

سنتز کوپلیمر وینیل استات - اتیلن به روش پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته :

۳ - بررسی اثر افزایش حجم راکتور و مقایسه گرمادهی واکنش

Synthesis of Vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization (Part III): Effect of Scale up and Heat Generation Comparison

حمید صالحی مبارکه^۱، محمدرضا رستمی درونکلا، بابک اسماعیلی پور

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم و کاتالیست، صندوق پستی ۱۳۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۱۰/۲۴، پذیرش: ۸۳/۲/۱۵

چکیده

پلیمر شدن امولسیون گاز - مایع در مقایسه با پلیمر شدن امولسیون رایج دارای پیچیدگی‌هایی است که ناشی از وجود مونومر گازی است. یکی از مسائل مهم انتقال جرم در این سیستمها، ورود مونومر گازی اتیلن به مواضع واکنش است که در خلال واکنش تغییر می‌کند و وابسته به متغیرهای زیادی است. در بررسی افزایش حجم راکتور مسائلی چون نسبت ارتفاع به قطر راکتور، دور همزن، روش تزریق مونومر گازی و مقدار مواد اولیه اهمیت دارد. با بزرگ شدن حجم راکتور از ۱/۸ به ۷/۵ L، مقدار مواد اولیه افزایش می‌یابد. اما، به دلیل عدم تناسب نسبت ارتفاع به قطر راکتور در افزایش حجم آن و کاهش انتقال جرم مونومر گازی اتیلن، روند تغییرات درصد آن در کوپلیمر برای پلیمر شدن در راکتورهای ۱/۸ با ۷/۵ متفاوت است و این روند برای درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان در هر دو حجم راکتور تقریباً مشابه است که در راکتور ۷/۵ به مقادیر بیشتری می‌رسد. در بررسی مقادیر گرمادهی به شکل تفاضلی و انتگرالی مشاهده شد که بسته به سرعت مصرف مونومرهای اتیلن و وینیل استات، گرمادهی مقدار متفاوتی دارد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن امولسیون ناپیوسته،
وینیل استات - اتیلن، اثر حجم راکتور،
درصد اتیلن، درصد تبدیل

مقدمه

امولسیون کننده‌ها و مخلوط آنها بر خواص رسانایی، تنش سطحی، گرانیروی و اغتشاش فاز آبی اثر دارد [۲].

اخیراً اثر پایدارکننده‌های مختلف بر پایداری لاتکسهای وینیل استات - اتیلن و خواص فیلمهای حاصل [۳] و نیز در سیستمی پیوسته [۴]

پلیمر شدن امولسیون بسته به شرایط واکنش و مواد اولیه می‌تواند به شکل درشت امولسیون، ریز امولسیون، مینی امولسیون و امولسیون معکوس و نیز هسته - لایه انجام شود [۱].

هر یک از اجزا بر سیستم پلیمر شدن امولسیون اثر متفاوتی دارند. بطور مثال، انواع

Key Words

batch emulsion polymerization,
vinyl acetate-ethylene, scale up
effect, ethylene content, conversion

درصد در کپسولی تحت فشار ۱۰۰ bar، آغازگر آمونیوم پرسولفات ساخت شرکت مرک، پلی وینیل الکل با درجه هیدرولیز ۸۸ درصد و $M_w = 146000 - 85000$ به عنوان کلویید محافظ، امولسیون کننده سدیم لوریل سولفات و سدیم استات به عنوان بافر ساخت شرکت آلد ریچ و کمک حلال نرمال هگزان ساخت شرکت ریدل دهان با خلوص ۹۵ درصد، مورد استفاده قرار گرفته اند. مقادیر وزنی مواد اولیه مصرفی در راکتور L ۷/۵، ۴/۲ برابر مقادیر بکار رفته در راکتور L ۷/۸ در نظر گرفته شده است.

