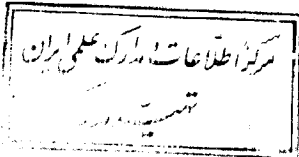


موضوع

تأثیر مخلوط امولیسفایرهای آنیونی و غیر یونی

برخواص نهایی لاتکس پلی وینیل استات

۱۳۷۴ / ۶ / ۱۳



توسط
مهر علی معظمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته مهندسی صنایع پلیمر

ازاین پایان نامه در تاریخ ۷۳/۱۱/۲۴ در مقابل
هیات داوران دفاع بعمل آمده و مورد تصویب قرار گرفت

سرپرست کمیته تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر خسرو برگی

مدیرگروه آموزشی: دکتر نورالدین گودرزیان

استاد راهنما: دکتر مهدی نکومنش

عضو هیات داوران: دکتر فرامرز افشار طارمی

عضو هیات داوران: دکتر نورالدین گودرزیان

تقدیم به همسرم به پاس فداکاریهایش

و به دختر عزیزم نیلوفر.

سپاسگزاری

بدینوسیله از آقای دکتر مهدی نکومنش که در راهنمایی و اجرای پروژه نقش مهمی داشته‌اند کمال تشکر را دارم.
همچنین از کلیه افرادی که در بخشهای مختلف مرکز تحقیقات پلیمر ایران به نحوی در به انجام رساندن این پروژه همکاری داشته‌اند قدردانی می‌نمایم.

فهرست

صفحه

موضوع

فصل اول

.....	مقدمه
۱.....	۱-۱- کاربردهای امولسیون پلی وینیل استات.....
۲.....	۱-۱-۱- چسبها.....
۲.....	۱-۱-۲- رنگها.....
۳.....	۱-۱-۳- پوشش کاغذ.....
۳.....	۱-۱-۴- محصولات ساختمانی.....
۳.....	۱-۱-۵- نساجی.....
۴.....	۱-۲- روشهای فیزیکی پلیمریزاسیون.....
۴.....	۱-۲-۱- پلیمریزاسیون جرمی.....
۵.....	۱-۲-۲- پلیمریزاسیون بصورت محلول.....
۵.....	۱-۲-۳- پلیمریزاسیون قطره‌ای (سوسپانسیونی).....
۶.....	۱-۲-۴- پلیمریزاسیون امولسیونی.....
۷.....	۱-۳- مقایسه روشهای پلیمریزاسیون.....
۸.....	۱-۴- تئوری پلیمریزاسیون امولسیونی.....
۸.....	۱-۴-۱- تئوری هارکینز.....
۱۰.....	۱-۴-۲- تئوری Smith-Ewart.....
۱۳.....	۱-۴-۳- نقایص تئوری Harkins/Smith-Ewart.....
۱۴.....	۱-۴-۴- سینتیک پلیمریزاسیون امولسیون وینیل استات.....
۱۸.....	۱-۵- اجزاء پلیمریزاسیون امولسیونی.....
۱۸.....	۱-۵-۱- مونومر وینیل استات.....
۱۸.....	۱-۵-۲- بافرها.....

۱۹	۱-۵-۳ آب
۱۹	۱-۵-۴ کلونیدهای حافظ
۱۹	۱-۵-۵ شروع کننده‌ها
۲۰	۱-۵-۶ امولسیفایرها
۲۰	۱-۵-۷ نرم کننده‌ها
۲۰	۱-۵-۸ بسط دهنده‌ها
۲۱	۱-۵-۹ ضد کف
۲۱	۱-۵-۱۰ ضد قارچ
۲۱	۱-۶ امولسیفایرها
۲۱	۱-۶-۱ تعریف امولسیفایرها
۲۱	۱-۶-۲ انواع امولسیفایرها
۲۲	۱-۶-۳ غلظت بحرانی میسل‌ها (CMC)
۲۲	۱-۶-۴ فاکتورهای مؤثر بر CMC
۲۴	۱-۶-۵ CMC برای مخلوط امولسیفایرها
۲۴	۱-۶-۶ روشهای انتخاب امولسیفایرها
۲۵	۱-۶-۷ انتخاب امولسیفایر در پلیمریزاسیون امولسیون
۲۶	۱-۶-۸ پلیمریزاسیون امولسیون با امولسیفایرهای یونی
۲۶	۱-۶-۹ پلیمریزاسیون امولسیون با امولسیفایرهای غیر یونی
۲۷	۱-۶-۱۰ پلیمریزاسیون امولسیون با امولسیفایرهای آنیونی و غیر یونی
۲۸	۱-۶-۱۱ فاکتورهای تعیین کننده پایداری امولسیون
۲۹	۱-۷ تعیین خواص نهایی لاتکس
۳۰	۱-۷-۱ اندازه گیری محتوای جامد لاتکس (Solid content)
۳۰	۱-۷-۲ اندازه گیری ویسکوزیته لاتکس
۳۲	۱-۷-۳ اندازه گیری جرم مولکولی
۳۵	۱-۷-۴ تعیین اندازه ذرات

