



Massimo Bandiera^{a,b}, Roelof Balk^b, Maria J. Barandiaran^a

^aPOLYMAT e Dipartimento di Chimica Applicata, Facoltà di Scienze Chimiche
Universidad del País Vasco UPV/EHU, Donostia-San Sebastián (E)

^bBASF SE

Ludwigshafen am Rhein (D)
massimobandiera@yahoo.it

DISPERSIONI POLIMERICHE INDUSTRIALI ECOSOSTENIBILI

Sono state studiate le cinetiche delle polimerizzazioni in emulsione stabilizzate da resine polimeriche in condizioni industriali, ampliando la descrizione del fenomeno del ritardo di conversione. Inoltre, è stato esaminato il graffaggio tra la resina e le particelle polimeriche, distinguendo quantitativamente il contributo relativo dei meccanismi sottesi.

Infine, sono state proposte metodologie per incrementare il graffaggio e mitigare il fenomeno del dilavamento nelle applicazioni finali.

Introduzione

Il processo di polimerizzazione in emulsione (EP) si inserisce nell'ampio contesto della ricerca di soluzioni con ridotto impatto ambientale; la sostituzione di solventi organici con l'acqua quale mezzo di reazione permette la produzione e l'utilizzo di prodotti polimerici in maniera maggiormente sicura. La EP è un tipo di polimerizzazione radicalica in cui, partendo da un'emulsione di monomeri in acqua, si ottiene una dispersione di nanoparticelle polimeriche (lattice). Dal punto di vista industriale, la EP rappresenta la tecnica principale per la sintesi di dispersioni polimeriche acquose, fornendo accesso ad un'ampia serie di prodotti impiegati in svariati campi, come, ad esempio, vernici, rivestimenti ed adesivi. Nel processo di EP i tensioattivi rappresentano una componente chiave, svolgendo tre scopi fondamentali: stabilizzazione delle gocce di monomeri, generazione di micelle e stabilizzazione delle particelle di polimero in crescita, portando quindi ad un prodotto finale stabile [1]. I tensioattivi classicamente usati in EP possono essere descritti dal punto di vista chimico come molecole ioniche a basso peso molecolare. Nonostante siano componenti quasi indispensabili nel processo di EP, la loro presenza nelle formulazioni genera importanti problemi. Le formulazioni a base di lattici stabilizzati con tensioattivi ionici soffrono di limitata stabilità ai cicli di gelo-disgelo e di incompatibilità con altre sostanze di natura ionica eventualmente presenti nelle formulazioni [2, 3]. Focalizzandosi, poi, in applicazioni nelle quali la dispersione viene impiegata come film polimerico, ad esem-

pio nelle vernici e negli adesivi, problematiche come la sensibilità all'umidità, scarsa adesione al substrato e ridotte capacità protettive derivano direttamente dalla presenza di tensioattivi dal processo di EP: in dettaglio, le molecole di tensioattivo possono migrare e accumularsi nelle interfasi film-aria e film-substrato [4-7]. Dal punto di vista ambientale, inoltre, specialmente per applicazioni esterne nell'ambito dei rivestimenti per l'edilizia, di importante interesse è il fenomeno del dilavamento, correlato alla migrazione del tensioattivo verso la superficie. Quando un film polimerico è soggetto a fenomeni meteorologici, considerevoli quantità di tensioattivi possono essere liscivate dalla vernice o dalla pittura, finendo poi nei corsi d'acqua e nel suolo. I tensioattivi comunemente usati sono di tipo sintetico, spesso con limitata biodegradabilità e problemi di accumulo nell'ambiente [8].

