Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 3, 205-214
August-September 2011
ISSN: 1016-3255

# Vinyl Chloride Emulsion Polymerization Reaction: Effect of Various Formulations

Seyed Mehrdad Jalilian* and Farshid Ziaee

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 5 February 2011, accepted 19 September 2011

## ABSTRACT

A mixture of sodium lauryl sulfate (SLS) as ionic emulsifier and stearyl alcohol as non-ionic emulsifier was employed in a vinyl chloride emulsion polymerization reaction to study the influence of various interactive parameters involved in the reaction system. It was found that the particle size was dependent on the amount and type of emulsifier. The average particle size of polyvinyl chloride was dropped by higher amount of emulsifying agents. At the gel point, more heat was generated by higher amount of vinyl chloride fed into the reaction system. The molecular weight of the polymer was decreased by increases in reaction temperature while, it increased by augmenting the amount of emulsifier. According to the $^{13}C$ NMR and FTIR spectroscopic data no defect was detected in the chain structure of synthetic polyvinylchloride product. An optimization of polymerization reaction condition was reached based on ultimate particle size desired for its favorable distribution in plastisols.

Key Words:
polyvinyl chloride,
emulsion polymerization,
emulsifier,
molecular weight,
particle size

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.djalilian@ippi.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۳،
صفحه ۲۱۴-۲۰۵، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

# اثر فرمول‌بندی‌های مختلف بر واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل‌کلرید

سید مهرداد جلیلیان*، فرشید ضیایی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۱۱/۱۶، پذیرش: ۹۰/۶/۲۸

## چکیده

امولسیون‌کننده‌ها از اهمیت بسزایی در واکنش‌های پلیمرشدن امولسیونی برخوردارند. مقدار و نوع امولسیون‌کننده روی تمام پارامترهای واکنش از جمله اندازه و توزیع ذرات و وزن مولکولی پلیمر مؤثر است. در این پژوهش، با توجه به اهمیت پلی‌وینیل کلرید امولسیونی، اثر مخلوط امولسیون‌کننده‌های یونی سدیم لوریل سولفات و غیریونی استئاریل الکل روی پارامترهای مختلف واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد، اندازه ذرات پلی‌وینیل کلرید با افزایش مقدار ترکیب درصد سامانه امولسیون‌کننده‌های یونی و غیریونی کاهش می‌یابد. هم‌چنین، با افزایش مقدار مونومر وینیل کلرید و ثابت بودن سایر اجزا در فرمول‌بندی، مقدار گرمای آزادشده واکنش در نقطه ژل افزایش می‌یابد. وزن مولکولی پلیمر با افزایش دمای واکنش کاهش و با ازدیاد ترکیب درصد امولسیون‌کننده افزایش پیدا می‌کند. بررسی ساختاری نمونه پلی‌وینیل کلرید سنتزی به کمک طیف‌های $^{13}C$ NMR و FTIR گویای عدم وجود نقص در ساختار زنجیر پلیمر است. با بهینه کردن شرایط واکنش پلیمرشدن امولسیونی پودر وینیل کلرید سنتز شده دارای اندازه ذرات و توزیع مناسبی است که در پلاستی‌سول‌ها به کار می‌رود.

**واژه‌های کلیدی**

**پلی‌وینیل کلرید،**
**پلیمرشدن امولسیونی،**
**امولسیون‌کننده،**
**وزن مولکولی،**
**اندازه ذرات**

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.djalilian@ippi.ac.ir

## مقدمه

پلی‌وینیل کلرید (PVC) از پرمصرف‌ترین پلیمرهای سنتزی پس از پلی‌اولفین‌ها به شمار می‌آید که از روش‌های پلیمرشدن تعلیقی، توده و امولسیونی تولید می‌شود [۴-۱]. پوشش‌ها، رنگ‌ها، محصولات قالب‌گیری و الیاف برخی از کاربردهای متنوع پلی‌وینیل کلرید امولسیونی است که سهم آنها از مقدار کل تولید سالیانه PVC درحدود ۱۵٪ است. این مسئله باعث شده است تا به منظور دست‌یابی به پلیمری با مشخصات و پارامترهای مورد نظر، فرمول‌بندی‌های متفاوتی ارایه شود [۹-۵].

پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید مستلزم پراکنش مونومرآلی وینیل کلرید در فاز آبی به همراه امولسیون‌کننده و آغازگر رادیکالی محلول در آب است. انحلال‌پذیری محدود و کم پلی‌وینیل کلرید در مونومر آن باعث شده است که کنترل شرایط واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید نسبت به سایر مونومرها دشوارتر باشد. نوع و مقدار امولسیون کننده، دما، نسبت وزنی مونومر آلی به فاز آبی، سرعت هم‌زن و pH یا مقدار اسیدی محلول از عوامل مهم در پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید هستند که مقالات بسیاری در این زمینه گزارش شده است [۱۲-۱۰].

شرایط واکنش و نیز خواص نهایی محصول پلیمرشدن امولسیونی، تابع نوع و مقدار امولسیون کننده است. نمک‌های سدیم آلکیل سولفات، آلکیل بنزن سولفونات‌ها، آلکیل فنول‌ها، سولفوکسینات‌ها و اسیدهای چرب اتوکسیل‌دار از امولسیون‌کننده‌های متداول در پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید هستند. سطح مؤثر ذرات پودر(BET)، مقدار K (K-value)، وزن مولکولی، پایداری مکانیکی، رنگی و گرمایی پلاستی‌سول‌ها که از توزیع پودر پلی‌وینیل کلرید امولسیونی با نرم‌کننده‌ها به دست می‌آید، تحت تأثیر نوع و مقدار امولسیون‌کننده قرار دارد [۱۸-۱۳].

اثر مستقیم غلظت امولسیون‌کننده روی متغیرهای عملیاتی و توزیع اندازه ذرات پلی‌وینیل کلرید در مجاورت امولسیون‌کننده سدیم دودسیل بنزن توسط Pourmehr و همکاران بررسی شد. نتایج آماری این پژوهش نشان داد، اندازه ذرات پلی‌وینیل کلرید امولسیونی به غلظت امولسیون‌کننده وابسته است [۱۹].

امروزه به کارگیری مخلوط امولسیون‌کننده‌ها به منظور پایداری بیشتر شیرابه و توزیع اندازه ذرات مناسب در پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۴-۲۰]. نتایج پژوهش Pham در به کارگیری مخلوط امولسیون‌کننده‌های سدیم لوریل سولفات و ستیل الکل در واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید نشان می‌دهد، مخلوط امولسیون‌کننده‌ها در کاهش گرانروی و پایداری شیرابه بسیار مؤثراند [۲۴]. Toma´s و همکاران نشان دادند، با تغییر ترکیب درصد مقادیر امولسیون‌کننده‌های یونی سدیم لوریل سولفات و سدیم اکتیل سولفات به امولسیون‌کننده غیریونی ستیل‌الکل می‌توان به توزیع مناسب و اندازه ذرات مورد نظر در پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید دست یافت [۲۵].

در این پژوهش، از ترکیب امولسیون‌کننده‌های آنیونی سدیم لوریل سولفات و غیریونی استئاریل الکل‌ها در واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید استفاده شد. هدف از این مطالعه، بررسی عوامل مؤثر فرایندی و فرمول‌بندی‌های مختلف به منظور دست‌یابی به توزیع اندازه ذرات و وزن مولکولی مشخص در فرایند تولید شیرابه‌های پلی‌وینیل کلرید با به کارگیری این سامانه امولسیون‌کننده است. در این راستا اثر دمای واکنش و مقدار مونومر وینیل کلرید روی نقطه ژل بررسی شد. هم‌چنین، اثر غلظت ترکیب امولسیون‌کننده‌ها بر وزن مولکولی و توزیع آن و اندازه ذرات مطالعه شد.

## تجربی

### مواد

مونومر وینیل کلرید (VCM) از پتروشیمی بندر امام با خلوص ۹۹/۹٪ تهیه و بدون خالص‌سازی استفاده شد. از سدیم‌استات (NaAC) به عنوان بافر، سدیم لوریل سولفات (SLS) و استئاریل الکل (SA) به عنوان امولسیون‌کننده، پتاسیم پرسولفات (KPS) به عنوان آغازگر و متانول، تتراهیدروفوران و سیکلوهگزانون به عنوان حلال استفاده شد. تمام مواد آزمایشگاهی محصول شرکت Merck بودند. از آب دوبار تقطیر نیز در تمام آزمایش‌ها استفاده شد.

### دستگاه‌ها

وزن مولکولی متوسط وزنی و عددی به وسیله دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوای (GPC) Waters مدل 1100 مجهز به آشکارساز ضریب شکست تفاضلی ساخت شرکت Agilent اندازه‌گیری شد. از حلال تتراهیدروفوران با سرعت ۱ mL/min به عنوان فاز متحرک و از پلی‌استیرن استاندارد برای کالیبره کردن دستگاه GPC استفاده شد.

طیف‌سنج Bruker مدل IFS48 برای گرفتن طیف FTIR به کار گرفته شد. طیف $^{13}C$ NMR به کمک طیف‌سنج با قدرت مغناطیسی ۴۰۰ MHz مدل AVANCE در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار برداشت شد. از دستگاه خشک‌کن افشانه‌ای (Mini Spray Dryer) مدل B-191 ساخت شرکت Buchi برای تهیه پودر پلی‌وینیل

کلرید از شیرابه استفاده شد. توزیع و اندازه ذرات خشک شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) نوع S-360 ساخت شرکت Cambridge Instruments بررسی شد. اندازه ذرات شیرابه با دستگاه پراکندگی نور لیزر مدل SEM-633 ساخت شرکت Sematech و سطح مؤثر ذرات پودر پلی‌وینیل کلرید به وسیله دستگاه CHEMBET مدل 3000 ساخت شرکت Quantachrom معین شد.

## روش‌ها

### پلیمرشدن

سنتز پلی‌وینیل کلرید در راکتور زیر فشار از جنس فولاد ضدزنگ مجهز به ترموکوپل، خنک‌کننده و مبدل گرمایی با ظرفیت ۱/۸ L ساخت شرکت Parr انجام شد. برای اختلاط مواد از پره توربینی که از راه آب‌بند مکانیکی به دینام متصل است و چهار موج‌گیر که در دیواره جانبی راکتور قرار گرفته‌اند، استفاده شد. برای‌کنترل دقیق دمای راکتور، از خنک‌کننده آب سرد استفاده شد که به طور خودکار با فرمان ترموکوپل وارد مدار می‌شد. انتقال مونومر گازی وینیل کلرید از سیلندر به راکتور، به کمک سامانه سنجشی با دقت ۱± g انجام شد.

در ابتدا مطابق با فرمول‌بندی مقدار اجزا در جدول ۱، سدیم لوریل سولفات به عنوان امولسیون‌کننده یونی، سدیم استات به عنوان بافر، استئاریل الکل به عنوان امولسیون‌کننده غیریونی و آب به راکتور وارد و در دمای ۵۰°C تا انحلال کامل مواد هم زده شد. با کاهش دادن دمای محلول تا دمای محیط، پتاسیم پرسولفات اضافه شد و در شرایط جو گاز نیتروژن و دور هم‌زن ۴۰۰ rpm، مونومر وینیل کلرید به وسیله سامانه سنجشی به راکتور تزریق شد. با ورود مونومر و افزایش دمای راکتور تا دمای ۵۵°C ، فشار راکتور افزایش یافت. واکنش پس از مدت زمان لازم در مقدار تبدیل ۹۰ درصد با کاهش فشار راکتور متوقف و مونومر باقی‌مانده از مخلوط واکنش جدا شد. درصد جامد

جدول ۱- فرمول‌بندی مقدار اجزا.