دستگاهها

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

روشها

تهیه کویلر

واکنش کویلر شدن وینیل استات - اتیلن در راکتورهای زیر فشار با حجمهای ۷/۵ L و ۷/۸ مجهز به همزن دو پروانه ای انجام شده است. لوله ای باریک برای تزریق گاز اتیلن به داخل راکتور زیر سطح مایع تعبیه شده است. شرح کامل دستگاه در مرجع [۱۱] آمده است. ترتیب ورود مواد به داخل راکتور به این قرار است: ابتدا محلول امولسیون کننده و کلویید محافظ در آب یون زدوده مقطر تهیه و به راکتور منتقل می گردد. سپس، مونومر وینیل استات به راکتور اضافه و مخلوط یاد شده حدود ۷۵h همزده می شود. پس از آن به فاصله زمانی ۱۰ min کمک حلال و آغازگر آمونیم پرسولفات محلول در کمی آب یون زدوده مقطر به راکتور اضافه 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 نشتی، فشار مورد نظر به کمک گاز اتیلن اعمال می شود که این فشار تا پایان واکنش ثابت می ماند. نقطه شروع پلیمر شدن، زمان رسیدن مخلوط واکنش به دمای مورد نظر است.

تجزیه نمونه ها

برای تعیین درصد جامد از روش تجزیه وزنی استفاده شده است [۱۰]. پس از انجام مراحل خالص سازی با روش حلال (تتراهدروفوران) و غیر حلال (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 طیف سنجی

واکنش کویلر شدن وینیل استات - اتیلن بررسی شده است. کویلرهای وینیل استات - اتیلن کاربرد وسیعی در صنعت چسب و پوشش دارند که بسته به نوع فرایند تهیه، درصد ترکیب اجزا متفاوت است [۵].

اسکات و همکاران انواع پارامترهای مؤثر از جمله دما، نوع آغازگر، فشار، دور همزن، امولسیون کننده، کمک حلال را بررسی و سایر شرایط و اثر آنها بر درصد ترکیب کویلر نهایی، درصد تبدیل مونومر وینیل استات، توزیع و اندازه ذرات و وزن مولکولی و دمای انتقال شیشه ای را در سیستم نیمه پیوسته مطالعه کرده اند [۵-۸].

در بررسیهای اخیر نیز در مورد اثر فشار، بافر و امولسیون کننده بر ترکیب درصد کویلر نهایی و درصد تبدیل مونومر وینیل استات در سیستمی ناپیوسته مطالبی آمده است [۹،۱۰].

در واکنش انجام شده در راکتور L ۷/۸ از آنجا که انحلال پذیری اتیلن در محیط واکنش قابل توجه نیست، مقدار اتیلن مورد نیاز در محاسبه مقدار تبدیل مونومر وینیل استات لحاظ نمی شود. اما در پلیمر شدن در راکتور L ۷/۵ لازم است که سهم مربوط به انحلال پذیری مونومر گازی اتیلن طی واکنش و اثر آن بر درصد تبدیل مونومر وینیل استات لحاظ شود.

در این پژوهش، با افزایش حجم راکتور از ۷/۸ به ۷/۵ غلظت مواد اولیه حدود ۴/۲ برابر شده و واکنش در راکتور L ۷/۵ مشابه شرایط واکنش در راکتور L ۷/۸ تکرار شد.

اتیلن در کل واکنش شامل اتیلن موجود در کویلر نهایی، اتیلن محلول در محیط واکنش و اتیلن موجود در فضای راکتور که در طول واکنش تقریباً مقدار ثابتی دارد. مقدار اتیلن موجود در کمک حلال نرمال هگزان ثابت می ماند و در مونومر وینیل استات با مصرف شدن و در نتیجه کاهش غلظت آن با گذشت زمان واکنش مقدار اتیلن محلول کاهش می یابد. مقدار اتیلن موجود در کویلر با روند افزایشی و اتیلن محلول در محیط واکنش با روند کاهشی تغییر می یابد. برای محاسبه درصد تبدیل مونومر وینیل استات، مقدار وزنی کل مواد اولیه با مقدار وزنی اتیلن موجود در کویلر نهایی جمع می شود.

تجربیه

مواد

آب یون زدوده مقطر به عنوان فاز آبی، مونومر وینیل استات تولید شده در پتروشیمی اراک با خلوص ۹۹ درصد، مونومر اتیلن با خلوص ۹۹/۹۶

جدول ۱ - جابه جایی شیمیایی پروتونهای کوپلیمر VAE.

