

Synthesis of Polybutadiene Particles via Emulsion Polymerization: Effect of Emulsifier and Initiator Contents on the Reaction Kinetics and Latex's Particle Size

Mahdi Abdollahi^{1,2*}, Mohammad Reza Yousefi², Heidar Ranjbar³, and
Fatemeh Rekabdar²

1. Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran
2. Division of Polymer Science and Technology, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 14665-1998, Tehran, Iran
3. Research and Development Center, Tabriz Petrochemical Company, P.O. Box: 51745-354, Tabriz, Iran

Received 1 January 2012, accepted 28 October 2012

ABSTRACT

Batch emulsion polymerization of butadiene was performed at 70°C in a Buchi reactor equipped with mechanical stirrer (300 rpm) in the presence of potassium persulfate (KPS), and disproportionate rosinate, potassium cation (DPR) as initiator and emulsifier, respectively. *t*-Dodecyl mercaptane was used as a chain transfer agent in polymerization reactions. Conversion was measured at various time intervals by gravimetry. Polymerization rate was then calculated from the slope of conversion versus time curves. Particle size and its distribution of the polybutadiene latex (PBL) were measured by dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscopy (SEM). Depending on the emulsion polymerization conditions, PBL latices were obtained with average particles' diameter and particle size distribution in the range of 88.5-189 nm and 35-400 nm, respectively. The number of particles per unit volume of the continuous phase was calculated from the average particle size data, from which polymerization rate per particle or equally its number of growing chains per particle was evaluated. Results showed that by increasing the emulsifier concentration, the average particle size decreases while polymerization rate increases. Moreover, the number of growing chains per particle decreased slightly by increasing the emulsifier concentration. Unlike classic emulsion polymerization, particle size and polymerization rate were observed to be more or less independent of initiator concentration. The results obtained from investigation of the reaction trend showed that kinetics of the emulsion polymerization of butadiene follows case 1 ($\bar{n} \ll 0.5$) of the Smith-Ewart kinetics. The observed behaviour was attributed to the lower efficiency of initiator in the particle nucleation and growth processes.

Keywords:

emulsion polymerization,
polybutadiene
nanoparticles,
polymerization kinetics,
particle nucleation,
polybutadiene

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

سنتر ذرات پلی‌بوتادی‌ان به روش پلیمرشدن امولسیون: اثر مقدار امولسیون‌کننده و آغازگر بر سینتیک واکنش و اندازه ذرات لاتکس

مهدی عبداللهی^{۱*}، محمدرضا یوسفی^۲، حیدر رنجبر^۳، فاطمه رکابدار^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۱۹۹۸-۱۴۶۶۵

۳- تبریز، شرکت پتروشیمی تبریز، مرکز پژوهش و فناوری، صندوق پستی ۳۵۴-۵۱۷۴۵

دریافت: ۹۰/۱۰/۱۱، پذیرش: ۹۱/۸/۷

چکیده

پلیمرشدن امولسیون ناپیوسته بوتادی‌ان در راکتور Buchi مجهز به همزن مکانیکی (با سرعت ۳۰۰ rpm) با استفاده از مقادیر مختلف پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر و رزین تسهیم نامتناسب شده به عنوان امولسیون‌کننده در دمای ۷۰°C انجام شد. ترشیوودوسیل مرکاپتان به عنوان عامل انتقال زنجیر در واکنش‌ها استفاده شد. تبدیل واکنش در فاصله‌های زمانی مختلف به روش وزن‌سنجی معین شد. سپس، سرعت پلیمرشدن از روی شیب منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان محاسبه شد. میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات لاتکس پلی‌بوتادی‌ان به کمک روش‌های پراکندگی نور دینامیک و میکروسکوپی الکترونی پویشی اندازه‌گیری شد. بسته به شرایط پلیمرشدن، لاتکس‌های پلی‌بوتادی‌ان با قطر متوسط ذرات در محدوده ۸۸/۵ تا ۱۸۹ nm و توزیع اندازه ذرات در محدوده ۳۵ تا ۴۰۰ nm به دست آمد. تعداد ذرات بر واحد حجم فاز پیوسته با استفاده از داده‌های میانگین اندازه ذرات محاسبه و سپس سرعت پلیمرشدن بر ذره یا معادل آن تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره ارزیابی شد. نتایج نشان داد، با افزایش مقدار امولسیون‌کننده، اندازه ذرات کاهش و سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره با افزایش غلظت امولسیون‌کننده تا حدی کاهش یافت. بر خلاف پلیمرشدن امولسیون کلاسیک، اندازه نانوذرات و سرعت پلیمرشدن چندان تحت تأثیر غلظت آغازگر قرار نگرفت. نتایج بررسی روند واکنش نشان داد، سینتیک پلیمرشدن امولسیون بوتادی‌ان از سینتیک Ewart - Smith حالت I ($\bar{n} < 0.5$) پیروی می‌کند. این رفتار به کارایی کم آغازگر در فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات نسبت داده شده است.

واژه‌های کلیدی

پلیمرشدن امولسیون،
نانوذرات پلی‌بوتادی‌ان،
سینتیک پلیمرشدن،
هسته‌زایی ذرات،
پلی‌بوتادی‌ان

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

تلاش‌های اولیه برای پلیمرشدن مونومرهای دی‌انی نظیر بوتادیان در محیط آبی نشان می‌دهد، پلیمرشدن امولسیون بوتادیان با هدف کاهش وابستگی به منابع لاستیک طبیعی توسعه یافته است. بنابراین، جای تعجب نیست که درباره پلیمرشدن امولسیون بوتادیان، مطالب کمی پس از جنگ جهانی دوم منتشر شده است. عمده دانش بنیادی در این باره برای اولین بار به‌طور مختصر توسط برنامه لاستیک سنتزی منتشر شد [۱]. چند سال بعد، مجموعه مهمی از مقالات توسط Morton و همکاران منتشر شد [۵-۲] که در آنها پدیده شبکه‌ای شدن و انواع مختلف سامانه‌های آغازگر بحث شده بود. سال‌ها پس از آن مجموعه‌ای از مقالات درباره سامانه آغاز پرسولفات - مرکاپتان منتشر شد [۸-۶]. در این مجموعه مقالات، ابزار تجزیه‌ای مختلف برای تعیین غلظت پرسولفات [۶] و مرکاپتان [۷] بحث و بررسی شده است. تجزیه پرسولفات و اثر غلظت پرسولفات بر روند پلیمرشدن در این مطالعات ارزیابی شدند.

اثر نوع امولسیون‌کننده بر سینتیک پلیمرشدن امولسیون بوتادیان با سامانه پرسولفات - مرکاپتان مطالعه شده است [۹]. نتایج نشان داد، سینتیک واکنش تحت تأثیر نوع امولسیون‌کننده قرار می‌گیرد. از سوی دیگر، قابلیت تورم مونومر تحت تأثیر تشکیل شبکه قرار نمی‌گیرد. پلیمرشدن امولسیون بوتادیان آغاز شده به روش پرتودهی در سال ۱۹۷۴ گزارش شده است [۱۰]. نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد، n -دودسیل مرکاپتان سرعت پلیمرشدن را افزایش می‌دهد.

مجموعه‌ای از مقالات توسط Weerts و همکاران [۱۷-۱۱] به چاپ رسید که تا حد زیادی یافته‌های پژوهشگران پیشین را تکمیل و تأیید می‌کند. سه نتیجه مهم از بررسی سینتیک واکنش در این پژوهش به‌دست آمده است. نتیجه اول اینکه میانگین سرعت پلیمرشدن بر ذره تحت تأثیر نوع و غلظت امولسیون‌کننده و آغازگر قرار نمی‌گیرد، اما به‌شدت به اندازه ذره وابسته است. نتیجه دوم اینکه اختتام دومولکولی در ذرات، معین‌کننده سرعت نیست و کاهش رادیکال از راه خروج رادیکال‌ها از ذرات قابل ملاحظه است. محدودیت در ورود رادیکال‌ها به داخل ذرات وجود دارد که به کارایی خیلی کم آغازگر نسبت داده می‌شود. بنابراین نتیجه‌گیری شد، پلیمرشدن امولسیون بوتادیان از سینتیک Smith-Ewart حالت I، $\bar{n} \ll 1$ ، نتیجه آخر اینکه اثر تقویتی مرکاپتان‌ها به ناخالصی‌های موجود در امولسیون‌کننده‌های استفاده شده بستگی دارد.

