Type: Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 32, No. 2, 171-181
June-July 2019
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1652

Effect of Different Polar Solvents and Stabilizer and Co-Stabilizer Concentration on Dispersion Polymerization of Styrene

Mohammad Reza Jozaghkar, Farshid Ziaee*, Mohammad Reza Afkhami Aqda, Nakisa Yaghobi, and Seyed Mehrdad Jalilian

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P. O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 12 January 2019, accepted: 7 April 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Dispersion polymerization has proven to be a useful technique for preparing uniform polymer particles in the micrometer size range. The polymer synthesized with this method can be utilized in various applications. The knowledge of the effect of process parameters on the droplets size and droplets size distribution is very important. As a result, this study was designed to investigate the effect of processing parameters on the droplets size and droplets size distribution of polystyrene (PS) microspheres synthesized by dispersion polymerization.

Method: Dispersion polymerization was performed in a sealed glass tube at 65°C for 24 h. The effect of solvent type, stabilizer and co-stabilizer concentration on the droplets size and droplets size distribution of polystyrene microspheres was investigated by scanning electron microscopy (SEM) and Image J software. Also, the effect of a mixture of solvents and co-stabilizer concentration on the molecular weight and molecular weight distribution (PDI) of polystyrene was studied by gel permeation chromatography (GPC).

Finding: The morphology results revealed that the aliphatic length of polar solvents affects the droplet size and droplet size distribution. At first, increase in the aliphatic length of polar solvent enhanced droplet size and droplet size distribution of polystyrene microspheres. Further increase in aliphatic length of polar solvent led to decrease in the droplet size and droplet size distribution. Addition of water to ethanol led to reduced droplets size compared to pure ethanol and enhancement in molecular weight and PDI. In addition to this, the presence of co-stabilizer did not change the droplet size and its distribution however, it increased molecular weight and PDI of polystyrene microspheres.

Keywords:
dispersion polymerization,
styrene,
microsphere,
SEM,
GPC.

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

Please cite this article using:
Jozaghkar M.R., Ziaee F., Afkhami Aqda M.A., Yaghobi N., and Jalilian M., Effect of Different Polar Solvents, Stabilizer and Co-Stabilizer Concentration on Dispersion Polymerization of Styrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 171-181, 2019.

نوع مقاله: پژوهشی

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌ودوم، شماره ۲،
صفحه ۱۸۱-۱۷۱، ۱۳۹۸
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2019.1652

اثر حلال‌های قطبی مختلف و غلظت پایدارکننده و کمک‌پایدارکننده بر پلیمرشدن پراکنشی استیرن

محمدرضا جوزق‌کار، فرشید ضیایی*، محمدرضا افخمی عقدا، نکیسا یعقوبی، سید مهرداد جلیلیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۲، پذیرش: ۱۳۹۸/۱/۱۸

چکیده

فرضیه: پلیمرشدن پراکنشی روش منحصر به‌فردی برای تولید ذرات پلیمری یکنواخت در محدوده میکرومتر است. پلیمر تهیه‌شده با این روش می‌تواند در کاربردهای گسترده استفاده شود. فهم چگونگی اثر پارامترهای فرایندی بر اندازه ذرات و توزیع آن در پلیمرشدن پراکنشی اهمیت بسزایی دارد. هدف اصلی این مقاله، بررسی اثر پارامترهای فرایندی بر اندازه ذرات و توزیع آن در میکروکره‌های پلی‌استیرن سنتزشده به روش پلیمرشدن پراکنشی بود.

روش‌ها: پلیمرشدن پراکنشی در دمای ۶۵°C، به‌مدت ۲۴ h درون لوله آزمایش انجام شد. اثر نوع حلال، مقدار پایدارکننده و کمک‌پایدارکننده بر اندازه ذرات میکروکره‌های پلی‌استیرن و توزیع اندازه آن‌ها با میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) و نرم‌افزار Image J بررسی شد. همچنین، اثر مخلوط حلال و غلظت کمک‌پایدارکننده بر وزن‌های مولکولی و توزیع آن (PDI) در نمونه‌ها با سوانگاری ژل تراوشی (GPC) ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج شکل‌شناسی نمونه‌ها نشان داد، افزایش طول آلیفاتیک حلال‌های قطبی اثر دوگانه‌ای بر اندازه ذرات و توزیع آن دارد. با افزایش طول آلیفاتیک حلال ابتدا اندازه ذرات بزرگ‌تر و توزیع آن پهن‌تر می‌شود، سپس افزایش بیشتر طول آلیفاتیک موجب ایجاد ذرات تک‌توزیعی با اندازه ذرات به‌مراتب کوچک‌تر می‌شود. افزودن آب به حلال اتانول نسبت به حلال اتانول خالص موجب کاهش اندازه ذرات، افزایش وزن‌های مولکولی و شاخص توزیع آن‌ها شد. با افزایش غلظت پایدارکننده اندازه ذرات و توزیع آن کاهش یافت. افزون براین، افزودن کمک‌پایدارکننده به سامانه اثر چندانی بر اندازه ذرات و توزیع آن نداشت. با وجود این، افزودن آن موجب افزایش وزن مولکولی و شاخص توزیع میکروکره‌های پلی‌استیرن شد.

