

Polymerization
Quarterly, 2019
Volume 9, Number 2
Pages 48-60
ISSN: 2252-0449

Effective Parameters on Optimization of Preparation of Acrylic-styrene Latex

Moslem Zhubin*, Hamideh Hajiha

Fars Chemical Industries Company (FCIC), P.O. Box 73419-85895, Shiraz, Iran

Received: 6 February 2019, Accepted: 18 May 2019

Abstract

Acrylic-styrene latexes are being used in various industries such as textiles, rubber, plastics, adhesives and coatings due to unique properties such as good durability, compatibility with other materials, adhesion and ability to form continuous film, high resistance to ultra violet, oxygen, water and solvents. In this paper, the most effective factors on optimization of acrylic-styrene latexes' synthesis are studied namely: the type and concentration of monomer, initiator and emulsifier, and temperature of polymerization reaction. Optimized stable latex with the desirable performance may be achieved through the following conditions: using butyl acrylate monomer as an optimum acrylate monomer in combination with styrene hard monomer in the weight ratio 1-1.35, respectively; adding functional monomers like α -methacrylic and acrylic acid of about 2 wt% relative to the total weight of monomers, improving the film forming process via imparting cross-linking sites into the acrylic chains; utilizing anionic emulsifier alone (like DSB and SDS) or in combination with nonionic ones (like OP-10 and TX100) of about 0.5 wt% to 3 wt% of the monomers; and using radical initiators like persulfates of potassium and ammonium of about 0.25-0.5 wt% relative to the total monomers' weights. The reaction optimum temperature range is determined to be approximately 75-80 °C. Adding fillers such as rosin and silica nanoparticles into the acrylic-styrene matrix as much as 4 and 5 wt%, respectively, results in improved water resistance of their films.

Key Words

emulsion polymerization,
latex,
styrene,
acrylic,
emulsifier

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m_zhubin@yahoo.com

پارامترهای اثر گذار بر بهینه‌سازی تهیه لاتکس آکرلیک-استیرن

مسلم ژوبین*، حمیده حاجیها

شیراز، شرکت صنایع شیمیایی فارس، صندوق پستی ۷۳۴۱۹-۸۵۸۹۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۱/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۸/۲/۲۸

لاتکس‌های آکرلیک-استیرن به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی مانند دوام خوب، سازگاری با سایر مواد، چسبندگی و قابلیت تشکیل فیلم پیوسته، مقاومت عالی در برابر نور فرابنفش، اکسیژن، آب و حلال‌ها عمدتاً در صنایع مختلف مانند نساجی، لاستیک، پلاستیک، چسب و پوشش استفاده می‌شوند. در این مقاله، مهم‌ترین عوامل موثر بر بهینه‌سازی تهیه لاتکس آکرلیک-استیرن، شامل نوع و غلظت مونومر، آغازگر و امولسیون‌کننده و دمای واکنش پلیمر شدن، مطالعه شده است. دستیابی به لاتکس پایدار با کارایی مطلوب در شرایطی امکان‌پذیر است که عبارت‌اند از: استفاده از مونومر بوتیل آکریلات به‌عنوان مونومر بهینه آکریلاتی در نسبت استیرن به بوتیل آکریلات در حدود ۱/۳۵-۱، افزودن مونومرهای عامل‌دار مانند α -متاکریلیک و آکرلیک اسید در حدود ۲٪ wt که با ایجاد پیوندهای عرضی با سایر مونومرها سبب بهبودی تشکیل فیلم می‌شوند، استفاده از امولسیون‌کننده آنیونی (مانند DSB و SDS) به‌تنهایی یا در ترکیب با امولسیون‌کننده‌های غیریونی (مانند OP-10 و TX100) در حدود ۰/۵٪ wt تا ۳٪ wt بر حسب مونومر و استفاده از آغازگرهای رادیکالی مانند پرسولفات‌های پتاسیم و آمونیوم در حدود ۰/۲۵-۰/۵٪ wt نسبت به وزن کل مونومرها. محدوده دمایی بهینه واکنش در حدود ۷۵-۸۰°C تعیین شده است. افزایش پرکننده‌هایی مانند راتیانه و نانوذرات سیلیکا به سامانه آکرلیک-استیرن به مقدار به‌ترتیب ۴ و ۵٪ وزنی باعث بهبود خاصیت مقاومت در برابر آب فیلم آن‌ها می‌شود.

بسیار ش
فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۲،
صفحه ۶۰-۴۸، ۱۳۹۸
ISSN: 2252-0449

چکیده



مسلم ژوبین



حمیده حاجیها

واژگان کلیدی

پلیمر شدن امولسیون،
لاتکس،
استیرن،
آکرلیک،
امولسیون‌کننده

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m_zhubin@yahoo.com

مقدمه

محصول واکنش پلیمرشدن امولسیون، پراکندگی کلئیدی ذرات پلیمری در آب است که لاتکس نامیده می‌شود. به‌طور کلی، لاتکس‌ها شامل ۷۰-۲۰ جامد و ذراتی با اندازه ۵۰-۱۰۰۰ nm هستند. هر ذره از ۱۰۰۰۰-۱ زنجیر پلیمری و هر زنجیر پلیمری از ۱۰۶ - ۱۰۲ واحد مونومری تشکیل شده است. استفاده از لاتکس‌ها به دلیل آثار بسیار ناچیزی که بر محیط زیست دارند، مورد توجه بسیاری از پژوهشگران است. زیرا در این سامانه‌ها، آب به‌عنوان بستر فاز پراکنده نقش بسزایی دارد و در حدود ۴۵-۶۰٪ حجم کل را شامل می‌شود. لاتکس‌ها اغلب بدون جداسازی استفاده می‌شوند. نسبت کارایی به قیمت لاتکس‌ها زیاد بوده و فرایند سنتز آن‌ها نسبتاً آسان است. از لاتکس‌ها به‌عنوان مواد اولیه در تولید طیف گسترده‌ای از محصولات شامل ساخت قطعات لاستیکی، چقرمه‌سازی پلاستیک‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها، کف‌پوش‌ها، درزگیرها، افزودنی‌های سیمان و بتن، الیاف نفاخته و پوشش‌های کاغذی استفاده می‌شود [۳-۱].

لاتکس‌های آکریلیک-استیرین از مونومرهای آکریلیک و استیرین تشکیل شده‌اند و در حدود ۳۰٪ از لاتکس‌های سنتزی پایه آبی موجود را شامل می‌شوند. این لاتکس‌ها دارای خواصی مانند تشکیل فیلم خوب، براقیت، شفافیت، خواص مکانیکی خوب، مقاومت در برابر آب و قلیا و مقاومت در برابر مالش هستند و فیلم آن‌ها دوام خوبی در فضای باز داشته و قابلیت چسبندگی زیادی دارد [۴-۳].

پلیمرشدن آکریلیک-استیرین به‌طور گسترده در مقیاس صنعتی استفاده می‌شود. این فرایند در مقیاس صنعتی نیازمند کنترل دقیق متغیرهای عملیاتی مانند نوع و مقدار مونومر، نوع و غلظت آغازگر، ساختار شیمیایی و غلظت امولسیون‌کننده، سرعت افزودن مواد و دمای واکنش پلیمرشدن است [۳]. توزیع وزن مولکولی، میکروساختار پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای، توزیع اندازه ذرات (PDS) و شکل‌شناسی ذرات از جمله پارامترهایی هستند که بر خواص محصول نهایی اثرگذارند. نوع پلیمرشدن امولسیون (ناپیوسته، نیمه‌پیوسته یا پیوسته) از دیگر پارامترهای اثرگذار بر سازوکار پلیمرشدن و خواص نهایی کopolymerها محسوب می‌شود [۷-۵]. در این مطالعه، مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر طراحی، بهینه‌سازی و کنترل فرایند سنتز لاتکس آکریلیک-استیرین بحث و بررسی شده است.

