

سنتز و شناسایی کوپلیمر امولسیون بوتیل آکریلات - متیل متاکریلات

Synthesis and Characterization of Emulsion Copoly(Butylacrylate - Methyl methacrylate)

سید محمد سید محقق، مهدی نکومش حقیقی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۸۱/۰۷/۲۵، پذیرش: ۱۳۸۱/۰۷/۲۶

چکیده

در این پژوهش سنتز و سنتیک کوپلیمر شدن امولسیون بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات و همچنین خواص عمومی لاتکس حاصل بررسی شده است. این کوپلیمر کاربردهای بسیاری در صنایع مختلف بویژه رنگ و نساجی دارد. امولسیون کننده بکار رفته در سیستم مخلوطی از امولسیون کننده آنیونی سدیم دودسیل بنزن سولفونات و غیر یونی نونیل فنول اتوکسیلات (ایتلان ۷۷) است. از آمونوم پرسولفات نیز به عنوان آغازگر واکنش استفاده شده است. به علاوه، جهت شناسایی لاتکس و پلیمر حاصل روشهای مختلفی مانند FTIR، $^1\text{H-NMR}$ و GPC و گرانروی سنجی بکار گرفته شدند. روش $^1\text{H-NMR}$ برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر در زنجیر پلیمر در درصدهای تبدیل متفاوت بکار گرفته شد. همچنین، جهت تایید نتایج بدست آمده از $^1\text{H-NMR}$ و برای تعیین درصد تبدیل نهایی از روش تجزیه وزنی استفاده شد. با دستگاه GPC جرم مولکولی جو پلیمر و کوپلیمرهای حاصل اندازه گیری شد.

نتایج حاصل از بررسی سنتیکی جو پلیمر بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات و کوپلیمر آنها در درصدهای تبدیل متفاوت مورد بحث و نتیجه گیری قرار گرفت و نتایج بدست آمده با حاصل کار سایر پژوهشگران مقایسه شد. این مقایسه نشان می دهد که استفاده از مخلوط امولسیون کننده تغییر چندانی در ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر و همچنین روند سرعت کوپلیمر شدن ایجاد نمی کند.

واژه های کلیدی: پلیمر شدن امولسیون، بوتیل آکریلات، متیل متاکریلات، کوپلیمر شدن، محمل

Key Words: emulsion polymerization, butylacrylate, methyl methacrylate, copolymerization, binder

مقدمه

اطلاعات سنتیکی کوپلیمر شدن متیل متاکریلات (MMA) و بوتیل آکریلات (BuA) با وجود کاربرد فراوان آن کمتر انتشار یافته است [۱،۲]. گیلوت و همکاران پلیمر شدن امولسیون این کوپلیمر را در مجاورت امولسیون کننده غیر یونی [۳] و آنیونی [۴] مطالعه کرده اند. اخیرا تاثیر مخلوط امولسیون کننده های آنیونی و غیر یونی بر ترکیب متیل متاکریلات - متیل آکریلات - آکریلیک اسید نیز بررسی شده

است [۵]. در تحقیق اخیر نقش امولسیون کننده ها به عنوان نرم کننده بررسی شده است.

دو مونومر BuA و MMA قطبیت متفاوت دارند و در نتیجه انحلال پذیری آنها در آب مختلف است. مونومر متیل متاکریلات بمراتب بیشتر از بوتیل آکریلات در آب حل شده و میزان انحلال پذیری آن تقریباً ۱۰ برابر BuA گزارش شده است [۶]. در همه مقالات انتشار یافته برای این دو مونومر، فعالیت نسبی مونومر MMA در دمای ۵۰ و

به مدت ۱۵ دقیقه حباب‌دهی شد. حلالهای مصرفی نیز همه از نوع آزمایشگاهی (۹۹ درصد، مرک) بودند که بدون خالص‌سازی بیشتر از آنها استفاده شد.

طیفهای NMR و FTIR به ترتیب بوسیله دستگاههای رزونانس مغناطیسی هسته ژول مدل ۶۰-PMX و طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوری مدل ۴۸-IFS و همچنین رنگ‌نگاشتهای GPC با استفاده از دستگاه Waters-۱۵۰C برداشت شدند.

