

بررسی اثر نسبت فاز آلی به آبی و نوع آغازگر بر پلیمر شدن امولسیون کوپلیمر وینیل استات - اتیلن

The Effect of Aqueous/Organic Phase Ratio and Type of Initiator on Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer

حمید صالحی مبارکه*، محمدرضا رستمی درونکلا، بابک اسماعیلی پور

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

دریافت: ۸۴/۱۳۰، پذیرش: ۸۴/۳/۲۴

چکیده

در این پژوهش، پلیمر شدن امولسیون گاز-مایع کوپلیمرهای وینیل استات- اتیلن، درون راکتور در فشار و بطور ناپیوسته انجام شد. اثر عواملی چون نوع آغازگر (گرمایی و اکسایشی) و نسبت فاز آلی به آبی (غلظت مونومر وینیل استات) بر پلیمر شدن امولسیون وینیل استات- اتیلن بررسی شد. نتایج نشان می دهد با تغییر نوع آغازگر از اکسایشی به گرمایی تغییر درصد تبدیل مونومر وینیل استات افزایش می یابد. اما، درصد اتیلن در کوپلیمر روند کاهشی دارد. در مقایسه سه واکنش با نسبت فاز آلی به آبی (غلظت مونومر وینیل استات) با مقادیر ۲۰، ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی از کل مواد اولیه، مشاهده شد که مقدار ۴۰ درصد وزنی بهترین مقدار برای دستیابی به کوپلیمری با درصد تبدیل مونومر وینیل استات مناسب (حدود ۸۰ درصد) و درصد اتیلن در کوپلیمر به مقدار کافی (حدود ۲۰-۱۵ درصد) است. با افزایش نسبت فاز آلی به آبی، درصد جامد و در نتیجه گراندروی مخلوط واکنش افزایش می یابد و این امر موجب کاهش نفوذ و کاهش سرعت تبدیل مونومر وینیل استات می شود. کاهش نسبت فاز آلی به آبی همراه با افزودن بافر از ابتدا به محیط واکنش، موجب کاهش مشارکت مونومر وینیل استات در کوپلیمر شدن و افت تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات می شود. گراندروی ذاتی کوپلیمرها به روش گراندروی سنجی آبلهود معین و نقش مقدار اتیلن در کوپلیمر روی دمای انتقال شیشه ای کوپلیمرها با توجه به نتایج گراندروی سنجی بررسی شد.

واژه های کلیدی

پلیمر شدن امولسیون،
وینیل استات - اتیلن، آغازگر،
نسبت فاز آلی به آبی،
گراندروی ذاتی

مقدمه

و پلیمر شدن امولسیون معکوس و نیز هسته - لایه [۲] انجام می شود. در بررسیهای متفاوتی که روی کوپلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن انجام شد، عوامل مختلف واکنش و اثر آنها بر روند کوپلیمر شدن در سامانه ناپیوسته بررسی شدند [۳]. فشار اثر مستقیم بر انحلال پذیری و

محدوده وسیعی از پلیمرهای سنتز شده بطور صنعتی از فرایند رادیکال آزاد تهیه می شوند که حدود ۵۰ درصد این ترکیبات از فرایند امولسیون تولید می شوند [۱]. پلیمر شدن امولسیون بسته به شرایط و مواد اولیه به شکل درشت امولسیون، مینی امولسیون، ریزامولسیون

Key Words

emulsion polymerization,
vinyl acetate-ethylene, initiator,
aqueous/organic phase ratio,
intrinsic viscosity

تجربی

مواد

در این پژوهش از آب مقطر یون زدوده به عنوان فاز آبی، مونومر وینیل استات تولید شده در پتروشیمی اراک با خلوص بیش از ۹۹ درصد و مونومر اتیلن با خلوص ۹۹/۹۶ درصد در کپسولی با فشار ۱۰۰ bar به عنوان فاز آلی، آمونیوم پرسولفات به عنوان آغازگر ساخت شرکت مرک، پلی وینیل الکل (PVOH) با درجه آبکافت ۸۸ درصد و وزن مولکولی برابر ۸۵۰۰۰-۱۴۶۰۰۰ g/mol به عنوان کلویید محافظ، امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات و بافر سدیم استات و احیاء کننده متابی سولفیت سدیم ساخت شرکت آلد ریچ، کمک حلال نرمال هگزان با خلوص ۹۵ درصد ساخت شرکت ریدل دهان استفاده شد.

دستگاهها

در این پژوهش راکتور با فشار پار (parr)، دستگاه طیف سنج $^1\text{H NMR}$ ژول مدل FT-۹۰MHz برای تعیین درصد اتیلن در کوپلیمر، دستگاه DSC پلیمر لاب ساخت انگلستان برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها، ترازو و آون خلاء بکار گرفته شد.