واژه‌های کلیدی

پلیمرشدن پراکنشی،
استیرن،
میکروکره،
میکروسکوپی الکترونی پویشی،
سوانگاری ژل تراوشی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

در دهه‌های اخیر، پلیمرشدن پراکنشی به‌عنوان روش منحصر به‌فردی برای تولید ذرات تک‌توزیعی به‌کمک فرایند تک‌مرحله‌ای، پیشرفت بسزایی داشته است. مطالعات در این زمینه اغلب درباره تهیه میکروکره‌های پلیمری برای استفاده در درشت‌مونومرها، دست‌یابی به سازوکار کنترل اندازه ذرات، بررسی شکل‌شناسی و عوامل اثرگذار بر اندازه ذرات و توزیع آن بوده است [۴-۱]. میکروکره‌های پلیمری تک‌توزیعی با ابعاد میکرومتر، کاربردهای گسترده از جمله در افزودنی‌های جوهر، ابزارهای استاندارد کالیبره‌کردن، ستون‌های متراکم برای سوانگاری‌های گازی، حامل‌های کاتالیزگر، مواد نگه‌دارنده اطلاعات، کاتالیزگرهای کلوئیدی و نیز جداکننده‌های بلور مایع دارند [۹-۵]. در ابتدای پلیمرشدن با این روش، مونومر، پایدارکننده و آغازگر در محلول همگنی در فاز پیوسته قرار دارند. پلیمرشدن پراکنشی شامل چهار مرحله است. در مرحله اول، آغازگر با شروع گرمایی تجزیه می‌شوند، رادیکال‌های ایجادشده با مونومرهای محلول، واکنش می‌دهند و رادیکال‌های اولیگومری تشکیل می‌شوند. در مرحله دوم در طول زنجیر بحرانی، اولیگومر رسوب‌کرده، جذب پایدارکننده و کمک‌پایدارکننده می‌شود و هسته‌های پایدار تولید می‌کند. در مرحله سوم، ذرات تشکیل‌شده مونومرهای فاز پیوسته را جذب می‌کنند و در مرحله آخر پلیمرشدن، مونومرها به‌طور کامل مصرف می‌شوند و پلیمرشدن به پایان می‌رسد [۱۰].

اندازه میکروکره‌های تهیه‌شده به روش پلیمرشدن پراکنشی، در محدوده ۰/۱ μm تا ۱۰ μm قرار دارد. عوامل مختلفی بر اندازه ذرات سنتزشده با این روش اثرگذار است که می‌توان به غلظت و نوع مونومر، کومونومر، پایدارکننده، کمک‌پایدارکننده و حلال اشاره کرد. Tseng و همکاران [۱۱] اثر عوامل مختلف بر پلیمرشدن پراکنشی استیرن در مجاورت پایدارکننده پلی‌وینیل پیرولیدون را بررسی کردند. نتایج کار آن‌ها نشان داد، غلظت مونومر رابطه مستقیمی با اندازه ذرات دارد و هنگامی که غلظت مونومر بیش از ٪۵۰ شود، توزیع اندازه ذرات پهن و گسترده می‌شود. افزایش دو برابر غلظت مونومر می‌تواند به ایجاد کلوخه‌های بزرگ در سامانه منجر شود. همچنین آن‌ها گزارش کردند، نوع پایدارکننده می‌تواند بر کنترل توزیع وزن مولکولی، اندازه ذرات و پایداری آن‌ها در سامانه اثرگذار باشد. افزون براین، در غلظت‌های کم مونومر، افزایش وزن مولکولی پایدارکننده به کاهش اندازه ذرات منجر می‌شود.

Zhang و همکاران [۱۲] میکروکره‌های پلی‌استیرن را با پایدارکننده سدیم استیرن سولفونات تهیه کردند. گزارش‌های آن‌ها نشان داد، هنگامی که از مخلوط حلال‌ها (شامل آب به‌عنوان فاز ثانویه) استفاده شود، مقدار درصد محصول افزایش می‌یابد. همچنین، وجود آب باعث تولید ذرات تک‌توزیعی می‌شود. درباره اثر مقدار پایدارکننده، پژوهش‌های آن‌ها نشان داد، با افزایش این مقدار، قطر متوسط عددی ذرات کاهش می‌یابد و سپس با افزایش بیشتر پایدارکننده ثابت می‌ماند. با ازدیاد غلظت مونومر، اندازه ذرات افزایش می‌یابد که در تطابق با کارهای Kawaguchi و Wang بود [۱۳،۱۴]. مطالعات نشان داد، عدم استفاده از کمک‌پایدارکننده حین پلیمرشدن، باعث توزیع دوقله‌ای ذرات می‌شود [۱۵].

