

## واژه‌های کلیدی:

لاتکس پلیمری  
تشکیل فیلم  
ماده فعال سطحی  
ریزساختار سطح

# معرفی برخی از مهم‌ترین چالش‌های تشکیل فیلم لاتکسی پلیمری

رضا شیری، سمیه قاسمی‌راد\*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر

## چکیده ...

لاتکس، پراکنه کلوئیدی ذرات پایدارشده به کمک ماده فعال سطحی در آب است. فیلم‌های لاتکسی در اثر وجود چهار نوع تنش عمده هیدرودینامیکی، موئینگی کشسان، موئینگی و جمع‌شدگی پس از طی سه مرحله تغلیظ، هجوم هوا و تغییر شکل موئینگی تشکیل می‌شوند. در تشکیل فیلم از لاتکس پلیمری، سرعت تبخیر بستر تأثیر چشمگیری بر یکپارچگی و مشخصات نهایی فیلم دارد؛ به طوری که با افزایش سرعت تبخیر بستر، یکپارچگی فیلم نهایی کاهش می‌یابد. در این سامانه‌ها، ماده فعال سطحی با وجود تأثیر مثبت بر پایداری ذرات کلوئیدی و جلوگیری از تجمع خودبه‌خودی آن‌ها، ضخامت فیلم را در لبه‌ها افزایش می‌دهد. چالش دیگر در تشکیل فیلم‌های لاتکسی اندازه و شکل هندسی فیلم است؛ به طوری که سرعت خشک شدن در هندسه دایره‌ای از لبه دایره به سمت مرکز در نقاط مختلف واقع بر محیط، یکسان و در هندسه مستطیلی در راستای دو ضلع، متفاوت است. چالش دیگر تشکیل فیلم لاتکسی، ایجاد طرح‌های همرفتی سطحی در اثر مصرف گرمای نهان حین تبخیر بستر در فصل مشترک مایع - هوا و ایجاد اختلاف دما یا غلظت از کف به سطح است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

ghasemirad@modares.ac.ir

## ۱ مقدمه

لاتکس، پراکنه کلئیدی ذرات پلیمری با قطر چند صد نانومتر در آب است که در صورت پایداری، باوجود حرکات براونی (Brownian Motion) در اثر عدم تعادل نیرو بین ذرات کلئیدی و مولکول‌های حلال محیط، در درازمدت ته‌نشین نمی‌شود [۱]. مصرف لاتکس در سراسر جهان به طور چشمگیری افزایش یافته است. تولید لاتکس در سال ۱۹۹۵، ۶ میلیون تن بوده و امروزه به ۲۵ میلیون تن در سال رسیده است [۲]. لاتکس را می‌توان از طریق پلیمری شدن امولسیون طیف وسیعی از مونومرها مانند اکریلات (متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، اتیل هگزیل اکریلات)، استایرن، وینیل استات، بوتادیان و همچنین کوپلیمرها تهیه کرد. بهره‌گیری از سامانه‌های پایه آبی به دلیل رفع مشکل اشتعال‌پذیری و سمیت ناشی از حلال‌های فرار آلی از یک سو و کاهش هزینه از سوی دیگر، توجه محققان و صنعتگران را به خود جلب کرده است. لاتکس‌ها در زمینه‌های متنوع همچون داروسازی، رنگ، پوشش، جوهرچاپ، درزگیر و افزودنی ساختمانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳]. به علاوه، به دلیل گرانی کم پراکنه‌های لاتکسی، می‌توان از مقدار بیشتری جامد استفاده کرد. این امر به کاهش زمان فرآیند پوشش‌دهی زیرآیند می‌انجامد. این ذرات معمولاً حدود ۵۰ درصد از وزن پراکنه را تشکیل می‌دهند [۴]. به منظور بهبود خواص این پوشش‌ها، عموماً از دو پلیمر با دمای انتقال شیشه‌ای (Glass Transition)،  $T_g$ ، پایین و بالا استفاده می‌شود که جزء دارای  $T_g$  پایین مسئولیت جلوگیری از رشد ترک و اتلاف انرژی ضربه به صورت گرما و جزء دارای  $T_g$  بالا مسئولیت حفظ خواص مکانیکی فیلم را بر عهده دارد [۵]. به منظور تشکیل فیلم یکپارچه لاتکسی کنترل عواملی همچون پایداری، قابلیت تغییر شکل، مدول و قابلیت ائتلاف ذرات ضروری است [۶]. در غیر این صورت، احتمال ایجاد شکست‌هایی نظیر ترک‌خوردگی، خرد شدن و چروکیدگی در سطح وجود دارد. با طراحی مناسب اجزا و شرایط خشک شدن این سامانه‌ها می‌توان از مزایای متعدد آن‌ها بهره برد. در این مقاله، برخی از چالش‌های تشکیل فیلم سامانه‌های لاتکسی پلیمری معرفی می‌شود. به دلیل اهمیت پایداری کلئید پیش از استفاده، ابتدا نظریه DLVO (Derjaguin – Landau – Verwey – Overbeek Theory)

و سپس مراحل خشک شدن لاتکس تبیین شده، در ادامه به عواملی نظیر توزیع ماده فعال سطحی، هندسه خشک شدن، چین خوردگی و ریزساختار سطح فیلم پرداخته می‌شود.