روشها

واکنشهای پلیمر شدن در راکتور ۷/۸ لیتری انجام شد که مشخصات راکتور قبلاً ذکر شده است [۴]. ابتدا مخلوط امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات، مونومر وینیل استات، آب یون زدوده مقطر و کلویید محافظ پلی وینیل الکل درون راکتور منتقل و به مدت ۷/۵ h همزده شد. بعد از ۱۰ min کمک حلال نرمال هگزان و آغازگر آمونیوم پرسولفات حل شده در مقداری آب مقطر یون زدوده به مخلوط اضافه شد. سپس، با جریان گاز نیتروژن محیط واکنش عاری از اکسیژن شد [۳]. در حالت استفاده از آغازگر اکسایشی، سدیم متابی سولفیت قبل از آغاز واکنش به مخلوط اضافه و سپس مونومر گازی اتیلن تارسیدن به فشار مورد نظر تزریق شد.

آماده سازی نمونه‌ها

نمونه‌های گرفته شده در طول واکنش به شکل لاتکس آبی، در شرایط دمای 40°C خشک شد و از آنجا که انحلال پذیری این کوپلیمر در حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط به سختی انجام می‌شود. بنابراین، نمونه‌ها داخل حلال تتراهیدروفوران به مدت یک روز قرار داده شد، سپس با گرم کردن و همزدن، نمونه‌ها بخوبی حل گردید. محلول حاصل درون ضدحلال آب در دمای محیط رسوب داده شد. رسوب

مشارکت مونومر گازی اتیلن دارد و در مقدار بهینه‌ای موجب تولید کوپلیمری با درصد تبدیل مناسب مونومر وینیل استات (حدود ۸۰ درصد) و درصد اتیلن در کوپلیمر به مقدار کافی (۱۵-۳۰ درصد) می‌شود [۴]. افزودن بافر در واکنش پلیمر شدن امولسیون موجب کاهش سرعت واکنش مونومر وینیل استات می‌شود و افزایش غلظت امولسیون کننده و کلویید محافظ موجب افزایش گرانیوی مخلوط واکنش و کاهش نفوذ مونومرها به محلهای واکنش می‌شود [۵]. انحلال پذیری مونومر گازی اتیلن وابسته به عواملی چون فشار، دما و نوع محیط مورد نظر است [۶].

پلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن با هردو نوع آغازگر اکسایشی و گرمایی انجام می‌شود [۷-۹]، اما آغازگر گرمایی از لحاظ درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن بیشتر توصیه می‌شود. نوع و غلظت پایدار کننده بر ویژگیهای محصول از جمله تعداد و توزیع ذرات [۹]، سرعت پلیمر شدن [۷، ۹] و روند تغییرات تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر [۵، ۷، ۹] اثر می‌گذارد.

در این نوع پلیمر شدن از آنجا که یکی از مونومرها (اتیلن) گازی است و در فشار پلیمر شدن به شکل گاز است. بنابراین، برای افزایش مشارکت مونومر گازی اتیلن از کمک حلال استفاده می‌شود [۷-۹].

در پلیمر شدن گاز - مایع وینیل استات - اتیلن، دور همزن، نوع اختلاط و روش ورود مونومر گازی اتیلن به محیط واکنش اثر مستقیم روی روند درصد تبدیل مونومر وینیل استات در کوپلیمر دارد [۱۰]. در پژوهشی سینتیک پلیمر شدن امولسیون و مدلسازی رفتار درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر بررسی شده است [۱۱]. بطور کلی عوامل متفاوت فرایندی (دما، فشار، دور همزن و سرعت ورود مونومر وینیل استات) و غلظت اجزا (آغازگر، امولسیون کننده، کمک حلال و بافر) بر سرعت پلیمر شدن، ترکیب کوپلیمر، درصد تبدیل مونومر وینیل استات، متوسط و توزیع وزن مولکولی، توزیع و اندازه ذرات، درصد ژل و دمای انتقال شیشه‌ای [۷-۱۰] کوپلیمر نهایی اثر دارد. پلیمر شدن وینیل استات - اتیلن بطور نیمه پیوسته یا پیوسته انجام می‌شود [۱۲، ۱۳].

در ادامه مجموعه مقالات قبلی [۴، ۵]، در این پژوهش اثر عواملی چون نوع آغازگر (اکسایشی و گرمایی) و نسبت فاز آلی به فاز آبی (درصد مونومر وینیل استات در خوراک) بر روند و چگونگی تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و ترکیب درصد اتیلن در کوپلیمر در واکنش پلیمر شدن ناپیوسته بررسی شد و در بررسی جدید ارتباط میان درصد اتیلن در کوپلیمر و دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها با توجه به نتایج گرانیوی سنجی مطالعه شد.

جدول ۱ جابه جایی شیمیایی پروتونهای کوپلیمر VAE.

