

مقدمه‌ای بر پلیمر شدن میکروامولسیون

An Introduction to Microemulsion Polymerization

محمد عطایی، فرامرز افشار طارمی
مرکز تحقیقات پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

پلیمر شدن میکروامولسیون روشی است که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است. مشکل عدم پایداری ترمودینامیکی و توزیع اندازه ذرات بهن که در امولسیونهای معمولی وجود دارد، در میکروامولسیونها برطرف شده است. در این مقاله سیستمهای میکروامولسیون، طبقه بندی، شرایط تشکیل و عوامل موثر بر پایداری آنها بررسی می‌شود. همچنین پلیمر شدن در میکروامولسیونهای مستقیم و معکوس و خواص و کاربرد آنها مورد بحث قرار می‌گیرد.

در مورد میکروامولسیونهای مستقیم، مدل سینتیکی پیشنهادی گو (Guo) و همکاران (۱۹۹۲) به طور خلاصه ارائه می‌شود. در این مدل، روابط براساس هسته گذاری در قطرات میکروامولسیون نوشته شده و پارامترهای مدل با مقادیر تجربی مقایسه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: میکروامولسیون، امیسل، پلیمر شدن میکروامولسیون، فعال کننده سطحی، پلیمر شدن میکروامولسیون معکوس

Key Words: microemulsion, micelle, microemulsion polymerization, surfactant, inverse microemulsion polymerization

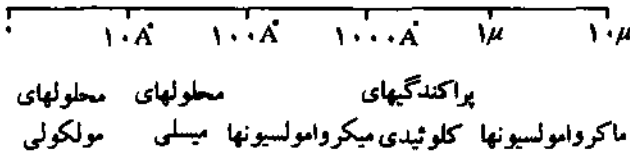
مقدمه

آلی، مثلاً یک روغن، حل شود برحسب مقدار روغن حل شده حالتی مختلفی پیش می‌آید. اگر مقدار روغن کم باشد، مولکولهای ناقطبی آن در کنار زنجیر آلکیلی فعال کننده سطحی قرار می‌گیرند و کلوخه‌هایی تشکیل می‌شوند که گاهی به آنها میسلهای متورم شده (swollen micelles) می‌گویند. با افزایش مقدار روغن، در حالی که غلظت فعال کننده سطحی ثابت است، میسلها به رشد خود ادامه می‌دهند. سرانجام، این کلوخه‌ها آنقدر بزرگ می‌شوند که روغن درون آنها خواص توده (bulk)

میکروامولسیونها مخلوطهایی همگن از روغن، آب و یک جزء دو خصلتی (amphiphile) هستند که از نظر ترمودینامیکی پایدارند. این مخلوطها معمولاً شفاف‌اند و گرانی کمی دارند [۱ و ۲ و ۳ و ۴]. وقتی در محلولی از آب و یک فعال کننده سطحی (surfactant) که در آن غلظت فعال کننده سطحی بیشتر از غلظت بحرانی میسلها، (critical micelles concentration) CMC، است مولکولهای ناقطبی

میسلهای متورم شده، میکروامولسیون و ماکروامولسیون کاملاً روشن و واضح نیست [۱].

میکروامولسیونها دارای قطره‌های فوق العاده کوچکی هستند، اندازه آنها کوچکتر از طول موج نور مرئی است و بنابراین شفاف به نظر می‌رسند [۶]. حدود اندازه قطره‌ها در این سیستمها در شکل ۱ ارائه شده است.



شکل ۱ - نموداری از ابعاد فاز پراکنده در سیستمهای مختلف [۳]

با توجه به این اندازه کوچک، یکی از خواص بسیار اساسی در یک سیستم روغن - آب که تشکیل میکروامولسیون می‌دهند، کشش بین سطحی (interfacial tension) بین فازهای روغن و آب است. برای قطره‌ای با قطر ۱۰ نانومتر، سطح مشترک یک سانتی متر مکعب از فاز پراکنده ۶۰۰ متر مربع خواهد بود. برای تشکیل یک میکروامولسیون باید انرژی آزاد تشکیل آن منفی باشد. اگر کشش بین سطحی مقداری مثبت باشد، برای تولید چنین سطح عظیمی، انرژی آزاد تشکیل مقدار مثبت بزرگی خواهد شد. در ۱۹۵۹ شولمن (Schulman) و همکاران پیشنهاد کردند که کشش بین سطحی در میکروامولسیونها صفر یا حتی منفی است و نیز نقش اصلی فعال کننده سطحی کمکی کاهش کشش بین سطحی به چنین مقادیر کوچکی می‌باشد.

کشش بین سطحی لازم را می‌توان با در نظر گرفتن عامل مهم در انرژی آزاد تشکیل میکروامولسیون، تخمین زد. این عامل تغییر آنتروپی پیکربندی (ΔS_{cont}) در تقسیم فاز پراکنده به چنین قطره‌های کوچکی می‌باشد. ΔS_{cont} را می‌توان با عبارتی تقریبی به صورت زیر بیان کرد:

$$(\Delta S_{cont}) = -nK [\ln\Phi + ((1-\Phi)/\Phi) \cdot \ln(1-\Phi)] \quad (1)$$

که در آن n تعداد قطره‌های فاز پراکنده، K ثابت بولترمن و Φ کسر حجمی فاز پراکنده است.

بنابراین تغییر انرژی آزاد تشکیل میکروامولسیون به طور ساده می‌تواند به صورت مجموع انرژی آزاد تشکیل یک سطح مشترک به مساحت A (معادل $4\pi a^2$ در قطره) و آنتروپی پیکربندی بیان شود:

$$(\Delta G_{form}) = n \cdot 4\pi a^2 \cdot \sigma_{12} - T \Delta S_{cont} \quad (2)$$

که در آن σ_{12} کشش بین سطحی بین فازهای ۱ و ۲ و a شعاع قطره‌های فاز پراکنده است. با جایگزینی معادله ۱ در معادله ۲ می‌توان حداکثر کشش بین سطحی را محاسبه کرد که موجب یک تغییر منفی در انرژی آزاد

روغن را خواهد داشت. در این حالت می‌توان در نظر گرفت که روغن توسط فعال کننده سطحی بیشتر امولسیفای شده است تا حل شود. تا زمانی که مخلوط خود به خود شکل نگیرد، کدر است و فازها از هم جدا نمی‌شوند و سیستم از نظر ترمودینامیکی پایدار است [۱ و ۵]. به این مخلوط میکروامولسیون (microemulsion) می‌گویند. لحظه‌ای که روغن از حالت حل شده در میسلها به حالت میکروامولسیون تغییر می‌کند کاملاً مشخص نیست، ولی نکته مهم این است که در این مسیر خواص مخلوط تحت تاثیر قرار می‌گیرد [۱].