| واکنش | مقداراجزا (g) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | VCM | KPS | SLS | SA | NaAC | $H_2O$ |
| ۱ | ۱۶۰ | ۱ /۱۲ | ۳/۳۶ | ۲/۱ | ۲/۵ | ۷۷۰ |
| ۲ | ۴۲۰ | ۱/۱۲ | ۴/۴۱ | ۲/۷۶ | ۲/۵ | ۷۷۰ |
| ۳ | ۵۹۰ | ۱/۱۲ | ۵/۰۵ | ۳/۱۶ | ۲/۵ | ۷۷۰ |
| ۴ | ۴۲۰ | ۱/۱۲ | ۸/۸۲ | ۵/۵۱ | ۲/۵ | ۸۱۲ |
| ۵ | ۴۲۰ | ۱/۱۲ | ۱۳/۲۳ | ۸/۲۳ | ۲/۵ | ۸۲۶ |
| ۶ | ۴۲۰ | ۱/۱۲ | ۱۷/۶۴ | ۱۱/۰۲ | ۲/۵ | ۸۴۰ |

شیرابه، از راه وزن‌سنجی شیرابه خشک شده و با قرار دادن درون گرم‌خانه خلاء به مدت ۲۴ h معین شد. شیرابه نهایی به وسیله دستگاه خشک‌کن افشانه‌ای خشک شد.

مقدار K پلیمرهای سنتزشده طبق استانداردهای موجود اندازه‌گیری شد [۲۶،۲۷]. در این روش ۰/۵ g از نمونه پلیمر در ۱۰۰ mL حلال سیکلوهگزانون حل شد و گرانروی محلول و حلال خالص در دمای ۲۵°C در گرانروی سنج Abelholde بر حسب زمان عبور معین و مقدار K مطابق با معادله (۱) محاسبه شد:

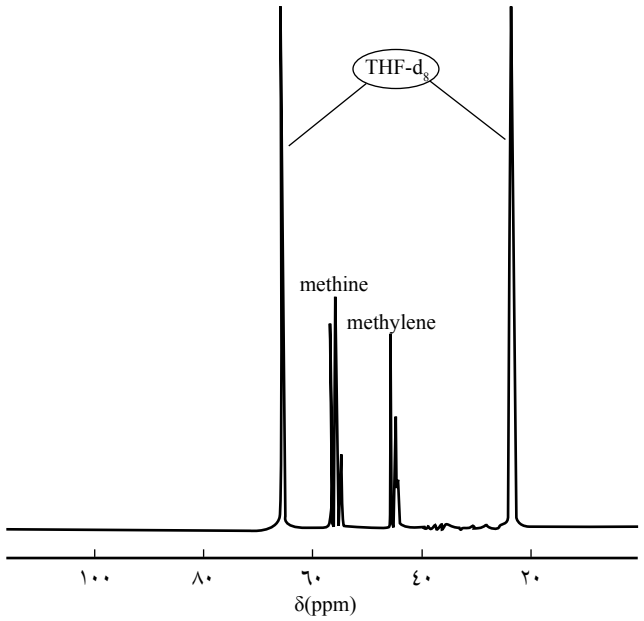
$$K=\frac{1.5\log\eta_r-1\pm[1+(2/C+2+1.5\log\eta_r)1.5\log\eta_r]^{1/2}}{0.15+0.3C}\times 100 \quad (۱)$$

$\eta_r$ گرانروی نسبی و C غلظت محلول بر حسب گرم پلیمر در ۱۰۰ میلی‌لیتر حلال است.

## نتایج و بحث

### شناسایی پلی‌وینیل کلرید سنتز شده

شکل ۱ طیف $^{13}C$ NMR پلی‌وینیل کلرید را در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار و دمای ۲۰°C نشان می‌دهد. پروتون‌های متین و متیلن پلی‌وینیل کلرید به ترتیب در محدوده‌های ppm ۵۶/۹-۵۴/۳ و ppm ۴۵/۹ - ۴۳/۷ مشاهده می‌شوند. جذب نواحی ۶۱۳ و $cm^{-1}$ ۷۰۴



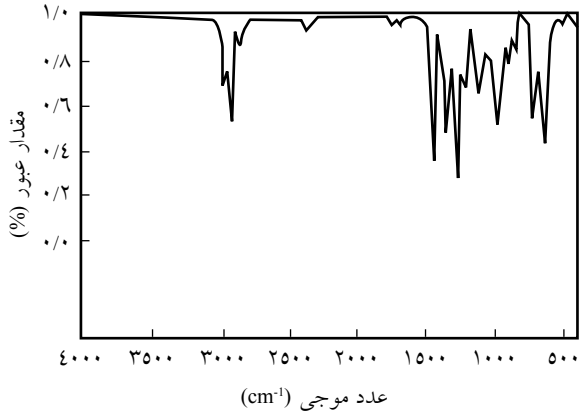

شکل ۱- طیف $^{13}C$ NMR پلی‌وینیل کلرید در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار و در دمای ۲۰°C.

در شکل ۲ مربوط به آرایش‌های هم‌نظم و تک‌نظم پیوند C-Cl طیف FTIR پلی‌وینیل کلرید است.

نکته حایز اهمیت در شناسایی پلی‌وینیل کلرید سنتز شده شناسایی مقدار نظم فضایی و نواقص موجود در زنجیر پلیمر است. پلی‌وینیل کلرید از پلیمرهای شاخصی است که در پلیمرشدن رادیکالی به شکل بی‌نظم سنتز می‌شود. این مسئله با مطالعه طیف FTIR و $^{13}C$ NMR قابل بررسی است. با گمارش تمام توالی‌های فضایی پیک‌های کربن متیلن و متین از زنجیر اصلی پلی‌وینیل کلرید سنتز شده به وسیله NMR مقدار احتمال وجود توالی مزو ۰/٤٤٧ محاسبه شد که به ساختار اتفاقی ایده‌آل نزدیک است [۲۸].

