

بررسی تاثیر روزین استر بر خواص رزین های امولسیون آکرلیکی به منظور استفاده به عنوان چسب حساس به فشار

محمد براقوش^۱، غلامحسین ظهوری^{۱*}، مهرا غلامی^۲

۱- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

۲- شرکت صنایع تولیدی شیمیایی سامد (چسب مشهد)، مشهد، ایران

خلاصه

به منظور بررسی تاثیر تکفایر روزین استر بر خواص رزین های امولسیون آکرلیکی، کامپوزیت امولسیون پلی آکرلیک / روزین استر به روش پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته و به صورت درجا (in-situ) با مقادیر مختلفی از روزین استر تهیه شد. بررسی ها نشان داد که با افزایش مقدار روزین استر، درصد تبدیل مونومر به طور پیوسته کاهش می یابد. هم چنین نتایج مربوط به مطالعه DLS (Dynamic Light Scattering)، برای تاثیر روزین استر بر اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و هم چنین پتانسیل زتا (zeta potential) رزین های امولسیونی بررسی شد. با افزایش مقدار روزین استر اندازه ذرات افزایش چشمگیری را نشان داد، که این می تواند به دلیل سوسپانسیون روزین استر یا به عبارتی ذرات معلق آن در رزین امولسیونی باشد. هم چنین پتانسیل زتا به منظور تعیین پایداری کلوئیدی رزین های حاصل نشان داد که با افزایش مقدار روزین استر پایداری کلوئیدی در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

کلمات کلیدی: کopolymerization امولسیونی، چسب حساس به فشار، آکرلیک، روزین استر، پتانسیل زتا

۱. مقدمه

روزین ها مواد تجدید پذیری هستند که از شیر درخت کاج به دست می آیند. این مواد که به طور کلی از آبتیک اسید و مشتقاتش تشکیل شده اند، کاربردهای گسترده ای در زمینه های گوناگون از جمله لاستیک ها، پوشش ها، چسب ها و موارد دیگر پیدا نموده اند. با این حال، کاربردهای بیشتر آن تا حد زیادی به دلیل دمای نرمی (softening point) پایین و اکسیداسیون آسان باند دوگانه کربن-کربن در ساختار آبتیک اسید و مشتقاتش محدود شده است. به همین منظور انواع اصلاحات شیمیایی برای غلبه بر این کاستی ها استفاده شده است، که از جمله می توان به هیدروژن دار کردن، پلیمریزاسیون، استریفیکاسیون و ... اشاره نمود [۱].

توضیحات مربوط به نویسنده مسئول یا مکاتبات:

آدرس ایمیل: Zohuri@um.ac.ir

روزین و مشتقاتش که به عنوان رزین تکفایر معرفی می شوند، در چسب های حساس به فشار امولسیون آکریلیکی به منظور بهبود توانایی ترکنندگی و خواص چسبندگی این چسب ها، به ویژه برای برقراری پیوند با سطوح کم انرژی یا غیر قطبی، مورد استفاده قرار می گیرند [۲].

معمولا برای تهیه کامپوزیت امولسیونی از روزین و پلیمر آکریلیکی، با استفاده از سورفکتانت های مناسب، رزین تکفایر در آب دیسپرس شده و با امولسیون آکریلیکی ترکیب می شود. این روش به عنوان یک ترکیب فیزیکی، اگر چه با بازده بالا و تکنولوژی ساده ای تهیه می شود ولی ناپایداری کلوییدی، ناسازگاری و انتقال سورفکتانت ها مشکلاتی هستند که با این روش حل نشدند [۱،۲].

در این مطالعه کامپوزیت امولسیونی پلی آکریلیک / روزین استر به روش پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته و به صورت درجا (in-situ) تهیه شد. در ادامه تاثیر روزین استر بر خواص رزین از جمله درصد تبدیل، اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و هم چنین پتانسیل زتا بررسی شد.

۲. تجربی

۲-۱. مواد

بوتیل آکریلات (BA) و وینیل استات (VA) به عنوان مونومر، آمونیوم پرسولفات (APS) به عنوان آغازگر رادیکالی، نونیل فنول اتوکسیلات (Kenon30) و کوپلیمری از پلی پروپیلن اکساید-پلی اتیلن اکساید (Genopol PF10) به عنوان امولسیفایر غیر یونی، سدیم وینیل سولفونات (VSS) به عنوان امولسیفایر فعال، هیدروکسی اتیل سلولز (تیلوز) به عنوان محافظ کلوییدی، سدیم بی کربنات (NaHCO_3) به عنوان بافر و روزین استر با دمای نرمی حدود ۱۰۰ درجه سانتی گراد به عنوان رزین تکفایر مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲. پلیمریزاسیون

