

تهیه لاتکس لاستیک استایرن- بوتادین کربوکسیل دار (XSBR) با میزان جامد ۳۰ درصد به روش پلیمریزاسیون امولسیون

مهدی عبداللهی^{۱*}، علی رحمت پور^۲، نوید نادرپور^۳، ملک عباس غلامزاده علم^۴

پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، پژوهشگاه صنعت نفت، صندوق پستی ۴۱۶۳-۱۸۷۴۵، تهران، ایران

abdollahim@ripi.ir

چکیده

لاتکس‌های لاستیک استایرن- بوتادین کربوکسیل دار (XSBR) با میزان جامد ۳۰ درصد به روش پلیمریزاسیون امولسیونی در حضور سدیم لوریل سولفات به عنوان امولسیفایر، اکریلیک اسید به عنوان مونومر اسید و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر تهیه شدند. لاتکس سنتز شده توسط FT-IR و SEM شناسائی شد. تاثیر غلظت آغازگر، دمای پلیمریزاسیون و غلظت امولسیفایر بر روند افت فشار داخل راکتور و تبدیل کوپلیمریزاسیون امولسیونی استایرن- بوتادین- اکریلیک اسید بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت پلیمریزاسیون با افزایش غلظت آغازگر و امولسیفایر و دمای پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. از بین متغیرهای یاد شده، دمای پلیمریزاسیون بیشترین تاثیر را بر تبدیل واکنش داشت به طوری که زمان واکنش در تبدیل مشابه حدود ۹۵ درصد از ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به حدود ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: لاتکس لاستیک استایرن- بوتادین کربوکسیل دار (XSBR)، پلیمریزاسیون امولسیونی، غلظت آغازگر و امولسیفایر، دمای پلیمریزاسیون

۱- پژوهشگر پژوهشگاه صنعت نفت (عهده‌دار مکاتبات)

۲- رئیس پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر (پژوهشگاه صنعت نفت)

۳- رئیس گروه پلیمر واحد تحقیق و توسعه مجتمع پتروشیمی بسپاران بندر امام

۴- رئیس بهره‌برداری مجتمع پتروشیمی بسپاران بندر امام

۱- مقدمه:

با افزایش تقاضا برای لاستیک طبیعی طی جنگ جهانی دوم و دسترسی محدود به آن، روش‌های سنتزی برای تولید لاستیک‌های همه منظوره ابداع شدند. در آن زمان، پلیمریزاسیون امولسیون با موفقیت برای تهیه لاستیک استایرن - بوتادین (SBR) جهت استفاده در ساخت تایر به کار گرفته شد. بنا بر دلایل اشاره شده در زیر، در کاربردهایی نظیر پشت پوشی فرش و قالیچه، روکش‌دهی کاغذ و منسوجات، لاتکس استایرن- بوتادین کربوکسیل‌دار جایگزین لاتکس استایرن - بوتادین شده است [۱]. دلیل اول، نیاز شدید صنایع تاپرسازی به لاستیک استایرن- بوتادین می‌باشد به طوری که استفاده از این پلیمر را در کاربردهایی که به صورت لاتکس مورد استفاده قرار می‌گیرند محدود می‌سازد [۲]. دلیل دوم این است که وارد کردن گروه‌های کربوکسیل در زنجیر پلیمری استایرن - بوتادین باعث بهبود مؤثر خواصی نظیر پایداری کلونیدی، پایداری مکانیکی، پایداری سرمایش - گرمایش، رئولوژی، سازگاری با پرکننده‌های معدنی و چسبندگی به سطوح قطبی می‌شود. چسبندگی بالای پلیمر استایرن- بوتادین کربوکسیل‌دار به سوبستراهای قطبی در مقایسه با پلیمر استایرن - بوتادین باعث شده است که در کاربردهای ذکر شده در بالا ترجیحاً از لاتکس استایرن - بوتادین کربوکسیل‌دار استفاده شود [۱].