روشا

پلیمرشدن

پلیمرشدن ناپیوسته در دمای 60°C و در راکتور آزمایشگاهی فولادی ته‌گرد و دوجداره ساخت شرکت بوچی به ظرفیت ۱L انجام شد. تنظیم دمای راکتور بوسیله حمام آبی مجهز به گرمای قابل تنظیم تا 1°C انجام گرفت. این راکتور جهت اختلاط بهتر به دو همزن پارویی، که روی هم بطور بعلاوه (+) قرار داشتند، مجهز بود. حسگر دما ترموکوپلی بود که از بالای راکتور با سیستم ارتباط می‌یافت. اتمسفر نیتروژن روی راکتور بوسیله دستگاه نیتروژن‌ساز (۹۹ درصد) مهیا شد. همچنین، سیستم مجهز به مخزنی جهت افزایش مواد به راکتور بوسیله فشار نیتروژن بود. فرمولبندی بکار رفته شامل جورپلیمر BuA و MMA و درصد مونومرهای MMA و BuA در کوپلیمر به ترتیب ۱۰-۹۰، ۲۰-۸۰، ۴۰-۶۰، ۵۰-۵۰ بود.

جهت بررسی سینتیکی و تعیین سرعت پلیمرشدن از روش تجزیه وزنی استفاده شد. بدین ترتیب که در زمانهای متفاوت نمونه‌برداری انجام شد. از پیش به ظرف نمونه‌برداری هیدروکینون ۲٪ اضافه شده بود که پس از نمونه‌برداری ظرف حاوی هیدروکینون و پلیمر درون آب یخ قرار داده شد تا از ادامه پلیمرشدن جلوگیری گردد. مقداری از نمونه‌های بدست آمده در زمانهای مختلف روی ورق آلومینیومی توزیع شده و درون آنون خلاء ابتدا در دمای 50°C و سپس با افزایش تدریجی تا دمای 110°C خشک شد، تا هنگامی که دیگر کاهش وزنی مشاهده نشد. پس از محاسبات مربوط منحنیهای درصد تبدیل در برابر زمان برای لاتکس حاصل از درصدهای مختلف این دو مونومر بدست آمد.

ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر (۵۰-۵۰) در درصدهای تبدیل متفاوت به کمک $^1\text{H-NMR}$ و با استفاده از پیکهای مربوط به گروه متوکسی در MMA (۳/۶ ppm) و CH_3 مجاور به O در گروه بوتوکسی در BuA (۴/۰۳ ppm) معین شد.

شناسایی لاتکس

گرانروی سنج بروکفیلد جهت اندازه‌گیری گرانروی لاتکس بکارگرفته

60°C بیشتر از BuA گزارش شده است [۲،۷]. این اختلاف باعث می‌گردد که در ابتدای واکنش کوپلیمرهای حاصل دارای مقدار بیشتری مونومر MMA نسبت به سهم آن در خوراک باشند. مطالعات انجام شده با امولسیون‌کننده‌های یونی [۴] و غیر یونی [۳] این مطلب را تایید می‌کند. وجود هیدروژن متصل به کربن نوع سوم در مونومر BuA، که براحتی توسط رادیکالهای فعال موجود در سیستم پلیمرشدن قابل جابه‌جایی است، از ویژگی این مونومر است. بدین ترتیب که جورپلیمر حاصل از این مونومر دارای شاخه‌های فراوان است، بنابراین تعیین جرم مولکولی آن بسادگی امکان‌پذیر نیست. جرم مولکولی جورپلیمر BuA در حدود 10^7 تا 10^8 تخمین زده شده است [۸]. به علاوه، این خاصیت باعث انحراف شدید پلیمرشدن امولسیونی این مونومر از مدل اسمیت - اوارت [۹] می‌شود که برای جورمونومر نامحلول در آب مطابقت خوبی نشان داده است. مقایسه سینتیکی جورپلیمر MMA و BuA در پلیمرشدن امولسیونی حاکی از سرعت بیشتر پلیمرشدن مونومر BuA است که علت آن تجمع رادیکالها در داخل ذره پلیمر طی پلیمرشدن این مونومر ذکر شده است [۴].

در این بررسی تغییرات منحنی درصد تبدیل-زمان جورپلیمر و کوپلیمر MMA-BuA حین پلیمرشدن امولسیونی با استفاده از مخلوط امولسیون‌کننده مطالعه شده است. در ضمن، درصد ترکیب هر یک از مونومرها در کوپلیمر ۵۰-۵۰ در درصدهای تبدیل مختلف با نتایج گزارش شده برای پلیمرشدنهای با امولسیون‌کننده غیر یونی [۳] و یونی [۴] مقایسه شده است.

