

سنتز کوپلیمر وینیل استات - اتیلن به روش پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته: ۱ - بررسی اثر فشار

Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, I: Effect of Pressure

حمید صالحی مبارکه*، محمدرضا رستمی، بابک اسماعیلی پور

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

دریافت: ۸۱/۱۰/۲۴، پذیرش: ۸۲/۳/۲۰

چکیده

از آنجا که کوپلیمر شدن امولسیونی وینیل استات - اتیلن در راکتور تحت فشار انجام می‌شود، کنترل پارامترهایی چون فشار سیستم، دما و غلظت مواد اولیه که بر خواص نهایی کوپلیمر، درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر نهایی اثر می‌گذارد ضروری است. هدف رسیدن به درصد تبدیل مناسب برای مونومر وینیل استات و درصد اتیلن کافی در کوپلیمر است، اما فشار اثر دوگانه بر این دو پارامتر دارد. افزایش فشار تا مقدار ۳۵ atm باعث افزایش مشارکت اتیلن در واکنش پلیمر شدن می‌گردد، اما این امر درصد تبدیل مونومر وینیل استات را به علت ممانعت مونومر اتیلن در پلیمر شدن وینیل استات کاهش می‌دهد. کم شدن فشار نیز باعث کاهش حضور مونومر اتیلن در واکنش پلیمر شدن می‌گردد، در نتیجه درصد تبدیل مونومر وینیل استات تا مقادیر زیادی افزایش می‌یابد که در اثر آن درصد اتیلن در کوپلیمر نهایی کاهش پیدا می‌کند. بنابراین، مقدار فشار متوسط ۲۲ atm انتخاب گردید. در این فشار هم مونومر وینیل استات تا درصد تبدیل نهایی مناسب پیش می‌رود و هم درصد اتیلن در کوپلیمر به مقدار کافی افزایش می‌یابد. همچنین، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها نیز بررسی شد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن امولسیونی ناپیوسته،
وینیل استات - اتیلن، اثر فشار،
درصد اتیلن، درصد تبدیل

مقدمه

ترکیبات مشابه آن یا کوپلیمر شدن مونومر وینیل استات با مونومرهای دیگر چون دی‌بوتیل مالئات، بوتیل آکریلات، وینیل لائورات و اتیلن بکار گرفته می‌شود. در مواردی که از نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود به علت نبود پیوند شیمیایی میان نرم‌کننده و مولکولهای پلیمر، این

پلی وینیل استات و کاربرد آن در صنایع چسب و رنگ بخوبی شناخته شده است. با وجود خصوصیات خوب مکانیکی، قابلیت تشکیل فیلم و چسبندگی، پلی وینیل استات پلیمری سخت و شکننده است. برای رفع این عیب نرم‌کننده‌هایی چون دی‌اکتیل فتالات (DOP) و

Key Words

batch emulsion polymerization,
vinylacetate-ethylene, pressure
effect, ethylene content,
conversion

نرم کنندگی اتیلن در آن می شود [۹].

با توجه به تولید مونومرهای اتیلن و وینیل استات در صنعت پتروشیمی کشور و خصوصیات برتر کوپلیمر حاصل نسبت به هوموپلیمر پلی وینیل استات، بررسی واکنش کوپلیمر شدن و عوامل مؤثر بر واکنش ضروری بنظر می رسد. در این پژوهش، به وسیله سیستم پلیمر شدن امولسیون به روش ناپیوسته در فشار ۳۵-۱۱ atm لاتکسهایی از کوپلیمر وینیل استات - اتیلن تهیه شد. در طول واکنش از درون راکتور تحت فشار نمونه برداری انجام شد و درصد اتیلن و درصد تبدیلیهای مونومر وینیل استات و کوپلیمر وینیل استات - اتیلن معین گردید. بدین ترتیب، اثر فشار بر روند واکنش کوپلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن بررسی شد. طبق نتایج بدست آمده کوپلیمرهای حاصل بیشتر از ۷۰ درصد وینیل استات دارند که باعث ایجاد ساختار بی شکل در این دسته از پلیمرها می شود. همچنین، وجود اتیلن در کوپلیمر باعث کاهش دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر و افزایش انعطاف پذیری محصول می گردد [۱].

تجربی

مواد اولیه

آب یون زدوده مقطر، مونومر وینیل استات تولید شده در پتروشیمی اراک با خلوص بیش از ۹۹ درصد، مونومر اتیلن با خلوص ۹۹/۹۶ درصد در کپسول زیر فشار ۱۰۰ bar، آغازگر آمونیوم پرسولفات ساخت شرکت مرک، پلی وینیل الکل با درجه هیدرولیز ۸۸ درصد و $\overline{M}_w = 85000-146000$ به عنوان کلویید محافظت کننده، امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات ساخت شرکت آلدریچ و هگزان نرمال ساخت شرکت ریدل دهان به عنوان کمک حلال مورد استفاده قرار گرفته اند.

دستگاهها

در این پژوهش، از راکتور تحت فشار پار (parr)، طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته ژول مدل FT-۹۰MHz و دستگاه DSC پلیمر لاب برای تعیین دمای انتقال شیشه ای ساخت انگلستان استفاده شده است.

روشها

روش آزمایش

واکنش کوپلیمر شدن وینیل استات - اتیلن در راکتوری به حجم ۱/۸ L مجهز به همزن دو پروانه ای انجام می شود. لوله ای باریک برای تزریق گاز به داخل راکتور زیر سطح مایع تعبیه شده است. سیستم گرمایش

مواد به سطح نمونه مهاجرت می کنند و خاصیت نرم کنندگی خود را به مرور از دست می دهند. در شرایط استفاده از مونومرها، کوپلیمر شدن با اتیلن در مقایسه با سایر مونومرها به علت سمی نبودن، ارزانی و در دسترس بودن گاز اتیلن که به میزان زیادی از محصولات پتروشیمی بدست می آید ترجیح داده می شود [۱،۲].

