



## تهیه لاتکس‌های پلی‌استایرن از طریق پلیمریزاسیون امولسیون با اندازه مشخص: از اندازه میکرون تا نانو

مأده رمضان پور<sup>۱</sup>، الهام نیکزاد<sup>۲</sup>، عباس رضایی شیرین آبادی<sup>۳\*</sup>

<sup>۱</sup> دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی

<sup>۲</sup> گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه قم

<sup>۳</sup> دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی

\* ab\_rezaee@sbu.ac.ir

### چکیده

لاتکس‌های پلی‌استایرن، که گروه‌های پایدارکننده آن از آغاز گر ۴،۴-آزوبیس (۴-اسید سیانوپنتانوئیک) (ACPA)، آکرلیک اسید (AA) (درجا کopolymer شده) یا/و پلی (آکرلیک اسید)-بلاک-استایرن (PAA-b-PS) قبلاً سنتز شده است، از طریق پلیمریزاسیون امولسیون عاری از سورفکتانت (SFEP) تهیه شدند. نگرش استفاده از گروه‌های آکرلیک اسید به عنوان پایدارکننده دارای بار منفی در مواد مختلف، مکانیسم هسته‌گذاری کاملاً متفاوت را ارائه می‌دهد و در نتیجه، انتظار می‌رود که ذرات با اندازه‌های مختلف حاصل شود. اندازه متوسط ذرات لاتکس از ۱.۳ میکرون تا ۵۰ نانومتر می‌باشد. با استفاده از ACPA به عنوان تنها عامل پایدارکننده لاتکس‌های تولید شده، ذراتی از ۲۰۰ نانومتر تا ۱.۳ میکرون حاصل می‌شود. در مقابل، هنگامی که از PAA-b-PS به عنوان پایدارکننده استفاده می‌شود، اندازه ذرات لاتکس‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌شود. با استفاده همزمان آغازگر ACPA، مونومر AA با/بدون PAA-b-PS، می‌توان لاتکس پلی‌استایرن با اندازه ذرات قابل تنظیم را سنتز کرد.

**کلید واژگان:** لاتکس پلیمری، پلیمریزاسیون امولسیون عاری از سورفکتانت، اندازه ذرات قابل تنظیم

### ۱- مقدمه

پلیمریزاسیون امولسیونی روشی قابل توجه برای سنتز لاتکس‌های پلیمری به شمار می‌رود و کاربردهای بیشماری در صنایع مختلف از قبیل صنایع چسب و روکش، دارویی و زیستی دارد. سورفکتانت‌ها از مهم‌ترین اجزای پلیمریزاسیون امولسیونی هستند و نقش آن‌ها پایداری ذرات لاتکس می‌باشد. با این حال بعد از پلیمریزاسیون، حضور سورفکتانت‌ها در محصول نهایی تأثیر منفی داشته و باعث افت خواص نهایی می‌شود، لذا پلیمریزاسیون عاری از سورفکتانت روشی بسیار ارزشمند جهت سنتز پلیمرها می‌باشد که آلودگی ناشی از حضور سورفکتانت را ندارند. [1]

پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده و زنده این قابلیت را ایجاد می‌کند که بتوان کopolymerهای دسته‌ای با وزن مولکولی از پیش تعیین شده و همچنین با ماهیت متفاوت دسته‌ها سنتز کرد. [2] بنابراین با توجه به قابلیت این گونه روش‌ها می‌توان کopolymerهای دسته‌ای دارای بخش‌های آب دوست و آب گریز طراحی نمود و آن را در پلیمریزاسیون امولسیونی به عنوان پایدارکننده به کار برد. [3,4] از طرف دیگر، از آنجایی که اندازه ذرات و توزیع اندازه آن نقش به سزایی در ویژگی‌های نهایی لاتکس و کاربرد آن دارد، تهیه لاتکس پلی‌استایرن با کنترل بر روی اندازه ذرات حاصل و همچنین توزیع باریک اندازه ذرات با بهینه‌سازی شرایط واکنش نیز از اهمیت بالایی برخوردار است. ذرات ریزتر با انرژی سطح بالاتر سازگاری کمتری به منظور پراکنش یافتن و انحلال خواهند داشت ولی می‌توان از آن‌ها به عنوان افزودنی‌های خاص با میزان کم استفاده نمود. از طرف دیگر ذرات بزرگ‌تر با انرژی سطح پایین‌تر کاندیدهای خوبی به عنوان بایندر یا ماتریکس کامپوزیت‌ها خواهند بود.



