

سنتز کوپلیمر وینیل استات-اتیلن به روش پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته : ۲- بررسی اثر بافر و غلظت امولسیون کننده

Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, II: Effect of Buffer and Emulsifier Concentration

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: ۸۱/۱۲/۳، پذیرش: ۸۲/۴/۲۱

چکیده

کوپلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن در یک سیستم تحت فشار انجام می‌شود و کنترل پارامترهایی چون فشار سیستم، دما و غلظت مواد اولیه که بر خواص نهایی کوپلیمر، درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن اثر دارند ضروری است. هدف از پلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن فراهم کردن شرایطی است که درصد تبدیل مناسب برای مونومر وینیل استات و درصد اتیلن کافی (۲۰-۱۵ درصد وزنی) در کوپلیمر حاصل شود. افزایش غلظت مخلوط امولسیون کننده‌ها و در نتیجه افزایش غلظت کلویید محافظت کننده باعث افزایش گرانیوی سیستم پلیمر و در نتیجه کاهش پدیده نفوذ مونومرها می‌شود. این اثر، باعث کاهش درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر نهایی می‌گردد. افزودن بافر به سیستم پلیمر شدن باعث ثابت ماندن pH سیستم و سرعت تجزیه آغازگر در حین واکنش می‌شود و در نتیجه کاهش درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر نهایی را به دنبال دارد. همچنین، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای نیز بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر شدن امولسیون ناپیوسته،
وینیل استات - اتیلن، غلظت امولسیون کننده،
بافر، درصد اتیلن

مقدمه

کوپلیمرهای وینیل استات- اتیلن تهیه شده از فرایند کوپلیمر شدن امولسیونی، دارای بیش از ۶۰ درصد وزنی وینیل استات بوده و بی شکل اند. وارد شدن اتیلن به ساختار کوپلیمر موجب کاهش دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و افزایش انعطاف پذیری آن نسبت به هوموپلیمر وینیل استات

کوپلیمرهای امولسیونی وینیل استات - اتیلن محصولات مناسبی برای صنعت چسب، رنگ و روکش اند. از آنجا که برای تهیه این نوع کوپلیمر فشارهای زیاد لازم است، بنابراین کنترل واکنش و درک شرایط این سیستم کوپلیمر شدن امولسیونی بسیار مهم است [۱،۲].

Key Words

batch emulsion copolymerization,
vinyl acetate-ethylene,
emulsifier concentration,
buffer, ethylene content

وینیل استات - اتیلن معین شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش از مواد زیر استفاده شده است:

آب مقطر یون زدوده به عنوان فاز آبی، مونومر وینیل استات تولید شده در پتروشیمی اراک با خلوص بیش از ۹۹ درصد، مونومر اتیلن با خلوص ۹۹/۹۶ درصد در یک کپسول تحت فشار ۱۰۰ bar، آغازگر آمونیوم پرسولفات ساخت شرکت مرک، پلی وینیل الکل با درجه آبکافت ۸۸ درصد به عنوان کلویید محافظت کننده ($M_w = 146000 - 85000$)، امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات و بافر سدیم استات ساخت شرکت آلد ریچ و هگزان نرمال ساخت شرکت ریدل - دهان به عنوان کمک حلال با ۹۵ درصد خلوص.

دستگاهها

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

روشها

تهیه کولیمر

واکنش کولیمر شدن وینیل استات - اتیلن در یک راکتور تحت فشار با حجم ۱/۸ L مجهز به همزن با دو پروانه انجام شده است. لوله ای باریک برای تزریق گاز اتیلن به داخل راکتور زیر سطح مایع تعبیه شده است [۱۰].

ترتیب ورود مواد به داخل راکتور به این قرار است: ابتدا محلول امولسیون کننده و کلویید محافظت کننده در آب مقطر یون زدوده تهیه و به راکتور منتقل می شود. در بررسی اثر بافر، این محلول نیز همراه با مواد محلول در آب به راکتور افزوده می شود و پس از آن مونومر وینیل استات به راکتور اضافه و مخلوط یاد شده حدود ۱/۵ h همزده می شود. آن گاه به فاصله زمانی ۱۰ min کمک حلال نرمال هگزان و آغازگر آمونیوم پرسولفات محلول در کمی آب مقطر یون زدوده به راکتور افزوده می گردد. جریان آرامی از نیتروژن به مدت حدود ۵ min برای اکسیژن زدایی سیستم برقرار می شود. در نهایت، شیرهای راکتور بسته و پس از اطمینان از عدم وجود نشت، فشار مورد نظر به وسیله گاز اتیلن

می شود [۳]. افزایش درصد مونومر وینیل استات در کولیمر نهایی، روی خواص مکانیکی، گرمایی و سطحی، ساختار و مقاومت شیمیایی آن اثر می گذارد [۴].

گروبر و همکاران اثر پایدارکننده های مختلف را بر پایداری لاتکسهای VAE و خواص فیلمهای بدست آمده بررسی کرده اند [۵]. نیکلایوف و همکاران آثار ماهیت و مقدار امولسیون کننده را بر مقدار اتیلن موجود در کولیمر، درصد تبدیل مونومر وینیل استات و وزن مولکولی نهایی مطالعه کرده اند [۶].

