

OPTIMIZACIJA KOPOLIMERIZACIJE AKRILATOV V EMULZIJI

OPTIMIZATION OF COPOLYMERIZATION OF ACRYLATE IN EMULSION

VLASTA LAMOVEC¹, A. ŠEBENIK²

¹Sava, d.d., Razvojno tehnološki inštitut, 4000 Kranj

²Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, 1000 Ljubljana

Prejem rokopisa - received: 1997-10-01; sprejem za objavo - accepted for publication: 1997-12-19

Z emulzijsko polimerizacijo smo sintetizirali vezivo, iz katerega smo pripravili fasadni premaz. Lastnosti sintetiziranega veziva smo primerjali z lastnostmi komercialnega. Lastnosti fasadnega premaza, pripravljene iz sintetiziranega veziva, pa smo primerjali z lastnostmi premaza, pripravljene iz komercialnega veziva.

Ključne besede: poliakrilat, kopolimerizacija, emulzija, vezivo, premaz

A binder for preparation of frontage coating has been synthesized by emulsion polymerization. Properties of the synthesized binder have been compared with those of commercial binder. The properties of frontage coating made from synthesized binder have been compared to the coating made from commercial binder.

Key words: polyacrylate, copolymerization, emulsion, bonding agent, coating

1 UVOD^{1,2}

Emulzijski polimeri se vedno bolj uporabljajo kot vezivo za ekološko ugodne premaze. Nastali polimer mora tvoriti tanko plast, ki se ne topi, ne razpade in ne nabreka pod vplivom vremenskih razmer. Polimer še vedno vsebuje nekaj emulgatorja, zato se le-ta lahko delno izloči iz premaza in spremeni lastnosti ali videz premaza. Uporabne plasti nastanejo le v primeru, če se delci po odhlajenju vode popolnoma zlepijo v kompaktno plast. To pa je možno le, če je temperatura nanosa plasti višja kot temperatura steklastega prehoda in količina emulgatorja tako majhna, da ne deluje kot ločilo ali mehčalo.

Namen dela je bil z emulzijsko polimerizacijo sintetizirati vezivo, ki bi imelo temperaturo steklastega prehoda 50°C, povprečno masno molsko maso okrog 80000 g/mol in bi se kot komercialno vezivo popolnoma topilo v preskusnem bencinu. Za kopolimerizacijo teh monomerov je možno uporabiti ekološko ugoden emulzijski postopek namesto neugodnega raztopinskega.

Iz sintetiziranega veziva smo pripravili fasadni premaz in primerjali njegove lastnosti s tistim, pripravljenim iz komercialnega veziva.

2 EKSPERIMENTALNI DEL

2.1 Materiali^{3,4}

Monomeri: stiren, proizvajalec Aldrich, Nemčija; izobutilmetakrilat (IBMA), proizvajalec Röhm und Haas, Nemčija; 2-etilheksilakrilat (2-EHA), proizvajalec Fluka, Švica

Emulgatorja: Terol D in Etolat 914, proizvajalec Teol, Slovenija

Iniciator: amonijev persulfat, proizvajalec Kemika, Hrvaška

Sredstvo za uravnavanje dolžine verige: dodecil merkaptan (DDM), proizvajalec Pennwalt, Nemčija

Sredstvo za uravnavanje pH-ja: natrijev hidrogen karbonat, proizvajalec Kemika, Hrvaška

Zaščitni koloid: polivinil alkohol, proizvajalec Hoechst, Nemčija.

2.2 Sinteza⁵

Kopolimere z različno sestavo stirena, izobutilmetakrilata in 2-etilheksilakrilata smo sintetizirali v litrskem reaktorju pri temperaturi 70°C. V reaktor smo nalili vodo, anionski in neionski emulgator ter zmes segreli na 40°C, da se je ves emulgator raztopil. Potem smo dodali monomere in zmes segreli na 70°C, nato smo dodali amonijev persulfat in dodecilmerkaptan. Polimerizacija je potekala 60 minut. 40% predemulzije smo nato dokapavali še 60 minut in zmes pustili reagirati še 4 ure. Po končani polimerizaciji smo emulzijo ohladili na 30°C in jo nevtralizirali z natrijevim hidrogen karbonatom na pH 6. Polimer smo po končani sintezi ločili od vode ter ga osušili do konstantne mase. Razmere pri posameznih sintezah smo spreminjali (**tabela 1**), da bi dosegli čim višjo stopnjo konverzije monomerov in njihovo topnost v preskusnem bencinu.

2.3 Priprava fasadnega premaza

Za pripravo fasadnega premaza je bilo potrebno vezivo najprej raztopiti v preskusnem bencinu v razmerju

Tabela 1: Reakcijske razmere pri posameznih polimerizacijah
Table 1: Reaction conditions of individual polymerizations

Sinteza	1	2	3	4	5	6	7	8
T (°C)	70	70	70(90)	70	80	70	70	70
Št. obr. (min ⁻¹)	400	400	400	450	450	450	500	500
S (mas.%)	50,6	50,6	50,6	50,6	50,6	50,6	50,6	50,6
IBMA(mas.%)	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2	33,2
2-EHA(mas.%)	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3	16,3
NE (pph)	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	3,0	1,7	1,7
AE (pph)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
INIC (pph)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
			(0,3)					
DDM (pph)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,2	0,4	0,4
NaHCO ₃ (pph)		1,7						
PVOH (pph)								25,0
Konverzija(%)	64,3	φ	59,9	77,6	73,5	68,6	98,3	100,1*

S - stiren, IBMA - izobutilmetakrilat, 2-EHA - 2-etilheksilakrilat, NE - neionogen emulgator, AE - anionski emulgator, INIC - iniciator, PVOH - polivinil alkohol, DDM - n-dodecil merkaptan, Št. obr. - število obratov na minuto;

φ - reakcijo smo morali po štirih urah in štiridesetih minutah prekiniti, ker je postala emulzija tako viskozna, da mešanje ni bilo več mogoče

* - zaradi nehomogeno vzetega vzorca je prišlo do napake, zato je konverzija več kot 100%; konverzija je bila dosežena že po štirih urah

1:1. Po enem dnevu smo iz tako pripravljene disperzije pripravili beli in rjavi fasadni premaz, ki je vseboval naslednje sestavine: suh kopolimer, organska topila, pigment, polnilo, dispergator in reološki aditiv.

Vzporedno s pripravo premaza iz sintetiziranega veziva, smo pripravili tudi premaz, ki je vseboval komercialno vezivo. Primerjali smo lastnosti obeh premazov.

2.4 Metode

2.4.1 Metode za določitev lastnosti veziva⁶

Suho snov smo določili po standardizirani metodi (DIN 53189) za polimere in kopolimere v raztopini.

Vrednosti povprečnih molskih mas (\bar{M}_n in \bar{M}_w) smo izmerili na PERKIN ELMER tekočinskem kromatografu z detektorjem LC-30 RID in kolono Plgel.

Komponentno sestavo in molsko razmerje monomerov v komercialnem vezivu in drugih vezivih, ki smo jih sintetizirali, smo ugotovili z jedrsko magnetno resonančno (NMR) spektroskopijo.

Temperaturo steklastega prehoda vzorcev smo merili z diferenčnim dinamičnim kalorimetrom PERKIN ELMER DSC-7.

2.4.2 Metode za določitev lastnosti premaza^{5,7}

Suho snov premaza smo določili iz razlike mas pred sušenjem in po njem. Vzorec premaza (približno 2g) smo sušili v peči 30 minut pri 60°C (±5°C) in 90 minut pri 120°C (±5°C).

Dobavno viskoznost smo izmerili z rotacijskim viskozimetrom ICI ROTOTHINER (proizvajalec Martin-Sweets Co., Inc.). Delovno viskoznost določamo po standardizirani metodi DIN 4 pri temperaturi 20°C.

Premaz smo nanесли na stekleno podlago in opazovali, pri kateri debelini nanosa premaz steče.

Trdoto smo določili tako, da smo premaz nanесли na stekleno podlago s 120 μm slojnikom. Po tri dnevem sušenju pri sobni temperaturi smo trdoto plasti izmerili s Koenig-ovim nihalom.

