

Kinetics of Waterborne Alkyd/Acrylic Hybrid Resin Free Radical Polymerization by Two Systems of Redox and Thermal Initiators

Sh. Madadi¹, A.A. Yousefi^{2,3*}, and E. Keshmirizadeh¹

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Karaj Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 31485-313, Karaj, Iran
2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran
3. Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received 13 March 2011, accepted 9 July 2011

ABSTRACT

Kinetics of radical polymerizations of waterborne alkyd/acrylic hybrid resin via batch mini-emulsion technique was studied using redox initiators (TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc and TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS) at relatively low temperatures and thermal initiators (BPO, KPS and AIBN) at higher temperatures to seek the most suitable initiator system. At the end of all reactions the unreacted monomer content was reduced using post-polymerization technique; consequently, leading to increased monomer conversion and film formation with improved properties. The kinetics of mini-emulsion polymerization showed that in all redox initiator systems (Fe²⁺ catalyst + EDTA chelating agent), the radicals are produced at relatively low temperature with more efficient control of the reactor temperature. It was found that at 45°C TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS redox initiator system leads to 98% monomer conversion, a much higher rate than that of systems involved thermal initiators.

Key Words:

mini-emulsion polymerization, kinetic, alkyd-acrylic hybrid, redox initiators, thermal initiators

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

بررسی سینتیک پلیمر شدن رادیکالی رزین هیبرید آلکید-آکرلیک آب پایه با استفاده از آغازگرهای گرمایی و اکسایشی-کاهشی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۲،
صفحه ۱۵۲-۱۴۱، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

شیرین مددی^۱، علی اکبر یوسفی^{۳،*}، الهام کشمیری زاده^۱

۱- کرج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد کرج، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۴۸۵-۳۱۳

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵-۱۱۵

۳- تهران، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، صندوق پستی ۱۶۷۶۵-۶۵۴

دریافت: ۸۹/۱۲/۲۲، پذیرش: ۹۰/۴/۱۸

چکیده

سینتیک پلیمر شدن رادیکالی رزین هیبرید آلکید-آکرلیک آب پایه به روش ریزامولسیون ناپیوسته با به کارگیری آغازگرهای اکسایشی-کاهشی (TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc و TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS) در دمای ۴۵°C (در دمای کمتر نسبت به آغازگرهای گرمایی) و آغازگرهای گرمایی (BPO، KPS و AIBN) برای انتخاب مناسب‌ترین آغازگر، بررسی شده است. در پایان همه واکنش‌ها برای کاهش مونومرهای آزاد باقی مانده از روش پس پلیمر شدن استفاده شد که در نتیجه آن درصد تبدیل مونومر در تمام لاتکس‌ها افزایش و خواص تشکیل فیلم بهبود یافت. نتایج حاصل از سینتیک پلیمر شدن رادیکالی ریزامولسیونی نشان می‌دهد، در مواردی که از سامانه آغازگرهای اکسایشی-کاهشی همراه با کاتالیزور فلزی Fe²⁺ و عامل کی‌لیت‌ساز EDTA استفاده می‌شود، رادیکال‌ها به سرعت و در دمای کمتر ایجاد می‌شوند و کنترل بهتر دمای راکتور را امکان‌پذیر می‌سازد. طوری که در این کار، با به کار بردن سامانه آغازگر اکسایشی-کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS در دمای کمتر (۴۵°C) درصد تبدیل مونومر ۹۸٪ حاصل شد و سرعت پلیمر شدن نیز در ۴۵°C نسبت به سامانه آغازگرهای گرمایی در محدوده دمایی ۸۰-۷۵°C بسیار زیاد بود.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن ریزامولسیونی،
سینتیک،
هیبرید آلکید-آکرلیک،
آغازگرهای اکسایشی-کاهشی،
آغازگرهای گرمایی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

پوشش‌های آلکید-آکرلیک آب پایه به دلیل داشتن خواص مثبت رزین آلکید (نفوذپذیری، چسبندگی مناسب روی سطوح چوب، برایت زیاد، پخت خودکاسایشی، قابلیت شبکه‌ای شدن و ارزانی) و آکرلیک (مقاومت محیطی و شیمیایی خوب، خشک شدن سریع و تثبیت کننده رنگ) از پوشش‌های جالب توجه هستند که به روش پلیمر شدن ریزامولسیون تهیه می‌شوند [۱،۲]. از طرفی، با توجه به محدودیت‌های قانونی اعمال شده در استفاده از ترکیبات آلی فرار (VOC) در محصولات، به ویژه در پوشش‌های سطح، توجه پژوهشگران به سمت تهیه سامانه‌های پوششی آب پایه جلب شده است [۳]. بدین منظور برای تهیه لاتکس هیبرید آلکید-آکرلیک روش‌های مختلفی به کار گرفته شدند که در هر کدام از این روش‌ها اغلب از آغازگرهای گرمایی نظیر پرسولفات‌ها در محدوده دمایی ۷۰ تا ۸۰°C برای هسته زایی در ذرات و فراهم آوردن شار رادیکالی استفاده کرده‌اند. اما، لاتکس‌های حاصل دارای درصد زیادی مونومر آزاد بودند و تشکیل فیلم خوبی نداشتند [۴-۸].

Asua و همکاران پلیمر شدن ریزامولسیون لاتکس هیبرید آلکید-آکرلیک را با استفاده از آغازگرهای گرمایی پتاسیم پرسولفات و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل و آغازگر اکسایشی - کاهشی آمونیم پرسولفات سدیم متابی سولفیت در ۷۵°C انجام دادند که نتیجه آن درصد تبدیل مونومر کم لاتکس‌های حاصل از آغازگرهای گرمایی بود [۹،۱۰].

در سامانه آغازگرهای اکسایشی-کاهشی از پرسولفات‌ها و پراکسیدها به عنوان عامل اکسنده و از آسکوربیک اسید، سدیم متابی سولفیت، تترامیل اتیلن دی آمین، سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات و سدیم دی تیونید به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود. آغازگرهای اکسایشی - کاهشی به طور گسترده در پلیمر شدن امولسیون ترکیبات وینیلی و به طور عمده در صنعت برای کاهش مونومر باقی مانده به عنوان عامل پیش برنده واکنش به کار می‌روند و محصولات مورد نظر در دمای کمتر تشکیل می‌شوند. برای مثال، با استفاده از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی کوپلیمر استیرن-بوتادیان در دمای کمتر تشکیل شده است [۱۱]. ساز و کار و سینتیک سامانه‌های اکسایشی - کاهشی پلیمر شدن امولسیون استیرن بررسی و مشخص شده است که سامانه‌های اکسایشی - کاهشی در مجاورت مقادیر کمی کاتالیزور فلزی به عنوان شتاب دهنده واکنش پلیمر شدن بسیار کارآمد عمل می‌کنند [۱۲].

