



شهرشگاه پلیمر و ترشیمی ایران

پژوهشکده فرآیند

تهیه لاتکس های هیبریدی کوپلیمر آکریلیک-استایرن و پلی دی متیل سیلوکسان و
بررسی خواص فیلم نهایی

رساله دکتری رشته مهندسی صنایع پلیمر

جابر خانجانی

استاد راهنما

دکتر محمد جلال الدین ظهوریان مهر

دکتر شهلا پازکی فرد

تابستان ۱۳۹۶

چکیده

مقاومت در برابر جذب آلودگی و شرایط جوی در پوشش‌های آب پایه از جمله خواص کاربردی مهم محسوب می‌شود. به منظور بهبود این خواص در پوشش‌های آب پایه متداول، در این تحقیق سنتز، بهینه‌سازی و اختلاط دو رزین امولسیون آکریلیک-استایرن و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان (PDMS) مد نظر قرار گرفته است. لاتکس‌های PDMS با دو اندازه ذره مختلف در گستره امولسیون‌های ماکرو و میکرو تهیه شد. در تهیه میکروامولسیون مذکور برای اولین بار از آکریل آمید به عنوان پایدارکننده استفاده شد. در تهیه امولسیون‌ها نوع و میزان امولسیفایرها، غلظت مونومر D4، سرعت تزریق مونومر و دمای پلیمریزاسیون به عنوان عوامل متغیر در بهینه‌سازی لاتکس به لحاظ پایداری و درصد تبدیل در نظر گرفته شد. سنتتیک پلیمریزاسیون هردو سیستم ماکرو و میکرو بررسی گردید. شیمی و وزن مولکولی رزین‌های تهیه شده به ترتیب با FTIR و GPC ارزیابی شد. ماکرو PDMS در اندازه ذره متوسط ۸۸ نانومتر و میکرو PDMS در اندازه ذره متوسط ۱۹ نانومتر تهیه شد.

در مرحله دوم امولسیون‌های PDMS در مقادیر مختلف (۱۰ تا ۹۰ درصد) با امولسیون آکریلیک-استایرن بهینه‌سازی شده مخلوط گردید. شفافیت و پیوستگی از لحاظ بصری مبنای انتخاب درصد بهینه مخلوط قرارداد شد و در هردو مخلوط آکریلیک/ماکرو PDMS و آکریلیک/میکرو PDMS نسبت وزنی اختلاط بهینه ۲۰/۸۰ به عنوان نسبت بهینه در نظر گرفته شد. خواص فیزیکی-مکانیکی فیلم‌های حاصل از مخلوط‌های بهینه با آزمون آنالیز دینامیکی-مکانیکی حرارتی (DMTA) و آزمون تنش-کرنش (SSA) ارزیابی شد. نتایج آزمون DMTA در نسبت بهینه اختلاط آکریلیک/ماکرو PDMS و آکریلیک/میکرو PDMS (۲۰/۸۰) نشان داد که افزایش PDMS به فیلم لاتکس آکریلیک-استایرن باعث کاهش دمای انتقال شیشه‌ای از ۱۴/۲ به ۱۱/۳ درجه سانتیگراد و افزایش مدول الاستیک گردیده است. فیلم حاصل از مخلوط آکریلیک/ماکرو PDMS از استحکام کششی ۷ مگاپاسکال و ازدیاد طول در پارگی ۶۹۰٪ و فیلم حاصل از مخلوط آکریلیک/میکرو PDMS از استحکام کششی ۷/۲ مگاپاسکال و ازدیاد طول در پارگی ۷۱۰٪ برخوردار بوده‌اند. همچنین با بررسی خواص حرارتی فیلم مخلوط لاتکس‌های آکریلیک-استایرن و ماکروامولسیون‌های سیلیکون با اندازه ذرات متفاوت از طریق تست آنالیز DMTA تنها یک پیک تانژانت اتلاف در هر دو مورد پدیدار شد که نشان دهنده تک فاز بودن فیلم حاصل از اختلاط دو امولسیون آکریلیک و PDMS بوده است. این نتیجه را می‌توان به نفوذ مناسب ذرات امولسیون دو پلیمر مذکور در مرحله تشکیل فیلم و امتزاج‌پذیری در مقیاس مولکولی ربط داد.

در مرحله آخر، به منظور ارزیابی قابلیت استفاده از مخلوط‌های تهیه شده در پوشش‌های نمای آب پایه، میزان پذیرش رنگدانه دی‌اکسید تیتانیوم با اندازه‌گیری شاخص قابلیت دیسپرس‌کنندگی لاتکس (LDI) ارزیابی و با نمونه Acronal ۲۹۰D شرکت BASF به عنوان یک نمونه تجاری با کاربرد در پوشش نما مقایسه گردید. مقادیر LDI اندازه‌گیری شده در مخلوط لاتکس‌های آکریلیک/ماکرو PDMS و آکریلیک/میکرو PDMS به ترتیب ۱۰/۸ و ۹/۵ تعیین گردید که در مقایسه با LDI=۱۲/۵ در لاتکس Acronal ۲۹۰D، حاکی از ظرفیت بارگذاری رنگدانه‌ای خوب مخلوط لاتکس‌ها بود.

