



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
پژوهشگاه صنایع رنگ

available online @ www.jcst.icrc.ac.ir
نشریه علمی - پژوهشی علوم و فناوری رنگ / ۲ (۱۳۸۷)، ۱۶۹-۱۵۹

نشریه علمی پژوهشی
علوم و فناوری رنگ
Journal of Color Science and Technology
www.jcst.icrc.ac.ir

سنتز کوپلیمر متیل متاکریلات بوتیل آکریلات مورد استفاده در رنگ‌های آب پایه به روش پلیمرشدن امولسیون

ملیحه پیشوایی

استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه صنایع رنگ ایران، تهران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴
تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۵/۱۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۸/۲۹ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۹/۳۰

چکیده

در این تحقیق سنتز رزین کوپلیمری متیل متاکریلات- بوتیل آکریلات مصرفی در رنگ‌های پایه آبی به روش پلیمرشدن امولسیونی بررسی شد. طراحی سنتز در مرحله انتخاب نوع مونومرها و نسبت آنها به کمک تحلیل ساختار شیمیایی یک نمونه رزین صنعتی وارداتی و نیز به کمک دیگر مشخصات آن مثل توزیع اندازه ذرات و دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) صورت گرفت. در پلیمرشدن امولسیونی، برای رسیدن به خواص نهایی مطلوب، باید کل سیستم شامل نوع و مقدار مونومرهای مصرفی، امولسیون کننده‌ها و دمای واکنش و به دنبال آن وزن مولکولی و Tg پلیمر نهایی، اندازه ذرات و توزیع آن کنترل شود. در تحقیق حاضر، با کنترل این موارد و پس از سنتزهای مختلف، نتایج آزمون‌های مختلف شناسایی و خواص به خوبی نشانگر موفقیت در این طراحی بودند.

واژه‌های کلیدی: رنگ پایه آبی، پلیمرشدن امولسیونی، کوپلیمر متیل متاکریلات- بوتیل آکریلات، سنتز.

Synthesis of Methyl Metacrylate - Butyl Acrylate Copolymer Used in Water-Borne Paints by Emulsion Copolymerization

M. Pishvaei

Department of Resin and Additives, Institute for Colorants, Paint and Coatings, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Abstract

In this paper, the synthesis of methyl metacrylate-butylacrylate copolymer used in water-based paints by emulsion polymerization was investigated. The synthesise planning in the case of selection of the type and ratio of the monomers, was based on the chemical structure analysis of an imported industrial resin and using the other characterization of referred resin like as particle size distribution and glass transition temperature measurement. In the emulsion polymerization, to attain the desired final properties, the whole of system include the type and the quantity of the applied monomers and emulsifiers, reaction temperature follow with the molecular weight and Tg of produced polymer as well as the particle size distribution must be controlled. In this research, after different synthesise, the results of the different analysis methods proved the successfulness synthesise. J. Color Sci. Tech. 2(2008), 159-169. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Key words: Water-based paint, Emulsion polymerization, Methyl metacrylate-butyl acrylate copolymer, Synthesis.

۱- مقدمه

امروزه به دلیل قوانین زیست محیطی، به کارگیری بسیاری از مواد رایج کاربردی در صنعت رنگ و پوشش مانند لاستیک‌های کلردار و الکیدهای پایه حلالی، محدود و یا حتی ممنوع شده است. طبق آمار ارائه شده در سمینار اخیر انجمن تحقیقات رنگ اروپا، به طور مثال، در پوشش‌های دریایی، با وجود اینکه محصولات پایه حلالی هنوز محصولات غالب هستند، تمرکز به سمت تولید مواد با درصد جامد بالا/حلال کمتر می‌باشد [۱]. می‌توان گفت که صنعت پوشش‌های سطح علاوه بر بررسی مواد خام جدید و متفاوت، در حال توسعه به سمت فناوری‌های پایه آبی، پر جامد، پخت تابشی و پودری است. در بین رزین‌های پایه آبی پلیمرهای اکریلیکی تهیه شده به روش امولسیون انتخاب مناسبی برای کاربردهای گوناگون هستند، چنانکه طبق گزارش یک شرکت تولید کننده رزین و رنگ، امروزه به طور تقریبی ۸۵٪ رنگ فروخته شده در آمریکا بر پایه فناوری اکریلیک است.

رزین‌های آب پایه علاوه بر مزایای زیست محیطی، سهولت و ایمنی بیشتر کاربردی را نسبت به رنگ‌های پایه حلالی دارا هستند و روش تهیه آنها غالباً به طریق پلیمر شدن امولسیونی است.

سیستم پلیمر شدن امولسیونی شامل آب، میزان مناسبی از انواع فعال سطح‌ها (یونی یا غیر یونی) و آغازگر یا تولید کننده رادیکال آزاد محلول در آب می‌باشد. مونومر (مونومرها) که در آب نامحلول یا کم‌محلول هستند توسط رادیکال‌های آزاد به پلیمر تبدیل می‌شوند. آغازگر با تجزیه شدن در فاز آبی رادیکال‌هایی به وجود می‌آورد که می‌توانند به درون میسل‌ها یا ذرات پلیمر وارد شوند. امولسیون کننده‌های یونی عوامل صابونی شکل با دو سر یکی آب دوست و دیگری آب گریز هستند که می‌توانند باعث پایداری ذرات آلی در فاز پیوسته آبی گردند و این کار را با کمک کاهش کشش سطحی بین فاز آلی و آبی انجام می‌دهند. در حالی که امولسیون کننده‌های غیر یونی با داشتن زنجیره‌های الیگومری، بین ذرات ممانعت فضائی ایجاد نموده و از به هم چسبیدگی ذرات تحت نیروهای واندروالس جلوگیری می‌کنند.

پلیمر شدن امولسیونی، معمولاً سریع‌تر از پلیمر شدن محلولی یا توده‌ای برای یک مونومر در یک دمای ثابت می‌باشد. از نظر صنعتی مشکلات مهمی مانند انتقال حرارت و بازیابی حلال در پلیمر شدن توده‌ای و محلولی وجود دارد. در حالی که در پلیمر شدن امولسیونی از آنجا که حداقل ۵۰ درصد حجم کل را آب تشکیل می‌دهد، گرانیوی همیشه پایین و انتقال حرارت به آسانی کنترل می‌شود. به علاوه میانگین وزن مولکولی ممکن است از آنچه که در فرآیند پلیمر شدن توده‌ای حاصل می‌گردد بیشتر باشد.

پلیمرهای امولسیونی علاوه بر صنعت رنگ و رزین (با سهم ۲۶٪)، در پوشش کاغذ (با سهم ۲۳٪)، در صنعت چسب (۲۲٪)، در صنعت فرش (۱۱٪) کاربردهای متنوع دارند [۲].

در تحقیقاتی که اخیراً بر روی سنتز کوپلیمرهای اکریلیکی به روش پلیمریزاسیون امولسیونی صورت گرفته است در مورد تأثیر نوع و نسبت مونومرها بر خواص [۳،۴]، یا حضور کومونومرهای خاص برای بهبود عامل‌های واکنشی و خواص نهایی [۵،۶] مطالعه شده است. همچنین در بعضی مراجع، تأثیر امولسیون کننده‌های متفاوت پلیمری [۷] و غیر پلیمری [۸] بر پایداری یا سرعت پلیمر شدن و توزیع اندازه ذرات نهایی تولید شده بررسی شده است.

