

Sinteza poliakrilatnih disperzij z različnimi količinami zamreževala

Synthesis of Polyacrylate Dispersions with Different Amounts of Crosslinking Agent

Helena Lapanje, Irena Anžur, Tatjana Malavašič, *Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 61115 Ljubljana*

Sintetizirali smo akrilatne kopolimere z 1, 2, 3 in 4 ut.% zamreževala etilenglikoldimetakrilata. Kopolimere smo sintetizirali po postopku emulzijske polimerizacije. Nastale produkte smo opredelili z uporabo spektroskopskih metod in jim določili nekatere značilne lastnosti. Produkte z dodanim katalizatorjem smo posušili pri povišani temperaturi in jim določili topni del.

Ključne besede: poliakrilati, poliakrilatne emulzije, zamreženi poliakrilati.

Copolymers of acrylic acid with 1, 2, 3 and 4 wt.% of ethylene glycol dimethacrylate as crosslinking agent were prepared. The products were identified using IR and NMR spectroscopy and some characteristic properties were determined. The products were dried in the presence of catalyst at elevated temperature after which the soluble fraction was determined.

Key words: polyacrylates, polyacrylate emulsions, crosslinked polyacrylates.

1 Uvod

Sintetizirali smo kopolimere iz etilakrilata, metilmetakrilata in akrilne kisline z dodatki različnih količin zamreževala etilenglikoldimetakrilata (monomera, ki vsebuje dve dvojni vezi). Glavni namen dela je bila določitev minimalne količine zamreževala, ki je potrebna za opazno zamreženje produktov. Kopolimere smo sintetizirali po postopku emulzijske polimerizacije. Stopnjo zamreženja smo določili z ekstrakcijo posušenega filma s topilom. Ekstrahirali smo v Soxhletovem aparatu in kot topilo smo uporabili kloroform. Množina netopnega dela filma po ekstrakciji je bila merilo za gostoto zamreženja. Dobljenim emulzijam smo določili suho snov in jim izmerili pH. Opredelili smo jih tudi po velikosti delcev (elektronska mikroskopija) in z uporabo spektroskopskih metod (FTIR-spektroskopija, NMR-spektroskopija).

2 Eksperimentalni del

2.1 Materiali

Monomeri:

etilakrilat (EA), proizvajalec Rohm & Haas
metilmetakrilat (MMA), proizvajalec Rohm & Haas
akrilna kislina (AK), proizvajalec Rohm & Haas.

Zamreževalo:

etilenglikoldimetakrilat (EGDM), proizvajalec Fluka.

Iniciator:

$K_2S_2O_8$, proizvajalec Kemika Zagreb.

Emulgator:

Triton X-200 (natrijev alkilarilpolieter sulfonat), proiz-

vajalec Union Carbide Chemicals & Plastics.
Demineralizirana voda.

2.2 Sinteza, Aparatura

Emulzije smo sintetizirali v 1-litrskem steklenem reaktorju, opremljenim z mešalom (sidrasto mešalo, 150 obr./min.) in povratnim hladilnikom. Reaktor smo ogrevali preko grelnega medija. Kot grelni medij smo uporabili parafinsko olje. Z dvema termometroma smo preverjali temperaturo grelnega medija in temperaturo reakcijske zmesi med potekom reakcije. Vse disperzije smo sintetizirali pri temperaturi refluxa, t.j. 80°C, in se tako izognili zaviralnim učinkom kisika iz zraka. V reaktor smo šaržirali 20% predemulgirane reakcijske zmesi, ostalih 80% pa smo postopoma dodali v 2 urah. Po končanem dodatku smo reakcijsko zmes držali pri 80°C še 1 uro. Teža šarže je znašala 500g.

Dobljene emulzije smo nevtralizirali s 25% -nim amonijevim hidroksidom do pH 8,5-9,0 in jim določili nekatere značilne lastnosti.

Da bi dosegli čim višjo stopnjo zamreženja smo sintetizirane emulzije sušili v prisotnosti katalizatorja 30 minut pri 120°C. Dobljenim filmom smo z ekstrakcijo v kloroformu določili topni del.

2.3 Metode

Merjenje pH

pH emulzij smo izmerili na pH metru (MA 5704 ISKRA) s kombinirano elektrodo (stekleno in kalomelsko) pri tem-

peraturi 20°C.

Velikost delcev

Velikost disperzijskih delcev emulzij smo določali na mikrofografijah končne povečave 2×10^4 . Mikrofografije so nam izdelali na inštitutu Jožef Stefan (elektronski mikroskop Elmiskop I A).