در پژوهشی دیگر Asua و همکاران نشان دادند، با استفاده از پس پلیمر شدن درصد تبدیل مونومر افزایش می‌یابد و با کاهش مونومرهای آزاد باقی مانده ساختار پلیمر و شکل شناسی ذرات بهبود

می‌یابد. در واقع پس پلیمر شدن با استفاده از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی انجام می‌شود، زیرا با به کار بردن آغازگرهای اکسایشی - کاهشی رادیکال‌ها به سرعت و در دمای کمتر ایجاد می‌شوند و مونومرهای آزاد باقی مانده کاهش می‌یابند [۱۳].

در هیچ‌یک از مطالعات انجام شده سینتیک پلیمر شدن ریزامولسیون لاتکس هیبرید آلکید-آکرلیک با استفاده از سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی در دمای کمتر بررسی نشده است. ولی، در بسیاری از پژوهش‌ها سینتیک واکنش پلیمر شدن ریزامولسیون، امولسیون و امولسیون توده استیرن و متیل متاکریلات با استفاده از آغازگر اکسایشی - کاهشی در دمای کمتر انجام شده است [۱۷-۱۴]. تمرکز اصلی در این پژوهش، بررسی سینتیک پلیمر شدن ریزامولسیون لاتکس هیبرید آلکید-آکرلیک آب پایه با استفاده از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی و نیز گرمایی محلول در آب و محلول در روغن و بررسی کارایی پس پلیمر شدن برای کاهش مونومر باقی مانده، دست‌یابی به درصد تبدیل زیاد و خواص مطلوب بوده است. از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی (TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc) و گرمایی (AIBN و BPO, KPS) استفاده شد. نتایج حاصل از سینتیک آغازگرهای استفاده شده نشان داد، در مواردی که از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی استفاده می‌شود، درصد تبدیل مونومر زیاد است و خواص مطلوب به دست می‌آید. در انتهای هر واکنش چگونگی تشکیل فیلم لاتکس‌های حاصل پیش و پس از پس پلیمر شدن بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد، پس از انجام پس پلیمر شدن فیلم‌های تمام لاتکس‌ها نسبت به فیلم‌های پیش از پس پلیمر شدن دارای خواص مطلوبی نظیر یکنواختی سطح و زمان خشک شدگی کوتاه هستند.

تجربی

مواد

در این پژوهش مونومرهای مورد نیاز، متیل متاکریلات (MMA)، بوتیل آکریلات (BA)، آکرلیک اسید (AA) و استیرن از نوع صنعتی از شرکت تاک رزین کاوه تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شدند. رزین آلکید (بلند روغن ۹۷/۵٪، عدد اسیدی ۱۰-۶، رنگ درجه ۶ لوله گاردنر شاخص و بر پایه اسید چرب سویا) نیز از شرکت کیمیا قم تهیه شد. پتاسیم پرسولفات (KPS)، آسکوربیک اسید (AsAc)، سدیم فرمالدهید سولفوکسیلات (SFS)، ترشیوبوتیل هیدروپروکسید (TBHP) همگی محصول شرکت Merck، ۲،۲-آزوبیس ۲-متیل

کی لیت ساز EDTA به طور جداگانه در مقدار معین آب مقطر و آغازگرهای گرمایی BPO و AIBN در مقدار محاسبه شده مونومر حل و سپس استفاده شدند. تمام آغازگرها در ابتدای فرایند پلیمر شدن به راکتور تزریق شدند. بنابراین، تمام لاتکسها در راکتور شیشه‌ای مجهز به چگالنده بازروانی، هم‌زن، شیرخروجی نمونه‌گیری، ورودی نیتروژن، ورودی تغذیه مواد، ورودی دماسنج برای کنترل دمای داخل راکتور، با سرعت هم‌زن ۴۰۰ rpm و در مدت زمان ۶ h به روش پلیمر شدن ریزامولسیون با استفاده از روش خوراک‌دهی ناپیوسته در دماهای مشخص سنتز شدند.

پس پلیمر شدن

از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/AsAc (با نسبت وزنی کاهنده به اکسنده ۲:۱ به مقدار ۰/۱۲ درصد حجمی لاتکس داخل راکتور) در انتهای واکنش برای پس پلیمر شدن استفاده شد، به طوری که محلول آبی اکسنده و کاهنده به طور جداگانه تهیه و قطره قطره جدول ۱ - فرمول بندی تهیه رزین هیبرید آلکید - آکرلیک آب پایه در سامانه ریزامولسیون ناپیوسته.

ماده	درصد وزنی نسبت به کل اجزا
رزین آلکید	۲۲/۶۰
متیل متاکریلات (MMA)	۱۱/۱۴
بوتیل آکریلات (BA)	۱۰/۶۷
آکرلیک اسید (AA)	۰/۴۶
استیرین	۱/۲
سدیم دودسیل سولفات (SDS)	۰/۶
ستیل الکل (CA)	۱/۲
آغازگر گرمایی (KPS و BPO, AIBN)	۰/۵ (بر پایه مونومر)
آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/AsAc و (TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/SFS)	۱:۱ (wt% اکسنده کاهنده)
^۱ FeSO ₄ (7.H ₂ O)	۰/۰۲۵ (بر پایه مونومر)
ایتیلن دی‌آمین تترا استیک اسید (EDTA) ^۱	۰/۰۹ (بر پایه مونومر)
آب مقطر	۵۱/۹۷

۱- فقط در سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی، به‌طور هم‌زمان با عامل کاهنده استفاده می‌شوند.

بوتیرونیتریل (AIBN) محصول شرکت Acros، بنزوئیل پروکسید (BPO) محصول شرکت Alfa Aesar به عنوان آغازگر، سولفات آهن (FeSO₄.7H₂O) نوع صنعتی به عنوان کاتالیزور، ایتیلن دی‌آمین تتراستیک اسید (EDTA) محصول شرکت Merck به عنوان عامل کی‌لیت‌ساز در سامانه‌های اکسایشی - کاهشی، سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیون کننده، ستیل الکل (CA) به عنوان کمک پایدارکننده و ترکیب آب گریز، هیدروکینون به عنوان بازدارنده پلیمر شدن همگی از نوع صنعتی و آب مقطر از جمله موادی بودند که استفاده شدند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، برای آماده‌سازی کمک پایدارکننده و مواد فعال سطحی پیش از ریزامولسیون سازی از هم‌زن مغناطیسی و برای تهیه سامانه ریزامولسیون در هر سنتز از دستگاه همگن‌ساز فراصوت مدل UP400S ساخت شرکت آلمانی Hielscher با توان خروجی بیشینه ۴۰۰ W به عنوان وسیله اعمال کننده برش زیاد، برای سنتز لاتکسها راکتور شیشه‌ای یک لیتری مجهز به چگالنده، شیر خروجی نمونه‌گیری، دهانه ورودی تغذیه مواد، ورودی نیتروژن، ورودی دماسنج، برای کنترل دمای راکتور شیشه‌ای از سامانه چرخش آب Julabo-F12 ساخت آلمان و برای اندازه‌گیری pH لاتکسها، pH سنج رقمی به کار گرفته شد.