در نتیجه مطالعات انجام شده روی کوپلیمرهای وینیل استات - اتیلن متغیرهای زیادی شناسایی شده اند. مهمترین این متغیرها که می توانند در سینتیک واکنش کوپلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن (VAE) نقش داشته باشند عبارتند از: فشار، دما، نوع امولسیون کننده و غلظت آن، نوع آغازگر و غلظت آن، کلویید محافظت کننده، کمک حلال، دور همزن، کنترل کننده pH، سرعت تزریق وینیل استات و شکل راکتور [۳]. ترتیب و همکاران اثر افزایش و کاهش دما و افزایش فشار و غلظت مونومر وینیل استات و آغازگر را بر وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی، شاخص پراکندگی و درجه شاخه ای شدن بررسی کرده اند. تسوشیهارا اثر فشار، دما، سیستم خوراک نیمه پیوسته، مقدار آغازگر و امولسیون کننده را بر ویژگیهایی چون ترکیب کوپلیمر، درصد جامد، وزن مولکولی و شاخه ای شدن مطالعه کرده است [۱]. لیندمن و همکاران یک سیستم ناپیوسته دومرحله ای برای تولید کوپلیمر VAE بکار گرفته اند [۴،۵] و گروبر و همکاران اثر پایدار کننده های مختلف را بر پایداری لاتکسهای VAE و خواص فیلمهای بدست آمده بررسی کرده اند [۶]. پتروسلی و کردیرو نیز یک سیستم VAE به روش پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی طراحی کرده اند [۷]. نسبت واکنش پذیری برای دو مونومر وینیل استات و اتیلن تقریباً برابر با ۱ است، اما با تغییر فشار سیستم غلظت اتیلن در محلهای واکنش تغییر می کند. همچنین، تغییر غلظت مونومرها در آغاز واکنش اثر مستقیم بر ترکیب درصد کوپلیمر حاصل دارد. با توجه به نسبت واکنش پذیری، کوپلیمر از نوع تصادفی ایجاد می شود [۳].

افزایش فشار باعث افزایش انحلال پذیری گازها می گردد، اما به علت غیرقطبی بودن مونومر اتیلن لازم است که از کمک حلال مناسب برای افزایش وجود اتیلن در محلهای واکنش استفاده شود. در تحقیقی که توسط اسکات و همکاران انجام شده است، به استفاده از کمک حلال هگزان نرمال به مقدار بهینه ۵ درصد وزنی از کل سیستم اشاره شده است [۸].

بسته به میزان درصد اتیلن در کوپلیمر، خواص نهایی محصول متفاوت است. تحقیقات زیادی درباره اثر درصد اتیلن بر دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر نهایی انجام و دیده شده است که با افزایش درصد اتیلن در کوپلیمر دمای انتقال شیشه ای کاهش می یابد. همچنین، وجود ۸ تا ۱۰ درصد وزنی از مونومر اتیلن در کوپلیمر نیز باعث ظهور اثر

و W وزن لاتکس پس از تبخیر مایعات است. با استفاده از مقادیر درصد جامد، درصد تبدیل مونومر وینیل استات محاسبه شده است.

درصد تبدیل مونومر وینیل استات و کولیمرونیل استات - اتیلن

روش محاسبه درصد تبدیل وینیل استات و کولیمرونیل استات - اتیلن در معادله ۲ آمده است [۱۴]:

$$\%VA_{con} = \frac{W_R \times W_{cop}}{W(t)_{VA}} S(t) 100 \quad (2)$$

در این معادله W_R وزن اولیه مواد، $S(t)$ درصد جامد نمونه و W_{cop} و $W(t)_{VA}$ به ترتیب درصد وزنی مونومر وینیل استات در کولیمرونیل استات و وزن اولیه مونومر وینیل استات است. با جایگذاری اعداد در معادله ۲ درصد تبدیل مونومر وینیل استات بدست می آید. برای محاسبه درصد تبدیل کولیمرونیل استات - اتیلن از معادله ۳ استفاده می شود [۱۰].

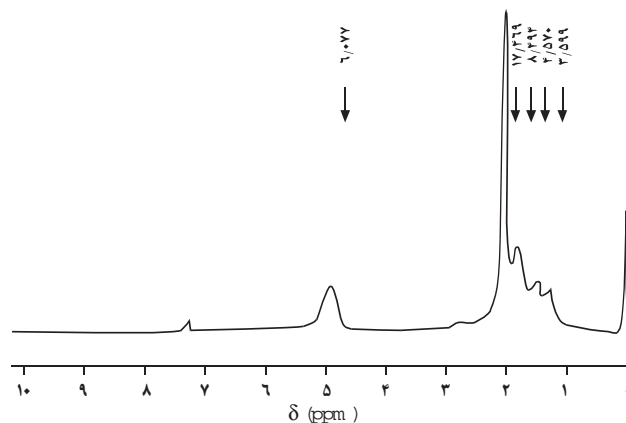
$$\%VAE_{con} = (\%VA_{con} / \%W_{cop}) \times 100 \quad (3)$$

ترکیب کولیمرونیل

برای تعیین ترکیب کولیمرونیل، درصد اتیلن از روش طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (1H NMR) بدست آمده است. برای این آزمایش ابتدا مقداری از لاتکس به شیشه ساعت منتقل می شود و در دمای محیط قرار می گیرد تا کاملاً خشک شود. سپس، جامد بدست آمده در مقدار کمی حلال حل شده و با استفاده از آب به عنوان غیر حلال، پلیمر خالص جدا می شود (عمل رسوبگیری). این عمل دوبار انجام می شود (حلال - غیر حلال) تا پلیمر کاملاً خالص بدست آید. پس از شستشو با آب مقطر، پلیمر در آون خلاء با دمای حدود $40^\circ C$ خشک می شود.