Paine و همکاران [۱۶] اثر پارامترهای فرایندی اساسی بر پلیمرشدن پراکنشی استیرن را در حلال‌های آلی بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزایش غلظت استیرن اولیه موجب افزایش اندازه ذرات می‌شود. آن‌ها بیان کردند، وزن مولکولی پلیمر نهایی به غلظت آغازگر و اندازه ذرات بستگی دارد، به‌طوری که با افزایش مقدار آغازگر و اندازه ذرات وزن مولکولی کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش طول زنجیر آلیفاتیک حلال قطبی، اندازه ذرات ابتدا افزایش و سپس با تغییر از بوتانول به دکانول کاهش می‌یابد. Tuncel و همکاران [۱۷] گزارش کردند، اندازه و توزیع اندازه ذرات پلی‌استیرن در پلیمرشدن پراکنشی به‌شدت به قطبیت حلال وابسته است. بدین ترتیب که با کاهش قطبیت حلال، اندازه و توزیع اندازه ذرات افزایش می‌یابد. همچنین، همانند گزارش‌های پیشین، افزایش غلظت آغازگر موجب افزایش اندازه ذرات و توزیع آن می‌شود.

در این پژوهش، با توجه به اثرپذیری شایان توجه اندازه و توزیع ذرات نسبت به تغییر شرایط واکنش اثر عوامل مختلف بر اندازه ذرات میکروکره‌های پلی‌استیرن در پلیمرشدن پراکنشی استیرن بررسی شد. بدین منظور، از حلال‌های مختلف اتانول، ۱-پروپانول، ۱- بوتانول، ۱- هپتانول، ۱- دکانول و مخلوط حلال اتانول و آب با نسبت وزنی ۹۰ به ۱۰ استفاده شد. همچنین، اثر درصدهای مختلف پایدارکننده و کمک‌پایدارکننده نیز بررسی شد.

تجربی

مواد

مونومر استیرن (Merck، ٪۹۸)، پیش از استفاده با تقطیر در دمای ۶۰°C و خلأ خالص‌سازی شد تا بازدارنده‌های استفاده‌شده در آن حذف شوند. آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (Fluka)، در حلال اتانول (کیمیاالکل، ٪۹۸) در دمای ۴۰°C با روش بازتبلور خالص‌سازی شد و درون گرم‌خانه خلأ قرار گرفت تا کامل خشک شود، سپس درون

یخچال نگه‌داری شد. سایر مواد بدون خالص‌سازی استفاده شدند. حلال‌ها شامل ۱-پروپانول، ۱-بوتانول، ۱-هپتانول و ۱-دکانول و نیز کمک‌پایدارکننده Triton X-100 همگی از شرکت Merck تهیه شدند. پایدارکننده PVP K-30 نیز از Die Jong تهیه شد.

پلیمرشدن پراکنشی

پلیمرشدن در لوله شیشه‌ای به قطر ۲۵ mm انجام شد. مواد به‌طور هم‌زمان به درون لوله شیشه‌ای منتقل شده و به منظور حذف اکسیژن، با نیتروژن هوازدایی شدند. سپس، لوله‌های شیشه‌ای درون حمام آب قرار گرفتند. برای دست‌یابی به درصد تبدیل زیاد، دمای ۶۵°C و زمان واکنش ۲۴ h انتخاب شد تا بیشترین مقدار درصد تبدیل به‌دست آید [۱۸]. گفتنی است، مخلوط با همزن مغناطیسی همزده شد. پس از اتمام پلیمرشدن، نمونه‌ها درون گرم‌خانه خلأ خشک شده و برای آزمون‌ها آماده شدند. فرمول‌بندی و نام هر نمونه در جدول ۱ آمده است. شایان ذکر است، برای درستی آزمون و تکرارپذیری نتایج، نمونه‌های DPS1، DPS6 و DPS10 سه مرتبه تهیه و آزمون شدند. مشخص شد، خطای نسبی برابر با ٪۱ بود. نتایج نشان داد، نمونه‌ها تکرارپذیری خوبی دارند.

شناسایی

برای مطالعه اندازه ذرات و پراکندگی آن‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل TescanVEGA-II ساخت جمهوری چک به‌کار گرفته شد. اندازه ذرات و توزیع آن‌ها با نرم‌افزار Image J ارزیابی شد. حدود ۲۵ ذره انتخاب و متوسط عددی و حجمی اندازه ذرات با استفاده از معادله‌های معرفی‌شده در مراجع محاسبه شد [۱۹،۲۰]:

$$D_n = \frac{\sum N_i D_i}{\sum N_i} \quad (۱)$$

$$D_\upsilon = \frac{\sum N_i D_i^4}{\sum N_i D_i^3} \quad (۲)$$

برای اندازه گیری متوسط وزن مولکولی پلیمرهای سنتزشده و نیز تعیین شاخص توزیع از سوانگار ژل تراوشی (GPC) مدل ۱۱۰۰ ساخت شرکت Agilent آمریکا استفاده شد. حلال استفاده‌شده در این دستگاه THF، دما ۳۰°C و شدت جریان ۱ mL/min بود.