Verdurmen و همکاران برخی مسائل اساسی شامل تعیین مقدار ضریب ثابت انتشار (k_p)، دلیل عدم وابستگی ظاهری سرعت

پلیمرشدن بر ذره به غلظت پرسولفات و اثر ترشیوودسیل مرکاپتان (TDM) را به عنوان عامل انتقال زنجیر درباره سینتیک و سازوکار پلیمرشدن امولسیون بوتادیان بررسی کردند [۲۱-۱۸]. پاسخ به این مسائل برای ارزیابی مشکل اصلی پلیمرشدن امولسیون بوتادیان یعنی سرعت نسبتاً کم پلیمرشدن ضروری است. برای پاسخ دادن به این مسائل، پلیمرشدن امولسیون دانه‌ای بوتادیان با ذرات دانه‌ای تک‌اندازه انجام شد که به روش پلیمرشدن امولسیون فاقد امولسیون‌کننده تهیه شده بودند. مشاهده شد، در فرایند پلیمرشدن امولسیون فاقد امولسیون‌کننده، لاتکس‌های کاملاً پایدار تا محتوای جامد نهایی زیاد (تا ۶۰ درصد) و با قطر ذرات نسبتاً کوچک (کمتر از ۳۰۰ nm) تشکیل می‌شوند. این رفتار ویژه با تشکیل مؤثر و درجای اولیگومرهای فعال سطحی به همراه سرعت پلیمرشدن کم در ذرات توجیه شد. نتایج نشان داد، پلیمرشدن از سینتیک Smith-Ewart حالت‌های I و II پیروی می‌کند.

از سال ۱۹۹۴ به بعد، مقاله‌ای درباره پلیمرشدن امولسیون بوتادیان به روش رادیکال آزاد منتشر نشده است. در سال‌های اخیر، پلیمرشدن کاتالیزوری بوتادیان در شرایط امولسیون با استفاده از کاتالیزورهای فلز واسطه انتهایی توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۲۴-۲۲]. در چنین شرایطی، سنتز پلی‌بوتادیان با ریزساختار و نظم فضایی کنترل‌شده به‌راحتی امکان‌پذیر است. به عنوان مثال، سنتز لاتکس ۲،۱-بوتادیان هم‌آرایش با مقدار بلورینگی زیاد از راه پلیمرشدن امولسیون بوتادیان با استفاده از سامانه کاتالیزوری بر پایه کبالت گزارش شده است [۲۳، ۲۲].

هرچند پلیمرشدن امولسیون بوتادیان در ایران انجام شده است [۲۵، ۲۶]، اما تا آنجا که مؤلفان اطلاع دارند، کارهای انجام شده در قالب مقاله در مجلات ارائه نشده است. در پژوهش حاضر، سینتیک واکنش پلیمرشدن امولسیون بوتادیان بررسی شد، سپس شیوه مناسب پلیمرشدن امولسیون برای سنتز لاتکس پلی‌بوتادیان با قطر متوسط ذرات کمتر از ۱۰۰ nm معین شد. بر این اساس، لاتکس پلی‌بوتادیان با مقدار جامد حدود ۳۰ درصد به روش پلیمرشدن امولسیون ناپیوسته بوتادیان و با استفاده از دستور کار مناسب در راکتور یک لیتری Buchi مجهز به همزن مکانیکی (با سرعت ۳۰۰ rpm) و گرم‌کن (با دمای ۷۰°C) سنتز شد. سپس، اثر مقدار آغازگر و امولسیون‌کننده بر سینتیک واکنش، متوسط اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات (اندازه‌گیری شده با روش پراکندگی نور دینامیک) لاتکس پلی‌بوتادیان بررسی شده است. همان‌طور که اشاره شد، زمان پلیمرشدن امولسیون ناپیوسته بوتادیان بسیار طولانی است. از این رو، یافتن راه‌کاری مناسب برای افزایش کارایی آغازگر در هسته‌زایی

دستگاه پراکندگی نور دینامیک مدل Zetasizer Nano Series ساخت شرکت Malvern برای اندازه‌گیری میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات (PSD) لاتکس‌های به دست آمده از آزمون‌های پلیمر شدن امولسیونی استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Stereoscan 360 متعلق به شرکت Cambridge برای تعیین اندازه ذرات کمک گرفته شد.

روش‌ها

سنتر لاتکس پلی‌بوتادیان (PBL)

پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان در راکتور استوانه‌ای شکل و دوجداره Buchi مدل bmd 300 با تحمل عملی فشار تا 20 bar از جنس فولاد زنگ نزن - شیشه به حجم 1 dm³ دارای گرم‌کن و مجهز به همزن مکانیکی U شکل (Anchor) انجام شد [25, 27].

در هر آزمون آغازگر و امولسیون‌کننده در مقداری از آب مصرفی حل شده و به راکتور اضافه شدند. سپس، سایر اجزای پلیمر شدن امولسیونی به جز بوتادیان وارد راکتور شدند (جدول ۱). برای بررسی کمی و دقیق مقدار پیشرفت واکنش لازم بود، اکسیژن موجود در داخل راکتور تا حد امکان حذف شود. بدین منظور گاز نیتروژن با خلوص 99/9 درصد به مدت حدود 30 min از فضای بالای مایع داخل راکتور (شامل آغازگر، امولسیون‌کننده، عامل انتقال زنجیر و سایر مواد) عبور داده شد. گاز بی‌اثر باقی مانده در بالای محلول تخلیه شده و مجدداً به مدت حدود 15 min گاز نیتروژن از داخل راکتور عبور داده شد. در نهایت، پس از تخلیه مجدد گاز نیتروژن بالای محلول، کل سامانه درزبندی شد. پس از قطع ارتباط سامانه با محیط بیرون، وزن مشخصی از بوتادیان به روش وزن‌سنجی به داخل

جدول ۱- دستور کار عمومی پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان با مقدار جامد حدود 30 درصد.

مقدار (phm) الف	اجزا
100/00	مونومر
7/60	امولسیون‌کننده DPR
4/40	پتاسیم کربنات
0/80	پتاسیم پرسولفات (KPS)
0/35	ترشیودوسیل مرکاپتان (TDM)
230/00	آب مقطر

(الف) قسمت بر صد قسمت مونومر (part per hundred monomer)، مقدار جامد حدود 30٪، دمای واکنش 70°C، سرعت همزن 300 rpm، زمان واکنش 10 تا 12 h و pH محیط واکنش حدود 11 است.

ذرات (یعنی تعداد ذرات هسته‌زایی شده) و تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره (\bar{n}) و به تبع آن افزایش سرعت و کاهش زمان واکنش از اهمیت بسیار زیادی در صنعت برخوردار است. بنابراین، بررسی اثر مقدار امولسیون‌کننده و آغازگر بر سرعت پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان از اهداف دیگر این پژوهش است. هدف اصلی از بررسی سینتیک واکنش، اثر متغیرهای مورد بحث بر کارایی آغازگر در فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات است. تعداد ذرات هسته‌زایی شده و به عبارت دیگر میانگین اندازه ذرات در لاتکس نهایی به عنوان معیاری از فرایند هسته‌زایی ذرات بررسی می‌شود. محاسبه میانگین تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره به عنوان شاخصی از فرایند رشد ذرات در پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان کمتر مورد توجه قرار گرفته است. بنابراین در پژوهش حاضر، این پارامتر با جزئیات بیشتری بررسی شده و مقادیر کمی آن با استفاده از داده‌های به دست آمده از روش پراکندگی نور دینامیک محاسبه شده است.

تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مونومر گازی بوتادیان (Bu) از شرکت پتروشیمی تبریز تأمین شد. رزین تسهیم نامتناسب شده به عنوان امولسیون‌کننده آنیونی (disproportionated rosinate, potassium cation, DPR) از شرکت پتروشیمی تبریز تأمین شد. این امولسیون‌کننده مخلوطی از مشتقات آبتیک اسید شامل دهیدروآبتیک اسید، دی‌هیدروآبتیک اسید و تتراهیدروآبتیک اسید است. مقدار آبتیک اسید در این امولسیون‌کننده کمتر از 0/2 درصد وزنی است. در تمام آزمون‌های پلیمر شدن امولسیونی از پتاسیم پرسولفات به عنوان آغازگر استفاده شد. پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت و کنترل‌کننده pH در واکنش‌های پلیمر شدن امولسیونی استفاده شدند. تمام مواد از نوع آزمایشگاهی بوده و بدون خالص‌سازی بیشتر در پلیمر شدن امولسیونی استفاده شدند. ترشیودوسیل مرکاپتان (TDM) از مجتمع پتروشیمی تبریز تأمین و به عنوان عامل انتقال زنجیر در واکنش‌ها استفاده شد. هیدروکینون محصول شرکت Merck در اندازه‌گیری‌های تبدیل برای متوقف کردن پلیمر شدن به کار برده شد. در تمام آزمایش‌ها از آب یون‌زدوده تهیه شده از واحد ABS شرکت پتروشیمی تبریز استفاده شد.

شناسایی کیفی محصول نهایی به وسیله طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل IF505 ساخت شرکت BRUKER انجام شد.