## ۲ پایداری سامانه کلئیدی طبق نظریه DLVO کلاسیک و اصلاح شده

پایداری پراکنه کلئیدی اولین بار توسط شولتز (Schultz) و هاردی (Hardy) مطالعه شد [۴]. پایداری کلئیدی را می‌توان با بررسی انرژی برهم‌کنش جاذبه وان‌دروالسی و دافعه الکترواستاتیک بین دو ذره منفک تعیین کرد. ابرهای الکترونی اتم‌ها و مولکول‌های ذره کلئیدی به علت اثرات کوانتومی، نوسان می‌کنند. عدم تقارن بار الکتریکی حتی در اتم‌ها و مولکول‌های غیر قطبی خنثی در اثر نوسان لحظه‌ای به تولید دو قطبی می‌انجامد. دو قطبی الکتریکی منجر به ایجاد میدان الکتریکی و تأثیر بر مولکول‌های مجاور از طریق تغییر توزیع الکترون و ایجاد قطبیت در آن‌ها می‌شود. قدرت دو قطبی به قطبش‌پذیری الکترون‌ها وابسته است. جاذبه وان‌دروالسی میان دو مولکول، کوچک اما بین دو جسم ماکروسکوپی قابل توجه است. جاذبه وان‌دروالسی بین دو کره هم‌اندازه با شعاع  $R$  و فاصله دو مرکز  $r$  طبق رابطه ۱ بدست می‌آید:

$$U_{vdw} = -\frac{AR}{12(r-2R)} \quad (1)$$

$A$  ثابت همکر (Hamaker) است که از رابطه  $A = \pi^2 C_{vdw} \rho_1 \rho_2$  به دست می‌آید.  $C_{vdw}$  ثابت وان‌دروالس و وابسته به ثابت دی الکتریک و چگالی مولکولی جزء  $i$  است. مقدار دافعه الکترواستاتیک به بار یا پتانسیل روی سطح ذره و بستر بستگی دارد. اثر متقابل انرژی برهم‌کنش الکترواستاتیک بین دو ذره با استفاده از رابطه ۲ تعیین می‌شود:

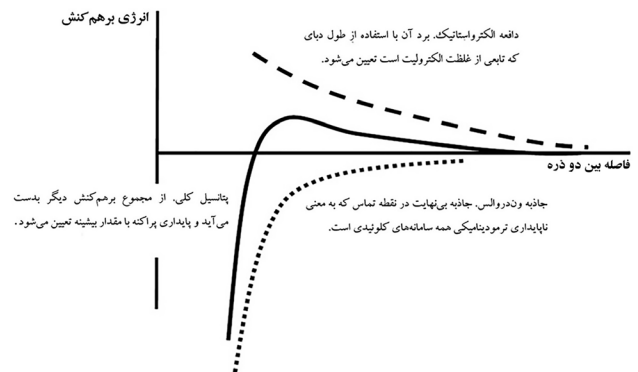
$$U_{elec} = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi^2 \exp(-\kappa(r-2R)) \quad (2)$$

که  $\epsilon$ ،  $\epsilon_0$ ،  $\psi$ ،  $\kappa$  به ترتیب نفوذپذیری محیط و خلا، پتانسیل سطح ذرات و وارون طول دبای هستند. طول دبای معیاری از محدوده فواصلی است که بارهای الکترواستاتیک در آن قابل توجهند. این مشخصه، تابعی

سپری شدن زمان طولانی می‌شود. نظریه اصلاح شده DLVO، نیروهای ساختاری را نیز در نظر گرفته است [7]. به طوری که برای سطوح آب دوست و آب گریز به ترتیب نیروهای دافعه آب دوستی و نیروهای جاذبه آب گریز لحاظ شده است [8].