L'uso di tensioattivi polimerici, pur presentando potenziali svantaggi nel processo di EP [9], rappresenta una promettente soluzione al problema della migrazione nel film polimerico e della dilavazione. Essendo la migrazione un fenomeno sostanzialmente controllato dalla diffusione, pesi molecolari elevati implicano cinetiche più lente [10]. Di conseguenza, anche i problemi di deterioramento delle prestazioni del rivestimento, quale ad esempio la scarsa adesione al substrato, si presenteranno dopo maggior tempo dall'applicazione. Questo non garantisce tuttavia, a lungo termine, l'assenza di problemi di sensibilità all'acqua, tantomeno la prevenzione del dilavamento e del rilascio di sostanze chimiche.

Massimo Bandiera ha ricevuto il Premio "Miglior Tesi di Dottorato" 2020, assegnato dalla Divisione di Chimica Industriale, per il manoscritto intitolato "Non-migratory alkali-soluble resins in emulsion polymerization: synthesis and characteristics of industrial-like systems".



Obiettivo del lavoro

In questo lavoro, tensioattivi polimerici indicati con il nome di resine alcali-solubili (“Alkali-soluble Resins”, ASR) sono stati studiati in processi di EP in condizioni industriali (*i.e.* modalità semi-continua e alto contenuto di solidi). Chimicamente, si tratta di copolimeri anfifilici a basso peso molecolare, ottenuti polimerizzando monomeri quali, ad esempio, stirene ed esteri (met)acrilici con monomeri di tipo anionico come l’acido (met)acrilico, quindi solubili a pH alcalini. Industrialmente le resine ASR possono essere ottenute principalmente per polimerizzazione continua ad alta temperatura in bulk, oppure “in-situ” per EP e successiva neutralizzazione. Inizialmente sono state indagate le caratteristiche cinetiche e di nucleazione dei sistemi di EP stabilizzati con ASRs. Successivamente sono state studiate le reazioni di graffaggio che possono connettere chimicamente il tensioattivo polimerico alle particelle, diminuendo la tendenza alla migrazione in fase film. Infine, sono state proposte delle metodologie per aumentare la percentuale di graffaggio e diminuire ulteriormente la tendenza verso il dilavamento nelle formulazioni applicate.

Cinetiche delle EP stabilizzate con resine alcali-solubili

Riguardo l’aspetto cinetico, nelle sintesi in EP stabilizzate da ASRs sono stati osservati fenomeni di ritardo nella conversione, in confronto ad analoghi sistemi stabilizzati con tensioattivi classici [11-13]. In letteratura questa caratteristica è stata giustificata con l’impedimento sterico prodotto dallo strato di ASR esterno alle particelle, che ostacola l’entrata dei radicali dalla fase acquosa verso le particelle dove avviene la polimerizzazione. Il numero di radicali per particella viene, dunque, diminuito, conseguentemente la velocità di polimerizzazione decresce [14-16]. In questo studio è stato dimostrato come accanto a questo fenomeno di tipo “fisico” ve ne sia un altro, molto più rilevante, di natura chimica. Le resine ASR sintetizzate ad alta temperatura possono presentare consistenti frazioni di catene aventi doppi legami terminali, a seguito di fenomeni di terminazione per β -scissione. Nel caso della EP di acrilati stabilizzata con resine ASR, le catene polimeriche acriliche in crescita possono reagire con i doppi legami terminali della resina, portando alla formazione di radicali intermedi terziari estremamente stabili; la resina agisce in questo caso come un “serbatoio di radicali” (radical sink). Contrariamente, quando vengono polimerizzati dei metacrilati, l’analogica addizione sulla resina di catene metacriliche in cre-

