



تهیه سامانه هیبریدی بوتیل اکریلات - الکید از طریق پلیمریزاسیون مینی امولسیون هیبریدی و تعیین خواص پلیمر حاصله

محمد خزایی^۱، مرتضی ابراهیمی^{۲*}، رضا فریدی مجیدی^۲

- ۱- کارشناس ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
 ۲- دانشیار، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳
 ۳- استادیار، گروه نانوتکنولوژی، دانشکده فناوری‌های نوین در علوم پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران، کد پستی: ۱۴۱۷۷۵۴۶۹
 تاریخ دریافت: ۸۹/۴/۱۵ تاریخ پذیرش: ۸۹/۸/۱۸ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

چکیده

در این تحقیق از روش پلیمریزاسیون مینی امولسیون در تهیه پلیمر هیبرید یک رزین الکید و یک منومر اکریلیکی استفاده شد. اجزای استفاده شده در تهیه مینی امولسیون مذکور شامل یک رزین الکید با طول روغن متوسط، منومر بوتیل اکریلات، سدیم لوریل سولفات به عنوان امولسیفایر، ستیل الکل به عنوان کمک پایدارکننده مینی امولسیون و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر بودند. جهت تشکیل مینی امولسیون از امواج فراصوت استفاده شد. نتایج نشان داد که لاتکس حاصله دارای توزیع جرم مولکولی نسبتاً پهن و توزیع اندازه ذرات دو قله‌ای در ۱۳۸ و ۵۵۰ نانومتر می‌باشد. رزین تولید شده دو دمای انتقال شیشه‌ای در دماهای ۱۸- و ۴۱- درجه سانتی‌گراد نشان داد. این مورد نشانگر حضور دو جزء متمایز در محصول، یکی مربوط به واکنش پیوند زدن منومر اکریلیک به رزین الکید از طریق واکنش با پیوندهای دوگانه اسیدهای چرب رزین الکید و دیگری مربوط به هموپلیمریزاسیون منومر اکریلیک است که توسط آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی نیز تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: مینی امولسیون، پلیمریزاسیون، هیبرید، الکید، پیوند زدن.

Preparation of Butyl Acrylate/Alkyd System via Hybrid Miniemulsion Polymerization and Characterization of the Produced Polymer

M. Khazaei¹, M. Ebrahimi^{2*}, R. F. Majidi²

¹ Polymer Engineering & Color Technology Department, Amirkabir University of Technology, P.O.Box: 15875-4413, Tehran, Iran

² Department of Nanotechnology, Modern Technologies in Medical Sciences, Tehran University of Medical Sciences, P.O.Box: 141775469, Tehran, Iran

Received: 06-07-2010

Accepted: 09-11-2010

Available online: 11-09-2011

Abstract

In this research, the miniemulsion polymerization method was used to prepare a hybrid polymer system based on an alkyd resin and an acrylic monomer. For this purpose a medium oil length alkyd resin, butyl acrylate monomer, sodium lauryl sulphate as an emulsifier, cetyl alcohol as a miniemulsion co-stabilizer and potassium persulphate as an initiator were used. To prepare miniemulsion an ultrasonic mixer was used. It was found that the resulting polymer had a broad molecular weight distribution and a bimodal particle size distribution about 138 nm and 550 nm. Furthermore, two glass temperature were observed (at -18°C and -41°C) which showed the presence of two distinct components in final resin. One of them obtained from grafting of acrylic monomer on alkyd resin via reaction with double bonds of fatty acid of alkyd resin and the other one from homopolymerization of acrylic monomer in the continuous phase (water) which is confirmed with results obtained from GPC. *J. Color Sci. Tech.* 5(2011), 105-110 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Miniemulsion, Polymerization, Hybrid, Alkyd, Grafting.