نتایج و بحث

اثر حلال‌های مختلف

شکل ۱ تصاویر SEM میکروکره‌های پلی‌استیرن سنتزشده در حلال‌های مختلف را نشان می‌دهد. میکروکره‌های سنتزشده در حلال اتانول به‌عنوان نمونه شاهد درنظر گرفته شدند. همان‌طور که در شکل ۱ (a) دیده می‌شود، توزیع اندازه ذرات به شکل تک‌توزیعی است. گفتنی است، بیشترین و کمترین متوسط اندازه ذرات میکروکره‌ها به ترتیب مربوط به نمونه‌های DPS2 و DPS5 است. نمونه DPS2 (میکروکره‌های سنتزشده در حلال ۱-پروپانول) نیز بیشترین توزیع

جدول ۱- نام نمونه‌ها، فرمول‌بندی و اندازه متوسط ذرات.

Table 1. Samples name, formulation and average droplets size.

Sample name	Monomer (g)	Solvent type	Solvent (g)	Stabilizer (wt% based on total)	Initiator (wt% based on monomer)	Co-stabilizer (wt% based on total)
DPS1	2	Ethanol	8	2	3	0
DPS2	2	1-Propanol	8	2	3	0
DPS3	2	1-Butanol	8	2	3	0
DPS4	2	1-Heptanol	8	2	3	0
DPS5	2	1-Decanol	8	2	3	0
DPS6	2	Ethanol-water	7-1	2	3	0
DPS7	2	Ethanol	8	1.3	2.5	0
DPS8	2	Ethanol	8	1.6	2.5	0
DPS9	2	Ethanol	8	2	2.5	0
DPS10	2	Ethanol	8	2	3	0.006

شکل ۱- ریزنگارهای SEM میکروکره‌های پلی‌استیرن در حلال‌های مختلف: (a) اتانول، (b) ۱-پروپانول، (c) ۱-بوتانول، (d) ۱-هپتانول و (e) ۱-دکانول.

Fig. 1. SEM micrographs of polystyrene microspheres in various solvents: (a) ethanol, (b) 1-propanol, (c) 1-butanol, (d) 1-heptanol, and (e) 1-decanol.

اندازه ذرات را دارند. نتایج مشابهی برای DPS3 و DPS4 دیده شد. در حالی که با توجه به شکل، میکروکره‌های سنتزشده در حلال ۱-دکانول همانند میکروکره‌های سنتزشده در حلال اتانول (DPS1) دارای اندازه ذرات تک‌توزیعی بودند. شایان ذکر است، میکروکره‌های سنتزشده در حلال‌های ۱-پروپانول و ۱-بوتانول تا حدی از شکل کروی فاصله گرفتند. این به‌دلیل کمتربودن اختلاف پارامتر حل‌پذیری استیرن با حلال‌های نام‌برده است. شکل ۲ نتایج کمی مربوط به اندازه ذرات و فراوانی آن‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در نمونه DPS1 بیشترین اندازه ذرات در محدوده ۳/۲۵ µm-۳ قرار دارد. متوسط عددی و حجمی اندازه ذرات نیز به ترتیب برابر با ۳/۱۷ و ۳/۲۲ µm بوده و دارای توزیع اندازه ذرات ۱/۱۰ µm است. هنگامی که از حلال ۱-پروپانول برای پلیمرشدن پراکنشی استفاده شده، نمونه دارای بیشترین پراکندگی توزیع از محدوده ۱ µm تا ۶ µm است. همچنین، بیشترین اندازه ذرات در محدوده ۳/۵ µm تا ۴ µm قرار دارد. نمونه DPS3 نیز پراکندگی گسترده داشته و بیشترین اندازه ذرات در محدوده ۱ µm تا ۱/۵ µm قرار دارند. با توجه به متوسط اندازه ذرات کمتر این نمونه نتیجه‌گیری شد، سنتز ماده در حلال ۱-بوتانول نسبت به ۱-پروپانول دارای اندازه ذرات و توزیع پراکندگی کمتری است. اما نسبت به حلال‌های اتانول و ۱-دکانول پراکندگی توزیع گسترده‌تری دارد. نتایج مربوط به نمونه DPS5 نشان داد، پراکندگی اندازه ذرات در محدوده ۰/۵ µm تا ۲/۵ µm است و بیشترین اندازه ذرات در محدوده ۵/۲ µm-۲ قرار دارد. این نتایج با گزارش‌های Baines و همکاران مطابقت دارد [۱۸]. علت کمترین اختلاف و بیشترین مقدار هم‌اندازه‌بودن ذرات در حلال‌های اتانول و ۱-دکانول مربوط به اختلاف پارامتر حل‌پذیری آن‌ها با مونومر استیرن است. همچنین، بیشترین اختلاف در اندازه ذرات مربوط به

شکل ۲- اندازه ذرات و توزیع آن در میکروکره‌های استیرن با حلال‌های مختلف: (a) اتانول، (b) ۱-پروپانول، (c) ۱-بوتانول، (d) ۱-هپتانول و (e) ۱-دکانول.

