

УДК 667.612.6.063.6

## СИНТЕЗ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ СТИРОЛ-АКРИЛОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИУРЕТАН- АКРИЛОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ

*А.И. Глоба\**, канд. хим. наук, *А.Ю. Балаш*, канд. техн. наук, *А.Л. Егорова*,  
*Э.Т. Крутько*, д-р техн. наук

*УО «Белорусский государственный технологический университет» (г. Минск, 220006,  
Республика Беларусь; \*e-mail: A.I.Globa@yandex.by)*

*Поступила в редакцию 19.11.2024*

*Принята после доработки 16.12.2024*

*Принята к публикации 14.01.2025*

DOI: 10.31044/1813-7008-2025-0-4-31-42

*Разработаны составы функционализированных гидроксилсодержащих стирол-акриловых сополимеров на водной основе. Осуществлен подбор отвердителей и условий формирования гибридных полиуретан-акриловых терморезистивных покрытий с оптимальными эксплуатационными свойствами. Большое внимание уделено подбору функциональности гидроксилсодержащего сополимера, а также соотношению функциональных групп пленкообразователя и отвердителя при формировании покрытий. Степень отверждения покрытий из водных полимерных дисперсий оценивали по содержанию гель-фракции в образцах после экстракции, а также косвенно по твердости и водопоглощению покрытий. Установлено, что с увеличением концентрации ОН-групп в сополимере от 1 до 10% (мол.) и при эквимольном соотношении функциональных групп отвердителя и пленкообразователя степень сшивки сополимера закономерно возрастает от 53 до 88%. Самые высокие значения твердости покрытий и минимальное водопоглощение наблюдаются при содержании функционального мономера в составе сополимера в количестве 3% (мол.). При этом мольное соотношение пленкообразователя и отвердителя по функциональным группам должно находиться в диапазоне от 1:1,00 до 1:1,15. При больших концентрациях функционального мономера в составе сополимера резко уменьшается жизнеспособность двухкомпонентных составов, покрытия получаются дефектными и менее однородными.*

**Ключевые слова:** синтез, эмульсионная полимеризация, функционализированная стирол-акриловая дисперсия, изоцианатный отвердитель, степень отверждения, твердость, водопоглощение.

### Введение

**А**нализ рынка промышленных лакокрасочных материалов свидетельствует о росте производства систем на основе водных дисперсий полимеров. В настоящее время дисперсии органических смол в водной среде широко используются в качестве пленкообразующих систем для покрытий для внутренних и внешних работ по минеральным субстратам, в качестве связующих для клеев и герметиков, а также в качестве пропитывающих составов для текстильных материалов.

Основным типом полимерного материала, который используется в производстве эмульсий, являются сополимеры на основе акриловой, метакриловой кислот и полистирола [1, 2]. Эти материалы характеризуются высокой атмосферостойкостью, но в то же время непригодны для получения покрытий на металлических и пластиковых субстратах. Для решения таких задач широко используются полиуретановые полимеры, которые обеспечивают высокую твердость и адгезию покрытиям, стойкость к истиранию, термо- и мо-

розостойкость, хороший блеск и диэлектрические свойства. По стойкости к различным агрессивным воздействиям (газы, кислоты, щелочи, ароматические углеводороды и др.) они превосходят большинство известных покрытий. В то же время полиуретановые материалы характеризуются сравнительной дороговизной и склонностью к пожелтению покрытий [3].

Таким образом, формируется потребность в материалах, которые бы обладали преимуществами как акриловых, так и полиуретановых полимерных покрытий. Пленкообразователи на основе водных дисперсий стирол-акриловых смол являются экономически привлекательными, а улучшение эксплуатационных параметров этих материалов возможно при условии усовершенствования их состава.

Одним из вариантов получения гибридных систем, совмещающих в себе свойства двух типов полимеров, является смешивание водных дисперсий полиакрилата и полиуретана [2, 4, 5]. Однако этот метод может привести к получению пленок более низкого качества, если компоненты подобраны ненадлежащим образом по совместимости. Кроме того, в случае простого смешивания наблюдается наличие двух различных типов частиц (полиуретана и акрилата), отличающихся распределением по размерам и внешнему виду [6]. Многочисленными исследованиями было отмечено, что образование ковалентной гибридной системы, в которой различные полимерные цепи сшиты друг с другом, приводит к наилучшему взаимодействию полимерных компонентов, а следовательно, и к наилучшим свойствам конечного покрытия [7, 8]. Дисперсные характеристики гибридных систем, их технологические и эксплуатационные свойства зависят от индивидуальных полимерных композиций и от того, как была построена межфазная система между полиуретановыми и акриловыми частицами.

Наиболее перспективным при получении полиуретан-акриловых покрытий, на наш взгляд, является использование функционализированных акрилатов, имеющих реакционноспособные ОН-группы, способные

к образованию уретановых связей с изоцианатами (ИЦ). Такие полимеры совмещают свойства как акрилатов, так и полиуретанов, поскольку полимерная цепь содержит как одни, так и вторые фрагменты. При этом в отличие от полиэфиров и полиолов, содержащих только концевые гидроксильные группы и используемые в качестве исходного сырья для получения полиуретановых покрытий из водных дисперсий [9], ОН-группы функционализированных акрилатов равномерно распределены по всей полимерной цепи [10]. Рост количества функциональных групп, способных к отверждению, при определенном их соотношении с отвердителем увеличивает прочность полимера. Такие полимерные системы на водной основе в зависимости от выбора сырьевых компонентов находят свое применение в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов [11].

Цель данной работы заключалась в разработке состава функционализированных гидроксилсодержащих стирол-акриловых сополимеров на водной основе, а также подборе отвердителей и условий формирования гибридных полиуретан-акриловых термореактивных покрытий с оптимальными эксплуатационными свойствами.

Выбор состава акрилового сополимера основывается на области применения конечного материала и, соответственно, необходимых свойств, а также стоимости. Варьируя природу и количественный состав акрилового сополимера, его функциональность, можно в значительной степени изменять качественные показатели конечного продукта — добиться получения материала от мягкого и эластичного до жесткого и твердого. Изменяя содержание функционализированного сомономеров в составе сополимера, можно получить материал с различной степенью отверждения, что отразится на его эксплуатационных свойствах.

