

پارامترهای تاثیرگذار بر بهینه‌سازی ساخت لاتکس آکریلیک - استایرن

مسلم ژوبین^{۱*}، حمیده حاجیها^۲

^۱ مدیر واحد پلیمر، شرکت صنایع شیمیایی فارس، شیراز، ایران، صندوق پستی: ۷۳۴۱۹-۸۵۸۹۵

^۲ مشاور واحد تحقیق و توسعه، شرکت صنایع شیمیایی فارس، شیراز، ایران، صندوق پستی: ۷۳۴۱۹-۸۵۸۹۵

*مسئول مکاتبات: m_zhubin@yahoo.com

چکیده

لاتکس‌های آکریلیک- استایرن به دلیل خواص منحصر به فردی مانند دوام خوب، سازگاری با سایر مواد، چسبندگی و توانایی تشکیل فیلمی پیوسته، مقاومت عالی در برابر نور فرابنفش، اکسیژن، آب و حلال‌ها عمدتاً در صنایع مختلفی مانند نساجی، لاستیک، پلاستیک، چسب و پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این مقاله، مهم‌ترین عوامل موثر در بهینه‌سازی تهیه لاتکس آکریلیک- استایرن که شامل نوع و غلظت مونومر، آغازگر و امولسیفایر و دمای واکنش پلیمریزاسیون است، مورد مطالعه قرار گرفته است. دستیابی به لاتکسی پایدار با کارایی مطلوب در شرایط زیر امکان‌پذیر است: استفاده از مونومر بوتیل آکریلات به عنوان مونومر بهینه آکریلاتی در نسبت استایرن به بوتیل آکریلات در حدود ۱-۱/۳۵، افزودن مونومرهای عاملدار مانند α -متاکریلیک و آکریلیک اسید در حدود ۲ wt % که با ایجاد پیوندهای عرضی با سایر مونومرها، سبب بهبودی تشکیل فیلم می‌گردند، استفاده از امولسیفایر آنیونی (مانند DSB و SDS) به تنهایی و یا در ترکیب با امولسیفایرهای غیریونی (مانند OP-10 و TX100) در حدود ۰/۵٪ تا ۳٪ بر حسب مونومر و استفاده از آغازگرهای رادیکالی مانند پرسولفات‌های پتاسیم و آمونیوم در حدود ۰/۲۵-۰/۵٪ نسبت به وزن کل مونومرها. محدوده دمایی بهینه واکنش در حدود ۷۵-۸۰°C تعیین شده است. افزایش پرکننده‌هایی مانند روزین و نانوذرات سیلیکا به سامانه آکریلیک- استایرن به مقدار به ترتیب ۴ و ۵٪ وزنی باعث بهبود خاصیت مقاومت در برابر آب فیلم آن‌ها می‌گردد. واژگان کلیدی: پلیمریزاسیون امولسیونی، لاتکس، استایرن، آکریلیک، امولسیفایر.

Effective Parameters on Optimization of Preparation of

Acrylic-Styrene Latex

Moslem Zhubin^{*1}, Hamideh Hajiha²

¹ Manager of Polymer Department, Fars Chemical Industries Company (FCIC), Shiraz, Iran,
P.O. Box: 73419-85895

² Consultant of R&D Department, Fars Chemical Industries Company (FCIC), Shiraz, Iran,
P.O. Box: 73419-85895

*Corresponding Author: m_zhubin@yahoo.com

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 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.

Keywords: Emulsion Polymerization, Latex, Styrene, Acrylic, Emulsifier.

محصول واکنش پلیمریزاسیون امولسیون، پراکندگی کلوئیدی از ذرات پلیمری در آب است که لاتکس نامیده می‌شود. عموماً، لاتکس‌ها شامل ۷۰٪-۲۰٪ جامد و ذراتی با اندازه ۵۰-۱۰۰۰ nm می‌باشند. هر ذره از ۱۰۰۰۰-۱ زنجیر پلیمری و هر زنجیر پلیمری از $10^6 - 10^2$ واحد مونومری تشکیل شده است. استفاده از لاتکس‌ها به دلیل اثرات بسیار ناچیزی که بر محیط زیست دارند، مورد توجه بسیاری از پژوهش‌گران است. زیرا در این سیستم‌ها آب به‌عنوان بستر فاز پراکنده نقش بسزایی دارد و در حدود ۶۰٪-۴۵٪ حجم کل را شامل می‌شود. لاتکس‌ها اغلب بدون جداسازی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نسبت کارایی به قیمت لاتکس‌ها زیاد بوده و فرآیند سنتز آنها نسبتاً آسان است. از لاتکس‌ها به‌عنوان مواد اولیه در تولید طیف گسترده‌ای از محصولات شامل ساخت لاستیک‌ها، چقرمه‌سازی پلاستیک‌ها، رنگ‌ها، چسب‌ها، کف‌پوش‌ها، درزگیرها، افزودنی‌های سیمان و بتن، الیاف بافته نشده و پوشش‌های کاغذی استفاده می‌شود [۱-۳].

لاتکس‌های آکریلیک- استایرن از منومرهای آکریلیک و استایرن 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، مقاومت در برابر مالش هستند و فیلم آنها دوام خوبی در فضای باز داشته و قابلیت چسبندگی زیادی دارد [۳ و ۴].

پلیمریزاسیون آکریلیک- استایرن به‌طور گسترده در مقیاس صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این فرآیند در مقیاس صنعتی نیازمند کنترل دقیق متغیرهای عملیاتی مانند نوع و مقدار مونومر، نوع و غلظت آغازگر، ساختار شیمیایی و غلظت امولسیفایر، نرخ افزودن مواد و دمای واکنش پلیمریزاسیون است [۳]. توزیع وزن مولکولی، میکروساختار پلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای، توزیع اندازه ذرات (PDS)^۱ و مورفولوژی ذرات از جمله پارامترهایی هستند که بر خواص محصول نهایی تاثیرگذارند. نوع پلیمریزاسیون امولسیونی (ناپیوسته^۲، نیمه‌پیوسته^۳ یا پیوسته) از دیگر پارامترهای تاثیرگذار بر مکانیسم پلیمریزاسیون و خواص نهایی کوپلیمرها محسوب می‌شود [۵-۷]. در این مطالعه، مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار در طراحی، بهینه‌سازی و کنترل فرآیند سنتز لاتکس آکریلیک- استایرن مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

^۱ Particle Size Distribution

^۲ Batch

^۳ Semi-Continuous

اثر مونومر

یکی از عوامل تاثیرگذار بر کارایی لاتکس و کاربردی بودن آن انتخاب نسبت صحیح از مونومرهای آکریلیک و استایرن است. زیرا بر پایداری پلیمریزاسیون، ژل شدگی و پایداری تشکیل فیلم تاثیرگذار می‌باشد. از دیگر عوامل مهم و موثر بر کارایی لاتکس، اندازه ذرات و زاویه تماس ذرات لاتکس است که این دو عامل متاثر از نوع مونومرهای آکریلیکی و همچنین مقدار آن‌ها است. کنترل توزیع اندازه ذرات، یک پارامتر کلیدی در حفظ پایداری لاتکس‌ها در غلظت‌های بالا، کاهش ایجاد لختگی^۱ در حین واکنش، حفظ ویسکوزیته پایین و در نهایت، اطمینان از تجدیدپذیری^۲ لاتکس‌های نهایی، دستیابی به خواص بهتر و جامد بالاتر محسوب می‌گردد. اساساً، درصد جامد بالاتر (کسر حجمی پلیمر < ۶۰٪) از طریق ساخت لاتکس‌هایی با توزیع دو قله‌ای یا سه قله‌ای شامل ترکیب درصدی از ذرات پایین، متوسط و بزرگ امکان‌پذیر است، بطوری که ۶۰-۷۰٪ فاز پلیمری شامل ذرات بزرگ (< ۵۰۰-۶۰۰ nm) و مابقی آن، شامل ذرات ۴ تا ۸ برابر کوچکتر باشد [۸ و ۹]. زاویه تماس با آب دوستی لاتکس و میزان جذب آب مرتبط است. هر چه زاویه تماس لاتکس کمتر باشد، میزان آب دوستی و جذب آب آن بیشتر است.