اثر مونومر

از عوامل اثرگذار بر کارایی لاتکس و کاربردی بودن آن انتخاب

نسبت صحیح مونومرهای آکریلیک و استیرین است. زیرا این نسبت، بر پایداری پلیمرشدن، ژل‌شدگی و پایداری تشکیل فیلم اثرگذار است. از دیگر عوامل مهم و موثر بر کارایی لاتکس، اندازه ذرات و زاویه تماس ذرات لاتکس است که این دو عامل متأثر از نوع مونومرهای آکریلیک و همچنین مقدار آن‌هاست. کنترل توزیع اندازه ذرات، پارامتری کلیدی در حفظ پایداری لاتکس‌ها در غلظت‌های زیاد، کاهش ایجاد لخته در حین واکنش، حفظ گرانیوی کم و در نهایت، اطمینان از تجدیدپذیری لاتکس‌های نهایی، دست‌یابی به خواص بهتر و جامد بیشتر محسوب می‌شود. اساساً، درصد جامد بیشتر (کسر حجمی پلیمر < ۶۰٪) از راه ساخت لاتکس‌هایی با توزیع دوقله‌ای یا سه‌قله‌ای شامل ترکیب درصدی از ذرات ریز، متوسط و بزرگ امکان‌پذیر است. به‌طوری‌که ۶۰-۷۰٪ فاز پلیمری شامل ذرات بزرگ (< ۶۰۰-۵۰۰ nm) و باقی‌مانده آن، شامل ذرات ۴ تا ۸ برابر کوچک‌تر باشد [۹، ۸]. زاویه تماس با آب دوستی لاتکس و مقدار جذب آب مرتبط است. هر چه زاویه تماس لاتکس کمتر باشد، مقدار آب دوستی و جذب آب آن بیشتر است.

Chen و همکاران [۱۰] با استفاده از مونومرهای استیرین و بوتیل آکریلات به ترتیب به‌عنوان هسته و پوسته با نسبت‌های مختلف طبق جدول ۱ نشان دادند، با افزایش نسبت استیرین به بوتیل آکریلات در مجاورت مقادیر ثابتی از متاکریلیک اسید (۶ g)، آغازگر پتاسیم پرسولفات (۰/۳٪) و مخلوطی از امولسیون‌کننده‌های پلی‌اتیلن گلیکول مونو-p-نونیل‌فینیل‌اتر (OP-10) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات، به ترتیب با نسبت ۲:۱ (۱/۳۸٪ wt)، پایداری پلیمرشدن ضعیف‌تر می‌شود و مقدار ژل افزایش می‌یابد. در حین تشکیل فیلم پلیمری، ذرات لاتکس با یکدیگر ترکیب شده و به‌حالت متراکم کنار هم قرار می‌گیرند. زمانی که نسبت استیرین به بوتیل آکریلات ۱/۶۷ است، لاتکس به‌دست آمده فیلم یکپارچه و یکنواختی را تشکیل نمی‌دهد. در نتیجه آن، مقاومت در برابر آب، دوام، پایداری و قدرت چسبندگی به سطح فیلم کاهش می‌یابد. همچنین، براقیت فیلم ضعیف‌تر شده و ترک‌های زیادی در فیلم ایجاد می‌شود. در مقابل، دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) لاتکس به‌دست آمده، کم نبوده و رفتار مکانیکی، مقاومت در برابر خیس‌شدگی فیلم و شست‌وشوی مالشی مطلوب است. زمانی که نسبت استیرین به بوتیل آکریلات ۰/۷۴ است، اگرچه این مشکلات برطرف می‌شود، اما خواص مکانیکی، مقاومت در برابر خیس‌شدگی فیلم و شست‌وشوی مالشی آن کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که نسبت بهینه مونومر هسته به مونومر پوسته استیرین به بوتیل آکریلات، از لحاظ قیمت مواد، پایداری پلیمرشدن، سرعت ژل‌شدگی و پایداری تشکیل

جدول ۱- اثر نسبت استیرین به بوتیل آکريلات بر پایداری پلیمرشدن و کارایی لاتکس [۱۰].

استیرین-بوتیل آکريلات	متاکریلیک اسید (g)	پایداری پلیمرشدن	مقدار ژل (%)	پایداری تشکیل فیلم لاتکس
۰/۷۴	۶/۰۰	بسیار خوب	۰/۵۳	روشن، شفاف، فیلم نرم و چسبنده
۰/۹۰	۶/۰۰	خوب	۰/۸۵	روشن، شفاف، فیلم نسبتاً نرم و چسبنده
۱/۱۱	۶/۰۰	نسبتاً خوب	۱/۰۵	روشن، شفاف، فیلم کمی سخت و چسبنده
۱/۳۵	۶/۰۰	نسبتاً خوب	۱/۲۵	روشن، شفاف، فیلم سخت
۱/۶۷	۶/۰۰	خیلی بد	۲/۵۶	فیلم ترک‌خورده و غیریکپارچه

فیلم، ۱/۳۵ است.

عامل‌دار (آکرلیک اسید و α -متاکریلیک) و مقدار آن‌ها بر اندازه ذرات و زاویه تماس ذرات لاتکس آکريلات-استیرین تهیه شده به‌روش پلیمرشدن امولسیون هسته-پوسته با افزودن ۰/۵ wt آغازگر آمونیوم پرسولفات و ۲۰ wt بوتیل آکريلات پرداختند. مونومرهای آکریلی که دارای گروه‌های کربوکسیل هستند، قابلیت واکنش با سایر مونومرها را دارند. تشکیل پیوندهای عرضی میان مونومرهای آکریلی عامل‌دار و سایر مونومرها سبب بهبود خواص تشکیل فیلم محصول می‌شود. آن‌ها نشان دادند، افزایش جداگانه هر دو مونومر (آکرلیک اسید و α -متاکریلیک) از ۱/۵ wt به ۲/۵ wt، سبب کاهش اندازه ذرات و زاویه تماس لاتکس نهایی می‌شود. نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. به دلیل خاصیت آب‌دوستی گروه‌های کربوکسیل، افزایش مقدار مونومر آکریلی سبب افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست زنجیر پلیمری می‌شود. هرچه تعداد گروه‌های آب‌دوست بیشتر باشد، پراکندگی مولکول‌های پلیمر در آب آسان‌تر بوده و کوچک‌تر شدن اندازه ذرات را به‌همراه دارد. بر طبق جدول ۳، زاویه تماس دو

Chen و همکاران [۱۱] نشان دادند، با افزایش نسبت وزنی مونومر سخت استیرین به مونومر نرم بوتیل آکريلات با روش پلیمرشدن امولسیون نیمه‌پیوسته در مجاورت مقادیر ثابتی از آغازگر آمونیوم پرسولفات (۰/۵ wt) و مخلوطی از امولسیون‌کننده‌های لوریل سدیم سولفات (LSS) و OP-10، به‌ترتیب با نسبت ۱:۲ (۳ wt)، فیلم شکننده‌تری به‌دست می‌آید. زیرا، دمای انتقال شیشه‌ای بوتیل آکريلات نسبتاً کم است و بدین دلیل مونومر نرم تلقی می‌شود. تشکیل فیلم با افزایش غلظت بوتیل آکريلات بهتر می‌شود، اما از سختی آن کاسته شده و فیلم نرم‌تر و چسبنده‌تری حاصل می‌شود. اثر نسبت مونومرها بر خواص فیلم بوتیل آکريلات-استیرین در جدول ۲ نشان داده شده است. بر طبق جدول ۲، با توجه به ویژگی فیلم‌های تهیه شده، نسبت ۱:۱ از مونومر سخت به مونومر نرم، به‌عنوان نسبت بهینه برای دست‌یابی به فیلمی شفاف، روشن و چقرمه انتخاب شد. Ling و Jian-Feng [۱۲] به بررسی اثر دو نوع مونومر آکرلیکی

جدول ۲- اثر نسبت مونومر بر خواص فیلم استیرین-بوتیل آکريلات [۱۱].

مشخصات ظاهری فیلم	نسبت مونومر (بوتیل آکريلات:استیرین)
سخت، شکننده، شفاف و روشن	۱۶:۲۰
سخت، چقرمه، شفاف و روشن	۱۷:۱۹
شفاف و روشن، بسیار چقرمه	۱۸:۱۸
روشن، نیمه‌شفاف، نرم و چسبنده	۱۹:۱۷
روشن، نیمه‌شفاف، نسبتاً نرم و کمی چسبنده	۲۰:۱۶

جدول ۳- اثر نوع و مقدار مونومرهای آکرلیکی عامل‌دار بر عملکرد لاتکس آکرلیک-استیرن [۱۲].