در پلیمریزاسیون امولسیون، اندازه ذرات و توزیع اندازه آن‌ها تا حد زیادی به مرحله‌ی هسته‌گذاری وابسته است، هر چه مرحله‌ی هسته‌گذاری طولانی‌تر باشد، توزیع اندازه ذرات نیز پهن‌تر است. [5] در حضور سورفکتانت، هسته‌گذاری با تشکیل مایسل‌ها انجام شده و نقش سورفکتانت بر اندازه و توزیع اندازه ذرات مهم‌ترین عامل می‌باشد. در حالی که در SFEP هسته‌گذاری از طریق تشکیل زنجیره‌های نامحلول در فاز پیوسته انجام می‌شود. [6] این مراحل هسته‌گذاری متفاوت، ذراتی با اندازه و توزیع اندازه متفاوت را نتیجه می‌دهد. ما در این مقاله توانسته‌ایم رنج اندازه ذرات را در پلیمریزاسیون امولسیون عاری از سورفکتانت با تغییر پارامترهای مختلف و همچنین با استفاده از پایدارکننده‌های ساخته شده توسط یکی از روش‌های پلیمریزاسیون زنده و کنترل‌شده تحت عنوان پلیمریزاسیون RAFT از 50 نانومتر تا 5 میکرون تغییر دهیم.

## 2- بخش تجربی

### 2-1- تهیه پایدارکننده (PAA-*b*-PSt) از طریق پلیمریزاسیون RAFT

تهیه PAA-*b*-PSt که توسط پلیمریزاسیون دو مرحله‌ای RAFT سنتز شده است به شرح زیر است: AA (72 میلی گرم، 10 میلی مول)، 5 میلی لیتر دی‌اکسان، DMPTA (182/3 میلی گرم، 0/5 میلی مول) و AIBN (10/26 میلی گرم، 0/4 میلی مول) به یک بالن 100 میلی‌لیتری مجهز به کندانسور اضافه شد. در ابتدا محلول به مدت 30 دقیقه با 300 دور در دقیقه با  $N_2$  اکسیژن‌زدایی شد و سپس به مدت 4 ساعت در دمای 80 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در مرحله دوم، St (781 میلی گرم، 7/5 میلی مول) و AIBN (10/26 میلی گرم، 0/4 میلی مول) در 3/7 میلی‌لیتر دی‌اکسان حل شد و مخلوط محلول به بالن اضافه شد و پلیمریزاسیون به مدت 4 ساعت ادامه یافت. برای متوقف کردن پلیمریزاسیون، بالن در حمام یخ قرار داده شد. پس از پلیمریزاسیون، برای رسوب کوپلیمر دسته‌ای، 100 میلی‌لیتر هگزان سرد اضافه شد و محصول به مدت یک شبانه روز در آن خلاء قرار داده شد.

### 2-2- پلیمریزاسیون امولسیونی

در پلیمریزاسیون امولسیونی عاری از سورفکتانت، شرایط ساخت لاتکس نمونه 2 در جدول 1 مورد بررسی قرار گرفت. استایرن (2/6 گرم، 25 میلی مول) و 20 گرم آب دیونیزه شده در دمای اتاق به یک بالن 100 میلی‌لیتری اضافه شد. سپس، ACPA (92 میلی گرم، 0/3 میلی مول) با NaOH (1 مولار، 25 میلی گرم) و 5 گرم آب دیونیزه شده را داخل ویال 10 میلی‌لیتری ریخته شد و مخلوط محلول به داخل بالن تزریق شد. محلول با  $N_2$  به مدت 30 دقیقه اکسیژن‌زدایی شد و سپس واکنش در دمای 70 درجه سانتی‌گراد به مدت 10 ساعت انجام شد. پس از این مدت، برای متوقف کردن پلیمریزاسیون، بالن در حمام یخ قرار داده شد.