اسکات و همکاران اثر نوع و غلظت امولسیون کننده را بر تعداد و اندازه ذرات و سرعت پلیمر شدن مورد بررسی قرار داده اند [۷]. فیض بخش و نکومنش، مخلوط امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات (SLS) و کلویید محافظت کننده پلی وینیل الکل (PVOH) به نسبت ۳ به ۱ را به عنوان امولسیون کننده و محافظت کننده بر اساس واکنشهای انجام شده معرفی کرده اند [۸].

نسبت فعالیت 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 کولیمر حاصل دارد. با توجه به این نسبت فعالیت، کولیمر از نوع تصادفی ایجاد می شود [۹].

به علت غیر قطبی بودن مونومر اتیلن لازم است که از کمک حلال مناسب برای افزایش میزان شرکت اتیلن در محلهای واکنش استفاده شود. در پژوهشی که توسط اسکات و همکاران انجام شده به استفاده از کمک حلال هگزان نرمال به مقدار بهینه ۵ درصد وزنی از کل سیستم اشاره شده است [۱].

بسته به میزان درصد اتیلن در کولیمر خواص نهایی محصول متفاوت است. پژوهشهای زیادی در مورد اثر درصد اتیلن بر دمای انتقال شیشه ای کولیمر نهایی انجام و مشاهده شده است که با افزایش درصد اتیلن در کولیمر دمای انتقال شیشه ای کاهش می یابد. همچنین، وجود ۸-۱۰ درصد وزنی از مونومر اتیلن در کولیمر باعث ایجاد اثر نرم کنندگی اتیلن در کولیمر می شود [۳].

با توجه به تولید مونومرهای اتیلن و وینیل استات در صنعت پتروشیمی کشور و ویژگیهای برتر کولیمر حاصل نسبت به هوموپلیمر پلی وینیل استات، بررسی واکنش کولیمر شدن و عوامل مؤثر بر واکنش ضروری است. در این پژوهش، اثر افزودن بافر در فشار ثابت ۳۵ atm و اثر غلظت امولسیون کننده و کلویید محافظت کننده در فشار ثابت ۲۳ atm بر کولیمر شدن امولسیونی وینیل استات - اتیلن به روش ناپیوسته بررسی و درصد اتیلن و درصد تبدیلهای مونومر وینیل استات و کولیمر

جدول ۱ - مشخصات آزمایشهای انجام شده.

غلظت مخلوط امولسیون کننده ها (نسبت به کل سیستم (وزنی)	بافر	فشار (atm)	آزمایش
۰/۴	ندارد	۲۳	VAE۱
۰/۴	ندارد	۳۵	VAE۲
۱	ندارد	۲۳	VAE۴
۰/۴	دارد	۳۵	VAE۵

مربوط به آزمایشهای انجام شده آمده است. این آزمایشها در دمای ۵۰°C با غلظت آغازگر ۰/۵ درصد وزنی نسبت به مونومر وینیل استات و غلظت مونومر وینیل استات ۴۰ درصد وزنی کل سیستم انجام شده است. در ضمن، غلظت کمک حلال هگزان نرمال ۵ درصد وزنی کل سیستم، مقدار آب ۳۱۵ g، دور همزن ۳۰۰ rpm و نسبت سدیم لوریل سولفات به پلی وینیل الکل ۳ بوده است. مباحث، جداول و شکلهای مربوط به نمونه های وینیل استات - اتیلن در واکنشهای VAE۱ و VAE۲ در بخش اول این مقاله آمده است که مربوط به بررسی اثر فشار است [۱۱].

سنتر کوپلیمر امولسیون وینیل استات - اتیلن VAE۴

برای بررسی اثر غلظت امولسیون کننده بر درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر در این آزمایش، شرایط واکنش VAE۱ تکرار شده و غلظت SLS و PVOH با حفظ نسبت ۳ به ۱، از ۰/۴ به ۱ درصد وزن کل افزایش داده شد. جدول ۲ نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE۴ را نشان می دهد. در شکل ۱ تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر بر حسب زمان واکنش مشاهده می شود. با توجه به این تغییرات می توان گفت که در لحظات اولیه به علت بالابودن غلظت امولسیون کننده و تعداد ذرات و افزایش سطح انتقال جرم، درصد اتیلن در کوپلیمر افزایش می یابد [۷]. اما، با گذشت زمان و افزایش مصرف مونومر وینیل استات، درصد اتیلن در

اعمال می گردد که این فشار تا پایان واکنش ثابت می ماند. نقطه شروع پلیمر شدن زمان رسیدن مخلوط واکنش به دمای ۵۰°C است.

روشهای تجزیه

برای تعیین درصد جامد از روش تجزیه وزنی استفاده می شود. پس از انجام مراحل خالص سازی با روش حلال و غیرحلال به کمک حلال تتراهیدروفوران و غیرحلال آب در دمای محیط و تکرار آن، نمونه های نهایی در آون خلاء در دمای ۴۰°C به مدت ۲۴ h خشک شدند. از روش طیفسنجی ¹H NMR و داده های حاصل از تجزیه وزنی، مقادیر درصد تبدیل وینیل استات و وینیل استات - اتیلن و نیز ترکیب درصد کوپلیمر محاسبه شده است.