در جدیدترین مطالعات نشان داده شده است که با مخلوط حداقل دو لاتکس که ترکیب شیمیایی یکسان کوپلیمری دارند ولی با جرم مولکولی‌های کاملاً متفاوت سنتز شده‌اند می‌توان خواص فیزیکی مکانیکی بسیار خوبی از فیلم آنها به دست آورد [۹]. در این تحقیق لاتکس با جرم مولکولی‌های بالا به طریق مشابه انجام شده در کار حاضر سنتز شده است و لاتکس با جرم مولکولی‌های کم نیز با کمک عوامل انتقال به زنجیر در همین نوع فرآیندها حاصل شده است.

مقدار کل مونومرهای مصرفی، امولسیون کننده‌ها، شروع کننده و دیگر مواد جامد نسبت به کل مواد اولیه درصد جامد نهایی را تعیین می‌کند. حداکثر درصد جامدی که می‌توان در یک سنتز امولسیونی به دست آورد با محدودیت گرانیوی مواجه است و آن نیز به نوبه خود بستگی به عواملی چون خواص یونی لاتکس و اندازه و توزیع اندازه ذرات آن دارد [۱۰-۱۳].

برای مثال، در صورت ثابت بودن خواص یونی امولسیون، با تهیه لاتکسی با اندازه بزرگتر ذرات می‌توان درصد جامد بالاتری تهیه کرد، و علاوه بر این برای تهیه لاتکسی با بیشترین درصد جامد از توزیع دو قله‌ای اندازه ذرات می‌توان بهره برد [۱۰-۱۴]. از طرف دیگر در سنتز لاتکس‌های با اندازه و توزیع یکسان اندازه ذرات، خواص یونی متفاوت در حداکثر درصد جامد مؤثر می‌باشد [۱۵]. البته باید در نظر داشت که به طور مثال، در سنتز لاتکسی با توزیع تک قله‌ای اندازه ذرات ۲۵۰ نانومتری نمی‌توان به درصد جامد بیشتر از ۵۰ دست یافت و بیش از این درصد، احتمال افزایش شدید گرانیوی و انعقاد لاتکس وجود دارد [۱۵].

علاوه بر این، در این مخلوط نسبت مونومرها اهمیت زیادی در تعیین خواص نهایی دارد. با استفاده از دستگاه‌های رزناس مغناطیسی هسته و مادون قرمز تبدیل فوری می‌توان نوع و نسبت مونومرهای تشکیل دهنده یک کوپلیمر را مشخص کرد [۱۶].

روش تقریبی دیگر برای تخمین نسبت مونومرها در یک کوپلیمر، به کارگرفتن قانون فاکس (معادله ۱) برای Tg یا حتی چگالی ترکیب کوپلیمری می‌باشد [۱۷]. با دانستن نوع مونومرها و جایگزینی مقدار عامل مربوط به هر هوموپلیمر تشکیل دهنده به کمک مقادیر ذکر شده در مراجع (Tg₁ و Tg₂) و نیز Tg اندازه‌گیری شده کوپلیمر مرجع، می‌توان ترکیب درصد مونومرها (x) را از قانون فاکس تخمین زد:

$$\frac{1}{Tg(K)} = \frac{x}{Tg_1} + \frac{1-x}{Tg_2} \quad (1)$$

در رابطه با نوع مونومرهای مصرفی با توجه به مطالب گفته شده در قسمت قبل، می‌توان گفت که همواره ترکیبی از مونومرها شامل اکریلیک‌های با Tg بالا مانند متیل متاکریلات با ترکیبات با Tg کم مانند بوتیل اکریلات کوپلیمریزه می‌شوند تا رزین نهایی نرمی و انعطاف‌پذیری لازم همراه با خواص مکانیکی و مقاومت به حلال خوبی ارائه دهد [۱۶،۱۷].

در سنتز امولسیون، مقدار و نسبت امولسیون کننده‌های یونی و غیر یونی علاوه بر پایدارسازی لاتکس در کنترل اندازه نهایی ذرات پلیمری اثر دارد [۱۷] و با یک درصد جامد ثابت هر چه اندازه کوچکتری از ذرات مد نظر باشد امولسیون کننده بیشتری نیاز است. چون مجموع سطوح ذرات ریزتر نسبت به درشت تر بیشتر بوده و لذا برای پایدار شدن به عوامل مواد فعال سطحی بیشتری نیاز است و این رابطه به طور عملی در بسیاری از تحقیقات دیده شده است [۱۸،۱۹، ۱۰-۱۳].

از طرفی طبق تحقیقات انجام شده استفاده از هر دو نوع امولسیون کننده یونی و غیر یونی به منظور استفاده از هر دو نوع پایدارسازی استری و الکترواستاتیکی توصیه می‌شود [۸،۱۸،۲۰].

همان طور که در قسمت قبل گفته شد در سنتز یک رزین برای دستیابی به درصد جامد بیشتر، می‌توان توزیع اندازه ذرات را به صورت دوقله‌ای یا چندقله‌ای طراحی نمود. تهیه یک لاتکس دوقله‌ای به صورت یکجا در راکتور با اندازه کنترل شده احتیاج به طراحی و کنترل دقیقی دارد [۱۰-۱۲]، اما ثابت شده است که مخلوط خوب دو لاتکس تک‌قله‌ای می‌تواند همان مشخصات لاتکس دوقله‌ای سنتزی مربوطه را نتیجه دهد [۲۱،۲۲].

دمای مطلوب واکنش با توجه به نوع سیستم مونومر- شروع کننده انتخاب می‌شود. برای جلوگیری از منعقد شدن لاتکس بهتر است دما خیلی بالا نباشد، از طرف دیگر کم بودن دما باعث می‌شود که پلیمر شدن کامل انجام نگیرد و مونومر آزاد در محصول بماند. همچنین دمای واکنش بر خواص رزین حاصله نیز اثرگذار است [۲۶-۱۸،۲۳]. هم‌زدن برای داشتن پراکنش خوب ذرات و پایداری آنها و نیز انتقال حرارت در حال تشکیل پلیمر بسیار مهم است [۲۷] و می‌تواند بر مشخصات نهایی لاتکس هم اثرگذار باشد [۱۸،۲۸،۲۹].

در سنتز به روش امولسیونی برای کنترل اندازه بهتر ذرات کنترل دمایی بهتر می‌توان مونومرها را به صورت نیمه پیوسته در دو مرحله ریخت [۳۰] یا برای تسریع کار به صورت ناپیوسته، یعنی مقدار مشخص مونومر (بعد از مواد دیگر یا به همراه مواد دیگر) سریع و یک دفعه وارد راکتور می‌شود.

در سال‌های اخیر به علت مسائل زیست‌محیطی، رنگ‌های پایه آبی در ایران نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند در حالی که تولید داخلی

رزین‌های آن بسیار محدود می‌باشد. رزین‌های پایه آبی علاوه بر مزایای زیست‌محیطی و اقتصادی، سهولت و ایمنی بیشتر کاربردی را نسبت به رنگ‌های پایه حلالی که اکنون در کشور مصرف می‌شوند دارا هستند. با توجه به خواص لازم در بسیاری از کاربردها با توجه به مراجع گفته شده در بالا، پلیمرهای اکریلیکی انتخاب مناسبی برای تهیه رزین‌های آب پایه است.