لاتکس‌های کربوکسیل‌دار استایرن - بوتادین یکی از مجموعه‌های مهم پلیمرهای امولسیونی می‌باشند. آنها به عنوان رنگپایه در روکش‌دهی کاغذ، پشت‌پوشی فرش و رنگ‌ها استفاده می‌شوند. ترکیب شدن گروه‌های کربوکسیل حتی به مقدار کم در سطح ذرات لاتکس مزیت‌های زیادی دارد. گروه‌های کربوکسیل می‌توانند سازگاری لاتکس با رنگدانه‌ها را بهبود بخشند، استحکام فیلم را تقویت کنند، چسبندگی فیلم‌های لاتکس به سوبستراهای قطبی را افزایش دهند، مکان‌هایی را برای تشکیل اتصالات عرضی یا دیگر واکنش‌ها فراهم آورند، مقاومت کاغذ، منسوجات و کاربردهای رنگی را در برابر آب بهبود بخشند و مقاومت پیرشدگی را افزایش دهند. لاتکس‌های کربوکسیل‌دار به علت اینکه گروه‌های یونی (یعنی گروه‌های کربوکسیلات در محیط قلیائی) دافعه الکتروستاتیک را متحمل گردیده و به طور شیمیائی به سطح متصل می‌شوند پایداری کلونیدی و مکانیکی بهتری را نشان می‌دهند [۳ و ۴]. طبق گزارش منتشر شده در سال ۲۰۰۴، لاتکس لاستیک استایرن - بوتادین کربوکسیل‌دار با سهم ۱۹ درصدی در بازار جهانی لاستیک‌های سنتزی بعد از لاستیک استایرن - بوتادین (با سهم ۳۶ درصدی) در مقام دوم قرار دارد و نشان می‌دهد که این لاتکس از اهمیت قابل توجهی در بازار جهانی برخوردار می‌باشد [۲ و ۵]. در این مطالعه، لاتکس استایرن- بوتادین کربوکسیل‌دار با میزان جامد ۳۰ درصد به روش پلیمریزاسیون امولسیونی سنتز می‌شود و تاثیر دمای واکنش، غلظت آغازگر و غلظت امولسیفایر بر روند واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

بخش تجربی

مواد: گاز بوتادین (Bu) از واحد SBR مجتمع پتروشیمی بسپاران بندر امام خمینی تأمین شد. مونومر قبل از استفاده خالص‌سازی شد. استایرن (St) از شرکت فلوکا^۱ تأمین شد و بعد از خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. اکریلیک اسید (AA) از شرکت مرک^۲ بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفت. سدیم لوریل سولفات (SLS) از مواد آلی اکروس^۳ به عنوان امولسیفایر استفاده شد. در تمام آزمایش‌های پلیمریزاسیون امولسیونی از پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شد. هیدروکینون متعلق

1- Fluka Company
2- Merck Company
3- ACROS Organics

به شرکت مرک در اندازه گیری های تبدیل جهت متوقف کردن پلیمریزاسیون به کار برده شد. در تمام آزمایش ها از آب دو بار تقطیر شده استفاده گردید.

پلیمریزاسیون امولسیون: پلیمریزاسیون امولسیونی در راکتور استوانه ای شکل بوچی (Buchi مدل bmd 300 با تحمل عملی فشار تا ۲۰ بار) از جنس فولاد زنگ نزن به حجم یک دسی متر مکعب دارای گرمکن و مجهز به همزن مکانیکی U شکل (Anchor) انجام گرفت. آغازگر و امولسیفایر در مقداری از آب مصرفی در هر آزمایش حل شدند و به راکتور اضافه شدند. سپس بقیه اجزای دستورالعمل پلیمریزاسیون امولسیونی به غیر از بوتادین وارد راکتور شدند. اکسیژن موجود در داخل راکتور توسط عبور دادن نیتروژن تا حد امکان حذف شد در نهایت پس از تخلیه گاز نیتروژن بالای محلول، کل سیستم درزبندی شد. بعد از قطع ارتباط سیستم با محیط بیرون، مقدار مشخصی از بوتادین تازه مایع شده با فشار نیتروژن به داخل راکتور تزریق شد. سپس دمای داخل راکتور توسط سیرکولاتور حمام روغن به دمای مورد نظر (۷۰ درجه سانتیگراد) رسانده شد. فشار داخل راکتور طی پلیمریزاسیون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد از ۵ بار بالاتر نرفت. دستورالعمل عمومی استفاده شده برای کوپلیمریزاسیون امولسیونی با میزان جامد حدود ۳۰ درصد در جدول ۱ آورده شده است. در جدول ۲ متغیرهای مورد بررسی و دستورالعمل های مربوطه ارائه شده است. تبدیل واکنش به روش وزن سنجی دنبال شد.