مقدار نقص‌های موجود در زنجیر اصلی PVC در پلیمرشدن رادیکالی آزاد مونومر VCM به شکل سر به سر، دم به دم و تولید شاخه‌های جانبی گزارش شده است. Starnes درباره نقص‌های ساختاری زنجیر پلی‌وینیل کلرید نشان داد، در حالتی که ساختار زنجیر و آرایش فضایی آن به شکل سر به سر یا دم به دم باشد، کربن‌های متیلن و متین در طیف $^{13}C$ NMR به ترتیب در حدود جابه‌جایی شیمیایی ٤۰ و ppm ٦۱ ظاهر می‌شوند. هم‌چنین، در حالت شاخه‌ای شدن، احتمال جدا شدن هیدروژن از کربن متین در زنجیر اصلی است و حین واکنش، به ویژه در درصد تبدیل بیش از ۹۵ درصد، تشکیل کربن‌های نوع چهارم در پلی‌وینیل کلرید بیشتر است که در ناحیه ppm ۸۰ –۷۰ مشاهده می‌شود [۲۹].

همان‌طور که در شکل ۲ مربوط به طیف $^{13}C$ NMR پلی‌وینیل کلرید حاصل از واکنش (۵) در دمای ٦۰°C مشخص است، هیچ کربنی در این نواحی ظاهر نشده است. بنابراین، به دلیل متوقف شدن واکنش در حدود ۹۰ درصد تبدیل و انجام واکنش در محدوده دمایی ٦۰°C مقدار شاخه‌ای شدن و نقص در زنجیر پلیمر به مقدار قابل توجهی کاهش یافته است.




شکل ۲– طیف FTIR پلی‌وینیل کلرید.

## تعیین جزء وزنی وینیل کلرید در دو فاز مایع و گاز

فشار راکتور با ورود مونومر وینیل کلرید در دمای محیط در حدود ٦۵ psi است که با افزایش دمای راکتور تا ۵۵°C ، فشار نیز تا ۱۲۰ psi افزایش می‌یابد. با مشخص بودن حجم راکتور می‌توان مقدار VCM را در دو فاز مایع و گاز محاسبه کرد.

اگر $V_R$ حجم راکتور، $V_f$ حجم آزاد بالای سطح مایع پیش از ورود VCM، m نمایانگر جرم هر جزء، $M_L$ و $V_L$ جرم و حجم محلول که تقریباً یکسان در نظر گرفته می‌شود، باشند خواهیم داشت:

$$V_L = M_L = m_{H2O} + m_{KPS} + m_{SLS} + m_{NaAC} + m_{ST} \qquad (۲)$$

$V_L$= ۷۸۰ ml

$V_f = V_R - V_L =$ ۱۸۰۰–۷۸۰ = ۱۰۲۰ ml=۱/۰۲ L

با توجه به این که مقدار g ٤۲۰ مونومر وینیل کلرید به راکتور وارد شد، بنابراین با توجه به معادله ویریال برای گازهای غیرایده‌آل، مقدار وزنی VCM در فاز گازی ($W_{VCM}$) به دست می‌آید:

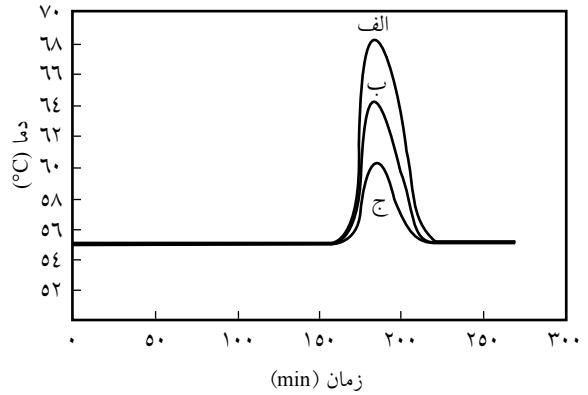
$$PV_f = ZnRT \qquad (۳)$$

Z ضریب تراکم‌پذیری وینیل کلرید در دمای ۵۵°C و برابر با ۰/۹ [۳۰] و n تعداد مول گاز VCM است:

$$۸/۱۳ \times ۱/۰۲ = ۰/۹ \times (W_{VCM} / ٦۲/۵) \times ۰/۰۸۲ \times (۲۷۳+۵۵)$$

$W_{VCM}$ = ۲۱/٤۱

این مقدار VCM معادل با۵/۱ درصد از مونومر VCM ورودی است که در فاز گازی در ابتدا پلیمرشدن وجود دارد. به هنگام ورود



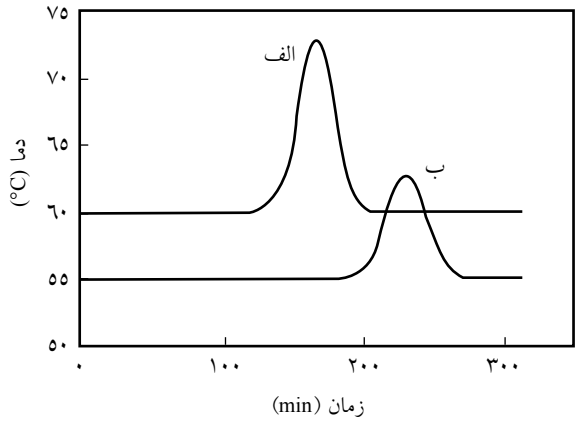

شکل ۳– مقدار گرمای آزاد شده پلیمرشدن در اثر افزایش درصد مونومر ورودی: (الف) ٤۳٪، (ب) ۳۵٪ و (ج) ۱۷٪.

VCM، از حجم بالای سطح مایع اولیه ($V_f$) کاسته می‌شود و در ابتدا نزدیک به ۹۴/۹ درصد از خوراک ورودی VCM به راکتور در دمای پلیمرشدن در فاز مایع است. Hamielec و همکاران برای پلیمرشدن PVC، جزء مایع VCM را بیش از ۹۰ درصد گزارش کرده‌اند [۳۰].

