

*В представленій статті наведені результати досліджень синтезу силіконакрилової полімерної ПАР методом беземульсійної кополімеризації полідиметилсилоксану і акрилової кислоти. Встановлено вплив температурно-часового чинника на хід реакції кополімеризації. На підставі експериментальних даних визначено оптимальні умови проведення синтезу. Досліджено та охарактеризовано властивості отриманого силікон акрилового полімеру*

*Ключові слова: силіконакриловий полімер, полідиметилсилоксан, акрилова кислота, беземульсійна кополімеризація, поверхнево-активні речовини*

*В представленной статье приведены результаты исследований синтеза силиконакрилового полимерного ПАВ методом безэмульсионной сополимеризации полидиметилсилоксана и акриловой кислоты. Установлено влияние температурно-временного фактора на ход реакции сополимеризации. На основании экспериментальных данных определены оптимальные условия проведения синтеза. Исследованы и охарактеризованы свойства полученного силиконакрилового полимера*

*Ключевые слова: силиконакриловый полимер, полидиметилсилоксан, акриловая кислота, безэмульсионная сополимеризация, поверхностно-активные вещества*

УДК 661.7

DOI: 10.15587/1729-4061.2014.33109

# ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКОНАКРИЛОВОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ БЕЗЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

**О. В. Рубан**  
Аспирант\*

E-mail: rubanlesya@yandex.ua

**К. В. Киселева-Логинова**

Кандидат технических наук, старший преподаватель\*

E-mail: perkiara@yandex.ru

**Е. В. Попов**

Доктор технических наук,  
профессор, заведующий кафедрой\*

E-mail: popov@iht.lg.ua

\*Кафедрой экологии

Институт химических технологий (г. Рубежное)

Восточноукраинский национальный

университет им. В. Даля

ул. Ленина, 31, г. Рубежное,

Луганская область, Украина, 93009

## 1. Введение

Мировой рынок лакокрасочной продукции является одним из наиболее динамично развивающихся. Постоянно увеличиваются количество производителей и ассортимент выпускаемой продукции. Одним из способов улучшения качества лакокрасочных материалов (ЛКМ) является введение в их состав модифицирующих поверхностно-активных добавок (ПАВ), которые при одинаковых условиях могут оказывать положительное влияние на эксплуатационные и физико-механические свойства покрытий [1].

Подавляющее количество используемых в ЛКМ поверхностно-активных веществ относится к классу силиконов и полиакрилатов. Силиконы используются для улучшения смачивания подложки (уменьшения поверхностного натяжения), в качестве антикратерных добавок, а также для связующих агентов ЛКМ [2, 3]. Полиакрилаты имеют довольно высокое поверхностное натяжение, но при этом обладают превосходной атмосферостойкостью и стойкостью к желтению покрытий [4, 5]. Однако под воздействием неблагоприятных условий окружающей среды блеск покрытий с их применением может значительно ухудшаться. Поэтому представляет интерес разработка тех-

нологии гибридной сополимеризации для совмещения достоинств полимеров разных видов, компенсируя их недостатки для того, чтобы создать класс более эффективных полимерных ПАВ.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Силіконакрилові ПАВ – сополімери силіконов і акрилатів, що зберігають функціональність більшості груп вихідних мономерів [6]. Такі ПАВ є унікальними сполученнями, що поєднують в собі властивості вихідних акрилової кислоти і силіконов, в зв'язі з чим отримання і дослідження властивостей таких сполучення представляється дуже цікавим і важливим.

Модифікація силіконов вихідними акриловою кислотою є ефективним способом покращення їх властивостей, що підтверджує наявність патентів на цю тему за останні роки. В даній літературі розглядаються три способи модифікації силіконов і акрилатів. Перший спосіб – це отримання полімера «ядро-оболочка» [7]. Його отримують шляхом багатостадійної емульсійної полімеризації з участю

затравочных частиц, последующего формирования акрилатного ядра и силоксановой оболочки. Таким способом получают модификаторы ударной прочности, которые придают поверхностям повышенную ударную прочность и способность к окрашиванию. Второй способ модификации силиконов и акрилатов – сополимеризация в растворителе акрилатных мономеров с виниловыми силанами или силоксанами с применением инициатора реакции [8]. Этим способом получают добавки для придания поверхностям маслостойкости и износостойкости. Третий способ – это эмульсионная сополимеризация в присутствии катализатора и растворимого в воде инициатора [9, 10]. Данным способом также получают силиконакриловые эмульсии применяемые в эмульсионных красках для придания поверхности атмосферостойкости и стойкости к истиранию [11, 12].