تجربی

مواد و دستگاهها

متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات آزمایشگاهی (۹۹ درصد، مرک) پس از شستشو (دو نوبت با سود ۵ درصد و سه نوبت با آب مقطر دوبار تقطیر شده) در اتمسفر نیتروژن و زیر خلاء ۸۵۰ mbar و دمای 43°C برای بوتیل آکریلات و ۸۲۰ mbar و دمای 37°C برای متیل متاکریلات تقطیر شد. سپس، برش میانی تقطیر جداسازی و در سرمای 15°C - نگهداری شد (حداکثر یک هفته). امولسیون‌کننده‌های سدیم دودسیل بنزن سولفونات (SDBS) از شرکت آلدریج و نونیل فیل اتوکسیلات (ایتلان ۷۷) آزمایشگاهی بدون خالص‌سازی مصرف شدند. همچنین، از آغازگر آمونیوم پرسولفات (APS) نوع کاملاً خالص که در دمای 5°C - نگهداری شده بود، مستقیماً و بدون خالص‌سازی مجدد استفاده شد.

آب دو بار تقطیر شده پیش از مصرف با نیتروژن (۹۹ درصد)

MMA و کوپلیمرهای اولیه آمده است که کاهش ارتفاع پیک ۷۵۸ cm^{-1} در شکل ۳ دال بر تشکیل کوپلیمر است.

نتایج و بحث

پلیمر شدن

در شکل ۱ درصد تبدیل نهایی لاتکسها نشان داده شده است. درصد تبدیل زیاد بیانگر انتخاب فرمولبندی و شرایط مناسب برای این سیستم پلیمر شدن است.

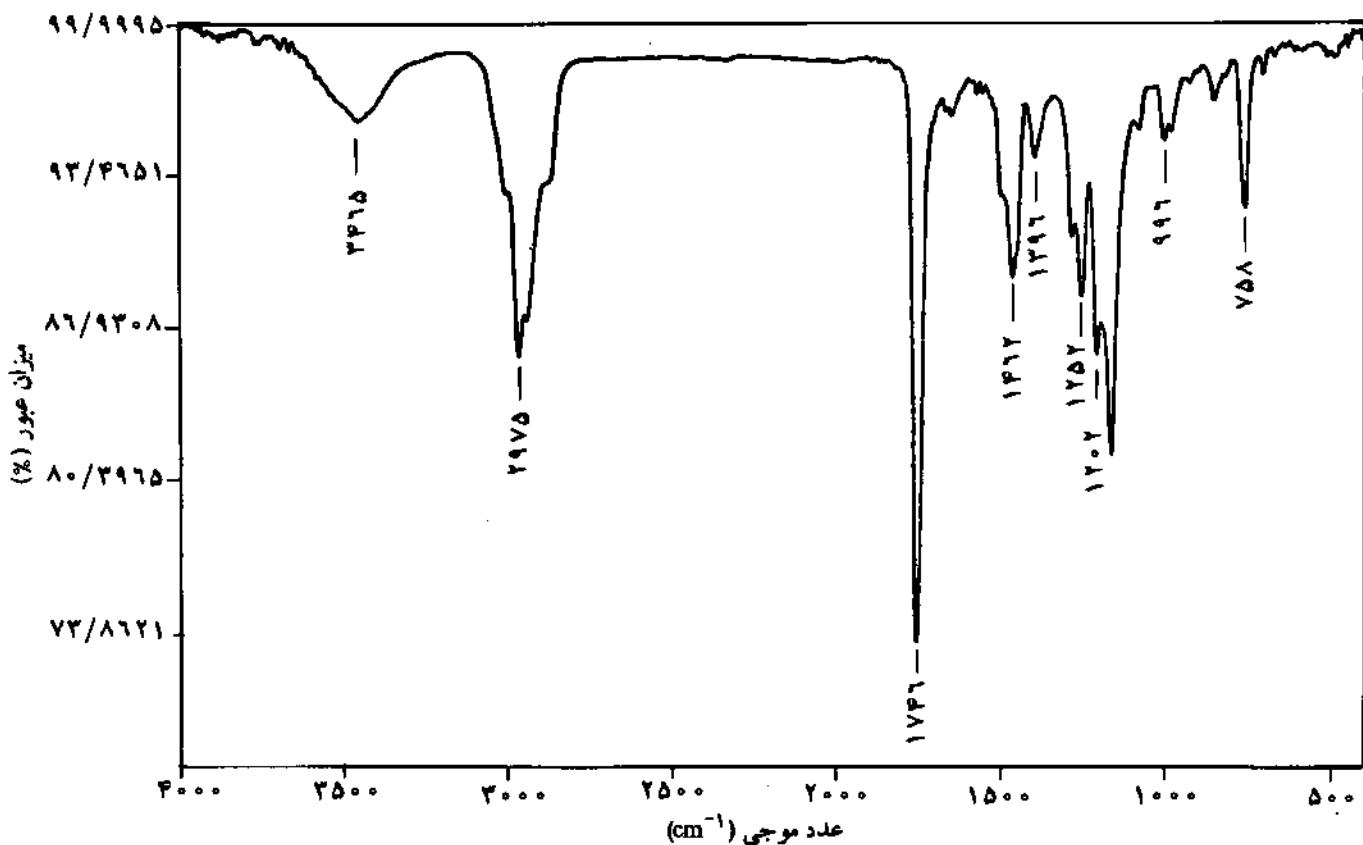
با توجه به نامحلول بودن جورپلیمر متیل متاکریلات و بوتیل آکریلات یا کوپلیمر آنها به هر نسبت در آب منطقی به نظر می‌رسد که گرانیوی لاتکس نهایی تنها متأثر از وجود امولسیون‌کننده‌ها و اندازه ذرات نهایی باشد. در شکل ۲ گرانیوی لاتکس نهایی برای هر کوپلیمر نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست، تغییرات چشمگیری در گرانیوی نهایی لاتکسهای تهیه شده دیده نمی‌شود.