۱- مقدمه

واقع شد. تساولاس و همکارانش نیز پدیده بازدارندگی الکید [۱۴]، ساز و کار پیوند زدن [۱۱] و ریخت‌شناسی ذرات پلیمر حاصله را مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. نکته قابل توجه در تحقیقات انجام شده توسط محققین مذکور این است که در رزین نهایی سنتز شده توسط آنها همواره مقداری رزین الکید واکنش نداده باقی مانده بود که بر روی خواص سامانه و فیلم حاصل از آن تأثیرات نامطلوب دارد. در یک پژوهش صورت گرفته در مورد اثر آگریز [۱۶] بیان شده که ستیل الکل با توجه به ایجاد یک سطح مشترک با تعلیق‌کننده بر روی سطح قطرات اولیه امولسیون تبادل جرم بین فاز پیوسته و قطرات را محدود نموده و از نرخ تبادل جرم به مقدار قابل توجهی خواهد کاست.

با توجه به آنچه در مرجع ۱۶ آمده و همچنین تمایل به باقی ماندن رزین الکید واکنش نداده، در پژوهش حاضر با توجه به اثرات مفید ستیل الکل، مقرر شد که از این ماده به عنوان ابر آگریز و کمک‌کننده به تشکیل و پایداری امولسیون استفاده شود. شایان ذکر است که هیچیک از محققان قبلی از ستیل الکل در سامانه‌های اکریلیک-الکید استفاده نکرده اند. انتظار می‌رود که با توجه به باقی ماندن مقدار بیشتری منومر در قطرات اولیه امکان انجام واکنش بیشتری بین منومر و الکید و در نتیجه امکان مصرف تمامی رزین الکید در واکنش ایجاد شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این پژوهش از منومر بوتیل‌اکریلات (LG) استفاده شد و برای خالص‌سازی و حذف بازدارنده (هیدروکینون)، منومر با محلول ۵٪ هیدروکلید سدیم (مرک) و آب دیونیزه شستشو داده شد. سایر مواد شامل رزین الکید بدون حلال بر پایه اسید چرب سویا با طول روغن متوسط (شرکت رنگ و رزین خوش تحت لیسانس شرکت بایر، با نام تجاری FA 48 و طول روغن ۴۸ درصد)، ستیل الکل (مرک) به عنوان کمک پایدارکننده مینی‌امولسیون، پتاسیم پرسولفات (BASF) به عنوان آغازگر و سدیم‌لوریل سولفات (SLS) (از شرکت هنکل) به عنوان تعلیق‌کننده استفاده شد.

جهت تهیه سامانه مینی‌امولسیون از دستگاه همزن (هموژنایزر) فراصوت (Hielscher-UP400S) با توان خروجی بیشینه ۴۰۰ وات استفاده شد. بالن چهار دهانه به کار گرفته شده مجهز به یک خنک‌کننده برگشتی، یک دماسنج و یک قیف جداکننده جهت افزایش تدریجی محلول آغازگر بود. برای کنترل دمایی در این سامانه از حمام آب گرم استفاده شد.