Fig. 2. Particle size and particle size distribution of polystyrene microspheres in various solvents: (a) ethanol, (b) 1-propanol, (c) 1-butanol, (d) 1-heptanol, and (e) 1-decanol.

حلال ۱-پروپانول، حاکی از اختلاف کمتر پارامتر حل‌پذیری آن با استیرن نسبت به حلال‌های اتانول و ۱-دکانول است [۲۱]. نتایج مشابهی در کار Paine و همکاران [۱۶] دیده شد. آن‌ها نشان دادند، اندازه ذرات هنگامی که از حلال بوتانول به‌جای مخلوط اتانول-آب استفاده می‌شود، افزایش و سپس در دکانول کاهش یافت.

اثر ترکیب حلال

اثر مخلوط حلال و وجود آب بر شکل‌شناسی، اندازه ذرات و توزیع آن‌ها در میکروکره‌های سنتزشده به روش پلیمرشدن پراکنشی و نیز وزن مولکولی و شاخص پراکندگی وزن مولکولی آن‌ها در جدول ۲ و شکل‌شناسی ذرات در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن آب به اتانول موجب کاهش اندازه ذرات و توزیع آن‌ها می‌شود. کاهش اندازه ذرات با افزودن آب به حلال اتانول، در پلیمرشدن پراکنشی پلی‌وینیل پیرولیدون-آیروسول OT 100 به‌عنوان پایدارکننده نیز گزارش شده است [۱۲]. افزودن آب به اتانول به کاهش طول زنجیر بحرانی پلی‌استیرن در محلول و

جدول ۲- اثر آب بر اندازه ذرات، توزیع آن و وزن‌های مولکولی میکروکره‌های پلی‌استیرن.

Table 2. Effect of water on the particle size, particle size distribution and molecular weight of polystyrene microspheres.

Sample name	Amplitude of droplets size (μm)	D_n (μm)	D_v (μm)	M_n (g/mol)	M_v (g/mol)	PDI
DPS1	3-3.25	3.17	3.22	1.1×10^4	4.0×10^4	3.56
DPS6	2-2.55	2.15	2.34	2.8×10^4	3.2×10^5	11.56

(a) (b)

شکل ۳- ریزنگارهای SEM میکروکره‌های پلی‌استیرن در حلال‌های مختلف: (a) اتانول و (b) مخلوط اتانول-آب.

Fig. 3. SEM micrographs of polystyrene microspheres in different solvents: (a) ethanol and (b) ethanol-water mixture.

در نتیجه افزایش هسته و کاهش قطر ذرات منجر می‌شود. همچنین جدول ۲ نشان می‌دهد، وجود آب در سامانه موجب تشکیل پلیمر با وزن مولکولی زیاد می‌شود. به‌طور کلی، آب برای پلی‌استیرن ضدحلال به‌شمار می‌آید و موجب رسوب‌دهی بیشتر زنجیرهای پلی‌استیرن در فاز پیوسته برای تشکیل ذرات می‌شود، به‌طوری که نه تنها روی سرعت تولید هسته اثرگذار است، بلکه مونومرهای بیشتری را روانه ذرات، برای پلیمرشدن می‌کند [۱۵]. در نبود آب، پلیمرشدن در فاز حلال انجام می‌شود که اولاً تنها بخش کوچک‌تر زنجیرهای پلی‌استیرن با وزن مولکولی به‌اندازه کافی زیاد می‌توانند رسوب کنند و هسته تشکیل دهند. ثانیاً پلیمرشدن محلولی همگن می‌تواند زنجیرهای رادیکالی را به سمت واکنش‌های اختتام هدایت کند و در نتیجه آن، پلی‌استیرن با وزن مولکولی کمتر تولید شود [۲۲]. بنابراین، برای تشکیل ذرات تک‌توزیعی با وزن مولکولی زیاد به وجود آب در سامانه نیاز است. توزیع وزن مولکولی پهن‌تر در سامانه دارای آب، بدین دلیل است که با افزودن آب به سامانه تعدادی زنجیر با وزن مولکولی زیاد افزون بر وزن مولکولی کم تشکیل می‌شوند. همچنین، بخشی از زنجیرها در فاز همگن حلال رشد کرده و بخش دیگر در فاز ذره با وزن مولکولی زیاد رشد می‌کنند و موجب پهن‌ترشدن

(a) (b) (c)

شکل ۴- ریزنگارهای SEM میکروکره‌های پلی‌استیرن سنتزشده با مقادیر مختلف پایدارکننده: (a) DPS7، (b) DPS8 و (c) DPS9.

