

Polymerization
Quarterly, 2023
Volume 12, Number 4
Pages 18-33
ISSN: 2252-0449

Investigation of Different Emulsion Polymerization Methods for Preparing High Solid Content Latexes

Pedram Fasihi and Mojgan Mirzataheri*

Department of Polymer Science, Faculty of Polymer Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 24 August 2021, Accepted: 8 March 2022

Abstract

One of the challenges in emulsion polymerization over the past two decades has been how to increase the solid content of polymer latex. Compared to conventional latex, high solid content latex (HSC) has a large volume fraction of the monomer dispersed phase, even more than 70% by weight. Increasing the concentration of polymer in latex, has important advantages such as increasing the space-time efficiency of the reactor, reducing the film formation and drying time, as well as reducing its storage and transportation costs. Conventional emulsion polymerization, mini-emulsion polymerization, self-emulsification polymerization, and concentrated emulsion polymerization have all been used to prepare HSC latexes, and good results have been reported in recent years. Production of HSC latexes in a reproducible manner requires precise control of the particle size distribution. To obtain a solid content above 60% or 70% by weight, the particle size distribution must be quite broad or multimodal. In addition, viscosity of HSC latex is highly sensitive to particle size distribution. In this study, the advances of the last few years, which are mainly in the preparation processes of such latexes and their applications are briefly reviewed.

Key Words

emulsion polymerization,
high solid content latex,
preparation,
particle size distribution,
latex viscosity

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

بررسی روش‌های مختلف پلیمر شدن امولسیون‌ی در تهیه لاتکس‌های پر جامد

پدرام فصیحی، مژگان میرزاطاهری*

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشکده علوم پلیمر، گروه علوم پلیمر،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۲، پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۱۷

از چالش‌های مطرح در پلیمر شدن‌های امولسیون‌ی طی دو دهه گذشته، چگونگی افزایش مقدار جامد لاتکس پلیمر بوده است. در مقایسه با لاتکس معمولی، لاتکس پر جامد (HSC)، کسر حجمی بزرگی از فاز پراکنده مونومر، حتی بیش از ۷۰٪ وزنی دارد. افزایش غلظت پلیمر لاتکس، مزایای مهمی چون افزایش بازده فضازمانی واکنشگاه، کاهش زمان تشکیل فیلم و خشک شدن آن و همچنین کاهش هزینه‌های نگهداری و حمل و نقل لاتکس را به همراه دارد. پلیمر شدن‌های امولسیون‌ی متداول، ریزامولسیون‌ی، خودامولسیون‌ی و امولسیون‌ی غلیظ شده همگی برای آماده سازی لاتکس‌های HSC استفاده شده‌اند و نتایج خوبی در سال‌های اخیر از آن‌ها گزارش شده است. تولید لاتکس‌های HSC با روش تکرارپذیر، مستلزم کنترل دقیق توزیع اندازه ذرات است. برای تهیه لاتکس با مقدار جامد بیش از ۶۰٪ وزنی یا ۷۰٪ وزنی، توزیع اندازه ذرات باید کاملاً گسترده یا چندقله‌ای باشد. افزون بر این، گرانروی لاتکس HSC به شدت نسبت به توزیع اندازه ذرات حساس است. در این مطالعه، پیشرفت‌های چند سال گذشته را که به طور عمده در فرایندهای آماده سازی این گونه لاتکس‌ها و کاربرد آن‌ها بوده است، به طور اجمالی مرور می‌شوند.

بسیار ش
فصلنامه علمی
سال دوازدهم، شماره ۴،
صفحه ۳۳-۱۸، ۱۴۰۱
ISSN: 2252-0449

چکیده



پدرام فصیحی

مژگان میرزاطاهری

واژگان کلیدی

پلیمر شدن امولسیون‌ی،
لاتکس پر جامد،
آماده سازی،
توزیع اندازه ذرات،
گرانروی لاتکس

مقدمه

انواع روش‌های فیزیکی و شیمیایی برای تهیه و تولید ذرات پلیمر ساختاریافته با شکل‌شناسی‌های مختلف وجود دارد. از این میان، پلیمرشدن امولسیوني به دلیل تطبیق‌پذیری خوب آن با کنترل خواص در محصول نهایی، رایج‌ترین روش برای سنتز هیبریدهای پلیمری دارای آب است. محصول نهایی این روش، ذرات پلیمر کلونیدی پراکنده در آب با اندازه متوسط در دامنه ۸۰ تا ۳۰۰ nm است [۱]. این پراکنه‌های پلیمری که اغلب لاتکس نامیده می‌شوند، با روش پلیمرشدن رادیکال آزاد تولید می‌شوند. خواص لاتکس نهایی طی پلیمرشدن از طریق فرمول‌بندی مواد واکنش‌دهنده (حاوی مواد گوناگون مانند مونومرها، پایدارکننده، آغازگر، شبکه‌ای‌کننده و غیره) و متغیرهای فرایند پلیمرشدن (نوع واکنشگاه، دمای واکنش و راهبردهای خوراک‌دهی) تعیین می‌شود. به نحوی که یک ناحیه بین‌سطحی خیلی بزرگ میان سطوح آب و روغن (مونومر) با تشکیل هسته ذرات و رشد اندازه آن‌ها با پیشرفت واکنش پلیمرشدن ایجاد می‌شود [۲]. در این موارد، استفاده از ماده پایدارکننده مؤثر مانند مواد سطح‌فعال یونی یا غیر یونی یا مواد محافظ کلونیدی (به عنوان مثال، هیدروکسی اتیل سلولوز و پلی‌وینیل الکل) برای جلوگیری از انعقاد ذرات برهم‌کنشی لاتکس لازم است. این مواد می‌توانند به طور فیزیکی روی سطح ذرات جذب شوند یا به طور شیمیایی با سطح ذرات پیوند برقرار کنند. در این شرایط، پایداری رضایت‌بخش کلونیدی از طریق سازوکارهای پایدارسازی الکتروستاتیکی و تثبیت فضایی یا هر دو حاصل می‌شود. به عبارتی، پلیمرشدن امولسیوني فرایند به نسبت پیچیده‌ای است، زیرا هسته‌زایی، رشد و تثبیت ذرات پلیمر با سازوکارهای پلیمرشدن رادیکال آزاد در ترکیب با پدیده‌های کلونیدی مختلف کنترل می‌شود. سه نوع فرایند پلیمرشدن امولسیوني وجود دارد: الف- پلیمرشدن امولسیوني ناپیوسته که در آن همه مواد در ابتدای واکنش به واکنشگاه منتقل می‌شوند.

ب- پلیمرشدن امولسیوني نیمه پیوسته که در آن مونومر با سرعت ثابت یا به طور افزایشی، خالص یا امولسیون‌شده به واکنشگاه منتقل می‌شود.

پ- پلیمرشدن امولسیوني پیوسته که در این حالت، مونومرها پیوسته وارد یک یا چند واکنشگاه متوالی می‌شوند و محصول واکنش پیوسته از واکنشگاه خارج می‌شود. فرایندهای پیوسته، از مزیت‌های سرعت تولید زیاد و یکنواختی کیفیت لاتکس برخوردارند.

هر سه فرایند، شامل هسته‌زایی و مراحل رشد ذرات هستند که ممکن است به طور پیاپی یا هم‌زمان رخ دهند.

اگر چه دوره هسته‌زایی بسیار کوتاه است، اما تولید هسته‌های

ذرات در مراحل اولیه پلیمرشدن نقش مهمی در تعیین اندازه نهایی ذرات لاتکس و توزیع اندازه آن‌ها دارد و همچنین اثر درخور توجهی بر کیفیت محصولات لاتکس دارد. چگونگی کنترل مؤثر فرایند هسته‌زایی ذرات، برای کسانی که در این حوزه پژوهشی جذاب درگیر هستند، کار بسیار چالش‌برانگیزی است. انتقال مونومر، رادیکال‌های آزاد و مواد سطح‌فعال به ذرات در حال رشد، قطره‌های مونومر امولسیون‌شده (مخزن مونومر)، ذرات پلیمر متورم‌شده با مونومر و سطح مشترک آب و روغن، عوامل کلیدی هستند که مرحله رشد ذره را کنترل می‌کنند.

خواص کلونیدی محصولات لاتکس از نقطه نظر علمی و صنعتی اهمیت زیادی دارند. برخی از این خواص شامل اندازه ذرات و توزیع آن، چگالی بار سطحی ذرات، نوع و غلظت گروه‌های عاملی روی سطح ذرات، شکل‌شناسی ذرات، خواص نوری و رئولوژیکی و پایداری کلونیدی است. به طور کلی، وزن مولکولی پلیمرهای تهیه‌شده به روش پلیمرشدن امولسیوني زیاد بوده، به طوری که وزن مولکولی 10^6 Da یا بیشتر رایج است. با این حال، برخلاف پلیمرهای حاصل از روش محلولی، وزن مولکولی پلیمر در ذرات لاتکس بر گرانروی لاتکس اثر نمی‌گذارد. در مقابل، گرانروی لاتکس با گرانروی محیط کنترل می‌شود که ذرات پلیمر در آن پراکنده شده و به آن فاز پیوسته گفته می‌شود. این عدم وابستگی گرانروی به وزن مولکولی، امکان فرمول‌بندی پوشش‌های لاتکس پرجامد را فراهم می‌سازد [۳، ۴]. اگرچه تهیه لاتکس‌های HSC به دلایل بسیاری در حال پیشرفت بوده، اما ساخت این نوع محصولات با مشکلات بسیاری همراه است. افزایش مقدار جامد (کسر فازی پلیمر نسبت به کسر فاز پیوسته که معمولاً آب است) مستلزم کنترل دقیق توزیع اندازه ذرات است. به منظور دستیابی به مقدار مواد جامد بیش از ۵۵٪ حجمی یا ۶۰٪ حجمی، توزیع اندازه ذرات باید کاملاً گسترده یا چندقله‌ای باشد [۵، ۶].

طی سال‌های اخیر، پژوهش‌های فراوانی به منظور تولید لاتکس‌های HSC انجام گرفته که موجب پیشرفت‌های بسیاری در این زمینه شده است. در این مقاله مروری، به بررسی روش‌های آماده‌سازی لاتکس‌های HSC به همراه پارامترهای مؤثر بر فرایند آن‌ها پرداخته شده است.

