

Polymerization
Quarterly, 2014
Volume 4, Number 3
Pages 46-57
ISSN: 2252-0449

Controlled Morphology of Nanoclay within Nanopolymer Particles via Miniemulsion Polymerization

Mojgan Mirzataheri

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975/112, Tehran, Iran

Received: 29 September 2013, Accepted: 13 January 2014

Abstract

Controlled morphology of nanoclay layers within nanopolymer particles is a very important topic for most industries, especially in food and medical packaging. Films prepared from these nanocomposites showed improved physical and mechanical properties and high impermeability towards gases, vapors, water and even oils and hydrocarbons. One successful method to design these systems is by miniemulsion polymerization which is useful for encapsulation of all materials (solids, liquids and gases) within polymer particles, provided a suitable choice of surfactant is made with optimum HLB. Another method is "pickering" or soap free polymerization, which can also be performed in the form of miniemulsion. In this new method nanoclay is used instead of a surfactant, and therefore, final films will show honeycomb structures applicable in impermeable packaging purposes.

Key Words

miniemulsion,
pickering,
nanoclay,
impermeable,
nanocomposite film

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.mirzataheri@ippi.ac.ir

شکل‌شناسی کنترل شده نانوخاک رس در ذرات نانوپلیمر از راه پلیمر شدن ریزامولسیون

مژگان میرزاطاهری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۲/۸/۸، پذیرش: ۱۳۹۲/۱۰/۲۳

بسپارش
فصلنامه علمی - ترویجی
سال چهارم، شماره ۳،
صفحه ۵۷-۴۶، ۱۳۹۳
ISSN: 2252-0449

چکیده

سنتز نانوذرات پلیمر با ریزساختار کنترل شده از نانوخاک رس در اکثر صنایع مورد توجه است. در حقیقت ریزساختار یا شکل‌شناسی صفحات خاک رس نسبت به نانوقطره‌های پلیمر عامل اصلی سدگرایی و ناتراوایی نانوکامپوزیت حاصل است. به طوری که افزون بر بهبود سایر خواص فیزیکی و مکانیکی، مقدار جذب، نفوذ یا عبور گازها، بخار آب، آب و حتی روغن‌ها به شدت با استفاده از این‌گونه فیلم‌های پلیمری نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد. روش اساسی برای طراحی این گونه ساختارهای ازپیش‌معین شده، روش پلیمر شدن ریزامولسیون است که در حالت انتخاب درست و مناسب عامل فعال سطحی (از لحاظ آبدوستی - آبگریزی)، می‌توان کپسولی شدن مواد متفاوت اعم از مواد جامد یا مایع و حتی گازی‌شکل را در درون قطره‌های پلیمر ارائه داد. از دیگر نتایج کنترل ریزساختار در فن پلیمر شدن ریزامولسیون، پلیمر شدن پیکرینگ است که به شکل ریزامولسیون مستقیم یا معکوس قابل اجراست. به عبارتی دیگر در این روش، به جای مواد فعال سطحی (امولسیون کننده) از ذرات جامد برای پایداری قطره‌های سنتز شده پلیمر استفاده شده که اصطلاحاً سامانه عاری از صابون نیز نامیده می‌شود و موادی با ساختارهای لانه زنبوری تهیه می‌شوند. اکثر محصولات تهیه شده با این روش برای بسته بندی‌های حساس کاربرد دارند.



مژگان میرزاطاهری

واژگان کلیدی

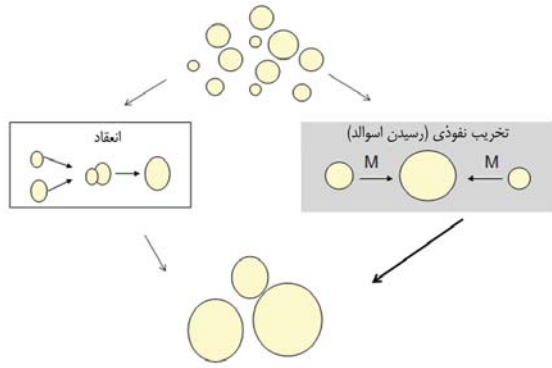
ریزامولسیون،
پیکرینگ،
نانوخاک رس،
ناتراوا،
فیلم نانوکامپوزیت

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.mirzataheri@ippi.ac.ir

مقدمه

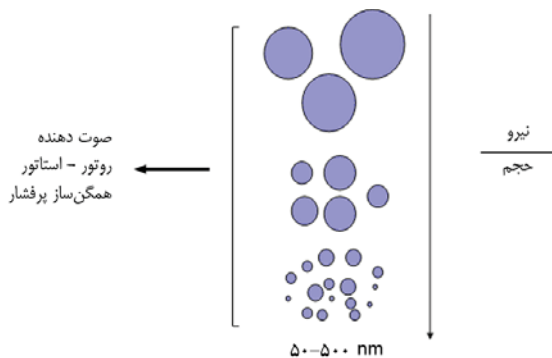
شکل‌شناسی کنترل شده نانوخاک رس در ذرات نانوپلیمر ...



شکل ۲- ایجاد پایداری در برابر عوامل مخرب در سامانه ریزامولسیون [۴].

صفحات نانوخاک رس به خوبی انجام پذیرد. ریزامولسیون روشی است که با اجرای آن نانوذرات پایدار در محدوده ۵۰-۵۰۰ nm قابل تهیه است. این ذرات مونومری در برابر دو نوع تخریب، تک‌مولکولی اسوالد (Oswald ripening) و دومولکولی، انعقاد پایدار می‌شوند [۳]. برای ایجاد پایداری در برابر تخریب و رشد اسوالد از مواد بسیار آبریز نظیر هگزادکان یا ستیل الکل استفاده می‌شود. حتی می‌توان از مونومرهای آبریزی چون استیرن نیز استفاده کرد [۳] که با ایجاد فشار اسمزی مجاز مانع از ادغام ذرات کوچک در درون ذرات بزرگتر و ناپدید شدن آنها می‌شوند. پروفوسور Landfester و همکاران، از بنیانگذاران این روش، در مقالات متنوعی در باره این موضوع به طور جامع بحث کرده‌اند [۳].

