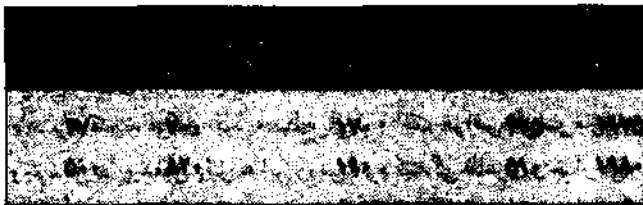


# بررسی تأثیر افزایش میزان کتنده بر خواص امولسیون پلی (وینیل استات)

*Studying the Influence of Plasticizer Addition  
on the Properties of Poly(Vinyl Acetate)  
Emulsion*

تألیف: مهندس سعید درودبانی

جدول ۱ - میزان تولید وینیل استات (هزار تن در سال)



بطوریکه ملاحظه می شود، میزان تولید طی این مدت از رشد متوسطی حدود ۱۵ درصد برخوردار بوده است. در اروپا و آمریکا وینیل استات تولیدی به طور عمده در ساخت پلی مرهای امولسیون به مصرف رسیده است؛ در حالیکه در ژاپن، واحدهای سازنده پلی (وینیل الکل) سهم عمده ای در مصرف وینیل استات داشته اند. درصد سهم هر یک از مراکز مصرف وینیل استات در جدول ۲ درج شده است.

در سالهای اخیر (۱۹۸۰)، میزان مصرف انواع پلی مرهای مصنوعی امولسیونی در اروپای غربی و آمریکا به ترتیب ۸۰۰ و ۹۰۰ هزار تن در سال بوده است که لاتکس استیرن - بوتادین و پلی مرهای وینیل استات هر یک با ۲۵ درصد سهم در رده نخست قرار داشته اند [۳].

#### Key Words:

Emulsion Polymerization, Latex, plasticizing, Additives,  
Mechanical Tests, Viscosity, Surface Tension, SEM Analysis

#### واژه های کلیدی:

پلی مر شدن امولسیونی، لاتکس، نرم کنندگی، افزودنیها، آزمونهای مکانیکی، ویسکوزیته  
گشش سطحی، بررسی میکروسکوپی

#### چکیده

پلی (وینیل استات) به ویژه به صورت امولسیون، یکی از پر مصرف ترین و مهم ترین پلی مرهای صنعتی است. در این پژوهش، ضمن مروری بر موقعیت پلی مرهای امولسیونی، تأثیر حضور یک ماده افزودنی (پلاستی سایزر) بر واکنش پلی مر شدن و همچنین بر خواص پلی مر حاصله، مورد بررسی قرار می گیرد.

#### مقدمه

ساخت وینیل استات  $(CH_2=CH-OCOCH_3)$  برای نخستین بار توسط ک. کلاته، K. Klate در سال ۱۹۱۲ در آلمان به ثبت رسید [۱]. تولید صنعتی امولسیونهای پلی (وینیل استات) در دهه قرن بیستم میلادی در کشورهای آلمان و ایالات متحده آمریکا مطرح شد. میزان رشد تولید این امولسیونها تا دهه چهل نسبتاً کند بود، اما پس از آن و به ویژه در سالهای پس از دهه پنجاه با معرفی کوپلی مرهای وینیل استات بسیار افزایش یافت. در جدول ۱، میزان تولید مونومر وینیل استات در سالهای ۱۹۷۵ و ۱۹۸۰ میلادی نشان داده شده است [۲].

خواص پلی مر نهایی، و نحوه ارتباط این دو با یکدیگر اساس تصمیم گیری را تشکیل می دهد.

