

پلیمریزاسیون به کمک امواج فراصوت

سحر شیوایی، فرهنگ عباسی*

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، پژوهشکده مواد پلیمری

پیام‌نگار: f.abbasi@sut.ac.ir

چکیده

امواج فراصوت، امواج صوتی با فرکانس بالا هستند که به طور گسترده در پزشکی و تسهیل واکنش‌های شیمیایی، به ویژه واکنش‌های پلیمریزاسیون، به کار می‌روند. با استفاده از امواج فراصوت، برخی از مونومرها می‌توانند بدون نیاز به آغازگرهای رایج پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد در سامانه امولسیون پلیمریزه شوند. در این مقاله نتایج پژوهش‌های انجام شده در سه بخش: (۱) ماهیت و منبع تولید رادیکال آزاد، (۲) اثرات انواع حفره‌زایی و (۳) وابستگی سرعت پلیمریزاسیون و وزن مولکولی به توان خروجی، شدت جریان گاز خنثی، نوع و غلظت عامل سطح فعال، و غلظت مونومر در پلیمریزاسیون به کمک امواج فراصوت مورد بررسی قرار گرفته است. از آنجایی که در یک سامانه‌ی فراصوتی، پلیمریزاسیون و تخریب بطور همزمان صورت می‌گیرند، پلیمریزاسیون امولسیون فراصوتی، فرایندی پیچیده است. نتایج تحقیقات انجام شده نشان می‌دهد که مواد فعال در سطح یونی، نقش مهمی در پلیمریزاسیون فراصوتی دارند و با استفاده از شدت جریان زیاد گاز نیتروژن در مدت کوتاه، درصد تبدیل افزایش می‌یابد. در صورتی که توان خروجی در محدوده‌ی آستانه‌ی حفره‌زایی و قله‌ی حفره‌زایی باشد، افزایش توان، موجب افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود. کاهش غلظت مونومر نیز به افزایش سرعت پلیمریزاسیون کمک می‌کند.

کلمات کلیدی: فراصوت، پلیمریزاسیون، آغازگر، امولسیفایر، حفره‌زایی

۱- مقدمه

امواج فراصوت، امواجی با فرکانس بالاتر از محدوده‌ی شنوایی متوسط انسان‌ها هستند، و بسته به فرکانس‌شان به دو دسته‌ی تخریبی (kHz تا ۱۵ MHz) و غیر تخریبی (۵ MHz تا ۱۰ MHz) تقسیم‌بندی می‌شوند [۱-۳]. امواجی با شدت کم و یا فرکانس بالا نسبت به انواع پیوندهای شیمیایی بی‌اثر هستند. همانگونه که در شکل (۱) نشان داده شده است، انرژی امواج فراصوت از حیث مدت واکنش، فشار و انرژی در واحد مولکول، با منابع انرژی‌های سنتی متفاوت است [۴]. امواج فراصوت با فرکانس بالا کاربردهای زیادی در علم پزشکی پیدا کرده‌اند. اما، امواج فراصوت با فرکانس پایین و شدت بالا حالت محیط

را تغییر می‌دهند و از آنجایی که قابلیت شکست و یا تشکیل پیوندهای شیمیایی دارند در سنتز مواد، نقش مهمی پیدا کرده‌اند. محدوده‌ی فرکانس این امواج بین ۱۶ تا ۹۰۰ kHz می‌باشد [۵].

۲- سونوشیمی همگن (حفره‌زایی در مایع خالص)

امواج فراصوت دارای دو چرخه متناوب می‌باشند که در یکی - چرخه‌ی تراکم - چگالی افزایش و در دیگری - چرخه‌ی ترقیق - چگالی کاهش می‌یابد. با عبور موج از درون یک مایع، این چرخه‌ها مجدداً میان لایه‌های محیط ایجاد می‌شوند (شکل (۲)).

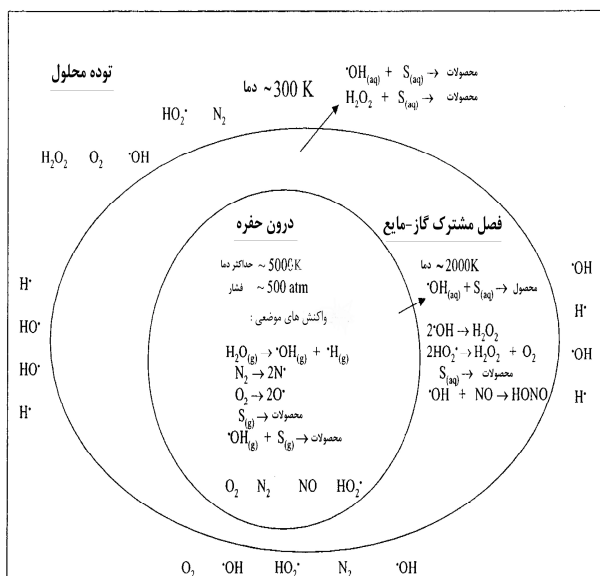
چگالی مایع (ρ) و سرعت صوت (c) دارد:

$$P_A = \sqrt{2 \times \rho \times c \times I_{US}} \quad (2)$$

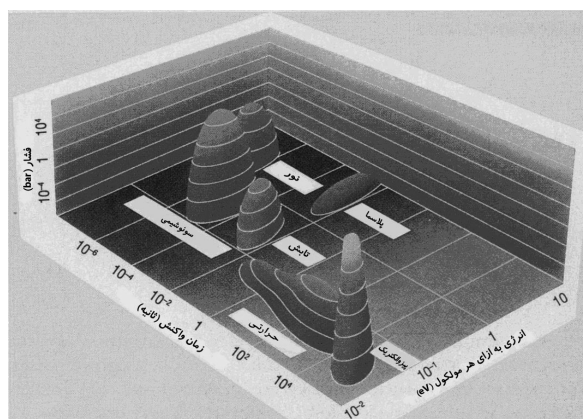
از آنجایی که سرعت صوت تابعی از تراکم پذیری محیط است، فشار آکوستیک قابل دستیابی برای یک فراصوت با شدت معین، تابعی از فشار و دما می‌باشد [۵، ۶].