روش‌ها

سنتز نمونه‌ها

مقادیر درصد وزنی تمام مواد لاتکسها برای تهیه لاتکس هیبرید آلکید - آکرلیک به روش ریزامولسیون در جدول ۱ آمده است. در تمام سنتزها پیش از ریزامولسیون سازی کمک پایدارکننده (ستیل الکل) و امولسیون کننده (سدیم دودسیل سولفات) در مقدار محاسبه شده‌ای از آب مقطر حل و به مدت ۱۰ min با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. سپس، محلول به فاز آلی (رزین آلکید، مونومرهای آکرلیک و استیرین) اضافه شد. پس از آن پیش امولسیون تهیه شده به مدت ۳۵ min در همگن‌ساز فراصوت با توان خروجی ۲۰۰ W و چرخه ۰/۷ قرار گرفت.

به منظور جلوگیری از افزایش دما و شروع واکنش پلیمر شدن در طول فراصوت‌دهی ظرف حاوی پیش امولسیون در حمام آب یخ قرار گرفت. مقدار جامد نظری فرمول بندی تمام لاتکسها برابر ۴۸٪ بود. آغازگرهای گرمایی KPS و عوامل اکسنده و کاهنده آغازگرهای اکسایشی - کاهشی همراه با کاتالیزور فلزی FeSO₄(7.H₂O) و عامل

جدول ۲- چگونگی نام گذاری نمونه لاتکس های سنتز شده.

نمونه	رزین هیبرید آکاید- آکرلیک سنتز شده با انواع آغازگر
HK	KPS
HB	BPO
HA	AIBN
HR	TBHP/AsAc
HRA	TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/AsAc
HRT	TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/AsAc در ۷۰°C
HRB	TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/SFS

بوتیل آکریلات مشاهده شده است، با افزایش درصد تبدیل در طول پلیمر شدن، pH واکنش کاهش یافته است [۱۴]. نتایج حاصل از کنترل pH و دمای واکنش پلیمر شدن رادیکالی ریزامولسیون تمام لاتکس ها نشان می دهد، pH واکنش در طول پلیمر شدن تغییر چندانی نمی کند، اما دمای واکنش پلیمر شدن در ابتدای واکنش حدود ۲ تا ۳°C افزایش می یابد. این امر بیانگر آن است که پس از تجزیه آغازگر و تشکیل رادیکال واکنش پلیمر شدن شروع می شود. از آن جا که واکنش پلیمر شدن گرمازاست و بخش اعظم واکنش پلیمر شدن نیز در ۱ h اولیه انجام می شود، به همین دلیل پس از اضافه کردن آغازگر و شروع واکنش پلیمر شدن، دمای واکنش افزایش می یابد.

کیفیت تشکیل فیلم و زمان خشک شونده

برای چگونگی تشکیل فیلم و زمان خشک شدن فیلم های حاصل، فیلم هایی به ضخامت ۱۲۰ μm از تمام لاتکس های سنتز شده پیش و پس از پس پلیمر شدن تهیه و بررسی شد. از استاندارد ملی ISIRI 5804 برای بررسی کیفیت فیلم استفاده شد و زمان خشک شونده از روی مدت زمان لازم برای رسیدن به یک فیلم غیرچسبنده و وزن ثابت معین شد.

نتایج و بحث

در این پژوهش، سینتیک واکنش پلیمر شدن در هر سنتز با اندازه گیری درصد تبدیل مونومر به پلیمر در زمان های مختلف بررسی شد. در این کار از آغازگرهای گرمایی KPS، BPO و AIBN و اکسایشی - کاهشی TBHP/AsAc و TBHP/SFS استفاده شد. به دلیل متفاوت بودن سرعت تجزیه و نیمه عمر آغازگرها، سنتزها در دماهای متفاوت انجام شد. در سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی اثر دما و کاتالیزور بر سینتیک واکنش پلیمر شدن نیز بررسی شد. جدول ۳ دماهای لازم برای ۶ h از نیمه عمر آغازگرهای مورد استفاده در این اکسایشی - کاهشی [۱۹].

انواع آغازگر	t _{1/2} (°C) در ۶ h
AIBN و KPS	۷۵
BPO	۷۸
TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/AsAc	۴۵
TBHP/Fe ²⁺ /EDTA/SFS	

به راکتور تزریق شدند. پس از تزریق قطره نهایی واکنش به مدت ۳۰ min ادامه یافت و پس از آن نمونه برداری کامل انجام شد.

نام گذاری نمونه ها

چگونگی نام گذاری انواع لاتکس های سنتز شده در جدول ۲ آمده است. در طول پلیمر شدن هر یک از نمونه لاتکس ها، ۱۰ مرتبه نمونه برداری در فواصل زمانی مشخص انجام شد که به ترتیب از ۱ تا ۱۰ برای هر نمونه لاتکس در جدول های سینتیک، مشخص شده اند.

بررسی سینتیک واکنش

برای بررسی سینتیک پلیمر شدن رادیکالی در طول پلیمر شدن نمونه برداری مکرر در فواصل زمانی معین انجام شد. سپس، نمونه ها به ورق آلومینیمی منتقل شدند. برای متوقف کردن پلیمر شدن، به تمام نمونه ها مقداری هیدروکینون ۱٪ اضافه شد. سپس، تمام نمونه ها به مدت ۲۴ h در دمای ۱۰۰°C داخل گرم خانه به منظور حذف مونومرهای باقی مانده و حلال تا رسیدن به وزن ثابت قرار گرفتند. پس از خشک شدن کامل درصد تبدیل نمونه ها به روش وزن سنجی محاسبه شد و داده های درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان نمونه ها به دست آمد. با استفاده از این داده ها کارایی آغازگرهای استفاده شده مشخص می شود. در بسیاری از پژوهش ها نیز از روش وزن سنجی برای اندازه گیری درصد تبدیل و بررسی سینتیک استفاده شده است [۳، ۵، ۹، ۱۰، ۱۴]. درصد جامد کل و درصد تبدیل مونومر با استفاده از استاندارد ASTM D 1259-85 محاسبه شد [۱۸].

کنترل pH و دما در طول پلیمر شدن

pH و دمای واکنش در طول پلیمر شدن تمام نمونه ها کنترل و در جدول های سینتیک بیان شده اند. در پلیمر شدن امولسیون دانه ای

جدول ۴- نتایج سینتیکی حاصل از آغازگر گرمایی KPS برای نمونه HK.