بررسی جرم مولکولی کوپلیمر با توجه به اینکه جورپلیمر بوتیل آکریلات به شدت شاخه‌ای و تقریباً نامحلول است امکان‌پذیر نیست، اما

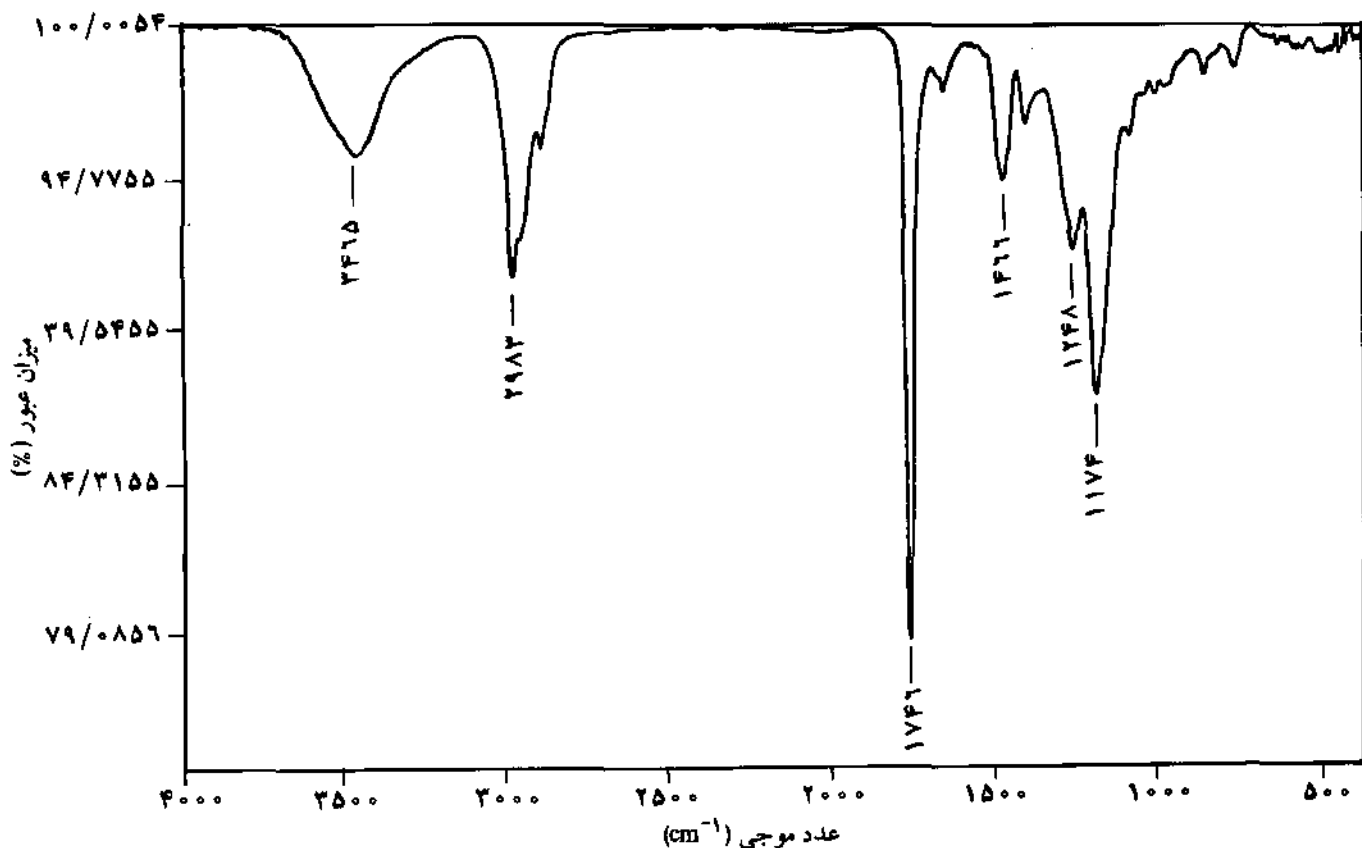


شکل ۱ - نمودار درصد تبدیل نهایی.