با توجه به مزایای ذکر شده در مورد پلیمر شدن امولسیونی و نیز لزوم استفاده از پوشش‌های آب پایه، اهمیت مطالعه بیشتر رزین‌های امولسیونی مشهود است. لذا با هدف توسعه بیشتر فناوری تولید رزین‌های پایه آبی در صنایع ایران، در این تحقیق سنتز رزین کوپلیمری متیل متاکریلات - بوتیل آکریلات مصرفی در رنگ‌های آب پایه به روش پلیمر شدن امولسیونی و عامل‌های کنترل کننده خواص این دسته از رزین‌ها بررسی و شرح داده می‌شود. در این مقاله علاوه بر اصول طراحی سنتز امولسیونی و روش‌های مختلف آنالیز یک نمونه رزین مرجع و تشریح جزء به جزء سنتز، مقایسه مشخصات نمونه‌های سنتز شده با نمونه مرجع، اثبات موفقیت‌آمیز بودن این طراحی را نشان می‌دهد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و وسایل

مونومرها: از بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات نوع صنعتی (شرکت‌های سیماب رزین و تاک رزین) استفاده گردید.

امولسیفایر یا عوامل فعال سطح: در این طرح از دو نوع عامل یعنی امولسیون کننده یونی سدیم دو دسیل سولفات (SDS) با ساختار $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$ و امولسیون کننده غیر یونی نونیل فیل پل‌اتیلن گلیکول اثر با نام تجاری KENON40 (شرکت کیمیاگران امروز) استفاده شد.

آغازگر: پرسولفات پتاسیم (مرک) به مقدار یک گرم بر لیتر مواد واکنشی بکار برده شد. پرسولفات پتاسیم به عنوان آغازگر و سدیم دو دسیل سولفات (SDS) به عنوان امولسیون کننده یونی سنتز امولسیونی در بسیاری از تحقیقات امروزی به کار گرفته می‌شوند [۳۳-۲۷،۳۱].

راکتور یک لیتری مورد استفاده از نوع شیشه‌ای دو جداره برای گرم کردن با گردش سیال گرم (آب) بین دو جداره و در صورت لزوم سرد کردن با جریان آب سرد بوسیله یک پمپ گردش دیجیتالی است. راکتور، مجهز به یک پیچ تخلیه مواد از پایین بوده و درب بالایی آن دارای ۵ دریچه یا ورودی شامل محل اتصال همزن مکانیکی، ستون مبرد، لوله اعمال گاز نیتروژن، دریچه استقرار دماسنج و محل ورود مواد به راکتور می‌باشد. حجم کلی ۸۰۰ mL برای سنتز طراحی گردید که البته همه این حجم در ابتدا وارد راکتور نمی‌شود و در موارد سنتز نیمه پیوسته که در ادامه شرح داده می‌شود، برای تزریق درصدی از



شکل ۱: راکتور دو جداره سنتز.

در مورد سطح فعال‌های موجود در تحقیق حاضر از مخلوط هر دو نوع امولسیون کننده به میزان لازم که متناسب با اندازه ذرات نهایی می‌باشد استفاده گردید.

مقدار آغازگر در تمام سنتزها یک گرم بر لیتر واکنش اندازه‌گیری شد.

تنظیم دما: دمای مطلوب واکنش با توجه به نوع سیستم مونومر - آغازگر انتخاب شده است. مقادیر دمای به کار رفته و مدت زمان واکنش برای هر رزین تولید شده در جدول ۱ گزارش شده است.

انتقال مواد به راکتور: در توزین مواد قبل، مقداری از آب کل لازم برای سنتز را برای حل کردن امولسیون کننده و آغازگر قرار داده شد. اکنون آب باقی‌مانده از دستورالعمل تهیه طبق درصد جامد طراحی شده حساب می‌شود و این مقدار را همراه با محلول امولسیون کننده داخل راکتور ریخته می‌شود.

اعمال نیتروژن: گاز نیتروژن از یکی از ورودی‌ها به راکتور وارد می‌شود تا اکسیژن محلول خارج نماید، زیرا اکسیژن منجر به تولید رادیکال آزاد می‌گردد و به عنوان ممانعت دهنده یا تأخیردهنده مانع از پلیمرشدن در مسیر اصلی می‌شود. اعمال نیتروژن ۱۵ تا ۳۰ دقیقه قبل از انجام واکنش شروع شده و در طول آن نیز ادامه می‌یابد.

همزدن: پس از آنکه راکتور به دمای مناسب رسید، قبل از ریختن مونومر موتور همزن روشن می‌شود.

انتقال مونومرها به راکتور: مونومرهای توزین شده با احتیاط به راکتور ریخته می‌شود. قبل از ورود آغازگر ۱۵ تا ۳۰ دقیقه مونومر نیز توسط گاز نیتروژن از اکسیژن تخلیه می‌شود. سپس با ریختن محلول آغازگر، به وسیله کرومومتر زمان واکنش کنترل می‌گردد.

مونومرها به صورت قطره‌ای از قیف افزایشنده در محل ورودی مواد استفاده می‌گردد. شکل ۱ راکتور در حال کار را نمایش می‌دهد.

اندازه ذرات به وسیله روش شکست نور لیزری با دستگاه ماستر سایزر (مدل ۱۱۰۲۹) (شرکت مالورن) تعیین گردید.

پیک‌های مربوط به گروه‌های عاملی توسط دستگاه FTIR (شرکت پرکین المر) شناسایی گردید.

Tg رزین خشک شده با دستگاه گرماسنجی روبشی تفاضلی DSC^۱ (شرکت پرکین المر) تخمین زده شد. اندازه‌گیری تحت اتمسفر نیتروژن و با سرعت گرمادهی ۱۰ °C بر دقیقه انجام شد.

مقایسه نسبی بار روی سطح ذرات لاتکس مرجع و یکی از نمونه‌های سنتز شده بوسیله مقادیر پتانسیل زتا در محلول ۰,۰۰۱ مولار KCl به دست آمده از زتا سایزر (HS ۳۰۰۰) (شرکت مالورن) انجام شد.

وزن مولکولی و توزیع آن با کروماتوگرافی نفوذی ژلی (Agilent 1100) (ستون PL-GEL (10 μm با ابعاد ۷,۵×۳۰۰) میلی‌متر و سرعت جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه در ۳۰ °C و حلال (THF) تعیین شد.

۲-۲- روش کار

یک رزین خاص با کاربرد ویژه، به دو روش تهیه می‌شود: روش اول شامل تعدادی فرضیات و آزمایشات مکرر و آزمون‌های سعی و خطا و آزمون‌های نهایی، و روش دوم، شناسایی یک رزین وارداتی به کشور به عنوان نمونه مرجع و طراحی سنتز بر اساس مشخصات نمونه مرجع است. در این تحقیق مسیر دوم انتخاب گردید و پس از تحلیل‌های مختلف شناسایی و آزمون‌های خواص بر روی رزین مرجع و پاره‌ای محاسبات، فرمولاسیون اولیه سنتز یک رزین خاص به روش امولسیونی تعیین گردید و تهیه آن به شرح ذیل انجام گرفت.