نیز اندازه‌گیری می‌شود که نشان‌دهنده توزیع اندازه ذرات است. این شاخص به شکل انحراف استاندارد توزیع اندازه ذرات تقسیم بر مقدار میانگین اندازه ذرات تعریف می‌شود. در این پژوهش، از دستگاه Malvern Zetasizer Nano Series مدل برای اندازه‌گیری اندازه ذرات استفاده شد. این دستگاه اطلاعات پراکنش را در زاویه‌ای نزدیک به ۱۸۰ درجه اندازه‌گیری می‌کند. از فناوری NIBS™ ثبت اختراع شده برای افزایش حساسیت آشکارسازی و کاهش پراکنش چندگانه (این نوع پراکنش در زاویه ۱۸۰ درجه حداقل است) استفاده می‌شود. بنابراین، غلظت زیاد ذرات را می‌توان اندازه‌گیری کرد. از سوی دیگر، اثر ذرات گرد و غبار نیز تا حد زیادی کاهش می‌یابد. اندازه‌گیری پراکنش نور دینامیک در دمای ۲۵°C در کووت (Cuvette) شیشه‌ای چهارضلعی با روزنه گرد در زاویه ثابت ۹۰ درجه انجام شد. هر یک از اندازه‌گیری‌ها حداقل سه مرتبه تکرار شد. نتایج به دست آمده از تکرارپذیری خوبی برخوردار بودند.

نتایج و بحث

در پژوهش حاضر، پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته بوتادیان در راکتور Buchi یک لیتری انجام شد و اثر مقدار آغازگر و امولسیون کننده بر سرعت پلیمر شدن، میانگین اندازه ذرات و توزیع آن ارزیابی شد. دستور کار آزمایش‌های انجام شده در جدول‌های ۲ تا ۴ آمده است. جزئیات آزمون‌ها در زیر جدول‌های مربوط بیان شده است. زمان واکنش بسته به دستور کار واکنش متغیر بود.

فشار داخل راکتور در مدت پلیمر شدن بوتادیان به خوبی پیشرفت واکنش را نشان می‌داد. به عنوان مثال، شکل ۱ تغییرات فشار را بر حسب زمان مربوط به واکنش PBL6 انجام شده در راکتور یک لیتری

جدول ۲- دستور کار پلیمر شدن امولسیون بوتادیان با مقادیر مختلف امولسیون کننده DPR^{الف}.

اجزا	PBL1	PBL2	PBL3
بوتادیان	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰
امولسیون کننده DPR	۳/۵۰	۵/۵۰	۷/۶۰
پتاسیم کربنات	۴/۴۰	۴/۴۰	۴/۴۰
پتاسیم پرسولفات	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰
ترشیو دودسیل مرکاپتان (TDM)	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
آب مقطر	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰

(الف) شرایط مشابه جدول ۱ است.

راکتور تزریق شد [۲۷، ۲۵]. سپس، دمای داخل راکتور با گردش روغن به وسیله گرم‌کن بین دو جداره راکتور به دمای مدنظر یعنی ۷۰°C رسانده شد. فشار داخل راکتور طی پلیمر شدن در دمای ۷۰°C از ۷ bar بیشتر نشد. روش عمومی استفاده شده برای پلیمر شدن امولسیون بوتادیان با مقدار جامد حدود ۳۰ درصد در جدول ۱ آمده است.

طی پیشرفت واکنش و در فاصله‌های زمانی مختلف، نمونه‌هایی در حدود ۱۰ g (m_1) از شیر موجود در ته راکتور در شیشه‌های درزبندی شده جمع‌آوری شدند. بلافاصله پس از توزین شیشه و مشخص کردن مقدار ماده‌ای که نمونه‌برداری شده است (m_1) پلیمر شدن با ۱ mL از محلول ۱ درصد هیدروکینون در آب متوقف شد. سپس، نمونه در گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد تا به وزن ثابتی برسد. با توزین مجدد شیشه و محتویات آن، مقدار جامد باقی مانده (m_2) به دست آمد. کسر مقدار جامد کل در لحظه t از زمان واکنش (TSC(t))، از تقسیم کردن m_2 بر m_1 که در لحظه t نمونه‌برداری شده بود، محاسبه شد (استاندارد ASTM D1417 روش B).

تعیین درصد تبدیل واکنش

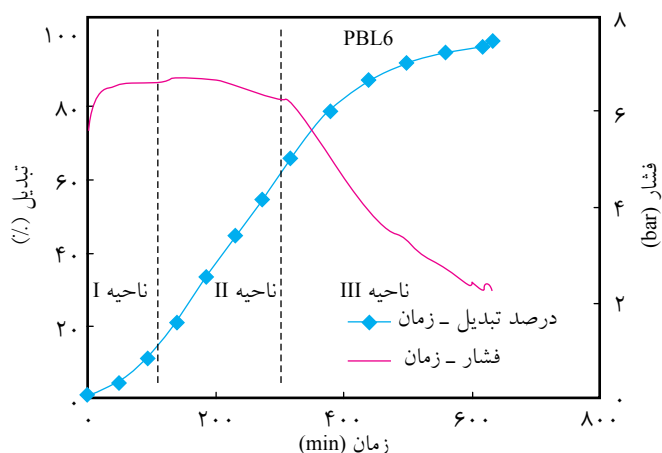
تبدیل وزن کلی ($X_{ov}(t)$) با توزین نمونه‌های جمع‌آوری شده از مخلوط واکنش به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

$$X_{ov}(t) = \frac{TSC(t) - TSC(\text{initial})}{TSC(\text{final}) - TSC(\text{initial})} \quad (1)$$

در این معادله، TSC(t) کسر مقدار جامد کل معین شده در زمان t واکنش، TSC(initial) و TSC(final) به ترتیب کسر مقدار جامد کل در شروع واکنش و پس از تکمیل آن است که هر دو از دستور کار پلیمر شدن قابل محاسبه هستند.

تعیین اندازه ذرات و توزیع آن

پراکنش نور دینامیک روشی نسبتاً سریع برای تعیین اندازه ذرات و توزیع آن (PSD) است. در این مطالعه، از روش پراکنش نور دینامیک استفاده شد که نور همدوسی با طول موج ۶۳۲/۸ nm تولید می‌کرد. آشکارساز دستگاه در زاویه ۹۰ درجه قرار داده شد. ذرات با اندازه‌هایی در محدوده ۲۰ تا ۲۰۰۰ nm را می‌توان با دقت زیاد به کمک این روش معین کرد. قطر متوسط (z) اندازه‌گیری می‌شود و از روی آن قطر متوسط عددی، وزنی و حجمی محاسبه می‌شود. افزون بر این، شاخص چندتوزیعی (polydispersity index, PDI)



شکل ۱- تغییرات تبدیل واکنش و فشار داخل راکتور به شکل تابعی از زمان برای پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته بوتادیان PBL6 انجام شده در راکتور ۱ L (جدول ۳).

دستگاه SEM تشکیل می‌دادند. به همین دلیل، تصویر مناسبی از نمونه به دست نمی‌آمد. برای رفع این مشکل، نمونه‌های لاتکس به اندازه کافی رقیق شدند، سپس، در اثر واکنش با آب برم تا حد امکان سخت شدند [۲۸،۲۹]. واکنش ذرات لاستیکی حاوی پیوند دوگانه با واکنشگرهای مختلف نظیر برم روش معمولی است که برای سخت کردن ذرات لاستیکی استفاده می‌شود. یک قطره کوچک از لاتکس رقیق و سخت شده روی نگه‌دارنده قرار داده شد و به روش خشکاندن انجمادی در فریزر خشک شد. در نهایت، از نمونه‌های آماده‌سازی شده، ریزنگار مربوط به دست آمد (شکل ۲).

هرچند این بار نیز ذرات لاتکس حین تشکیل فیلم تغییر شکل داده و از حالت کاملاً کروی خارج شدند، اما اندازه و قطر متوسط ذرات به راحتی قابل اندازه‌گیری است. اندازه ذرات به دست آمده از تصاویر SEM با اندازه ذرات به دست آمده از روش پراکندگی نور دینامیک تطابق خوبی داشتند. بنابراین، برای اندازه‌گیری میانگین اندازه ذرات توزیع آن از روش پراکندگی نور دینامیک استفاده شد.

شناسایی کیفی پلی‌بوتادیان سنتز شده

نتایج بررسی‌ها نشان داده است، دمای واکنش، تنها متغیر اثرگذار بر ریزساختار پلی‌بوتادیان سنتز شده به روش پلیمر شدن امولسیون است [۳۲-۳۰]. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، هدف اصلی در این پژوهش، بررسی اثر غلظت امولسیون‌کننده و آغازگر بر سینتیک پلیمر شدن و میانگین اندازه ذرات و توزیع آن است. بنابراین، ریزساختار پلیمرها به کمک آزمون FTIR به طور کیفی بررسی شد. از سوی دیگر، اثر دمای واکنش بر ریزساختار پلی‌بوتادیان‌های سنتز شده به با کارگیری آزمون‌های FTIR و ¹HNMR در حال ارزیابی

جدول ۳- دستور کار پلیمر شدن امولسیون بوتادیان با مقادیر مختلف امولسیون‌کننده DPR^{الف}.

اجزا	PBL4	PBL5	PBL6	PBL7
بوتادیان	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰
امولسیون‌کننده DPR	۳/۸۰	۵/۵۰	۷/۶۰	۱۵/۲۰
پتاسیم کربنات	۳/۹۰	۳/۹۰	۳/۹۰	۳/۹۰
پتاسیم هیدروکسید	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰	۰/۵۰
پتاسیم پرسولفات	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰
ترشیودوسیل	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
مرکاپتان (TDM)	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
آب مقطر	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰

(الف) شرایط مشابه جدول ۱ است.