۲-۲- روش کار

جهت تهیه سامانه مینی‌امولسیون مواد مطابق با مقادیر فهرست شده

رزین‌های الکید عموماً به دلیل آرایه خواص مطلوبی نظیر براقیت، سختی، پایداری جوی و نیز با توجه به قیمت پایین‌شان به طور وسیعی در صنعت رنگ و رزین استفاده می‌شوند [۱]. اما از طرف دیگر خواصی مانند طولانی بودن زمان خشک شدن، مقاومت شیمیایی کم و زرد شونگی از معایب این رزین‌ها محسوب می‌شود. یکی دیگر از رزین‌های پر مصرف در صنعت اکریلیک‌ها هستند. این رزین‌ها دارای خواصی همچون زمان خشک شدن کوتاه، مقاومت شیمیایی خوب و مقاومت شیمیایی عالی می‌باشند [۲]. در مورد مقاومت زردشونگی نیز رزین‌های اکریلیکی در مقایسه با رزین‌های الکید بسیار بهتر عمل می‌کنند. بنابراین در دهه‌های اخیر تلاش‌هایی انجام گرفته تا با تهیه سامانه‌های هیبریدی از این دو رزین از خواص مطلوب هر دوی آنها استفاده شود. از طرفی با توجه به محدودیت‌های قانونی اعمال شده در استفاده از ترکیبات آلی فرار (VOCs) در محصولات به خصوص در پوشش‌های سطح، توجه پژوهشگران به سوی تهیه سامانه‌های پوشش پایه آبی جلب شده است. به این منظور روش‌های مختلفی به کار گرفته شده است. یکی از این روش‌ها اصلاح یکی از مواد اولیه تهیه رزین الکید از طریق اکریلاته کردن آن و به کارگیری آن در تهیه رزین الکید است که منجر به یک رزین رقیق شونده در آب خواهد شد [۷-۳]. اما این سامانه‌ها از نظر پایداری دارای خواص مطلوبی نبودند. روش دیگر، اختلاط فیزیکی امولسیون الکید و لاتکس اکریلیک از پیش تهیه شده بود [۸-۱۰] که با توجه به اینکه هیچ پیوند شیمیایی بین اجزا وجود نداشت، فیلم تشکیل شده از این سامانه پوشش خواص مکانیکی مطلوبی را نداشت. روشی که طی سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است روش پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون منومرهای اکریلیک در حضور رزین الکید می‌باشد. محصول تهیه شده از این روش دارای پایداری بالا و از طرفی به دلیل ایجاد پیوند شیمیایی (گرفت شدن) بین اجزای تشکیل دهنده سامانه خواص مکانیکی مطلوبی بوده است. در واقع، پلیمریزاسیون مینی‌امولسیون هیبریدی شامل (کو)پلیمریزاسیون رادیکال آزاد منومرها در حضور یک رزین غیراشباع مانند الکید یا پلی‌استرهای دیگر می‌باشد [۱۱]. نابورس و همکارانش [۱۲] یک سامانه هیبرید اکریلیک - الکید را از طریق این روش تهیه کردند و یک محصول پایدار با استفاده از متیل‌متاکریلات به عنوان منومر اکریلیک به دست آوردند. آنها گزارش کردند که حضور الکید باعث پایین آمدن نرخ پلیمریزاسیون و کاهش میزان تبدیل نهایی شده است. آنها در تحقیق مذکور از هیچ کمک پایدارکننده ای استفاده نکردند. در فعالیت دیگری وانگ و همکارانش [۱۳] پلیمریزاسیون ماکرو و مینی‌امولسیون منومرهای اکریلیک را در حضور رزین الکید انجام دادند و مجدداً اثر بازدارندگی رزین الکید را گزارش نمودند. آنها همچنین از پلی‌متیل-متاکریلات به عنوان پایدارکننده استفاده نمودند که ظاهراً بسیار موثر

تعیین دمای انتقال شیشه‌ای رزین نهایی و رزین الکید مصرفی از روش گرماسنجی روبشی دیفرانسیلی (DSC) با استفاده از دستگاه DSC-200 F3 ساخت شرکت Netzsch کشور آلمان استفاده شد. با توجه به اهمیت اندازه ذره و توزیع آن در امولسیون‌های تهیه شده این دو عامل توسط روش انتشار نور دینامیک (Dynamic light scattering) و با استفاده از دستگاه مدل Mastersizer 2000 ساخت شرکت Malvern کشور انگلستان تعیین شد. جهت آماده‌سازی نمونه برای انجام آزمون‌های DSC و GPC نمونه‌ها با افزایش محلول اشباع نمک طعام رسوب داده شدند. رسوب حاصله چندین مرحله با آب مقطر شسته شد. در نهایت رسوب به مدت ۲۴ ساعت در آب مقطر قرار گرفت تا نمک باقی‌مانده کاملاً از آن خارج شود. آزمون اندازه‌گیری اندازه ذره، امولسیون‌ها بدون رقیق کردن اولیه انجام شد. جهت تعیین میزان پیشرفت واکنش از تعیین درصد جامد مطابق با استاندارد ASTM D 1259-85 استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین میزان پیشرفت واکنش و زمان اختتام واکنش