زاویه تماس (°)	اندازه ذرات (nm)	غلظت (%wt)	مونومر آکرلیکی
۷۷/۴۸	۵۳	۱/۵	α-متاکریلیک
۷۰/۶۲	۳۶	۲/۰	
۶۱/۱۰	۲۹	۲/۵	
۷۶/۰۱	۶۱	۱/۵	آکرلیک اسید
۷۰/۹۹	۴۸	۲/۰	
۶۰/۰۱	۳۹	۲/۵	

نرم از ۱۵% wt به ۲۵% wt، اندازه ذرات اندکی تغییر می‌کند، ولی زاویه تماس افزایش می‌یابد (جدول ۴). غلظت زیاد مونومر نرم سبب بهبود تشکیل فیلم لاتکس و مقاومت بهتر آن در برابر آب می‌شود. از این رو، زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند. در مقادیر یکسان از مونومرها، ترتیب اندازه ذرات و قابلیت جذب برای کوپلیمر دارای اتیل آکریلات < بوتیل آکریلات < ایزواکتیل آکریلات و زاویه تماس در امولسیون دارای اتیل آکریلات > بوتیل آکریلات > ایزواکتیل آکریلات است. به دلیل وزن مولکولی زیادتر مونومر ایزواکتیل آکریلات، احتمال تشکیل زنجیره‌های مولکولی بلندتر بیشتر است. با توجه به پراکندگی بهتر زنجیره‌های مولکولی بلندتر، ذرات امولسیونی کوچک‌تری به دست می‌آید. با مقایسه سه نوع مونومر، نتیجه‌گیری شد، لاتکس دارای ۲۰% wt مونومر بوتیل آکریلات، مونومر نرم بهینه است. در شرایط بهینه، لاتکس حاصل شفاف و با اندازه ذرات کوچک (در حدود ۶۰ nm)، گرانروی کم (۱۲ mPa.s)، چگالی بار 0.2 mmol.L^{-1} و پایداری عالی گزارش شد.

لاتکس در غلظت‌های یکسان از دو نوع مونومر، تقریباً مشابه است، درحالی که اندازه ذرات لاتکس با مونومر α-متاکریلیک کوچک‌تر از لاتکس با مونومر آکرلیک اسید است. به دلیل وزن مولکولی بیشتر α-متاکریلیک، زنجیره‌های مولکولی بلندتری حاصل می‌شود. از آنجا که پراکندگی زنجیره‌های مولکولی بلندتر بهتر انجام می‌شود، اندازه ذرات امولسیونی کوچک‌تری حاصل شده است. در این مطالعه، لاتکس دارای ۲% wt مونومر α-متاکریلیک به عنوان مونومر آکرلیکی بهینه انتخاب شد. در شرایط بهینه، اندازه ذرات نهایی لاتکس ۶۰ nm و گرانروی ۱۲ mPa.s به دست آمد و پایداری لاتکس عالی گزارش شده است.

همچنین، Ling و Jian-Feng [۱۲] با مقایسه نوع و مقدار سه نوع مونومر نرم مختلف اتیل آکریلات، بوتیل آکریلات و ایزواکتیل آکریلات در پلیمر شدن امولسیونی هسته-پوسته آکریلات-استیرن در مجاورت ۰/۵% wt آغازگر آمونیوم پرسولفات و ۲% wt مونومر عامل‌دار α-متاکریلیک نشان دادند، با افزایش جداگانه هر سه مونومر

جدول ۴- اثر نوع و مقدار سه مونومر نرم آکرلیکی بر عملکرد لاتکس آکرلیک-استیرن [۱۲].

زاویه تماس (°)	اندازه ذرات (nm)	غلظت (%wt)	مونومر آکرلیکی
۴۳/۱۱	۱۱۳	۱۵	اتیل آکریلات
۵۶/۱۲	۱۰۰	۲۰	
۶۳/۳۶	۱۰۹	۲۵	
۵۹/۰۹	۸۹	۱۵	بوتیل آکریلات
۶۶/۸۰	۸۶	۲۰	
۷۳/۰۸	۸۸	۲۵	
۶۱/۲۱	۸۶	۱۵	ایزواکتیل آکریلات
۶۹/۱۱	۸۱	۲۰	
۷۸/۱۱	۸۳	۲۵	

جدول ۵- میانگین قطر ذرات لاتکس‌های آکریلیک-استیرین دارای مقادیر مختلف آکریلیک اسید [۱۳].

لاتکس	غلظت استیرین (g)	غلظت آکریلیک اسید (g)	میانگین قطر ذرات (nm)	PDI (nm)
پلی استیرین	۲۰	-	۵۱۲	۱/۰۰۱۴
آکریلیک-استیرین ۱	۲۰	۳/۰	۳۴۹	۱/۰۰۰۳
آکریلیک-استیرین ۲	۲۰	۲/۰	۳۹۶	۱/۰۰۰۸
آکریلیک-استیرین ۳	۲۰	۱/۴	۴۱۱	۱/۰۰۰۷

به‌طور خلاصه، در پلیمرشدن امولسیون هسته-پوسته آکریلات-استیرین، مقایسه مونومرهای نرم آکریلاتی مختلف نشان می‌دهد، مونومر بوتیل آکریلات به‌عنوان مونومر بهینه در نسبت استیرین به بوتیل آکریلات در حدود ۱/۳۵-۱، لاتکس شفاف با پایداری عالی را نتیجه می‌دهد. همچنین، افزودن مونومرهای عامل‌دار مانند α -متاکریلیک و آکریلیک اسید در حدود ۲٪ wt با تشکیل پیوندهای عرضی با سایر مونومرها و افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست، سبب بهبودی تشکیل فیلم می‌شوند.

اثر امولسیون‌کننده

امولسیون‌کننده‌های رایج در پلیمرشدن امولسیون معمولاً از نوع آنیونی یا مخلوطی از آنیونی و غیریونی هستند. امولسیون‌کننده‌های کاتیونی مانند نمک‌های آمونیوم چهارتایی به‌ندرت استفاده می‌شوند. رایج‌ترین امولسیون‌کننده‌های آنیونی عبارت از نمک‌های سدیم، پتاسیم یا آمونیوم اسیدهای چرب و آلکیل سولفات‌های C_{12} - C_{15} مانند سدیم‌دودسیل سولفات (SDS) و سدیم دودسیل‌بنزن سولفونات هستند. رایج‌ترین امولسیون‌کننده‌های غیریونی عبارت از اکتیل‌فنول‌ها (OP)، به‌عنوان مثال نونیل‌فنول‌پلی‌اکسی‌اتیلن‌اتر و پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG) هستند. هنگامی که از امولسیون‌کننده‌های آنیونی به‌تنهایی استفاده می‌شود، اندازه ذرات لاتکس کوچک، گرانروی زیاد و پایداری پلیمرشدن خوب است، اما پایداری شیمیایی

Polpanich و همکاران [۱۳] نشان دادند، در پلیمرشدن هسته-پوسته آکریلیک-استیرین به‌روش ناپیوسته در مجاورت مقادیر ثابتی از آغازگر آمونیوم پرسولفات (g/۰/۱) و مونومر استیرین (g/۲۰)، غلظت کومونومر آکریلیک اسید مستقیماً متناسب با مقدار پلیمرشدن است و افزودن آن سبب کاهش اندازه ذرات لاتکس آکریلیک-استیرین در مقایسه با لاتکس پلی‌استیرین می‌شود، بدون آن که بر توزیع اندازه ذرات اثری داشته باشد (جدول ۵). پایداری کلئیدی لاتکس آکریلیک-استیرین با افزایش غلظت آکریلیک اسید افزایش می‌یابد که به‌دلیل پایداری الکتروفزایی ناشی از لایه‌های آکریلیک اسید موجود در سطح ذرات است.

Khan و همکاران [۱۴] به بررسی اثر ترکیب مونومرها بر درصد جامد پلیمرهای امولسیون هسته-پوسته استیرین-بوتیل آکریلات-متیل‌متاکریلات-آکریلیک اسید پرداختند که به‌روش نیمه‌پوسته در مجاورت آغازگر سدیم پرسولفات و مخلوطی از امولسیون‌کننده‌های آنیونی سدیم دودسیل‌بنزن سولفات (DS-10) و غیریونی نونیل‌فنول محصول چگالش اتیلن اکسید (DK-30) به مدت ۳ h در دمای 105°C تهیه شده بود. نسبت مونومرها در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد، ترکیب مونومرها اثر شایان توجهی بر درصد جامد پلیمرهای امولسیون ندارد. درصد جامد همه پلیمرهای امولسیونی در محدوده ۴۴-۴۵٪ گزارش شده است.

جدول ۶- درصد جامد لاتکس‌های امولسیونی هسته-پوسته آکریلیک-استیرین [۱۴].