جدول ۱ - جابه جایی شیمیایی پروتونهای کولیمرونیل VAE.

جابه جایی شیمیایی (ppm)	نوع پروتون
۲/۱	-CH ₂ -
۱/۱۸	-CH ₂ -(E-E)
۱/۴۲	-CH ₂ -(E-VA)
۱/۹	-CH ₃
۵	-O-C-H



شکل ۱ - طیف 1H NMR برای یک نمونه از کولیمرونیل استات - اتیلن.

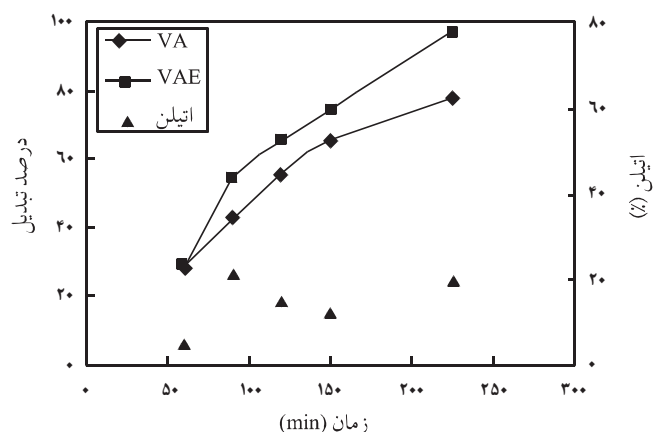
راکتور مجهز به المنتهای برقی است که دور راکتور قرار گرفته اند. برای سرمایه راکتور، کوپلی درون آن تعبیه شده است که می تواند به هر سیال خنک کننده ای مرتبط گردد. کنترل کننده راکتور دارای دو حسگر دما و فشار است. علاوه بر حسگر فشار یک فشارسنج نیز روی راکتور نصب شده است و گرمایش و سرمایش راکتور بطور خودکار کنترل می گردد. ورود مواد به داخل راکتور بدین ترتیب است که ابتدا محلول امولسیون کننده و کلویید محافظت کننده در آب یون زدوده مقطر تهیه و به راکتور منتقل می شود. سپس، مونومر وینیل استات به راکتور اضافه و این مخلوط حدود ۱/۵ h همزده می شود. سپس، به فاصله زمانی ۱۰ min کمک حلال و آغازگر محلول در کمی آب به راکتور اضافه می شوند. جریان آرامی از نیتروژن به مدت حدود ۵ min برای اکسیژن زدایی سیستم برقرار می شود. در نهایت، راکتور بسته و پس از اطمینان از عدم نشتی، فشار مورد نظر به کمک گاز اتیلن می گردد که این فشار تا پایان واکنش ثابت می ماند. نقطه شروع پلیمرشدن زمان رسیدن مخلوط واکنش به دمای مورد نظر است.

تعیین درصد جامد

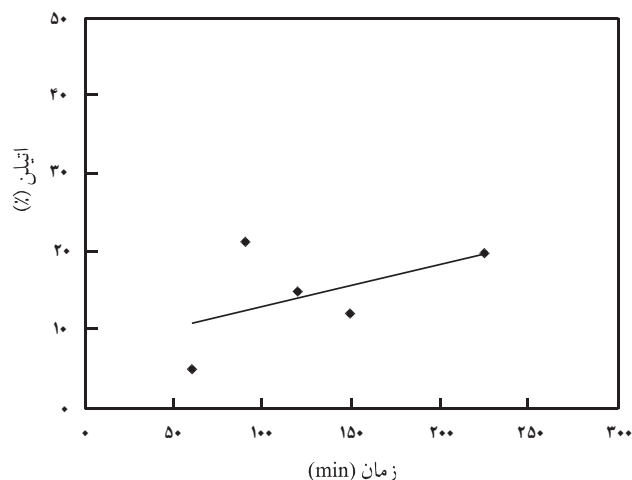
برای تعیین درصد جامد از روش تجزیه وزنی استفاده می شود. برای این منظور ۱ g لاتکس درون یک ظرف توزین شده قرار می گیرد و در آون خلاء به مدت ۲۴ ساعت در دمای $40^\circ C$ نگهداری می شود. سپس، با استفاده از معادله ۱ مقدار جامد معین می شود [۸]:

$$\%TSC = (W/W_0) \times 100 \quad (1)$$

که در آن $\%TSC$ درصد جامد، W_0 وزن لاتکس قبل از تبخیر مایعات



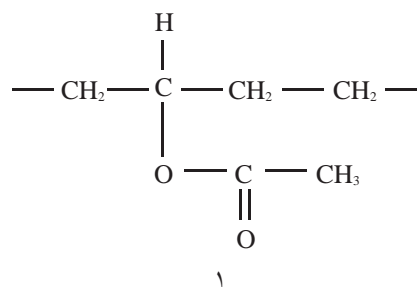
شکل ۳- تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل VA و VAE برحسب زمان برای واکنش VAE.



شکل ۲- تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنش VAE.