Suha snov

Suho snov smo določili s sušenjem vzorcev pri 105°C do konstantne teže.

Množina topnega dela

Fino narezan film smo zatehtali v ekstrakcijski tulec in ga ekstrahirali v Soxhletovem aparatu osem ur. Kot topilo smo uporabljali kloroform. Množino topnega dela smo določili s sušenjem do konstantne teže pri 105°C.

IR spektroskopija

Na PERKIN ELMER spektrometru (tip 1725X) smo posneli FTIR spektra celotne emulzije in posušenega filma emulzije. Za snemanje vzorcev smo uporabili AgCl ploščice. V prvem primeru smo posneli celotno emulzijo med dvema ploščicama, v drugem pa posušen film na eni ploščici.

NMR spektroskopija

Sintetizirani kopolimer smo opredelili tudi z NMR spektroskopijo. Snemali smo na aparatu VXR 300. Vzorec smo pred analizo očistili s preobarjanjem v metanolu. Nato smo ga raztopili v devteriranem kloroformu.

3 Rezultati in diskusija

Ugotovili smo, da akrilnih kopolimerov z do 1% dodatka zamreževala EGDM ni mogoče opazno zamrežiti. Zato smo za sintezo izbrali disperzije z 1, 2, 3 in 4% EGDM in jih podrobneje opredelili. Nekaj značilnih lastnosti teh emulzij je prikazanih v tabeli 1.

Tabela 1: Lastnosti emulzij.

Table 1: Emulsion properties.

%Zamreževala	1	2	3	4
pH emulzije pred nevtralizacijo	2,2	2,6	2,2	2,6
Povprečna velikost delcev (μ)	0,15	0,1	0,15	0,1
Suha snov (%)	38,9	41,9	40,3	41,8
Množina topnega dela (%)	8,7	5,4	2,9	3,3

Vse emulzije so po izgledu modrikasto prosojne barve.

V tabeli vidimo, da imajo vse sintetizirane emulzije pH v kislem območju. Za kasnejšo uporabo pa jih je potrebno nevtralizirati.

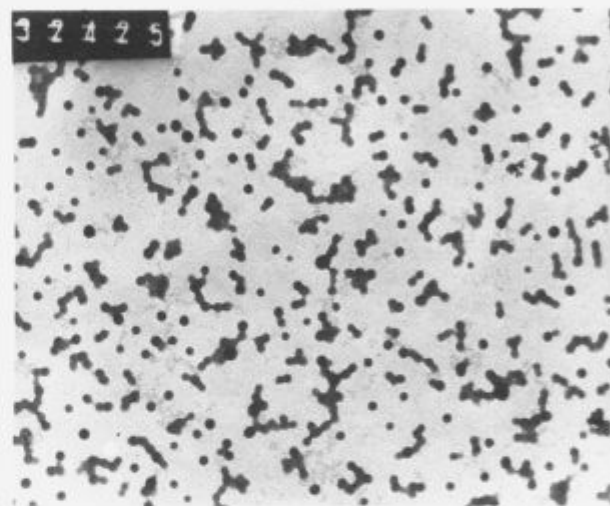
Povprečna velikost delcev emulzij se giblje od 0,1 μ do 0,15 μ . Primer mikrofografije emulzije je prikazan na sliki 1.

Odvisnost množine topnega dela od količine EGDM je prikazana na sliki 2. Na grafu vidimo, da se s povečano količino EGDM zmanjšuje množina topnega dela, vendar

samo do 3% EGDM.

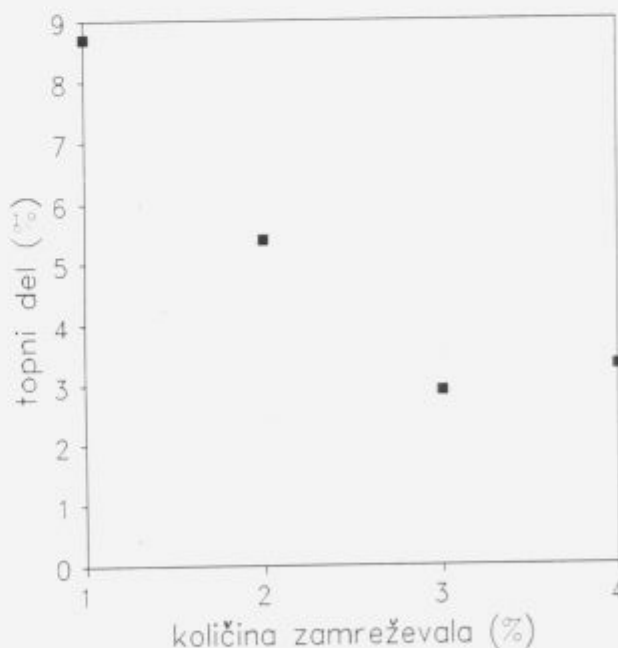
FTIR spektra celotne emulzije in posušenega filma emulzije sta prikazana na sliki 3. Spektra sta značilna za akrilni kopolimer.

NMR spekter posušenega filma, razmere pri snemanju in asignacija glavnih signalov so podani na sliki 4.



Slika 1: Mikrofografija emulzije.

Figure 1: Emulsion micrography.

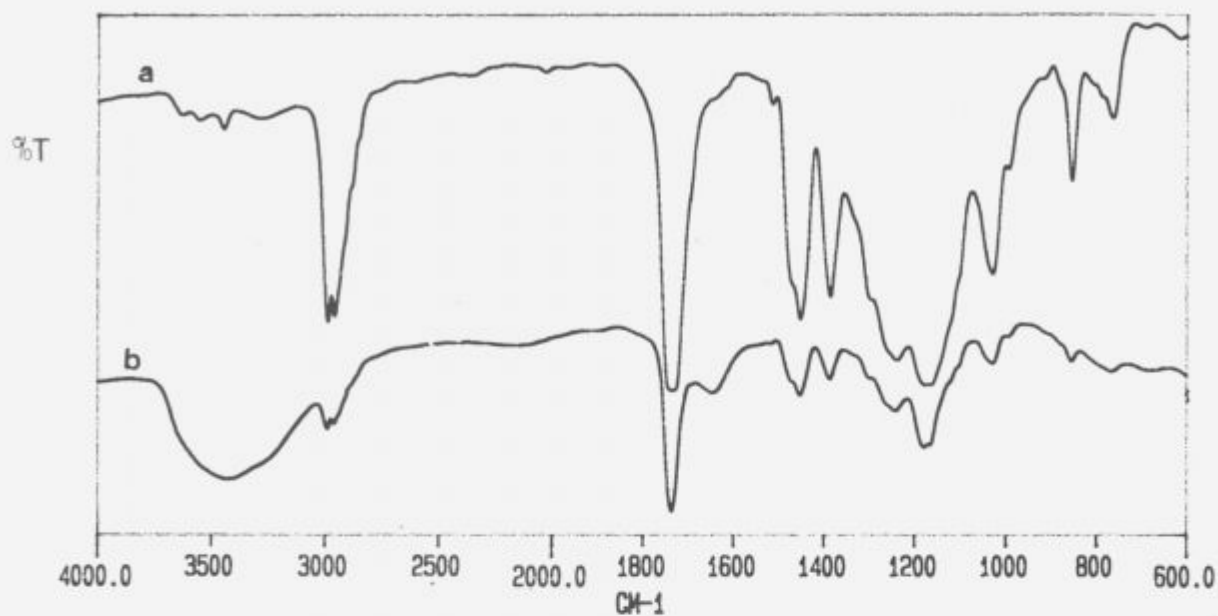


Slika 2: Odvisnost množine topnega dela od količine EGDM.

