

کوپلیمر شدن امولسیون متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات:

مطالعه اثر عوامل مؤثر بر تشکیل رزین و خواص فیزیکی آن

Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate: The Study of Effective Parameters on Resin Formation and its Physical Properties

طناز افغانی، روح اله باقری*، محمد صادق نهضت

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۴۱۵۴

دریافت: ۸۴/۳/۲۵، پذیرش: ۸۵/۱/۱۵

چکیده

در این پژوهش، کوپلیمر شدن امولسیونی متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات در آب به روش نیمه پیوسته آزمایشگاهی و با انتخاب فرمولبندی پایه از مواد اولیه انجام شد. پنج مجموعه لاتکس با تغییر غلظت سدیم دودسیل سولفات (SDS) و تونیل فنول پلی اتیلن گلیکول اتر (NP-۲۰) در پیش خوراک و محلول امولسیونی، همچنین با تغییر غلظت آغازگر و با ثابت نگه داشتن نسبت مولی مونومرها (۱/۰۴۷۳)، مقدار آب (۱۰۰ mL) و مقدار سدیم بی کربنات (۰/۸ g) در شرایط یکسان تهیه و خواص فیزیکی آنها اندازه گیری شد. هدف از این کار، افزایش درصد تبدیل نهایی و بهبود خواص فیزیکی لاتکسهای تهیه شده بود. مقدار تبدیل نهایی کمی بیشتر از ۹۶ درصد برای نمونه های A_{5-2} و A_{5-3} با استفاده از نسبتهای مولی SDS به NP-۲۰ در پیش خوراک (۱/۹۶ برای هر دو نمونه) و در محلول امولسیونی (به ترتیب ۱/۴۷ و ۰/۹۸) و همچنین مقدار ۴ درصد وزنی محلول پتاسیم پرسولفات در هر دو سنتز بدست آمد. افزایش مقدار امولسیون کننده موجب افزایش گرانروی (معادل زمان جریان)، زمان خشک شدن و درصد جذب آب به مقدار کم شد. نمونه انتخابی A_{5-2} زمان خشک شدن ۱۴/۵ min، مقدار جذب آب ۲/۸۸ درصد، مقدار چسبندگی ۱B و گرانروی ۲۶/۳ s را نشان داد.

واژه های کلیدی

کوپلیمر شدن امولسیونی،
تبدیل نهایی، متیل متاکریلات،
بوتیل آکریلات، خواص فیزیکی

مقدمه

تولید انواع پلیمرها از جمله پلی آکریلاتها، پلی متاکریلاتها و کوپلیمرهای آنها بکار می رود. فرایند پلیمر شدن در این روش بسیار پیچیده و به عوامل متعددی از قبیل: سرعت تولید رادیکال، غلظت امولسیون کننده، ارتباط بین سطح قطرات مونومر و پلیمر، سرعت نفوذ

در سالهای اخیر، رزینهای با پایه آبی نسبت به رزینهای با پایه حلال بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند، چون از نظر زیست محیطی مطلوبترند. این مواد در ساخت رنگهای تزئینی و صنعتی کاربرد دارند [۱-۴]. پلیمر شدن امولسیونی پایه آبی از مهمترین فنون پلیمر شدن است که برای

Key Words

emulsion copolymerization,
final conversion, methyl methacrylate,
butyl acrylate, physical properties

(BA)، آغازگر پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) با خلوص ۹۸ درصد، سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیون کننده آنیونی با خلوص ۹۰ درصد و سدیم بی کربنات ($NaHCO_3$) با خلوص ۹۹/۵ درصد به عنوان بافر همگی ساخت شرکت Merck آلمان استفاده شد. همچنین، از نونیل فنول پلی اتیلن گلیکول اتر (NP-۲۰) به عنوان امولسیون کننده غیر یونی، ساخت شرکت Hansa آلمان، آب یون زدوده با رسانایی الکتریکی 0.9 Sm^{-1} ، متانول محصول شرکت پتروشیمی شیراز و اتیل متیل کتون ساخت شرکت Science Boreali کانادا استفاده شد.

دستگاهها

در این پژوهش، طیف سنج زیر قرمز FTIR مدل Plus ۶۸۰ ساخت شرکت Jasco ژاپن، گرانروی سنج Cup Flow شماره ۳ ساخت شرکت کارمان شیمی اصفهان و راکتور شیشه ای چهار دهانه بکار گرفته شد.

روشا

تهیه کوپلیمر متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات

سنتز در راکتوری شیشه ای با حجم ۲۵۰ mL با درب ۴ دهانه مجهز به مبرد، همزن مکانیکی، دماسنج و ورودی گاز نیتروژن مطابق با مراحل زیر اجرا شد:

- محتویات ظرف واکنش در شروع پلیمر شدن (پیش خوراک) که شامل نسبت مولی معینی از دو امولسیون کننده، درصدی از کل مخلوط دو مونومر با نسبت مولی ثابت، آب و بافر است، با استفاده از همزن مکانیکی با سرعت ۹۰ rpm و به مدت ۱۵ min در جریان ملایم نیتروژن همزده شد. برای خالص سازی گاز نیتروژن از دو تله متوالی یکی دارای محلول پتاس - پیروگالل و دیگری دارای کلسیم کربنات استفاده شد تا به ترتیب اکسیژن و رطوبت احتمالی موجود در گاز نیتروژن گرفته شود.

- ظرف واکنش به حمام آب منتقل و دمای محلول درون آن در 80°C تنظیم و سپس، محلول آغازگر به محیط واکنش اضافه شد. بعد از ۱۵ min از تجزیه آغازگر، بقیه مخلوط مونومرها (خوراک) و محلول امولسیون (نسبت مولی معینی از دو امولسیون کننده، آغازگر و آب) جداگانه، هر کدام با سرعت یکنواخت و ثابت و در مدت زمان ۳ h به محیط واکنش اضافه شدند. منظور از خوراک، باقیمانده مخلوط مونومرها پس از افزایش پیش خوراک است.

- بعد از اتمام خوراک دهی، ۱ h دیگر برای کامل شدن واکنش، زمان صرف شد.