میزان پیشرفت واکنش با استفاده از آزمون محتوای جامد تعیین شد. نتایج مربوط به پیشرفت واکنش در شکل ۱ ارائه شده است. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود قسمت اعظم واکنش در یک ساعت اولیه صورت می‌گیرد و پس از آن پیشرفت واکنش بسیار کند می‌شود. با توجه به شکل، واکنش عملاً پس از ۱۶۰ دقیقه خاتمه می‌یابد. میزان تبدیل نهایی برابر با ۹۸ درصد می‌باشد که با نتیجه به دست آمده توسط سایر محققین [۱۱] قابل مقایسه است. البته این میزان تبدیل به معنی حضور ۲ درصد منومر آزاد است و این مقدار منومر آزاد مورد قبول نیست ولی به دلیل تمرکز این تحقیق بر روی تعیین خواص پلیمر نهایی قابل چشم‌پوشی است. از طرفی دلیل این امر را می‌توان به حضور رزین الکید نیز مربوط دانست که به دلیل پیوندهای دوگانه روی اسیدهای چرب به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل می‌کند و علاوه بر آن رادیکال‌های تشکیل شده روی آن به مراتب از رادیکال‌های منومر اکریلیک پایدارترند. بنابراین باعث کندتر شدن واکنش پلیمریزاسیون و کاهش میزان تبدیل نهایی می‌شود.

۳-۲- توزیع جرم مولکولی

به منظور تعیین اجزای موجود در رزین سنتز شده و نیز توزیع جرم مولکولی زنجیرهای پلیمر محصول، از آزمون GPC استفاده شد که نتایج آن در شکل ۲ ارائه شده است.

در جدول ۲ استفاده شد. ابتدا به منظور تهیه فاز آلی، رزین الکید و کمک پایدارکننده مینی‌امولسیون (ستیل الکل) به منومر اضافه شده و توسط همزن مغناطیسی هم‌زده شد تا یک مخلوط همگن به دست آید. برای تهیه محلول فاز آبی، تعلیق‌کننده به آب دیونیزه اضافه شده و تا حل شدن کامل هم‌زده شد. در مرحله بعد فاز آبی به فاز آلی اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد تا یک پیش‌امولسیون تهیه شود و در نهایت پیش‌امولسیون تهیه شده تحت همزن فراصوت با ۵۰ درصد قدرت بیشینه دستگاه فراصوت و سیکل ۵، ۰ به مدت ۲۰ دقیقه قرار گرفت. به منظور تهیه سامانه مینی‌امولسیون یکنواخت، در طول امواج‌دهی فراصوت محلول بوسیله همزن مغناطیسی هم‌زده شد. لازم به ذکر است به منظور جلوگیری از بالا رفتن دما و شروع واکنش پلیمریزاسیون در طول امواج‌دهی فراصوت، ظرف حاوی پیش‌امولسیون در یک حمام آب و یخ قرار داده شد.

جدول ۱: فرمول به کار رفته در تهیه مینی‌امولسیون.

نام ماده	میزان ماده
آب مقطر	۲۰۰ میلی لیتر
بوتیل‌اکریلات	۳۳٫۳ گرم
رزین الکید	۲۰٪ وزنی*
سدیم لوریل سولفات	۰٫۰۱ مول برلیتر آب
پتاسیم پرسولفات	۰٫۰۱ مول برلیتر آب
ستیل الکل	۲٪ وزنی*

* بر پایه منومر

جهت انجام واکنش، مینی‌امولسیون نهایی به ظرف واکنش انتقال داده شد و در حالی که با سرعت ۱۲۰۰ دور در دقیقه توسط یک گرم‌کن-همزن مغناطیسی هم‌زده می‌شد به آن حرارت داده شد تا دمای آن به ۷۵ درجه سانتی‌گراد رسید. در این مرحله محلول آغازگر به تدریج در مدت حدود ۱۵ دقیقه به ظرف واکنش افزوده شد و با استفاده از حمام آب گرم دمای واکنش در حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد تنظیم گردید. در فواصل زمانی معین از ظرف واکنش نمونه‌گیری شد و در سه ظرف جداگانه قرار داده شد. از این نمونه‌ها به منظور تعیین میزان پیشرفت واکنش و تعیین زمان اختتام واکنش، به روش تعیین درصد جامد استفاده شد. پس از گذشت زمان ۱۸۰ دقیقه از انجام واکنش گرمایش قطع شد و اجازه داده شد تا محتویات ظرف واکنش در دمای محیط خنک شود. لازم به ذکر است در انتهای واکنش‌های انجام شده لخته یا ماده چسبیده به بالن مشاهده نشد.