HK ₁₀	HK ₉	HK ₈	HK ₇	HK ₆	HK ₅	HK ₄	HK ₃	HK ₂	HK ₁	پارامتر
¹ B.P	¹ A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۶	۷۶	۷۷	۷۸	۷۸	۷۸	دما (°C)
۳/۱۹	۳/۲۹	۳/۲۵	۳/۲۹	۳/۲۹	۳/۲۹	۳/۳۱	۳/۳۱	۳/۳۱	۳/۳۱	pH
۹۵/۵	۹۲/۹	۹۱/۹	۹۰/۰	۸۹/۶	۸۸/۳	۸۴/۵	۸۲/۸	۷۵/۰	۶۵/۲	MC(%) ^۲

۱- اختصارات A.P و B.P به ترتیب پیش و پس از پس پلیمر شدن را نشان می دهند و ۲- MC (monomer conversion) درصد تبدیل مونومر به پلیمر.

رادیکال‌های مونومر آکرلیک پایدارترند. بنابراین، باعث کندتر شدن واکنش پلیمر شدن رادیکالی می شود [۵،۲۰].

در مواردی که از آغازگر گرمایی KPS استفاده می شود، سرعت درصد تبدیل مونومر افزایش می یابد. به طوری که هنگام استفاده از آغازگرهای محلول در روغن BPO و AIBN و محلول در آب KPS در زمان ۱ h به ترتیب درصد تبدیل مونومر ۶۲ و ۷۵ به دست می آید. این امر بیانگر آن است که در سامانه ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید- آکرلیک آب پایه، غلظت تعادلی مونومر حل شده در فاز آبی بیشتر است. به محض اضافه کردن آغازگر KPS رادیکال‌ها در فاز آبی تشکیل می شوند، سپس، تمام قطره‌ها هسته زایی می کنند و مونومر داخل این قطره‌ها به طور پیوسته و یکنواخت مصرف می شود. بنابراین، هنگام استفاده از آغازگر محلول در آب KPS مراکز فعال بیشتری برای پلیمر شدن ایجاد می شود و درصد تبدیل مونومر به پلیمر افزایش می یابد [۲۱].

نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای محلول در روغن نیز این مطلب را تأیید می کند و نشان می دهد، هنگام استفاده از آغازگرهای محلول در روغن BPO و AIBN به ترتیب درصد تبدیل مونومر ۷۱/۳ و ۶۸/۳ به دست می آید. این مقدار تبدیل به معنی وجود درصد زیادی مونومر آزاد است که برای کاربردهای مورد نظر مطلوب نیست و فیلم یکنواختی تشکیل نمی دهد.

چون آغازگرهای محلول در روغن، رادیکال‌های آزاد اولیه را در فاز

پژوهش را نشان می دهد [۱۹].

بررسی سینتیک پلیمر شدن رادیکالی با استفاده از آغازگرهای گرمایی

پلیمر شدن رادیکالی ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید آکرلیک آب پایه با استفاده از آغازگرهای گرمایی (KPS و AIBN در ۷۵°C و BPO در ۷۸°C) بررسی شد. نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای گرمایی KPS، BPO و AIBN به ترتیب در جدول‌های ۴ تا ۶ آمده است. شکل ۱ مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان حاصل از آغازگرهای گرمایی را نشان می دهد.

با توجه به این که آغازگر گرمایی KPS محلول در آب و آغازگرهای گرمایی BPO و AIBN محلول در روغن است. بنابراین انتظار می رود، رادیکال‌های آزاد اولیه موقع استفاده از آغازگرهای محلول در آب در فاز آبی و آغازگرهای محلول در روغن در فاز آلی تشکیل شوند [۲]. در منابع نتایجی برای پلیمر شدن ریزامولسیون رزین آلکید- آکرلیک با استفاده از آغازگرهای BPO و AIBN گزارش نشده است. نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای گرمایی نشان می دهد، در تمام سنتزها، بخش اعظم واکنش در ۱ h اولیه انجام می شود و پس از آن واکنش بسیار کند پیش رفت می کند. دلیل این امر را می توان به وجود پیوندهای دوگانه رزین آلکید نسبت داد که به عنوان عامل انتقال زنجیر عمل می کند و رادیکال‌های تشکیل شده روی رزین آلکید از

جدول ۵- نتایج سینتیکی حاصل از آغازگر گرمایی BPO برای نمونه HB.

HB ₁₀	HB ₉	HB ₈	HB ₇	HB ₆	HB ₅	HB ₄	HB ₃	HB ₂	HB ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۸	۷۹	۷۹	۸۰	۸۰	۸۰	دما (°C)
۳/۴۷	۳/۶۴	۳/۶۴	۳/۶۴	۳/۶۸	۳/۶۸	۳/۶۹	۳/۷۱	۳/۷۱	۳/۷۱	pH
۹۰/۲	۷۱/۱	۶۹/۹	۶۷/۹	۶۷/۱	۶۵/۷	۶۵/۱	۶۳/۳	۶۲/۰	۵۶/۴	MC(%)

جدول ۶- نتایج سینتیکی حاصل از آغازگر گرمایی AIBN برای نمونه HA.

HA ₁₀	HA ₉	HA ₈	HA ₇	HA ₆	HA ₅	HA ₄	HA ₃	HA ₂	HA ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۶	۷۷	۷۷	۷۷	۷۸	۷۸	دما (°C)
۳/۵۱	۳/۶۹	۳/۷۱	۳/۷۱	۳/۷۱	۳/۷۱	۳/۷۲	۳/۷۴	۳/۷۴	۳/۸۲	pH
۸۷/۵	۶۸/۳	۶۵/۶	۶۵/۴	۶۵/۲	۶۴/۳	۶۳/۹	۶۳/۱	۶۲/۳	۶۰/۱	MC(%)

را به وجود می‌آورند که در اثر آنها قطره‌های مونومر هسته‌زایی می‌کنند و پلیمر شدن انجام می‌شود. به همین دلیل، درصد تبدیل مونومر زیاد به دست می‌آید [۲۱، ۲۰، ۲]. بنابراین، آغازگرهای محلول در روغن BPO و AIBN برای سامانه رزین هیبرید آلکید-آکرلیک آب پایه مناسب نیستند.