جابه جایی شیمیایی (ppm)	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

سطح زیر منحنی پروتونهای دیگر است.

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

$$S_1 = 6/0.77, S_2 = 17/4.69 + 8/4.94 + 4/5.7 + 3/5.99 = 34/312$$

$$\%W_{cop} = (6/0.77) / [(6/0.77) + (34/312 - 5 \times 6/0.77) / 4] \times 100 = 86/65$$

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

محاسبه مقدار اتیلن موجود در کوپلیمر

با استفاده از نتایج حاصل از طیف ¹H NMR و محاسبات لازم [۱۱] و مقادیر تجزیه وزنی برای هر نمونه، می‌توان روند تغییرات مقدار اتیلن موجود در کوپلیمر را برای تمام نقاط محاسبه کرد که برای نمونه نهایی از واکنش VAE^۶ به ترتیب زیر محاسبه شده است. برای درصد جامد اتیلن در کوپلیمر داریم:

$$E_s = E / (E + I) \quad (2)$$

در این معادله E_s درصد جامد اتیلن در کوپلیمر، I وزن کل مواد اولیه بدون مقدار اتیلن و E مقدار وزنی اتیلن در کوپلیمر است. درصد جامد نمونه ۳۹/۶۴ و درصد اتیلن در کوپلیمر ۱۴ است، بنابراین:

$$E_s = 39/64 \times 0/14 = 5/5496$$

در واکنش VAE^۶ مقدار مواد اولیه بدون مقدار اتیلن ۲۴۰۴/۳۷g است، بنابراین از معادله ۲ داریم:

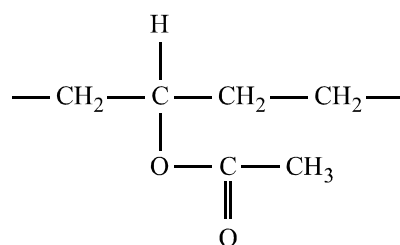
$$5/5496 = E / (E + 2404/37)$$

¹H NMR و داده‌های حاصل از روش تجزیه وزنی مقادیر درصد تبدیل وینیل استات و ترکیب درصد کوپلیمر محاسبه شده است [۱۰].

برای تعیین ترکیب کوپلیمر، مقدار درصد اتیلن از روی داده‌های حاصل از طیفهای ¹H NMR و روابط موجود بدست آمده است [۱۱]. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) با استفاده از دستگاه DSC معین شده است [۱۱].

محاسبه درصد اتیلن در کوپلیمر با استفاده از طیف سنجی ¹H NMR

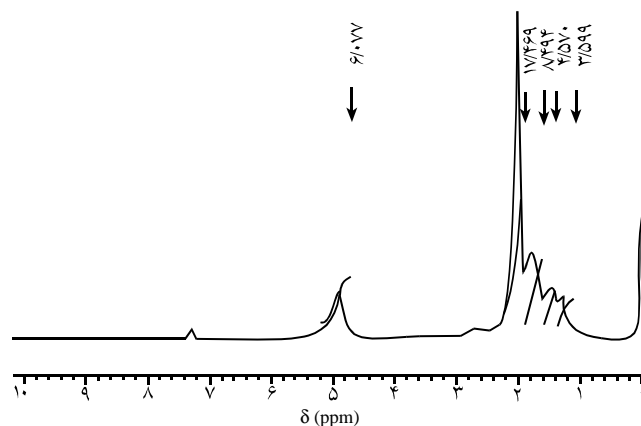
شکل ۱ طیف ¹H NMR نمونه‌ای از کوپلیمرهای بدست آمده را نشان می‌دهد [۱۱]. نواحی مختلف طیف با توجه به ساختار کوپلیمر در جدول ۱ مشخص شده است. این ساختار به شکل زیر است:



در ضمن، پیک مشاهده شده در ناحیه حدود ۷/۲ppm مربوط به حلال کلروفرم بوده که در تمام طیفها یکنواخت است. با استفاده از سطح زیر منحنی و معادله ۱ می‌توان درصد وینیل استات (W_{cop}) را در کوپلیمر بدست آورد [۱۰]:

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

که در آن S₁ سطح زیر منحنی مربوط به H گروه -H-C-O و S₂ مجموع



شکل ۱ - طیف ¹H NMR نمونه‌ای از کوپلیمر وینیل استات - اتیلن.