نوع پروتون	جابه جایی شیمیایی (ppm)
-CH ₂ -	۲/۱
-CH ₂ -(E-E)	۷/۱۸
-CH ₂ -(E-VA)	۷/۴۲
-CH ₃	۷/۹
-O-C-H	۵

نمونه‌ای از محاسبات مربوط به تعیین درصد وزنی وینیل استات و اتیلن در کوپلیمر نهایی (VAE_{H2}) با توجه به داده‌های مربوط به طیف ¹H NMR در زیر ارائه شده است:

$$S_7 = 23/610, S_1 = 3/941$$

$$\%W_{cop} = (3/941) / \{ (3/941) + (23/610 - 5 \times 3/941) / 4 \} \times 100 = 80/2$$

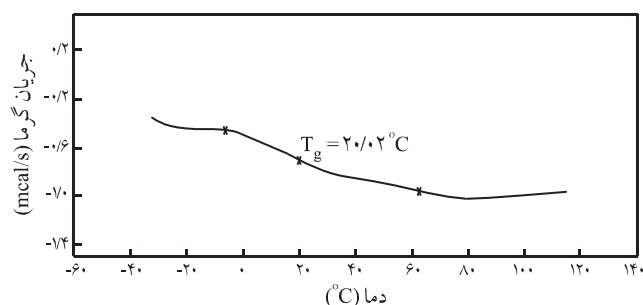
$$\%Et = 1 - \%W_{cop} = 19/8$$

تعیین دمای انتقال شیشه‌ای

در این بررسی نمونه‌های تهیه شده در طول واکنش خالص سازی شدند، سپس در آن خلأ به مدت ۲۴ h در دمای ۴۰°C خشک شدند. برای تجزیه DSC، حدود ۱۰ mg از کوپلیمر درون ظرف DSC گذاشته و با سرعت ۲۰°C/min از ۵۰°C تا ۵۰°C گرمادهی شد. شکل ۲ نمایی از این نمودار را نشان می‌دهد.

گرانروی ذاتی

گرانروی نمونه‌های تهیه شده بعد از خالص سازی، به روش گرانروی محلول رقیق با گرانروی سنج آبلهود در دمای ۳۰±۱°C با استفاده از حلال متیل اتیل کتون اندازه گیری و مقادیر گرانروی ذاتی با رسم منحنی η_{rel}/C و η_{sp}/C برحسب غلظت نمونه (C) در محلول و امتداد آن به سمت غلظت صفر محاسبه شد.



شکل ۲ گرانگاشت DSC کوپلیمر وینیل استات - اتیلن (VAE_{H2}).

حاصل تا خشک شدن کامل (رسیدن نمونه به وزن ثابت) در دمای ۴۰°C به مدت ۲۴ h درون آن خلأ قرار گرفت [۳].

تعیین درصد جامد

برای تعیین درصد جامد از روش وزن سنجی نمونه‌ها استفاده شد [۹]. نمونه‌های تهیه شده از آزمایش در ابتدا و بعد از خشک شدن توزین و درصد جامد آنها محاسبه شد.

درصد اتیلن در کوپلیمر و درصد تبدیل مونومر وینیل استات

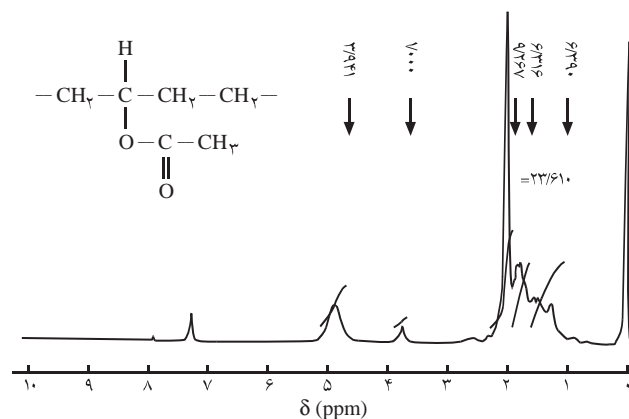
مقدار درصد اتیلن در کوپلیمر از روی محاسبات و داده‌های حاصل از طیف ¹H NMR، نتایج وزن سنجی و مقدار درصد تبدیل مونومر وینیل استات محاسبه شد [۴].

شکل ۱ طیف ¹H NMR مربوط به نمونه‌ای از کوپلیمرهای بدست آمده (VAE_{H2}) است. نواحی مختلف طیف با توجه به فرمول ساختاری کوپلیمر در جدول ۱ مشخص شده است. در ضمن پیک 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 (۱) درصد اتیلن در کوپلیمر محاسبه شد:

$$\%W_{cop} = \frac{S_1}{S_1 + \frac{(S_2 - 5S_1)}{4}} \quad (1)$$

در این معادله W_{cop} درصد وینیل استات، S_1 سطح زیر منحنی مربوط به H گروه H-C-O- و S_2 مجموع سطح زیر منحنی پروتونهای دیگر است.



نتایج و بحث

در این پژوهش، عواملی چون نسبت فاز آلی به آبی (غلظت اولیه مونومر وینیل استات)، نوع آغازگر (اکسایشی و گرمایی) و اثر آن بر روند پیشرفت واکنش (تبدیل مونومر وینیل استات) و درصد اتیلن در کاپلیمر نهایی بررسی شد. در جدول ۲ مشخصات انواع واکنشهای انجام شده آمده است.