Изоцианаты являются вторым, не менее важным компонентом полиуретан-акриловых покрытий. Для отверждения гидроксилсодержащих акриловых дисперсий в основном используют диизоцианаты либо полиизоцианаты, которые могут быть арома-

тическими, алифатическими или циклоалифатическими.

Известно, что реакционная способность изоцианатной группы NCO в алифатическом ряду в значительной степени зависит от органического остатка, с которым эта группа связана. Наименее активна эта группа, если она присоединена к третичному углеродному атому, но и остальные алифатические диизоцианаты уступают ароматическим по реакционной способности. В то же время покрытия на их основе, в отличие от покрытий на основе ароматических диизоцианатов, не желтеют на свету и при нагревании, что является важной эксплуатационной характеристикой. Это обуславливает наиболее распространенное использование алифатических диизоцианатов в промышленности [12, 13].

### Материалы и методы исследования

Для получения гибридных полиуретан-акриловых покрытий синтезировали функционализированные стирол-акриловые сополимеры на основе бутилакрилата (БА), стирола (Ст) и гидроксиэтилакрилата (ГЭА) или гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА). Сополимеры получали методом радикальной эмульсионной сополимеризации в водной среде

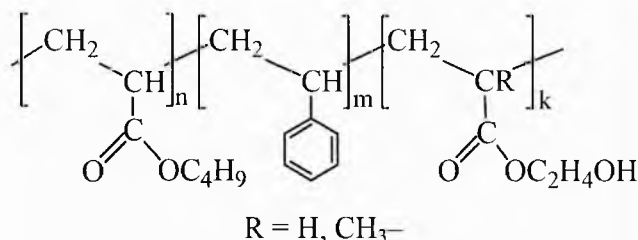


Рис. 1. Структурная формула функционализированного стирол-акрилового сополимера

### Результаты и их обсуждение

Экспериментально подобраны соотношения компонентов и технологические режимы синтеза сополимеров методом радикальной эмульсионной полимеризации.

В таблице приведены свойства синтезированных дисперсий.

Близкие показатели расчетного и экспериментального гидроксильного числа свидетельствуют о том, что в реакцию вступает весь гидроксилсодержащий сомономер, т.е. концентрация OH-групп в сополимере составляет 1; 3; 5; 10% (мол.).

### Свойства синтезированных дисперсий

| Состав дисперсии | Сухой остаток, % (мас.) | Г. Ч., мг КОН/г |                   |
|------------------|-------------------------|-----------------|-------------------|
|                  |                         | расчетное       | экспериментальное |
| БА—Ст            | 47,1                    | —               | —                 |
| БА—Ст—ГЭА 1%     | 46,7                    | 33,1            | 32,6              |
| БА—Ст—ГЭА 3%     | 46,9                    | 98,7            | 98,5              |
| БА—Ст—ГЭА 5%     | 46,2                    | 162,7           | 162,1             |
| БА—Ст—ГЭА 10%    | 46,1                    | 331,0           | 330,1             |
| БА—Ст—ГЭМА 1%    | 39,6                    | 33,2            | 32,9              |
| БА—Ст—ГЭМА 3%    | 39,9                    | 97,9            | 97,1              |
| БА—Ст—ГЭМА 5%    | 39,4                    | 162,4           | 161,8             |
| БА—Ст—ГЭМА 10%   | 39,2                    | 331,5           | 331,0             |

Известно, что свойства полиуретан-акриловых покрытий, так же как и любых других химически отверждаемых пленкообразователей, зависят от равномерности и плотности мостиковых связей, определяющих их химическую стойкость, твердость и механическую прочность, а также от числа образованных уретановыми группами водородных мостиков, которые придают покрытию эластичность [9, 11, 15, 16].

Теоретический расчет количества изоцианатного отвердителя осуществляли исходя из гидроксильного числа функционализированной стирол-акриловой дисперсии. Расчет соотношения сополимера и отвердителя осуществляли с учетом количества функциональных NCO- и OH-групп ( $n_{\text{NCO}}$  и  $n_{\text{OH}}$  соответственно) в 100 г сухого вещества по следующим формулам:

$$n_{\text{NCO}} = \text{NCO, \%} \cdot m_{\text{NCO}} / M_{\text{NCO}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где NCO, % — содержание свободных изоцианатных групп;  $M_{\text{NCO}}$  — молекулярная масса NCO-группы, г/моль (42 г/моль);  $m_{\text{NCO}}$  — количество изоцианата, г;

$$n_{\text{OH}} = \text{OH, \%} \cdot m_{\text{OH}} / M_{\text{OH}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

здесь OH, % — содержание свободных гидроксильных групп;  $M_{\text{OH}}$  — молекулярная масса OH-группы, г/моль (17 г/моль);  $m_{\text{OH}}$  — количество OH-пленкообразователя, г, или

$$n_{\text{OH}} = \text{Г. Ч.} \cdot m_{\text{OH}} / M_{\text{кон}} \cdot 1000, \quad (3)$$

где Г. Ч. — гидроксильное число, которое показывает, сколько мг КОН эквивалентно OH-группам, содержащимся в 1 г пленкообразователя.

Для расчета соотношения масс пленкообразователя и отвердителя при эквимольном соотношении функциональных групп использовали следующую формулу:

$$m_{\text{OH}}:m_{\text{NCO}} = \text{NCO, \%} \cdot 13,36 / \text{Г. Ч.} \quad (4)$$

При отверждении гидроксилсодержащего сополимера изоцианат-аддуктом очень важно учитывать их совместимость. Для обеспечения эффективного взаимодействия функционализированного стирол-акрилового сополимера с изоцианатным отвердителем необхо-

димо обеспечить равномерное распределение последнего в водной среде пленкообразователя с последующей взаимной диффузией эмульсий сополимера и аддукта изоцианата, что позволяет обоим компонентам взаимодействовать между собой.