۱-۲ منشأ ایجاد سونوشیمی همگن و حفره‌زایی

منشأ ایجاد سونوشیمی همگن به کمک نظریه‌ی حرارتی بیان می‌شود [۵ و ۲]. بر اساس این نظریه، تراکم سریع گاز و بخار در حین انفجار حفره منجر به گرم شدن آدیاباتیک محتویات حباب می‌شود، زیرا انتقال حرارت، کندتر از انفجار است. به دلیل زمان بسیار کم، یکسری نقاط داغ محلی در مایع سرد تشکیل می‌شود. سونوشیمی همگن، نتیجه‌ی این مولکول‌های داغ است. در اثر بوجود آمدن نقاط داغ، شکست و یا تغییر آرایش پیوند ایجاد می‌شود و در نتیجه درون نقاط داغ، رادیکال تشکیل می‌گردد [۲]. هم‌چنین، به دلیل ایجاد شوک (ضربه) مکانیکی، گرادیان برش، زیاد می‌شود و در نتیجه اختلاط شدیدی در سامانه چند فاز ایجاد می‌گردد. بنابراین، همانگونه که در شکل (۳) نشان داده شده است، یک سامانه حفره‌زایی، قابل تمایز به سه ناحیه می‌باشد. (۱) مرکز حباب، جایی که تغییر حالت شیمیایی در آنجا آغاز می‌گردد، به طور مثال تشکیل رادیکال‌ها؛ (۲) ناحیه‌ی

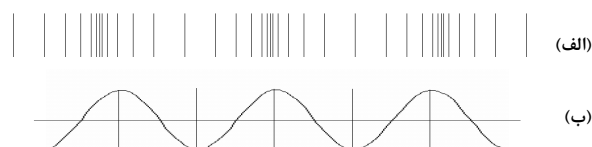


شکل ۳- طرحواره عملکرد حفره‌زایی [۳]



شکل ۱- مقایسه تغییرات فشار و انرژی مولکول در مقابل مدت

واکنش برای منابع انرژی گوناگون [۴]



شکل ۲- تغییرات فشار آدیاباتیک در محیط مایعی که در معرض

امواج فراصوت قرار گرفته است. (الف) شکل یک موج فراصوتی،

(ب) ایجاد چرخه‌های ترقیق و تراکم در مایع خالص [۵]

بسته به موقعیت لایه‌های مایع، فشار آکوستیک (P_a) (در چرخه‌ی تراکم و یا ترقیق) در یک زمان معین t با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه می‌شود:

$$P_a = P_A \sin(2\pi f t) \quad (1)$$

در رابطه‌ی فوق P_A فشار دامنه و f فرکانس است. در صورتی که دامنه‌ی نوسان به قدر کافی زیاد باشد، در طول فرایند ترقیق، فشار محلی تا فشار منفی کاهش می‌یابد و این فشار منفی منجر به شکستن پیوستگی لایه‌های زیرین مایع می‌شود و در نتیجه فضاهای خالی و یا حباب‌های میکرونی تشکیل می‌شوند [۷-۵]. به این پدیده‌ی آزاد سازی انرژی در اثر هسته‌زایی و رشد حباب و انفجار آن تحت شرایط مناسب، حفره‌زایی گفته می‌شود [۱۴-۸ و ۱۵ و ۱۶]. حداکثر فشار آکوستیک P_A بستگی به شدت فراصوت^۱ (بر حسب mW/cm^2 ،

1- Ultrasound Intensity

آسان تر تشکیل می‌شوند زیرا نیروی لازم برای غلبه بر پیوستگی مایع کمتر است [۱۵ و ۳]. اما، از نظر شدت حفره‌زایی، استفاده از حلال‌هایی با فشار بخار پایین و گرانشی، کشش سطحی و چگالی بالا مناسب‌تر است. در اغلب موارد، حلال‌هایی با چگالی، کشش سطحی، و گرانشی بزرگتر آستانه‌ی حفره‌زایی بالاتری دارند [۵].

به دلیل ماهیت گذرای حفره‌زایی، اندازه‌گیری شرایط ایجاد شده در حین انفجار حباب به کمک روش‌های معمول، ممکن نیست. اما جهت بررسی شرایط، می‌توان از واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد. با استفاده از این واکنش‌ها نشان داده شده است که واکنش، درون حباب گاز و فصل مشترک حباب و توده‌ی مایع سرد، انجام می‌شود [۴]. دماهای موثر نقاط داغ در فاز گاز و فاز مایع به ترتیب بیش از ۵۰۰۰ و K ۲۰۰۰ می‌باشند [۱۲-۲ و ۵]. فشار در نقاط داغ ناشی از حفره‌زایی تا ۱۰۰۰ atm افزایش می‌یابد، اما نکته‌ی مهم و قابل توجه این است که نرخ افزایش و یا کاهش دما بیش از 10^9 K/s می‌باشد [۱۶ و ۱۴-۸ و ۵ و ۲ و ۱]. بنابراین، می‌توان از حفره‌زایی به‌منزله‌ی راهکاری برای افزایش انرژی نفوذی صوت به یک سامانه استفاده کرد [۱۷].