هر سال برای مصارف مختلف، مقادیر زیادی از لاتکس‌های پلیمری (چند میلیون تن) تولید می‌شوند. اکثر الاستومرهای سنتزی مانند لاستیک‌های استیرن بوتادی‌ان و نیتریل بوتادی‌ان و پلی‌کلروپرن بخش درخور توجهی از پلاستیک‌ها از جمله آکریلونیتریل بوتادی‌ان استیرن و پلی‌وینیل کلرید و تمام پوشش‌های

دارای آب (رنگ‌های وینیلی و آکرلیک، پوشش‌های کاغذی، الیاف نساجی، چسب‌های وینیلی) با پلیمرشدن امولسیون تولید می‌شوند. درباره محصولات صنعتی معمولی، گرانروی تا مقدار جامد ۵۰٪ حجمی در اکثر موارد نسبتاً کم است. بیش از این حد، گرانروی می‌تواند به سرعت به عنوان تابعی از مقدار مواد جامد افزایش یابد. اگر در فرمول‌بندی لاتکس دقت ویژه اعمال نشود، بسیار چسبناک می‌شود و ممکن است نسبت به تنش برشی درون واکنشگاه یا طی پمپاژ و جابه‌جایی حساس شود. بدین دلایل، مهم است که رابطه گرانروی لاتکس و مقدار جامد آن درک شود. به عبارتی نحوه فرمول‌بندی و مقدار جامد لاتکس، توزیع اندازه ذرات و در نتیجه گرانروی آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین، پیش از بررسی نحوه تولید لاتکس‌های HSC، پارامترهای حاکم بر گرانروی لاتکس‌ها و پراکنه‌های کلئیدی به طور مختصر بررسی می‌شوند [۷۸].

گرانروی لاتکس‌های تک‌قله‌ای و دوقله‌ای

به منظور نشان دادن نحوه وابستگی گرانروی یک لاتکس به مقدار جامد و توزیع اندازه ذرات آن، برخی از مهم‌ترین نکات مطرح شده در پژوهش‌های اخیر مرور کوتاهی می‌شود. برای برخی کاربردها همچون مواد درزگیر یا انواع خاصی از چسب‌ها که می‌توان به طور دستی در محل مدنظر به کار برد، کنترل گرانروی چندان مهم نیست. از طرفی، حفظ گرانروی در حد مشخصی برای طیف گسترده‌ای از کاربردها مانند پوشش‌ها و فیلم‌ها، ضروری است. افزون بر این، همزن، پمپ، خطوط انتقال و تجهیزات جابه‌جایی محصول برای مواد با گرانروی کم طراحی شده‌اند.

به طور کلی، عوامل متعددی وجود دارند که پیش‌بینی و مدل‌سازی رفتار گرانروی لاتکس را دشوار می‌سازند. درباره این عوامل می‌توان گفت، توزیع اندازه ذرات به ندرت تک‌پراکنشی است و گرانروی ذاتی فاز پیوسته نیز تحت تأثیر پلیمرهای محلول و مواد سطح‌فعال تغییر می‌کند. بیشتر پراکنه‌های کلئیدی از ذرات کروی باردار (بارهای الکتریکی ناشی از مواد سطح‌فعال یونی و آغازگرها) با قابلیت برهم‌کنش با یکدیگر تشکیل شده‌اند. این ذرات با یک لایه دارای بارهای دوگانه الکتریکی احاطه شده‌اند که اندازه آن‌ها تابعی از غلظت عددی ذرات و برخی ویژگی‌هاست. این ویژگی‌ها، آثار الکتروگرانرو نامیده می‌شوند.

سه نوع اثر الکتروگرانرو وجود دارد. اولین مورد که بسیار ضعیف بوده، ناشی از عدم تقارن میدان الکتریکی در اطراف ذره است. این اثر با تحریک لایه دوگانه الکتریکی به هنگام قرارگیری تحت تنش برشی، ایجاد می‌شود. اثر دوم، مربوط به برهم‌کنش‌های

ذرات به هنگام تغییر قدرت یونی است. هنگامی که قدرت یونی ضعیف است، لایه دوگانه منبسط می‌شود. بنابراین، شعاع مؤثر ذره افزایش می‌یابد. سومین اثر الکتروگرانرو می‌تواند ناشی از وجود پلی‌الکترولیت‌ها در محیط اطراف ذرات باشد. این اجزا به داخل لایه مضاعف نفوذپذیرند و می‌توانند تغییرات به نسبت درخور توجهی در برهم‌کنش‌های میان ذرات ایجاد کنند [۹]. اگر فرض شود، یک لاتکس از ذرات کروی یکسان تشکیل شده باشد، حد بالایی برای ذرات پلیمر وجود دارد که می‌تواند در یک فضای معین به طور منظم کنار هم قرار گیرند. در این حالت، بیشینه کسر پرشدگی ذرات ۷۴٪ است. در حالتی که ذرات کروی یکسان، به طور تصادفی کنار یکدیگر قرار گیرند و فشرده شوند، بیشینه کسر پرشدگی ذرات از ۷۴٪ به ۶۴٪ کاهش می‌یابد [۱۰]. در هر دو حالت، گرانروی ظاهری سامانه بسیار زیاد است. در یک لاتکس واقعی، باید فضای اشغال شده به وسیله پایدارکننده‌های واقع در سطح ذرات نیز در نظر گرفته شود. درحقیقت، مقدار جامد در لاتکس‌های صنعتی، زمانی که محصولات دارای توزیع اندازه ذرات تک‌پراکنشی هستند، به ندرت از ۵۰٪ وزنی تا ۵۵٪ وزنی فراتر می‌رود. دلیل این مسئله در شکل ۱ نشان داده شده است.

در این شکل، نمودار میانگین فاصله بین ذرات به عنوان تابعی از کسر حجمی مواد جامد برای سه قطر مختلف ذرات نشان داده شده است. همچنین، مقدار ۲۵ که دو برابر ضخامت لایه پایدارکننده است در اطراف ذرات پایدار شده با سازوکار پایدارسازی الکتروستاتیکی نیز دیده می‌شود.

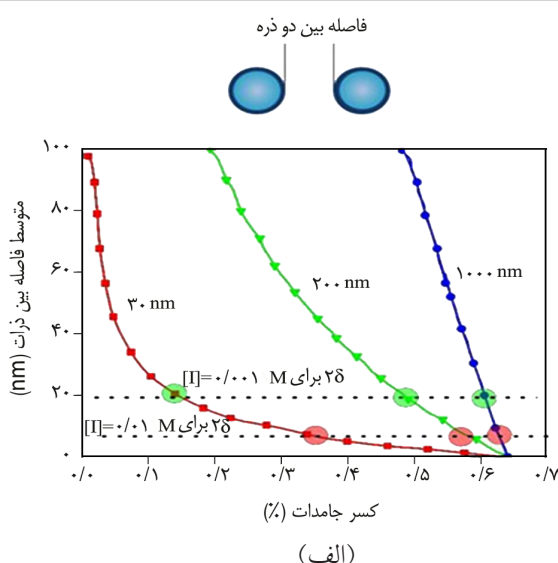
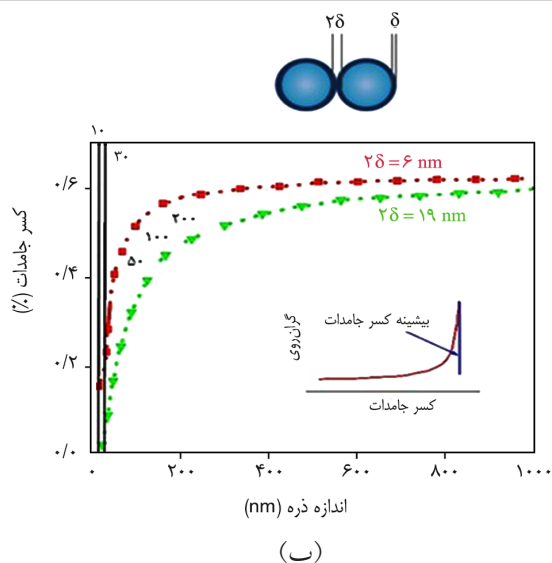
فاصله بین ذرات (IPD) را می‌توان با معادله (۱) توصیف کرد:

$$IPD = DP \left[\left(\frac{\phi_{max}}{\phi} \right) - 1 \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1)$$

که در آن، DP متوسط قطر ذرات، ϕ_{max} بیشینه کسر جامدات (۰/۶۴) و ϕ کسر جامدات شبیه‌سازی شده برای لاتکس‌های تک‌پراکنشی است. ضخامت لایه دوگانه الکتریکی (δ) اغلب با طول Debye که به عنوان پارامتر Debye-Hückel (κ^{-1}) شناخته می‌شود، ارتباط دارد که طبق معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$\delta = \frac{1}{\kappa} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{8 \pi e^2 N_A I}} \quad (2)$$

در معادله (۲)، ϵ برابر با ثابت دی‌الکتریک فاز پیوسته (آب)، K_B ثابت بولتزمن، T دمای مطلق، I قدرت یونی mol/l و N_A تعداد آووگادرو است. وقتی که فاز پیوسته از آب



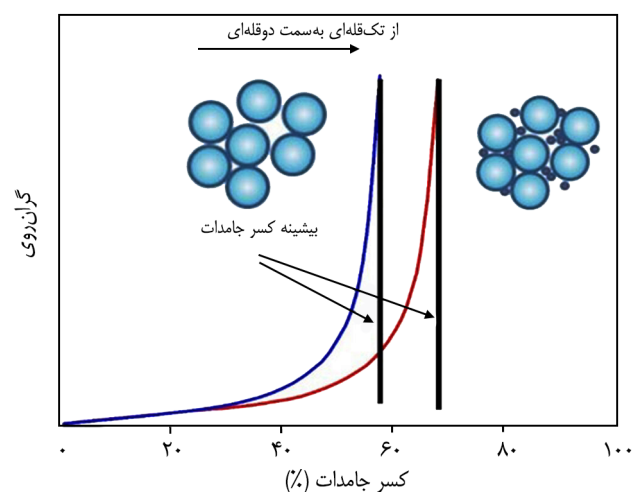
شکل ۱- میانگین فاصله بین ذرات و حداکثر مقدار جامد لاتکس‌های تک‌قله‌ای به‌عنوان تابعی از اندازه ذرات با در نظر گرفتن ضخامت لایه تثبیت‌کننده (δ) به مقدار ۳ و ۹/۵ [۱۱].