شده. اشاره می‌شود که از بشر ۱۵۰ cc برای گرانیوی سنجی استفاده شده، در نتیجه، ضرایب مربوط به تعیین گرانیوی به کمک استانداردهای موجود بدست آمد. از طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه نیز جهت تأیید تشکیل کوپلیمر استفاده شد. در شکل‌های ۲ و ۳ طیف FTIR جورپلیمر



شکل ۲ - طیف FTIR جورپلیمر متیل متاکریلات.



شکل ۳- طیف FTIR کوپلیمر بوتیل آکریلات - متیل متا کریلات (۵۰ درصد MMA).

مقایسه در جدول ۱ ارائه شده است.

بررسی سینتیکی

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، سینتیک پلیمر شدن امولسیون جور پلیمر بوتیل آکریلات و متیل متا کریلات و کوپلیمر آنها با نسبت‌های ۵۰-۵۰ با استفاده از امولسیون‌کننده‌های غیر یونی (۲۵-HV) و یونی (SDS) گزارش شده است [۳،۴]. در این مطالعات نسبت مونومر به آب (M/W) بین ۱/۱۲ تا ۰/۵ متفاوت بوده و غلظت امولسیون‌کننده‌ها نیز در حدود ۱/۷ تا ۵ g/L برای امولسیون‌کننده آنیونی و ۶ g/L برای امولسیون‌کننده غیر یونی بوده است. نتایج حاصل در هر دو مورد حاکی از آن است که پلیمر شدن جور پلیمر BuA سریعتر از MMA است. سرعت کوپلیمر شدن MMA-BuA نیز با افزایش میزان BuA در خوراک، زیاد می‌شود. با توجه به اینکه در اجرای این پژوهش هدف پیدا کردن پارامترهای مهندسی برای تولید صنعتی کوپلیمر مربوط بوده است، نسبت M/W حدود ۰/۴۵ و غلظت امولسیون‌کننده‌ها تا حد امکان پایین نگه داشته شده است تا از آلودگی کوپلیمر نهایی جلوگیری شود. این مسئله روی مقایسه نتایج حاصل با موارد موجود در گزارشها [۳،۴] اثر می‌گذارد. در هر حال، مقایسه نتایج نشان می‌دهد که روند

با کاهش درصد بوتیل آکریلات به میزان ۵۰ درصد در کوپلیمر حاصل امکان حل شدن آن بوجود می‌آید و در نتیجه اندازه‌گیری جرم مولکولی میسر می‌شود.

شکل ۴ جرم مولکولی متوسط وزنی مربوط به جور پلیمر متیل متا کریلات و کوپلیمرهایی با ۵۰ و ۶۰ درصد بوتیل را نشان می‌دهد. با توجه به اینکه منحنی درجه‌بندی دستگاه GPC، که در تعیین متوسط جرم مولکولی بکار رفته است، برای پلیمرهای خطی (بر اساس پلی‌استیرن استاندارد) است، جرم مولکولی متوسط گزارش شده برای کوپلیمرها چندان قابل اعتماد نیست. با وجود این، افزایش اندک متوسط جرم مولکولی کوپلیمر ۵۰-۵۰ نسبت به جور پلیمر متیل متا کریلات را می‌توان به شاخه‌ای شدن پلیمر بوتیل آکریلات نسبت داد. کاهش قابل توجه متوسط جرم مولکولی کوپلیمر دارای ۶۰ درصد بوتیل آکریلات نسبت به کوپلیمر ۵۰-۵۰، به دلیل آن است که کوپلیمر دومی (۶۰-۴۰) به کلی در حلال حل نمی‌شود و تنها زنجیرهای حل شده از ستون دستگاه GPC عبور می‌کنند. بدین ترتیب، قسمت حل نشده که دارای جرم مولکولی زیادی است را نمی‌توان بوسیله دستگاه اندازه‌گیری کرد. این مسئله محدودیت انحلال‌پذیری کوپلیمر را بخوبی نشان می‌دهد. نتایج بدست آمده در مورد گرانروی نهایی لاتکسها برای

و ... امکان پذیر است [۱۳، ۱۱]. NMR یکی از روشهای موثر است که معمولا برای کوپلیمرهای قابل حل بکار برده می شود. تعیین ترکیب درصد کوپلیمر در درصدهای متفاوت تبدیل برای بدست آوردن ضریب فعالیت مونومرها و تشخیص انحراف ترکیب کوپلیمرها از اهمیت زیادی برخوردار است. این عمل با تعقیب پیکهای مشخصی از طیف NMR و انتگرال گیری آن انجام می گیرد.