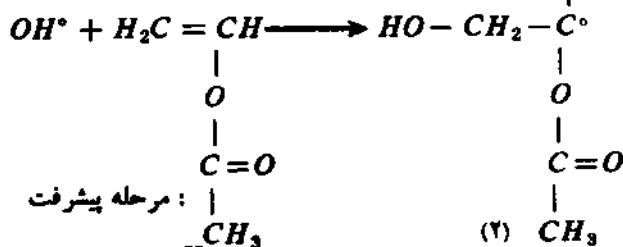
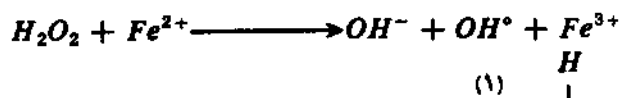
در ادامه پروژه های تحقیقات کاربردی «پلی مر شدن وینیل استات» [۹] - ۷] و در زمینه بررسی نحوه تأثیر مواد افزودنی بر خواص پلی (وینیل استات) امولسیون، پژوهش حاضر انجام گرفت. در این پژوهش تأثیر حضور ماده نرم کننده که ضمن پلی مر شدن و یا پس از خاتمه پلی مر شدن، به امولسیون اضافه شده است، بر خواص امولسیون خشک شده، مورد مطالعه قرار گرفته است.

### بخش تجربی

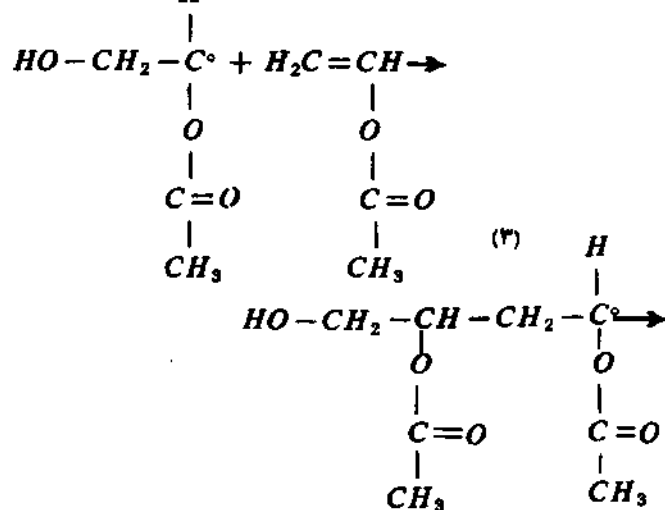
مواد لازم: مونومر وینیل استات صنعتی، پلی (وینیل الکل) نوع اسیدی از کمپانی هوخست، فرسولفات آمونیوم خالص از کمپانی یرک، هیدروژن پرکسید (۲۸ درصد)، آب مقطر.

پلی مر شدن: عمل پلی مر شدن امولسیون وینیل استات در یک بالن ته گرد سه دهانه، با دهانه های عمودی مجهز به مبرد، همزن مکانیکی، دماسنج و قیف تغذیه انجام گرفت. ابتدا محلول ۵/۲۷ درصد پلی (وینیل الکل) در آب مقطر آماده شد و سپس عمل پلی مر شدن به طریقه نیمه مداوم به اجرا در آمد. در این واکنش نسبت مونومر به آب ۹۵/۵ بود و از آغاز گر رادیکالی پلی مر شدن به روش اکسایش - کاهش<sup>۱۰۰</sup> با ترکیبات هیدروژن پرکسید + آمونیوم فرسولفات استفاده شد. سرعت همزن در حدود ۳۰۰ دور در دقیقه، دمای حمام گرم کننده بالن ۷۲ درجه سانتی گراد و زمان پلی مر شدن ۳ ساعت بود.

مرحله آغاز :



مرحله پیشرفت :



