

اثر غلظت مونومر بر سینتیک پلیمر شدن امولسیون وینیل استات و متیل آکریلات بدون امولسیون کننده

Effect of Monomer Concentration on the Kinetics of Emulsifier - free Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate

حمیدرضا محمدی بیگی *

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۶۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۸۸/۸/۲۹، پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۳

چکیده

در این پژوهش، اثر غلظت مونومر بر سینتیک پلیمر شدن امولسیون وینیل استات و متیل آکریلات بدون امولسیون کننده مطالعه شده است. واکنشهای پلیمر شدن با آغازگر پواسیم بر سولفات انجام شده‌اند. عکسهای میکروسکوپ الکترونی تشکیل لاکسیمهای تک توزیعی پلی وینیل استات و پلی متیل آکریلات به ترتیب با قطرهای ذره بین ۴۴۳-۱۴۶ nm و ۴۹۷-۱۱۲ nm باستان می‌دهد. پکتواحتی اندازه ذرات بیانگر آن است که در ابتدای پلیمر شدن هسته‌زایی پایدار ذرات رخ می‌دهد. سرعت پلیمر شدن به ترتیب متناسب با توان ۰.۸۸- و ۱/۵ غلظت اولیه مونومر وینیل استات و متیل آکریلات است. با افزایش غلظت مونومر قطر متوسط ذرات افزایش و تعداد آنها کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش انحلال پذیری مونومر در آب قطر متوسط ذرات کاهش پیدا می‌کند و توزیع آنها بهتر می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلیمر شدن امولسیون، بدون امولسیون کننده، هسته‌زایی همگن، وینیل استات، متیل آکریلات

Key Words: emulsion polymerization, emulsifier - free, homogeneous nucleation, vinyl acetate, methyl acrylate

مقدمه

مجاورت آغازگر محلول در آب پیشنهاد شده است مونومرهایی که انحلال پذیری کمی در آب دارند (مانند استیرن) در فاز آبی تا رادیکالهای الیگومری پلیمر می‌شوند. این رادیکالها گروههای انتهایی یونی دارند که فعال کننده سطحی‌اند و نقش میسلها را در بک پلیمر شدن امولسیون بازی می‌کنند. در این مطالعات برای مونومرهای با انحلال پذیری بیشتر در آب (وینیل استات و متیل آکریلات)، سینتیک اسمیت ابوارت مشاهده نمی‌شود و ذرات نازیب کردن زنجیرهای در حال رشد که به طول زنجیر بحرانی رسیده‌اند تشکیل می‌شوند. در هر حالت پلیمر شدن در ذرات منورم شده از مونومر ادامه می‌یابد. پایداری

در حالهای اخیر پلیمر شدن امولسیون در غیاب امولسیون کننده به عنوان بک روش برای تولید لاکسیمهای تک توزیعی و عاری از ناخالصی بطور گسترده مورد توجه واقع شده است [۱-۳]. در این پلیمر شدن، ذرات پلیمر با گروههای انتهایی آغازگرهای یونی پایدار می‌شود [۴-۷]. چند مکانیسم هسته‌زایی ذره و رشد طی پلیمر شدن بدون امولسیون کننده پیشنهاد شده است [۸-۱۱]. معمولاً فرایند واقعی وابسته به انحلال پذیری مونومر در آب است [۱۲]. مثلاً، در

*پایان کار: H.Mohammadbegović@prosy.ppi.ac.ir

جدول ۱- شرایط سنتز و خواص لانکهای وینیل استات و متیل آکریلات (شرایط واکنش: سرعت همزن برابر با ۳۵۰ rpm، $T=60^{\circ}C$ و $[I]=0.02 \text{ mol dm}^{-3}$)