وجود امولسیون کننده در کنار هم‌زدن‌های بسیار شدید مانع از تخریب نفوذی و انعقاد آنها شده و پایداری لازم را برای لاتکس فراهم می‌سازد. نمایی از این موارد در شکل ۲ ارائه شده است. از آنجا که برای خرد کردن و شکستن قطره‌های پلیمر ساخته شده انرژی بسیار زیادی لازم است، نمی‌توان برای حصول انرژی کافی برای ایجاد چنین ذرات بسیار ریز، هم‌زدن‌های ساده نظیر



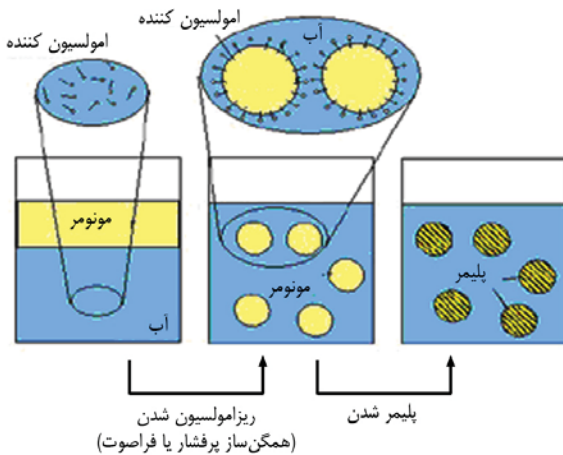
شکل ۳- نمایی از کوچک کردن ذرات به وسیله انواع همگن‌سازها [۴].

ذرات نانوپلیمر (با ابعاد نانو) در بسیاری از صنایع همچون پوشش‌دهی، بسته‌بندی، رنگ، عایق‌سازی و داروسازی کاربردهای فراوانی دارند. از مزایای وجود مواد نانوخاک رس این است که فیلم پلیمر حاصل می‌تواند از خاصیت ناتراوایی بسیار زیادی برخوردار شود. ریزساختار یا شکل‌شناسی صفحات خاک رس نسبت به نانوقطره‌های پلیمر نقش بسیار عظیمی در خاصیت سدگرایی و ناتراوایی نانوکامپوزیت حاصل دارد. به طوری که افزون بر افزایش سایر خواص فیزیکی و مکانیکی، مقدار جذب، نفوذ یا عبور گازها، بخار آب، آب و حتی روغن‌ها به شدت با استفاده از این‌گونه فیلم‌های پلیمری نانوکامپوزیتی کاهش می‌یابد. مشاهده شده است، اگر مواد معدنی درون قطره‌های پلیمر کپسولی شوند، به پخش و توزیع این مواد در بستر پلیمر کمک شایانی می‌کنند [۱].

از دیگر ساختارهای مورد توجه در این ریزساختارها، قرار گرفتن صفحات یا حتی ذرات بسیار ریز و در حد نانو خاک رس روی سطح قطره‌های پلیمری است که به آن لاتکس مسلح (armored latex) یا ساختار پیکرینگ گفته می‌شود. سنتز این‌گونه ساختارها با روش‌های پلیمرشدن امولسیونی قابل طراحی است [۲].

پلیمر شدن ریزامولسیونی

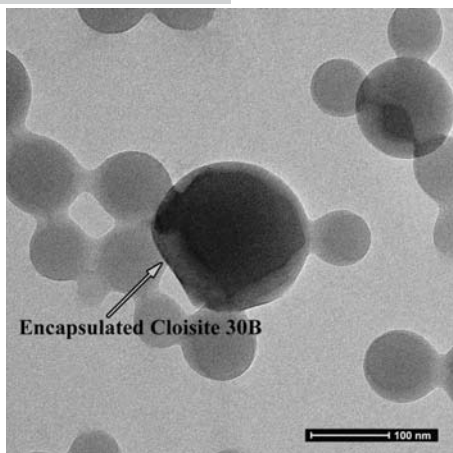
روش بسیار موثر و اساسی برای این‌گونه طراحی‌ها روش پلیمر شدن ریزامولسیونی است که با انتخاب درست و مناسب ماده فعال سطحی از نظر خاصیت آبدوستی - چربی‌دوستی متوازن می‌توان کپسولی کردن مواد متفاوت اعم از مواد جامد یا مایع و حتی گازی شکل را در درون قطره‌های پلیمر ارائه داد (شکل ۱). کپسولی کردن موفق هنگامی حاصل می‌شود که مقدار ورقه‌ای شدن یا میان‌لایه‌ای



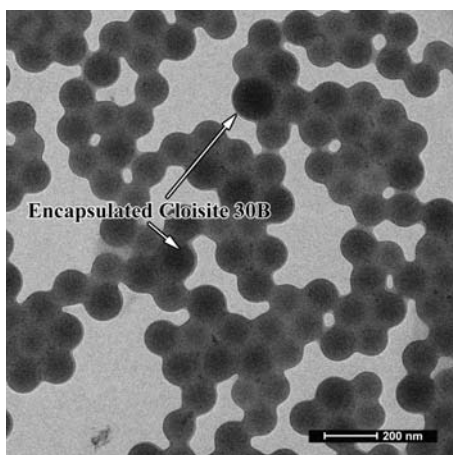
شکل ۱- اصول روش پلیمر شدن ریزامولسیونی [۳].

فصلنامه علمی-ترویجی، سال چهارم، شماره ۳، پائیز ۱۳۹۳





(الف)



(ب)

شکل ۵- ریزساختار ذرات کپسولی شده [۱].

پس از آن، پژوهشگران توانستند صفحات پراکنده و ورقه‌ای شده Cloisite 30B را درون قطره استیرن - بوتیل آکریلات در مجاورت SDS، Span 80 و HD (ماده آبریز) با اعمال امواج قوی فراصوت کپسولی کنند. قطره‌هایی در این روش سنتز شد که قطر آنها در محدوده ۳۵۰-۸۰ nm بود و ریزساختار کروی و کپسولی شده داشتند. نقش HLB عامل فعال سطحی، نوع و زمان افزودن مواد از عوامل مهم این کپسولی کردن محسوب می‌شدند [۱].

انتخاب نانو مواد و خواص ایجاد شده

معمولاً برای ساخت نانوکامپوزیت از موادی متفاوت نظیر پرکننده یا رنگدانه استفاده می‌شود که لازم است حداقل یکی از ابعاد آنها زیر ۱۰۰ nm باشد. بدین منظور، سه نوع ماده پرکننده تعریف شده است که عبارتند از [۱۲، ۱۳]:

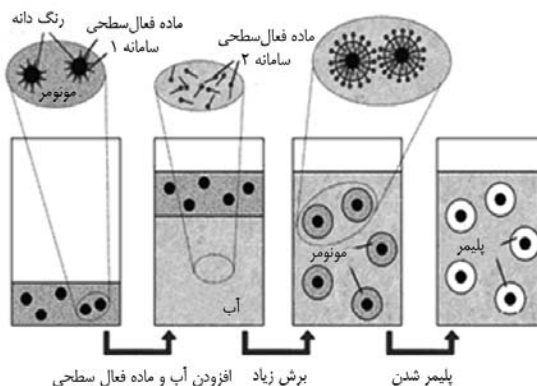
الف- پرکننده‌های سه‌بعدی، ذرات پرکننده‌ای که هر سه بعد آنها در

همزن‌های مغناطیسی به کار برد. برای ایجاد ذرات بسیار ریز در حد نانو و میکرون باید از انرژی زیادی استفاده کرد [۴]. تاکنون از همگن‌سازهای پرفشار، همچون سامانه‌های روتور-استاتور استفاده می‌شد که هیچ یک بازده دستگاه‌های صوت‌دهی را نداشتند (شکل ۳) [۴]. با وجود دستگاه‌های صوت‌دهی پیشرفت‌های عظیمی در صنعت لانتکس‌های ریزامولسیون حاصل شد [۴-۶].