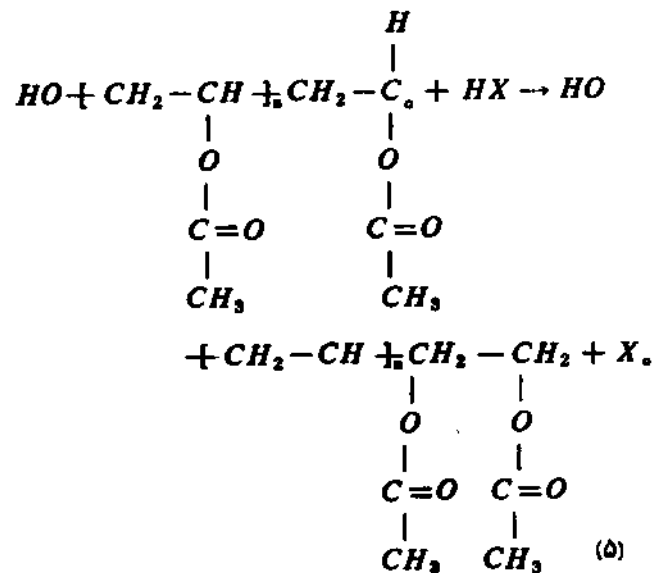
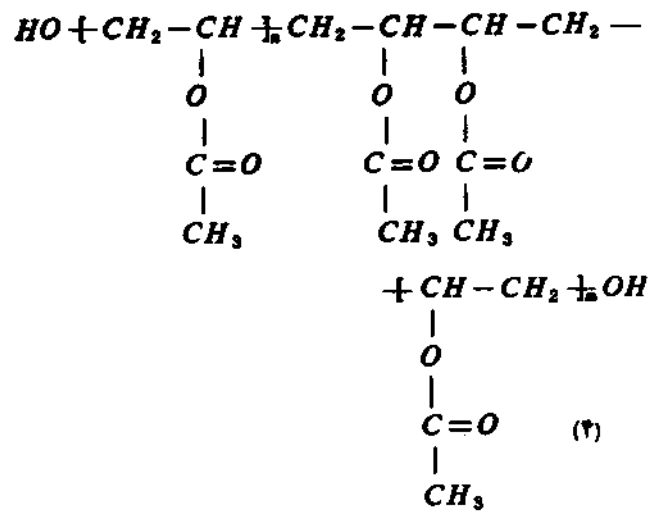
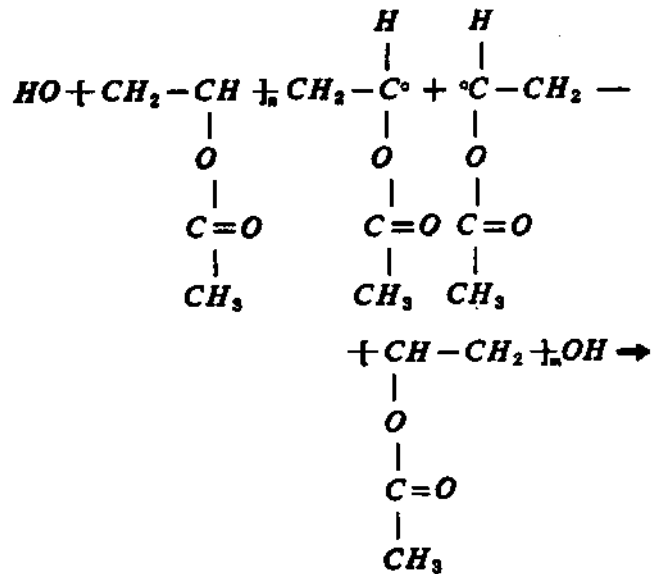
### هدف

عموماً بعضی مواد پلی مری به صورت خالص فاقد خواص کاربردی مطلوب اند. یکی از راههای رفع این کاستی، استفاده از مواد افزودنی است. بدین ترتیب، با استفاده از مواد افزودنی مختلف، می توان خواص متنوعی را در یک پلی مر به وجود آورد. مواد نرم کننده ترکیباتی هستند که در اثر اختلاط با پلی مر باعث افزایش انعطاف پذیری آن می شوند. این مواد عمدتاً شامل ترکیبات آلی با وزن مولکولی و نقطه جوش بالا هستند. برای این منظور، بیشتر از استر اسیدهای آلی و فسفریک اسید استفاده می شود. برای سنجش اثرات ماده نرم کننده موجود در پلی مر بر خواص آن، معیارهای مختلفی وجود دارد. خواص حرارتی، دماهای انتقالی و خواص مکانیکی بیشتر از دیگر خواص تحت تأثیر وجود نرم کننده قرار می گیرند و به عنوان معیار سنجش مطرح می شوند. پلی (وینیل استات) جامد دارای دمای انتقال شیشه ای حدود ۲۸ - ۲۵ درجه سانتی گراد است؛ از اینرو در شرایط حرارتی عادی خشک و شکننده است. برای بعضی از کاربردها، این خصوصیت پلی (وینیل استات)، یک نقص محسوب می شود. با افزایش مقدار مناسبی از یک ماده نرم کننده سازگار با آن، و یا کوبلی مر شدن می توان این نقص را برطرف کرد. با استفاده از ماده نرم کننده، امکان نفوذ به سطح پلی مر و افت خواص پلی مر نرم شده وجود دارد؛ به همین دلیل به این روش «نرم کنندگی ظاهری و خارجی» اطلاق می شود. در کوبلی مر شدن وینیل استات با بعضی مونومرهای دیگر، می توان به تغییرات پیش گفته در خواص آن رسید. این روش به دلیل ثبات خواص کوبلی مر حاصل، به «نرم کنندگی دائمی و درونی» معروف شده است. از جمله موادی هستند که به عنوان ماده نرم کننده پلی (وینیل استات) افزوده می شوند.

