

DOI: 10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25

УДК 667.621.264

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВОДНЫХ АКРИЛОВЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ИХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А. И. ГЛОБА[†], А. Л. ЕГОРОВА, Н. Р. ПРОКОПЧУК

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

Цель работы — изучить влияние химического состава сополимера, а также типа и состава эмульгирующей системы, использованной при синтезе водных акриловых дисперсий, на их технологические характеристики, а также физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе.

В ходе исследования синтезированы дисперсии на основе сополимеров бутилакрилата и гексилэтилакрилата с метилметакрилатом, стабилизированные различными эмульгаторами: анионными ПАВ и их смесью с неионогенным ПАВ. Установлено, что тип эмульгирующей системы оказывает значительное влияние на реологические свойства дисперсий, время высыхания покрытий и их защитные характеристики. Экспериментально показано, что применение комбинированного эмульгатора, состоящего из анионоактивного додецилбензосульфата натрия и неионогенного ОП-10, позволяет получить акриловые дисперсии с низкой вязкостью (1,06–1,17 Па·с) и достаточно высокой устойчивостью во времени. Свободные пленки и покрытия из синтезированных дисперсий характеризуются высокими показателями защитных (водопоглощение 6–8%, твердость 0,14–0,16 отн.ед.) и физико-механических (удлинение при разрыве 353–360%, прочность при разрыве 5,7–6,3 МПа) свойств, сочетая удовлетворительную прочность с высокой эластичностью. Полученные результаты представляют значительный интерес для разработки перспективных пленкообразующих материалов и создания гибких лакокрасочных материалов на водной основе.

Ключевые слова: акриловая дисперсия, синтез, состав, свойства, эмульгатор, смесь поверхностно-активных веществ, устойчивость, вязкость, сухой остаток, время высыхания, твердость покрытия, водопоглощение.

[†]Автор для переписки. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

Для цитирования:

Глоба А. И., Егорова А. Л., Прокопчук Н. Р. Влияние состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства // Полимерные материалы и технологии. 2025. Т. 11, № 4. С. 17–25. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25>

[†]Author for correspondence. E-mail: A.I.Globa@yandex.by

For citation:

Globo A. I., Egorova A. L., Prokopchuk N. R. Vliyanie sostava vodnykh akrilovykh dispersiy na ikh tekhnologicheskie i ekspluatatsionnye svoystva [Effect of the composition of aqueous acrylic dispersions on their technological and operational properties]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2025, vol. 11, no. 4, pp. 17–25. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2025-11-4-17-25>

EFFECT OF THE COMPOSITION OF AQUEOUS ACRYLIC DISPERSIONS ON THEIR TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES

N. I. HLOBA⁺, A. L. EGOROVA, N. R. PROKOPCHUK

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

The aim of the work is to study the influence of the chemical composition of the copolymer, as well as the type and composition of the emulsifying system used in the synthesis of aqueous acrylic dispersions, on their technological characteristics, as well as the physical, mechanical, and protective properties of the coatings based on them.

In the course of the study, dispersions based on copolymers of butylacrylate and hexylethylacrylate with methylmethacrylate, stabilized by various emulsifiers: anionic) and their mixture with nonionic, were synthesized. It was found that the type of emulsifying system has a significant effect on the rheological properties of dispersions, the drying time of coatings and their protective characteristics. It has been experimentally shown that the use of a combined emulsifier consisting of anionic sodium dodecylbenzene sulfonate and nonionic OP-10 allows for the production of acrylic dispersions with low viscosity (1,06–1,17 Pa·s) and sufficiently high stability over time. Free films and coatings made from synthesized dispersions are characterized by high protective (water absorption of 6–8%, hardness of 0.14–0.16 relative units) and physical and mechanical (tensile elongation of 353–360%, tensile strength of 5,7–6,3 MPa) properties, combining satisfactory strength with high elasticity. The obtained results are of significant interest for the development of promising film-forming materials and the creation of flexible water-based paint materials.

Keywords: acrylic dispersion, synthesis, composition, properties, emulsifier, mixture of surfactants, stability, viscosity, dry residue, drying time, coating hardness, water absorption.

Введение

Водные акриловые дисперсии находят широкое применение в производстве лакокрасочных материалов благодаря низкому содержанию летучих органических соединений, простоте нанесения и способности формировать покрытия с достаточно высокой адгезией, механической прочностью и устойчивостью к внешним воздействиям [1, 2]. Ключевыми параметрами, определяющими технологическую эффективность таких систем, являются устойчивость дисперсии, реологические свойства, скорость коалесценции частиц и кинетика пленкообразования, которые в значительной степени зависят от химического состава сополимера, типа и концентрации эмульгаторов, а также наличия функциональных добавок [3–5].

Особое влияние на процесс формирования покрытий из полимерных дисперсий оказывают мономерный состав сополимеров (соотношение акрилатов, метакрилатов, стирола и функциональных сомономеров, таких как акриловая кислота, гидроксизтилметакрилат и др.) [6], молекулярная масса полимера, а также природа эмульгирующей системы (ионогенные или неионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), их гидрофильно-липофильный баланс и др.) [7]. Внешние условия (температура, влажность, скорость воздушного потока) также играют важную роль в процессе сушки, однако их влияние может быть минимизировано за счет оптимизации состава дисперсии [8].