در سیستم بالا برای اختلاط مقدار بیشتر روغن (پس از تشکیل میکروامولسیون)، مخلوط احتیاج به صرف انرژی پیدا می‌کند [۱ و ۵]. این انرژی می‌تواند به صورت اختلاط سریع برای توزیع روغن در فاز پیوسته آبی باشد. با ادامه افزایش روغن، قطره‌های روغن آنقدر بزرگ می‌شوند که سیستم کدر می‌گردد، در این حالت مخلوط را به عنوان امولسیون معمولی یا ماکروامولسیون (macroemulsion) در نظر می‌گیرند [۱]. پس از تشکیل این امولسیون اگر سرعت به هم پیوستن قطره‌های فاز پراکنده به اندازه کافی پایین باشد، امولسیون می‌تواند برای مدت طولانی وجود داشته باشد، یعنی امولسیون می‌تواند پایداری سینتیکی قابل قبولی داشته باشد [۵]. هرچند تعیین دقیق خط جدایی میکروامولسیون و ماکروامولسیون مشکل است، ولی میکروامولسیونها با توجه به پایداری ترمودینامیکی و شفاف بودنشان از ماکروامولسیونها تشخیص داده می‌شوند [۱ و ۲ و ۳ و ۴ و ۵].

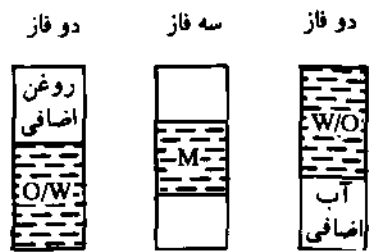
برای فعال کننده‌های سطحی که ترجیحاً در فاز روغن حل می‌شوند نیز سیستمهای مشابهی وجود دارد. در سیستمهای کاملاً بدون آب فعال کننده‌های سطحی در روغنهای ناقصی تشکیل کلوخه می‌دهند، ولی دارای یک غلظت بحرانی مشخص نیستند. این کلوخه‌ها که به عنوان میسلهای معکوس (inverse micelles) شناخته می‌شوند، خیلی کوچک و چند پراکنده (polydisperse) هستند. وقتی کلوخه‌های بزرگتر تشکیل می‌شوند، حفره‌هایی در میان گروههای قطبی که در کنار هم قرار گرفته‌اند به وجود می‌آید. این ساختار از لحاظ انرژی نامطلوب است. افزایش مقدار بسیار کمی آب به سیستم، این مشکل را رفع می‌کند چون آب این فضاهای خالی در مرکز میسلهای معکوس را اشغال می‌کند. وقتی مقدار آب افزایش یابد به این کلوخه‌ها میسلهای متورم شده گفته می‌شود که در آنها آب گروههای قطبی فعال کننده سطحی را آبیوشی می‌کند. اگر به مقدار کافی آب به سیستم اضافه شود، به طوری که آب در مرکز قطره‌ها خواص توده خود را دارا باشد، این سیستم میکروامولسیون آب در روغن نامیده می‌شود. درست مثل حالت روغن در آب اگر آب بیشتری به سیستم اضافه شود، برای تهیه یک پراکنده‌گی یکنواخت احتیاج به همزدن خواهیم داشت، این سیستم که کدر است و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار، امولسیون آب در روغن نامیده می‌شود. در این مورد هم مرزهای میان

می‌شود، که در واقع مفهوم آن تشکیل خود به خود میکروامولسیون است. معادله‌های ۱ و ۲ بسیار تقریبی هستند و برای به حساب آوردن برهم کنشهای بین قطره‌ها باید در هر دو معادله جملات اضافی منظور شوند [۱].

اساس نظری

طبقه بندی میکروامولسیونها

برخلاف امولسیونها که لزوماً از نوع آب در روغن یا روغن در آب می‌باشند، میکروامولسیونها می‌توانند ساختارهای متغیری داشته باشند [۸]. در شرایط ویژه برخی از فعال کننده‌های سطحی وقتی با آب و روغن مخلوط می‌شوند می‌توانند یک سیستم سه فازی تشکیل دهند. رفتار عمومی این سیستمها در شکل ۲ نشان داده شده است [۱].



افزایش دما (عوامل فعال سطحی غیر یونی)
 افزایش شوری (عوامل فعال سطحی یونی)

شکل ۲ - تغییرات ساختار میکروامولسیون با دما و میزان شوری. در هر مورد فعال کننده سطحی در ناحیه سایه خورده به مقدار بیشتری وجود دارد. در سیستم سه فازی میکروامولسیون شامل آب و روغن هر دو است.

طبقه بندی خاصی که اغلب برای نمودارهای سه فازی در مخلوطهای روغن، آب و جزء دو خصلتی مورد استفاده قرار می‌گیرد مربوط به ویتزور (۱۹۴۸) است که این سه نوع سیستم را به صورت زیر تعریف کرده است:

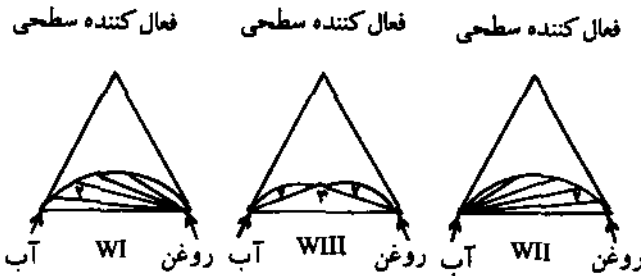
۱ - ویتزور I: در دمای پایین برای فعال کننده‌های سطحی غیر یونی و در غلظت الکترولیت پایین برای فعال کننده‌های سطحی یونی، فعال کننده سطحی ترجیحاً در آب حل می‌شود و میکروامولسیون روغن در آب (O/W) تشکیل می‌گردد.

۲ - ویتزور III: با بالا رفتن دما برای فعال کننده‌های سطحی غیر یونی یا افزایش غلظت الکترولیت در انواع یونی، سرانجام سیستم به سه فاز تقسیم می‌شود. فاز میانی شامل آب، روغن و بخش عمده فعال کننده

سطحی بوده و به آن میکروامولسیون فاز واسط (middle phase) گفته می‌شود.

۳ - ویتزور II: با افزایش دما در مورد اول یا افزایش غلظت الکترولیت در مورد دوم سیستم دوباره دو فازی می‌شود. ولی در این حالت فعال کننده سطحی به طور عمده در فاز روغن قرار دارد و یک میکروامولسیون آب در روغن را پایدار می‌کند.

نمودارهای فازی سه جزئی (روغن، آب، فعال کننده سطحی) برای این سیستمها در شکل ۳ نشان داده شده است [۱].



شکل ۳ - نمودارهای سه فازی ویتزور: در ناحیه دو فازی ترکیب درصد فازهای در حال تعادل از انتهای خطوط اتصال تعیین می‌شوند. در منطقه سه فازی در دما و شوری ثابت، ترکیب درصد فازها ثابت است و آنها را می‌توان از رئوس مثلث بالا تعیین کرد.

مشخص شده است که در مناطق غنی از آب و غنی از روغن، میکروامولسیون شامل قطره‌های یکنواخت کروی است که در یک محیط پیوسته پراکنده شده‌اند. اندازه قطره‌ها حدود ۰.۲-۱ میکرون است که شفافیت نوری این سیستمها را توجیه می‌کند. در منطقه غنی از آب قطره‌ها با روغن متورم و در آب پراکنده هستند (میکروامولسیون مستقیم یا میکروامولسیون روغن - آب). در منطقه غنی از روغن قطره‌ها با آب متورم و در روغن پراکنده‌اند (میکروامولسیون معکوس یا آب - روغن). نمودار فازی سیستم بالا در شکل ۴ نشان داده شده است [۶].