اثر نوع و غلظت آغازگر

در این بررسی واکنش VAE_{red} با آغازگر اکسایشی در دمای $40^{\circ}C$ و واکنش VAE_{H1} با آغازگر گرمایی در دمای $50^{\circ}C$ انجام شد. مقدار غلظت آغازگر در دو واکنش به ترتیب $1/8$ و $0/5$ درصد وزنی نسبت به غلظت اولیه مونومر وینیل استات است. در پلیمر شدن امولسیون با آغازگر اکسایشی، کم بودن دما موجب افزایش انحلال پذیری و مشارکت مونومر گازی اتیلن می شود، این مطلب اثر معکوس بر سرعت مشارکت مونومر وینیل استات دارد.

در شکل ۳ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان برای دو واکنش VAE_{red} با آغازگر اکسایشی و VAE_{H1} با آغازگر گرمایی آمده است. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش دما از 40 به $50^{\circ}C$ و تغییر نوع آغازگر از اکسایشی به گرمایی با وجود بیشتر بودن غلظت آغازگر در واکنش VAE_{red} به مقدار $3/6$ برابر، در تمامی نقاط درصد تبدیل واکنش VAE_{H1} بیشتر است. این مطلب نشان می دهد که با تغییر نوع آغازگر از اکسایشی به گرمایی، از آنجا که ثابت سرعت تجزیه آغازگر با

جدول ۲ مشخصات آزمایشهای انجام شده (مقدار آب $315g$ ، دور همزن $300 rpm$ و فشار $23 atm$ است).

واکنش	دما ($^{\circ}C$)	درصد وینیل استات در خوراک	نوع آغازگر ^(۱)	درصد آغازگر ^(۲)
VAE_{red}	40	50	اکسایشی ^(۴)	1/8
VAE_{H1}	50	50	گرمایی	0/5
VAE_{H2}	50	40	گرمایی	0/5
VAE_{H3} ^(۳)	50	30	گرمایی	0/5

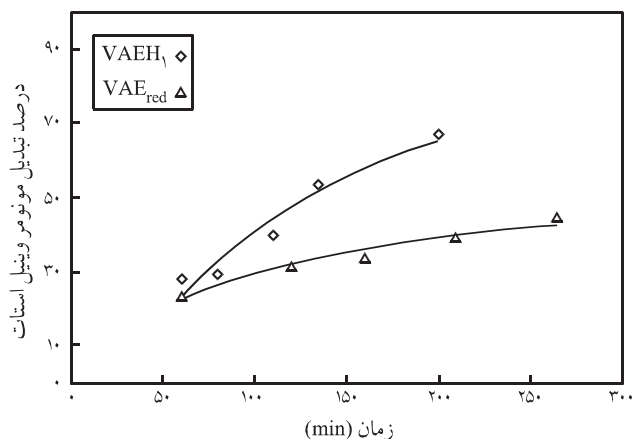
(۱) آغازگر $(NH_4)_2S_2O_8$ و عامل احیاء کننده در واکنش اکسایش $Na_2S_2O_5$ است.

(۲) درصد آغازگر نسبت به مقدار وزنی مونومر وینیل استات در خوراک است.

(۳) بافر از ابتدا به مخلوط واکنش اضافه شد.

(۴) در این واکنش نسبت احیاء کننده به آغازگر $0/4$ و نسبت سدیم لوریل سولفات $0/75$

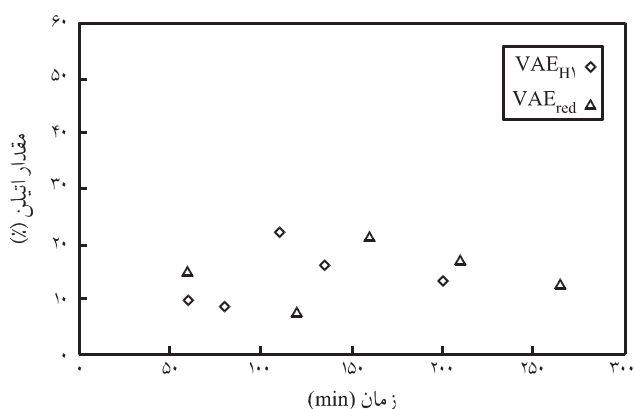
درصد وینیل استات است.



شکل ۳ تغییر درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان در دو واکنش با آغازگر اکسایشی (VAE_{red}) و گرمایی (VAE_{H1}).

دما به طور آرنبوسی رابطه دارد [۷] افزایش دما موجب افزایش سرعت تولید رادیکالهای آزاد و در نتیجه سرعت مصرف مونومر وینیل استات می شود، بنابراین درصد تبدیل مونومر وینیل استات افزایش می یابد.