نسبت هسته به پوسته*	۱۰۰/۰	۸۵/۱۵	۷۵/۲۵	۷۰/۳۰	۶۰/۴۰	۵۰/۵۰	۲۵/۷۵	۰/۱۰۰
درصد جامد	۴۴/۹۸	۴۴/۴۷	۴۴/۸۷	۴۵/۲۱	۴۴/۹۱	۴۴/۷۰	۴۵/۰۱	۴۴/۸۰

* ترکیب هسته شامل استیرین-بوتیل آکریلات-آکریلیک اسید و ترکیب پوسته شامل متیل‌متاکریلات-آکریلیک اسید است.

جدول ۷- اثر نسبت امولسیون‌کننده OP-10 به DSB بر خواص لاتکس آکرلیک-استیرن [۱۰].

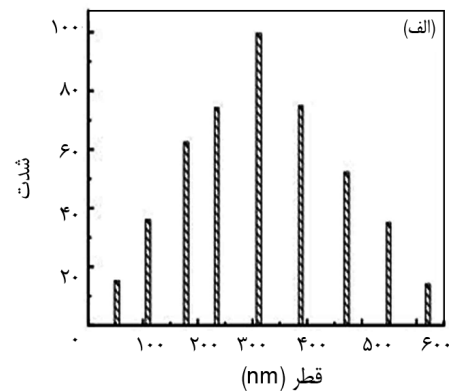
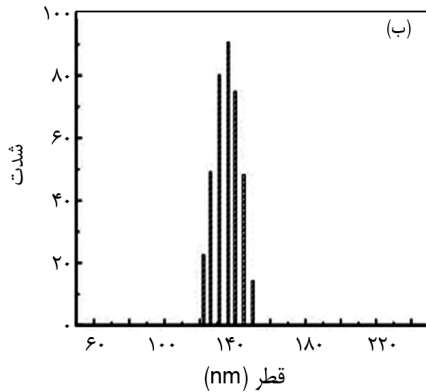
مقدار ژل (%)	ویژگی ظاهری لاتکس	پایداری Ca^{2+}	جذب آب فیلم (%)	OP-10/DSB
۳/۱۵	سفید، تا حدودی لایه‌لایه، اندازه ذرات بزرگ	نامطلوب	۲/۸۵	۱:۳
۲/۸۵	سفید، تا حدودی لایه‌لایه، اندازه ذرات بزرگ	نامطلوب	۲/۷۹	۲:۲
۳/۱۰	سفید، تا حدودی لایه‌لایه، اندازه ذرات بزرگ	مورد قبول	۲/۷۵	۳:۱
۱/۲۵	شفاف و فلوئورسان	نامطلوب	۴/۶۵	۲:۴
۱/۱۵	شفاف و فلوئورسان	نامطلوب	۴/۸۳	۳:۳
۱/۲۵	شفاف و فلوئورسان	قابل قبول	۴/۶۸	۴:۲

اندازه ذرات کاهش یافته و قطر ذرات توزیع یکنواختی را به همراه دارد. همچنین، با افزایش غلظت DNS-86، درصد جامد روند صعودی دارد و بیشترین درصد جامد (۶۲/۱٪) در نسبت ۵٪ wt امولسیون‌کننده حاصل می‌شود. افزایش تعداد میسل‌ها، افزایش مقدار مونومر در میسل‌ها و در نتیجه افزایش مقدار تبدیل مونومرها را در پی دارد. برخلاف امولسیون‌کننده‌های معمولی، وجود پیوندهای C=C در امولسیون‌کننده‌های پلیمرشونده، موجب تشکیل کوپلیمر میان امولسیون‌کننده و مونومرهای اصلی در حین واکنش و تشکیل کوپلیمری یکپارچه می‌شود [۱۸]. افزایش درصد جامد در لاتکس‌های پلیمری موجب افزایش بهره مکان-زمان راکتور شده و همچنین انتقال محصول کارآمد و ارزان‌تر می‌شود. افزون بر این، کاهش درصد آب در لاتکس سبب کاهش زمان تشکیل فیلم و خشک شدن آن می‌شود [۱۹]. در پلیمر شدن نیمه‌پیوسته آکرلیک و استیرن، مقدار بهینه DNS-86 برابر ۲٪ وزن کل مونومرها تعیین شد. در این شرایط، مقدار جامد ۵۲/۵۰٪، قطر میانگین ذرات ۷۸ nm و توزیع اندازه ذرات ۰/۳۷۹ گزارش شده است. Qian و همکاران [۱۸] نشان دادند، کاهش نسبت امولسیون‌کننده آنیونی SDS به نوع غیریونی OP-10 از ۱:۱ به ۲:۱ در مقدار ثابتی از امولسیون‌کننده‌ها (۲/۶٪ از وزن کل مونومرها)، سبب افزایش شاخص پراکندگی ذرات لاتکس از ۰/۰۹۳ به ۰/۲۴۰ و پهن‌تر شدن توزیع اندازه ذرات می‌شود که به دلیل افت گرانی در لاتکس است. میانگین اندازه ذرات دو لاتکس به ترتیب برابر ۱۵۰-۱۲۰ nm و ۶۲۰-۵۰ nm تعیین شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. ترکیب امولسیون‌کننده به‌طور مستقیم بر گرانی لاتکس موثر است. با توجه به اینکه لاتکس با نسبت ۱ به ۲، گرانی کمتری نسبت به نمونه با نسبت ۱:۱ دارد، این نسبت به‌عنوان شرایط بهینه تعیین شد.

لاتکس مطلوب نیست. به‌منظور دستیابی به توازن مطلوبی از خواص، استفاده از ترکیب صحیحی از امولسیون‌کننده‌های آنیونی (برای کنترل اندازه ذره و پایداری الکتروستاتیکی) و انواع غیریونی (برای بهبود پایداری مکانیکی، الکترولیتی و گرمایی) حائز اهمیت است [۱۵، ۱۰].

Chen و همکاران [۱۰] نشان دادند، نسبت مخلوط امولسیون‌کننده‌های غیریونی و آنیونی و مقدار مخلوط آن‌ها بر کارایی لاتکس هسته-پوسته آکرلیک-استیرن موثر است. افزایش مقدار مخلوط امولسیون‌کننده‌ها موجب کاهش مقدار ژل در واکنش پلیمر شدن شده و لاتکس شفاف و فلوئورسان حاصل می‌شود. در مقابل، جذب آب با افزایش غلظت امولسیون‌کننده‌ها افزایش می‌یابد. به‌علاوه، افزایش نسبت وزنی امولسیون‌کننده OP-10 به DSB سبب پایداری Ca^{2+} لاتکس می‌شود. نتایج در جدول ۷ نشان داده شده است. بر طبق این جدول، مقدار بهینه مخلوط امولسیون‌کننده‌ها ۱/۳۸٪ و نسبت وزنی OP-10 به DSB برابر ۲ به ۱ گزارش شده است.

در پلیمر شدن امولسیونی، اندازه ذرات و توزیع ذرات اثر بسزایی بر کارایی لاتکس و فرایند پلیمر شدن دارد. بر طبق نیازهای صنعت، لاتکس‌های مختلف باید قابلیت تهیه با اندازه ذرات مختلف را داشته باشند [۱۶]. Feng و همکاران [۱۷] نشان دادند، با افزایش غلظت امولسیون‌کننده آمونیوم آلیلوکست‌متیلات نونیل‌فنول اتوکسیلات سولفات (DNS-86) از ۱٪ به ۲٪ وزنی، شاخص پراکندگی ذرات (PDI) لاتکس از ۰/۲۹۸ به ۰/۳۷۹ افزایش و میانگین اندازه ذرات کاهش چشمگیری می‌یابد. وجود گروه‌های آب‌دوست در ترکیب DNS-86 در سطح ذرات لاتکس سبب افزایش پتانسیل سطحی ذرات شده و در نتیجه نیروی دافعه الکتروستاتیکی میان ذرات بیشتر می‌شود. در نتیجه، میانگین



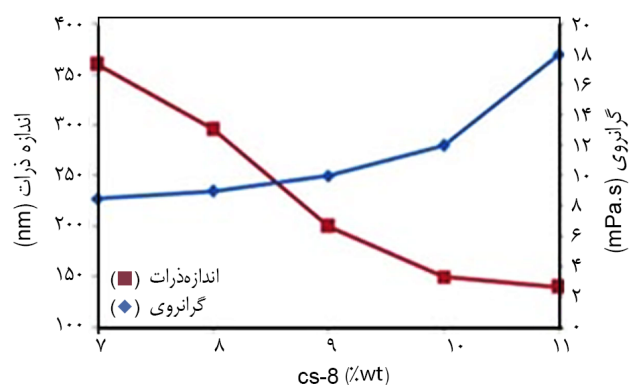
شکل ۱- قطر و توزیع اندازه ذرات لاتکس آکرلیک-استیرین با نسبت امولسیون‌کننده آنیونی SDS به امولسیون‌کننده غیریونی OP-10: (الف) و ۲:۱ و (ب) ۱:۱ درصد وزنی [۱۸].