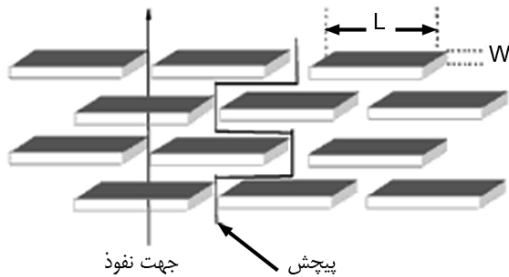
کپسولی کردن مواد غیرپلیمری در قطره‌های پلیمر

در یک سامانه ریزامولسیون که هدف کپسولی کردن مواد معدنی درون قطره‌های پلیمر است، باید دو مرحله تهیه فاز آبی و آلی اجرا شود که در شکل ۴ نیز نمایی از اجرای آن ارائه شده است. ابتدا مواد معدنی در فاز مونومری توزیع می‌شوند. رنگدانه‌های آبدوست نیاز به سطح آبریز دارند تا به خوبی در فاز آبریز یعنی مونومر توزیع شوند و برعکس. معمولاً با انتخاب سامانه عامل فعال سطحی ۱ (شکل ۴) که حاوی مقدار متوازن آبدوست-چربی دوست (hydrophilic - lipophilic balance, HLB) کوچکی باشد، قابل اجراست. سپس، این مخلوط به کمک یک امولسیون کننده در فاز آب پخش می‌شود که دارای HLB بیشتری باشد (سامانه ۲ در شکل ۴). در این حالت است که قابلیت همسان‌سازی سطح پلیمر و مونومر با آب به خوبی ایجاد می‌شود [۷، ۸].

Landfester بیان می‌کند که بدین روش Erdem و همکاران توانستند TiO_2 را به روش پلیمر شدن ریزامولسیونی درون ذرات پلیمر کپسولی کنند. ذرات $CaCO_3$ نیز توسط سایر پژوهشگران با همین روش کپسولی شد [۸، ۹]. بعدها حتی توانستند پودر انواع رنگدانه‌ها یا حتی کربن سیاه را با اجرای همین روش درون انواع مختلف قطره‌های پلیمر از جنس و اندازه‌های متفاوت کپسولی کنند (شکل ۵) [۱۰، ۱۱].



شکل ۴- روش کپسولی شدن در پلیمر شدن ریزامولسیونی [۸].



شکل ۶- نمایشی از مسیر نفوذ در میان بستر نانوکامپوزیت [۱۵].

در این شکل، w ضخامت و L طول لایه‌های نانوخاک رس است. مطابق با این شکل، مسیر پریپیچ و خمی در برابر نفوذ مواد بیرونی ایجاد می‌شود که هرچه درجه لایه‌ای شدن و ورقه‌ای شدن صفحات نانوخاک رس بیشتر باشد، مقاومت بهتری در برابر نفوذ گازها، بخار آب و آب ایجاد می‌کند. براساس مطالعات انجام شده نسبت منظر، مساحت سطح و درجه لایه‌ای شدن نقش بسزایی در این فرایند دارد [۱۵]. از مدل‌های ارائه شده در این زمینه می‌توان به مدل اولیه نلسون (Nielson) اشاره کرد که مقاومت در برابر نفوذ را تابعی از کسر حجمی پرکننده یا همان نانوخاک رس می‌داند:

$$\frac{P_0}{P}(1-\phi) = 1 + \frac{\alpha\phi}{2} \quad (1)$$

در این معادله، ϕ کسر حجمی نانوخاک رس، α نسبت منظر نانوخاک رس، P و P_0 به ترتیب نفوذپذیری نانوکامپوزیت و پلیمر معمولی است. بعدها توسط Cussler معادله نلسون اصلاح و برای بررسی نفوذ مواد گازی شکل در غشاهای پلیمری استفاده شد:

$$\frac{P_0}{P}(1-\phi) = 1 + \frac{\alpha^2\phi^2}{4} \quad (2)$$

از موارد مورد توجه در فرایند نفوذناپذیری، ایجاد و ساخت ذرات پلیمری با پایداری ابعادی و همچنین زیرساختارهای کنترل شده برای صنایع لاتکس است. پلیمرهای متداول در صنایع به حالت لاتکس در جدول ۱ آمده است.

بنابراین، از موارد بااهمیت این است که در تهیه نانوپوشش یا سایر محصولات بتوان مواد مختلف چون رنگدانه‌ها (آلی یا معدنی) را از راه کپسولی شدن درون نانوقطره‌های پلیمر جاسازی کرد و یک سامانه ترمودینامیکی پایدار را ارائه داد. این کار با انتخاب عوامل فعال سطحی (برای کنترل کشش بین سطحی)، آغازگرها و

مقیاس نانو باشد، نظیر نانوذرات سیلیکا. ب- فقط دو بعد ذره پرکننده در مقیاس نانو باشد، نظیر تاربلورهای سلولوز و نانولوله‌های کربن که دارای ساختار طولی هستند. ج- فقط یک بعد از ابعاد پرکننده در مقیاس نانو باشد، مانند صفحات نانوخاک رس که در حقیقت ضخامت هر صفحه در محدوده ۱ nm است.

پژوهش‌های انجام شده درباره این گونه نانومواد و نانوکامپوزیت‌های آنها با سرعت فراوانی در حال گسترش است. چرا که در حالت کاربردی شدن این محصولات، خواص برجسته‌ای از نانوکامپوزیت در مقایسه با میکروکامپوزیت حاصل می‌شود نظیر [۱۴-۱۲]:
- مقاوم بودن در برابر نفوذ آب، گاز و حتی هیدروکربن‌ها،
- بهبود مقاومت شیمیایی با حفظ ظاهر سطح محصول در برابر حلال‌ها (به خاطر جذب کمتر حلال) و
- بهبود خواص مکانیکی، پایداری گرمایی، مقاومت به شعله و پایداری ابعادی در وزن کمتر محصول نانوکامپوزیت نسبت به میکروکامپوزیت.