مقادیر آنها ۸۶/۰۹ و ۲۸/۰۵ g/mol است. W_{VA} و W_{Et} به ترتیب درصد وزنی اتیلن و درصد وزنی مونومر وینیل استات در کولیمر است. VA_{feed} ، Con_{VA} و W_{tot} به ترتیب مقدار تبدیل مونومر وینیل استات، درصد وزنی مونومر وینیل استات در خوراک و کل وزن مواد اولیه است. برای محاسبه معادله بالا داریم:

$$\Delta H_t = \Delta H_{t,Et} + \Delta H_{t,VA} = \Delta H_{VA} \times M_{VA,C} + \Delta H_{Et} \times M_{Et,C} \quad (5)$$

در این معادله $\Delta H_{t,Et}$ ، گرمای مولی ناشی از مشارکت اتیلن در کولیمر شدن، $H_{t,VA}$ ، گرمای مولی ناشی از مشارکت وینیل استات در کولیمر شدن، $M_{VA,C}$ ، جرم وینیل استات مصرف شده، $M_{Et,C}$ ، جرم اتیلن مصرف شده، $VA_{feed} \times W_{tot}$ کل مونومر وینیل استات در خوراک و $VA_{feed} \times W_{tot} \times Con_{VA}$ مونومر وینیل استات مصرف شده یا موجود در کولیمر است.

$$\Delta H_t = \frac{\Delta H_{VA}}{M_{VA}} \times M_{VA,C} + \frac{\Delta H_{Et}}{M_{Et}} \times M_{Et,C} \quad (6)$$

آمدن M_{VA} و M_{Et} برای حذف واحد کیلوژول بر مول در ΔH_{Et} و ΔH_{VA} و تبدیل آن به کیلوژول بر گرم است.

$$\Delta H_t = \left(\frac{\Delta H_{VA}}{M_{VA}} + \frac{\Delta H_{Et}}{M_{Et}} \times \frac{M_{Et,C}}{M_{VA,C}} \right) M_{VA,C} \quad (7)$$

حال اگر مقدارهای وزنی وینیل استات و اتیلن مصرف شده یا موجود در کولیمر تبدیل به درصد وزنی شود.

$$\% W_{Et} = \frac{M_{Et,C}}{M_{Et,C} + M_{VA,C}} \times 100 \quad (8)$$

$$\% W_{VA} = \frac{M_{VA,C}}{M_{VA,C} + M_{Et,C}} \times 100 \quad (9)$$

آمدن 10^4 در معادله به دلیل آمدن داده‌های VA_{feed} و Con_{VA} به شکل درصد است.

$$\Delta H_t = \left(\frac{\Delta H_{VA}}{M_{VA}} + \frac{\Delta H_{Et}}{M_{Et}} \times \frac{\% W_{Et}}{\% W_{VA}} \right) \times \frac{VA_{feed} \times W_{tot}}{10^4} \times Con_{VA} \quad (10)$$

اگر گرماهای حاصل در هر مقطع از مقدار بعدی کم شود، مقادیر

$$E = 14727 \text{ g}$$

که این مقدار وزنی اتیلن در نمونه نهایی کولیمر VA_{E6} است. با بدست آمدن مقدار وزنی اتیلن در نمونه نهایی داریم:

$$W_R = 2404/37 + 14727/27 = 2545/64 \text{ g}$$

که در اینجا W_R کل مواد اولیه با مقدار اتیلن است. از این مقدار برای محاسبه درصد تبدیل مونومر وینیل استات (VA_{con} %) برای نمونه نهایی در واکنش VA_{E6} استفاده می‌شود [11]:

$$\% VA_{con} = \frac{W_R \times W_{cop}}{W_{(t)VA}} \times S(t) \times 100 \quad (11)$$

$$\% VA_{con} = (2545/64 \times 100 \times 0/86 \times 0/3964 \times 100) / 958/3 = \% 90/6$$

در این معادله $S(t)$ ، W_{cop} و $W_{(t)VA}$ به ترتیب درصد جامد و درصد وینیل استات در کولیمر و مقدار وزنی اولیه مونومر وینیل استات است. بدین ترتیب درصد تبدیل مونومر وینیل استات در واکنش VA_{E6} برای تمام نقاط مقدار وزنی اتیلن موجود در کولیمر در نظر گرفته می‌شود. مقدار گرمای تولید شده در پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات - اتیلن وابسته به سرعت مصرف مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کولیمر نهایی است.