**اثر افزایش مقدار مونومر**

در شکل ۳، مقدار گرمای آزاد شده پلیمرشدن در اثر افزایش درصد مونومر ورودی، بررسی شد. آزمایش در درصدهای متفاوت ۱۷، ۳۵ و ۴۳ درصد مونومر وینیل کلرید و ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی سایر اجزای فرمول‌بندی انجام و دمای آب خروجی از خنک‌کننده راکتور اندازه‌گیری شد. با پیش‌رفت واکنش پلیمرشدن زمانی‌که مقدار مونومر وینیل کلرید در فاز گازی به سرعت کاهش می‌یابد، گرانروی ذرات پلیمری افزایش و سرعت واکنش‌های انتقال و اختتام کم می‌شود. در این زمان سرعت واکنش انتشار افزایش می‌یابد. این اثر که به عنوان اثر ژل شناخته می‌شود، با افزایش سریع درصد تبدیل و گرمای پلیمرشدن همراه است.

نتایج نشان می‌دهد، زمان رسیدن به نقطه ژل واکنش در درصد متفاوت مونومر یکسان است. اما به دلیل گرمازایی واکنش، مقدار گرمای آزاد شده با افزایش درصد مونومر وینیل کلرید افزایش می‌یابد. عدم کنترل این افزایش دمای واکنش می‌تواند پارامترهای مهمی مانند وزن مولکولی و توزیع آن و پایداری شیرابه را تحت تأثیر قرار دهد. قابل توجه است، این مقدار افزایش دمای واکنش در راکتوری با مقدار ظرفیت عملیاتی ۱۵۰۰ mL مشاهده شده است. حال اگر ظرفیت راکتور بیشتر شود و مقدار مونومر ورودی به تناسب افزایش پیدا کند، مقدار گرمای آزاد شده در مقیاس صنعتی مسئله‌ساز است و باید این مقدار افزایش دما با طراحی و یا استفاده از چگالنده‌ها کنترل و جذب شود، به




شکل ٤- اثر دمای واکنش در زمان رسیدن به نقطه ژل: (الف) ۶۰°C و (ب) ۵۵°C.

نحوی که در طول زمان واکنش دمای پلیمرشدن ثابت نگه داشته شود.

**اثر دما**

اثر دمای واکنش در مدت زمان رسیدن به نقطه ژل در شکل ٤ نشان داده شده است. آزمایش‌ها براساس دستور کار ترکیب اجزای واکنش (٤) و در دو دمای ۵۵ و ۶۰°C انجام شد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش دمای اولیه واکنش، مدت زمان رسیدن واکنش به نقطه ژل کاهش می‌یابد. این مسئله با اندازه‌گیری دمای آب خنک‌کننده خروجی به دست آمد که به طور مستقیم با گرمای آزاد شده از راکتور ارتباط دارد. با افزایش دمای واکنش، سرعت تجزیه آغازگر پتاسیم پرسولفات بیشتر می‌شود و در نتیجه سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. هم‌چنین، افزایش دمای اولیه واکنش نیز از ۵۵ به ۶۰°C موجب می‌شود که مقدار گرمای آزاد شده از واکنش پلیمرشدن در نقطه ژل، افزایش یابد. به بیان دیگر، هر چه مقدار دمای اولیه واکنش بیشتر باشد، گرمای آزادشده از واکنش پلیمرشدن در نقطه ژل بیشتر است.

اثر افزایش دمای واکنش بر مقادیر K در سه دمای ۵۰، ۵۵ و ۶۰°C با ثابت نگه‌داشتن درصد وزنی تمام اجزای واکنش از قبیل امولسیون‌کننده، آغازگر و درصد مونومر در جدول ۲ نشان داده شده است. نتایج حاکی از کاهش وزن مولکولی یا مقادیر K در اثر افزایش دمای واکنش است. براساس مطالعات Friis و همکارش در واکنش پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید نسبت سرعت واکنش انتقال به اختتام بیش از۵۰ برابر است. در نتیجه در معادله (٤) شاخص پراکندگی ($D_p$) از سرعت انتشار زنجیر ($k_p$) به انتقال زنجیر ($k_{tr}$) معین می‌شود [۳۱]:

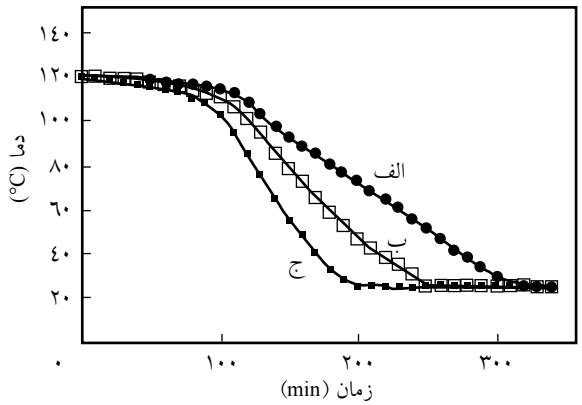
$D_p$= سرعت انتشار / سرعت انتقال زنجیر (٤)

معادله تجربی(۵) که توسط Kuchanov و همکارش ارایه شده بستگی $k_p$ و $k_{tr}$ را به دما نشان می‌دهد [۳۲]:

$$D_p = \frac{K_P}{K_{tr}} = 9.2\times10^{-3}\exp(-7400/RT) \quad (۵)$$

جدول۲- اثر دما بر مقادیر K.

| مقدار K | دما (°C) |
|---|---|
| ٦٦/٧ | ۵۰ |
| ٦۵/۵ | ۵۵ |
| ٦٣/٢ | ٦۰ |




شکل ۵- نمودار فشار بر حسب زمان در اثر افزایش درصد امولسیون‌کننده: (الف) ۱/۲٪ ، (ب) ۱/۸٪ و (ج) ۲/٤٪

از آن جا که درجه پلیمرشدن پلی‌وینیل کلرید با دمای پلیمرشدن رابطه عکس دارد، بنابراین افزایش دمای اولیه واکنش باعث کاهش درجه پلیمرشدن و به تبع آن کاهش وزن مولکولی پلی‌وینیل کلرید می‌شود.

