

پلیمریزاسیون امولسیون چیست؟

چکیده:

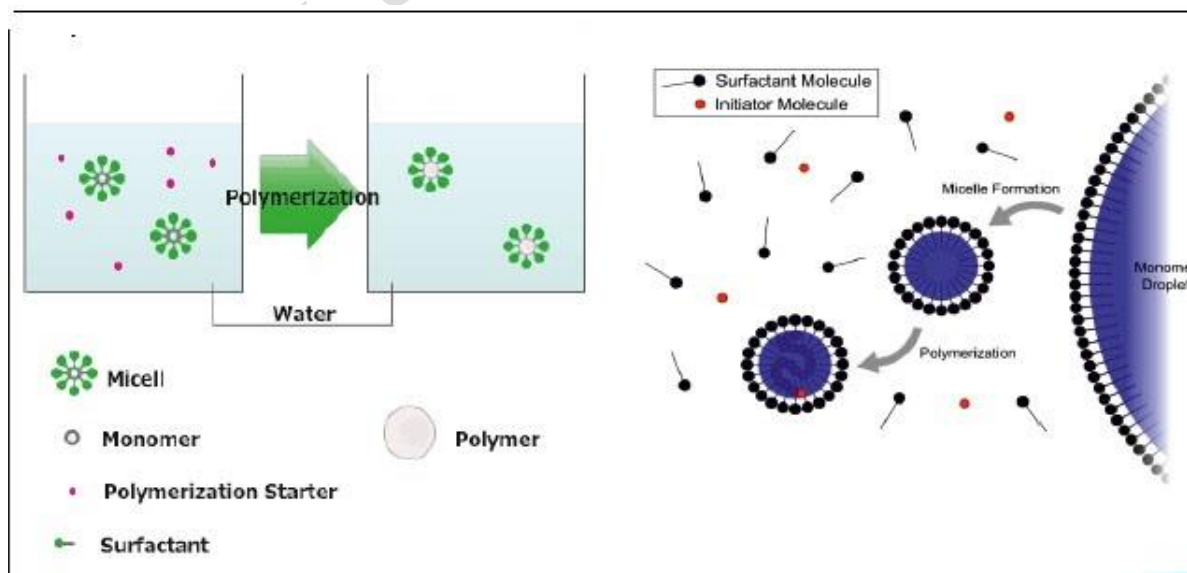
پلیمریزاسیون امولسیونی (Emulsion polymerization) یکی از روش های تولید پلیمر در مقیاس صنعتی می باشد. به طور معمول در این نوع پلیمریزاسیون مونومرها (فاز ناپیوسته) از طریق واکنش رادیکال آزاد پلیمریزه می شوند. در این سیستم امولسیفایرهای (سورفکتانت) وجود دارد که تجمع آنها در کنار یکدیگر مایسل ها را به وجود می آورد. مایسل ها مکانی هستند که در آن واکنش تبدیل مونومر به پلیمر انجام می گیرد. بنابراین معمولاً ذرات معلق کلوئیدی در اندازه ای کمتر از یک میکرون به وجود می آیند؛ تجمع این ذرات معلق در کنار یکدیگر دوغابی تشکیل می دهد که محصول واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی می باشد و لانتکس نام دارد.

تاریخچه پلیمریزاسیون امولسیونی:

از نظر تاریخی پلیمریزاسیون امولسیونی در سال ۱۹۰۹ کشف شد. در واقع توسعه روش های پلیمریزاسیون در فاز ناهمگن با تاریخچه پیدایش لاستیک سنتزی مصادف است. اولین ایده استفاده از پلیمریزاسیون امولسیونی آبی مونومرها در سال ۱۹۱۲ به ثبت رسید که این ثبت پیدایش پلیمریزاسیون در فاز ناهمگن را نشان می دهد. در سال ۱۹۲۰ برای اولین بار به استفاده همزمان مولکولهای فعال سطحی و آغازگرها در این روش پلیمریزاسیون ناهمگن اشاره شد. بنابراین می توان این مرحله را نقطه آغاز پلیمریزاسیون امولسیونی کاتالیز شده در نظر گرفت.