برای بررسی اثر عوامل مؤثر بر درصد تبدیل و خواص فیزیکی کوپلیمر MMA/BA، پنج مجموعه سنتز (A_1 - A_5) انجام شد. لازم به ذکر است که

اجزای مختلف موجود در محیط واکنش و اثر واکنشهای انتقال وابسته است [۶-۳]. کیفیت پلیمر تولید شده ارتباط تنگاتنگی با ساختار زنجیر پلیمری دارد. خواص پلیمرهای امولسیونی (یا لاتکسهای پلیمری) علاوه بر نوع مونومرهای تشکیل دهنده آنها، به نوع و غلظت آغازگر و پایدار کننده های ذرات همچنین، دمای واکنش بستگی دارد [۶-۱]. چرن و همکارش [۷] کوپلیمر شدن امولسیونی نیمه پیوسته متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات را بررسی کردند. سامانه واکنش به کمک امولسیون کننده آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) پایدار شده بود. نتایج نشان می دهد که غلظت SDS در خوراک اولیه راکتور مهمترین عامل تعیین کننده اندازه ذرات در این کوپلیمر شدن است. خواص امولسیون کوپلیمرهای حاصل از متیل متاکریلات (MMA) و بوتیل آکریلات (BA) که به وسیله پلی وینیل الکل با گروه انتهایی تیولی پایدار شده بودند بررسی و نتایج با کوپلیمرهای مشابه دیگری که از پایدار کننده های آنیونی یا مخلوط آنیونی - غیر یونی استفاده شده بود مقایسه شدند [۸]. از نظر خواص، فیلمهای حاصل از امولسیون پایدار شده با PVA دارای استحکام کششی و مدول ینگ بیشتری بود. ترکیبی از پایدار کننده های آنیونی و غیر یونی بر پایدار سازی امولسیونها اثر بسزایی دارد [۹]. اندازه ذرات و توزیع آنها علاوه بر تأثیر روی گرانروی و پایداری الکترولیتی لاتکس، بر خواص فیلم بدست آمده از لاتکس نیز مؤثر است [۱۰]. سالدیوار و همکارانش [۱۱] مدل ریاضی ارائه کرده اند که نقش غلظت امولسیون کننده و آغازگر را روی درصد تبدیل و متوسط اندازه ذرات در سامانه کوپلیمر شدن امولسیونی MMA/BA پیش بینی می کند.

در سالهای اخیر، پلیمر شدن امولسیونی مونومرهای آکریلی در مجاورت مواد معدنی با اندازه ذرات در حد نانو (مثل نانوسیلیکا) برای تقویت خواص رزینها انجام شده است [۱۲-۱۴].

هدف از این پژوهش، تهیه رزینهای آکریلی امولسیونی با درصد تبدیل نهایی زیاد و خواص فیزیکی مناسب برای کاربرد در صنایع رنگ بوده است. پس از انتخاب فرمولبندی بر پایه دو مونومر متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات، سنتز با روش نیمه پیوسته انجام شد [۱۵، ۱۶]. اثر تغییر غلظت امولسیون کننده ها و آغازگر بر درصد تبدیل در زمانهای مختلف واکنش مطالعه و آزمونهای اندازه گیری گرانروی، چسبندگی، زمان خشک شدن، درصد جذب آب انجام و نتایج با یکدیگر مقایسه شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از دو مونومر متیل متاکریلات (MMA) و بوتیل آکریلات

جدول ۱ فرمولبندی پایه برای تهیه MMA/BA.

باقیمانده مونومر (خوراک)	محلول امولسیون اضافه شده طی ۳ h زمان خوراک دهی	پیش خوراک
نسبت مولی MMA/BA : ۷۰/۳۰ مقدار MMA : ۴۳/۱ mL مقدار BA : ۵۵/۱ mL	نسبت مولی SDS/NP-۲۰ : ۰/۹۷۹ مقدار SDS : ۰/۵ g مقدار NP-۲۰ : ۲ g مقدار آب : ۵۰ mL مقدار آغازگر : ۰/۱ mL	نسبت مولی MMA/BA : ۷۰/۳۰ مقدار MMA : ۴/۸ mL مقدار BA : ۶/۱ mL نسبت مولی SDS/NP-۲۰ : ۷۳/۱ مقدار SDS : ۰/۵ g مقدار NP-۲۰ : ۷۵ g مقدار سدیم بی کربنات : ۰/۸ g مقدار آب : ۵۰ mL

وزن کل مونومرها (MMA+BA) در یک نوبت پلیمر شدن ۱۰۰ g و مقدار آغازگر ۲۰ g از محلول آبی ۱ درصد وزنی پتاسیم پرسولفات است.

به کمک دستگاه FTIR طیف زیرقرمز رزینهای تهیه شده برای تأیید تشکیل کوپلیمر برداشت شد. برای این منظور ابتدا ۰/۰۵ g از نمونه پلیمر را که قبلاً از آب جدا و در گرمخانه خلاً در دمای ۶۰°C خشک شده بود در ۱۰ mL اتیل متیل کتون حل کرده، سپس از نمونه طیف گرفته شد.

هر نمونه به شکل A_i نامگذاری شد که i شماره مجموعه و j شماره نمونه تهیه شده از هر مجموعه را نشان می دهد در جدول ۱ فرمولبندی پایه برای تهیه کوپلیمر متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات آورده شده است.

تعیین درصد جامد با رسوب دهی

برای این منظور در زمانهای معین حین پلیمر شدن از ظرف واکنش نمونه گیری شد، نمونه در لوله آزمایشی با وزن ثابت و مشخص ریخته، وزن لوله همراه با نمونه یادداشت شد. سپس، کمی هیدروکینون و متانول به نمونه داخل لوله آزمایش اضافه کرده، پس از همزدن، پلیمر از آب جدا شده، رسوب کرد. بعد از جدا کردن پلیمر از آب به کمک قیف خلاً، پلیمر در گرمخانه خلاً تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. به کمک معادله (۱) درصد جامد رزین محاسبه و گزارش شد.

پس از اتمام تهیه هر نمونه، مقدار جامد در جرمی مشخص از لاتکس حاصل (برای مثال ۲ g) مطابق با روش یاد شده محاسبه شد و با داشتن جرم کل لاتکس در پایان سنتز، مقدار کل پلیمر تولید شده بدست آمد. از تقسیم این مقدار بر جرم کل مونومرهای اولیه که به محیط واکنش اضافه شده اند کسر تبدیل و در نتیجه درصد تبدیل نهایی محاسبه شد.