میسل می‌دهد. در همین زمان، تعداد میسل‌ها با افزایش غلظت امولسیون‌کننده افزایش می‌یابد. ذرات پلیمری به سرعت در هسته‌ها رشد می‌کنند که به کاهش اندازه ذرات منجر می‌شود. نتایج در جدول ۸ به‌طور خلاصه نشان داده شده است.

Ding و همکاران [۲۲] نشان دادند، زمانی که کسر جرمی ترکیب امولسیون‌کننده‌های آنیونی SDS و غیریونی تریتون X-100 (TX100) با نسبت ۴:۱ نسبت به آب ۰/۳۷۵٪ باشد، امولسیون آکرلیک-استیرین به‌دست آمده کاملاً پایدار است و ذرات لاتکس با ساختار هسته-پوسته دارای بهترین توزیع هستند. Wojciechowski و همکاران [۲۳] نشان دادند، استفاده از امولسیون‌کننده کاتیونی ستیل‌تری‌متیل‌آمونوم‌برمید (CTAB) در مقایسه با امولسیون‌کننده آنیونی SDS در شرایط مشابه، لاتکسی با اندازه ذرات بزرگ‌تر نتیجه می‌دهد. خانجانی و همکاران [۲۴] با مقایسه چهار لاتکس مختلف آکريلات-استیرین سنتز شده با ۲٪ (نسبت به مونومر) از مخلوط امولسیون‌کننده‌های

Xu و همکاران [۲۰] نشان دادند، با افزایش مقدار امولسیون‌کننده نشاسته کاتیونی (CS-8) از ۷٪ به ۱۱٪، اندازه ذرات از ۳۵۰ nm به ۱۵۰ nm کاهش و گرانروی افزایش می‌یابد و در حدود دو برابر می‌شود که در شکل ۲ نشان داده شده است. در غلظت‌های کم از امولسیون‌کننده، تعداد ذرات در سامانه کم است و موجب توزیع ضعیف ذرات پلیمری می‌شود. همچنین، امولسیون‌کننده کافی برای پوشش‌دهی تمام ذرات وجود ندارد. در نتیجه سامانه از پایداری کافی برخوردار نیست و ذرات بزرگ‌تری حاصل می‌شود. افزایش مقدار CS-8 سبب افزایش تعداد میسل‌ها و سرعت واکنش شده و در پی آن، ابعاد ذرات پلیمری کوچک‌تر می‌شود. هرچه ذرات کوچک‌تر باشد، مساحت سطح ویژه ذرات بیشتر است که این موضوع موجب افزایش برهم‌کنش بین ذرات شده و مقاومت در برابر جریان بیشتر می‌شود. در نتیجه این رخداد، گرانروی لاتکس افزایش می‌یابد. همچنین، Xu و Hu [۲۱] به نتایج مشابهی با استفاده از امولسیون‌کننده کاتیونی نشاسته (CS-8) دست یافتند.

Chen و همکاران [۱۱] نشان دادند، در واکنش پلیمر شدن امولسیونی آکرلیک-استیرین دارای ۰/۵٪ آغازگر آمونوم پرسولفات، در نسبت وزنی امولسیون‌کننده آنیونی به غیریونی ۲:۱، با افزایش مقدار امولسیون‌کننده‌های SDS و OP-10 از ۱٪ تا ۵٪ وزنی، درصد جامد لاتکس در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. در ۳٪ وزنی، بیشترین درصد جامد لاتکس حاصل می‌شود که به‌عنوان غلظت بهینه واکنش در نظر گرفته شده است. همچنین، مقدار ژل تا ۴٪ با شیب اندکی کاهش و سپس کمی افزایش می‌یابد. در واکنش پلیمر شدن، سرعت آهسته تشکیل ژل برای تشکیل ذرات کوچک‌تر، مطلوب است. زمانی که غلظت امولسیون‌کننده بیش از غلظت بحرانی میسل باشد، امولسیون‌کننده تشکیل میلیاردها



شکل ۲- اثر مقدار امولسیون‌کننده کاتیونی نشاسته (CS-8) بر اندازه ذرات و گرانروی لاتکس آکرلیک-استیرین [۲۰].

جدول ۸- اثر مقدار امولسیون‌کننده‌های SDS و OP-10 بر واکنش پلیمرشدن آکریلیک-استیرین [۱۱].

غلظت امولسیون کننده (%)	درصد جامد (%)	مقدار ژل (%)	اندازه ذرات لاتکس (nm)
۱	۲۶/۵۰	۲/۳۰	۱۲۸/۰
۲	۲۸/۸۸	۱/۴۳	۱۲۲/۴۰
۳	۲۹/۰۹	۱/۰۳	۱۲۶/۰۰
۴	۲۸/۹۰	۰/۹۷	۱۱۳/۴۰
۵	۲۸/۴۰	۱/۱۲	۸۸/۵۰

برخوردارند. به‌طور کلی، غلظت بهینه امولسیون‌کننده آنیونی اگر به‌تنهایی یا به‌صورت ترکیب با امولسیون‌کننده غیریونی استفاده شود، در حدود ۱/۴٪ تا ۳٪ نسبت به مونومر تعیین شده است. نمونه‌های مختلف از لاتکس بوتیل آکریلات-استیرین با امولسیون‌کننده‌های مختلف در غلظت و نسبت بهینه در جدول ۹ نشان داده شده است.

اثر آغازگر

غلظت آغازگر در پلیمرشدن آکریلیک-استیرین بر مقدار تبدیل مونومرها، مقدار ژل و همچنین درصد جامد لاتکس اثرگذار است. همچنین، اندازه ذرات و گرانروی لاتکس به نوع و مقدار آغازگر وابسته بوده و بر عملکرد لاتکس اثرگذار است. Wojciechowski و همکاران [۲۳] نشان دادند، اندازه ذرات در لاتکس‌های استیرین-اتیل آکریلات-متیل متاکریلات سنتز شده با استفاده از آغازگر کاتیونی ۲،۲'-آزوبیس (۲-متیل پروپیونامیدین) دی‌کلرید (AAPH) دو تا سه مرتبه کوچک‌تر از زمانی است که از آغازگر آنیونی سدیم پرسولفات ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) استفاده می‌شود. اندازه ذرات به‌ترتیب در حدود ۷۵ و ۲۰۰ nm گزارش شد. در پلیمر تهیه‌شده با آغازگر

نونیل فنول اتیلن اکسید-۲۰ (SDS/(NP-20)، SDBS/NP-20، NP-20/دی‌کتیل سولفوساکسینات (DOSS) و NP-20/محلوم نمک سدیم وینیل سولفونیک اسید (SVS) در نسبت ثابت ۱ به ۳ نشان دادند، لاتکس دارای SDS/NP-20 از پایداری کلوئیدی مطلوبی با بیشترین مقدار تبدیل (۹۶٪) برخوردار است. در سایر نمونه‌ها مقدار زیادی لختگی یا رسوب مشاهده شد. مقایسه لاتکس‌های تهیه‌شده با امولسیون‌کننده بهینه SDS/NP-20 در مقادیر مختلف ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳٪ wt نسبت به مونومر نشان می‌دهد، در غلظت‌های کمتر از ۲٪ wt از امولسیون‌کننده بهینه، پلیمرشدن پایدار نیست. در مقادیر بیشتر از ۲٪ wt، لاتکس‌ها پایدار بوده و مقدار لختگی آن‌ها مشابه و کمتر از ۱٪ است. بنابراین، مقدار مخلوط امولسیون‌کننده بهینه نباید کمتر از ۲٪ wt نسبت به کل مونومرها باشد تا از لختگی در حین پلیمرشدن جلوگیری شود. این مقدار به‌عنوان غلظت بهینه واکنش تعیین شد.

به‌طور خلاصه، امولسیون‌کننده کاتیونی اثر مطلوبی بر پلیمرشدن ندارد. در مقابل، لاتکس‌های دارای امولسیون‌کننده آنیونی یا مخلوطی از امولسیون‌کننده آنیونی و غیریونی، از پایداری مطلوبی

جدول ۹- لاتکس‌های بوتیل آکریلات-استیرین مختلف سنتز شده با امولسیون‌کننده‌های مختلف در غلظت و نسبت بهینه.