ناتراواشدن فیلم پلیمر

رزین و پراکنش‌های پایه‌آبی پلیمر دارای بازارهای جهانی در صنایعی چون پوشش، رنگ، کاغذ، درزگیر، چسب و پشت‌پوش فرش هستند که عمدتاً از روش‌های مختلف پلیمر شدن امولسیون نظیر انواع امولسیون مستقیم یا معکوس مونومر در آب تهیه می‌شوند. در همه این گونه موارد، مسیر پریپیچ و خم نفوذ ناشی از وجود نانوذرات خاک رس در لاتکس، مانع از تراوایی فیلم پلیمری می‌شود، بدون اینکه سایر خواص آن تضعیف شوند. استفاده از آب در رزین پایه آبی، به‌ویژه به خاطر هم‌خوانی بیشتر با محیط زیست، سمیت کمتر، شکل‌پذیری راحت‌تر و سطح خوب برای چاپ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. امروزه، براساس ترکیب درصد و نوع حلال در رزین، سه نوع پوشش یا رنگ تعریف شده است:

- ۱- پوشش‌های عاری از حلال که تمام مواد به طور مستقیم در رزین توزیع می‌شوند.
 - ۲- پوشش‌های حلالی که تمام مواد افزودنی، رنگ و رزین در حلال توزیع می‌شوند.
 - ۳- پوشش‌های پایه آبی که همه اجزا در آب توزیع شده‌اند.
- در تمام این حالات می‌توان پوشش‌های عامل‌دار با خواص برجسته فیزیکی، مکانیکی یا شیمیایی نظیر پوشش یا فیلم‌های نفوذناپذیر را تهیه کرد [۹]. نمایشی از توزیع صفحات نانوخاک رس در بستر پلیمر در شکل ۶ ارائه شده است.

جدول ۱- لاتکس‌های پلیمری متداول در صنعت [۹].

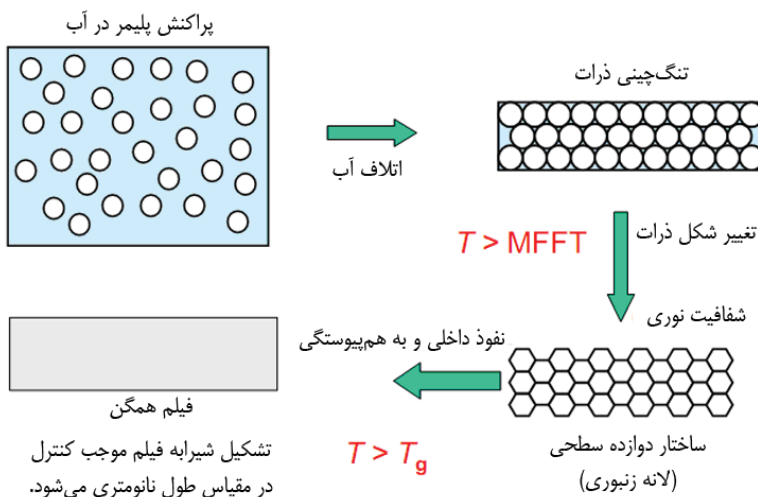
کاربردها	انواع پلیمر مصرفی
رنگ‌ها	وینیل استات-کوپلیمر دی‌بوتیل مائتات، آکرلیک‌ها کوپلیمر استیرن-آکرلیک، کوپلیمر وینیل استات-بوتیل آکریلات، کوپلیمر استیرن-آکریلات
چسب‌ها	لاستیک طبیعی، لاستیک استیرن-بوتادی‌ان، وینیل استات، آکرلیک، کلروپرن
پوشش کاغذ پشت‌پوش فرش	استیرن، بوتادی‌ان، آکرلونیتریل، استرهای آکرلیکی SBR کربوکسیل‌دار شده

فرایند تشکیل فیلم نانوکامپوزیت

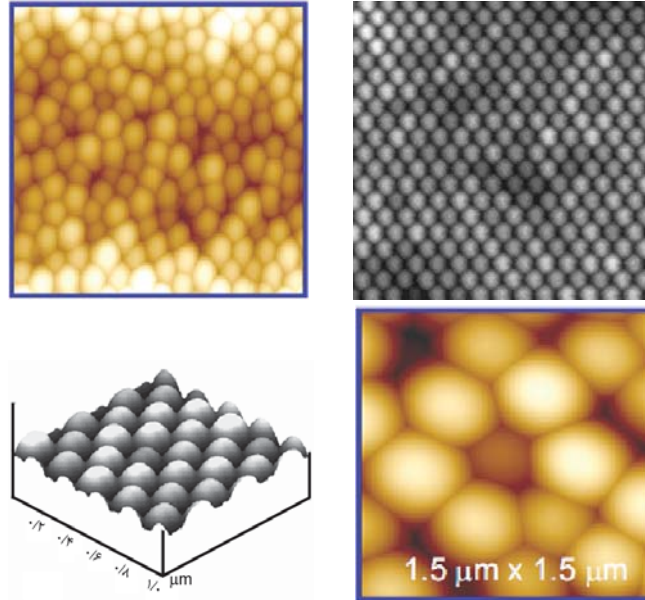
هنگامی که پوشش پلیمری نانراتراوی پایه آبی روی سطح کاغذ یا هر بستری کشیده می‌شود، ابتدا آب موجود در لاتکس شروع به تبخیر می‌کند. سپس، ذرات پلیمر به سمت هم حرکت کرده، در هم فرومی‌روند تا فضاهای آزاد و خالی با ذرات پلیمر پر می‌شوند و فیلمی عاری از هر فضای خالی حاصل می‌شود (شکل ۷).

درحقیقت، ذرات پلیمر ابتدا لخته می‌شوند، سپس منعقد شده و یک فیلم واقعی را ایجاد می‌کنند. برای ایجاد یک فیلم مناسب عوامل زیادی مورد توجه هستند، نظیر حداقل دمای لازم برای تشکیل فیلم (MFFT) که رابطه مستقیمی با T_g پلیمر و دمای سرویس‌دهی محصول دارد. اندازه ذرات و توزیع آن، شکل‌شناسی ذرات (اینکه ذرات کروی یا به شکل هسته - پوسته باشند) یا اینکه مخلوط و

گاهی کومونومرهای عامل‌دار انجام می‌شود [۹، ۱۶]. سنتز این گونه رزین‌های پایه آبی (انواع لاتکس‌های آکرلیک، استیرن-آکرلیک، استیرن-بوتادی‌ان حاوی نانومواد) از روش‌های امولسیون، تعلیق، محلولی، ریزامولسیون یا پیکرینگ قابل اجراست [۱۷، ۱۸]. اگر این گونه پوشش‌های پایه‌آبی حاوی نانوذرات خاک رس با ساختارهای کنترل شده هسته-پوسته یا پیکرینگ باشند، به خاطر خواص جالب سازگاری با محیط زیست از یک طرف و راحتی و آسانی فرایند تشکیل فیلم از طرف دیگر در صنایع بسته‌بندی، دارویی، کاغذ، مقواسازی، رنگ و انواع پوشش‌های محافظ و عایق‌بندی پشت‌بام و ساختمان‌ها کاربرد دارند. به‌ویژه در صنایع رنگ و پوشش‌های مواد که در برابر گاز، بخار آب، رطوبت و بو مقاوم باشند، بسیار مورد نیاز است.



شکل ۷- فرایند تشکیل فیلم از ذرات لاتکس [۱۹].