وزن نمونه پلیمر خشک شده

$$(1) \quad \text{درصد جامد} = \frac{\text{وزن لوله آزمایش} - (\text{وزن لوله آزمایش} + \text{نمونه رزین امولسیونی})}{\text{وزن لوله آزمایش}} \times 100$$

گرانروی، زمان خشک شدن سطحی، چسبندگی و درصد جذب آب نمونه ها به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D1۲۰۰، D1۶۴۰، D۳۳۵۹ و D۷۰۰ بدست آمد.

نتایج و بحث

اثر عوامل مؤثر بر درصد تبدیل نهایی

اثر مقدار امولسیون کننده SDS در پیش خوراک بر درصد جامد (مجموعه A_۱)
در جدول ۲ اثر مقدار SDS موجود در پیش خوراک روی درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۱ نشان داده شده است. در این مجموعه، مقدار NP-۲۰ ثابت و برابر با ۷۵ g بود و تنها مقدار SDS موجود در پیش خوراک تغییر داده شد. سایر اجزا در فرمولبندی پایه و شرایط واکنش ثابت هستند.

نتایج حاصل از جدول ۲ نشان می دهد که با افزایش مقدار SDS در پیش خوراک، درصد تبدیل نهایی نمونه های سنتزی نیز افزایش یافته است. هر چه مقدار SDS در محیط واکنش بیشتر باشد تعداد ذرات پلیمری و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می شود. در شکل ۱ تغییرات درصد جامد بر حسب زمان برای دو نمونه A_{۱-۶} و A_{۱-۱} رسم شده است. با توجه به شکل معلوم می شود که در مقطعی از زمان با افزایش مقدار SDS، مقدار پلیمر تشکیل شده افزایش می یابد. تغییرات مقدار پلیمر حاصل بر حسب زمان با بکار بردن مقادیر دیگری از SDS (بین ۰/۰۶۲ تا ۱ g) نیز اندازه گیری شد. چون نمودارها در حد فاصل بین و

جدول ۲ اثر مقدار SDS موجود در پیش خوراک روی درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۱ (مقدار NP-۲۰ ثابت و برابر ۷۵ g است).

مقدار						نمونه
A _{۱-۶}	A _{۱-۵}	A _{۱-۴}	A _{۱-۳}	A _{۱-۲}	A _{۱-۱}	مقدار SDS در پیش خوراک (g)
۱	۰/۷۵	۰/۵	۰/۲۵	۰/۱۲۵	۰/۰۶۲۵	نسبت مولی SDS به NP-۲۰
۲/۶۲	۷۹۶۵	۷۳۱	۰/۶۵۵	۰/۳۲۷۵	۰/۱۶۳۷۵	درصد تبدیل نهایی
۹۳/۵	۹۲/۲۶	۹۱	۸۹/۵	۸۴/۹	۸۷/۲	

نمودار شکل ۱ قرار گرفتند از رسم آنها خودداری شد.

و ثابت انتخاب شد. مقایسه نمودارها نشان می دهد که افزایش مقدار NP-۲۰ باعث افزایش درصد جامد لاتکس شده است. علت چنین افزایشی می تواند ناشی از تشکیل مکانهای واکنش بیشتر از NP-۲۰ به خصوص در محیط آب باشد. بنابراین، با گذشت زمان، مصرف مونومرها، مقدار پلیمر تشکیل شده و نیز درصد تبدیل بیشتر می شود. تشکیل اولیگومرهای محلول در آب و زیاد شدن آنها با افزایش مقدار NP-۲۰ در میزان درصد تبدیل مؤثر است. نتایج مربوط به مقادیر درصد تبدیل نهایی این نمونه ها در جدول ۳ ارائه شده است.

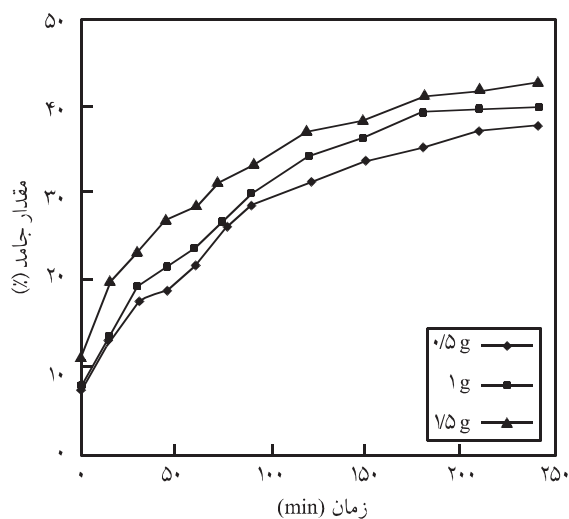
با توجه به این نتایج، فرمولبندی بکار رفته در تهیه نمونه A_{۱-۵} که نسبت به سایر نمونه ها به غیر از A_{۱-۶} دارای درصد جامد بیشتری بود و در مقایسه با نمونه A_{۱-۶} گرانروی کمتری داشت، برای ادامه کار یعنی بررسی اثر مقدار امولسیون کننده NP-۲۰ در پیش خوراک انتخاب شد. گرانروی نمونه A_{۱-۶} به حدی زیاد بود که لاتکس حاصل حالت سیال نداشت و هنگام تهیه فیلم، این نمونه به خوبی روی سطح پخش نمی شد. بنابراین، با توجه به کاربرد این کوپلیمرها در صنعت رنگ، این نمونه با وجود داشتن درصد تبدیل بیشتر کنار گذاشته شد.