Chen و همکاران [۱۰] با استفاده از مونومرهای استایرن و بوتیل آکریلات به ترتیب به عنوان هسته و پوسته با نسبت‌های مختلف بر طبق جدول ۱، نشان دادند که با افزایش نسبت استایرن به بوتیل آکریلات در حضور مقادیر ثابتی از متاکریلیک اسید (۶ g)، آغازگر پتاسیم پرسولفات (۰/۳٪) و مخلوطی از امولسیفایرهای OP-10^۳ و DSB^۴، به ترتیب با نسبت ۲:۱ (۱/۳۸ wt/.)، پایداری پلیمریزاسیون ضعیف‌تر شده و محتوای ژل افزایش می‌یابد. در حین تشکیل فیلم پلیمری، ذرات لاتکس با یکدیگر ترکیب شده و به صورت متراکم کنار هم قرار می‌گیرند. زمانی که نسبت استایرن به بوتیل آکریلات ۱/۶۷ است، لاتکس به دست آمده فیلم یکپارچه و یکنواختی را تشکیل نمی‌دهد. در نتیجه‌ی 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 می‌گردد. در مقابل، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) لاتکس به دست آمده، کم نبوده و رفتار مکانیکی، مقاومت در برابر خیس‌شدگی فیلم و شستشوی مالشی مطلوب است. زمانی که نسبت استایرن به بوتیل آکریلات ۰/۷۴ است،

^۱ Coagula

^۲ Reproducibility

^۳ Polyethylene glycol mono-p-nonyl phenyl ether

^۴ Sodium dodecyl benzene sulfonate

اگرچه این مشکلات برطرف می‌گردد، اما خواص مکانیکی، مقاومت در برابر خیس‌شدگی فیلم و شستشوی مالشی آن کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که نسبت بهینه مونومر هسته به مونومر پوسته استایرن به بوتیل آکریلات، از لحاظ قیمت مواد، پایداری پلیمریزاسیون، نرخ ژل‌شدگی و پایداری تشکیل فیلم، ۱/۳۵ می‌باشد.

جدول ۱: اثر نسبت استایرن به بوتیل آکریلات بر پایداری پلیمریزاسیون و کارایی لاتکس [۱۰]

Chen و همکاران [۱۱] نشان دادند با افزایش نسبت وزنی مونومر سخت استایرن به مونومر نرم بوتیل آکریلات با روش پلیمریزاسیون امولسیون نیمه پیوسته در حضور مقادیر ثابتی از آغازگر آمونیوم پرسولفات (۰/۵ wt%) و مخلوطی از امولسیفایرهای LSS^۱ و OP-10، به ترتیب با نسبت ۱:۲ (۳ wt%)، فیلم شکننده‌تری به دست می‌آید. زیرا، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) بوتیل آکریلات نسبتاً پایین است و به این دلیل مونومر نرم تلقی می‌گردد. تشکیل فیلم با افزایش غلظت بوتیل آکریلات بهتر می‌گردد اما از سختی آن کاسته شده و فیلم نرم‌تر و چسبنده‌تری حاصل می‌گردد. اثر نسبت مونومرها بر خواص فیلم بوتیل آکریلات - استایرن 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، به عنوان نسبت بهینه برای دستیابی به فیلمی شفاف، روشن و چقرمه انتخاب گردید.

جدول ۲: اثر نسبت مونومر بر خواص فیلم بوتیل آکریلات - استایرن [۱۱]

Jian-Feng و Ling [۱۲] به بررسی اثر دو نوع مونومر آکریلیکی عاملدار (آکریلیک اسید و α -متاکریلیک) و مقدار آنها بر اندازه ذرات و زاویه تماس ذرات لاتکس آکریلات - استایرن تهیه شده به روش پلیمریزاسیون امولسیون هسته - پوسته با افزودن ۰/۵ wt% آغازگر آمونیوم پرسولفات و ۲۰ wt% مونومر بوتیل آکریلات پرداختند. مونومرهای آکریلیکی که دارای گروه‌های کربوکسیل هستند، قادرند با سایر مونومرها واکنش دهند. تشکیل پیوندهای عرضی میان مونومرهای آکریلیکی عاملدار و سایر مونومرها سبب بهبود خواص تشکیل فیلم محصول می‌گردد. آنها نشان دادند که افزایش جداگانه هر دو مونومر (آکریلیک اسید و α -متاکریلیک) از ۱/۵ wt% به ۲/۵ wt%، سبب کاهش اندازه ذرات و زاویه تماس لاتکس نهایی می‌گردد. نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. به دلیل خاصیت آب‌دوستی گروه‌های کربوکسیل، افزایش مقدار مونومر آکریلیکی سبب افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست زنجیر پلیمری می‌شود. هرچه تعداد گروه‌های

¹ Lauryl Sodium Sulfate

آب دوست بیشتر باشد، پراکندگی مولکول‌های پلیمر در آب آسان‌تر بوده و کوچکتر شدن اندازه ذرات را به همراه دارد. بر طبق جدول ۳، زاویه تماس دو لاتکس در غلظت‌های یکسان از دو نوع مونومر، تقریباً مشابه است؛ در حالی که اندازه ذرات لاتکس با مونومر α -متاکریلیک کوچکتر از لاتکس با مونومر آکریلیک اسید است. به دلیل وزن مولکولی بالاتر α -متاکریلیک، زنجیره‌های مولکولی بلندتری حاصل می‌گردد و از آنجایی که پراکندگی زنجیره‌های مولکولی بلندتر بهتر صورت می‌گیرد، اندازه ذرات امولسیون کوچکتری حاصل شده است. در این مطالعه، لاتکس دارای ۲ wt% مونومر α -متاکریلیک به عنوان مونومر آکریلیکی بهینه انتخاب گردید. در شرایط بهینه، اندازه ذرات نهایی لاتکس ۶۰ nm و ویسکوزیته ۱۲ mPa.s بدست آمد و پایداری لاتکس عالی گزارش شده است.