سپس پوشش آب پایه‌ای با ۱۰٪ PVC از رزین‌های آکریلیک-استایرن، آکریلیک-استایرن/ماکرو PDMS، آکریلیک-استایرن/میکرو PDMS و Acronal ۲۹۰D تهیه و خواص پوششی آنها شامل جذب آلودگی، مقاومت در برابر هوازگی و ثبات شستشوی تر مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که استفاده از مخلوط آکریلیک-استایرن/میکرو PDMS منجر به بهبود مقاومت در برابر جذب آلودگی و هوازگی پوشش‌های آب پایه خواهد شد.

کلمات کلیدی: مخلوط امولسیونی، آکریلیک-استایرن، ماکرو سیلیکون، میکروسیلیکون، جذب آلودگی، مقاومت هوازگی

فصل اول

کلیات

۱-۱- مقدمه

برای اعمال پوشش‌های آلی روی زیرآیند اهداف متعددی وجود دارد که می‌توان در حالت کلی آن را به دو دسته تقسیم‌بندی کرد. دسته نخست به کاربردهای جسمی که پوشش بر روی آن اعمال می‌شود مربوط می‌باشد که از جمله آنها، زیبایی زیرآیند و محافظت زیرآیند در مقابل عوامل مخرب می‌باشد و دسته دوم به کاربرد خود پوشش مربوط است که از جمله آنها می‌توان به پوشش نماها، خطوط راهنمای جاده‌ها و ... اشاره نمود. در دسته نخست پوشش‌ها می‌توانند به اجسام زیبایی ظاهری نظیر فام و براقیت دهند، ولی اهمیت حیاتی آنها به خاطر محافظت جسم مورد نظر در برابر عوامل محیطی نظیر رطوبت، تابش، تخریب بیولوژیکی یا آسایش‌های مکانیکی و شیمیایی است. در حالی که در دسته دوم بیشتر مقاومت و عمر مفید خود پوشش در مقابل عوامل محیطی، سایش و ضربه مطرح می‌باشد [۱].

میزان موثر بودن پوشش در محافظت از آسیب‌های طبیعی به عواملی نظیر نوع ساختار شیمیایی و کیفیت پوشش، ویژگی‌های زیرآیند، فصل مشترک زیرآیند/پوشش و شرایط محیطی بستگی دارد.

۱-۲- پوشش‌های نمای آب‌پایه

پیشرفت‌های اخیر در پوشش‌های نما نیاز برای مقاومت در برابر هوازدهی بالاتر و جذب آلودگی کمتر را افزایش داده است. پوشش‌های آکرلیک آب پایه به دلیل دوستدار محیط زیست بودن ایده آل هستند. کوپلیمرهای آکرلیک-استایرن به طور گسترده‌ای برای این هدف به دلیل ویژگی‌های خاص مورد استفاده قرار گرفته اند. با این وجود، جذب آلودگی و ویژگی‌های مکانیکی یک مشکل اساسی در این پوشش‌ها می باشند. یک حجم بزرگ و فزاینده‌ای از مقالات برای حل این مشکل مواد با انرژی سطحی پایین را به ساختار رزین و فرمولاسیون پوشش اضافه کرده‌اند. روش‌های بررسی شده شامل استفاده از: ۱- رزین‌های کاملاً فلوردار شده [۲] یا رزین‌های سیلیکونی [۳] در پوشش‌ها، ۲- رزین‌های سیلیکون‌دار شده یا تا قسمتی فلورینه شده از طریق افزایش فلورین [۴] یا مونومرهای سیلیکونی در مورفولوژی هسته-پوسته [۵-۷]، عوامل جفت کننده سیلانی مانند وینیل آلکوکسی سیلان‌ها به درون پیکربندی پیوندهای آکرلیک یا اورتان [۸] و پیوند زدن گروه‌های سیلیکونی یا فلورین به پیکربندی پلیمرهای آلی معمول [۹]، ۳- افزودنی‌هایی مانند پلی‌سیلوکسان‌های اصلاح شده از طریق شیمی آلی و فلوروسورفاکتانت‌ها برای کاهش انرژی سطحی پوشش‌ها [۱۰] و در آخر، ۴- اختلاط فیزیکی پلیمرها [۱۱]. هزینه بالا، آلودگی محیطی و کارآمدی پایین ترکیبات فلورین باعث شده است که محققین توجه بیشتری به سیلیکون‌ها داشته باشند.