در مناطق واسطه که شامل مقادیر تعادلی از آب و روغن بوده و تغییر فاز در آن صورت می‌گیرد، توپولوژی هنوز زیر سؤال است. ولی عموماً چنین توضیح داده می‌شود که این فاز واسطه دارای یک ساختار دو پیوسته (bicontinuous) است که در آن محدوده‌های روغنی و آبی در کنار هم قرار دارند [۶].

رفتار سه فازی بالا هم برای فعال کننده‌های سطحی یونی و هم غیر یونی گزارش شده است [۱]. در فعال کننده‌های سطحی یونی تغییرات فازی با افزایش غلظت الکترولیت صورت می‌گیرد. در صورتی که برای فعال کننده‌های سطحی غیر یونی این تغییرات با افزایش دما به وجود

این الکلهای، آنها را به ویژه وقتی با عوامل فعال یونی با گروه رأسی بزرگ مخلوط می‌شوند مفید می‌سازد [۱].

زمانی که از آلکانهای نرمال به عنوان فعال کننده سطحی کمی استفاده می‌شود، طول زنجیر آلکیلی تاثیر قابل توجهی روی ماهیت میکرومولسیون تشکیل شده دارد [۱]. الکلهای کوتاه زنجیر، یعنی C_۳ تا C_۵، تمایل به تشکیل میکرومولسیونهای روغن در آب دارند، در حالی که الکلهای بلند زنجیر معمولاً میکرومولسیونهای معکوس (آب در روغن) تشکیل می‌دهند [۲].

مقایسه ماکرو، مینی و میکرومولسیونها

میکرومولسیونها با ماکرومولسیونها و مینی امولسیونها تفاوت دارند. ماکرومولسیونها که اغلب به عنوان امولسیون شناخته می‌شوند، مخلوطهایی از دو مایع اند که از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار هستند. در این سیستمها یکی از مایعات به صورت قطره‌های ریز با قطر ۱ تا ۱۰ میکرون در دیگری پراکنده شده است [۲ و ۶]. ماکرومولسیونها کدر و اغلب سفید شیری رنگ اند. غلظت فعال کننده سطحی در ماکرومولسیونها معمولاً خیلی کم (کمتر از ۱٪) است [۲].

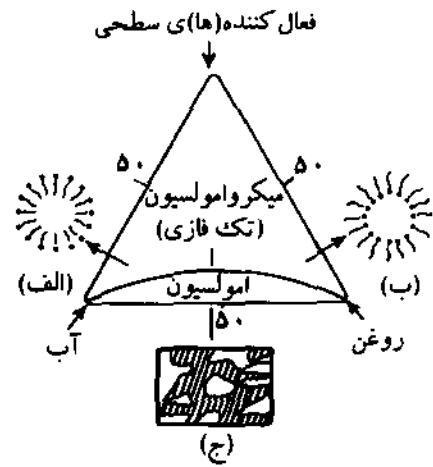
مینی امولسیونها، امولسیونهای روغن در آبی هستند که شامل دو سیال امترج ناپذیرند و از لحاظ سینتیکی پایدار می‌باشند [۲ و ۴ و ۵]. این سیستمها با استفاده از مخلوطی از فعال کننده‌های سطحی یونی و یک فعال کننده سطحی کمی مثل الکل چرب بلند زنجیر یا الکان نرمال تهیه می‌شوند [۲ و ۵]. غلظت فعال کننده سطحی اغلب بین ۵٪ تا ۵۰ درصد و اندازه متوسط ذرات ۱۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر است. مینی امولسیونها کدر (opaque) بوده و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدارند [۲].

میکرومولسیونها از نظر ترمودینامیکی پایدارند و چون اندازه قطره‌ها در آنها کمتر از طول موج نور مرئی است شفاف به نظر می‌رسند [۵ و ۶]. غلظت فعال کننده سطحی در میکرومولسیونها بالا (حدود ۱۰٪) است [۲].

دلیل اختلاف پایداری بین ماکرو، مینی و میکرومولسیونها این است که نیروهای جاذبه و اندر والسی که بین قطره‌های مواد پراکنده وجود دارد با اندازه قطره‌ها تغییر کرده و فقط در بالاتر از یک اندازه حداقل اهمیت پیدا می‌کند. اندازه قطره‌ها در میکرومولسیونها پایتتر از این حداقل است و بنابراین پایدارند [۵].

ویژگیهای پلیمر شدن در میکرومولسیونهای روغن - آب (مستقیم)

بیشتر بررسیهای انجام شده مربوط به پلیمر شدن استیرین در میکرومولسیونهایی است که در آنها از یک الکل به عنوان فعال کننده سطحی کمی استفاده شده است (جدول ۱). اگر مقدار استیرین کم باشد در پلیمر شدن جدایی فاز آشکاری وجود ندارد. با افزایش مقدار استیرین



شکل ۴ - نمودار فازی سیستمهای شامل فعال کننده سطحی، روغن و آب: (الف) قطره‌های روغن در آب، (ب) قطره‌های آب در روغن و (ج) ساختار دو پیوسته

می‌آید. در هر دو مورد، این اثر ناشی از تغییر فضای لازم برای گروه رأسی (head group) مولکول فعال کننده سطحی است. افزایش الکترولیت به فعال کننده‌های یونی اثر دافعه بین گروههای رأسی باردار همسایه را کاهش می‌دهد و باعث می‌شود که آنها در سطح مشترک روغن و آب به یکدیگر بیشتر نزدیک شوند، در نتیجه، سطح موثر گروه رأسی کم می‌شود. به همین ترتیب، برای فعال کننده‌های سطحی غیر یونی افزایش دما میزان آپیوشی گروه رأسی را کاهش می‌دهد و بنابراین سطح موثر آن را در سطح مشترک می‌کاهد. در گستره یکسانی از غلظت الکترولیت یا دما، تغییر سطح برای گروه آلکیلی انتهایی فعال کننده سطحی، در سطح مشترک بسیار کوچک خواهد بود [۱].

استفاده از فعال کننده سطحی کمی

روشی دیگر برای جابه جایی سیستم شامل فعال کننده سطحی از بین فازهای یاد شده، استفاده از فعال کننده سطحی کمی (co-surfactant) است. در شرایطی که میزان الکترولیت و دمای کارکرد یک میکرومولسیون با کنترل سایر شرایط ثابت شده است، بسیار مشکل می‌توان از طریق سنتز مواد آلی یک فعال کننده سطحی را طوری تغییر داد که گستره‌ای از رفتارهای مورد نظر را ایجاد کند. روش بهتر استفاده از مخلوطی از فعال کننده‌های سطحی است که یکی از آنها مثلاً دارای گروه رأسی بسیار کوچکتری نسبت به دیگری است. بدین وسیله می‌توان سطح متوسط گروههای رأسی را به خوبی و به آسانی با تغییر نسبت فعال کننده‌ها کنترل کرد. از فعال کننده‌های کمی که اغلب مورد استفاده قرار می‌گیرند الکلهای چرب را می‌توان نام برد. اندازه کوچک گروه OH- در

جدول ۱ - ویژگیهای پلیمر شدن در میکروامولسیونهای روغن - آب [۶]