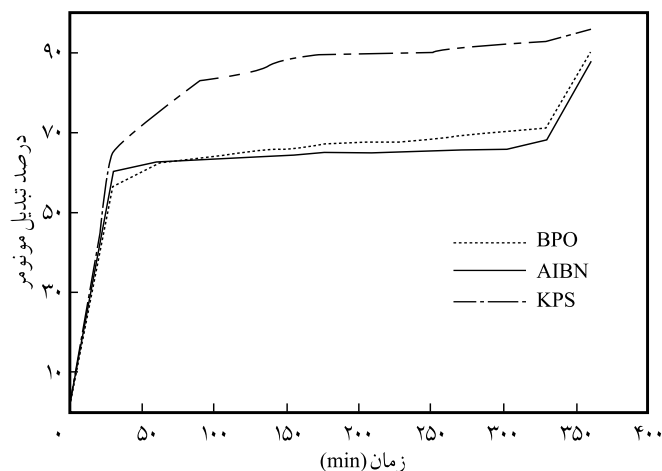
همان‌طور که در شکل ۱ مشخص است، با به کار بردن پس پلیمر شدن در انتهای واکنش سرعت پلیمر شدن در تمام واکنش‌ها افزایش می‌یابد. این مسئله بیانگر آن است، در مواردی که از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/AsAc در پس پلیمر شدن استفاده می‌شود، چون آغازگر TBHP/AsAc محلول در آب است، رادیکال‌ها به سرعت در فاز آبی تشکیل شده و هسته‌زایی قطره‌ها رخ می‌دهد، درصد تبدیل مونومر افزایش می‌یابد. به طوری که در مدت زمان ۳۰ min پس از پس پلیمر شدن در سامانه آغازگرهای محلول در روغن BPO و AIBN درصد تبدیل مونومر به ترتیب از ۷۱/۱ و ۶۸/۳ به ۹۰/۲ و ۸۷/۵ افزایش می‌یابد. این مسئله نیز نشان می‌دهد، غلظت تعادلی مونومر حل شده در فاز آبی، بیشتر است. به محض استفاده از آغازگرهای محلول در آب سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد [۲۱].

بررسی اثر کاتالیزور فلزی و عامل کی‌لیت‌ساز بر سینتیک پلیمر شدن سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی

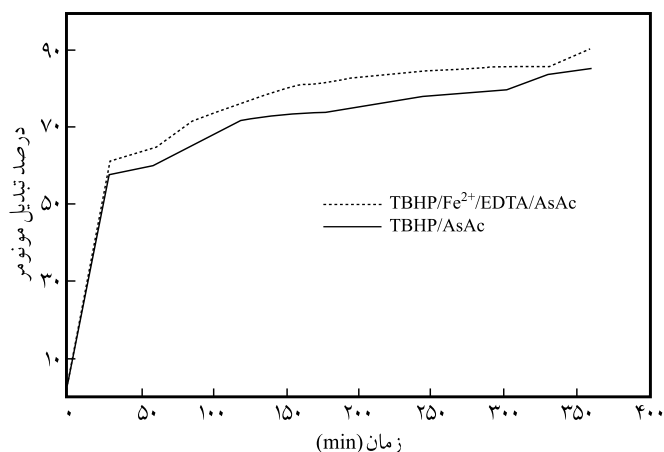
پلیمر شدن رادیکالی رزین هیبرید آلکید-آکرلیک با استفاده از TBHP/AsAc و TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc در ۴۵°C انجام شد. نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی مورد استفاده در این سنتزها در جدول‌های ۷ و ۸ آمده است. شکل ۲ مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان آغازگرهای اکسایشی کاهشی TBHP/AsAc و TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc را نشان می‌دهد. در بسیاری از مقالات سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی بدون کاتالیزور فلزی و عامل کی‌لیت‌ساز استفاده شده‌اند [۱۶، ۱۳، ۹]. به تازگی در بسیاری از مطالعات انجام شده ضرورت استفاده از کاتالیزور فلزی و عامل کی‌لیت‌ساز برای سامانه‌های اکسایشی -

آلی ایجاد می‌کنند، نتایج حاصل بیانگر آن است که غلظت هسته‌زایی قطره‌های مونومر در اثر رادیکال‌های آب گریز تشکیل شده در فاز آلی، کم است. در واقع، در اثر رادیکال‌های آب گریز تولید شده در فاز آلی، تمام قطره‌های مونومر هسته‌زایی نمی‌کنند، پلیمر شدن در بعضی از قطره‌های مونومر شروع می‌شود. بنابراین درصد تبدیل مونومر کمتر به دست می‌آید. از طرفی، دلیل این امر را می‌توان به وجود مونومرهای MMA و AA مربوط دانست که در آب بسیار انحلال‌پذیرند، مقداری از آنها که ممکن است در فاز آبی حل شوند، در اثر رادیکال‌های آب گریز تولید شده پلیمر نمی‌شوند. اما، وقتی که از آغازگرهای محلول در آب استفاده می‌شود، رادیکال‌های آزاد در فاز آبی تشکیل می‌شوند و به مونومرهای حل شده در فاز آبی برخورد می‌کنند، پلیمر شدن انجام می‌شود. این امر بیانگر آن است که با توجه به این که ساز و کار هسته‌زایی در پلیمر شدن ریزامولسیون هسته‌زایی قطره‌ای است.

احتمال هسته‌زایی همگن نیز در فاز آبی با استفاده از آغازگرهای محلول در آب وجود دارد، یا این که رادیکال‌های تشکیل شده در فاز آبی با مونومرهای حل شده در فاز آبی الیگورادیکال‌هایی



شکل ۱- مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان حاصل از آغازگرهای گرمایی BPO، AIBN و KPS.



شکل ۲- مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc و TBHP/AsAc.

آغازگرهای اکسایشی - کاهشی در دماهای ۴۵ و ۷۰°C را نشان می دهد. با توجه به این که در سامانه آغازگرهای گرمایی از زیاد دما باعث افزایش سرعت پلیمر شدن و درصد تبدیل مونومر می شود [۲۲]. بنابراین، در این سنتز اثر دما بر سرعت پلیمر شدن سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی بررسی شد. نتایج حاصل نشان می دهد، در اثر افزایش دما در سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی سرعت پلیمر شدن و درصد تبدیل مونومر تغییر چندانی نمی کنند. این امر بیانگر آن است، آغازگرهای اکسایشی - کاهشی رادیکالها را به سرعت و در دمای کمتر ایجاد

کاهشی به ویژه CHP/SFS ثابت شده است. مشخص شده است، کاتالیزور فلزی باعث افزایش سرعت پلیمر شدن می شود [۱۴، ۱۲]. در منابع نتایجی برای پلیمر شدن ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید - آکرلیک با استفاده از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی در دمای کمتر گزارش نشده است. نتایج سینتیکی حاصل از پلیمر شدن نشان می دهد، در مواردی که از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی همراه با کاتالیزور فلزی Fe²⁺ و عامل کی لیت ساز EDTA استفاده می شود، سرعت پلیمر شدن و درصد تبدیل مونومر افزایش می یابد. هم چنین مشاهده می شود، با استفاده از آغازگر TBHP/AsAc در ۴۵°C درصد تبدیل مونومر با روند منظمی افزایش پیدا می کند، رادیکالهای آزاد اولیه در دمای کمتر در فاز آبی تشکیل می شوند و تمام قطره ها هسته زایی می کنند و پلیمر شدن ادامه می یابد. در این سنتزها نیز، با به کاربردن پس پلیمر شدن درصد تبدیل مونومر افزایش می یابد.

بررسی اثر افزایش دما بر سینتیک پلیمر شدن در سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی

پلیمر شدن ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید آکرلیک با استفاده از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc در ۷۰°C انجام شد. نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای اکسایشی - کاهشی در ۷۰°C در جدول ۹ آمده است.