دی بوتیل فتالات و دی اکتیل فتالات در کوبلی مر شدن و نرم کنندگی دائمی، به طور عمده مونومرهای وینیلی، نظیر اتیلن، استرهای اسید اکریلیک، اسید فوماریک و اسید مالئیک و همچنین وینیل استر اسیدهای چرب بلند زنجیر، به عنوان کومونومر مصرف می شوند [۴].

آمیزش پلی (وینیل استات) با ماده نرم کننده و همچنین کوبلی مر شدن، تأثیر بسیار زیادی بر خواص آن در هر دو حالت امولسیون و خشک دارد. خواص مطلوب و مورد انتظار نقش تعیین کننده ای در گزینش یکی از دو راه مذکور و ترکیبات مورد استفاده و نیز غلظت آنها ایفا می کند. از این رو در این مبحث تأثیرات کمی و کیفی ماده نرم کننده و یا کوبلی مر شدن بر

مرحله اختتام :



افزایش ماده نرم کننده

ماده نرم کننده به دو صورت اضافه شد. در یک حالت به همراه مونومر ورودی به راکتور و در حالت دیگر به محصول نهایی.

بررسی خواص: به طور کلی تعیین خواص از دستگاههای زیر استفاده شد: PH متر الکترودی برای تنظیم PH امولسیون، ترازوی حساس و تنور خشک کن برای اندازه گیری درصد جامد بر اساس استاندارد آلمانی DIN دستگاه اندازه گیری کشش سطحی حلقه ای دونوی، *Dupouy* ویسکوزیتر با مکانیسم سقوط گلوله مدل *HAAKE B/BH* با لوله ای به قطر ۱۵/۹۳۵ میلی متر و ارتفاع سقوط ۱۰۰ میلی متر، ابزار تهیه فیلم یکتواخت از امولسیون، دستگاه بررسی خواص مکانیکی (کششی) اینسترون، سختی سنج دستی مدل *UF SHORE'S DUROMETER* برای اندازه گیری سختی سطح فیلم، میکروسکوپ الکترونی تقطیعی هیتاچی برای بررسی میسلهای امولسیون با استفاده از روکش طلا.

اندازه گیری ویسکوزیته و کشش سطحی مستقیماً بر روی امولسیونهای تهیه شده، انجام شد. برای اندازه گیری خواص مکانیکی فیلم امولسیونها به این ترتیب عمل شد که با ابزار مخصوص فیلمهایی به ضخامت یک میلی متر بر روی ورقه های پلی اتیلن ایجاد گردید و به مدت ۲۲ روز در دمای محیط و سطح تراز قرار داده شد. پس از خشک شدن، فیلمهایی به ضخامت حدود ۰/۵ میلی متر به دست آمد که نوارهایی از آنها به ابعاد ۱۵ × ۸۰ میلی متر بریده شد. پس از باقی ماندن در شرایط استاندارد به مدت ۸ روز، نمونه فیلمها، مورد آزمایش مکانیکی قرار گرفت.

بحث و بررسی نتایج

افزایش ماده نرم کننده به همراه مونومر به سیستم کلونیدی

وجود ترکیبات اضافی مانند نرم کننده در سیستم پلی مر شدن به علت وقوع واکنشهای انتقالی (واکنش ۵) باعث کندی روند پلی مر شدن و در نهایت توقف آن می شود. این موضوع به ویژه در مورد دی بوتیل فتالات با ثابت انتقال نسبتاً زیاد صادق و عملاً نیز این نتیجه مشاهده شده است.

