

<http://doi.org/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 гидроксизтилметакрилатом (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.

Поступила в редакцию 28.07.2023

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

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: polmatte@pmail.com
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

Образец цитирования:

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. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-63-71>

Citation sample:

Globa A. I., Bogdan E. O., Balash A. Yu. Sintez i svoystva funktsionalizirovannykh stirol-akrilovykh dispersiy, stabilizirovannykh binarnymi smesyami poverkhnostno-aktivnykh veshchestv [Synthesis and properties of functionalized styrene-acrylic dispersions stabilized binary mixtures of surfactants]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 3, pp. 63–71. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-3-63-71>

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 технология*. 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. 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
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., Кривобокова 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 бромида цетильтриметиламмония // 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 гексадецилпиперидиновых ПАВ и ТВИН 80: агрегационное поведение и солюбилизационные 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.
3. Eliseeva V. I. *Polimernye dispersii* [Polymer dispersions]. Moscow : Khimiya Publ., 1980. 295 p.
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. 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 mix-ture of non-ionic and anionic surfactants]. *Khimicheskaya tekhnologiya* [Chemical Technology], 2014, vol. 15, no. 8, pp. 493–499.
6. 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.
7. Novye razrabotki v oblasti funktsional'nykh dobavok (po materialam zarubezhnoy pechati) [New developments in functional additives (based on for-eign printing materials)]. *Lakokrasochnaya promyshlennost'* [The coatings industry], 2015, no. 6, pp. 20–22.
8. Zueva O. S., Makshakova O. N., Idiyatullin B. Z., Fayzullin D. A., Benevolenskaya N. N., Borovskaya A. O., Sharipova E. A., Osin Yu. N., Sal'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.
9. 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.
10. Kharitonova T. V., Ivanova N. I., Summ B. D. Adsorbtziya i mitselloobrazovanie v rastvorakh smesey bromid dodetsilpirdinija – neionogennoe PAV [Adsorption and micellolysis in dodecylpyridium bromide blend solutions – non-ionic surfactant]. *Kolloidnyy zhurnal* [Colloid Journal], 2002, vol. 64, no. 2, pp. 249–256.
11. Lange K. R. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoystva, analiz, primenenie* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application]. Ed. L. P. Zaychenko. Saint-Petersburg : Professiya Publ., 2007. 240 p.
12. Stuzhuk A. N., Shkol'nikov A. V., Gorbatov P. S., Gritskova I. A. Vliyanie 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 suspen-sions based on polycarbonate and polymethylmethacry-late]. *Tonkie khimicheskije tekhnologii* [Fine Chemical Technologies], 2021, vol. 16, no. 6, pp. 490–501.
13. 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
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. Soboleva O. A., Krivobokova M. V. Smeshannye mitselly i adsorbtsionnye sloi neionogennogo poverkhnostno-aktivnogo veshchestva s kationnym (monomernym i dimernym) [Mixed micells 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.
 17. Ivanova N. I. Mitselloobrazovanie i poverkhnostnye svoystva vodnykh rastvorov binarnykh smesey TVIN-80 i bromida tsetiltrimetilammoniya [Micellolation 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.
 18. Mirgorodskaya A. B., Kushnazarova R. A., Lukashenko S. S., Zakharova L. Ya. Smeshannye mitsellyarnye rastvory geksadetsilpiperidiniyevykh PAV i TVIN 80: agregatsionnoe povedenie i solubilizatsionnye 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.
 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.
-