پلیمریزاسیون امولسیونی (Emulsion polymerization):

پلیمریزاسیون امولسیونی یک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی است. در این نوع پلیمریزاسیون حداقل چهار جزء مورد نیاز می باشد: مونومر (نامحلول در آب)، محیط انجام واکنش (آب)، آغازگر (محلول در آب) و امولسیفایر. در این سیستم علاوه بر اصلاح کننده های زنجیر، اختتام دهنده واکنش و نیز پایدارکننده ها مورد نیاز هستند. طی این واکنش پایدارسازی مونومرهای آلی در فاز آبی توسط امولسیفایر انجام می شود و سپس شروع واکنش با یک آغازگر محلول در آب مانند پتاسیم پرسولفات ($K_2S_2O_8$) یا آغازگر محلول در روغن مانند ۲ و ۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) در حضور پایدارکننده هایی که ممکن است یونی، غیر یونی یا کلوییدی باشند، انجام می گیرد. وظیفه پایدارکننده ها پراکنده کردن مونومرهای آلی در فاز آبی است. تصویر زیر فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی را نشان می دهد.



در ادامه توضیح مختصری از هر یک از ترکیبات تشکیل دهنده پلیمریزاسیون امولسیون داده می شود.

۱- مونومر (Monomer):

لازمه انجام واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی تولید رادیکال های آزاد از مونومر قابل پلیمریزه شدن است. به طور معمول مونومرهای بکار گرفته شده در این نوع پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی از قبیل: آکریل آمید، آکرلیک اسید، بوتادین، استایرن، آکریلونیتریل، استرهای آکریلات (بوتیل آکریلات، ۲-اتیل هگزیل آکریلات، متیل متاکریلات)، وینیل استات، وینیل کلرید و مشتقات دیگر وینیلی هستند.

۲- آغازگر (Initiator):

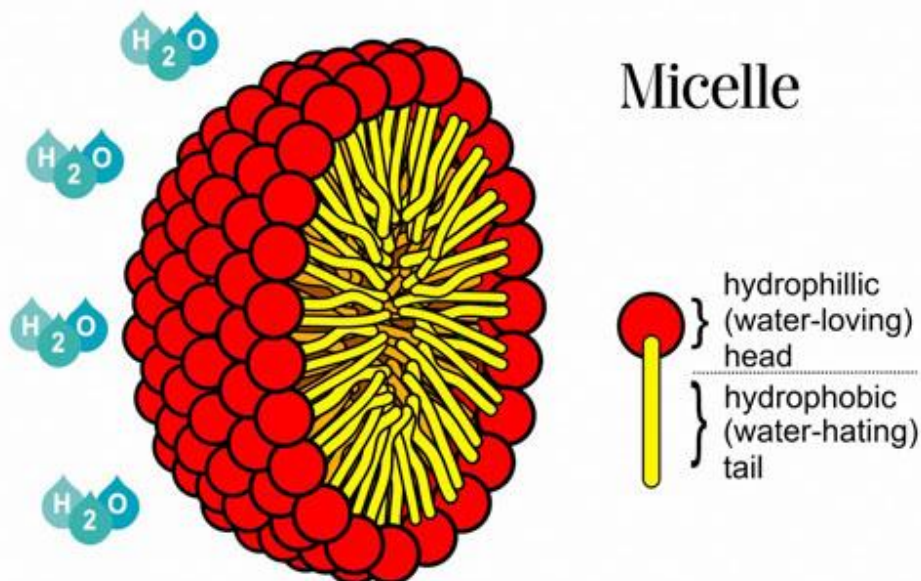
در فرایند پلیمریزاسیون امولسیونی آغازگرها به کمک تجزیه گرمایی یا واکنش های اکسایش-کاهش تولید رادیکال آزاد می کنند. آغازگرها ممکن است به صورت زیر باشند:

- محلول در آب مانند: آمونیوم پرسولفات، آب اکسیژنه و پتاسیم پرسولفات.
- نسبتا محلول در آب مانند: ترشیوبوتیل هیدروپروکسید و ترکیبات آزو (آزوبیس ۴-سیانو پنتانوئیک اسید).
- سیستم اکسایش-کاهشی مانند: پرسولفات با یون آهن، هیدروژن پراکسید با یون سولفیت یا بی سولفیت.

