

بررسی عوامل موثر بر کوپلیمر شدن دوغابی آکریلونیتریل-وینیل استات برای تهیه الیاف آکرلیک

Investigation of Factors Affecting Slurry Copolymerization of Acrylonitrile-Vinylacetate
for Preparation of Acrylic Fibers

مرغیسی حاجیان^{۱*}، تورج توکلی^۱، محمود آذرنسب^۲، ماسیس هوسیان^۱

۱- دانشگاه اصفهان، گروه شیمی، ۳- کارخانه پلی آکریل اصفهان، بخش تحقیق و توسعه، صندوق پستی ۸۴۱۵۴

دریافت: ۱۳۹۶/۱۱/۲۸، پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۲۹

چکیده

از سال ۱۳۷۵ تاکنون الیاف آکرلیک از راه کوپلیمر شدن دوغابی حدود ۹۴ درصد مونومر آکریلونیتریل و ۶ درصد متیل متاکریلات به عنوان بکت کو مونومر برای ساختن بکت پلیمر حجیم و افزایش رنگ پذیری الیاف آکرلیک در بکت فرایند پیوسته به وسیله آغازگرهای اکسایشی-کاهشی (پتانسیم پرسیولفات و سولفات مضاعف آمونیوم - آهن) تهیه می شود. از دوغاب حاصل پس از یک رشته عملیات مثل خنثی کردن، شستن و خشک کردن پلیمر آکرلیک به صورت پودر سفید رنگ بدست می آید. این پلیمر در دی متیل فرمامید حل شده و تبدیل به الیاف آکرلیک می شود. از سال ۱۳۷۷ پیشنهاد شد که متیل متاکریلات به وسیله مونومر وینیل استات که در مجتمع پتروشیمی اراک تولید می شود جایگزین گردد. بنابراین، در کار پژوهشی حاضر در شرایط مشابهی با کارخانه از آکریلونیتریل و متیل متاکریلات استفاده شد و به روش آزمایشگاهی و ناپیوسته آکریلونیتریل و وینیل استات به صورت کوپلیمر در آمد. سپس، به کمک طیف سنجی IR و اندازه گیری گرانروی برای مشخص شدن میزان بشرکت واکنش، اثر برخی از عوامل مهم مثل خلط و وینیل استات، زمان و دمای واکنشها و اثر دور همزن راکتور بر آن بررسی و بهترین شرایط بدست آمد.

واژه های کلیدی: کوپلیمر شدن دوغابی، آکریلونیتریل، وینیل استات، متیل متاکریلات، الیاف آکرلیک

Key Words: slurry copolymerization, acrylonitrile, vinylacetate, methyl methacrylate, acrylic fiber

مقدمه

تهیه شد، اما به علت مشکلات تولید این الیاف، مدت ها کاربرد آن در صنایع نساجی را کد ماند. در سال ۱۹۳۸ رین از شرکت آلمانی فارین موفق شد پلیمر آکرلیک را در محلولهای پرید پنیوم کلرید یا نمکهای فلزی لیتیم بریید، سدیم تیوسیانات یا آلومینیم پرکلرات حل کرده و الیاف آکرلیک را تولید کند [۲]. در اوایل سالهای ۱۹۴۰ دویان بعد از مطالعاتی روی حلالهای این پلیمر موفق شد با انتخاب دی متیل فرمامید (DMF) به عنوان حلال، الیاف آکرلیک را به نام اورلون وارد بازار

طبق تعریف اتحادیه فدرال آمریکا الیاف مصنوعی که حداقل از ۸۵ درصد واحدهای آکریلونیتریل (AN) تشکیل شده باشند، الیاف آکرلیک و اگر از حداقل ۳۵ درصد واحدهای آکریلونیتریل تشکیل شده باشند، الیاف مداکرلیک (modacrylic fibers) نامیده می شوند [۱]. برای اولین بار در سال ۱۹۲۰ پلیمرهای آکرلیک در آلمان

* مسئول مکاتبات، پدیم نگار، M.Hajian@ui.ac.ir

کند [۳]. در سال ۱۹۵۲ مونسانو با حلالهای دیگری این الیاف را به نام آکریلان به بازار عرضه کرد. از آن پس شرکتهای متعددی الیاف آکریلیک را با نامهای تجارتي مختلف تولید و عرضه کردند، بطوری که تعداد این شرکتهای در سال ۱۹۸۲ به ۶۰ واحد رسید [۴].