В литературе известно несколько путей интенсификации этого процесса: применение гидрофобных низковязких полиизоцианатов и применение гидрофильно-модифицированных, эмульгирующихся полиизоцианатов. Низковязкие гидрофобные полиизоцианаты можно ввести в водные дисперсии с использованием подходящих сопутствующих органических растворителей и высоких скоростей сдвига. При использовании гидрофильно-модифицированных полиизоцианатов возможно получение гомогенной и не содержащей соразтворителей смеси связующего и сшивающего агента путем простого смешения вручную. Однако следует учитывать, что с увеличением гидрофильности изоцианатов улучшается не только распределение их в водной среде, но и одновременно возрастает их реакционная способность по отношению к воде, что является негативным процессом [10].

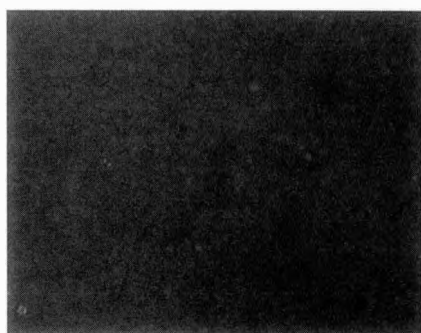
Для равномерного и эффективного распределения изоцианат-аддукта в синтезированных на первом этапе функционализированных водных дисперсиях с различным гидроксильным числом изоцианат-аддукт предварительно растворяли в органическом растворителе с получением 50%-ного раствора, который далее использовали в качестве отвердителя. В качестве растворителя выбран бутилацетат, что обусловлено его высокой полярностью и отсутствием свободных OH-групп, способных к взаимодействию с ИЦ.

С этой целью водную дисперсию сополимера смешивали с раствором отвердителя при комнатной температуре с помощью магнитной мешалки в течение 5 мин (скорость вращения 200 об/мин), затем полученные композиции наносили на стеклянную подложку с помощью аппликатора при толщине мокрого слоя 200 мкм. Сушку покрытий осуществляли в естественных условиях.

Химическое отверждение дисперсий проводили при мольном соотношении функци-

ональных групп пленкообразователя и отвердителя, равном  $n_{\text{OH}}:n_{\text{NCO}} = 1,0:1,5; 1,0:1,3; 1,0:1,15; 1,0:1,0; 1,0:0,75; 1,0:0,5; 1,0:0,0$ .

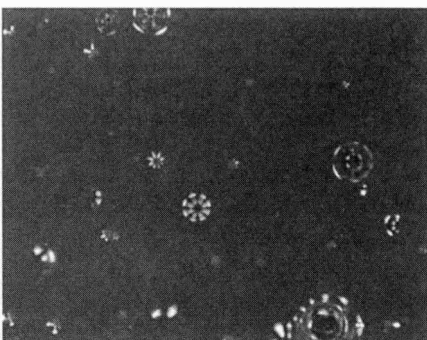
Следует отметить, что данные составы имеют ограниченную жизнеспособность, как и органорастворимые двухкомпонентные полиуретановые пленкообразователи. Однако в изучаемых водных системах после смешения дисперсии с раствором отвердителя на начальной стадии наблюдалось заметное снижение вязкости системы с последующим значительным ухудшением ее растекаемости, свидетельствующее о протекании процесса химической сшивки.



а



б

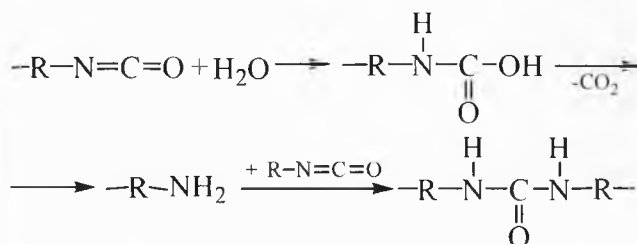


в

Рис. 2. Микрофотографии отвержденных покрытий в зависимости от мольного соотношения функциональных групп пленкообразователя и отвердителя  $n_{\text{OH}}:n_{\text{NCO}}$ : а — 1,0:1,15; б — 1,0:1,3; в — 1,0:1,5

На рис. 2 представлены микрофотографии отвержденных покрытий. Установлено, что при превышении мольного соотношения функциональных групп пленкообразователя и отвердителя более 1:1,15 не только уменьшается время жизнеспособности композиций, но и увеличивается количество микродефектов на покрытии.

Ухудшение качества покрытий можно объяснить тем, что в качестве побочной реакции изоцианаты могут взаимодействовать с водой по следующей схеме:



При этом в качестве промежуточного соединения образуется замещенная карбаминная кислота, разлагающаяся с выделением  $\text{CO}_2$  до первичного амина, который затем быстро реагирует с другой изоцианатной группой с образованием мочевины. При этом известно, что гидрофобные аддукты алифатических и циклоалифатических изоцианатов с большей скоростью реагируют с соединениями, содержащими гидроксильные и аминогруппы, чем с водой [10]. Это позволяет отверждать изоцианатами полифункциональные соединения в водных средах.

Для оценки эффективности расходования ИЦ на протекание целевой реакции отверждения пленкообразователя определяли их степень отверждения, которую оценивали по содержанию гель-фракции, твердости и водопоглощению покрытий.

Одной из важных характеристик химически отвержденных полимерных пленок служит степень сшивки звеньев полимера, т.е. степень отверждения полимера. Для ее определения наиболее широко используют количественный анализ характеристик полимера, основанный на применении теории строения полимерных сеток [17].

Степень отверждения покрытий оценивали по содержанию в образцах ацетононерастворимой гель-фракции путем экстрагирова-

ния их в растворителе. На рис. 3 представлена зависимость степени отверждения покрытий от мольного соотношения функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя с различным содержанием сомономера ГЭА и изоцианатного отвердителя.

Исследования показали, что химически неотвержденные пленки функционализированных стирол-акриловых сополимеров полностью растворяются в органическом растворителе при экстракции, что указывает на термопластичность сополимера. Введение в качестве сшивающего агента ИЦ-аддукта приводит к повышению содержания нерастворимой полимерной фракции, что свидетельствует об образовании поперечных связей и повышении устойчивости функционализированного стирол-акрилового сополимера. При этом с увеличением концентрации ОН-групп в сополимере от 1 до 10% (мол.) и при эквимольном соотношении функциональных групп отвердителя и пленкообразователя степень сшивки сополимера закономерно возрастает от 53 до 88%. Следует отметить, что оптимальная концентрация сшивающего

агента для всех исследованных образцов составляет 1,00:1,15% (мол.). Превышение данных значений приводит к заметному снижению степени отверждения составов для сополимеров, содержащих 5% (мол.) и более функционального сомономера в составе сополимера.

Еще одним важным показателем физико-механических свойств покрытий является их твердость, значения которой для покрытий из стирол-акриловых дисперсий в значительной степени зависят от температуры стеклования сополимера, т.е. от его мономерного состава. Однако при одинаковом мономерном составе сополимера твердость покрытия будет также косвенно отражать степень его отверждения, что и оценивалось в данном эксперименте.

Как видно из рис. 4, для покрытий, полученных из отвержденных функционализированных ГЭМА- и ГЭА-мономерами стирол-акриловых дисперсий, наблюдается четкая зависимость увеличения твердости отвержденных покрытий с увеличением концентрации функционального мономера в составе сополимера при одинаковом соотношении

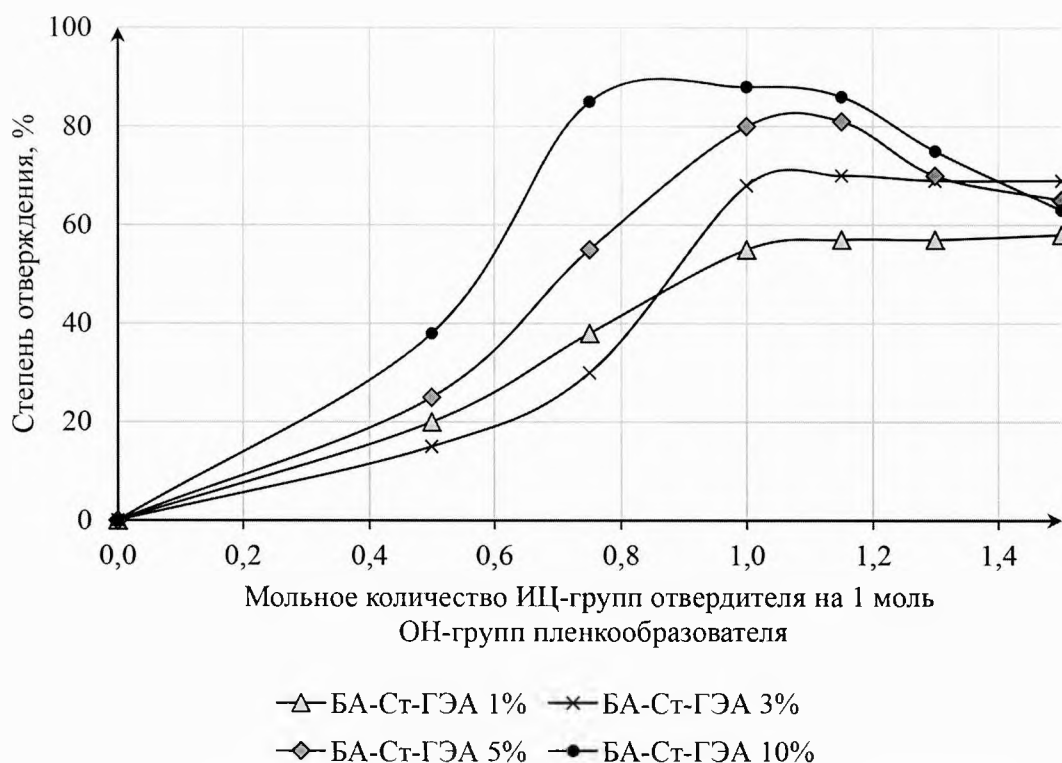


Рис. 3. Зависимость степени отверждения покрытий от мольного соотношения функциональных групп ГЭА-содержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя

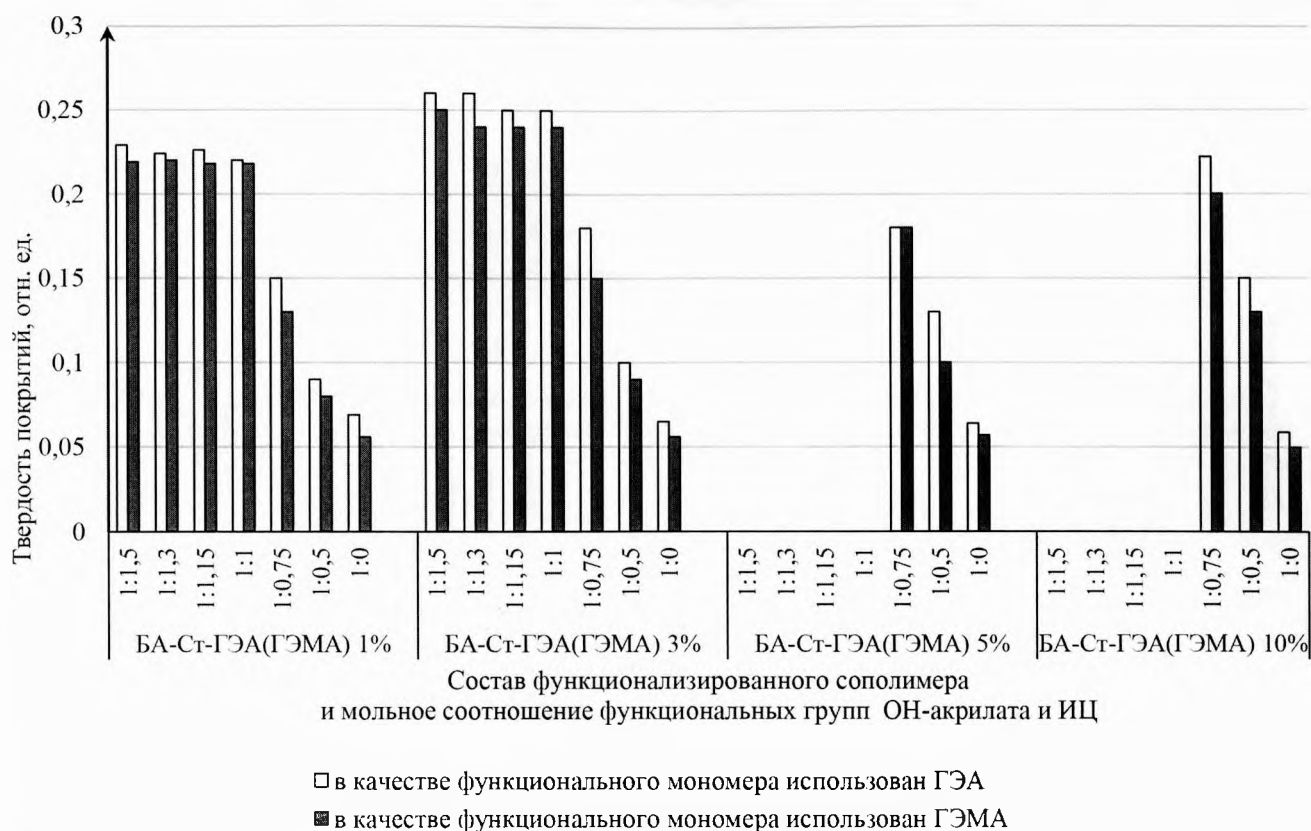


Рис. 4. Зависимость твердости от мольного соотношения функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя

функциональных групп пленкообразователя и отвердителя. Оптимальной концентрацией функционального мономера в составе сополимера является 3% (мол.). При этом с увеличением содержания ИЦ до эквимольного значения твердость также возрастает для всех изученных составов. Таким образом, мольное соотношение сополимера и отвердителя, обеспечивающее максимальную твердость покрытия, должно находиться в диапазоне от 1:1,00 до 1:1,15 по функциональным группам. При больших концентрациях функционального мономера в составе сополимера резко уменьшается жизнеспособность двухкомпонентных составов, покрытия получают дефектными и менее однородными, что не позволяет экспериментально измерить их относительную твердость.

Также можно заметить (см. рис. 4), что покрытия из дисперсий, содержащих в качестве функционального сомономера ГЭА, имеют большие значения твердости, чем покрытия, содержащие ГЭМА. Это, вероятно, связано с наличием в макромолекуле последне-

го  $\text{CH}_3$ -группы, которая делает структурное звено полимерной цепи более жестким и тем самым увеличивает температуру стеклования сополимера, а, соответственно, и твердость.

Одной из основных задач лакокрасочных покрытий является защита поверхности от воздействия на нее окружающей среды, в особенности от воздействия влаги. Наиболее показательной защитной характеристикой является водопоглощение. Данный показатель напрямую зависит от гидрофобности/гидрофильности материала. На рис. 5 представлена зависимость водопоглощения отвержденных лаковых покрытий от состава функционализированного сополимера и мольного соотношения функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя.

Видно, что водопоглощение образцов, полученных только за счет физического отверждения (мольное соотношение функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя 1:0) увеличи-

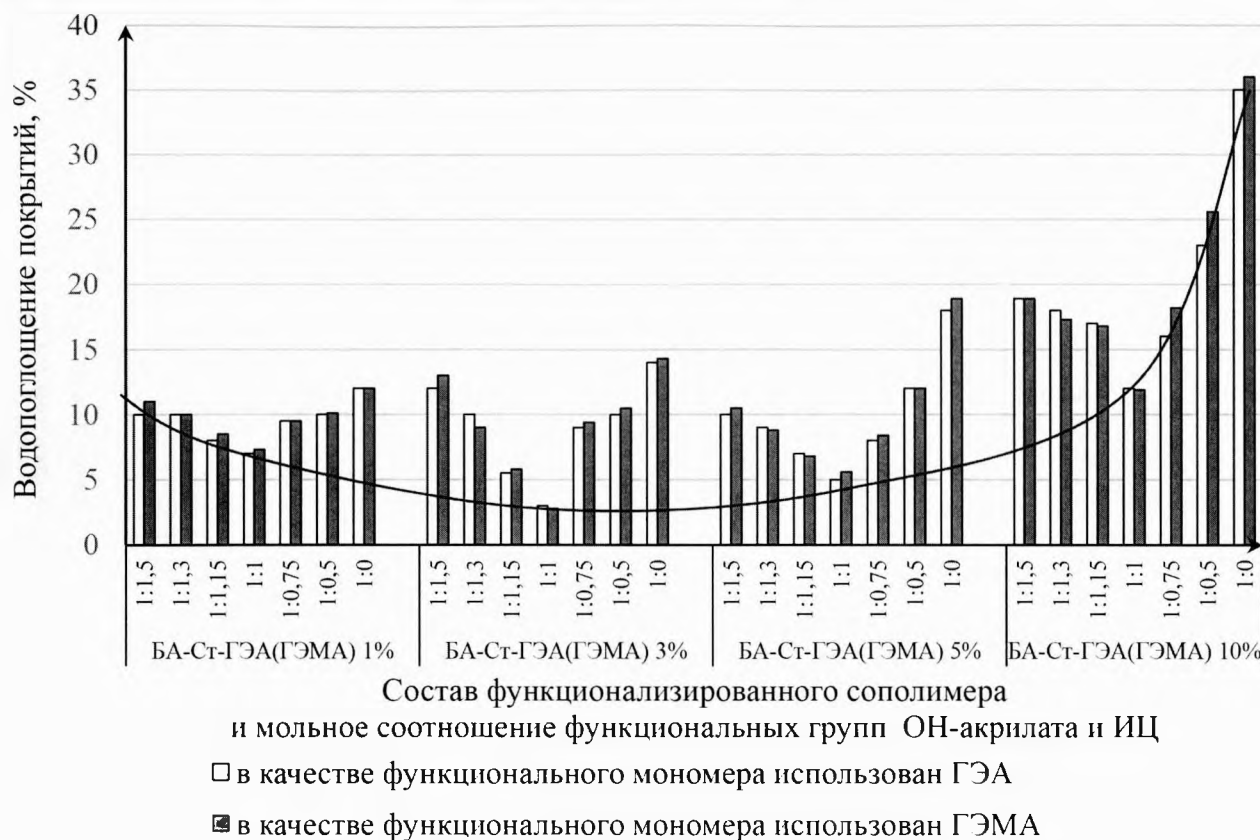


Рис. 5. Зависимость водопоглощения отвержденных лаковых покрытий от состава функционализированного сополимера и мольного соотношения функциональных групп гидроксилсодержащего стирол-акрилового пленкообразователя и изоцианатного отвердителя

вается с 12 до 36% при увеличении концентрации гидроксилсодержащего сомономер в составе сополимера от 1 до 10% (мол.). Это обусловлено существенным повышением гидрофильности сополимера за счет введения в его структуру мономерных звеньев, содержащих ОН-группы. При этом установлено, что добавление ИЦ-аддукта приводит к уменьшению водопоглощения покрытий и достигает минимума для всех образцов при эквимольном соотношении функциональных групп пленкообразователя и отвердителя. Из графика видно, что наилучших значений водостойкости покрытий можно добиться при концентрации ОН-сомомонера в составе стирол-акрилового сополимера, равной 3% (мол.), что, вероятно, обусловлено оптимальным балансом степени сшивки сополимера и свободных функциональных ОН-групп. Эти данные хорошо согласуются с вышеприведенными результатами определения твердости и степени отверждения покрытий.

Вышеописанные изменения свойств покрытий в зависимости от условий отверждения можно объяснить следующим образом.

Основываясь на литературных данных [18, 19] и результатах экспериментов, можно предположить, что при синтезе функционализированного стирол-акрилового сополимера в виде водной дисперсии высокополярный сомономер (ГЭА или ГЭМА) ориентируется на поверхности дисперсных частиц таким образом, что ОН-группы повернуты в сторону водной среды.

На рис. 6 представлено схематичное изображение процесса формирования пленки из полимерной дисперсии, которое осуществляется вследствие ряда процессов [20, 21]. На первой стадии происходят удаление до 70–80% дисперсионной среды вследствие испарения воды и дестабилизация эмульсии (образование геля). На второй стадии — приближение и контакт между частицами дисперсной фазы. На третьей стадии — удаление остаточной воды, деформация частиц поли-

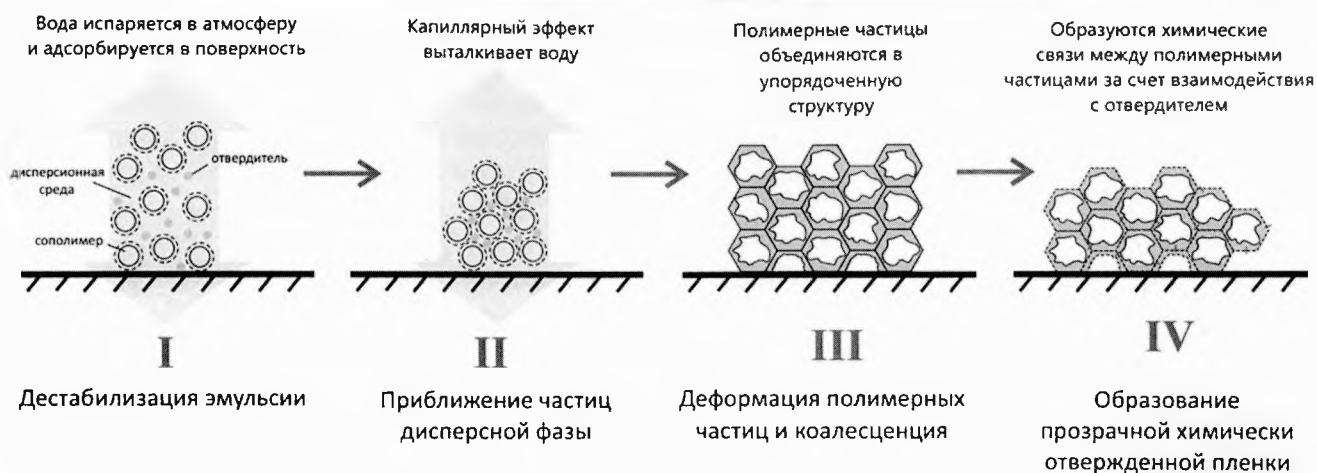
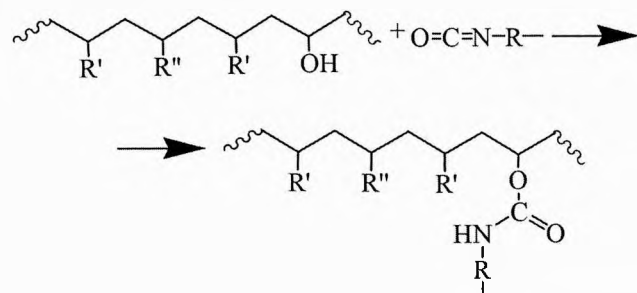


Рис. 6. Схема процесса пленкообразования из термореактивной водной полимерной дисперсии

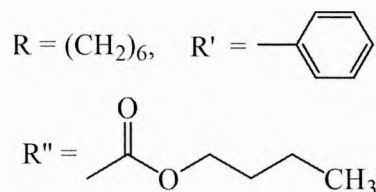
мера под действием капиллярных сил и их коалесценция, что приводит к образованию сплошной пленки. При этом стабилизирующее дисперсию поверхностно-активное вещество либо «выдавливается» на поверхность пленки, либо остается в ее объеме [22]. В случае использования термопластичных материалов (которые не образуют после отверждения пространственной молекулярносшитой полимерной сетки) процесс пленкообразования прекращается на этом этапе.

В тех случаях, когда используются реактопластичные материалы, возникает дополнительная стадия формирования пленки, которая происходит за счет сшивания полимерных частиц, преимущественно на межфазной границе, под влиянием соответствующих отвердителей. При этом важным фактором для образования сплошной пленки является предварительное удаление воды из системы, что гарантирует отсутствие пустот, заполненных воздухом в готовом покрытии.

Реакцию отверждения гидроксилсодержащего сополимера ИЦ можно представить следующим образом:



где



В силу того, что используемый ИЦ-аддукт легче взаимодействует с гидроксилсодержащим полимером, чем с водой, вначале идет взаимодействие с поверхностными ОН-группами, а уже избыточный отвердитель взаимодействует с водой дисперсионной среды.

На рис. 6 представлены четыре стадии пленкообразования термореактивных водных дисперсий.

Таким образом, при получении твердых пленок на основе водных термореактивных полимерных дисперсий будет происходить не только коалесценция полимерных частиц, но и образование химических связей между ними под действием отвердителя. При этом свойства отвержденных покрытий можно гибко регулировать за счет изменения степени сшивки таких пленкообразователей.

Отверждение функционализированного стирол-акрилового сополимера в водной эмульсии отвердителем протекает неравномерно. После смешения обоих компонентов отвердитель диффундирует в частице акрилата и начинается процесс взаимодействия на поверхности полимерной частицы. На рис. 7 представлена схема проникновения отвердителя в сополимер [10].

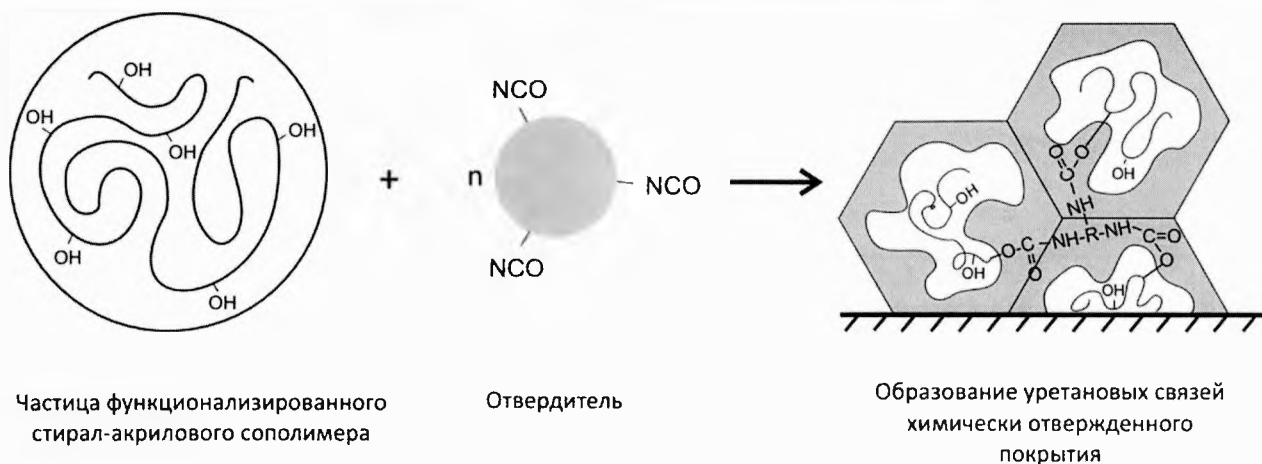


Рис. 7. Схема проникновения отвердителя в частицу дисперсной фазы из функционализированного стирол-акрилового сополимера

Таким образом, гидроксильные группы полиакрилатов способны к взаимодействию с изоцианатными группами отвердителя с образованием уретановых межмолекулярных связей и сшитого сополимера. Очевидно, что, варьируя количество функциональных реакционноспособных групп в сополимере, а также количество и функциональность отвердителя, можно изменять степень отверждения полимера и, соответственно, свойства покрытий.

При превышении оптимальной концентрации ОН-групп в составе сополимера (5% (мол.) и более) их становится слишком много на поверхности частицы, что приводит к бурному протеканию реакции отверждения и резкому уменьшению жизнеспособности композиций. Это приводит к тому, что для составов на основе сополимеров, содержащих 5 и 10% (мол.) ГЭА или ГЭМА, не удастся получить качественные покрытия при эквимольном соотношении функциональных групп пленкообразователя и отвердителя.

Увеличение концентрации функционального сомономера более 5% (мол.) приводит к тому, что функциональные группы располагаются не только на поверхности, но и в объеме полимерной частицы, что затрудняет их взаимодействие с отвердителем и существенно увеличивает полярность покрытия.

Кроме того, чем больше ОН-групп на поверхности частицы, тем сильнее смачивается поверхность водой, тем медленнее внутрь ее диффундирует отвердитель. В результате в ре-

акцию вступают не все реакционноспособные ОН-группы. Поскольку не вступившие в реакцию гидроксильные группы гидрофильны, они ухудшают водостойкость покрытий, что и подтверждено экспериментально при оценке водопоглощения покрытий (см. рис. 5). Так, для образцов, содержащих 5 и 10% (мол.) ГЭА (ГЭМА), наблюдается рост водопоглощения примерно в 2,0–4,3 раза (см. рис. 5) при увеличении степени отверждения покрытий на 32–37% (см. рис. 2) при эквимольном отверждении составов. При этом избыточный отвердитель «вынужден» реагировать с водной дисперсионной средой, приводя к дефектности покрытия, что подтверждено микрофотографиями (см. рис. 2).

### Заключение

Таким образом, экспериментально установлено, что наибольшее влияние на водопоглощение сополимера оказывает его мономерный состав. Чем больше концентрация гидроксильных групп в сополимере, тем выше его гидрофильность и водопоглощение пленок на его основе при прочих равных условиях. Использование отверждающего агента в оптимальной концентрации приводит к существенному уменьшению водопоглощения покрытий за счет образования химически отвержденного покрытия и максимального расходования ОН-групп. Отверждение функционализированных гидроксилсодержащими мономерами стирол-акриловых во-

дных дисперсий целесообразно осуществлять с использованием небольшого избытка изоцианатного отвердителя по отношению к эквивалентному количеству. Самые высокие значения твердости покрытий и минимальное водопоглощение наблюдаются при содержании функционального мономера в составе сополимера в количестве 3% (мол.) и количестве отвердителя, взятом в мольном соотношении от 1:1 до 1:1,15 по функциональным группам. При больших концентрациях функционального мономера в составе сополимера резко уменьшается жизнеспособность двухкомпонентных составов, покрытия получают дефектными и менее однородными.