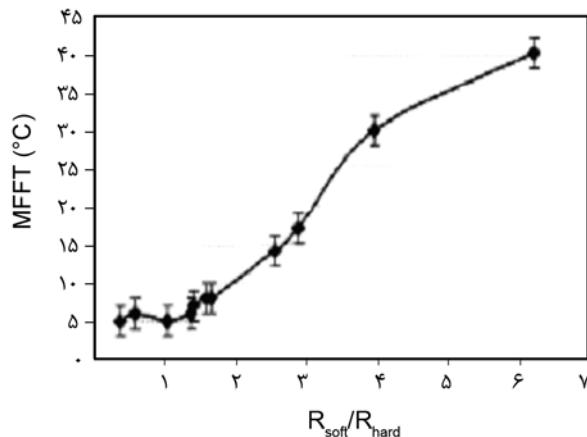


شکل ۸- تصاویر AFM از نحوه قرارگیری ذرات در فرایند لخته شدن قطره‌های پلیمر [۱۹،۲۰].

شیشه‌ای مختلف استفاده شده باشد. این ارتباط در شکل ۱۰ ارائه شده است [۱۹،۲۱].
به عبارتی، نیروی محرکه برای تشکیل فیلم همان کاهش در انرژی آزاد گیبس ΔG است که با انعقاد ذرات اتفاق می‌افتد:

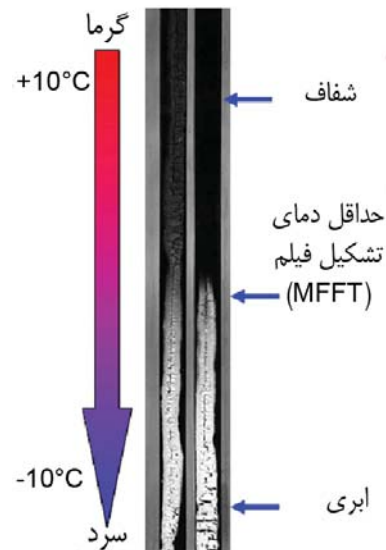
$$\Delta G = \gamma \Delta A \quad (3)$$

γ انرژی سطح برحسب Jm^{-2} و ΔA تغییرات مساحت تماس در حین تشکیل قطره‌هاست. فرایند همگن‌سازی با دستگاه‌های پرانرژی انجام می‌شود تا قطره‌های بزرگ برش زده شده و به ذرات در حد



شکل ۱۰- اثر نسبت اندازه ذرات بر دمای MFFT [۱۹،۲۱].

آلیاژی از ذرات متفاوت چه از نظر جنس و چه اندازه، به ویژه اگر حاوی نانومواد نیز باشند، همگی بر کیفیت و سرعت تشکیل فیلم اثر بسزایی دارند، همان‌گونه که در شکل ۸ نمایان است، ابتدا دسته‌هایی از ذرات به‌طور اتفاقی با هم جمع شده، در مرزها در کنار یکدیگر به شکل قطره‌های کمی پهن‌تر درآمده و نهایتاً پس از تغییر شکل‌های لازم، فیلم خشک را ایجاد می‌کنند [۱۹،۲۰].
از جمله موارد اثرگذار بر MFFT (شکل ۹)، نسبت اندازه ذرات نرم به سخت است، به ویژه اگر در لاتکس از مونومرهای با دماهای



شکل ۹- نمایی از بررسی تجربی دمای MFFT [۱۹].

جدول ۲- فرایندهای استفاده شده برای میکروکپسولی کردن [۹].

فرایندهای فیزیکی	فرایندهای شیمیایی
خشک‌کن افشانه‌ای	تعلیق
خشک‌کن با چند نازل	امولسیون
کپسولی شدن در خلا	تعلیق
کپسولی شدن الکتروستاتیک	تراکمی، ریزامولسیون، کپسولی شدن با سل-ژل، کپسولی شدن در محیط ابر بحرانی CO ₂

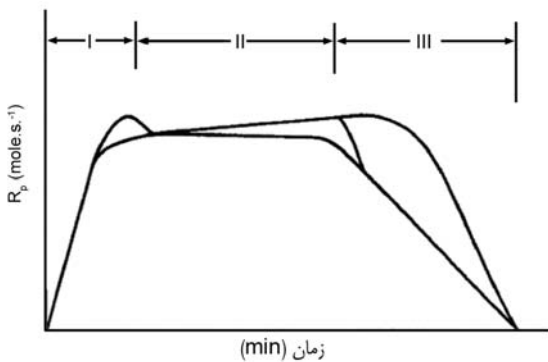
نانو تبدیل شوند (جدول ۲). گزارش شده است، برای لخته شدن $N = 10^{17}$ ذره با قطر 200 nm و $\gamma = 3 \times 10^{-2} \text{ Jm}^{-2}$ باید مقدار ΔG در حدود 390 J باشد.

مقایسه سازوکار پلیمر شدن ریزامولسیونی

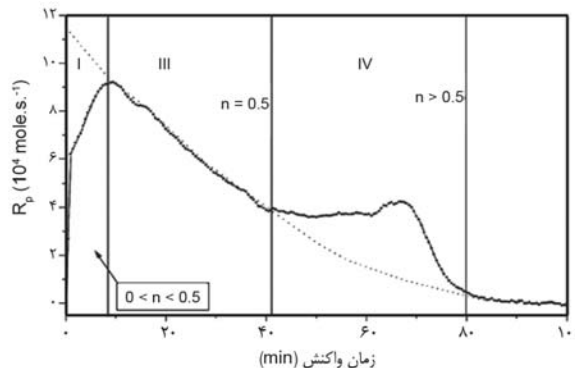
در حقیقت طبیعت، کپسول بزرگی از مواد (از محدوده ماکرو تا نانو و حتی کوچک‌تر) است و مانند پاکتی همه جهان را در خود برگرفته تا از زیان‌های محیطی در امان باشند. فناوری کپسولی کردن در تهیه رنگ‌های کپسول شده حتی برای صنایع کاغذ نیز مناسب است تا هدف کپی کردن با آنها بهتر از کاغذهای کربن رعایت شود. با روش کپسولی کردن، می‌توان تمام مواد (جامد، مایع و گاز) را از خطرهای محیطی حفظ کرد. در اینجا ایجاد سازگاری بین هسته - پوسته، به ویژه در سامانه‌های کنترل و رهایش دارو، امری ضروری است. از ریزساختارهای میکروکپسولی می‌توان به انواع ماتریس‌ها، چندهسته‌ای و تک‌هسته‌ای اشاره کرد که با انواع فرایندهای شیمیایی یا فیزیکی قابل تهیه هستند [۹]. در اصل، درجه زیاد کپسولی شدن به خاطر سازوکار منحصر به

فرد هسته‌گذاری در سامانه ریزامولسیون است. در بررسی سینتیک این واکنش‌ها مشاهده می‌شود (شکل‌های ۱۱ و ۱۲)، رادیکال‌ها به محض تولید، وارد قطره مونومر می‌شوند و پس از واکنش با مونومر در درون قطره آن، تولید زنجیرهای پلیمری می‌کنند. با انتخاب مناسب عوامل فعال سطحی می‌توان هسته مورد نظر (مواد معدنی) را به راحتی درون قطره پلیمر (پوسته) یا برعکس کپسولی کرد. از دیگر مزایای جالب توجه سامانه ریزامولسیون، افزون بر کنترل شکل‌شناسی و نانوکپسولی شدن، می‌توان به تولید لاتکس با درصد جامد زیاد و در عین حال گرانبوی بسیار کم اشاره کرد.