ویژگی ظاهری	پایداری کلوئیدی	دما (°C)	آغازگر		امولسیون‌کننده		
			مقدار (%)	نوع	مقدار (%)	نسبت وزنی	نوع
فیلم شفاف، فلوئورسان و یکپارچه	پایدار	۸۰	۰/۳	پنتاسیم پرسولفات	۱/۳۸	۱ به ۲	DSB و OP-10 [۱۰]
فیلم شفاف، روشن و فلوئورسان	پایدار	۷۵	۰/۳۵	آمونیم پرسولفات	۲/۶	۱ به ۲	SDS و OP-10 [۱۸]
فیلم شفاف، روشن و چقرمه	پایدار	۸۰	۰/۵	آمونیم پرسولفات	۳	۱ به ۲	SDS و OP-10 [۱۱]
فیلم شفاف، روشن و بدون نقص	پایدار	۹۰	۰/۳۸	آمونیم پرسولفات	۲	۱ به ۳	SDS و NP-20 [۲۴]

با افزایش مقدار آغازگر، سرعت تشکیل رادیکال‌های آزاد و سرعت اختتام زنجیر افزایش می‌یابد که به ایجاد پلیمری با میانگین وزن مولکولی کمتر منجر می‌شود. در نتیجه، ذرات لاتکس کوچک‌تر و با گرانروی بیشتر به دست می‌آیند. زمانی که مقدار آغازگر بیش از ۰/۵٪ باشد، سرعت اختتام پلیمر شدن افزایش می‌یابد. این افزایش سرعت سبب کاهش میانگین عمر رادیکال‌های آزاد شده و غلظت آغازگر شرکت‌کننده در واکنش آغاز، کم می‌شود. با افزایش مقدار آغازگر، سرعت واکنش نسبتاً کاهش می‌یابد و مقدار ذرات لاتکس شرکت‌کننده در واکنش، کمتر می‌شود. در نتیجه، اندازه ذرات بزرگ‌تر می‌شود و گرانروی لاتکس کاهش می‌یابد. این نتایج نشانگر مناسب بودن غلظت ۰/۵٪ آغازگر به عنوان مقدار بهینه برای دستیابی به لاتکسی با اندازه ذرات کوچک‌تر و گرانروی کمتر است.

Chen و همکاران [۱۱] گزارش کردند، با افزایش غلظت آغازگر آمونیوم پرسولفات، مقدار درصد جامد لاتکس آکرلیک-استیرین و سرعت تبدیل به طور پیوسته افزایش می‌یابد. نتایج در جدول ۱۰ نشان داده شده است. حداقل مقدار ژل در غلظت ۰/۵٪ آغازگر حاصل می‌شود که بیانگر مقدار بهینه آغازگر در این واکنش است. تغییرات درصد کل تبدیل مونومر و درصد جامد لاتکس اندک و تقریباً ثابت است. با افزایش غلظت آغازگر، رادیکال‌های آزاد اولیه بیشتر و برخورد ذرات افزایش می‌یابد که به تبدیل زیاد مونومر و افزایش درصد جامد منجر می‌شود. زمانی که غلظت آغازگر افزایش می‌یابد و سرعت رشد رادیکال‌های آزاد بیشتر می‌شود، واکنش‌دهنده‌ها بیش از حد به هم نزدیک شده و ژل‌شدگی ایجاد می‌شود. در نتیجه پایداری لاتکس کاهش می‌یابد.

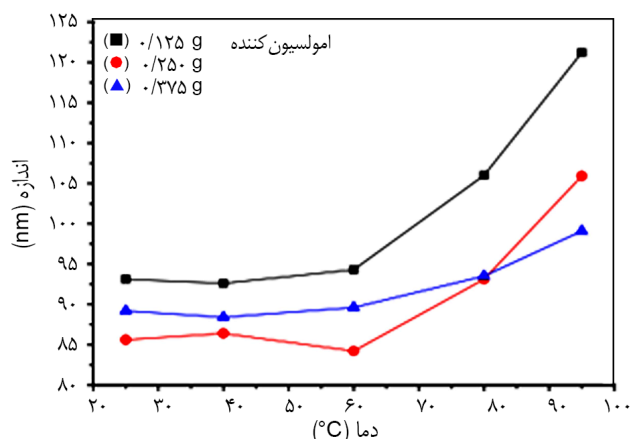
به طور خلاصه، پرسولفات‌های آمونیوم یا پتاسیم از رایج‌ترین

جدول ۱۰- اثر غلظت آغازگر آمونیوم پرسولفات بر واکنش پلیمر شدن آکرلیک-استیرین [۱۱].

مقدار ژل (%)	تبدیل (%)	درصد جامد (%)	غلظت آغازگر (%)
۱/۲۸	۴۳/۲۰	۲۲/۵۵	۰/۱
۱/۷۳	۶۶/۹۰	۲۸/۰۸	۰/۳
۰/۷۲	۷۸/۷۴	۳۱/۹۲	۰/۵
۱/۳۸	۷۹/۸۶	۳۳/۲۰	۰/۷
۳/۰۲	۷۹/۶۵	۳۲/۰۰	۰/۹
۲/۵۳	۷۵/۹۹	۳۱/۷۹	۱/۱

کاتیونی، ترکیب مونومر اثر درخور توجهی بر اندازه ذرات ندارد. در مقابل، برای ذرات سنتز شده با آغازگر آنیونی، اندازه ذرات در کوپلیمرهای متیل متاکریلات، به طور میانگین بیش از کوپلیمرهای استیرین است. Chen و همکاران [۱۰] نشان دادند، با افزایش مقدار آغازگر تفکافتی (pyrolytic) پتاسیم پرسولفات از ۰/۰۵٪ به ۰/۴٪، مقدار تبدیل مونومرها به طور تدریجی افزایش می‌یابد و در مقادیر بیش از ۰/۲۵٪ به مقدار ثابتی می‌رسد. مقدار ژل در ابتدا با افزایش غلظت آغازگر تا ۰/۳٪ کاهش و سپس در غلظت‌های بیشتر، افزایش می‌یابد. در نتیجه، غلظت بهینه آغازگر ۰/۳٪ انتخاب شد. بر طبق معادله سینتیک واکنش پلیمر شدن، زمانی که غلظت آغازگر کم باشد، احتمال به دست آمدن رادیکال‌های آزاد از ذرات لاتکس، کمتر است. در نتیجه تعداد موثر ذرات که در واکنش پلیمر شدن شرکت می‌کنند کمتر و واکنش آهسته‌تر است. همچنین، سرعت نهایی تبدیلی پس از گذشت زمان مشخصی از واکنش، کمتر است. زمانی که غلظت آغازگر افزایش می‌یابد، احتمال به دست آمدن رادیکال‌های آزاد از ذرات لاتکس، بیشتر است. در نتیجه، سرعت واکنش بیشتر می‌شود و سرعت نهایی تبدیلی افزایش می‌یابد. زمانی که غلظت آغازگر بیشتر می‌شود، تعداد ذرات اولیه تشکیل شده افزایش می‌یابد و سامانه در حالت ناپایدار قرار می‌گیرد که به دلیل تعداد ذرات اضافی، سطح بزرگ‌تر ذرات و کاهش مقدار امولسیون‌کننده‌ها بر سطح در زمانی است که مقدار آغازگر به مقدار محدودی می‌رسد. سامانه فقط زمانی در وضعیت پایداری است که ذرات دوباره کلوخه‌ای شوند و اندازه ذرات بزرگ‌تر شود. در این زمان، افزایش مقدار آغازگر نمی‌تواند سبب افزایش سرعت نهایی تبدیلی شود. در مقابل، مقدار اضافی آغازگر به آسانی موجب افزایش مقدار ژل در سامانه می‌شود. بنابراین، آغازگر به طور پیوسته و کم‌کم وارد سامانه واکنش می‌شود. سرعت افزودن آغازگر و همچنین مقدار غلظت کل آن کاملاً کنترل می‌شود تا سرعت پلیمر شدن ثابت بماند.

