

عوامل موثر بر پلیمر شدن امولسیون پیکرینگ

Emerging Issues in the Factors Influenced on Pickering Emulsion

شهرام خمیس آبادی، مژگان میرزاطاهری*، علی سلیمی
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، کد پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

از روش‌های جدید تولید امولسیون نانوکامپوزیت‌ها، امولسیون پیکرینگ (Pickering) است، به نحوی که در این روش به جای استفاده از عوامل فعال‌کننده سطح از نانوذرات جامد برای پایداری امولسیون استفاده می‌شود. با استفاده از این روش می‌توان به نانوکامپوزیت‌هایی با خواص فیزیکی و مکانیکی بهتر، به‌ویژه نفوذناپذیری و تراوایی برتر در برابر آب، رطوبت هوا و گازها دست یافت. چنین نانوکامپوزیت‌هایی می‌توانند به طور گسترده در صنایع بسته‌بندی مواد غذایی، محافظت در برابر خوردگی یا محصولات آرایشی استفاده شوند. در مقاله حاضر سعی شده است تا به‌طور جامع امولسیون پیکرینگ و عوامل موثر بر آن بحث و به‌طور مختصر به روش امولسیون پیکرینگ معکوس اشاره شود. با توجه به بررسی‌های انجام شده به هنگام سنتز این گونه لاتکس‌ها که اصطلاحاً به آنها لاتکس زرهی نیز می‌گویند، باید عواملی مانند نوع و مقدار نانوذرات، نوع مونومر، تناسب سطح مونومر با نانوذرات از لحاظ آب‌دوستی - آب‌گریزی و نوع آغازگر در نظر گرفته شوند. هر یک از این عوامل به نوبه خود بر پایداری امولسیون، اندازه ذرات لاتکس و توزیع و شکل‌شناسی ذرات موثراند.

بسیار ش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال دوم، شماره ۲،
صفحه ۳۸-۳۰، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

چکیده



شهرام خمیس آبادی



مژگان میرزا طاهری



علی سلیمی

واژگان کلیدی

نانوکامپوزیت،
امولسیون پیکرینگ،
اندازه و توزیع ذرات،
عوامل فعال‌کننده سطحی،
شکل‌شناسی

انواع ذرات پایدارکننده در امولسیون پیکرینگ

مقدمه

معمولاً از سه دسته روش‌های زیر برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند:

- پلیمر شدن درجا،
- پلیمر شدن مذاب و
- پلیمر شدن در محلول پلیمری [۱].

از روش‌های پلیمر شدن درجا که از متداول‌ترین روش‌های سنتز پلیمرهاست، پلیمر شدن امولسیون است. این پلیمر شدن خود به چند دسته مانند مینی‌امولسیون، نانوامولسیون، میکروامولسیون و امولسیون پیکرینگ تقسیم‌بندی می‌شود. اندازه ذرات پلیمر حاصل از روش‌های مینی، نانو و میکروامولسیون با یکدیگر متفاوت‌اند، اما فرق عمده روش پیکرینگ امولسیون با سایر روش‌ها در استفاده از عوامل فعال سطحی است. در این روش، به جای استفاده از عوامل فعال سطحی (آنیونی، کاتیونی، غیریونی) که موادی با جرم مولکولی کم هستند، از ذرات جامد برای پایدار کردن قطره‌های مونومر استفاده می‌شود.

مطالعات اولیه در این زمینه توسط Ramsden در سال ۱۹۰۴ [۲] و Pickering (پیکرینگ) در سال ۱۹۰۷ انجام شد [۳]. آنها به این نتیجه رسیدند که می‌توان از ذرات جامد برای پایدار کردن امولسیون استفاده کرد. به همین دلیل به این روش امولسیون پیکرینگ گفته شد.

بعدها فعالیت‌های ممتد Hohenstein و Wiley [۸-۴] به عنوان نقطه عطفی در این زمینه در نظر گرفته شد. زیرا آنها ثابت کردند، از قطره‌های امولسیون پایدار شده با ذرات جامد می‌توان به عنوان هسته اصلی پلیمر شدن استفاده کرد. کاربردهای مهم این روش در صنایعی چون صنایع غذایی، تصفیه روغن، خالص سازی مواد و به‌ویژه محصولات آرایشی است.

امروزه با گسترش علم نانو و تولید ذرات در این مقیاس، اندازه کوچک ذرات استفاده موفقیته‌آمیز از آنها را در مینی‌امولسیون و دست‌یافتن به اندازه ذرات زیر میکرو و در حد نانو را امکان‌پذیر ساخته است.

این کار با پلیمر شدن مینی‌امولسیون پیکرینگ استیرن و ذرات نانولاپونیت برای تولید نانوکامپوزیت استیرن-لاپونیت ارائه شد [۹]. همچنین، پلیمر شدن مینی‌امولسیون پیکرینگ معکوس نیز به وسیله صفحات آبگریز شده مونت‌موریلونیت انجام شده است [۱۰] و در پژوهش‌های دیگر از پایدارکننده‌های متفاوت به طور همزمان با ذرات جامد استفاده شده است [۱۲، ۱۱].

از انواع ذرات نانو می‌توان در امولسیون پیکرینگ استفاده کرد، مانند SiO_2 ، سیلیکات‌های صفحه‌ای (به ویژه مونت‌موریلونیت و لاپونیت)، روی اکسید (ZnO)، سریم اکسید (CeO_2) [۱۳]، تیتانیم اکسید (TiO_2) [۱۴] و نانوبلورهای سلولوز [۱۵]. از آنجا که TiO_2 و ZnO به شکل فیزیکی سدکننده نور هستند، در مواد آرایشی (کرم‌های ضدآفتاب) نیز کاربرد گسترده‌ای دارند [۱۶]. اکثر ذرات یاد شده آبدوست‌اند، به همین علت این ذرات نمی‌توانند نقش پایدارکننده را در امولسیون پیکرینگ ایفا کنند.