ترکیب درصد وزنی سیستم		آب	مونومر	فعال کننده سطحی کمکی	فعال کننده سطحی (الف)	ظاهر سیستم نهایی	شروع
MA-۸۰	۲۵٪، پلورونیک ۳۱-L، ایروسل ۸۰	۵۰٪	استیرن، ۲۵٪	—	—	جدایی فاز	پراکسید بنزویل، ۷۰°C
SDS + EHAE	۱۴٪ و ۱۱٪	۶۵٪	متیل متاکریلات، ۲۱٪	—	—	جدایی فاز	۵۰°C و AIBN (ب)
SDS	۱۱٪ - ۶٪	۷۷٪ - ۸۷٪	استیرن ۶٪ - ۳٪	۱ - پنتانول، ۶٪ - ۳٪	—	ذکر نشده است	۵۰°C و $K_2S_2O_8$
CTAB	۲٪ و ۷٪	۹۵٪	استیرن، دی ویتیل بترن، ۲۰٪	هگزانول، ۱۰٪	—	پایدار	۵۰°C و AIBN
SDS	۵٪ - ۷٪	۸۹٪ - ۹۱٪	استیرن ۳/۵٪ - ۱/۸٪	۱ - پنتانول، ۵٪ - ۱٪	—	ذکر نشده	اشعه γ
SDS یا M-۸۱	۸٪ و ۱۶٪	۸۷٪ - ۷۲٪	سیکلو هگزیل متاکریلات، ۱۱٪ - ۱٪	۱ - پنتانول، ۸٪ - ۱٪	—	پایدار	۳۰°C و ۷۷٪ و DMPA (ج)
CTAC	۵٪ - ۱۵٪	۷۸٪ - ۶۳٪	استیرن + DVB، ۵٪ - ۳٪ آکریل آمید (AM)، ۸٪ آکروئین + DVB، ۵٪ آکریل آمید + متیل متاکریلات، ۷/۵٪	۱ - پنتانول، ۱۰٪ - ۰.۸٪ هگزادکان، ۴٪ - ۲٪	—	رسوب پلیمر	(CTAC) $S_2O_8^{2-}$ (د)

الف - SDS = سدیم دودسیل سولفات، CTAB یا CTAC = برمید یا کلرید متیل تری متیل آمونیوم، M-۸۱ = پارا کتیل فنول اتوکسیلات شده، EHAE = ۲- اتیل - هگزیل الکل اتوکسیلات، ب - آرویس ایزوبوتیرونیریل، ج - دی شوکی - ۲ و ۲- فنیل استوفنون، د - شیل تری متیل آمونیوم پرسولفات

میکروامولسیون اولیه برابر باشد [۵].

همان طور که گفته شد با افزایش درصد مونومر در پلیمر شدن میکروامولسیون جدایی فاز مشاهده می شود و امروزه نمی توان در مقیاس صنعتی میکروامولسیونهای روغن - آب پایداری تولید کرد که دارای محتوای جامد کافی باشند [۶].

سینتیک و مدلسازی پلیمر شدن میکروامولسیون (استیرن)

هرچند سینتیک پلیمر شدن امولسیون بسیار مورد مطالعه قرار گرفته است، ولی بسیاری از جنبه های فراورش آن هنوز نامشخص است. به ویژه، برای تشکیل ذرات لاتکس و گیر انداختن رادیکالهای آزاد به وسیله ذرات لاتکس مکانیسمهای مختلفی پیشنهاد شده است. مکانیسم هسته گذاری (nucleation) ذرات در تعیین تعداد ذرات موجود در سیستم و سرعت پلیمر شدن مهم است. به علت مشکلاتی که در تشخیص مکانیسم هسته گذاری، که در مونومرهای مختلف یا شرایط آزمایشی متفاوت اتفاق می افتد، وجود دارد، دیدگاههای گوناگونی در مورد هسته گذاری و محل آن ارائه شده است:

۱ - هسته گذاری در میسلهای متورم شده با مونومر

۲ - هسته گذاری همگن در فاز آبی

۳ - هسته گذاری در قطره های مونومر

مدلی که به طور خلاصه مورد بحث قرار می گیرد توسط گو (Guo)، سودل (Sudol)، واندرهوف (Vanderhoff) و العاصر

در مراحل مختلف واکنش اغلب جدایی فاز روی می دهد یا پلیمر رسوب می کند. شاید به این دلیل که الکل مصرفی به عنوان فعال کننده کمکی برای پلیمر به صورت یک ضد حلال عمل می کند [۶].

از مطالعات انجام شده روی این سیستمها نتایج مهمی به دست آمده است که در توجه مکانیسم و مدلسازی ریاضی [۹] آنها مورد استفاده قرار می گیرد. از جمله این نتایج می توان به موارد زیر اشاره کرد: - در پلیمر شدن نوری میکروامولسیون دیده شد که اندازه قطره های میکروامولسیون در محدوده ۱۰ تا ۳۰ نانومتر است ولی ذرات نهایی لاتکس بزرگترند (۳۵ تا ۵۹ نانومتر) و علت آن به هم پیوستن ذرات است که منجر به کاهش تعداد آنها می شود. به همین دلیل سرعت پلیمر شدن نیز با افزایش درصد تبدیل اندکی کاهش می یابد.

- اندازه قطره های میکروامولسیون به اندازه کافی کوچک هست که وقتی بیش از یک رادیکال در آنها موجود باشد واکنش پایان لحظه ای روی دهد.

- غلظت لحظه ای مونومر در ذره ای که در حال پلیمر شدن است باید کمتر از غلظت تعادلی مونومر در یک ذره مونومر - پلیمر با همان اندازه باشد. بنابراین، در هر لحظه مونومر تمایل به نفوذ از ذرات غیر فعال به ذرات فعال دارد که در نهایت منجر به کاهش تعداد ذرات و افزایش اندازه آنها (حتی در غیاب به هم پیوستن ذرات) می شود. بنابراین بعید به نظر می رسد که اندازه ذرات پلیمری لاتکس تشکیل شده با قطرات

رادیکال آزاد در فاز آبی داریم:

$$\frac{d[R]_w}{dt} = 0 = \nu f k_i [I] + \frac{K_d \Phi_w N_1}{N_A} - \frac{(K_p N_p + K_t N_d) [R]_w \Phi_w}{N_A} - \nu K_{tw} [R]_w \quad (7)$$

در رابطه بالا عبارت اول سمت راست مربوط به تولید رادیکالهای اولیه از طریق آغازگر و عبارت دوم مربوط به دفع رادیکال از ذرات پلیمر دارای یک رادیکال است. عبارت سوم مربوط به گیر انداختن رادیکال توسط ذرات پلیمر و قطره‌های میکرومولسیون و جمله آخر مصرف رادیکال به وسیله پایان یافتن دو مولکولی در فاز آبی است. در این رابطه ضریب بازدهی آغازگر، K_p ثابت سرعت تجزیه آغازگر، I غلظت آغازگر، Φ_w جرم حجمی آب در فاز آبی و K_{tw} ثابت سرعت پایان رادیکالها در فاز آبی است.

برای این سیستم صفر - یک موازنه مواد را نیز می توان به صورت زیر نوشت:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K_p [M]_p N_1}{M_p N_A} \quad (8)$$

در این رابطه x تبدیل جزئی، K_p ثابت سرعت واکنش انتشار، $[M]_p$ غلظت مونومر درون ذرات پلیمر، M_p مقدار مونومری که در ابتدا وارد راکتور می شود و N_A عدد آووگادرو است (برای تبدیل تعداد به مول رابطه‌های بالا بر عدد آووگادرو تقسیم شده‌اند).