## 3- نتایج و بحث

پلیمریزاسیون امولسیونی عاری از سورفکتانت استایرن با استفاده از آغازگر به عنوان تنها عامل پایدارکننده به عنوان اولین آزمایش انجام شد. در ادامه تاثیر عوامل مختلف مانند محتوای جامد، تغییر قطبیت مونومر و... بر اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. در این بررسی‌ها ما از آغازگر باردار با بار منفی استفاده می‌کنیم، که باعث می‌شود در سطح ذرات پلیمری بار منفی ایجاد شود و دافعه‌ی بین بارها باعث پایداری ذرات در لاتکس می‌شود.

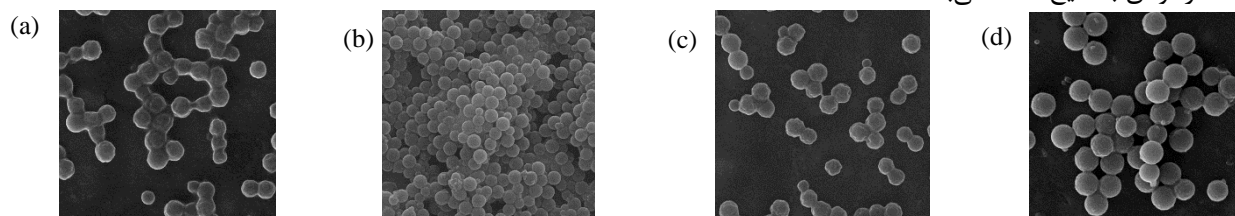
در بررسی اثر محتوای جامد، قطر میانگین ذرات تعیین شده توسط آنالیز DLS در دامنه‌ی 1845-3440 نانومتر تغییر می‌کند. در نمونه‌های با محتوای جامد پایین‌تر (نمونه‌های 1 و 2)، مقادیر زیاد آغازگر در عدم حضور سورفکتانت توانایی پایداری ذرات لاتکس و هسته‌گذاری مناسب را داشته است. PDI در این نمونه‌ها، توزیع اندازه ذرات باریک‌تری را نشان می‌دهند. در محتوای جامد بالاتر (نمونه‌های 3 و 4)، PDI توزیع اندازه پهن‌تری را نشان می‌دهد که این را می‌توان به انعقاد ذرات در محتوای جامد بالاتر نسبت داد.



جدول ۱. پلیمریزاسیون امولسیون عاری از سورفکتانت استایرن با استفاده از آغازگر ACPA و پایدار شده توسط PAA-*b*-PSt یا AA.

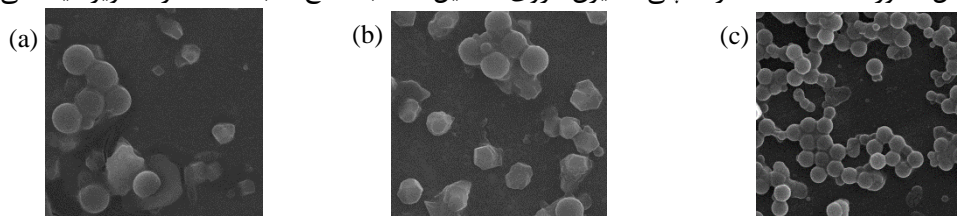
Entry	Solid content (%)	[St]:[MMA]	[ACPA]:[MacroRAFT]:[AA] (mol%)	Conv (%)	D (nm)	PDI	Np (10 <sup>16</sup> /L)
1	5	100:0	0.6:0:0	41	1845	0.26	0.10
2	9.5	100:0	0.6:0:0	47	1546	0.10	0.17
3	14	100:0	0.6:0:0	86	2757	0.64	0.03
4	17.5	100:0	0.6:0:0	88	3440	0.46	0.01
5	9.5	99:1	0.6:0:0	59	1829	1	0.10
6	9.5	95:5	0.6:0:0	47	1691	0.12	0.13
7	9.5	90:10	0.6:0:0	100	178	0.02	100.16
8	17.5	100:0	0.5999:0.0001:0	6	5052	0.51	0.005
9	17.5	100:0	0.599:0.001:0	87	3767	0.21	0.01
10	17.5	100:0	0.59:0.01:0	79	3333	0.07	0.01
11	17.5	100:0	0.55:0.05:0	93	129	0.19	305.18
12	17.5	100:0	0.5:0.1:0	94	89	0.06	929.31
13	17.5	100:0	0.3:0.3:0	100	83	0.01	1145.77
14	17.5	100:0	0.3:0.3:0.3	57	104	0.02	582.41
15	17.5	100:0	0.6:0:1	100	288	0.4	20.74