انecdotal آن‌ها بیشتر می‌شود [۱۱]. همان‌طور که در ادامه خواهد آمد، توزیع اندازه ذرات شاید مهم‌ترین پارامتر در تعیین رابطه مقدار جامد و گرانروی در یک امولسیون باشد. بنابراین تهیه صحیح یک لاتکس HSC، به‌طور اساسی به شناسایی شکل توزیع اندازه ذرات مورد نیاز و به‌دست آوردن آن در یک فرایند مشخص بستگی دارد. رفتار معمولی لاتکس‌های تک‌قله‌ای و دوقله‌ای تهیه‌شده از نظر تغییر مقدار گرانروی با مقدار جامد، در شکل ۲ نشان داده شده است. باتوجه به این شکل دیده می‌شود، لاتکس رقیق (لاتکس کم‌جامد) گرانروی بسیار کمی نشان می‌دهد. به‌عبارتی، گرانروی به‌آرامی

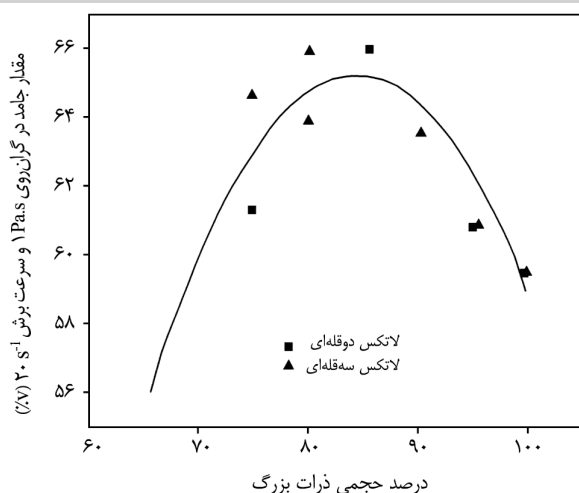
تشکیل شده باشد و دمای محیط برابر با ۲۵ °C است، معادله (۲) به معادله (۳) کاهش می‌یابد:

$$\delta(nm) = \frac{0.304}{\sqrt{I}} \quad (3)$$

معادله (۳) نشان می‌دهد، در دمای ثابت، ضخامت لایه دوگانه الکتریکی با قدرت یونی محیط رابطه معکوس دارد. تقاطع منحنی‌ها با خط مستقیم در شکل ۱ب، نشانگر بیشینه کسر حجمی جامدات در یک امولسیون تک‌پراکنشی است. با کاهش اندازه ذرات، بیشینه کسر حجمی جامدات کاهش می‌یابد. زیرا حجم مؤثر ذرات، مجموع حجم پلیمر افزون بر حجم اشغال‌شده به‌وسیله لایه پایدارکننده است. هنگام کار با ذرات بزرگ‌تر، کسر حجمی اشغال‌شده به‌وسیله لایه دوگانه الکتریکی در فاز پراکنده ناچیز است. زیرا در ۱٪ مقدار جامد یکسان، مساحت سطح ذرات بزرگ‌تر، کمتر از مساحت سطح ذرات کوچک است. درحقیقت، افزایش اندازه ذرات روش کارایی برای افزایش مقدار جامدات یک لاتکس است که به‌وضوح تأثیر این عمل در شکل ۱الف مشخص می‌شود. افزایش قدرت یونی نشانگر کاهش ضخامت لایه دوگانه الکتریکی است. بنابراین کسر حجمی مؤثر ذرات کاهش می‌یابد و در نتیجه متوسط اندازه ذرات تعیین‌شده، موجب افزایش کسر حجمی محدودکننده جامدات می‌شود. افزایش قدرت یونی را می‌توان با استفاده از یک بافر یا افزایش pH محیط به‌دست آورد. اما با کاهش اندازه لایه دوگانه الکتریکی، ثابت کلئیدی ذرات نیز کاهش می‌یابد و احتمال بروز تجمع ذرات و



شکل ۲- مقایسه تغییرات گرانروی لاتکس‌های تک‌قله‌ای و دوقله‌ای به‌عنوان تابعی از مقدار جامد [۸].

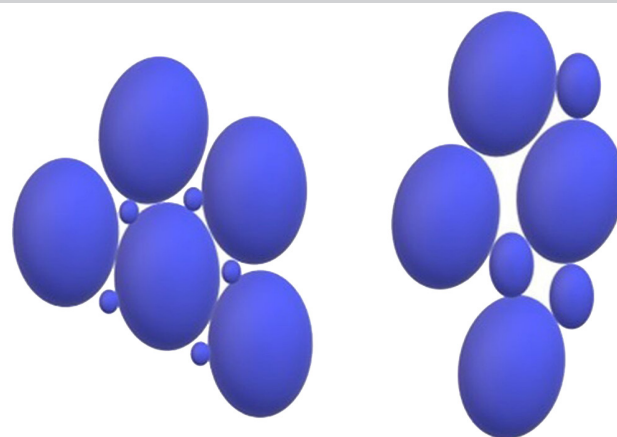


شکل ۴- داده های تجربی Schneider و همکاران، مقدار جامد آمیخته های دو و سه لاتکس تک قله ای با اندازه ذرات $d_{p,L}=607 \text{ nm}$ ، $d_{p,s}=60 \text{ nm}$ و $d_{p,m}=340 \text{ nm}$ [۱۳].

می شوند. Schneider و همکاران [۱۲، ۱۳]، آثار اندازه ذرات لاتکس هایی با توزیع تک قله ای را برای تعیین حداکثر مقدار جامد قابل دستیابی از مخلوط دو یا سه لاتکس تک توزیعی برای ساخت لاتکس های دوقله ای و سه قله ای بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات مطالعه کردند. آن ها لاتکس های دوقله ای متشکل از دو لاتکس تک پراکنشی با مقادیر نسبی اندازه ذرات کوچک ($d_{p,s}=60 \text{ nm}$) و بزرگ ($d_{p,L}=607 \text{ nm}$) و لاتکس های سه قله ای دارای ذرات متوسط با اندازه $d_{p,m}=340 \text{ nm}$ و ذرات کوچک و بزرگ با اندازه مشابه با لاتکس های دوقله ای را تهیه و مقایسه کردند. بیشترین مقدار جامد (بیش از ۷۰٪) مربوط به لاتکسی با مخلوطی از ۱۵٪ ذرات کوچک، ۵٪ ذرات متوسط و ۸۰٪ حجمی ذرات بزرگ بود. خلاصه ای از این نتایج در شکل ۴ ارائه شده است. مشاهده می شود، مناسب ترین کسر حجمی ذرات با اندازه بزرگ برای دستیابی به بیشترین درصد مقدار جامد در یک گرانروی ثابت برابر با ۸۰٪ است. نکته جالب توجه این است که به نظر می رسد، هیچ مزیتی در ساخت لاتکس های سه قله ای با توجه به لاتکس های دوقله ای در این شرایط وجود ندارد. از آنجا که آماده سازی این نوع لاتکس ها وقت گیر بوده و معمولاً به چند مرحله اضافی یا مواد گوناگون سطح فعال در طول فرایند واکنش نیاز است، در نتیجه تولید آن ها از نظر صنایع مربوط و بررسی های اقتصادی نامطلوب است.

پلیمر شدن امولسیون نیمه پیوسته

در یک فرایند نیمه پیوسته، برخی از واکنش دهنده ها در آغاز واکنش



$$R_1 = d_{p,L} / d_{p,s1}$$

$$R_2 = d_{p,L} / d_{p,s2}$$

شکل ۳- نمایش دوبعدی دو آمیخته مختلف از ذرات که در آن نسبت ذرات بزرگ به کوچک به صورت $R_1 > R_2$ است [۸].

به عنوان تابعی از مقدار جامد تا مقدار مشخصی افزایش می یابد. سپس وقتی که به حد بالایی از کسر حجمی مقدار جامد نزدیک شود، گرانروی شروع به افزایش بسیار سریع می کند [۸]. اگر دو آرایش ذرات را در شکل ۳ در نظر بگیریم، به راحتی می توان دید که مقدار بیشینه کسر حجمی برای آرایش با $R_1 = d_{p,L} / d_{p,s1}$ (نسبت قطر ذرات بزرگ به کوچک) بیش از آرایش دوم $R_2 = d_{p,L} / d_{p,s2}$ است. این واقعیت که ذرات کوچک به خوبی در فضای میان ذرات بزرگ پیکربندی سمت چپ جای می گیرند، بدین معنی است که حداکثر فضا با ذرات پر می شود. در پیکربندی دوم، ذرات کوچک، بزرگ تر از فضای خالی بین ذرات هستند و در نتیجه از استفاده حداکثری از فضا در سامانه جلوگیری می کنند.

روش های آماده سازی

باتوجه به نتایج پژوهش های منتشر شده در مقالات و ثبت اختراعات درباره لاتکس های HSC در سه دهه گذشته، روش های پلیمر شدن این لاتکس ها را می توان به چهار دسته تقسیم کرد: امولسیون متداول، ریزامولسیون، خودامولسیون سازی و امولسیون غلیظ شده [۱۰].

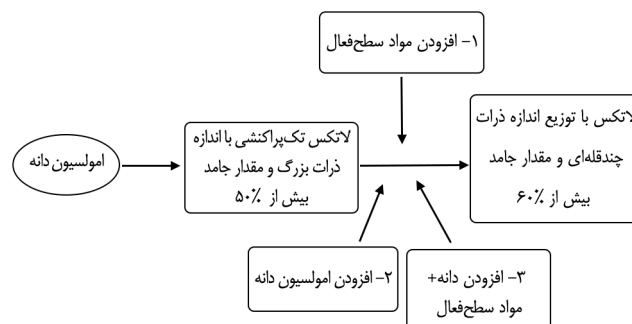
پلیمر شدن امولسیون متداول

آمیخته سازی

در این روش، لاتکس های دوقله ای و سه قله ای با استفاده از مخلوط کردن لاتکس هایی با توزیع اندازه ذرات تک قله ای تهیه

با نسبت‌های متفاوت با غلظت در محدوده $0.5\% \text{ wt}$ تا $2.5\% \text{ wt}$ نسبت به کل مونومر مصرفی استفاده کردند. شکل ۶ الف اثر غلظت ماده آنیونی سطح فعال SDS را بر اندازه ذرات و توزیع آن در لاتکس‌های تهیه شده نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، وقتی که غلظت SDS معادل $0.5\% \text{ wt}$ یا $0.25\% \text{ wt}$ نسبت به مونومرها باشد (غلظت صفر SDS یعنی فقط از مواد سطح فعال غیریونی مانند Tween 20 و Tween 40 استفاده شده است)، لاتکس‌هایی با توزیع تک‌قله‌ای به دست می‌آید. همچنین با مقایسه میانگین اندازه ذرات به دست آمده از لاتکس‌های با غلظت‌های $0.5\% \text{ wt}$ و $0.25\% \text{ wt}$ از SDS مشاهده می‌شود، اندازه ذرات لاتکسی که از هر دو مواد سطح فعال یونی و غیریونی برای پایداری آن استفاده شده است، به طور درخور توجهی کوچک‌تر از اندازه ذرات لاتکس بدون SDS است. این موضوع بیانگر این است که افزودن SDS باعث افزایش هسته‌زایی می‌شود. با افزایش غلظت SDS به $0.5\% \text{ wt}$ ، یک توزیع دوقله‌ای با مقدار بیشتری از ذرات بزرگ (یعنی پهن شدن توزیع اندازه ذرات و انتقال آن به سمت راست) تولید شد. این مشاهدات نشان می‌دهد، وجود SDS باعث ایجاد ذرات کوچک‌تر و همچنین تشکیل یک توزیع دوقله‌ای در غلظت‌های بحرانی یا بیش از آن در محدوده $0.25\% \text{ wt}$ تا $0.5\% \text{ wt}$ طی پلیمر شدن امولسیون برای لاتکس کوپلیمر پلی‌وینیل استات-اتیلن می‌شود. برای درک بهتر سازوکار تشکیل توزیع دوقله‌ای، نمونه‌های لاتکس در فواصل منظم در طول فرایند واکنش از واکنشگاه خارج و بررسی شدند. توزیع اندازه ذرات لاتکس با $0.5\% \text{ wt}$ از SDS در شکل ۶ ب و ت نشان داده شده است. مشاهده می‌شود، لاتکس مدنظر یک توزیع تک‌قله‌ای در طول 60 min اول داشته و این توزیع به تدریج با پیشرفت واکنش همراه با افزایش اندازه ذرات گسترده‌تر شده است. افزون بر این، با مقایسه نمودارهای توزیع اندازه ذرات در 20 ، 40 و 60 min مشاهده می‌شود، تعداد ذرات ریز به سرعت کاهش پیدا نکردند یا ناپدید نشدند. به طور معمول، اندازه ذرات کوچک‌تر با رشد سریع‌تر ناشی از بروز هسته‌زایی همگن در پی استفاده از مونومر نسبتاً آب‌دوستی مانند وینیل استات رخ می‌دهد. پس از آن، یک توزیع دوقله‌ای که در آن کسر حجمی ذرات بزرگ، بیش از ذرات کوچک است، در مدت زمان 80 min ظاهر می‌شود و شکل آن نسبتاً ثابت می‌ماند.

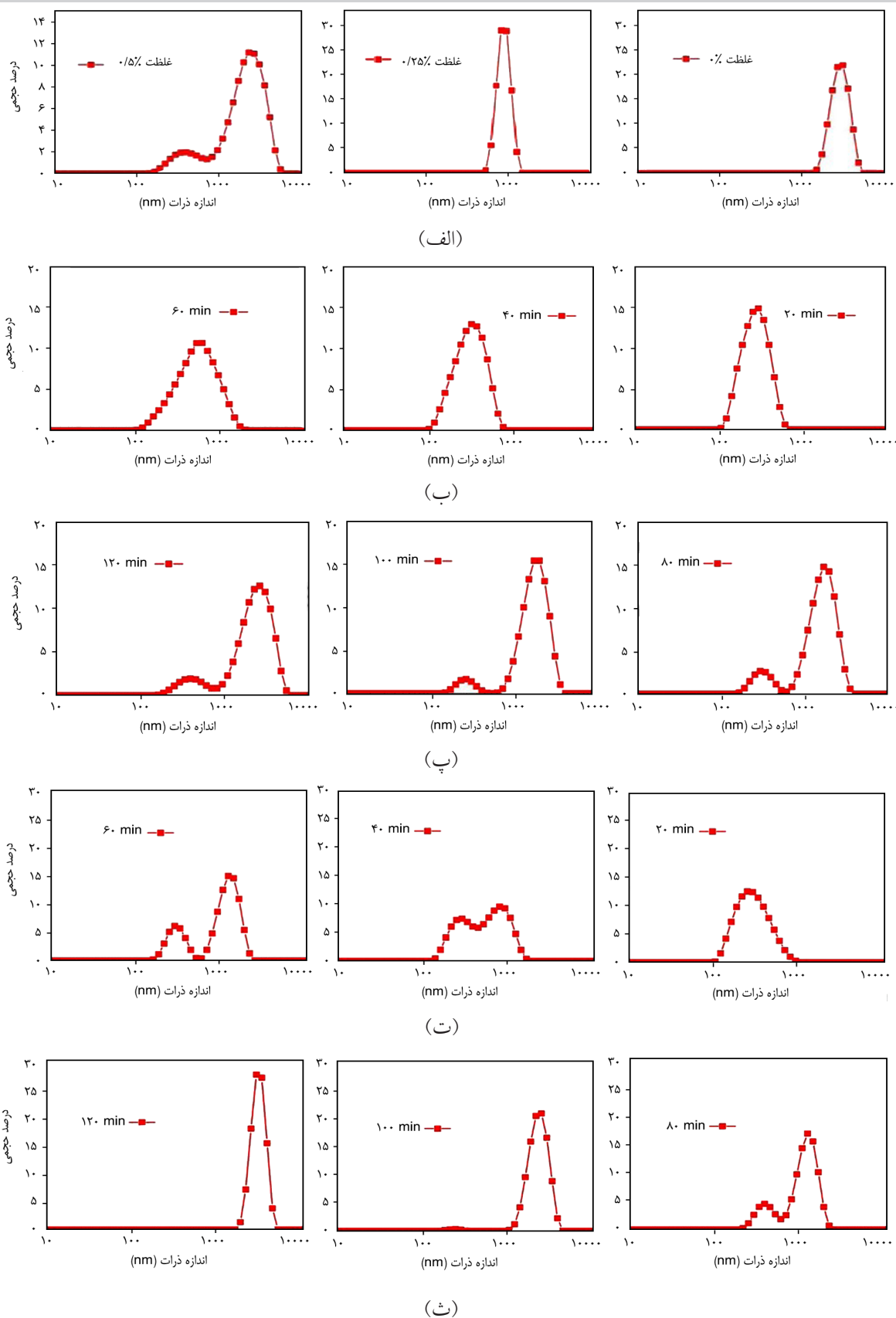
تشکیل این توزیع دوقله‌ای یک فرایند خودبه‌خود است که نیازی به ورودی خارجی ندارد. شکل‌های ۶ ت و ث، مربوط به لاتکس‌هایی هستند که برای تهیه آن‌ها فقط از مواد یونی سطح فعال SDS استفاده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد، یک توزیع



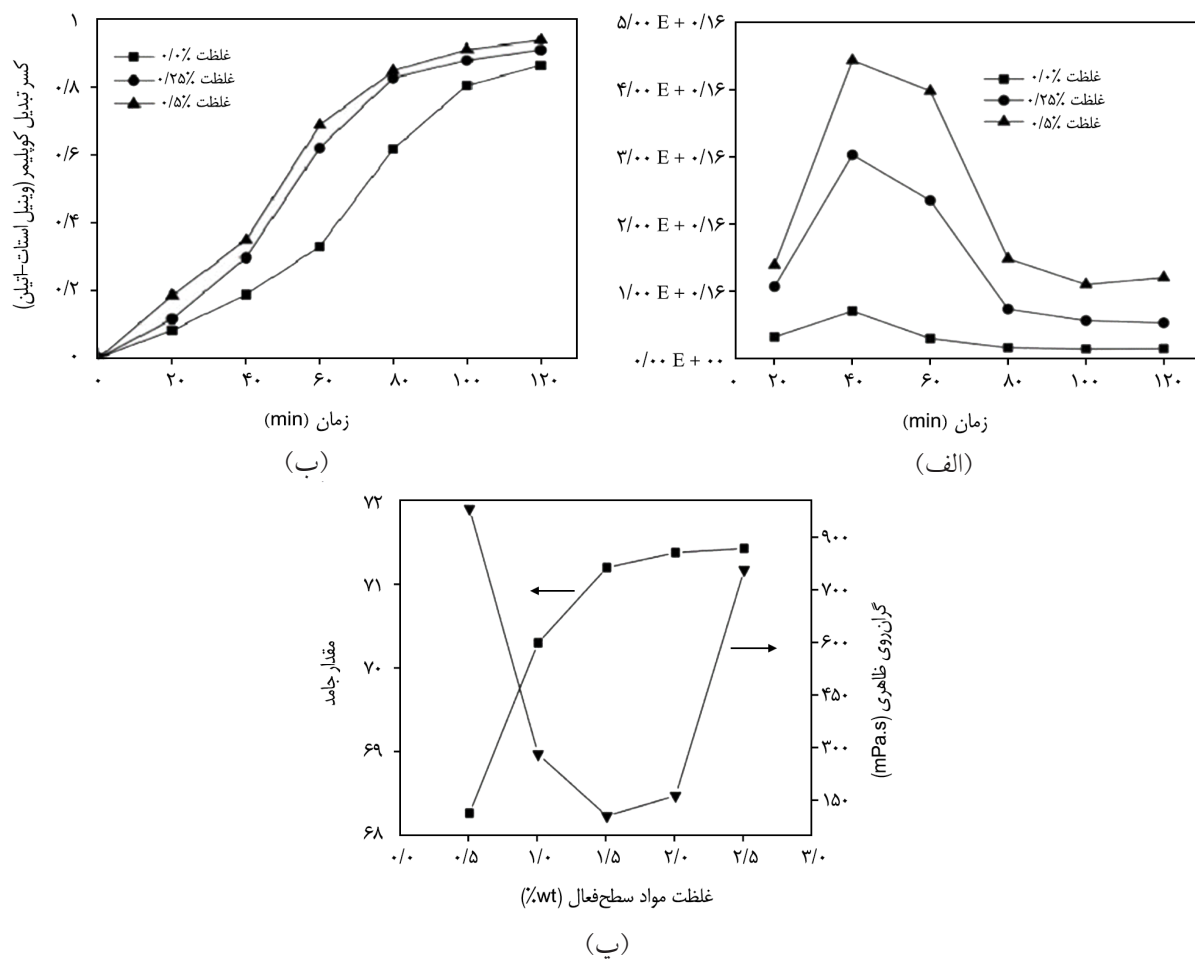
شکل ۵- سه روش برای تهیه لاتکس دوقله‌ای یا سه‌قله‌ای براساس کنترل هسته‌زایی [۱۵، ۱۶].

به واکنشگاه افزوده می‌شوند و باقی‌مانده مواد به طور کنترل شده تغذیه می‌شوند. چنین فرایندهایی بسیار متنوع هستند. معمولاً بخشی از آب، آغازگر، ماده سطح فعال و $10-5\%$ از کل مونومر از ابتدا در واکنشگاه وجود دارند. اجازه داده می‌شود تا برای مدت زمانی با هم واکنش دهند که بدین مرحله دانه گفته می‌شود. مونومر ممکن است به طور مستقیم یا به شکل امولسیون در آب (که به آن پیش‌امولسیون می‌گویند) به واکنشگاه خوراندن شود. در طول واکنش، ماده سطح فعال اضافی می‌تواند به عنوان محلول آبی به واکنشگاه تغذیه شود یا در صورت امتزاج‌پذیری با مونومر می‌تواند به صورت حل شده در مونومر وارد واکنشگاه شود. برای کنترل قطر نهایی ذرات لازم است اطمینان حاصل شود که ماده سطح فعال اضافی فقط برای حفظ پایداری کلئیدی اضافه می‌شود و مقدار آن به اندازه کافی کم است تا از تشکیل ذرات جدید، یعنی هسته‌سازی ثانویه جلوگیری کند. در این صورت حفظ غلظت ماده سطح فعال فاز آبی زیر غلظت میسل بحرانی بسیار مهم است [۳]. Chu و همکاران، پژوهش در این زمینه را در سال ۱۹۹۸ آغاز کردند. پلیمر شدن امولسیون نیمه‌پیوسته به دلیل کنترل مؤثر اندازه ذرات، به عنوان بهترین روش برای به دست آوردن لاتکس با توزیع اندازه ذرات چندقله‌ای شناخته شده است. با توجه به ویژگی‌های آماده‌سازی، روند کار آن‌ها را می‌توان به سه دسته تقسیم کرد: افزودن مواد سطح فعال، امولسیون دانه‌ای و مواد سطح فعال به همراه دانه. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، سه روش برای تهیه لاتکس دوقله‌ای یا سه‌قله‌ای براساس کنترل هسته‌زایی موجود است [۱۶-۱۴].

Liang و همکاران [۵]، آزمایش‌هایی را برای بررسی آثار غلظت ماده آنیونی سطح فعال سدیم دودسیل سولفات (SDS) و برخی مواد سطح فعال غیریونی بر نحوه توزیع اندازه ذرات و پایداری لاتکس‌های کوپلیمر وینیل استات-اتیلن انجام دادند. از این مواد



شکل ۶- توزیع اندازه ذرات لاتکس‌های: (الف) تهیه‌شده با غلظت‌های متفاوت SDS و مقدار ثابتی از مواد سطح‌فعال غیریونی، (ب) و (پ) دارای ۰/۵٪ wt از SDS و مقدار ثابتی از مواد سطح‌فعال غیریونی و (ت) و (ث) بدون مواد سطح‌فعال غیریونی [۵].



شکل ۷- اثر غلظت SDS بر: (الف) تعداد ذرات تولیدشده، (ب) مقدار تبدیل مونومرها و (پ) اثر غلظت مواد سطح فعال مصرفی بر گرانروی ظاهری و مقدار جامد لاتکس‌های تهیه‌شده [۵].

الف نشان داده شده است، هر سه سامانه به دلیل هسته‌زایی میسلی و همگن، افزایش سریع Np را نشان می‌دهند که به دنبال آن بسیار سریع و با شیب زیادی کاهش می‌یابد. این کاهش در مقدار Np به تجمع خودکار تعداد محدودی از ذرات نسبت داده می‌شود که معمولاً پس از هسته‌زایی ثانویه یا هسته‌زایی همگن مشاهده می‌شود [۱۹،۲۰]. براساس هر دو نمودار توزیع اندازه ذرات و داده‌های Np در شکل‌های ۶الف و ۷الف، تشکیل توزیع دوقله‌ای ذرات می‌تواند به دلیل تجمع خودکار تعداد محدودی از ذرات در طول واکنش باشد. این پدیده مشخص می‌سازد، غلظت SDS اثر درخور توجهی بر هسته‌زایی ذرات و تجمع خودکار آن‌ها دارد. افزون بر این شکل‌های ۷الف و ۷ب نشان می‌دهند، وجود SDS، تولید ذرات و به نوبه خود سرعت پلیمرشدن را افزایش می‌دهد. نتایج مشابهی توسط Unzueta و همکاران نیز گزارش شده است [۲۱،۲۲]. همچنین آن‌ها دریافتند، توزیع اندازه ذرات لاتکس‌های تهیه‌شده مستقل از نوع ماده غیریونی سطح فعال بوده است. درنهایت،

دوقله‌ای در بازه زمانی ۴۰ min تا ۸۰ min ظاهر می‌شود. با این حال، درصد حجمی ذرات کوچک نیز به طور یکنواخت در طول واکنش کاهش می‌یابد. این ذرات درنهایت ناپدید می‌شوند و در آخر یک لاتکس تک‌قله‌ای با ذرات بزرگ به دست می‌آید. این ازدست‌دادن ذرات کوچک، احتمالاً نتیجه تجمع زیاد ذرات است که نشان می‌دهد، استفاده از ماده سطح فعال آنیونی SDS به تنهایی قابلیت پایدارسازی تمام ذرات را ندارد و برای کنترل تجمع ذرات در شرایط واکنش فعلی کافی نیست. از آنجا که هسته‌زایی ثانویه تعداد زیادی از ذرات، نتیجه افزودن مواد سطح فعال در نقطه‌ای از واکنش است. با توجه به داده‌های شکل ۶ب و ۷ب، این تغییر در توزیع اندازه ذرات را نمی‌توان به هسته‌زایی ناگهانی جمعیت دوم ذرات (بزرگ یا کوچک) نسبت داد [۱۷،۱۸].

شکل ۷الف، تغییرات تعداد ذرات (Np) را نسبت به زمان در طول فرایند پلیمرشدن لاتکس‌های تهیه‌شده با غلظت‌های مختلف از SDS (۰، ۰/۲۵ و ۰/۵ wt%) بیان می‌کند. همان‌طور که در شکل

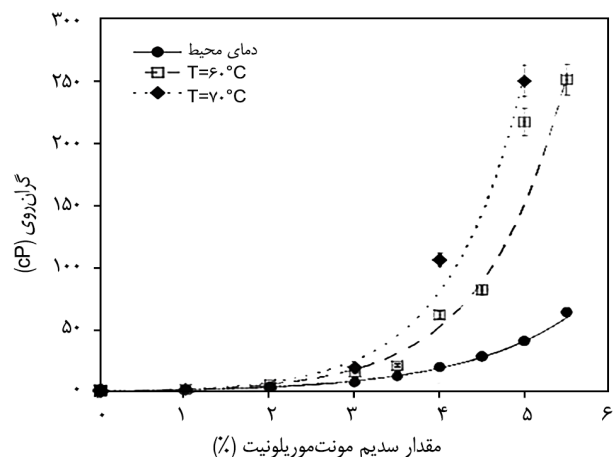
آن‌ها اثر تغییر غلظت مواد سطح‌فعال را بر مقدار جامد و گران‌روی ظاهری لاتکس‌های تهیه‌شده بررسی کردند. در شکل‌های ۷ب و پ به ترتیب مشاهده می‌شود، لاتکس‌های با درصد بیش از مواد سطح‌فعال، مقدار جامد زیادتری دارند و درصد بیشتر این مواد به تشکیل ذرات زیادتر منجر می‌شود (یعنی مکان واکنش بیشتر). بنابراین، میزان تبدیل مونومر و مقدار ذرات جامد افزایش می‌یابد. در این مطالعه Sajjadi و همکاران [۲۳] نشان دادند، غلظت مونومر در پرکردن اولیه واکنشگاه اثر معناداری بر تعداد نهایی ذرات لاتکس در واحد حجم آب در پلیمرشدن امولسیون نیمه‌پیوسته بوتیل آکریلات دارد. سامانه پلیمرشدن که در شرایط گرسنگی مونومر عمل می‌کرد، سرعت هسته‌زایی ذرات را به دلیل تأخیر در رشد ذرات افزایش داد. در نتیجه، در مرحله پرکردن اولیه واکنشگاه با کاهش غلظت مونومر به زیر غلظت بحرانی، ذرات بیشتری برای پلیمرشدن تولید شدند. بیشترین جمعیت ذرات زمانی تولید شد که فرایند پلیمرشدن در شرایط گرسنگی زیاد مونومر و بدون وجود آن در مرحله پرشدن اولیه واکنشگاه اتفاق افتاد. افزون بر این، سرعت پلیمرشدن تنها به مقدار اندکی به تعداد ذرات در واحد حجم آب وابسته بود. همچنین این پژوهشگران [۲۴] نشان دادند، تهیه لاتکسی با توزیع اندازه ذرات دوقله‌ای از پلیمرشدن امولسیون نیمه‌پیوسته بوتیل آکریلات هنگامی امکان‌پذیر است که مرحله پرشدن اولیه واکنشگاه بدون استفاده از ماده سطح‌فعال انجام گیرد و خوراک واکنشگاه به صورت امولسیون از مونومر با سرعت ثابت وارد شود. افزون بر این نشان داده شد، تغییرات در سرعت خوراک (امولسیون از مونومر)، غلظت مونومر، ماده سطح‌فعال، آغازگر و توزیع آن‌ها میان مرحله پرشدن اولیه واکنشگاه و جریان خوراک آثار درخور توجهی بر توزیع اندازه ذرات حاصل دارند. افزون بر این مشخص شد، سرعت هسته‌زایی ذرات ثانویه با هسته‌زایی ذرات اولیه نسبت معکوس دارد و توزیع اندازه ذرات لاتکس‌های تهیه‌شده، با کاهش سرعت خوراک مونومر گسترده‌تر شدند.

Chern و همکاران [۲۵] نشان دادند، تزریق SDS به محیط واکنش، باعث ایجاد هسته‌زایی ثانویه از ذرات ریز در پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای نیمه‌پیوسته مونومرهای آکریلیک شد. در نتیجه، لاتکس‌هایی با توزیع اندازه ذرات دوقله‌ای به دست آمدند. غلظت ذرات دانه، مهم‌ترین پارامتری بود که توزیع اندازه ذرات را کنترل می‌کرد و به دنبال آن زمان تزریق ماده سطح‌فعال به واکنشگاه عامل اثرگذاری بود. تأخیر در هسته‌زایی ذرات ثانویه در طول دوره افزودن مونومر زمانی حاصل شد که غلظت ذرات دانه یا زمان

تزریق ماده سطح‌فعال به واکنشگاه افزایش یافت. نشان داده شد، سطح کل ذرات دانه به عنوان پارامتر بسیار مفیدی برای تغییر اندازه ذرات حاصل و توزیع آن است.

Ivan و همکاران [۲۶] ادعا کردند، با استفاده از مونومرهای آکریلیکی از طریق فرایند پلیمرشدن امولسیون نیمه‌پیوسته می‌توان چسب‌های فشارحساس با مقدار جامد بیش از ۶۸ wt% با توزیع چندقله‌ای تهیه کرد. برای تهیه کاپلیمر نهایی از مونومرهای آلکیل آکریلاتی دارای گروه‌های آلکلی با حداقل ۴ و حداکثر ۱۲ اتم کربن و همچنین مخلوطی از مونومرهای آکریلیک اسید با ۹۰ wt% تا ۹۸ wt% و متاکریلیک اسید با ۰/۴ wt% تا ۵/۵ wt% استفاده کردند. در ابتدا پیش‌امولسیون تهیه کردند که طی دو مرحله با سرعت‌های متفاوت به واکنشگاه وارد شد. سپس، باقی‌مانده مونومرها با سرعت ثابتی به واکنشگاه افزوده شد. در این کار از سه نوع ماده سطح‌فعال آنیونی برای تولید ذرات، پایدارسازی کلونیدی و افزایش قابلیت خیس‌شدن استفاده شد.

