

Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron deeltjes. II. Kinetiek van 'emulsiopolymerisaties' om TiO₂-deeltjes

Citation for published version (APA):

Caris, C. H. M., Herk, van, A. M., & German, A. L. (1988). Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron deeltjes. II. Kinetiek van 'emulsiopolymerisaties' om TiO₂-deeltjes. *Verfkroniek*, 61(12), 516-518.

Document status and date:

Gepubliceerd: 01/01/1988

Document Version:

Uitgevers PDF, ook bekend als Version of Record

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron

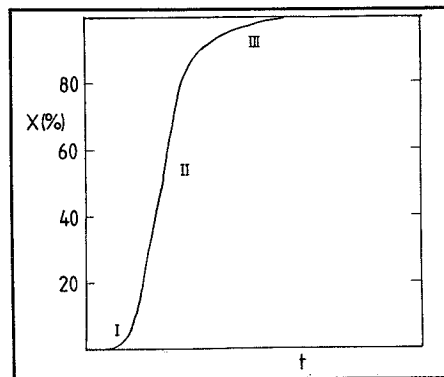
II. Kinetiek van 'emulsiopolymerisaties' om TiO_2 -deeltjes

Inleiding

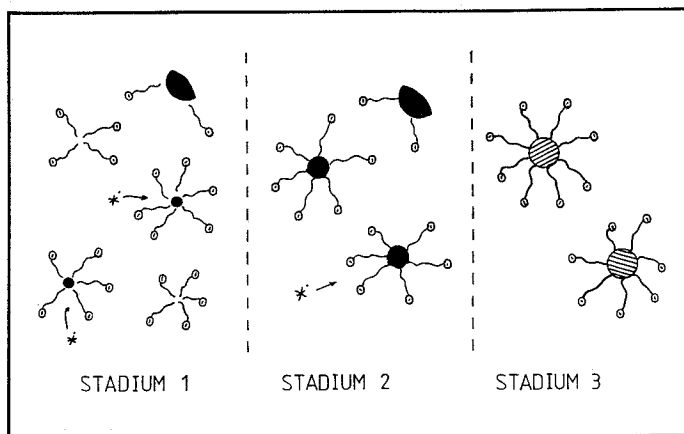
Het omhullen van anorganische submicron deeltjes met een laagje polymeer staat tegenwoordig sterk in de belangstelling. Het gebruik van dergelijke deeltjes, bijvoorbeeld als pigment in de verfindustrie 1), zou tal van voordelen kunnen bieden: het pigment is beter dispergeerbaar in een verfsysteem, er worden stabielere dispersies gevormd, en waarschijnlijk kan agglomeratie van pigment tijdens de filmvorming bij latexverven worden voorkomen, waardoor een hogere glans, betere kleurstabiliteit en sterk verbeterde mechanische eigenschappen van de verffilm kunnen worden verkregen. Andere mogelijke toepassingen zouden kunnen zijn met polymeer omhuld grafiet en diamant 2) (voor transistors, diodes, elektrisch geleidende plastics, luidsprekers), fillers voor composieten, dragers voor katalysatoren, en deeltjes voor diagnostische toepassingen 3). In feite kan men alle werkwijzen, om een dergelijke omhulling van anorganische deeltjes met polymeer te verkrijgen, onderverdelen in twee groepen: volgens de eerste methode wordt het deeltjesoppervlak bedekt door adsorptie van polymeren, en volgens de tweede werkwijze wordt het polymeer gevormd op het oppervlak. Adsorptie van een polymeer op een anorganisch oppervlak (bijvoorbeeld TiO_2)

kan plaatsvinden vanuit een oplossing van het betreffende polymeer, waarin de deeltjes worden gedispergeerd. Enkele werkwijzen hiervoor worden beschreven door L.H. Princen c.s. 4) en door L. Dulog en O. Schmitz 5). Hechting van het polymeer op het deeltjesoppervlak wordt in deze gevallen veroorzaakt door elektrostatische krachten tussen het oppervlak en bepaalde polaire groepen van het polymeer. Molecuulgewicht en de aard van een copolymeer (blokkopolymeer of statistisch copolymeer) blijken van grote invloed te zijn op de adsorptie. In veel gevallen blijkt de geadsorbeerde polymeerlaag agglomeratie van de deeltjes in een dispersie toch niet te kunnen voorkomen. Een iets andere werkwijze wordt beschreven door K. Kato c.s. 6), die eerst polystyreendeeltjes synthetiseerden in een emulsiopolymerisatie, waarbij een