درصد اتیلن

شکل ۱ طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به یک نمونه از کولیمرهاى بدست آمده را نشان می دهد. نواحی مختلف طیف با توجه به ساختار کولیمر در جدول ۱ مشخص شده است. این ساختار به شکل زیر است:



در ضمن، بیک مشاهده شده در ناحیه حدود ۷/۲ ppm مربوط به حلال کلروفرم بوده که در تمام طیفها یکنواخت است. با استفاده از سطح زیر منحنی و معادله ۴ می توان درصد وینیل استات را در کولیمر بدست آورد [۱]:

$$\%W_{\text{cop}} = \frac{S_1}{S_1 + \frac{(S_2 - 5S_1)}{4}} \quad (4)$$

که در آن اعداد ۱ و ۴ بیانگر تعداد پروتونهاست و S_1 سطح زیر منحنی مربوط به H گروه (-H-C-O) و S_2 مجموع سطح زیر منحنی پروتونهای دیگر است.

نمونه ای از محاسبات مربوط به تعیین درصد وزنی وینیل استات و اتیلن در کولیمر نهایی با توجه به داده های مربوط به طیف $^1\text{H NMR}$

در زیر ارائه شده است:

$$S_1 = 6/0.77, S_2 = 17/4.69 + 8/4.94 + 4/5.7 + 3/5.99 = 34/3.12$$

$$\%W_{\text{cop}} = 6/0.77 / [6/0.77 + (34/3.12 - 5 \times 6/0.77) / 4] \times 100 = 86/65$$

$$\%Et = 1 - \%W_{\text{cop}} = 13/35$$

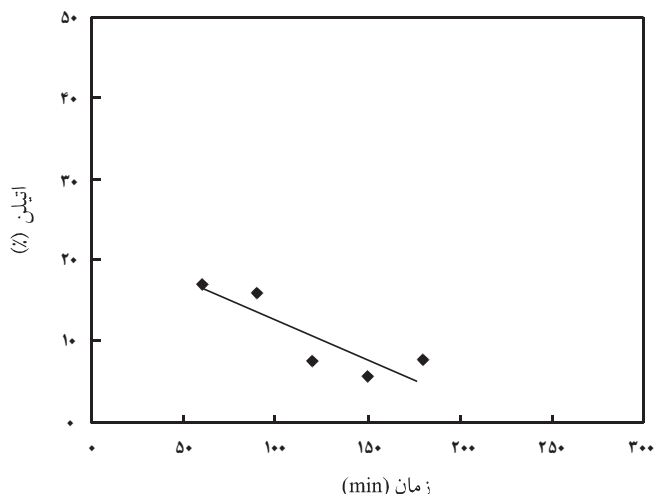
تعیین دمای انتقال شیشه ای

با استفاده از روش گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) دمای انتقال شیشه ای معین شد. این کار با گرمادهی وزن معینی از نمونه با سرعت مشخص انجام می شود.

در این پژوهش، نمونه های وینیل استات - اتیلن ابتدا با روش حلال - غیرحلال خالص سازی و سپس در آون خلاء به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C خشک می شوند. پس از آماده شدن نمونه ها، ۱۰ mg از کولیمر به ظرف مخصوص DSC منتقل و سپس با سرعت ۲۰ °C/min از ۵۰- تا ۵۰ °C گرم می شود.

نتایج و بحث

در واکنش کولیمرشدن امولسیون وینیل استات - اتیلن عواملی چون فشار، دما، سرعت همزدن و نوع و غلظت آغازگر و امولسیون کننده مؤثرند. در این پژوهش، پلیمرشدن در ۳ فشار مختلف ۱۱، ۲۳ و ۳۵ atm انجام شده است. برای بررسی چگونگی پیشرفت پلیمرشدن، از درون راکتور و در فشار ثابت در زمانهای مختلف نمونه برداری گردید و درصد اتیلن موجود در نمونه ها به روش $^1\text{H NMR}$ و درصدهای تبدیل

شکل ۶- تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنش VAE₃.

در کوپلیمر نهایی در شکل ۳ نشان داده شده است. این منحنی افزایش درصد تبدیل VA و VAE را با گذشت زمان واکنش بخوبی نشان می‌دهد. درصد اتیلن موجود در کوپلیمر و درصد تبدیل مونومر وینیل استات در درصد تبدیل VAE اثر دارند.

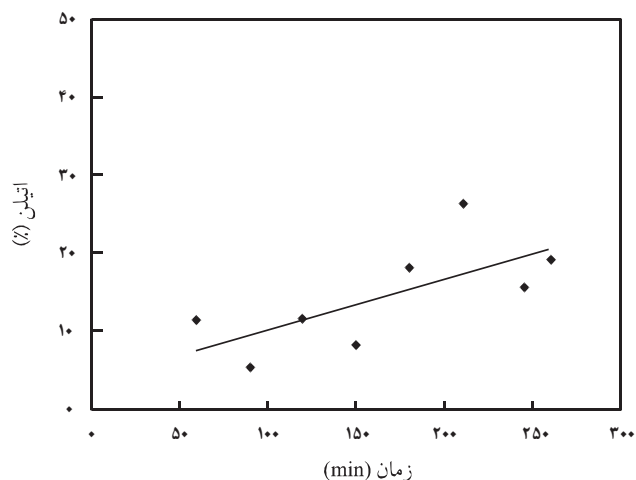
سنتر کوپلیمر امولسیون وینیل استات-اتیلن VAE₂

در جدول ۴ نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₂ ارائه شده است. در این آزمایش مشخصات مواد اولیه مانند آزمایش اول بوده اما فشار به مقدار ۳۵ atm افزایش می‌یابد. شکل ۴ تغییرات درصد اتیلن بر حسب زمان را برای واکنش VAE₂ نشان می‌دهد. در مراحل اولیه این آزمایش، درصد اتیلن به علت فشار زیاد راکتور افزایش و سپس با ازدیاد مصرف مونومر وینیل استات کاهش می‌یابد. در ادامه با ثابت ماندن درصد تبدیل وینیل استات، درصد اتیلن در کوپلیمر بیشتر می‌شود. سپس، در انتهای واکنش با افزایش درصد تبدیل وینیل استات کاهش

جدول ۲ - مشخصات آزمایشهای انجام شده (مقدار آب ۳۱۵ g و دور همزن ۳۰۰ rpm است).