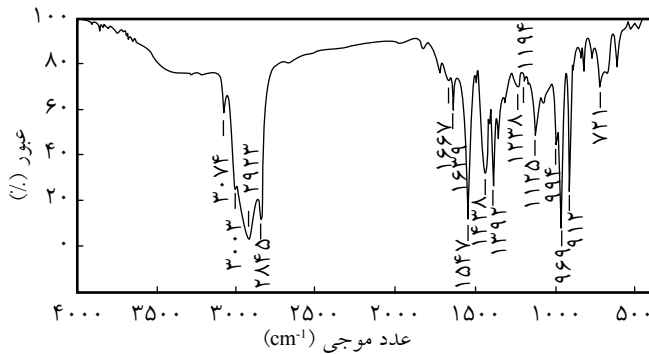
نشان می‌دهد. تا زمانی که بوتادیان در فاز مونومر جدا از فاز ذره وجود داشت (یعنی ناحیه‌های I و II فرایند پلیمر شدن امولسیون تا تبدیل حدود ۶۰ درصد) فشار ثابت بود. در ناحیه III فرایند پلیمر شدن (تبدیل بیش از ۶۰ درصد)، ذرات لاتکس هم در تعادل با مونومرهای حل شده در فاز آبی هستند و هم در تعادل پایا با مونومرهای موجود در فضای گازی‌اند. بنابراین، فشار در اثر افزایش تبدیل در آخرین مرحله پلیمر شدن امولسیون به شدت کاهش می‌یافت (شکل ۱).

برای بررسی میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات می‌توان از روش‌های SEM نیز بهره گرفت. شکل‌شناسی ذرات و توزیع آنها در مجموعه‌ای از آزمون‌ها به وسیله SEM مطالعه شد. ذرات پلی‌بوتادیان به علت اینکه دمای انتقال شیشه‌ای پایینی (زیر ۰°C) داشتند، حین خشک کردن لاتکس رقیق، فیلمی را روی نگه‌دارنده

جدول ۴- دستور کار پلیمر شدن امولسیون بوتادیان با مقادیر مختلف آغازگر^{الف}.

اجزا	PBL8	PBL9	PBL10	PBL11
بوتادیان	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰	۱۰۰/۰۰
امولسیون‌کننده DPR	۹/۷۲	۹/۷۲	۹/۷۲	۹/۷۲
پتاسیم کربنات	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰	۰/۸۰
پتاسیم هیدروکسید	۱/۷۰	۱/۷۰	۱/۷۰	۱/۷۰
پتاسیم پرسولفات	۰/۴۰	۰/۸۰	۱/۲۰	۱/۶۰
ترشیودوسیل	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
مرکاپتان (TDM)	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵	۰/۳۵
آب مقطر	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰	۲۳۰/۰۰

(الف) شرایط مشابه جدول ۱ است.



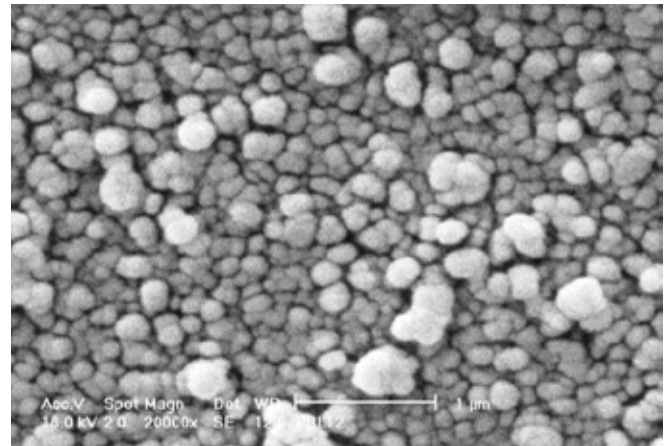
شکل ۳- طیف FTIR پلی‌بوتادیان سنتز شده در آزمون PBL9 (جدول ۴).

سیس یا ترانس امکان‌پذیر است که در هر دو حالت پیوند دوگانه ۲،۱- دواستخلافی در واحد بوتادیان باقی می‌ماند. پیوند دوگانه سیس و ترانس به ترتیب در حدود 720 cm^{-1} و 970 cm^{-1} جذب نشان می‌دهند (شکل ۳).

با توجه به طیف FTIR لاتکس پلی‌بوتادیان (شکل ۳) و نیز توضیحات داده شده می‌توان استنباط کرد که عمده‌ترین حالت افزایش مونومر بوتادیان به زنجیر در حال رشد از نوع افزایش ۴،۱- ترانس است. این نتایج با داده‌هایی که برای محصولات تجاری لاتکس پلی‌بوتادیان تهیه شده به روش پلیمر شدن امولسیونی موجود است، مطابقت دارد. بررسی ریزساختار پلی‌بوتادیان سنتز شده به روش پلیمر شدن امولسیونی به کمک طیف‌سنجی‌های FTIR و NMR نشان می‌دهد، افزایش ۴،۱- ترانس مقداری در حدود ۶۰ درصد افزایش‌ها را به خود اختصاص می‌دهد و افزایش ۴،۱- سیس و ۲،۱- وینیل تقریباً نزدیک به هم و در حدود ۲۰ درصد هستند [۳۰]. شایان ذکر است، با افزایش دمای واکنش، مقدار ایزومر ۴،۱- سیس افزایش و ایزومر ۴،۱- ترانس کاهش می‌یابد. این در حالی است که افزایش ۲،۱- وینیل چندان تحت تأثیر دمای واکنش قرار نمی‌گیرد [۳۱].

اثر مقدار امولسیون‌کننده و آغازگر بر میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات

در تمام آزمون‌های پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان، لاتکس‌های پایدار با مقدار جامد حدود ۳۰ درصد تشکیل شدند. نتایج آزمون پراکندگی نور دینامیک، توزیع اندازه ذرات نسبتاً پهنی را نشان داد. به عنوان مثال، شکل ۴ نتایج بررسی اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات به کمک روش پراکندگی نور دینامیک را برای لاتکس به دست آمده از آزمون PBL8 در تبدیل ۱۰۰ درصد نشان می‌دهد. قطر متوسط ذرات لاتکس $88/5\text{ nm}$ ، توزیع اندازه ذرات (PSD) در محدوده ۴۵ تا 210 nm و شاخص چندتوزیعی $0/132$ است که حاکی از توزیع



شکل ۲- تصویر SEM پلی‌بوتادیان سنتز شده در آزمون PBL9 (جدول ۴).

است و نتایج کمی به دست آمده در مقاله جداگانه ارائه می‌شود. پلی‌بوتادیان می‌تواند با سه ریزساختار متفاوت یعنی ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل وجود داشته باشد. بسته به مقدار هر یک از این ریزساختارها، پلی‌بوتادیان می‌تواند خواص پلاستیکی یا لاستیکی داشته باشد. پلی‌بوتادیان با خواص پلاستیکی که عمدتاً حاوی ریزساختار ۲،۱- وینیلی است، در فیلم‌های بسته‌بندی استفاده می‌شود. از سوی دیگر، پلی‌بوتادیان با ریزساختار ۴،۱- سیس یاد شده، خواص لاستیکی دارد و در محصولات لاستیکی نظیر تایرها و تسمه‌ها کاربرد دارد. پلی‌بوتادیان سنتز شده به روش پلیمر شدن امولسیونی دارای هر سه ریزساختار ۴،۱- سیس، ۴،۱- ترانس و ۲،۱- وینیل بوده و ریزساختار ۴،۱- ترانس با نسبتی در حدود ۶۰ درصد، ریزساختار غالب است. نسبت این ریزساختارها به‌ویژه نسبت افزایش‌های ۴،۱- سیس و ۴،۱- ترانس به‌طور عمده به وسیله دمای واکنش تا حدی کنترل‌شده است.

برای بررسی ریزساختار کلی پلیمر نهایی به دست آمده در پایان پلیمر شدن امولسیونی از روش FTIR کمک گرفته شد. شکل ۳، طیف FTIR پلی‌بوتادیان به دست آمده از آزمون PBL9 را نشان می‌دهد. مونومر بوتادیان به دو حالت مختلف می‌تواند به زنجیر در حال رشد اضافه شود. حالت اول، افزایش ۱ و ۲ این مونومر به رادیکال آزاد موجود در انتهای زنجیر زنده است. در این حالت، پیوند دوگانه باقی‌مانده از واحد بوتادیان به شکل پیوند دوگانه تک‌استخلافی (گروه وینیل آویزان به زنجیر اصلی) خواهد بود. اگر این پیوند دوگانه در ساختار کوپلیمر وجود داشته باشد، در طیف زیرقرمز جفت پیکی در ناحیه 910 cm^{-1} و 990 cm^{-1} مشاهده می‌شود (شکل ۳). مونومر بوتادیان به شکل دیگری نیز می‌تواند به رادیکال آزاد اضافه شود که همان افزایش ۱ و ۴ است. این نحوه افزایش به دو شکل

جدول ۵- نتایج سینتیک پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات) با مقادیر مختلف امولسیون کننده DPR (جدول ۲).

PBL3	PBL2	PBL1	پارامتر
۷/۶۰	۵/۵۰	۳/۵۰	DPR (phm)
۱/۰۰۰	۰/۹۴۹	۰/۶۸۷	X_{ov} (kg/kg) ^{الف}
۹۷/۹	۱۲۵	۱۲۵	dp (nm)
۰/۰۲۱	۰/۰۵	۰/۰۶۵	PDI
۱۵۰-۶۰	۲۱۰-۷۰	۲۲۰-۷۰	PSD (nm)
$۲/۴۹ \times 10^{-۳}$	$۱/۹۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۲۰ \times 10^{-۳}$	dX_{ov}/dt (min ⁻¹)
۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	$C_{M,0}$ (mol.dm ⁻³)
$۳/۳۴ \times 10^{-۴}$	$۲/۶۳ \times 10^{-۴}$	$۱/۶۱ \times 10^{-۴}$	Rp (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)
$۳/۳۵ \times 10^{-۲۲}$	$۵/۸۱ \times 10^{-۲۲}$	$۴/۹۰ \times 10^{-۲۲}$	Rp/Np (mol.s ⁻¹)
۰/۱۲۷	۰/۲۲۰	۰/۱۸۶	\bar{n}

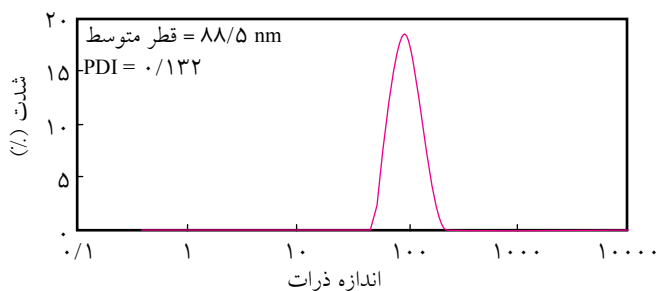
(الف) مقادیر تبدیل گزارش شده مربوط به نمونه‌های نهایی است که با آزمون پراکندگی نور دینامیک معین شده‌اند.

ذرات و به تبع آن افزایش شاخص چندتوزیعی می‌شود. به عبارت دیگر، پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان با استفاده از پتاسیم کربنات به عنوان الکترولیت و کنترل کننده pH محیط واکنش به لاتکسی با اندازه ذرات تقریباً تک‌توزیعی و توزیع اندازه ذرات باریک منجر می‌شود. به عنوان مثال، واکنش انجام شده در پتاسیم کربنات با مقدار امولسیون کننده ۷/۶۰ phm به لاتکسی با قطر متوسط ذرات ۹۷/۹ nm،

جدول ۶- نتایج سینتیک پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات) با مقادیر مختلف امولسیون کننده DPR (جدول ۳).

PBL7	PBL6	PBL5	PBL4	پارامتر
۱۵/۲۰	۷/۶۰	۵/۵۰	۳/۸۰	DPR (phm)
۰/۹۷۴	۰/۹۸۰	۰/۹۸۷	۰/۸۵۷	X_{ov} (kg/kg) ^{الف}
۱۳۲	۱۱۸	۱۶۲	۱۸۹	dp (nm)
۰/۱۶۵	۰/۱۰۳	۰/۰۶۷	۰/۰۶۵	PDI
۳۲۰-۶۵	۲۵۰-۶۰	۳۱۰-۸۵	۳۳۰-۹۵	PSD (nm)
$۲/۲۴ \times 10^{-۳}$	$۲/۴۴ \times 10^{-۳}$	$۱/۹۷ \times 10^{-۳}$	$۱/۴۳ \times 10^{-۳}$	dX_{ov}/dt (min ⁻¹)
۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	$C_{M,0}$ (mol.dm ⁻³)
$۲/۹۹ \times 10^{-۴}$	$۳/۲۶ \times 10^{-۴}$	$۲/۶۴ \times 10^{-۴}$	$۱/۹۲ \times 10^{-۴}$	Rp (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)
$۷/۵۸ \times 10^{-۲۲}$	$۵/۸۶ \times 10^{-۲۲}$	$۱۲/۲ \times 10^{-۲۲}$	$۱۶/۲ \times 10^{-۲۲}$	Rp/Np (mol.s ⁻¹)
۰/۲۸۷	۰/۲۲۲	۰/۴۶۲	۰/۶۱۳	\bar{n}

(الف) مقادیر تبدیل گزارش شده مربوط به نمونه‌های نهایی است که با آزمون پراکندگی نور دینامیک معین شده‌اند.



شکل ۴- تعیین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات به روش پراکندگی نور دینامیک برای لاتکس پلی‌بوتادیان به دست آمده از آزمون PBL8 در تبدیل نهایی ۱۰۰ درصد.

پهن اندازه ذرات است.

نتایج قطر متوسط ذرات (dp)، شاخص چندتوزیعی (PDI) و توزیع اندازه ذرات (PSD) به دست آمده از روش پراکندگی نور دینامیک در جدول‌های ۵ تا ۷ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، در تبدیل یکسان، اندازه ذرات با افزایش مقدار امولسیون کننده کاهش می‌یابد (جدول‌های ۵ و ۶). به عنوان مثال، قطر متوسط ذرات از ۱۲۵ nm در تبدیل ۶۸/۷ درصد برای آزمون PBL1 با مقدار امولسیون کننده ۳/۵۰ phm به ۹۷/۹ nm در تبدیل ۱۰۰ درصد برای آزمون PBL3 با مقدار امولسیون کننده ۷/۶۰ phm کاهش می‌یابد (جدول ۵). همچنین، مقایسه نتایج به دست آمده با وجود مخلوط پتاسیم کربنات و پتاسیم هیدروکسید (جدول ۶) با نتایج حاصل از به کار بردن فقط پتاسیم کربنات (جدول ۵) نشان می‌دهد، وجود پتاسیم هیدروکسید به عنوان الکترولیت در محیط واکنش باعث پهن‌تر شدن توزیع اندازه

(جدول ۴). همچنین، امولسیون‌کننده DPR به مقدار ۹/۷۲ phm در دستور کارها استفاده و اثر مقدار آغازگر بر میانگین اندازه نانوذرات و توزیع اندازه نانوذرات بررسی شد (جدول ۷). نتایج ارائه شده در جدول ۷ نشان می‌دهد، صرف‌نظر از مقدار آغازگر به کار رفته، توزیع اندازه نانوذرات پهن بوده و قطر متوسط نانوذرات نیز کمتر از ۱۰۰ است. نتایج نشان می‌دهد، قطر متوسط نانوذرات چندان تحت تأثیر مقدار آغازگر قرار نمی‌گیرد.

نتایج تعیین توزیع اندازه ذرات نشان داد، بیش از ۵۰ درصد (نانو) ذرات دارای قطر متوسط کمتر از ۱۰۰ nm هستند (شکل ۴). پلیمر شدن امولسیونی رایج مونومرها به لاتکس‌های پلیمری با میانگین اندازه ذرات در محدوده ۱۰۰ تا ۵۰۰ nm منجر می‌شود. با این حال، پلیمر شدن امولسیونی در شرایط خاص [۳۵،۳۶]، به‌ویژه (کو)پلیمر شدن امولسیونی مونومرهای دی‌انی نظیر بوتادیان [۳۷] معمولاً به نانوذرات و نانولاتکس‌هایی با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ nm منجر می‌شود.

نتایج مشابهی نیز در پژوهش حاضر مشاهده شد. نتایج ارائه شده در جدول‌های ۵ تا ۷ نشان می‌دهد، بسته به شرایط پلیمر شدن می‌توان لاتکس‌های پلی‌بوتادیان با قطر متوسط ذرات در محدوده ۸۸/۵ تا ۱۸۹ nm و توزیع اندازه ذرات در محدوده ۳۵ تا ۴۰۰ nm به‌دست آورد. این اندازه ذرات در محدوده نانوذرات پلیمری گزارش شده در مقالات قرار دارد [۳۵-۳۷] جایی که حتی ذرات پلیمری با قطر متوسط تا حدود ۲۵۰ nm و توزیع اندازه ذرات در محدوده ۵۰ تا ۳۵۰ nm نیز به عنوان نانوذرات پلیمری سنتز و معرفی شده‌اند [۳۸،۳۹].

توزیع اندازه ذرات نسبتاً باریک در محدوده ۶۰ تا ۱۵۰ nm و شاخص چندتوزیعی ۰/۰۲۱ منجر می‌شود (جدول ۵). با افزایش بیش از حد مقدار امولسیون‌کننده (PBL7 در جدول ۶)، سازوکار واکنش از حالت پلیمر شدن امولسیونی کلاسیک پیروی نمی‌کند و به سمت پلیمر شدن ریزامولسیونی سوق داده می‌شود. بنابراین، میانگین اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات در این واکنش با سایر واکنش‌ها مقایسه شدنی نیست.