اثر غلظت آغازگر بر درصد جامد (مجموعه A_۳)

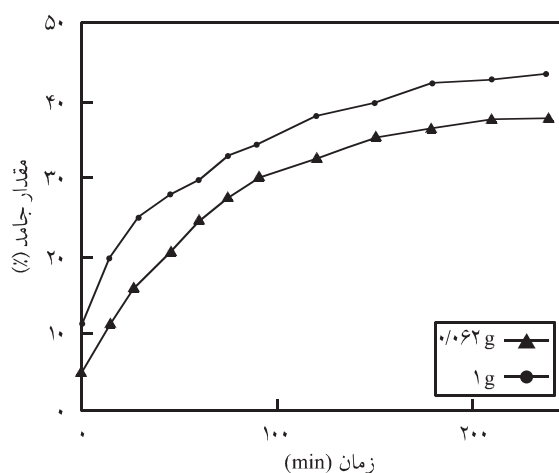
با مبنای قرار دادن فرمولبندی نمونه A_{۳-۳}، نمونه های این مجموعه با تغییر در غلظت محلول آغازگر تهیه شدند. در جدول ۴ مقادیر درصد تبدیل نهایی برای نمونه های مجموعه A_۳ آورده شده است. افزایش غلظت آغازگر باعث افزایش رادیکالهای آزاد می شود، در نتیجه سرعت فاز

اثر مقدار امولسیون کننده NP-۲۰ در پیش خوراک بر درصد جامد (مجموعه A_۲)

در شکل ۲ تغییرات درصد جامد با زمان واکنش برای نمونه های مجموعه A_۲ با توجه به تغییر در مقدار NP-۲۰ در پیش خوراک رسم شده است. در این حالت مقدار SDS بر اساس فرمولبندی نمونه A_{۱-۵}، برابر با ۰/۷۵ g



شکل ۲ تغییرات درصد جامد نمونه های مجموعه A_۳ بر حسب زمان به ازای مقادیر مختلف NP-۲۰ موجود در پیش خوراک (مقدار SDS ثابت و برابر ۰/۷۵ g است).



شکل ۱ تغییرات درصد جامد دو نمونه از مجموعه A_۱ بر حسب زمان با تغییر مقدار SDS موجود در پیش خوراک (مقدار NP-۲۰ ثابت و برابر ۷۵ g است).

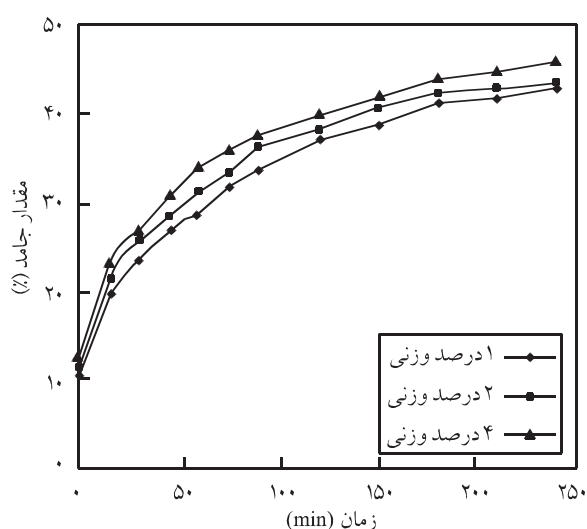
جدول ۵ مقادیر درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۴ با تغییر مقدار SDS موجود در محلول امولسیون (مقدار NP-۲۰ ثابت و برابر ۲g است).

مقدار	نمونه		
	A _{۴-۳}	A _{۴-۲}	A _{۴-۱}
مقدار SDS در محلول امولسیونی (g)	۰/۷۵	۰/۵	۰/۲۵
نسبت مولی SDS به NP-۲۰	۱/۴۶۸	۰/۹۷۹	۰/۴۸۹
درصد تبدیل نهایی	۹۶/۳۵	۹۴/۴۶	-

می شود. بنابراین، مقداری برای درصد تبدیل نهایی آن در جدول ۵ ذکر نشده است. با افزایش SDS مکانهای بیشتری برای انجام واکنش تشکیل می شود. چنین محلهایی به محلهای حاصل از پیش خوراک (یعنی ذرات پلیمر - مونومر) اضافه می شوند. افزایش درصد جامد متناسب با افزایش مکانهای انجام واکنش است.

اثر مقدار امولسیون کننده NP-۲۰ در محلول امولسیونی بر درصد جامد (مجموعه A_۵)

تغییرات درصد جامد بر حسب زمان برای سه نمونه لاتکس از مجموعه A_۵ به ازای مقادیر مختلف NP-۲۰ موجود در محلول امولسیونی، در شکل ۴ رسم شده است (مطابق فرمولبندی نمونه A_{۴-۳} مقدار SDS ثابت و برابر ۰/۷۵g است). همان طور که مشاهده می شود، با افزایش مقدار NP-۲۰ از ۱ به ۲g، درصد جامد افزایش می یابد. اما برای افزایش



شکل ۳ تغییرات درصد جامد نمونه های مجموعه A_۳ بر حسب زمان با تغییر غلظت محلول آغازگر.

جدول ۳ اثر مقدار NP-۲۰ موجود در پیش خوراک روی درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۳ (مقدار SDS ثابت و برابر ۰/۷۵g است).

مقدار	نمونه		
	A _{۳-۳}	A _{۳-۲}	A _{۳-۱}
مقدار NP-۲۰ در پیش خوراک (g)	۷۵	۱	۰/۵
نسبت مولی SDS به NP-۲۰	۱/۹۶۵	۲/۹۴۷۵	۵/۸۹۵
درصد تبدیل نهایی	۹۲/۲۶	۸۶/۱۳	۸۲/۰۷

شروع بیشتر شده، موجب افزایش درصد تبدیل می شود. مطابق شکل ۳ روند افزایشی سرعت تشکیل پلیمر با زمان در هر سه نمونه این مجموعه شبیه به هم است. ملاحظه می شود در هر مقطع زمانی با بیشتر شدن غلظت آغازگر، درصد جامد افزایش یافته است.

بیشتر شدن غلظت آغازگر سبب افزایش سرعت تولید رادیکالها در فاز شروع و در نتیجه افزایش مقدار پلیمر می شود. با توجه به مقادیر درصد تبدیل نهایی، فرمولبندی مورد استفاده در تهیه نمونه A_{۳-۳} برای مطالعه اثر عامل دیگر یعنی اثر مقدار امولسیون کننده SDS در محلول امولسیونی بر مقدار پلیمر مبنای قرار گرفت.

اثر مقدار امولسیون کننده SDS در محلول امولسیونی بر درصد جامد (مجموعه A_۴)

در جدول ۵ مقادیر درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۴ با تغییر مقدار SDS موجود در محلول امولسیونی (مطابق فرمولبندی نمونه A_{۳-۳}، مقدار NP-۲۰ ثابت و برابر با ۲g انتخاب شد) آورده شده است.