توزین مواد اولیه: امولسیون کننده‌های یونی و غیریونی و آغازگر را به مقدار لازم وزن کرده و در مقدار مشخصی آب مقطر حل می‌شود. مونومرها را به مقدار و نسبت مشخص وزن کرده و در ظرف در بسته‌ای نگهداری می‌گردد. درصد و یا مقادیر اولیه در جدول ۱ گزارش شده است.

با توجه به مطالب ذکر شده در مقدمه، میزان مصرف مونومرها نسبت به وزن کل مواد یا درصد جامد بر اساس اندازه ذرات مورد نظر محاسبه می‌گردد. بدین ترتیب در سنتز نمونه‌هایی مثل Tr₁ و Tr₂ که برای اندازه ذرات حدود ۲۵۰ نانومتر طراحی شده اند، در تهیه ۸۰۰ mL رزین با درصد جامد ۵۰ باید ۴۰۰ گرم از مخلوط مونومرها را به کار برد.

1- Differential scanning calorimetry

جدول ۱: مشخصات سنتزی لاتکس‌های تهیه شده.

نام نمونه	ناپیوسته (B) یا نیمه پیوسته (SB) بودن خوراک‌دهی	زمان واکنش (دقیقه)	دمای واکنش (°C)	درصد وزنی امولسیون کننده یونی نسبت به کل وزن مونومرها (Wt%)	درصد وزنی امولسیون کننده غیر یونی نسبت به کل وزن مونومرها (Wt%)	وزن مخلوط مونومرها (g)	میزان تبدیل %
Tr ₁	B	۱۲۰	۷۵	۱	۱	۴۰۲	۹۳,۲
Tr ₂	SB	۱۷۰	۷۵	۱	۱	۲۰۳	۹۶,۶
Tr ₃	B	۴۰	۸۳	۰,۱	۱	۴۴۷	۸۳,۳
Tr ₄	B	۸۰	۷۵	۰,۲۷	۲,۷	۱۹۳	۹۹,۸
Tr ₅	SB	۱۲۰	۷۵	۰,۲	۲	۲۰۰	۸۴,۷
Tr ₆	SB	۱۲۰	۷۵	۰,۱	۱	۳۰۰	۹۳,۷
Tr ₇	B	۲۵	۷۵	۰,۲	۲	۴۶۰	۹۱,۸
Tr ₈	B	۵۵	۶۰	۰,۱	۱	۴۶۰,۵	۸۰,۳
Tr ₉	SB	۲۴۰	۶۰	۰,۱	۱	۴۰۰	۷۷
Tr ₁₀	SB	۳۶۰	۶۰	۰,۲	۲	۴۰۰	۹۴

جدول ۱ ارائه شده است.

نتایج آزمون‌های تعیین درصد جامد و pH رزین‌های تهیه شده و دیگر خواص مهم مربوط به آنها در جدول ۲ خلاصه شده است.

۲- نتایج و بحث

۲-۱- میزان پیشرفت واکنش و درصد جامد

کنترل و ارزیابی میزان پیشرفت واکنش امولسیون با روش‌های بررسی تغییرات دمایی در طول واکنش یا دقیق‌تر از آن به وسیله روش‌های سنجش رسانایی، اندازه‌گیری گرانی، اندازه‌گیری اندازه ذرات و نیز اندازه‌گیری درصد مونومر عمل نکرده در مخلوط واکنشی و بالاخره، تعیین درصد جامد در طول واکنش انجام می‌شود. غیر از آخرین روش، بقیه می‌توانند به صورت در خط^۱ بررسی شده و در کنترل واکنش به ما کمک کنند. در تحقیق حاضر به منظور کنترل در خط، تغییرات دمایی مدنظر بود به این صورت که دمای اولیه راکتور تقریباً همان دمای تنظیم شده با آب چرخشی حمام است با افزایش شروع کننده (بعد از بقیه مواد به راکتور) واکنش پلیمریزاسیون شروع می‌شود و دمای داخل راکتور بالا می‌رود و بعد از مدتی ثابت ماندن با گردش آب

قابل توجه است که در این سری سنتز، خوراک مونومری به دو صورت نیمه پیوسته و ناپیوسته وارد گردید: در حالت نیمه پیوسته، بعد از ریختن یک پیمانه‌ای کوچک مثلاً ۱۰۰-۵۰ گرمی از مونومرها، بقیه مقدار لازم به صورت قطره قطره و به تدریج اضافه شدند. به این صورت که در مرحله اول پس از ریختن آب و مقدار مشخص از محلول امولسیون کننده، مقداری از کل مخلوط مونومرها را به صورت یکجا ریخته و سپس بعد از تبدیل کامل این مونومرها به پلیمر، بقیه مواد را به صورت پیوسته و تدریجی اضافه می‌گردد.

اتمام واکنش: بعد از اطمینان از حصول درجه تبدیل بالای ۹۰٪ و قبل از سرد شدن کامل رزین (سرد شدن باعث افزایش گرانیوی شده و تخلیه کامل مواد از راکتور مشکل می‌گردد) شیر تخلیه زیر راکتور باز و رزین در ظرف درپوش‌داری تخلیه می‌شود.

تعیین درصد جامد: در نهایت بهتر است رزین را قبل از سرد شدن کامل با پارچه‌های مخصوص پلی‌استری صاف نمود. بعد از آن درصد جامد به روش گفته شده در قسمت بعد تعیین می‌گردد.

مونومرهای آکریلیکی با نسبت مشخص MMA/BA= ۲,۶ در شرایط مختلف پلیمریزه شده و تعداد ۱۰ نمونه به ترتیب با نام‌های (Tr₁ - Tr₁₀) تهیه شدند که مشخصات سنتزی مربوط به هر کدام در

1- Online

رئولوژیکی، نوری و مکانیکی مؤثر می‌باشد و خود این خواص مثلاً گرانروی در تشکیل فیلم و داشتن سطحی صاف بعد از اعمال تأثیر دارند [۱۶]. در پوشش‌های به دست آمده از رزین‌های امولسیون بی‌بسیاری از خواص مانند قابلیت برس‌پذیری، پوشش‌دهی، نفوذ و تشکیل فیلم وابسته به توزیع اندازه ذرات لاتکس است [۳۴].

لذا توجه به اندازه‌گیری این عامل حائز اهمیت است و در این تحقیق، اندازه‌گیری با چند مرتبه تکرار و حتی بعضی مواقع در دو pH مختلف انجام شد. برای آزمون دقیق بایستی عامل تفرق نور پلیمر (n) به درستی به دستگاه داده شود و از آنجایی که ترکیب رزین یک کوپلیمر است این اندیس با توجه به مقادیر هوموپلیمرهای مربوطه (n_1, n_2) که در مراجع آمده است به کمک معادله ۳ محاسبه گردید و مقدار ۱,۴۸۳ برای کوپلیمر سنتز شده به دست آمد:

$$n(\text{copolymer}) = X \times n_1 + (1-X) \times n_2 \quad (3)$$

در رابطه بالا X کسر وزنی مونومر اول می‌باشد. اندازه‌گیری اندازه ذرات هشت رزین تهیه شده انجام شد و نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. با در نظر گرفتن این مقادیر به خوبی دیده می‌شود در تهیه نمونه‌های Tr_4 و Tr_5 و Tr_{10} که مجموع مقادیر هر دو نوع امولسیون کننده بیشتر از نمونه‌های دیگر است اندازه ذرات نسبتاً ریزتری حاصل شده است.