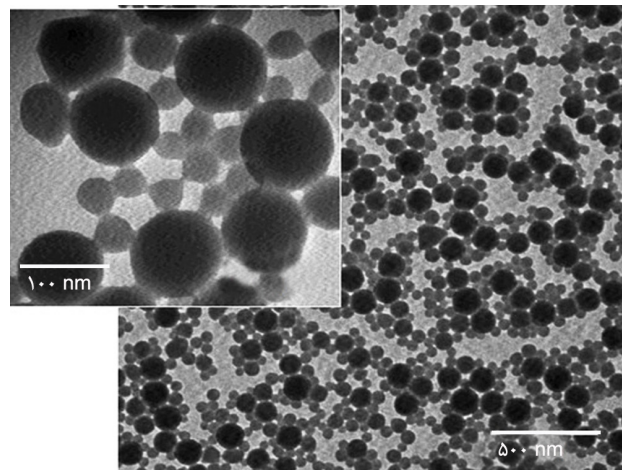
Weitzel و همکاران [۲۷] در ثبت اختراع دیگری ادعا کردند، فرایندی برای تهیه کاپلیمرهای برپایه مونومرهای وینیل استر و اتیلن با استفاده از روش پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای ارائه کرده‌اند که می‌توانند لاتکس‌هایی با مقدار جامد تا ۶۵ wt% را تولید کنند. در مرحله تشکیل دانه، از مونومرهای وینیل استر و اتیلن با نسبت وزنی ۸۵٪ به ۱۵٪ استفاده کردند که پراکنه حاصل با استفاده از پلی‌وینیل الکل (۸ wt% نسبت به وزن مونومرها) پایدار شده بود. در مطالعه دیگری Moraes و همکاران [۱۱]، تولید و رشد جمعیت ذرات با اندازه بزرگ‌تر را با وجود ذرات کوچک با استفاده از مونومر استیرن بررسی کردند. آن‌ها لاتکس‌های دوقله‌ای با مقدار جامد ۵۷ wt% از مونومر استیرن را با استفاده از روش پلیمرشدن امولسیون نیمه‌پیوسته تهیه کردند. روند کار بدین صورت بود که از دی‌وینیل بنزن به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده شد تا از تورم و بزرگ‌شدن ذرات کوچک طی مرحله هسته‌زایی جلوگیری شود. هنگامی که در فرمول‌بندی مربوط به تهیه ذرات کوچک شبکه‌ای‌شده، کسر مولی زیادی از عامل شبکه‌ای‌کننده دی‌وینیل بنزن استفاده شد، ذرات پلیمری متخلخلی تشکیل شد که آثار منفی بر پایداری ذرات کوچک شبکه‌ای‌شده ایجاد کرد. سپس با استفاده از روش هسته-پوسته‌کردن ذرات، شکل‌گیری این ساختارهای متخلخل را کاهش دادند. نانوذرات کوچکی ساخته شد که با استفاده از عامل شبکه‌ای‌کننده از رشد آن‌ها جلوگیری شده و غلظت مونومر درون آن‌ها به دلیل اثر شبکه‌ای‌کننده کاهش یافته بود. آن‌ها نشان دادند، ذرات بزرگ ۲۵ برابر سریع‌تر از ذرات



شکل ۹- گرانروی پراکنه‌های آبی دارای مونت‌موریلونیت در دماها و درصدهای مختلف از مقدار سدیم مونت‌موریلونیت [۳۱].

این نانوذره، خود به تنهایی موجب افزایش گرانروی لاتکس‌های پایه‌آبی می‌شود. افزون بر این همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، گرانروی پراکنه‌های آبی دارای مونت‌موریلونیت با دما به سرعت افزایش می‌یابد [۳۱].

اخیرا Bourgeat و همکاران، لاتکس‌های HSC مسلح با نانوذرات لاپونیت را با استفاده از مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات به روش پلیمرشدن امولسیون سنتز کردند. آن‌ها آثار نانوذرات لاپونیت را بر پایداری سامانه کلوتیدی، اندازه ذرات و همچنین حداکثر مقدار جامد دسترس‌پذیر بررسی کردند. مشاهده شد، درصد وزنی خاک رس و مقدار مواد جامد بر اندازه قطر ذرات لاتکس‌های تهیه‌شده اثرگذار بوده که نتایج آزمون پراکندگی نور پویای (DLS) آن‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. این پژوهشگران دریافتند، سینتیک واکنش پلیمرشدن وابستگی زیادی به غلظت خاک رس درون آب دارد و هر قدر مقدار خاک رس بیشتر باشد، سرعت پلیمرشدن نیز بیشتر می‌شود. تفاوت معنادار در متوسط قطرهای اندازه‌گیری‌شده با تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و نمودارهای DLS ارائه‌شده در شکل ۱۰ نشانگر تجمع ذرات است. تصاویر TEM نشان می‌دهد، بیشتر صفحات لاپونیت به سطح ذرات پلیمر چسبیده‌اند و پوسته پایدارکننده را برای ذرات تشکیل می‌دهند. در نتیجه، مقدار کمی از این صفحات درون آب پراکنده می‌شوند. قطر ذرات لاتکس‌های به دست آمده برای نمونه‌های ۲، ۳، ۵ و ۶ با تصاویر TEM از ۳۵۰-۵۰۰ nm اندازه‌گیری شدند. همان‌طور که در تصاویر مشخص است، شکل ذرات کروی بوده و تعداد جزئی از آن‌ها بیضی‌شکل هستند که نتیجه انعقاد ذرات ناپایدار بوده است [۳۲].



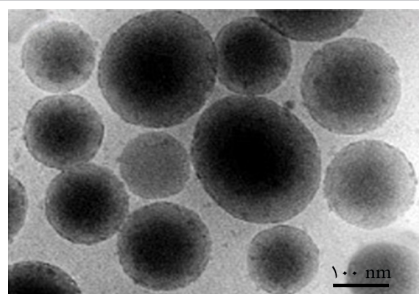
شکل ۸- تصاویر TEM از رشد موازی ذرات شبکه‌ای‌شده و شبکه‌ای‌نشده [۱۱].

کوچک رشد کردند. تصاویر TEM آن‌ها در شکل ۸ آورده شده است. در نهایت، لاتکس‌های پلی‌استیرن با توزیع دوقله‌ای با مقدار جامد ۵۷ wt% و گرانروی کم تهیه شدند.

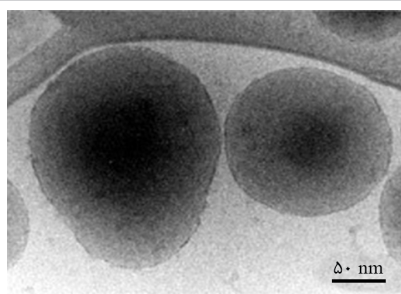
پلیمرشدن درجا

لاتکس‌های هیبریدی آلی-آلی و آلی-غیرآلی، اخیرا بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در مقایسه با آمیخته‌سازی مکانیکی، لاتکس‌های هیبریدی تهیه‌شده با پلیمرشدن درجا، عملکرد بهتری دارند و از آنجا که هدف تهیه لاتکس‌های HSC با خواص مکانیکی، گرمایی و سدی زیاد است، از نانولوله‌های کربنی، انواع نانوخاک رس مانند مونت‌موریلونیت، لاپونیت، نانوتیتانیم دی‌اکسید و غیره برای بهبود خواص لاتکس‌های پلیمری استفاده می‌شود.

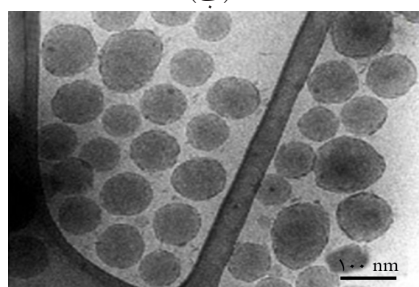
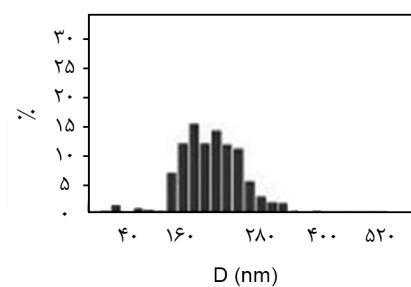
برای اینکه این دسته از لاتکس‌ها ضمن برخورداری از خواص مطلوب، پایداری کلوتیدی مناسبی نیز داشته باشند، روش پلیمرشدن درجا می‌تواند روش موفق‌تری باشد. مونت‌موریلونیت به دلیل آسانی دسترسی، شیمی میان‌لایه‌ای شدن-ورقه‌ورقه‌ای شدن، مساحت سطح و واکنش‌پذیری سطح زیاد، دارای بیشترین مقبولیت برای استفاده در لاتکس‌های هیبریدی پلیمری است [۲۸]. رفتار رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها به درجه پراکندگی انبوهه‌های خاک رس بستگی دارد که این خود به عوامل بسیاری از جمله درجه سازگاری ماتریس پلیمر و خاک رس مرتبط است. بدین دلیل، درجه پراکندگی خاک رس (میان‌لایه‌ای شدن یا ورقه‌ورقه‌ای شدن) در ماتریس پلیمر، نه تنها خواص مکانیکی فیلم، بلکه رفتار رئولوژیکی لاتکس را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۹، ۳۰]. افزایش مقدار جامد لاتکس‌های هیبریدی بر پایه مونت‌موریلونیت چالش‌برانگیز است. زیرا افزودن



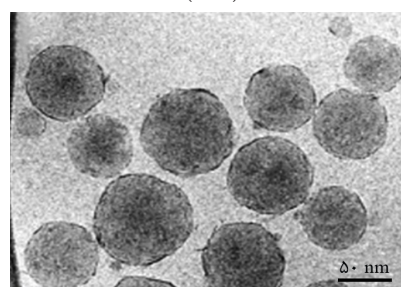
(ب)



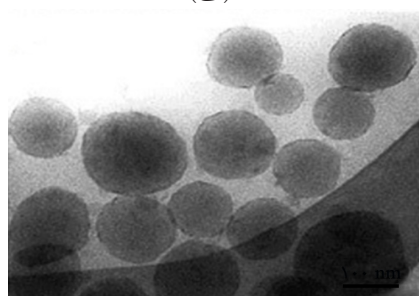
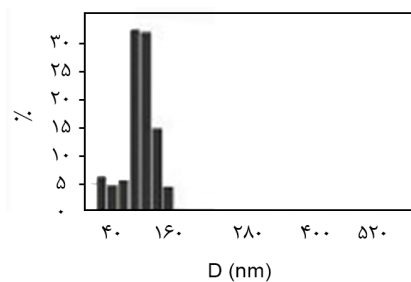
(الف)



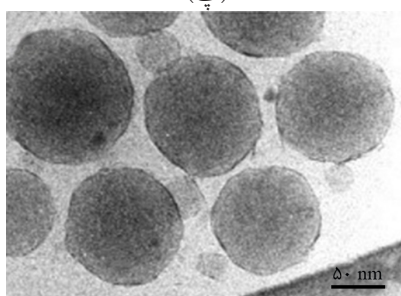
(ت)



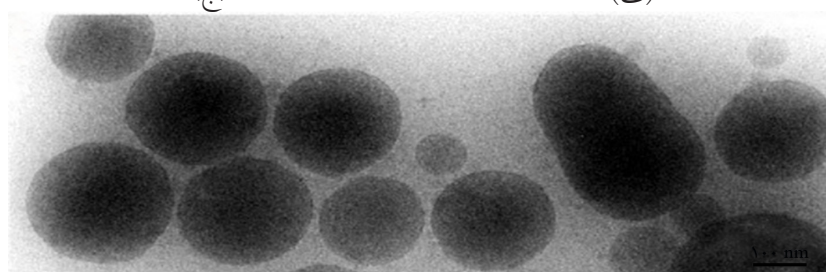
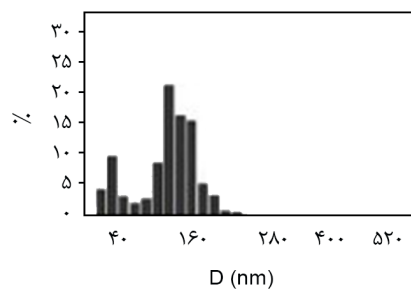
(پ)



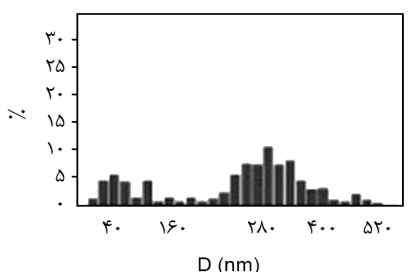
(ج)



(ث)



(چ)



شکل ۱۰- تصاویر TEM و منحنی‌های DLS نمونه‌های شماره: (الف) و (ب) ۲، (پ) و (ت) ۳، (ث) و (ج) ۵ و (چ) ۶ [۳۲].