### ۳ نحوه تشکیل فیلم لاتکسی

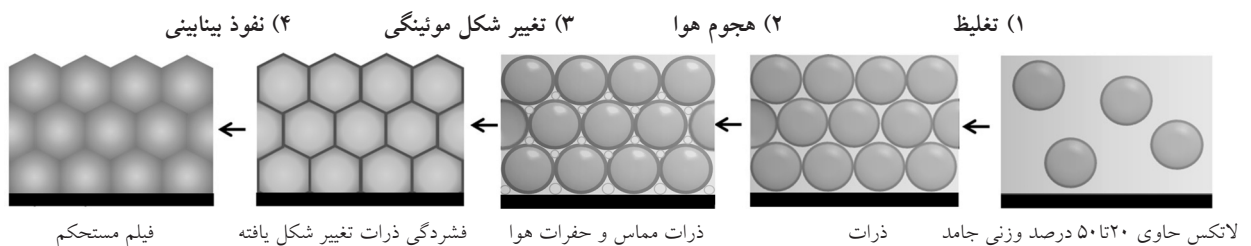
به منظور شرح نحوه تشکیل فیلم لاتکسی، مراحل اصلی خشک شدن و تنش‌های مؤثر در این فرایند مورد بررسی قرار می‌گیرد. این مراحل شامل تغلیظ، هجوم هوا، تغییر شکل موئینگی و نفوذ بینابینی است (شکل ۲) [۶]. در مرحله اول، آب توده تبخیر شده، لاتکس به صورت ذرات کاملاً فشرده در آب تغییر می‌یابد. کاهش کسر حجمی آب،  $\phi_w$ ، معادل با افزایش کسر حجمی هوا،  $\phi_a$ ، است (شکل ۳) [۶]. در این حالت، با تبخیر بیشتر آب، هوا به فیلم نسبتاً یکپارچه هجوم آورده، منجر به ایجاد شکاف‌هایی در فیلم می‌شود (شکل ۲). هجوم هوا سبب افزایش فشار و تغییر شکل تدریجی ذرات به صورت چند وجهی می‌شود. این تغییر شکل، به نرمی ذرات وابسته است به طوری که با افزایش نرمی ذرات، تغییر شکل سریع‌تر و بیش‌تر خواهد بود. ذرات نرم با گذشت زمان تدریجاً تغییر شکل یافته، تنش موئینگی را آزاد می‌کنند (شکل ۳ الف). اما ذرات سخت در مقیاس زمانی آزمون قادر به تغییر شکل چندان نبوده، پل‌های موئینگی با تبخیر از بین می‌روند (شکل ۳ ب). به عبارت دیگر، چنانچه  $T_g$  پلیمر در حضور آب کمتر از دمای اتاق و بیشتر از حداقل دمای تشکیل فیلم (Minimum Film Formation Temperature) باشد، ذرات تغییر شکل داده، سلول‌های چندوجهی ایجاد می‌کنند [۹]. اما فیلم



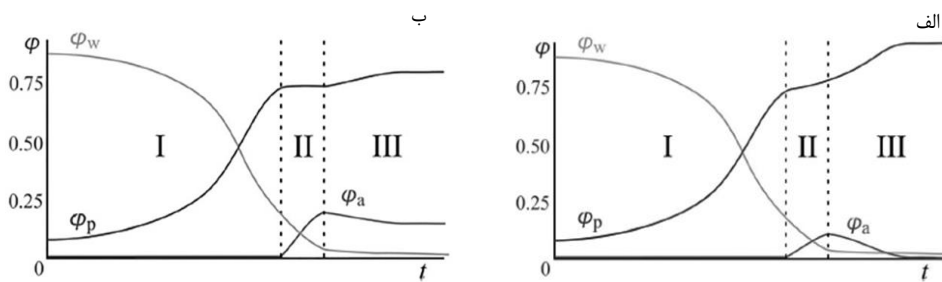
شکل ۱ پتانسیل برهم‌کنش کلی حاصل از جمع پتانسیل‌های دافعه الکترواستاتیک و جاذبه وان‌دروالسی. بیشینه پتانسیل کلی معیاری از پایداری کلئوئید است [۴].

از غلظت الکتروولیت است، زیرا یون‌های باردار مانع از اثرات الکترواستاتیک و موجب کاهش دافعه بین دو ذره باردار می‌شوند.

مفهوم نظریه کلاسیک DLVO جمع‌پذیری پتانسیل‌های برهم‌کنش سامانه به صورت حاصل جمع جاذبه وان‌دروالسی و دافعه الکترواستاتیک است (شکل ۱). در فواصل کم، پتانسیل واگرایی وان‌دروالسی حاکم بوده اما به دلیل عملکرد دافعه الکترواستاتیک در بُرد بلندتر نسبت به جاذبه وان‌دروالسی، اثر آن بر کل پتانسیل مشهود است. در صورتی که مقدار بیشینه پتانسیل بیشتر از انرژی حرارتی سامانه باشد، پراکنه به طور سینتیکی پایدار است. اضافه کردن الکتروولیت منجر به کاهش دافعه الکترواستاتیک و افزایش جاذبه وان‌دروالسی می‌شود. بنابراین، افزودن نمک به پراکنه کلئوئیدی منجر به تجمع ذرات و ناپایداری سامانه با



شکل ۲ مراحل اصلی تشکیل فیلم لاتکسی ذرات قابل تغییر شکل، اصلاح شده با استفاده از مراجع [۶ و ۹].



شکل ۳ تخمین کسر حجمی آب،  $\phi_w$ ، کسر حجمی هوا،  $\phi_a$ ، و کسر حجمی پلیمر،  $\phi_p$ ، برای ذرات نرم و (ب) ذرات سخت [۶].