لازم به ذکر است که با توجه به مطالب ذکر شده در مقدمه، در سنتز یک رزین برای دستیابی به درصد جامد بیشتر، می‌توان توزیع اندازه ذرات را به صورت بی‌مدال یا چند سائزی طراحی نمود و از آنجا که تهیه یک لاتکس بی‌مدال بصورت یکجا در راکتور با اندازه کنترل شده احتیاج به طراحی و کنترل دقیقی دارد و از طرفی ثابت شده است که مخلوط خوب دو لاتکس تک قله‌ای می‌تواند همان مشخصات لاتکس دو قله‌ای سنتزی مربوطه را نتیجه دهد در این تحقیق روند طراحی مبنی بر تولید دو نوع لاتکس با اندازه ذرات کوچک (حدود ۲۵۰-۱۵۰ نانومتر) و اندازه‌های بزرگ ذرات (با قطر ۹۰۰-۸۰۰ نانومتر) بود تا با مخلوط این دو در نهایت نمونه بی‌مدال (مشابه نمونه مرجع) تهیه شود.

در تعیین اندازه ذرات و توزیع آن در یک امولسیون، علاوه بر نوع، مقدار و نسبت امولسیون کننده‌ها، زمان و سرعت افزایش مواد مختلف در سنتز نیمه‌پیوسته اثر دارند. لذا امکان تولید اندازه‌های متفاوت در یک سنتز امولسیونی وجود دارد. به همین ترتیب در این سری سنتز تعدادی لاتکس با اندازه ذرات متفاوت و حتی توزیع دو قله‌ای حاصل گردید.

به عنوان نمونه، شکل ۳ توزیع اندازه ذرات یک نمونه سنتزی که مشابه نمونه مرجع مورد نظر است را به خوبی نشان می‌دهد.

حمام به دمای اولیه می‌رسد، مراحل افزایش دما نشان‌دهنده گرمازا شدن شدید سیستم و سرعت تبدیل زیاد است. در واقع وقتی دما سریع افزایش یابد، باید در کنترل این واکنش سریع، دقت شود و انعقاد احتمالی لاتکس بررسی گردد.

برای تعیین درصد جامد نیاز به خشک کردن لاتکس در دمای حدود صد درجه است که با امکانات موجود برای توزین و گرمایش نمونه، بیش از یک ساعت زمان می‌برد. لذا این روش در کنترل در خط واکنش و جلوگیری از انعقادهای پیش‌بینی نشده و سرعت‌های بالای واکنشی کمک زیادی نمی‌کند در حالی که نتایج حاصل از آن برای تعیین میزان تبدیل نهایی و سینتیک کلی واکنش بسیار مفید است. به این ترتیب در سری اول (تهیه Tr_1) برای بدست آوردن میزان تبدیل لحظه‌ای و سینتیک واکنش هر ۱۵ دقیقه از مواد راکتور نمونه‌گیری انجام شد لاتکس داغ وزن شد و در آن ۱۰۰ درجه به مدت ۴۸ ساعت خشک شد و لاتکس خشک دوباره توزین گردید تا درصد جامد (M) و میزان تبدیل واکنش طبق معادله ۲ محاسبه شوند. میزان تبدیل واکنش از عامل‌های مهم برای تعیین سرعت واکنش و میزان مونومر عمل نکرده می‌باشد.

$$M = \frac{100(C - A)}{(B - A)} \quad (2)$$

M = درصد جامد

A = وزن ظروف آلومینیومی.

B = وزن ظروف آلومینیومی و رزین مورد آزمون.

C = وزن ظروف آلومینیومی و رزین خشک در پایان آزمون

رابطه درجه تبدیل

Conversion = درصد جامد تئوری / درصد جامد عملی =

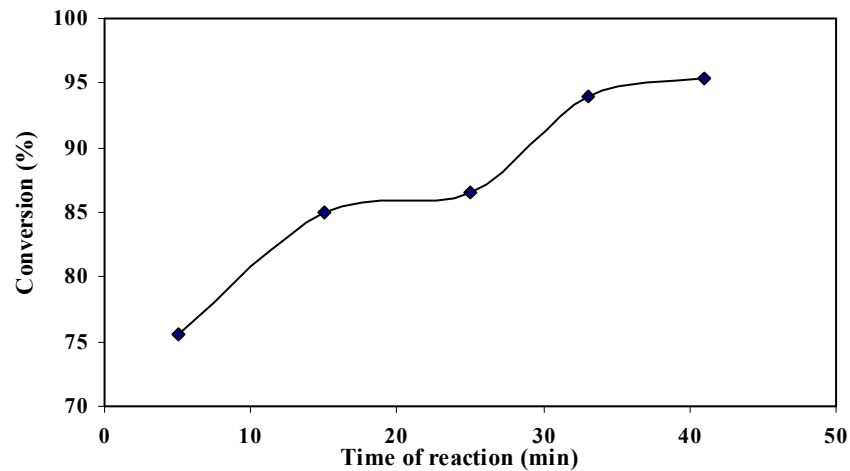
در رابطه بالا، درصد جامد تئوری از مجموع اوزان مواد اولیه قابل محاسبه می‌باشد.

مقادیر عملی به دست آمده برای درصد تبدیل نهایی تمام رزینها در جدول ۱ خلاصه شده است.

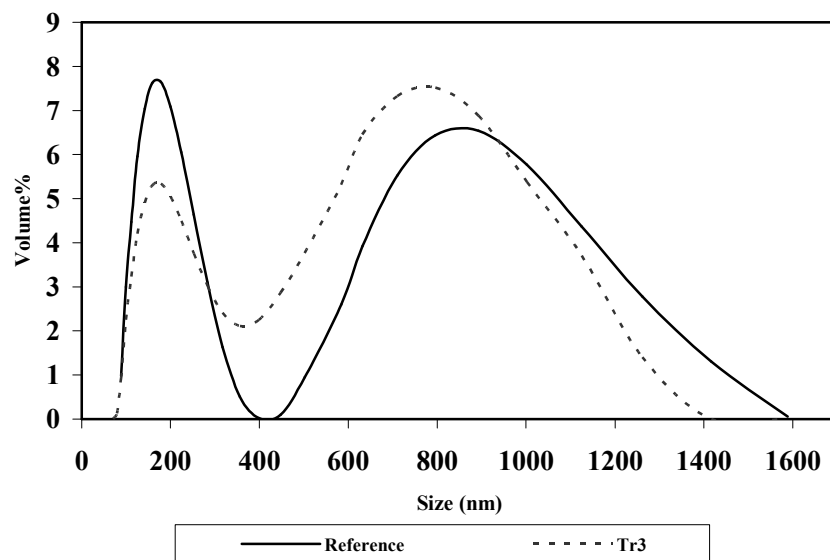
شکل ۲ روند درجه تبدیل با زمان یا سینتیک واکنش را برای نمونه اول سنتز شده (Tr_1) نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهند که در همان ۳۰ دقیقه اول میزان تبدیل به حد خوبی رسیده است و در واکنش‌های بعدی با همین شرایط می‌توان اطمینان داشت در صورت ناپیوسته بودن خوراک راکتور، بعد از این زمان کوتاه بیش از ۸۰ درصد مونومرها به پلیمر تبدیل شده‌اند.