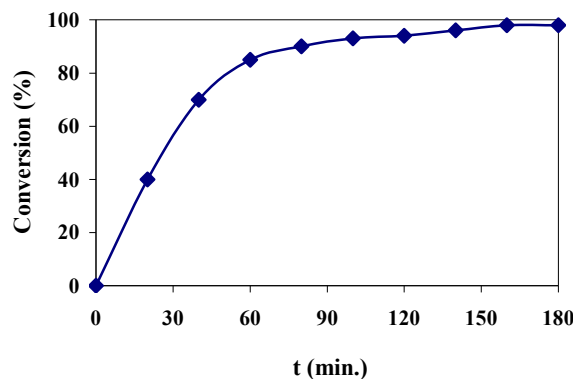
۳-۲- آزمون‌ها

جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی رزین نهایی و رزین الکید با روش کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) با استفاده از دستگاه Agilent 1100 ساخت شرکت Agilent Technologies کشور آلمان تعیین شد. برای

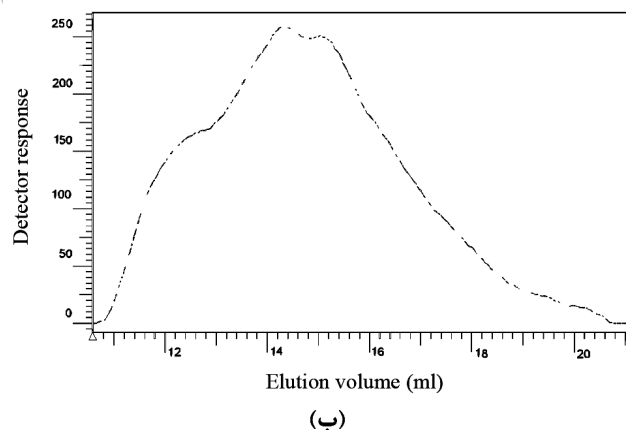
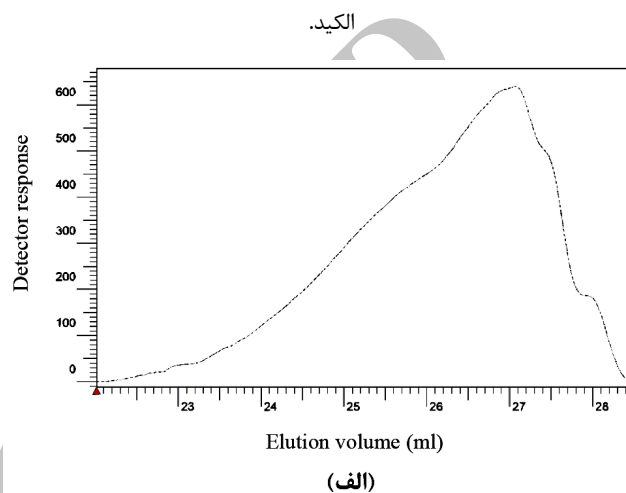
به دلیل در دسترس نبودن استانداردهای مناسب برای تعیین دقیق وزن مولکولی این کوپلیمرهای هیبریدی، کروماتوگرام‌های اصلی در شکل ۲ آورده شده و اعداد مطلق مربوط به جرم مولکولی ارایه نشده است. بنابراین مقایسه تنها از روی شکل ظاهری کروماتوگرام‌ها و زمان خروج نمونه‌ها از ستون‌های GPC انجام گرفت. همان طور که در شکل ۲ دیده می‌شود توزیع جرم مولکولی نمونه هیبریدی نسبتاً پهن است. با دقت در دو شکل می‌توان نتیجه گرفت که حجم شسته شده (محور افقی) برای نمونه هیبرید بوتیل اکریلات - الکید از ۱۱ میلی‌لیتر تا حدود ۲۱ میلی‌لیتر می‌باشد. از آنجایی که این محدوده برای الکید از ۲۱ میلی‌لیتر تا ۲۹ میلی‌لیتر می‌باشد بنابراین با توجه به عدم هم‌پوشانی محور افقی در دو نمودار می‌توان نتیجه گرفت که هیچ الکید آزادی در رزین نهایی باقی نمانده است [۱]. در حالت کلی حضور سه جزء در رزین نهایی مورد انتظار است. این سه جزء عبارتند از رزین الکید آزاد، جزء حاصل از واکنش پیوند زدن منومر اکریلیک روی رزین الکید و هموپلیمر مربوط به منومر اکریلیک. با توجه به آنچه در بالا به آن اشاره شد، جزء اول یعنی رزین الکید آزاد در محصول نهایی وجود ندارد، بنابراین حضور دو جزء دیگر باید بررسی شود. با توجه به ظاهر شدن یک شانه در سمت چپ منحنی هیبرید بوتیل اکریلات-الکید در شکل ۲-ب می‌توان وجود هموپلیمر اکریلیکی را در رزین نهایی نتیجه گرفت. با توجه به اینکه واکنش هموپلیمریزاسیون در فاز پیوسته و بدون مزاحمت رزین الکید انجام می‌شود محصول آن دارای جرم مولکولی بالاتری است و در نتیجه محصول واکنش هموپلیمریزاسیون در انتهای سمت چپ منحنی GPC ظاهر خواهد شد. با توجه به این مطالب شانه مشاهده شده، احتمالاً به هموپلیمر تشکیل شده به دلیل هسته‌سازی همگن و یا مایسلی منومر اکریلیک در فاز پیوسته (آب) مربوط می‌شود. جهت بررسی دقیق‌تر این موضوع از آزمون DSC استفاده شد که در ادامه خواهد شد.