حاصل از نظر مکانیکی ضعیف بوده، استحکام مکانیکی با گذشت زمان یا عملیات حرارتی و نفوذ پلیمرها در فصل مشترک ذرات مجاور افزایش می‌یابد. این مراحل تحت تأثیر چهار نوع تنش اصلی رخ می‌دهد. تنش هیدرودینامیکی (Hydrodynamic) (شکل ۴ الف) و تنش موئینگی کشسان (Elasto-capillary) (شکل ۴ ب) که در آغاز فرایند خشک شدن ایفای نقش می‌کنند [۶]. تنش هیدرودینامیکی برای ذرات کروی از نسبت نیروی استوکس به سطح ذره به دست می‌آید، رابطه ۳:

$$\sigma_{ec} = \frac{\gamma \cos \theta}{d} \quad (۴)$$

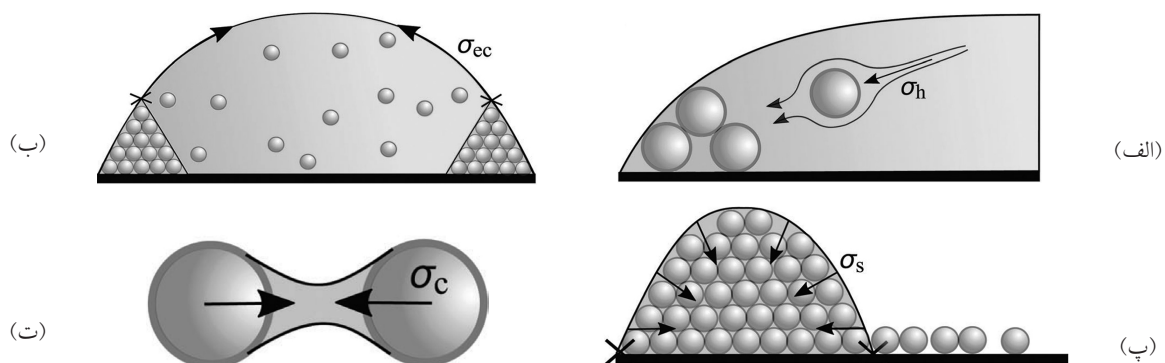
که در آن  $\gamma$ ،  $\theta$  و  $d$  به ترتیب کشش سطحی مایع، زاویه بین قطره و زیرآیند و ضخامت لایه بالایی است. تنش جمع‌شدگی (Shrinkage) (شکل ۴ پ) و تنش موئینگی (Capillary) (شکل ۴ ت) در آخرین مرحله خشک شدن غالب می‌شوند. در تنش موئینگی، پل

حاصل از نظر مکانیکی ضعیف بوده، استحکام مکانیکی با گذشت زمان یا عملیات حرارتی و نفوذ پلیمرها در فصل مشترک ذرات مجاور افزایش می‌یابد.

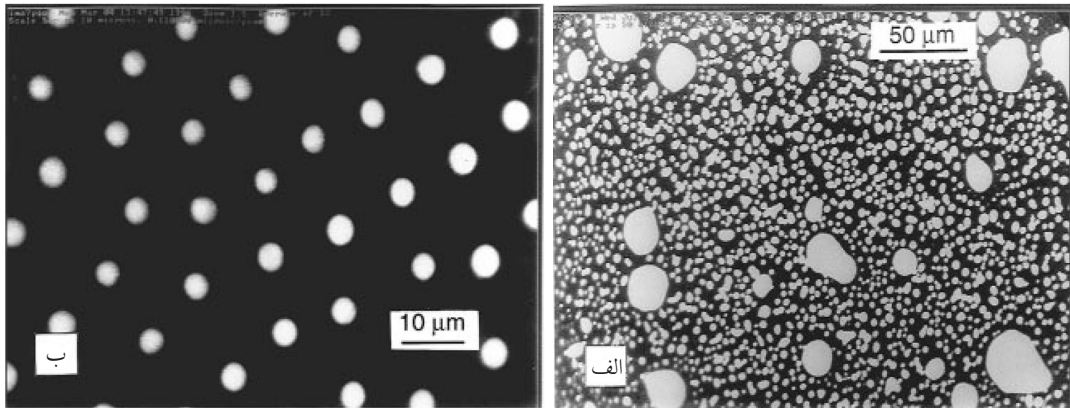
این مراحل تحت تأثیر چهار نوع تنش اصلی رخ می‌دهد. تنش هیدرودینامیکی (Hydrodynamic) (شکل ۴ الف) و تنش موئینگی کشسان (Elasto-capillary) (شکل ۴ ب) که در آغاز فرایند خشک شدن ایفای نقش می‌کنند [۶]. تنش هیدرودینامیکی برای ذرات کروی از نسبت نیروی استوکس به سطح ذره به دست می‌آید، رابطه ۳:

$$\sigma_h = \frac{\xi u}{R^2} = \frac{6\pi\eta u}{R} \quad (۳)$$

که در آن  $u$ ،  $\xi$  و  $\eta$  به ترتیب ضریب اصطکاک استوکس، سرعت ذرات و گرانیروی سیال است. تنش



شکل ۴ تصاویر چهار تنش اصلی مؤثر در فرایند خشک شدن لاتکس: تنش هیدرودینامیکی،  $\sigma_h$ ، تنش موئینگی کشسان،  $\sigma_{ec}$ ، تنش جمع‌شدگی،  $\sigma_c$ ، و تنش موئینگی،  $\sigma_s$  [۶].