Имеется довольно много патентной информа-

ции [9–13], посвященной способам синтеза полимерных дисперсий методом эмульсионной полимеризации. Однако патенты, как правило, не раскрывают закономерностей, связывающих свойства покрытий с составом полимерной дисперсии.

Цель работы — изучение влияния химического состава сополимера, а также типа и состава эмульгирующей системы, использованной при синтезе водных акриловых дисперсий, на их технологические характеристики (вязкость, устойчивость, способность к пленкообразованию), а также физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе (твердость, адгезия, водопоглощение).

Материалы и методы исследования

Объектами исследований являлись синтезированные в лабораторных условиях акриловые дисперсии различного состава сополимера. В качестве стабилизаторов использованы анионные поверхностно-активными веществами (АПАВ) — додецилсульфат натрия (ДСNa), додецилбензолсульфонат натрия (ДБСNa) и неионогенное поверхностно-активное вещество (НПАВ) — оксиэтилированный алкилфенол (ОП-10), а также их смеси. В качестве основных мономеров при синтезе использованы метилметакрилат (ММА), бутилакрилат (БА) и гексилэтилакрилат (ГЭА) («Сибур-Нефтехим, Россия»). Дисперсии акриловых сополимеров получали эмульсионной сополимеризацией в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора при температуре 85 °C и скорости перемешивания 320–350 мин⁻¹.

После синтеза дисперсии выдерживали при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение не менее 7 суток и затем изготавливали образцы лаковых покрытий и свободных пленок с помощью аппликатора на стеклянных и фторопластовых пластинах с толщиной мокрого слоя 100 мкм и 350 мкм. Отверждение покрытий осуществляли в естественных условиях при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности 60%.

В качестве образцов сравнения взяты промышленно производимые импортные дисперсии: акриловая *Primal AC 261 K* («Dow Chemical», США) и стирол-акриловая *Acronal A 754* («BASF», Германия).

В качестве основных контролируемых параметров выбраны массовая доля нелетучих веществ дисперсий (ГОСТ 31939), время высыхания покрытий до степени 3 (ГОСТ 19007), твердость по маятниковому прибору (ГОСТ 5233) (прибор типа ТМЛ (маятник А)), водопоглощение (ГОСТ 33352). Количество коагулюма в полимерных дисперсиях оценивали визуально по наличию крупных агрегатов полимерных частиц, сгустков или осадка. Исследование эффективной вязкости дисперсий проводили с помощью ротационного вискозиметра «САР 2000+» («AMETEK Brookfield», США), используя измерительную систему типа «конус-плита» (шпиндель № 3, 60 мин^{-1} , 200 с^{-1}). Для оценки устойчивости синтезированных дисперсий определяли электрокинетический потенциал (ζ -потенциал) частиц дисперсий методом электрофоретического светорассеяния с помощью анализатора «Zetasizer Nano-ZS» («Malvern», Великобритания). Измерения проводили для образцов, предварительно разбавленных в 100 раз. Испытания на растяжение (ГОСТ 14236) проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ на разрывной машине «Zwick Roell» (Германия) (размер образцов $200 \times 15 \text{ мм}$, толщина $0,10\text{--}0,35 \text{ мм}$).

Результаты и их обсуждение

Устойчивость водных полимерных дисперсий — ключевой параметр, определяющий их технологические свойства и срок хранения. Она определяется комбинацией физических и термодинамических факторов, главным образом обеспечиваемых присутствием ПАВ. Адсорбируясь на границе раздела фаз, ПАВ снижают межфазное натяжение, при этом предельная адсорбция соответствует критической концентрации мицеллообразования в водной среде [14].

Вследствие малых размеров латексные частицы под действием флуктуаций (тепловых, концентрационных и др.) находятся в латексе в постоянном хаотическом движении, аналогичном броуновскому движению молекул жидкости. Так как концентрация частиц в латексах достаточно высока, то, двигаясь, они соударяются, вследствие чего может происходить агрегация частиц, а при массовой агрегации — дестабилизация (коагуляция) системы. Устойчивость латексных частиц к агрегации определяется

действием различных сил отталкивания, проявляющихся при соударениях. Различают электростатический и стерический механизм стабилизации [3].

Известно, что в случае ионной (электростатической) стабилизации, описываемой теорией Дерягина — Ландау — Фервея — Овербека, устойчивость системы обусловлена балансом электростатического отталкивания (зависящего от ζ -потенциала частиц) и Ван-дер-Ваальсова притяжения. При сближении частиц в результате броуновского движения расклинивающее давление препятствует их агрегации, однако при преодолении энергетического барьера возможна десорбция ПАВ и коагуляция дисперсии.

В системах с неионной стабилизацией основную роль играют стерические и гидратационные механизмы устойчивости. Когда адсорбционные слои неионогенных стабилизаторов сближаются, возникают два взаимосвязанных эффекта: энтропийное и осмотическое отталкивание. *Энтропийный эффект* проявляется вследствие ограничения конформационной свободы молекул стабилизатора — при сжатии адсорбированных на частицах молекул НПАВ уменьшается число их возможных пространственных конформаций. Это снижение энтропии термодинамически невыгодно и создает расталкивающую силу, препятствующую сближению частиц. Параллельно развивается *осмотический эффект*: при перекрытии адсорбционных слоев локальная концентрация ПАВ резко возрастает, а содержание растворителя (воды) в зоне контакта снижается. Это вызывает осмотический дисбаланс, приводящий к направленному притоку молекул воды в область перекрытия. Возникающее при этом расклинивающее давление эффективно препятствует агрегации частиц.