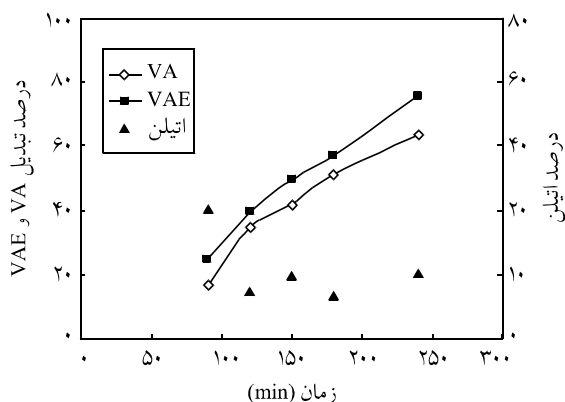
برای تعیین ترکیب کوپلیمر، مقدار درصد اتیلن از روی داده های حاصل از طیفهای طیفسنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (¹H NMR) و روابط موجود بدست آمده است. دمای انتقال شیشه ای (T_g) کوپلیمر با استفاده از دستگاه گرماسنج پویسی تفاضلی معین شده است [۱۰].

نتایج و بحث

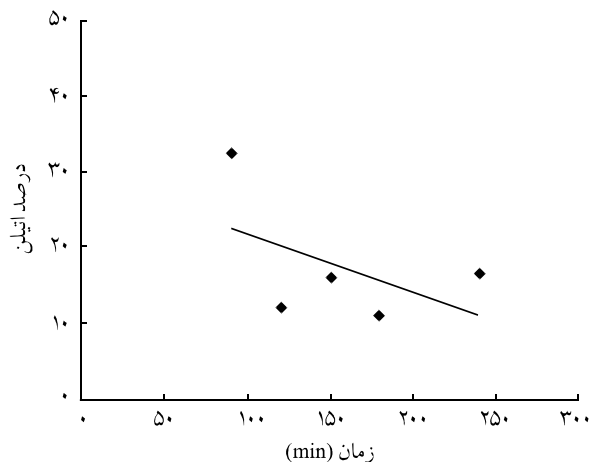
در واکنش کوپلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن عواملی چون فشار، دما، سرعت همزدن، غلظت مونومر وینیل استات، نوع و غلظت آغازگر، امولسیون کننده و بافر مؤثرند. در این پژوهش، اثر بافر و غلظت ترکیب امولسیون کننده بررسی شده است. در بررسی اثر بافر، پلیمر شدن در فشار ۳۵ atm و در بررسی اثر غلظت ترکیب امولسیون کننده، پلیمر شدن در فشار ۲۳ atm انجام شده است. برای بررسی چگونگی پیشرفت پلیمر شدن، از درون راکتور در فشار ثابت و زمانهای مختلف نمونه برداری و درصد اتیلن موجود در نمونه ها به روش ¹H NMR و درصد های تبدیل مونومر وینیل استات و کوپلیمر وینیل استات - اتیلن از راه تجزیه وزنی و روابط موجود معین شده است [۱۰]. در جدول ۱ نتایج

جدول ۲ - نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE۴.

نتایج		زمان (min)						
		۲۴۰	۲۱۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰
درصد اتیلن		۱۶/۳	—	۱۰/۸	۱۵/۸	۱۱/۸	۳۲/۴	—
درصد تبدیل وینیل استات		۶۲/۹	—	۵۰/۸	۴۱/۶	۳۴/۸	۱۶/۵	—
درصد کوپلیمر VAE		۷۵/۲	—	۵۷	۴۹/۴	۳۹/۵	۲۴/۳	—



شکل ۲ - تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل VA, VAE بر حسب زمان برای واکنش VAE^۴.



شکل ۱ - تغییرات درصد اتیلن بر حسب زمان برای واکنش VAE^۲.

شکل ۳ تغییرات درصد اتیلن بر حسب زمان را برای واکنش VAE^۵ نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در لحظات اولیه واکنش به علت فشار زیاد گاز اتیلن و افزایش مشارکت این گاز در محل‌های واکنش، درصد اتیلن در کوپلیمر بشدت افزایش یافته است. با گذشت زمان واکنش و افزایش شرکت مونومر وینیل استات در پلیمر شدن، درصد اتیلن در کوپلیمر کاهش می‌یابد. در مجموع می‌توان گفت که روند تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر وابسته به مقدار مصرف مونومر وینیل استات است که تغییرات کمی را در طول واکنش نشان می‌دهد. بافر باعث ثابت نگه داشتن pH و در نتیجه ممانعت از افزایش سرعت تجزیه آغازگر به واسطه کاهش pH [۱۲] در سیستم می‌شود.