Čas sušenja premaza smo ugotovili s pisalnikom sušilnega časa RCI. Na plasti premaza smo odčitali dolžino sledi, ki jo je naredila enakomerno premikajoča se igla.

Barvno razliko in razliko v sijaju premaza smo ugotovili na impregniranem in neimpregniranem delu kartončka za preskus mottling.

Finočo mletja smo določili s pomočjo grindometra po metodi, ki jo opisujeta standarda DIN 53203 in ASTM D 1210-65.

3 REZULTATI IN RAZPRAVA

Na hitrost reakcije in s tem na konverzijo pri konstantnem času vplivamo s koncentracijo iniciatorja (**tabela 1**). V primeru, ko je koncentracija emulgatorja konstantna (koncentracija micel je enaka), je poraba monomerov odvisna od števila v vodi nastajajočih radikalov.

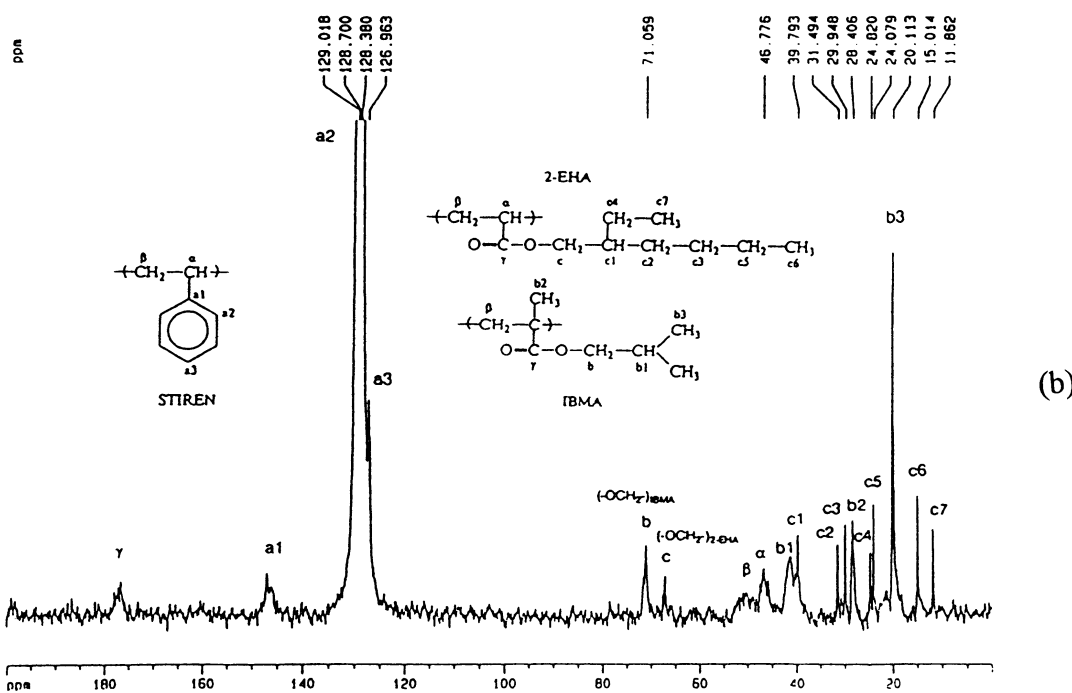
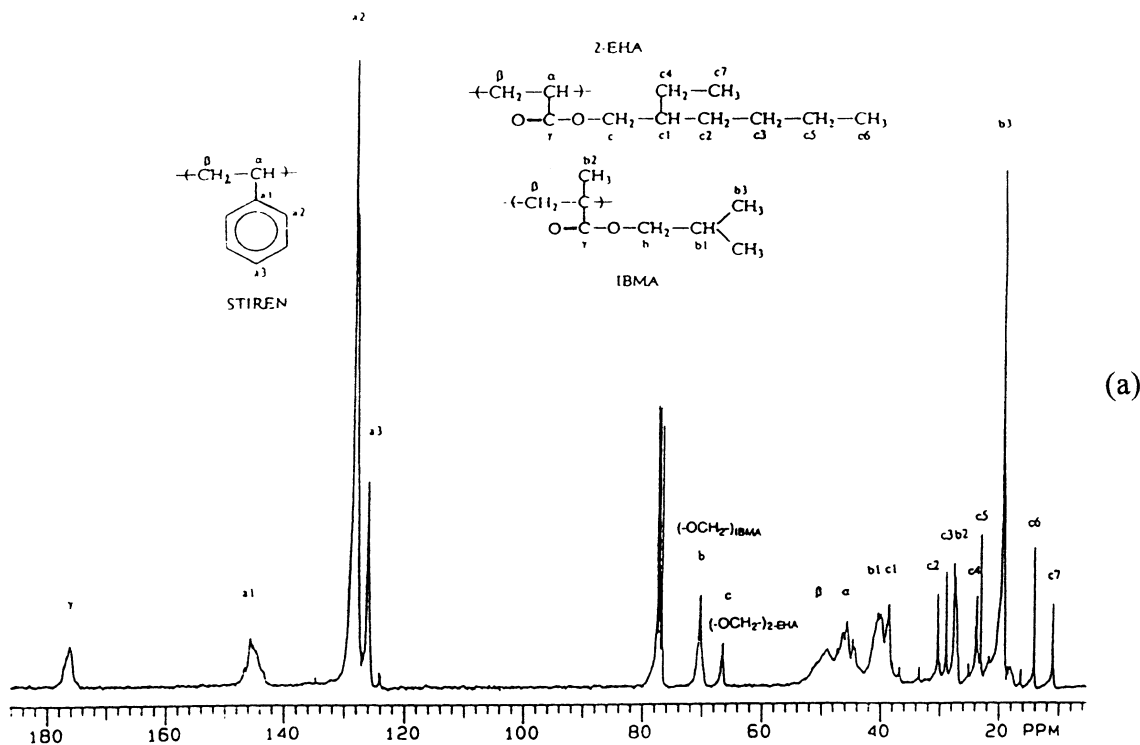
Pri konstantni sestavi monomerov in iniciatorja pa konverzijo določajo reakcijski pogoji, predvsem mešanje, ki razbija kapljice in micle. S tem se hitrost polimerizacije in konverzija povečujeta.