در سال ۱۹۶۸ براسات و مانی بررسی شیمی فیزیکی کوپلیمر آکریلونیتریل - وینیل استات (VAc) را با تغییر غلظت مونومرها انجام دادند [۵]. در همین سال آرواراری و مانی خواص شیمی فیزیکی الیاف بدست آمده از مخلوط دو کوپلیمر آکریلونیتریل - وینیل استات و آکریلونیتریل - آلفامیل استیرن را بررسی کردند [۶]. در سال ۱۹۸۹ دو نفر به نامهای مختار و عبدالعزیز تاثیر استاتیک کلرید بر ساختار کوپلیمر آکریلونیتریل - وینیل استات را با آغازگرهای آرویس ایزو بوتیرونیتریل (AIBN) مطالعه کردند [۷].

در سال ۱۹۹۰ آراکیان و فرولو کوپلیمر شدن کوئوردینانسی و رادیکالی تناوبی آکریلونیتریل - وینیل استات را در مجاورت اتیل آلومینیم دی کلرید $[Et_2AlCl_2]$ بررسی کردند [۸]. در همین سال شخصی به نام دالپ اثر موادی از قبیل اکسالیک اسید، اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA)، مالئیک انیدرید و استاتیک انیدرید را بر پایداری گرمایی و تغییر رنگ کوپلیمر آکریلونیتریل - وینیل استات مطالعه کرد [۹].

الیاف آکریلیک بیشتر برای تهیه پارچههای نازک، کاموا و فرشهای ماشینی بکار برده می شود. چون مونومر متیل آکریلات از خارج خریداری می شود، در سال ۱۳۷۶ مدیریت کارخانه پلی آکریل پیشنهاد کرد که به منظور قطع وابستگی به واردات و حمایت از تولیدات داخلی به جای مونومر یاد شده از مونومر وینیل استات که مدتی است در مجتمع پتروشیمی اراک تهیه می شود استفاده گردد. به همین منظور با همکاری بخش تحقیق و توسعه کارخانه پلی آکریل و گروه شیمی دانشگاه اصفهان طرحی برای این جایگزینی به اجرا درآمد. این جایگزینی در مقیاس آزمایشگاهی به روش نایوسنه در شرایط یکسانی با کارخانه از لحاظ نوع و غلظت کاتالیزور، نسبت مونومرها، زمان و گرمای واکنش و نیز دور همزن راکتور انجام شد و نتایج رسانشختی بدست آمد.

تجربی

مواد

آکریلونیتریل از شرکت مونسانو و وینیل استات از کارخانه پتروشیمی اراک تهیه و به وسیله کلسیم کلرید خشک و سپس در حلال خالص گرید (دمای جوش AN و VAc به ترتیب ۷۲ و ۷۷ C است).

پتاسیم پرسولفات به وسیله تبلور خالص سازی و به عنوان آغازگر بکار برده شد. سولفات مضاعف آهن و آمونیوم (نمک مور) بدون خالص سازی به عنوان کاتالیزور بکار برده شد. آب یون زدوده با دمای ۲۵ C تهیه و محلولهای لازم برای شستن ذرات پلیمر بکار برده شد.

همچنین، سدیم کربنات برای خنثی کردن دوقاب سوریز راکتور مصرف شد و محلول اتیلن دی آمین تترااستیک اسید (EDTA) به نام محلول ورسن برای متوقف کردن فعالیت نمک مور هنگام خروج دوقاب از راکتور بکار رفت.

روشها

کوپلیمر شدن

واکنش پلیمر شدن در راکتور ۱ لیتری شیشه ای سه دهانه مجهز به همزن مکانیکی دور متغیر با میله شیشه ای و پرده های تفلونی و مجهز به مبرد شیشه ای دارای آب ۵ C برای ایجاد برودت و جلوگیری از خروج گازها از راکتور انجام شد. راکتور در حمام آب دارای دمای در دماهای مختلف ثابت شد و مواد اولیه شامل ۹۴ درصد مونومر AN و ۶ درصد مونومر VAc، پتاسیم پرسولفات نسبت به مونومر ۰/۲ درصد و غلظت نمک آهن نسبت به مونومر ۴ ppm به راکتور انتقال یافت.

ابتدا، محیط راکتور به کمک محلول سولفوریک اسید در pH=۳ تنظیم گردید. تا مدتها از مایع SO_۲ برای اسیدی کردن راکتور کارخانه پلی آکریل استفاده می شد. پس از اضافه کردن آب یون زدوده و سولفوریک اسید و تنظیم pH محیط راکتور و دمای آن، مواد اولیه از طریق ورودی مربوط به راکتور منتقل شد. در هنگام افزودن مخلوط به راکتور، دور همزن در آزمایشهای مختلف در ۸۰ تا ۱۲۰ rpm تنظیم شد. شدت همزدن در راکتور باید به گونه ای باشد که هم قطرات مخلوط به اطراف پراکنده نشود و هم مواد موجود در راکتور در تمام جهات بخوبی مخلوط شوند. پس از چند دقیقه که واکنشهای مربوط انجام شد، مخلوط راکتور حالت دوقابی پیدا کرد.

در مرحله پایانی واکنشهای ترکیب دو زنجیر، تسهیم نامتناسب یا واکنشهای انتقال هیدروژن به وسیله مونومر، با حلال یا با زنجیر پلیمری که قبلا تشکیل شده است انجام می شود و مولکولی بوجود می آید که دارای $DP_n = 1600$ است. بیشتر گروههای اسیدی سولفات به وسیله Na^+ فعال کننده با K^+ مربوط به کاتالیزور خنثی می شوند و باقیمانده آن اسید آزاد پلیمر را تشکیل می دهد.

آزمایشهای متعددی با نسبتهای ثابت مونومر VAc به AN برابر ۹ به ۹۱ برای مدت زمانهای مختلف و همراه با تغییر پارامترهای دیگر انجام گردید. برای ختم واکنش و جلوگیری از واکنشهای پلیمر شدن، که

و با فرض اینکه:

$$\frac{S_{CN}}{S_{CO}} = B \log AN = A$$

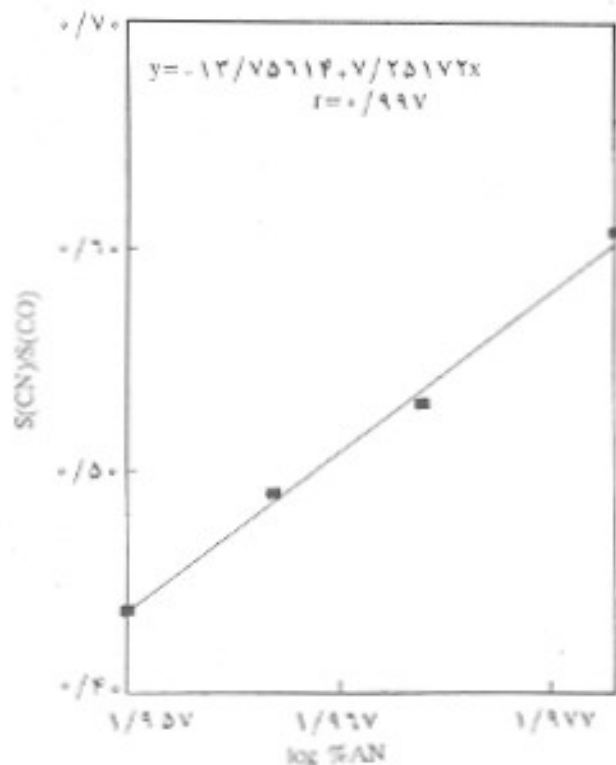
مقادیر A و B از رسم منحنی شماره ۱ بدست می آید:

$$VAc(\%) = 100 - AN(\%)$$

اگر S_{CO} و S_{CN} به ترتیب سطح نوار عامل سیانید و عامل کربونیل باشد با استفاده از معادلات فوق بهترین منحنی از نظر خطی بودن بدست می آید.

نتایج و بحث

شکل ۱ تغییرات S_{CN}/S_{CO} را نسبت به درصد AN نشان می دهد. این تغییرات خطی و درجه خطی بودن آن زیاد بوده و به واحد نزدیک می شود ($r=0.997$) که خود نشان دهنده دقت آزمایش است. نمودار ۲ نشان دهنده میزان تبدیل مونومرها به پلیمر است. در این نمودار



شکل ۱ - نمودار تغییرات نسبت S_{CN}/S_{CO} در برابر درصد AN

به کمک واکنشهای اکسایشی-کاهشی نمک آهن انجام می شود. از محلول EDTA به دوغاب سرریز را کور اضافه شد. دوغاب حاصل سپس صاف و به کمک آب یون زوده شستو داده شده و در آون به مدت ۸ ساعت و در دمای $50^{\circ}C$ خشک و برای انجام آزمایشهای گوناگون مثل اندازه گیری درجه سفیدی، گرانی و اندازه ذرات پودر پلیمر و تهیه طیف زیر قرمز آماده سازی شد.

اندازه گیری خواص

اندازه گیری درجه سفیدی پودر پلیمر بدین ترتیب انجام شد که پودر پلیمر آکریلیک کاملاً خشک شده به کمک پرس با فشار حدود 400 lb/in^2 به صورت لرفهای کوچک (دیسک) درآمد و میزان سفیدی قرصها با دستگاه Elorph 2000 در مقیاس استرای و ناب (Sterby & Taulbe) بررسی شد. اندازه ذرات پلیمر حاصل به کمک مجموعه ای از الکها با مشهای گوناگون ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۲۵ و ۴۰۰ به وسیله تکان دهنده مکانیکی و با ریختن آب روی پودر پلیمر در غربال بالایی و عبور اندازه های مختلف ذرات و سپس خشک کردن و تریق کردن آنها بدست آمد.

برای اندازه گیری گرانی پلیمر ابتدا ۱/۱۵ پودر پلیمر در ۵۰ ml حلال DMF حاوی نمک لیتیم برمید (برای حل کردن و باز کردن زنجیرهای پلیمر از بکد بگر) به صورت محلول درآمد و سپس به وسیله دستگاه گرانی سنج آبلهود در دمای $25^{\circ}C$ گرانی نسبی آن محاسبه شد و سپس با استفاده از جدول مربوط، گرانی نمونه بدست آمد.

برای اندازه گیری مقدار VAc موجود در کوبلیم از طیف زیر قرمز و اندازه گیری سطح زیر نواحی جذب در طول موجهای 1790 cm^{-1} و 2200 که به ترتیب مربوط به گروههای نیتریل (CN) و کربونیل (CO) است و منحنی درجه بندی استفاده شده است.

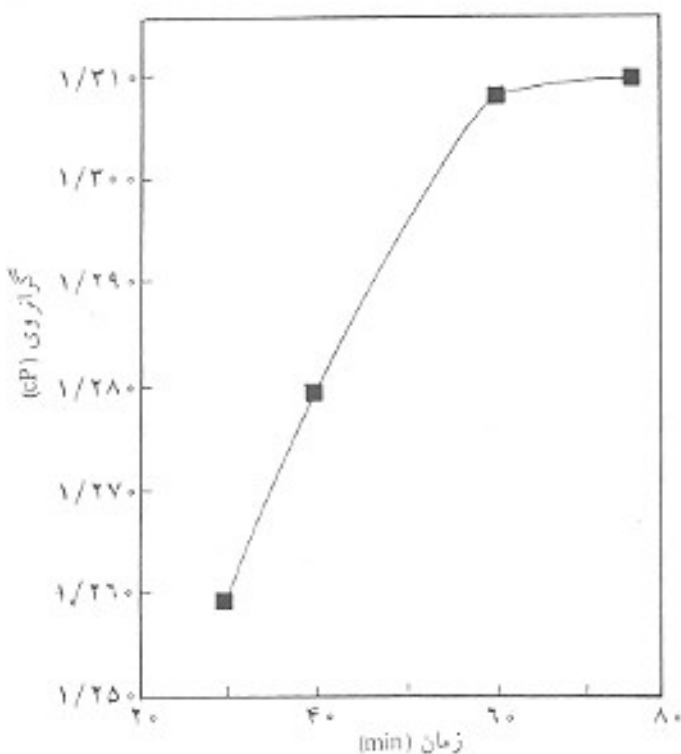
برای تهیه منحنی درجه بندی، ابتدا غلظتهای گوناگونی از مونومرهای VAc و AN تهیه و سپس طیفهای مربوط به آنها در نواحی 1790 cm^{-1} و 2200 اندازه گیری و با کمک روابط ریاضی زیر منحنی تطبیقی محاسبه گردید:

$$\%AN = ab \frac{S_{CN}}{S_{CO}}$$

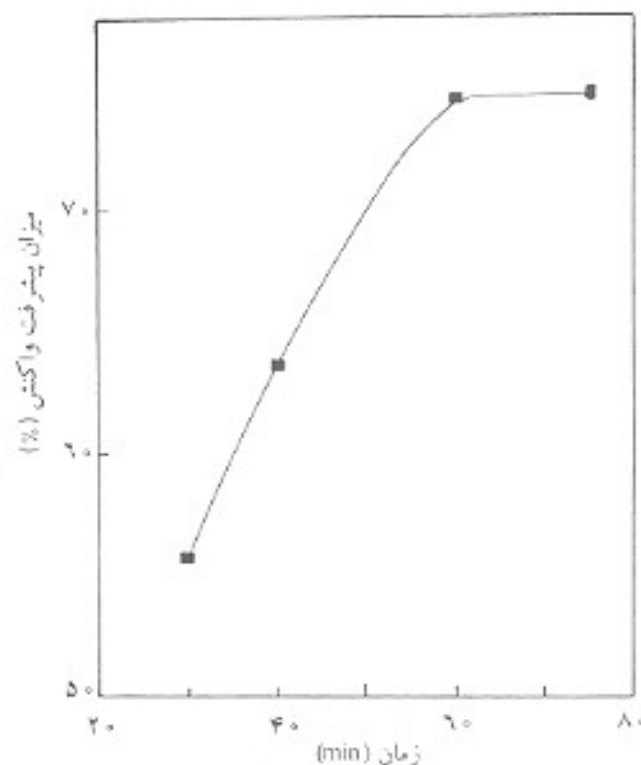
$$\log AN = \log a + \frac{S_{CN}}{S_{CO}} \log b$$

$$\frac{S_{CN}}{S_{CO}} = (\log AN) \log b - \log a \log b$$

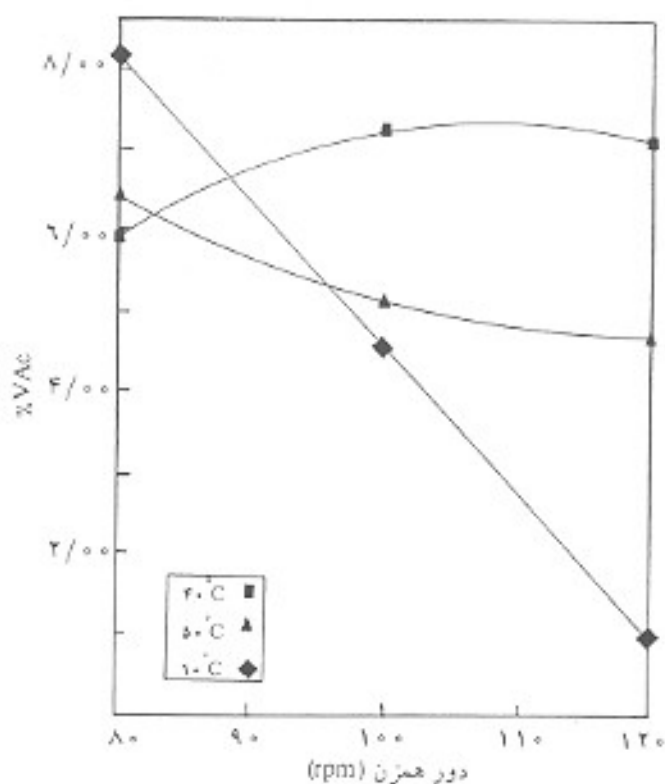
$$B = \frac{1}{\log b} \quad A = \frac{\log a}{\log b}$$



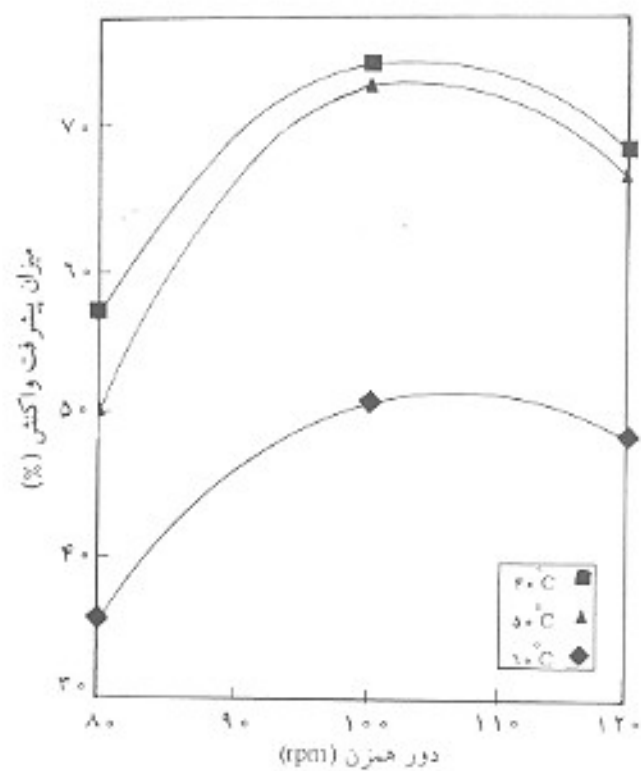
شکل ۴. نمودار تغییرات گرانروی پلیمر نسبت به زمان واکنش در دمای ۵۰°C و دور همزن برابر ۱۰۰ rpm.



شکل ۲. نمودار تغییرات میزان تبدیل نسبت به زمان در ۴۰°C.



شکل ۵. نمودار تغییرات درصد تبدیل مونومروئیل استات نسبت به دور همزن در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C.



شکل ۳. نمودار تغییرات میزان پیشرفت واکنش نسبت به دور همزن در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C.

با افزایش دما همان گونه که قبلا اشاره شد (منحنی شماره ۳) میزان تبدیل زیاد مونومر به پلیمر کاهش می‌یابد. شکل ۶ تغییرات گرانروی را که نشان دهنده پیشرفت واکنشهای پلیمر شدن است نسبت به دور همزن راکتور (۴۰، ۵۰، ۶۰ rpm) نشان می‌دهد. نکات قابل توجه در این منحنی آن است که اولاً هماهنگی بین تمام منحنیها در دماهای یاد شده وجود دارد. ثانیاً، در دمای ۴۰°C با دور ۱۰۰ rpm بهترین نتیجه پس از نیم ساعت واکنش بدست می‌آید، چون در این شرایط با توجه به طولانی شدن زنجیرهای پلیمر، حداکثر فعالیت مولکولهای دارای مرکز فعال زیاد شده و باعث افزایش گرانروی پلیمر می‌شود.

نتیجه‌گیری

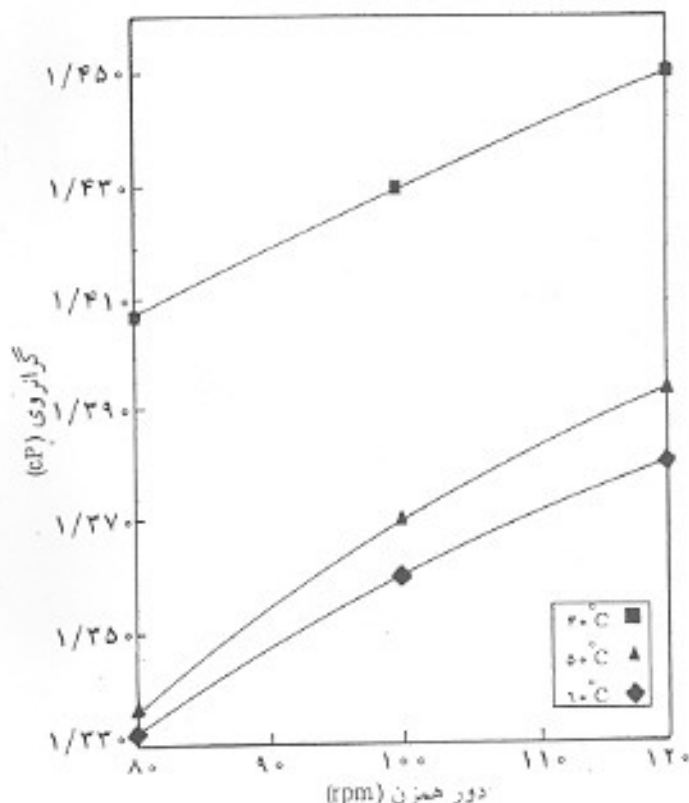
کopolymer شدن VAc و AN در شرایط مشابهی با کارخانه پلی آکریل انجام شد و اثر برخی از عوامل مهم بر پیشرفت واکنش مانند غلظت VAc، زمان و دمای واکنش و دور همزن بر آن بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که دمای ۶۰°C، زمان ۶۰ دقیقه و دور همزن ۱۰۰ rpm شرایط بهینه این پلیمر شدن است. با توجه به شرایط واکنش معلوم می‌شود که اولاً درصد تبدیل VAc و AN به پلیمرهای مربوط بیشتر از حالت پیوسته است که در صنعت انجام می‌گیرد، ثانیاً به علت وجود ساختارهای رزونانسی پایدار که در مورد ساختار مولکولی VAc وجود دارد واکنش پذیری آن بیشتر از AN است.

قدردانی

از حمایتها و پشتیبانی مالی مدیریت کارخانه پلی آکریل اصفهان تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Dainton and Seaman; *J. Polym. Sci.*; **39**, 279, 1959.
2. Evans P., Hay M. and Sweeting O.; *J. Appl. Sci.*; **19**, 39, 1961.
3. Omi S. and H. Kbota; *J. Chem. Eng.*; **2**, 69, 1969.
4. Tsuda Y.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **13**, 618, 1986.
5. Maftai E. and Brasat G.; *Mater. Plast.*; **23**, 618, 1986.
6. Maftai E. and Arvararei E.; *Mater. Plast.*; **24**, 29, 1968.
7. Mokhtar S. M. and Abdel-Aziz A.; *Polym. J.*; **21**, 99, 1989.
8. Arakelyan G. and Frolov M.; *Polym J.*, **32**, 820, 1990.
9. Daple J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **39**, 1821, 1990.
10. Oguz O. and Naghsh J.; *Polym. Bull.*; **37**, 207-13, 1996.



شکل ۶- نمودار تغییرات گرانروی پلیمر نسبت به دور همزن در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C.

میزان تبدیل مونومرها به پلیمر به صورت پیشرفت واکنش نشان داده شده است. از نتایج حاصل پیداست که در زمان ۶۰ دقیقه شرایطی اعمال شده که تقریباً مشابه با شرایط راکتور بخش آکریلیک کارخانه پلی آکریل است و این نشان دهنده زمان واکنش بهینه است. همان گونه که ملاحظه می‌شود، ادامه واکنش پس از ۶۰ دقیقه، به علت قابل توجه نبودن پیشرفت واکنش از لحاظ اقتصادی با صرفه نیست. نمودار ۳ اثر دور همزن راکتور بر پیشرفت واکنشهای پلیمر شدن در دماهای ۴۰، ۵۰ و ۶۰°C و حالت بهینه را برای هر یک از دماهای یاد شده نشان می‌دهد (۱۰۰ rpm). البته، اثر دور همزن بر پیشرفت واکنش در مورد پلیمر شدن مونومرهای مختلفی از جمله پلیمر شدن استیرن به روش امولسیون تایید شده است [۳]. همان گونه که از شکل ۴ پیداست، در دورهای بسیار کمتر از ۱۰۰ rpm با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه گرانروی پلیمر بطور چشمگیری زیاد می‌شود و از آن زمان به بعد با پیشرفت زمان گرانروی پلیمر افزایش قابل توجهی ندارد.

شکل ۵ ارتباط درصد VAc در زنجیرهای پلیمری را با دور همزن در دماهای مختلف (۴۰، ۵۰، ۶۰°C) نشان می‌دهد. همان گونه که ملاحظه می‌شود در ۴۰°C دور همزن بهینه برابر ۱۰۰ rpm است، اما