جدول ۳: اثر نوع و مقدار مونومرهای آکریلیکی عاملدار بر عملکرد لاتکس آکریلیک-استایرن [۱۲]

همچنین Jian-Feng و Ling [۱۲] با مقایسه نوع و مقدار سه نوع مونومر نرم مختلف اتیل آکریلات، بوتیل آکریلات و ایزواکتیل آکریلات در پلیمریزاسیون امولسیون هسته-پوسته آکریلات-استایرن در حضور ۰/۵ wt% آغازگر آمونیوم پرسولفات و ۲ wt% مونومر عاملدار α -متاکریلیک، نشان دادند که با افزایش جداگانه هر سه مونومر نرم از ۱۵ wt% به ۲۵ wt%، اندازه ذرات اندکی تغییر کرده، ولی زاویه تماس افزایش می‌یابد (جدول ۴). غلظت زیاد مونومر نرم سبب بهبود تشکیل فیلم لاتکس و مقاومت بهتر در برابر آب می‌گردد. از این رو، زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند. در مقادیر یکسان از مونومرها، اندازه ذرات و جذب پذیری 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 بدست می‌آید. با مقایسه سه نوع مونومر، لانکس دارای ۲۰٪ وزنی مونومر بوتیل آکریلات به عنوان مونومر نرم بهینه نتیجه‌گیری شد. تحت شرایط بهینه، لاتکس بدست آمده شفاف و با اندازه ذرات کوچک (در حدود ۶۰ nm)، ویسکوزیته پایین (۱۲ mPa.s)، دانسیته بار $0/2 \text{ mmol.L}^{-1}$ و پایداری عالی گزارش گردید.

جدول ۴: اثر نوع و مقدار سه مونومر نرم آکریلیکی بر عملکرد لاتکس آکریلیک-استایرن [۱۲]

Polpanich و همکاران [۱۳] نشان دادند که در پلیمریزاسیون هسته- پوسته آکرلیک- استایرن به روش ناپیوسته در حضور مقادیر ثابتی از آغازگر آمونیوم پرسولفات (g/۰/۱) و مونومر استایرن (g/۲۰)، غلظت کومونومر آکرلیک اسید مستقیماً متناسب با نرخ پلیمریزاسیون است و افزودن آن سبب کاهش اندازه ذرات لاتکس آکرلیک- استایرن در مقایسه با لاتکس پلی استایرن می‌گردد؛ بدون آن که بر توزیع اندازه ذرات تاثیری داشته باشد (جدول ۵). پایداری کلوئیدی لاتکس آکرلیک- استایرن با افزایش غلظت آکرلیک اسید افزایش می‌یابد که به دلیل پایداری الکتروفضایی ناشی از لایه‌های آکرلیک اسید موجود در سطح ذرات است.

جدول ۵: میانگین قطر ذرات لاتکس‌های آکرلیک- استایرن دارای مقادیر مختلف از آکرلیک اسید [۱۳]

Khan و همکاران [۱۴] به بررسی اثر ترکیب مونومرها بر درصد جامد پلیمرهای امولسیون هسته-پوسته استایرن- بوتیل آکریلات- متیل متاکریلات- آکرلیک اسید که به روش نیمه ناپیوسته در حضور آغازگر سدیم پرسولفات و مخلوطی از امولسیفایرهای آنیونی (DS-10) و غیر یونی (DK-30) به مدت ۳ ساعت در دمای 105°C تهیه گردید، پرداختند. نسبت مونومرها در جدول ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب مونومرها تاثیر قابل توجهی بر درصد جامد پلیمرهای امولسیونی ندارد. درصد جامد همه پلیمرهای امولسیونی در محدوده ۴۵٪-۴۴٪ گزارش شده است.

جدول ۶: درصد جامد لاتکس‌های امولسیونی هسته-پوسته آکرلیک- استایرن [۱۴]

بطور خلاصه، در پلیمریزاسیون امولسیونی هسته-پوسته آکریلات- استایرن، مقایسه مونومرهای نرم آکریلاتی مختلف نشان می‌دهد که مونومر بوتیل آکریلات به عنوان مونومر بهینه در نسبت استایرن به بوتیل آکریلات در حدود ۱-۱/۳۵، لاتکسی شفاف با پایداری عالی را نتیجه می‌دهد. همچنین، افزودن مونومرهای عاملدار مانند α -متاکریلیک و آکرلیک اسید در حدود ۲ wt% با تشکیل پیوندهای عرضی با سایر مونومرها و افزایش تعداد گروه‌های آب‌دوست، سبب بهبودی تشکیل فیلم می‌گردند.

¹ Sodium dodecyl benzene sulphate

² Ethylene oxide condensate nonyl phenol

اثر امولسیفایر

امولسیفایرهای رایج در پلیمریزاسیون امولسیون معمولاً امولسیفایرهای آنیونی و یا مخلوطی از امولسیفایرهای آنیونی و غیریونی هستند و امولسیفایرهای کاتیونی مانند نمک‌های آمونیوم چهارتایی به ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد. رایج‌ترین امولسیفایرهای آنیونی عبارتند از نمک‌های سدیم، پتاسیم یا آمونیوم اسیدهای چرب و آلکیل سولفات‌های C₁₂-C₁₅ مانند سدیم دودسیل سولفات یا SDS^۱ و سدیم دودسیل بنزن سولفونات یا DSB^۲ و رایج‌ترین امولسیفایرهای غیریونی عبارتند از اکتیل فنول‌ها یا OP^۳، به عنوان مثال نونیل فنول پلی‌اکسی اتیلن اتر یا OP-10^۴ و پلی اتیلن گلیکول یا (PEG)^۵. هنگامی که از امولسیفایرهای آنیونی به تنهایی استفاده می‌شود، اندازه ذرات لاتکس کوچک، ویسکوزیته بالا و پایداری پلیمریزاسیون خوب است اما پایداری شیمیایی لاتکس مطلوب نیست. به منظور دستیابی به توازن مطلوب از خواص، استفاده از ترکیب صحیحی از امولسیفایرهای آنیونی (برای کنترل اندازه ذره و پایداری الکترواستاتیکی) و امولسیفایرهای غیریونی (برای بهبود پایداری مکانیکی، الکترولیتی و حرارتی) حائز اهمیت است [۱۰ و ۱۵].

Chen و همکاران [۱۰] نشان دادند که نسبت مخلوط امولسیفایرهای غیریونی و آنیونی و مقدار مخلوط آنها بر کارایی لاتکس هسته-پوسته آکرلیک-استایرن موثر است. افزایش مقدار مخلوط امولسیفایرها موجب کاهش نرخ ژل در واکنش پلیمریزاسیون شده و لاتکسی شفاف و فلورسنت حاصل می‌گردد. در مقابل، جذب آب با افزایش میزان غلظت امولسیفایرها افزایش می‌یابد. به علاوه، افزایش نسبت وزنی امولسیفایر OP-10 به DSB سبب پایداری Ca²⁺ لاتکس می‌شود. نتایج در جدول ۷ نشان داده شده است. بر طبق جدول ۷، مقدار بهینه مخلوط امولسیفایرها ۱/۳۸٪ و نسبت وزنی OP-10 به DSB برابر ۲ به ۱ گزارش گردید.