آزمایش	فشار (atm)	دما (°C)	درصد وزنی مونومر وینیل استات در خوراک
VAE ₁	۲۳	۵۰	۴۰
VAE ₂	۳۵	۵۰	۴۰
VAE ₃	۱۱	۵۰	۴۰

غلظت آغازگر و امولسیون کننده به ترتیب ۰/۵ و ۰/۷۵ درصد نسبت به مونومر وینیل استات و غلظت مونومر وینیل استات و کمک حلال هگزان نرمال به ترتیب ۴۰ و ۵ درصد وزنی کل سیستم است.

شکل ۴- تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنش VAE₂.

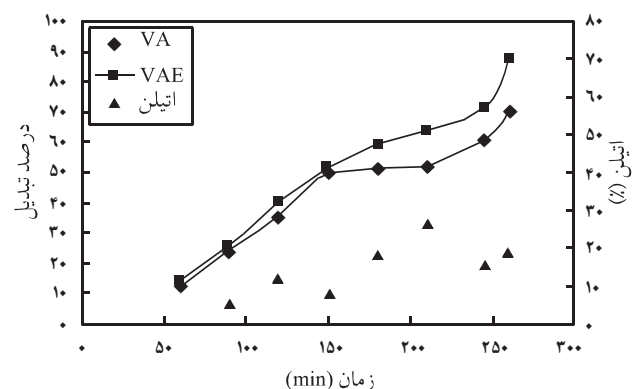
مونومر وینیل استات و کوپلیمر وینیل استات - اتیلن به روش تجزیه وزنی معین شد.

سنتر کوپلیمر امولسیون وینیل استات-اتیلن VAE₁

جدول ۳ نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₁ را نشان می‌دهد. در این آزمایش سیستم آغازگر از نوع گرمایی و غلظت مونومر وینیل استات اولیه به مقدار ۴۰ درصد وزنی نسبت به مواد اولیه است.

شکل ۲ تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر را برحسب زمان نشان می‌دهد. همان طور که مشخص است درصد اتیلن در کوپلیمر ابتدا با زمان افزایش می‌یابد و سپس سیر نزولی دارد و در انتها درصد اتیلن افزایش می‌یابد. روند کلی تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر با زمان واکنش روندی افزایشی است که با خط از میان نقاط منحنی نمایش داده شده است.

تغییرات درصد تبدیل مونومر VA و کوپلیمر VAE و درصد اتیلن

شکل ۵- تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل VA و VAE برحسب زمان برای واکنش VAE₂.

جدول ۳- نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₁ در فشار ۲۳ atm.

نتایج	زمان (min)						
	۲۲۵	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۰
درصد اتیلن	۱۹/۸	—	۱۲/۱	۱۴/۹	۲۱/۲	۴/۸	—
درصد تبدیل VA	۷۷/۹	—	۶۵/۴	۵۵/۷	۴۲/۷	۲۷/۴	—
درصد تبدیل کوپلیمر VAE	۹۷/۱	—	۷۴/۴	۶۵/۴	۵۴/۲	۲۸/۸	—

دارد و سرعت تبدیل زیاد مونومر وینیل استات باعث کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر می شود.

اثر فشار

در بررسی اثر فشار سه آزمایش VAE₁، VAE₂ و VAE₃ به ترتیب در فشارهای ۲۳، ۳۵ و ۱۱ atm انجام شد.

در شکل ۸ اثر فشار بر درصد اتیلن کوپلیمر با گذشت زمان مشاهده می شود. برای واکنش VAE₃، که فشار راکتور ۱۱ atm است، درصد اتیلن در کوپلیمر به علت فشار کم راکتور و در نتیجه کاهش وجود اتیلن در محلهای واکنش با زمان کاهش می یابد.

برای واکنش VAE₂، که فشار درون سیستم ۳۵ atm است، ازدیاد فشار باعث افزایش وجود اتیلن در محلهای واکنش می شود. همچنین، سرعت مصرف مونومر وینیل استات را تحت تأثیر قرار می دهد. این مسأله در شکل ۸ مشهود است.

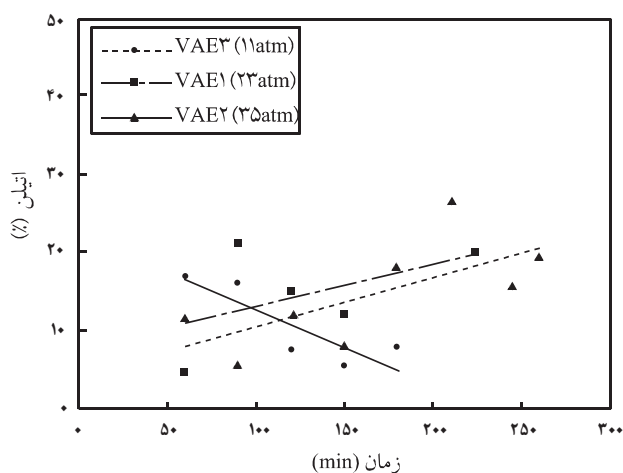
با مقایسه منحنیهای درصد اتیلن برحسب زمان مشخص می شود که با کاهش فشار از ۲۳ به ۱۱ atm درصد اتیلن در کوپلیمر کاهش می یابد، بطوری که بعد از مراحل ابتدایی واکنش مقادیر درصد اتیلن برای کوپلیمر VAE₃ در همه موارد زیر VAE₁ است و این روند ادامه می یابد. اما، با افزایش فشار به ۳۵ atm، درصد اتیلن بطور نوسانی

پیدا می کند. در شکل ۵ مشاهده می شود که منحنی مربوط به درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان در ابتدا و انتهای واکنش افزایش می یابد و در زمانهای ۱۵۰-۲۰۰ min تقریباً ثابت می ماند. اما، در منحنی تبدیل VAE با توجه به افزایش درصد اتیلن در کوپلیمر در محدوده ثابت، منحنی درصد تبدیل مونومر وینیل استات برحسب زمان، همواره روند افزایشی نشان می دهد.