یادآور می‌شود، از نظر صنعتی، پهن بودن توزیع اندازه ذرات برای سنتر لاتکس پلی‌بوتادیان مطلوب است. زیرا، در چنین شرایطی می‌توان لاتکس‌هایی را با درصد جامد زیاد تهیه کرد [۳۳]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، وجود پتاسیم هیدروکسید در کنار پتاسیم کربنات برای تولید لاتکس‌های با درصد جامد زیاد که از نظر صنعتی اهمیت دارند، لازم است. وجود پتاسیم کربنات به عنوان الکترولیت بافر و تثبیت‌کننده pH محیط واکنش طی پلیمر شدن ضروری است. ضمن اینکه پتاسیم هیدروکسید نیز علاوه بر نقش قلبیایی کردن محیط واکنش، می‌تواند به عنوان الکترولیت نقش ایفا کند. اثر الکترولیت‌ها در انعقاد محدود ذرات لاتکس شناخته شده است، به طوری که انعقاد محدود ذرات لاتکس برای دست‌یابی به ذرات لاتکس با اندازه‌های مدنظر گزارش شده است [۳۳،۳۴].

از سوی دیگر انعقاد محدود ذرات می‌تواند به پهن‌تر شدن توزیع اندازه ذرات منجر شود [۳۳]. با هدف سنتر لاتکس پلی‌بوتادیان با قطر متوسط نانوذرات کمتر از ۱۰۰ nm و توزیع پهن اندازه نانوذرات، دستور کار پلیمر شدن اصلاح شد و از پتاسیم هیدروکسید به مقدار زیاد در کنار پتاسیم کربنات استفاده شد

جدول ۷- نتایج سینتیک پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات) با مقادیر مختلف آغازگر (جدول ۴).

پارامتر	PBL4	PBL5	PBL6	PBL7
پتاسیم پرسولفات (phm)	۰/۴۰	۰/۸۰	۱/۲۰	۱/۶۰
X_{ov} (kg/kg) ^{الف}	۱/۰۰۰	۰/۹۹۰	۰/۹۹۵	۰/۹۶۸
dp (nm)	۸۸/۵	۸۹/۳	۹۵/۰	۹۴/۳
PDI	۰/۱۳۲	۰/۱۶۷	۰/۲۰۹	۰/۱۶۵
PSD (nm)	۲۱۰-۴۵	۲۹۵-۳۵	۴۰۰-۴۰	۳۰۰-۳۵
dX_{ov}/dt (min ⁻¹)	$۱/۸۲ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۰۵ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۱۷ \times ۱۰^{-۳}$	$۲/۲۲ \times ۱۰^{-۳}$
$C_{M,0}$ (mol.dm ⁻³)	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸	۸/۰۳۸
R_p (mol.dm ⁻³ .s ⁻¹)	$۲/۴۴ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۷۵ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۹۱ \times ۱۰^{-۴}$	$۲/۹۸ \times ۱۰^{-۴}$
R_p/N_p (mol.s ⁻¹)	$۱/۸۱ \times ۱۰^{-۲۲}$	$۲/۱۲ \times ۱۰^{-۲۲}$	$۲/۶۸ \times ۱۰^{-۲۲}$	$۲/۷۷ \times ۱۰^{-۲۲}$
\bar{n}	۰/۰۶۸	۰/۰۸۰	۰/۱۰۲	۰/۱۰۵

(الف) مقادیر تبدیل گزارش شده مربوط به نمونه‌های نهایی است که با آزمون پراکندگی نور دینامیک معین شده‌اند.

اثر مقدار امولسیون‌کننده و آغازگر بر سرعت پلیمر شدن

سرعت کلی پلیمر شدن بر واحد حجم فاز پیوسته در آزمون پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته با معادله (۲) قابل محاسبه است:

$$R_p(t) = C_{M,0} \frac{d\theta(t)}{dt} \cong C_{M,0} \frac{dX_{ov}(t)}{dt} \quad (2)$$

که $C_{M,0}$ غلظت اولیه کل مونومر به ازای واحد حجم فاز آبی و X_{ov} تبدیل وزن کلی است. در واقع، تبدیل کلی در معادله (۲) باید به شکل مولی $\theta(t)$ جای‌گذاری شود. اما، با توجه به اینکه در سامانه مورد مطالعه فقط یک مونومر یعنی بوتادیان وجود دارد. تبدیل‌های مولی و وزنی با هم یکسان هستند. به همین دلیل در معادله (۲) از تبدیل وزنی برای محاسبه سرعت پلیمر شدن در بررسی‌های سینتیکی استفاده شد. سرعت پلیمر شدن از شیب منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان در محدوده تبدیل ۱۰ تا ۶۰ درصد (معادل با ناحیه II پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان) به دست می‌آید.

تعداد ذرات بر واحد حجم فاز پیوسته (N_p) و \bar{n} به ترتیب با معادله‌های (۳) و (۴) قابل محاسبه است [۲۷]:

$$N_p = \frac{6 \frac{M}{W} X_{ov}}{\frac{P_p}{\rho_w} \cdot \pi \cdot d_p^3} \quad (3)$$

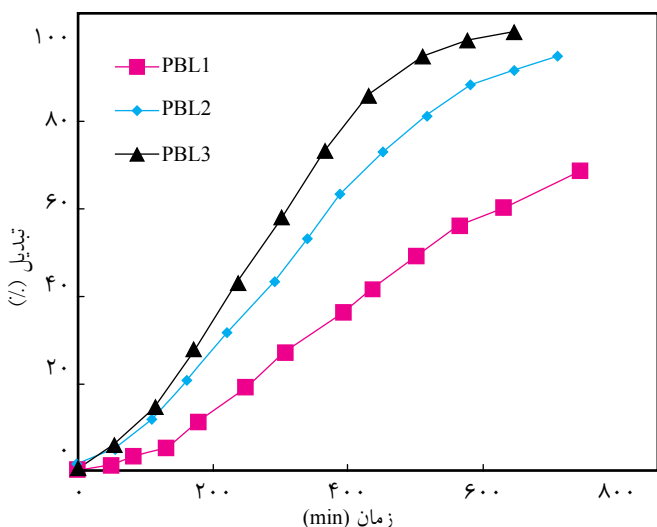
$$R_p = \frac{\bar{k}_p \cdot \bar{n} \cdot N_p \cdot C_M}{N_{Av}} \quad (4)$$

که M/W نسبت وزنی مونومر به آب در مخلوط واکنش، ρ_p چگالی متوسط پلیمر برحسب g/cm^3 (برای پلی‌بوتادیان $\rho_w = 1000 g/L$)، ρ_w چگالی آب بر حسب g/L (برای پلی‌بوتادیان $\rho_w = 1000 g/L$)، \bar{k}_p ثابت سرعت در دمای محیط و d_p قطر متوسط ذرات است. انتشار میانگین در محل پلیمر شدن یعنی فاز ذره، \bar{n} تعداد متوسط رادیکال‌های در حال رشد بر ذره، C_M غلظت کلی مونومر در ذرات ($M/5$)، N_p تعداد ذرات لاتکس بر واحد حجم فاز پیوسته (فاز آبی) و N_{Av} عدد آووگادرو است [۲۷]. ثابت سرعت انتشار بوتادیان در دمای $70^\circ C$ برابر $289 L/mols$ گزارش شده است [۴۰، ۴۱].

هسته‌زایی که طبق تعریف Harkins [۴۲] به شکل ناحیه I پلیمر شدن امولسیونی مشخص می‌شود، دوره‌ای از پلیمر شدن است که طی آن ذرات لاتکس تشکیل می‌شوند. Harkins در توجیه فرایندهای پلیمر شدن امولسیونی که انجام داده است پیشنهاد کرد، هسته‌زایی میسلی یعنی ورود رادیکال‌های اولیگومری در میسل‌های فعال سطحی عمده‌ترین سازوکار هسته‌زایی است. Smith-Ewart [۴۳] بررسی‌های کمی این مدل را گزارش کردند که در توجیه سینتیک

پلیمر شدن امولسیونی مفید واقع شد. تعداد ذرات (N_p) تشکیل شده در ناحیه I با رابطه $N_p \propto [I]^{0.4} [S]^{0.6}$ پیش‌بینی می‌شود که در آن $[I]$ و $[S]$ به ترتیب غلظت آغازگر و ماده فعال سطحی‌اند. با وجود این، مدل مزبور برای محدوده وسیعی از مونومرها به‌ویژه مونومرهایی که انحلال‌پذیری قابل ملاحظه‌ای در فاز آبی دارند و نیز برای مونومرهای نظیر بوتادیان صادق نیست.

