

Наведені результати досліджень синтезу порошкоподібного силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації акрилової кислоти (АК) і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану (ТМОПТМС). На підставі експериментальних даних визначено оптимальні умови проведення синтезу для отримання порошкоподібного продукту. Досліджено та охарактеризовано властивості отриманих силіконакрилових кополімерів за допомогою ІЧ-спектроскопії

Ключові слова: силіконакриловий полімер, акрилова кислота, 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан, емульсійна кополімеризація

Приведены результаты исследования синтеза порошкообразного силиконакрилового сополимера методом эмульсионной сополимеризации акриловой кислоты (АК) и 3-метакрилоксипропил-триметоксисилана (ТМОПТМС). На основании экспериментальных данных определены оптимальные условия проведения синтеза для получения порошкообразного продукта. С помощью ИК-спектроскопии исследованы и охарактеризованы свойства полученных силиконакриловых сополимеров

Ключевые слова: силиконакриловый полимер, 3-метакрилоксипропил-триметоксисилан, акриловая кислота, эмульсионная сополимеризация

УДК 66.095.26-922

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.50987

ОТРИМАННЯ ПОРОШКОПОДІБНОГО СИЛІКОНАКРИЛОВОГО КОПОЛІМЕРУ МЕТОДОМ ЕМУЛЬСІЙНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

О. В. Рубан
Аспірант*

E-mail: rubanlesya@yandex.ua

К. В. Кисельова-Логінова

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: perkiara@yandex.ru

Є. В. Попов

Доктор технічних наук,
професор, завідувач кафедри*

E-mail: popov@iht.lg.ua

*Кафедра екології

Інститут хімічних технологій

Східноукраїнського

національного університету ім. В. Даля

вул. Леніна, 31, м. Рубіжне, Україна, 93009

1. Вступ

В останні роки спостерігається розвиток досліджень хімії та технології кополімерів на основі похідних акрилової кислоти. Це пов'язано з надзвичайно широким спектром їх практичного застосування, в тому числі і в якості модифікуючих домішок (поверхнево-активних речовин, плівкоутворювачів, загусників) лакофарбових (ЛФМ) та текстильних матеріалів.

Актуальним в даний час є розробка технології гібридного силіконакрилового кополімеру, який буде поєднувати в собі різні властивості силіконів і акрилатів. Відомо, що акрилати додають поверхням твердість, атмосферостійкість, стійкість до пожовтіння покриттів [1, 2], а силікони – міцність, термостійкість, гнучкість, зменшення поверхневого натягу [3, 4]. Тому представляє інтерес розробка технології гібридної кополімеризації акрилової кислоти і силіконів для створення класу більш ефективних полімерних ПАР. У зв'язку з цим на протязі 2014 – 2015 років на кафедрі екології ІХТ СХУ ім. В. Даля (м. Рубіжне, Україна) проводяться дослідження по розробці технології силіконакрилових ПАР різними методами. В статті [5] розглядається модифікування полідиметилсилоксану акриловою кислотою мето-

дом беземульсійної кополімеризації, в результаті чого отримали силіконакрилову полімерну ПАР без використання катализатору та ініціатору реакції. В роботі [6] описується отримання силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації з використанням тільки ініціатора реакції. Таким чином отримали в'язкий силіконакриловий кополімер, розчинний в органічних розчинниках.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Силіконакрилові кополімери – це новий клас поверхнево-активних речовин, які поєднують у собі властивості похідних акрилової кислоти та силіконів [7]. Модифікація силіконів похідними акрилової кислоти є ефективним способом поліпшення їх властивостей, що підтверджує наявність наукової літератури на цю тему за останні роки [8, 9]. В літературі розглядається декілька способів модифікації силіконів і акрилатів для створення кополімеру.