Na konverzijo monomerov in hitrost polimerizacije ter druge lastnosti veziva vpliva reakcijska temperatura. Višja temperatura povzroča hitrejše nastajanje radikalov, višjo hitrost polimerizacije in večjo difuzijo monomerov v micle. Reakcijo smo vodili pri 70°C, ker pri višji temperaturi dobimo preveč viskozno emulzijo.

Tudi mešanje vpliva na potek emulzijske polimerizacije in s tem na doseženo konverzijo. Z mešanjem vplivamo na porazdelitev monomera med kapljice in micle ter vzdržujemo ravnotežje pri prenosu monomerov in reaktantov k reakcijskemu mestu. Mešanje premika reakcijsko maso ob hladilnih in grelnih površinah, da se vzdržuje prenos toplote in želena temperatura. Ugotovili smo, da pri 450 obr/min najlaže vzdržujemo temperaturo 70°C, pri kateri vodimo polimerizacijo. Med njo se večja število delcev, ki znatno povečujejo viskoznost. Prenos

Tabela 2: Povprečne molske mase ter polidisperznost za komercialno vezivo in vezivo 7**Table 2:** Average molecular weights and polydispersity of commercial binder and binder 7

	Izračunano z integratorjem			Izračunano po definiciji iz umeritvene krivulje		
	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n	\bar{M}_w (g/mol)	\bar{M}_n (g/mol)	\bar{M}_w/\bar{M}_n
Kom. vezivo	88193	37297	2,3646	91431	38020	2,4048
vezivo 7	63995	21499	2,977	83744	28133	2,977