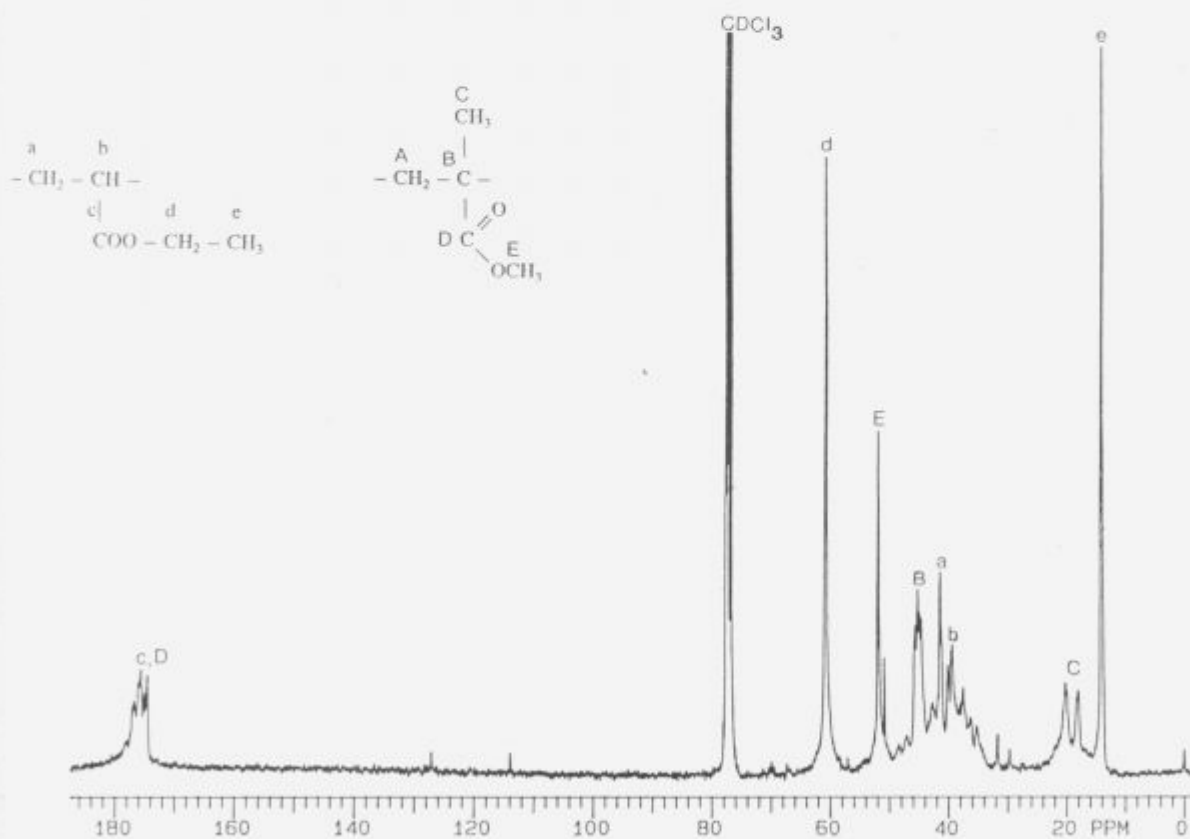
Figure 2: Dependence of soluble fraction on the amount of EGDM.

4 Zaključek

Izbrani postopek emulzijske polimerizacije se je izkazal kot primeren za sintezo kopolimera iz etilakrilata, metilmetakrilata in akrilne kisline z etilenglikoldimetakri-



Slika 3: FTIR spekter: a. posušenega filma emulzije b. celotne emulzije
 Figure 3: FTIR spectra: a. Dry emulsion film b. Total emulsion



Slika 4: ¹³C NMR spekter posušenega kopolimera. Pogoji pri meritvi: kot pulza 90°, čas ponovitve 1s, spektralna širina 16501,7 Hz, T = 30°C, število ponovitev 23296.

Figure 4: ¹³C NMR spectrum of dried copolymer. Conditions: pulse angle 90°, relaxation delay 1s, spectral width 16501,7 Hz, T = 30°C, number of accumulations 23296.

latom. Ta kopolimer se dovolj dobro zamreži pri sušenju v prisotnosti katalizatorja pri povišani temperaturi.

Sintetizirane disperzije ne vsebujejo grobih delcev in so obstojne.

Vzorci z dodatkom etilenglikoldimetakrilata manj kot 1% ne dajo zadostne stopnje zamreženja. Stopnja zamreženja se znatneje poveča nad 1% dodatka etilenglikoldimetakrilata in doseže optimalno vrednost pri okoli 3% etilenglikoldimetakrilata. Z nadaljnjim večanjem količine etilenglikoldimetakrilata ne dosežemo večje stopnje zamreženja.

5 Zahvala

To delo je del projekta Sinteza in morfologija reaktivnih polimerov, ki ga financira Ministrstvo za znanost in tehnologijo republike Slovenije. Ministrstvu se za financiranje zahvaljujemo.

6 Literatura

- ¹ H. Warson: The Applications of Synthetic Resin Emulsions, Ernest Benn Limited, London 1972
- ² E.A. Collins, J. Boreš, F. W. Billmeyer: Experiments in Polymer Science, John Wiley & Sons, New York 1973
- ³ D.C. Blackley: Emulsion Polymerisation, Applied Science Publishers Ltd, London 1975
- ⁴ K.J. Lissant: Emulsions and Emulsion Technology, Part I., Marcel Dekker, Inc. New York 1974
- ⁵ K.J. Lissant: Emulsions and Emulsion Technology, Part II., Marcel Dekker, Inc. New York 1974
- ⁶ Celanese Corporation of America: Acrylates, Celanese Chemical Company, 1962