۳- تخریب فراصوتی پلیمرها

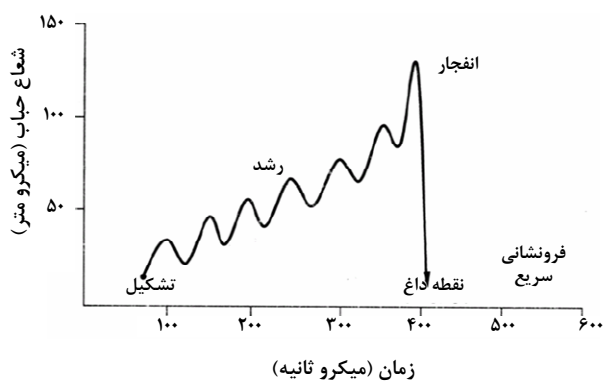
تخریب زنجیرهای پلیمری در محلول، یکی از اولین اثرات تابش فراصوت با شدت بالا می‌باشد. مکانیسم دقیق تخریب، هنوز به قطعیت نرسیده است، اما در اغلب موارد، تخریب را ناشی از ایجاد نیروهای هیدرودینامیکی می‌دانند. نیروهای هیدرودینامیکی بر اثر فشار زیاد، ناشی از انفجار حفره‌ها ایجاد می‌شوند. بر اثر فشار زیاد، شوک (ضربه) ایجاد می‌شود و نواحی اطراف انفجار حفره‌ها در جریان حلال کشیده می‌شوند. به این ترتیب اختلاف در تنش برشی بوجود می‌آید و نیروی لازم برای شکافتن زنجیر اصلی پلیمر فراهم می‌شود [۷ و ۵].

اثر کلی پرتوده‌ی محلول پلیمر پلی‌استایرن در تولون با امواج فراصوت در شکل (۵) نشان داده شده است [۵]. مطابق شکل، تخریب در وزن‌های مولکولی بالا سریعتر پیش می‌رود و به یک مقدار حدی M_{lim} نزدیک می‌گردد. در کمتر از این مقدار، دیگر تخریب صورت نمی‌گیرد [۷ و ۵]. از آنجایی که سرعت تخریب به وزن مولکولی وابسته است، زنجیرهای بلندتر زودتر از نمونه حذف می‌شوند و شاخص پراکندگی پلیمر تغییر می‌کند. چون از فشار بخار زنجیرهای پلیمر می‌توان صرف نظر کرد، کران بالای دما برای تخریب پلیمر وجود ندارد. بنابراین،

فصل مشترک که در نزدیکی حباب، اختلاف دما، فشار و میدان الکتریکی بسیار زیادی داشته و بدلیل حرکت سریع مولکول‌ها اختلاط مناسبی در سامانه ایجاد می‌کند؛ (۳) توده‌ی محلول که در دمای محیط قرار دارد و هدایت حرارتی آن کم و یکنواخت است. رادیکال‌های آزاد در حین انفجار حباب، و در فصل مشترک میان حباب و مایع اطراف تشکیل می‌شوند [۳].

۲-۲- دینامیک حباب‌ها

بسته به عواملی مانند دما، فشار بخار، فشار آکوستیک، دامنه و گرانشی، دو نوع حباب در محیط تشکیل می‌شود؛ حباب‌های گذرا و حباب‌های پایدار. تفاوت این حباب‌ها در تعداد چرخه‌های آکوستیکی طی شده می‌باشد. حباب‌های پایدار قبل از ترکیدن نسبت به حباب‌های گذرا در چرخه‌های آکوستیکی بیشتری نوسان می‌کنند. برای ایجاد حباب‌های پایدار در محیط واکنش، باید از گاز استفاده شود. طرح کلی حفره‌های گذرا در شکل (۴) آمده است. همانگونه که مشاهده می‌شود مدت حضور این حباب‌ها مدت معقول برای انجام واکنش نیست [۵].



شکل ۴- نمودار ایده‌آل رشد و انفجار حباب در حفره‌زایی گذرا [۵]

۲-۳- عوامل موثر در فرایند سونوشیمی

سونوشیمی ماهیتاً دانشی پیچیده است. علاوه بر این، خواص شیمی فیزیکی حلال، حل شونده، و یا گاز درون حباب اثر چشمگیری بر انفجار حفره‌ها می‌گذارد. در صورتی که از حلالی با فشار بخار بالا، گرانشی و کشش سطحی پایین استفاده شود، حفره‌ها به مراتب

تسهیل کرد. به عنوان مثال، می‌توان به پلیمریزاسیون کاپرولاکتام برای تهیه‌ی نایلون-۶ توسط مکانیسم حلقه‌گشا اشاره کرد. این پلیمریزاسیون، یک فرایند دو مرحله‌ای است که برای باز شدن حلقه‌ی اولیه از کاتالیزور آب استفاده می‌شود. سپس پلیمریزاسیون تحت خلأ تا حصول وزن مولکولی بالا ادامه می‌یابد. نتایج آزمایش‌های انجام شده نشان می‌دهد که امواج فراصوت می‌توانند مرحله‌ی باز شدن حلقه را تسهیل کنند. بنابراین پلیمریزاسیون، تک مرحله‌ای می‌شود و برای آغاز واکنش نیاز به آب نمی‌باشد [۱۷]. مهمترین روش تولید پلیمرها مکانیسم رادیکالی است. همانگونه که در قبل اشاره شد، حفره‌زایی موجب تولید غلظت زیادی از رادیکال‌ها می‌شود. بنابراین، فرایند آغاز پلیمریزاسیون فراصوتی مونومرهای وینیلی با مکانیسم رادیکالی تا حدود زیادی قابل کنترل است.