شکل ۵ ریزساختار سطح فیلم خشک شده PMMA/PS در تولوئن با نرخ تبخیر (الف) ۰/۵۲ و (ب) ۰/۰۲۲ گرم بر ساعت [۱۰].

دست یافت (شکل ۵ ب).  
واکشش بین سطحی (Interfacial Tension) اجزای  
سامانه، پلیمر متمایل به تشکیل نواحی سطحی را تعیین  
می‌کند (شکل ۶)، روابط ۷ تا ۹.

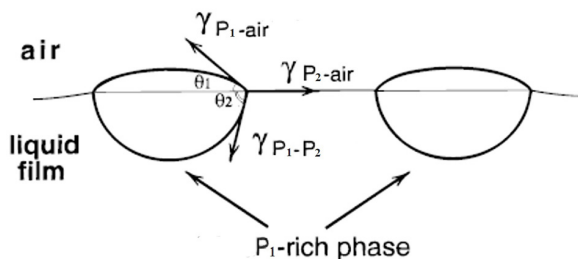
$$\gamma_{P_1-air} + \gamma_{P_2-air} + \gamma_{P_2-P_1} = 0 \quad (7)$$

$$\gamma_{P_1-air} \sin \theta_1 = \gamma_{P_2-P_1} \sin \theta_2 \quad (8)$$

$$\gamma_{P_1-P_2} \cos \theta_1 + \gamma_{P_2-P_1} \cos \theta_2 = \gamma_{P_2-air} \quad (9)$$

### ۵ توزیع ماده فعال سطحی

مواد فعال سطحی نقش مهمی در تعیین ساختار پراکنه  
غلیظ دارند [۱۱]. هنگامی که ذرات لاتکس با لایه‌ای از  
مواد فعال سطحی پوشیده می‌شوند، پراکنه می‌تواند تا



شکل ۶ طرح‌واره قطرات P1 در سیال فصل مشترک فیلم مایع P2-P1 در  
سرعت تبخیر پایین [۱۰].

آبی بین ذرات شکسته شده، ذرات به یکدیگر نزدیک  
می‌شوند. بیشینه تنش موئینگی را می‌توان از تقسیم  
بیشینه نیروی موئینگی بین دو کره مشابه بر سطح  
تماس محاسبه کرد، رابطه ۵.

$$\sigma_c = \frac{4\pi\gamma \cos \theta}{3R} \quad (5)$$

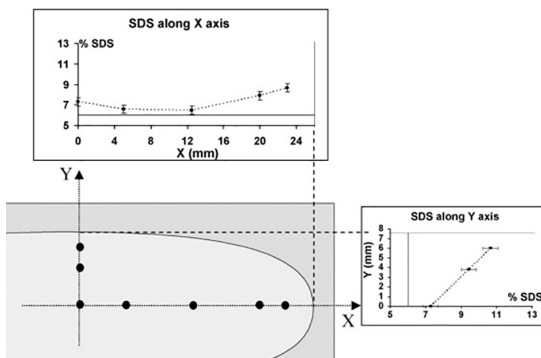
تنش جمع‌شدگی در آخرین مرحله تبخیر توده آب رخ  
داده، با افزایش فشار باعث فشردگی و تغییر شکل ذرات  
در کنار یکدیگر می‌شود. توانایی ذرات برای تغییر شکل  
و پرکردن حفره‌ها ضامن تشکیل فیلم بدون نقص  
خواهد بود [۹]. در فیلم‌های بدون حفره، این ذرات به  
وسیله فشار لاپلاس ناشی از کشش سطحی بین هوا و  
پلیمر در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. فشار لاپلاس را  
می‌توان از رابطه ۶ به دست آورد:

$$p_{Lap} = \alpha \gamma_{p/a} / R \quad (6)$$

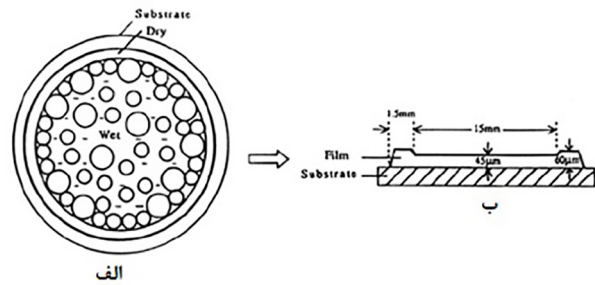
که  $\alpha$  عدد ثابت است.