amfotere emulgator (N,N-dimethyl-n-lauryl-betaïne) werd gebruikt. Door adsorptie van deze emulgator op de polystyreenbolletjes is het mogelijk hun oppervlaktelading te variëren met behulp van de pH. Op dezelfde wijze kan ook de lading van TiO_2 -deeltjes worden beïnvloed. Op deze manier zou het mogelijk zijn het al dan niet optreden van agglomeratie van de deeltjes in de hand te houden. De tweede werkwijze, de polymerisatie van een of meerdere monomeren op het oppervlak van anorganische deeltjes, is o.a. bestudeerd door Yamaguchi c.s. 7-13). Zij beschrijven de polymerisatie van methylmethacrylaat (MMA) om diverse anorganische deeltjes, zoals metaaloxiden, metaalpoeder, SiO_2 , zouten, glas en hoogovenslak. Hierbij spelen redoxinitiatoren (H_2SO_3 in combinatie met het deeltjesoppervlak) en de elektrostatische krachten tussen initiatorgroepen in de oligomeren en het oppervlak een grote rol. H.G.G. Dekking 14) beschrijft de radicaalpolymerisatie van styreen en MMA op het oppervlak van kleideeltjes. De initiatie vindt plaats door een aan het oppervlak geadsorbeerde initiator, waarbij polymeer zowel op het klei-oppervlak als vrij in de dispersie wordt gevormd. Hasegawa e.a. 15, 16, 17) voerden emulgatorvrije emulsiopolymerisaties uit in aanwezigheid van $CaCO_3$ - en $BaSO_4$ -deeltjes. Zij ontdekten dat oligomeren, door hun oppervlakte-actieve eigenschappen, op het deeltjesoppervlak worden geadsorbeerd. In de aldus ontstane laag wordt monomeer opgenomen, waardoor de polymerisatie verder op het oppervlak

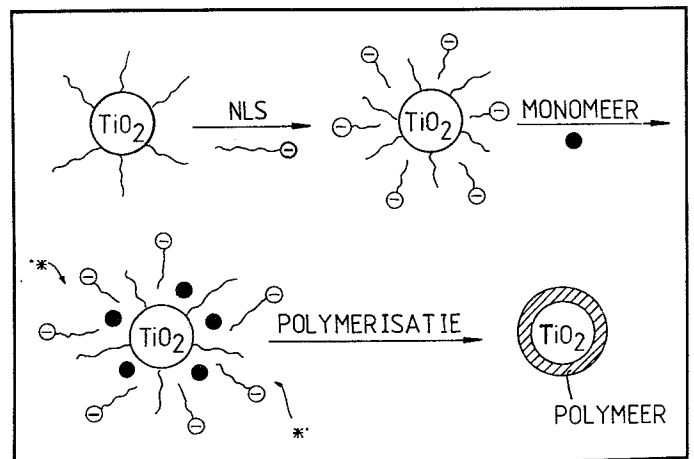


Figuur 2. Algemene vorm van een conversie-tijd-curve bij een emulsiopolymerisatie



Figuur 1. Schematische voorstelling van het emulsiopolymerisatieprincipe

● = monomeer ○ = emulgator ★• = radicaal



Figuur 3. 'Emulsiopolymerisatie' op het oppervlak van een TiO_2 -deeltje

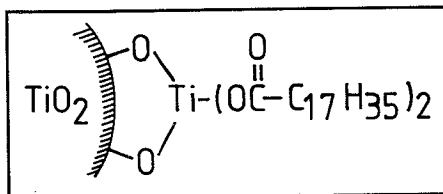
(★• = radicaal)

pervlak van deeltjes

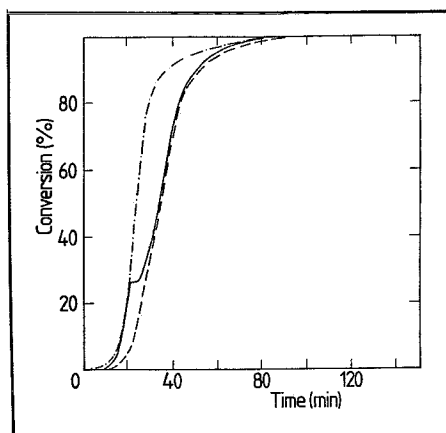
plaatsvindt. Bij vrij hoge initiatorconcentraties (dus in aanwezigheid van veel, kleine, oligomeren) bleken dergelijke reacties het beste te verlopen. Door nu bij een zeer lage emulgatorconcentratie te gaan werken (ver onder de cmc) ontstaat een laagje geadsorbeerde emulgator op het deeltjesoppervlak, dat de adsorptie van oligomeren en polymeren gunstig beïnvloedt. Zij hebben de invloed van de pH, de effectiviteit van de initiator en de aard van de emulgator (kationisch of anionisch) op deze reacties beschreven. Afhankelijk van de zeepconcentratie blijft tijdens de polymerisatie agglomeratie van de deeltjes op te kunnen treden. Vergelijkbare systemen zijn gepatenteerd door H.P. Hemmerich 18), J. Solc 3) en R.W. Martin 1). Furusawa, Kimura en Tagawa 19) beschrijven polymerisaties in aanwezigheid van SiO_2 en SiO_2 bedekt met een laag geadsorbeerd hydroxyl propyl cellulose. In het laatste geval worden de silicabooltjes omhuld door een laagje polymeer, al blijkt de mate van de omhulling sterk afhankelijk van de gebruikte emulgatorconcentratie. Een overzicht van diverse mogelijkheden om anorganische deeltjes met een laagje polymeer te bedekken wordt gegeven door R. Laible en K. Hamann 20). Aan alle in de literatuur beschreven methoden zijn voor- en nadelen verbonden. Een belangrijk nadeel is dat de adsorptie van verbindingen aan een deeltjesoppervlak vaak vrij reversibel is, waardoor het effect van de polymere laag op de deeltjes onder bepaalde omstandigheden weer verloren gaat. In het kader van ons OSV-project willen wij dan ook proberen een chemische verbinding tot stand te brengen tussen pigmentdeeltjes en bindmiddel in een latexverf. We gebruiken hierbij een systeem dat veel gelijkenis vertoont met een gewone emulsiepolymerisatie, waarin het bindmiddel van een latexverf altijd wordt gevormd. Het op deze wijze gevormde product zou ofwel direct als verfsysteem bruikbaar zijn, ofwel als een speciaal behandeld pigment beschouwd kunnen worden, dat zonder veel moeite in een latex gedispergeerd kan worden.

In figuur 1 is schematisch het principe van een emulsiepolymerisatie weergegeven 21). Bij het begin van de polymerisatie bevindt het merendeel van het wateroplosbare monomeer zich in grote druppels in de waterfase, en is een klein gedeelte

'opgelost' in zeepmicellen. De radicaalpolymerisatie wordt in deze micellen gestart door een wateroplosbare initiator (stadium I). De groeiende polymeerketens in de micellen hebben steeds meer emulgator nodig om gestabiliseerd te blijven, en deze zeep wordt geleverd door micellen waarin geen polymerisatie is gestart. Bij het begin van stadium II zijn deze vrije micellen verdwenen, waardoor vanaf dit moment het aantal groeiende deeltjes constant blijft. De polymerisatiesnelheid blijft nu constant, mede door een constante aanvoer van monomeer uit de grote druppels. Bij het

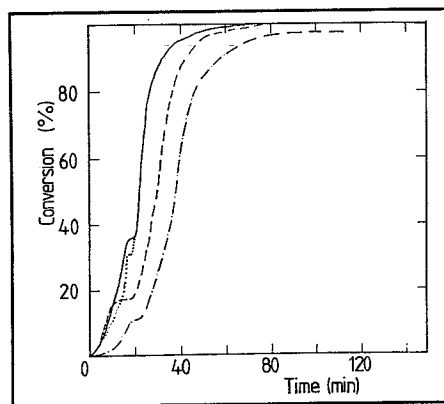


Figuur 4. Met KR TTS gemodificeerd TiO_2



Figuur 5. Effect van de aanwezigheid van (gemodificeerd) TiO_2 op de kinetiek van de polymerisatie van MMA

--- MMA
— MMA: TiO_2 /KR TTS = 3:1
- - - MMA: TiO_2 = 3:1



Figuur 6. Effect van de verhouding TiO_2 /1,4% KR TTS:MMA op de polymerisatiekinetiek:

— TiO_2 :MMA = 0,5:3
... TiO_2 :MMA = 1,0:3
- - - TiO_2 :MMA = 1,5:3
- · - TiO_2 :MMA = 2,0:3

begin van stadium III verdwijnen deze druppels waardoor de reactiesnelheid langzaam afneemt. Deze drie stadia zijn ook te onderscheiden in de schematische conversietijd-curve van figuur 2. In ons systeem wordt TiO_2 gemodificeerd met titanaten en vervolgens gestabiliseerd in een waterige oplossing van natriumlaurylsulfaat (figuur 3), zoals beschreven in een eerder artikel 22). Op deze wijze ontstaat rondom het pigmentdeeltje een gebied dat lijkt op een gewoon micel. Het monomeer zal nu in dit gebied worden geadsorbeerd, waarna de reactie op het deeltjesoppervlak plaatsvindt. Het gevormde polymeer zal zowel door elektrostatische krachten tussen de polaire eindgroep van het polymeer en het oppervlak, als door entanglements met de titanaten aan het oppervlak worden gebonden. Bovendien bieden de titanaten de mogelijkheid reactieve groepen op het oppervlak aan te brengen, die tijdens de polymerisatie in de groeiende keten kunnen worden ingebouwd. Op deze wijze is het mogelijk een chemische en/of fysische binding tussen polymeer en bindmiddel te verkrijgen.

Resultaten

Alle polymerisaties werden uitgevoerd bij 55°C . Ze werden gestart met een diazo-initiator (het natriumzout van 4,4'-azo-bis (4-cyanopentanzuur)). Als emulgator werd natriumlaurylsulfaat (NLS) gebruikt. De meeste polymerisaties werden uitgevoerd in aanwezigheid van TiO_2 -deeltjes (Kronos RLK), die meestal waren gemodificeerd met het titaanaat KR TTS van de firma Kenrich Petrochemicals Inc. (figuur 4).

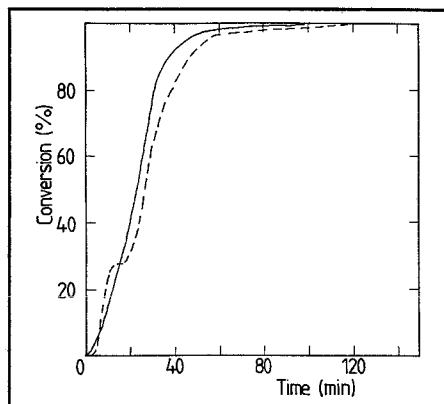
Het effect van de aanwezigheid van al dan niet gemodificeerd TiO_2 op de kinetiek van de polymerisatie van methylmethacrylaat (MMA^2) is weergegeven in figuur 5. De conversietijd-curve van de reactie zonder TiO_2 vertoont het S-vormige verloop van een normale emulsiepolymerisatie. De aanwezigheid van ongemodificeerd TiO_2 blijkt hier nauwelijks enige invloed op te hebben. In aanwezigheid van met KR TTS gemodificeerd TiO_2 lijkt de reactie echter bij ongeveer 37% conversie even te stoppen, om vervolgens door te gaan tot vrijwel 100% conversie. Dit effect is zowel afhankelijk van de verhouding TiO_2 : monomeer als van de emulgatorconcentratie en het titaanaatgehalte van het TiO_2 (figuur 6, 7 en 8). Een vergelijkbaar effect wordt eveneens waargenomen bij de emulsiepolymerisatie van vinylideenchloride 23-26).

Polyvinylideenchloride is onoplosbaar in zijn eigen monomeer, waardoor de polymerisatie alleen kan plaatsvinden aan het oppervlak van de groeiende deeltjes. Dit laatste is ook in ons systeem het geval. Een mogelijke verklaring zou kunnen zijn dat, doordat de deeltjes ondoordringbaar zijn voor monomeer en initiatorfragmenten,

één deeltje meerdere radicalen kan bevatten, in tegenstelling tot een normale emulsiopolymerisatie, waar de vangst van een tweede radicaal vrijwel onmiddellijk tot terminatie van de groeiende keten leidt. Hierdoor zou de intrinsieke polymerisatiesnelheid op het TiO_2 -oppervlak vrij hoog kunnen zijn. Daarnaast hebben de groeiende polymeerdeeltjes voor hun stabilisatie steeds meer surfactant nodig. Dit gaat ten koste van de NLS die de monomeerdruppels stabiliseerde. Deze laatste heffen het tekort op door samen te vloeien, waardoor het druppeloppervlak naar verhouding kleiner wordt. Dit betekent echter ook dat de diffusie van monomeer van de druppels naar de loci wordt bemoeilijkt, en dit effect, in combinatie met de hoge intrinsieke polymerisatiesnelheid, zou de afname in de overall reactiesnelheid kunnen verklaren. Doordat het tekort aan surfactant voortdurend toeneemt zal de concentratie negatief geladen groepen op het oppervlak van zowel polymeer/ TiO_2 -deeltjes als monomeerdruppels afnemen. Hierdoor zal ook de repulsie tussen de loci en de monomeerdruppels afnemen, waardoor het wellicht mogelijk wordt dat er, tijdens botsingen, rechtstreeks monomeer van de druppels naar de loci wordt overgedragen. Dit zou de toename in de reactiesnelheid kunnen verklaren. Deze theorie is redelijk in overeenstemming met de resultaten. Bij hogere TiO_2 -gehaltes zal er meer monomeer op het deeltjesoppervlak worden geadsorbeerd, waardoor het effect zal worden versterkt. Uit figuur 6 blijkt inderdaad dat bij een toename van het TiO_2 -gehalte het 'plateau' naar lagere conversies verschuift. Eenzelfde verklaring kan worden gegeven voor het bij lagere conversie optreden van het plateau bij toenemend titanaatgehalte van het TiO_2 (figuur 7). Ook het verdwijnen van het plateau bij hogere zeeconcentraties is te verklaren met behulp van bovenstaande theorie, aangezien er dan geen tekort aan NLS zal ontstaan. De meeste polymerisaties zijn uitgevoerd bij een zeeconcentratie precies op de cmc in het betreffende systeem. Onder deze concentratie is de dispersie minder stabiel, waardoor er vooral tijdens de polymerisatie agglomeratie van het TiO_2 optreedt. Hierdoor is niet het volledige oppervlak beschikbaar voor de polymerisatie, waardoor het polymeergehalte van het TiO_2 afneemt. Bij concentraties ver boven de cmc lost er ook monomeer op in de vrije micellen, waardoor ook hierin polymerisatie kan plaatsvinden. Die polymerisatie zal dan concurreren met de polymerisatie op het pigmentoppervlak, en ook in dit geval wordt een lager polymeergehalte op het pigmentoppervlak gemeten. De hoeveelheid polymeer die aan het TiO_2 wordt gebonden is bij niet gemodificeerd TiO_2 lager dan bij met KR TTS gemodificeerd TiO_2 .

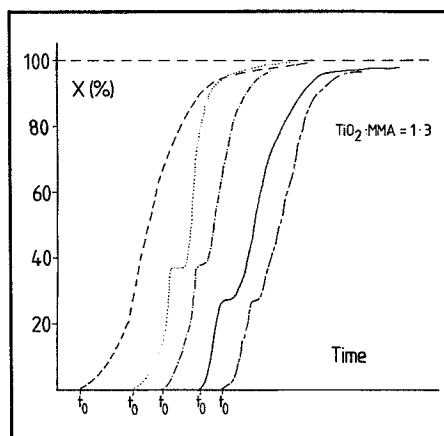
Wanneer echter een titanaat wordt gebruikt dat zelf kan worden meegepolymeriseerd (zoals KR7, dat een methacrylaatgroep

bevat) stijgt het polymeergehalte beduidend. Hierop zal het onderzoek zich in de toekomst voornamelijk richten. Dispersies van niet gemodificeerd TiO_2 in een latex blijken niet bijzonder stabiel te zijn. Ook wanneer gemodificeerd TiO_2 na de polymerisatie in de latex wordt gedispergeerd, kan geen stabiele dispersie worden verkregen. Wanneer echter gemodificeerd TiO_2 tijdens de polymerisatie aanwezig is, is het produkt beduidend stabiel en treedt veel minder snel agglomeratie op.



Figuur 7. Effect van de zeeconcentratie op de polymerisatiekinetiek

--- [NLS] = 2,6 g/l
— [NLS] = 3,5 g/l



Figuur 8. Effect van het titanaatgehalte op de polymerisatiekinetiek

---- TiO_2 (TiO_2 :MMA = 1:3)
..... TiO_2 /0,6% KR TTS
-.-. TiO_2 /0,8% KR TTS
— TiO_2 /1,0% KR TTS
-.- TiO_2 /1,2% KR TTS

Conclusies

Door het uitvoeren van polymerisaties in dispersies van TiO_2 , dat hydrofoob gemaakt is door modificatie met een titanaat, is het mogelijk een chemische en/of fysische hechting tussen TiO_2 en een polymeer (bijvoorbeeld PMMA) te bewerkstelligen. Zeeconcentratie, TiO_2 -gehalte en titanaatgehalte zijn van groot belang voor de mate waarin het TiO_2 met polymeer omhuld kan worden. Op deze wijze met polymeer omhuld TiO_2 geeft

stabielere dispersies dan 'kaal' TiO_2 in een latex.

Literatuurreferenties

1. R.W. Martin; Eur. Pat. Appl. 0104498 A2 (1986), US Patent 4,608,401 (1986)
2. T. Ono, Org. Coat., **8**, 279-296 (1986)
3. J. Solc; Eur. Pat. Appl. 0054832 A2 (1982)
4. L.H. Princen, J.A. Stolp, R. Zgol; J. Coll. Int. Sci., **28** (3/4), 466-474 (1968)
5. L. Dulog, O. Schmitz; Congr. Fatipecc 1980 15th (1) I-145-I-167
6. K. Kato, M. Kobayashi, K. Esumi, K. Meguro; Colloids Surf., **23** (3), 159-170 (1987)
7. T. Yamaguchi, T. Ono, H. Hasegawa; Chem. Ind., 6 sept. 1975, 748 (1975)
8. T. Yamaguchi, H. Tanaka, A. Moustafa, T. Ono, H. Ito, O. Itabashi, M. Endo, M. Ohuchi, L. Saito; Chem. Ind. 1974, 783
9. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, M. Endo, H. Ito, O. Itabashi; Kobunshi Ronbunshu Eng. Ed., **4** (2), 150-157 (1975)
10. T. Yamaguchi, H. Tanaka, T. Ono, O. Kabashi, H. Ito; Kobunshi Ronbunshu, Eng. Ed. **4** (2) 158-165 (1975)
11. T. Yamaguchi, T. Ono, Y. Saito, S. Ohara; Angew. Makromol. Chem., **53**, 65-72 (1976)
12. T. Yamaguchi, T. Ono, M. Nozawa, M. Sekine, T. Iwai, T. Okada; Kobunshi Ronbunshu, **40** (4), 259-266 (1983)
13. T. Ono, T. Yamaguchi, Kobunshi, **34** (2), 90-93 (1985)
14. H.G.G. Dekking; J. Appl. Pol. Sci., **11**, 23-36 (1967)
15. M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito; J. Pol. Sci. Part A: Pol. Chem., **25**, 3117-3125 (1987)
16. M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito; J. Pol. Sci., Part A: Pol. Chem., **25**, 3231-3239 (1987)
17. M. Hasegawa, K. Arai, S. Saito; J. Chem. Eng. Jap., **21** (1), 30-35 (1988)
18. H.P. Hemmerich; Deutsches Patentamt, Offenlegungsschrift 2435513 (1974)
19. K. Furusawa, Y. Kimura, T. Tagawa, J. Coll. Int. Sci., **109** (1), 69-76 (1986)
20. R. Laible, K. Hamann; Adv. Coll. Int. Sci., **13**, 65-99 (1980)
21. G. Odian; Principles of Polymerization; 2nd Ed., John Wiley & Sons, New York, 1981
22. C.H.M. Caris, A.M. van Herk, A.L. German; Polymerisaties aan het oppervlak van in water gedispergeerde anorganische submicron deeltjes. I. Onderzoek naar de structuur en stabiliteit van titanaten en (hiermee gemodificeerde) TiO_2 -oppervlakken, Verfrkroniek, **11**, 482-484 (1988)
23. P.M. Hay, J.C. Light, L. Marker, R.W. Murray, A.T. Santonicola, O.J. Sweeting, J.G. Wepsic; J. Appl. Pol. Sci., **v** (13), 23-30 (1961)
24. J.C. Light, L. Marker, A.T. Santonicola, O.J. Sweeting; J. Appl. Pol. Sci., **v** (13), 31-38 (1962)
25. C.P. Evans, P.M. Hay, L. Marker, R.W. Murray, O.J. Sweeting; J. Appl. Pol. Sci., **v** (13) 39-47 (1962)
26. L. Marker, O.J. Sweeting, J.G. Wepsic; J. Pol. Sci., **57**, 855-866 (1962).