Fig. 4. SEM micrographs of polystyrene microspheres synthesized in various amounts of stabilizer: (a) DPS7, (b) DPS8, and (c) DPS9.

شاخص پراکندگی وزن مولکولی می‌شوند [۲۳].

اثر پایدار کننده

برای بررسی اثر پایدارکننده، مقادیر مختلف PVP K-30، به واکنش با غلظت ثابت مونومر، آغازگر و حلال، تزریق شد. گفتنی است، در این حالت از ۲/۵٪ وزنی آغازگر نسبت به مونومر استفاده شد تا اثر مقدار آغازگر نیز بر سامانه بررسی شود. توضیح آنکه افزایش بیش از حد آغازگر ممکن است، باعث تشکیل‌نشدن میکروکره‌ها شده و کاهش زیاد آن نیز باعث افزایش زمان واکنش می‌شود که مطلوب نیست. بدیهی است، نبود پایدارکننده باعث کلوخه‌شدن و تشکیل‌نشدن قطره‌های کروی‌شکل می‌شود. هنگامی که مقدار مشخصی از پایدارکننده به سامانه افزوده شود، محصول مدنظر تولید می‌شود [۲۴]. این به‌دلیل تشکیل یون‌های همنام روی سطح ذرات است که نبود چسبندگی و پایداری هسته‌ها را موجب می‌شود. همان‌طور که از شکل ۴ مشخص است، مقدار جزئی از پایدارکننده در نمونه DPS7 (۱/۶٪ وزنی) سبب تشکیل ذرات کروی‌شکل با توزیع پراکندگی نسبتاً باریک می‌شود که حاکی از کارایی این پایدارکننده برای پلیمرشدن پراکنشی استیرن است. با افزایش مقدار پایدارکننده، اندازه ذرات و نیز توزیع آن‌ها کاهش یافت. بر اساس شکل ۵ اغلب ذرات در نمونه DPS7 در محدوده ۴ µm تا ۴/۵ µm قرار دارند. رفتار مشابهی برای نمونه DPS8 دیده می‌شود، با این تفاوت که متوسط عددی اندازه ذرات در این نمونه نسبت به DPS7 کمتر است. نمونه DPS9 با مقدار پایدارکننده ۲٪ وزنی دارای ذرات با پراکندگی تک‌توزیعی و متوسط عددی اندازه ذرات کمتری بود. مقدار متوسط اندازه ذرات در نمونه‌های DPS7، DPS8 و DPS9 به ترتیب برابر با ۴/۰۳، ۳/۷۵ و ۲/۸۱ µm است. افزایش مقدار پایدارکننده به تشکیل هرچه بیشتر یون‌ها منجر می‌شود و احاطه‌شدن بیشتر ذرات با این یون‌ها موجب کاهش اندازه ذرات و افزایش تعداد آن‌ها می‌شود [۲۵]. پژوهش‌ها نشان داده است، افزایش مقدار پایدارکننده از مقداری ویژه، به تجمع و افزایش اندازه ذرات منجر می‌شود [۲۶]. گفتنی است، با توجه به نتایج نمونه DPS9 و مقایسه آن با DPS1 دیده می‌شود، کاهش این مقدار آغازگر اثر چندانی بر اندازه ذرات نداشته است. بدیهی است، کاهش مقدار آغازگر موجب افزایش وزن مولکولی پلیمر تهیه‌شده می‌شود.

اثر کمک‌پایدارکننده

کمک‌پایدارکننده‌ها که اغلب غیریونی هستند، افزون بر پایدارسازی ذرات، سبب شتاب‌دهی سرعت واکنش نیز می‌شوند. پژوهش‌ها

(a)

(b)

(c)

شکل ۵- اندازه ذرات و توزیع آن در میکروکره‌های استیرن با مقادیر مختلف پایدارکننده: (a) DPS7، (b) DPS8 و (c) DPS9.

Fig. 5. Particle size and particle size distribution of polystyrene microspheres containing differnt content of stablilizer containing different content of stabililizer: (a) DPS7, (b) DPS8, and (c) DPS9.

(a) (b)

شکل ۶ – اثر کمک‌پایدارکننده بر شکل‌شناسی میکروکره‌های پلی‌استیرن: (a) بدون کمک‌پایدارکننده و (a) با وجود آن.

Fig. 6. Effect of co-stabilizer on the morphology of polystyrene microspheres: (a) in the absence and (b) in the presence of co-stabilizer.