شکل ۳ مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان برای

جدول ۷- نتایج سینتیکی حاصل از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/AsAc بدون به کاربردن Fe²⁺ و EDTA برای نمونه HR.

HR ₁₀	HR ₉	HR ₈	HR ₇	HR ₆	HR ₅	HR ₄	HR ₃	HR ₂	HR ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۶	۴۶	۴۷	۴۷	۴۷	۴۷	دما (°C)
۳/۴	۳/۷	۳/۷۱	۳/۷۵	۳/۷۹	۳/۸۱	۳/۷۷	۳/۴۹	۳/۴۵	۳/۳	pH
۸۵/۳	۸۳/۷	۷۹/۸	۷۷/۷	۷۳/۹	۷۳/۳	۷۱/۹	۶۶/۱	۶۰/۱	۵۷/۹	MC(%)

جدول ۸- نتایج سینتیکی حاصل از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc برای نمونه HRA.

HRA ₁₀	HRA ₉	HRA ₈	HRA ₇	HRA ₆	HRA ₅	HRA ₄	HRA ₃	HRA ₂	HRA ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۷	۴۷	۴۷	۴۸	۴۸	دما (°C)
۳/۴۲	۳/۴۴	۳/۴۹	۳/۶۵	۳/۶۷	۳/۶۹	۳/۷۲	۳/۷	۳/۴	۳/۵	pH
۹۰/۴	۸۵/۸	۸۵/۷	۸۴/۶	۸۲/۲	۸۰/۲	۷۶/۴	۷۲/۱	۶۴/۵	۶۱/۳	MC(%)

جدول ۹- نتایج سینتیکی حاصل از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc در ۷۰°C برای نمونه HRT.

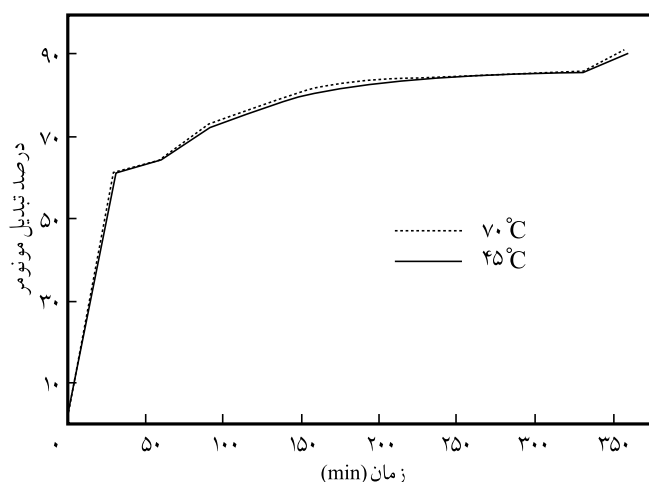
HRT ₁₀	HRT ₉	HRT ₈	HRT ₇	HRT ₆	HRT ₅	HRT ₄	HRT ₃	HRT ₂	HRT ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۷۰	۷۰	۷۰	۷۰	۷۲	۷۲	۷۲	۷۳	۷۳	۷۳	دما (°C)
۳/۱	۳/۴	۳/۶	۳/۶	۳/۶۹	۳/۷	۳/۷۸	۳/۷۵	۳/۶	۳/۵	pH
۹۱/۷	۸۵/۹	۸۵/۸	۸۴/۹	۸۳/۲	۸۱/۳	۷۷/۱	۷۳/۱	۶۴/۹	۶۱/۵	MC(%)

کاهشی با کاهنده SFS، در جدول ۱۰ آمده است. شکل ۴ مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان آغازگرهای اکسایشی - کاهشی با کاهنده‌های AsAc و SFS را نشان می‌دهد. نتایج سینتیکی حاصل از سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS نشان می‌دهد، در مواردی که از SFS به عنوان عامل کاهنده استفاده می‌شود، سرعت پلیمر شدن بسیار زیاد است. به طوری که در زمان ۱ h در ۴۵°C درصد تبدیل مونومر ۸۸/۹ به دست می‌آید. این مقدار درصد تبدیل مونومر نسبت به تمام آغازگرهای مورد استفاده در این پژوهش بسیار زیاد است. چون غلظت تعادلی مونومر حل شده در فاز آبی بیشتر است، آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS رادیکال‌های آب دوست بیشتری در فاز آبی ایجاد می‌کند و تعداد مراکز فعال برای پلیمر شدن افزایش می‌یابد. بنابراین، درصد تبدیل زیاد به دست می‌آید [۱۴، ۱۲، ۲]. رزین آلکید-آکریلیک حاصل از این سنتز نسبت به رزین‌های حاصل از آغازگرهای گرمایی و اکسایشی کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc، دارای درصد مونومر آزاد کم است. به همین دلیل، سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS در ۴۵°C، مناسب‌ترین آغازگر برای پلیمر شدن ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید-آکریلیک است. ساختار شیمیایی اجزای سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی در طرح ۱ آمده است. طرح ۲ چگونگی فرایند سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی را در ذرات پلیمر نشان می‌دهد [۱۴].

می‌کنند و کنترل بهتر دمای راکتور را امکان‌پذیر می‌سازند [۲۳].

بررسی اثر کاهنده بر سینتیک پلیمر شدن در سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی

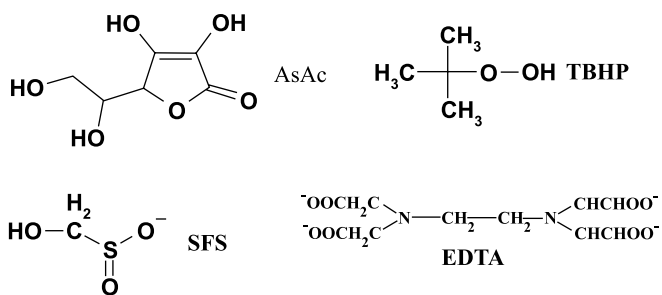
پلیمر شدن ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید-آکریلیک با استفاده از سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS در ۴۵°C انجام شد. نتایج سینتیکی حاصل از آغازگرهای اکسایشی -



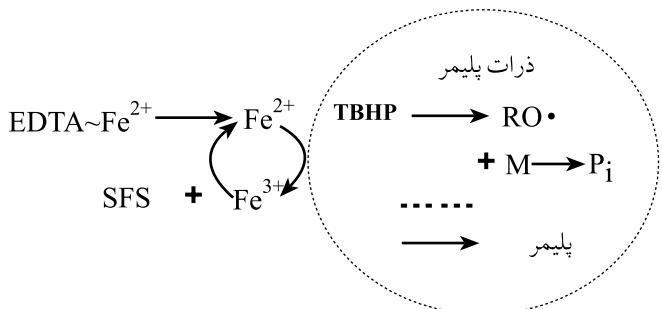
شکل ۳- مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/AsAc در ۴۵°C و ۷۰°C.