در شکل ۴ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و کوپلیمر وینیل استات - اتیلن و درصد اتیلن در کوپلیمر با زمان رسم شده است. در نمودارهای یاد شده، درصد تبدیل VAE با زمان افزایش می‌یابد و تابعی از میزان اتیلن موجود در کوپلیمر و درصد تبدیل VA است و با تغییر درصد تبدیل مونومر وینیل استات مقدار درصد اتیلن در کوپلیمر تغییر می‌کند. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن بافر باعث کاهش

کوپلیمر کاهش و در ادامه واکنش تغییرات درصد اتیلن با زمان با سرعت مصرف مونومر وینیل استات تغییر می‌کند. بنابراین، با گذشت زمان روندی کاهشی در درصد اتیلن در کوپلیمر مشاهده می‌شود. به عبارتی، به علت بالا بودن تعداد ذرات پس از لحظات اولیه واکنش، مونومر وینیل استات با سرعت زیادی مصرف و باعث کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر می‌گردد.

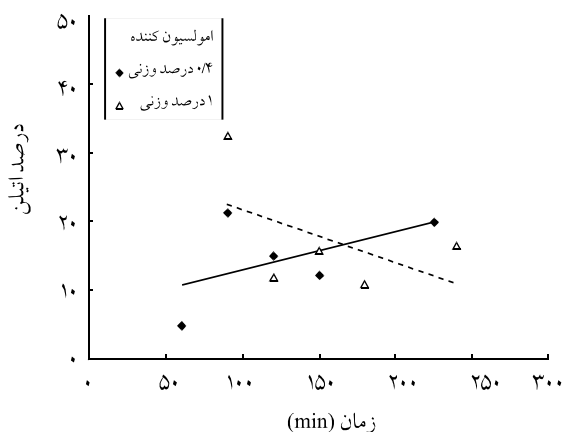
در شکل ۲ تغییرات درصد تبدیل VA، VAE و درصد اتیلن در کوپلیمر با زمان واکنش نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً نیز مشاهده شده، درصد تبدیل وینیل استات و VAE با زمان افزایش می‌یابد که درصد تبدیل VAE وابسته به درصد تبدیل مونومر VA و میزان درصد اتیلن در کوپلیمر است. در مطالعات اسکات و همکاران [۷] اثر غلظت امولسیون کننده آمده است.

سنتز کوپلیمر امولسیون وینیل استات - اتیلن VAE^۵

در این آزمایش شرایط واکنش VAE^۲ تکرار شده با این تفاوت که به سیستم پلیمر شدن بافر اضافه شده است. جدول ۳ نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE^۵ را نشان می‌دهد.

جدول ۳ - نتایج سینتیکی واکنش کوپلیمر شدن VAE^۵.

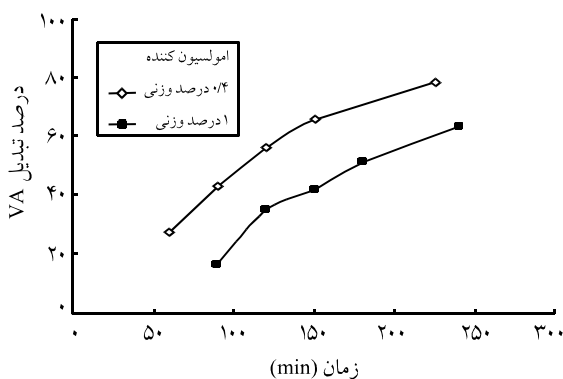
نتایج	زمان (min)							
	۲۲۵	۲۱۰	۱۸۰	۱۵۰	۱۲۰	۹۰	۶۰	۳۵
درصد اتیلن	۱۶	۲۳/۵	۱۴/۵	۱۹/۹	۲۱/۶	۱۹/۶	۱۰/۹	۲۴/۷
درصد تبدیل وینیل استات	۵۶/۴	۵۴	۳۱/۷	۲۵/۹	۲۱/۹	۱۹	۱۴/۲	۵/۴
درصد کوپلیمر VAE	۶۷/۱	۴۸/۵	۳۷	۳۲/۳	۲۸	۲۳/۷	۱۵/۹	۷/۲



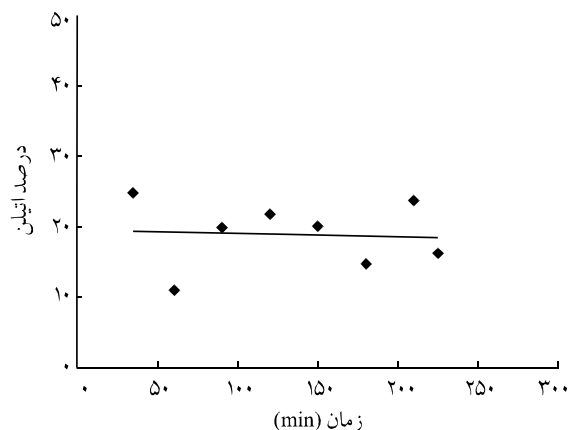
شکل ۵ - تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنشهای VAE₁ و VAE₄.

در مراحل بعدی با توجه به گرانی سیستم، نفوذ مونومرها و سرعت تبدیل مونومر وینیل استات، درصد اتیلن در کوپلیمر متغیر است. در مراحل انتهایی نیز درصد اتیلن در آزمایش VAE₁ نسبت به آزمایش VAE₄ با امولسیون کننده زیادتر، دارای درصد اتیلن بیشتری است که این امر به دلیل بالا بودن گرانی سیستم امولسیونی آزمایش VAE₄ و کاهش نفوذ گاز و در نتیجه کاهش اتیلن در محلهای فعال است.