Разработанные двухупаковочные полиуретан-акриловые составы могут найти применение в качестве пленкообразующих веществ для лакокрасочных материалов, пропиточных составов или как компоненты адгезивов.

*Выполнение данной работы финансировалось в рамках научно-исследовательской работы Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «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». Работы проводились на кафедре полимерных композиционных материалов учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».*

*Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.*

*При написании статьи технологии искусственного интеллекта не применялись.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2003. 136 с.
2. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение совмещенной эпоксианово-акриловой дисперсии // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 1. С. 278—283.
3. Буффель, М., Боргер Г. Водные гибридные дисперсии на основе полиуретанов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2013. № 8. С. 30—32.
4. Мыскина Е.Д. Гибридные покрытия на основе модифицированных латексов. Механизмы пленкообразования // Материалы Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной Году российского кино, Санкт-Петербург, 31 октября — 02 ноября 2016 года. Часть 3. 2017. С. 182—187.
5. Hu T., Tian T., Pojman J. Frontal Free-Radical Copolymerization of Urethane—Acrylates // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 2006. V. 44. P. 3018—3024.
6. Udagama R., Degrandi-Contraires E., Creton C., Graillat C., McKenna T., Bourgeat-Lami E. Synthesis of Acrylic—Polyurethane Hybrid Latexes by Miniemulsion Polymerization and Their Pressure-Sensitive Adhesive Applications // Macromolecules. 2011. V. 2. No 1. P. 2632—2642.
7. Peruzzo P., Anbinder P., Pardini O., Vega J., Costa C., Galembeck F., Amalvy J. Waterborne polyurethane / acrylate: Comparison of hybrid and blend systems // Progress in Organic Coatings. 2011. V. 73. P. 429—437.
8. Wu L., You B., Li D. Synthesis and Characterization of Urethane / Acrylate Composite Latex // Journal of Applied Polymer Science. 2002. V. 84. P. 1620—1628.
9. Голованова К.В., Табачков А.А., Шилова С.В., Зенитова Л.А. Синтез и физико-химические свойства водных полиуретановых дисперсий // Вестник технологического университета. 2017. Т. 20. № 13. С. 18—22.
10. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2007. 237 с.
11. Майер-Вестус У. Полиуретаны: покрытия, клеи и герметики. М.: ООО «Пэйнт-Медиа», 2009. 399 с.
12. Мищенко А.А. Разработка экологически эффективной полиуретановой дисперсии для водостойких покрытий. Дисс. ... канд. тех. наук. М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2014. 145 с.
13. Крутько Э.Т., Глоба А.И., Прокопчук Н.Р. Химия и технология пленкообразующих веществ. В 2 ч. Ч. 2. Химико-технологические принципы получения и использования пленкообразующих веществ: Учебник для студентов специальности 1-48 01 02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». Минск: БГТУ, 2021. 240 с.
14. 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.
15. Стойе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия, растворители: Пер. с англ. 2-ое изд. / Под ред Э.Ф. Иско. СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. 528 с.

16. Ровкина Н.М., Ляпков А.А. Основы химии и технологии клеящих полимерных материалов: учебное пособие для вузов. СПб.: Лань, 2024. 112 с.
17. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 506 с.
18. Асламазова Т.Р., Богданова С.В., Мовчан Т.Г. Основы создания экологически безопасной технологии синтеза латексов без использования эмульгаторов // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. 1993. Т. 37. № 4. С. 112—114.
19. Сивохин А.П., Казанцев О.А., Ширшин К.В. Спонтанная сополимеризация 2-акриламидо-2-метилпропансульфоуксусной кислоты с акриламидом и акрилонитрилом в концентрированных водных растворах // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. № 8. С. 1355—1360.
20. Домниченко Р.Г., Вострикова Г.Ю., Никулин С.С. Получение совмещенной эпоксидианово-акриловой дисперсии // Вестник ВГУИТ. 2021. Т. 83. № 1. С. 278—283.
21. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. СПб.: Химиздат, 2017. 446 с.
22. Jarray A., Gerbaud V., Hemati M. Polymer-plasticizer compatibility during coating formulation: A multi-scale investigation // Progress in Organic Coatings. 2016. V. 101. P. 195—206.

#### РУКОВОДСТВО АВТОРУ НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ\*

**Автор (или коллектив авторов) осознает, что несет первоначальную ответственность за новизну и достоверность результатов научного исследования, что предполагает соблюдение следующих принципов:**

- Авторы статьи должны предоставлять достоверные результаты проведенных исследований. Заведомо ошибочные или сфальсифицированные утверждения неприемлемы.
- Авторы должны гарантировать, что результаты исследования, изложенные в предоставленной рукописи, полностью оригинальны. Заимствованные фрагменты или утверждения должны быть оформлены с обязательным указанием автора и первоисточника. Чрезмерные заимствования, а также плагиат в любых формах, включая неоформленные цитаты, перефразирование или присвоение прав на результаты чужих исследований, неэтичны и неприемлемы.
- Необходимо признавать вклад всех лиц, так или иначе повлиявших на ход исследования, в частности, в статье должны быть представлены ссылки на работы, которые имели значение при проведении исследования.
- Авторы не должны предоставлять в журнал рукопись, которая была отправлена в другой журнал и находится на рассмотрении, а также статью, уже опубликованную в другом журнале.
- Соавторами статьи должны быть указаны все лица, внесшие существенный вклад в проведение исследования. Среди соавторов недопустимо указывать лиц, не участвовавших в исследовании.
- Если автор обнаружит существенные ошибки или неточности в статье на этапе ее рассмотрения или после ее опубликования, он должен как можно скорее уведомить об этом редакцию журнала.

\* Из Кодекса этики научных публикаций