Устойчивость таких дисперсий зависит от прочности адсорбционного слоя, вязкости среды и температуры, влияющей на броуновское движение. Для повышения стабильности необходимо учитывать ионную силу раствора, pH и природу стабилизатора, так как эти факторы определяют доминирующий механизм стабилизации — электростатический, стерический или их комбинацию [3, 14].

Для количественной оценки электростатического фактора устойчивости синтезированных акриловых дисперсий были проведены исследования электрокинетического потенциала (ζ -потенциала). Этот параметр отражает свойства двойного электрического слоя, включая поверхностную плотность заряда, поверхностный потенциал и толщину его диффузной части, а также определяет устойчивость и электрокинетические характеристики дисперсных систем.

В табл. 1 представлено влияние состава сополимеров и количества НПАВ в смешанном эмульгаторе, использованном при синтезе дисперсий, на значения ζ -потенциала и внешний вид дисперсий.

Значение ζ -потенциала служит ключевым критерием электростатической устойчивости дисперсных систем, стабилизированных ионными ПАВ:

Таблица 1 — Влияние состава сополимеров и способа стабилизации дисперсий на их основе на устойчивость и внешний вид дисперсий
 Table 1 — Influence of the composition of copolymers and the method of dispersion stabilization on the stability and appearance of the dispersions

Состав дисперсии	ζ-потенциал, мВ	Внешний вид дисперсии через месяц после синтеза				
		устойчивость	наличие коагулома	вязкость	текучесть	цвет
БА–ММА						
$a = 0$	$-60,0 \pm 2,4$	++	–	высоковязкая	не текучая	голубовато-белая
$a = 0,2$	$-58,8 \pm 2,1$	++	–	вязкая	текучая	голубовато-белая
$a = 0,4$	$-41,1 \pm 1,2$	+	+	вязкая	текучая	бело-прозрачная
$a = 0,8$	$-9,3 \pm 1,5$	+	++	низковязкая	текучая	белая
$a = 1,0$	–	–	–	низковязкая	текучая	две фазы
ГЭА–ММА						
$a = 0$	$-64,0 \pm 2,4$	++	–	высоковязкая	не текучая	белая
$a = 0,2$	$-56,2 \pm 1,4$	++	–	вязкая	текучая	белая
$a = 0,4$	$-39,1 \pm 2,4$	+	+	вязкая	текучая	белая
$a = 0,8$	$-4,3 \pm 1,9$	+	++	низковязкая	текучая	белая
$a = 1,0$	–	–	–	низковязкая	текучая	две фазы

Примечание: α — мольная доля НПАВ в составе смешанного эмульгатора, состоящего из ДБСNa и ОП-10; Знаки «+» и «—» обозначают наличие либо отсутствие, а также степень проявления данного показателя

чем выше его абсолютная величина, тем устойчивее система. Порог коагуляции наступает при значениях ζ -потенциала в диапазоне 25–30 мВ. В данном случае отрицательный заряд частиц и, как следствие, отрицательный ζ -потенциал синтезированных дисперсий (табл. 1) обусловлены адсорбцией анионного ПАВ (АПАВ) на поверхности полимера и формированием двойного электрического слоя. Анализ данных показывает, что с ростом мольной доли НПАВ в бинарной смеси эмульгаторов величина ζ -потенциала снижается по модулю. Это напрямую связано с уменьшением доли АПАВ, отвечающего за электростатическую стабилизацию. Важно отметить, что вклад НПАВ, обеспечивающий стерическую стабилизацию латексных частиц, не влияет на значение ζ -потенциала.

При значениях α от 0 до 0,4 величина ζ -потенциала составляет от минус 64 до минус 39 мВ, что указывает на высокую агрегативную устойчивость дисперсий благодаря действию АПАВ. Ранее для подобных смесей был доказан синергетический эффект [16]. Однако увеличение мольной доли НПАВ выше 0,4 приводит к резкому снижению модуля ζ -потенциала и образованию мелкозернистого коагулома, что делает невозможным формирование бездефектных покрытий. Использование только неионогенного эмульгатора (ОП-10) не позволяет получить устойчивые дисперсии. Таким образом, несмотря на наличие синергизма в бинарных смесях, их эффективное стабилизирующее действие проявляется лишь в диапазоне $0 < \alpha < 0,4$.

При этом следует отметить, что состав сополимера не оказывает существенного влияния на значение ζ -потенциала, поскольку мономер, использованный при синтезе, отличается только длиной заместителя и имеют одинаковую природу.

Экспериментальные исследования показали, что использование смесей НПАВ и АПАВ приводит к существенному снижению вязкости дисперсий при одинаковом мономерном составе сополимеров и массовой доле нелетучих веществ дисперсий равной 50%. Для подтверждения этого наблюдения была построена зависимость эффективной вязкости дисперсий от мольной доли НПАВ в составе бинарной смеси эмульгаторов (рис. 1).