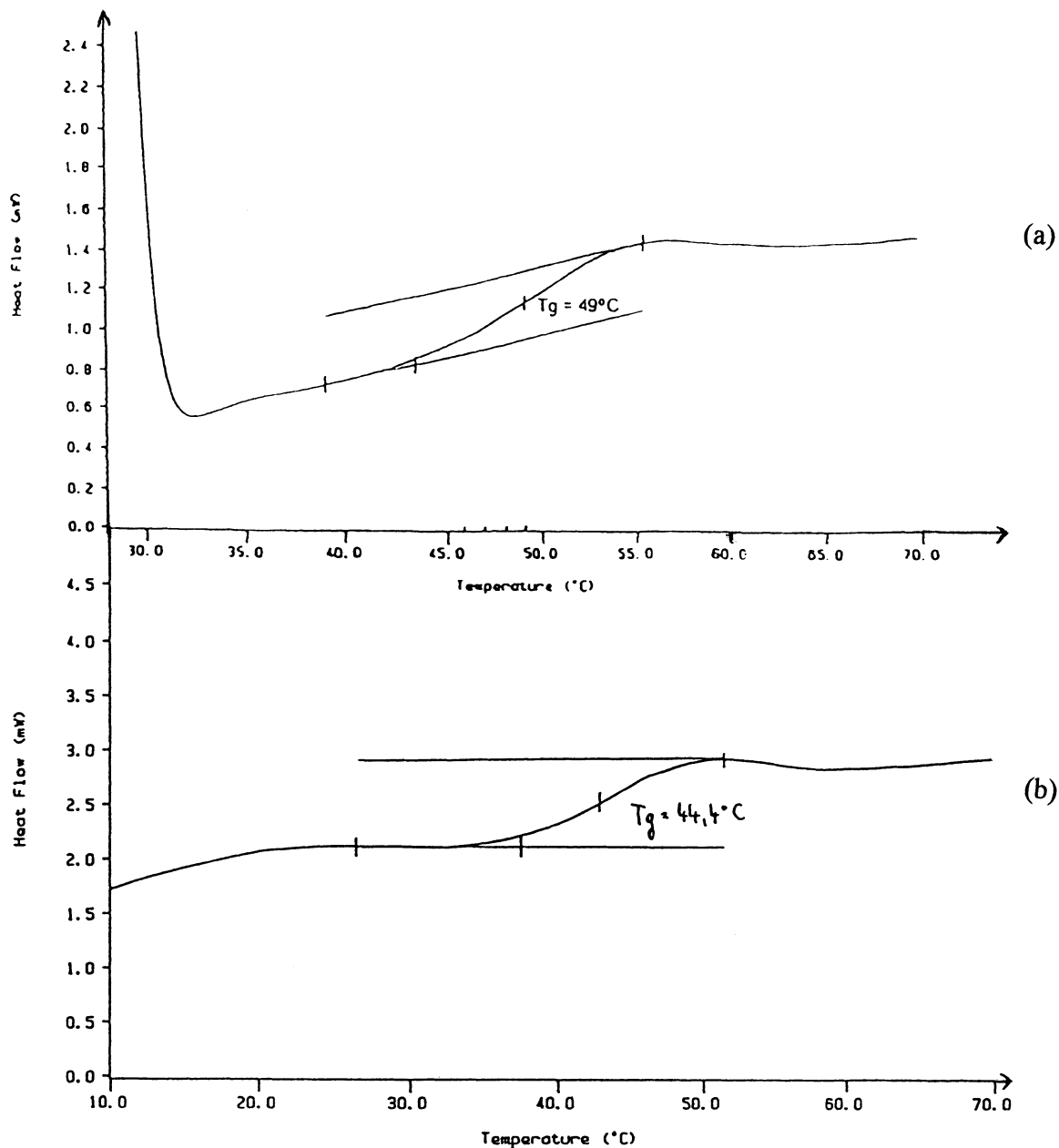
Slika 1: ¹³C NMR - spekter komercialnega veziva (a) in veziva 7 (b)
 Figure 1: ¹³C NMR spectrum of commercial binder (a) and polymer 7 (b)

toplote postane težji in frekvenco mešala moramo povečati na 500 obr/min.

Glede na opravljene analize komercialnega veziva⁸, smo se odločili, da uporabimo 3% iniciatorja (preračunano na delež monomerov v emulziji). Pri tej koncentraciji

iniciatorja smo dosegli 100% konverzijo monomerov.