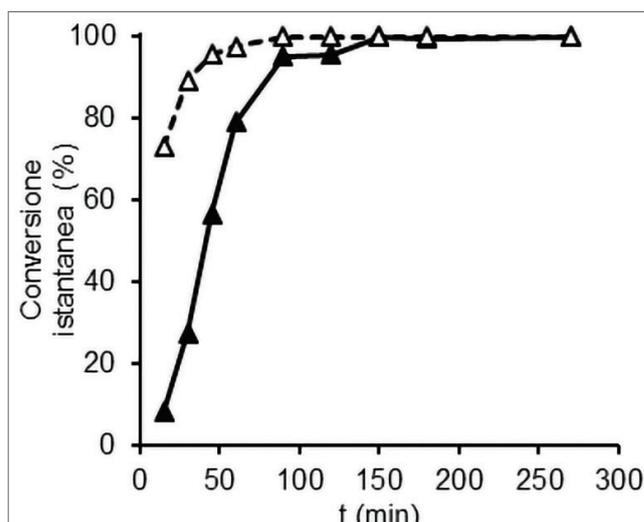


Fig. 1 - Esempio di conversione istantanea nella EP stabilizzata con resine ASR di acrilati (linea continua) o metacrilati (linea tratteggiata)

scita genera radicali reattivi, che possono propagare più velocemente. Di conseguenza, nessun apprezzabile ritardo di conversione è osservato (Fig. 1) [17, 18].

Studio del graffaggio e metodologie di incremento

Nel caso di reazioni di EP stabilizzate con tensioattivi polimerici possono comunemente verificarsi reazioni di graffaggio tra la resina ASR e le particelle polimeriche. Due meccanismi in maniera simultanea possono contribuire al graffaggio: la reazione con doppi legami terminali (“macromonomer method”, Fig. 2a), che, come descritto, può avere effetti cinetici di reazione, estrazione di idrogeno e successiva propagazione (“grafting from”, Fig. 2b) su unità acriliche nella resina da parte di radicali entranti le particelle. È stato quantificato come il meccanismo di estrazione di idrogeno non consenta percentuali di graffaggio elevate, mentre la presenza di doppi legami reattivi permette di raggiungere percentuali significativamente maggiori [17]. Alla luce del relativo peso dei due metodi, sono state proposte differenti strategie per introdurre doppi

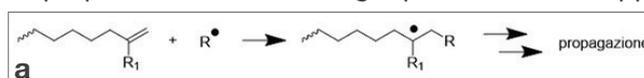
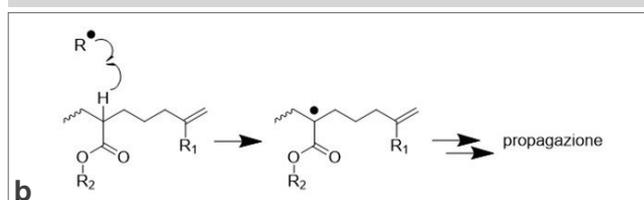


Fig. 2 - a) Graffaggio della resina per incorporazione di doppi legami terminali (sopra); b) graffaggio della resina per estrazione di idrogeno (sotto)



legami nella struttura delle resine ASR, allo scopo diminuire la tendenza al dilavamento del tensioattivo. In dettaglio, l'introduzione di doppi legami tramite monomeri epossidici, quali glicidilmetacrilato e allil-glicidil-etero, ha consentito di incrementare la frazione di resina legata alle particelle in dispersione. Di rilievo ancora maggiore sono stati i risultati ottenuti con la sintesi di resine ASR "in-situ" impiegando agenti di trasferimento di catena con meccanismo di addizione-frammentazione. In questo caso, la maggioranza delle molecole di resina prodotte presenta un doppio legame terminale, disponibile a reagire durante la EP. Come evidenziato in precedenza, la resina può essere vista, in questo caso, come un macromonomero; pur con differenze dipendenti dal tipo di monomero usato per la produzione del lattice (incorporazione come comonomero nel caso di acrilati, addizione-frammentazione reversibile nel caso di metacrilati), è stata sempre osservata l'incorporazione totale della resina nelle frazioni ad altro peso molecolare, indicando il graffaggio pressoché completo del tensioattivo. L'effetto dell'aumento del graffaggio è stato poi studiato formulando le dispersioni in impregnanti per legno. È stato possibile dimostrare come i film ottenuti siano estremamente resistenti addirittura a soluzioni acquose basiche, nelle quali resine polimeriche convenzionali contenenti acido (met)acrilico verrebbero facilmente estratte e dilavate dal rivestimento [19].