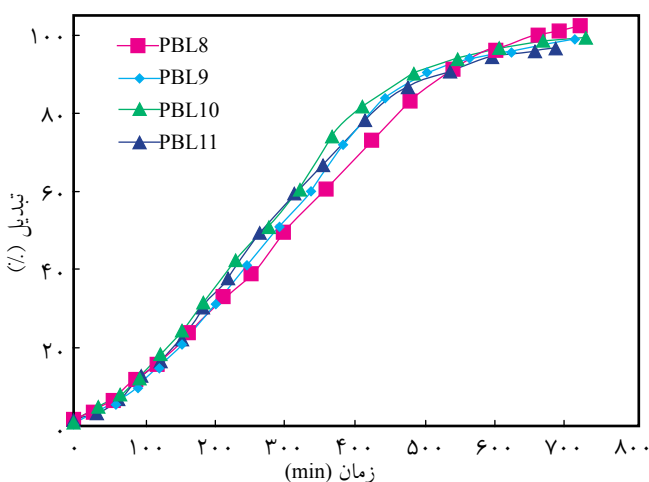
تشابه سینتیکی پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان با سینتیک پلیمر شدن امولسیونی مونومرهای با انحلال‌پذیری زیاد در آب (مانند وینیل استات و آکریلات‌های مختلف) قابل توجه است. در چنین سامانه‌هایی، سرعت پلیمر شدن ثابت است، درحالی که تعداد ذرات کاهش می‌یابد. مشاهدات نشان می‌دهد، برای این‌گونه سامانه‌های پلیمر شدن امولسیونی، واجذب رادیکال اتفاق می‌افتد و سینتیک واکنش از حالت $0/5 < \bar{n}$ (سینتیک Smith-Ewart حالت I) پیروی می‌کند. بنابراین، زمان واکنش خیلی طولانی است و یافتن راه‌کاری مناسب برای افزایش کارایی آغازگر در هسته‌زایی ذرات (N_p) و تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره (\bar{n}) و به تبع آن افزایش سرعت و کاهش زمان واکنش از اهمیت بسیار زیادی در صنعت برخوردار است. برای بررسی اثر مقدار امولسیون‌کننده، پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان در غلظت‌های متفاوت DPR (شکل‌های ۵ و ۶ و جدول‌های ۵ و ۶) انجام شد. منحنی‌های تبدیل وزنی بر حسب زمان برای آزمون‌های مزبور در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که پیش‌بینی می‌شد، سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت امولسیون‌کننده افزایش یافت (جدول‌های ۵ و ۶). تعداد ذرات



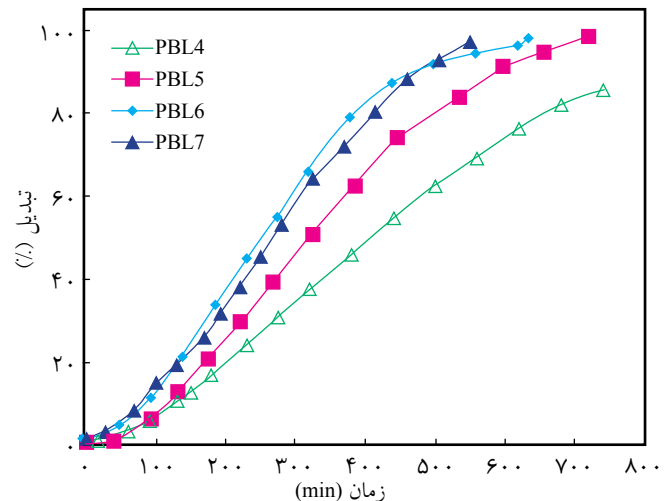
شکل ۵- اثر مقدار امولسیون‌کننده DPR بر منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان برای پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (جزئیات نتایج سینتیکی در جدول ۵ آمده است).

پلیمر شدن کاهش می‌یابد. در آزمون‌های انجام شده در این پژوهش، این موضوع مدنظر قرار گرفت. دستور کار واکنش‌ها به نحوی اصلاح شد که غلظت یون پتاسیم در تمام آزمون‌ها یکسان باشد.

نتایج ارائه شده در شکل ۷ و جدول ۷ نشان می‌دهد، سرعت پلیمر شدن چندان تحت تأثیر غلظت آغازگر قرار نمی‌گیرد. نتایج مشابهی در مقالات گزارش شده است [۱۳]. عدم وابستگی سرعت پلیمر شدن (R_p) و فرایندهای هسته‌زایی (N_p) و رشد ذرات (\bar{n}) به غلظت آغازگر نشان می‌دهد، فراوانی رادیکال‌های اولیه تشکیل شده در ناحیه I در مقایسه با تعداد ذرات نهایی لاتکس به مراتب زیاد است. همچنین، کارایی آغازگر در ورود رادیکال‌ها به داخل ذرات یا به عبارت دیگر تعداد متوسط رادیکال‌های در حال رشد بر ذره (\bar{n}) نیز کم است (جدول ۷). بنابراین، کارایی آغازگر در هسته‌زایی و رشد ذرات خیلی کم است و سینتیک پلیمر شدن از سینتیک Smith-Ewart حالت I (\bar{n}) پیروی می‌کند. در چنین شرایطی، از یک سو احتمال ورود رادیکال‌ها به داخل ذرات کم است و از سوی دیگر احتمال خروج رادیکال‌های حاصل از واکنش‌های انتقال (به‌ویژه انتقال به مونومر) از ذرات زیاد است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش کارایی آغازگر در هسته‌زایی ذرات (به عنوان مثال استفاده از سایر آغازگرهای محلول در آب در دستور کار پلیمر شدن امولسیونی بوتادیان) می‌توان سرعت پلیمر شدن را افزایش داد. همچنین پیشنهاد شده است، تعداد متوسط رادیکال‌های در حال رشد بر ذره (\bar{n}) تابعی از اندازه ذرات است. بنابراین ذرات بزرگ‌تر، \bar{n} بزرگ‌تری دارند و به سرعت رشد می‌کنند. به همین دلیل، توزیع اندازه ذرات با پیشرفت واکنش و افزایش تبدیل واکنش پهن‌تر می‌شود.



شکل ۷- اثر مقدار آغازگر پتاسیم پرسولفات بر منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان برای پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (جزئیات نتایج سینتیکی در جدول ۷ آمده است).



شکل ۶- اثر مقدار امولسیون کننده DPR بر منحنی‌های تبدیل بر حسب زمان برای پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته بوتادیان (جزئیات نتایج سینتیکی در جدول ۶ آمده است).

هسته‌زایی شده با افزایش غلظت امولسیون کننده افزایش می‌یابد و از سوی دیگر از به هم پیوستگی محدود ذرات در مراحل بعدی پلیمر شدن کاسته می‌شود. از این رو، سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت امولسیون کننده افزایش می‌یابد.

با افزایش تعداد ذرات، قطر متوسط ذرات کاهش یافته و به موجب آن، کارایی ذرات در گیرانداختن (اولیگو) رادیکال‌ها کاهش می‌یابد و احتمالاً واجذب رادیکال‌ها از ذرات نیز افزایش می‌یابد [۲۰-۱۷]. بنابراین، سرعت پلیمر شدن بر ذره (R_p/N_p) یا معادل آن تعداد زنجیرهای در حال رشد بر ذره (\bar{n}) تا حدی کاهش می‌یابد (جدول‌های ۵ و ۶). به این نکته نیز باید اشاره کرد، با افزایش بیش از حد مقدار امولسیون کننده (PBL7 در جدول ۶)، سازوکار واکنش از حالت پلیمر شدن امولسیونی کلاسیک پیروی نمی‌کند و به سمت پلیمر شدن ریزامولسیونی سوق داده می‌شود. بنابراین، سینتیک این واکنش با سایر واکنش‌ها مقایسه‌کردنی نیست.

به‌طور کلی، زیاد شدن غلظت آغازگر (در دمای ثابت واکنش) باعث می‌شود، سرعت تشکیل رادیکال‌ها در سامانه بیشتر شود و به موجب آن تعداد ذرات هسته‌زایی شده و در نتیجه سرعت پلیمر شدن افزایش یابد [۴۴]. در آزمون‌های مربوط به بررسی اثر غلظت آغازگر اصولاً باید قدرت یونی فاز آبی ثابت باشد. اندازه و تعداد ذرات و نیز سرعت پلیمر شدن به قدرت یونی وابستگی کلی دارند [۴۵]. با افزایش مقدار الکترولیت (آغازگر)، بار مؤثر لایه دوگانه الکتريکی اطراف ذرات کاهش یافته و به موجب آن پایداری کلوییدی افت می‌کند. کاهش پایداری ذرات کلوییدی باعث می‌شود تا ذرات به هم چسبیده و تعداد ذرات کمتر با اندازه درشت‌تر ایجاد کنند که بر اثر آن سرعت

نتیجه‌گیری

ذرات چندان تحت تأثیر غلظت آغازگر قرار نمی‌گیرد. این مشاهدات به کارایی کم آغازگر در فرایندهای هسته‌زایی و رشد ذرات نسبت داده شد. بنابراین به نظر می‌آید، راهکارهای مناسب و اصلی برای افزایش سرعت پلیمرشدن، افزایش کارایی آغازگر در هسته‌زایی ذرات (به عنوان مثال استفاده از سایر آغازگرهای محلول در آب مناسب در دستور کار پلیمرشدن امولسیون بوتادیان) باشد.

قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از شرکت پتروشیمی تبریز به دلیل حمایت مالی از این پژوهش (قرارداد شماره ۰۸۷۱۷۲۸۷۱۲) ابراز می‌دارند.