ثابت سرعت دفع رادیکال از ذرات پلیمر (K_d) با توجه به سرعت تشکیل رادیکال در ذرات و احتمال دفع آنها و ثابت سرعت ورود رادیکال به ذرات پلیمر (K_a) با توجه به مدل‌هایی که برای ورود رادیکال در نظر می‌گیرند، به دست می‌آیند. ثابت سرعت ورود رادیکال به قطره‌های مونومر (K_a) تنها پارامتر قابل تنظیم در این مدل است [۹].

در حل معادلات دیفرانسیل بالا، غلظتهای تعادلی در فازهای مختلف در هر لحظه از حل معادلات تعادل ترمودینامیکی بین فازها محاسبه می‌شوند [۱۰].

نتایج درصد تبدیل مونومر برای غلظتهای مختلف از آغازگر پتاسیم پرسولفات (KPS) در شکل (۵) آمده است. توافق بین مقادیر پیش‌بینی شده با مدل سینتیکی و مقادیر تجربی تبدیل - زمان، بجز در محدوده تبدیل بالا، کاملاً خوب است.

عدم تطابق در محدوده تبدیل بالا احتمالاً مربوط به این است که در مراحل بعدی واکنش، به هم پیوستن ذرات اتفاق می‌افتد و تعداد آنها را کاهش می‌دهد که این امر موجب کاهش درصد تبدیل می‌شود [۵ و ۹]. برای بررسی احتمال بالا تعداد اندازه گیری شده ذرات در مدل سینتیکی قرار داده شده است (شکل ۶)، که در پیش‌بینی مدل در محدوده بالا بهبودی مشاهده می‌شود. بنابراین، به نظر می‌رسد که علاوه بر هسته

(El-Aasser) در ۱۹۹۲ و بر مبنای هسته گذاری در قطره‌های میکرومولسیون ارائه شده است. برای توسعه مدل ریاضی جهت پلیمر شدن میکرومولسیون استیرن فرضهای زیر در نظر گرفته شده است:

- ۱- ذرات پلیمر با گیر انداختن رادیکالهای تولید شده در فاز آبی توسط قطره‌های میکرومولسیون به وجود می‌آیند.
- ۲- ذرات پلیمر حداکثر دارای یک رادیکال در حال رشدند که این امر ناشی از اندازه بسیار کوچک ذرات لاتکس است [۵ و ۹].
- ۳- غلظت اجزاء در فاز آبی، فاز روغن، سطح مشترک و فاز پلیمر در تعادل ترمودینامیکی هستند (یعنی محدودیت کنترل نفوذی وجود ندارد).
- ۴- اندازه ذرات پلیمر تک پراکنده (monodisperse) است.
- ۵- فقط رادیکالهای تک واحدی استیرن (رادیکالهای مونومری) می‌توانند از ذرات دفع شوند.

مشکلترین پارامتر در مدلسازی پلیمر شدن امولسیون دانه ریزی نشده (unseeded) پیش بینی تعداد ذرات پلیمر تولید شده در سیستم و تغییر این تعداد در طی فرایند پلیمر شدن است. در بسیاری از شبیه سازیها با فرض پلیمر شدن امولسیون دانه ریزی شده (seeded) تعداد ذرات پلیمر را ثابت در نظر می‌گیرند.

با فرض هسته گذاری در قطره‌های میکرومولسیون، سرعت تشکیل ذره می‌تواند با عبارتی به صورت زیر بیان شود:

$$\frac{dN_p}{dt} = K_a [R]_w N_d \quad (3)$$

که در آن K_a ثابت سرعت درجه دوم برای ورود رادیکال به درون قطره‌های میکرومولسیون، $[R]_w$ غلظت رادیکالهای آزاد در فاز آبی و N_d تعداد قطرات میکرومولسیون است.

فرض دوم مبنی بر این که ذرات پلیمر حداکثر شامل یک رادیکال در حال رشدند بیانگر یک حالت صفر - یک برای توزیع رادیکالها است. بنابراین موازنه جمعیت (population balance) برای ذرات به صورت زیر بیان می‌شود:

$$\frac{dN_1}{dt} = K_a [R]_w (N_0 - N_1) - K_d N_1 + K_t [R]_w N_d \quad (4)$$

$$N_p = N_1 + N_0 \quad (5)$$

$$\bar{n} = N_1 / N_p \quad (6)$$

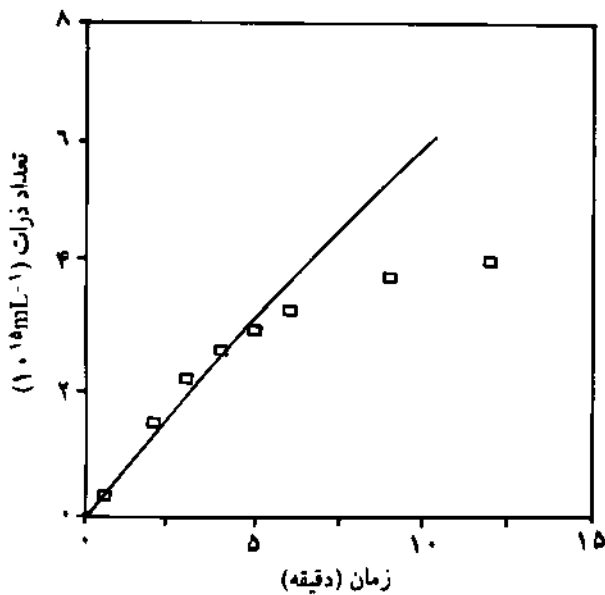
که در آن N_0 و N_1 به ترتیب تعداد ذرات پلیمر حاوی صفر و یک رادیکال است، K_a ثابت سرعت ورود رادیکال به ذرات پلیمر، K_d ثابت سرعت دفع رادیکال و \bar{n} تعداد متوسط رادیکالها در هر ذره است. با فرض حالت شبه پایدار (pseudo-steady state) برای موازنه

بیشتر تخمین زده می‌شوند که احتمالات زیر برای آن در نظر گرفته شده است:

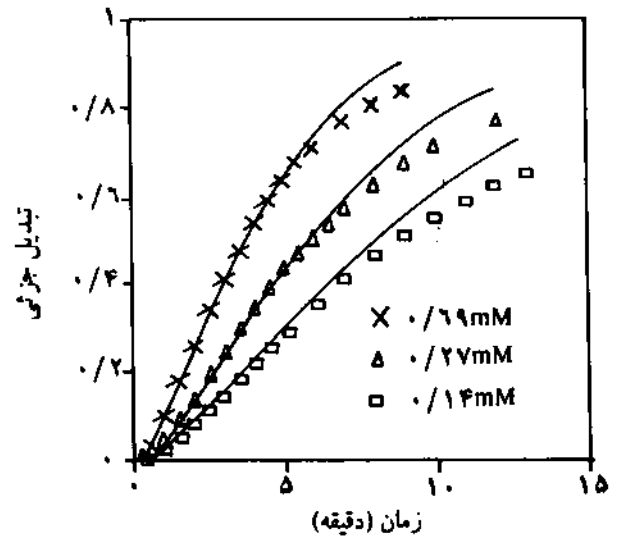
- ۱- فرض می‌شود که هسته گذاری تنها در قطره‌های میکروامولسیون انجام می‌گیرد در صورتی که در مراحل بعدی پلیمر شدن ذرات می‌توانند به هم پیوندند و تعداد ذرات را کاهش دهند.
- ۲- ممکن است در اندازه گیری تعداد ذرات در تبدیل بالا خطای آزمایش وجود داشته باشد. یعنی ذرات بسیار کوچکی ممکن است وجود داشته باشند که توسط میکروسکوپ الکترونی مشخص نشوند [۹].