به منظور بررسی تاثیر روزین استر بر رزین حاصل از کوپلیمریزاسیون بوتیل آکریلات-وینیل استات، درصدهای ۰ تا ۷/۵ از روزین استر نسبت به وزن کل مونومرها، مورد استفاده قرار گرفت. ابتدا روزین استر و مونومرها در محلول آبی از تیلوز، امولسیفایرها و بافر آماده گردید. ۱۵ درصد از این محلول به راکتور شیشه ای چهار دهانه مجهز به کندانسور، ترمومتر، همزن و قیف چکاننده که شامل آب و آمونیوم پرسولفات بود، اضافه شد و با سرعت ۱۵۰ دور در دقیقه هم زده شد. بعد از شروع واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد، ۸۵ درصد باقی مانده از محلول، همراه آمونیوم پرسولفات در مدت تقریبی ۵ ساعت به راکتور تزریق شد. پس از اتمام محلول، به مدت ۱ ساعت دیگر در دمای ۷۵ درجه سانتی گراد، جهت کامل شدن واکنش، واکنش ادامه یافت. پس از این مدت، محیط واکنش تا دمای محیط سرد گردید. جدول ۱ لیستی از مواد استفاده شده را نشان می دهد.

جدول ۱ - لیست مواد مورد استفاده

| مقدار (g) | مواد |
|-----------|-----------------|
| ۱۰۰ | مونومرها |
| ۶ | امولسیفایرها |
| ۰/۳ | تیلوژ |
| ۰/۲ | سدیم بی کربنات |
| ۰/۲۹ | آمونیم پرسولفات |
| ۱۰۵ | آب مقطر |

۳-۲. اندازه گیری میزان تبدیل مونومر

تعیین میزان تبدیل مونومر به پلیمر با استفاده از روش وزن سنجی انجام شد. در این روش نمونه لاتکسی که تا حدی پلیمری شده است توزین شد، سپس پس از تبخیر آب و مونومرهای باقی مانده، نمونه پلیمر خشک شده دوباره توزین شد. میزان تبدیل را می توان به این ترتیب با در نظر گرفتن تمام اجزای اضافه شده طی پلیمریزاسیون اندازه گیری نمود.

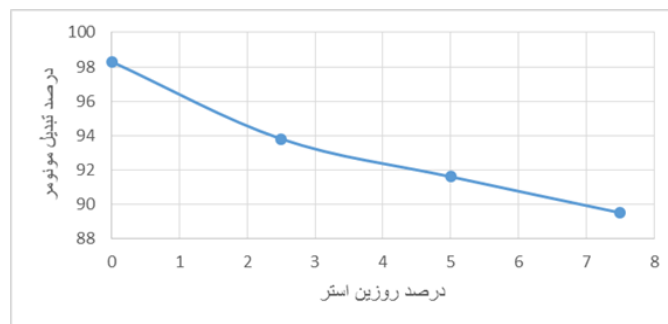
۴-۲. اندازه گیری اندازه ذرات و پتانسیل زتا

آزمون اندازه گیری اندازه ذرات، توزیع اندازه ذرات و همچنین پتانسیل زتا به کمک دستگاه DLS (دستگاه زتاسایزر Malvern مدل Nano-ZS ساخت کشور انگلیس) انجام شد. در این روش برای اندازه گیری اندازه ذرات، ذرات لاتکس در معرض پرتوهای نور لیزر قرار می گیرند. متناسب با ابعاد هر یک از ذرات، نور لیزر با زاویه ای مشخص شکسته یا منحرف می گردد. اندازه زاویه شکست نور متناسب است با ابعاد ذرات لاتکس. پتانسیل زتا نیز پارامتری برای تعیین پایداری کلوییدی لاتکس است و رابطه مستقیمی با تمایل ذرات هم بار برای دفع یکدیگر دارد.

۳. نتایج و بحث

۳-۱. تاثیر روزین استر بر تبدیل مونومر

همانطور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش درصد روزین استر از ۰ به ۷/۵ درصد (نسبت به مونومر)، تبدیل مونومر به پلیمر به طور پیوسته کاهش می یابد. دلیل این کاهش، ممانعت از پلیمریزاسیون مونومرها در حضور روزین استر است، که هر چه درصد روزین استر بیشتر شود، تبدیل مونومر نیز کاهش بیشتری نشان می دهد. وجود باند دوگانه کربن-کربن به شکل مزدوج در ساختار روزین استر نیز باعث می شود که برخی از رادیکال های آزاد موجود به وسیله ساختار رزونانسی به شکل رادیکال های آلیلی پایدار شوند [۳]. این نیز دلیل دیگری برای کاهش تبدیل مونومر با افزایش مقدار روزین استر می باشد.