۱-۳- پلیمرهای آکرلیک-سیلیکون

پوشش‌های محتوی سیلیکون سالهاست به دلیل اینکه سیلیکون‌ها به طور گسترده‌ای برای بهبود کارایی گستره فراوانی از پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفته اند بسیار زیاد مورد توجه قرار گرفته‌اند. رزین‌های سیلیکونی خواص جالب فراوانی را دارند از قبیل: انعطاف پذیری، انرژی سطحی پایین، خواص الکتریکی عالی، مقاومت بالا در مقابل هوازدهی، ضد شعله و پایداری حرارتی و شیمیایی بالا [۱۲] از طرف دیگر رنگ‌های ساختمانی بر پایه آکرلیک‌ها و کوپلیمرهای آکرلیک-استایرن ویژگی‌های بسیار جالبی مانند: تشکیل فیلم خوب، براقیت، وضوح و شفافیت، و خواص مکانیکی بالا را دارند. ولی به دلیل اینکه مقاومت بسیار پایینی در برابر نور UV، دماهای بالا، آب و به طور کلی هوازدهی دارند کاربردهای آنها را در شرایط بیرونی و ساختمانی محدود کرده است [۱۳، ۱۴]. همچنین استفاده از سیلیکون‌ها به دلیل استحکام کششی و خواص مکانیکی پایین آنها زیاد مطلوب نیست. بنابراین به نظر می رسد که پوشش‌های بر پایه رزین آکرلیاتی اصلاح شده با رزین‌های سیلیکونی (پلی سیلوکسان‌ها) و به عبارت دیگر افزودن پلی سیلوکسان‌ها به سامانه آکرلیکی تشکیل دهنده فیلم از مزیت‌های برطرف کردن مشکل قیمت بالای رزین‌های سیلیکونی و مقاومت پایین رزین‌های آکرلیکی در مقابل گرما، آب و به طور کلی شرایط بیرونی برخوردار می شود [۱۵، ۱۶].

از این رو پوشش‌های حاوی رزین‌های آکریلیک اصلاح شده با سیلیکون به پوشش‌های مقاوم در مقابل هوازگی و رنگ‌نماهای بیرونی معروف شده‌اند. از آنجایی که چنین پوشش‌هایی کامپوزیت‌هایی از مواد پلیمری آلی و معدنی هستند، کنترل سختی فیلم آن‌ها و اعمال آن‌ها به گستره عظیمی از زیرآیندها آسان است. برای مواد پوششی حاوی رزین‌های آکریلیک-سیلیکون کاربردهای گوناگونی ذکر شده و به صورت تجاری به کار گرفته شده‌اند از قبیل: رنگ‌های سنگ‌نما، رنگ‌های ساختمانی، رنگ‌های بسیار مقاوم در برابر اسید، رنگ‌های بسیار مقاوم در برابر هوازگی، پوشش رویه و پوشش کاغذها برای رنگ‌پذیری بهتر در چاپ. بنابراین افزودن سیلیکون به سامانه‌های آکریلیکی و آکریلیک-استایرنی‌ها در چند دهه اخیر مورد توجه و علاقه فراوانی قرار گرفته است و اختراعات زیادی در این زمینه ثبت گردیده‌اند [۱۳، ۱۶-۱۸]. با مروری بر کارهای انجام گرفته در مراجع علمی می‌توان دریافت که برای افزودن سیلیکون به لاتکس آکریلیکی از روش‌های زیر استفاده کرده‌اند:

۱- پلیمریزاسیون محلول منومرهای سیلیکونی با منومرهای آکریلیکی به روش‌های مختلف و قراردادن سیلیکون در زنجیرهای آکریلیک و سپس استفاده از بایندر ساخته شده در فرمولاسیون پوشش‌های مربوطه به عنوان رنگ‌های بسیار مقاوم در مقابل هوازگی [۱۲، ۱۴، ۱۹-۲۴]

۲- پلیمریزاسیون پراکشی غیر آبی برای تولید دیسپرسیون پلیمرهای آکریلیک غیر آبی اصلاح شده با سیلیکون [۲۵]

۳- اختلاط رزین‌های آکریلیک و سیلیکونی در فرمولاسیون پوشش و تولید رنگ‌های حاصله و بررسی خواص مکانیکی فیلم رنگ‌های ساخته شده [۲۶]

۴- پوشش‌های نانو کامپوزیتی هیبرید نانو ذرات و رزین آکریلیک-سیلیکون با روش تولید پلیمریزاسیون درجا و بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی سطح [۲۷-۲۹]

۵- تکنولوژی پلیمریزاسیون امولسیون منومرهای سیلیکونی در حضور منومرهای آکریلاتی و تولید لاتکس آکریلیک-سیلیکون‌های مربوطه و بررسی خواص فیزیکی-مکانیکی سطح آن‌ها [۳۰-۴۶]

تولیدکنندگان پوشش‌ها در سال‌های اخیر تمایل دارند تا میزان انتشار VOC را به اتمسفر کاهش دهند. پوشش‌های پودری، پوشش‌های پایه آبی، پوشش‌های پخت‌شونده با UV و پوشش‌های با درصد جامد بالا محصولات ایده‌آلی برای کاهش VOC هستند [۲۲]. بنابراین برای چنین پوشش‌های آکریلیک-سیلیکونی به عنوان رنگ

های بسیار مقاوم در مقابل هوازدگی و رنگ‌های ساختمانی این می‌تواند ایده آل باشد تا مانند بقیه رنگ‌ها و فرمولاسیون‌های بر پایه رزین‌های پایه آبی یا قابل انحلال در آب که در حال جایگزینی سیستم‌های پایه حلالی در طی سال‌های اخیر بوده‌اند از طریق فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون و تولید لاتکس‌های آکریلیک-سیلیکون دوستدار محیط زیست به روند کاهش آلودگی‌های محیطی توسعه بخشیده و از طرف دیگر کاهش هزینه‌های ناشی از مصرف حلال‌های آلی گرانقیمت نیز مطرح می‌باشد.