### ۴ ریزساختار سطح فیلم

نرخ تبخیر حلال، تأثیر بسزایی بر ریزساختار سطحی  
فیلم ریخته‌گری شده از محلول مشترک دو پلیمر و  
اثر ناچیزی بر ریزساختار عمقی آن دارد. تبخیر سریع  
حلال باعث ایجاد توزیع غیریکنواخت از نواحی بزرگ  
و کوچک غنی از یک پلیمر در سطح می‌شود (شکل ۵  
الف) [۱۰]. با کاهش نرخ تبخیر می‌توان به توزیع  
منظمی از نواحی تک اندازه غنی از یک پلیمر در سطح



شکل ۸ غلظت SDS در سطح فیلم به عنوان تابعی از موقعیت از لبه و مرکز [۱۲].



شکل ۷ (الف) خشک شدن قطره از لبه به مرکز. ناحیه مرکزی دارای تراکم ذرات پایین تر نسبت به لبه است. (ب) وجود حلقه ضخیم در اطراف مرکز نازک در فیلم‌های حاصل از پراکنه‌های حاوی سطح فعال [۱۱].

یکسان نبوده، فیلم لاتکسی در راستای ضلع بزرگ‌تر، سریع‌تر خشک می‌شود (شکل‌های ۹ پ و ت). خشک شدن فیلم لاتکسی تحت تأثیر اندازه و شکل هندسی آن است.

### ۷ چین خوردگی

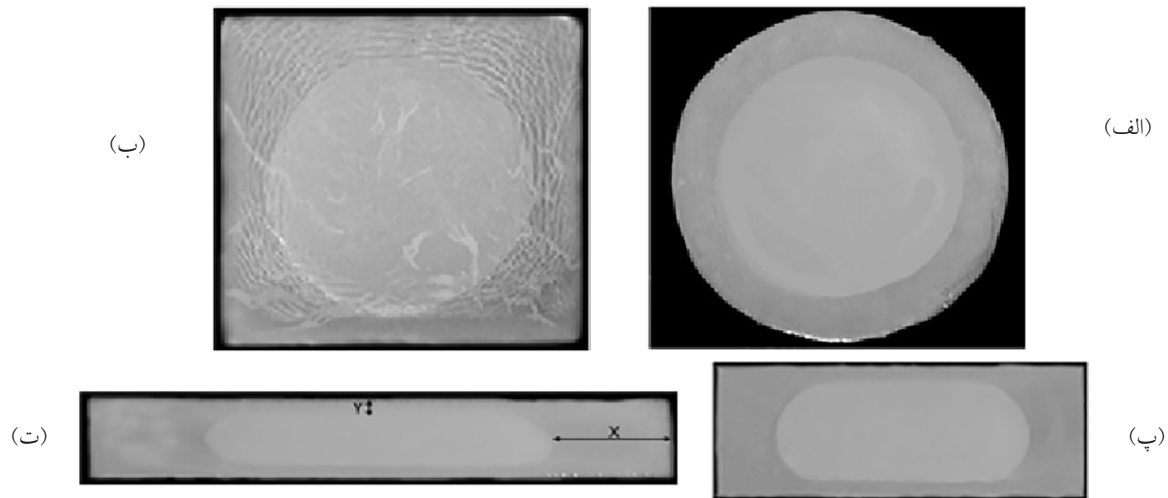
فرایند تجمع موضعی ذرات یا اجزای حل شده در حین خشک شدن سبب بروز پدیده‌های نامطلوب مانند نایکنواختی ناشی از جریان مارانگونی (Marangoni) می‌شود [۱۴]. فیلم‌های متشکل از محلول‌های پلیمری دو جزئی در طول فرایند تشکیل، تحت تأثیر تغییرات غلظت حلال قرار دارند. در صورت طولانی بودن زمان تشکیل فیلم، عوامل مؤثر بر ریزساختار افزایش می‌یابد. در این شرایط، در بازه زمانی مشخص، غلظت حلال در فصل مشترک هوا-مایع و لایه مجاور نسبت به توده کمتر است. جدایی فازی می‌تواند از سطح آغاز شده، در توده ادامه یابد. با تنظیم سرعت تبخیر و نسبت اجزای پلیمری در حلال مشترک می‌توان طرح‌های مقارنی به دست آورد. این روش، اساس تهیه فیزیکی فیلم‌های پلیمری ریزمتخلخل بر مبنای جدایی فازی ترمودینامیکی دو ماده امتزاج‌ناپذیر از حلال مشترک با کنترل دما یا تبخیر حلال است [۱۵]. با اعمال اختلاف عمودی دما و فراتر از آستانه ناپایداری، جریان همرفتی ناشی از کشش سطحی و/یا شناوری (Bouyancy) در لایه اتفاق افتاده، در فیلم سیال در حال خشک شدن با فصل مشترک افقی هوا-مایع به تشکیل سطح موج دو بعدی منظم و مقارن می‌انجامد. در سیالات ساده،