В роботі [10] рекомендується отримувати силіконакриловий кополімер методом емульсійної кополімеризації із застосуванням часток для затравки, в якості таких часток використовували полідиметилсилоксан. Недоліком цього способу є довготривалість проце-

су кополімеризації. Аналогічним способом отримали силіконакрилові кополімери Конг та соавтори, але вони використовували багатостадійну емульсійну кополімеризацію з формуванням на першій стадії акрилатного ядра, а вже на другій – силіоксанової оболонки [11]. До недоліків даного способу слід віднести багатостадійність процесу. Інший спосіб модифікації силіконів і акрилатів – це кополімеризація в розчиннику акрилатних мономерів з вініловими силанами або силіоксанами із використанням ініціаторів реакції [12]. До недоліків даного способу слід віднести необхідність додаткових витрат на підготовку розчинника, відділення та регенерацію полімеризаційного середовища, промивку і сушку продукту. Альтернативним способом отримання силіконакрилових кополімерів є радикальна емульсійна кополімеризація звичайних мономерів (наприклад, акрилатів або метакрилатів) з так званими силікон-макромономерами з використанням ініціатора та каталізатора реакції [13, 14]. Силікон-макромери – це великі мономерні ланцюжки, на кінці якого знаходиться єдина реакційноздатна група, яка може складатися, наприклад, з однієї функціональної акрилатної, метакрилатної або вінілової групи, за допомогою якої при кополімеризації можна вбудувати силікон-макромер в поліакриловий ланцюжок. Вихід продукту по сухому залишку становить до 43%. Цим способом також отримують силіконакрилові емульсії, які застосовуються в емульсійних фарбах для надання поверхні атмосферостійкості і стійкості до стирання [15].

В представленій роботі розглядається метод отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру одностадійною емульсійною кополімеризацією без використання каталізатора реакції з метою надання кращих фізико-хімічних властивостей кінцевому продукту. Проведенні в даній роботі дослідження по розробці технології отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру є продовженням робіт [5, 6].

3. Мета та задачі дослідження

Проведені дослідження ставили за мету отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану без каталізатора реакції, але з використанням ініціатора.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– дослідити можливість отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-

метакрилоксипропіл-триметоксисилану для створення модифікацій в зшивці полімеру, з метою надання кінцевому продукту поліпшених фізико-хімічних властивостей;

– на базі експериментальних досліджень визначити оптимальні умови проведення реакції емульсійної кополімеризації;

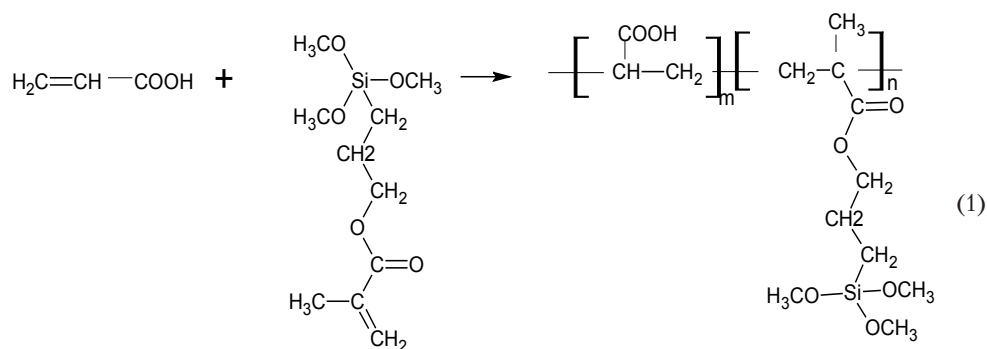
– охарактеризувати отриманий продукт.

4. Визначення оптимальних умов проведення реакції емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану для синтезу порошкоподібного продукту та результати дослідження

Для отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру використовували акрилову кислоту та 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан.

Характеристики вихідних реагентів представлені в статті [6].

Схему реакції отримання силіконакрилового кополімеру можна представити таким рівнянням:



В ході роботи було проведено ряд синтезів порошкоподібного силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану при різних температурах (від 60 °C до 120 °C). Час проведення реакції склав 4,5 години. Мольне співвідношення вихідних реагентів для отримання порошкоподібного продукту та оптимальна концентрація ініціатора реакції були встановлені в попередній роботі [6]. Таким чином, мольне співвідношення вихідних реагентів становить: акрилова кислота: 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану (5:1), оптимальна концентрація ініціатора реакції (персульфат амонію) 0,5 мас. %.