К недостаткам этих способов следует отнести:

- многостадийность получения силиконакриловых соединений;
- длительность проведения процесса;
- при необходимости выделения полимера из эмульсии – промывки и сушки продукта – возможность его загрязнения остатками инициатора и катализатора.

### 3. Цель и задачи исследования

Целью данной работы являлось получение силиконакрилового полимерного ПАВ.

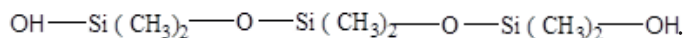
Для достижения поставленной цели ставились следующие задачи:

- исследовать возможность получения силиконакрилового полимерного ПАВ методом безэмульсионной гибридной сополимеризации акриловой кислоты и полидиметилсилоксана для осуществления модификаций в шивке полимера, чтобы придать улучшенные физические свойства конечному продукту;
- на основании экспериментальных исследований определить оптимальные условия проведения реакции сополимеризации;
- исследовать свойства полученного продукта.

### 4. Определение оптимальных условий проведения реакции безэмульсионной сополимеризации полидиметилсилоксана и акриловой кислоты и результаты исследования

Для получения силиконакриловых полимеров используют полидиметилсилоксаны с реакционно – способными –ОН группами и акриловую кислоту. Полисилоксаны получают путем реакции гидролиза дихлорсиланов [14]. В результате гидролиза от мономера отщепляется хлор и образуются гидроксилпроизводные продукты гидролиза – силанолы, которые

являются нестойкими и конденсируются при нагревании в более сложные соединения – силоксаны:



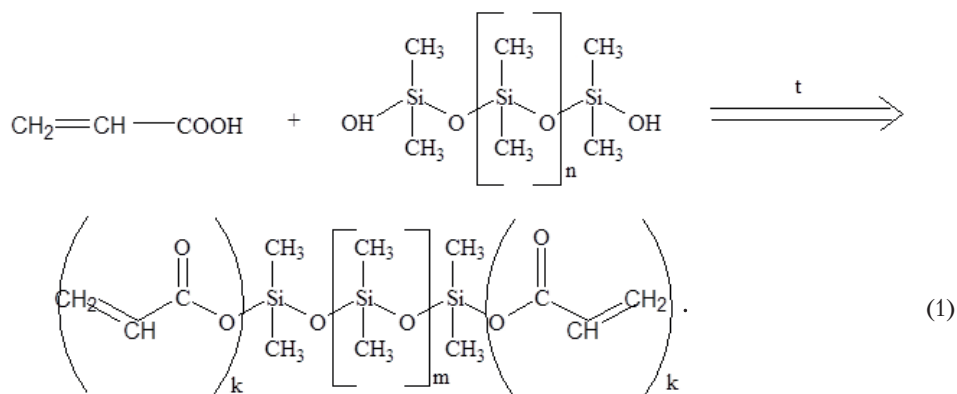
Характеристика исходных реагентов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика исходных реагентов

Название вещества	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, °С	Плотность, г/см <sup>3</sup>
Полидиметилсилоксан	2000	>250	0,98
Акриловая кислота	72,06	140,9	1,0511

Схему реакции получения силиконакрилового полимера можно представить в виде уравнения (1):



В ходе работы был проведен ряд синтезов силиконакрилового полимерного ПАВ при различных температурах от 50 °С до 120 °С при мольном соотношении реагентов (акриловая кислота: полидиметилсилоксан) 2:1, время выдержки 2,5–4 часа.