از دیگر سامانه‌های جدید با کاربری جالب، پلیمر شدن پیکرینگ یا پلیمر شدن امولسیونی بدون ماده فعال سطحی است که سازوکار اصلی هسته‌گذاری آن سامانه همگن است. به طوری که هسته‌ها از تجمع اولیگومرهایی که در فاز آبی رسوب کرده‌اند، ساخته می‌شوند. سپس، مونومرها به این مواضع هسته‌گذاری مهاجرت می‌کنند [۲۳]. این سامانه پلیمر شدن به شکل ریزامولسیونی (مستقیم یا معکوس) نیز قابل اجراست. در این حالت، ساختارهایی از قطره‌های پلیمر ایجاد می‌شود که ذرات جامد معدنی روی سطح آنها قرار می‌گیرند.

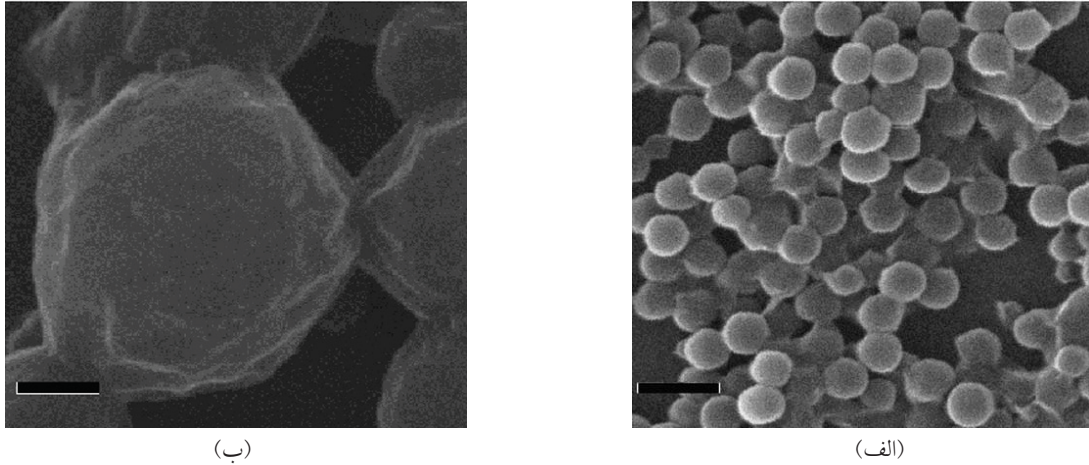


(ب)

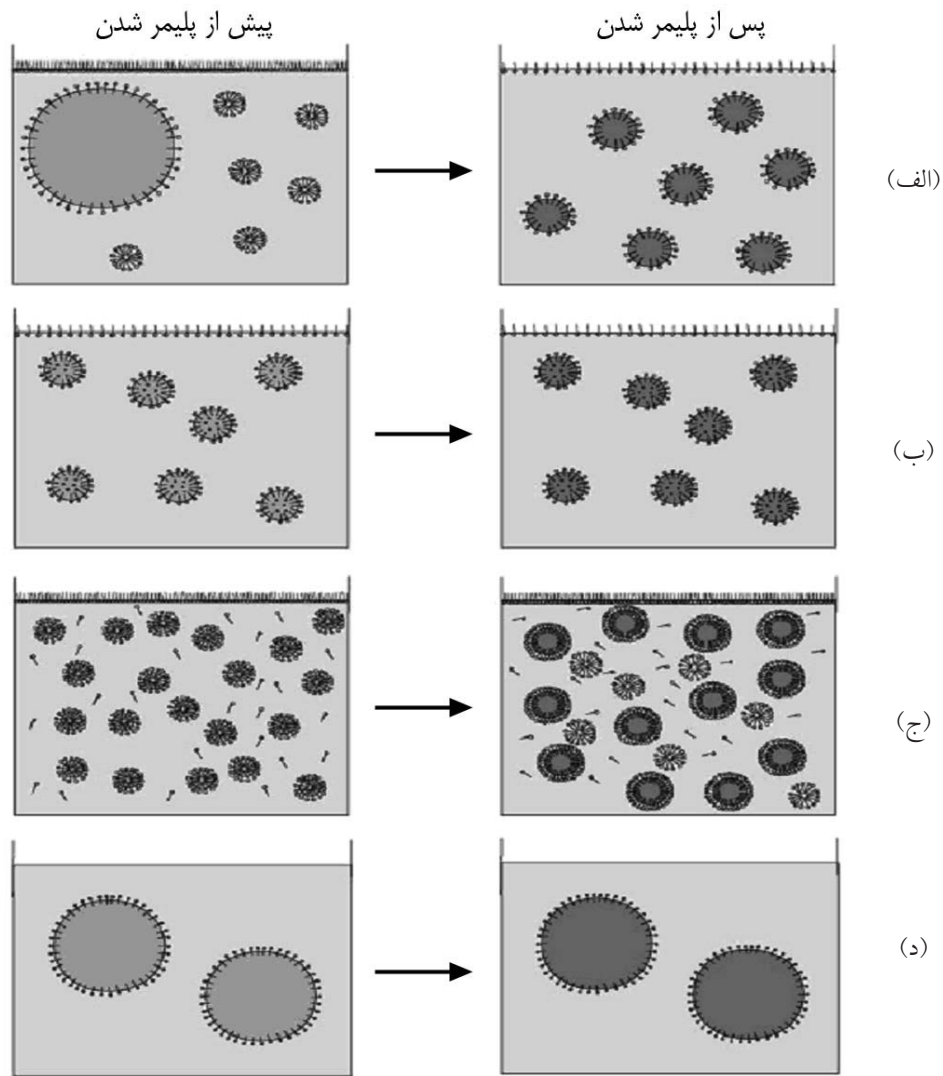


(الف)

شکل ۱۱- منحنی گرماسنجی برای سامانه پلیمر شدن: (الف) روش ریزامولسیونی و (ب) روش امولسیونی [۲۲].



شکل ۱۲- تصاویر SEM از ذرات پلیمر پایدار شده با صفحات نانورس با بزرگ‌نمایی: (الف) ۱۵۰ nm و (ب) ۵۰ nm [۲۶].



شکل ۱۳- مقایسه انواع فرایندها: (الف) امولسیون، (ب) ریزامولسیون، (ج) میکروامولسیون و (د) تعلیقی [۸].