۱-۴- انواع روش‌های افزایش سیلیکون به آکریلیک

همان‌طوری که بحث شد به دلیل اینکه پوشش‌های پایه آبی دوستدار محیط زیست هستند، لاتکس‌ها در طی چند دهه اخیر معمول‌ترین محصولات برای پوشش‌ها بوده‌اند. اصلاح پلی آکریلیک‌ها یا پلی آکریلیک-کو-استایرن‌ها بوسیله سیلیکون یک راه موثر برای اصلاح ویژگی‌های آن‌ها می‌باشد. به همین دلیل است که تعداد زیادی مقاله و کارهای تحقیقاتی روی این موضوع گزارش شده است و همچنین به دلیل بحث‌های تجاری بسیاری از این مطالعات به صورت ثبت اختراع وجود دارند. مرور این مستندات نشان می‌دهد که عموماً ۴ روش به طور عمده استفاده شده است:

۱- کوپلیمریزاسیون منومرهای وینیلی با منومرهای وینیل سیلانی و پلی سیلوکسان‌های با قابلیت پلیمریزه شدن [۳۰-۳۸، ۴۱-۴۳، ۴۶، ۴۷]

۲- ذرات لاتکس کامپوزیت هسته-پوسته، هسته پلی سیلوکسانی با پوسته آکریلاتی، که به طور عمده با پلیمریزاسیون امولسیونی دانه‌ای که عمدتاً ابتدا با تشکیل پلی سیلوکسان به عنوان دانه و سپس با پلیمریزاسیون بقیه منومرهای آکریلاتی به داخل دانه اولیه پلی سیلوکسانی انجام می‌شود [۳۶، ۳۹، ۴۳]

۳- در سال‌های اخیر نیز ذرات لاتکس جدید هسته-پوسته با هسته پلی آکریلاتی یا پلی استایرنی و پلی سیلوکسان به عنوان پوسته به طور موفقیت آمیزی از طریق یک فرآیند خاص پلیمریزاسیون امولسیونی دانه‌ای انجام شده است و ویژگی‌های لاتکس و فیلم آن‌ها نیز بررسی شده است [۳۱، ۳۴، ۴۸، ۴۹].

۴- اختلاط لاتکس‌های آکریلیک و سیلیکون [۵۰-۵۲]

در میان تمام روش‌های ذکر شده، اختلاط فیزیکی رزین‌های آکریلیک/سیلیکون به عنوان یک روش آسان و امکان‌پذیر برای تهیه پوشش‌های مقاوم در برابر هوازدگی شناخته شده‌اند که جهت گیری اصلی در این پروژه نیز بر این روش می‌باشد.

۱-۵- روش‌های تهیه لاتکس آکرلیک-سیلیکون

اختلاط پلیمرها اثبات شده است که یک راه مناسب برای ترکیب ویژگی‌های خوب مواد و جبران نقاط ضعف هر یک از اجزا می‌باشد. با این وجود، اکثر جفت‌های پلیمری در مخلوط‌ها امتزاج‌پذیر نبوده و منجر به جدایی فازی شده‌اند. میزان این جدایی فازی به پارامترهای مختلفی از قبیل غلظت هر یک از اجزا، کشش سطحی بین فازها، وزن مولکولی و تحرک هر یک از اجزا، و عموماً اصلاح حرارتی نمونه‌ها بستگی دارد [۵۰]. در مورد اختلاط پلیمرهای امولسیون، به دلیل مشکل پایداری کلوییدی مخلوط‌های حاصل پیچیدگی بیشتری وجود دارد. زمینه پوشش‌های مقاوم در برابر هوازدگی، که در آن یک پیونده تشکیل فیلم که عموماً از یک پلیمریزاسیون امولسیونی حاصل می‌شود و یک پلیمر سیلیکونی نقش بهبود دهنده خواص را بازی می‌کند، یک تصویر کاملی از این موضوع را ارائه می‌دهد.