۱-۴ پلیمریزاسیون رادیکالی

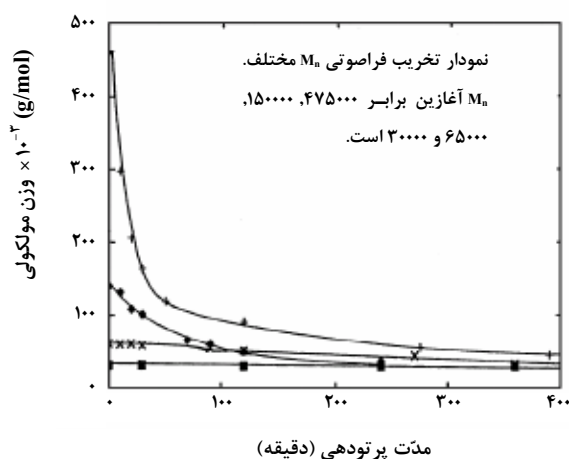
نقش اولیه‌ی امواج فراصوت در این نوع واکنش، تولید رادیکال‌های مورد نیاز برای آغاز پلیمریزاسیون است. رادیکال‌ها به دو روش تولید می‌شوند: در روش اول، با پرتودهی به مونومرهای خالص، مونومرها تجزیه شده و رادیکال‌ها تولید می‌شوند؛ در روش دوم، سرعت تولید رادیکال‌ها از طریق تجزیه‌ی آغازگرهای افزوده شده افزایش می‌یابد [۱۷ و ۵]. با استفاده از امواج فراصوت، پلیمریزاسیون رادیکالی به روش‌های جرمی، تعلیقی و امولسیون قابل انجام است. با توجه به اهمیت نقش امواج در پلیمریزاسیون امولسیونی، در بخش زیر به بررسی این نوع از سامانه‌های پلیمریزاسیون اشاره می‌شود.

۲-۴ بررسی سامانه پلیمریزاسیون امولسیونی فراصوتی

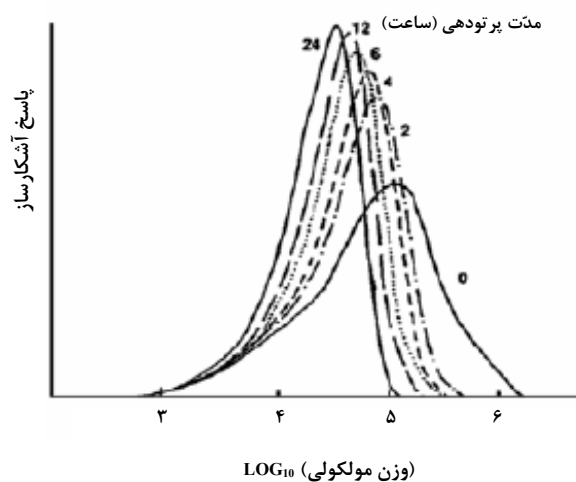
۱-۲-۴ پلیمریزاسیون امولسیونی با آغاز فراصوتی

با استفاده از امواج فراصوت علاوه بر اینکه پلیمریزاسیون امولسیونی در دمای کمتری انجام می‌گیرد، میزان آغازگر و یا امولسیفایر نیز به حداقل ممکن می‌رسد. از سوی دیگر، با توجه به اینکه غلظت مونومرهای باقی‌مانده در لاتکس باید در محدوده‌ی ۱۰۰ الی ۱۰۰۰ ppm باشد، به کمک امواج فراصوت می‌توان غلظت مونومرهای باقی‌مانده را تا حد قابل ملاحظه‌ای کاهش داد. به عنوان مثال، غلظت مونومر متیل متاکریلات (MMA) در لاتکس بدست آمده ۵۰ ppm است. با استفاده از امواج فراصوت، پلیمریزاسیون امولسیونی

همانگونه که در شکل (۶) مشاهده می‌شود، سینتیک و منطقه‌ی تخریب فراصوتی، متفاوت از فرایندهای حرارتی است. در تخریب حرارتی، نقاط مختلفی از زنجیر شکسته می‌شوند، در حالیکه تخریب فراصوتی، بسیار خاص است و شکسته شدن زنجیرها در نزدیکی وسط زنجیر صورت می‌گیرد [۵].



شکل ۵- تخریب فراصوتی محلول‌های ۱ درصد پلی‌استایرن در تولوئن با شاخص پراکندگی باریک [۵]

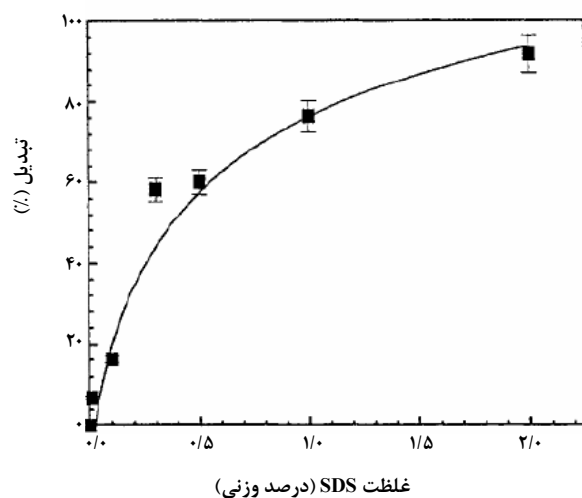


شکل ۶- GPC پلی‌آلکان در تولوئن با تغییر زمان تخریب فراصوتی [۵]