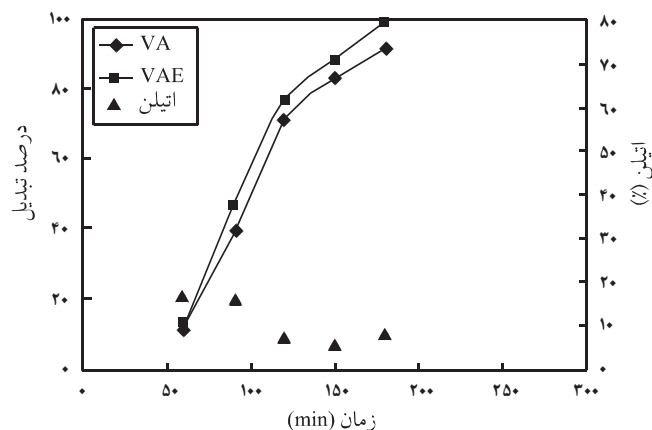
سنتز کوپلیمر امولسیونی وینیل استات-اتیلن VAE₃

جدول ۵ نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₃ را نشان می دهد. در این آزمایش، فشار راکتور به مقدار ۱۱ atm کاهش داده شد و اثر آن در تبدیل مونومر وینیل استات و ترکیب درصد کوپلیمر بررسی گردید. شکل ۶ تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان واکنش را نشان می دهد. همان طور که مشخص است در زمانهای اولیه واکنش درصد اتیلن بیشتر از بقیه طول زمان واکنش است. چون فشار اتیلن کم است و وجود اتیلن در محلهای واکنش پلیمر شدن کاهش یافته است، سرعت هوموپلیمر شدن وینیل استات افزایش می یابد. در نتیجه اتیلن بخوبی وارد زنجیر کوپلیمر نمی شود و درصد آن در کوپلیمر کاهش می یابد.

همان طور که در شکل ۷ ملاحظه می شود، سرعت تبدیل مونومر وینیل استات و کوپلیمر VAE با زمان بسیار زیاد و منحنی شیب زیادی



شکل ۸- تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان در فشارهای ۱۱، ۲۳ و ۳۵ atm.



شکل ۷- تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل VA و VAE برحسب زمان برای واکنش VAE₃.

جدول ۴- نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₂ در فشار ۳۵ atm.

نتایج		زمان (min)						
۲۶۰	۲۴۵	۲۱۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	
۱۹/۴	۱۵/۷	۲۶/۴	۱۸/۳	۷/۵	۱۱/۷	۵/۵	۱۱/۵	درصد اتیلن
۷۰/۴	۶۰/۲	۴۷/۲	۴۸/۵	۵۰	۳۵/۲	۲۴/۲	۱۲/۵	درصد تبدیل VA
۸۷/۳	۷۷/۴	۶۴/۰۴	۵۹/۳	۵۴/۱	۳۹/۹	۲۵/۵	۱۴	درصد تبدیل کوپلیمر VAE

در محل واکنش و کاهش سرعت تبدیل مونومر وینیل استات می‌گردد. این امر را می‌توان به افزایش وجود مونومر اتیلن و در نتیجه برهم زدن ترتیب قرار گرفتن مونومرهای وینیل استات در طول زنجیر کوپلیمر نسبت داد که باعث کاهش درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات می‌شود. کاهش فشار باعث کاهش وجود اتیلن در محلهای واکنش و افزایش سرعت تبدیل مونومر وینیل استات می‌شود.

با توجه به اینکه تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر به عواملی چون درصد تبدیل مونومر وینیل استات و میزان شرکت و نفوذ اتیلن وابسته است، شاخصترین اثر فشار را می‌توان در تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات ذکر کرد. کاهش فشار باعث کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر و افزایش فشار باعث کاهش درصد تبدیل مونومر وینیل استات می‌شود. بنابراین، با توجه به تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر، با تغییر فشار پلیمر شدن نتیجه گیری می‌شود که فشار ۲۳ atm فشار بهینه برای رسیدن همزمان به درصد تبدیل مونومر وینیل استات مناسب و درصد اتیلن مناسب در کوپلیمر است. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، منحنی مربوط به فشار ۳۵ atm دارای کمترین میزان درصد تبدیل VAE در همه زمانهاست. از میان دو منحنی مربوط به فشار ۱۱ و ۲۳ atm، با وجود درصد تبدیل VAE زیاد در فشار ۱۱ atm، به علت پایین بودن درصد اتیلن در کوپلیمر در فشار یاد شده این واکنش قابل توجه نیست.