درصد بالایی از جامد پایدار باقی بماند. شست و شوی سامانه از مواد فعال سطحی سبب تغییر کشش سطحی ذرات و کاهش دافعه کولومبی (Coulombic) و در نتیجه ایجاد دلمه می‌شود. این جزء علاوه بر اثرگذاری بر پایداری کلئیدی، بر فرایند تشکیل فیلم و ریزساختار آن مؤثر است. خشک شدن لاتکس حاوی ماده فعال سطحی از لبه به مرکز اتفاق می‌افتد. در نزدیکی لبه، خشک شدن سریع‌تر رخ داده، نزدیک به مرکز، لاتکس به صورت پراکنه کلئیدی درآمده، دیرتر خشک می‌شود. به علاوه، معمولاً لبه فیلم حاصل ضخیم‌تر و مرکز آن نازک‌تر خواهد بود (شکل ۷).

شکل ۸ سطحی غنی از ماده فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS) را در لاتکس کوپلیمری اکریلیکی نشان می‌دهد [۱۲]. مقدار ماده فعال سطحی در امتداد محور Y نسبت به امتداد محور X بیشتر بوده، از مرکز به لبه افزایش می‌یابد. غلظت بالاتر ماده فعال سطحی در لبه ناشی از جریان آب از مرکز برای جبران نرخ تبخیر بالاتر نواحی نازک‌تر است. در این حالت، ماده فعال سطحی همراه با ذرات به سمت بیرون هدایت می‌شود.

### ۶ هندسه خشک شدن

در هندسه دایره‌ای سرعت خشک شدن لبه به سمت مرکز در تمام نقاط محیط لبه یکسان است (شکل ۹ الف) [۱۳]. در هندسه مربعی سرعت خشک شدن لبه در راستای قطر بیشتر بوده، به ایجاد ناحیه‌ای دایره‌ای از سیال در مرکز می‌انجامد، (شکل ۹ ب). در هندسه مستطیلی، سرعت خشک شدن لبه‌ها در راستای اضلاع،



شکل ۹ تصاویر خشک شدن فیلم‌های کلونیدی با هندسه‌ها و اندازه‌های متفاوت [۱۳].

گرمای نهان را مصرف و اختلاف دما از کف به سطح ایجاد می‌کند. نوسانات دمایی موضعی در فصل مشترک مایع- هوا به ایجاد نقاط داغ (Hot spot) گذرا می‌انجامد. نقطه داغ گذرا در سطح باعث کاهش کشش سطحی موضعی در فصل مشترک مایع- هوا می‌شود [۱۵]. بنابراین در محل نقطه داغ، دره (Valley) شکل می‌گیرد. با افزایش دما دره به زیرآیند نزدیک شده، کشش سطحی کاهش می‌یابد. بنابراین این ناپایداری تشدید شده و به افزایش فاصله بین دره و قله می‌انجامد.

جریان همرفتی ناشی از شناوری (همرفت ریلی- بنارد) از اختلاف چگالی سیال وابسته به دما حاصل شده و با عدد ریلی (Rayleigh) توصیف می‌شود، رابطه ۱۱.

$$Ra = g\beta\Delta Td^3 / \nu k \quad (11)$$

که  $\beta$  و  $g$  به ترتیب ضریب انبساط حرارتی و شتاب جاذبه هستند. عدد ریلی بحرانی برای فیلم‌های سیال دارای سطح بالایی آزاد برابر با ۶۶۹ است. از آنجایی که  $Ma \propto d$  و  $Ra \propto d^3$  است، جریان همرفتی ناشی از شناوری در فیلم‌های ضخیم حاکم بوده در حالی که در فیلم‌های نازک‌تر از تقریباً ۱ میلی‌متر، مارانگونی از ریلی بزرگتر بوده، جریان همرفتی ناشی از اختلاف کشش سطحی، ایفای نقش می‌کند. اما، در فیلم‌های نسبتاً ضخیم چند میلی‌متری هر دو نوع جریان همرفتی رخ داده و شرط ناپایداری فیلم از رابطه ۱۲ به دست می‌آید:

طرح‌های همرفتی با کاهش اختلاف دما در ضخامت فیلم از بین رفته، سامانه به رژیم انتقال حرارت هدایتی برمی‌گردد. اما در سیالات پلیمری، در حداقل دو مورد، طرح‌های منظم در اثر جریان همرفتی ایجاد می‌شود: (۱) حین تبخیر حلال از فیلم‌های مایع ریخته‌گری شده از محلول‌های پلیمری، طرح‌های همرفتی در سرعت مشخصی از تبخیر حلال ظاهر شده، با انتقال ماده به حالت شیشه‌ای منجمد می‌شوند و (۲) در اثر گرمایش سطح زیرین فیلم بدون حلال، مونومر یا الیگومر و سرمایش سطح بالایی آن که در این سامانه‌ها عامل محدودکننده گرانشی سیال است؛ زیرا با افزایش آن جریان همرفتی کاهش می‌یابد [۱۴].