Безэмульсионную сополимеризацию полидиметилсилоксана и акриловой кислоты проводили по следующей методике. В трёхгорлую круглодонную колбу объёмом 100 см<sup>3</sup> снабжённую обратным холодильником, мешалкой и капельной воронкой заливают расчетное количество полидиметилсилоксана (27,78 г) и акриловой кислоты (2,00 г). Смесь нагревают на водяной (масляной) бане до необходимой температуры и выдерживают в течение 2,5–4 часов при перемешивании.

Полученные силиконакриловые ПАВ являются прозрачными, бесцветными, не имеющими резкого запаха вязкими жидкостями. Они хорошо растворимы в органических растворителях: бензоле, толуоле, уайт-спирите, ацетоне, *n*-ксилоле, не растворимы в воде и спиртах.

Определение наличия эфирных связей в соединении осуществляют следующим образом: в пробирку помещают 1 см<sup>3</sup> пробы и добавляют 2 см<sup>3</sup> раствора солянокислого гидроксиламина и 1 см<sup>3</sup> раствора щелочи. Смесь нагревают до кипения, подкисляют соляной

кислотой и добавляют несколько капель раствора хлорида железа. Аналитический эффект – окрашивание раствора в коричневый цвет.

Для определения наличия двойных связей в соединении применяют качественную реакцию. К 1 см<sup>3</sup> пробы приливают 2–3 капли разбавленного раствора перманганата калия, смесь перемешивают. Аналитическим эффектом служит изменение цвета смеси (обесцвечивание), что указывает на наличие кратных связей в полимере.

Кинетику реакции сополимеризации изучали по изменению кислотного числа реакционной массы. Через каждые 15 минут в предварительно взвешенную колбу помещают 0,1–0,5 г пробы реакционной смеси и взвешивают вторично с погрешностью не более 0,001 г. По разности масс рассчитывают массу навески пробы. Далее в колбу цилиндром вводят 20 см<sup>3</sup> растворителя и перемешивают. Содержимое колбы титруют раствором КОН определенной концентрации в присутствии 2 капель фенолфталеина. Титрование проводят до появления розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 секунд.

Кислотное число (КЧ) в мг КОН на 1 г продукта рассчитывают по формуле

$$КЧ = \frac{V \cdot n \cdot 56}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора КОН, израсходованный на титрование пробы, см<sup>3</sup>; n – нормальность титрующего раствора, точно 0,1100 моль/л; m – масса навески реакционной массы, г; 56 – молярная масса эквивалента КОН, г/моль.

На основе полученных данных и расчетов построен график зависимости кислотного числа от времени выдержки при различных температурах проведения реакции (рис. 1).

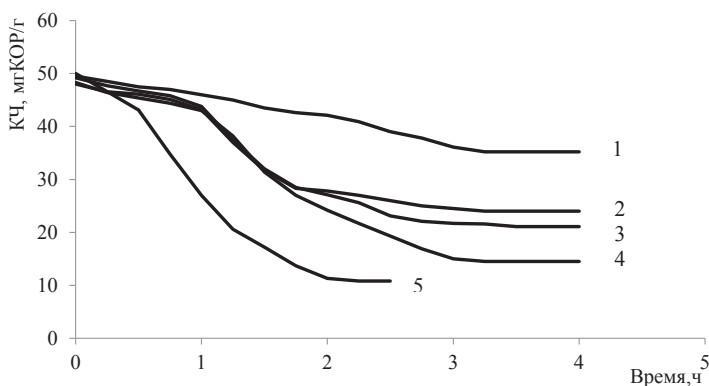


Рис. 1. Изменение кислотного числа реакционных масс при различных температурах проведения реакции в зависимости от времени выдержки: 1 – при 50 °C; 2 – 60–70 °C, 3 – 80 °C; 4 – 90–100 °C; 5 – 120 °C

Из приведенных данных следует, что реакцию целесообразно проводить в течении 2 часов при температуре 120 °C (рис. 1, кривая 5). За это время конверсия акриловой кислоты составила 78 % (КЧ=11,2 мг КОН/г).