مطابق جدول ۵، افزایش مقدار SDS از ۰/۵ به ۰/۷۵g باعث افزایش درصد تبدیل نهایی لاتکس همچنین، پایدارتر شدن سامانه می شود. اثر مقدار SDS موجود در محلول امولسیونی بر پایدارسازی رزین، هنگامی که مقدار آن از ۰/۵ به ۰/۲۵g کاهش می یابد کاملاً مشخص می شود. به طوری که مقدار ۰/۲۵g سبب ناپایدار شدن سامانه حین فرایند پلیمر شدن

جدول ۴ مقادیر درصد تبدیل نهایی نمونه های مجموعه A_۳ با تغییر غلظت محلول آغازگر.

مقدار	نمونه		
	A _{۳-۳}	A _{۳-۲}	A _{۳-۱}
غلظت محلول آغازگر (درصد وزنی)	۴	۲	۱
درصد تبدیل نهایی	۹۴/۴۶	۹۳/۱۶	۹۲/۲۶

است. برای مثال پیک در عدد موجی 1770 cm^{-1} معرف گروه آکریل در رزین است.

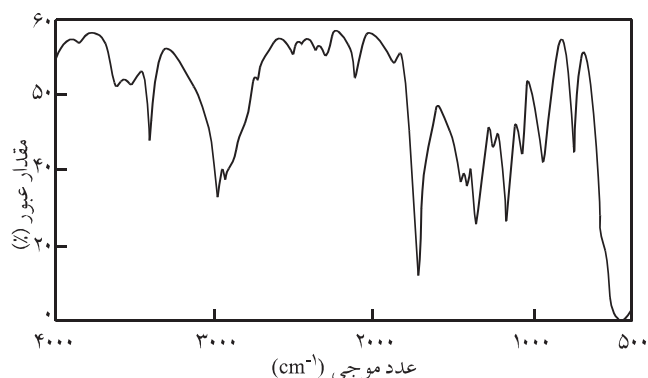
خواص فیزیکی نمونه‌های تهیه شده

جدول ۷ مقادیر خواص فیزیکی بدست آمده را برای تمام لاتکسهای تهیه شده نشان می‌دهد.

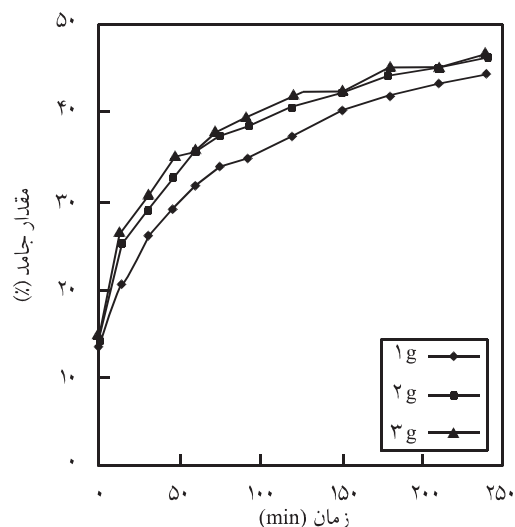
گرانروی

با توجه به جدول ۷ در مجموعه‌های A_1 ، A_2 ، A_3 ، A_4 و A_5 با افزایش مقدار امولسیون کننده (SDS یا NP-20) در پیش خوراک یا در محلول امولسیون، گرانروی (معادل با زمان جریان) افزایش یافته است. گرانروی نمونه‌های مجموعه A_3 با افزایش غلظت محلول آغازگر کاهش می‌یابد. در سامانه‌ای ایده‌آل که واکنش پلیمر شدن کاملاً در فاز آلی انجام می‌شود (مطابق فرضیه اسمیت - اوارت [۶]) با افزایش مقدار امولسیون کننده و تعداد ذرات در واحد سطح، گرانروی و اندازه ذرات کاهش می‌یابد. با توجه به استفاده از ترکیب دو نوع امولسیون کننده SDS و NP-20 در این سامانه و نیز انحلال پذیری آکرلیکها در آب، محل واکنش پلیمر شدن علاوه بر فاز آلی شامل فاز آبی نیز می‌شود. نتایج حاصل از اندازه‌گیری گرانروی نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار امولسیون کننده‌ها در پیش خوراک یا در محلول امولسیون گرانروی (معادل با زمان جریان) افزایش می‌یابد که در حقیقت انحراف سامانه یاد شده را از حالت ایده‌آل تأیید می‌کند.

پیچیدگیهای خاص پلیمر شدن امولسیونی و از طرفی انحراف سامانه از حالت ایده‌آل طوری است که نمی‌توان از روابط موجود و گرانروی محلول لاتکس اندازه ذرات را معین کرد. از آنجا که هدف از این پژوهش، تعیین اندازه ذرات نبوده بنابراین، اندازه‌گیری در این زمینه انجام نشده است.



شکل ۵ طیف FTIR نمونه A_5-2 .



شکل ۴ تغییرات درصد جامد بر حسب زمان برای نمونه‌های مجموعه A_5 با تغییر مقدار NP-20 در محلول امولسیونی (مقدار SDS ثابت و برابر 0.75 g است).

از 2 g تا 3 g ، اثر قابل ملاحظه‌ای روی درصد جامد مشاهده نمی‌شود. درصد تبدیل نهایی نمونه‌ها نیز این مطالب را تأیید می‌کند (جدول ۶). از آنجا که مقدار بیشتر امولسیون کننده در لاتکس باعث افزایش درصد جذب آب رزین می‌شود. بنابراین، دلیلی برای استفاده بیشتر از NP-20 در این سنتز وجود ندارد.

بنظر می‌رسد مقدار 2 g از NP-20 در محلول امولسیونی حداکثر مقدار لازم است، زیرا این مقدار همراه با 0.75 g از SDS بیشترین محلها را برای انجام واکنش و رشد ذرات فراهم می‌کند. بنابراین، بهترین نمونه تهیه شده A_5-2 است.

به منظور تأیید ساختار شیمیایی از کوپلیمر حاصل از نمونه A_5-2 طیف FTIR گرفته شد که در شکل ۵ مشاهده می‌شود و مؤید تشکیل کوپلیمر

جدول ۶ مقادیر درصد تبدیل نهایی نمونه‌های مجموعه A_5 با تغییر مقدار NP-20 در محلول امولسیونی (مقدار SDS ثابت و برابر 0.75 g است).

مقدار		نمونه	
A_{5-3}	A_{5-2}	A_{5-1}	
۳	۲	۱	مقدار NP-20 در محلول امولسیونی (g)
۰/۹۸۳	۱/۴۶۸	۲/۹۴۷۵	نسبت مولی SDS به NP-20
۹۶/۵۵	۹۶/۳۵	۹۳/۴۸	درصد تبدیل نهایی

جدول ۷ نتایج حاصل از اندازه گیری خواص فیزیکی رزینهای تهیه شده.