### اثر امولسیون‌کننده

مقدار امولسیون‌کننده از پارامترهای مهم برای کنترل شرایط واکنش و اندازه ذرات است. شکل ۵ نمودار فشار بر حسب زمان را در اثر افزایش درصد امولسیون‌کننده در ترکیب اجزای واکنش‌های (٤) تا (٦) از جدول ۱ نشان می‌دهد. تمام آزمایش‌ها در دمای ثابت ۵۵°C انجام شد.

این نمودارها دارای دو ناحیه هستند. ناحیه اول که در آن فشار راکتور با غلظت‌های مختلف امولسیون‌کننده تقریباً ثابت است و به دلیل مصرف قطره‌های مونومر در فاز مایع، فشار ثابت است. ناحیه دوم که شیب‌دار است و فشار به طور ناگهانی افت می‌کند. شیب منحنی فشار- زمان در این ناحیه با افزایش غلظت امولسیون‌کننده شدیدتر دیده می‌شود. افزایش غلظت امولسیون‌کننده سبب می‌شود تا هسته‌گذاری بیشتری روی دهد و در نتیجه تعداد ذرات پلیمر زیاد شود. پس از مصرف قطره‌های مونومر در فاز مایع، تعادل بین فاز گازی و ذرات پلیمر به طرف نفوذ وینیل کلرید گازی به درون ذرات پلیمر سوق می‌یابد. از آن جا که سطح این ذرات با افزایش غلظت امولسیون‌کننده به طور مستقیم افزایش می‌یابد، سرعت نفوذ به درون ذرات پلیمری بشدت بیشتر می‌شود. بنابراین، سرعت پلیمرشدن بیشتری در ناحیه دوم نمودار با افزایش غلظت امولسیون‌کننده مشاهده می‌شود. افزایش درصد امولسیون‌کننده، زمان رسیدن به نقطه ژل را نیز کاهش می‌دهد. این مسئله به دلیل افزایش تعداد میسل‌ها و به تبع آن افزایش غلظت ذرات پلیمری است که باعث می‌شود، محدوده III در پلیمرشدن امولسیونی سریع‌تر به وجود آید. تسریع در به وجود آمدن شروع محدوده III و پایان محدوده II در پلیمرشدن امولسیونی به طور مشخص زمان واکنش را کاهش می‌دهد.

اثر غلظت امولسیون‌کننده بر وزن مولکولی و اندازه ذرات در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت امولسیون‌کننده، وزن مولکولی پلیمر زیاد می‌شود. این امر به علت آن است که با افزایش غلظت امولسیون‌کننده، تعداد ذرات پلیمری در واحد حجم افزایش می‌یابد. بنابراین، غلظت آغازگر نسبت به غلظت ذرات پلیمر کمتر می‌شود و سهم هر ذره پلیمری به واسطه ورود رادیکال تجزیه شده در فاز آبی کاهش می‌یابد. این مسئله باعث رشد زنجیر پلیمر می‌شود و اختتام در حالت ورود رادیکال آزاد به درون ذرات پلیمر انجام می‌گیرد. از آن جا که احتمال ورود رادیکال آزاد به درون ذرات کاهش یافته است، بنابراین وزن مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد. نتایج رنگ‌نگاری ژل تراوایی نشان می‌دهد، وزن مولکولی متوسط عددی($M_n$) و وزنی($M_w$) پلیمر سنتزی دستور کار واکنش (٤) از جدول ۱ به ترتیب برابر با ۳۳۷۰۰ و ۷۱۲۵۰ g/mol و شاخص پراکندگی ($D_p$) برابر با ۲/۱۱ و با مقدار اندازه‌گیری شده K متناسب است [۳۳].

هم‌چنین، نتایج جدول ۳ اثر افزایش درصد امولسیون‌کننده را بر اندازه ذرات پلی‌وینیل کلرید نشان می‌دهد. اندازه‌گیری اندازه ذرات شیرابه به وسیله دستگاه پراکندگی نور نشان می‌دهد، با افزایش درصد امولسیون‌کننده اندازه ذرات شیرابه کاهش می‌یابد. تعداد میسل‌های تشکیل شده و به تبع آن تعداد ذراتی که مراکز اصلی واکنش پلیمرشدن هستند، رابطه مستقیمی با نوع و غلظت امولسیون‌کننده دارد.

براساس معادله (٦) اندازه ذرات با تعداد ذرات پلیمر رابطه عکس دارد، بنابراین می‌توان با کنترل غلظت امولسیون‌کننده به اندازه ذرات مشخص رسید [۳٤]:

$$N_p = \frac{\sum n_i}{\rho\pi/6 \sum d_i^3 n_i} \qquad (٦)$$

$\rho$ چگالی پلی‌وینیل کلرید و $n_i$ تعداد ذرات با اندازه $d_i$ است.

از طرف دیگر، غلظت زیاد امولسیون‌کننده نیروهای دافعه الکتروستاتیکی بین سطح ذرات را افزایش می‌دهد و سبب پایداری

جدول ۳- اثر غلظت امولسیون‌کننده بر وزن مولکولی و اندازه ذرات.

| امولسیون کننده (٪) | اندازه ذرات (nm) | K-value |
|---|---|---|
| ۱/۲ | ۲۱۰ | ٦۳ |
| ۱/۸ | ۲۰۰ | ٦٤/۸ |
| ۲/٤ | ۱۸۰ | ٦٦/۵ |