۳-۳- تعیین دمای انتقال شیشه‌ای (T_g)

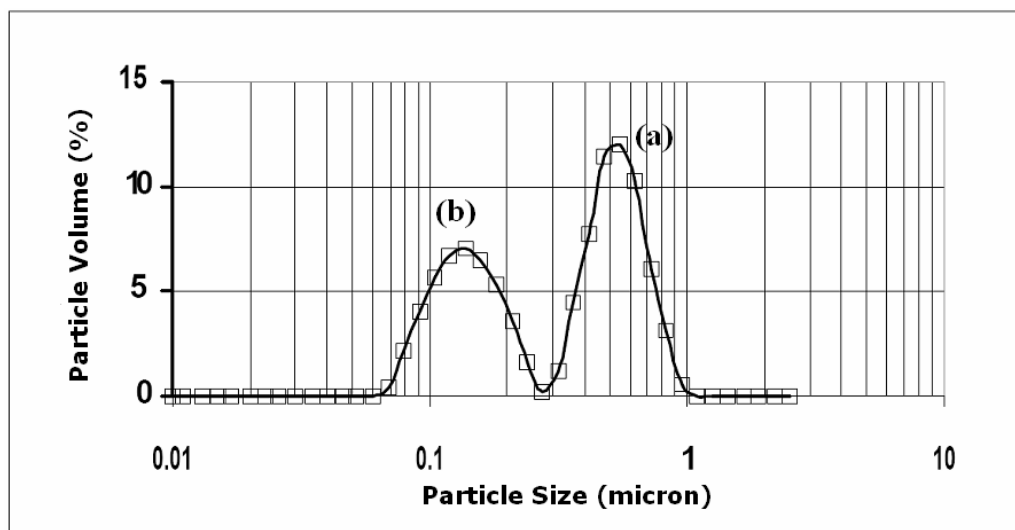
به منظور تعیین دقیق‌تر اجزاء حاضر در رزین نهایی، دمای انتقال شیشه‌ای آن توسط آزمون DSC تعیین شد. به منظور داشتن یک مرجع مقایسه این آزمون بر روی رزین الکید خالص نیز انجام شد. مقدار T_g اندازه‌گیری شده برای رزین الکید برابر با ۱۴- درجه سانتی‌گراد بود. این در حالی است که برای نمونه هیبرید دو عدد ۴۱- و ۱۸- درجه سانتی‌گراد برای T_g به دست آمد که اولی مربوط به هموپلیمر بوتیل اکریلات و دومی مربوط به هیبرید بوتیل اکریلات - الکید می‌باشد. حضور هموپلیمر بوتیل اکریلات به دلیل این است که این منومر تا حدودی در آب حل می‌شود و منومرهایی که در فاز پیوسته قرار می‌گیرند محصول هموپلیمر را تشکیل می‌دهند.