جدول ۱. دستورالعمل پلیمریزاسیون امولسیونی ترمونومر استایرن- بوتادین- اکریلیک اسید^a

اجزا	XSBR1 (g)
استایرن	۸۶/۴۰۰
بوتادین	۵۷/۶۰۰
اکریلیک اسید	۶/۰۰۰
سدیم لوریل سولفات	۳/۵۲۲
پتاسیم پرسولفات	۱/۸۴۶
آب مقطر	۳۴۱/۸۵۱

(a) دور همزن ۳۰۰ rpm و دما ۷۰ °C می باشد.

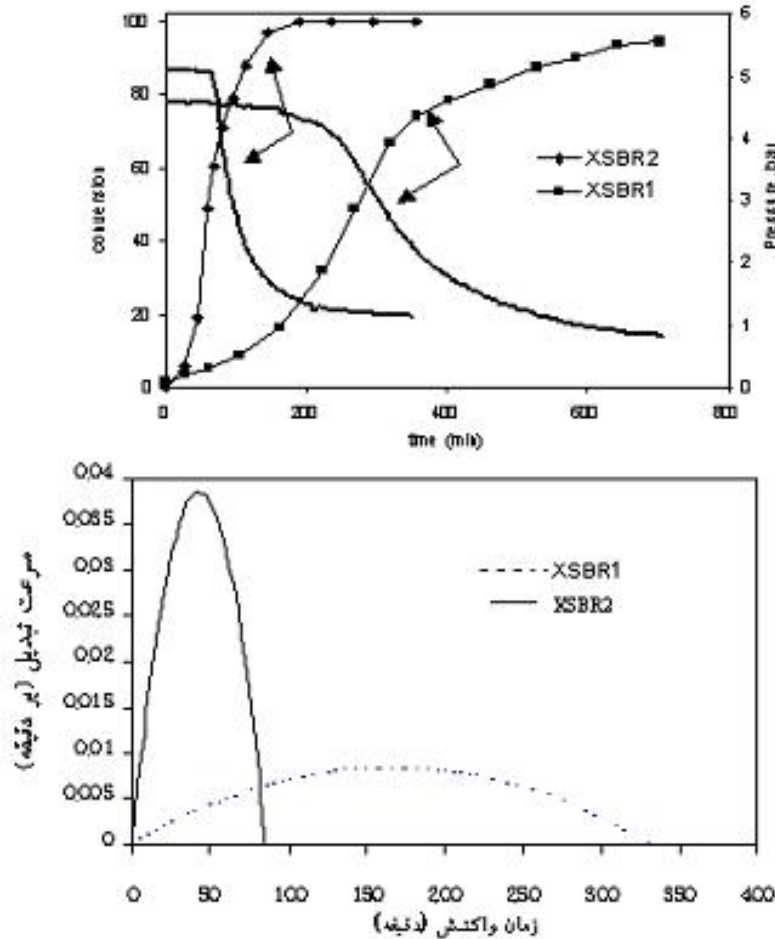
جدول ۲. متغیرهای مورد بررسی در تهیه لاتکس‌های استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید مطابق با آزمایش XSBR1

اجزا ^a	XSBR2	XSBR3	XSBR4	XSBR5
آغازگر (g)	۱/۸۴۶	۲/۷۷۰	۱/۸۴۶	۱/۸۴۶
امولسیفایر (g)	۳/۵۲۲	۳/۵۲۲	۵/۲۸۳	۷/۰۴۴
دمای واکنش (°C)	۸۰	۷۰	۷۰	۷۰
متغیر	دمای واکنش	غلظت آغازگر	مقدار امولسیفایر	مقدار امولسیفایر

(a) مقادیر بقیه اجزا مشابه با آزمایش XSBR1 (جدول ۱) می‌باشد.