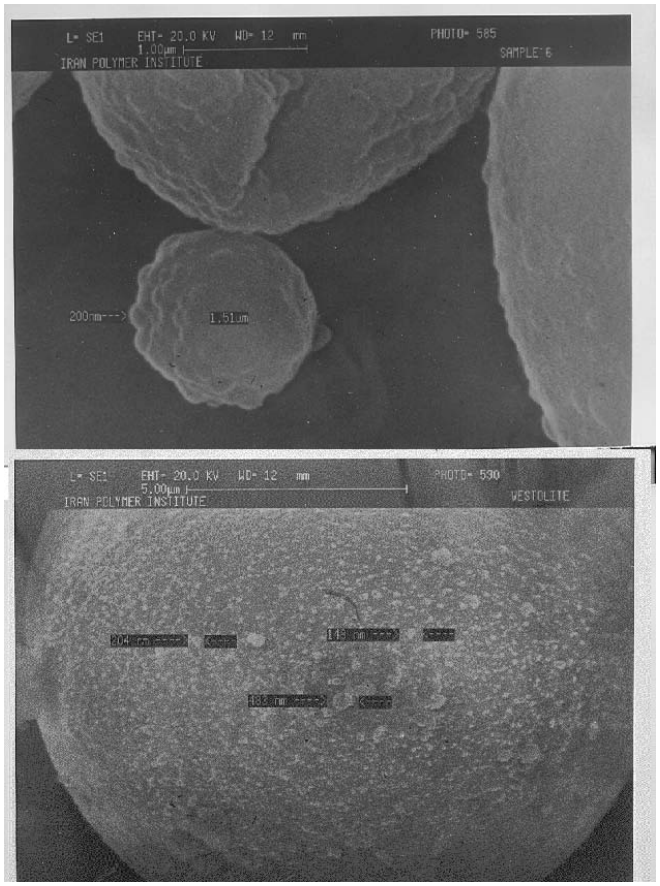
بیشتر شیرابه شده و از منعقدشدن آن جلوگیری می‌شود.

به کارگیری امولسیون‌کننده غیریونی استئاریل الکل در سامانه بسیار حایز اهمیت است. به دلیل وجود زنجیر بلند آلکانی در ساختار این امولسیون‌کننده، مقدار انحلال‌پذیری مونومر آلی افزایش می‌یابد. از طرف دیگر به همین دلایل ساختاری، این امولسیون‌کننده دارای انحلال‌پذیری کم در فاز آبی است و در نتیجه باعث افزایش پایداری نفوذی و انرژی آزاد امولسیون می‌شود [۳۵،۳۶]. بنابراین، در حین عمل پلیمرشدن با نفوذ مونومر به ذرات پلیمری غلظت امولسیون‌کننده غیریونی در قطره‌های مونومر افزایش می‌یابد. این امر سبب پایداری بیشتر قطره‌های کوچک مونومری می‌شود که می‌تواند عاملی برای کاهش اندازه ذرات نهایی باشد.

## پودر پلی‌وینیل کلرید

به منظور بررسی توزیع و اندازه ذرات پلی‌وینیل کلرید، شیرابه حاصل از واکنش (٤) به وسیله خشک‌کن افشانه‌ای خشک شد. با اندازه‌گیری سطح اندازه ذرات به وسیله دستگاه CHEMBET، مقدار مساحت سطح مخصوص ۵/٤٨٩٤ $m^2/g$ به دست آمد که بیانگر مطلوب بودن مساحت سطح ذرات به منظور فرایند تهیه پلاستی‌سول است [۳۷].

در شکل ٦، عکس‌های میکروسکوپی پودر پلی‌وینیل کلرید نشان داده شده است. همان طورکه در شکل‌ها مشخص است، نمونه پس از خشک شدن در خشک‌کن افشانه‌ای دارای توزیع اندازه ذرات مناسب در محدوده ۱/۵۱ µm است که حاصل از واکنش (۵) با مقدار بهینه ترکیب امولسیون کننده‌هاست. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، ذرات خشک شده به وسیله خشک‌کن افشانه‌ای از ذرات ریزتر پلیمر با اندازه ذرات متوسط ۲۰۰ nm به وجود آمده است. در حقیقت، همین توزیع مناسب ذرات پلیمر حاصل از پلیمرشدن امولسیونی و تشکیل ذرات بزرگ خشک شده است که می‌تواند سبب یکنواختی و توزیع مناسب پودر در نرم‌کننده برای تهیه پلاستی‌سول شود.




شکل ٦- عکس‌های میکروسکوپی پودر پلی‌وینیل کلرید.

## نتیجه‌گیری

پلیمرشدن امولسیونی وینیل کلرید با به کارگیری مخلوط امولسیون‌کننده‌های یونی و غیریونی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد، زمان رسیدن به نقطه ژل فرایند با افزایش مقدار فاز آلی مونومری در دمای ثابت تغییری نمی‌کند و فقط مقدار گرمای آزاد شده از واکنش افزایش می‌یابد. اما، افزایش دمای واکنش زمان رسیدن به این نقطه را کاهش می‌دهد.

در نقطه ژل دمای واکنش افزایش و مصرف مونومر وینیل کلرید به شکل تصاعدی از آن نقطه به بعد افزایش می‌یابد و فشار راکتور کاهش می‌یابد. افزایش مقدار امولسیون‌کننده سبب کاهش اندازه ذرات و افزایش وزن مولکولی پلیمر شد. با افزایش دمای واکنش و ثابت بودن سایر شرایط واکنش، وزن مولکولی پلیمر کاهش یافت. توزیع و سطح مؤثر ذرات پودر وینیل کلرید حاصل از این سامانه امولسیون‌کننده برای فرایند تهیه پلاستی‌سول مناسب است.