در شکل ۶ تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات برحسب زمان برای دو واکنش پلیمر شدن امولسیونی با درصدهای متفاوت امولسیون کننده به مقدار ۰/۴ درصد برای VAE₁ و ۱ درصد برای VAE₄ نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است، با افزایش درصد امولسیون کننده از ۰/۴ به ۱ درصد وزنی نسبت به کل مواد اولیه، درصد تبدیل مونومر وینیل استات برحسب زمان کاهش می یابد. این کاهش، در تمام طول واکنش مشاهده می شود و حد نهایی تبدیل



شکل ۶ - تغییرات درصد تبدیل VA برحسب زمان برای واکنشهای VAE₁ و VAE₄.



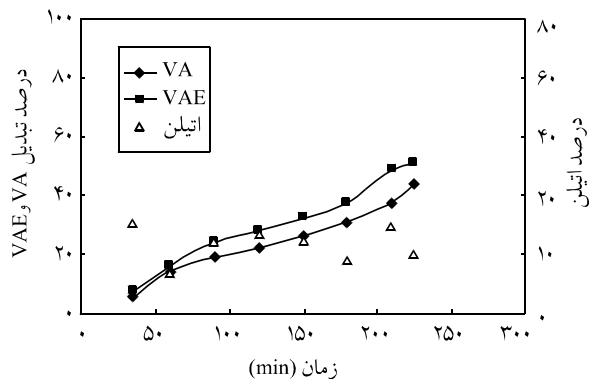
شکل ۳ - تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنش VAE₅.

سرعت تبدیل مونومر وینیل استات می شود و افزایش فشار سیستم باعث افزایش مشارکت گاز اتیلن در محلهای واکنش و کاهش سرعت مصرف مونومر وینیل استات می گردد [۱]. در نتیجه، افزودن بافر و افزایش فشار باعث کاهش درصد تبدیل نهایی مونومر وینیل استات می شوند.

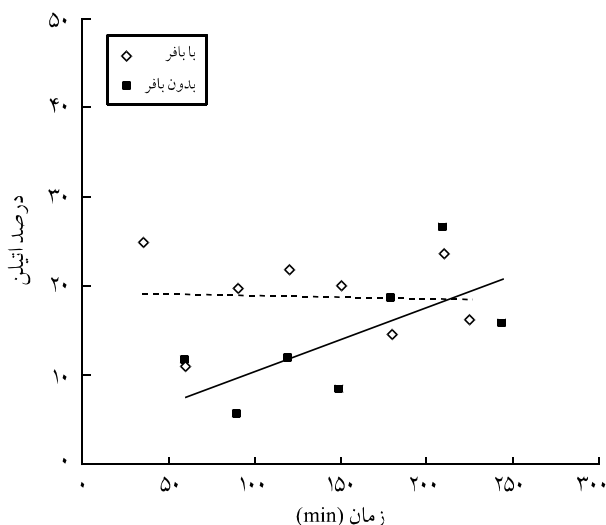
اثر امولسیون کننده

برای بررسی اثر امولسیون کننده در کوپلیمر شدن امولسیونی VAE دو واکنش با غلظتهای متفاوت امولسیون کننده و ثابت نگه داشتن سایر شرایط انجام شد.

شکل ۵ تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر را برحسب زمان برای دو واکنش VAE₁ و VAE₄ نشان می دهد. ملاحظه می شود که در مراحل اولیه واکنش VAE₄، درصد اتیلن در کوپلیمر بشدت افزایش می یابد که این امر به دلیل افزایش تعداد ذرات در اثر افزایش امولسیون کننده و در نتیجه افزایش سطح انتقال جرم میان اتیلن و ذرات است.



شکل ۴ - تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل VA و VAE برحسب زمان برای واکنش VAE₅.

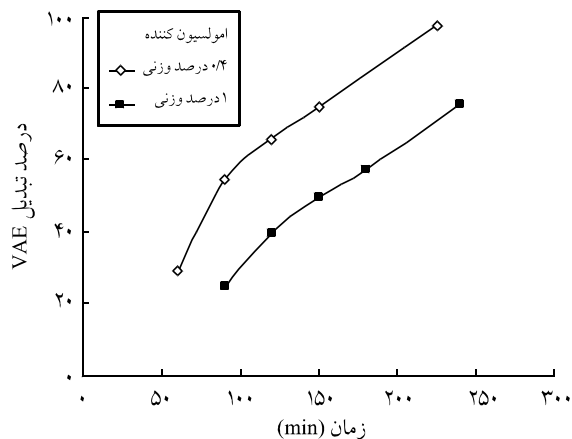


شکل ۸ - تغییرات درصد اتیلن برحسب زمان برای واکنشهای VAE۲ و VAE۵.