نشان داده است، Triton x-100 به‌عنوان کمک‌پایدارکننده غیریونی به افزایش متوسط وزن مولکولی ذرات و نیز افزایش اندازه ذرات به مقدار کم منجر می‌شود [۲۷]. شکل ۶ اثر کمک‌پایدارکننده را بر شکل‌شناسی ذرات نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در حالت استفاده از پایدارکننده، متوسط عددی اندازه ذرات برابر با ۳/۱۰ µm بوده که تقریباً برابر با نمونه شاهد است (۳/۱۷ µm). همچنین، در هر دو نمونه بیشترین فراوانی در محدوده ۳–۳/۲۵ µm بوده که نشان می‌دهد، کمک پایدارکننده اثر چندانی بر اندازه ذرات و پراکندگی آن‌ها نداشته است. Wang و همکاران [۱۴] نشان دادند، افزودن کمک‌پایدارکننده در درصدهای کم اثر چندانی بر اندازه ذرات نمی‌گذارد. نتایج مربوط به وزن‌های مولکولی در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، وجود کمک‌پایدارکننده به افزایش وزن مولکولی و پراکندگی آن منجر می‌شود. افزودن کمک‌پایدارکننده به سامانه موجب تشکیل هسته‌های بیشتر و در نتیجه آن رسوب‌دهی سریع‌تر پلیمر می‌شود که با افزایش وزن مولکولی، ایجاد هسته‌های جدیدتر در سامانه و نبود تقارن در اندازه ذرات موجب افزایش پراکندگی وزن مولکولی می‌شود [۱۴].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر حلال‌های قطبی، ترکیب حلال و غلظت‌های پایدارکننده و کمک‌پایدارکننده بر اندازه ذرات و توزیع میکروکره‌های پلی‌استیرن سنتزشده به روش پلیمرشدن پراکنشی بررسی شد. نتایج نشان داد، میکروکره‌های سنتز شده در حلال اتانول به حالت تک‌توزیعی بودند. در حالی که تغییر حلال از اتانول به ۱–پروپانول، ۱–بوتانول و ۱– هپتانول به تولید ذرات چندتوزیعی منجر شد. بیشینه اندازه ذرات مربوط به حلال پروپانول بود. همانند اتانول استفاده از ۱–دکانول به‌عنوان حلال، موجب سنتز میکروکره‌های تک‌توزیعی شد. با وجود این، اندازه ذرات در حلال دکانول نسبت به اتانول

جدول ۳ – اثر کمک‌پایدارکننده بر اندازه ذرات و وزن‌های مولکولی میکروکره‌های استیرن.

Table 3. Effect of co-stabilizer on the particle size and molecular weights of polystyrene microspheres.

Sample name	Amplitude of droplets size (µm)	D_n (µm)	D_v (µm)	M_n (g/mol)	M_v (g/mol)	PDI
DPS1	3-3.25	3.17	3.22	1.1×10^4	4.0×10^4	3.56
DPS10	3-3.25	3.10	3.12	3.4×10^4	1.7×10^5	5

به‌مراتب کوچک‌تر بود. افزودن آب به اتانول موجب کاهش اندازه ذرات و توزیع آن‌ها و نیز افزایش وزن‌های مولکولی و شاخص پراکندگی وزن مولکولی شد. نتایج مربوط به اثر غلظت پایدارکننده نشان داد، با افزایش مقدار آن، اندازه ذرات و توزیع آن‌ها کاهش یافت. وجود پایدارکننده در این سامانه اثر چندانی بر اندازه ذرات و توزیع اندازه آن‌ها نداشت، اما موجب افزایش وزن مولکولی و شاخص پراکندگی آن‌ها شد.