۳-۲- اندازه ذرات و توزیع آن

اندازه ذرات لاتکس در بسیاری از خواص نهایی مانند خواص



شکل ۲: سینتیک پلیمریزاسیون Tr₁ در ۷۵ °C.



شکل ۳: توزیع اندازه ذرات یک نمونه سنتزی و رزین مرجع.

است [۱۶،۳۷]. Tg بر خواص دیگر مانند خواص مکانیکی فیلم حاصله و چسبندگی آن نیز تأثیرگذار است [۳۸]. معمولاً حداقل دمای تشکیل فیلم یک رزین چند درجه پایین‌تر از Tg پلیمر می‌باشد [۳۰]. از آنجایی که برای داشتن یک فیلم شفاف در کاربرد پوشش‌های سطح، لاتکس باید بتواند در دمای محیط تشکیل فیلم بدهد، Tg پلیمر تولید شده نیز باید حدود دمای محیط باشد. از طرفی Tg بیشتر موجب تولید فیلم‌های سخت‌تر و non blocking آن می‌شود لذا عملاً سعی بر طراحی پلیمرهای با Tg بالا و MFFT کم می‌باشد. در این موارد کاهش MFFT به وسیله عوامل Coalescing میسر می‌گردد [۳۴،۳۹]. رزین مرجع مورد نظر در این تحقیق نیز دارای مقدار Tg (۵۳ °C) بالاتر از دمای محیط است.

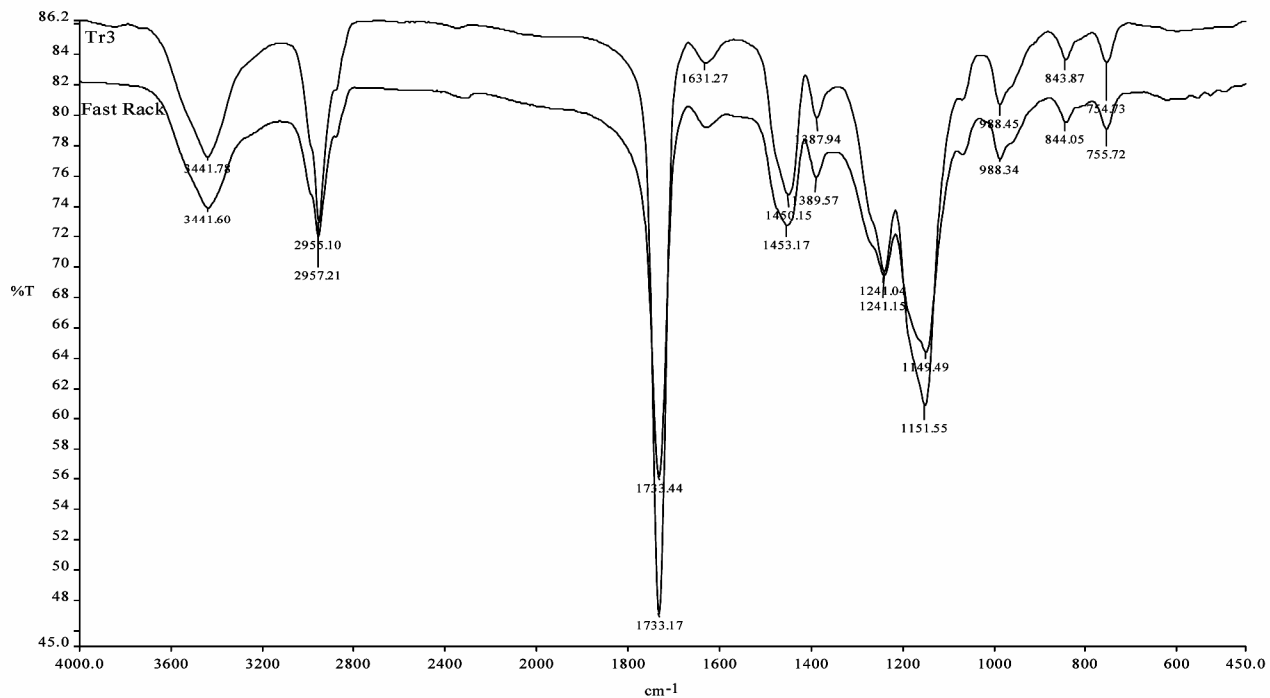
۳-۳- شناسایی گروه‌های عاملی بوسیله FTIR

طیف FTIR مربوط به نمونه مرجع به همراه یک نمونه سنتز شده (Tr₃) در شکل ۴ ارائه شده است. در این شکل، پیک‌های مربوط به عامل استری اکریلیک (1735 و 1240 cm^{-1}) و عامل متیل متاکریلیک (1400 cm^{-1}) مشاهده می‌شود [۳۵] و تشابه کامل بین نمونه سنتز شده و مرجع را نشان می‌دهد.

۳-۴- اندازه‌گیری Tg بوسیله DSC

در مورد رزین‌های امولسیون‌ی اندازه‌گیری Tg پلیمر خشک شده به منظور تخمین حداقل دمای تشکیل فیلم (MFFT)^۱ رزین ضروری

1- Minimum film formation temperature



شکل ۴: نمودار FTIR مربوط به نمونه مرجع و نمونه سنتز شده Tr_3 .

با اندازه‌گیری پتانسیل زتا می‌توان مقایسه مناسبی بین اینگونه خواص انجام داد. برای یک نمونه (Tr_3) پتانسیل زتا اندازه‌گیری شده در محلول KCl 10^{-3} مولار معادل -50 mV بود که مقدار مطلق آن از نمونه مرجع کمتر معادل 62 mV کم‌تر است. این تفاوت نشان می‌دهد که مقدار خاصیت یونی سطح ذرات نمونه سنتز شده کمتر از نمونه مرجع است. برای بهبود این تفاوت می‌توان مقدار پتانسیل زتا را با به کارگیری کومونومرهای یونی در ساختار کوپلیمر یا بخصوص افزودن مقادیر امولسیون‌کننده‌های یونی افزایش داد. البته باید توجه نمود که افزودن مقدار امولسیون‌کننده از طرفی در عوامل واکنشی و سنتزی مثل سرعت واکنش و سایز ذرات تأثیرگذار است و از طرفی می‌تواند خواص فیزیکی مکانیکی رزین را تغییر دهد [۴۱].

۳-۶- جرم مولکولی

جرم مولکولی پلیمر رزین‌ها در تعیین MFFT فیلم حاصل و انعطاف آن [۱۷،۴۲] و نیز بسیاری از خواص دیگر مانند چسبندگی [۳۸]، خواص مکانیکی و حتی برایت فیلم لاتکس اکریلیکی [۱۶،۳۶] مؤثر است. حداقل وزن مولکولی برای حصول به گره خوردگی کافی زنجیرها و در نتیجه چقرمگی مناسب فیلم حدود 50000 g/mol می‌باشد [۱۶]. لذا نظر بر لزوم تخمین این عامل، اندازه‌گیری وزن مولکولی برای ۴ نمونه منتخب سنتز شده انجام شد و نتایج در جدول ۲ ارائه شده است.