مجموعه نمونه	نمونه	گرانروی (معادل با زمان جریان) (s)	چسبندگی (B)	زمان خشک شدن (min)	مقدار جذب آب پس از سه روز (%)
A ₁	A ₁₋₁	۹۷	۲	۷/۵	۲/۰۷
	A ₁₋₂	۱۲/۶	۲	۹	۲/۳
	A ₁₋₃	۲۶/۷	۱	۱۰	۲/۷۶
	A ₁₋₄	۲۷/۸	۱	۱۱	۳/۱۲
	A ₁₋₅	۳۰/۶	۱	۱۱	۳/۴۴
	A ₁₋₆	۸۵/۴	۱	۲۰	۳/۷۹
A ₂	A ₂₋₁	۲۵/۸	۲	۸/۵	۳/۰۹
	A ₂₋₂	۲۶/۷	۱	۱۰/۵	۳/۳۰
	A ₂₋₃	۳۰/۶	۱	۱۱	۳/۴۴
A ₃	A ₃₋₁	۳۰/۶	۱	۱۱	۳/۴۴
	A ₃₋₂	۲۶/۱	۱	۱۱/۵	۳/۶۴
	A ₃₋₃	۲۴/۶	۱	۱۳	۳/۷۲
A ₄	A ₄₋₁	-	۲	-	-
	A ₄₋₂	۲۴/۶	۱	۱۳	۳/۷۲
	A ₄₋₃	۲۶/۳	۱	۱۴/۵	۳/۸۸
A ₅	A ₅₋₁	۲۵/۸	۱	۱۳/۵	۳/۸۶
	A ₅₋₂	۲۶/۳	۱	۱۴/۵	۳/۸۸
	A ₅₋₃	۲۶/۹	۱	۱۶	۴/۰۲

زمان خشک شدن

در جدول ۷ اثر دو امولسیون کننده آنیونی و غیر یونی موجود در پیش خوراک و نیز محلول امولسیون بر زمان خشک شدن نمونه ها نشان داده شده است. در هر چهار مجموعه (A₁, A₂, A₃, A₄ و A₅) با افزایش SDS و یا NP-۲۰ زمان خشک شدن نمونه ها افزایش یافته است. چون، با افزایش امولسیون کننده خاصیت آبدوستی رزینهای سنتزی بیشتر شده، در نتیجه مولکولهای آب به سختی از لایه لای فیلم رزین خارج می شوند. بنابراین، زمان آزاد شدن مولکولهای آب از داخل فیلم رزین افزایش می یابد. از مقایسه دو امولسیون کننده آنیونی و غیر یونی مشاهده می شود که نقش امولسیون کننده غیر یونی در افزایش زمان خشک شدن سطحی بیشتر از امولسیون کننده آنیونی است که این امر نیز با توجه به زیاد بودن خاصیت آبدوستی NP-۲۰ نسبت به SDS قابل توجه است. ملاحظه می شود افزایش غلظت آغازگر باعث افزایش زمان خشک شدن نمونه های مجموعه A₃ شده است.

درصد جذب آب

همان طور که در جدول ۷ ملاحظه می شود با افزایش مقادیر امولسیون کننده ها در مجموعه های A₁, A₂, A₃, A₄ و A₅، مقدار جذب آب نیز افزایش یافته است. استفاده از امولسیون کننده غیر یونی در مقایسه با امولسیون کننده آنیونی مقدار جذب آب را بیشتر افزایش می دهد، چون خاصیت آبدوستی NP-۲۰ از SDS بیشتر است. مقدار بیشتر آغازگر پرسولفات باعث افزایش خاصیت آبدوستی سامانه شده، در نتیجه مقدار جذب آب افزایش می یابد (جدول ۷).

عوامل مؤثر بر پایداری رزینهای آکریلی تهیه شده

اثر بافر

با استفاده از امولسیون کننده ای آنیونی سطح ذرات لاتکس از آنیونها پوشیده می شود. پایدار نگه داشتن ذرات لاتکس در این حالت به طور عمده به دلیل اثر متقابل بین آنیونهاست که در نتیجه باعث پایدار شدن مکانیکی ذرات لاتکس می شود. بعد از افزودن بافر، سامانه خاصیت قلیایی ضعیفی پیدا می کند و مقداری OH⁻ در امولسیون ایجاد شده، یون منفی روی سطح ذرات لاتکس را دفع می کند. بنابراین، لایه ای جداگانه بین دو ذره لاتکس ایجاد می شود و مانع از نزدیک شدن دو ذره به یکدیگر شده، در نتیجه سامانه پایدارتر می شود. وقتی از بافر استفاده نشود و به جای آن ترکیبی از دو امولسیون کننده آنیونی و غیر یونی بکار رود، مقدار pH امولسیون حدود ۳ تا ۴ می شود که سامانه از نظر اسیدی در حد متوسطی قرار می گیرد. در این شرایط ذرات لاتکس به وسیله لایه آبکافته ای که به وسیله جایگزینی امولسیون کننده غیر یونی داخل

چسبندگی

با کاهش مقدار امولسیون کننده آنیونی (یعنی ۰/۰۶۲ و ۰/۱۲۵ g در پیش خوراک و ۰/۲۵ g در محلول امولسیون) و نیز امولسیون کننده غیر یونی (یعنی ۰/۵ g در پیش خوراک) چسبندگی رزینها از B₁ به B₂ افزایش یافته است. به دلیل کاهش امولسیون کننده ذرات پلیمری تمایل دارند بیشتر به یکدیگر نزدیک شوند. چسبندگی سایر نمونه های تهیه شده مربوط به مجموعه های دیگر برابر B₁ است.

چسبندگی علاوه بر وابستگی به امولسیون کننده به ترکیب مونومر در کوپلیمر نیز بستگی دارد. در این پژوهش، نسبت مولی مونومرها (در پیش خوراک و محلول امولسیون) برای تمام نمونه ها یکسان و برابر ۷۰/۴۷۳ در نظر گرفته شد و تنها اثر مقدار امولسیون کننده ها بر چسبندگی بررسی شده است.