Емульсійну кополімеризацію проводять за наступною методикою. У трьохгорлу круглодонну колбу, об'ємом 100 см³, зі зворотним холодильником, мішалкою і краплинною воронкою заливають розраховану кількість 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану і акрилової кислоти. Після цього додають сульфанол у якості антиадгезійної добавки та емульгатора та персульфат амонію, який є ініціатором реакції емульсійної кополімеризації. Суміш нагрівають на водяній (масляній) бані до необхідної температури і витримують протягом 4,5 годин при перемішуванні.

Таблиця 1

Вплив температури проведення реакції на вихід продукту кополімеризації

Температура, °C	Час витримки, час	Вихід силіконакрилового кополімеру по сухому залишку, %
60	4,5	19,0
70-80	4,5	23,2
90	4,5	45,3
110-120	4,5	39,6

У роботі проведені дослідження по впливу температури проведення реакції емульсійної кополімеризації на конверсію мономерів. Для визначення проценту конверсії в процесі кополімеризації через кожні 30 хвилин відбирають проби реакційної суміші, які вносять у ємність, яку попередньо зважують. Полімеризацію зупиняють додаванням до відібраної проби гідрохінону. Потім пробу промивають дистильованою водою та сушать до постійної маси у сушильній шафі і знову зважують. Процент конверсії мономерів визначають гравіметричним методом. Для цього використовують формулу (2):

$$m = \frac{m_a}{a} \cdot 100, \tag{2}$$

де m – степінь конверсії мономерів, %; m_a – маса осаду після висушування, г; a – наважка аналізованої речовини, г.

На рис. 1 показана залежність конверсії мономерів 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану та акрилової кислоти від часу витримки при різних температурах проведення реакції (рис. 1).

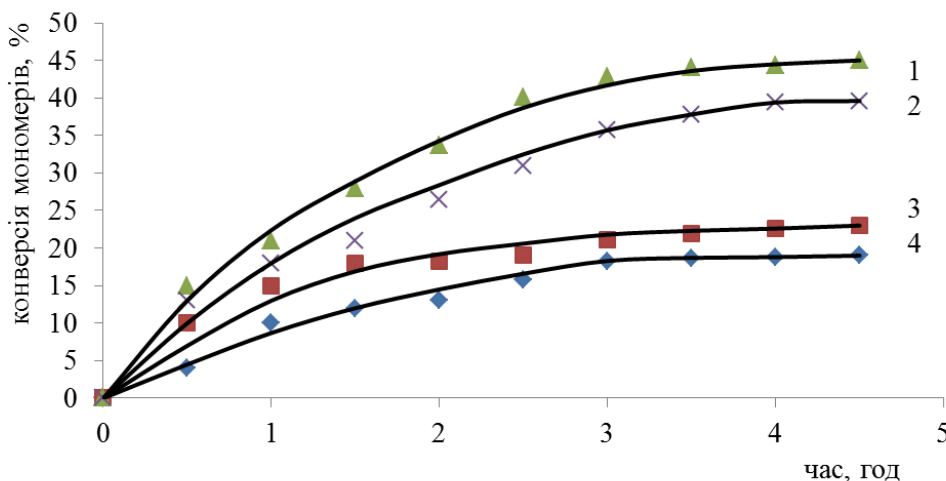


Рис. 1. Залежність конверсії мономерів по сухому залишку (%) від температури проведення реакції (°C):
1 – при 90 °C; 2 – 110 – 120 °C; 3 – 70 – 80 °C; 4 – 60 °C

З наведених даних видно, що реакцію доцільно проводити протягом 4,5 годин при температурі 90 °C (рис. 1, крива 1). За цей час конверсія мономерів акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану склала 45,3 %, подальше підвищення температури проведення реакції емульсійної кополімеризації призводить до зменшення виходу продукту реакції по сухому залишку.

Отримані в ході дослідження результати зведені в табл. 1.