افزایش ماده نرم کننده به امولسیون ساخته شده:

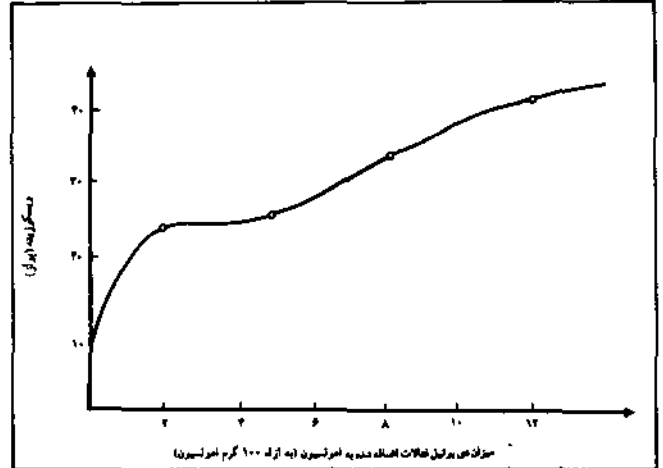
چون از آزمایشهای مبتنی بر افزایش ماده نرم کننده به همراه مونومر به امولسیون این نتیجه به دست آمد که حضور چنین ترکیباتی در محیط پلی مر شدن، تأثیر منفی بر روند پیشرفت واکنش دارد به همین جهت، در آزمایش بعدی پس از اختتام پلی مر شدن و خشک شدن امولسیون پلی (وینیل استات) حاصله، ماده نرم کننده دی بوتیل فتالات، در غلظتهای مختلف و ضمن همزدن امولسیون به آن اضافه شد. نمونه ها مورد بررسیهای مختلف قرار گرفت که نتایج به دست آمده در جدول ۳ مندرج است.

ویسکوزیته

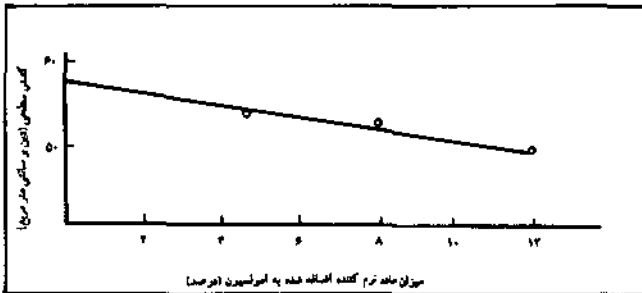
نمودار ۱ وضعیت تغییرات ویسکوزیته نمونه های مورد آزمایش را نشان می دهد. به طوریکه ملاحظه می شود، افزایش ماده نرم کننده باعث

Y0	F/Y0	Y0	Y0
90	1-4/7	90	90
80	1-4/7	80	80
70	1-4/7	70	70
60	1-4/7	60	60
50	1-4/7	50	50
40	1-4/7	40	40
30	1-4/7	30	30
20	1-4/7	20	20
10	1-4/7	10	10
0	1-4/7	0	0

کشش سطحی: تغییرات کشش سطحی نمونه‌ها بر حسب غلظت ماده نرم‌کننده در نمودار ۲ رسم شده است. اصولاً کشش سطحی مایعات (چسب) و انرژی سطحی جامدات (محل کاربرد چسب) در چسبندگی اهمیت زیاد و تعیین‌کننده‌ای دارند. توان خیس‌کنندگی چسب، نفوذ در خلل و فرج میکروسکوپی سطح جامد و سرانجام استحکام اتصال حاصل در حالت مرطوب، همگی به خواص سطحی چسب و سطح جامد بستگی دارند. در اینجا افزایش دی‌پوتیل فتالات باعث کاهش کشش سطحی می‌شود. نحوه تأثیر این کاهش در کیفیت عملکرد امولسیون پلی (وینیل استات) به عنوان چسب، بستگی به سطوح جامد محل کاربرد چسب دارد و براساس میزان انرژی سطحی این سطوح قابل بحث است.