فرایند تشکیل فیلم در پوشش‌های آب پایه امولسیونی به خاطر اثر آن بر روی ویژگی‌های فیلم نهایی بسیار حائز اهمیت است. فاکتورهای اساسی که روی این مسئله تاثیر می‌گذارند: سازگاری اجزای پوشش، دمای انتقال شیشه‌ای رزین (T_g)، حداقل دمای تشکیل فیلم (MFFT)، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات امولسیون می‌باشند [۵۰-۵۲]. سازگاری پایین رزین‌های آکرلیک/سیلیکون در مخلوط‌ها [۳۴] روش‌های مختلفی از جمله پیوند زدن سیلان‌ها به ذرات آکرلیک برای کاهش کشش سطحی بین دو فاز مختلف و پیوند عرضی ذرات پلیمری در مرحله انعقاد فرایند تشکیل فیلم بهبود یافته است. یک زمینه جالب در اختلاط لاتکس‌ها، که توسط لپیزرا^۱ و همکارانش [۳۵] مطالعه شده است شامل ترکیب کردن پلیمرهای امولسیونی با دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایین برای دستیابی به ویژگی‌های جالب در فیلم‌ها می‌باشد. آن‌ها در مورد ویژگی‌های تشکیل فیلم و خواص فیزیکی-مکانیکی مخلوط‌های لاتکس‌های با دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایین تحقیق کرده‌اند و گزارش کرده‌اند که یک کسر وزنی معین از پلیمرهای امولسیونی با دمای انتقال شیشه‌ای بالا نسبت به پلیمرهای امولسیونی با دمای انتقال شیشه‌ای پایین باعث ایجاد فیلم‌های شفاف و بدون نقص و همراه با استحکام کششی بالا شده است. اکرسلی^۲ و همکارانش [۳۶] فرایند تشکیل فیلم و خواص فیزیکی-مکانیکی مخلوط‌های لاتکس‌های با دمای انتقال شیشه‌ای بالا و پایین را با هدف بهبود ویژگی مقاومت در برابر فرسایش پوشش‌ها مطالعه کرده‌اند. فنگ^۳ و همکارانش

^۱ Lepizzera et al

^۲ Eckersley et al

^۳ Feng et al

[۳۷] تشکیل فیلم مخلوط پلی متیل متاکریلات و پلی نرمال-بوتیل آکریلات را با دماهای انتقال شیشه‌ای بالا و پایین بررسی کرده اند و متوجه شدند که ذرات پلی متیل متاکریلات شکل اصلی کروی خود را در مخلوط بازیابی می کنند. مخلوط یکدست ذرات پلی متیل متاکریلات باعث ایجاد فیلم های شفاف می شود در حالی که فیلم های کدر به خاطر تشکیل خوشه هایی از ذرات پلی متیل متاکریلات حاصل می شود. چوالیر^۱ و همکارانش [۵۳] ویژگی های فیلم مخلوط امولسیون پلی استایرن/پلی نرمال بوتیل آکریلات را با استفاده از پراکنش نوترونی در زاویه کوچک (SANS) ارزیابی کردند. از تشکیل خوشه در مرحله انعقاد فرایند تشکیل فیلم در دماهای بالاتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلی استایرن با به کارگیری موفولوژی هسته-پوسته همان مخلوط جلوگیری شد. اثر چند قله ای بودن توزیع اندازه ذرات لاتکس بر فرایند تشکیل فیلم و در نتیجه ویژگی های نهایی فیلم در متون علمی مورد مطالعه قرار گرفته است [۵۴-۵۷]. کرتون^۲ و همکارانش [۵۸] قابلیت تغییر شکل و توزیع یکنواخت ذرات در ترکیب های متفاوت ذرات سخت و نرم با اندازه ذرات متفاوت را مطالعه کردند. مشاهده شد که یک کسر حجمی بحرانی از ذرات کوچک برای تشکیل فیلم یکنواخت و همراه با کمترین نقص در شیرابه های با توزیع اندازه ذرات دو قله ای مورد نیاز است. همچنین، فشردگی^۳ ضعیف شیرابه های با اندازه ذرات بزرگ منجر به ایجاد حضراتی در فیلم می شود و بنابراین ویژگی های فیلم نهایی تضعیف می شود. گنورتز^۴ و همکارانش [۵۹] اثر دو قله ای بودن توزیع اندازه ذرات را بر روی حداقل دمای تشکیل فیلم (MFFT) لاتکس های پلی نرمال بوتیل آکریلات مطالعه کردند. آن ها دریافتند که فیلم های با MFFT یکسان ولی ویژگی های فیلم بهبود یافته می تواند از طریق ایجاد توزیع اندازه ذرات مناسب حاصل شود.

۱-۶- اهمیت موضوع و اهداف پروژه

در میان تمام روش های ذکر شده برای اصلاح خواص پوشش های حاصله بر پایه لاتکس آکریلیک، اختلاط فیزیکی رزین های آکریلیک/سیلیکون به عنوان یک روش آسان و امکان پذیر برای تهیه پوشش های مقاوم در برابر هوازدگی شناخته شده اند که جهت گیری اصلی در این پروژه نیز بر این روش می باشد. همچنین این مسئله حائز اهمیت است که پلیمر سیلیکونی در تمام سطح فیلم لاتکس و بالک فیلم به صورت یکنواخت توزیع شده