تعداد ذرات ($N_p \times 10^{-12}$)	قطر ذره (nm)		$R_p, 10^{-2}$ (mol/L.s)	درجه تبدیل	M_n (g/L)	شماره آزمایش	سریه
	LLS	TEM					
—	—	—	۰/۳۰۶۵	۰/۶۶	۶/۲۵	A	۱
—	—	—	۰/۸۳۳۹	۰/۷۹	۹/۳۷۵	B	
۳/۷۰۴۸	۱۴۹	۱۴۷	۱/۷۵۲۳	۰/۸۱	۱۲/۵	C	
۳/۴۱۵۹	۱۷۷	۱۷۷/۶	۲/۶۹۳	۰/۸۴	۱۸/۷۵	D	
—	—	—	۲/۶۴۶۱	۰/۹۴	۲۱/۸۷۵	E	
۲/۷۹۸	۲۱۲	۲۱۴	۳/۸۶۹۵	۰/۸۹	۲۵	F	
۲/۳۲۱۱	۲۸۸	۲۸۹	۷/۲۶۱۵	۰/۹۲	۵۰	G	
—	—	۳۱۲	۷/۷۴۵۷	۰/۹۴	۷۵	H	
۲/۸۵۵۴	۳۴۱	۳۴۳	۱۰/۰۲۰۷	۰/۹۴	۱۰۰	I	
۱/۶۷۶۲	۴۴۳	۳۴۸	—	۰/۹۷	۱۲۵	J	
۷/۶۵۱	۱۱۲	۱۱۰/۳	۰/۹۸۴۷	۰/۷۳	۱۲/۵	K	۲
۸/۰۱۵۶	۱۴۴	۱۴۲	۲/۲۶۲۷	۰/۸۱	۲۵	L	
۵/۲۳۵۴	۱۹۳	۱۹۵	۴/۹۷۳	۰/۸۵	۳۷/۵	M	
۱/۹۱۹۶	۳۰۱	۲۹۹	۷/۵۰۱۱	۰/۸۹	۵۰	N	
۱/۶۱۵۹	۳۴۲	۳۴۳/۵	۱۰/۷۱۸۶	۰/۸۸	۶۲/۵	O	
۰/۶۲۲۴	۴۹۷	۴۹۹	۱۶/۵۲۳۶	۰/۸۷	۷۵	P	

الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss EM ۹۰۰ و تفرقی نور لیزر مدل ۶۳۳ SEM استفاده شده است.

روشها

واکنش پلیمر شدن به شیوه ناپیوسته در یک راکتور دوجداره شیشه‌ای یک لیتری مجهز به همزن مکانیکی و در حمام آب، که قابلیت نگهداری دمای مخلوط واکنش را در دمای تنظیم شده $60 \pm 0.5^{\circ}C$ دارد، زیر اتمسفر گاز نیتروژن با خلوص بالا انجام شده است. ابتدا، محلول بافر (g/۱۲۶) سدیم بی‌کربنات، g/۷۲۰ آب به راکتور منتقل می‌شود تا به دمای واکنش برسد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه تحت جابجایی با گاز نیتروژن، در حالی که با همزن در راکتور به هم زده می‌شود، قرار می‌گیرد. در مرحله بعد، مونومر به راکتور اضافه می‌شود و به مدت ۵ دقیقه تحت جابجایی با گاز نیتروژن قرار می‌گیرد. در نهایت، محلول آگارگر (g/۳۰ آب - g/۴۰۵۵۵) پتاسیم پرمولفات) به راکتور تزریق می‌شود. از آن پس پلیمر شدن به مدت ۲ ساعت در دمای معین ادامه می‌یابد. معلوم شده است که اغلب سرعت پلیمر شدن و اندازه ذرات در سرعت‌های همزن ۴۰۰ - ۲۰۰ rpm تغییر نمی‌کند [۱۲]. ضمن این آزمایش‌ها سرعت همزن در ۳۵۰ rpm ثابت شده است.

ذرات لانکس وابسته به ماهیت سطوح ذرات است. شرایط این سطوح می‌تواند بلندت تحت تأثیر وجود امولسیون کننده جذب شده قرارگیرد. پایداری ذرات بدون وجود امولسیون کننده نیز می‌تواند با گروه‌های عاملی روی سطح، یعنی انتهای گروه‌های یونی آگارگر، حاصل شود.

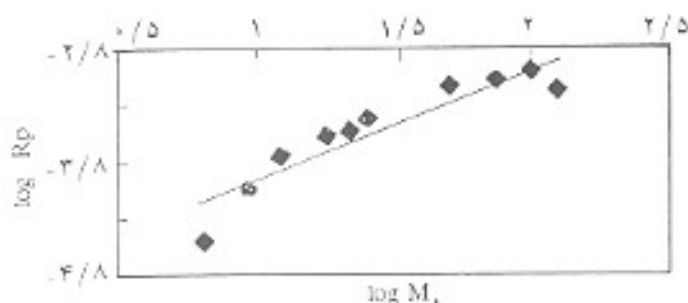
تجربی

مواد

مونومرهای وینیل استات (VAc) و متیل آکریلات (MA) از درجه آزمایشگاهی با تقطیر در خلاء از بازدارنده جدا شده‌اند. آگارگر پتاسیم پرمولفات محصول پاتریک با عملیات تبلور خالص شده است. آب دوبار تقطیر شده به عنوان فاز پیوسته در پلیمر شدن مصرف شده و از سدیم بی‌کربنات محصول مرکب بطور مستقیم بدون خلص سازی بیشتر استفاده شده است.