Таким чином, в результаті досліджень встановлено, що підвищення температури реакції емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану з 60 °C до 90 °C призводить до підвищення виходу силіконакрилового полімеру від 19 % до 45,3 %, а подальше підвищення температури до 120 °C немає сенсу тому, що це призводить до зниження виходу продукта реакції до 39,6 %.

5. Дослідження ІЧ-спектральних характеристик синтезованого кополімеру

Аналіз ІЧ-спектральних характеристик проводять порівнянням спектрів акрилової кислоти та 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану, взятими

як модельні, зі спектром отриманого полімеру для оцінки відповідних змін в спектрах при переході від моно-до кополімеру. Спектри зразків, що аналізуються, знімають на ФСМ-1201 ІЧ-Фур'є-спектрометрі. Пробопідготовку здійснюють наступним чином: речовину, що аналізується, наносять тонким шаром на диск броміду калія і вимірюють її спектр.

Х а р а к т е р и с т и к и ІЧ-спектрів вихідних мономерів та поршкоподібного кополімеру акрилової кислоти та 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану наведено на рис. 2, а, б, в і табл. 2.

Положення піків відповідних сигналів надано у (см⁻¹).

При дослідженні спектрів кополімеру акрилової кислоти та 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану встановлено, що в отриманому кополімері присутні смуги поглинання, характерні для валентних коливань зв'язків С=О (1320 см⁻¹), С-О (1420, см⁻¹) і О-Н (910, 2960 см⁻¹) в карбоксильній групі, характерні також і для ІЧ-спектру акрилової кислоти. В спектрах кополімеру присутня смуга зв'язку С=О (1705 см⁻¹), яка є характерною для сполук типу алкіл-СООН і смуга валентних коливань зв'язку С-О-С (1215 см⁻¹), яка також характерна і для мономеру 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану. У спектрі кополімеру присутні смуги з максимумами при 1090, 830 см⁻¹, які свідчать про наявність груп SiOCH₃, як і в ІЧ-спектрі мономеру 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану.

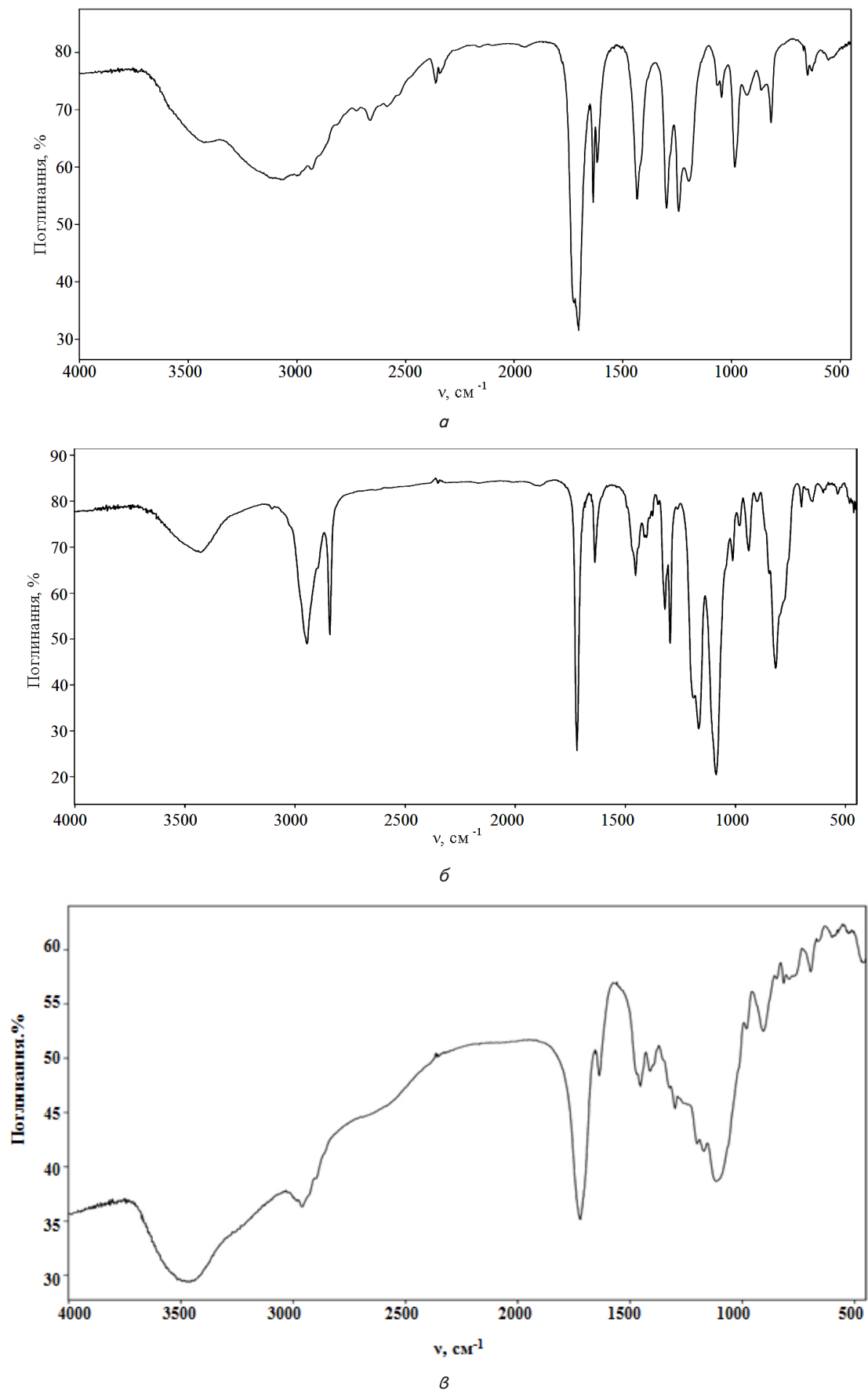


Рис. 2. Характеристики ІЧ-спектрів: *a* – мономеру акрилової кислоти; *б* – мономеру 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану; *в* – поршкоподібного силіконакрилового кополімеру

Таблиця 2

ІЧ-спектральні характеристики мономерів та кополімеру акрилової кислоти та 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану

Мономер	Карбоксильна група				
	ν (COOH) для ненасичених C=C-COOH валентні коливання 1680–1720	ν (C-O) валентні коливання 1610–1555 1420–1335	ν (C=O) валентні коливання 1440–1395 1320–1210	ν (O-H) неплосинне коливання 960–890	ν (O-H) асоційоване коливання 3300–2500
Акрилова кислота	1700	1610,1420	1300	960	2660
кополімер	–	1420	1320	910	2960
Вініловий фрагмент					
Мономер	ν (C=O) для складних ефірів ненасичених кислот валентні коливання 1730–1710	ν (C=C) для аліфатичних сполук валентні коливання 1590–1690	ν (C=O) для сполук алкіл-СООН валентні коливання 1725–1700	–	–
Акрилова кислота	–	1650	1705	–	–
3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан	1705	1620	–	–	–
кополімер	1725	1650	1725	–	–
Ефірний фрагмент					
Мономер	ν (C-O-C) для ефірів ненасичених аліфатичних кислот валентні коливання 1310–1250, 1180–1130	ν (C-O-C) для сполук R-COOR валентні коливання 1160–1250	–	–	–
3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан	1300, 1170	1170	–	–	–
кополімер	–	1215	–	–	–
Мономер	ν (SiOCH ₃) валентні коливання 2840, 1190, 1090, 850–800	ν (C-H) деформаційні коливання 680–610	ν (C-C) валентні коливання 1240	–	–
Акрилова кислота	–	650	1240	–	–
3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан	1090, 830	650	–	–	–
кополімер	1090, 830	640	–	–	–

6. Дослідження оцінки дисперсності синтезованого силіконакрилового кополімеру

Дисперсність зразків визначають на мікроскопі Optika B353 Pli. Мікроскоп оснащений об'єктивом 100X, окуляром WF 10x/20 мм з мікрометричною шкалою і відеосистемою Opticam 5 Pro з програмним забезпеченням.

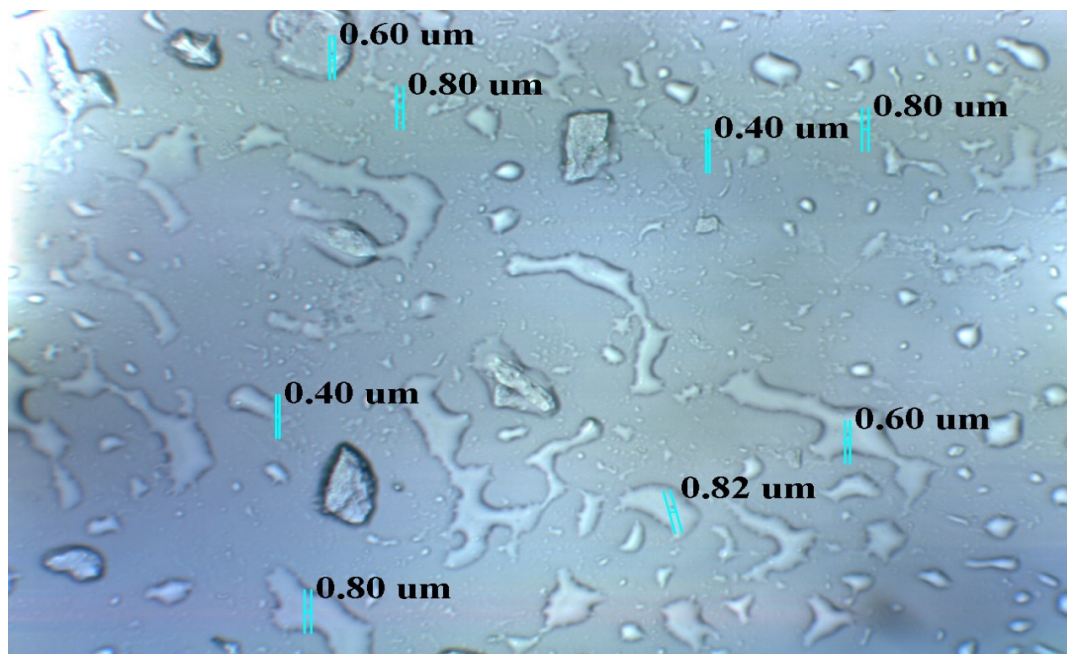
Перед проведенням випробування, відібрану пробу порошку (0,3–0,6 кг) перемішують для усереднення. З усередненої проби в склянку для зважування відбирають точкові проби не менше чим з 5 точок маси, які сполучають в об'єднану пробу масою не менше 2 г. Об'єднану пробу перемішують і скорочують до отримання представницької проби масою 0,05–0,07 г. Представницьку пробу переносять в склянку, додають 2–3 см³ імерсійної олії, перемішують склянкою паличкою до утворення однорідної дисперсії, і одну краплю отриманої дисперсії переносять в центр предметного скла. Краплю обережно накривають покривним склом і переміщують стекла один відносно

одного з легким натиском до зникнення бульбашок повітря.

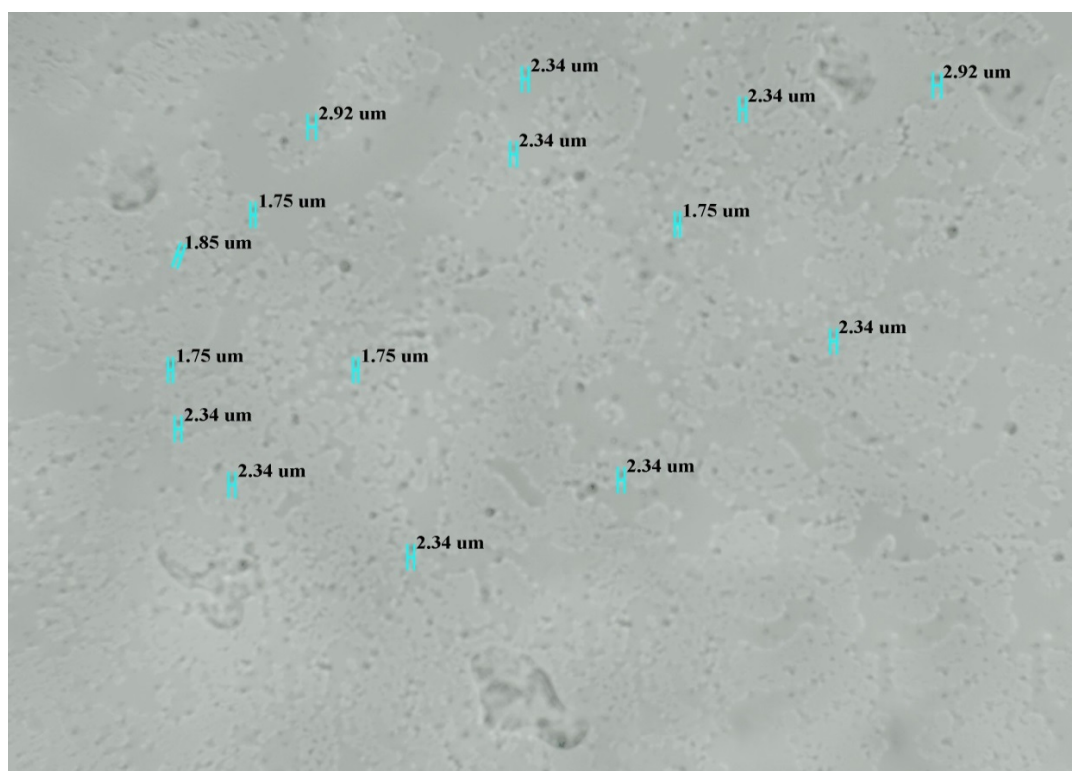
Дисперсність зразків порошкоподібного силіконакрилового кополімеру, синтезованого при температурах 90 °C та 120 °C показана на рис. 3, а, б.

З наведених на рисунках даних видно, що силіконакриловий кополімер, синтезований при 90 °C, має дисперсність 0,6–0,82 мк, а кополімер, синтезований при 120 °C, – 1,75–2,92 мк.

В ході роботи були отримані порошкоподібні силіконакрилові кополімери з однорідною дисперсністю від 0,6 до 2,92 мк у зв'язку з температурою проведення синтезу. Саме мікрочастки є більш придатними для використання цього кополімеру в ЛФМ та текстильних матеріалах. Наночастки занадто малі для фіксації в звичайних тканинах та на поверхнях, так як мають схильність до утворення агломератів, які викликають згущення рідини, перешкоджають проходженню їх в тканину, тому їх рекомендовано використовувати разом з ПАВ, що призводить до збільшення витратного матеріалу.



a



b

Рис. 3. Дисперсність порошкоподібного силіконакрилового кополімеру: *a* – синтезованого при температурі 90 °С, *b* – при температурі 120 °С

7. Обговорення результатів дослідження методу отримання силіконакрилового кополімеру

В роботі досліджено метод отримання порошкоподібного силіконакрилового кополімеру реакцією емульсійної кополімеризації.

Для удосконалення вже існуючих технологій синтезу силіконакрилового кополімеру використовували

ли метод одностадійної емульсійної кополімеризації акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану з температурою проведення реакції 90 °С и часом витримки 4,5 год. Для зменшення вартості технології та отримання значно чистішого продукту, в реакції емульсійної кополімеризації використовували тільки ініціатор реакції (персульфат амонію). Вихід продукту реакції становить 45,3 %.

Даний метод синтезу дозволяє отримати кополімер акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану, який представляє собою порошкоподібний продукт без різкого запаху, нерозчинний у органічних розчинниках.

Результати даного дослідження започаткують підґрунтя для розробки технології силіконакрилового полімерного ПАР придатного для застосування в лакофарбовій та текстильній продукції в якості модифікатора поверхні.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1. Отримано порошкоподібний силіконакриловий кополімер методом емульсійної кополімериза-

ції акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану з використанням ініціатора реакції (персульфату амонію) для створення модифікацій в зшивці полімеру.

2. На підставі вивчення кінетики протікання реакції кополімеризації (гравіметричним методом) було встановлено, що реакцію доцільно проводити протягом приблизно 4,5 годин при температурі 90 °С. Вихід продукту реакції становить при цьому 45,3 %.