^۱ Chevalier et al

^۲ Creton et al

^۳ Packing

^۴ Geurts et al

باشد تا هم از مهاجرت و تجمع ذرات سیلیکونی در سطح فیلم جلوگیری شود و هم خواص الاستیک خوب سیلیکون با توزیع یکنواخت در بالک سیستم خواص فیزیکی مکانیکی کوپلیمر آکرلیک-استایرن را تحت تاثیر قرار دهد. در این پژوهش اثر اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات در مخلوط لاتکس های کوپلیمر آکرلیک-استایرن و هموپلیمر سیلیکون بر روی فرایند تشکیل فیلم و ویژگی های نهایی فیلم بررسی شده است. به عبارت دیگر در این پروژه سعی می شود که با سنتز پلی دی متیل سیلوکسان های با اندازه ذرات کوچکتر و افزایش آن ها به لاتکس کوپلیمر آکرلیک-استایرن تشکیل فیلم عاری از هرگونه نقصی و با شفافیت حاصل شود. سپس پس از اطمینان حاصل کردن از توزیع مطلوب ذرات سیلیکون در تمام سطح و عمق فیلم و تشکیل فیلم مطلوب با تعیین نسبت بهینه اختلاط، پوشش نما که هدف عمده کاربرد این سیستم اصلاح شده می باشد بر پایه این لاتکس های اصلاح شده تهیه شد و خواص نهایی پوشش از جمله جذب آلودگی و مقاومت در برابر هوازدگی مورد بررسی قرار گرفت تا اثر حضور سیلیکون در پوشش ها در بهبود این خواص تعیین گردد.

۱-۷ معرفی فصول

در فصل دوم این رساله تئوری های مربوط به انواع روش های پلیمریزاسیونی بیان و سپس مروری بر کارهای انجام شده در متون علمی انجام گردیده است. در فصل سوم مواد به کار گرفته شده و روش های پلیمریزاسیون امولسیونی برای سنتز لاتکس ها و سپس بهینه سازی فرایند اختلاط آن ها و ساخت پوشش های نما بر پایه مخلوط لاتکس ها و در نهایت روش های آنالیز به کار گرفته شده بیان شده اند. در فصل چهارم نتایج حاصل از پلیمریزاسیون های انجام شده، بررسی فرایند اختلاط لاتکس ها و فیلم حاصله، و در نهایت نتایج بررسی خواص پوششی حاصل از پوشش های ساخته شده بر پایه مخلوط لاتکس ها آورده شده است. در فصل پنجم، خلاصه ای از نتایج حاصله در پژوهش آورده شده و در نهایت پیشنهادهایی برای ادامه کار بیان گردیده است.

فصل دوم

مروری بر منابع و مقالات

۲-۱ مقدمه

پیشرفت‌های اخیر در زمینه پوشش‌های نما نیاز به پوشش‌های مقاوم در برابر هوازدگی و جذب آلودگی را افزایش داده اند [۲-۴]. برای بهبود مقاومت در برابر جذب آلودگی پوشش‌ها یکی از این روش‌ها استفاده می‌شود. یک روش این است که فرمولاسیون‌های رنگ با غلظت حجمی رنگدانه (PVC) پایین‌تر از غلظت حجمی رنگدانه بحرانی (CPVC) تهیه شود [۵-۷]. با افزایش PVC به بالای CPVC، حجم فضای خالی و خلل و فرج‌ها در پوشش افزایش می‌یابد درحالی‌که کارایی کلی پوشش از جمله مقاومت در برابر جذب آلودگی کاهش می‌یابد. روش دیگر استفاده از پوشش‌های Self-Chalking می‌باشد که در آن فیلم پوشش‌ها در اثر مجاورت با اکسیژن اتمسفر، تابش UV، گرما و بارش باران فرسایش یافته است. فرسایش منجر به یک سطح جدید در پوشش‌ها با ظاهر تمیز می‌گردد. این روش دارای ضعف‌هایی از قبیل سرعت فرسایش نسبتاً پایین و همچنین حفظ

رنگ ضعیف می باشد. یک روش دیگر اصلاح سطح پوشش ها می باشد به طوری که چسبندگی ذرات گرد و غبار، آلودگی و خاک تضعیف شود [۵]. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، دانسیته پیوند عرضی و کاهش انرژی سطحی پوشش ها و همچنین اختلاط پلیمرهای سخت تر یا افزودنی‌ها به ترکیب پوشش همگی روش‌های مختلفی هستند که برای کاهش تجمع خاک یا گرد و غبار بر روی سطح پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفته اند. همچنین، مقاومت در برابر جذب آلودگی یک فیلم توسط زبری سطح پوشش می تواند تحت تاثیر قرار گیرد.

در رنگ‌های آب پایه فاکتورهای مختلفی از جمله دمای انتقال شیشه‌ای، مورفولوژی و سختی رزین‌های استفاده شده در پوشش‌ها و همچنین ویژگی‌های تشکیل فیلم پوشش‌ها ویژگی‌های جذب آلودگی را تحت تاثیر قرار می دهد [۶]. پوشش‌های آب پایه به دلیل جذب آلودگی سطوح موئینگی تشکیل شده در طول فرایند تشکیل فیلم به طور کلی پتانسیل بالاتری برای جذب آلودگی در مقایسه با پوشش‌های حلال پایه دارند [۱۱، ۱۲].