۴- پلیمریزاسیون فراصوتی

مکانیسم‌های مختلف پلیمریزاسیون را می‌توان به کمک امواج فراصوت

باعث افزایش تعداد آنها می‌شود. از اینرو، با افزایش تعداد هسته‌گذاری‌ها سرعت پلیمریزاسیون، افزایش می‌یابد [۱۰ و ۱۱]. همچنین، غلظت بیشتر عامل فعال در سطح، موجب افزایش بیشتر پایداری سیستم و تولید رادیکال‌های زیادتر می‌شود. تعداد رادیکال‌های تولید شده از تجزیه‌ی عامل فعال در سطح، با افزایش غلظت آن بیشتر می‌شود و سبب ازدیاد سرعت پلیمریزاسیون می‌گردد. همانگونه که در شکل (۹) دیده می‌شود، با افزایش غلظت عامل فعال در سطح، وزن مولکولی PBA ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. بنابراین عامل فعال در سطح، در پلیمریزاسیون امولسیون‌ی فراصوتی نقشی چند گانه دارد. عامل فعال در سطح، نه تنها مانند پلیمریزاسیون امولسیون‌ی متداول، عملکرد یک امولسیفایر را دارد بلکه در اثر تخریب شدن، رادیکال نیز تولید می‌کند و در سامانه، نقش یک آغازگر را نیز دارد. مشابه با آغازگرهای شیمیایی در پلیمریزاسیون امولسیون‌ی، افزایش خیلی زیاد عامل فعال در سطح، موجب کاهش وزن مولکولی می‌گردد بنابراین در نمودار وزن مولکولی، یک ماکزیمم مشاهده می‌شود [۱۱].

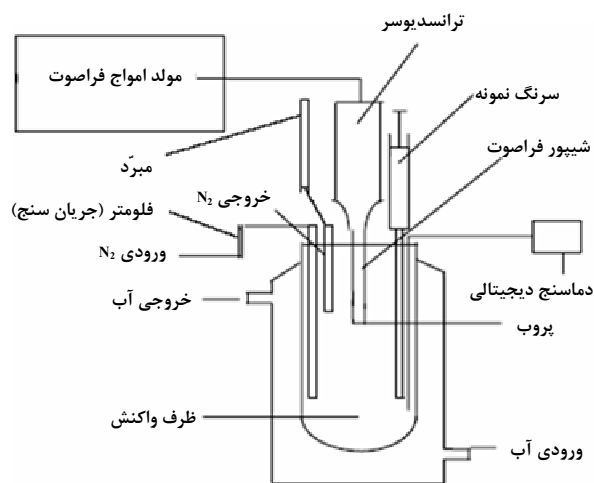


شکل ۸- اثر غلظت SDS بر درصد تبدیل BA [۱۰]

۲-۲-۴ اثر نوع عامل فعال در سطح

در جدول (۱)، داده‌های درصد تبدیل BA در پلیمریزاسیون امولسیون‌ی فراصوتی و در حضور عوامل فعال در سطح گوناگون، نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که مونومر در حضور عامل فعال در سطح غیر یونی، پلیمریزه نمی‌شود. ولی، واکنش‌های پلیمریزاسیون در

مونومرهایی مانند MMA، استایرن (St)، وینیل استات (Ac) و بوتیل آکریلات (BA) با موفقیت انجام شده است. دستگاه مورد استفاده برای پلیمریزاسیون امولسیون‌ی با آغاز فراصوتی در شکل (۷) نشان داده شده است. مونومر خالص به محلول آبی عامل فعال در سطح اضافه می‌گردد که در این مرحله دمای سیستم باید ثابت باقی بماند. سپس پلیمریزاسیون تحت پرتو دهی امواج فراصوت، آغاز می‌شود. در پایان، پلیمر، ته‌نشین و پس از صاف شدن شسته می‌شود و در نهایت به کمک خلأ خشک می‌گردد. درصد تبدیل به روش وزن سنجی اندازه‌گیری می‌شود [۸].



شکل ۷- طرح دستگاه پلیمریزاسیون ناپیوسته‌ی امولسیون‌ی با آغاز فراصوتی [۸]

با توجه به اهمیت تأثیر عوامل مختلف واکنش بر سرعت واکنش و ویژگی‌های محصول، در بخش زیر، اثر عوامل موثر بر واکنش پلیمریزاسیون امولسیون‌ی رادیکال آزاد مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

۲-۲-۴ اثر غلظت عامل فعال در سطح

شکل (۸) افزایش درصد تبدیل BA را در اثر ازدیاد غلظت عامل فعال در سطح نشان می‌دهد. اگر غلظت عامل فعال در سطح، کمتر از غلظت بحرانی میسل (CMC) باشد، درصد تبدیل، پایین است. مشابه با پلیمریزاسیون امولسیون‌ی متداول، غلظت بیشتر عامل فعال در سطح،