نایابدار به مقدار کم در سامانه می شود. بنابراین، افزایش غلظت بیشتر از این مقدار اگرچه سرعت شروع پلیمر شدن را افزایش می دهد. اما، ناپایداری سامانه را نیز زیاد می کند. در واقع وقتی غلظت بیشتری از آغازگر استفاده شود، همان طور که استحکام یونی محیط واکنش افزایش می یابد، اثر الک کردن که باعث کاهش دفع الکتروستاتیک بین ذرات می شود کاهش می یابد، در نتیجه، ذرات لخته خواهند شد. بنابراین، اهمیت کنترل pH و اثر آن بر پایداری رزینها مشخص می شود [۱۷].

اثر دمای واکنش و سرعت همزن

هنگامی که دمای پلیمر شدن افزایش می یابد مقدار پایداری ذرات کاهش می یابد. چون در درصدهای تبدیل زیاد ذرات پلیمری نرمتر شده، در نتیجه احتمال چسبیده شدن ذرات به یکدیگر و بیشتر شدن اندازه آنها و حتی لخته شدن افزایش می یابد. از آنجا که سامانه واکنش تحت تأثیر سرعت همزن مکانیکی است، گرادیان سرعتی ایجاد می شود که هم نیرو و هم بسامد برخورد میان ذرات لاتکس را افزایش می دهد. در نتیجه، احتمال لخته شدن ذرات با افزایش سرعت همزدن افزایش می یابد. از طرف دیگر، اختلاطی مناسب نیاز است تا قطرات مونومری به خوبی به حالت تعلیق درآیند و انتقال جرم مونومر و رادیکالهای اولیگومری داخل محیط واکنش انجام گیرد. بنابراین، کیفیت لاتکس تولیدی به وسیله هر دو عامل یاد شده معین می شود. همچنین سرعت زیاد همزدن، باعث تولید رزین با اندازه ذرات کوچکتر و گرانیوی کمتر می شود [۱۸].

عوامل مؤثر بر اندازه و توزیع ذرات لاتکس

اثر مقدار امولسیون کننده ها

افزایش غلظت امولسیون کننده ها باعث کاهش اندازه ذرات لاتکس و نیز افزایش تعداد ذرات در مرحله هسته گذاری می شود [۶]. در این پژوهش، دو هدف مهم از افزودن تدریجی محلول امولسیون به سامانه واکنش دنبال شد. در مرحله اول، به دلیل هسته سازی بعدی سعی شد لاتکسی با اندازه ذرات کوچکتر تهیه شود. سپس، به دلیل افزودن امولسیون کننده ها به سامانه تا پایان واکنش، از ناپایداری حین پلیمر شدن جلوگیری به عمل آید.

اثر غلظت آغازگر

در غلظتهای کم از پتاسیم پرسولفات، شاخص پراکندگی و اندازه ذرات خیلی بزرگتر می شود (>۷۲) که این سامانه در حقیقت تک پاشیدگی محسوب نمی شود. وقتی غلظت آغازگر کاهش می یابد، یونهای سولفات کمتری برای پایدار کردن ذرات لاتکس در حال رشد وجود خواهد داشت، در نتیجه اندازه ذرات با کاهش نسبت سطح ویژه به حجم ذره افزایش

امولسیون کننده آنیونی ایجاد شده، پایدار می شود (تعادل هیدرودینامیکی). اما، در شرایطی که مقدار جامد رزین بیشتر شود، از آنجا که بازدهی امولسیون کننده غیر یونی کم می شود باز هم نیاز به بافر ضروری است. هنگامی که آغازگر پتاسیم پرسولفات در دمای 80°C گرم می شود، به آنیون رادیکال SO_4^- تجزیه شده، باعث ایجاد بار منفی در انتهای رادیکالهای فعال می شود. بنابراین، هنگامی که بافر بکار می رود سطح ذرات لاتکس با لایه ای دو جانبه از بار منفی پایدار می شود. با شروع پلیمر شدن، زنجیرهای فعال وارد ذرات میسل شده تا ذرات لاتکس تولید شوند. اما وجود این لایه دو جانبه، نیروی دافعه را بیشتر می کند. بنابراین، رادیکالهای دیگر به سختی می توانند وارد ذرات در حال رشد شوند و پلیمر شدن را خاتمه دهند. این در حالی است که اگر از بافر استفاده نمی شد، یونهای منفی روی سطح ذرات لاتکس به وسیله H^+ (به دلیل مقدار pH لاتکس که کمتر از ۷ است) خنثی شده، در نتیجه رادیکالهای آزاد دیگر راحت تر می توانند به داخل ذرات پلیمری در حال رشد نفوذ کرده، پلیمر شدن را ادامه دهند. بنابراین، استفاده از بافر اگرچه پایداری سامانه را بهتر می کند، اما سبب افزایش زمان پلیمر شدن و در نتیجه افزایش طول متوسط زنجیرهای پلیمری در ذرات لاتکس می شود [۱۷].

اثر امولسیون کننده ها

پایداری فرایند کوپلیمر شدن با افزایش مقدار کمک امولسیون کننده ها، افزایش می یابد. به عبارتی وقتی مقادیر کمک امولسیون کننده ها افزایش می یابد، مولکولهای بیشتری از آنها روی سطح ذرات پلیمری جذب می شوند که در نتیجه دفع الکتروستاتیک و ممانعت استری ذرات پلیمری هر دو افزایش می یابد. البته اثر دفع الکتروستاتیک SDS بیشتر از اثر ممانعت استری NP-۲۰ است [۱۰]. نمونه کوپلیمر مطلوب (A_5) که در این پژوهش ساخته شد بعد از گذشت ۶ ماه همچنان پایدار باقی ماند. با توجه به مقایسه سایر نمونه ها مشاهده می شود که با افزایش مقدار SDS و NP-۲۰ در پیش خوراک (نمونه های مجموعه A_1 و A_4) و نیز در محلول امولسیون (نمونه های مجموعه A_4 و A_5)، مقدار ذرات ناپایدار تولید شده طی ۶ ماه کاهش می یابد.