پوشش‌های آکرلیک آب پایه به دلیل دوستدار محیط زیست بودن و توانایی حفظ رنگ عالی زمانی که در شرایط محیطی قرار می گیرند ایده آل هستند. کopolymerهای آکرلیک-استایرن به طور گسترده‌ای برای این هدف به دلیل ویژگی‌های خاص آن‌ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۸]. با این وجود، خواص مکانیکی و مقاومت در برابر جذب آلودگی هنوز یک مشکل اساسی در این پوشش‌ها هستند.

یک حجم عظیم و در حال رشد از متون علمی این مشکل را از طریق معرفی مواد با انرژی سطحی پایین به درون ساختار رزین و فرمولاسیون پوشش مورد مطالعه قرار داده اند. این روش‌ها می‌توانند به گروه‌های مختلف طبقه بندی شوند که شامل: الف) رزین‌های به طور کامل فلئورینه شده [۹] یا رزین‌های سیلیکونی در پوشش‌ها [۱۰]، ب) رزین‌های به طور جزئی فلئورینه یا سیلیکونه شده در پوشش‌ها از طریق معرفی مونومرهای فلئورینه [۱۱] یا سیلیکونی در مورفولوژی‌های مختلف، عوامل جفت‌کننده سیلانی مانند وینیل آلکیل سیلان‌ها در پیکربندی پیوندهای آکرلیک یا اورتانی [۸] و پیوند زدن گروه‌های سیلیکون یا فلئورین بر روی پیکربندی پلیمرهای عالی معمول، ج) افزودنی‌هایی مانند پلی‌سیکوسان‌ها و فلئوروسورفاکتانت‌های اصلاح شده برای کاهش انرژی سطحی پوشش‌ها [۶۰]، و در نهایت، د) اختلاط فیزیکی پلیمرها [۵۰-۵۲]. قیمت بالا، آلودگی محیطی و راحت نبودن کار کردن با ترکیبات فلئورین باعث شده است تا محققان توجه بیشتری به ترکیبات سیلیکون داشته باشند.

به دلایل زیست محیطی پلیمریزاسیون امولسیون برای سنتز لانتکس‌های آکرلیک و سیلیکون استفاده شده و سپس با استفاده از بهینه سازی اختلاط آن‌ها، مخلوط بهینه برای تهیه پوشش‌های آب پایه استفاده شده و سپس خواص نهایی پوشش بررسی شد. به همین دلیل در ادامه ابتدا مروری بر پلیمریزاسیون امولسیون انجام شده و سپس مقالاتی که در این زمینه پژوهش انجام داده اند بررسی گردید.

۲-۲ پلیمریزاسیون امولسیون

از آغاز معرفی لاتکس‌ها در ابعاد صنعتی در اواسط دهه ۱۹۳۰، پلیمریزاسیون امولسیون به یک فرایند بسیار گسترده برای تولید لاتکس‌های سنتزی تبدیل شده است. امروزه میلیون‌ها تن از لاتکس‌های پلیمری سنتزی توسط فرایند پلیمریزاسیون امولسیون برای کاربرد به عنوان پلیمرهای تجاری در یک محدوده وسیعی از کاربردها مانند لاستیک سنتزی، پلیمرهای مقاوم در برابر ضربه، ضدکف‌های بر پایه شیرابه، رنگ‌های آب پایه، پوشش‌های کاغذ، آهار پشت فرش، چسب‌ها، پیوندها برای منسوجات غیر بافتنی، افزودنی‌های پوشش‌های محافظتی برای مصالح ساختمانی مانند سیمان پرتلند، بتن و مورتار، و درزگیرها و چسب‌ها تهیه شده‌اند. لاتکس‌ها همچنین برای یک تعداد فزاینده‌ای از کاربردهای ویژه مانند تست‌های تشخیصی، نشانه‌گذاری سلولی بیولوژیکی، سیستم‌های انتقال دارو، جداسازی‌های کروماتوگرافی، نشانه‌گذاری سلولی بیولوژیکی، و به عنوان استانداردهای کالیبراسیون اندازه برای بسیاری از تجهیزات مانند شمارش‌گرهای خونی و میکروسکوپ‌های الکترونی ساخته شده‌اند [۶۱].

پیشرفت‌های اساسی در پلیمریزاسیون امولسیون حوالی جنگ جهانی دوم در نتیجه تلاش‌های مشترک فشرده بین صنعت، دانشگاه و آزمایشگاه‌های دولتی شروع شد. این تلاش‌های اولیه به یک فرایند صنعتی پایدار برای تولید لاستیک مصنوعی مورد نیاز جنگ، همچنین توسعه تصویر مکانیسمی و اولین نظریه نیمه کمی توصیف‌کننده هسته‌گذاری ذرات و رشد آنها در طول فرایند پلیمریزاسیون امولسیون منجر شد. از آن به بعد، تعداد زیادی از مقالات و ثبت اختراعات هر ساله ظاهر شده‌اند که جنبه‌های مختلف پلیمریزاسیون امولسیون و تکنولوژی لاتکس را مورد بررسی قرار می‌دهد [۶۱].