نتایج میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) برای ذرات پلی استایرن تهیه شده با محتوای جامد مختلف نشان می دهد که در محتوای جامد بالا به دلیل حضور بیشتر آغازگرهای باردار ذرات بزرگتری تشکیل می شود (شکل 1). همچنین به دلیل این که این نوع پلیمریزاسیون در سطح ذرات پیش ماده (هسته های همگن) انجام می شود ذرات کروی مشاهده شده سطح ناصافی دارند و اندازه ی آن ها در توافق با نتایج DLS می باشد.



شکل 1. تصاویر SEM ذرات پلی استایرن تهیه شده به وسیله ی پلیمریزاسیون امولسیونی عاری از سورفکتانت با مقادیر متفاوت محتوای جامد (a) 5%، (b) 9.5%، (c) 14%، (d) 17.5%.

با توجه به آنالیز DLS انجام شده به منظور بررسی اثر تغییر قطبیت مونومر بر اندازه ذرات لاتکس مشاهده می شود که دامنه ی تغییر اندازه ذرات با تغییر درصد مولی کومونومر متیل متاکریلات نسبت به مونومر استایرن بین 178-1829 نانومتر قرار دارد. PDI برای درصد های بالایی از کومونومر متیل متاکریلات (نمونه 7) مقدار 0/02 را نشان می دهد که نشان دهنده ی توزیع باریکی از اندازه ذرات است. کاهش مشاهده شده در اندازه ذرات و باریک شدن توزیع آن ها را شاید بتوان به هسته زایی سریع تر در حضور مونومر متیل متاکریلات نسبت داد. نتایج SEM برای نمونه های با درصد های مولی مختلف مونومر استایرن و متیل متاکریلات برای نمونه های 5، 6 و 7 در شکل 2 آورده شده است. ذرات پلی استایرن کروی تشکیل شده با سطح نسبتاً صاف در تصاویر دیده می شوند.



شکل 2. عکس های SEM ذرات پلی استایرن آماده شده توسط پلیمریزاسیون امولسیونی عاری از سورفکتانت توسط آغازگر ACPA و درصد های مولی متفاوت از مونومر متیل متاکریلات: استایرن برای نمونه های (a) نمونه 5 (St:MMA=99:1)، (b) نمونه 6 (St:MMA=95:5) و (c) نمونه 7 (St:MMA=90:10).



در بررسی‌های بعدی از آکرلیک‌اسید به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شده است. در ابتدا کوپلیمر دسته‌ای حاوی گروه‌های آکرلیک‌اسید به عنوان پایدارکننده مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتایج حاصل از آنالیز DLS اندازه ذرات پلی‌استایرن تهیه شده با استفاده از درصد‌های مختلف ماکرورفت، در دامنه‌ی 5 میکرون تا 83 نانومتر قرار دارند. استفاده از ماکرورفت که دارای دو بلاک هیدروفوب (PSt) و هیدروفیل (PAA) می‌باشد، ساختار پایدارکننده ابتدایی ذرات را به ساختار مایسل شبیه‌تر می‌کند، بنابراین هسته‌گذاری مایسلی انجام می‌شود. با افزایش مقدار کوپلیمر دسته‌ای (در نمونه‌های 12 و 13) اندازه ذرات کوچک‌تر و توزیع اندازه باریک‌تر شده است. این مشاهده را می‌توان به کنترل پلیمریزاسیون توسط عامل رفت و همچنین تاثیر بلاک AA بر هسته‌گذاری سریع‌تر و تشکیل تعداد بیشتری از هسته‌ها نسبت داد. در مرحله بعد، مقداری از AA را به طور مستقیم جایگزین آغازگر ACPA کردیم. در این آزمایش علاوه بر اثر ماکرورفت، تاثیر استفاده مستقیم از آکرلیک‌اسید به جای آغازگر ACPA به عنوان پایدارکننده در اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفت. مطابق با آنالیز DLS نمونه 14، اندازه ذرات به 104 نانومتر تغییر یافته و توزیع اندازه ذرات با توجه به  $PDI=0/02$  بدست آمده باریک‌تر شده است. (در مقایسه با 3440 نانومتر و  $PDI=0/46$  نمونه 4).