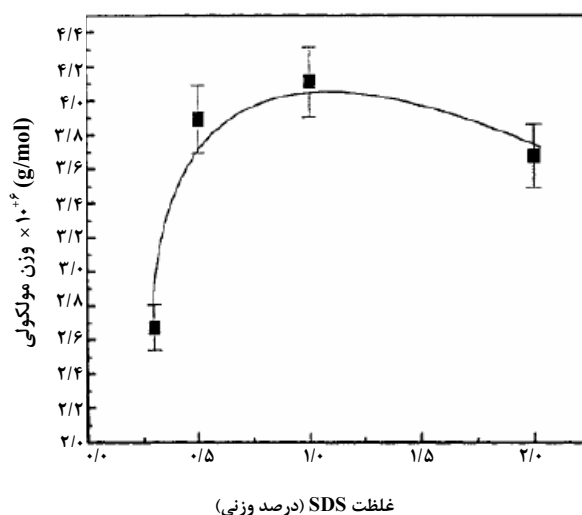
۴-۲-۴ اثر شدت جریان گاز N₂

تغییرات درصد تبدیل BA و مدت واکنش با شدت جریان گاز N₂ به ازای دو درصد متفاوت از عوامل فعال در سطح، در جدول (۲) نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش شدت جریان N₂، مدت واکنش کاهش می‌یابد. در غیاب گاز N₂ و ۱٪ عامل فعال در سطح SDS پس از ۲۰ دقیقه، هیچ واکنشی رخ نمی‌دهد. اما با افزودن گاز به سامانه، میزان درصد تبدیل افزایش و مدت واکنش کاهش می‌یابد. این نتیجه باز هم تأکیدی بر نقش مهم عوامل فعال در سطح در پلیمریزاسیون امولسیون فراسوتی است [۱۱]. بنابراین نه تنها وجود گاز N₂ بلکه شدت جریان آن نیز نقش بسیار مهمی در پیشرفت واکنش دارد. برای توجیه این پدیده سه دلیل وجود دارد: اول آنکه ممکن است با افزایش شدت جریان گاز N₂، تعداد هسته‌های حفره‌زایی در حین پرتودهی افزایش یابد که منجر به افزایش تعداد حباب‌ها می‌شود. دوم آنکه شدت جریان زیاد گاز N₂، به از بین بردن کامل اکسیژن از سامانه کمک می‌کند. سوم آنکه شدت جریان زیاد گاز N₂ نقش همزن را دارد که به افزایش سرعت نفوذ مونومر و رادیکال از فاز آبی به ذرات لاتکس کمک می‌کند [۸ و ۱۱]. از سوی دیگر با افزایش بیش از حد شدت جریان، درصد تبدیل، کم می‌شود زیرا شدت حفره‌زایی کاهش می‌یابد و میزان حرارت تولید شده در اثر امواج، زیاد می‌شود و درصد تبدیل مونومر، کاهش می‌یابد [۲۰].

جدول ۲- تغییرات درصد تبدیل BA و مدت واکنش با شدت جریان گاز N₂ در غلظت ۱٪ محلول آبی SDS [۱۱]

مدت تغییر رنگ واکنش (s)	درصد تبدیل	شدت جریان گاز N ₂ (ml/min)
۶۰۰	۰	۶٫۵
۶۰۰	۰	۷٫۵
۱۵۰	۴۳٫۳	۸٫۱
۷۰	۴۸٫۹	۱۲

سامانه‌هایی با عوامل فعال در سطح یونی، چه آنیونی و چه کاتیونی، انجام می‌گیرد و درصد تبدیل آنها پس از گذشت یک ساعت از مدت واکنش، به مقدار زیادی افزایش می‌یابد. با توجه به این نتایج، می‌توان گفت که عوامل فعال در سطح غیر یونی به رادیکال‌های آزاد تجزیه نشده و در نتیجه پلیمریزاسیون، آغاز نمی‌شوند [۱۰].



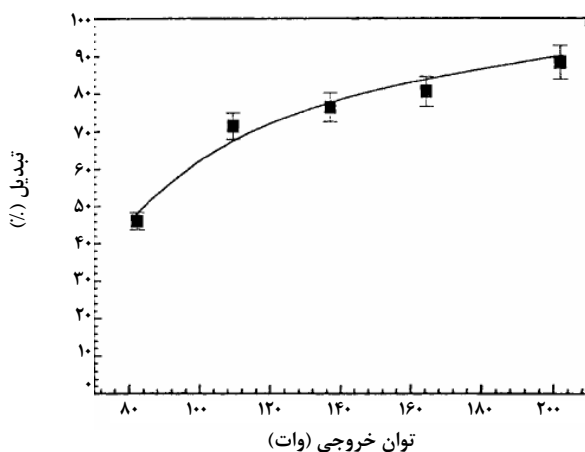
شکل ۹- اثر تغییرات متوسط وزن مولکولی بر گرانروی PBA بر حسب غلظت SDS [۱۰]

جدول ۱- اثر عوامل فعال در سطح مختلف بر درصد تبدیل BA در پلیمریزاسیون امولسیون فراسوتی [۱۰]

نوع عوامل فعال در سطح	غلظت عوامل فعال در سطح (درصد وزنی)	غلظت مونومر (درصد وزنی)	درصد تبدیل مونومر
OP	۳	۱۰	تقریباً صفر
ARE07	۳	۱۰	تقریباً صفر
SDS	۳	۱۰	۹۳٫۲۵
SDS2	۳	۱۰	۹۰٫۷۳
CTAB	۳	۱۰	۹۱٫۸۵
DTAC	۳	۱۰	۹۰٫۱۴

OP: (p-اکتیل پلی‌اتیلن گلیکول فنیل اتر)، ARE07: (دودسیل پلی‌اتراکسی‌اتر)، SDS: (سدیم دودسیل سولفات)، SDS2: (سدیم دودسیل سولفونات)، CTAB: (ستیل تری‌متیل‌آمونیم برمید)، و DTAC: (دودسیل تری‌متیل‌آمونیم کلرید).

صورت، به مخلوط واکنش، آغازگر اضافه می‌شود و مواد فعال در سطح حذف می‌شوند. اثر پارامترهای مختلف در این روش، مشابه پلیمریزاسیون امولسیون فراصوتی است که در آن از عامل فعال در سطح استفاده می‌شود [۱۹].



شکل ۱۰- اثر قدرت خروجی بر درصد تبدیل BA [۱۱]

۸-۲-۴ اثر الکترولیت

اگر در سامانه واکنش پلیمریزاسیون امولسیون از نمک غیر آلی استفاده نشود، واکنش پلیمریزاسیون انجام نمی‌گیرد چون احتمالاً لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی تشکیل نمی‌شود، بنابر این، ذرات اولیه تولید شده ناپایدار می‌شوند. در اکثر مقالات، از Na_2SO_4 به عنوان نمک غیر آلی استفاده شده است. اثر غلظت این نمک بر پیشرفت درصد تبدیل کوپلیمریزاسیون BA و آکریل آمید (AM) در شکل (۱۱) نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که درصد تبدیل مونومر به میزان Na_2SO_4 حساس نیست. این نمک، دو اثر معکوس زیر را بر پایداری امولسیون دارد.