اثر آغازگر

هنگامی که از پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شود، مقدار pH امولسیون کاهش می یابد. کاهش pH باعث ایجاد لایه ای آبکافته بین ذرات لاتکس می شود که نفوذ ذرات به داخل یکدیگر و نزدیکتر شدن آنها به هم آسانتر خواهد شد. بنابراین، احتمال ناپایداری سامانه افزایش می یابد. در این پژوهش، پس از ۶ ماه از تهیه نمونه های مجموعه A_4 مشاهده شد که افزایش غلظت آغازگر از ۱ به ۴ درصد، سبب ایجاد ذرات

روش نیمه پیوسته آزمایشگاهی (پیش خوراک - خوراک) و انتخاب فرمولبندی پایه از مواد اولیه تا تبدیل نهایی ۹۶ درصد انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که تغییرات درصد جامد با زمان در همه نمونه‌ها روند یکسانی دارد به طوری که تا حدود 150 min پس از خوراک دهی، افزایش درصد جامد با سرعت زیاد و پس از آن تشکیل پلیمر با سرعت کمتری ادامه می‌یابد. افزایش مقدار امولسیون کننده‌ها در پیش خوراک سرعت پلیمر شدن را افزایش می‌دهد. در حالی که افزایش این مقادیر در محلول امولسیون بیشتر سبب پایدارتر شدن سامانه می‌شود. استفاده از مقدار آغازگر بیشتر در سرعت لحظه‌ای پلیمر شدن تغییر چندانی ایجاد نمی‌کند، بلکه تنها مقدار پلیمر را افزایش می‌دهد. با افزایش مقدار امولسیون کننده‌ها چه در پیش خوراک و چه در محلول امولسیون گرانی، درصد جذب آب و زمان خشک شدن افزایش می‌یابد. پس از اندازه‌گیری خواص فیزیکی نمونه‌ها، نمونه با زمان جریان (معادل گرانی) $26/3 \text{ s}$ ، جذب آب $3/88$ درصد (پس از سه روز)، زمان خشک شدن $14/5 \text{ min}$ و مقدار چسبندگی ۱B به عنوان بهترین نمونه معرفی شد.

می‌یابد. از طرف دیگر وقتی غلظت پتاسیم پرسولفات کم باشد، استحکام یونی کاهش و اندازه ذرات لاتکس افزایش می‌یابد و احتمال لخته شدن ذرات لاتکس نیز کم می‌شود [۱۹].

اثر دما

انتظار می‌رود با افزایش دما اندازه ذرات کاهش یابد. با افزایش دما سرعت تجزیه آغازگر و انحلال پذیری مونومر افزایش یافته، باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود. این اثر وقتی دمای واکنش از 70°C بالاتر رود، به دلیل کافی بودن اثر یون سولفات در پایدار کردن ذرات لاتکس (به دلیل افزایش نسبت سطح ویژه به حجم ذره)، بیشتر نمایان می‌شود و در این حالت اندازه ذرات کاهش می‌یابد. اثر دیگری که به احتمال قوی افزایش دمای واکنش به دنبال دارد، افزایش مقدار جامد لاتکس نهایی است [۱۹].

نتیجه‌گیری

کوپلیمر شدن امولسیون متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات در آب به

مراجع

- Wicks Z., Jones F. and Pappas S.P., *Organic Coatings: Science and Technology*, John Wiley, New York, 143-158, 1999.
- Koleske J.Y., *Paint and Coating Testing Manual*, ASTM, Philadelphia, USA, 39-52, 1995.
- Gilbert R.G., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic, New York, Chap. 1 & 2, 1995.
- Wilks E., *Industrial Polymers Handbook (Products, Processes, Applications)*, John Wiley, New York, 112-142 and 593-599, 2000.
- Ebewele O., *Polymer Science and Technology*, CRC, New York, 258-269, 2000.
- Odian G., *Principle of Polymerization*, John Wiley, New York, 319-340, 1981.
- Chern C.S. and Hsu H., Semibatch Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 571-581, 1995.
- Yuki K., Nakama M., Sato T., Maruyama H. and Okaya T., Physical Properties of Acrylic Copolymer Emulsion Using Poly(vinyl alcohol) as a Protective Colloid in Comparison with those Using Surfactants, *Polym. Int.*, **49**, 1629-1635, 2000.
- Ocallaghan K.J., Paine A.J. and Rudin A., Mixed Initiator Approach to the Surfactant-free Semicontinuous Emulsion Polymerization of Large MMA/BA Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2047-2055, 1995.
- Yu Z.Q., Li B.G., Li B.F. and Pan Z.R., Preparation and Characterization of MMA-BA-DMAEMA Terpolymer Latex, *Colloid. Surf., Physiochem. Eng. Asp.*, **153**, 31-38, 1999.
- Saldívar E., Araujo O., Giudici R. and Guerrero-Sanchez C., Modeling and Experimental Studies of Emulsion Copolymerization Systems. III. Acrylics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1320-1338, 2001.
- Motomatsu M., Nie T.T.H.Y. and Tokumoto W.M., Microstructure Study of Acrylic Polymer-silica Nanocomposite Surface by Scanning Force Microscopy, *Polymer*, **38**, 177-182, 1997.
- Wu L., Xiong M., Zhou S. and You B., Preparation and Characterization of Acrylic Latex/Nano-SiO₂ Composites, *Polym. Int.*, **51**, 693-698, 2002.
- Zhou S., Wu Lo., Sun J. and Shen W., The Change of the Properties of Acrylic-based Polyurethane via Addition of Nano-silica, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 33-42, 2002.

15. Afghani T., Bagheri R. and Nehzat M.S., Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate: The Study of Effective Parameters on Resin Formation (I), *9th Iranian Chemical Engineering Congress*, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran, 4428-4444, 2004.
16. Afghani T., Bagheri R. and Nehzat M.S., Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and Butyl Acrylate: The Study of Effective Parameters on Resin Physical Properties (II), *9th Iranian Chemical Engineering Congress*, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran, 4445-4459, 2004.
17. Li S. and Zeng W., Effect of Crosslinker/Buffer and Blending on Damping Properties of Poly(Styrene-Acrylonitrile)/Poly(Ethyl Acrylate-n-Butyl Acrylate) Latex Interpenetrating Polymer Networks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2347-2351, 2002.
18. Chern C.S. and Lin C.H., Semibatch Surfactant-free Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate, *Polymer*, **27**, 1094-1103, 1995.
19. Grunlan J.C., Ma Y., Grunlan M.A., Gerberich W.W. and Francis L.F., Monodisperse Latex with Variable Glass Transition Temperature and Particle Size for Use as Matrix Starting Material for Conductive Polymer Composites, *Polymer*, **42**, 6913-6921, 2001.

Archive of SID