فصل دوم - کارهای عملی

- ۲-۱- کارهای عملی ۳۹
- ۲-۱-۱- مشخصات مواد بکار رفته ۳۹
- ۲-۱-۲- مشخصات ظرف آزمایش ۴۱
- ۲-۱-۳- روش عمل ۴۱

فصل سوم - نتایج و بحث در مورد آنها

- ۳-۱- نتایج Solid content ۴۵
- ۳-۲- نتایج ویسکوزیته ۴۶
- ۳-۳- نتایج وزن مولکولی و توزیع آن ۴۸
- ۳-۴- نتایج اندازه ذرات ۵۱
- نتیجه گیری ۵۹
- پیشنهادات ۶۰
- مراجع ۶۱
- پیوست - منحنی های وزن مولکولی ۶۶
- منحنی های سرعت - زمان ۷۴

چکیده

وینیل استات که به طریقه امولسیون پلیمریزه می‌شود، کاربردهای فراوانی در صنایع چسب، رنگ، پوشش کاغذ و نساجی دارد. خواص نهایی لاتکس تعیین کننده کاربرد آن می‌باشد. هدف از انجام تحقیق حاضر بررسی تأثیر مخلوط امولسیفایرهای آنیونی (سدیم دودسیل بنزن سولفونات) و غیریونی (نونیل فنل اتوکسیلات) بر خواص نهایی لاتکس است. خواص مورد بررسی عبارت از وزن مولکولی و توزیع آن، اندازه ذرات و توزیع آن، ویسکوزیته و محتوای جامد لاتکس است. محتوای جامد از مخلوط امولسیفایرها تأثیری نمی‌پذیرد. با افزایش درصد امولسیفایر غیریونی ویسکوزیته کاهش و وزن مولکولی رفتار دوگانه‌ای نشان می‌دهد. ابتدا با افزایش درصد امولسیفایر غیریونی، وزن مولکولی کاهش یافته و سپس افزایش می‌یابد و ماکزیمی در نسبت ۵۰ درصد نشان می‌دهد. مجدداً کاهش وزن مولکولی با افزایش درصد امولسیفایر اتفاق می‌افتد. اندازه ذرات نیز چنین تغییراتی نشان می‌دهد. ابتدا اندازه ذرات افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد و می‌نیممی در نسبت ۵۰ درصد نشان داده و پس از این درصد، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. بعلاوه همین تغییرات در PS، مقدار \bar{X}_n متناسب با آن تغییر می‌کند و همین باعث تغییرات وزن مولکولی می‌گردد. همچنین مخلوط امولسیفایرها از خود «اثرافزایی» (Synergism) نشان می‌دهند. ماکزیم مقدار «اثرافزایی» در نسبت ۱/۲ دو امولسیفایر رخ می‌دهد.

Abstract:

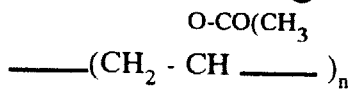
Produced by emulsion polymerization process, vinyl acetate lattices have a broad application range in adhesive, paint, paper coating and textile industries. The final latex properties are the determining factors in their applications. The aim of the present research is investigating the influence of emulsifier mixture of anionic (sodium dodecyl Benzene sulfonate) and nonionic (nonyl phenol ethoxylate) type on the final properties. Investigated properties are molecular weight and its distribution, particle size and its distribution, viscosity and solid content. The latter is not affected by the mixture of emulsifiers and by, viscosity decreases and molecular weight has a bimodal behaviour. At first there is a decrease in molecular weight and then an increase is seen. There is a maximum in about fifty percent ratio, and going on there is another decrease in molecular weight. Particle size has a similar course of variation. At first particle size increases, then decreases and has a minimum in about fifty percent and later on it increases. \bar{X}_n has a variation in accordance with these parameters and as a consequence molecular weight varies accordingly. Thus emulsifier mixture has a synergistic effect and the maximum of this synergism in the 1:1 ratio of two emulsifier.

فصل اول

مقدمه

پلی وینیل استات PVAc پلیمری است که به اکسیداسیون مقاوم است و نور ماوراء بنفش و مرئی بر آن بی اثر است. همچنین این پلیمر شفاف، بدون بو و مزه و شکننده در درجه حرارت‌های کم می‌باشد.^(۱) این خواص پلی وینیل استات را برای کاربردهایی مثل رنگ‌های لاتکس، چسبها، پوششهای سطحی و کارهای تکمیلی نساجی، ایده‌آل می‌سازد. PVAc همچنین برای تولید پلی وینیل الکل بکار می‌رود.

پلی وینیل استات از پلیمریزاسیون وینیل استات با شروع کننده رادیکالی تهیه می‌شود فرمول روبرو:



نشان دهنده گروه تکرار شونده و زنجیر اصلی آن می‌باشد. با افزودن مواد افزودنی، پلی وینیل استات و امولسیون‌های پلی وینیل استات خواص فیزیکی متنوعی از خود نشان می‌دهند.

پلی وینیل استات عموماً در حلال‌های آلی مثل اتر، کلروفرم و بنزن حل می‌شود. اما در آب نامحلول است همچنین در متانول و الکل‌های با بیش از پنج اتم کربن حل می‌شود. پلی وینیل استات با چهار روش متفاوت پلیمریزه می‌شود: امولسیون، حلالی، سوسپانسیون و جرمی. ۹۰ درصد پلی وینیل استات و کوپلیمرهای آن به روش امولسیون پلیمریزه می‌شوند. تولید پلی وینیل استات بروش امولسیون موجب کاربردهای بسیار متنوع آن در رنگها، چسبها و پوششهای نساجی و کاغذ شده است.

بجز تهیه پلی وینیل الکل، پلی وینیل استات بصورت‌های زیر به مصرف می‌رسد.^(۱)

امولسیون‌هایی برای رنگها

امولسیون‌هایی برای چسبها

امولسیون‌هایی برای پوشش کاغذ و نساجی

امولسیون‌هایی برای سیمان، بتون‌های آب بندی

امولسیونهایی برای اتصال الیاف بافته نشده و رزینهایی برای آدامس
 مهمترین روش تولید PVAc روش امولسیون می باشد در تمامی کاربردهای فوق
 پلی وینیل استات بصورت امولسیون تولید می شود. پلیمریزاسیون حلال و سوسپانسیونی
 برای تولید محلول پلیمر یا دانه پلیمر بکار می رود که نهایتاً با هیدرولیز آنها پلی وینیل الکل
 تهیه می شود. برای تولید PVAc با وزن مولکولی کم از روش پلیمریزاسیون جرمی استفاده
 می شود.

محصول پلیمریزاسیون امولسیونی وینیل استات دو نوع می باشد: یکی با اندازه
 ذرات ریز از ۰/۱ تا ۰/۲ میکرون که مناسب برای انواع پوششها می باشد. دوم امولسیونی با
 اندازه ذرات بزرگ از ۰/۵ تا ۳ میکرون که برای تولید انواع چسب بکار می رود.^(۱)

۱-۱- کاربردهای امولسیون پلی وینیل استات

۱-۱-۱- چسبها

بعلت خواص مناسب و چسبندگی خوب به سطوح سلولزی و پذیرش خوب سایر
 مواد (که در ترکیب بسیار مهم است)، قدرت خشک شدن خوب و رطوبت پذیری مناسب
 (در صورت فرمولاسیون صحیح)، چسبهای پلی وینیل استات مهمترین نقش را در تهیه
 چسبهای چوب دارا می باشند.

امولسیون هموپلیمر وینیل استات برای صنایع چسب می بایست به همراه
 مواد دیگری از قبیل غلظت دهنده ها - حلال ها - نرم کننده - بسط دهنده ها و سایر مواد
 افزودنی فرموله گردد. چسب چوب یا چسب سقید بر پایه پلی وینیل استات بطور وسیعی
 جایگزین انواع چسبهای چوب قدیمی شده است.^(۲)

۱-۱-۲- رنگها

استفاده از پلی وینیل استات و کوپلیمرهای آن در صنایع رنگ سازی توسعه زیادی یافته است. این رنگها مزایای زیادی دارند. آسانی حمل و نقل، نداشتن بو، سرعت خشک شدن بالا، پایداری در هوای آزاد، عدم تشکیل تاول و تمیز شدن آسان فیلم رنگ تشکیل شده باعث افزایش مصرف رنگهای امولسیون پلی وینیل استات شده است.^(۲)

۱-۱-۳- پوشش کاغذ

پلی وینیل استات و کوپلیمرهای آن در مقادیر وسیعی بعنوان چسب در مقوا و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرد. انواع مختلف محصولات کاغذی که بوسیله پلی وینیل استات پوشیده می‌شوند و باعث بهبود بخشیدن به قدرت چاپ و ظهور آنها می‌شود عبارتند از: جلد‌های کتب، کاغذهای کتاب، مقوای روکش دار، کارت‌های چندلایه، برچسب‌ها، کاغذهای چاپ، کاغذهای چاپ سنگی، پوسترها، مقوای تزئینی و کاغذ دیواری^(۲)

۱-۱-۴- محصولات ساختمانی

امولسیون پلی وینیل استات و پودرهای امولسیفایر را به سیمانهای پرتلند اضافه می‌کنند تا بدین وسیله قدرت انبساط و کشش و انقباض و ضربه پذیری آنها را بالا ببرند. کوپلیمر وینیل استات - اتیلن بعنوان عامل چسبندگی در سیمانهای رنگی و تقویت کردن بتون بسیار مفید می‌باشد. امولسیون پلی وینیل استات برای چسباندن شفته جدید به شفته کهنه و در سیمانهای بندکشی نیز بکار می‌رود.

۱-۱-۵- نساجی

پلی وینیل استات و کوپلیمرهای آن در صنایع نساجی نیز مورد استفاده زیادی قرار

می‌گیرند. رزین‌ها بعنوان ماده ضد چروک در پارچه‌های نخی، ابریشمی و الیاف مصنوعی بکار می‌روند. معمولاً پلی‌وینیل استات به همراه رزین‌های دیگر مانند رزین‌های آمینی یا مواد نشاسته‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند.

کوپلیمرهای وینیل استات و اسیدهای کربوکسیلیک بعنوان آهار دادن به محصولات بافتنی بکار می‌رود. برای اتصال الیاف بافته نشده (nonwoven) نیز از امولسیون پلی وینیل استات استفاده می‌شود.

۱-۲- روشهای فیزیکی پلیمریزاسیون

با تغییر شرایط فیزیکی پلیمریزاسیون میتوان پلیمرهایی با خواص دلخواه تهیه نمود عمده‌ترین روشهای فیزیکی که تاکنون برای پلیمریزاسیون بکار رفته عبارتند از:

- پلیمریزاسیون جرمی
- پلیمریزاسیون محلولی
- پلیمریزاسیون قطره‌ای
- پلیمریزاسیون امولسیونی

۱-۲-۱ = پلیمریزاسیون جرمی

پلیمریزاسیون یک مونومر در غیاب حلال و یا مواد دیگر و تنها در حضور شروع کننده را پلیمریزاسیون جرمی گویند. تحریک مولکول شروع کننده بوسیله حرارت یا واکنش شیمیایی و یا انرژی تابش انجام می‌گیرد. با ادامه واکنش زنجیره‌های پلیمری به رشد خود ادامه داده و ویسکوزیته محیط افزایش می‌یابد، این افزایش ویسکوزیته یکنواخت و همگون نبوده، بنابراین حرارت ایجاد شده بوسیله پلیمریزاسیون، باعث ایجاد مناطق مختلف حرارتی در سیستم شده، در نتیجه پلیمر حاصل از نظر وزن مولکولی

ناهمگون می‌گردد. از این رو در این روش واکنش را در حجم و سرعت کم انجام می‌دهند. این فرآیند برای تهیه پلیمرهایی با جرم مولکولی کم استفاده می‌شود. (۵۴۳)