نمودار ۱ - تغییرات ویسکوزیته امولسیون پلی (وینیل استات) بر حسب میزان ماده نرم‌کننده

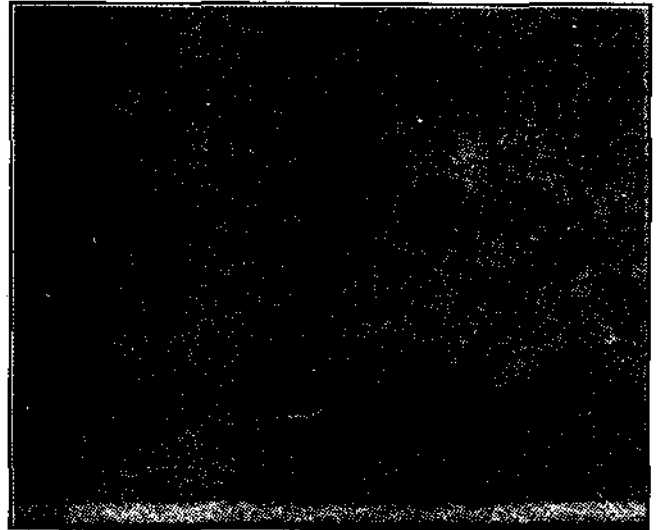


نمودار ۲ - تغییرات کشش سطحی بر حسب میزان ماده نرم‌کننده اضافه شده به امولسیون پلی (وینیل استات)

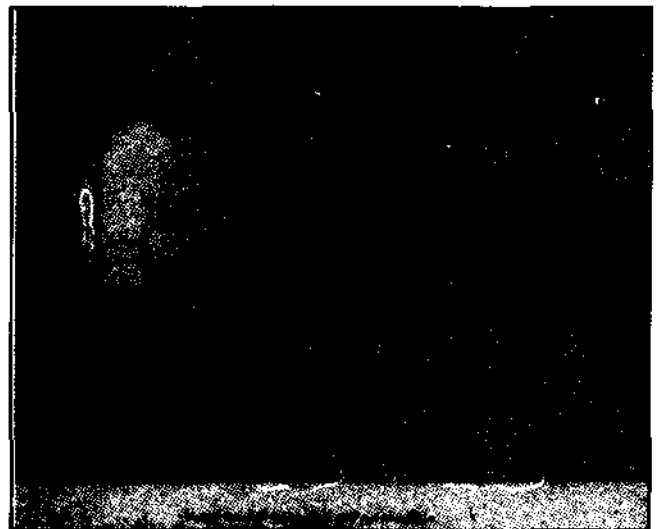
خواص مکانیکی فیلم: در نمودارهای ۳ و ۴ نحوه تغییرات استحکام کششی و میزان کشش تا پارگی فیلم حاصل از نمونه‌ها، بر حسب مقدار ماده نرم‌کننده موجود رسم شده‌اند. با افزایش میزان ماده نرم‌کننده تا حدود ۲ درصد استحکام کششی زیاد می‌شود و پس از آن کاهش می‌یابد؛ در صورتی که میزان کشش‌پذیری سیری صعودی دارد. این روند تا حدود ۸ درصد فزاینده است و پس از آن روند ثابتی پیدا می‌کند. مکانیسم عمومی عملکرد مواد نرم‌کننده و روان‌کننده در اینجا نیز صادق است. مولکولهای ماده نرم‌کننده تقریباً در اثر نفوذ در فضای بین زنجیرهای پلی‌مر و در نتیجه کاهش نیروی جاذبه بین مولکولی، بین آنها فاصله ایجاد