دستگاهها

برای اندازه‌گیری قطر ذرات و توزیع اندازه آنها از میکروسکوپ

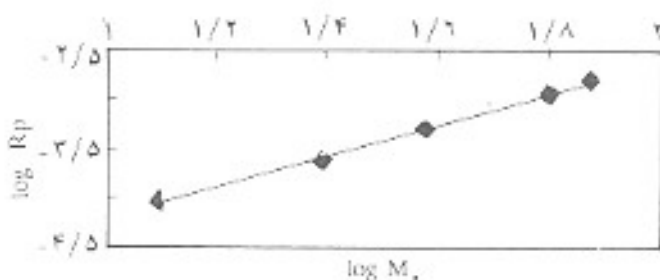


شکل ۲- نمودار $\log R_p$ بر حسب $\log M_1$ برای ویل استات (شرایط در جدول ۱ داده شده است).

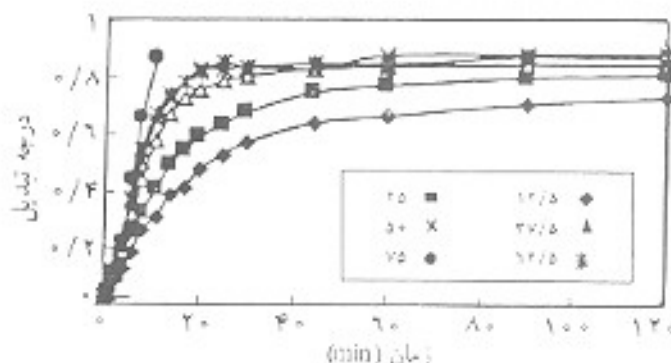
پس از تولید ذرات، هنگامی که غلظت آنها بسیار زیاد است، احتمالاً پلیمرشدن در فاز آبی منجر به تشکیل رادیکالهای الیگومری با وزن مولکولی کم می‌شود که به وسیله ذرات قبل از آنکه تا اندازه بحرانی رشد کنند، احاطه می‌شوند. نقش این رادیکالهای الیگومری در کل فرایند مطابق با رفتار معمول رادیکالهای فعال محلول در آب است. در حالت پایان یافتن آنها در فاز آبی، رادیکالهای الیگومری نیز مسکن است به صورت عوامل فعال در سطح عمل کرده و در پایداری ذرات شرکت کنند.

جدول ۱ نشان می‌دهد که قطر نهایی ذرات با افزایش غلظت اولیه مونومر (M_1) افزایش می‌یابد. از جدول ۱ بنظر می‌رسد که غلظت مونومر بیشتر منجر به تعداد ذرات کمتر می‌شود. این مسأله را می‌توان به صورت زیر توجه کرد:

در پلیمرشدن امولسیون بدون امولسیون کننده، که در آن از آغازگر یونی استفاده می‌شود، ذرات پلیمر با گروه‌های انتهایی یونی آغازگر پایدار می‌شوند. غلظت کم آغازگر گروه‌های انتهایی یونی کمی برای پایدار کردن ذرات پلیمری فراهم می‌کند. در این آزمایشها، غلظت آغازگر ثابت نگهداشته می‌شود و غلظت مونومر افزایش می‌یابد. بنابراین، غلظت گروه‌های انتهایی یونی در سطح ذره در یک درجه



شکل ۳- نمودار $\log R_p$ بر حسب $\log M_1$ برای متیل آکریلات (شرایط در جدول ۱ داده شده است).