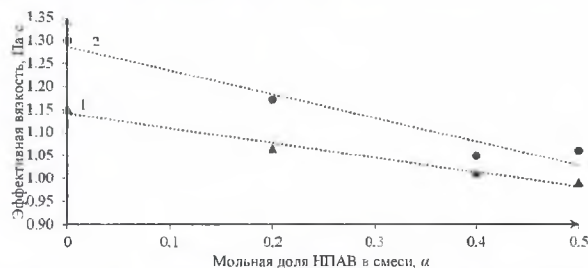


Рисунок 1 — Зависимость эффективной вязкости дисперсий от мольной доли НПАВ в составе бинарной смеси эмульгаторов. Состав сополимера: 1 — БА–ММА; 2 — ГЭА–ММА
 Fig. 1 — Dependence of the effective viscosity of dispersions on the mole fraction of non-ionic surfactant in the binary mixture of emulsifiers. Composition of the copolymer: 1 — BA–MMA; 2 — GEA–MMA

Видно, что вязкость дисперсий состава БА–ММА и ГЭА–ММА при массовой доле нелетучих веществ 50%, полученных с использованием только АПАВ, составляет 1,15 Па·с и 1,30 Па·с соответственно. При увеличении мольной доли ОП-10 в составе бинарной смеси эмульгаторов до 0,5 вязкость снижается на 15% и 20% соответственно для дисперсий на основе БА–ММА и ГЭА–ММА сополимеров.

На основании вышеприведенных результатов для дальнейших исследований были отобраны образцы дисперсий часть из которых была получена в присутствии анионных эмульгаторов (ДСNa и

ДБСNa), обеспечивающих стабилизацию исключительно электростатическим отталкиванием. Другая часть — образцы, полученные с использованием смеси эмульгаторов (ДБСNa + ОП-10 при $\alpha = 0,2$). Эта смесь обеспечивает как электростатическую, так и стерическую стабилизацию, а также заметное снижение вязкости. При этом содержание НПАВ является минимальным, а значит, технологически и экономически целесообразным.

В табл. 2 приведены основные свойства синтезированных в лабораторных условиях акриловых дисперсий и промышленно производимых образцов,

описан их внешний вид, а также внешний вид пленок и покрытий на их основе.

По внешнему виду все синтезированные и промышленно производимые дисперсии характеризуются однородностью, имеют цвет от белого до полупрозрачного, покрытия на их основе формируют при естественных условиях гладкие, бездефектные пленки.

Все синтезированные образцы имеют близкие значения сухого остатка по отношению к расчетному. Вместе с тем, следует отметить, что для образцов, синтезированных в лабораторных условиях,

Таблица 2 — Основные свойства синтезированных и промышленно производимых акриловых дисперсий
Table 2 — Main properties of synthesized and industrially produced acrylic dispersions

Состав дисперсии	Содержание сухого вещества, %		Количество коагулола, мас. %	pH	Эффективная вязкость, Па·с	Внешний вид дисперсии	Внешний вид покрытия/пленки
	расчетное	фактическое					
БА–ММА + ДСNa	40,0	38,5	1,5	7,5	1,09	густая, однородная, полупрозрачная	покрытие гляцевое, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка полупрозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДБСNa	40,0	38,7	1,3	7,7	1,10		
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	40,0	39,2	—	8,0	0,8	очень жидкая, однородная, хорошо ополесцирует, белая	покрытие гляцевое, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДСNa	50,0	48,5	1,4	7,6	1,16	густая, практически не текучая, однородная, полупрозрачная	покрытие гляцевое, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка полупрозрачная, эластичная, гибкая
БА–ММА + ДБСNa	50,0	48,6	1,3	7,5	1,15		
БА–ММА + ДБСNa + ОП-10	50,0	48,1	—	7,9	1,06	жидкая, текучая, однородная, хорошо ополесцирует, белая	покрытие гляцевое, прозрачное, чистое, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДСNa	40,0	38,3	1,5	8,0	1,12	густая, однородная, полупрозрачная	покрытие гляцевое, полупрозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДБСNa	40,0	38,5	1,4	7,5	1,10		
ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10	40,0	38,2	—	7,9	1,15	густая, практически не текучая, однородная, белая	покрытие гляцевое, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
ГЭА–ММА + ДСNa	50,0	48,6	1,3	7,5	1,33	очень густая, не текучая, однородная, белая	покрытие гляцевое, полупрозрачное, гладкое; пленка гибкая, полупрозрачная, эластичная
ГЭА–ММА + ДБСNa	50,0	48,2	1,5	7,5	1,30		
ГЭА–ММА + ДБСNa + ОП-10	50,0	47,9	—	7,8	1,17	густая, но текучая, однородная, белая	покрытие гляцевое, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, эластичная, гибкая
Primal AC 261 K	50	49,5	—	9,0	0,30	очень жидкая, текучая, однородная, белая	покрытие прозрачное, гляцевое, чистое, гладкое, однородное; пленка прозрачная, эластичная
Acronal A 754	48,0	47,5	—	7,5	0,50	очень жидкая, текучая, однородная, белая	покрытие немного матовое, прозрачное, гладкое, без сорности; пленка прозрачная, прочная, но хрупкая

Примечание: * — по данным производителя

сухой остаток полимерных дисперсий не достигает расчетного значения, что может быть связано с частичным образованием коагулюма в процессе синтеза, а также неполной конверсией мономеров в установленном режиме. Такое предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными: количество образующегося коагулюма практически для всех образцов компенсирует недостаток сухого остатка по отношению к расчетному его значению. Это требует доработки технологии процесса полимеризации, которая может включать следующие приемы: введение дополнительной порции инициатора, увеличение продолжительности полимеризации, вакуумная отгонка непрореагировавшего мономера и другие.

