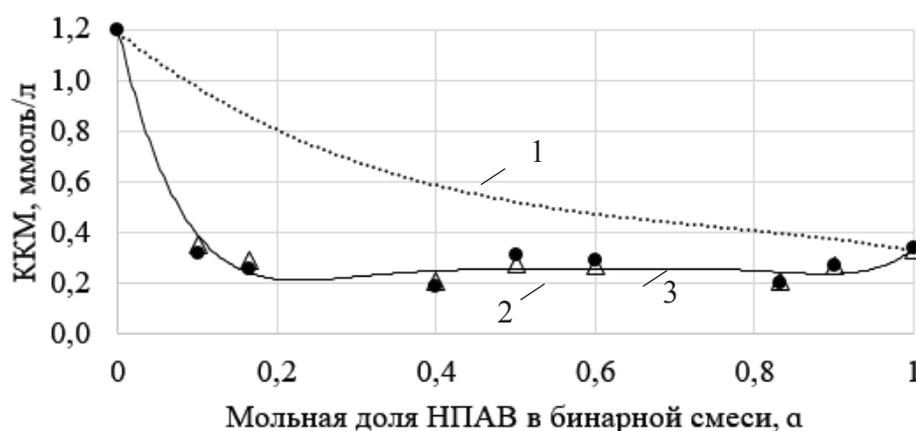
ференциальной формы полученной функции, что позволило получить более точные результаты (таблица).

Таблица – Параметры межмолекулярного взаимодействия и состав мицелл для смесей ПАВ ДБСNa–ОП-10

Смесь ОП-10:ДБСNa	Мольная доля НПАВ в бинарной смеси, α	ККМ C_{12} , ммоль/л	Мольная доля НПАВ в мицелле, X_m	Параметр взаимодействия ПАВ в смешанных мицеллах, β_m
0/1	0,0	1,20	–	–
1/9	0,1	0,32	0,4300	-4,676
1/5	0,16	0,26	0,4739	-4,759
1/1,5	0,4	0,19	0,5626	-4,825
1/1	0,5	0,31	0,6372	-2,544
1,5/1	0,6	0,29	0,6760	-2,651
5/1	0,83	0,20	0,7135	-4,578
9/1	0,9	0,27	0,8075	-3,294
1/0	1,0	0,34	–	–

Определенные значения величин ККМ индивидуальных ПАВ и их смесей были использованы для оценки синергетического эффекта в изучаемых смесях ПАВ. Теоретические значения ККМ для смеси ПАВ рассчитывались в соответствии с уравнением Ланге-Бека [5].

На основании расчетных данных построена зависимость теоретического значения ККМ смеси ПАВ от мольной доли НПАВ в бинарной смеси (рисунок 1, кривая 1). Кривые 2 и 3 – это аналогичные зависимости, полученные по экспериментальным значениям ККМ, определенным по данным поверхностного натяжения и оптической плотности соответственно.



- ККМ, определенная по данным поверхностного натяжения
- Δ ККМ, определенная по данным оптической плотности

Рисунок 1 – Зависимость ККМ от состава бинарной смеси ПАВ

Из рисунка 1 видно, что для изученной смеси НПАВ и АПАВ (ОП-10 и ДБСNa), отдельные компоненты которой имеют близкие значения КKM, характерно существенное отклонение от теоретического значения. Такое различие между экспериментальными и теоретическими значениями КKM, рассчитанными по уравнению Ланге-Бека, во всем диапазоне α свидетельствует об отклонении состава мицелл от идеального.

Для расчета состава мицелл в смешанных системах ПАВ в водных растворах использовали термодинамический подход Рубина, в основе которого лежит теория регулярных растворов. Эта модель с успехом используется при анализе поведения мицеллярных растворов смесей ПАВ разной природы.

Представленные в таблице 1 расчетные значения параметра взаимодействия НПАВ и АПАВ имеют отрицательные значения во всем диапазоне α . Это свидетельствует о взаимном притяжении разнотипных ПАВ в указанном диапазоне их соотношений. Согласно теории Ланге-Бека считается, что 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. В совокупности электростатическая стабилизация анионным ПАВ и стерическая стабилизация неионогенным ПАВ приводит к взаимному их усилению.

С использованием исследованных соотношений НПАВ и АПАВ были синтезированы акриловые дисперсии различных составов. Для установления влияния состава сополимера на агрегативную устойчивость латексных систем была проведена серия синтезов с использованием различного мономерного состава реакционной смеси.

Дисперсии, полученные с использованием в качестве мономеров бутилакрилата (БА) и метилметакрилата (ММА), а также гексилэтилакрилата (ГЭА) и ММА, показали достаточно высокую устойчивость при использовании в качестве эмульгатора как ДСNa, ДБСNa, так и смесей ДСNa+ОП-10, ДБСNa+ОП-10. При этом стоит отметить, что использование смесей неионогенного и анионного ПАВ приводит к заметному снижению вязкости дисперсий при одинаковом мономерном составе сополимеров: динамическая вязкость снижается от 1,15 до 0,98 и от 1,30 до 1,06 Па·с при изменении α от 0 до 0,5 для сополимеров состава БА-ММА и ГЭА-ММА соответственно.

Синтезированные дисперсии имеют отрицательный ζ -потенциал поверхности, обусловленный наличием заряженных частиц АПАВ. Величина ζ -потенциала синтезированных дисперсий при α от 0 до 0,4 составляет -64 – -39 мВ, что свидетельствует об их высокой агрегативной устойчивости за счет стабилизирующего действия выбранной системы эмульгаторов. Заряд частиц определяется адсорбцией анионного ПАВ на поверхности полимера при формировании двойного электрического слоя.

Следует заметить, что увеличение мольной доли НПАВ в составе смешанного эмульгатора до 0,4 (НПАВ : АПАВ = 1 : 1,5) и более приводит к существенному снижению по модулю значения электрокинетического потенциала и образованию дисперсий, содержащих мелкозернистый коагулюм, что исключает возможность формирования бездефектных покрытий.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. – 2014. – Т. 15, № 8. – С. 493–499.
2. Смирнова Н. А. Фазовое поведение и формы самоорганизации растворов смесей поверхностно-активных веществ // Успехи химии. – 2005. – № 74(2). – С. 138–154.
3. Харитоновна Т. В., Иванова Н. И., Сумм Б. Д. Адсорбция и мицеллообразование в растворах смесей бромид додецилпиридиния – неионогенное ПАВ // Коллоидный журнал. – 2022. – Т. 64, № 2. – С. 249–256.
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. – № 9. – P. 1018–1035.
5. Глоба А. И., Богдан Е. О., Балаш А. Ю. Синтез и свойства функционализированных стирол-акриловых дисперсий, стабилизированных бинарными смесями поверхностно-активных веществ / Полимерные материалы и технологии. – 2023. – Т. 9, № 3. – С. 63–71.