

# KINETIKA POLŠARŽNE EMULZIJSKE POLIMERIZACIJE AKRILATNO-POLIURETANSKIH VODNIH DISPERZIJ

## SEMI-BATCH EMULSION POLYMERIZATION KINETICS OF ACRYLIC-POLYURETHANE AQUEOUS DISPERSIONS

**Dolores Kukanja, Gregor Borinc, Matjaž Krajnc**

Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, p. p. 537, 1001 Ljubljana, Slovenija  
dolores.kukanja@mitol.si

*Prejem rokopisa - received: 2000-09-26; sprejem za objavo - accepted for publication: 2001-12-31*

Namen dela je bil preučevanje kinetike polšaržne emulzijske polimerizacije akrilatno-poliuretanskih hibridnih vodnih disperzij. Pri tem so delci poliuretanske disperzije (PU) rabili kot jedra med polimerizacijo akrilatnih komponent, in sicer metil metakrilata-MMA, butil akrilata-BA in mešanice MMA/BA v razmerju 1:1. Kinetiko polšaržne emulzijske polimerizacije smo preučevali z Wesslingovim modelom. V omenjenih sistemih smo spremljali vpliv koncentracije emulgatorja, iniciatorja in hitrosti dodajanja monomera na hitrost polimerizacije  $R_p$  in na velikost delcev. Spremljali smo tudi število delcev  $N_p$  in naraščanje njihove velikosti s konverzijo. Na osnovi rezultatov smo za posamezni sistem ugotovili, da na velikost in število delcev ne vpliva noben od zgoraj naštetih procesnih parametrov. Hitrost polimerizacije je linearno odvisna od hitrosti dodajanja monomera. Pri tem ima sorazmernostni faktor med hitrostjo polimerizacije  $R_p$  in hitrostjo dodajanja monomera  $R_m$  naslednje vrednosti: 0,861 za sistem MMA/PU, 0,862 za sistem BA/PU in 0,873 za kopolimerizacijo MMA/BA/PU. Različne koncentracije emulgatorja bistveno ne vplivajo na  $R_p$ , če emulgator dodajamo zgolj v obliki predemulzije med polimerizacijo. V primeru ločenega dodajanja raztopine iniciatorja med polimerizacijo pa koncentracija le-tega bistveno ne vpliva na  $R_p$ .

**Ključne besede:** kinetika, emulzijska polimerizacija, akrilati, poliuretani, hibridne disperzije

The objective of this work was to investigate the kinetics of the semi-batch emulsion polymerization of acrylic-polyurethane hybrid dispersions. The particles of polyurethane dispersion were used as seeds during the polymerization of the acrylic component: methyl methacrylate-MMA, butyl acrylate-BA and a mixture of MMA and BA in the ratio 1:1. The kinetics of the emulsion polymerization was studied on the basis of Wessling's model. The influences of emulsifier and initiator concentrations as well as the monomer addition rates on the rates of polymerization,  $R_p$ , and on the properties of the resulting dispersions were studied. Also, the number of particles and the particle size were measured during the polymerization process. The number of particles and the final particle size were independent of the concentration of the emulsifier, initiator and the monomer feed rate. The rate of polymerization,  $R_p$ , depends linearly on the monomer feed rate,  $R_m$ . The dispersions MMA/PU, BA/PU and MMA/BA/PU have  $\Phi_p$  values of 0.861, 0.862 and 0.873, respectively. It was also observed that the emulsifier and initiator concentrations do not have any significant effect on the  $R_p$ .

**Key words:** kinetics, emulsion polymerization, acrylic, polyurethane, hybrid dispersions

## 1 UVOD

Akrilatno-poliuretanske hibridne disperzije se v zadnjem času uporabljajo predvsem kot veziva v barvah in visokokvalitetnih premazih. Zamenjujejo fizikalne mešanice akrilatnih emulzij (AC) in poliuretanskih disperzij (PU), ki imajo slabše fizikalno-kemijske in mehanske lastnosti v primerjavi s hibridi.<sup>1,2</sup> Akrilatno-poliuretanske hibridne disperzije lahko pripravimo na več načinov, in sicer:

- s pripravo strukturiranih delcev disperzij (PU- in AC-komponenta je v vsakem delcu)
- s pripravo prepletenih polimernih mrež v lateksu (t. i. IPN-strukture), pri čemer v polimerno verigo vgrajene funkcionalne skupine in reakcije med njimi omogočajo mešljivost med PU- in AC-komponento
- z emulzijsko polimerizacijo akrilatne komponente v PU-disperziji, pri čemer se delci PU uporabljajo kot jedra ("seeded"-polimerizacija).

Slednji način polimerizacije smo uporabljali pri naših sintezah kot sestavnem delu raziskav, katerih namen je

bil študij kinetike polšaržne emulzijske polimerizacije akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij. Preučevali smo vpliv različnih hitrosti dodajanja monomera  $R_m$  in koncentracije iniciatorja ter emulgatorja na hitrost polimerizacije  $R_p$  ter na velikost delcev pri polimerizaciji metil metakrilata (MMA), butil akrilata (BA) in pri kopolimerizaciji MMA/BA v PU-disperziji. Namen dela je dopolniti znanje o reakcijskem mehanizmu v obravnavanih sistemih. To omogoča lažje vodenje polimerizacijskih procesov v industrijskem merilu.

## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

### 2.1 Materiali

Pri sintezi smo uporabljali poliuretansko vodno disperzijo (Industrial Copolymers) s 34,46 % suhe snovi in povprečnim premerom delcev 66 nm. Akrilatna monomera sta bila butil akrilat (BA, BASF) in metil metakrilat (MMA, BASF). Emulgator je bil amonijev alkilfenoksi polietoksi sulfat (TRITON XN 45 S, Union

Carbide), iniciator pa vodotopni kalijev persulfat (Peroxide Chemie).

## 2.2 Sinteza

Pri sintezi akrilatno-poliuretanskih hibridnih disperzij (AC/PU) smo se omejili na masno razmerje AC/PU = 50/50. Reaktor prostornine 2 l smo napolnili z začetno polnitvijo, in sicer 400 g poliuretanske disperzije in 50 ml destilirane vode. Vsebinsko smo med konstantnim mešanjem (100 r/min) segreli do  $70\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Potem smo pričeli ločeno dokapavanje predemulzije in raztopine iniciatorja. Predemulzijo smo predhodno pripravili tako, da smo vodni raztopini emulgatorja postopoma dodajali 137,84 g akrilatnega monomera (MMA, BA oz. mešanico MMA/BA v masnem razmerju 1:1). Po končanem dodajanju monomera in iniciatorja smo reakcijo vodili še 30 min. Med vsako sintezo smo spreminjali le en parameter, da bi preučevali vpliv le-tega na reakcijsko kinetiko.

## 2.3 Pomembnejši parametri

Spreminjali smo delež emulgatorja ter iniciatorja in hitrosti dodajanja monomera  $R_m$ :

- emulgator : 2 %; 3 %; 5 %, glede na maso akrilatnega monomera
- iniciator : 0,4 %; 0,8 %; 1,2 %, glede na maso akrilatnega monomera
- $R_m$ : od  $4,48 \cdot 10^{-3}$  do  $11,49 \cdot 10^{-3}$  mol/min.

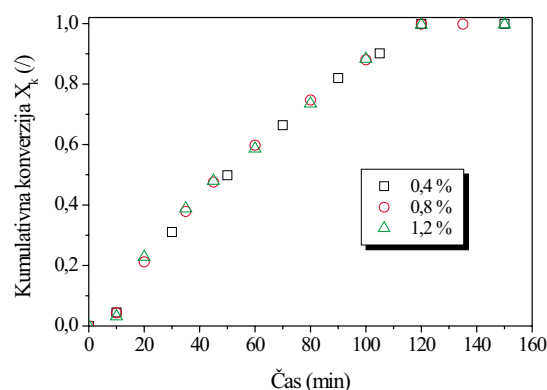
Konverzijo smo določevali gravimetrično pri  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Meritve velikosti delcev smo opravili na napravi MALVERN ZETASIZER 3000, ki se uporablja predvsem za submikrometrške meritve velikosti delcev in njihove porazdelitve (polidisperznost). Merilno območje naprave je od 3 nm do 3  $\mu\text{m}$ .

## 3 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 3.1 Hitrost polimerizacije

Pri eksperimentalnem delu smo spremljali hitrost polimerizacije  $R_p$  v sistemih MMA/PU, BA/PU in MMA/BA/PU. Da bi izbrali pravi model za izračun  $R_p$ , smo najprej preučevali vpliv koncentracije iniciatorja in emulgatorja na hitrost polimerizacije. Z analizo eksperimentalnih podatkov smo ugotovili, da je  $R_p$  neodvisna od koncentracije emulgatorja in iniciatorja v vseh treh sistemih.

Do podobnih sklepov je prišlo več avtorjev. Tako Chern in Hsu<sup>3</sup> menita, da emulgator, ki ga dodajamo med polimerizacijo, deluje le kot stabilizator delcev, v manjši meri lahko vpliva na sekundarno nukleacijo. Tudi Forcada in Unzueta<sup>4</sup> sta pri preučevanju polšaržne emulzijske kopolimerizacije MMA/BA ugotovila, da vrsta in koncentracija emulgatorja bistveno ne vplivata na  $R_p$ .



**Slika 1:** Vpliv različnih koncentracij iniciatorja na kumulativno konverzijo v sistemu MMA/PU (koncentracija emulgatorja = 2,0 %,  $R_m = 11,49 \cdot 10^{-3}$  mol/min)

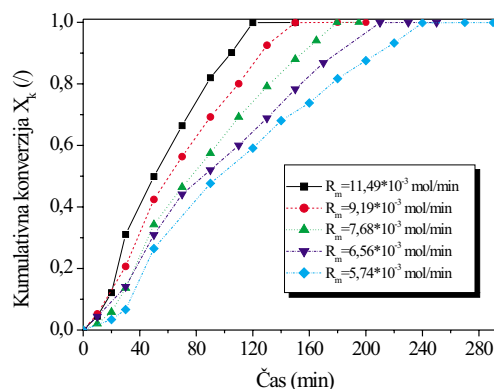
**Figure 1:** The influence of different initiator concentrations on the overall conversion during the polymerization of MMA/PU hybrid emulsions (Emulsifier concentration is 2,0 %,  $R_m = 11,49 \cdot 10^{-3}$  mol/min)

Iz eksperimentalnih rezultatov je razvidno, da koncentracija iniciatorja ne vpliva na hitrost polimerizacije, kar prikazuje **slika 1** za sistem MMA/PU. To potrjuje trditev Chern-a in Hsu-ja<sup>3</sup>, da na  $R_p$  vpliva le iniciator v začetni polnitvi, medtem ko v primeru dodajanja le-tega med samo polimerizacijo (ta postopek doziranja iniciatorja smo uporabljali pri naših sintezah) koncentracija iniciatorja ne vpliva na  $R_p$ .

Kinetiko polšaržne akrilatno-poliuretanske emulzijske polimerizacije smo preučevali z Wesslingovim modelom,<sup>5,6</sup> ki v primeru pomanjkanja monomera v sistemu (t. i. "monomer-starved conditions"), odsotnosti sekundarne nukleacije ter slabe topnosti monomera v vodi predpostavlja linearno odvisnost hitrosti polimerizacije od hitrosti dodajanja monomera (enačba 1):

$$R_p = R_m \Phi_p \quad (1)$$

kjer je  $R_p$  hitrost polimerizacije (mol/min),  $R_m$  hitrost dodajanja monomera (mol/min),  $\Phi_p$  pa volumski delež



**Slika 2:** Spreminjanje kumulativne konverzije s časom med polimerizacijo MMA/PU pri različnih hitrostih dodajanja monomera (koncentracija emulgatorja je 2,0 %, koncentracija iniciatorja pa 0,4 %)

**Figure 2:** The overall conversion curves for different monomer addition rates (MMA/PU polymerization, concentration of emulsifier is 2,0 %, initiator concentration is 0,4 %)

polimera v aktivnem delcu disperzije. Iz naklonov krivulj, ki podajajo odvisnost kumulativne konverzije od časa pri različnih hitrostih dodajanja monomera (Slika 2), smo izračunali hitrosti polimerizacije  $R_p$  v stacionarnem stanju po enačbi 2:

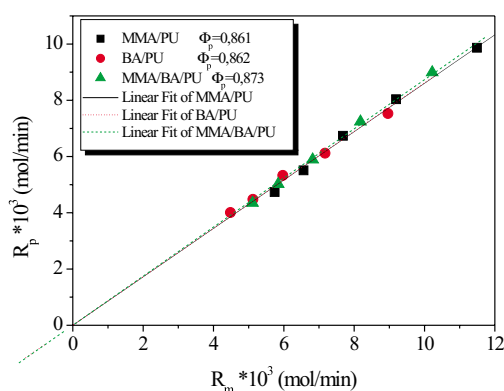
$$R_p = \frac{dX_k}{dt} \frac{m_m^{cel}}{M_m} \quad (2)$$

kjer je  $dX_k/dt$  sprememba kumulativne konverzije s časom (naklon krivulje),  $M_m$  molska masa monomera in  $m_m^{cel}$  celotna količina dodanega monomera v sistem. Slika 2 ponazarja rezultate meritve kumulativne konverzije pri polimerizaciji MMA v PU-disperziji. Nakloni krivulj in s tem  $R_p$  se spreminjajo s hitrostjo dodajanja monomera. Za začetek stacionarnega stanja je bil privzet tisti čas, ko se trenutna konverzija ne spreminja več s časom.

S slike 3 je razvidna linearna odvisnost hitrosti polimerizacije  $R_p$  od hitrosti dodajanja monomera  $R_m$  za vse tri sisteme. Iz naklona premice smo izračunali  $\Phi_p$ , čigar vrednost je 0,861 za sistem MMA/PU. Do podobnih rezultatov smo prišli tudi pri polimerizaciji BA v poliuretanski disperziji, kjer je  $\Phi_p = 0,862$ , in pri kopolimerizaciji MMA/BA v poliuretanski disperziji ( $\Phi_p = 0,873$ ). Več avtorjev<sup>5-8</sup> je dokazalo, da je  $\Phi_p$  za emulzijsko polimerizacijo pri pomanjkanju monomera večji od 0,8. Vrednosti  $\Phi_p$  se za vse tri sisteme ujemajo z literaturnimi podatki in trdimo lahko, da polšaržno akrilatno-poliuretansko emulzijsko polimerizacijo uspešno opiše Wesslingov kinetični model.

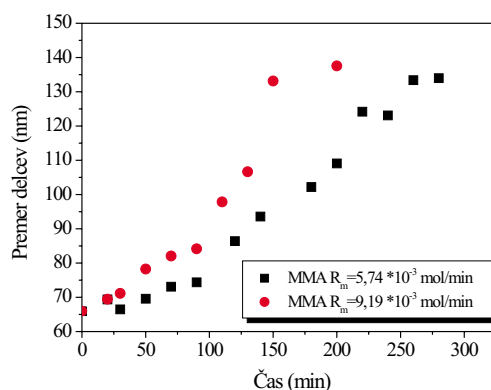
### 3.2 Velikost delcev

Velikost in porazdelitev delcev igra pomembno vlogo pri končni kvaliteti disperzij. Zato smo v nadaljevanju raziskav spremljali vpliv koncentracije iniciatorja in emulgatorja ter različnih hitrosti dodajanja monomera na velikost delcev. Končna velikost delcev disperzij je



Slika 3: Odvisnost hitrosti polimerizacije  $R_p$  od hitrosti dodajanja monomera  $R_m$  pri sintezi MMA/PU, BA/PU in MMA/BA/PU hibridnih disperzij

Figure 3: The rate of polymerization,  $R_p$ , dependence on the monomer addition rates,  $R_m$ , for MMA/PU, BA/PU and MMA/BA/PU hybrid emulsions

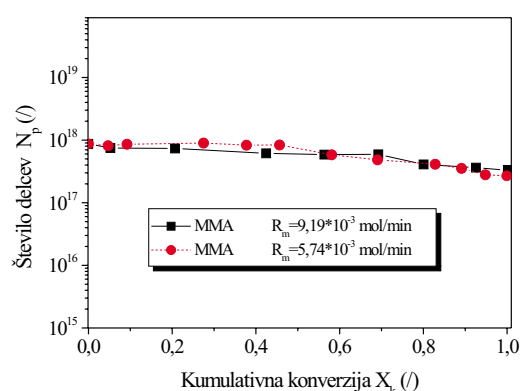


Slika 4: Spreminjanje povprečnega premera delcev med polimerizacijo MMA v PU disperziji pri dveh različnih hitrostih dodajanja monomera (koncentracija iniciatorja je 0,4 %, koncentracija emulgatorja pa 2,0 %)

Figure 4: The average particle-size diameter during the MMA/PU hybrid emulsion polymerization at two different monomer addition rates,  $R_m$  (Concentration of emulsifier is 2,0 %, initiator concentration is 0,4 %)

neodvisna od hitrosti dodajanja monomera in od koncentracije iniciatorja. Do podobnih sklepov so prišli tudi drugi avtorji.<sup>3,9,10</sup>

V začetni polnitvi imamo PU-disperzijo, katere delci rabijo kot jedra, na katere se "nalaga" akrilatna komponenta, zato premer delcev med polimerizacijo narašča (slika 4). Število delcev je med polimerizacijo konstantno, kar prikazuje slika 5 za sistem MMA/PU. Emulgator, ki ga dodajamo med sintezo, rabi le za stabilizacijo delcev in ne povzroča sekundarne nukeacije. Na podlagi teh dejstev predpostavljamo, da nastajajo pri polimerizaciji sestavljeni oz. strukturirani delci, katerih končna velikost je odvisna le od razmerja med poliuretansko in akrilatno komponento.<sup>1,2</sup> Velikost delcev je neodvisna od koncentracije emulgatorja v vseh treh sistemih MMA/PU, BA/PU in MMA/BA/PU, kar se ujema z ugotovitvami Chern-a in Hsu-ja<sup>3</sup> za kinetiko kopolimerizacije MMA/BA.



Slika 5: Število delcev v odvisnosti od konverzije med polimerizacijo MMA/PU hibridnih disperzij (koncentracija emulgatorja je 2,0 %, koncentracija iniciatorja pa 0,4 %)

Figure 5: Number of the particles versus overall conversion during the polymerization of MMA/PU hybrid emulsions (Concentration of emulsifier is 2,0 %, initiator concentration is 0,4 %)

Velikost delcev emulzij hitreje narašča pri višji hitrosti dodajanja monomera med polimerizacijo (**Slika 4**). Končna velikost delcev pa je skoraj enaka, in sicer 137,6 nm pri  $R_m = 0,00919$  mol/min in 142,5 nm pri  $R_m = 0,00574$  mol/min.

#### 4 SKLEPI

- Ugotovili smo, da kinetiko polšaržne akrilatno-poliuretanske emulzijske polimerizacije MMA in BA ter kopolimerizacije MMA/BA v PU-disperziji uspešno opiše Wesslingov model, ki predvideva linearno odvisnost hitrosti polimerizacije od hitrosti dodajanja monomera.
- Vrednost volumskega deleža polimera v aktivnem delcu disperzije  $\Phi_p$  je za polimerizacijo MMA/PU 0,861, za BA/PU 0,862, za kopolimerizacijo MMA/BA/PU pa 0,873.
- Koncentraciji emulgatorja in iniciatorja ne vplivata na hitrost polimerizacije  $R_p$ , ko ju dodajamo med samo polimerizacijo.
- Različne hitrosti dodajanja monomera in koncentracije iniciatorja ne vplivajo na velikost in število delcev.

- Koncentracija emulgatorja ne vpliva na velikost in število delcev. Emulgator, ki ga dodajamo med polimerizacijo (v predemulziji) rabi za stabilizacijo delcev, sama polimerizacija pa poteka pri konstantnem številu delcev, določenim s količino začetne polnitve PU-disperzije.

#### 5 LITERATURA

- <sup>1</sup> Kukanja, D., Golob, J., Zupančič-Valant, A., Krajnc, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 78 (2000), 67-80
- <sup>2</sup> Kukanja, D., Golob, J., *Slovenski kemijski dnevi-Zbornik referatov*, 561-570, Maribor, 1999
- <sup>3</sup> Chern, C. S., Hsu, H. *J. Appl. Polym. Sci.*, 55 (1995), 571
- <sup>4</sup> Unzueta, E., Forcada, J. *Polymer*, 36 (1995) 5, 1045
- <sup>5</sup> Wessling, R. A.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 12 (1968), 309-319
- <sup>6</sup> Lovell, A. P., El-Aasser, M. S.: *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, Chelster, 1997
- <sup>7</sup> Li B., Brooks, B. W.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 48 (1993), 1811-1823
- <sup>8</sup> Dimitratos, J., El-Aasser, M. S., Georgakis C., Klein A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 40 (1990), 1005-1021
- <sup>9</sup> Sajjadi, S., Brooks, B.W.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 74 (1999), 3094-3110
- <sup>10</sup> Tanrisever, T., Okay, O.: *J. Appl. Polym. Sci.*, 61 (1996), 485-493