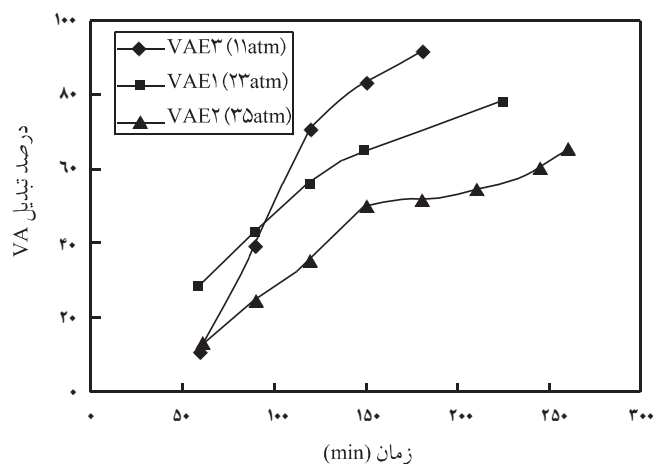
جدول ۶ نتایج نهایی مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای با درصد اتیلن در کوپلیمر و درصد تبدیل مونومر وینیل استات حاصل از واکنشهای VAE₁، VAE₂، VAE₃ را نشان می‌دهد. با مقایسه دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای حاصل از سه آزمایش VAE₁، VAE₂ و VAE₃

جدول ۵- نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE₃ در فشار ۱۱ atm.

نتایج		زمان (min)				
۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۱۷	
۷/۷	۵/۶	۷/۵	۱۵/۹	۱۷	درصد اتیلن	
۹۱/۶	۸۳/۳	۷۰/۹	۳۹/۲	۱۰/۹	درصد تبدیل VA	
۹۹/۳	۸۸/۳	۷۶/۷	۴۶/۶	۱۳/۱	درصد تبدیل کوپلیمر VAE	

افزایش پیدا می‌کند. مقادیر درصد اتیلن برای کوپلیمر حاصل تا زمان ۳h از شروع واکنش در همه موارد زیر درصد اتیلن برای کوپلیمر VAE₁ است. یعنی با وجود ازدیاد فشار و در نتیجه افزایش وجود اتیلن در محلهای واکنش اتیلن کمتری نسبت به واکنش با فشار ۲۳ atm وارد کوپلیمر می‌شود. علت این امر مربوط به میزان سرعت تبدیل مونومر وینیل استات است. در شکل ۹ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان مشاهده می‌گردد.

همان طور که دیده می‌شود، با کاهش فشار اتیلن، درصد تبدیل وینیل استات با زمان بشدت افزایش می‌یابد. این امر باعث کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر می‌گردد که تأیید کننده نتایج قبلی است. اما، با افزایش فشار در واکنش VAE₂، درصد تبدیل وینیل استات در مقایسه با واکنش VAE₁ با فشار ۲۳ atm در زمانهای مشابه کاهش می‌یابد. در ادامه نمودار، درصد تبدیل وینیل استات در واکنش VAE₁ با شیب کمتری افزایش می‌یابد، اما این درصد در آزمایش VAE₂ ابتدا ثابت می‌ماند و سپس افزایش نشان می‌دهد که این مسأله باعث تغییر درصد اتیلن موجود در کوپلیمر می‌شود. اما، به هر حال تمام نقاط درصد تبدیل مونومر وینیل استات در آزمایش VAE₂ پایینتر از VAE₁ است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که ازدیاد فشار باعث افزایش حضور اتیلن



شکل ۹- تغییرات درصد تبدیل وینیل استات بر حسب زمان در فشارهای ۱۱، ۲۳ و ۳۵ atm.

جدول ۶ - نتایج نهایی مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای.

دمای انتقال شیشه‌ای (°C)	درصد تبدیل VA	درصد اتیلن	شماره واکنش *
۲۰	۷۷/۹	۱۹/۸	VAE۱
۲۰	۷۰/۴	۲۶/۴	VAE۲
۳۷	۹۱/۶	۷/۷	VAE۳

(* دما ۵۰ °C و فشار برای VAE۱، VAE۲، و VAE۳ به ترتیب ۲۳، ۳۵ و ۱۱ atm است.)

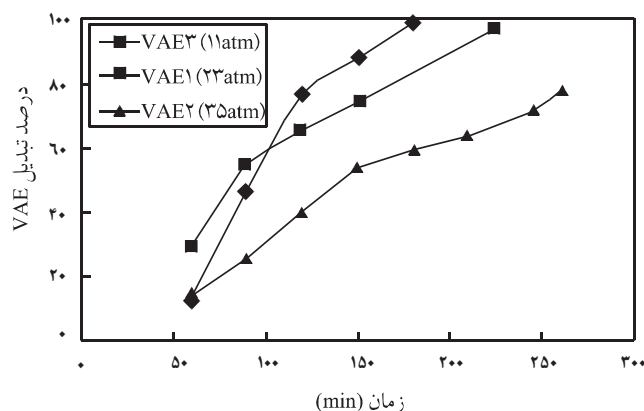
اتیلن فرصت کافی برای مشارکت داده نمی‌شود.

با توجه به مطالب پیش گفته شرایطی لازم است که هم درصد اتیلن در کولیمرونیل استات و هم درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات مناسب باشد که در واکنش انجام شده با فشار ۲۳ atm این اثر دیده می‌شود. در فشار ۱۱ atm بیشترین میزان تبدیل برای مونومر وینیل استات (حدود ۹۱ درصد) در مقایسه با دو واکنش دیگر با فشارهای ۲۳ و ۳۵ atm دیده می‌شود، اما درصد اتیلن نهایی در کولیمرونیل استات (حدود ۷/۵ درصد وزنی) است که این مقدار برای اثر نرم‌کنندگی کافی نیست. با وجود درصد تبدیل زیاد مونومر وینیل استات به علت کم بودن درصد اتیلن در کولیمرونیل استات ناشی از تبدیل زیاد مونومر وینیل استات است، محصول مطلوبی بدست نمی‌آید. در فشار ۲۳ atm، حداکثر درصد تبدیل بدست آمده برای مونومر وینیل استات حدود ۸۰ درصد است. اما، چون درصد اتیلن نهایی در کولیمرونیل استات حدود ۲۰ درصد وزنی بود کولیمرونیل استات به محصول واکنش در فشار ۱۱ atm و درصد تبدیل بیشتر (حدود ۹۱ درصد وزنی) بهتر است. واکنش انجام شده با فشار ۳۵ atm نیز به علت درصد تبدیل کم مونومر وینیل استات (حدود ۶۵ درصد) نسبت به واکنش انجام شده در فشار ۲۳ atm قابل توجه نیست.