## مراجع

1. Braun D., Poly(vinyl chloride) on the Way from The 19th Century to The 21st Century, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*,

**42**, 578-586, 2004.

2. Saeki Y. and Emura T., Technical Progresses for PVC Production, *Prog. Polym. Sci*., **27**, 2055-2131, 2002.
3. Xie T.Y., Hamielec A.E., Wood P.E., and Woods D.R., Suspension, Bulk and Emulsion Polymerisation of Vinyl Chloride, *J. Vinyl. Technol*., **13**, 1-27, 1991.
4. Karel M. and Marjolijn K., PVC Plastic: A History of Systems Development and Enterenchment, *Technol. Soc*., **23**, 265-286, 2001.
5. Ugelstad J., Mork P.C., Dahl P., and Rangnes P., A Kinetic Investigation of the Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride, *J. Polym. Sci., Part C*, **27**, 49-68, 1969.
6. Ashok C., David J., and Poledn A., Review of Specialty PVC Resins, *J. Vinyl. Addit. Technnol*., **8**, 214-221, 2002.
7. Fikentscher H., Applications of Synthetic Resin Latice, *US Pat. 2,068,424,* 1931.
8. Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, 2004.
9. Endo K. and Kiyoshi E., Synthesis and Structure of Poly(vinyl chloride), *Prog. Polym. Sci*., **27**, 2021-2054, 2002.
10. Xie T.Y., Hamielec A.E., Wood P.E., and Woods D.R., Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerization at High Conversion: Mechanism, Kinetic and Modelling, *Polymer*, **32**, 537-557, 1991.
11. Wang Q., Shoukuan F., and Tongyin Y., Emulsion Polymerization, *Prog. Polym. Sci*., **19**, 703-753, 1994.
12. Alvarez A.E., Ressia J.A., Aparicio L.V., and Brandolin A., Batch Emulsion Polymerisation of Vinyl Chloride, *Lat. Am. Appl. Res*., **31**, 317-323, 2001.
13. Toma´s A., Rasteiro M.G., Rheology of Poly(vinyl chloride) Plastisol, *J. Appl. Polym. Sci*., **115**, 599-607, 2009.
14. Sevdiye A.S., Devrim B.S.U., and Semra U.L., Characterization of Poly(vinyl chloride) Powder Produced by Emulsion Polymerization., *J. Therm. Anal. Calorim*., **101**, 801- 806, 2010.
15. Ghurmallah H., Sudol E.D., Victoria L.D., and Mohamed S.A., High PVC Film-Forming Composite Latex Particles via Miniemulsification, *J. Appl. Polym. Sci*., **101**, 4504-4516, 2006.
16. Ugelstad J., Berge A., Ellingsen T., Nmses T.N., and Mork P.C., Preparation and Application of New Monosized Polymer Particles, *Prog. Polym. Sci*., **17**, 87-161, 1992.
17. Nakajima N. and Harrell E.R., Viscosity Aging of Poly(vinyl chloride) Plastisol, *J. Appl. Polym. Sci*., **95**, 448-464, 2005.
18. Yusaku S. and Akira A., Particle Size Control of PVC, *Colloid. Surface. A*., **153**, 321-323, 1999.
19. Pourmehr M. and Navarchian H., Batch Emulsion Polymerization of Vinyl Chloride, *J. Appl. Polym. Sci*., **111**, 338-347, 2009.
20. Hoefer R., Schmid K., and Bartnick B., Mixed Emulsifier for Emulsion Polymerisation. *US Pat. 4529762*, 1985.
21. Anderson D. and Farrington S., Emulsion Polymerisation of Vinyl Chloride Polymers using Mixed Emulsifier System, *US Pat. 4150210*, 1979.
22. Salehi H., Hassannia M., Djalilian M., and Ziaee F., Effect of Different Parameters in Emulsion Copolymerization of Vinyl Chloride/VinylAcetate, *Iran. Polym. J*., **15**, 111-119, 2006.
23. Kroon G., Gortz C.M., and Lusvardi K., Mixed Hydrophobe Polysaccharide as Polymeric Emulsifier and Stablizer, *US Pat. 0242739*, 2008.
24. Pham V.H., Optimization of PVC Latex Synthesized by Miniemulsion Polymerization, *Chem. Eng*., **13**, 1372-1377, 2007.
25. Toma´s A., Gil M.H., Bordado J.C., Goncalves P., and Rodrigues P., Preparation of Poly(vinyl chloride) Latexes Using a Dual Surfactant System, *J. Appl. Polym. Sci*., **112**, 1416-1424, 2009.
26. Determination of Viscosity Number and K-Value of Vinyl Chloride Polymers, DIN 53726, 1983.
27. Standard Test Method for Solution Viscosity of Vinyl Chloride Polymers, ASTM D11243-58, 1995.
28. Ziaee F. and Jalilian S.M., Microstructural Study on Polyvinyl Chloride by One and Two Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Methods, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 311-321, 2010.
29. Starnes W.H., Structural Defects in Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci., Polym. Chem*., **43**, 2451-2467, 2005.
30. Hamielec A.E. and Xie T., Experimental Investigation of Vinyl Chloride Polymerisation at High Conversion/Temperature/Pressure/Conversion Monomer Phase Distribution Relationships, *J. Appl. Polym. Sci*., **34**, 1749-1769, 1987.
31. Friis N. and Hamielec A.E., Kinetic of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate Emulsion Polymerisation, *J. Appl. Polym. Sci*., **19**, 97-113, 1975.
32. Kuchanov S.J. and Bort D.N., Kinetics and Mechanism of Polymerization Vinyl Chloride, *Polym. Sci. USSR*., **23**, 2712-2736, 1974.
33. Pepperl G., Molecular Weight Distribution of Commerical

Emulsion Grade PVC, *J. Vinyl. Addit. Technnol*., **8**, 209-213, 2002.

34. Wutzel H. and Samhaber M.W., Exploring the Limits of Emulsion Polymerization of Styrene for the Synthesis of Polymer Nanoparticles, *Monatsh. Chem*., **138**, 357-361, 2007.
35. Landfester K., Joseph S.F., and Victor A.K., Particle Size Distribution in Mini-Emulsion Polymerization, *C.R. Chimie*., **6**, 1337-1342, 2003.
36. Choi Y.T., El-Aasser M.S., and Sudol E.D., Vanderhoff J.W., Polymerization of Styrene Miniemulsions, *J. Polym. Sci. Polym. Chem*., **23**, 2973-2987, 1985.
37. Toma´s A., Rasteiro M.G., Gando-Ferreira L., and Figueiredo S., Rheology of Poly(vinyl chloride) Plastisol: Effect of a Particular Nonionic Cosurfactant., *J. Appl. Polym. Sci*., **115**, 599-607, 2009.