در شکل ۶ طیف ¹H NMR کوپلیمر بوتیل آکریلات-متیل متاکریلات (۵۰-۵۰) نشان داده شده است. ترکیب درصد مونومرها در کوپلیمر بستگی به ضریب فعالیت هر کدام آنها دارد. ضریب فعالیت معمولا مستقل از روش پلیمر شدن است [۱۰]، ولی با تغییرات دما، فشار و نسبت دو مونومر به یکدیگر تغییر می کند.

در شکل ۷ ترکیب درصد مونومر بوتیل آکریلات در کوپلیمر (۵۰-۵۰) که از پلیمر شدن با امولسیون کننده آنیونی، غیر یونی و مخلوط بدست آمده، مقایسه شده است. با توجه به اینکه ضریب فعالیت مستقل از روش پلیمر شدن است، به نظر می رسد که باید با تغییر امولسیون کننده یا شرایط دیگر واکنش (از قبیل نسبت M/W و نه دما) میزان ترکیب درصد بوتیل آکریلات در درصدهای تبدیل یکسان، همانند باشد.

در شکل ۷ این مطلب در درصدهای تبدیل زیاد به نحوی مشخص است. اما، برای کوپلیمر تهیه شده با مخلوط امولسیون کننده در درصدهای تبدیل کم انحراف از منحنی دیده می شود که با توجه به تکرار پذیری نتایج بسیار قابل توجه است. در حال حاضر، علت این انحراف دقیقا روشن نیست، ولی به نظر می رسد که تفاوت سیستم پلیمر شدن امولسیونی برای مخلوط امولسیون کننده با امولسیون کننده منفرد (آنیونی و غیر یونی) و تاثیر آن در میزان M/W باعث تغییر ترکیب درصد مونومرها در درصدهای تبدیل کم در درون ذرات

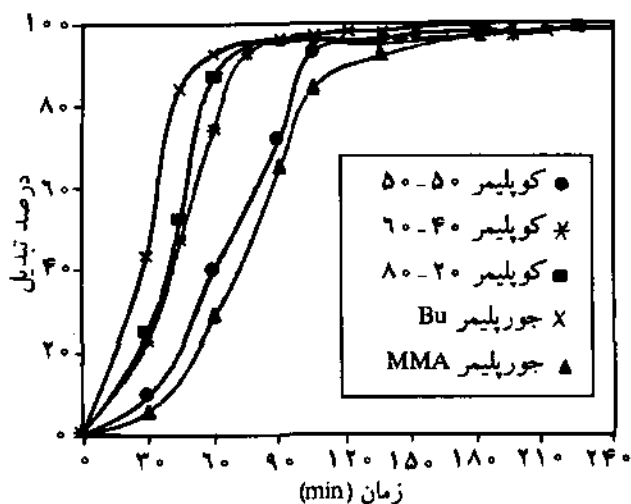
جدول ۱- نتایج گرانروی نهایی لاتکسها.

گرانروی (cp)	درصد مولی متیل متاکریلات	لاتکسها
۸۱/۳	۵۰	C _۱
۸۱	۵۰	C _۲
۸۷/۴	۴۰	C _۳
۷۶/۵	۲۰	C _۴
۷۵/۳۸	۰	C _۵
۸۴	۱۰۰	C _۶

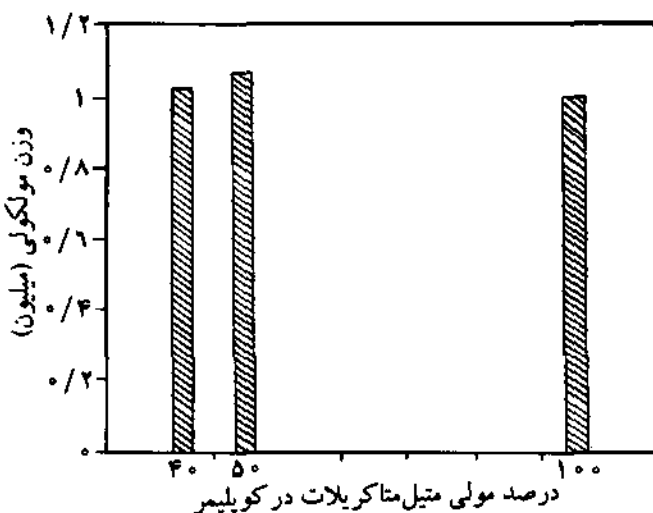
پلیمر شدن در هر سه حالت امولسیون کننده یونی، غیر یونی و مخلوط یکسان است. در شکل ۵ منحنیهای درصد تبدیل-زمان برای جور پلیمر و کوپلیمرهای MMA و BuA مقایسه شده است. همان طور که مشاهده می شود، جور پلیمر متیل متاکریلات از کمترین سرعت و جور پلیمر BuA از بیشترین سرعت تبدیل برخوردار بوده اند و سرعت کوپلیمر شدن آنها بستگی به مقدار هر یک از این مونومرها در ترکیب اولیه خوراک دارد. با توجه به آنکه ثابت سرعت انتشار برای MMA بیشتر از BuA است، این موضوع کمی عجیب به نظر می رسد. اما، با توجه به اینکه نسبت K_p/K_t در پلیمر شدن جرمی BuA برابر ۱۰۰۰ و برای MMA برابر ۲۰ گزارش شده است، این نوع رفتار قابل توجه است [۶]. به عبارت دیگر، در جور پلیمر شدن امولسیونی BuA در درصدهای تبدیل پایین (کمتر از ۳۰ درصد مولی) تجمع رادیکالها در درون ذرات اتفاق می افتد و انحراف از نظریه اسمیت-اوارت مشاهده می شود.