در این حالت، باید اصلاح سطح در آنها انجام پذیرد، به طوری که هر دو خاصیت آبدوستی و آبگریزی را داشته باشند. از آزمون‌هایی که برای اندازه‌گیری مقدار آبدوستی و آبگریزی می‌توان انجام داد، اندازه‌گیری زاویه تماس ذره با آب (contact angle) است. مقدار ایده‌آل این زاویه حدود ۹۰ درجه است. مقدار بیش از این اندازه، تمایل به فاز روغن و مقدار کمتر تمایل به فاز آبی را نشان می‌دهد [۱۶، ۹]. برای اصلاح سطح ذرات از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود که در این مقاله چند روش برای اصلاح سطح خاک رس SiO_2 ارائه می‌شود.

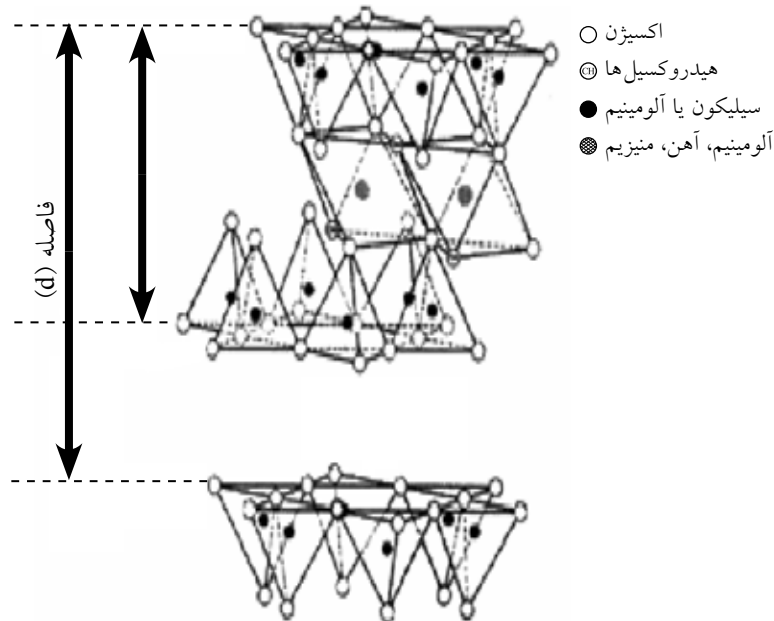
نانو SiO_2

برای اصلاح سطح نانو SiO_2 معمولاً از سیلان‌های آلی (دی‌کلرودی‌متیل سیلان) استفاده شده و سطح سیلان‌دار می‌شود [۱۷].

نانو خاک رس

در امولسیون پیکرینگ معمولاً از ذرات مونت‌موریلونیت و لاپونیت استفاده می‌شود. این ذرات دارای ساختار آمده در شکل ۱ هستند و معمولاً به شکل تجاری و اصلاح شده موجوداند. برای افزایش کارآمدی این مواد می‌توان از روش‌های زیر استفاده کرد:

۱- تعویض کاتیون‌های بین‌لایه‌ای آنها با انواعی از کاتیون‌های تجاری نظیر کاتیون‌های نمک آمونیوم نوع چهارم با زنجیرهای بلند اصلاح شده که باعث باز شدن صفحات از هم و افزایش آبدوستی آنها می‌شود یا کلویزیت 20A (Cloisite 20A) که یک مونت‌موریلونیت طبیعی است و با کاتیون تالو (Hydrogenated Tallow, HT) اصلاح شده و در یک پیکرینگ امولسیون معکوس استفاده می‌شود [۱۰]. همچنین، می‌توان از آغازگرهای کاتیونی یا کوپلیمرهای حاوی بخش‌های کاتیونی استفاده کرد که یک طرف آنها آبدوست و



شکل ۱- ساختار نانورس مونت موریلونیت (کاتیون ها در بین لایه ها قرار دارند) [۱۸].

مونومرهای قابل استفاده در امولسیون پیکرینگ

مونومرهای مورد استفاده در امولسیون پیکرینگ باید دارای انحلال پذیری بسیار کمی در آب باشند و در شرایط واکنش آبکافت نشوند. از این رو، بوتیل آکریلات و اتیل متاکریلات نسبت به سایر مونومرها به طرز موفقیت آمیزتری در پیکرینگ امولسیونی قابل استفاده هستند. همچنین، استفاده از مونومرهای بسیار آبریز باعث می شود تا ذرات به خوبی در سطح مشترک آب و مونومر، مانند مونومر اتیل هگزیل آکریلات (EHA)، قرار نگیرند. برای بهبود چسبندگی در سطح مشترک می توان از یک کومونومر کمکی مانند متاکریلیک اسید و آکریلیک اسید به مقدار خیلی کم استفاده کرد (شکل ۲) [۲۲].

مونومر استیرن که بسیار آبریز است، به طور گسترده در

یک طرف آنها آبریز باشد، مثل پلی استیرن-*b*- پلی هیدروکسی اتیل آکریلات (PS-*b*-PHEA) با جرم مولکولی کم. این کوپلیمرها با روش پلیمرشدن کاتیونی زنده مانند RITP NMP و ATRP تهیه می شوند [۱۹].