ویژگیهای پلیمر شدن در میکروامولسیون آب - روغن (معکوس) انگیزه مطالعه چنین سیستمهایی مصرف زیاد پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا، مثل پلی آکریل آمید و مشتقات آن است [۶]. موارد کاربرد این مواد عبارتند از: لخته سازی (flocculation) پراکندگیهای کلوئیدی، تصفیه فاضلابها و پسابها، پوششها، چسبها، پرداخت نهایی چرم، امولسیونهای عکاسی، غلیظ کننده‌ها (thickeners) در افزایش بازیافت نفت [۶ و ۱۱].

میکرولانتکسهای تهیه شده به وسیله پلیمر شدن میکروامولسیون معکوس نسبت به سایر روشها مزایای بیشتری دارند که مربوط به اندازه ذرات و شاخص چند پراکندگی، PDI (polydispersity index) کوچک آنها و پایداری زیادشان است [۱۱].
برخلاف لاتکسهای معمولی که می‌توانند تک توزیعی بوده و پایداری قابل قبولی داشته باشند [۵ و ۸]، لاتکسهای امولسیونی معکوس اغلب توزیع اندازه ذرات بزرگی نشان می‌دهند و خیلی سریع منعقد

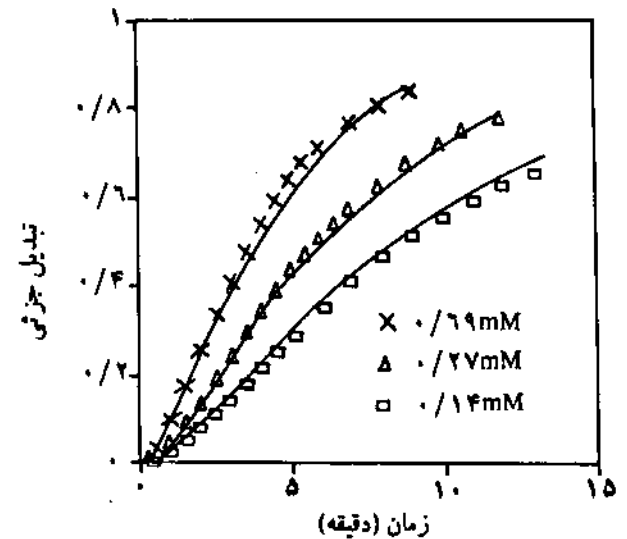


شکل ۷- نتایج تجربی و پیش بینی شده با مدل در پلیمر شدن میکروامولسیونی استیرن



شکل ۵- داده‌های تجربی (نقاط) و پیش بینی شده با مدل (خط پر) برای میکروامولسیون استیرن با غلظتهای مختلف آغازگر KPS

گذاری در قطره‌های میکروامولسیون فرایند دیگری، احتمالاً به هم پیوستن ذرات، وجود دارد که تعداد ذرات تشکیل شده را کاهش می‌دهد. شکل ۷ نیز تغییرات پیش بینی شده و تعداد ذرات پلیمر با زمان را در کنار مقادیر تجربی نشان می‌دهد. مدل سینتیکی تعداد ذرات را تا تبدیل حدود ۳۵٪ به خوبی پیش بینی می‌کند. در تبدیلیهای بالاتر تعداد ذرات



شکل ۶- داده‌های تجربی (نقاط) و پیش بینی شده با مدل (خط پر) برای میکروامولسیون استیرن با غلظتهای مختلف آغازگر KPS (شیبه سازی با استفاده از تعداد ذرات اندازه گیری شده توسط میکروسکوپ الکترونی)

فرایند پلیمر شدن میکروامولسیون معکوس دارای سرعت بسیار زیادی است (دقیقه در مقایسه با ساعت در امولسیون معکوس). نکته‌ای که در تمام آزمایشها مشاهده شده این است که سیستم نهایی بدون توجه به ساختار اولیه میکروامولسیون (که کروی، دو پیوسته یا چند لایه‌ای است) اغلب شامل پراکندگی یکنواختی از ذرات کروی لاتکس است. با توجه به اینکه پلیمر تشکیل شده دارای صورت بندی پیچکی است و نیز سطح مشترک ذره پلیمر و محیط پیوسته دارای سیالیت و انعطاف پذیری بالاست می‌توان کروی بودن ذرات لاتکس نهایی را توجیه کرد [۸].

در مورد پلیمر شدن میکروامولسیون آکریل آمید معلوم شد که هر ذره پلیمر به طور متوسط تنها شامل یک زنجیر به شکل تاخورد (collapsed) با وزن مولکولی بالا از پلی آکریل آمید است، در حالی که لاتکس معکوس معمولی شامل هزاران زنجیر است [۸]. این موضوع سینتیکی را پیشنهاد می‌کند که از رابطه‌های کلاسیک نظریه اسمیت - اوارت (Smith-Ewart) پیروی نمی‌کند. فرایند نیز شامل هسته گذاری پیوسته ذره و اتصال بین ذره‌ای است [۸ و ۱۱].

پلیمرها و کوپلیمرهایی که با استفاده از این فرایند تهیه می‌شوند دارای وزن مولکولی بالا و گرانروی زیاد در محلولهای آبی است که آنها را برای کاربردهای صنعتی مهم می‌سازد. به علت مشکلاتی که در کار با پلیمرهای بسیار آبدوست پیش می‌آید، توزیع وزن مولکولی این پلیمرها به طور دقیق تعیین نشده است. مطالعات ته نشینی (sedimentation) داده‌هایی درباره شاخص چند توزیمی در اختیار می‌گذارد که معمولاً بسیار کمتر از مقادیر به دست آمده در فرایند امولسیون کلاسیک است. میکرولاتکسهایی که از پلیمر شدن میکروامولسیون حاصل می‌شوند شفاف، سیال و کاملاً پایدار بوده و پس از ماهها هیچ گونه رسوبی در آنها مشاهده نمی‌شود. ابعاد ذرات نسبتاً کوچک و توزیع اندازه ذرات باریک است. این ذرات شبیه گویچه‌های سخت رفتار می‌کنند و بین ذرات برهم - کنشهای قوی وجود ندارد. در واقع نیروهای بین ذره‌ای پس از پلیمر شدن کاهش می‌یابد، چون پلیمر درون ذرات به شدت درهم پیچیده شده است [۸].