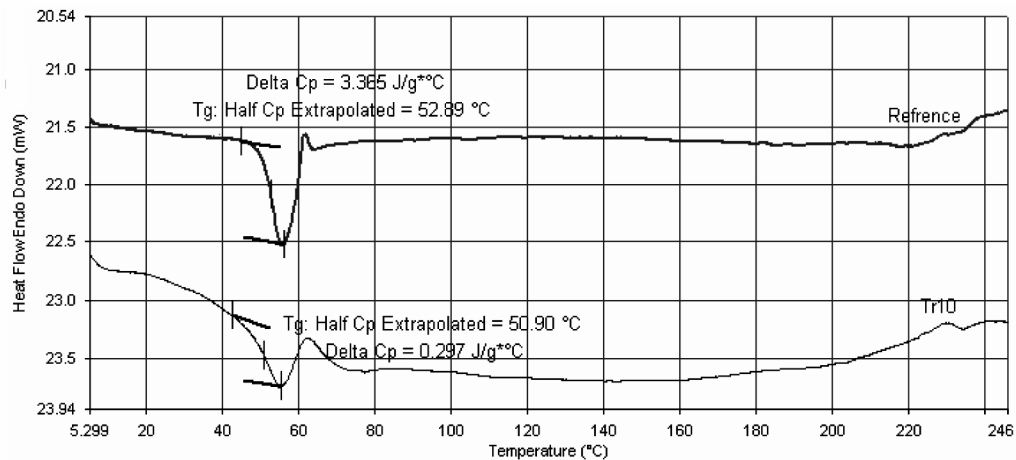
از آنجا که در یک رزین کوپلیمری مقدار Tg عمدتاً به نوع و ترکیب درصد مونومرهای به کار رفته بستگی دارد. با توجه به محاسبات گفته شده در قسمت قبل طبق قانون فاکس (معادله ۱) و مقدار Tg رزین مرجع، ترکیب درصد مونومرهای مصرفی برای سنتز تخمین زده شد و بعد از تهیه رزین‌ها Tg آنها به وسیله DSC تعیین گردید که مقادیر مربوطه در جدول ۲ گزارش شده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که DSC نمونه مرجع و نمونه سنتز شده (Tr_{10}) مطابقت خوبی دارد.

۳-۵- خواص یونی ذرات

خواص یونی ذرات یک لاتکس به نوع و مقدار امولسیون‌کننده‌ها، شروع‌کننده، حضور بافر و مونومرهای عامل‌دار به کار رفته بستگی دارد. این نوع خواص در پایداری رزین و نیز در فرمولاسیون آن نقش مهمی دارند.

همان‌طور که در مراجع ذکر شده است مشخصات یونی سطح ذرات لاتکس به عنوان رزین پایه یک رنگ، تأثیر زیادی بر خواص محصول نیز خواهد داشت [۴،۱۸].

پتانسیل زتا می‌تواند معیاری برای پیش‌بینی پایداری یا عدم پایداری و میل به انعقاد لاتکس باشد همان‌طور که در مرجع [۴۰] ذکر شده است مقادیر مطلق پتانسیل بیش از $30(\pm)$ نشانگر پایداری خوب امولسیون هستند.



شکل ۵: DSC نمونه مرجع و نمونه سنتر شده.

جدول ۲: مشخصات اصلی لاتکس‌های سنتر شده.

نام نمونه	درصد جامد (%)	متوسط اندازه ذرات (nm)	Tg (°C)	pH	M _w /10 ⁶	#PDI
Tr ₁	۴۵,۶	۲۵۰	۴۶	۲	۰,۹۳	۱,۹
Tr ₂	۴۹,۲	۲۴۰	۵۳	۲	۱,۱۴	۱,۷
Tr ₃	۴۷,۵	دوقله‌ای: ۱۶۰ و ۸۵۰	۵۰	۱,۵	۱,۱۳	۱,۵۶
Tr ₄	۳۸,۹	۱۷۰	-	۲	-	-
Tr ₅	۳۶	۱۲۵	-	۱,۵	-	-
Tr ₆	۴۰,۴	۱۸۰	۵۲	۲	-	-
Tr ₇	۵۶,۱۵	دوقله‌ای: ۳۵۰ و ۱۲۰۰	-	۱,۵	-	-
Tr ₈	۴۳,۷	اندازه‌گیری نشد	-	۱,۵	-	-
Tr ₉	۴۰	اندازه‌گیری نشد	-	-	-	-
Tr ₁₀	۴۸,۲	۱۱۵	۵۳	۲,۵	۰,۹۳	۲,۶

#Polydispersity index = میانگین وزنی وزن مولکولی تقسیم بر تعداد وزن مولکولی

راکتور و دمای واکنش در بعضی سنتزها تغییر داده شدند تا از طرفی از انعقادهای مشاهده شده در طی بعضی واکنش‌ها جلوگیری شود و نیز اندازه ذرات مناسبی مطابق نمونه مرجع حاصل گردد. بعد از تهیه لاتکس‌ها، تحلیل‌ها و آزمون‌های مختلف شامل اندازه‌گیری میزان تبدیل، اندازه ذرات، FTIR، DSC، اندازه‌گیری جرم مولکولی پلیمر و توزیع آن و پتانسیل زتا نشان دادند که نمونه‌های مشابه نمونه مرجع سنتر شوند. در این طراحی ساختار کوپلیمری که شامل نوع و نسبت مونومرهاست به درستی شناسایی شده و به خوبی دوباره تولید شده‌اند و نیز خواص مهمی از لاتکس مانند Tg و توزیع اندازه ذرات مورد نظر که در خواص نهایی یک رزین مؤثرند حاصل گردیده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق که بر روی تهیه رزین‌های امولسیون‌ی مونومرهای اکریلیکی صورت گرفت، طراحی سنتر در مرحله انتخاب و نسبت مونومرها به کمک تحلیل و شناسایی یک نمونه رزین صنعتی وارداتی و به کمک دیگر مشخصات رزین مثل اندازه ذرات و دمای انتقال شیشه‌ای آن صورت گرفت. در پلیمرشدن امولسیون‌ی علاوه بر نوع و مقدار مونومرها، عوامل زیادی مانند نوع و مقدار امولسیون‌کننده‌ها و نیز آغازگر، نحوه و سرعت خوراک دهی به راکتور، نوع و سرعت همزن داخل راکتور و دمای واکنش بر خواص محصول مؤثر می‌باشند. نوع، مقدار و نسبت مونومرها و آغازگر، نوع و سرعت همزن راکتور و نیز نوع امولسیون‌کننده‌ها ثابت نگه داشته شد و تنها نحوه خوراک‌دهی به