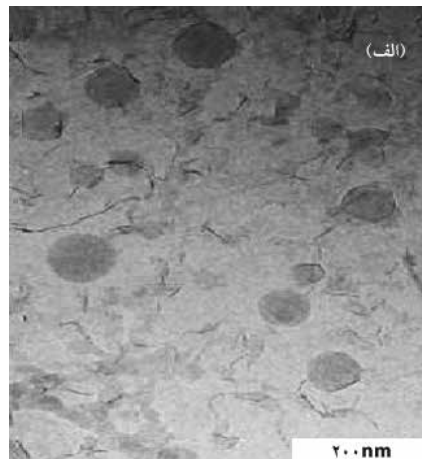
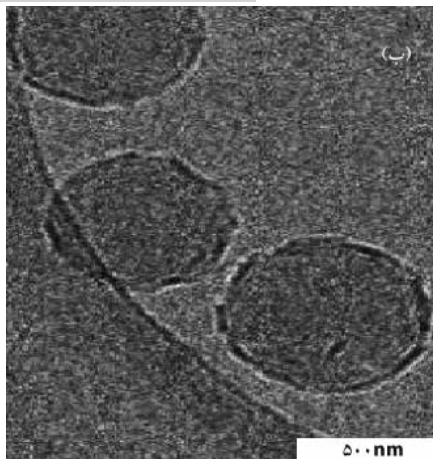
۲- اصلاح ذرات مونت موریلونیت با استفاده از مونوآلکوکسی سیلان ها حاوی گروه های آلکیلی مختلف از قبیل تری متیل اتوکسی سیلان (Me_3ES)، وینیل دی متیل اتوکسی سیلان (VMe_2ES)، دی فنیل اتوکسی سیلان (PhMe_2ES)، اکتیل دی متیل اتوکسی سیلان ($\text{C}_8\text{Me}_2\text{S}$) و اکتادسیل دی متیل اتوکسی سیلان و سایر ترکیبات که طی واکنش با صفحات مونت موریلونیت باعث اصلاح صفحات می شوند [۲۰].

انواع مونومرهای مورد استفاده

جدول ۱- عدد هانش برای چند مونومر [۲۱].

عدد هانش	مونومر
۲/۱۱	اتیل آکریلات
۳/۱۹	بوتیل آکریلات
۵/۲۲	۲-اتیل هگزیل آکریلات
۱/۸۹	متیل متاکریلات
۲/۴۳	اتیل متاکریلات
-۲/۵۲	آکریلیک اسید
۴/۲۹	استیرن

مانند سایر روش های امولسیونی، بسته به اینکه فاز پیوسته آبی یا آلی باشد، می توان پیکرینگ امولسیونی یا پیکرینگ امولسیونی معکوس داشت که به ترتیب از مونومرهای آبریز و آبدوست استفاده می شود. برای تعیین آبدوستی و آبریزی مونومرها از عدد هانش (Hansch number) استفاده می شود. مونومرهایی که عدد هانش بیش از ۳ داشته باشند، آبریز و در غیر این حالت آبدوست هستند. عدد هانش برای تعدادی از مونومرها در جدول ۱ آورده شده است [۲۱].



شکل ۲- تصویر TEM ذرات لاتکس پلیمری: (الف) کوپلیمر استیرن-۲-اتیل هگزیل آکریلات-لاپونیت و (ب) کوپلیمر استیرن-۲-اتیل هگزیل آکریلات-لاپونیت به همراه مقداری متاکریلیک اسید [۲۲].

۲،۲-آزوبیس(۴،۴-دی متیل والرونیتریل) و آمونیوم پرسولفات. با توجه به شکل شناسی ذرات لاتکس می توان گفت، در امولسیون پیکرینگ نیز مانند مینی امولسیون، پلیمرشدن در درون قطره های مونومر انجام می شود. به همین دلیل، از آنجا که برای رسیدن آغازگر محلول در روغن به مونومرها و انتشار، به نفوذ و عبور از میان ذرات نانوخاک رس (که هنگام برخورد اولیگورادیکال با این ذرات باعث اختتام رادیکال ایجاد شده می شود) نیازی نیست، بنابر این استفاده از این نوع آغازگرها مناسب تر به نظر می رسد [۹]. استفاده از ترکیبات یونی و نیز آغازگرهای یونی (مانند آمونیوم پرسولفات) به هم چسبندگی شدیدی را در صفحات نانوخاک رس پراکنده شده القا می کند که احتمالاً به دلیل برهم کنش الکتروستاتیکی کنترل نشده بین آنیون ها و لبه های نانوخاک رس (با بار مثبت) یا کاتیون ها با سطح نانوخاک رس با بار منفی است [۱۰]. همچنین، استفاده از آغازگرهای یونی درصد تبدیل مونومر را نیز کاهش می دهد [۹].

با توجه به مطالب پیش گفته برای پیکرینگ امولسیونی معکوس بهتر است از آغازگر محلول در آب استفاده شود. تفاوت بسیار زیادی در پلیمرشدن با استفاده از آغازگر محلول در آب و محلول در روغن وجود ندارد. ذرات لاتکس حاصل از پیکرینگ امولسیونی معکوس نشان داده شده در شکل ۳، شکل شناسی شبیه به هم دارند. همان طور که دیده می شود، ظاهراً تفاوت زیادی بین ذرات لاتکس تهیه شده با آغازگر محلول در آب (۲ و ۲-آزوبیس ۲-متیل -N-۲- هیدروکسی اتیل) پروپیونامید) و آغازگر محلول در روغن (AIBN) وجود ندارد. شکل شناسی مشاهده شده به وسیله TEM نشان می دهد، برای هر دو آغازگر صفحات نانوخاک رس روی سطح ذرات لاتکس قرار گرفته اند [۱۰].

هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن به کار برده شده است [۲۳، ۲۲، ۹]. بنابراین، مقدار آبگریز یا آبدوست بودن سطح ذرات استفاده شده برای پایداری قطره ها در پیکرینگ امولسیونی مهم است. مثلاً، برای ذرات لادوکس سیلیکا (Ladox silica) که دارای سطح آبدوست است، اگر از مونومرهای آبگریز وینیل پیوات [۲۴]، n- بوتیل متاکریلات و استیرن [۲۵] استفاده شود، منجر به ایجاد ذرات لاتکسی می شود که در سطح آن نانو ذرات قرار ندارد. به عبارتی، آبدوستی و آبگریزی سطح ذرات نانو و سطح ذرات لاتکس باید متناسب با یکدیگر باشند.

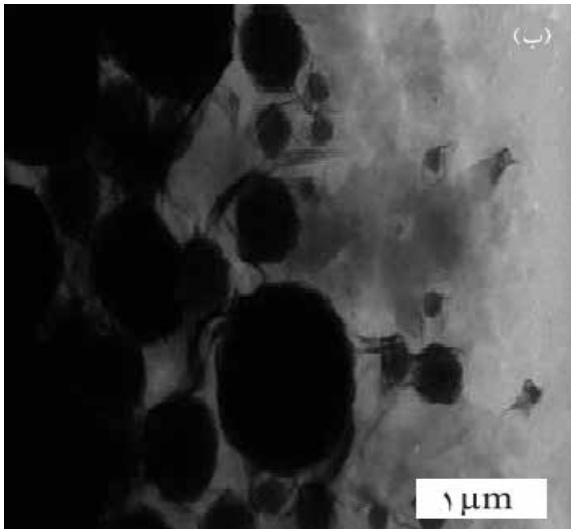
مونومرهای قابل استفاده در پیکرینگ معکوس

در این روش از مونومرهای آبدوست در فاز پیوسته آلی استفاده می شود، مانند ۲-هیدروکسی اتیل-متاکریلات که در حلال سیکلوهگزان با کلویزیت آبگریز شده پایدار می شود [۱۰] یا ایزوپروپیل آکریل آمید که فاز پیوسته آن تولوئن است و به وسیله ذرات نانو SiO₂ پایدار شده است [۱۷]. در پیکرینگ امولسیونی نیز مانند سایر روش های امولسیونی هنگام ساخت کوپلیمرها برای رسیدن به Tg دلخواه از معادله فاکس (Fox) برای تعیین درصد وزنی هر یک از مونومرها استفاده می شود. در معادله (۱)، W₂ و W₁ درصد وزنی هر یک از مونومرها هستند [۲۲]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (1)$$

انتخاب نوع آغازگر و آثار آن

در امولسیون پیکرینگ از انواع آغازگرها اعم از محلول در روغن، محلول در آب یا یونی می توان استفاده کرد، نظیر AIBN،



شکل ۳- تصویر TEM لاتکس PAAM تهیه شده با: (الف) آغازگرهای محلول در آب و (ب) آغازگرهای محلول در روغن [۱۰].

شده در تولید نانوکامپوزیت‌ها (پلیمرشدن درجا) که ذره نانو به‌عنوان هسته و پلیمر به‌عنوان پوسته است، ذره نانو نقش پوسته و پلیمر نقش هسته را دارد. در شکل ۴، نمایی از یک نمونه پیکرینگ امولسیونی و یک نمونه پیکرینگ امولسیونی معکوس نشان داده شده است [۱۳،۹].

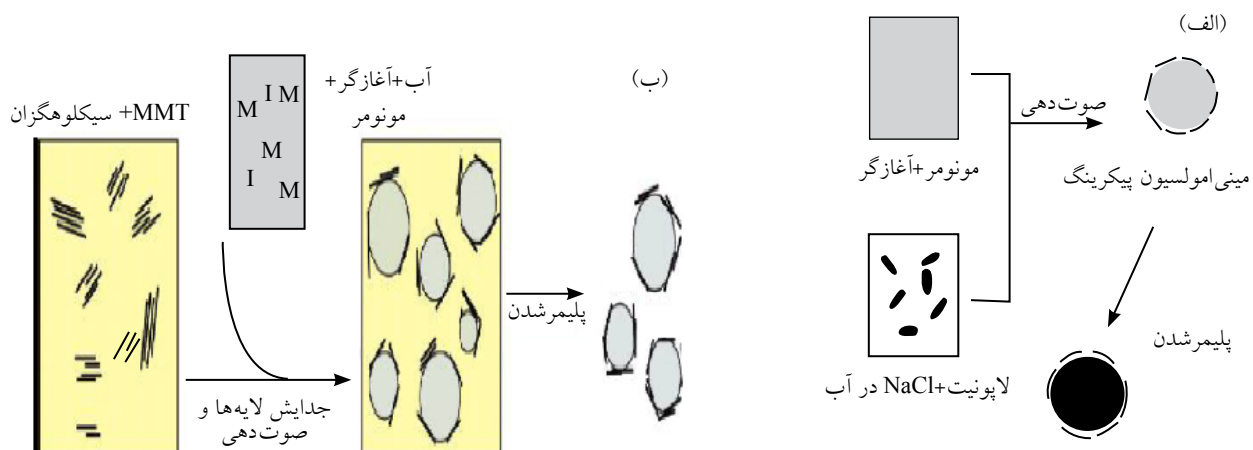
تعیین شکل‌شناسی ذرات پس از پلیمرشدن به‌وسیله میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی (SEM)، الکترونی عبوری (TEM) یا نیروی اتمی (AFM) انجام می‌شود. از آنجا که در TEM الکترون‌ها از سطح عبور می‌کنند، می‌توان اطلاعات بهتری را درباره شکل‌شناسی ذرات با این آزمون به دست آورد. بررسی اثر آغازگر و نوع مونومر بر شکل‌شناسی ذرات لاتکس در بخش‌های قبلی مشاهده شد، نوع آغازگر (محلول در آب و محلول در مونومر) اثر چندانی بر شکل‌شناسی سطح ذرات ندارد و در هر دو حالت ذرات نانو روی سطح ذرات لاتکس قرار می‌گیرد

سایر اجزا

برای پایداری بیشتر سامانه می‌توان از کمک پایدارکننده و نیز عوامل فعال سطحی در کنار ذرات به‌کار برده شده به‌عنوان پایدارکننده، استفاده کرد. مثالی در این باره هگزادکان است که به‌عنوان یک کمک پایدارکننده محلول در روغن در فاز مونومر قرار می‌گیرد و باعث پایداری بهتر می‌شود [۲۳]. همچنین، پایداری بیشتری با استفاده از عوامل فعال در سطح آنیونی همراه با مونت‌موریلونیت و لاپونیت به‌دست آمده و گزارش شده است [۱۱].