۳- سورفکتانت (Surfactant):

سورفکتانت ها ترکیبات آلی با خاصیت آمفی پاتیک (هیدروفیل-هیدروفوب) و معمولا قابل حل در آب و حلال های آلی هستند. تعداد زیادی از مولکول های سورفکتانت می توانند در توده محلول به یکدیگر متصل شده و مایسل را تشکیل دهند. به غلظتی که در آن مایسل ها شروع به تشکیل شدن می کنند غلظت بحرانی تشکیل مایسل (critical micelle concentration) CMC می گویند. سورفکتانت ها به یکی از صورت های زیر هستند:

- ✓ آنیونی مثل سدیم یا پتاسیم استنارات، سولفات و سولفونات
- ✓ کاتیونی مثل دودسیل آمونیوم کلرید
- ✓ غیر یونی مثل پلی اتیلن اکسید، پلی وینیل الکل، هیدروکسی اتیل سلولز



شمای کلی از تشکیل مایسل

۴- محیط انجام واکنش:

در پلیمریزاسیون امولسیون اغلب، آب به عنوان محیط انجام واکنش رفتار می کند. دلیل استفاده از آب بدین منظور ارزان بودن آن و نیز سازگاری با محیط زیست است. محیط انجام واکنش (آب)، حلالی برای امولسی فایر، آغازگر و سایر مواد تشکیل دهنده می باشد.

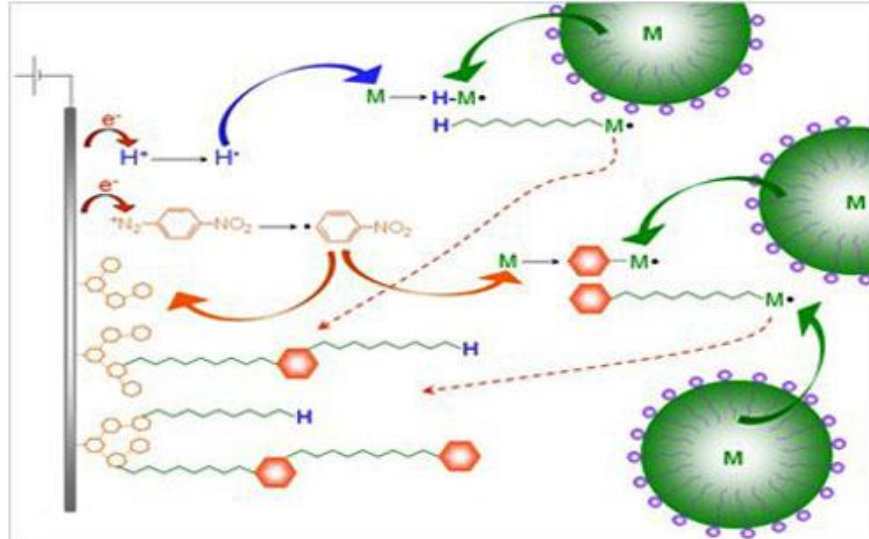
مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی:

روش پلیمریزاسیون امولسیونی فرایند نسبتاً پیچیده ای است زیرا هسته زایی، رشد و پایدارسازی ذرات پلیمری به کمک مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل می شود. مکانیسم این واکنش شامل سه مرحله آغاز، انتشار و اختتام است. در مرحله اول، آغازگرها از دو روش به رادیکال های آزاد تجزیه می شوند:

(۱) همولیز آغازگر با استفاده از گرما یا اشعه.

(۲) واکنش شیمیایی اکسایش - کاهش.

مرحله انتشار شامل افزایش ذرات مونومر به مراکز فعال (رادیکال ها) جهت تشکیل زنجیره های پلیمری است. در نهایت طی مرحله اختتام غلظت مونومر و نیز سرعت واکنش پلیمریزاسیون کاهش یافته تا واکنش کاملاً متوقف شود.



مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون امولسیون

کاربردهای پلیمریزاسیون امولسیون

روش پلیمریزاسیون امولسیون برای تولید بسیاری از پلیمرهای تجاری مهم بکار گرفته می شود که هر کدام در صنعت های مختلف جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده اند، از جمله آنها می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- تولید لاستیک های سنتزی
- ترموپلاستیک ها
- پوشش ها
- بیندرها
- صنعت نساجی (آهار فرش و موکت)
- منسوجات نبافته
- رنگ دریایی
- عایق و پوشش بام
- پرایمر چاپ فویل های نازک
- پوشش و رنگ برای نمای داخلی و خارجی ساختمان
- چسب ها (چسب حساس به فشار، چسب بتن، چسب کاشی، چسب زنده، چسب لیبیل)

ویژگی های پلیمریزاسیون امولسیون:

در فرایند پلیمریزاسیون امولسیون، استفاده از انواع مونومرها، روش های گوناگون فرآیند پلیمریزاسیون و نیز افزودنی های مختلف سبب تولید محصولاتی با کاربردهای گوناگون می شود. در این نوع پلیمریزاسیون می توان پلیمرهایی با ویژگی های مشخص از قبیل اندازه، ترکیب، مورفولوژی،

جرم مولکولی و ویسکوزیته تولید کرد. ویژگی بارز این روش که آن را از دیگر روش های پلیمریزاسیون متمایز می کند، کلوئیدی بودن سیستم امولسیون است. در این سیستم انتقال حرارت و نیز کنترل دمایی در طول واکنش به سادگی صورت می گیرد.

از نقطه نظر سینتیکی تفاوت بسیار مهمی بین پلیمریزاسیون امولسیونی و دیگر روش های پلیمریزاسیون وجود دارد. به طور معمول کاهش وزن مولکولی یک پلیمر بدون تغییر در سرعت پلیمریزاسیون با استفاده از عوامل انتقال زنجیر امکان پذیر است. از طرفی افزایش وزن مولکولی تنها با کاهش سرعت پلیمریزاسیون از طریق کاهش غلظت آغازگر یا کاهش دمای فرایند صورت می گیرد. در صورتیکه در پلیمریزاسیون امولسیونی امکان دستیابی همزمان به وزن مولکولی بالا و نیز سرعت بالای واکنش وجود دارد. ویژگی دیگر این روش پلیمریزاسیون این است که لانتکس تولیدی معمولاً نیازی به جداسازی ندارد و به همان صورت قابل استفاده است.

نتیجه گیری:

استفاده از روش پلیمریزاسیون امولسیونی به دلیل مزایای ویژه ای که دارد روز به روز در حال توسعه و پیشرفت است. از جمله این مزایا می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ❖ توانایی تولید پلیمر با وزن مولکولی بالا
- ❖ توزیع مناسب ذرات
- ❖ بالا بودن سرعت واکنش
- ❖ انتقال حرارت مطلوب
- ❖ کنترل دمای واکنش
- ❖ کاربرد محصول تولیدی در صنایع مختلف معمولاً بدون نیاز به جداسازی
- ❖ رعایت ملاحظات زیست محیطی

از اینکه ما را با دانستی های پلیمر در وبسایت آبنیل شیمی دنبال می کنید خوشحال هستیم.

Reference:

[1] Chern CS. *Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. Progress in Polymer Science.* 2006;31(5):443-486.

[2] Silvério Neto W, Thyago Jensen A, Ribeiro Ferreira G, Fonseca Valadares L, Gambetta R, Belém Gonçalves S, et al. *A survey on synthesis processes of structured materials for biomedical applications: Iron-based magnetic nanoparticles, polymeric materials and polymerization processes. Current Pharmaceutical Design.* 2015;21(37):5336-5358.

[3] Thickett SC, Gilbert RG. *Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. Polymer.* 2007;48(24):6965-6991.

[4] Rao JP, Geckeler KE. *Polymer nanoparticles: Preparation techniques and size-control*

parameters. *Progress in Polymer Science*. 2011;36(7):887-913.

[5] El-hoshoudy A, Desouky S, Betiha M, Alsabagh A. Use of 1-vinyl imidazole based surfmers for preparation of polyacrylamide–SiO₂ nanocomposite through aza-Michael addition copolymerization reaction for rock wettability alteration. *Fuel*. 2016;170:161-175.

[6] Odian G. *Emulsion polymerization, Principles of polymerization*. Fourth edition John Wiley & Sons, Inc; 2004:350-371.

[7] Chern C-S. *Emulsion polymerizations in nonuniform latex particles. Principles and applications of emulsion polymerization*. John Wiley & Sons; 2008:2002-22.

[8] Nicholson J. *The chemistry of polymers*. Royal Society of Chemistry. 2017.

[9] Tardy A, Nicolas J, Gimes D, Lefay C, Guillaneuf Y. Radical ring-opening polymerization: Scope, limitations, and application to (bio) degradable materials. *Chemical Reviews*. 2017;117(3):1319-1406.

[10] Yamak HB. *Emulsion polymerization: effects of polymerization variables on the properties of vinyl acetate based emulsion polymers*. *Polymer Science. InTechopen*; 2013:35-7.

نویسنده:

عاطقه حقیقی کارشناس ارشد شیمی آلی