Conclusioni

Riassumendo, in questo lavoro è stata migliorata la descrizione della cinetica e della nucleazione in sistemi di EP industriale stabilizzati con resine ASR. In particolare, il fenomeno del ritardo di conversione che viene comunemente osservato è stato chiarito dal punto di vista chimico. Il relativo contributo dei meccanismi di graffaggio tra il tensioattivo polimerico e le particelle è stato analizzato, evidenziando come l'incorporazione attraverso doppi legami sia preponderante sull'estrazione di idrogeno. Sono state, infine, descritte delle strategie per aumentare il graffaggio che si sono rivelate particolarmente efficaci per ridurre il dilavamento in formulazioni modello per rivestimenti. Su queste basi, una nuova generazione di dispersioni polimeriche potrà auspicabilmente essere sviluppata, consentendo la produzione di formulazioni a ridotto rilascio di composti chimici, e quindi a minor impatto ambientale, garantendo contemporaneamente una prolungata vita in servizio dei rivestimenti polimerici.

Ringraziamenti

Gli autori ringraziano il programma di ricerca ed innovazione dell'Unione Europea Horizon 2020 per aver fornito supporto economico attraverso il progetto Marie Skłodowska-Curie TRACKWAY-ITN 642514.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.M. van Herk, R.G. Gilbert, *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, John Wiley & Sons, Oxford, 2013, 43.
- [2] F.A. Di Gioia, R.E. Nelson, *Ind. Eng. Chem.*, 1953, **45**, 745.
- [3] R.H. Ottewill, R. Satgurunathan, *Colloid Polym. Sci.*, 1995, **273**, 379.
- [4] E. Kientz, Y. Holl, *Colloids Surf. A*, 1993, **78**, 255.
- [5] L.N. Butler, C.M. Fellows, R.G. Gilbert, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, **42**, 456.
- [6] F. Belaroui *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **261**, 336.
- [7] L.N. Butler *et al.*, *Prog. Org. Coatings*, 2005, **53**, 112.
- [8] M.J. Scott, M.N. Jones, *Biochim. Biophys. Acta - Biomembr.*, 2000, **1508**, 235.
- [9] N. Ballard *et al.*, *Langmuir*, 2014, **30**, 9053.
- [10] N. Shirakbari *et al.*, *J. Macromol. Sci. Part B*, 2014, **53**, 1286.
- [11] D.Y. Lee, J.H. Kim, *J. Polym. Sci. Part A.*, 1998, **36**, 2865.
- [12] D.Y. Lee *et al.*, *Colloids Surf. A*, 1999, **153**, 89.
- [13] H.D. Hwu, Y.D. Lee, *Polymer*, 2000, **41**, 5695.
- [14] S.C. Thickett, R.G. Gilbert, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6495.
- [15] A.N.F. Peck, J.M. Asua, *Macromolecules*, 2008, **41**, 7928.
- [16] S. Caballero *et al.*, *Macromolecules*, 2009, **42**, 1913.
- [17] M. Bandiera *et al.*, *Eur. Pol. J.*, 2017, **97**, 77.
- [18] M. Bandiera *et al.*, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 1769.
- [19] M. Bandiera *et al.*, Patent Application WO/2020/007985, 2020.

Eco-Friendly Industrial Polymeric Dispersions

Kinetics of emulsion polymerizations stabilized with polymeric resins have been studied in industrial conditions, expanding the description of the retardation of conversion. Moreover, the grafting between the resin and the polymeric particles has been explored, separating quantitatively the relative contribution of the mechanisms behind it. Finally, methodologies to increase grafting and to mitigate the leaching in the final applications have been proposed.