شکل‌شناسی ذرات

در روش پیکرینگ امولسیونی برخلاف شکل‌شناسی ذرات ایجاد



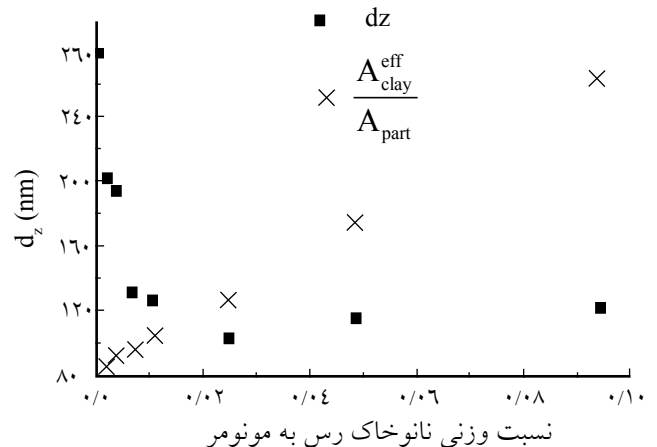
شکل ۴- نمایی از: (الف) پیکرینگ امولسیونی [۹] و (ب) پیکرینگ امولسیونی معکوس [۱۳].

اندازه ذرات نیز پهن تر می شود که به احتمال زیاد به علت افزایش زمان هسته گذاری و تولید پیوسته و زمانبر ذرات است. طی پلیمرشدن نیز با افزایش درصد تبدیل مونومر اندازه ذرات افزایش می یابد. همان طور که در شکل ۵ (مربوط به نمونه کوپلیمر استیرن بوتیل آکریلات پایدار شده با لاپونیت XLS است) مشاهده می شود، با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس نسبت به مونومر، اندازه ذرات کاهش می یابد [۲۲]. این کاهش اندازه ذرات در جدول ۲ قابل مشاهده است. در این جدول، اطلاعات مربوط به پلی آکریل آمید سنتز شده با پیکرینگ امولسیون معکوس و پایدار شده با مونت موریلونیت است [۱۰].

در واقع با تعیین مقدار نانو ذرات می توان اندازه ذرات لاتکس تشکیل شده را کنترل کرد. اما، استفاده بیش از حد از نانوذرات برای رسیدن به اندازه ذرات کوچکتر باعث می شود تا مقداری از این ذرات به جای قرارگرفتن در سطح مشترک مونومر و فاز پیوسته، در درون فاز پیوسته قرار گیرند. وجود مقدار زیاد ذرات در فاز پیوسته می تواند در خواص فیلم تشکیل شده لاتکس زرهی آثار مخربی داشته باشد، مانند کاهش شفافیت، افزایش شکنندگی و ترک خوردگی. مقدار مناسب نانوذرات استفاده شده را می توان از برابر قرار دادن سطح مؤثر نانوذرات با سطح قطره ها به دست آورد. مثلاً در نمونه پایدار شده با لاپونیت، با فرض تک-پراکنش ذرات نانوخاک رس و یکسان بودن اندازه قطره های مونومر با استفاده از معادله (۲)، می توان درصد وزنی مناسب را بدست آورد [۹،۲۲]:

$$\frac{A_{clay}^{eff}}{A_{part}} = \frac{2}{3\pi} \left(\frac{dz}{h} \right) \left(\frac{m_{clay}}{m_{pol}} \right) \left(\frac{\rho_{pol}}{\rho_{clay}} \right) \quad (2)$$

در این معادله، dz قطر ذرات لاتکس (مونومر)، h ضخامت صفحات



شکل ۵- متوسط اندازه ذرات و نسبت سطح مؤثر نانوخاک رس به سطح ذرات لاتکس بر نسبت وزنی نانوخاک رس به مونومر [۱۰]. (شکل ۳). همچنین دیده شد، در حالت نامناسب بودن آبدوستی و آگریزی سطح ذرات نانو، قطره های لاتکس عاری از ذرات اند و نانوذرات بر سطح قطره های قرار نمی گیرند (شکل ۲).

متوسط اندازه ذرات و توزیع آن

برای به دست آوردن متوسط اندازه ذرات و توزیع آن از روش پراکندگی نور دینامیکی (dynamic Light scattering, DLS) استفاده می شود. مانند سایر روش های امولسیونی، که با افزایش مقدار عوامل فعال سطحی اندازه ذره کاهش می یابد، در روش پیکرینگ نیز با افزایش مقدار نانوذراتی که نقش پایدارکننده امولسیون را ایفا می کنند، اندازه ذرات لاتکس کاهش می یابد. به عبارتی، تعداد بیشتری ذره لاتکس با اندازه کوچکتر وجود خواهد داشت. توزیع

جدول ۲- اندازه ذرات لاتکس PAAM درصد وزنی نانوخاک رس.

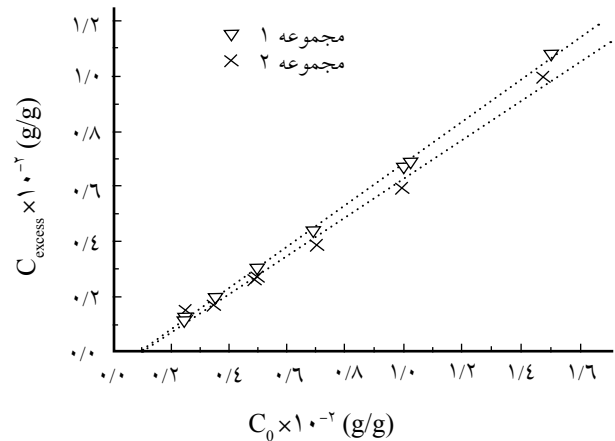
توزیع اندازه ذرات				مقدار کل مواد معدنی			
Dn (nm) ^f	PDI	Dz (nm) ^{d,e}	PDI	Dz (nm) ^{e,d}	مقدار ^a (wt%)	پس از پلیمرشدن	نانوخاک رس
	۰/۳۲	۹۸۱	۰/۳۳	۷۲۴	۲/۶	۲/۷	۳۰۰C
	۰/۲۷	۸۵۷	۰/۳۱	۶۷۷	۳/۹	۴/۱	۳۰۶C
۵۷ ± ۷۸۷	۰/۱۹	۸۰۲	۰/۲۴	۵۴۷	۶/۳	۶/۴	۳۰۵C
۶۹ ± ۶۷۴	۰/۳۰	۶۹۷	۰/۳۱	۵۰۸	۸/۲	۸/۳	۲۹۸C
۵۲ ± ۷۴۴	۰/۲۴	۷۴۹	۰/۳۰	۵۷۱	۸/۴	۸/۳	۳۱۲C
۴۸ ± ۷۰۶	۰/۲۴	۷۲۴	۰/۲۷	۵۵۲	۹/۴	۹/۶	۳۱۴C

(a) پیش از پلیمرشدن، (b) پس از پلیمرشدن، اندازه ذرات به دست آمده با DLS، (d,c) پیش از پلیمرشدن، (e) پس از

پلیمرشدن و (f) اندازه ذرات به دست آمده از روش SEM.

نانوخواک رس اضافی در فاز آبی منجر می‌شود. با استفاده از برخی معادلات که برای هر ذره خاص قابل تعمیم است (به شکل عمومی در پیکرینگ امولسیونی قابل استفاده نیستند) می‌توان اندازه ذرات لاتکس را پیش‌بینی کرد. البته می‌توانیم با توجه به شکل و هندسه انواع ذرات این روابط را برای ذرات دیگر نیز به دست آورد. برای نمونه استیرنی پایدار شده با ذرات نانوخواک رس لاپونیت ابتدا فرضیات زیر را در نظر گرفته و سپس معادلات را بر اساس آنها اثبات می‌کنند:

- ۱- سطح قطره‌های مونومر کاملاً از لاپونیت پوشیده شده باشد.
- ۲- قطره‌های مونومر و ذرات نانوخواک رس از نظر اندازه کاملاً یک‌دست باشند.
- ۳- اندازه ذرات لاپونیت نسبت به قطره‌های بسیار ناچیز باشد.
- ۴- ذرات لاپونیت برای ساده سازی به شکل مربع در نظر گرفته می‌شود. این واقعیت نیز در نظر گرفته شده که مقداری از ماده جامد مورد استفاده در سطح مشترک فاز آبی و قطره‌های مونومر و مقداری هم در فاز آبی به شکل اضافه پراکنده می‌شود. ابتدا مساحت سطح کل قطره‌ها و مساحت موثر حاصل از ذرات لاپونیت به دست می‌آید که



شکل ۶- نمودار غلظت اضافی محاسبه شده برای ذرات جامد که در فاز پیوسته باقی می‌ماند (C_{excess}) نسبت به غلظت اولیه ذرات جامد (C_0) [۲۳].

نانوخواک رس، m جرم ذرات نانوخواک رس و پلیمر و ρ چگالی ذرات پلیمر و نانوخواک رس است. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، نسبت وزنی مونومر به نانوخواک رس ۰/۰۸ است. نسبت بیش از این مقدار به وجود

جدول ۳- پلیمرشدن امولسیونی پیکرینگ استیرنی پایدار شده با لاپونیت و مقایسه اندازه ذرات نظری و تجربی [۲۳].

محاسبه شده		C_{excess} (mg/g)	C_0 (mg/g)	d_{oil} (nm)	m_{PS} (g)	m_{hex} (g)	m_{M} (g)	m_0 (g)	m_{water} (g)	
C_{excess} (mg/g)	d_{oil} (nm)									
۳/۰۳	۴۹۹/۳	۳/۰۲	۵/۰۱	۴۹۵/۷	۸/۴۰	۰/۴۰۴	۱۰/۰۰۳	۰/۵۰۲	۱۰۰/۲	مجموعه ۱
۱/۱۶	۶۱۵/۴	۱/۲۵	۲/۵۳	۶۵۸/۳	۷/۱۳	۰/۴۲۳	۱۰/۱۸۶	۰/۲۵۵	۱۰۰/۸	
۱/۱۲	۶۴۷/۱	۱/۱۱	۲/۴۸	۶۴۳/۲	۷/۴۶	۰/۴۰۲	۱۰/۰۰۹	۰/۲۴۹	۱۰۰/۵	
۱/۹۱	۵۸۷/۹	۱/۹۶	۳/۵۲	۶۰۷/۹	۸/۱۳	۴۰۴/۰	۱۰/۰۳۱	۰/۳۵۵	۱۰۱/۰	
۴/۴۷	۴۰۰/۹	۴/۴۱	۶/۹۰	۳۹۱/۵	۸/۳۴	۰/۴۰۵	۹/۹۲۸	۰/۶۹۳	۱۰۰/۴	
۱۰/۶۵	۲۲۷/۰	۱۰/۸۰	۱۵/۰۸	۲۳۴/۸	۸/۵۲	۰/۴۰۱	۱۰/۰۲۷	۱/۵۰۱	۹۹/۵	
۶/۸۴	۲۹۸/۶	۶/۷۲	۱۰/۰۴	۲۸۷/۸	۸/۱۱	۰/۴۰۱	۱۰/۰۱۴	۱/۰۰۴	۱۰۰/۰	مجموعه ۲
۹/۵۹	۲۲۷/۹	۹/۹۴	۱۴/۷۸	۲۴۴/۳	۹/۸۶	۰/۸۰۹	۹/۹۶۶	۱/۵۰۸	۱۰۲/۰	
۱/۱۰	۷۲۴/۰	۱/۳۱	۲/۵۳	۸۴۶/۵	۸/۲۶	۰/۸۱۰	۱۰/۰۲۵	۰/۲۵۳	۱۰۰/۰	
۲/۸۲	۴۸۹/۹	۲/۶۲	۵/۰۱	۴۴۹/۳	۸/۷۰	۰/۸۴۲	۱۰/۰۲۱	۰/۵۰۷	۱۰۱/۲	
۱/۷۹	۵۳۸/۱	۱/۹۴	۳/۵۲	۵۸۹/۵	۷/۳۹	۰/۸۰۸	۱۰/۰۱۶	۰/۳۵۴	۱۰۰/۴	
۴/۲۱	۳۵۹/۰	۳/۸۴	۷/۰۱	۳۱۷/۱	۸/۰۲	۰/۸۲۰	۱۰/۰۳۰	۰/۷۰۱	۱۰۰/۰	
۶/۲۰	۳۱۶/۵	۵/۹۲	۹/۸۹	۲۹۴/۰	۹/۵۷	۰/۸۰۳	۱۰/۰۷۷	۰/۹۹۵	۱۰۰/۶	
۱/۷۵	۶۱۵/۰	۱/۶۹	۳/۴۷	۵۹۴/۲	۸/۴۶	۰/۸۳۳	۱۰/۰۱۴	۰/۳۴۸	۱۰۰/۳	
۲/۸۶	۴۷۷/۹	۲/۷۸	۵/۰۶	۴۶۱/۰	۸/۴۴	۰/۸۱۷	۱۰/۰۴۷	۰/۵۰۵	۹۹/۹	
۱/۰۷	۶۶۳/۹	۱/۳۵	۲/۴۸	۸۳۰/۳	۷/۴۱	۰/۸۰۰	۱۰/۰۰۹	۰/۲۴۸	۹۹/۹	

ذره را محاسبه کرد. در **جدول ۳** مشاهده می شود، مقادیر محاسبه شده به مقادیر تجربی نزدیک است [۲۳].

اثر افزایش مقدار ذره پایدار کننده بر سرعت واکنش ها

با استفاده از وزن سنجی درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان را برای مقادیر مختلف پایدارکننده می توان اندازه گرفت. آزمایشات انجام شده نشان می دهد، با افزایش مقدار نانوذرات درجه تبدیل یا عبارت دیگر سرعت واکنش افزایش می یابد که احتمالاً به دلیل کم شدن اختتام دومولکولی در داخل ذرات و افزایش غلظت کلی رادیکال ها خواهد بود [۲۲، ۲۳].

نتیجه گیری

با توجه به آب پایه بودن روش پیکرینگ امولسیون و عدم استفاده از مواد فعال در سطح در آن، می توان گفت این روش دارای خطرات زیست محیطی بسیار کمتری است. ساده بودن و عدم استفاده از دستگاه های پیچیده، سنتز نانوکامپوزیت در یک مرحله، عدم نیاز به جداسازی مواد فعال در سطح، ارتقای خواص فیزیکی و مکانیکی و ایجاد سدی قوی در برابر آب و گازها از دیگر مزایای این روش است. همچنین با توجه به اندازه ذرات جامد و مقدار آن و نیز روش های مختلف پلیمرشدن امولسیون می توان به محدوده گسترده ای از اندازه ذرات لاتکس دست پیدا کرد. با توجه به اینکه ذرات حاصل از این روش به شکل هسته-پوسته اند می توان در سامانه های خودترمیم شونده، دارورسانی، عایق های رطوبتی و غیره استفاده شوند.

مراجع

1. Sun Q. and Deng Y., Polymer/Nanoclay Nanocomposites for Paper Barrier Coating, TAPPI International Conference on Nanotechnology, 2006.
2. Ramsden W., Separation of Solids in the Surface-Layers of Solutions and 'Suspensions' (Observations on Surface-Membranes, Bubbles, Emulsions, and Mechanical Coagulation) Proc. R. Soc. London, 72, 156-164, 1903.