جدول ۱۰- نتایج سینتیکی حاصل از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/Fe²⁺/EDTA/SFS برای نمونه HRB.

HRB ₁₀	HRB ₉	HRB ₈	HRB ₇	HRB ₆	HRB ₅	HRB ₄	HRB ₃	HRB ₂	HRB ₁	پارامتر
B.P	A.P									
۳۶۰	۳۳۰	۳۰۰	۲۴۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰	زمان (min)
۴۵	۴۵	۴۵	۴۵	۴۶	۴۶	۴۷	۴۷	۴۷	۴۷	دما (°C)
۴/۴	۴/۴	۴/۴	۴/۴	۴/۴	۴/۳۸	۴/۳۵	۴/۳۳	۴/۲۲	۳/۳	pH
۹۸	۹۴	۹۳/۵	۹۳/۳	۹۲/۹	۹۲/۴	۹۰/۳	۹۰/۲	۸۸/۹	۸۰/۷	MC(%)

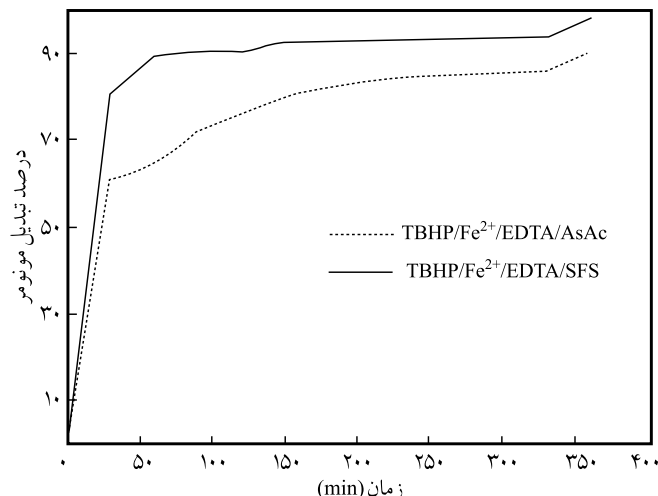


طرح ۱- ساختار اجزای سامانه‌های آغازگرهای اکسایشی - کاهش‌ی.



طرح ۲- فرایند آغازگرهای اکسایشی - کاهش‌ی [۱۴].

مونومر افزایش یافت و فیلم‌هایی با یکنواختی سطح بیشتر تشکیل شد. هم‌چنین مشاهده شد، فیلم‌های حاصل از سامانه‌های اکسایشی - کاهش‌ی دارای یکنواختی سطح بیشتر و زمان خشک‌شدگی کوتاه هستند. از آن‌جا که وجود درصد زیاد مونومر آزاد باقی مانده خواص مطلوب تشکیل فیلم لاتکس‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد، با به کار بردن پس پلیمر شدن مقدار درصد مونومر آزاد باقی مانده در لاتکس‌ها کاهش می‌یابد و فرایند تشکیل فیلم تسریع و فیلمی پیوسته در دمای محیط تشکیل می‌شود [۲۴]. اتصال شیمیایی مونومرهای آکرلیک روی رزین آلکید قبلاً به اثبات رسیده است [۲۵-۲۷] و این امر



شکل ۴- مقایسه نمودارهای درصد تبدیل مونومر برحسب زمان سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهش‌ی TBHP/Fe²⁺/EDTA با کاهنده‌های SFS و AsAc

چگونگی تشکیل فیلم

کیفیت تشکیل فیلم و زمان خشک‌شدگی فیلم‌های حاصل از تمام لاتکس‌ها بررسی شد. برای این کار از تمام لاتکس‌های سنتز شده پیش و پس از پس پلیمر شدن فیلمی به ضخامت ۱۲۰ μm کشیده شد، کیفیت فیلم و زمان خشک‌شدگی هر یک از فیلم‌ها بررسی شد. نتایج حاصل از چگونگی تشکیل فیلم تمام لاتکس‌ها نشان داد، فیلم‌های تهیه شده پس از پس پلیمر شدن نسبت به فیلم‌های تهیه شده پیش از آن دارای به هم پیوستگی و یکنواختی سطح بیشتری بودند، طوری که فیلم‌های لاتکس‌های حاصل از سامانه آغازگرهای گرمایی KPS، BPO و AIBN پیش از انجام پس پلیمر شدن یکنواخت نبودند که این مسئله به دلیل وجود درصد زیاد مونومر آزاد باقی مانده است. در این سامانه‌ها نیز پس از انجام پس پلیمر شدن درصد تبدیل

جدول ۱۱- نتایج حاصل از چگونگی تشکیل فیلم، درصد تبدیل مونومر و زمان خشک‌شدگی فیلم‌های حاصل از تمام لاتکس‌های هیبرید آلکید- آکرلیک سنتز شده پیش و پس از پس پلیمر شدن.

نمونه‌ها					پارامتر	
HRB	HRA	HA	HB	HK		
یکنواخت بسیار یکنواخت	یکنواخت یکنواخت	ناصاف نسبتاً یکنواخت	ناصاف نسبتاً یکنواخت	نسبتاً یکنواخت یکنواخت	A.P B.P	کیفیت ظاهری فیلم حاصل
۴۵ ۳۵	۵۰ ۴۵	۷۰ ۵۳	۷۵ ۵۵	۶۵ ۴۷	A.P B.P	زمان خشک شدن فیلم (min)
۹۴ ۹۸	۸۵/۸ ۹۰/۴	۶۸/۳ ۸۷/۵	۷۱/۱ ۹۰/۲	۹۲/۹ ۹۵/۵	A.P B.P	درصد تبدیل مونومر

رزین هیبرید آلکید-آکریلیک نیستند و سرعت پلیمرشدن و درصد تبدیل مونومر بسیار کم است، ولی با استفاده از آغازگر گرمایی KPS سرعت پلیمرشدن و درصد تبدیل مونومر نسبتاً مطلوب است. هم‌چنین نشان داده شد، در مواردی که از سامانه آغازگرهای اکسایشی - کاهشی استفاده می‌شود، رادیکال‌ها به سرعت و در دمای کمتر ایجاد می‌شوند و در درصد کمی از کاتالیزور فلزی Fe^{2+} به عنوان عامل شتاب دهنده واکنش و EDTA به عنوان عامل کی‌لیت‌ساز، سرعت واکنش پلیمرشدن و درصد تبدیل مونومر در دمای کمتر افزایش می‌یابد. به طوری که در این پژوهش با به کار بردن سامانه آغازگر اکسایشی - کاهشی TBHP/ Fe^{2+} /EDTA/SFS در $45^{\circ}C$ درصد تبدیل مونومر ۹۸٪ حاصل شد و سرعت پلیمرشدن بسیار زیاد بود. فیلم حاصل از این سامانه نیز بسیار پیوسته و یکنواخت بود که در مقایسه با سامانه‌های آغازگرهای گرمایی در دمای زیاد ($75-80^{\circ}C$) بسیار مقرون به صرفه است و ارزش اقتصادی زیادی در صنعت می‌تواند داشته باشد. به کار بردن پس پلیمرشدن در تمام لاتکس‌ها نشان می‌دهد، با این روش مقدار مونومرهای آزاد باقی مانده کاهش می‌یابد و درصد تبدیل مونومر و به هم پیوستگی تمام فیلم‌های حاصل از لاتکس‌ها افزایش می‌یابد که برای تمام لاتکس‌های سنتز شده مطلوب است.