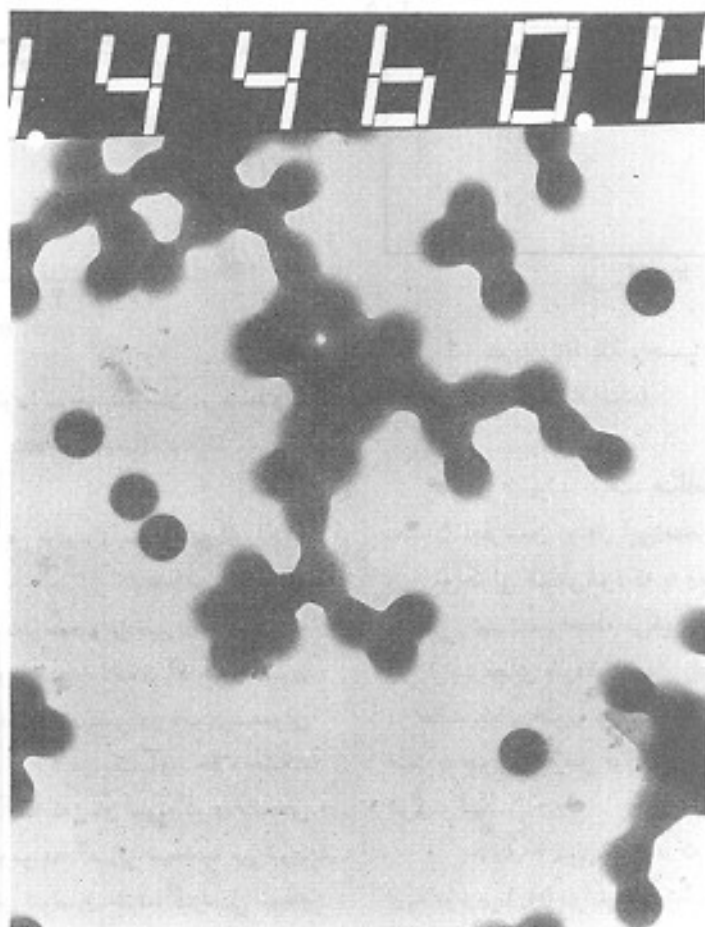
شکل ۴- نمودار درجه تبدیل مونومر بر حسب زمان در غلظتهای متفاوت مونومر (شرایط در جدول ۱ داده شده است).

برای اندازه گیری درصد تبدیل مونومر، نمونه‌هایی از راکتور در زمانهای متفاوت برداشت شده است. حجم این نمونه‌ها نسبتاً کم است تا ترکیب محصول در محیط واکنش بطور محسوس تغییری نکند. نمونه به یک ظرف آلومینیومی منتقل شده و با استفاده از ۵ ppm هیدروکینون واکنش متوقف می‌شود. محتوای ظرف آلومینیومی در دمای معمولی تخفیر می‌شود. نمونه در دمای $40^\circ C$ در یک آون خلاء خشک می‌شود تا وزن ثابت بدست آید. از آنجا که زمان نمونه‌گیری مشخص است، درصد تبدیل محصول مونومر به آماسی محاسبه می‌شود. خالص‌سازی و ته‌نشین پلیمر با روش توصیف شده گراسی انجام می‌شود [۱۴].

نتایج و بحث

جدول ۱ شرایط سنتز لانتکها همراه با خواص آنها را نشان می‌دهد. در شکل ۱ نمودار تجربی درجه تبدیل بر حسب زمان برای پلیمرشدن امولسیون بدون امولسیون کننده متیل آکریلات ارائه شده است. ذرات نهایی پلیمر دارای اندازه‌های تقریباً یکسان در هر آزمایش است.

از شکل ۱ بنظر می‌رسد که در غیاب امولسیون کننده سرعت پلیمرشدن امولسینی در محدوده گسترده‌ای از درجه تبدیل تقریباً ثابت می‌ماند. در پلیمرشدن امولسینی معمولی، گاهی بگنواختی اندازه ذرات به محدودیت‌های هسته‌زایی ناشی از وجود مقادیر محدودی از امولسیون کننده نسبت داده می‌شود. بگنواختی واضح اندازه ذرات مشاهده شده در آزمایشهای بالا دلیل دیگری برای این نتیجه‌گیری است، چون هیچ امولسیون کننده‌ای در سیستم وجود ندارد. اگر هسته ذره اولیه‌ای از طریق فرایند پلیمرشدن تولید شود، توزیع باریک اندازه ذرات نشان می‌دهد که ذرات پایدار جدید بعد از مرحله اولیه تشکیل شده‌اند.



شکل ۴- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه ۱۱ با بزرگنمایی ۱۲K.