با حاصل ضرب تعداد ذرات در سطح آنها برابر است. سپس، این دو مقدار با هم مساوی قرار داده می شود. a_{oil} و a_{part} به ترتیب مساحت سطح قطره های مونومر و ذرات لاپونیت است. d_{oil} و d_{part} هم به ترتیب قطر قطره های مونومر و ذرات لاپونیت است:

$$a_{oil} = \pi d_{oil}^2, a_{part} = d_{part}^2 \quad (۳)$$

با جایگزینی در روابط می توان مقدار m_{surf} را محاسبه کرد که عبارت خواهد بود از :

$$N_{oil} = \frac{m_{oil}}{\rho_{oil} \frac{\pi d_{oil}^3}{6}} \quad (۴)$$

$$N_{part} = \frac{4(\frac{m_{surf}}{\rho_{part}})}{\pi d_{part}^2 h} \quad (۵)$$

$$N_{oil} a_{oil} = N_{part} a_{part} \quad (۶)$$

$$m_{surf} = \frac{3\pi}{2} \left(\frac{\rho_{part}}{\rho_{oil}} \right) \left(\frac{h}{d_{oil}} \right) m_{oil} \quad (۷)$$

$$C_{excess} = C_0 - \frac{3\pi}{2} \left(\frac{\rho_{part}}{\rho_{oil}} \right) \left(\frac{h}{d_{oil}} \right) C_{oil} \quad (۸)$$

با استفاده از دستگاه DLS مقادیر d_{oil} برای C_0 های مختلف و با جای گذاری d_{oil} و سایر پارامترها، مقادیر C_{excess} برای مقادیر C_0 متناظر به دست می آید. با رسم نمودار آن معادله خط به دست می آید.

همان طور که در **شکل ۶** مشاهده می شود، نمودار رسم شده خطی است [۲۳]. سپس، می توان با استفاده از معادله خط برای C_0 های مختلف مقدار C_{excess} را به دست آورد و با معادله (۸) مقدار اندازه

3. Pickering S.U., CXCVI. Emulsions, J. Chem. Soc. Trans., 1907.
4. Hohenstein W.P., The Method of Polymerization in Suspension, Polym. Bull., 1, 13-16, 1945.
5. Hohenstein W.P., Mark H., Polymerization of Olefins and Diolefins in Suspension and Emulsion, J. Polym. Sci., 1, 127-145, 1946.

6. Wiley R.M., Limited Coalescence of Oil Droplets in Coarse Oil-in-water Emulsions, *J. Colloid Sci.*, 9, 427-437, 1954.
7. Wiley R.M., Clay Thickened Suspension Polymerization Process with Plug Flow, US Patent: 2,886,559, 1959.
8. Wiley R.M., Quiescent Suspension Polymerization, US Patent: 2,932, 629, 1960.
9. Cauvin S., Colver P.J., and Bon S.A.F., Pickering Stabilized Miniemulsion Polymerization: Preparation of Clay Armored Latexes, *Macromolecules*, 38, 7887-7889, 2005.
10. Voorn D.J., Ming W., and van Herk A.M., Clay Platelets Encapsulated Inside Latex Particles, *Macromolecules*, 39, 4654-4656, 2006.
11. Choi Y.S., Xu M., and Chung I.J., Synthesis of Exfoliated Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS) Clay Nanocomposites: Role of Clay as a Colloidal Stabilizer, *Polymer*, 46, 531-538, 2005.
12. Tiarks F., Landfester K., and Antonietti M., Silica Nanoparticles as Surfactants and Fillers for Latexes Made by Miniemulsion Polymerization, *Langmuir*, 17, 5775-5780, 2001.
13. Zgheib N., Putaux J.L., Thill A., D'Agosto F., Lansalot M., and Bourgeat-Lami E., Stabilization of Miniemulsion Droplets by Cerium Oxide Nanoparticles: A Step toward the Elaboration of Armored Composite Latexes, *Langmuir*, 28, 14, 6163-6174, 2012.
14. Chen T., Cloverp J., Bon S.A.F., Organic-Inorganic Hybrid Hollow Spheres Prepared from TiO₂-Stabilized Pickering Emulsion Polymerization, *Adv. Mater.*, 19, 17, 2286-2289, 2007.
15. Zoppe O.J., Venditti A.R., and Rojas J.O., *J. Colloid Interface Sci.*, 369, 202-209, 2012.
16. Daniels R., Galenic Principles of Modern Skin Care Products, http://www.scf-online.com/english/25_e/galenic_25_e.htm#Surfactantfree, 13 August 2012.
17. Duan I., Chen M., Zhou S., and Wu I., Synthesis and Characterization of Poly(N-isopropylacrylamide)/Silica Composite Microspheres via Inverse Pickering Suspension Polymerization, *Langmuir*, 25, 3467-3472, 2009.
18. Utracki L.A. and Kamalm R., Clay-containing Polymeric Nanocomposites, *Arab. J. Sci. Eng.*, 27, 1c, 2002.
19. Greesh N., Sanderson R., and Hartmann P.C., Preparation of Polystyrene Colloid Particles Armored by Clay Platelets via Dispersion Polymerization, *Polymer*, 53, 708- 718, 2012.
20. Ianchis R., Donescu D., Petcu C., Ghiurea M., Anghel D.F., Stanga G., and Marcu A., Surfactant-free Emulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Silylated Montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, 45, 164-170, 2009.
21. Schall D. and Hermess A., Aqueous Traffic Paint and Method of Application, US Patent: 2005/0032933.
22. Teixeira R.F.A., McKenzie S.H., Boyd A.A., and Bon S.A.F., Pickering Emulsion Polymerization Using Laponite Clay as Stabilizer to Prepare Armored "Soft" Polymer Latexes, *Macromolecules*, 44, 7415-7422, 2011.
23. Bon S.A.F. and Colver P.G., Pickering Miniemulsion Polymerization Using Laponite Clay as a Stabilizer, *Langmuir*, 23, 8316-8322, 2007.
24. Colard C.A.L., Teixeira R.F.A., and Bon S.A.F., Unraveling Mechanistic Events in Solids-Stabilized Emulsion Polymerization by Monitoring the Concentration of Nanoparticles in the Water Phase, *Langmuir*, 26, 7915-7921, 2010.
25. Colver P.G., Colard C.A.L., and Bon S.A.F., Multilayered Nanocomposite Polymer Colloids Using Emulsion Polymerization Stabilized by Solid Particles, *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 16850-16851, 2008.