روغن در سامانه‌های امولسیون حدوداً صفر است. ولی در سامانه ریزامولسیون، مقدار آن بیشتر از صفر است.

د- برای داشتن یک سامانه ریزامولسیون پایدار به انرژی برشی زیادی نیاز است تا حالت تعادل بین شکافت و هم‌جوشی قطره‌ها (droplets fission and fusion) ذرات برقرار شود. این در حالی است که تشکیل میکروامولسیون‌ها خود به خود است. مقایسه این تفاوت‌ها در شکل ۱۳ ارائه شده‌اند.

پلیمر شدن پیکرینگ

از دیگر روش‌های جالب کنترل ریزساختار، پلیمر شدن پیکرینگ است که به شکل ریزامولسیون نیز قابل اجراست. در این روش، به جای مواد فعال سطحی از ذرات جامد برای پایداری قطره‌های سنتز شده پلیمر استفاده می‌شود.

از دیگر مزایای این پلیمر شدن، استفاده مستقیم از لاتکس ساخته شده پس از سنتز است، چرا که محصولات سنتز شده، امولسیون مستقیم پلیمر در آب هستند که با تبخیر آب می‌توان پوشش مناسبی از لاتکس را با ساختار کنترل شده روی بستر مورد نظر (فلز، چوب، پلیمر یا پلاستیک) به دست آورد، به شرطی که انتخاب مواد و مونومرها با طراحی‌های لازم همراه باشد.

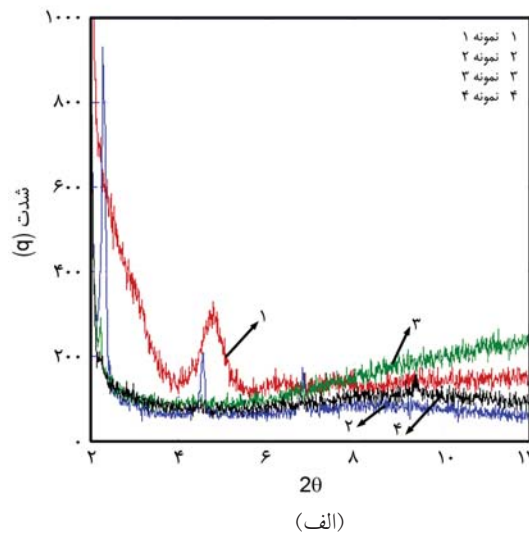
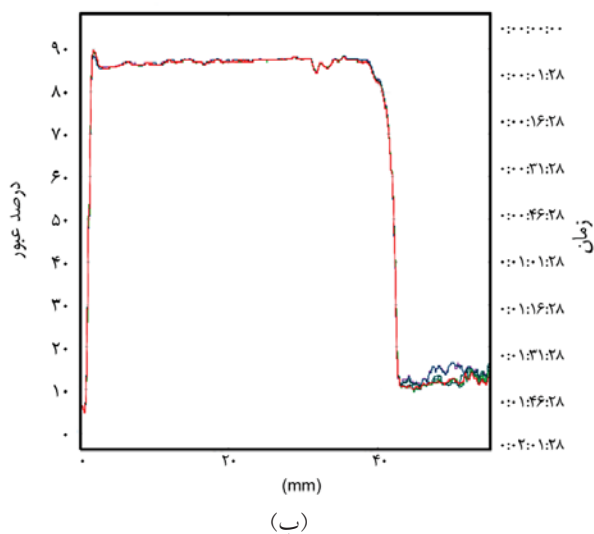
عموماً در این گونه سنتزها می‌توان از نانوخاک رس به جای ذرات جامد استفاده کرد تا در حالت امکان به طور درجا ورقه‌ای یا لایه‌ای شوند. آنگاه ورقه‌ها، روی سطح قطره‌های سنتز شده را گرفته و آنها را پایدار می‌کنند. فیلمی که از این گونه لاتکس‌ها حاصل می‌شود،

تمام این روش‌ها، قابلیت اجرای مستقیم یا معکوس را دارند. در نهایت، سامانه ریزامولسیون حاوی قطره‌های بسیار کوچک در محدوده ۵۰-۵۰۰ nm است که با اعمال برش شدید و استفاده از عامل آبگریز یا کمک پایدارکننده تهیه شده است. تفاوت‌های اساسی نیز بین سامانه‌های درشت‌امولسیون، میکروامولسیون، تعلیق با ریزامولسیون وجود دارد که بدان‌ها اشاره می‌شود:

الف - امولسیون‌ها حاوی قطره‌های با اندازه ۱ μm تا ۱۰ μm هستند. آنها دارای میسل‌هایی هستند که یا خالی بوده یا به وسیله مونومر متورم شده‌اند و مکان اصلی هسته‌گذاری در پلیمر شدن امولسیون محسوب می‌شوند. حال آنکه در ریزامولسیون، هسته‌گذاری به وسیله قطره‌های مونومر انجام می‌گیرد که بلافاصله با ورود رادیکال‌ها تبدیل به ذرات پلیمری می‌شوند. اصطلاحاً به آن کپی یک به یک (copy of one to one) می‌گویند.

ب- در پلیمر شدن امولسیون، مونومرها از قطره‌های مونومر پخش شده در محیط آبی به درون میسل یا ذرات پلیمری نفوذ می‌کنند. حال آنکه در پلیمر شدن ریزامولسیون، پدیده نفوذ قطره‌های مونومر وجود ندارد، بلکه مونومر در درون قطره‌ها یک‌باره به وسیله رادیکال‌های وارد شده به آن تبدیل به ذرات پلیمر می‌شود.

ج- سامانه‌های امولسیون به دلیل استفاده از مقادیر زیاد ماده فعال سطحی از نظر ترمودینامیکی پایدارند. در حالی که در سامانه‌های ریزامولسیون از مقدار خیلی کم ماده فعال سطحی استفاده می‌شود تا میسلی تشکیل نشود. از این رو، این سامانه‌ها به طور بحرانی پایدار می‌شوند، به نحوی که انرژی بین سطحی دو فاز آب و



شکل ۱۴- ریزساختار کاملاً ورقه‌ای از ذرات پلیمری پایدار شده با صفحات نانوخاک رس [۲۷].

نتیجه‌گیری

استفاده از عوامل فعال سطحی به منظور ایجاد پایداری در لاتکس‌های پلیمری ساخته شده در اکثر فرایندهای امولسیون، امری رایج و متداول است. با انتخاب روش ریزامولسیون و پایدارکننده مناسب قادر به کنترل ریزساختار ذرات نانوخاک رس در فرایند تشکیل فیلم پلیمر از لاتکس پایه آبی خواهیم بود. این ریزساختار که می‌تواند به شکل هسته-پوسته یا پیکرینگ باشد، کاربردهای جدیدی را برای صنعت بسته‌بندی نانومواد به ارمغان می‌آورد. در این حالت است که ذرات نانوخاک رس پس از ورقه‌ای شدن کامل نسبت به ذرات پلیمر طوری آرایش می‌یابند که فیلم مزبور از خواص ویژه‌ای برخوردار می‌شود. به ویژه، اگر روش پیکرینگ ریزامولسیون اجرا شود، نانومواد نقش عوامل فعال سطحی را ایفا می‌کنند و دیگر نیازی به این مواد نخواهد بود. در این حالت، مشکلات مربوط به مهاجرت عوامل فعال سطحی به سطح فیلم پلیمر و در نتیجه تضعیف بعضی خواص وجود نخواهد داشت.