۱- این ماده در سطح ذرات، لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی ایجاد می‌کند و

منجر به کاهش چسبندگی میان ذرات می‌شود.

۲- افزایش بیش از اندازه این نمک، لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی را

متراکم می‌کند و موجب کاهش پایداری سیستم امولسیون

می‌شود [۲۰].

۵-۲-۴ اثر غلظت مونومر

نتایج موجود در جدول (۳) نشان می‌دهند که دوره القا و تغییر رنگ واکنش با تقلیل غلظت مونومر، کاهش می‌یابد [۸ و ۱۱]. با افزایش نسبت مونومر به آب و یا غلظت مونومر، تعداد میسل‌های تشکیل شده در محیط، کاهش می‌یابد و منجر به کاهش سرعت آغازی می‌گردد [۱۱]. همچنین افزایش غلظت مونومر، گرانشی لاتکس را به شدت افزایش می‌دهد، در نتیجه، حفره‌زایی فراصوتی مشکل‌تر می‌شود و در نتیجه‌ی حفره‌زایی کمتر، تعداد رادیکال‌ها و سرعت پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد [۸].

جدول ۳- تغییرات درصد تبدیل با غلظت BA [۸]

ردیف	غلظت حجمی BA (درصد وزنی)	درصد تبدیل	نقطه تغییر رنگ واکنش (S)
۱	۱۰	۴۸٫۹	۷۰
۲	۲۰	۳۲٫۴	۱۷۰
۳	۳۰	۲۵٫۶	۱۹۰

۶-۲-۴ اثر توان خروجی

در پلیمریزاسیون امولسیون با آغاز فراصوتی، یکی از عوامل اثرگذار بر تشکیل رادیکال، شدت امواج فراصوت است. از داده‌های شکل (۱۰)، روشن است که با افزایش توان خروجی، درصد تبدیل مونومر BA بعد از یک ساعت پرتودهی، افزایش می‌یابد. به طور کلی، در صورتی که شدت فراصوت در محدوده‌ی آستانه‌ی حفره‌زایی و مقدار قلّه حفره‌زایی باشد، افزایش شدت فراصوت، موجب افزایش تعداد رادیکال‌های تولید شده از پرتودهی فراصوت می‌شود [۱۹ و ۱۸ و ۱۱]. در صورتی که شدت فراصوت از این مقدار فراتر رود، مدت انفجار حباب‌ها افزایش می‌یابد. در این صورت، حباب‌ها با یکدیگر منعقد می‌شوند و بنابر این، حباب‌های موجود در سیستم، پایدارتر و بزرگتر می‌شوند و از میزان درصد تبدیل کاسته می‌شود [۲۰].

۷-۲-۴ امواج در نقش عامل فعال در سطح

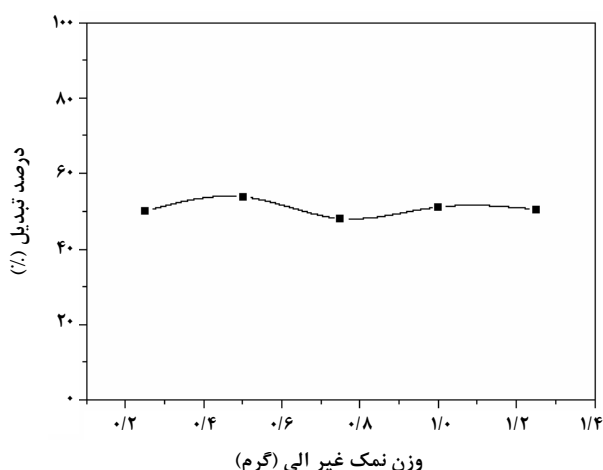
امواج فراصوت می‌توانند جایگزین مواد فعال در سطح شوند. در این

1. Induction Period

جذب شوند. با افزایش یک مونومر چربی دوست به یک رادیکال آگریز، ممکن است رادیکال آزاد الیگومری تشکیل شود و در نتیجه میزان آبدوستی آن افزایش یابد. بنابراین تمایل به جذب مستقیم توسط میسل‌ها، قطرات مونومر و یا ذرات پلیمری زیاد می‌شود. پس از تشکیل میسل‌ها مکانیسم پلیمریزاسیون فراصوتی مشابه با پلیمریزاسیون امولسیون متداول، ادامه می‌یابد. نمودار تصویری این مکانیسم در شکل (۱۲) نشان داده شده است.

۵- نتیجه‌گیری

با استفاده از امواج فراصوت می‌توان تمامی یا بخشی از عوامل واکنش‌های پلیمریزاسیون، مانند آغازگر، امولسیفایر یا عامل انتقال زنجیر را حذف کرد. حذف این عوامل می‌تواند در محصولات پلیمری با خلوص مورد نیاز برای کاربردهای غذایی و بیومدیكال اهمیت زیادی داشته باشد. به کمک امواج فراصوت، مونومرهایی مانند متیل-متاکریلات، استایرن، بوتیل‌آکریلات در سامانه‌ی واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی پلیمریزه می‌شوند. پلیمریزاسیون امولسیونی در اثر حفره‌زایی پایدار، آغاز می‌گردد که نیاز به حضور گاز در سامانه دارد. شروع پلیمریزاسیون، ناشی از تخریب عوامل فعال در سطح یونی می‌باشد. غلظت و نوع عوامل فعال در سطح، توان خروجی، غلظت مونومر و شدت جریان گاز نیتروژن از عوامل مهم و تأثیرگذار در فرایند پلیمریزاسیون امولسیونی فراصوتی به شمار می‌آیند. با افزایش غلظت عوامل فعال در سطح، شدت جریان گاز نیتروژن و توان خروجی، و همچنین با کاهش غلظت مونومر، درصد تبدیل، افزایش می‌یابد. به کمک امواج فراصوت می‌توان عوامل فعال در سطح را از محیط واکنش حذف کرد. در این صورت، اثر عوامل یاد شده مشابه موارد اشاره شده و درصد تبدیل، مستقل از غلظت آغازگر است.