مراجع

1. Wang S.T., Schork F.J., Poehlein G.W., and Gooch J.W., Emulsion and Miniemulsion Copolymerization of Acrylic Monomers in the Presence of Alkyd Resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2069-2076, 1996.
2. Antoniette M. and Landfester K., Polyreactions in Miniemulsions, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 689-757, 2002.
3. Tigli S.R. and Evren V., Synthesis and Characterization of Pure Poly(acrylate) Latexes, *Prog. Org. Coat.*, **52**, 144-150, 2005.
4. Nabuurs T., Baijards R., and German A., Alkyd-acrylic Hybrid Systems for Use as Binders in Waterborne Paints, *Prog. Org. Coat.*, **27**, 163-72, 1996.
5. Tsavalas J., Luo Y., Hudda L., and Schork F., Limiting Conversion Phenomenon in Hybrid Miniemulsion Polymerization, *Polym. React. Eng.*, **11**, 277-304, 2003.
6. Wu X.Q., Schork F.J., and Gooch J.W., Hybrid Miniemulsion Polymerization of Acrylic/Alkyd Systems and Characterization of the Resulting Polymers, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **37**, 4159-4168, 1999.
7. Tsavalas J.G., Luo Y.W., and Schork F.J., Grafting Mechanisms in Hybrid Miniemulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1825-1836, 2003.
8. Saravari O., Phapant P., and Pimpan V., Synthesis of Water-Reducible Acrylic-Alkyd Resins Based on Modified Palm Oil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1170-1175, 2005.
9. Guez R.R., Barandiaran M.J., and Asua J.M., Polymerization Strategies to Overcome Limiting Monomer Conversion in Silicone-acrylic Miniemulsion Polymerization, *Polymer*, **49**, 691-696, 2008.
10. Goikoetxea M., Minari R., Beristain I., Paulis M., Barandiaran M.J., and Asua J.M., Polymerization Kinetics and Microstructure of Waterborne Acrylic/Alkyd Nanocomposites Synthesized by Miniemulsion, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 4871-4885, 2009.
11. Gooch J.W., *Emulsification and Polymerization of Alkyd Resins*,

تأمین کننده پیوستگی فیلم‌های تشکیل شده است. نتایج حاصل از چگونگی تشکیل فیلم، درصد تبدیل مونومر و زمان خشک‌شدگی فیلم تمام لاتکس‌های سنتز شده پیش و پس از انجام پس پلیمرشدن در جدول ۱۱ آمده است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سینتیک پلیمرشدن رادیکالی ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید - آکریلیک با استفاده از آغازگرهای گرمایی BPO، AIBN و KPS و اکسایشی - کاهشی TBHP/ Fe^{2+} /EDTA/AsAc و TBHP/ Fe^{2+} /EDTA/SFS در دمای $45^{\circ}C$ (در دمای کمتر نسبت به آغازگرهای گرمایی) بررسی شد. تمام واکنش‌های پلیمرشدن با موفقیت انجام شد و در طول مدت پلیمرشدن نمونه‌ها، هیچ اثری از دو فاز شدن یا لخته شدن مشاهده نشد. نتایج حاصل از سینتیک پلیمرشدن ریزامولسیون رزین هیبرید آلکید-آکریلیک با استفاده از آغازگرهای گرمایی و اکسایشی - کاهشی نشان می‌دهد، آغازگرهای گرمایی محلول در روغن BPO و AIBN آغازگرهای مناسبی برای سامانه پلیمرشدن ریزامولسیون

- Kluwer Academic/Plenum, New York, 2002.
12. David J.L., Christopher M.F., and Robert G.G., Radical Entry Mechanisms in Redox-initiated Emulsion Polymerizations., *Polymer*, **46**, 7874-7895, 2005.
 13. Minari R., Goikoetxea M., Beristain I., Paulis M., Barandiaran M.J., and Asua J.M., Post-polymerization of Waterborne Alkyd/Acrylics. Effect on Polymer Architecture and Particle Morphology, *Polymer*, **50**, 5892-5900, 2009.
 14. Liu Z.G., Han Y., Zhou C., Zhang M.Y., Li W.M., Zhang H.X., Liu F.Q., and Liu W.J., Seeded Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate Using a Redox Initiator System: Kinetics and Mechanism, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 7152-7158, 2010.
 15. Kohut-Svelko N., Pirri R., Asua J.M., and Leiza J.R., Redox Initiator Systems for Emulsion Polymerization of Acrylates, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **47**, 2917-2927, 2009.
 16. Huang H., Zhang H., Hu F., Al Z., Tan B., Cheng Sh., and Li J., Miniemulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate Initiated By Redox System at Lower Temperature: Reaction Kinetics and Evolution of Particle-Size Distribution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 315-322, 1999.
 17. Wang C., Yu N.S., and Chen C.Y., Kinetic Study of the Miniemulsion Polymerization of Styrene, *Polymer*, **37**, 2509-2516, 1996.
 18. Standard Test Methods for Nonvolatile Content of Resin Solutions, ASTM Standard, D1259-85, 2001.
 19. Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, 16, 1985.
 20. Asua J. M., Miniemulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1283-1346, 2002.
 21. Landfester K., Polyreactions in Miniemulsions, *Macromol. Rapid Commun.*, **22**, 896-936, 2001.
 22. Salamone J.C., *Polymeric Material Encyclopedia*, CRC, Florida, **6**, 1996.
 23. Lee S. and Rudin A., Synthesis of Core-shell Latexes by Redox Initiation at Ambient Temperatures, *J. Polym. Sci.*, **30**, 2211-2216, 1992.
 24. Salamone J.C., *Polymeric Material Encyclopedia*, CRC, Florida, **3**, 1996.
 25. Yousefi A.A., Pishvaei M., and Yousefi A., Preparation of Water-based Alkyd/Acrylic Hybrid Resins, *Prog. Color, Colorants Coat.*, **4**, 15-25, 2011.
 26. Dzikowska J., Dudipalab V., and Soucek M.D., Investigation of Grafting Sites of Acrylic Monomers onto Alkyd Resins via gHMQC Two-dimensional NMR: Part 1, *Prog. Org. Coat.*, (In Press) 2011.
 27. Dzikowska J., Dudipalab V., and Soucek M.D., Grafting Sites of Acrylic Mixed Monomers onto Unsaturated Fatty Acids: Part 2, *Prog. Org. Coat.*, (In Press) 2011.