صعود ویسکوزیته امولسیون پلی (وینیل استات) می‌شود. به طور کلی عوامل متعددی در میزان ویسکوزیته یک امولسیون نقش دارند. بجز نوع دوفاز امولسیون، اندازه ذرات میسل تأثیر بسیار مهم و تعیین‌کننده‌ای بر ویسکوزیته امولسیون دارند. براساس نتایج تحقیقات انجام شده و مقالات علمی منتشر شده [۵]، عموماً بزرگتر شدن ذرات معلق در فاز پیوسته امولسیون، با افزایش ویسکوزیته آن همراه است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی امولسیونهای پلی (وینیل استات) مورد بررسی (تصاویر ۱ تا ۴)، نشان می‌دهند که بر اثر افزایش دی‌پوتیل فتالات تحولاتی در ساختار میکروسکوپی امولسیون به وجود می‌آید. در این تحولات بعضی از ذرات پلی (وینیل استات) موجود در امولسیون، در تماس با دی‌پوتیل فتالات متورم شده و به طور جزئی حل می‌شوند؛ در نتیجه نوعی انعقاد ناقص پدید می‌آید. نتیجه الحاق ذرات به یکدیگر، افزایش ویسکوزیته امولسیون است. ویسکوزیته امولسیون پلی (وینیل استات)، به ویژه در موارد مصرف به عنوان چسب، نقش اساسی را در سهولت ایجاد پوشش بر روی سطوح اجسام ایفا می‌کند؛ همچنین ویسکوزیته در استحکام چسب در حالت مرطوب نیز مهم است.

می‌کنند. بنابراین، مولکولهای پلی‌مر با آزادی بیشتری بر روی هم می‌لغزند و تغییرات مزبور مشاهده می‌شود.

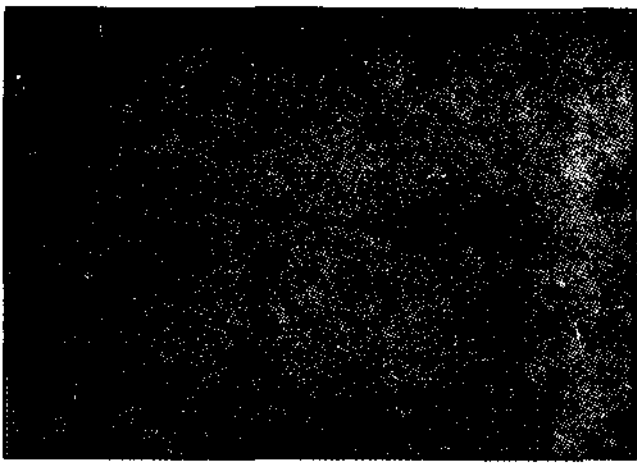


نمودار ۳ - تغییرات مقاومت کششی بر حسب میزان ماده نرم‌کننده اضافه شده به امولسیون پلی (وینیل استات)



نمودار ۴ - تغییرات کشش‌پذیری بر حسب میزان نرم‌کننده اضافه شده به امولسیون پلی (وینیل استات)

همان طور که اشاره شد یکی از موارد کاربرد امولسیونهای پلی (وینیل استات) استفاده از خاصیت فیلم شدن آن و ایجاد پوششهای محافظی بر روی سطح اجسام است. در این موارد علاوه بر خواص کششی، سختی پوشش نیز به عنوان یک عامل مؤثر در دوام آن مطرح می‌شود. در نمودار ۵ تغییرات سختی فیلمهای پلی (وینیل استات) بر حسب میزان ماده نرم‌کننده موجود در آنها نشان داده شده است. براساس این نمودار، سختی فیلم همراه با دوره القاء نسبتاً کوتاه، با روند تقریباً ثابتی کاهش می‌یابد.