مراجع

- Bovey F.A., Kolthoff I.M., Medalia A.I., and Meehan E.J., *Emulsion Polymerization*, Interscience, New York, 1954.
- Morton M. and Salatiello P.P., Cross-linking Reaction in Butadiene Polymerization, *J. Polym. Sci.*, **6**, 225-237, 1951.
- Morton M., Salatiello P.P., and Landfield H., Absolutr Propagation Rates in Emulsion Polymerization, I. Butadiene in Mutual System, *J. Polym. Sci.*, **8**, 111-121, 1952.
- Morton M., Salatiello P.P., and Landfield H., Absolutr Propagation Rates in Emulsion Polymerization, II. Butadiene in Hydroperoxide-Polyamine Systems, *J. Polym. Sci.*, **8**, 215-224, 1952.
- Morton M., Salatiello P.P., and Landfield H., Polymerization Rates in Emulsion Systems, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 739-742, 1952.
- Kolthoff I.M. and Miller I.K., The Chemistry of Persulfate. I. The Kinetics and Mechanism of the Decomposition of the Persulfate Ion in Aqueous Medium, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3055-3059, 1951.
- Kolthoff I.M. and Miller I.K., The Chemistry of Persulfate. II. The Reaction of Persulfate with Mercaptans Solubilized in Solutions of Saturated Fatty Acid Soaps, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5118-5122, 1951.
- Kolthoff I.M., O'Connor P.R., and Hansen J.I., Mechanism of Emulsion Polymerization of Styrene with Persulfate as Activator in the Absence and Presence of Mercaptan and a Retarder, *J. Polym. Sci.*, **15**, 459-473, 1955.
- Bhankuni R.S., *Kinetics of the Persulphate-Mercaptan Emulsion Polymerization of Butadiene*, PhD Thesis, University of Arkon, *Chem. Abstr.*, **62**, 13351b, 1965.
- Ishigure K., O'Neill T., Sathel E.P., and Stannett V., The Radiation-induced Polymerization and Copolymerization of Butadiene in Emulsion, *J. Macromol. Sci., Part A*, **8**, 353-372, 1974.
- Weerts P.A., *Emulsion Polymerization of Butadiene: A Kinetic Study*, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands, 1990.
- Weerts P.A., Van Der Loos J.L.M., and German A.L., Initiation Phenomena in the Emulsion Polymerization of Butadiene and Isoprene, *Polym. Commun.*, **29**, 278-279, 1988.
- Weerts P.A., Van Der Loos J.L.M., and German A.L., Emulsion Polymerization of Butadiene, 1: The Effect of Initiator and Emulsifier Concentration, *Makromol. Chem.*, **190**, 777-788, 1989.
- Weerts P.A., Van Der Loos J.L.M., and German A.L., Emulsion Polymerization of Butadiene, 2: Polymerization with Sodium Dodecyl Sulfate, *Makromol. Chem.*, **191**, 2615-2630, 1990.
- Weerts P.A., Van Der Loos J.L.M., and German A.L., Emulsion Polymerization of Butadiene, 3: Kinetic Effects of Stirring Conditions and Monomer/Water Ratio, *Makromol. Chem.*, **192**, 1993-2008, 1991.
- Weerts P.A., Van Der Loos J.L.M., and German A.L., Emulsion Polymerization of Butadiene, 4: Effect of Thiols, *Makromol. Chem.*, **192**, 2009-2019, 1991.

17. Weerts P.A., German A.L., and Gilbert R.G., Kinetic Aspects of the Emulsion Polymerization of Butadiene, *Macromolecules*, **24**, 1622-1628, 1991.
18. Verdurmen E.M., Geurts J.M., and German A.L., Particle Growth in Butadiene Emulsion Polymerization, 1: The Use of Fremy Salt as Aqueous Radical Scavenger, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 621-633, 1994.
19. Verdurmen E.M. and German A.L., Particle Growth in Butadiene Emulsion Polymerization, 2: Gamma Radiolysis, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 635-640, 1994.
20. Erdurmen E.M., Geurts J.M., and German A.L., Particle Growth in Butadiene Emulsion Polymerization, 3: Radical Adsorption and Desorption Rate Coefficients, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 641-645, 1994.
21. Verdurmen E.M., Verstegen J.M., and German A.L., Particle Growth in Butadiene Emulsion Polymerization, 4: The Promoting Effect of Mercaptans, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 647-659, 1994.
22. Ono H. and Kato T., Stereoregular Emulsion Polymerization of Butadiene, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **38**, 1083-1089, 2000.
23. Monteil V., Bastero A., and Mecking S., 1,2-Polybutadiene Lattices by Catalytic Polymerization in Aqueous Emulsion, *Macromolecules*, **38**, 5393-5399, 2005.
24. Korthals B., Berkefeld A., Ahlmann M., and Mecking S., Catalytic Polymerization of Butadiene in Aqueous Systems with Cationic Nickel (II) Complexes, *Macromolecules*, **41**, 8332-8338, 2008.
25. Abdollahi M., Yousefi M.R., and Rahmatpour A., Kinetic Study of the Emulsion Polymerization of Butadiene in the Bench Scale in Order to Control Particle Size and to Reduce Reaction Time, Industrial Research Project, Division of Polymer Science and Technology, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), November 2010.
26. Mohammadian Fard B., Farshchi Tabrizi F., and Pishvaei M., *Thermokinetic Investigation in the Preparation of Polybutadiene Nanoparticles via Emulsion Polymerization*, MSc Thesis, University of Sistan and Baluchestan, October 2010.
27. Abdollahi M. and Sharifpour M., Effect of Carboxylic Acid Monomer and Butadiene on Particle Growth in the Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene-Butadiene-Carboxylic Acid Monomer, *Polymer*, **48**, 2035-2045, 2007.
28. Willson E.A., Miller J.R., and Rowe E.H., Adsorption Areas in the Soap Titration of Latex for Particle-Size Measurement, *J. Phys. Chem.*, **53**, 357-374, 1949.
29. Bradford E.B. and Vanderhoff J.W., The Morphology of Synthetic Latexes, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, **3**, 41-46, 1963.
30. Liu Y., Huang Y., Zhang C., Hou J., and Zhang X., Vulcanization of Polybutadiene Latex Induced by ^{60}Co γ Radiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 806-810, 2008.
31. Binder J.L., Microstructures of Polybutadienes and Butadiene-styrene Copolymers, *Ind. Eng. Chem.*, **46**, 1727-1730, 1954.
32. Ziaee F., Characterization and Thermal Rearrangement Investigation of 1,4-Polybutadiene by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 389-398, 2010.
33. Araki Y., Synthesis of a Polydispersed Polybutadiene Latex. Direct Method for High-Solid Polybutadiene Emulsion Preparation, *Polym. J.*, **19**, 863-871, 1987.
34. Said Z.F.M., A Reinvestigation of Electrolyte Effects in the Emulsion Polymerisation of Styrene, *Polym. Int.*, **35**, 379-387, 1994.
35. Smeets N.M.B., Moraes R.P., Wood J.A., and McKenna T.F.L., A New Method for the Preparation of Concentrated Translucent Polymer Nanolatexes from Emulsion Polymerization, *Langmuir*, **27**, 575-581, 2011.
36. Sajjadi S., Nanoparticle Formation by Monomer-Starved Semi-batch Emulsion Polymerization, *Langmuir*, **23**, 1018-1024, 2007.
37. Wang H., Pan Q., and Rempel G.L., Diene-based Polymer Nanoparticles: Preparation and Direct Catalytic Latex Hydrogenation, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **50**, 2098-2110, 2012.
38. Liu G. and Liu P., Synthesis of Monodispersed Crosslinked Nanoparticles Decorated with Surface Carboxyl Groups Via Soapless Emulsion Polymerization, *Colloid. Surf., A: Phys. Eng. Asp.*, **354**, 377-381, 2010.
39. Ohde H., Wai C.M., and Rodriguez J.M., The Synthesis of Polyacrylamide Nanoparticles in Supercritical Carbon Dioxide, *Colloid. Polym. Sci.*, **285**, 475-478, 2007.
40. Deibert S., Bandermann F., Schwee J., and Sarnecki J., Propagation Rate Coefficient of Free-Radical Polymerization of 1,3-Butadiene, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **13**, 351-355, 1992.

41. Bandermann F., Gunther C., and Schweer J., Towards the Propagation Rate Coefficient for the Free-Radical Polymerization of 1,3-Butadiene, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 1055-1069, 1996.
42. Harkins W.D., A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428-1444, 1947.
43. Smith W.V. and Ewart R.H., Kinetics of Emulsion Polymerization, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592-599, 1948.
44. Salehi Mobarakeh H., Rostami Daronkola M.R., and Esmaeli-pour B., The Effect of Aqueous/Organic Phase Ratio and Type of Initiator on Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate-Ethylene Copolymer, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **18**, 249-256, 2005.
45. Hayashi A., Komatsu A., and Hirai T., Seeded Polymerization of Vinyl Acetate Using Monodisperse Poly(vinyl acetate) Latex Particles, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **27**, 157-169, 1989.