شکل ۱: چگونگی پیشرفت واکنش در سامانه مینی‌مولسیون بوتیل-اکریلات-



شکل ۲: نتایج آزمون GPC برای رزین الکید (الف) و هیبرید بوتیل اکریلات-الکید (ب).



شکل ۳: منحنی توزیع اندازه ذره برای نمونه هیبرید بوتیل اکریلات-الکید.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با استفاده از تکنیک پلیمریزاسیون مینی امولسیون هیبریدی، پلیمریزاسیون رادیکالی منومر بوتیل اکریلات در حضور رزین الکید با استفاده از ستیل الکل به عنوان کمک پایدارکننده و سدیم لوریل سولفات به عنوان تعلیق کننده انجام شد. نتیجه تحقیق تهیه یک سامانه مینی امولسیون بسیار پایدار (با پایداری بیش از شش ماه) و توزیع اندازه ذره دوقله‌ای در اندازه‌های حدود ۱۳۸ و ۵۵۰ نانومتر بود. در طول مدت مذکور در نمونه‌ها هیچ اثری از دو فاز شدن و یا لخته شدن مشاهده نشد. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص شد که واکنش از دو مسیر متفاوت انجام می‌شود. مسیر اول انجام واکنش از طریق پیوند زدن منومر بر روی رزین الکید به وسیله واکنش دادن با پیوندهای دوگانه رزین الکید و مسیر دوم هموپلیمریزه شدن منومر در فاز پیوسته (آب) می‌باشد. البته نمونه تهیه شده دارای توزیع جرم مولکولی نسبتاً پهنی می‌باشد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله بدینوسیله سپاس و قدردانی خود را از جناب آقای دکتر منوچهر خراسانی از شرکت سیماب رزین به دلیل حمایت‌های علمی و تأمین بخشی از مواد اولیه مورد استفاده اعلام می‌دارند. همچنین از جناب آقای دکتر وحید حدادی اصل و سرکار خانم مهندس طاهره سمعی یکتا به دلیل همکاری صمیمانه در انجام این پژوهش تشکر می‌گردد.

بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت رزین نهایی حاوی دو جزء است یکی هموپلیمر حاصل از هسته‌سازی همگن و یا مایسلی منومر در فاز پیوسته و دیگری هیبرید بوتیل اکریلات- الکید است. این نتایج مشاهدات و یافته‌های آزمون GPC را تایید می‌کند. در ضمن در دیگر پژوهش صورت گرفته [۱۱] برای نمونه مشابه محدوده T_g در فاصله ۳- درجه سانتی‌گراد تا ۲۰- درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است و اشاره به حضور رزین الکید واکنش نداده در رزین نهایی شده است. در پژوهش مذکور عدد T_g رزین الکید و هموپلیمر بوتیل اکریلات به ترتیب ۳۰- و ۵۶- درجه سانتی‌گراد گزارش شده است و قاعدتاً عدد T_g محصولات بایستی در فاصله بین این دو عدد قرار داشته باشد که چنین نبود.