نتایج و بحث

تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر روند پلیمریزاسیون امولسیون استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید سرعت تجزیه آغازگر در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد تابعی از دمای واکنش می‌باشد [۶]. به طور کلی، افزایش دمای پلیمریزاسیون امولسیونی باعث افزایش سرعت تجزیه آغازگر می‌شود که آن هم به نوبه خود تعداد ذرات هسته‌زایی شده را افزایش می‌دهد. افزایش تعداد ذرات هم باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون کلی می‌شود. یک پلیمریزاسیون امولسیونی مطابق دستورالعمل XSBR1 (جدول ۱) در دمای 80°C انجام گرفت (XSBR2 در جدول ۲ را ببینید). منحنی‌های تبدیل و سرعت تبدیل بر حسب زمان واکنش برای این دو آزمایش در شکل ۱ ارائه شده است. منحنی‌های سرعت تبدیل (dx/dt) با مشتق گرفتن از چند جمله‌ای‌هایی که از طریق برازش داده‌های تجربی تبدیل - زمان بدست آمدند رسم شدند. منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان k شکل هستند که در اغلب پلیمریزاسیون‌های امولسیونی مشاهده می‌شود. به طور کلی، افزایش سرعت پلیمریزاسیون با بالا رفتن دما برای سیستم‌هایی که در آنها از مونومرهای با حلالیت آبی پایین استفاده می‌شود به افزایش در سرعت تجزیه آغازگر و تعداد ذرات و نیز ضرایب سرعت انتشار نسبت داده می‌شود. با این حال، در سیستم‌هایی که از مونومر با حلالیت آبی بالا (مثل اکریلیک اسید در سیستم مورد مطالعه) استفاده می‌شود تأثیر دما بر سرعت پلیمریزاسیون پیچیده‌تر خواهد بود چون که در این مورد، توزیع مونومرها بین فازهای آبی و آلی تغییر خواهد کرد. به علاوه، مطابق با یافته‌های کلین^۸ و همکارانش [۷]، غلظت مونومر در فاز ذره به دلیل کاهش کشش بین‌سطحی ذره/ آب در اثر بالا رفتن دما احتمالاً افزایش می‌یابد.



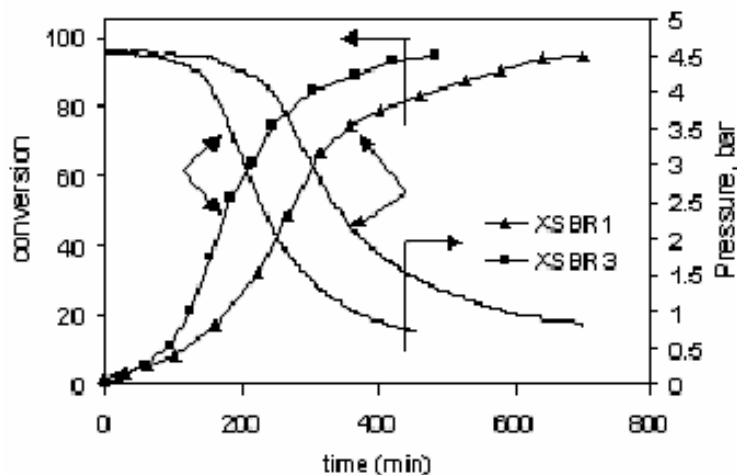
شکل ۱. تأثیر دمای پلیمریزاسیون بر میزان تبدیل و سرعت تبدیل با گذشت زمان واکنش

یوان و همکارانش [۸] با بررسی ترکیب و وزن مولکولی الیگورادیکال‌های تشکیل شده در فاز آبی در دماهای متفاوت مشاهده کردند که بالا رفتن دما، حلالیت آبی مونومرها و پلیمرها را در سیستم استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید افزایش می‌دهد و موجب تغییر در ترکیب شیمیایی و وزن مولکولی رادیکال‌های الیگومری در حال تشکیل می‌گردد. این محققین مشاهده کردند که در مراحل آغازین پلیمریزاسیون (کوچکتر از ۵ درصد تبدیل) در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد نسبت به ۷۰ درجه سانتیگراد، الیگومرها حاوی درصد بالاتری از واحدهای مونومری آگریز (استایرن و بوتادین) و درصد پایین‌تری از واحدهای مونومری آبدوست (اکریلیک اسید) می‌باشند. تغییر در ترکیب شیمیایی الیگورادیکال‌ها باعث خواهد شد که سرعت بوجود آمدن ذره تغییر کند.