Для определения массового содержания непревращенной кислоты в смеси пользовались соотношением: 50 мг КОН/г (измеренное КЧ исходной смеси) соответствуют 100 % акриловой кислоте в исходной смеси. Из

пропорции определяли содержание непревращенной кислоты в реакционной смеси в определенный период времени. Количество непревращенного полидиметилсилоксана рассчитывали по стехиометрическому уравнению (2).

Для определения выхода продукта реакции (силиконакрилового полимера) после окончания проведения синтеза, реакционную смесь охлаждают, переносят в предварительно взвешенную колбу, взвешивают повторно, затем растворяют в уайт-спирите. Раствор переносят в делительную воронку с метанолом в качестве осадителя, встряхивают несколько раз. После того, как произошло расслоение, метанол с примесями декантируют. Очищенный полимер сушат на воздухе несколько суток при комнатной температуре до постоянной массы. Определяют массу очищенного полимера. На основе полученных данных построен график выхода силиконакрилового полимера при повышении температуры проведения реакции от 50 до 120 °C (рис. 2).

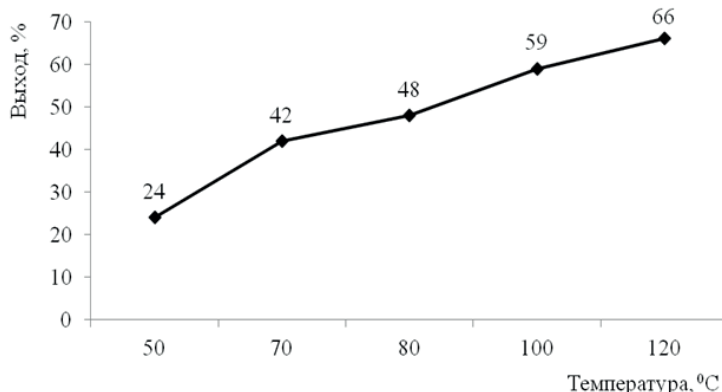


Рис. 2. Зависимость выхода силиконакрилового полимера (%) от температуры проведения реакции (°C)

Из приведенных данных следует, что при повышении температуры реакции от 50 до 120 °C выход продукта увеличивается от 24 до 66 %.

Полученные в ходе исследования результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты исследований

Температура, °C	Время выдержки, час	КЧ, мг КОН/г	Конверсия акриловой кислоты, %	Выход силиконакрилового полимера, %
50	4	35,2	29	24
60–70	4	24	50	42
80	4	21,1	57	48
90–100	4	14,5	70	59
120	2,5	11,2	78	66

Таким образом, повышение температуры реакции сополимеризации с 50 до 120 °C приводит к уменьшению времени выдержки от 4 до 2 часов и увеличению выхода полимера от 24 до 66 %.

## 5. Исследование свойств синтезированного силиконакрилового полимера

Определение молекулярной массы силиконакрилового полимера осуществляют криоскопическим методом по температурам замерзания растворителя и раствора. Для этого применяют криоскоп. Во внутреннюю пробирку на пробке устанавливают термометр Бекмана, предварительно настроенный на данный растворитель. Пробирку с кожухом помещают в широкий стакан, заполненный охлаждающей смесью. В пробирке для перемешивания жидкости имеется металлическая мешалка. В сухую пробирку отбирают цилиндром 30 мл чистого *n*-ксилола и погружают в него термометр таким образом, чтобы резервуар с ртутью был полностью погружён в жидкость. Вставляют пробирку в кожух и помещают в охлаждающую смесь. Осторожно помешивая жидкость, следят за показаниями термометра. Температура сначала понижается немного ниже точки затвердевания (явление переохлаждения), а затем с появлением кристаллов несколько повышается и устанавливается на некотором постоянном уровне. Эта температура и является температурой затвердевания чистого растворителя. В бюксе на аналитических весах взвешивают навеску исследуемого вещества, то есть очищенного силиконакрилового полимера. Помещают навеску в пробирку с растворителем, закрывают пробкой и, осторожно помешивая, добиваются полного растворения вещества в *n*-ксилоле. Аналогично описанному определению находят температуру затвердевания полученного раствора. По разности температуры замерзания растворителя и раствора вычисляют  $\Delta T$ .