در مورد دمای انتقال شیشه‌ای نیز دیده می‌شود که کولیمرونیل استات حاصل از واکنش در ۲۳ و ۳۵ atm به علت داشتن حدود ۲۰ و ۳۷ درصد وزنی اتیلن در کولیمرونیل استات، دمای انتقال شیشه‌ای حدود ۲۰ °C دارند. این محصولات انعطاف‌پذیر و نرم‌اند و اثر نرم‌کنندگی اتیلن در این کولیمرونیل استات مشهود است. این اثر در کولیمرونیل استات حاصل از واکنش انجام شده در فشار ۱۱ atm به علت کم بودن درصد اتیلن (حدود ۷/۷ درصد وزنی) مشاهده نمی‌شود و مقدار دمای انتقال شیشه‌ای محصول ۳۷ °C است.

قدردانی

بدین وسیله از شرکت ملی پتروشیمی، امور تحقیق و توسعه به دلیل حمایت مالی در اجرای این طرح تشکر و قدردانی می‌شود.



شکل ۱۰ - تغییرات درصد تبدیل کولیمرونیل استات - اتیلن بر حسب زمان در فشارهای ۱۱، ۲۳، و ۳۵ atm.

آمده در جدول ۶ مشاهده می‌شود که زیاد بودن درصد اتیلن در کولیمرونیل استات برای کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کولیمرونیل استات و پارامترهایی چون درصد تبدیل مونومر وینیل استات، شاخه‌ای شدن و توزیع وزن مولکولی نیز حائز اهمیت است. افزایش تبدیل مونومر وینیل استات باعث افزایش واکنشهای انتقال به زنجیر، افزایش شاخه‌ای شدن، پهن شدن توزیع وزن مولکولی [۹] و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای کولیمرونیل استات می‌شود. بنابراین، نمونه‌های حاصل از آزمایشهای VAE۱ و VAE۲ با وجود اختلاف زیاد (حدود ۶ واحد در درصد اتیلن) دمای انتقال شیشه‌ای تقریباً مساوی دارند.

در کولیمرونیل استات حاصل از آزمایش VAE۲ به علت زیاد بودن درصد اتیلن دمای انتقال شیشه‌ای کولیمرونیل استات بسیار کمتر از کولیمرونیل استات حاصل از آزمایش VAE۱ نیز صادق است، اما در کولیمرونیل استات حاصل از آزمایش VAE۳ به علت کم بودن فشار سیستم و در نتیجه پایین آمدن درصد اتیلن در کولیمرونیل استات، دمای انتقال شیشه‌ای نسبت به کولیمرونیل استات تغییر چندانی نمی‌کند. اسکات و همکاران حداقل ۸ تا ۱۰ درصد وزنی اتیلن در کولیمرونیل استات باعث نرم‌کنندگی کولیمرونیل استات کرده‌اند [۹].

نتیجه‌گیری

افزایش فشار باعث افزایش انحلال‌پذیری مونومر گازی اتیلن و افزایش وجود اتیلن در محلهای واکنش می‌شود، اما افزایش وجود اتیلن باعث ایجاد ممانعت برای رسیدن به درصد تبدیل لازم برای مونومر وینیل استات می‌گردد. کاهش فشار نیز باعث کم شدن انحلال‌پذیری مونومر گازی اتیلن و کاهش وجود اتیلن در محلهای واکنش می‌شود، بنابراین مونومر وینیل استات با سرعت زیادی مصرف می‌گردد و به

مراجع

1. Feizbakhsh R., *Investigation of the Effect of Emulsifier Concentration and Temperature on the Emulsion Copolymerization of Ethylene-vinyl Acetate*, MS Thesis, Tehran University and Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1997.
2. Blades C.E., *Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Emulsion in Adhesives*, *Handbook of Adhesives*, 2nd ed., Irving VNR, New York, 1997.
3. Salyer I.O. and Kenyon A.S., Structure and Property Relationships in Ethylene-vinyl Acetate Copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **9**, 3083-3103, 1971.
4. Lindemann M.K. and Volpe R.P., Vinyl Acetate Copolymer Products and Process of Making Same, *Br. Pat. 1,117,711*, 1966.
5. Lindemann M.K. and Volpe R.F., Nonwoven Fabric with Vinyl Acetate-ethylene-N-methylol Acrylamide Interpolymer as Binder, *US. Pat. 3,380,851*, 1968.
6. Gruber B.A., Vratsanos M.S. and Smith C.D., Effect of Colloidal Stabilizer on Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Emulsion and Films, *Macromol. Symp.*, **155**, 163-169, 2000.
7. Petrocelli F.P. and Cordeiro C.F., Continuous Process for the Production of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymers, *Macromol. Symp.*, **155**, 39-51, 2000.
8. Scot P.J., Penlidis A., Rempel G.L. and Lawrence A.D., Ethylene-vinyl Acetate Semi-Batch Emulsion Copolymerization: Experimental Design and Preliminary Screening Experiments, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 403-426, 1993.
9. Scot P.J., Penlidis A., Rempel G.L. and Lawrence A.D., Ethylene-vinyl Acetate Semi-Batch Emulsion Copolymerization: Use of Factorial Experiments for Process Optimization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **32**, 539-555, 1994.
10. Scot P.J., Penlidis A., Rempel G.L. and Lawrence A.D., Ethylene-vinyl Acetate Semi-Batch Emulsion Copolymerization: Use of Factorial Experiments for Improved Process, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2205-2230, 1993.