در هنگام اختتام واکنش، مقدار آغازگر اندک است. در این زمان، دمای واکنش موجب افزایش سرعت تبدیل مونومر می‌شود. Jian-Feng و Ling [۱۲] با استفاده از آغازگر آمونیوم پرسولفات در نسبت‌های مختلف ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶ و ۰/۷٪ نشان دادند، تا غلظت ۰/۵٪، اندازه ذرات لاتکس از حدود ۲۰۰ nm به ۶۰ nm کاهش می‌یابد. در مقادیر بیشتر، اندازه ذرات روند افزایشی دارد و در غلظت ۰/۷٪، ۲۳۰ nm است. با افزایش غلظت آغازگر تا ۰/۴٪، گرانروی لاتکس روند افزایشی می‌یابد و از ۱۶ mmol.L⁻¹ به ۲۱ mmol.L⁻¹ می‌رسد. در مقادیر بیشتر، گرانروی روند کاهشی می‌یابد و در نهایت در غلظت ۰/۷٪ به حدود ۱۱ mmol.L⁻¹ می‌رسد.



شکل ۳- پایداری دمایی لاتکس آکرلیک-استیرین با مقادیر مختلف امولسیون‌کننده: (۱) ۰/۱۲۵ g، (۲) ۰/۲۵ g و (۳) ۰/۳۷۵ g [۲۲].

امولسیون‌کننده، میانگین اندازه ذرات پس از دمای ۶۰°C، به ترتیب از حدود ۸۴ nm به ۱۰۵ nm و از ۹۴ nm به ۱۲۲ nm، افزایش می‌یابد که نشانگر پایداری ضعیف لاتکس است. در غلظت ۱۰ wt % ۰/۳۷۵ امولسیون‌کننده، میانگین اندازه ذرات حدود ۱۰ nm افزایش می‌یابد که نشانگر پایداری بهتر لاتکس در مقایسه با دو غلظت دیگر است. این نتیجه با استفاده از دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) لاتکس توجیه‌پذیر است. T_g کوپلیمر با استفاده از نتایج آزمون گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)، ۵۲/۲۵°C گزارش شده است. در بیش از T_g ، ذرات لاتکس تمایل به چسبندگی دارند که سبب افزایش میانگین ذرات لاتکس می‌شود. در این شرایط، افزودن بیشتر امولسیون‌کننده مانع چسبندگی ذرات در مقایسه با مقادیر کمتر آن می‌شود.

معرفی لاتکس‌های آکرلیک-استیرین برای استفاده در کاربردهای ضدآب

لاتکس‌های آکرلیک-استیرین از رایج‌ترین و پرکاربردترین افزودنی‌ها به منابع ضروری صنعتی مانند سازه‌های سیمانی، فراوری کاغذ، پوشش‌های صنعتی و چوبی به‌شمار می‌روند. مقدار نفوذپذیری و جذب آب از ویژگی‌های موثر بر کارایی لاتکس است. زیرا سبب تخریب فیلم یا آسیب‌دیدگی بستر می‌شود. زمانی که پوشش در تماس با مولکول‌های آب قرار گیرد، تمایل به جذب آب دارد و اغلب چسبندگی آن کم می‌شود یا از بین می‌رود. افزودن بر این، ترکیبات آب‌دوست کوچکی که به‌عنوان امولسیون‌کننده در واکنش پلیمرشدن استفاده می‌شوند، رنگ‌دانه‌ها یا اولیگومرهای محلول در آب می‌توانند با مولکول‌های آب از فیلم خارج شده و موجب تضعیف خواص لاتکس شوند. در نتیجه، از افزودنی‌های

آغازگرهای پلیمرشدن امولسیون به‌شمار می‌روند. تخریب گرمایی آن‌ها موجب تشکیل رادیکال‌های آزاد می‌شود. تعیین مقدار بهینه آغازگر، از پارامترهای اساسی در سنتز لاتکس محسوب می‌شود. زیرا مقدار اضافی آن، موجب کاهش پایداری امولسیون و افزایش مقدار ژل می‌شود و در مقادیر کم، مقدار تبدیل نهایی کاهش می‌یابد. مقادیر بهینه برای آغازگر پتاسیم پرسولفات و آمونیوم پرسولفات، در حدود ۰/۵-۰/۲۵ نسبت به وزن کل مونومرها گزارش شده است.

اثر دما

کنترل دمای واکنش در پلیمرشدن امولسیون بسیار حائز اهمیت است. دمای خیلی زیاد، بر کیفیت محصول اثرگذار است و حتی می‌تواند از واکنش جلوگیری کند. برطبق سرعت واکنش و نظریه پلیمرشدن، هرچه دمای واکنش بیشتر شود، سرعت واکنش بیشتر می‌شود. Chen و همکاران [۱۰] با بررسی اثر دمای واکنش بر پایداری پلیمرشدن و کارایی لاتکس بوتیل آکریلات-استیرین نشان دادند، تا زمانی که دمای واکنش کم باشد (۷۰ و ۷۵°C)، مونومرها به‌طور کامل واکنش نمی‌دهند.

سرعت واکنش آهسته و اندازه ذرات لاتکس بزرگ است. در دمای ۸۰°C، فرایند پلیمرشدن پایدار بوده و لاتکسی شفاف و کاملاً فلوئورسان حاصل می‌شود. در دماهای بیشتر (۸۵°C) سرعت واکنش افزایش می‌یابد و مقدار زیادی ژل در هنگام تشکیل هسته لاتکس ایجاد می‌شود. در این حالت، اندازه ذرات بزرگ است و ذرات فلوئورسان نیستند. زمانی که دمای اولیه واکنش ۹۰°C باشد، کنترل واکنش بسیار دشوار است و پلیمرشدن ناگهانی به‌آسانی رخ می‌دهد. در این حالت، به‌دلیل تشکیل مقدار زیادی ژل، واکنش دیگر ادامه نمی‌یابد. در نتیجه، محدوده دمایی ۷۸-۸۰°C، شرایط بهینه تعیین شد. در مرحله دوم واکنش و در غلظت‌های بسیار کم آغازگر، افزایش دمای واکنش تا ۹۰°C به‌سبب افزایش سرعت واکنش پلیمرشدن و کاهش مقدار مونومرهای باقی‌مانده موثر است.

Ding و همکاران [۲۲] به مطالعه پایداری گرمایی سه لاتکس آکرلیک-استیرین دارای غلظت‌های متفاوت امولسیون‌کننده‌های SDS و TX100 (با نسبت ۴:۱) شامل ۰/۲۵، ۰/۱۲۵، و ۰/۳۷۵ wt % نسبت به آب، در دماهای مختلف ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰°C پرداختند. تغییرات میانگین اندازه ذرات به‌عنوان معیاری از پایداری امولسیون در شکل ۳ نشان داده شده است. در دماهای کمتر از ۶۰°C، تغییرات اندازه ذرات ناچیز است. پس از این دما اندازه ذرات لاتکس، افزایش می‌یابد. در دو غلظت ۰/۲۵ و ۰/۱۲۵ wt %

نسبت امولسیون‌کننده‌ها و دمای واکنش از مهم‌ترین پارامترهای اثرگذار بر سازوکار پلیمرشدن و خواص نهایی لاتکس هسته-پوسته آکریلات-استیرین به‌شمار می‌رود. به‌منظور دست‌یابی به لاتکسی با پایداری زیاد و کارایی مطلوب نکات زیر حائز اهمیت است:

۱- مونومر بوتیل آکریلات در مقایسه با سایر مونومرهای آکریلاتی مختلف، به‌عنوان مونومر بهینه تعیین شده است. نسبت بهینه استیرین به بوتیل آکریلات در حدود ۱-۱/۳۵ گزارش شد. افزودن مونومرهای عامل‌دار مانند α -متاکریلیک و آکریلیک اسید با تشکیل پیوندهای عرضی، موجب بهبود تشکیل فیلم نهایی می‌شوند. مقدار بهینه آن در حدود ۲٪ wt گزارش شده است.

۲- به‌کارگیری امولسیون‌کننده آنیونی مانند SDS و DSB به‌تنهایی یا در ترکیب با امولسیون‌کننده غیریونی (مانند OP-10 و TX100) در حدود ۱/۴٪ تا ۳٪ نسبت به مونومر گزارش شده است. امولسیون‌کننده کاتیونی اثر مطلوبی بر خواص محصول نهایی ندارد. ۳- مقادیر بهینه آغازگرهای رادیکالی پر کاربرد مانند پرسولفات‌های پتاسیم و آمونیوم در حدود ۰/۵٪-۰/۲۵٪ نسبت به وزن کل مونومرها گزارش شده است.

۴- محدوده دمایی ۷۵-۸۰°C، شرایط بهینه در واکنش پلیمرشدن آکریلات-استیرین تعیین شده است.

۵- افزودنی‌هایی مانند ۴٪ راتیانه یا ۵٪ نانوسیلیکا موجب تقویت خاصیت مقاومت در برابر آب برای استفاده در کاربردهای ضدآب می‌شود.