در شکل ۴ تغییر درصد اتیلن در کاپلیمر با زمان واکنش برای دو واکنش VAE_{red} و VAE_{H1} آمده است. همان طور که ملاحظه می شود روند مشابهی برای هر دو واکنش مشاهده می شود. افزایش دما اثر متقابل بر درصد اتیلن در کاپلیمر دارد، یعنی افزایش دما از یک سو موجب کاهش انحلال پذیری مونومر گازی اتیلن و کاهش آن در محلهای واکنش می شود و از سوی دیگر با افزایش دما و افزایش مصرف مونومر وینیل استات بطور مقطعی، غلظت مونومر وینیل استات در محلهای واکنش کاهش یافته و این امر موجب افزایش مشارکت مونومر گازی اتیلن می شود. در مجموع در واکنش پلیمر شدن با آغازگر اکسایشی به علت کمتر بودن دما و افزایش انحلال پذیری و مشارکت



شکل ۴ تغییر درصد اتیلن در کاپلیمر بر حسب زمان برای دو واکنش با آغازگر گرمایی (VAE_{H1}) و اکسایشی (VAE_{red}).

بیک افزایشی در درصد اتیلن در کاپلیمر، مقدار آن کاهش می‌یابد. برای هر دو واکنش، تغییرات درصد اتیلن در کاپلیمر مربوط به سرعت‌های متفاوت مصرف مونومر وینیل استات در طول واکنش است. یعنی زمانی که مصرف مونومر وینیل استات سریعتر است، درصد اتیلن در کاپلیمر کاهش می‌یابد و برعکس زمانی که مصرف مونومر وینیل استات کندتر است، درصد اتیلن در کاپلیمر افزایش می‌یابد، در برخی از مقاطع واکنش نیز هردو مونومر در واکنش کاپلیمر شدن بطور یکنواخت مشارکت می‌کنند.

اثر همزمان غلظت مونومر وینیل استات و بافر

افزودن بافر موجب ثابت ماندن pH محیط واکنش می‌شود. از آنجا که استفاده از آغازگرهای آمونیوم پرسولفات موجب کاهش pH می‌شود و این مسأله موجب افزایش سرعت شکسته شدن آغازگر [V] می‌گردد. بنابراین، افزودن بافر موجب ثابت ماندن pH و افزایش نیافتن سرعت تولید آغازگر به واسطه کاهش pH است. در نتیجه سرعت مصرف مونومر وینیل استات و اتیلن کاهش می‌یابد. با کاهش غلظت مونومر وینیل استات از ۴۰ به ۳۰ درصد وزنی کل فاز مایع در واکنش‌های VAE_{H2} و VAE_{H3} به علت کاهش درصد جامد و گرانی، نفوذ و مشارکت مونومرها زیاد می‌شود، اما به علت اثر بافر، سرعت تبدیل مونومر وینیل استات و مشارکت مونومر گازی اتیلن کاهش می‌یابد. در شکل ۷ تغییر درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان واکنش برای این دو واکنش آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با کاهش غلظت مونومر وینیل استات از ۴۰ به ۳۰ درصد وزنی، با وجود کاهش درصد جامد و گرانی محیط واکنش که نتیجه آن افزایش سرعت تبدیل است، به علت وجود بافر از ابتدا در مخلوط واکنش، سرعت تبدیل مونومر وینیل استات در همه زمانها کمتر از واکنش با غلظت بیشتر

مونومر اتیلن، از آنجا که نسبت فعالیت دو مونومر وینیل استات و اتیلن در این واکنش حدود ۱ است، در بیشتر نقاط واکنش درصد اتیلن در کاپلیمر بیشتر است.

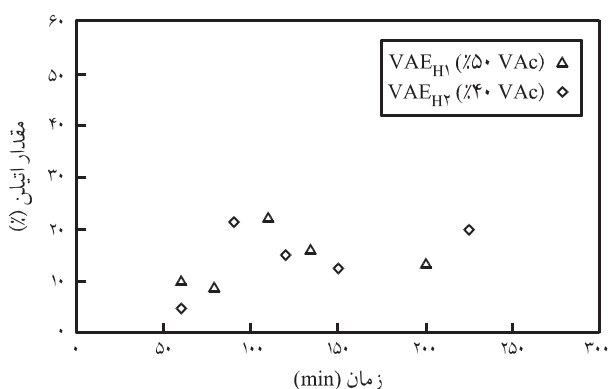
اثر غلظت مونومر وینیل استات

در این بررسی واکنش VAE_{H1} با غلظت مونومر وینیل استات برابر ۵۰ درصد وزنی نسبت به کل فاز مایع و VAE_{H2} با غلظت برابر ۴۰ درصد وزنی نسبت به کل فاز مایع و با درصد یکسان آغازگر نسبت به مونومر وینیل استات انجام شد.