از عکسهای میکروسکوپ الکترونی لانتکسها نیز مشاهده می شود که با افزایش انحلال پذیری مونومر در آب اندازه ذرات کاهش می یابد و توزیع آنها پهن می شود. شکل ۴ عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه ۱۱ را با بزرگنمایی ۱۲K نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، تعداد دانه ها برای محاسبه کافی نیست که به دلیل نبود امکانات مناسب برای نمونه سازی بوده است. این نقص یا عکسبرداری از نقاط مختلف نمونه ها و بدست آوردن تعداد مناسب دانه ها برای محاسبه برطرف شد. افزایش انحلال پذیری مونومر در آب اندازه بحرانی رادیکالهای پلیمری را افزایش می دهد و در نتیجه، مرحله تشکیل هسته نیز افزایش می یابد و منجر به توزیع بهتر می شود.

نتیجه گیری

پلیمر شدن امولسیون وینیل استات و منیل آکریلات می تواند در غیاب

تبدیل معین کم می شود. به همین دلیل، پایداری ذره با افزایش غلظت مونومر کاهش می یابد و اغلب ذرات ناگنزر به تجمع با یکدیگر به شکل یکت ذره بزرگت می شوند. این امر موجب کاهش تعداد ذرات همراه با افزایش اندازه آنها می شود.

شکل ۲ نشان می دهد که Rp متناسب با توان 0.88 غلظت اولیه مونومر وینیل استات است. این نتیجه با نتایج بدست آمده توسط بروکس و همکارانش [۶] تفاوت دارد و میزان وابستگی سرعت به غلظت اولیه مونومر را با توان بیشتری نشان می دهد. در هر حال، نتایج این محققان از آزمایش با غلظتهای بسیار زیاد و دمای کمتر بدست آمده است. افزایش دما باعث ازدیاد انحلال پذیری مونومر در آب می شود و در نتیجه واکنشهای رشد را سرعت می بخشد.

شکل ۳ نشان می دهد که Rp متناسب با توان $1/5$ غلظت اولیه مونومر منیل آکریلات است. این نتیجه بیان می کند که با افزایش انحلال پذیری مونومر در آب سرعت پلیمر شدن به غلظت مونومر وابستگی بیشتری دارد.

4. Yeliseyeva V. I.; *Emulsion Polymerization*; Pirma I. (Ed.), Ch. 7, Academic, 1982.
5. Moustafa A. B., Abdel-Hakim A. A. and Mohamed G. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **63**, 239-46, 1997.
6. Brooks B. W. and Wang J.; *Polymer*; **34**, 119-23, 1993.
7. Arai M., Arai K. and Saito S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **18**, 2811-21, 1980.
8. Song Z. and Poshleit G. W.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **28**, 2359-92, 1990.
9. Hansen F. K. and Ugelstad J.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **16**, 1953-79, 1978.
10. Arai M., Arai K. and Saito S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **17**, 3655-65, 1979.
11. Fitch R. M. and Tsui C. H.; *Polymer Colloids*; Plenum, New York, 73-101, 1971.
12. Tanrisever T., Okey O. and Sonmezoglu I. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**, 485-93, 1996.
13. Arai K., Arai M., Iwasaki S. and Saito S.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **19**, 1203-15, 1981.
14. Grassie N.; *Trans. Faraday Soc.*; **48**, 379, 1952.

امولسیون کننده انجام شود. تولید ذرات تک اندازه بیانگر آن است که تعداد ذرات پایدار بعد از مراحل اولیه پلیمر شدن افزایش نمی‌یابد. سرعت پلیمر شدن و پیل استات و متیل آکریلات به ترتیب متناسب با توان $0.88/0$ و $1/5$ غلظت اولیه مونومر است. با افزایش غلظت مونومر تعداد ذرات کاهش و اندازه آنها افزایش می‌یابد. افزایش انحلال پذیری مونومر در آب اندازه ذرات را کاهش و توزیع اندازه ذرات را پهن می‌کند.

قدردانی

بدین وسیله از راهنمایها و تلاشهای آقای دکتر شهریار سجادی اسامی قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Goodwin J. W., Ottewill R. H., Pelton R., Vianello G. and Yates D. E.; *Br. Polym. J.*; **10**, 173-180, 1978.
2. Moustafa A. B., Abdel-Hakim A. A. Sayyah S. M. and Mohamed G. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **66**, 711-15, 1997.
3. Chen Y. C., Lee C. F., and Chiu W. Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**, 2235-44, 1996.