جدول ۱- بررسی اثر مقدار جامد و غلظت خاک رس بر لاتکس‌های استیرن-بوتیل آکریلات [۳۲].

نمونه	مقدار جامد (%wt)	مقدار خاک رس (%wt)	اندازه قطر ذرات (nm)
۱	۱۷	۰	۶۳
۲	۱۷	۵	۲۶۹
۳	۱۷	۱۳	۲۲۴
۴	۳۰	۵	۱۴۶۶
۵	۳۰	۱۲	۳۸۳
۶	۴۰	۵	۶۲۸

پلیمرشدن ریزامولسیونی

تفاوت‌های پلیمرشدن‌های امولسیونی و ریزامولسیونی بدیهی هستند. در پلیمرشدن امولسیونی، اندازه ذرات لاتکس با قطره‌های امولسیون اولیه مطابقت ندارد. اندازه ذرات لاتکس به وسیله فرایندهای سینتیکی از جمله پارامترهای سینتیکی، دما و مقدار آغازگر، کنترل می‌شوند. این عوامل در پلیمرشدن ریزامولسیونی قابل مشاهده نیستند، چرا که لاتکس‌ها اساساً به‌طور کپی‌شده از قطره‌های اولیه به‌دست می‌آیند. اندازه ذرات اصولاً با فرایند پراکنش و پایداری قطره‌ها تعیین می‌شود و پارامترهای پلیمرشدن اثری بر آن ندارد. از نظر شرایط پایداری امولسیون و از نظر اندازه ذرات، ریزامولسیون‌ها میان درشت‌امولسیون‌ها و میکروامولسیون‌ها هستند.

با توجه به نوع دستورکار به‌کاررفته در پلیمرشدن ریزامولسیونی، این روش مزیت‌های خاصی نسبت به پلیمرشدن امولسیونی متداول دارد. در این روش، قطره‌های مونومری به‌طور مستقیم به پلیمر تبدیل می‌شوند، در حالی که در پلیمرشدن امولسیونی، مونومرها از قطره‌های اولیه مونومری جدا می‌شوند. در نتیجه از طریق فاز پیوسته آبی وارد میسل‌ها شده و سرانجام درون آن‌ها به پلیمر تبدیل می‌شوند. بنابراین، پلیمرشدن مونومرهایی با چربی دوستی زیاد در سامانه پلیمرشدن امولسیونی به‌علت عدم مهاجرت و نفوذ مونومر از طریق فاز آبی امکان‌پذیر نیست. پلیمرشدن ریزامولسیونی دارای چنین محدودیت‌هایی نیست و می‌توان مونومرهایی با چربی دوستی زیاد و حتی مونومرهای آب‌دوست را در این سامانه به پلیمر تبدیل کرد. در فرایند پلیمرشدن امولسیونی به‌علت مهاجرت مونومر به درون میسل‌ها، ذرات پلیمری در طول فرایند رشد می‌کنند و اندازه ذرات نهایی متفاوت از اندازه ذرات اولیه است. در صورتی که در فرایند پلیمرشدن ریزامولسیونی به‌علت اینکه قطره‌های مونومری مکان اولیه شروع واکنش پلیمرشدن هستند، اندازه ذرات پلیمری با قطره‌های اولیه یکسان است. دستورکار پلیمرشدن ریزامولسیونی شامل مواد سطح‌فعال، آغازگر، کمک‌پایدارکننده، مونومر و فاز پیوسته (معمولاً آب) است. نکته اساسی در پلیمرشدن ریزامولسیونی، استفاده از دستگاهی برای ایجاد نیروی برشی زیاد است که این نیرو معمولاً به‌وسیله همگن‌کننده با سرعت زیاد یا امواج فراصوت ایجاد می‌شود.

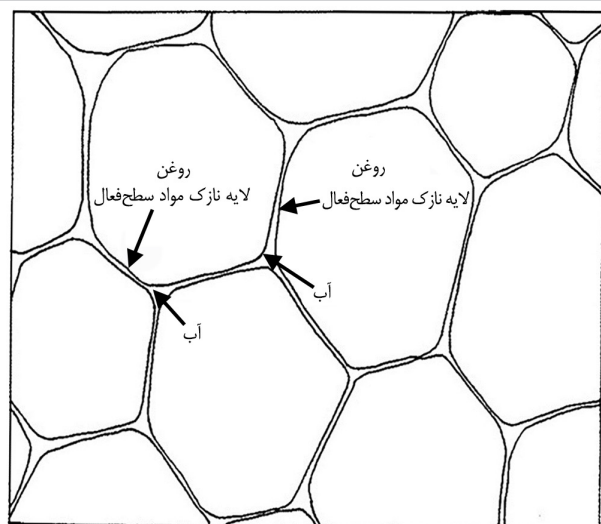
با استفاده از کنترل دقیق مقدار واکنشگرها و همچنین نحوه ریزامولسیون‌سازی به‌وسیله تجهیزات ایجادکننده نیروهای برشی شدید می‌توان واکنش پلیمرشدن و محصولات حاصل از آن

را کنترل کرد. در پلیمرشدن ریزامولسیونی وجود هم‌زمان اجزا در محل پلیمرشدن، باعث کنترل بهتر شرایط پلیمرشدن می‌شود. پلیمرشدن ریزامولسیونی روش متفاوتی برای کنترل هسته ذرات فراهم می‌کند. هسته‌زایی می‌تواند در ریزامولسیون بسیار طولانی‌تر از پلیمرشدن امولسیونی کلاسیک باشد. افزون بر این، قطره‌های آغازشده در مراحل اولیه پلیمرشدن می‌توانند بسیار بیشتر از موارد آغازشده در مراحل بعدی رشد کنند و هر چه دوره هسته‌زایی طولانی‌تر باشد، توزیع اندازه ذرات گسترده‌تر است. این یکی از دلایل توجه به فرایند ریزامولسیون برای آماده‌سازی لاتکس‌های پرجامد است [۳۳، ۳۴].

نتایج پژوهش DeArbina و همکاران [۳۵]، اولین نتایج منتشرشده در حوزه ریزامولسیون بود که طی آن توانستند لاتکس‌های با مقدار ۵۵٪ وزنی را تهیه کنند. آن‌ها گرانروی لاتکس‌های ترپلیمر استیرن، ۲-اتیل هگزیل آکریلات و متاکریلیک اسید را مقایسه کردند که با استفاده از دو روش پلیمرشدن امولسیونی متداول و ریزامولسیونی تهیه شده بودند. نتایج حاکی از آن بود، گرانروی لاتکس‌های تهیه‌شده به روش ریزامولسیونی (۰/۷ Pa.s) بسیار کمتر از گرانروی لاتکس‌های تهیه‌شده به روش امولسیونی متداول (۴/۵ Pa.s) بوده است. دلیل این اتفاق، تفاوت‌های مربوط به سازوکارهای هسته‌زایی ذرات برای این دو روش است. در نتیجه به‌علت اینکه لاتکس‌های به‌دست‌آمده با روش ریزامولسیونی ذراتی با اندازه بزرگ‌تر و توزیع اندازه ذرات گسترده‌تری داشتند، گرانروی کمتری نسبت به سایر لاتکس‌های تهیه‌شده با روش امولسیونی، نشان دادند. این کار توسط Unzué و همکاران [۳۶]، ادامه و ارتقا یافت. آن‌ها آثار توزیع مونومر بین مرحله پرشدن اولیه واکنشگاه و خوراک ورودی به آن، سرعت جریان خوراک و همچنین غلظت کمک‌پایدارکننده را بر سینتیک واکنش بررسی کردند و در نهایت توانستند، لاتکس‌هایی با مقدار ۶۵٪ وزنی را به روش پلیمرشدن ریزامولسیونی نیمه‌پیوسته تهیه کنند که گرانروی آن‌ها برابر با ۰/۴۴ Pa.s باشد.

پلیمرشدن خودامولسیون‌سازی

معمولاً برای اینکه فازهای آب و روغن تشکیل‌دهنده یک امولسیون اندازه قطره‌های کوچک با قطر $1 \mu m$ یا کمتر تشکیل دهند، سرعت‌های برش زیاد مورد نیاز است. گزینه مناسب برای به‌دست‌آوردن امولسیون‌ها بدون استفاده از سرعت برش زیاد، روش خودامولسیون‌سازی است. ترکیب‌بندی فازهای روغن و آب به‌گونه‌ای انتخاب می‌شوند که هنگام تماس فازها، قطره‌های



شکل ۱۱- طرح یک امولسیون غلیظ [۴۱].

پلیمرشدن امولسیونی غلیظ شده

امولسیون غلیظ شده، دارای کسر حجمی بزرگی از فاز پراکنده (بین ۰/۷۴ تا ۰/۹۹) است که ظاهر و رفتاری شبیه به یک خمیر دارد. در یک امولسیون غلیظ شده، قطره های فاز پراکنده به طور کاملاً فشرده کنار هم قرار می گیرند و به علت وارد کردن فشار به یکدیگر، شکل کروی خود را از دست می دهند و با لایه نازکی از فاز پیوسته از یکدیگر جدا می شوند (شکل ۱۱). در چنین ساختاری هیچ گونه میسلی وجود ندارد و فرایند پلیمرشدن درون قطره ها یا در فاز پیوسته یا درون هر دو اتفاق می افتد. شکل و اندازه سلول ها در امولسیون های غلیظ طی فرایند پلیمرشدن نسبتاً بدون تغییر باقی می ماند [۴۰، ۴۱].

نتیجه گیری

مطالعات بسیاری در زمینه لاتکس های HSC انجام گرفته است که نشانگر اهمیت این موضوع است. در این مقاله، روش های مختلف پلیمرشدن امولسیونی برای تهیه لاتکس های HSC و همچنین آثار گرانروی و توزیع اندازه ذرات بر آن بررسی شد. توزیع اندازه ذرات اثر درخور توجهی بر رئولوژی و در نتیجه جریان در واکنشگاه و روند پلیمرشدن امولسیون پر جامد دارد. به طور کلی برای درصد وزنی یکسانی از مقدار مواد جامد، لاتکس های با توزیع اندازه ذرات دوقله ای نسبت به لاتکس های تک توزیعی گرانروی کمتری دارند، زیرا ذرات کوچک می توانند فضای خالی بین ذرات بزرگ تر

کوچک به طور خود به خود تشکیل می شوند، بدین ترتیب بدون کمک هیچ منبع انرژی گرمایی یا مکانیکی خارجی امولسیون شدن اتفاق می افتد. کامل شدن فرایند بسته به ماهیت مایعات درگیر، ممکن است از چند دقیقه تا چند روز طول بکشد.