ترکیب درصد اجزای کوپلیمر

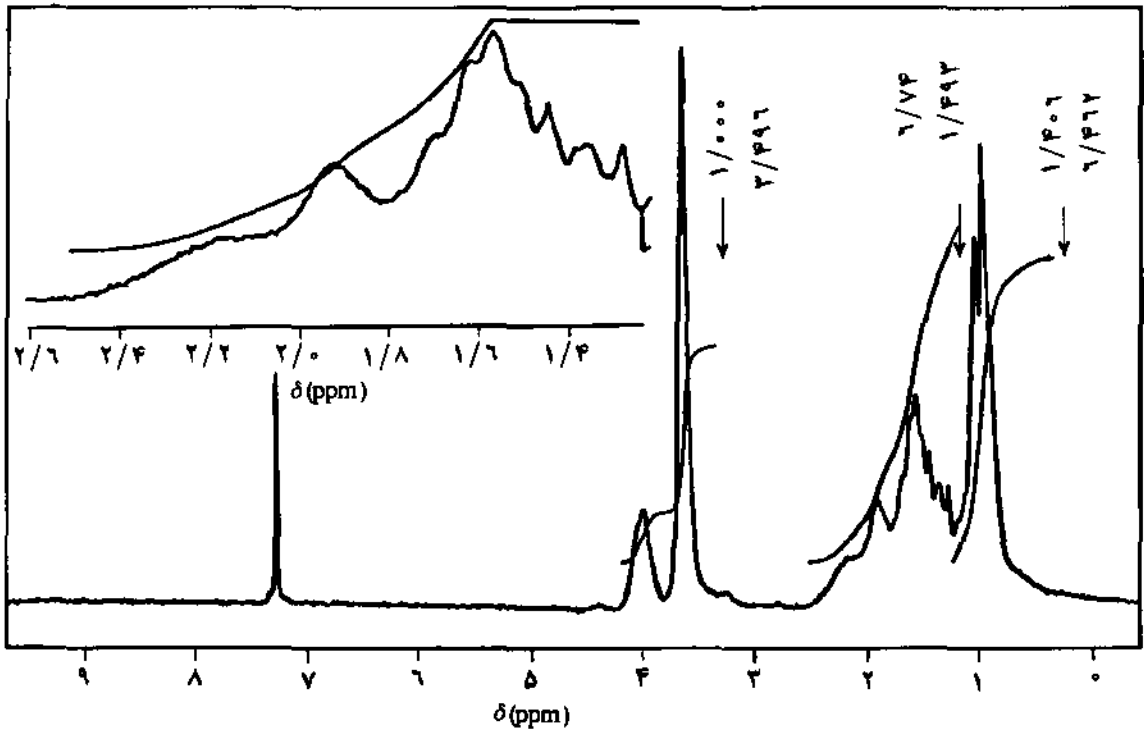
بررسی ترکیب درصد اجزای کوپلیمر به روشهای گوناگون (IR، NMR



شکل ۵- نمودار درصد تبدیل در برابر زمان.



شکل ۶- وزن مولکولی متوسط.



شکل ۶ - طیف ^1H NMR کوپلیمر MMA-BuA (۵۰ درصد بوتیل آکریلات).

کم از مونومر محلولتر (در اینجا MMA) غنی شود. برای اثبات این مطلب مطالعات بیشتری لازم است.