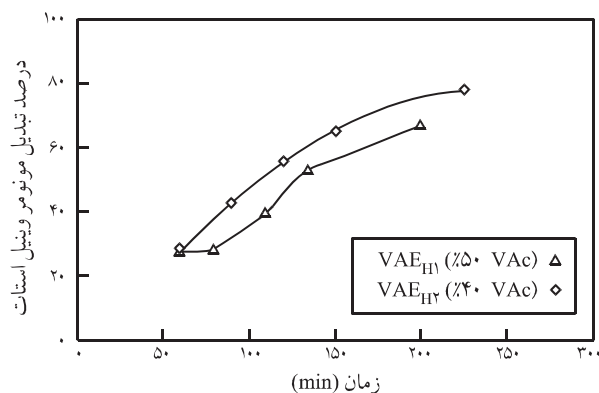
در شکل ۵ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان واکنش برای دو واکنش VAE_{H1} و VAE_{H2} آمده است. همان‌طور که مشخص است افزایش غلظت مونومر وینیل استات موجب کاهش درصد تبدیل مونومر وینیل استات می‌شود، به نحوی که در تمامی نقاط درصد تبدیل مونومر وینیل استات در واکنش VAE_{H1} کمتر از واکنش VAE_{H2} است.

با افزایش غلظت مونومر وینیل استات درصد جامد امولسیون افزایش می‌یابد و روی رفتار سیال حاصل به علت افزایش گرانی محیط واکنش اثر می‌گذارد. این مسأله بر انتقال جرم و در نتیجه وجود مونومرها در محلهای واکنش (Locs) اثر دارد. بنابراین، با افزایش غلظت وینیل استات از ۴۰ به ۵۰ درصد وزنی کل فاز مایع، گرانی افزایش می‌یابد که این امر موجب کاهش نفوذ، تبدیل و مشارکت مونومرها می‌شود.

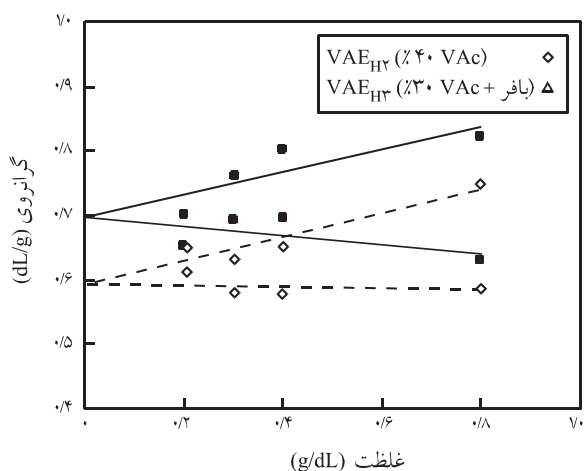
در شکل ۶ تغییر درصد اتیلن در کاپلیمر با زمان واکنش برای دو واکنش VAE_{H1} و VAE_{H2} آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود تغییرات مربوط به درصد اتیلن در دو واکنش در بیشتر زمانهای واکنش روند تقریباً مشابه نشان می‌دهد، یعنی همیشه بعد از عبور از یک



شکل ۶ تغییرات درصد اتیلن در کاپلیمر بر حسب زمان برای دو واکنش VAE_{H1} و VAE_{H2} .



شکل ۵ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات بر حسب زمان برای دو واکنش VAE_{H1} و VAE_{H2} .



شکل ۹ نمودار گرانیوی کوپلیمرها در دو واکنش $VAEH_2$ و $VAEH_3$.

گرانیوی سنجی

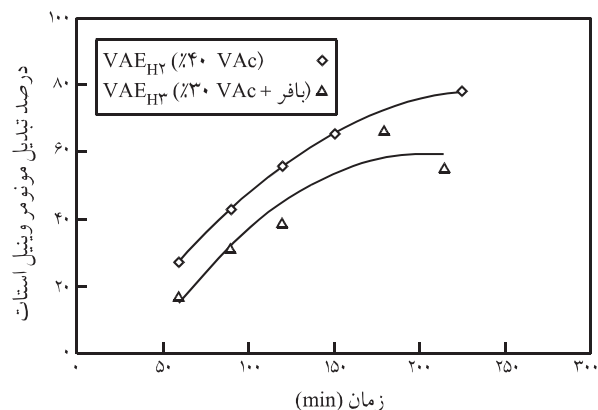
در شکل ۹ نقاط تجربی مقادیر گرانیوی کوپلیمرها در دو واکنش $VAEH_2$ و $VAEH_3$ آمده است. همان طور که مشاهده می شود خط راست حاصل از نقاط تجربی η_{sp}/C و η_{rel}/C بر حسب غلظت نمونه (C) و برون یابی آن تا غلظت صفر مقدار گرانیوی ذاتی ($[\eta]$) را مشخص می کند [۱۴]. این مقدار برای دو نمونه ذکر شده متفاوت است که ارتباط نزدیک با عوامل ساختاری دارد.

در جدول ۳ تغییرات مقادیر گرانیوی ذاتی و دمای انتقال شیشه ای کوپلیمرها با تغییر درصد اتیلن در کوپلیمر آمده است. با افزایش درصد اتیلن دمای انتقال شیشه ای باید کاهش پیدا کند. اما، همان طور که ملاحظه می شود، درصد اتیلن تنها عامل مؤثر بر مقدار دمای انتقال شیشه ای نیست، افزون بر آن عوامل ساختاری چون وزن مولکولی و شاخه ای شدن نیز بر دمای انتقال شیشه ای اثر دارد [۱۵].