جدول ۷: اثر نسبت امولسیفایر OP-10 به DSB بر خواص لاتکس آکرلیک-استایرن [۱۰]

در پلیمریزاسیون امولسیون، اندازه ذرات و توزیع ذرات تاثیر بسزایی بر کارایی لاتکس و بر فرآیند پلیمریزاسیون دارد. بر طبق نیازهای صنعت، لاتکس‌های مختلف باید قابلیت تهیه با اندازه ذرات مختلف را داشته باشند [۱۶]. Feng و

¹ Sodium Dodecyl Sulfate

² Sodium Dodecyl Benzenesulfonate

³ Octyl Phenol

⁴ Nonyl Phenol Poly Oxyethylene Ether

⁵ Poly Ethylene Glycol

همکاران [۱۷] نشان دادند با افزایش غلظت امولسیفایر آمونیوم آللیکسی متیل نونیل فنول اتوکسیل سولفات (DNS-86)^۱ از ۱٪ به ۲٪ وزنی، شاخص پراکندگی ذرات (PDI)^۲ لانکس از ۰/۰۲۹۸ به ۰/۰۳۷۹ افزایش و میانگین اندازه ذرات به طور چشم گیری کاهش می یابد. حضور گروه های آب دوست در ترکیب DNS-86 در سطح ذرات لاتکس سبب افزایش پتانسیل سطحی ذرات شده و در نتیجه نیروی دافعه الکترواستاتیکی میان ذرات بیشتر می گردد. در نتیجه میانگین اندازه ذرات کاهش یافته و قطر ذرات توزیع یکنواختی را به همراه دارد. همچنین با افزایش غلظت DNS-86، درصد جامد روند صعودی داشته و بیشترین درصد جامد (۶۲/۱٪) در نسبت ۵ wt٪ امولسیفایر حاصل می گردد که به دلیل افزایش تعداد مایسل ها، متعاقباً افزایش میزان مونومر در مایسل ها و در نتیجه افزایش میزان تبدیل مونومرها است. برخلاف امولسیفایرهای معمولی، وجود پیوندهای C=C در امولسیفایرهای پلیمریزه شونده، موجب تشکیل کوپلیمر میان امولسیفایر و مونومرهای اصلی در حین واکنش و تشکیل یک کوپلیمر یکپارچه می گردد [۱۸]. افزایش درصد جامد در لاتکس های پلیمری موجب افزایش بهره مکان-زمان راکتور شده و همچنین انتقال محصول کارآمد و ارزان تر می گردد. به علاوه، کاهش درصد آب در لاتکس سبب کاهش زمان تشکیل فیلم و خشک شدن آن می شود [۱۹]. در پلیمریزاسیون نیمه پیوسته آکریلیک و استایرن، مقدار بهینه DNS-86 برابر ۲٪ وزن کل مونومرها تعیین شد که در این شرایط، مقدار جامد ۵۲/۵۰٪، قطر میانگین ذرات ۷۸ nm و توزیع اندازه ذرات ۰/۰۳۷۹ گزارش گردید. Qian و همکاران [۱۸] نشان دادند که کاهش نسبت امولسیفایر آنیونی SDS به امولسیفایر غیریونی OP-10 از ۱:۱ به ۲:۱ در مقدار ثابتی از امولسیفایرها (۲/۶٪ از وزن کل مونومرها)، سبب افزایش شاخص پراکندگی ذرات لاتکس از ۰/۰۹۳ به ۰/۲۴۰ و پهن تر شدن توزیع اندازه ذرات می گردد که به دلیل افت ویسکوزیته در لاتکس است. میانگین اندازه ذرات دو لاتکس به ترتیب برابر ۱۲۰-۱۵۰ nm و ۵۰ تا ۶۲۰ nm تعیین شد که در شکل ۱ نشان داده شده است. ترکیب امولسیفایر مستقیماً بر ویسکوزیته لاتکس موثر است. با توجه به اینکه لاتکس با نسبت ۱ به ۲ ویسکوزیته کمتری نسبت به نمونه با نسبت ۱:۱ دارد، این نسبت به عنوان شرایط بهینه تعیین گردید.

¹ Ammonium allyloxymethylate nonylphenol ethoxylates sulfate

² Particle Distribution Index

شکل ۱: قطر و توزیع اندازه ذرات لاتکس آکریلیک-استایرن با نسبت امولسیفایر آنیونی SDS به امولسیفایر غیریونی

OP-10 (الف) ۱:۱ درصد وزنی و (ب) ۲:۱ درصد وزنی [۱۸]

Xu و همکاران [۲۰] نشان دادند که با افزایش مقدار امولسیفایر کاتیونی نشاسته (CS-8)^۱ از ۷٪ به ۱۱٪، اندازه ذرات از ۳۵۰ nm به ۱۵۰ nm کاهش و ویسکوزیته افزایش می‌یابد و حدوداً دو برابر می‌گردد که در شکل ۲ نشان داده شده است. در غلظت‌های کم از امولسیفایر، تعداد ذرات در سیستم کم است و موجب توزیع ضعیف ذرات پلیمری می‌گردد. همچنین، امولسیفایر کافی جهت پوشش‌دهی تمامی ذرات وجود ندارد و در نتیجه سیستم از پایداری کافی برخوردار نیست و ذرات بزرگتری حاصل می‌گردد. افزایش مقدار CS-8 سبب افزایش تعداد مایسل‌ها و نرخ واکنش شده و متعاقباً، ابعاد ذرات پلیمری کوچکتر می‌گردد. هرچه ذرات کوچکتر باشد، مساحت سطح ویژه ذرات بیشتر است که این امر موجب افزایش برهم‌کنش بین ذرات شده و مقاومت در برابر جریان بیشتر می‌شود. در نتیجه‌ی این رخداد، ویسکوزیته لاتکس افزایش می‌یابد. همچنین، Xu و Hu [۲۱] به نتایج مشابهی با استفاده از امولسیفایر کاتیونی نشاسته (CS-8) دست یافتند.

شکل ۲: اثر مقدار امولسیفایر کاتیونی نشاسته (CS-8) بر اندازه ذرات و ویسکوزیته لاتکس آکریلیک-استایرن [۲۰]
Chen و همکاران [۱۱] نشان دادند که در واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی آکریلیک-استایرن دارای ۰/۵٪ آغازگر آمونیوم پرسولفات، در نسبت وزنی امولسیفایر آنیونی به غیریونی ۲:۱، با افزایش مقدار امولسیفایرهای SDS و OP-10 از ۱٪ تا ۵٪ وزنی، درصد جامد لاتکس در ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد و در ۳٪، بیشترین درصد جامد لاتکس حاصل می‌گردد، که به‌عنوان غلظت بهینه واکنش در نظر گرفته شد. همچنین، نرخ ژل تا ۴٪ با شیب اندکی کاهش و سپس اندکی افزایش می‌یابد. در یک واکنش پلیمریزاسیون، نرخ آهسته تشکیل ژل برای تشکیل ذرات کوچکتر، مطلوب است. زمانی که غلظت امولسیفایر بیشتر از غلظت بحرانی مایسل باشد، امولسیفایر تشکیل میلیاردها مایسل می‌دهد. در همین زمان، تعداد مایسل‌ها با افزایش غلظت امولسیفایر افزایش می‌یابد. ذرات پلیمری سریعاً در هسته‌ها رشد می‌کنند که منجر به کاهش اندازه ذرات می‌شود. نتایج در جدول ۸ به‌طور خلاصه خلاصه نشان داده شده است.