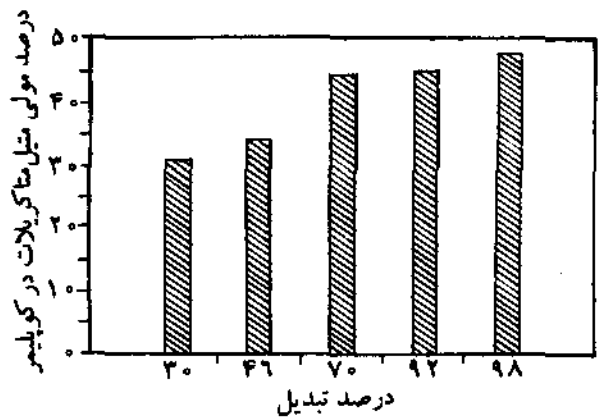
نتیجه گیری

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که روند پلیمر شدن امولسیون کوپلیمر متیل متاکریلات - بوتیل آکریلات با استفاده از مخلوط امولسیون کننده شبیه به موارد مشابه با امولسیون کننده منفرد (آنیونی یا غیریونی) است. همچنین، مشخص شد که با استفاده از فرمولبندی ارائه شده می‌توان به بیش از ۹۸ درصد تبدیل مونومرها به کوپلیمر دست یافت. ترکیب درصد کوپلیمرهای حاصل از این روش در درصدهای تبدیل زیاد توافق خوبی با موارد مشابه حاصل از روش امولسیون با امولسیون کننده آنیونی یا غیریونی دارد. کوپلیمر بوتیل آکریلات-متیل متاکریلات (۵۰-۵۰) در حلالهای آلی انحلال پذیر است و بنابراین، اندازه گیری جرم مولکولی با GPC و گرانروی سنجی یا روشهای مشابه امکان پذیر است. اما، کوپلیمر دارای بیش از ۵۰ درصد بوتیل آکریلات بطور کامل حل نمی‌شود و اندازه گیری جرم مولکولی آن با دشواریهایی همراه است.

قدردانی

بدین وسیله از آقایان دکتر موسوی رئیس محترم گروه شیمی دانشگاه

پلیمری باشد. به عبارت دیگر، از آنجا که MMA در آب انحلال پذیری بیشتری نسبت به BuA دارد و با توجه به استفاده از مقادیر کم مخلوط امولسیون کننده در پلیمر شدن، مکانیسم هسته‌زایی همگن در آن غلبه دارد. بنابراین، چون متیل متاکریلات تنها در فاز آب به صورت محلول وجود دارد، رادیکالهای متیل متاکریلات حاصل رشد می‌کنند و وارد دانه‌ها می‌شوند یا آنکه ذرات پلیمری جدید بوجود می‌آورند. این امر باعث می‌شود که کوپلیمرهای حاوی یک مونومر نسبتاً محلول در آب و یک مونومر کم محلول در آب، برخلاف انتظار، در درصدهای تبدیل



شکل ۷ - ترکیب درصد مونومر بوتیل آکریلات در کوپلیمر MMA-BuA (۵۰ درصد بوتیل آکریلات).

- 6 Brandrup J. and Immergut E. H.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1989.
- 7 Martens F. L. and Hamielec A. E.; *ACS Symp. Ser.*; **104**, 43, 1979.
- 8 Dube M. A., Rilling K. and Penlidis A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **43**, 2137, 1991.
- 9 Smith W. V. and Ewart R. M.; *J. Chem. Phys.*; **16**, 592, 1984.
- 10 Ham G. E.; *Copolymerization*; Chap XII, Luskin L. S. (Ed.), Interscience, 1969.
- 11 Brar Sunita A. S. and Satyanarayana C. V. V.; *Polym. J.*; **24**, 879, 1992.
- 12 Bajaj P. et al.; *J. M. S.-Rew. Macromol. Chem. Phys.*; C33, 3, 321-348, 1993.
- 13 Mao R., Muglin M. B. and Davis T. P.; *Eur. Polym. J.*; **29**, 4, 475-81, 1993.

تربیت مدرس و آقای بیژن زاده که امکان تهیه طیفهای NMR نمونه‌ها را در این دانشگاه فراهم آوردند قدردانی می‌شود. همچنین، از همکاران ارجمند خانمها دکتر رحیمی و مهندس فرهنگ زاده برای ویرایش و کارشناسی مقاله سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- 1 Nomura M., Kabo M. and Fujitu K.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **28**, 2767, 1983.
- 2 Grassie N. et al.; *Polymer*; **6**, 653, 1965.
- 3 Emelie B., Pichot C. and Guillot J.; *Macromol. Chem. Suppl.*; **43**, 10/11, 1985.
- 4 Emelie B., Pichot C. and Guillot J.; *Macromol. Chem. Phys.*; **192**, 1629, 1991.
- 5 Eckersley S. T. and Rudin A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**, 1396,