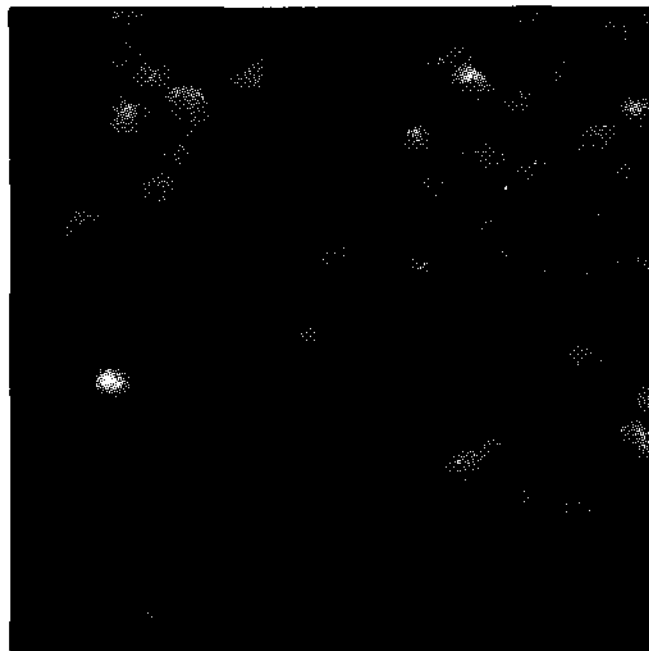
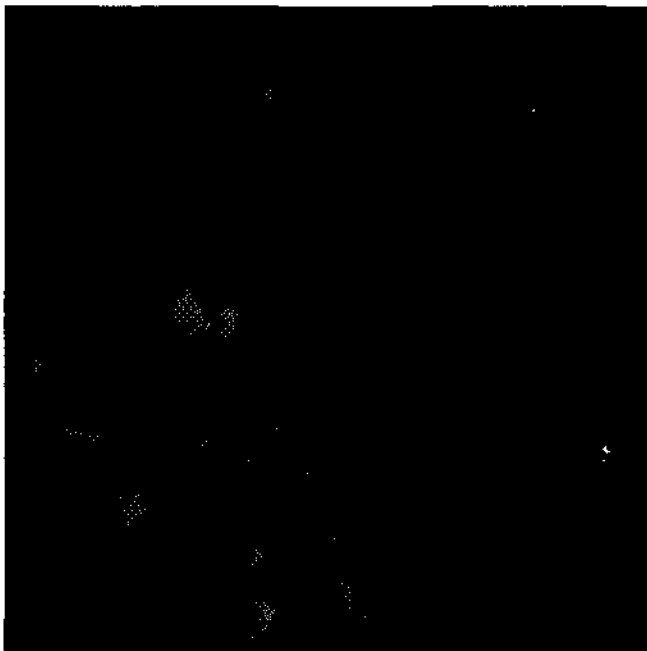
نمودار ۵ - تغییرات سختی فیلمهای پلی (وینیل استات) بر حسب میزان نرم‌کننده موجود.

نتیجه گیری

نتایج حاصل از آزمایشهای انجام شده نشان می‌دهند که افزایش ماده نرم‌کننده مناسب به امولسیون پلی (وینیل استات) با وجود تأثیر مثبت و مطلوب بر خواص نهایی پلی‌مر در حالت خشک و به هنگام مصرف، به علت نقش مخرب بر ساختار میکروسکوپی امولسیون و برهم زدن نظم میسلهای آن، بر خواص رئولوژیکی و پایداری امولسیون آن اثر منفی دارد.

### قدردانی

بدین وسیله از راهنماییهای ارزنده آقای دکتر قره پستیان (استاد راهنمای پروژه) و از همکاری و مساعدت خانم آذر دیوشلی در انجام آزمایشهای میکروسکوپی و مکانیکی و آقای مهندس بهروز بساکزاد در سنجش خواص امولسیونها، تشکر و سپاسگذاری می‌شود.



تصاویر ۱-۴ - تصاویر میکروسکوب الکترونی امولسیون‌های پلی (وینیل استات)

- [1] Klatt K. German Patent No. 271381 (1912).
- [2] Ullmanns Encyclopedie der Technischen Chemie 4. Auflag
- [3] Calvert K.O. (Ed.), "Polymer Latices and Their Applications", Applied science Publisher London (1962) P. 21.
- [4] Mowillth - Handbuch, Farbwerk Hoechst AG, 5. Auflag, (1970).
- [5] Shermann P. (Ed.), "Emulsion science", Academic Press London (1968).
- [6] Sheldon R.P., lai H.M., "poly (Vinyl Acetate) - filler interaction", J. Polym. sci. (polym. let. Ed.), 16, 27 (1978).
- [7] Gharapetian H.M., Moghtaderi E, Osterreichische kunststoff Zeitschrift, 9, 63 (1978).
- [8] Gharapetian H.M., Shaktbai Kh., "the plastic symposium Egyptian, Plastic Week, cairo and Alexandria, Sept, 9 - 15, 1978."
- [9] Gharapetian H.M. "1st International Symposium of Polymer Science and Technology, Tehran - Iran, Sept, 1979."

