

Tetrahydrofurfuryl methacrylate helps to produce biobased hydrophobic waterborne protective coatings by emulsion polymerization

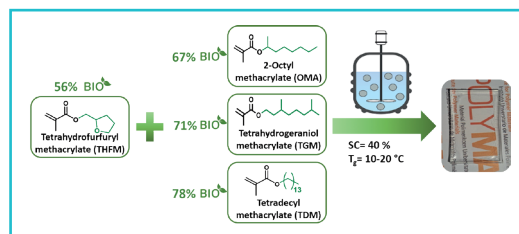
■ Polymeric coatings are present everywhere in modern society. They play a crucial role in enhancing the performance, durability and appearance of different surfaces, and they are used in various sectors such as automotive, construction, electronics and healthcare.

The shift from solventborne to waterborne coatings has been a gradual and still ongoing process, driven by environmental regulations, health concerns and technological advancements. Although solventborne coatings are still predominant in demanding applications, requiring specific performance such as anticorrosion or antifouling properties, waterborne coatings continue to grow and present a greener alternative to solventborne coatings. Waterborne polymer dispersions or latexes (the main component of waterborne coatings) are produced by emulsion polymerization, a well-suited and industrially implemented technique, considered an environmentally friendly process due to the lack of solvents and the mild conditions that are required. However, even if water is used as continuous phase in latexes, the monomers which comprise approximately 50 % of the formulation, are currently derived from the petrochemical industry and are non-renewable. Thus, simply manufacturing water-based coatings is no longer sufficient to meet the stringent regulations and the environmental demands of the consumers.

As sustainability concerns increase, the need to explore new biobased monomers arises. A work led by a group of researchers of the POLYMAT, University of the Basque Country, has investigated the production of latexes with high biobased (61–71 %) and solids content (up to 40 %) by emulsion polymerization for their application as coatings.

In light of enriching the list of potential biobased monomers and lead the development of new biobased waterborne coatings, this paper studies the emulsion polymerization of 3 different partially biobased methacrylates; 2-Octyl methacrylate, tetrahydrogeraniol methacrylate (TGM) and tetradecyl methacrylate (TDM), which until date have not been explored for coating applications.

Initially, the emulsion homopolymerization of three different soft biobased methacrylates is investigated; 2-octyl methacrylate (OMA), tetrahydrogeraniol methacrylate (TGM) and tetradecyl methacrylate (TDM). The challenges to polymerize these monomers by emulsion polymerization are addressed and the properties of the homopolymers obtained measured (T_g and molar masses). Secondly, the three different soft biobased methacrylates are copolymerized by seeded semibatch emulsion polymerization with tetrahydrofurfuryl methacrylate (THFM) which is a hard and more hydrophilic biobased monomer. It is observed that by increasing THFM content the incorporation of the hydrophobic monomers is facilitated. Among the different synthesized copolymers, OMA/THFM 87/13 wt% and TGM/THFM 41/59 wt% present good film forming properties, suitable mechanical properties and better water resistance than a petroleum-based methyl methacrylate/butyl acrylate (MMA/BA) copolymer.



Il tetraidrofurfuril metacrilato aiuta a produrre rivestimenti protettivi bio idrofobi a base acquosa mediante polimerizzazione dell'emulsione

■ I rivestimenti polimerici sono presenti ovunque nelle società moderne. Essi giocano un ruolo molto importante nel migliorare la prestazione, la durabilità e le caratteristiche estetiche di varie superfici e sono utilizzati in vari settori quali quello dell'automotive, delle costruzioni, dell'elettronica e della salute.

Il passaggio dai rivestimenti a base solvente a quelli a base acquosa è un processo graduale e ancora in corso, guidato dalle normative ambientali, dalla tutela della salute e dai progressi tecnologici. Sebbene i rivestimenti a base solvente siano ancora prevalenti per applicazioni critiche, in cui sono richieste prestazioni specifiche con proprietà anticorrosione o antivegetativa, i rivestimenti a base acquosa continuano ad aumentare e a rappresentare l'alternativa ecologica ai rivestimenti a base solvente. Le dispersioni polimeriche a base acquosa o lattici (il componente principale dei rivestimenti a base acquosa) vengono prodotte

mediante polimerizzazione dell'emulsione, una tecnica idonea e applicata in ambito industriale, in quanto considerata ecocompatibile per l'assenza di solventi e per le condizioni moderate richieste.

Tuttavia, anche se nei lattici viene usata l'acqua in fase continua, i monomeri che rappresentano circa il 50% della formulazione, provengono attualmente dall'industria petrolchimica e non sono rinnovabili. In questo modo la semplice produzione di rivestimenti a base acquosa non è più suffi-

ciente a soddisfare le stringenti normative e i requisiti ambientali degli utilizzatori. Con l'intensificarsi delle esigenze riferite alla sostenibilità, cresce il bisogno di esplorare i monomeri bio. L'attività condotta da un gruppo di ricercatori di POLYMAT, l'Università dei Paesi Baschi è consistita nella ricerca sulla produzione dei lattici ad alto contenuto solido bio (61-71%) (contenuto fino al 40%) mediante polimerizzazione dell'emulsione per l'applicazione come rivestimenti. Alla luce del fatto che l'elenco dei monomeri bio potenziali può allungarsi portando alla messa a punto di nuovi rivestimenti bio a base acquosa, in questo articolo viene affrontato il tema della polimerizzazione dell'emulsione di tre metacrilati parzialmente bio; il 2-ottil metacrilato, il tetraidro geraniolo metacrilato (TGM) e il tetradecil metacrilato (TDM), che finora non sono stati studiati ai fini dell'applicazioni di rivestimenti. In un primo momento, è stata studiata l'omopolimerizzazione dell'emulsione di tre differenti metacrilati molli di origine naturale; 2-ottil metacrilato (OMA), tetraidro geraniolo metacrilato (TGM) e tetradecil metacrilato (TDM). La polimerizzazione di questi monomeri mediante polimerizzazione in emulsione rappresenta una sfida da affrontare seguita dalla valutazione delle proprietà degli omopolimeri ottenuti (T_g e massa molare). In secondo luogo, i tre metacrilati bio molli vengono copolimerizzati mediante polimerizzazione in emulsione dei semilotti lavorati con il tetraidrofurfuril metacrilato (THFM) che è un monomero bio duro e più idrofilico.

Si è osservato che aumentando il contenuto di THFM l'incorporazione dei monomeri idrofobi ne risulta facilitata. Fra i diversi copolimeri sintetizzati, OMA/THFM 87/13 in peso% e TGM/THFM 41/59 in peso% presentano buone proprietà filmogene, proprietà meccaniche idonee e una superiore resistenza all'acqua rispetto al copolimero metil metacrilato/butil acrilato (MMA/BA) di origine fossile.