شکل ۱- تاثیر روزین استر بر تبدیل مونومر

۲-۳. تاثیر روزین استر بر اندازه ذرات و پتانسیل زتا

جدول ۲ نتایج حاصل از DLS را برای درصدهای مختلف روزین استر نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش مقدار روزین استر، میانگین عددی اندازه ذرات افزایش چشمگیری را نشان می دهد. در واقع افزایش اندازه ذرات ناشی از انعقاد و لخته ذرات به وسیله هسته زایی مایسلی، هسته زایی همگن و سوسپانسیون روزین استر است [۳]. سوسپانسیون روزین استر یعنی ذرات جامد روزین استری که توسط پایدارکننده ها (امولسیفایرها) در رزین امولسیون به صورت تعلیق در آمده اند. با افزایش مقدار روزین استر، حجم سوسپانسیون روزین استر نیز بزرگتر شده و باعث افزایش اندازه ذرات می شود. در این صورت افزایش چشمگیر اندازه ذرات به حجیم بودن ساختار روزین استر نیز بستگی خواهد داشت.

جدول ۲- نتایج حاصل از DLS

| پتانسیل زتا (mv) | PDI | اندازه ذره (nm) | درصد روزین استر |
|------------------|-------|-----------------|-----------------|
| -۱۳/۳ | ۰/۳۷۶ | ۱۰۳/۷ | ۰ |
| -۲۴/۸ | ۰/۶۸۲ | ۱۴۶/۴ | ۲/۵ |
| -۲۰/۶ | ۰/۴۷۷ | ۱۲۷۳ | ۵ |
| -۱۷/۴ | ۰/۲۶۰ | ۳۳۱۱ | ۷/۵ |

شاخص چند پراکندگی (PDI) که توزیع اندازه ذرات (PSD) را نشان می دهد، با افزایش مقدار روزین استر از ۰ به ۷/۵ درصد در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد. افزایش PDI در ابتدا، می تواند به دلیل هسته زایی ثانویه در پلیمریزاسیون امولسیونی در حضور روزین استر باشد [۴]. علاوه بر تاثیر هسته زایی ثانویه بر PDI، یکنواختی اندازه ذرات با افزایش مقدار روزین استر می تواند بر هسته زایی ثانویه فایق آید و باعث کاهش PDI در درصدهای بالاتر شود. در واقع این یکنواختی اندازه ذرات مربوط به ذرات معلق روزین استر در رزین امولسیونی است، که با افزایش مقدار آن این یکنواختی بیشتر شده و باعث کاهش PDI می شود.

جدول ۲ همچنین تاثیر مقادیر مختلف روزین استر را بر پتانسیل زتا نشان می دهد. پتانسیل زتا پارامتری برای پایداری کلوییدی رزین حاصل است که هر چه عدد آن منفی تر و یا مثبت تر باشد دفع ذرات هم بار بیشتر شده و پایداری کلوییدی بیشتر می شود. در اینصورت با توجه به مطالب ذکر شده پایداری کلوییدی در ابتدا افزایش و سپس کاهش

می یابد. در عمل نیز رزین فاقد رزین استر بعد از گذشت مدت زمان نسبتا کوتاهی دو فازی شد، در حالی که رزین های حاوی رزین استر از پایداری بیشتری نسبت به زمان برخوردار بود.

۴. نتیجه گیری

در این مطالعه کامپوزیت امولسیون پلی آکرلیک / رزین استر به روش پلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته و به صورت درجا تهیه شد. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار رزین استر:
الف- میزان تبدیل مونومر به طور پیوسته کاهش می یابد.
ب- اندازه ذرات افزایش چشمگیری را نشان می دهد.
ج- توزیع اندازه ذرات در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.
د- پتانسیل زتا که تعیین کننده پایداری کلویدی رزین امولسیونی است، در ابتدا افزایش و سپس کاهش می یابد.

۵. قدردانی

از دانشگاه فردوسی مشهد و شرکت صنایع تولیدی شیمیایی سامد (چسب مشهد) که ما را در انجام این کار پژوهشی حمایت نمودند، نهایت قدردانی را داریم.

۶. مراجع

1. Pingxu Chen, Xingrong Zeng, Hongqiang Li, Xiaodan Liu, Dandan Liu, Xiaolan Li (2012), "Preparation and Characterization of Polyacrylate/Polymerized Rosin Composite Emulsions by Seeded Semicontinuous Emulsion Polymerization," Journal of Applied Polymer Science, 124:4694-4701.
2. Hongqiang Li, Yong Zhong, Xuejun Lai, Xiaolan Li, Pingxu Chen And Xingrong Zeng (2015), "Effect of hydrogenated acrylic rosin on structure and properties of polyacrylates emulsion by seeded semibatch emulsion polymerization method," Journal of Adhesion Science And Technology, 29:740-752.
3. Pingxu Chen, Xingrong Zeng, Hongqiang Li, Xiaodan Liu, Dandan Liu & Xiaolan Li (2012), "Effect of polymerized rosin on polymer microstructure and adhesive properties in tackified acrylate emulsions," Polymer-Plastics Technology And Engineering, 51:122-127.
۴. علیرضا مهدویان، مهدی عبداللهی، محسن اشجاری (۱۳۸۷)، "از پلیمریزاسیون امولسیونی تا نانو امولسیون ها (اصول و کاربردها)"، کتاب، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران.