

سنتز کوپلیمر وینیل کلرید - وینیل استات به روش پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته

Synthesis of Vinyl Chloride-vinyl Acetate Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization

حمید صالحی مبارکه*، مصطفی حسن نیا رودبند، فرشید ضیائی، سید مهرداد جلیلیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم و کاتالیست، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۴/۸، پذیرش: ۸۲/۶/۱۶

چکیده

در فناوری پلاستی سول بطور عمده از رزینهای امولسیونی PVC استفاده می شود. از معایب این رزین تخریب آن در حین ذوب، دماهای ذوب و انتقال شیشه ای بالا، گرانبوی زیاد رزین در دمای ژل شدن و در حالت مذاب و نیز انحلال پذیری کم آن است. کوپلیمر کردن مونومر وینیل کلرید با سایر مونومرها روش مناسبی برای اصلاح خواص یاد شده است. کومونومر وینیل استات باعث اصلاح بسیاری از این خواص می شود. در این تحقیق، کوپلیمر شدن مونومر وینیل کلرید با ۱۵/۲ درصد کومونومر وینیل استات به روش امولسیونی ناپیوسته انجام گرفت و مقدار وینیل کلرید در دو فاز مایع و گاز، روند تغییرات فشار و اثر آغازگر بر سینتیک واکنش بررسی شد. ساختار شیمیایی و ترکیب کوپلیمر به ترتیب به روشهای طیفسنجی FTIR و ¹H NMR شناسایی و بررسی گردید. همچنین، مقدار K که معیاری از جرم مولکولی است برای کوپلیمرهای حاصل اندازه گیری شد.

واژه های کلیدی

وینیل کلرید، وینیل استات،
فشار، کوپلیمر شدن امولسیونی،
سنتز

مقدمه

مانند ناپایداری گرمایی، دمای ذوب بالا، انحلال پذیری و چسبندگی کم، مونومر وینیل کلرید (VCM) را با کومونومرهای مانند اولفینها، وینیلیدن کلرید (VDC)، وینیل استات (VAc) و غیره کوپلیمر می کنند. پرمصرف ترین ترکیب این دسته، کوپلیمر وینیل کلرید- وینیل استات

از مزایای PVC گرمانرم، مقاومت عالی در برابر حلالها و مواد شیمیایی، تأخیر اندازی اشتعال و ارزانی آن است [۱]، بطوری که مصرف این پلیمر در سال ۲۰۰۱ بالغ بر ۲۵ میلیون تن بوده است و از این نظر پس از LDPE قرار دارد [۲]. با این حال در مواردی، برای اصلاح خواصی

Key Words

vinyl chloride,
vinyl acetate, pressure,
emulsion copolymerization,
synthesis

با خلوص ۷۰ درصد از شرکت آلدریچ، وینیل استات، استتاریل الکل (SA)، سدیم استات (NaAc)، پتاسیم پرسولفات (I) و تتراهیدروفوران (THF) از شرکت مرک و آب یون زدوده.

دستگاهها

در این پژوهش، دستگاههای زیر بکار گرفته شده اند: راکتور پار به ظرفیت L ۷/۸ مجهز به همزن مکانیکی با دو پروانه شش تیغه ای و دستگاههای FTIR ساخت پروکر مدل ۵۰۵، NMR ساخت ژول مدل FT-۹۰MHz و گرانیوی سنج آبلهود.

روشها

سنتر

پلیمر شدن در یک راکتور تحت فشار L ۷/۸ مجهز به همزن با دو پروانه شش تیغه ای، سیستم گرمایی و خنک کن انجام گرفت. در ابتدا سدیم لوریل سولفات به عنوان ماده فعال در سطح، استتاریل الکل به عنوان کلویید محافظ و سدیم استات به عنوان بافر، جداگانه در آب حل و به راکتور مورد نظر همراه با کومونومر VAc و آغازگر پتاسیم پرسولفات در آب اضافه شد. محتوای راکتور به مدت ۵ min از عمق محلول درون راکتور با نیتروژن، اکسیژن زدایی شد. سپس، VCM از بمب تحت فشار به راکتور تزریق گردید. در مرحله بعد، محلول با سرعت ۳۰۰ rpm در دمای محیط به مدت ۰/۵ h هم خورده و سپس، دمای آن تا ۵۵°C افزایش داده شد. واکنش در سه غلظت متفاوت آغازگر و درصد جامد یکسان ۳۵ درصد انجام گرفت و با فاصله های زمانی مشخص از درون راکتور نمونه برداری شد. نمونه ها پس از خشک شدن در دمای محیط، به مدت نیم روز در آون خلاء در دمای ۴۰°C قرار داده شد و درصد تبدیل (X) از معادله ۱ محاسبه شد [۸]:

$$X = \frac{PR}{1-P} \quad (1)$$

که در آن P جزء وزنی پلیمر در نمونه (بدون مونومر واکنش نکرده) و R نسبت وزنی آب (W_{H₂O}) به مونومر (W_m) در خوراک است که از معادله های ۲ و ۳ بدست می آید:

$$R = \frac{W_{H_2O}}{W_m} \quad (2)$$

$$P = \frac{(W_D / W_w) - C_S}{1 - C_S} \quad (3)$$

در این معادله ها C_S جزء وزنی مجموع بافر، مواد فعال در سطح و

این کویلیمر بطور تجاری کمتر از ۲۰ درصد VAc دارد [۱،۳]. از کاربردهای مهم PVC و کویلیمر VC/VAc فناوری پلاستی سول (plastisol) است که در آن رزین به همراه نرم کننده و افزودنیهای مورد نظر در دمای کمتر از دمای ذوب (دمای ژل شدن) خیس می شود و در دمای ذوب به درون قالب ریخته یا روی زمینه اعمال می گردد. در این موارد گرانیوی پلاستی سول بسیار مهم است. مهمترین پارامتر تعیین کننده گرانیوی نوع رزین است که خواص آن به روش تولید پلیمر وابسته است. امولسیونهای PVC و کویلیمر VC/VAc به دلیل اندازه ذرات کوچک و تخلخل کمتر نسبت به نوع تعلیقی، گرانیوی و پایداری گرانیوی بیشتری دارند [۴]. از این رو، اغلب در مواردی که قبلاً گفته شد بکار برده می شوند. حضور کومونومر VAc در زنجیر کویلیمر تا حد زیادی دمای T_m و T_g رزین را کاهش می دهد و در مواردی که زمینه به گرما حساس باشد، این کومونومر نقش مهمی ایفا می کند. کویلیمری با ۱۵ درصد VAc معادل هوموپلیمر PVC با ۳۰ درصد دی اکتیل فتالات (DOP)، گرانیوی مذاب را در جرم مولکولی برابر کاهش می دهد [۱]. کاپک کویلیمر شدن VCM با بوتیل آکریلات به روش امولسیون را بررسی کرده و نشان داده است که وزن مولکولی کویلیمر با افزایش مقدار آکریلات بیشتر می شود و سرعت کویلیمر شدن این دو مونومر بیشتر از سرعت پلیمر شدن وینیل کلرید به تنهایی است. وی همچنین گزارش کرده است که قطره های مونومر در حدود ۸۰ درصد تبدیل ناپدید می شوند [۵]. چن و همکاران او برشهای زیادی از کویلیمر تعلیقی را به کمک GPC جدا کرده و نشان داده اند که ورود VAc در زنجیر باعث کاهش جرم مولکولی می شود [۳]. از طرفی فارمر و همکاران او گزارش کرده اند که حضور ۱۰ درصد VAc در کویلیمر حداقل دمای تشکیل فیلم را بطور قابل توجهی نسبت به هوموپلیمر PVC کاهش می دهد و علت آن کاهش بلورها بواسطه کویلیمر شدن است [۶].

با وجود آنکه روی سینتیک و تحلیل هوموپلیمر شدن امولسیون وینیل کلرید کارهای زیادی انجام گرفته است [۷،۸] اما داده های کمی درباره سینتیک کویلیمر شدن امولسیون وینیل کلرید با وینیل استات وجود دارد. در این تحقیق، روند تغییرات فشار در حین پلیمر شدن و اثر آغازگر بر سینتیک واکنش بررسی شده است.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: وینیل کلرید با خلوص ۹۹/۹ درصد از شرکت پتروشیمی بندرامام، سدیم لوریل سولفات (SLS)

جدول ۱ - مقادیر اجزا در واکنشهای ۱ تا ۳.

NaAc	SA	SLS	I	VAc	VCM	مقدار اجزا (g) واکنش *
۲/۵	۲/۱	۳/۳۶	۷۱۲	۵۹	۳۳۰	۱
۲/۵	۲/۱	۳/۳۶	۲/۲۴	۵۹	۳۳۰	۲
۲/۵	۲/۱	۳/۳۶	۳/۳۶	۵۹	۳۳۰	۳

* هر سه واکنش با ۳۵ درصد جامد انجام شده است.

فاز محاسبه کرد. برای این منظور از معادله ویریال برای یک گاز غیرایده آل استفاده می شود.

چنانچه V_f حجم آزاد بالای سطح مایع قبل از تزریق VCM، Z فاکتور تراکم پذیری VCM در دمای 55°C و برابر $0.90/9$ ، n تعداد مول گاز VCM، M_{VCM} جرم مولکولی وینیل کلرید و V_L و M_L به ترتیب حجم و جرم محلول قبل از تزریق VCM باشد، که تقریباً برابر در نظر گرفته می شود، خواهیم داشت:

$$V_L \cong M_L = m_{H_2O} + m_{VAc} + m_{SLS} + m_{SA} + m_I + m_{NaAc} \\ = 780 \text{ mL}$$

$$V_R = 1800 \text{ mL}$$

$$V_f = V_R - V_L = 1020 \text{ mL} = 1/020 \text{ L}$$

در این معادله، m نمایانگر جرم هر جزء است. در حجم آزاد بالا، 330 g VCM تزریق شد، بنابراین:

$$PV_f = ZnRT \quad M_{VCM} = 62/5$$

$$1/03 \times 1020 = 0/90 (W_{VCM} / 62/5) \cdot 0/82 (55 + 273)$$

$$W_{VCM} = 272 \text{ g}$$

این مقدار VCM معادل با $6/5$ درصد $(272 \times 100) / 330$ از مونومر VCM خوراک است که در فاز گازی در شروع پلیمر شدن وجود دارد. به هنگام تزریق VCM، از حجم بالای سطح مایع اولیه (V_L) کاسته می شود، بنابراین حجم بالای سطح مایع حتی کمتر از 1020 mL است که در نتیجه، مقدار VCM در فاز بخار کمتر از $6/5$ درصد می شود. یعنی بیش از $93/5$ درصد از VCM تزریق شده به راکتور در دمای پلیمر شدن به شکل مایع است. هامپلیک و همکاران برای سیستم هوموپلیمر شدن PVC جزء مایع VCM را بیش از 97 درصد گزارش کرده اند [۱۰].

تعیین ساختار شیمیایی و ترکیب درصد کوپلیمر

در طیف FTIR کوپلیمر در شکل ۱ پیک جذب 1738 cm^{-1} مربوط به

کلوید محافظ و W_D و W_W به ترتیب وزن نمونه خشک و لاتکس تراست.

تجزیه

ابتدا نمونه ها به روش حلال - غیر حلال (THF - متانول) خالص و مجدداً در خلاء قرار داده شدند. از پودر خشک شده در حلال THF فیلم تهیه و با دستگاه FTIR برای بررسی ساختار کوپلیمر طیف گرفته شد. از همان پودر به کمک دستگاه 90-NMR ترکیب درصد کوپلیمر معین گردید. مقدار K (K-value) پلیمرهای سنتز شده طبق استاندارد ASTM D5374 اندازه گیری شد. در این روش 5 g از نمونه خالص در 100 mL حلال سیکلو هگزانون حل گردید و در دمای 25°C ، گرانیوی نمونه با اندازه گیری زمان عبور حلال خالص و محلول نمونه در گرانیوی سنج آبلهود معین شد. اندازه گیری مقادیر گرانیوی درونی و ذاتی پلیمرهای سنتز شده طبق استاندارد ASTM D 1243-58T انجام شده است. مقدار K به کمک معادله ۴ محاسبه گردید:

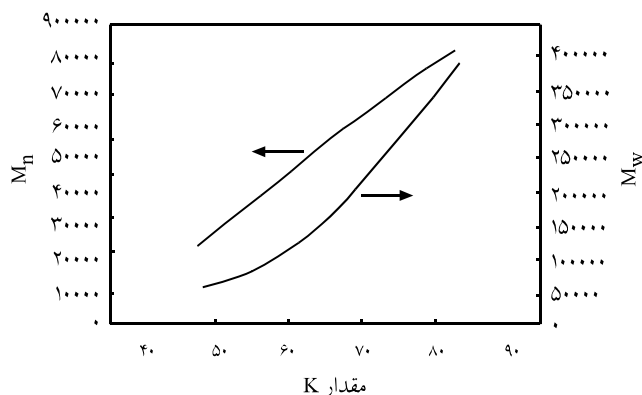
$$K = \frac{1.5 \log \eta_r - 1 \pm [1 + (2/C + 2 + 1.5 \log \eta_r) 1.5 \log \eta_r]^{1/2}}{0.15 + 0.30} \quad (4)$$

که در آن η_r گرانیوی نسبی و C غلظت محلول بر حسب گرم نمونه در 100 میلی لیتر حلال است. در جدول ۱ مقدار اجزا در واکنشهای مختلف آمده است.

نتایج و بحث

تعیین جزء وزنی VCM در دو فاز مایع و گاز

پس از تزریق وینیل کلرید به راکتور در دمای محیط، فشار به حدود 65 psi می رسد که با افزایش دما تا 55°C ، فشار تا 118 psi (8.03 atm) بالا می رود. با معلوم بودن حجم راکتور می توان مقدار VCM را در دو

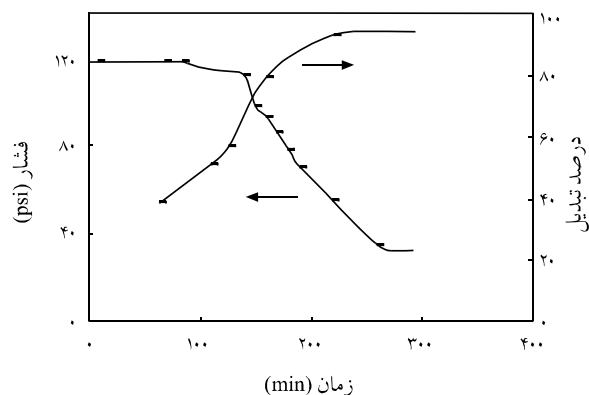


شکل ۶- نسبت بین مقدار K و جرم مولکولی در PVC [۳].

سرعت کاهش می‌یابد. از طرف دیگر، در این مرحله گرانیروی سیستم بالا می‌رود بطوری که واکنشهای اختتام و انتقال کاهش یافته و واکنش انتشار بطور محسوسی افزایش می‌یابد. این پدیده به اثر ژل معروف است که در اثر آن درصد تبدیل در مدت زمان کم بشدت زیاد می‌گردد. چون واکنش در دمای ثابت درون راکتور در حال انجام است، [۱۴]. دمای آب خروجی سیستم سردکننده راکتور نمایانگر گرمای آزاد شده در زمانهای مختلف واکنش است. این گرما در نقطه ژل شدن به حداکثر می‌رسد. با اندازه‌گیری دمای آب خروجی واکنش، افزایش ناگهانی دمای آب نسبت به سایر زمانها کاملاً مشخص کننده نقطه ژل شدن است.

وزن مولکولی

گرانیروی یک رزین به شکل شناسی ذرات، جرم مولکولی و توزیع آن وابسته است. در هوموپلیمر و کوپلیمر وینیل کلرید، وزن مولکولی و توزیع آن به روش تولید بستگی ندارد، از این رو غالباً به جای وزن مولکولی، مقدار K (K-value) که معیاری از جرم مولکولی است، گزارش می‌شود [۱]. گرانیروی سنجی طبق روشهای استاندارد ASTM D ۵۳۷۲۴ و ASTM D ۱۲۴۳-۵۸T روی نمونه‌ها انجام گرفت که نتایج آن در



شکل ۵- نمودار فشار و درصد تبدیل بر حسب زمان برای واکنش ۳.

نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود درصد تبدیل برای هر سه واکنش با زمان افزایش می‌یابد. این افزایش تا رسیدن به یک ناحیه افقی، که در آن تغییرات درصد تبدیل بسیار جزئی است، ادامه می‌یابد. با افزایش مقدار آغازگر درصد تبدیل در زمانهای مشابه بالاتر می‌رود، به نحوی که بالاترین مقدار برای واکنش ۳ مشاهده می‌گردد. برای بررسی نحوه ارتباط فشار راکتور با درصد تبدیل در حین پلیمرشدن، این دو پارامتر بطور هم‌زمان در شکل ۵ برای واکنش ۳ ترسیم شده است.

همان‌طور که از شکل ۵ پیداست، شروع افت فشار هنگامی است که درصد تبدیل به حدود ۶۵ درصد برسد. این امر نمایانگر درصد تبدیل بحرانی است و فشار متناسب با آن بیانگر فشار بحرانی است. با تغییر غلظت آغازگر زمان رسیدن به فشار و درصد تبدیل بحرانی تغییر می‌کند، اما مقدار درصد تبدیل در فشار بحرانی برای هر سه واکنش یکسان است و به غلظت آغازگر وابسته نیست. در حقیقت ۶۵ درصد تبدیل مشخص کننده مرحله‌ای از واکنش است که قطره‌های مونومر VCM موجود در فاز آبی مصرف شده‌اند. در این حالت برای ادامه پلیمرشدن، مونومر فاز گازی به مراکز واکنش نفوذ می‌کند و پلیمرشدن تا درصد تبدیلهای بالا ادامه پیدا می‌کند، در نتیجه فشار سیستم به

جدول ۲- نتایج گرانیروی سنجی برای سه واکنش.

گرانیروی ذاتی ^۱ (cm ^۳ /g)	مقدار K ^۲	گرانیروی درونی ^۱ (cm ^۳ /g)	گرانیروی شماره واکنش
۰/۹۱	۶۸/۵	۰/۸۷۱	۱
۰/۸۴	۶۸	۰/۸۲۸	۲
۰/۸۱	۶۷	۰/۷۶۸	۳

اندازه‌گیریها طبق استاندارد ASTM: (۱) D۱۲۴۳-۵۸T و (۲) D۵۳۷۲۴ انجام شده است.

صرف نظر کرد که در این حالت معادله به شکل زیر ساده می گردد:

$$v = \frac{R_p}{R_{tr}} \quad (6)$$

سرعت انتشار و انتقال تابعی از غلظت زنجیر در حال رشد و عوامل انتقال است و از طرفی، عوامل انتقال اصلی مونومرهای VAc و VAc هستند که انتقال به پلیمر در برابر آنها ناچیز است. بنابراین، طول زنجیر سینتیکی صرفاً تابعی از دماست که به معادله ۷ تبدیل می شود:

$$v \propto \left(\frac{k_p}{k_{tr}} \right) \quad (7)$$

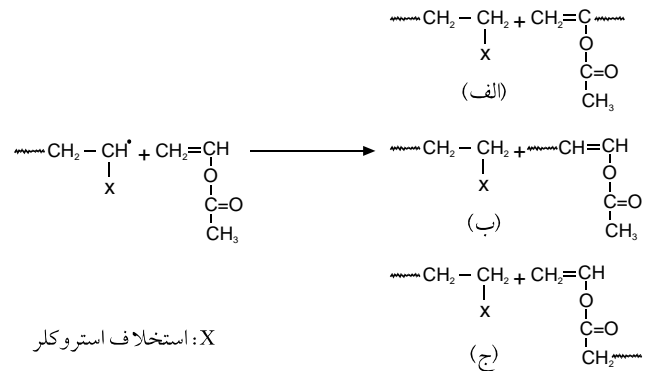
در معادله اخیر طول زنجیر سینتیکی به ثابتهای یاد شده بستگی دارد. از آنجا که این ثابتها به دما وابسته اند و هر سه واکنش پلیمر شدن در دمای ثابت انجام گرفته است، در نتیجه غلظت آغازگر بر طول زنجیر سینتیکی و جرم مولکولی اثری ندارد و فقط دما کنترل کننده آن است.

نتیجه گیری

کوبلیمر وینیل کلرید - وینیل استات به روش امولسیون سنتز شد. اثر آغازگر در سه غلظت مختلف بر روند تغییرات فشار و درصد تبدیل در حین واکنش و نیز وزن مولکولی محصول بررسی گردید که از راه گرانیروی سنجی و تعیین مقدار K بدست آمد. نمودارهای فشار - زمان برای هر سه واکنش پلیمر شدن با غلظتهای مختلف آغازگر شامل یک ناحیه افقی تا ۶۵ درصد تبدیل و یک ناحیه شیبدار تا درصد تبدیل نهایی است که با افزایش غلظت آغازگر شیب آن بیشتر می شود. همزمان با مصرف کامل قطره های VAc موجود در فاز آبی و ورود مونومر موجود در فاز گازی به درون لاتکس فشار کاهش می یابد. بلافاصله به دنبال این مرحله نقطه ژل شدن فرا می رسد. نتایج حاصل از گرانیروی سنجی نشان می دهد که آغازگر اثری روی جرم مولکولی کوبلیمر ندارد و فقط سرعت واکنش را تحت تاثیر قرار می دهد که علت آن سرعت بالای واکنش انتقال زنجیر به مونومر VAc و VAc است.

مراجع

- Wickson E.J., *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*, John Wiley, New York, 138-162, 1993.
- Polyvinyl Chloride*, **13A**, Stanford Research Institute, 2002.
- Nass L.I., *Encyclopedia of PVC*, **1**, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 62-231, 1986.
- Wickson. E.J., *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*, John Wiley, New York, 28, 1993.
- Capek I., Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride with Butyl Acrylate, *Macromol. Chem.*, **193**, 1165-1179, 1992.
- Edser H. and Farmer D.B., Vinyl Acetate Copolymer with Ethy-



طرح ۱ - واکنشهای انتقال در کوبلیمر وینیل کلرید - وینیل استات [۱۷].

جدول ۲ آورده شده است.

با بررسی مقدار K در این جدول و مقایسه آن با شکل ۶ معلوم می گردد که جرم مولکولی برای سه واکنش تقریباً یکسان است و افزایش آغازگر اثری بر جرم مولکولی پلیمر تشکیل شده ندارد. ثابت انتقال به مونومر VAc و VAc به ترتیب ۰/۶۶۸ و ۱۱ L/mol.s است [۱۵]. از طرفی، هاملیک و همکاران او مشاهده کردند که در هوموپلیمر شدن PVC و PVAc نسبت سرعت واکنش انتقال به اختتام بیش از ۵۰ برابر است که این نسبت با افزایش درصد تبدیل بالاتر می رود [۷]. در کوبلیمر شدن مونومر وینیل کلرید با وینیل استات واکنش انتقال مطابق طرح ۱ بطور عمده روی مونومر VAc رخ می دهد که بیش از ۹۴ درصد انتقال روی هیدروژن متین (طرح ۱ - الف) انجام می شود [۱۶، ۱۷]. طول زنجیر سینتیکی طبق تعریف از معادله ۵ بدست می آید:

$$v = \frac{R_p}{R_t + R_{tr}} \quad (5)$$

که در آن R_p سرعت انتشار زنجیر و R_t و R_{tr} به ترتیب سرعت انتقال و اختتام است.

هنگامی که سرعت انتقال در برابر اختتام بزرگ باشد، از R_t می توان

- lene and Vinyl Chloride, *Polym. Paint Colour J.*, **4**, 1051-1059, 1974.
7. Friis N. and Hamielec A.E., Kinetics of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 97-113, 1975.
 8. Alvarez A.E. and Ressia J.A., Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride, *Latin Am. Res.*, **31**, 217-323, 2001.
 9. Neel L., *Gas Encyclopedia*, Elsevier Science, Netherlands, 437, 1976.
 10. Hamielec A.E. and Xie T., Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion/Temperature/Pressure/Conversion Monomer Phase Distribution Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1749-1769, 1987.
 11. Haslam J. and Willis H.A., *Identification and Analysis of Plastics*, Arrowsmith J.W., 86-89, 1972.
 12. Mark J., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, USA, 929, 1999.
 13. Hashimoto T.K. and Ikushige T., Sequence Distributions of Vinyl Chloride-vinyl Acetate and Vinyl Chloride - vinyl Propionate Copolymer, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **19**, 1821-1834, 1981.
 14. Meejs M.R., An Analog Computer Study of Polymerization Rates in Vinyl Chloride Suspensions, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 141-151, 1969.
 15. Nomura M.M., Rate Coefficient for Radical Desorption in Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 17-26, 1981.
 16. Bassett D. and Hamielec A.E., *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*, ACS, USA, 455-470, 1981.
 17. Davdenko N.V. and Minsker K.S., Thermal Degradation of Copolymers of Vinyl Chloride-vinyl Acetate, *Polym. Sci. USSR*, **23**, 1678-1684, 1981.