شکل ۱۱- اثر نمک غیر آلی بر درصد تبدیل [۲۰]

۴-۲-۹ مکانیسم پلیمریزاسیون

از آنجایی که در آغاز پلیمریزاسیون فراصوتی، آغازگر وجود ندارد، هر مکانیسمی ابتدا باید نحوه‌ی تولید رادیکال‌ها را توجیه کند. همانطور که اشاره شد، در این سامانه چهار دسته رادیکال تولید می‌شود: (۱) H^{\bullet} و OH^{\bullet} ناشی از آب، (۲) رادیکال‌های ناشی از تجزیه‌ی مونومرها، (۳) رادیکال‌های ناشی از تجزیه‌ی عوامل فعال در سطح و (۴) رادیکال‌های ناشی از تخریب ماکرومولکول‌ها. تحقیقات نشان می‌دهند که در پلیمریزاسیون امولسیونی با آغازگر فراصوتی می‌توان از رادیکال‌های آزاد ناشی از آب و مونومر صرف‌نظر کرد. با استفاده از مشابهت‌های پلیمریزاسیون امولسیونی فراصوتی به پلیمریزاسیون امولسیونی متداول، مدلی برای مکانیسم هسته‌زایی بدست آمده است. بر اساس این مدل در اثر تجزیه‌ی عوامل فعال در سطح، رادیکال‌های آبدوست و آگریز ایجاد می‌شوند. رادیکال‌های آبدوست مستقیماً توسط مونومرهای موجود در میسل، قطرات مونومر و یا ذرات پلیمر جذب می‌شوند، اما رادیکال‌های آگریز به علت بار الکتریکی نمی‌توانند



شکل ۱۲- نمودار تصویری مکانیسم پلیمریزاسیون امولسیونی فراصوتی [۱۶].

- [1] J. M. J. Paulusse, R. P. Sijbesma, "Ultrasound in polymer chemistry: revival of an established technique", *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry* 44, 5445-5453, (2006).
- [2] K. S. Suslick, S. J. Doktycz, E. B. Flint, "On the origin of sonoluminescence and sonochemistry", *Ultrasonics* 28, 280-290, (1990).
- [3] Y. G. Adewuyi, "Sonochemistry: Environmental science and engineering applications", *Ind. Eng. Chem. Res.* 40, 4681-4715, (2001).
- [4] K. Suslick, "Sonochemistry", *Science* 247, 1439-1445, (1990).
- [5] R. Wang, "Applications of unconventional processes in polymer synthesis supercritical fluids and sonochemistry", University of Akron, August, (2005).
- [6] M. W. A. Kuijpers, D. Van Eck, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, "Cavitation-induced reactions in high-pressure carbon dioxide", *Science* 298, 1969-1971, (2002).
- [7] A. Grönroos, P. Pirkonen, O. Ruppert, "Ultrasonic depolymerization of aqueous carboxymethylcellulose", *Ultrasonics Sonochemistry* 11, 9-12, (2004).
- [8] H. Xia, Q. Wang, Y. Liao, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift, D. G. Westmoreland, "Polymerization rate and mechanism of ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate", *Ultrasonics Sonochemistry* 9, 151-158, (2002).
- [9] G. Odian, *Principles of Polymerization* (Fourth Edition), John Wiley & Sons, New Jersey, (2004).
- [10] Y. He, Y. Cao, Y. Liu, "Initiation mechanism of ultrasonically irradiated emulsion polymerization", *J. Polymer Sci. Part B: Polymer Physics* 43, 2617-2624, (2005).
- [11] Q. Wang, H. Xia, Y. Liao, X. Xu, S. M. Baxter, R. V. Slone, S. Wu, G. Swift, D. G. Westmoreland, "Ultrasonically initiated emulsion polymerization of n-butyl acrylate", *Polymer International* 50, 1252-1259, (2001).
- [12] M. W. A. Kuijpers, P. D. Iedema, M. F. Kemmere, J. T. F. Keurentjes, "The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification", *Polymer* 45, 6461-6467, (2004).
- [13] A. Weissler, I. Pecht, M. Anbar, "Ultrasound chemical effects on pure organic liquids", *Science* 150, 1288-1289, (1965).
- [14] J. R. Frederick, "Ultrasonic Engineering", John Wiley, New York, (1965).
- [15] P. Kruus, "Initiation of polymerization with ultrasound", *Ultrasonics* 25, 20-22, (1987).
- [16] M. A. Bradley, S. W. Prescott, H. A. S. Schoonbrood, K. Landfester, F. Grieser, "Miniemulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate by ultrasonic initiation", *Macromolecules* 38, 6346-6351, (2005).
- [17] K. S. Suslick, G. J. Price, "Applications of ultrasound to materials chemistry", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 29, 295-326, (1999).
- [18] L. Yan, H. Wu, Q. Zhu, "Emulsifier-free ultrasonic emulsion copolymerization of styrene with acrylic acid in water", *Green Chem.* 6, 99-103, (2004).
- [19] N. Yin, K. Chen, "Ultrasonically initiated emulsifier-free emulsion copolymerization of n-butyl acrylate and acrylamide. Part I: Polymerization mechanism", *Polymer* 45, 3587-3594, (2004).
- [20] N. Yin, K. Chen, W. Kang, "Preparation of BA/ST/AM nano particles by ultrasonic emulsifier-free emulsion polymerization", *Ultrasonics Sonochemistry* 13, 345-351, (2006).