Промышленные образцы дисперсий акриловых сополимеров характеризуются слабощелочной средой, которая создана для повышения их стабильности. Кроме того, стандартные диспергирующие агенты на основе поликарбоновых кислот, применяющиеся в составе лакокрасочных материалов для антикоагуляционного действия по отношению к пигментам и наполнителям, также эффективны только при pH готовых красок выше 6,5 [17]. В связи с этим для повышения эффективности действия используемых ПАВ, улучшения их антикоагуляционной устойчивости и увеличения срока хранения синтезированных дисперсий в процессе их синтеза регулировали pH водной среды, доводя ее до 7,5–8,0.

Анализ внешнего вида синтезированных дисперсий и их эффективной вязкости подтверждает влияние состава сополимера и используемых эмульгаторов на вязкость дисперсий.

Одним из определяющих технологических параметров любых пленкообразующих веществ является время высыхания покрытия, поскольку от него зависит не только производительность процесса, но и качество формируемого защитного или декоративного слоя, а также экономическая эффективность всего производственного цикла.

На рис. 2 представлена зависимость времени высыхания до 3 степени дисперсий от состава сополимера, использованной для стабилизации эмульгирующей системы и сухого остатка дисперсии. Видно, что наибольшее влияние на время высыхания покрытия оказывает сухой остаток дисперсии. Очевидно, что чем выше содержание нелетучих веществ в дисперсии, тем большая толщина покрытия получается после высыхания мокрой пленки определенной толщины, и тем меньше время высыхания покрытия до степени 3.

Поскольку отверждение покрытия происходит только за счет физического процесса испарения воды и коалесценции полимерных частиц, процесс не сопровождается химическими реакциями, то мономерный состав сополимера не оказывает существенного влияния на время высыхания (рис. 2). При этом экспериментально показано, что применяемый эмульгатор или смесь эмульгаторов оказывают заметное влияние на процесс формирования покры-

тий. Так, для дисперсий, стабилизированных ДСNa время высыхания до степени 3 составляет примерно 90–100 мин в зависимости от сухого остатка, что примерно на 10 мин меньше, чем для соответствующих дисперсий, полученных в присутствии смеси анионного и неионогенного эмульгаторов (ДСNa + ОП-10).

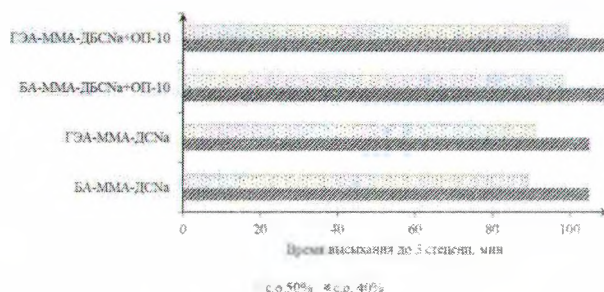


Рисунок 2 — Зависимость времени высыхания до 3 степени дисперсий от состава сополимера, эмульгирующей системы и сухого остатка дисперсии

Fig. 2 — Dependence of the drying time to 3 degrees of dispersion on the composition of the copolymer, emulsifying system, and dry residue of the dispersion

Можно предположить следующее объяснение наблюдаемой закономерности. Дисперсии, стабилизированные только АПАВ (ДСNa), характеризуются менее эффективным электростатическим барьером, который экранируется по мере увеличения концентрации дисперсии при высыхании. Это приводит к более раннему началу и быстрой коалесценции. Напротив, смесь анионогенного и неионогенного эмульгаторов (ДСNa + ОП-10) формирует комбинированный электростатический и стерический барьер. Гидрофильные цепи ОП-10 создают устойчивый гидратированный слой, который препятствует сближению частиц и замедляет процесс коалесценции, что и приводит к увеличению общего времени высыхания покрытия до степени 3.

При этом следует отметить, что все полученные образцы высыхают при указанных выше условиях в течение не более 2 ч, что соответствует данному показателю для импортных аналогов.

Проведены исследования по изучению влияния состава водных акриловых дисперсий на физико-механические и защитные свойства покрытий на их основе.

Лаковые покрытия из всех исследованных образцов дисперсий на стеклянных подложках являются однородными и прозрачными. При этом пленки, сформированные из синтезированных в лабораторных условиях образцов, обладают достаточно низкой адгезией к стеклу и легко отделяются от него в отличие от промышленных образцов.

В табл. 3 представлены результаты по определению твердости покрытий из синтезированных дисперсий в сравнении с промышленно производимыми импортными образцами.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что покрытия из синтезированных дисперсий несколько уступают по твердости покры-

тиям из промышленно производимой дисперсии *Acronal A 754*, однако превосходят образцы из *Primal AC 261 K*. Это обусловлено составом сополимера, который можно варьировать на стадии синтеза. Так, повышение концентрации «жесткого» мономера MMA в составе сополимера по отношению к «мягкому» ГЭА или БА приводит к увеличению твердости покрытий. При этом, при выборе соотношения сомономеров следует также учитывать способность дисперсии к пленкообразованию при естественных условиях, зависящую от температуры стеклования сополимера.

Таблица 3 — Относительная твердость покрытий на основе водных полимерных дисперсий

Table 3 — Relative hardness of coatings made from aqueous polymer dispersions

Название состава	Твердость, отн.ед.		Водопоглощение, %
	Толщина мокрого слоя покрытия, мкм		
	100	350	
Синтезированные образцы			
БА-ММА + ДСNa	0,17	0,15	12
БА-ММА + ДБСNa+ ОП-10	0,16	0,14	8
ГЭА-ММА + ДСNa	0,15	0,11	10
ГЭА-ММА + ДБСNa + ОП-10	0,14	0,10	5
Промышленные образцы			
Primal AC 261 K	0,11	0,09	25
Acronal A 754	0,23	0,19	5

Следует отметить, что для покрытий, сформированных из составов, отличающихся только составом эмульгирующей системы (образцы БА-ММА + ДСNa и БА-ММА + ДБСNa + ОП-10, а также ГЭА-ММА + ДСNa и ГЭА-ММА + ДБСNa + ОП-10), твердость покрытий практически не отличается при одинаковой их толщине. Это свидетельствует о том, что в отличие от времени формирования покрытий на их твердость определяющее влияние оказывает именно состав сополимера, а не состав эмульгирующей системы.

Значения водопоглощения у синтезированных образцов спустя сутки воздействия на них воды находятся в диапазоне 5–12%. Для промышленно производимых образцов значения этого показателя существенно расходятся. При этом, если для промышленных образцов невозможно оценить влияние строения сополимера на водопоглощение, поскольку неизвестен их состав, то для лабораторных образцов можно утверждать, что на данный показатель оказывает влияние не только состав сополимера, но и состав эмульгирующей системы, использованный для стабилизации дисперсий. Из приведенных значений видно, что для пленок с одинаковым составом сополимера использование неионогенного эмульгатора (ОП-10) в составе дисперсии (образцы БА-ММА + ДБСNa + ОП-10 и ГЭА-ММА + ДБСNa + ОП-10) приводит к уменьшению водопоглощения на 4–5%. Увеличение кон-

центрации анионного эмульгатора вызывает увеличение гидрофильности покрытия, что влияет на его смыываемость, грязеудержание и другие свойства.

Представляло также интерес изучение влияния состава водных акриловых дисперсий на прочностные свойства свободных пленок из них. Прочность — это способность материала сопротивляться внутренним напряжениям, возникающим под действием внешней нагрузки. Для оценки прочностных характеристик и эластичности определяли прочность свободных пленок при разрыве, а также удлинение при разрыве. Результаты измерений представлены в табл. 4.

Таблица 4 — Механические свойства свободных пленок на основе полимерных дисперсий

Table 4 — Mechanical properties of free films from polymer dispersions

Номер образца	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
БА-ММА + ДСNa	6,3	353,7
БА-ММА + ДБСNa + ОП-10	5,7	360,5
<i>Primal AC 261 K</i>	5,5	300,2
<i>Acronal A 754</i>	8,6	39,5

Пленка на основе промышленного стирол-акрилатного сополимера *Acronal A 754* демонстрирует наибольшую прочность при разрыве (8,6 МПа), что коррелирует с наличием жестких ароматических фрагментов стирола в полимерной цепи. Однако данный образец характеризуется крайне низким относительным удлинением при разрыве (около 40%), что указывает на хрупкий тип разрушения и ограниченную деформационную способность материала. Напротив, пленка, сформированная из акриловой дисперсии *Primal AC 261 K*, обладает выраженной эластичностью (300%), типичной для полимеров с гибкоцепной алифатической структурой и низкой температурой стеклования. Следствием высокой эластичности является снижение прочности на разрыв (5,5 МПа) по сравнению со стирол-акрилатным аналогом.

Синтезированные сополимеры БА-МА, стабилизированные ДСNa, ДБСNa или смесью ДБСNa и ОП-10, показали промежуточные значения прочности (5,7–6,3 МПа). Ключевым преимуществом синтезированных образцов является заметно более высокое удлинение при разрыве, превышающее 350%. Такое сочетание свойств — сохранение приемлемой прочности при значительном увеличении деформации при разрыве — свидетельствует об эффективности выбранной рецептуры синтеза и позволяет охарактеризовать полученные материалы как высокоэластичные и гибкие полимерные системы.

Из полученных экспериментальных значений следует, что на прочность пленок, также как и на водопоглощение, влияет не только состав сополимера, но и использованная для стабилизации дисперсии эмульгирующая система. При формировании покрытия ПАВ концентрируется на границе раздела фаз и

влияет на процесс коалесценции полимерных частиц. Концентрация и вид ПАВ, которые и после формирования покрытия остаются в его объеме, оказывают влияние на прочность пленки. Так, пленка из дисперсии сополимера БА–ММА, стабилизированной ДСNa, имеет прочность при максимальной нагрузке 6,4 МПа, в то время как пленка из дисперсии того же сополимера, но стабилизированная смесью ДБСNa и ОП-10, имеет прочность 5,7 МПа, что на 11% ниже; при этом удлинение при максимальной нагрузке для указанных образцов увеличивается на 7%.

Выводы

Проведенные исследования позволили установить ключевые закономерности влияния состава водных акриловых дисперсий на их технологические и эксплуатационные свойства.

Экспериментально показано, что на свойства дисперсий и покрытий на их основе влияние оказывает не только состав сополимера, но и используемая эмульгирующая система. В первую очередь от состава эмульгатора зависит количество образующегося при синтезе коагулюма, устойчивость дисперсии и срок ее хранения. Вместе с тем, состав эмульгатора оказывает заметное влияние на реологические свойства дисперсий, а также на защитные свойства покрытий на их основе. Использование смешанных эмульгаторов (ДБСNa и ОП-10 при $a = 0,2$) способствует снижению вязкости дисперсий на 8–10% (с 1,15–1,30 до 1,06–1,17 Па·с) без ухудшения их устойчивости (ζ -потенциал находится в диапазоне от минус 56,2 до минус 58,8 мВ). При замене анионного ПАВ (ДСNa или ДБСNa) на смесь анионного с неионогенным (ДБСNa и ОП-10) водопоглощение покрытия снижается примерно на 4% (с 10–12% до 6–8%). Кроме того, тип эмульгатора также оказывает заметное влияние на время высыхания покрытий: дисперсии, стабилизированные ДСNa, высыхают на 10 мин быстрее, чем системы с комбинированным эмульгатором (ДБСNa и ОП-10).

Покрытия из синтезированных дисперсий обладают твердостью 0,14–0,16 отн.ед., а свободные пленки характеризуются высокой эластичностью (удлинение при разрыве 353–360%) и удовлетворительной прочностью (5,7–6,3 МПа), что делает их перспективными для создания гибких и износостойких покрытий. Важно подчеркнуть, что по комплексу исследуемых свойств синтезированные образцы не уступают коммерческим импортным аналогам. Вместе с тем, установленные закономерности открывают перспективы для дальнейшей оптимизации состава дисперсий и повышения их адгезионных и прочностных характеристик.

Благодарности

Выполнение данной работы финансировалось в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганоматериалы» подпрограмма «Химические технологии, процессы

и реагенты» задание 1.5 (НИР 2) «Синтез импортозамещающих алкидно-стирольных и акриловых сополимеров для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов».

Обозначения

АПАВ — анионное поверхностно-активное вещество; БА — бутилакрилат; ГЭА — гексилэтилакрилат; ДБСNa — додецилбензосульфат натрия; ДСNa — додецилсульфат натрия; ММА — метилметакрилат; НПАВ — неионогенное поверхностно-активное вещество; ПАВ — поверхностно-активное вещество; a — мольная доля НПАВ в бинарной смеси.

Литература

1. Baumstark R., Balk R. Water-based acrylic dispersions: application in architectural coatings. Hannover : Vincentz Network, 2022. 382 p.
2. Keddie J. L., Routh A. F. Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties. Dordrecht [et al.] : Springer, 2010. 308 p.
3. Толмачев И. А., Петренко Н. А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов. Москва : Пэйнт-Медиа, 2010. 106 с.
4. Bao Y., Ma J., Zhang X., Shi C. Recent advances in the modification of polyacrylate latexes // J. of Materials Science, 2015, vol. 50, pp. 6839–6863. doi: 10.1007/s10853-015-9311-7
5. Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation / ed. A. van Herk. Oxford [et al.] : Blackwell, 2005. 307 p.
6. Казакова Е. Е., Скороходова О. Н. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. Москва : Пэйнт-Медиа, 2003. 136 с.
7. Тюлькина И. С., Ключин Е. С., Колесова В. В. Синтез высококонцентрированных акриловых дисперсий в присутствии поверхностно-активных веществ разной природы // Структура и динамика молекулярных систем. 2007. № 1. С. 286–291.
8. Павлюченко В. Н., Примаченко О. Н., Иванчев С. С. Коллоидно-устойчивые пластизолы на основе эмульсионных стирол-акриловых сополимеров // Высокомолекулярные соединения, Серия А. 2007. Т. 49, № 10. С. 1774–1782.
9. Патент 2223280 РФ, МПК C08F 2/24. Способ получения водных дисперсий (со)полимеров / Кузьмицкий Г. Э., Федченко Н. Н., Аликин В. Н., Федченко В. Н., Будников В. И., Спиккин В. В., заявитель и патентообладатель Пермский завод им. С.М. Кирова. N 2002123499/04; заявл. 02.09.2002; опубл. 10.02.2004.
10. Патент 2315062 РФ, МПК C 08 F 2/24, 220/18. Способ получения водной дисперсии акрилового сополимера для клеев, чувствительных к давлению / Ключин Е. С., Ермилова О. И., Колесова В. В., Тюлькина И. С., Мильченко Е. Н., Шалимова Р. Х., Еремин Е. Н., Князев Е. Ф., Гузев В. В.; патентообладатель НИИ химии и технологии полимеров имени акад. В.А. Каргина с опытным производством. N 2006133401/04; заявл. 18.09.2006; опубл. 20.01.2008.
11. Патент 2568440 РФ, МПК C08F 212/08, 220/04, 220/18, 220/28, 220/32. Водная стиролакриловая дисперсия и способ ее получения / Увас В. В., Гарипов Р. М., Жданов Н. Н., Хасанов А. И., Маслов В. А., Хафизова С. А.; патентообладатель Казанский химический НИИ. N 2014142527/04; заявл. 21.10.2014; опубл. 20.11.2015. Бюл. N 32. 7 с.
12. Патент 95109231 РФ, МПК C08F 2/24, 220/14. Способ получения водных дисперсий (со)полимеров / Николаева Т. В., Рудыка В. И., Киселева Н. В., Логинова Г. Л.; заявитель и патентообладатель Николаева Т. В., Рудыка В. И. N 95109231/04; заявл. 20.06.1995; опубл. 10.05.1997. 8 с.
13. Патент 2260602 РФ, МПК C08F 212/08, 220/06, 220/18, 220/56, 4/28. Способ получения водных дисперсий стиролакриловых сополимеров / Утробин А. Н., Рошин В. А.; патентообладатель ОАО «Пигмент». N 2004106003/04; заявл.

- 02.03.2004; опублик. 20.09.2005. Бюл. N 26. 7 с.
14. Hunter R. J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford : Oxford University Press, 2001. 640 p.
15. 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
16. 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.
17. Верхоланцев В. В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий. Москва : ЛКМ-пресс, 2008. 279 с.
- akrilovykh sopolimerov [Colloidal-resistant plastisols based on emulsion styrene-acrylic copolymers]. *Vysokomolekulyarnye soedineniya, Seriya A* [High-Molecular-Weight Compounds], 2007, vol. 49, no. 10, pp. 1774–1782.
9. Kuz'mitskiy G. E., Fedchenko N. N., Alikin V. N., Fedchenko V. N., Budnikov V. I., Sinkin V. V. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy (so)polimerov [Method for obtaining aqueous dispersions of (co)polymers]. Patent RF, no. 2223280, 2004.
10. Klyuzhin E. S., Ermilova O. I., Kolesova V. V., Tyul'kina I. S., Mil'chenko E. N., Shalimova R. Kh., Eremin E. N., Knyazev E. F., Guzeev V. V.; Sposob polucheniya vodnoy dispersii akrilovogo sopolimera dlya kleev. chuvstvitel'nykh k davleniyu [Method for producing an aqueous dispersion of acrylic copolymer for pressure-sensitive adhesives]. Patent RF, no. 2315062, 2008.
11. Uvaev V. V., Garipov R. M., Zhdanov N. N., Khasanov A. I., Maslov V. A., Khafizova S. A. Vodnaya stiro-lakrilovaya dispersiya i sposob ee polucheniya [Water-based styrene-acrylic dispersion and its production method]. Patent RF, no. 2568440, 2015.
12. Nikolaeva T. V., Rudyka V. I., Kiseleva N. V., Loginova G. L., zayavitel' i patentoobladatel' Nikolaeva T. V., Rudyka V. I. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy (so)polimerov [Method for producing aqueous dispersions of (co)polymers]. Patent RF, no. 95109231, 1997.
13. Utrobin A. N., Roshchin V. A. Sposob polucheniya vodnykh dispersiy stiro-lakrilovykh sopolimerov [Method for producing aqueous dispersions of styrene-acrylic copolymers]. Patent RF, no. 2260602, 2005.
14. Hunter R. J. *Foundations of Colloid Science*. Oxford : Oxford University Press, 2001. 640 p.
15. 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
16. Globa A. I., Bogdan E. O., Balash A. Yu. Sintez i svoystva funktsionalizirovannykh stiro-lakrilovykh dispersiy, stabilizirovannykh binarnymi smesyami poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Synthesis and Properties of Functionalized Styrene-Acrylic Dispersions Stabilized by Binary Surfactant Mixtures]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 63–71.
17. Verkholantsev V. V. Funktsional'nye dobavki v tekhnologii lakokrasochnykh materialov i pokrytiy [Functional additives in the technology of paint and coating materials]. Moscow : LKM-press Publ., 2008. 279 p.

References

1. Baumstark R., Balk R. *Water-based acrylic dispersions: application in architectural coatings*. Hannover : Vincentz Network, 2022. 382 p.
2. Keddie J. L., Routh A. F. *Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties*. Dordrecht [et al.] : Springer, 2010. 308 p.
3. Tolmachev I. A., Petrenko N. A. *Vodno-dispersionnye kraski : kratkoe rukovodstvo dlya inzhenerov-tekhnologov* [Water-Based Paints: A Short Guide for Process Engineers]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2010. 106 p.
4. Bao Y., Ma J., Zhang X., Shi C. Recent advances in the modification of polyacrylate latexes. *J. of Materials Science*, 2015, vol. 50, pp. 6839–6863. doi:10.1007/s10853-015-9311-7
5. *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*. Ed. A. van Herk. Oxford [et al.] : Blackwell, 2005. 307 p.
6. Kazakova E. E., Skorokhodova O. N. *Vodno-dispersionnye akrilovye lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznacheniya* [Water-based acrylic paints for construction purposes]. Moscow : Peynt-Media Publ., 2003. 136 p.
7. Tyul'kina I. S., Klyuzhin E. S., Kolesova V. V. Sintez vysokokontsentririrovannykh akrilovykh dispersiy v prisutstvii poverkhnostnoaktivnykh veshchestv raznoy prirody [Synthesis of highly concentrated acrylic dispersions in the presence of surfactants of various natures]. *Struktura i dinamika molekulyarnykh sistem* [Structure and Dynamics of Molecular Systems], 2007, no. 1, pp. 286–291.
8. Pavlyuchenko V. N., Primachenko O. N., Ivanchev S. S. *Kolloidno-ustoychivye plastizoli na osnove emul'sionnykh stiro-l*