3. Отриманий кополімер акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану представляє собою порошкоподібний продукт без різкого запаху з дисперсністю 0,6–0,82 мк, нерозчинний в органічних розчинниках. Кополімер проаналізовано на присутність функціональних груп за допомогою ІЧ-спектроскопії.

Література

1. Пат. RU 2084462 Российская Федерация, МПК С 08 F 220/06, С 08 F 220/56. Способ получения порошкообразных акриловых сополимеров [Текст] / 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>
2. Patent US 5712346 США, МПК6 С 08 F 565/00. Acrylic emulsion coatings [Text] / 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>
3. 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.
4. Patent US 4782112 USA, МПК4 С 08 L 83/07. Silicone water-based emulsion composition [Text] / 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>
5. Рубан, О. В. Получение силіконакрилового поверхностно-активного вещества методом безэмульсионной сополимеризации [Текст] / О. В. Рубан, К. В. Киселева-Логінова, Е. В. Попов // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 6, № 6 (72). – С. 24–28. doi: 10.15587/1729-4061.2014.33109
6. Рубан, О. В. Отримання кополімеру акрилової кислоти і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану методом емульсійної кополімеризації [Текст] / О. В. Рубан, К. В. Кисельова-Логінова, Е. В. Попов // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – Т. 3, № 4(23). – С. 17–23. doi: 10.15587/2312-8372.2015.43664
7. Nagel, C. New silicone structures new hybrid structure yields versatile surface-modifying polymers [Text] / C. Nagel, M. Heekeren, A. Frank // European Coatings journal. – 2010. – Vol. 04. – P. 32–39.
8. Park, H. S. Synthesis of Silicone–Acrylic Resins and Their Applications to Superweatherable Coatings [Text] / H. S. Park, I. M. Yang, J. P. Wu, M.-S. Kim, H.-S. Nahm, S.-K. Kim, H.-W. Rhee // Journal of Applied Polymer Science. – 2001. – Vol. 81, Issue 7. – P. 1614–1623. doi: 10.1002/app.1592
9. Chauhan, R. Synthesis and Characterization of Anticorrosive Acrylic Silicone Hybrid Resins [Text] / R. Chauhan, P. K. Kamani // The Journal of Corrosion Science and Engineering. – 2009. – Vol. 12, Issue 1. – P. 1–16.
10. Lin, M. Silicone–polyacrylate composite latex particles. Particles formation and film properties [Text] / M. Lin, F. Chu, A. Guyot, J. Putaux, E. Bourgeat-Lami // Polymer. – 2005. – Vol. 46, Issue 4. – P. 1331–1337. doi: 10.1016/j.polymer.2004.11.063
11. Kong, X. Z. Preparation of polyacrylate–polysiloxane core–shell latex particles [Text] / X. Z. Kong, C. Y. Kan, Q. Yuan // Polymers for Advanced Technologies. – 1996. – Vol. 7, Issue 12. – P. 888–889. doi: 10.1002/(sici)1099-1581(199612)7:12<888::aid-pat598>3.0.co;2-5
12. Patent US 5789485 USA, МПК6 С 08 F 8/00, С08J 9/00. Wear resistant coatings; blend of alkenyl polysiloxane, siloxane modified acrylic polymer, organohydrogenpolysiloxane and catalyst [Text] / 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>
13. Naghash, H. J. Synthesis and characterization of silicone modified acrylic resin and its uses in emulsion paints [Text] / H. J. Naghash, S. Mallakpour, N. Kayhan // Iranian polymer journal. – 2005. – Vol. 14. – P. 211–222.
14. Rodri'guez, R. Polymerization strategies to overcome limiting monomer conversion in silicone-acrylic miniemulsion polymerization [Text] / R. Rodri'guez, M. Barandiaran, J. Asua // Polymer – 2008. – Vol. 49, Issue 3. – P. 691–696. doi: 10.1016/j.polymer.2007.12.027
15. Patent US 4994523 USA, МПК5 С 08 L 51/04. Crosslinked graft polymer of polysiloxane and unsaturated compounds [Text] / 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>