همان طور که می دانیم انرژی آزاد امولسیون را می توان به صورت زیر توصیف کرد:

$$\Delta G = \Sigma N \pi r^2 \sigma \quad (4)$$

ΔG انرژی آزاد، N تعداد قطره ها، r شعاع قطره ها و σ انرژی بین سطحی است. از این معادله مشخص است، هر چه انرژی بین سطحی کمتر باشد، انرژی آزاد کمتر است. خود امولسیون سازی هنگامی رخ می دهد که انرژی لازم برای توزیع و پخش قطره ها، بیش از انرژی مورد نیاز برای تشکیل آن ها باشد. انرژی آزاد امولسیونی متداول بسیار زیاد است و برای تشکیل سطح جدید بین دو فاز امتزاج ناپذیر مانند آب و روغن، انرژی زیادی لازم است. به دلیل انرژی آزاد زیاد، ممکن است که امولسیون پایدار نباشد و جدایی فاز اتفاق بیفتد. اما برای سامانه های خود میکرو امولسیون ساز، تشکیل امولسیون بلافاصله رخ می دهد، زیرا انرژی آزاد سامانه به دلیل وجود سطح مشترک انعطاف پذیر، بسیار کم و حتی گاهی منفی است [۳۷]. از زمان اولین گزارش درباره فناوری پلیمرشدن در سال ۱۹۸۰، بیشتر پلی یورتان های پایه آبی به وسیله پلیمرشدن میکرو امولسیونی سنتز شدند. مقدار جامد کم، همواره مانع توسعه بالقوه محصولات امولسیونی می شود. بنابراین، تهیه لاتکس های پلی یورتانی پایه آبی HSC با استفاده از فناوری خود امولسیون سازی به عنوان یک زمینه پژوهشی بهتر در نظر گرفته شده است. اگر چه مقالات زیادی در این ارتباط منتشر شده اند، اما تنها تعداد کمی مقالات علمی وجود دارند که بر آماده سازی پلی یورتان های پایه آبی HSC با توزیع اندازه ذرات دوقله ای یا چند قله ای متمرکز هستند [۳۸]. اخیراً Wei و همکاران [۳۹]، مجموعه ای از پراکنده های یونی-غیریونی پلی یورتان-سیلیکون HSC با روش خود امولسیون سازی تهیه کردند که شامل اصلاح بخش های نرم پلی تتراهیدرو فوران پلی اتر دی ال و پلی سیلوکسان دی ال بود و از ایزوفورون دی ایزوسیانات به عنوان بخش سخت استفاده کردند. مطالعات درباره شکل شناسی ذرات و مقدار جامد نشان داد، پراکنده های پلی یورتان-سیلیکون یونی-غیریونی HSC و گرانروی کم را می توان با کنترل نسبت وزنی پلی سیلوکسان دی ال به پلی تتراهیدرو فوران پلی اتر دی ال تهیه کرد. هنگامی که نسبت وزنی آن ها از ۱۰:۴ به ۱۰:۶ تغییر می کند، مقدار جامد این پراکنده ها به ۵۸٪ می رسد.

تشکیل فیلم از ذرات لاتکس و خواص رئولوژیکی محصول نهایی اثرگذار هستند. در نهایت سازوکارهای هسته‌زایی، رشد ذره و انعقاد، توزیع نهایی اندازه ذرات یک محصول لاتکس را تعیین می‌کنند.

را اشغال کنند. کاهش گرانروی به کسر حجمی ذرات کوچک و همچنین نسبت قطر ذرات بزرگ به کوچک بستگی دارد. اندازه ذرات و توزیع آن پارامترهای مهمی هستند، زیرا بر نحوه چگونگی رفتار

مراجع

- Javadi A., Cobaj A., and Soucek M.D., Commercial Waterborne Coatings, in: *Handbook of Waterborne Coatings*, Elsevier, USA, 303-344, 2020.
- De J.C., Leiza J.R., Asua J.M., Butt A., Storti G., and Morbidelli M., Emulsion Polymerization, in: *Handbook of Polymer Reaction Engineering*, Meyer T.H. and Keurentjes J. (Eds.), Wiley-VCH, Germany, 249-322, 2005.
- Chen C.S., Emulsion Polymerization Mechanisms and Kinetics, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 443-486, 2006.
- Limousin E.A., *Effect of Particle Morphology on Film Morphology and Properties*, PhD Thesis, University of the Basque Country, March 2019.
- Liang R., Zhang P., Wei C., Li H., Wang Z., Huang X., Yin W., and Chen X., Spontaneous Formation of Bimodal Particle Size Distributions: A Novel One-Step Strategy for Obtaining High Solid Content, Low Viscosity Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Latexes, *Prog. Org. Coat.*, **110**, 86-96, 2017.
- Liang R., Zhang P., Wei C., Li H., Wang Z., and Chen X., A Novel Polymerization Method Based on Pressure Drop for Monomodal High Solid Content Low Viscosity Latexes of Poly(ethylene-co-vinyl acetate), *RSC. Adv.*, **45**, 38861-38868, 2016.
- Boutti S., Graillat C., and McKenna T.F., High Solids Content Emulsion Polymerisation without Intermediate Seeds. Part I. Concentrated Monomodal Latexes, *Polymer*, **46**, 1189-1210, 2005.
- Boutti S., Graillat C., and McKenna T.F., New Routes to High Solid Content Latexes: A Process for In Situ Particle Nucleation and Growth, *Macromol. Symp.*, **206**, 383-398, 2004.
- Guyot A., Chu F., Schneider M., Graillat C., and McKenna T.F., High Solid Content Latexes, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1573-1615, 2002.
- Ai Z., Deng R., Zhou Q., Liao S., and Zhang H., High Solid Content Latex: Preparation Methods and Application, *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **159**, 45-59, 2010.
- Moraes R.P., *Pushing The Boundaries of Concentrated Dispersions High Solids Content Bimodal Latex for Paper Coating Applications*, PhD Thesis, Queen's University Kingston, Canada, May 2011.
- Schneider M., Graillat C., Guyot A., and McKenna T.F., High Solids Content Emulsions. II. Preparation of Seed Latexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1897-1915, 2002.
- Schneider M., Claverie J., Graillat C., and McKenna T.F., High Solids Content Emulsions. I. A Study of the Influence of the Particle Size Distribution and Polymer Concentration on Viscosity, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1878-1896, 2002.
- Lovell P.A. and Schork F.J., Fundamentals of Emulsion Polymerization, *Biomacromolecules*, **21**, 4396-4441, 2020.
- Chu F., Guillot J., and Guyot A., Study of Poly(St/BA/MAA) Copolymer Latexes with Bimodal Particle Size Distribution, *Polym. Adv. Technol.*, **9**, 851-857, 1998.
- Tang C. and Chu F., Semicontinuous Emulsion Polymerization of Styrene-Butyl Acrylate-Methacrylic Acid with High Solid Content, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2352-2356, 2000.
- Marinangelo G., Hirota W.H., and Giudici R., Semi-Batch Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate for Production of High Solids Content Latexes: Experiments and Mathematical Model, *Chem. Eng. Sci.*, **66**, 5875-5890, 2011.
- Moayed S.H., Fatemi S., and Pourmahdian S., Synthesis of a Latex with Bimodal Particle Size Distribution for Coating Applications Using Acrylic Monomers, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 312-319, 2007.
- Agirre A., Calvo I., Weitzel H.P., Hergeth W.D., and Asua J.M., Semicontinuous Emulsion Co-polymerization of Vinyl Acetate and VeoVa10, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 9282-9295, 2014.
- Guyot A., Chu F., Schneider M., Graillat C., and McKenna T.F., High Solid Content Latexes, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1573-1615, 2002.
- Unzueta E. and Forcada J., Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and N-Butyl Acrylate: 1. Effect of Mixed Emulsifiers in Seeded Polymerization, *Polymer*, **36**, 1045-1052, 1995.
- Unzueta E. and Forcada J., Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Methyl Methacrylate and N-butyl Acrylate: 2. Effect of Mixed Emulsifiers in Unseeded Polymerization, *Polymer*, **36**, 4301-4308, 1995.

23. Sajjadi S. and Brooks B.W., Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate. I. Effect of Monomer Distribution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3094-3110, 1999.
24. Sajjadi S. and Brooks B.W., Unseeded Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate: Bimodal Particle Size Distribution, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **38**, 528-545, 2000.
25. Chern C.S., Chen T.J., Wu S.Y., Chu H.B., and Huang C.F., Semibatch Seeded Emulsion Polymerization of Acrylic Monomers: Bimodal Particle Size Distribution, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem.*, **34**, 1221-1236, 1997.
26. Ivan L.A., High Solids Content, Low-Viscosity Emulsion Polymers, *US Pat. 6,706,356*, 2004.
27. Weitzel H.P., Process for Preparing Polymer Dispersions with a High Solids Content, *US Pat. 6,632,869*, 2003.
28. Vasile C., Polymeric Nanocomposites and Nanocoatings for Food Packaging: A Review, *Materials*, **11**, 1834, 2018.
29. Montoro M.A. and Francisca F.M., Effect of Ion Type and Concentration on Rheological Properties of Natural Sodium Bentonite Dispersions at Low Shear Rates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **178**, 105-132, 2019.
30. Yılmaz O., Cheaburu C.N., Gülümser G., and Vasile C., Rheological Behaviour of Acrylate/Montmorillonite Nanocomposite Latexes and their Application in Leather Finishing as Binders, *Prog. Org. Coat.*, **70**, 52-58, 2011.
31. Diaconu G., Paulis M., and Leiza J.R., Towards the Synthesis of High Solids Content Waterborne Poly(methyl methacrylate-co-butyl acrylate)/Montmorillonite Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 2444-2454, 2008.
32. Bourgeat L.E., Guimarães T.R., Pereira A.M.C., Alves G.M., Moreira J.C., Putaux J.L., 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.
33. Asua J.M., Ostwald Ripening of Reactive Costabilizers in Miniemulsion Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **106**, 30-41, 2018.
34. Asua J.M., Miniemulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1283-1346, 2002.
35. Masa J.A., Arbina L.L., and Asua J.M., A Comparison Between Miniemulsion and Conventional Emulsion Terpolymerization of Styrene, 2-Ethylhexyl Acrylate and Methacrylic Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 205-213, 1993.
36. Unzué M.J. and Asua J.M., Semicontinuous Miniemulsion Terpolymerization: Effect of the Operation Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 81-90, 1993.
37. Akula S., Gurram A.K., and Devireddy S.R., Self-Microemulsifying Drug Delivery Systems: An Attractive Strategy for Enhanced Therapeutic Profile, *Int. Sch. Res. Notices.*, **14**, 1-11, 2014.
38. Huang H., Zhang D., Fang S., Zhu J., and Peng X., Tuning the Optical Properties of High Solid Waterborne Polyurethane from Matt to Anti-Glare, *Prog. Org. Coat.*, **126**, 44-52, 2019.
39. Wei X. and Zhang F., Preparation of an Ionic/nonionic Polyurethane-Silicone Dispersion (PUSD) with a High Solid Content and Low Viscosity Using Complex Soft Segments, *J. Coat. Technol. Res.*, **15**, 1229-1237, 2018.
40. Ruckenstein E., *Concentrated Emulsion Polymerization*, Springer, Berlin, 1-58, 2007.
41. Ruckenstein E. and Sun F., A New Concentrated Emulsion Polymerization Pathway, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1271-1277, 1992.