پیش از بررسی روش‌های پلیمرشدن امولسیون، و برای اجتناب از کاربرد اصطلاحات مشابه به جای هم و تفکیک قائل شدن میان آنها، لازم است مروری اجمالی بر تعاریف رایج و آیوپاک برای انواع امولسیون و مقایسه میان آنها داشته باشیم. اما به دلیل محدودیت حجم رساله، این مطلب به اختصار و به صورت پیوست ارائه شده است (پیوست الف و ب).

۱-۲-۲ پلیمریزاسیون امولسیون متداول

Abstract

Dirt-pickup and weathering resistance in water based coatings are of importance from applicable properties' point of view. In this research, synthesis, optimization and blending of acrylic-styrene emulsion resins with emulsion resins of PDMS were investigated. PDMS latexes were synthesized in two different sizes. For preparing this PDMS latex, Acryl amide was used as stabilizer for the first time. To do so, type and content of emulsifiers, D4 monomer concentration, monomer charging rate and polymerization temperature were checked as varying factors in optimization of polymerization regarding conversion percentage and latex stability. Polymerization kinetics of both polymerizations, macro and micro, were investigated. Chemistry and molecular weight of the prepared resins were evaluated using FTIR and GPC, respectively. Macro PDMS and micro PDMS were synthesized with average particle sizes of 88 and 19 nm, respectively.

In second stage, PDMS emulsion in different ratios (0/100 to 100/0) was blended with acrylic-styrene latex. Transparency and cohesion of the blends films were two key parameters for selecting optimized blending ratio. In cases, acrylic-styrene/ macro PDMS and acrylic-styrene/ micro PDMS, 80/20 was selected as optimized ratio. Physical and mechanical properties of the blends films were tested using stress-strain and DMTA techniques. Latex blends formed a film in presence of PDMS macroemulsion having tensile strength of 7 mPa and elongation at break of 690%, and a film in presence of PDMS microemulsion having tensile strength of 7.2 mPa and elongation at break of 710% . DMTA analysis also showed that increase of PDMS groups into acrylic-styrene latex films caused a decrease in T_g and an increase in elastic modulus. Furthermore, with investigation of thermal properties of blends films of acrylic-styrene and PDMS latexes with different particle sizes using DMTA, only one $\text{Tan } \delta$ peak were seen in both cases showing an appropriate blending and penetration of polymer chains and consequently, formation of one hybrid polymer phase.

Finally, evaluating potential application of the blends prepared in water based coatings, titanium dioxide loading capacity was investigated through testing latex dispersability index and comparison with Acronal 290D latex. LDIs calculated were 10.8 and 9.5 in acrylic-styrene/ macro PDMS and acrylic-styrene/ micro PDMS cases proving good pigment loading capacity of these blends in comparison with the calculated LDI for acronal 290D, 12.5. Then, water based coating with PVC of 10% were formulated based on acrylic-styrene, acrylic-styrene/ macro PDMS and acrylic-styrene/ micro PDMS and acronal 290D latexes, respectively, and coating properties including dirt-pickup resistance, weather resistance and wet scrub were analyzed and compared. The results obtained showed that using acrylic-styrene/ micro PDMS blend will result in improved dirt pickup and weather resistance.

Key words: Dirt pickup, Acrylic-styrene latex, silicone emulsion, latex blends, weatherability



Iran Polymer and Petrochemical Institute

Faculty of Processing

**Preparation of hybrid latexes of acrylic-styrene copolymer and
polydimethyl siloxane and investigation of films' final properties**

Supervisors:

Dr. M.J. ZohurianMehr

Dr. Sh. Pazokifard

By:

JaberKhanjani

Ph.D.

September 2017

Preparation of hybrid latexes of acrylic-styrene copolymer and polydimethyl siloxane and investigation of films' final properties

JabaKhanjani

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement of Iran Polymer and Petrochemical Institute for the degree of
Doctor of philosophy

April 2017

Acknowledgements

I would like to express my sincere gratitude to my supervisors, Dr. Zohurian Mehr and Dr. Pazokifrad.

Thanks are due to the members of Adhesive and Resin Department, and also Surface and Coating department for their help and assistance.

I wish to express my thanks to Simab Resin and Razi Chemical Company for supply of the monomers, emulsifiers and additives.

Many thanks to Dr. Khorasani for very helpful comments and solutions he kindly provided me with during the project.



Iran Polymer and Petrochemical Institute

**Preparation of hybrid latexes of acrylic-styrene copolymer and polydimethyl
siloxane and investigation of films' final properties**

A Thesis

Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of philosophy

By:

JaberKhanjani

Evaluated and Approved by the Thesis Committee, on

- 1- M.J ZohurianMehr Prof. (supervisor)
- 2- S. Pazokifard Assist. Prof. (supervisor)
- 3- H. Salehi, Assoc. Prof. (Int. Examiner)
- 4- A. Mahdavian, Prof. (Int. Examiner)
- 5- M.khorasani, Assist. Prof.(Ext. Examiner)
- 6- M. Mohseni, Prof. (Ext. Examiner)

Department Graduate Coordinator