۳-۴ تعیین اندازه ذره و توزیع آن

همان‌طور که قبلاً اشاره شد یکی از عامل‌های بسیار مهم در بررسی یک سامانه مینی امولسیون اندازه ذره و توزیع آن می‌باشد. شکل ۳ نتایج حاصل از آزمون DLS سامانه مینی امولسیون مورد نظر را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۳ دیده می‌شود توزیع اندازه ذره به صورت دوقله‌ای می‌باشد که با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های قبلی که حضور دو گونه پلیمر یکی از نوع هیبرید و دیگری هموپلیمر را نشان داد احتمال می‌رود که یکی از این قلها مربوط به هموپلیمر و دیگری مربوط به پلیمر هیبریدی باشد. برای تعیین دقیق این مورد که کدام هر یک از قلها مربوط به محصول است نیاز به بررسی‌های بیشتری است. شایان ذکر است که محققین قبلی هیچ نتیجه‌ای در این ارتباط گزارش نکرده‌اند.

۵- مراجع

1. X. Q. Wu, F. J. Schork, J. W. Gooch, Hybrid miniemulsion polymerization of acrylic/alkyd systems and characterization of the resulting polymers. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* 37(1999), 4159-4168.
2. E. V. Hamersveld, J. E. Van, A. German, F. Cuperus, P. Weissenborn, A. Hellgren Prog, Oil-acrylic hybrid latexes as binders for waterborne coatings. *Prog. Org. Coat.* 35 (1999), 235-246.
3. M. Ebrahimi, E. Akbarinezhad, M. Kassiriha, Synthesis of water-reducible alkyd-acrylic resin, 3rd International Conference for Paint, Coatings and Related Chemicals, Tehran, Iran, 2004.
4. A. A. Yousefi, E. Bigdeli, Synthesis of water-based alkyd resins. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 25-40
5. C. O. Akintayo, K. O. Adebawale, Synthesis and characterization of acrylated Albizia benth medium oil alkyds. *Prog. Org. Coat.* 50(2004), 207-212.
6. O. Saravani, P. Phapant, V. Pimpan, Synthesis of water-reducible acrylic-alkyd resins based on modified palm oil. *J. Appl. Polym. Sci.* 96(2005), 1170-1175.
7. C. Wang, G. Lin, J. H. Pae, F. N. Jones, Novel synthesis of carboxy-functional soybean acrylic-alkyd resins for water-reducible coatings. *J. Coat. Technol.* 72(2000), 55-61.
8. E. A. Indeikin, O. A. Kulikova, V. B. Manerov, Physical-chemical conditions for production of combined alkyd-acrylic dispersion. *Macromol. Symp.* 187(2002), 563-571.
9. M. J. Deriss, O. J. Karlsson, Suspension structures and film morphologies of high-solids acrylic-alkyd hybrid binders. *Surf. Coat. Int. B.* 88(2005), 251-256.
10. M. J. Deriss, O. J. Karlsson, Morphologies and droplet sizes of alkyd-acrylic hybrids with high solids content. *Colloid Surf. A.* 245(2004), 115-125.
11. J. G. Tsavalas, Y. W. Luo, F. J. Schork, Grafting mechanisms in hybrid miniemulsion polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 87(2003), 1825-1836.
12. T. Nabuurs, R. Baijards, A. German, Alkyd-acrylic Hybrid systems for use as binders in waterborne paints. *Prog. Org. Coat.* 27(1996), 163-172.
13. S. T. Wang, F. J. Schork, G. W. Poehlein, J. W. Gooch, Emulsion and miniemulsion copolymerization of acrylic monomers in the presence of alkyd resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 60(1996), 2069-2076.
14. J. Tsavalas, Y. Luo, L. Hudda, F. Schork, Limiting conversion phenomenon in hybrid miniemulsion polymerization. *Polym. React. Eng.* 11(2003), 277-304.
15. J. Tsavalas, F. Schork, K. Landfester, Particle morphology development in hybrid miniemulsion polymerization. *J. Coat. Technol. Res.* 1(2004), 53-63.
16. C. M. Miller, E. D. Sudol, C. A. Silibi, M. S. El-Aasser, Miniemulsion polymerization: a comparative study of preparative variables. *J. Appl. Polym. Sci.* 43(1991), 1059-1066.

Archive of SID