تأثیر غلظت آغازگر بر روند پلیمریزاسیون امولسیون استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید

به طور کلی، زیاد شدن غلظت آغازگر (در دمای ثابت واکنش) باعث می‌شود که سرعت بوجود آمدن رادیکال‌ها در سیستم افزایش یابد و به موجب آن تعداد ذرات هسته‌زایی شده و در نتیجه سرعت پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. تفاوت اصلی در مورد افزایش سرعت پلیمریزاسیون در اثر افزایش دما در مقایسه با افزایش سرعت در اثر افزایش غلظت آغازگر این می‌باشد که در مورد اولی همان طور که قبلاً بحث شد حلالیت آبی مونومر و توزیع آن در هر فاز تغییر می‌کند اما در مورد دومی این پارامترها تغییر نمی‌یابند. بنابراین، در موردی که پلیمریزاسیون در غلظت بالاتر آغازگر انجام گرفت انتظار می‌رفت که الیگورادیکال‌های محلول در آب بیشتری در ابتدا در فاز آبی تشکیل شوند.

به منظور بررسی تأثیر غلظت آغازگر، دو آزمایش ترپلیمریزاسیون امولسیون در غلظت‌های متفاوت پتاسیم پرسولفات انجام گرفت (آزمایش‌های XSBR1 و XSBR3 در جدول‌های ۱ و ۲ را ببینید). منحنی‌های تبدیل وزنی و تغییرات فشار بر حسب زمان برای آزمایش‌های مذکور در شکل ۲ نشان داده شده است. منحنی‌های تبدیل - زمان هر دو S شکل هستند. همان طور که انتظار می‌رفت با زیاد شدن غلظت آغازگر، سرعت پلیمریزاسیون افزایش یافت.



شکل ۲. تأثیر غلظت آغازگر بر روند ترپلیمریزاسیون امولسیون استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید

یوان و همکارانش [۸] با توجه به نتایجی که برای ترپلیمریزاسیون امولسیون استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید بدست آوردند نشان دادند که علت افزایش سرعت پلیمریزاسیون در اثر زیاد شدن غلظت آغازگر این است که تعداد رادیکال‌های آزاد تشکیل شده

و به تبع آن تعداد ذرات افزایش می‌یابد. تشکیل تعداد ذرات افزایش یافته باعث می‌شود که سرعت پلیمریزاسیون در ناحیه ۱ بالاتر باشد. تأثیر وجود گروه‌های انتهایی سولفات (بدست آمده از تجزیه آغازگر) بر پایداری ذرات، دلیل دیگری بر افزایش تعداد ذرات در اثر افزایش غلظت آغازگر می‌باشد.

در آزمایش‌های مربوط به بررسی تأثیر غلظت آغازگر اصولاً بایستی قدرت یونی فاز آبی ثابت باشد. اندازه و تعداد ذره و نیز سرعت پلیمریزاسیون به قدرت یونی وابستگی کلی دارند [۹]. با افزایش مقدار الکترولیت (آغازگر)، بار مؤثر لایه دوگانه الکتریکی اطراف ذرات کاهش یافته و به موجب آن پایداری کلئیدی افت می‌کند. کاهش پایداری ذرات کلئیدی باعث می‌شود که ذرات بهم چسبیده و تعداد ذرات کمتر با اندازه درشت‌تر ایجاد کنند و به موجب آن سرعت پلیمریزاسیون کاهش پیدا می‌کند. در آزمایش‌های انجام گرفته در این مطالعه (XSBR1 و XSBR3 در جدول‌های ۱ و ۲)، این مورد در نظر گرفته نشده است. با این حال، تأثیر غلظت آغازگر به قدری قوی بوده است که از اثر متضاد قدرت یونی پیشی گرفته است. به همین خاطر، در این آزمایش‌ها بر خلاف افزایش قدرت یونی فاز آبی در اثر افزایش غلظت آغازگر، روند افزایش سرعت پلیمریزاسیون قابل مشاهده است.