افزودنیها نقش مهمی در پایداری میکرولاتکسهایی غیر یونی دارند. میکرولاتکسهایی پایدار و شفاف فقط زمانی تشکیل می‌شوند که الکترولیت‌های نوع نمک ران (salting-out) به میکروامولسیونها افزوده شوند. در حالی که در حضور الکترولیت‌های نوع نمک زا (salting-in) یا در غیاب هرگونه نمکی، لاتکسهایی ناپایدار تشکیل می‌گردند. الکترولیت‌های نوع نمک ران با آزدایی جزء آبدوست امولسیون کننده، نقطه ابری شدن را پایین می‌آورند، در صورتی که الکترولیت‌های نمک زا نقطه ابری شدن را بالا می‌برند که نشان دهنده افزایش انحلال پذیری فعال کننده سطحی در آب است. نقش نمک‌هایی که اثر نمک رانی قوی دارند افزایش پایداری سیستمهای اولیه است. این نمکها تشکیل ساختار دو

می‌شوند. علت این اختلاف ماهیت متفاوت نیروهای الکتروستاتیک در این دو نوع پراکندگی است [۸]. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که پلیمر شدن یک مونومر محلول در آب در یک محیط میکروامولسیون می‌تواند بر بعضی از این مشکلات غلبه کند [۸ و ۱۲]. از جمله خواص میکرولاتکسهایی معکوس می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۱]:

- ابعاد کوچک ($100\text{ nm} < d$) و توزیع اندازه ذرات باریک

- پایداری بالا و شفافیت نوری

- خواص رئولوژیکی جالب (سیالیت بالا، حتی در درصدهای

حجمی زیاد)

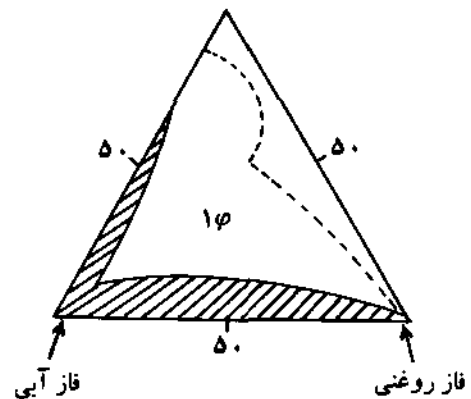
- تعداد کم زنجیرهای پلیمری با وزن مولکولی بالا که درون ذرات

کوچک حبس شده‌اند.

انتخاب سیستمی که قرار است پلیمر شود، به ویژه ماهیت فعال کننده سطحی، بسیار مهم است، چون این سیستم خواص نهایی لاتکس را تعیین خواهد کرد. حضور مونومر محدوده میکروامولسیون را در نمودار فازی افزایش می‌دهد (شکل ۸). مونومر به عنوان یک فعال کننده سطحی کمکی عمل می‌کند و به طور عمده در لایه بین سطحی آب و روغن قرار می‌گیرد تا در میسلها [۶ و ۱۱].

در مورد امولسیون کننده‌های غیر یونی، معیارهای مورد نظر برای پایداری امولسیونها برای میکروامولسیونها نیز گسترش یافته است. در این دیدگاه فرض می‌شود که بین جزء چربی دوست امولسیون کننده و روغن از یک سو و جزء آبدوست آن و آب از سوی دیگر انطباق شیمیایی کامل وجود دارد.

امولسیون کننده (ها)



شکل ۸ - نمودارهای سه فازی (درصد وزنی) که با امولسیون کننده‌های غیر یونی به دست آمده است. منطقه سایه خورده محدوده امولسیون را نشان می‌دهد: خط چین (---) در غیاب مونومر، خط پر (-) در حضور مونومر

پیوسته را که دارای کشش بین سطحی بسیار پایینی است، تسریع می‌کند [۸ و ۱۱].

گروههای قطبی فعال کننده سطحی است. برخلاف میکروامولسیونهای مستقیم، در میکروامولسیونهای معکوس، افزایش جزء قابل پلیمر شدن به سیستم آب - روغن - فعال کننده سطحی، باعث افزایش قابل ملاحظه‌ای در محدوده میکروامولسیون نمودار فازی می‌شود. یک نمونه از این نمودارهای فازی در شکل ۸ آمده که در آن اثر حضور مونومر (آکریل آمید - سدیم آکریلات) و عدم آن مقایسه شده است. روشن است که مونومر به عنوان یک فعال کننده سطحی کمکی عمل کرده و توسط برهم کنش با اجزای مختلف در پایداری میکروامولسیون شرکت می‌کند [۸ و ۱۱]. همچنین مونومر می‌تواند به صورت یک الکترولیت عمل کرده و به پایداری میکروامولسیون کمک کند [۱۱].

نتیجه‌گیری

میکروامولسیونها برخلاف ماکروامولسیونها شفاف بوده و از نظر ترمودینامیکی پایدارند. شفافیت این سیستمها امکان آغاز نور شیمیایی پلیمر شدن در آنها را فراهم می‌آورد. با پلیمر شدن در این سیستمها می‌توان لاتکسهای پایدار با اندازه ذرات کوچک، که با فرایند پلیمر شدن امولسیون کلاسیک دستیافتنی نیست، به دست آورد. اگر چه این سیستمها پایدارند، ولی چون غلظت مونومر در آنها کم و درصد فعال کننده سطحی بالاست، امروزه نمی‌توان برای تولید پلیمر در مقیاس صنعتی از روش پلیمر شدن میکروامولسیون استفاده کرد.

در میکروامولسیونهای معکوس نیز مشکل انعقاد سریع و توزیع اندازه ذرات بزرگ، که در امولسیون معکوس وجود دارد، برطرف شده است. برخلاف میکروامولسیون مستقیم، در این مورد حضور مونومر که در سیستم به عنوان یک فعال کننده سطحی کمکی عمل می‌کند، محدوده میکروامولسیون را افزایش می‌دهد. با پلیمر شدن میکروامولسیون معکوس می‌توان پلیمرهای محلول در آب با وزن مولکولی بالا را که کاربردهای فراوانی دارند، به دست آورد.

مراجع

1. Clint John H., "Surfactant Aggregation", Blaclic Publication, pp. 223-249 (1992).
2. Qutubuddin S., Haque E., Benton W.J. and Fendler E.J., "Polymer Association Structure", ACS., pp. 64-83 (1989).
3. Shah D.O., Bansal V.K., Chan K. and Hsieh W.C., "Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding", Academic Press Inc., pp. 293-337 (1977).

پلیمر شدن در فاز پیوسته میکروامولسیونهای آب - روغن تلاشهایی در زمینه استفاده از فاز پیوسته میکروامولسیونها برای ساخت پلیمرهای جامدی که قادر به حبس (encapsulation) فاز پراکنده (مثلا آب) در خود باشند، صورت گرفته است. بدین ترتیب می‌توان موادی را که در پلیمر نامحلول اند در فاز پراکنده قرار داد. مشکل اصلی در این مورد جدایی فاز است. این عدم پایداری باید مربوط به اثر پیچیده افزایش جمله آنتروپی انرژی آزاد باشد.

پلیمر شدن در میکروامولسیونهایی که تمام اجزای آن به جز آب قابل پلیمر شدن هستند نیز انجام گرفته است. پلیمر شدن در میکروامولسیونهایی که شامل فعال کننده سطحی قابل پلیمر شدن (سدیم آکریل آمید و استارات)، یک فعال کننده سطحی کمکی (آکرلیک اسید) و متیل متاکریلات به عنوان فاز پیوسته هستند، در برخی موارد منجر به تریپلرهای جامد شفاف می‌شود که در آنها ۱۰ تا ۲۰ درصد آب در ماتریس پلیمری پخش شده است [۶].