جدول ۸: اثر مقدار امولسیفایرهای SDS و OP-10 بر واکنش پلیمریزاسیون آکریلیک-استایرن [۱۱]

¹ Cationic Starch

Ding و همکاران [۲۲] نشان دادند، زمانی که کسر جرمی ترکیب امولسیفایرهای آنیونی SDS و غیریونی تریتون-X-100 (TX100)^۱ (با نسبت ۴:۱) نسبت به آب ۰/۳۷۵٪ باشد، امولسیون آکرلیک-استایرن به دست آمده کاملاً پایدار است و ذرات لاتکس با ساختار هسته-پوسته دارای بهترین توزیع هستند. Wojciechowski و همکاران [۲۳] نشان دادند که استفاده از امولسیفایر کاتیونی ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB)^۲ در مقایسه با امولسیفایر آنیونی SDS در شرایط مشابه، لاتکس با اندازه ذرات بزرگتری را نتیجه می دهد. Khanjani و همکاران [۲۴] با مقایسه چهار لاتکس مختلف آکریلات-استایرن سنتز شده با ۲٪ (نسبت به مونومر) از مخلوط امولسیفایرهای SDS/NP-20^۳، SDBS/NP-20^۴، DOSS/NP-20^۵ و SVS/NP-20^۶ در نسبت ثابت ۱ به ۳، نشان دادند که لاتکس دارای SDS/NP-20 از پایداری کلوئیدی مطلوبی با بیشترین نرخ تبدیل (۹۶٪) برخوردار است و در سایر نمونه ها مقدار زیادی لختگی و یا رسوب مشاهده شد. مقایسه لاتکس های تهیه شده با امولسیفایر بهینه SDS/NP-20 در مقادیر مختلف ۱ wt٪، ۱/۵ wt٪، ۲ wt٪، ۲/۵ wt٪ و ۳ wt٪ نسبت به مونومر، نشان می دهد که در غلظت های کمتر از ۲ wt٪ از امولسیفایر بهینه، پلیمریزاسیون پایدار نیست. در مقادیر بیشتر از ۲ wt٪، لاتکس ها پایدار و محتوای لختگی آنها مشابه و کمتر از ۰/۱٪ است. بنابراین، مقدار مخلوط امولسیفایر بهینه نباید کمتر از ۲ wt٪ نسبت به کل مونومرها باشد تا از تشکیل لختگی در حین پلیمریزاسیون جلوگیری گردد و این مقدار به عنوان غلظت بهینه واکنش تعیین گردید.

به طور خلاصه، امولسیفایر کاتیونی اثر مطلوبی بر پلیمریزاسیون ندارد. در مقابل، لاتکس های دارای امولسیفایر آنیونی و یا مخلوطی از امولسیفایر آنیونی و غیریونی، از پایداری مطلوبی برخوردارند. عموماً، غلظت بهینه امولسیفایر آنیونی اگر به تنهایی مورد استفاده قرار گیرد و یا به صورت ترکیب با امولسیفایر غیریونی استفاده شود، در حدود ۱/۴ تا ۳ درصد نسبت به مونومر تعیین شده است. نمونه های مختلف از لاتکس بوتیل آکریلات-استایرن با امولسیفایرهای مختلف در غلظت و نسبت بهینه در جدول ۹ نشان داده شده است.

¹ Triton

² Cetyltrimethylammonium Bromide

³ Nonylphenol ethylene oxide-20

⁴ Sodium dodecyl sulfate

⁵ Sodium dodecylbenzenesulfonate

⁶ Dioctyl sulfosuccinate

⁷ Sodium vinyl sulfonic acid salt solution

جدول ۹: لاتکس‌های بوتیل آکریلات- استایرن مختلف سنتز شده با امولسیفایرهای مختلف در غلظت و نسبت بهینه

اثر آغازگر

غلظت آغازگر در پلیمریزاسیون آکریلیک- استایرن بر نرخ تبدیل مونومرها، نرخ ژل و همچنین درصد جامد لاتکس تاثیرگذار است. همچنین اندازه ذرات و ویسکوزیته لاتکس وابسته به نوع و مقدار آغازگر بوده و بر عملکرد لاتکس تاثیرگذار است. Wojciechowski و همکاران [۲۳] نشان دادند که اندازه ذرات در لاتکس‌های استایرن- اتیل آکریلات- متیل متاکریلات سنتز شده با استفاده از آغازگر کاتیونی ۲،۲-آزوبیس (۲-متیل پروپیونامیدین) دی کلرید (AAPH)^۱، 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 به ترتیب در حدود ۷۵ nm و ۲۰۰ nm گزارش شد. در پلیمر تهیه شده با آغازگر کاتیونی، ترکیب مونومر تاثیر قابل توجهی بر اندازه ذرات ندارد. در مقابل، برای ذرات سنتز شده با آغازگر آنیونی، اندازه ذرات در کopolymerهای متیل متاکریلات، به طور میانگین بیشتر از کopolymerهای استایرن است. Chen و همکاران [۱۰] نشان دادند که با افزایش میزان آغازگر پیرولیتیکی به نام پتاسیم پرسولفات از ۰/۰۵٪ به ۰/۴٪، نرخ تبدیل مونومرها به طور تدریجی افزایش می‌یابد و در مقادیر بیشتر از ۰/۲۵٪ به مقدار ثابتی می‌رسد. محتوای ژل^۲ 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 گردید. بر طبق معادله سنتیک واکنش پلیمریزاسیون، زمانی که غلظت آغازگر کم باشد، احتمال اینکه ذرات لاتکس رادیکال‌های آزاد را به دست آورند، کمتر است. در نتیجه تعداد موثر ذرات که در واکنش پلیمریزاسیون شرکت می‌کنند کمتر و نرخ واکنش آهسته تر است. همچنین نرخ نهایی تبدیلی پس از گذشت زمان مشخصی از واکنش، کمتر می‌باشد. زمانی که غلظت آغازگر افزایش می‌یابد، احتمال اینکه ذرات لاتکس رادیکال‌های آزاد را به دست آورند، بیشتر بوده و در نتیجه سرعت واکنش سریع تر شده و نرخ نهایی تبدیلی افزایش می‌یابد. زمانی که غلظت آغازگر بیشتر می‌شود، تعداد ذرات اولیه تشکیل شده بیشتر است. سیستم در یک حالت ناپایدار بوده که به دلیل تعداد ذرات اضافی، سطح بزرگتر ذرات و کاهش مقدار امولسیفایرها بر سطح در زمانی که مقدار آغازگر به یک مقدار محدود می‌رسد، است. سیستم فقط زمانی در یک وضعیت

¹ 2,2'-azobis(2-methylpropionamide)

² Gel content

پایدار است که ذرات مجدداً کلوخه‌ای شوند و اندازه ذرات بزرگتر گردد. در این زمان، افزایش مقدار آغازگر نمی‌تواند سبب افزایش نرخ نهایی تبدیل شود. در مقابل، مقدار اضافی از آغازگر به آسانی موجب افزایش محتوای ژل در سیستم می‌شود. بنابراین آغازگر به‌طور پیوسته و کم‌کم وارد سیستم واکنش می‌شود و سرعت افزودن آغازگر و همچنین میزان غلظت کل آغازگر کاملاً کنترل می‌گردد تا نرخ پلیمریزاسیون ثابت بماند. در هنگام اختتام واکنش، مقدار آغازگر اندک است. در این زمان، دمای واکنش موجب افزایش نرخ 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 درصد نشان دادند که تا غلظت ۰/۵٪، اندازه ذرات لاتکس از حدود ۲۰۰ nm به ۶۰ nm کاهش می‌یابد و در مقادیر بیشتر، اندازه ذرات روند افزایشی دارد و در غلظت ۰/۷٪، ۲۳۰ nm است. با افزایش غلظت آغازگر تا ۰/۴٪، ویسکوزیته لاتکس روند افزایشی داشته و از 16 mmol.L^{-1} به 21 mmol.L^{-1} می‌رسد. در مقادیر بیشتر، ویسکوزیته روند کاهشی داشته و در نهایت در غلظت ۰/۷٪ به حدود 11 mmol.L^{-1} می‌رسد. با افزایش مقدار آغازگر، سرعت تشکیل رادیکال‌های آزاد و سرعت اختتام زنجیر افزایش می‌یابد که منجر به ایجاد پلیمر با میانگین وزن مولکولی کمتر می‌گردد و در نتیجه، ذرات لاتکس کوچکتر، با ویسکوزیته بالاتری به‌دست می‌آید. زمانی که مقدار آغازگر بیشتر از ۰/۵٪ باشد، سرعت اختتام پلیمریزاسیون افزایش یافته و سبب کاهش میانگین عمر رادیکال‌های آزاد می‌گردد و غلظتی از آغازگر که در واکنش آغاز شرکت می‌کند، کم است. با افزایش مقدار آغازگر، نرخ واکنش نسبتاً کاهش یافته و مقدار ذرات لاتکسی که در واکنش شرکت می‌کنند، کمتر می‌شود. در نتیجه اندازه ذرات بزرگتر شده و ویسکوزیته لاتکس کاهش می‌یابد. این نتایج حاکی از آن است که غلظت ۰/۵٪ از آغازگر به عنوان مقدار بهینه جهت دستیابی به لاتکس با اندازه ذرات کوچکتر و ویسکوزیته کمتر مناسب است.

Chen و همکاران [۱۱] گزارش کردند که با افزایش غلظت آغازگر آمونیوم پرسولفات، میزان درصد جامد لاتکس آکریلیک-استایرن و نرخ تبدیل به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. نتایج در جدول ۱۰ نشان داده شده است. حداقل محتوای ژل در غلظت ۰/۵٪ از آغازگر حاصل می‌گردد 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 منجر به تبدیل بالای مونومر و افزایش درصد جامد می‌گردد. زمانی که غلظت آغازگر افزایش می‌یابد و نرخ رشد رادیکال‌های آزاد بیشتر می‌شود، واکنش‌دهنده‌ها بیش از حد به هم نزدیک شده و ژل‌شدگی ایجاد می‌شود. در نتیجه پایداری لاتکس کاهش می‌یابد.

جدول ۱۰: اثر غلت آغازگر آمونیوم پرسولفات بر واکنش پلیمریزاسیون آکریلیک - استایرن [۱۱]

بطور خلاصه، پرسولفات‌های آمونیوم و یا پتاسیم از رایج‌ترین آغازگرهای پلیمریزاسیون امولسیون به شمار می‌روند. تخریب حرارتی آنها موجب تشکیل رادیکال‌های آزاد می‌شود. تعیین مقدار بهینه آغازگر، یکی از پارامترهای اساسی در سنتز لاتکس محسوب می‌گردد. زیرا مقدار اضافی آن موجب کاهش پایداری امولسیون و افزایش محتوای ژل می‌گردد و در مقادیر کم، میزان تبدیل نهایی کاهش می‌یابد. مقادیر بهینه برای آغازگر پتاسیم پرسولفات و آمونیوم پرسولفات، در حدود ۰/۲۵-۰/۵ نسبت به وزن کل مونومرها گزارش شده است.

اثر دما

کنترل دمای واکنش در پلیمریزاسیون امولسیون بسیار حائز اهمیت است. دمای خیلی زیاد، بر کیفیت محصول تاثیرگذار است و حتی می‌تواند از واکنش فرآیند جلوگیری کند. برطبق نرخ واکنش و تئوری پلیمریزاسیون، هرچه دمای واکنش بیشتر گردد، نرخ واکنش بیشتر می‌شود. Chen و همکاران [۱۰] با بررسی اثر دمای واکنش پلیمریزاسیون بر پایداری پلیمریزاسیون و کارایی لاتکس بوتیل آکریلات - استایرن نشان دادند تا زمانی که دمای واکنش کم باشد (70°C) و 75°C ، مونومرها به‌طور کامل واکنش نمی‌دهند. نرخ واکنش آهسته و اندازه ذرات لاتکس بزرگ است. در دمای 80°C ، فرآیند پلیمریزاسیون پایدار بوده و لاتکسی شفاف و کاملاً فلورسنت حاصل می‌گردد. در دماهای بالاتر (85°C) نرخ واکنش افزایش یافته و مقدار زیادی ژل در هنگام تشکیل هسته لاتکس تشکیل می‌گردد. در این حالت اندازه ذرات بزرگ است و ذرات فلورسنت نیستند. زمانی که دمای اولیه واکنش 90°C باشد، کنترل واکنش بسیار دشوار بوده و پلیمریزاسیون ناگهانی به‌سهولت رخ می‌دهد و به‌دلیل تشکیل مقدار زیادی ژل، واکنش دیگر ادامه نمی‌یابد. در نتیجه، محدوده دمایی $78-80^{\circ}\text{C}$ ، شرایط بهینه تعیین گردید. در مرحله دوم واکنش و در غلظت‌های بسیار کم از آغازگر، افزایش دمای واکنش تا 90°C به جهت افزایش نرخ واکنش پلیمریزاسیون و کاهش میزان مونومرهای باقیمانده موثر

است. Ding و همکاران [۲۲] به مطالعه پایداری دمایی سه لاتکس آکرلیک- استایرن دارای غلظت‌های متفاوت از امولسیفایرهای SDS و TX100 (با نسبت ۴:۱) شامل ۰/۲۵ wt/، ۰/۱۲۵ و ۰/۳۷۵ نسبت به آب، در دماهای مختلف °C ۲۵، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰ پرداختند. تغییرات میانگین اندازه ذرات به عنوان معیاری از پایداری امولسیون در شکل ۳ نشان داده شده است. در دماهای کمتر از ۶۰°C، تغییرات اندازه ذرات ناچیز است. پس از دمای ۶۰°C اندازه ذرات لاتکس، افزایش می‌یابد. در دو غلظت ۰/۲۵ wt/ و ۰/۱۲۵ از امولسیفایر، میانگین اندازه ذرات پس از دمای ۶۰°C به ترتیب از حدود ۸۴ nm به ۱۰۵ nm و ۹۴ nm به ۱۲۲ nm، افزایش می‌یابد که نشان دهنده پایداری ضعیف لاتکس است. در غلظت ۰/۳۷۵ wt/ امولسیفایر، میانگین اندازه ذرات حدود ۱۰ nm افزایش می‌یابد که نشان دهنده پایداری بهتر لاتکس در مقایسه با دو غلظت دیگر است. این نتیجه با استفاده از دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) لاتکس قابل توجیه است. Tg کوپلیمر با استفاده از نتایج آزمون گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC)^۱، ۵۲/۲۵ °C گزارش شده است. در بالاتر از دمای Tg، ذرات لاتکس تمایل به چسبندگی دارند که سبب افزایش میانگین ذرات لاتکس می‌گردد. در این شرایط، افزودن بیشتر امولسیفایر مانع چسبندگی ذرات در مقایسه با مقادیر کمتر از امولسیفایر می‌شود.

شکل ۳: پایداری دمایی لاتکس آکرلیک- استایرن با مقادیر مختلف از ترکیب امولسیفایر: (۱) ۰/۱۲۵ گرم (۲) ۰/۲۵ گرم (۳) ۰/۳۷۵ گرم [۲۲]

معرفی لاتکس‌های آکرلیک- استایرن به منظور استفاده در کاربردهای ضد آب لاتکس‌های آکرلیک- استایرن از رایج‌ترین و پرکاربردترین افزودنی‌ها به منابع ضروری صنعتی مانند سازه‌های سیمانی، پردازش کاغذ، پوشش‌های صنعتی و چوبی به شمار می‌روند. میزان نفوذپذیری و جذب آب یکی از ویژگی‌های موثر بر کارایی لاتکس است. زیرا سبب تخریب فیلم و یا آسیب بستر می‌گردد. زمانیکه پوشش در تماس با مولکول‌های آب قرار گیرد، تمایل به جذب آب دارد و اغلب چسبندگی آن کم شده و یا از بین می‌رود. بعلاوه، ترکیبات آب‌دوست کوچکی که به عنوان امولسیفایر در واکنش پلیمریزاسیون استفاده می‌شوند، رنگدانه‌ها و یا الیگومرهای محلول در آب می‌توانند توسط مولکول‌های آب از فیلم خارج شده و موجب تضعیف خواص لاتکس گردد. در نتیجه، از افزودنی‌های مختلفی به منظور افزایش مقاومت در برابر آب استفاده می‌شود. روزین یک نوع رزین اسیدی از آلکیل پرهیدروفنانترین

¹ Differential Scanning Calorimetry

است که بدلیل ساختار سه حلقه‌ای غیر قطبی، مقاومت عالی در برابر آب دارد [۱ و ۱۸]. Xu و Hu [۲۱] نشان دادند که افزودن ۲ wt% و ۴ wt% روزین به لاتکس هسته-پوسته آکرلیک-استایرن به ترتیب موجب کاهش ۴۲ و ۶۰ درصدی ظرفیت جذب آب سطحی شده که بدلیل حضور گروه‌های آب‌گریز روزین است. در حین پلیمریزاسیون، روزین 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 که افزودن ۵ wt% نانو SiO_2 سبب کاهش ۵٪ جذب آب می‌گردد. در مقابل، افزایش مقادیر بیشتر نانو سیلیکا تا ۱۵ wt% موجب افزایش جذب آب تا ۲۸٪ شده که بدلیل تمایل بیشتر حضور مونومرهای بسیار آب‌دوست در لایه بیرونی ذرات است. Qian و همکاران [۱۸] گزارش کردند که افزودن ۰/۵ wt% متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان سبب کاهش ۳ برابری جذب آب می‌گردد که بدلیل تشکیل پیوندهای عرضی میان لاتکس-سیلیکون آلی و در نتیجه ایجاد شبکه سیلیکونی است. Zhu و همکاران [۲۶] نیز با افزودن ۲ wt% متاکریلوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان نشان دادند که جذب آب لاتکس، ۵ برابر کاهش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

نوع و غلظت مونومرهای آکرلیاتی، نوع و مقدار آغازگر، ترکیب و نسبت امولسیفایرها و دمای واکنش از مهم‌ترین پارامترهای تاثیرگذار بر مکانیسم پلیمریزاسیون و خواص نهایی لاتکس هسته-پوسته آکريلات-استایرن به‌شمار می‌رود. به منظور دستیابی به لاتکسی با پایداری بالا و کارایی مطلوب:

۱- مونومر بوتیل آکريلات، در مقایسه با سایر مونومرهای آکريلاتی مختلف، به عنوان مونومر بهینه تعیین شده است. نسبت بهینه استایرن به بوتیل آکريلات در حدود ۱-۱/۳۵ گزارش گردید. افزودن مونومرهای عاملدار مانند α -متاکریلیک و آکرلیک اسید با تشکیل پیوندهای عرضی، موجب بهبودی تشکیل فیلم نهایی می‌گردند. مقدار بهینه آن حدوداً ۲ wt% گزارش شده است.

۲- بکارگیری امولسیفایر آنیونی (مانند SDS و DSB) به تنهایی و یا در ترکیب با امولسیفایر غیریونی (مانند OP-10 و TX100) در حدود ۱/۴ تا ۳ درصد نسبت به مونومر گزارش شده است. امولسیفایر کاتیونی اثر مطلوبی بر خواص محصول نهایی ندارد.

۳- مقادیر بهینه آغازگرهای رادیکالی پر کاربرد مانند پرسولفات‌های پتاسیم و آمونیوم در حدود ۰/۲۵-۰/۵ نسبت به وزن کل مونومرها گزارش شده است.

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

۵- افزودنی‌هایی مانند ۴٪ روزین و یا ۵٪ نانو سیلیکا موجب تقویت خاصیت مقاومت در برابر آب برای استفاده در کاربردهای ضد آب می‌گردد

منابع

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. Berber Yamak H., *Polymer Science*, Intech Open, 35-72, 2013. Hale Berber Yamak (Available from: January 23rd 2013).
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: <https://doi.org/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., Betre´mieux 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, *Tech. 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, *Colloids. Surf., B: Biointerfaces*, 2018, DOI: <https://doi.org/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. Interf. Sci.*, **322**, 51-58, 2008.

جدول‌ها

جدول ۱: اثر نسبت استایرن به بوتیل اکریلات بر پایداری پلیمریزاسیون و کارایی لاتکس [۱۰]

پایداری تشکیل فیلم لاتکس	محتوای ژل (%)	پایداری پلیمریزاسیون	متاکریلیک اسید (g)	استایرن / بوتیل آکریلات
روشن، شفاف، فیلم نرم و چسبنده	۰/۵۳	بسیار خوب	۶/۰۰	۰/۷۴
روشن، شفاف، فیلم نسبتاً نرم و چسبنده	۰/۸۵	خوب	۶/۰۰	۰/۹۰
روشن، شفاف، فیلم کمی سخت و چسبنده	۱/۰۵	نسبتاً خوب	۶/۰۰	۱/۱۱
روشن، شفاف، فیلم سخت	۱/۲۵	نسبتاً خوب	۶/۰۰	۱/۳۵
فیلم ترک خورده و غیر یکپارچه	۲/۵۶	خیلی بد	۶/۰۰	۱/۶۷

جدول ۲: اثر نسبت مونومر بر خواص فیلم استایرن- بوتیل اکریلات [۱۱]

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

جدول ۳: اثر نوع و مقدار مونومرهای آکریلیکی عاملدار بر عملکرد لاتکس آکریلیک- استایرن [۱۲]

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

جدول ۴: اثر نوع و مقدار سه مونومر نرم آکریلیکی بر عملکرد لاتکس آکریلیک- استایرن [۱۲]

زاویه تماس (°)	اندازه ذرات (nm)	غلظت (wt%)	مونومر آکریلیکی
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	ایزو اکتیل آکریلات
۶۹/۱۱	۸۱	۲۰	
۷۸/۱۱	۸۳	۲۵	

جدول ۵: میانگین قطر ذرات لاتکس های آکریلیک- استایرن دارای مقادیر مختلف از آکریلیک اسید [۱۳]

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

جدول ۶: درصد جامد لاتکس های امولسیون هسته- پوسته آکرلیک- استایرن [۱۴]

* ترکیب هسته شامل استایرن- بوتیل آکریلات- آکرلیک اسید و ترکیب پوسته شامل متیل متاکریلات- آکرلیک اسید است.

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

جدول ۷: اثر نسبت امولسیفایر OP-10 به DSB بر خواص لاتکس آکرلیک- استایرن [۱۰]

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

جدول ۸: اثر مقدار امولسیفایرهای SDS و OP-10 بر واکنش پلیمریزاسیون آکرلیک- استایرن [۱۱]

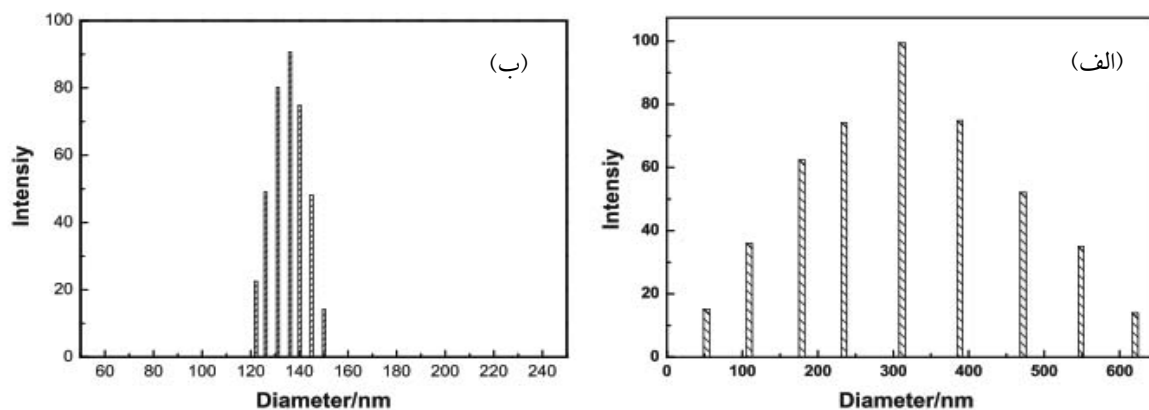
غلظت امولسیفایر (%)	درصد جامد (%)	نرخ ژل (%)	اندازه ذرات لاتکس (nm)
۱	۲۶/۵۰	۲/۳۰	۱۲۸/۰
۲	۲۸/۸۸	۱/۴۳	۱۲۲/۴۰
۳	۲۹/۰۹	۱/۰۳	۱۲۶/۰۰
۴	۲۸/۹۰	۰/۹۷	۱۱۳/۴۰
۵	۲۸/۴۰	۱/۱۲	۸۸/۵۰

جدول ۹: لاتکس های بوتیل آکریلات- استایرن مختلف سنتز شده با امولسیفایرهای مختلف در غلظت و نسبت بهینه

ویژگی ظاهری	پایداری کلئیدی	دما	آغازگر		امولسیفایر		
			مقدار (%)	نوع	مقدار (%)	نسبت وزنی	نوع
فیلم شفاف، فلورسنت و یکپارچه	پایدار	۸۰	۰/۳	پتاسیم پرسولفات	۱/۳۸٪	۲ به ۱	DSB و OP-10 [۱۰]
فیلم شفاف، روشن و فلورسنت	پایدار	۷۵	۰/۳۵	آمونیم پرسولفات	۲/۶٪	۲ به ۱	SDS و OP-10 [۱۸]
فیلم شفاف، روشن و چقرمه	پایدار	۸۰	۰/۵	آمونیم پرسولفات	۳٪	۲ به ۱	SDS و OP-10 [۱۱]
فیلم شفاف، روشن و عاری از نقص	پایدار	۹۰	۰/۳۸	آمونیم پرسولفات	۲٪	۱ به ۳	SDS و NP-20 [۲۴]

جدول ۱۰: اثر غلظت آغازگر آمونیم پرسولفات بر واکنش پلیمریزاسیون آکریلیک- استایرن [۱۱]

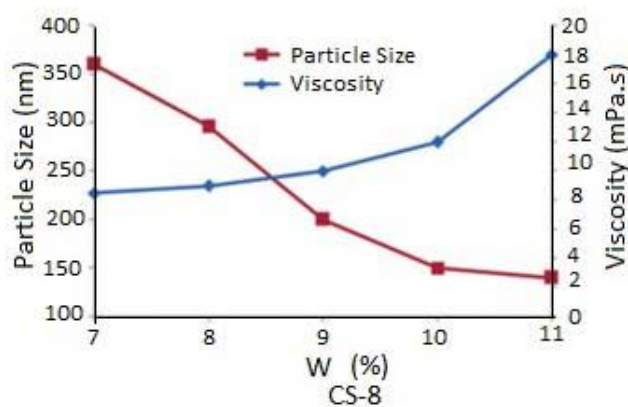
غلظت آغازگر (%)	درصد جامد (%)	تبدیل (%)	نرخ ژل (%)
۰/۱	۲۲/۵۵	۴۳/۲۰	۱/۲۸
۰/۳	۲۸/۰۸	۶۶/۹۰	۱/۷۳
۰/۵	۳۱/۹۲	۷۸/۷۴	۰/۷۲
۰/۷	۳۳/۲۰	۷۹/۸۶	۱/۳۸
۰/۹	۳۲/۰۰	۷۹/۶۵	۳/۰۲
۱/۱	۳۱/۷۹	۷۵/۹۹	۲/۵۳



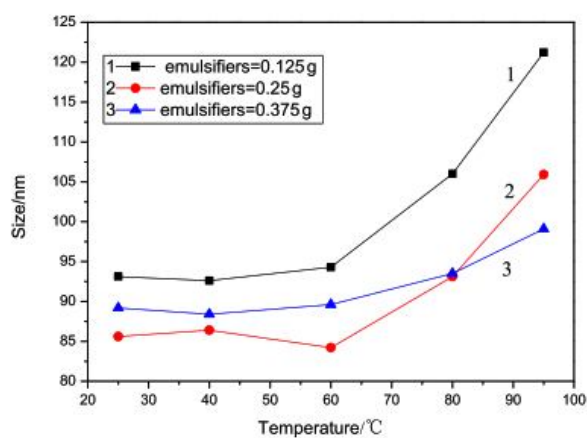
شکل ۱: قطر و توزیع اندازه ذرات لاتکس آکرلیک-استایرن با نسبت امولسیفایر آنیونی SDS به امولسیفایر غیریونی

OP-10 (الف) ۲:۱ درصد وزنی و (ب) ۱:۱ درصد وزنی [۱۸]

مراجعه کنید



شکل ۲: اثر مقدار امولسیفایر کاتیونی نشاسته (CS-8) بر اندازه ذرات و ویسکوزیته لاتکس آکرلیک-استایرن [۲۰]



شکل ۳: پایداری دمایی لاتکس آکرلیکی- استایرن با مقادیر مختلف از ترکیب امولسیفایر: (۱) ۰/۱۲۵ گرم (۲) ۰/۲۵

گرم (۳) ۰/۳۷۵ گرم [۲۲]

پایه لاتکس آماده