V tabeli 2 so prikazane povprečne molske mase veziva, nastalega pri sintezi 7 (vezivo 7) in komercialnega veziva. Povprečna molska masa našega sintetiziranega



Slika 2: DSC - termogram komercialnega veziva (a) in veziva 7 (b)

Figure 2: DSC thermogram of commercial binder (a) and polymer 7 (b)

veziva je nižja od povprečne molske mase komercialnega veziva, ker smo pri polimerizaciji uporabili večjo količino sredstva za uravnavanje dolžine verige. S tem smo dosegli nižjo viskoznost, kar omogoča boljše vmešavanje pigmenta in enake vezivne lastnosti. Seveda pa je z zmanjšano količino n-dodecil merkaptana možno doseči višje molske mase in viskoznosti, kot jih zahtevajo različne uporabe.

Sestavo komercialnega veziva smo ugotovili z NMR spektroskopijo. Ker je vezivo moralo imeti T_g 50°C , smo izbrali enako sestavo tudi pri naših sintezah. Ujemanje tako uravnanih parametrov je bilo zelo dobro s parametri komercialnega vzorca (slika 1).

Analiza DSC nam je dala podatke o temperaturi steklastega prehoda. Slika 2 prikazuje krivuljo DSC veziva, sintetiziranega pri sintezi 7 (vezivo 7), in komercialnega veziva. Temperatura steklastega prehoda sintetiziranega veziva je nekoliko nižja kot pri komercialnem vezivu, kar je posledica nekoliko nižje povprečne masne molske mase.

Iz veziva in komercialnega veziva smo pripravili beli in rjavi fasadni premaz. V tabeli 3 so prikazane izmerjene lastnosti fasadnih premazov.

Ujemanje je zadovoljivo, kar pomeni, da je kopolimer pripravljen po emulzijskem postopku enake kvalitete in uporaben za iste namene kot kopolimer,

pripravljen po raztopinskem postopku. S tem je dokazano, da je možno pripraviti vezivo za fasadne premaze po ekološko ugodnem emulzijskem postopku.

Tabela 3: Lastnosti posameznih premazov
Table 3: The properties of individual coatings

	Beli premaz		Čokoladno rjavi premaz	
	Kom. premaz	Vezivo 7	Kom. premaz	Vezivo 7
Delež suhe snovi (%)	75,85	77,35	74,45	73,30
Viskoznost (Pas)	>6,0	>6,0	2,1	3,0
Trdota po Koenigu (sek)	57	48	59	50
Čas sušenja (min)	32	30	18	18
Finoča premaza (µm)	50	55	70	80

4 SKLEP

Rezultati analiz sintetiziranega veziva kažejo, da je uporabno vezivo za fasadne premaze z enako sestavo in enakimi molskimi masami mogoče sintetizirati po emulzijskem postopku.

Lastnosti fasadnega premaza, pripravljenega iz sintetiziranega veziva, se kar dobro ujemajo z lastnostmi premaza, pripravljenega iz komercialnega veziva. Večje razlike se kažejo pri preskusu mottling, kjer pri premazu, pripravljenem iz sintetiziranega veziva, pride do barvne razlike in razlike v niansi na impregniranem in neim-

pregniranem delu kartončka za preskusu mottling. Tudi pri določitvi stekanja z vertikalne beli premaz, pripravljen iz sintetiziranega veziva, ne odgovarja merilu. Zdrži samo 150 µm in ne 300 µm, kot se to zahteva. Čokoladno rjavi premaz pa zdrži 300 µm, kar je značilno za dobre premaze. Vse te parametre pa je po potrebi možno korigirati s pogoji polimerizacije.

5 LITERATURA

- ¹ H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales, Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Vol. 5, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, 1966, 801-856
- ² H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13, John Wiley & Sons, New York, 1988, 708-852
- ³ Tovarniški prospekti tovarne Teol, Ljubljana
- ⁴ J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook, Second Edition, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1975, II - 50, 105, 319, 320, 457, 483-496; III - 140-142, 145, 147, 152, 211-212; V - 59; VII - 2, 7, 9
- ⁵ D. Končnik, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1995, 4-57
- ⁶ D. A. Skoog, Principles of Instrumental Analysis, Third Edition, Saunders College Publishing, New York, 1985, 716-722
- ⁷ J. Sadnik, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1994, 4-14, 49-69
- ⁸ N. Koren, Diplomsko delo, Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, 1996