جریان همرفتی ناشی از کشش سطحی (همرفت بنارد- مارانگونی) از اختلاف کشش سطحی وابسته به دما در لایه نازک سیال حاصل می‌شود. تعادل بین نیروهای تحت حاکمیت کشش سطحی و اتلاف ناشی از اصطکاک گرانشی و نفوذ حرارتی با عدد بی‌بعد مارانگونی نشان داده می‌شود، رابطه ۱۰:

$$Ma = [-(d\gamma / dT)\Delta Td] / \rho\nu k \quad (10)$$

که  $T$ ،  $k$  و  $\nu$  به ترتیب، دما، ضریب نفوذ حرارتی و گرانشی سینماتیک سیال هستند. آغاز جریان همرفتی در مارانگونی بحرانی ۸۰ است. در فیلم‌های ریخته‌گری شده از محلول، تبخیر حلال در فصل مشترک مایع- هوا

### ۸ نتیجه گیری

فیلم یکپارچه و مستحکم از لاتکس پلیمری پس از ریخته‌گری، تغلیظ، هجوم هوا و تغییر شکل موئینگی و نفوذ بینابینی ذرات شکل می‌گیرد. این فرایند پیچیده تحت تأثیر عوامل متعدد از جمله نرخ تبخیر بستر، حضور ماده فعال سطحی و هندسه خشک شدن است. اختلاف دما و غلظت از کف به سطح نیز عامل تشکیل فیلم موج در اثر نوسانات کشش سطحی ناشی از انتقال حرارت و/یا انتقال جرم است.

$$Ra / Ra_c + Ma / Ma_c = 1 \quad (12)$$

به علاوه، دمای بحرانی جریان همرفتی،  $\Delta T_c$ ، را می‌توان از رابطه ۱۰ محاسبه کرد:

(۱۳)

$$\Delta T_c = (\nu k) \{ [d\gamma / dT] d / (Ma_c \rho) + g\beta d^3 / Ra_c \}^{-1}$$



## مراجع

1. Boteroa J., Láineza M., Acostab D., Martínezc J., Water-Based Adhesive Formulations for Rubber to Metal Bonding Developed by Statistical Design of Experiments, *Int. J. Adhes. Adhes.*, 53, 58-65, **2017**.
2. Leung D.Y., Szeffler S.J., Akdis C.A., Sampson H., Bonilla F.A., Pediatric Allergy: Principles and Practice, Elsevier Health Sciences, USA, **2015**.
3. Zheng W., Sauer D., McGinity J.W., Influence of Hydroxyethylcellulose on the Drug Release Properties of Theophylline Pellets Coated with Eudragit RS 30 D, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 59, 147-154, **2004**.
4. Keddie J., Routh A.F., Fundamentals of Latex Film Formation: Processes and Properties, Springer Science & Business Media, London, **2010**.
5. Feng J., Winnik M., Shivers R., Clubb B., Polymer Blend Latex Films: Morphology and Transparency, *Macromolecules*, 28, 7671-7682, **1995**.
6. Kooij H., Kerkhof G., Sprakel J., A Mechanistic View of Drying Suspension Droplets, *Soft Matter*, 12, 2807-2978, **2016**.
7. Laskowski J., Coal Flotation and Fine Coal Utilization, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
8. Han Y., Hwang G., Park S., Flores A., Jo E., Eom I., Tong M., Kim H., Kim H., Stability of Carboxyl-Functionalized Carbon Black Nanoparticles: The Role of Solution Chemistry and Humic Acid, *Environ. Sci. Nano*, 4, 800-810, **2017**.
9. Nawaz Q., Rharbi Y, Various Modes of Void Closure During Dry Sintering of Close-Packed Nanoparticles, *Langmuir*, 26, 1226-1231, **2010**.
10. Kumacheva E., Li L., Winnik M., Shinozaki D., Direct Imaging of Surface and Bulk Structure in Solvent Cast Polymer Blend Films, *Langmuir*, 13, 2483-2489, **1997**.
11. Feng J., Winnik M., Shivers R., Clubb B., Polymer Blend Latex Films: Morphology and Transparency, *Macromolecules*, 28, 7671-7682, **1995**.
12. Arnold C., Klein G., Maaloum M., Ernstsson M., Larsson A., Marie P., Holl Y., Surfactant Distribution in Waterborne Acrylic Films: 2. Surface Investigation, *Colloid Surf. A*, 25, 58-68, **2011**.
13. Nassar M., Gromer A., Thalmann F., Hébraud P., Holl Y., Velocity of Lateral Drying Fronts in Film Formation by Drying of Colloidal Dispersions. A 2D Simulation, *Polymer*, 511, 424-433, **2018**.
14. Sun X., Yan H., Lieberwirth I., Pattern Formation and Morphology in the Course of Drying a Droplet of a Ternary Polymer Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, 129, 1784-1792, **2012**.
15. Song M., Hourston D., Pang Y., Surface Dynamics during Latex Film Formation, *Prog. Org. Coat.*, 40, 167-173, **2000**.