مختلف به‌منظور افزایش مقاومت در برابر آب استفاده می‌شود. راتیانه (rosin) نوعی رزین اسیدی از آلکیل پرهیدروفناترن است که به‌دلیل ساختار سه‌حلقه‌ای غیرقطبی، مقاومت عالی در برابر آب دارد [۱،۱۸]. Xu و Hu [۲۱] نشان دادند، افزودن ۲ و ۴٪ wt راتیانه به لاتکس هسته-پوسته آکریلیک-استیرین به‌ترتیب موجب کاهش ۴۲ و ۶۰٪ ظرفیت جذب آب سطحی می‌شود که به‌دلیل وجود گروه‌های آب‌گریز راتیانه است. در حین پلیمرشدن، راتیانه در واکنش‌های انتشار زنجیر شرکت نمی‌کند و در نتیجه، اثر غلظت آن بر اندازه ذرات و چگالی بار امولسیون بسیار ناچیز است. Zhang و همکاران [۲۵] نشان دادند، افزودن ۵٪ نانو SiO_2 سبب کاهش ۵٪ جذب آب می‌شود. در مقابل، افزایش مقادیر بیشتر نانوسیلیکا تا ۱۵٪ wt موجب افزایش جذب آب تا ۲۸٪ می‌شود. این افزایش ناشی از تمایل بیشتر مونومرهای بسیار آب‌دوست موجود در لایه بیرونی ذرات است. Qian و همکاران [۱۸] گزارش کردند، افزودن ۳ wt $\% \alpha$ -متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان سبب کاهش ۳ برابری جذب آب می‌شود که ناشی از تشکیل پیوندهای عرضی میان لاتکس-سیلیکون آلی و در نتیجه ایجاد شبکه سیلیکونی است. Zhu و همکاران [۲۶] نیز با افزودن ۲٪ متاکریلوکسی پروپیل تری‌متوکسی سیلان نشان دادند، جذب آب لاتکس، ۵ برابر کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

نوع و غلظت مونومرهای آکریلاتی، نوع و مقدار آغازگر، ترکیب و

مراجع

1. Reyes-Mercado Y., Vázquez F., Rodríguez-Gómez F.J., and Duda Y., Effect of the Acrylic Acid Content on the Permeability and Water Uptake of Poly(styrene-co-butyl acrylate) Latex Films, *Colloid. Polym. Sci.*, **286**, 603-609, 2008.
2. Wang F., Luo Y., Li B.G., and Zhu S., Synthesis and Redispersibility of Poly(styrene-block-n-butyl acrylate) Core-Shell Latexes by Emulsion Polymerization with RAFT Agent Surfactant Design, *Macromolecules*, **48**, 1313-1319, 2015.
3. Yamak H.B., Emulsion Polymerization: Effects of Polymerization Variables on the Properties of Vinyl Acetate Based Emulsion Polymers, in *Polymer Science*, Faris Yilmaz F. (Ed.), IntechOpen, 2013, DOI: 10.5772/51498. Available from: <https://www.intechopen.com/books/polymer-science/>
4. Li S.X., Guan Y.D., and Liu L.M., Effect of Latex Conversion on Glass Transition Temperature, *Nat. Sci.*, **2**, 515-518, 2010.
5. Copelli S., Barozzi M., Petrucci N., and Moreno V.C., Modeling and Process Optimization of a Full-Scale Emulsion Polymerization Reactor, *Chem. Eng. J.*, 2018. DOI: 10.1016/j.cej.2018.10.055
6. Özdemir M., Özdemir Alp M., Aytaç A., and Deniz V., A Study of the Properties of Paper Sized with Styrene-Butyl Acrylate Copolymers, *Acta Phys. Pol. A*, **132**, 1098- 1101, 2017.
7. Kam Yok L., *Optimization of Emulsion Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate (MMA)*, BSc Thesis, University

- Malaysia Pahang, February 2013.
8. Schneider M., Graillat C., Guyot A., and Mckenna T.F., High Solids Content Emulsions. III. Synthesis of Concentrated Latices by Classic Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1916-1934, 2002.
 9. Schneider M., Graillat C., Guyot A., Bétrémieux I., and Mckenna T.F., High Solids Content Emulsions. IV. Improved Strategies for Producing Concentrated Latices, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1935-1948, 2002.
 10. Chen L., Wu F., Zhuang X., Yang J., and Li R., Preparation of Styrene-acrylate Latex Used in Ultralow VOC Building Internal Wall Coating, *J. Wuhan Univ. Technol.*, **23**, 65-70, 2008.
 11. Chen Y., Zheng J., Li H., and Jian Zhang Z., The Synthesis of Styrene Acrylate Emulsion and its Application in Xerographic Paper, *J. Polym. Eng.*, **35**, 199-207, 2015.
 12. Jian-Feng X. and Ling L., Preparation of Self-Emulsifying Styrene Acrylate Emulsion Used to Improve the Printability of Decorative Base Paper, *International Conference on Biobase Material Science and Engineering (BMSE)*, China, 137-140, 21-23 October, 2012.
 13. Polpanich D., Tangboriboonrat P., and Elaissari A., The Effect of Acrylic Acid Amount on the Colloidal Properties of Polystyrene Latex, *Colloid. Polym. Sci.*, **284**, 183-191, 2005.
 14. Khan A.K., Ray B.C., Maiti J., and Dolui S.K., Preparation of Core-Shell Latex from Co-Polymer of Styrene-Butyl Acrylate-methyl Methacrylate and Their Paint Properties, *Pigm. Resin. Technol.*, **38**, 159-164, 2009.
 15. Zhang X., Tu W., Yang Z., and Chen H., Influence of Emulsifying Agent on Stability of Polymeric Latex in Emulsion Polymerization, *Technol. Adhes. Seal.*, **23**, 16-19, 2002.
 16. Amaral M.D., Roos A., Asua J.M., and Creton C., Assessing the Effect of Latex Particle Size and Distribution on the Rheological and Adhesive Properties of Model Waterborne Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives Films, *J. Colloid. Interface. Sci.*, **281**, 325-338, 2005.
 17. Feng Y., Zhou C., Liu W., and Xiao R., Preparation of Styrene and Butyl Acrylate Emulsion with High Solid Content in the Presence of a Polymerizable Emulsifier, *Polym. Polym. Compos.*, **20**, 133-138, 2012.
 18. Qian X., Zhu A., and Ji L., Organosilicone Modified Styrene-Acrylic Latex: Preparation and Application, *Polym. Bull.*, **70**, 2373-2385, 2013.
 19. Ai Z.Q., Zhou Q.L., Xie C.S., and Zhang H.T., In Situ Preparation and Properties of High-Solid-Content and Low-Viscosity Poly(methyl methacrylate/n-butyl acrylate/acrylic acid)/Poly(styrene/acrylic acid) Composite Latexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1815-1825, 2007.
 20. Xu J., Long L., and Hu H., Preparation of Starch-Based Styrene Acrylate Emulsion Used as Surface-Treatment Agent for Decorative Base Paper, *J. Polym. Eng.*, **33**, 323-330, 2013.
 21. Xu J. and Hu H., Preparation and Characterization of Styrene Acrylate Emulsion Surface Sizing Agent Modified with Rosin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 611-616, 2012.
 22. Ding Y., Ye M., Han A., and Zang Y., Preparation and Characterization of Styrene-Acrylic Resin Encapsulated C.I. Pigment Yellow 17 and Charge Control Agent Multicomponent Particles, *J. Coat. Technol. Res.*, **15**, 315-324, 2017.
 23. Wojciechowski K., Kaczorowski M., Mierzejewska J., and Parzuchowski P., Antimicrobial Dispersions and Films from Positively Charged Styrene and Acrylic Copolymers, *Colloid. Surf. B.*, 2018. DOI: 10.1016/j.colsurfb.2018.09.009
 24. Khanjani J., Pazokifard S., and Zohuriaan-Mehr M.J., Improving Dirt Pickup Resistance in Waterborne Coatings Using Latex Blends of Acrylic/PDMS Polymers, *Prog. Org. Coat.*, **102**, 151-166, 2017.
 25. Zhang F., Wang Y., and Chai C., Preparation of Styrene-Acrylic Emulsion by Using Nano-SiO₂ as Seeds, *Polym. Int.*, **53**, 1353-1359, 2004.
 26. Zhu A., Cai A., Yu Z., and Zhou W., Film Characterization of Poly(styrene-butylacrylate-acrylic acid)-Silica Nanocomposite, *J. Colloid Interface Sci.*, **322**, 51-58, 2008.