۲-۲-۱- پلیمریزاسیون بصورت محلول:

در این روش مونومر در یک حلال حل شده و سپس ماده شروع‌کننده افزوده می‌گردد. بسته به اینکه پلیمر حاصل در حلال فوق محلول باشد یا نباشد دو امکان وجود دارد. در حالت اول در پایان واکنش محلول یکنواختی از پلیمر بدست می‌آید این محلول یکنواخت را می‌توان مستقیماً استفاده نمود و یا با جداسازی حلال، پلیمر حاصل را جدا نمود.

در حالت دوم بمحض تشکیل پلیمر، رسوب نموده و میتوان آنرا به آسانی جدا نمود. در این روش پلیمرهایی با وزن مولکولی نسبتاً کم حاصل شود و بعلت کم بودن ویسکوزیته محیط، اختلاط آن آسان بوده و عمل انتقال حرارت بهتر صورت می‌گیرد. در نتیجه پلیمرهای یکنواختی از نظر پراکندگی وزن مولکولی حاصل می‌شود. علت ایجاد پلیمر با وزن مولکولی کم وجود حلال در محیط واکنش است که در بیشتر مواقع بعنوان عامل انتقال عمل کرده از رشد ماکرو رادیکال جلوگیری می‌کند. مسئله دیگر این سیستم روش جدا نمودن پلیمر از حلال می‌باشد. فرآیند پلیمریزاسیون محلولی برای تولید پلی‌وینیل الکل از پلی‌وینیل استات بکار می‌رود. (۵۴۳)

۲-۲-۱- پلیمریزاسیون قطره‌ای (سوسپانسیونی)

بسیاری از مونومرها را معمولاً میتوان در محیط آب پلیمریزه نمود که در اینصورت مسائل ناشی از انتقال حرارت و وجود حلال تا حد زیادی برطرف می‌شود. یک روش معمول پلیمریزاسیون قطره‌ای می‌باشد. ماده شروع‌کننده را در مونومر حل نموده و آنرا در

آب پخش می‌کنند. مونومر بصورت قطراتی در آب ظاهر می‌شود. برای پایداری قطرات در آب از عوامل فعال سطحی خاصی استفاده می‌کنند. در انتها پلیمر بصورت دانه‌های کوچکی بدست آمده و به آسانی شستشو و خشک می‌گردد. سرعت پلیمریزاسیون و وزن مولکولی متوسط پلیمرهای حاصل از این روش شبیه روش پلیمریزاسیون جرمی می‌باشد. اندازه قطرات حدود ۰/۱ تا ۱ میلی‌متر در این روش بدست می‌آید. (۶)

۴-۶-۱- پلیمریزاسیون امولسیون

در این روش مونومر مایع در یک مایع دیگر که در هم نامحلول هستند پراکنده شده و تشکیل یک امولسیون را می‌دهد. معمولاً محیط امولسیون آب است امولسیونها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار بوده و برای پایدار نمودن آنها موادی تحت عنوان امولسیون کننده (Emulsifier) اضافه میشود. امولسیفایرها ترکیباتی هستند که از نظر سطحی فعال بوده و در سطح بین آب و مونومر جذب شده و ایجاد غشاء محافظ دور ذرات مونومر را می‌نمایند. این باعث پایداری امولسیونها شده و از انعقاد و بهم چسبیدن ذرات جلوگیری می‌کند، مهمترین این ترکیبات انواع صابونها (نمک اسیدهای چرب سنگین) و بعضی ترکیبات پلیمری نظیر پلی وینیل الکل و استرهای سلولزی می‌باشند.

پلیمرهای امولسیونی به لاتکسهای مصنوعی معروف هستند، این لاتکسها یا مستقیماً بعنوان چسب، رنگهای امولسیونی، مواد تکمیلی نساجی و روکش سطوح مصرف می‌شوند و یا بوسیله الکترولیتها آنها منعقد نموده و پلیمر را جدا می‌نمایند. بوسیله این سیستم پلیمریزاسیون، پلیمرهایی با وزن مولکولی خیلی زیاد را با سرعت قابل توجه می‌توان تهیه نمود. (۷۴ و ۵۶ و ۷)