عوامل مؤثر بر پایداری میکروامولسیونها

اگر میکروامولسیون به صورت مدلی در نظر گرفته شود که در آن قطره‌ها در یک محیط پیوسته پراکنده شده‌اند، انرژی آزاد چنین سیستمی می‌تواند شامل جملات زیر باشد [۷]:

۱ - پتانسیل شیمیایی اجزاء

۲ - نیروهای بین ذره‌ای مانند نیروهای واندروالسی، پتانسیل الکتریکی، دو لایه‌ای و پتانسیل تخلیه شده از مولکولهایی که جذب سطحی می‌شوند.

۳ - انرژی آزاد بین سطحی شامل مؤلفه کششی، مؤلفه خمشی و مؤلفه پیچشی،

۴ - آنتروپی که به موقعیت ذرات مربوط می‌شود.

این جملات دارای اهمیتهای متفاوتی هستند. نیروهای واندروالسی اغلب تاثیر زیادی ندارند، ولی اثر انرژی آزاد بین سطحی و آنتروپی ذرات قطعی است و برای اینکه میکروامولسیون پایدار باشد، انرژی آزاد بین سطحی باید به مقدار پایینی (۱۰^{-۲} mN/m) برسد [۱] و [۷].

به سادگی می‌توان مشاهده کرد که پلیمر شدن در این سیستم بر عوامل یاد شده اثر می‌کند و باعث ناپایداری سیستم می‌گردد. با بررسیهایی که در میکروامولسیون استیرن انجام گرفته [۷] معلوم شده است که الیگومرها و حتی دیسمر استیرن اثر قابل توجهی در پایداری میکروامولسیون دارند که به علت برهم کنش بین اجزای آروماتیک و

- 10 Guo J.S., Sudol E.D., Vanderhoff J.W. and El-Aasser M.S., "Particle Nucleation and Monomer Partitioning in Styrene O/W Microemulsion Polymerization", *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **30**, pp. 691-702 (1992).
- 11 Candau Francoise, "Polymer Association Structure", ACS., pp. 47-61 (1989).
- 12 Candau F., Yee Sing Leong, Genevieve Pouget, and Sauveur Candau, "Inverse Microemulsion Polymerization of Acrylamide. Characterization of the Water-in-Oil Microemulsion and the Final Microlatexes", *J. Colloid and Interface Sci.*, **101**, No.1, (1984).
- 4 Guo J.S., El-Aasser M.S. and Vanderhoff J.W., "Microemulsion Polymerization of Styrene", *J. Polym. Sci. Part A*, **27**, pp. 691-710, (1989).
- 5 Donn Alexander S., "Comprehensive Polymer Science", **4**, pergamon press, pp. 219-229 (1989).
- 6 Candau Francoise, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", **9**, Wiley Publication, pp. 718-724 (1987).
- 7 Friberg Stig A., Guo Rong, Yang Ch.Ch. and Yang Yan, "Polymer Association Structure", ACS., pp. 34-46, (1989).
- 8 Candau Francoise, "Comprehensive Polymer Science", **4**, Pergamon Press, pp. 225-221 (1989).
- 9 Guo J.S., Sudol E.D., Vanderhoff J.W., El-Aasser M.S., "Modeling of the Styrene Microemulsion Polymerization", *J. Polym. Sci. Part A*, **30**, pp. 703-712 (1992).

تکات ایمنی

بنزن

بنزن در مقیاس تجاری از نفت خام و منابع زغال سنگ بازیابی می‌شود. روشهای گوناگون پالایش نفت برای تولید بنزن مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: باز تشکیل (reforming) کاتالیزوری، هیدروآلکیل گیری (hydrodealkylation)، پیرولیز گازوئیل، تسهیم نامتناسب و الکیل گیری الکیلهای معطر سنگیتتر. همچنین محصول تقطیر تخریبی (carbonization) زغال سنگ در دمای بالا قطران زغال سنگ بنزن دار است.

علاوه بر مصرف بنزن به عنوان یکی از اجزای گازوئیل موتور، همراه با سایر هیدروکربنهای سبک و آروماتیک با عدد اکتان بالا مانند تولوئن و زایلنها، بنزن به عنوان ماده خام در سنتز استیرن (پلاستیکهای پلی استیرن و لاستیکهای سنتزی)، فنول (رزینهای فنولی)، سیکلوهگزان (نایلون)، آنیلین، مالتیک انیدرید (رزینهای پلی استر)، الکیل بنزنها (شوینده‌ها)، کلروبنزنها و سایر محصولات مورد استفاده در تولید دارو، رنگ، حشره کش و پلاستیکها مصرف زیادی دارد.

بنزن در دمای اطاق مایعی بسیار آتشگیر، بی رنگ، شفاف و دارای نقطه جوش 80°C و نقطه ذوب $5/5^{\circ}\text{C}$ است. سه نوع بنزن معمولاً در دسترس است: بازیابی شده، نیتروژن دار و صنعتی که همگی باید بدون هیدروژن سولفید و گوگرد دیوکسید باشند.

بنزن از مدت‌ها قبل به عنوان ماده‌ای سمی در محل کار و در مقیاس کمتر در محیطهای عمومی شناخته شده بود. رابطه بین قرار گرفتن دراز مدت در معرض بنزن و وقوع سرطان خون از مدت‌ها قبل، حدود سال ۱۹۲۸، کشف شده بود. در ۱۹۸۲ مؤسسه بین المللی تحقیق روی سرطان (IARC) ارزیابی زیر را در مورد خطر قرار گرفتن در معرض بنزن منتشر کرد:

"شواهد محدودی در دسترس‌اند که بنزن در حیوانات آزمایشگاهی سرطانزاست." مشخص شده است که قرار گرفتن در معرض بنزن تجاری یا مخلوطهای بنزن دار می‌تواند باعث آسیب دیدگی سیستم خونی شود، که شامل کاهش غیر طبیعی تمام اجزای خون است. رابطه بین قرار گرفتن در معرض بنزن و پیشرفت سرطان حاد مغز استخوان در مطالعات همه گیر شناختی ثابت شده است.

گزارشها در مورد ارتباط بین قرار گرفتن در معرض بنزن و سایر امراض کشنده برای ارزیابی کافی به نظر نمی‌رسند.

شواهد کافی در دست است که بنزن در انسان سرطانزاست.

در دسامبر ۱۹۸۵، اداره بهداشت و ایمنی شغلی ایالات متحده (OSHA) قانونی جدید و یادداشتی در زمینه گزارشهای قرار گرفتن در معرض بنزن در محل کار را تصویب کرد. OSHA کاهش حد مجاز قرار گرفتن در معرض بنزن از ۱۰ ppm در هوا به ۱ ppm، در یک متوسط وزنی - زمانی ۸ ساعته (TWA) و پذیرش سطح فعال ۵ ppm (TWA) برای کاهش اساسی خطرات سلامتی جدی را پیشنهاد کرد. حد جاری در معرض قرار گرفتن ۱۰ ppm در سایر کشورهای صنعتی، به استثنای سوئد (۵ ppm) و روسیه ($5\text{mg}/\text{m}^3$ که تقریباً معادل ۲ ppm است) نیز پذیرفته شده است. جمهوری فدرال آلمان هیچ مقدار مجازی مشخص نکرده است. زیرا با توجه به اطلاعات موجود بنزن به طور مشخصی سرطانزاست و به همین جهت هیچ دامنه غلظت بی خطری برای آن تعیین نشده است.

IRPTC Bulletin, 1986, Vol.7, No.4