سرعت تبدیل مونومر وینیل استات و افزایش مشارکت گاز اتیلن برای کولیمر شدن در آزمایش VAE۵ است. اما، بعد از این مرحله روند معکوس شده و درصد اتیلن در نمونه بدون بافر (VAE۲) بیشتر از نمونه دارای بافر (VAE۵) می شود. این مورد به دلیل افزایش سرعت تبدیل مونومر VA در آزمایش VAE۵ دارای بافر در مراحل پایانی است که باعث کاهش درصد اتیلن در کولیمر می شود. در مجموع نحوه تغییرات درصد اتیلن با زمان در آزمایش VAE۵ تقریباً ثابت و در آزمایش VAE۲ به شکل صعودی است.

شکل ۹ منحنیهای تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات را برای دو آزمایش VAE۵ دارای بافر و آزمایش VAE۲ بدون بافر نشان می دهد. این دو آزمایش در فشار ۳۵ atm و غلظت ۴۰ درصد وزنی از مونومر وینیل استات انجام شده است. مشخص است که درصد تبدیل مونومر وینیل استات با افزودن بافر به سیستم پلیمر شدن نسبت به واکنش VAE۲ فاقد بافر بسیار کمتر است، به نحوی که اختلاف درصد تبدیل در زمان ۲/۵ h از شروع واکنش به ۲۵ درصد می رسد. علت این امر را می توان به دلیل وجود بافر در سیستم پلیمر شدن و اثر آن بر سرعت تجزیه آغازگر دانست.

در آزمایش VAE۵، به علت افزودن بافر از ابتدای واکنش و ثابت ماندن pH سیستم، سرعت تجزیه آغازگر تقریباً ثابت است، اما در آزمایش VAE۲، به علت نبود بافر، pH سیستم مقداری کاهش می یابد. این موضوع باعث افزایش سرعت تجزیه آغازگر و افزایش تعداد رادیکالهای آزاد می شود. بنابراین، با افزایش سرعت پلیمر شدن درصد



شکل ۷ - تغییرات درصد تبدیل VAE برحسب زمان برای واکنشهای VAE۴ و VAE۱.

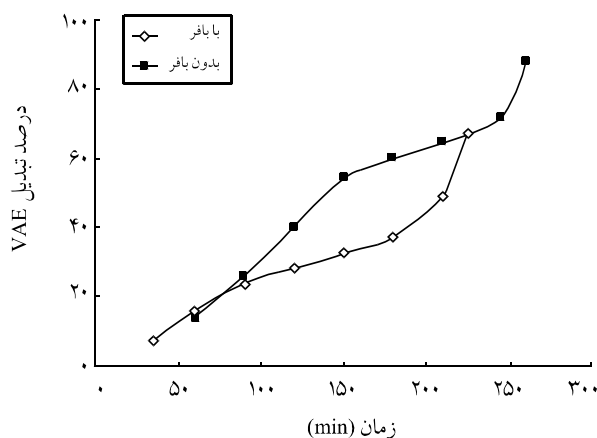
مونومر وینیل استات نیز در پایان واکنش کمتر است. علت این امر می تواند به دلیل افزایش غلظت پلی وینیل الکل و در نتیجه افزایش گرانیوی سیستم و کاهش نفوذ مونومرهای وینیل استات در محلهای واکنش باشد. طبق معادله های سینتیکی غلظت امولسیون کننده بطور مستقیم با تعداد ذرات رابطه دارد [۱۲].

در شکل ۷ همان طور که مشاهده می شود، در همه مراحل واکنش درصد تبدیل کلی کولیمر وینیل استات - اتیلن در واکنش VAE۱ از واکنش VAE۴ بیشتر است. این مطلب به دلیل بالابودن گرانیوی سیستم VAE۴، کاهش نفوذ مونومر وینیل استات به محلهای واکنش و نیز روند کاهشی درصد اتیلن در کولیمر است.

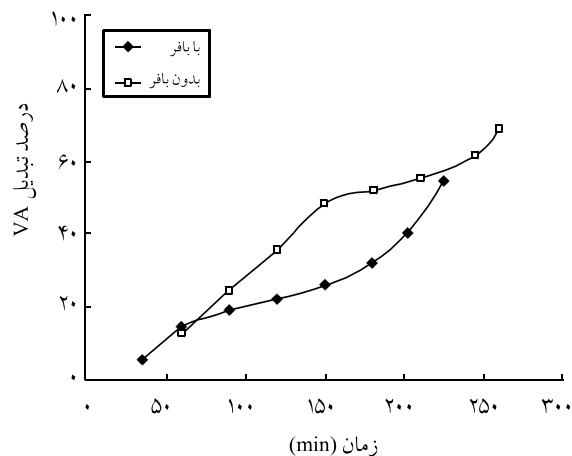
اثر بافر

یکی از عوامل مؤثر در پلیمر شدن امولسیون اثر بافر است. در پلیمر شدن امولسیون با آغازگر پرسولفات رادیکال SO_4^{2-} با آب ایجاد آنیون HSO_4^- و رادیکال OH^\cdot می کند. این امر باعث کاهش pH محیط واکنش می شود [۱]. کاهش pH نیز باعث تغییر سرعت تولید رادیکال آزاد، تعداد ذرات، سرعت پلیمر شدن و تغییر جرم مولکولی و پایداری لاتکس می گردد [۱۲]. از طرفی، در مورد مونومر وینیل استات، کاهش pH احتمال آبکافت گروههای استات را افزایش می دهد.