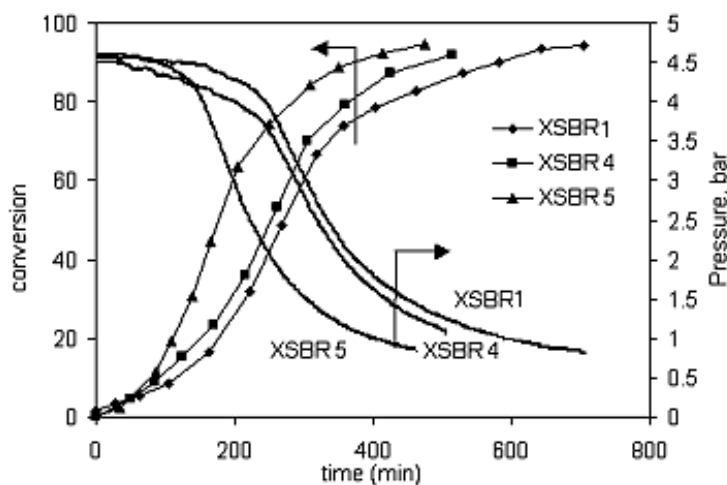
تأثیر غلظت امولسیفایر بر روند پلیمریزاسیون امولسیون استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید

برای مونومرهایی که حلالیت خیلی کمی در آب داشته باشند تعداد ذرات و سرعت پلیمریزاسیون به شرط اینکه غلظت امولسیفایر بالای CMC باشد به توان ۰/۶ غلظت امولسیفایر بستگی دارد [۱۰]. در چنین سیستم‌هایی مکانیسم هسته‌زایی از نوع میسلی می‌باشد. با افزایش حلالیت مونومر در فاز آبی وابستگی تعداد ذرات هسته‌زایی شده به غلظت امولسیفایر کمتر می‌شود و هسته‌زایی هموزن هم اهمیت پیدا می‌کند.

جهت بررسی تأثیر غلظت امولسیفایر، ترپلیمریزاسیون امولسیونی در غلظت‌های متفاوت سدیم لوریل سولفات انجام گرفت (آزمایش‌های XSBR1، XSBR4 و XSBR5 را در جدول‌های ۱ و ۲ ببینید). منحنی‌های تبدیل وزنی و تغییرات فشار بر حسب زمان برای آزمایش‌های مذکور در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طوری که پیش‌بینی می‌شد سرعت پلیمریزاسیون با افزایش غلظت امولسیفایر افزایش یافت.

کارهای انجام شده در رابطه با روشن کردن مکانیسم پلیمریزاسیون امولسیونی در سیستم‌های پلی‌استایرن کربوکسیل‌دار [۱۱] و [۱۲] حاکی از این است که در غلظت بالای سورفاکتانت (بزرگتر از ۶ میلی مولار برای سدیم لوریل سولفات) و در حضور مقادیر

کمی از مونومرهای کربوکسیلیک اسید تفکیک نشده (هر دو شرط در این مطالعه هم برقرار بودند)، مکانیسم نوع اسمیت - اوارت برای پلیمریزاسیون امولسیون سیستم‌های استایرن کربوکسیل دار هنوز اعتبار دارد با این توضیح که تئوری هسته‌زایی هموژن (و به عبارت دقیق‌تر هسته‌زایی هموژن - انعقادی) ارجحیت دارد [۱۳]. با توجه به توضیحات داده شده می‌توان نتیجه گرفت که تعداد ذرات هسته‌زایی شده با افزایش غلظت امولسیفایر افزایش می‌یابد و از طرف دیگر از بهم پیوستگی محدود ذرات در مراحل بعدی پلیمریزاسیون کاسته می‌شود. از این رو، با افزایش غلظت امولسیفایر، سرعت پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد.