۵- مراجع

1. Global Market and Technology Trends. Conference: "Waterborne and High Solids Coatings, Reducing Environmental Impact", *J. Bourne.*, Brussels, Belgium, March, (2008).
2. J. Asua, Polymer Reaction Engineering, Chapter 6: Emulsion polymerization, Blackwell Pub. (2007).
3. González, J. M. Asua, J. R. Leiza, The role of methyl methacrylate on branching and gel formation in the emulsion copolymerization of BA/MMA. *Polymer.* 48(2007), 2542-2547.
4. R. S. Tighi, V. Evren, Synthesis and characterization of pure poly(acrylate) latexes. *Prog. Org. Coat.* 52(2005), 144-150.
5. X. Wang, G. Lai, Zh. Jiang, Y. Zhang, Synthesis of water-soluble hyperbranched polymer and its application in acrylic latex. *Europ. Polym. J.* 42(2006), 286-291.
6. González, D. Mestach, J. R. Leiza, J. M. Asua, Adhesion enhancement in waterborne acrylic latex binders synthesized with phosphate methacrylate monomers. *Prog. Org. Coat.* 61(2008), 38-44.
7. U. Šebenik, M. Krajnc, Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: effect of soft segment length on kinetics. *Colloid. Surfac. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 233(2004), 51-62.
8. S. H. Moayed, S. Fatemi, S. Pourmahdian, Synthesis of a latex with bimodal particle size distribution for coating applications using acrylic monomers. *Prog. Org. Coat.* 60(2007), 312-319.
9. J. P. Tomba, X. Ye, F. Li, M. A. Winnik, W. Lau, Polymer blend latex films: Miscibility and polymer diffusion studied by energy transfer. *Polymer.* 49(2008), 2055-2064.
10. S. Boutti, C. Graillat, T. F. McKenna, High solid content emulsion polymerisation without seeds. Part I. Concentrated monomodal lattices. *Polymer.* 46(2005), 1189-1210.
11. S. Boutti, C. Graillat, T. F. McKenna, High solid content emulsion polymerisation without seeds. Part II. In situ generation of bimodal lattices. *Polymer.* 46(2005), 1211-1222.
12. S. Boutti, C. Graillat, T. F. McKenna, High solid content emulsion polymerisation without seeds. Part III. Reproducibility and influence of process conditions. *Polymer.* 46(2005), 1223-1234.
13. M. Pishvaei, C. Graillat, P. Cassagnau, T. F. McKenna, Modelling the zero shear viscosity of a bimodal high solid content latex: calculation of the maximum packing fraction. *Chem. Eng. Sci.* 61(2006), 5768-5780.
14. M. Pishvaei, P. Cassagnau, T. F. McKenna, Modelling of the rheological properties of bimodal emulsions. *Macromol. Symp.* 243(2006), 63-71.
15. M. Pishvaei, C. Graillat, T. F. McKenna, P. Cassagnau, Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles. *Polymer.* 46(2005), 1235-1244.
16. C. D. Anderson, E. S. Daniels, Emulsion polymerization and latex applications. *Rapra Review Reports: report 160,* 14(2003).
17. H. Coyard, P. Deligny, N. Tuck, Resins for surface coatings. Vol.1: Acrylics & Epoxies. (2001).
18. H. Y. Erbil, Vinyl Acetate Emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers. Chapter 2: General emulsion polymerization, (2000).
19. E. A. Indeikin, O. A. Kulikova, V. B. Manerov, Physical-chemical conditions for production of combined Alkyd-Acrylic dispersion. *Macromol. Symp.* 187(2002), 563-571.
20. C.-S. Chern, S.-Y. Lin, L.-J. Chen, S.-Ch. Wu, Emulsion polymerization of styrene stabilized by mixed anionic and nonionic surfactants. *Polymer.* 38(1997), 1977-1984.
21. F. Chu, J. Guillet, A. Guyot, Rheology of concentrated multi-sized poly(St/BA/MMA) lattices. *Colloid. Polymer Sci.* 276(1998), 305-312.
22. M. Schneider, J. Claverie, C. Graillat, T. F. McKenna, High solids content emulsions. I. A study of the influence of the particle size distribution and polymer concentration on viscosity. *J. Appl. Polym. Sci.* 84(2002), 1878-1896.
23. J. Jan-Erik, O. J. Karlsson, H. Hassander, B. Tornell, Semi-continuous emulsion polymerization of styrene in the presence of poly(methyl methacrylate) seed particles. Polymerization conditions giving core-shell particles. *Europ. Polym. J.* 43(2007), 1322-1332.
24. E. Ginsburger, F. Pla, C. Fonteix, S. Massebeuf, P. Hobbes, P. Swaels, Modelling and simulation of batch and semi-batch emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate. *Chem. Eng. Sci.* 58(2003), 4493-4514.
25. J. Zeaiter, J. A. Romagnoli, G. W. Barton, V. G. Gomes, B. S. Hawket, R. G. Gilbert, Operation of semi-batch emulsion polymerization reactors: Modeling, validation and effect of operating conditions. *Chem. Eng. Sci.* 57(2002), 2955-2969.
26. S. Sajjadi, B. W. Brooks, Semibatch emulsion polymerisation reactors: polybutyl acrylate case study. *Chem. Eng. Sci.* 55(2000), 4757-4781.
27. K. Tauer, A. M. I. Ali, U. Yildiz, M. Sedlak, On the role of hydrophilicity and hydrophobicity in aqueous heterophase polymerization. *Polymer.* 46(2005), 1003-1015.
28. S. Oprea, T. Dodita, Influence of agitation during emulsion polymerization of acrylic-styrene latexes on end product properties. *Prog. Org. Coat.* 42(2001), 194-201.
29. S. Sajjadi, F. Jahanzad, Nanoparticle formation by highly diffusion-controlled emulsion polymerisation. *Chem. Eng. Sci.* 61(2006), 3001-3008.
30. J. Edward Glass, Technology for Waterborne Coatings. ACS symposium, Chapter 2,4 . (1997).
31. C. Wang, F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, C. Gauthier, J. P. Chapel, Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends. *Polymer.* 46(2005), 1113-1124.
32. J. M. Stubbs, D. C. Sundberg, A round robin study for the characterization of latex particle morphology-multiple analytical techniques to probe specific structural features. *Polymer.* 46 (2005), 1125-1138.
33. S. Crra, A. Sliepevich, A. Canevarolo, S. Carra, Grafting and adsorption of poly (vinyl) alcohol in vinyl acetate emulsion polymerization. *Polymer.* 46(2005), 1379-1384.
34. K. Doeren, W. Freitag, D. Stoye, Water-borne coatings- The environmentally-friendly alternative. Hanser-Gardner

- Publications, (USA), (1994).
35. An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry, by Infrared spectroscopy Atlas working committee, (1991).
 36. Z. W. Wicks, Jr., F. N. Jones, S. P. Pappas, D. A. Wicks, Organic Coatings: Science and Technology. 3rd Edition, Wiley Pub. (2007).
 37. J. Huybrechts, P. Bruylants, A. Vaes, A. De Marre, Surfactant-free emulsions for waterborne two-component polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 38(2000), 67-77.
 38. O. Elizalde, M. Vicente, C. Plessis, J. R. Leiza, J. M. Asua, Knowledge-based control of emulsion polymerization: Tailoring adhesive properties. *JCT. Res.* 1(2004), 45-51.
 39. D. I. Lee, F. B. Chen, Development of VOC-free, high- T_g latex binders by a high-temperature water-extended latex technology. *J. Coat. Technol. Res.* 4(2007), 161-165.
 40. C. K. Schoff, Coatings clinic: zeta potential. *JCT Coat. Tech.* 4(5)(2007), 64.
 41. Conference proceedings: Latex 2002, International conference on latex and Latex based products, RAPRA Technology publication, paper 15: "polymer emulsions based on pure Acrylics for pressure sensitive adhesives", (2002), 185-197.
 42. E. Arda, Ö. Pekcan, effect of molecular weight on packing during latex film formation. *J. Colloid Interfac. Sci.* 234(2001), 72-78.