Расчёт молекулярного веса растворённого вещества производят по формуле (3)

$$M = \frac{K \cdot m_1 \cdot 1000}{m_2 \cdot \Delta T}, \quad (3)$$

где  $M$  – молекулярная масса растворенного вещества, г/моль;  $K$  – криоскопическая постоянная растворителя;  $m_1$  – масса навески вещества, г;  $m_2$  – масса растворителя, г;  $\Delta T$  – разность температуры замерзания растворителя и раствора, °С.

Полученная молекулярная масса силиконакрилового полимера составляет 11000 г/моль, что свидетельствует о том, что в данном случае происходит не только реакция взаимодействия полидиметилсилоксана и акриловой кислоты, а их сополимеризация.

Определение коэффициента поверхностного натяжения силиконакрилового полимера проводят мето-

дом счета капель (сталагмометрическим). Наполняют бюретку исследуемой жидкостью. Взвешивают на аналитических весах часовое стекло, отсчитывают в него 60 капель силиконакрилового полимера с бюретки и снова взвешивают. Определяют вес одной капли  $m$ . Коэффициент поверхностного натяжения исследуемого полимера определяют по формуле (4). Измерение повторяют три раза.

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot r}, \quad (4)$$

где  $m$  – соответственно вес одной капли исследуемой жидкости, г;  $g$  – ускорение свободного падения, 981 см/с<sup>2</sup>;  $r$  – внутренний радиус бюретки, см.

Коэффициент поверхностного натяжения силиконакрилового ПАВ, вычисленный данным способом, составляет  $30 \cdot 10^{-3}$  Н/м

Кинематическая вязкость исследуемого полимера вычисленная по ГОСТу 33-2000 [15] с применением вискозиметра ВПЖ-2, составила 794 мм<sup>2</sup>/с.

## 6. Выводы

В данной работе описан способ получения силиконакрилового полимерного ПАВ посредством безэмульсионной сополимеризации акриловой кислоты и полидиметилсилоксана.

1. В ходе проведенного исследования получен силиконакриловый полимер, представляющий собой вязкую прозрачную жидкость без резкого запаха, растворимый в органических растворителях. Молекулярная масса полученного соединения, определенная криоскопическим методом, составила 11000 г/моль. С помощью качественных реакций было доказано, что в соединении есть эфирные и двойные связи.

2. На основании изучения кинетики протекания реакции сополимеризации методом определения кислотного числа было установлено, что целесообразно проводить реакцию в течение 2 часов при температуре 120 °С, так как по истечению этого времени конверсия кислоты составляет 78 %, а выход полимера – 66 %.

3. Данные исследования показали, что коэффициент поверхностного натяжения исследуемого соединения составил  $30 \cdot 10^{-3}$  Н/м при вязкости – 794 мм<sup>2</sup>/с.

4. Описанный метод обладает рядом преимуществ: простота в аппаратурном оформлении, быстрота проведения реакций, оптимальный температурный режим и получение максимально чистого продукта.

## Литература

1. Казакова, Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения [Текст] / Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М.: ООО «Пэинт-Медиа», 2003. – 136 с.
2. Пат. RU 2422483 Российская Федерация, МПК С 09 D 183/04. Силиконовая эмульсия [Текст] / Катанаев А. И., Миргазитова Р. С. – заявитель и патентообладатель ООО «Элкон». – № 2010106820/04 ; заявл. 24.02.2010 ; опубл. 27.06.2011, Бюл. № 18.
3. Patent US 4782112 США, МПК<sup>4</sup> С 08 L 83/07. Silicone water-based emulsion composition [Electronic resource] / Kondo H., Koshii T. – applicant and patentee Toray Silicone Company, Ltd. – № 07/116429 ; declared 3.11.1987 ; published 1.11.1988. – Available at: <http://www.google.com/patents/US4782112>

4. Пат. RU 2084462 Российская Федерация, МПК С 08 F 220/06, С 08 F 220/56. Способ получения порошкообразных акриловых сополимеров [Электронный ресурс] / Байбурдов Т. А., Ступенькова Л. Л., Наконечный И. И. – заявитель и патентообладатель Саратовский филиал Научно-исследовательского института химии и технологии полимеров им. акад. В. А. Каргина. – № 94013327/04 ; заявл. 12.04.1994 ; опубл. 20.07.1997. – Режим доступа : <http://ru-patent.info/20/80-84/2084462.html>
5. Patent US 5712346 США, МПК<sup>6</sup> С 08 F 565/00. Acrylic emulsion coatings [Electronic resource] / Lee I. – applicant and patentee Avery Dennison Corporation. – № 08/486948 ; declared 7.06.1995; published 27.01.1998. – Available at: <https://www.google.com/patents/US5712346>
6. Нагель, К. Новый класс поверхностно-активных добавок: силикон-модифицированные полиакрилаты [Текст] / К. Нагель, М. Хеекерен, А. Франк // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 12. – С. 16–21.
7. Пат. RU 2282637 Российская Федерация, МПК С 08 F 265/04, С 08 F 279/06, С 08 F 285/00, С 08 L 51/00. Модификатор ударной прочности, имеющий многослойную структуру, способ его получения и включающая его термопластичная смола [Текст] / Эн Джионгион, Хэн Сион-Хи, Ли Куанг-Джин – заявитель и патентообладатель Эл-Джи КЕМ. – № 2004125860/04; заявл. 26.12.2002; опубл. 27.08.2006, Бюл. № 24.
8. Patent US 5789485 США, МПК<sup>6</sup> С 08 F 8/00, C08J 9/00. Wear resistant coatings; blend of alkenyl polysiloxane, siloxane modified acrylic polymer, organohydrogenpolysiloxane and catalyst [Electronic resource] / Kobayashi A., Otomo T., Yoshida H. – applicant and patentee Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd. – № 08/773,746 ; declared 24.12.1996 ; published 04.08.1998. – Available at : <https://www.google.com/patents/US5789485>
9. Patent US 5973068 США, МПК<sup>6</sup> С 08 L 83/06, С 08 L 83/10. Silicone resin-containing emulsion composition, method for making same, and article having a cured film of same [Electronic resource] / Yamaya M., Kizaki H., Furuya M., Yamamoto A. – applicant and patentee Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. – № 08/965491; declared 6.11.1997; published 26.10.1999. – Available at: <https://www.google.com/patents/US5973068>
10. Patent US 6090873 США, МПК<sup>7</sup> С 08 К 3/34. Coating resin composition containing hydrolysable organosilane and an acrylic resin [Electronic resource] / Okibe J., Inoue M., Haruna M., Yasuda A., Sunaga T., Iwabuchi Y., Sato N. – applicant and patentee Matsushita Electric Works, Ltd., Toshiba Silicone Co. Ltd. – № 08/750745; declared 16.04.1996; published 18.07.2000. – Available at: <https://www.google.com/patents/US6090873>
11. Naghash, H. J. Synthesis and characterization of silicone modified acrylic resin and its uses in emulsion paints [Text] / H. J. Naghash, S. Mallakpour and N. Kayhan // Iranian polymer journal. – 2005. – Vol. 14. – P. 211–222.
12. Patent US 4994523 США, МПК<sup>5</sup> С 08 L 51/04. Crosslinked graft polymer of polysiloxane and unsaturated compounds [Electronic resource] / Sasaki A I., Yamamoto N., Yanagase A. – applicant and patentee Mitsubishi Rayon Company Limited. – № 07/299677; declared 23.01.1989; published 19.02.1991. – Available at: <https://www.google.com/patents/US4994523>
13. Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст]: учебник / М. Ф. Сорокин, З. А. Кочнова, Л. Г. Шодэ. – М. : Химия, 1989. – 480 с.
14. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости [Текст] / Введ. 01.01.2002. – Минск : Государственный комитет Российской Федерации по стандартизации и метрологии, 2002. – 40 с.