در شکل ۸ تغییرات درصد اتیلن در کولیمر با زمان واکنش برای دو واکنش VAE۲ و VAE۵ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، درصد اتیلن در کولیمرهای آزمایش VAE۵، که دارای بافر است تا مرحله ۲/۵ h از شروع واکنش بیشتر از درصد اتیلن نمونه های کولیمر آزمایش VAE۲ است که بافر ندارد. این امر به علت پایین بودن



شکل ۱۰ - تغییرات درصد تبدیل VAE برحسب زمان برای واکنشهای VAE۵ و VAE۲.



شکل ۹ - تغییرات درصد تبدیل VA برحسب زمان برای واکنشهای VAE۵ و VAE۲.

در مقایسه کولیمرهای حاصل از آزمایشهای (VAE۱، VAE۲، VAE۴ و VAE۵) مشاهده می شود به علت بالا بودن درصد اتیلن در این کولیمرها دمای انتقال شیشه ای کولیمر مقادیر کمتری در مقایسه با هومولیمر پلی وینیل استات دارد. با توجه به دماهای انتقال شیشه ای موجود در جدول ۴ می توان گفت که این کولیمرها در دمای محیط به حالت نرم و منعطف اند.

در مقایسه کولیمرهای VAE۱ و VAE۴ می توان گفت که واکنش VAE۴ به علت داشتن درصد تبدیل مونومر وینیل استات کمتر و با وجود درصد اتیلن کمتر در کولیمر دمای انتقال شیشه ای پایینتری دارد. همچنین، در مقایسه دو واکنش VAE۲ و VAE۵ کولیمر حاصل از واکنش VAE۲ دارای درصد اتیلن بیشتری است، اما به علت درصد تبدیل بالاتر مونومر وینیل استات و در نتیجه افزایش وزن مولکولی، دمای انتقال شیشه ای بیشتری را نشان می دهد.

جدول ۴ - نتایج نهایی مربوط به دمای انتقال شیشه ای (دمای واکنش ۵۰°C است).

آزمایش	درصد اتیلن	درصد تبدیل وینیل استات	دمای انتقال شیشه ای (°C)
VAE۱	۱۹/۸	۷۷/۹	۲۰
VAE۴	۱۶/۳	۶۲/۹	۱۶
VAE۲	۲۶/۴	۷۰/۴	۲۰
VAE۵	۲۳/۵	۵۴	۱۵

فشار برای آزمایشهای VAE۱ و VAE۴، ۲۳ atm و برای VAE۲ و VAE۵، ۳۵ atm است.

تبدیل مونومر وینیل استات بیشتر می شود و درصد تبدیل اختلاف فاحشی نسبت به آزمایش VAE۵ پیدا می کند.

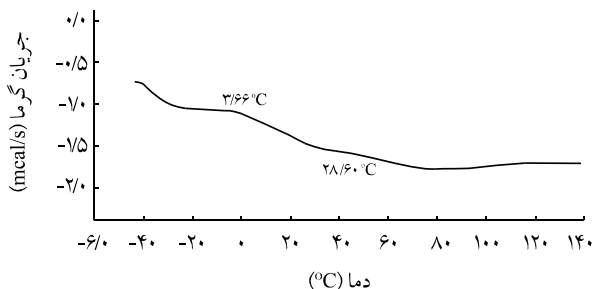
در شکل ۱۰ نمودار مربوط به تغییرات درصد تبدیل VAE برحسب زمان برای دو واکنش VAE۲ و VAE۵ نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود درصد تبدیل مربوط به VAE برای آزمایش VAE۲ بدون بافر تقریباً در تمام زمانها بیشتر از آزمایش VAE۵ دارای بافر است. زیرا، کاهش pH باعث افزایش سرعت تجزیه آغازگر [۱۲] و درصد تبدیل مونومر وینیل استات نسبت به واکنش VAE۵ می شود و بدین سبب درصد تبدیل VAE در آزمایش VAE۲ بیشتر است.

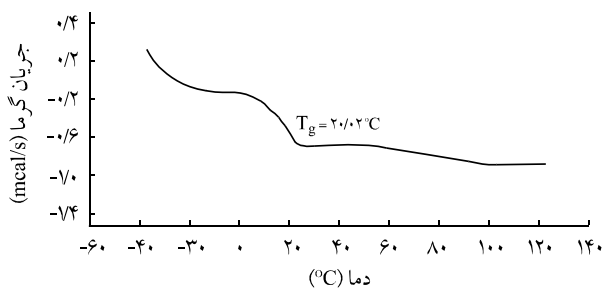
جدول ۴ نتایج نهایی مربوط به دمای انتقال شیشه ای و شکل ۱۱ الف تا د منحنیهای DSC کولیمرهای حاصل از واکنشهای VAE۱، VAE۲، VAE۴ و VAE۵ را نشان می دهد.