در مقایسه کوپلیمرهای حاصل از واکنش با آغازگرهای اکسایشی و گرمایی با درصد وزنی یکسان مونومر وینیل استات در خوراک

جدول ۳ تغییرات گرانیوی ذاتی و دمای انتقال شیشه ای با تغییر درصد اتیلن در کوپلیمر.

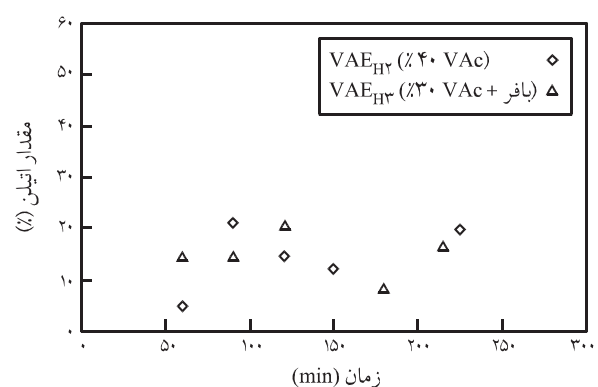
واکنش	درصد اتیلن در کوپلیمر	گرانیوی ذاتی (dL/g)	دمای انتقال شیشه ای (°C)
VAE_{red}	۱۷/۶	۰/۶۳۱	۳۷/۵
$VAEH_1$	۲۴/۹	۰/۵۷۱	۲۱
$VAEH_2$	۱۶/۷	۰/۵۹۲	۲۰
$VAEH_3$	۱۹/۸	۰/۶۹۶	۱۶/۳



شکل ۷ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات بر حسب زمان برای دو واکنش $VAEH_2$ و $VAEH_3$.

وینیل استات است.

در شکل ۸ تغییر درصد اتیلن در کوپلیمر با زمان واکنش برای دو واکنش $VAEH_2$ و $VAEH_3$ (محتوی بافر) آمده است. همان طور که ملاحظه می شود روند تغییرات مشابه برای درصد اتیلن در کوپلیمر برای این دو واکنش مشاهده می شود. همچنین، در اوایل واکنش به علت تبدیل کمتر وینیل استات در آزمایش $VAEH_3$ ، اتیلن بیشتری در کوپلیمر مربوط وارد شده است و در ادامه تغییرات درصد اتیلن در این دو واکنش در هر مقطع وابسته به مقدار مصرف مونومر وینیل استات است. چرا که این دو مونومر در تمام طول واکنش در رقابت باهم هستند (به علت نسبت فعالیت نزدیک به ۱ برای دو مونومر). در بررسی اثر غلظت متفاوت مونومر وینیل استات و بافر، واکنش $VAEH_2$ با ۴۰ درصد وزنی از مونومر وینیل استات از لحاظ درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات و درصد اتیلن موجود در کوپلیمر نهایی مناسبتر است.



شکل ۸ تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر بر حسب زمان برای دو واکنش $VAEH_2$ و $VAEH_3$.

نتیجه گیری

با تغییر واکنش از آغازگر اکسایشی به گرمایی و افزایش دمای واکنش از ۴۰ به ۵۰°C با وجود بیشتر بودن غلظت آغازگر در واکنش با آغازگر اکسایشی به مقدار ۳/۶ برابر، در تمامی نقاط درصد تبدیل مونومر وینیل استات در واکنش با آغازگر گرمایی بیشتر است. درصد اتیلن در کوپلیمر برای هر دو واکنش روند مشابهی نشان می دهد با این ملاحظه که در پلیمر شدن با آغازگر اکسایشی، در بیشتر نقاط واکنش درصد اتیلن در کوپلیمر بیشتر است.

افزایش غلظت مونومر وینیل استات از ۴۰ به ۵۰ درصد وزنی نسبت به کل فاز مایع، موجب افزایش گرانی و کاهش نفوذ، تبدیل و مشارکت مونومرها در تمام مراحل واکنش می شود. تغییرات مربوط به درصد اتیلن در دو واکنش تقریباً مشابه است و به دلیل سرعت های متفاوت مصرف مونومر وینیل استات در طول واکنش درصد اتیلن در کوپلیمر تغییر می کند.

در مجموع برای سه غلظت متفاوت از مونومر وینیل استات و بررسی اثر بافر، واکنش با ۴۰ درصد وزنی از مونومر وینیل استات از لحاظ درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات و درصد اتیلن موجود در کوپلیمر نهایی مناسبتر است.