در نمونه 15 تاثیر استفاده مستقیم از آکرلیک‌اسید به جای ACPA بدون حضور ماکرورفت بررسی شد. مطابق با آنالیز DLS این نمونه، اندازه ذرات لاتکس 288 است. همچنین توزیع اندازه ذرات با توجه به  $PDI=0/39$  پهن است. اندازه ذرات نسبت به (نمونه 4) کوچک‌تر شده ولی توزیع آن تغییر زیادی نکرده است. نتیجه‌ی این آزمایش نشان می‌دهد که آکرلیک‌اسید می‌تواند با ایجاد بارهای منفی بر اندازه ذرات و پایداری لاتکس تاثیر گذاشته و اندازه‌ی ذرات را کوچک‌تر و توزیع آن‌ها را کمی باریک‌تر کند، اما در عدم حضور عامل «رفت» نمی‌توان توزیع باریکی از اندازه‌ی ذرات را به دست آورد و کنترلی بر پلیمریزاسیون داشت.

#### 4- نتیجه‌گیری

در این پروژه عوامل مختلف و تاثیرگذار بر روی پایداری لاتکس و موفقیت‌آمیز بودن پلیمریزاسیون امولسیون و همچنین اندازه ذرات و توزیع آن بررسی شد. پارامترهای مورد بررسی عبارتند از محتوای جامد، استفاده از کومونومر متیل‌متاکریلات و کومونومر قطبی آکرلیک‌اسید و استفاده از بلاک کوپلیمر (PAA-*b*-PSt) سنتز شده به وسیله پلیمریزاسیون رفت و تاثیر هر یک از پارامترهای ذکر شده بر روی تغییر اندازه ذرات و مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

#### مراجع

- [1]. Odian, G. Principles of polymerization, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 4th edn, 2004.
- [2]. Krstina, J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Winzor, CL.; Berge, CT.; Fryd, M.; Narrow polydispersity block copolymers by free radical polymerization in the presence of macromonomers. *Macromolecules* **1995**; 28:5381–5
- [3]. George, S.; Champagne –Hartley, R.; Deeter, G.; Campbell, D.; Reck, B.; Urban D.; and Cunningham, M. Amphiphilic Block Copolymers as Stabilizers in Emulsion Polymerization: Effects of the Stabilizing Block Molecular Weight Dispersity on Stabilization Performance, *Macromolecules* **2015**, 48, 8913–8920.
- [4]. Rezaee Shirin-Abadi, A.; Darabi, A.; Michael, F. Cunningham and Philip G. Jessop, Preparation of redispersible polymer latexes using cationic stabilizers based on 2-dimethylaminoethyl methacrylate hydrochloride and 2,2'-azobis [2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride. *Polymer*, **2015**, 60, 1-8
- [5]. Telford, A. M.; Pham B. T. T.; Neto, Ch.; Hawke, B. S. Micron-Sized Polystyrene Particles by Surfactant-Free Emulsion Polymerization in Air: Synthesis and Mechanism, *J. Polymer Science*, **2013**.
- [6]. Edyta, M.; Handbook of The Stabilizer-Free Emulsion Polymerization, Uitgeverij BOXPress, 's-Hertogenbosch, **2013**.