مراجع

1. Šálek P., Horák D., and Hromádková J., Novel Preparation of Monodisperse Poly(styrene-*co*-divinylbenzene) Microspheres by Controlled Dispersion Polymerization, *Polym. Sci., Ser. B,* **60**, 9-15, 2018.
2. Itoh T., Okada S., Kojima K., Asano H., and Shimomoto H., Controlled Cationic Polymer Particles Prepared by Dispersion Polymerizations Using Poly(l-lysine) Macromonomers as a Stabilizer, *Polymer,* **118**, 215-222, 2017.
3. Park S.H., Kim J., Lee W.E., Byun D.J., and Kim M.H., One-step Synthesis of Hollow Dimpled Polystyrene Microparticles by Dispersion Polymerization, *Langmuir,* **33**, 2275-2282, 2017.
4. Zhang Z., Shao H., Zhou X., Zhao L., Liu H., Ji X., and Liu H., Controllable Synthesis of Anisotropic Silica/Polymer Composite Particles via Seeded Dispersion Polymerization, *Mater. Chem. Phys.,***195**, 105-113, 2017.
5. Shen H., Du X., Ren X., Xie Y., Sheng X., and Zhang X., Morphology Control of Anisotropic Nonspherical Functional Polymeric Particles by One-Pot Dispersion Polymerization, *React. Funct. Polym.,***112**, 53-59, 2017.
6. Yu D.G., An J.H., and Bae J.Y., Preparation and Characterization of Acrylic-based Electronic Inks by In Situ Emulsifier-Free Emulsion Polymerization for Electrophoretic Displays, *Chem. Mater.,***16**, 4693-4698, 2004.
7. Moore L.R., Zborowski M., and Nakamura M., The Use of Magnetite-Doped Polymeric Microspheres in Calibrating Cell Tracking Velocimetry, *J. Biochem. Biophys. Methods,* **44**, 115-130, 2000.
8. Meng J., Shi C., Wei B., and Yu W., Preparation of Fe_3O_4@C@PANI Magnetic Microspheres for the Extraction and Analysis of Phenolic Compounds in Water Samples by Gas Chromatography-Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. A,* **1218**, 2841-2847, 2011.
9. Cai Y., Chen Y., Hong X., Liu Z., and Yuan W., Porous Microsphere and Its Applications, *Int. J. Nanomedicine,* **8**, 1111-1120, 2013.
10. Zhao Y. and Ikeda T., *Smart Light-Responsive Materials: Azobenzene-Containing Polymers and Liquid Crystals*, John Wiley and Sons, 2009.
11. Tseng C.M., Lu Y.Y., El-Aasser M.S., and Vanderhoff J.W., Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **24**, 2995-3007, 1986.
12. Zhang F., Cao L., and Yang W., Preparation of Monodisperse and Anion-Charged Polystyrene Microspheres Stabilized with Polymerizable Sodium Styrene Sulfonate by Dispersion Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.,***211**, 744-751, 2010.
13. Kawaguchi S. and Ito K., Dispersion Polymerization, *Adv. Polym. Sci.,***175**, 299-328, 2005.
14. Wang D., Dimonie V. L., Sudol E. D. and El-Aasser M.S., Dispersion Polymerization of n-Butyl Acrylate, *J. Appl. Polym. Sci.,* **84**, 2692–2709, 2002.
15. Lok K.P. and Ober C.K., Particle size control in Dispersion Polymerization of Polystyrene, *Can. J. Chem.,* **63**, 209-216, 1985.
16. Paine A.J., Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents. 7. A Simple Mechanistic Model to Predict Particle size, *Macromolecules,* **23**, 3109-3117, 1990.
17. Tuncel A., Kahraman R., and Pişkin E., Monosize Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci*., **50**, 303-19, 1993.
18. Baines F.L., Dionisio S., Billingham N.C., and Armes S.P., Use of Block Copolymer Stabilizers for the Dispersion Polymerization of Styrene in Alcoholic Media, *Macromolecules*, **29**, 3096-3102, 1996.
19. Jozaghkar M.R., Jahani Y., Arabi H., and Ziaee F., Effect of Polyethylene Molecular Architecture on the Dynamic Viscoelastic Behavior of Polyethylene/Polyhexene-1 Blends and Its Correlation with Morphology, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **58**, 560-572, 2019.
20. Jozaghkar M.R., Jahani Y., Arabi H., and Ziaee F., Preparation and Assessment of Phase Morphology, Rheological Properties,

and Thermal Behavior of Low-Density Polyethylene/ Polyhexene-1 Blends, *Polym. Plast. Technol. Eng.,* **57**, 757-765, 2018.

21. Jinhua L. and Guangyuan Z., Polystyrene Microbeads by Dispersion Polymerization: Effect of Solvent on Particle Morphology, *Int. J. Polym. Sci.,* **2014**, 2014, DOI: org/10.1155/2014/703205.
22. Studart A.R., Amstad E., and Gauckler L.J., Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions, *Langmuir***, 23**, 1081-1090, 2007.
23. Lacroix-Desmazes P. and Guyot A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 2. Maleate Based Poly(ethylene oxide) Macromonomers as Steric Stabilizer Precursors in the Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol-Water Media, *Macromolecules*, **29**, 4508-4515, 1996.
24. Kim J.H., Chainey M., El-Aasser M.S., and Vanderhoff J.W., Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Sodium Styrene Sulfonate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **30**, 171-183, 1992.
25. Liu J., Chew C.H., Wong S.Y., and Gan L.M., Dispersion Polymerization of Styrene in Aqueous Ethanol Media Using Poly(ethylene oxide) Macromonomer as a Polymerizable Stabilizer, *Polymer,* **39**, 283-289, 1998.
26. Sáenz J.M. and Asua J.M., Dispersion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate in Polar Solvents, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.,* **34**, 1977-1992, 1996.
27. Arshady R., Suspension, Emulsion, and Dispersion Polymerization: A Methodological Survey, *Colloid Polym. Sci.,* **270**, 717-732, 1992.