شکل ۳. تأثیر غلظت امولسیفایر بر تبدیل وزنی و تغییرات فشار داخل راکتور به صورت تابعی از زمان واکنش

یوان و همکارانش [۱۴] با بررسی تأثیر غلظت امولسیفایر بر مکانیسم تشکیل رادیکال‌های الیگومری محلول در آب در سیستم استایرن - بوتادین - اکریلیک اسید به نتایج جالبی دست یافتند. آنها مشاهده کردند که اگر غلظت امولسیفایر سدیم لوریل سولفات کمتر از غلظت بحرانی میسل (CMC) باشد الیگورادیکال‌های محلول در آب از طریق رشد در فاز آبی (هسته‌زایی هموژن) تشکیل می‌شوند. چنانچه غلظت امولسیفایر به بالاتر از غلظت بحرانی میسل افزایش یابد رادیکال‌های الیگومری محلول در آب در اثر رشد در فاز آبی - فاز آلی (ترکیبی از هسته‌زایی هموژن و هسته‌زایی میسلی) تشکیل می‌شوند. بنابراین، انتظار می‌رود که با افزایش غلظت امولسیفایر، رشد فاز آلی بیشتر خود را نشان دهد و به موجب آن سرعت تشکیل ذرات در ناحیه I افزایش یابد همان طوری که نتایج تجربی ما هم مؤید این افزایش در تعداد ذرات می‌باشد.

نتیجه گیری

لاتکس‌های لاستیک استایرن- بوتادین کربوکسیل‌دار (XSBR) با میزان جامد ۳۰ درصد به روش پلیمریزاسیون امولسیون در حضور سدیم لوریل سولفات به عنوان امولسیفایر، اکریلیک اسید به عنوان مونومر اسید و پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر تهیه شدند. لاتکس سنتز شده توسط FT-IR و SEM شناسائی شد. تبدیل واکنش به روش وزن سنجی دنبال شد. تاثیر غلظت آغازگر، دمای پلیمریزاسیون و غلظت امولسیفایر بر روند افت فشار داخل راکتور و تبدیل کوپلیمریزاسیون امولسیونی استایرن- بوتادین- اکریلیک اسید بررسی شد. نتایج نشان داد که سرعت پلیمریزاسیون با افزایش غلظت آغازگر و امولسیفایر و دمای پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. از بین متغیرهای یاد شده، دمای پلیمریزاسیون بیشترین تاثیر را بر تبدیل واکنش داشت به طوری که زمان واکنش در تبدیل مشابه حدود ۹۵ درصد از ۱۲ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به حدود ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد کاهش یافت.

مراجع

- 1- D. C. Blackley, "Latices" in: "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz, Eds., Wiley- Interscience Publication, Vol.8, pp. 662, **1987**.
- 2- P. Jumpasut, D. Cooper and D. No, "Trends in the industry for rubber latices", International Rubber Study Group, London, **2003**.
- 3- X-y Yuan, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El- Aasser, *Macromolecules*, **2002**, 35, 8346.
- 4- B. R. Vijayendran, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, 23, 893.
- 5- C. D. Anderson, E. S. Daniels, *Rapra Review Reports* (Report 160), **2003**, 14, 1.
- 6- C. D. Anderson, E. S. Daniels, *Rapra Review Reports* (Report 160), **2003**, 14, 1.
- 7- A. Klein, C. H. Kuist, V. T. Stannet, *J. Polym. Sci.*, **1973**, 11, 2111.
- 8- X-y Yuan, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, M. S. El- Aasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2003**, 88, 1988.
- 9- A. Hayashi, A. Komatsu, T. Hirai, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **1989**, 27, 157.
- 10- W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 592.

11-W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **1948**, 16, 592.

12-K. Sakota, T. Okaya, *J. Appl. Pol. Sci.*, **1976**, 20, 3265.

13-R. M. Fitch, C. Tsai, in: "Polymer Colloids", R. M. Fitch, Ed., Plenum Press, New York, London, pp. 73, **1971**.
X-y Yuan, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, J. E. Roberts, M. S. El- Aasser, *Macromolecules*, **2002**,