در جدول ۴ با مقایسه دمای انتقال شیشه ای کولیمرهای حاصل از این چهار آزمایش مشاهده می شود که بالا بودن درصد اتیلن در کولیمر، شرط لازم و کافی برای کاهش دمای انتقال شیشه ای کولیمر نیست. با توجه به جدول ۴ حدود ۱۵ درصد وزنی مونومر اتیلن در کولیمر نهایی باعث آشکار شدن اثر نرم کنندگی در کولیمر می شود.

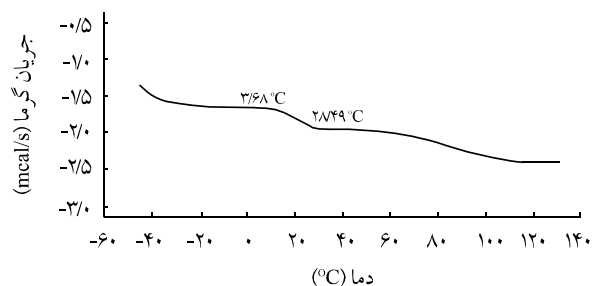
دمای انتقال شیشه ای در کولیمر می تواند وابسته به درصد ترکیب هریک از مونومرها در کولیمر باشد. ولی، این نکته قابل توجه است که با افزایش درصد اتیلن همیشه دمای انتقال شیشه ای کاهش نمی یابد، زیرا این دما به عوامل دیگری چون متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و میزان شاخه ای شدن وابسته است که این دو نیز خود به میزان تبدیل مونومر وینیل استات و میزان ژل شدن وابستگی دارد.



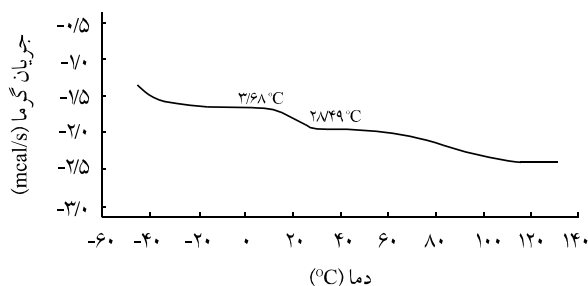
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۱۱ - گرمانگاشت DSC کولیمر: (الف) VAE۱، (ب) VAE۲، (ج) VAE۴ و (د) VAE۵.

نتیجه گیری

بافر کمتر است و موجب کاهش تبدیل مونومر وینیل استات می گردد. درصد اتیلن در کولیمر تا ۲/۵ h از شروع پلیمر شدن برای سیستم دارای بافر نسبت به سیستم بدون بافر بیشتر است، اما پس از آن به علت افزایش تبدیل مونومر وینیل استات این روند عکس می شود.

دمای انتقال شیشه ای هومولیمر وینیل استات با واکنش کولیمر شدن با اتیلن و تولید کولیمر وینیل استات - اتیلن کاهش می یابد و مقدار کاهش نسبت به مقدار اتیلن و ساختار کولیمر حاصل متغیر است.

قدردانی

از حمایت مالی شرکت ملی پتروشیمی، امور تحقیق و توسعه برای اجرای این طرح تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. 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.
2. Scot P.J., Penlidis A. and Rempel G.L., Reactor Design Consid-

در پلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن، افزایش غلظت امولسیون کننده موجب افزایش درصد اتیلن در کولیمر در مراحل اولیه واکنش و کاهش آن در ادامه واکنش می شود و در عمل درصد تبدیل مونومر وینیل استات با افزایش مخلوط امولسیون کننده همواره کاهش می یابد. این امر به دلیل افزایش غلظت پلی وینیل الکل و در نتیجه افزایش گرانیوی سیستم و کاهش نفوذ و وجود مونومرها در محلهای واکنش است.

در اثر افزودن بافر به سیستم پلیمر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن، به علت ثابت ماندن pH سیستم، سرعت تجزیه آغازگر در مقایسه با سرعت تجزیه آغازگر موجود در سیستم پلیمر شدن امولسیون بدون

erations for Gas-liquid Emulsion Polymerizations: The Ethylene-vinyl Acetate Example, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 1573-1583, 1994.

3. 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.
4. Warson H. and Finch C.A., *Applications of Synthetic Resin Latices*; John Wiley and Sons, **2**, 752-755, 2001.
 5. 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.
 6. Nikolaev A.F., Daniel N.V., Rozenberg M.E., Kiev A.F., Kirpicheva M.V. and Solav eva T.K., *Int. Chem. Eng.*, **10**, 365-367, 1970.
 7. 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 Understanding, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 2205-2230, 1993.
 8. Feizbakhsh R., *Investigation of the Effect of Emulsifier Concentration and Temperature on the Emulsion Copolymerization of Ethylene-vinyl Acetat*, MS Thesis, Tehran University and Iran Polymer and Petrochemical Institute, 1997.
 9. 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.
 10. Rostami M.R., *Optimization of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymerization*, MS Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, September 2002.
 11. Salehi-Mobarakeh H., Rostami M.R. and Ismailipour B., Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, I: Effect of Pressure, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* (Persian ed.), **16**, 165-173, 2003.
 12. Blackley D.C., *Emulsion Polymerization*, Applied Science, London, 156-161, 1975.