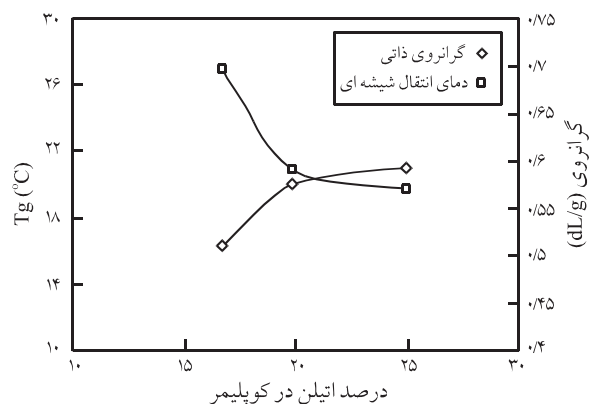
درصد اتیلن تنها عامل مؤثر بر مقدار دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر نیست، افزون بر آن عوامل ساختاری چون وزن مولکولی و شاخه ای شدن که از نتایج گرانی و سنجی حاصل شده است نیز بر دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر اثر دارند.

قدردانی

از شرکت تحقیق و توسعه پتروشیمی برای حمایت مالی این طرح تقدیر و تشکر می شود.

مراجع

- Gilbert R.G., *Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*, Academic, London, Chap. 1, 1995.
- Anderson C.D. and Daniels E.S., *Rapra Review*, **14**, Report 160, 2003.
- Rostami-Daronkola M.R., *Optimization of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymerization*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2002.
- Salehi-Mobarakeh H., Rostami-Daronkola M.R. and Esmaeilpour B., Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer through Batch Emulsion Polymerization, I. Effect of Pressure, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **16**, 165-173, 2003.
- Salehi-Mobarakeh H., Rostami-Daronkola M.R. and Esmaeilpour B., Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer through Batch Emulsion Polymerization, II. Effect of Buf-



شکل ۱۰ تغییرات گرانی ذاتی و دمای انتقال شیشه ای با تغییر درصد اتیلن در کوپلیمرها برای واکنشهای VAE_{H1} ، VAE_{H2} و VAE_{H3} .

(VAE_{H1} و VAE_{red})، با افزایش درصد اتیلن در کوپلیمر به علت افزایش انعطاف زنجیرها، مقدار حجم هیدرودینامیکی کاهش و در نتیجه گرانی ذاتی کوپلیمر نیز کاهش می یابد و به علت پایین بودن مقدار دمای انتقال شیشه ای اتیلن، مقدار دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر کاهش می یابد. در مقایسه کوپلیمرهای حاصل از واکنش با آغازگر گرمایی با درصد وینیل استات مختلف در خوراک (VAE_{H1} ، VAE_{H2} و VAE_{H3}) با وجود کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر، مقدار دمای انتقال شیشه ای روند کاهشی دارد که این پدیده به دلیل افزایش درجه شاخه ای شدن در کوپلیمر است [۸]. افزایش درجه شاخه ای شدن موجب افزایش حجم آزاد و در نتیجه کاهش دمای انتقال شیشه ای کوپلیمر می شود [۱۵]. دلیل افزایش شاخه ای شدن را می توان با داده های گرانی ذاتی اثبات کرد، چرا که با افزایش شاخه ای شدن گرانی ذاتی کوپلیمر افزایش می یابد (جدول ۳). تغییرات گرانی ذاتی با درصد اتیلن در کوپلیمر و اثر آن بر دمای انتقال شیشه ای کوپلیمرها در شکل ۱۰ آمده است. همان طور که مشاهده می شود با کاهش گرانی ذاتی و در نتیجه کاهش درجه شاخه ای شدن با وجود افزایش درصد اتیلن در کوپلیمر، مقدار دمای انتقال شیشه ای کوپلیمرها افزایش می یابد.

- fer and Emulsifier Concentration, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **16**, 231-239, 2003.
6. Fogg P.G.T. and Gerrard W., *Solubility of Gases in Liquids*, Wiley, New York, Chap. 3 and 7, 1991.
 7. 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., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 403-426, 1993.
 8. 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., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 539-555, 1994.
 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 Improved Process, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2205-2230, 1993.
 10. Scot P.J., Penlidis A., and Rempel G.L., Reactor Design Consideration for Gas-liquid Emulsion Polymerization: the Ethylene-vinyl Acetate Example, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1573-1583, 1994.
 11. Scot P.J., Penlidis A., and Rempel G.L., Ethylene-vinyl Acetate Emulsion Copolymerization: Monomer Partitioning and Preliminary Modeling, *Polym. React. Eng.*, **3**, 93-130, 1995.
 12. Gruber B.A., Vratsanos M.S. and Smith C.D., Effect of Colloidal Stabiliser on Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Emulsion and Films, *Macromol. Symp.*, **155**, 163-169, 2000.
 13. Petrocelli F.P. and Cordeiro C.F., Continuous Process for the Production of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymers, *Macromol. Symp.*, **155**, 39-51, 2000.
 14. Kumar A. and Gupta R.K., *Fundamentals of Polymers*, McGraw-Hill, Chap. 8, 1998.
 15. Nielsen L.E. and Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker, USA, Chap. 1, 1994.