دارای ساختار بسیار مستحکم لانه زنبوری بوده و پوشش حاصل را در برابر آب، حلال، مواد شیمیایی و حتی گازها یا بخار آب بسیار ناتراوا می‌کند [۲۳-۲۵].

با توجه به اینکه ذرات حاصل از این روش، ساختاری شبیه هسته - پوسته دارند، برای سامانه‌های دارورسانی آهسته رهش نیز کارآمد هستند. بنابراین، با روش پیکرینگ یا به عبارتی سامانه‌های بدون صابون (بدون عوامل فعال سطحی) تاکنون موفق به تهیه لاتکس‌های با درصد جامد زیاد و همچنین خواص عالی ناتراوایی شده‌اند که در حالت صنعتی شدن افق عظیمی بر صنایع بسته‌بندی نانو می‌گشایند. نظیر لاتکس‌های با درصد جامد زیاد (که بسیار پایداراند) و خواص عالی ناتراوایی فیلم نانوکامپوزیتی که به خاطر ریزساختار کاملاً ورقه‌ای و کنترل شده نانوخاک رس نسبت به قطره‌ها کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات حتی در درصد‌های زیاد نانوخاک رس حاصل شد که در شکل ۱۴ از نمودارهای XRD و پایداری لاتکس نسبت به زمان نگهداری نمایان است [۲۷].

مراجع

- Mirzataheri M., *Acrylic-Based Nanocomposite Barrier Coatings Including Nanoclay Prepared via Miniemulsion Polymerization*, PhD Thesis, IPPI, Iran, 2009.
- Khamisabadi S., Mirzataheri M., and Salimi A., Emerging Factors on Pickering Emulsion, *Basparesh (In Persian)*, **2**, 30-39, 2012.
- Antoniette M. and Landfester K., Polyreactions in Miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689-757, 2002.
- Goikoetxea M., *Miniemulsion Polymerization*, EPP Course, Polymat, Donostia-San Sebastian, 2009.
- Asua J.M., Miniemulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1283-1346, 2002.
- Amaral M.D. and Asua J.M., Synthesis of Large, High Solid Content Latexes by Miniemulsion Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 17, 4222-4227, 2004.
- Russum J.P., Barbre N.D., Jones C.W., and Schork F.J., Miniemulsion Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer, Polymerization of Vinyl Acetate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2188-2193, 2005.
- Landfester K., Miniemulsion Polymerization and the Structure of Polymer and Hybrid Nanoparticles, *Angew. Chemie*, **48**, 25, 4488-4507, 2009.
- Ghosh S.K., *Functional Coatings by Polymer Microencapsulation*, Wiley, Weinheim, 2006.
- Mahdavian A.R., Ashjari M., and Bayat Makoo A., Preparation of Poly(styrene-methylmethacrylate)/SiO₂ Composite Nanoparticles via Emulsion Polymerization, *Euro. Polym. J.*, **43**, 336-344, 2007.
- Mahdavian A.R., Ashjari M., and Salehi H., Nanocomposite Particles with Core-Shell Morphology, I. Preparation and Characterization of Fe₃O₄-Poly(butyl acrylate-Styrene) Particles via Miniemulsion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1242-1249, 2008.
- Diaconu G., *Production of Waterborne Polymer/clay Nanocomposite*, Universidad del Pais Vasco, Polymat, Spain, PhD Thesis, 2008.
- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-Layered Silicate Nanocomposite, *Mat. Sci. Eng.*, **28**, 1-63, 2000.
- Biswas M. and Ray S.S., Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-Montmorillonite Nanocomposites,

- Adv. Polym. Sci.*, **155**, 167-221, 2001.
15. Choudalakis G. and Gotsis A.D., Nanocomposites: A Review, *Eur. Polym. J.*, **45**, 967-984, 2009.
 16. Tong Z., *Water-based Suspension of Polymer Nanocomposite Prepared via Miniemulsion Polymerization*, Georgia Institute of Technology, USA, PhD Thesis, 2007.
 17. Padgett J.C., Polymers for Water-based Coatings – A Systematic Overview, *J. Coat. Technol.*, **66**, 89-105, 1994.
 18. Arshady R., Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey, *Colloid. Polym. Sci.*, **270**, 717-732, 1992.
 19. Keddie J.L., *Film Formation of Water-Based Coatings*, EPP Course, Donostia-San Sebastian, 2009.
 20. Tzitzinou A., Keddie J.L., Geurts J.M., Peters A.C.I.A., and Satguru R., Film Formation of Latex Blends with Bimodal Particles Size Distribution, *Macromolecules*, **33**, 2695, 2000.
 21. Colombini D., Hassander H., Karlsson O.J., and Maurer F.H.J., Influence of the Particle Size Ratio on the Morphology and Viscoelastic Properties of Bimodal Hard/ Soft Latex Blends, *Macromolecules*, **37**, 6865-6873, 2004.
 22. Landfester K., Berchthold N., Tiarks F., and Antonietti M., Formulation and Stability Mechanisms of Polymerizable Miniemulsions, *Macromolecules*, **32**, 5222–5228, 1999.
 23. Voorn D.J., Ming W., and Van Herk A.M., Clay Platelets Encapsulated inside Latex Particles, *Macromolecules*, **39**, 4654-4656, 2006.
 24. Bourgeat Lami E., Guimaraes T.R., Pereira A.M.C., Alves G.M., Moreira J.C., Putaux J., and dos Santos A.M., High Solids Content, Soap Free, Film Forming Latexes Stabilized by Laponite Clay Platelets, *Macromol. Rapid Commun.*, **31**, 1874-1880, 2010.
 25. Teixeira R.F.A., McKenzie H.S., Boyd A.A., and Bon S.A.F., Pickering Emulsion Polymerization Using Laponite Clay as Stabilizer to Prepare Armored ‘Soft’ Polymer latexes, *Macromolecules*, **44**, 7415–7422, 2011.
 26. Khamisabadi S., Mirzataheri M., and Salimi A., Synthesis of Organic-inorganic Nanocomposites Latex via Pickering Polymerization Using Nanoclay as Surfactant, *ICNS5*, Kish- Iran, 2014.
 27. Mirzataheri M. and Lotfeali M., High Solid Content Copoly(Styrene- Butyl Acrylate)- Montmorillonite Nanocomposites, *ISPST 2012*, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran, 2012.