در این بررسی میزان گرمادهی پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات - اتیلن در دو راکتور با حجمهای متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته است که پس از بهینه کردن شرایط اولیه واکنش در راکتور L ۱/۸ [11]، همان واکنش در راکتور L ۷/۵ تکرار شده است.

در طول واکنش پلیمر شدن میزان تغییرات گرمادهی با زمان به کمک معادله ۳ برای سیستم یاد شده محاسبه شد [۱۲، ۱۳] که پارامترهای موجود در این معادله به شکل زیر است:

$$\Delta H_t = \left(\frac{\Delta H_{VA}}{M_{VA}} + \frac{\Delta H_{Et}}{M_{Et}} \times \frac{\% W_{Et}}{\% W_{VA}} \right) \times \frac{VA_{feed} \times W_{tot}}{10^4} \times Con_{VA} \quad (12)$$

ΔH_{VA} و ΔH_{Et} به ترتیب گرمای پلیمر شدن مونومرهای وینیل استات و اتیلن با مقادیر ۸۷/۸۶ و ۱۰۶/۲۷ kJ/mol است. M_{VA} و M_{Et} نیز به ترتیب وزنهای مولکولی مونومرهای وینیل استات و اتیلن است که

جدول ۲ - مشخصات آزمایشهای انجام شده.

آزمایش	دما (°C)	حجم راکتور (L)	درصد وزنی وینیل استات در خوراک
VAE۱	۵۰	۷/۸	۴۰
VAE۶	۵۵	۷/۵	۴۰

مونومر وینیل استات اولیه انجام شده است. همچنین، غلظت کمک حلال ۵ درصد وزنی کل مواد اولیه، سرعت همزن ۳۰۰ rpm و نسبت سدیم لوریل سولفات به پلی وینیل الکل ۲ بوده است.

واکنش VAE۶

در این مرحله، شرایط واکنش VAE۱ در راکتور ۷/۸ L تکرار شده و غلظت مواد اولیه در راکتور ۷/۵ L به مقدار ۴/۲ برابر افزایش داده شد. سرعت همزن ۳۰۰ rpm، فشار ۲۳ atm و غلظت آغازگر ۰/۵ درصد وزنی نسبت به غلظت اولیه مونومر وینیل استات تعیین شده و دمای واکنش از ۵۰°C در واکنش VAE۱ به ۵۵°C افزایش داده شد. در جدول ۳ نتایج سینتیکی حاصل از واکنش VAE۶ بر حسب زمان واکنش در راکتور ۷/۵ L آمده است.

در شکل ۲ تغییرات درصد اتیلن در کویلر بر حسب زمان واکنش آمده است و همان طور که ملاحظه می شود در لحظات اولیه واکنش، از آنجا که مونومر وینیل استات هنوز به مقدار زیاد مصرف نشده و نسبت فعالیت برای دو مونومر اتیلن و وینیل استات حدود ۱ است [۱۴]، اتیلن فرصت کافی برای واکنش دادن پیدا کرده و درصد اتیلن در کویلر افزایش می یابد. سپس، با پیشرفت واکنش با توجه به سرعت مصرف مونومر وینیل استات درصد اتیلن در کویلر تغییر می کند و در مجموع روندی کاهشی برای آن در کویلر مشاهده می شود.

در شکل ۳ تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل مونومر وینیل استات برای واکنش VAE۶ در راکتور ۷/۵ L آمده است. با توجه به شکل، در ابتدای واکنش به علت کم بودن سرعت مصرف مونومر وینیل استات و در نتیجه افزایش مشارکت مونومر گازی اتیلن، درصد اتیلن در کویلر تا ۶۰ min از شروع واکنش حدود ۱۸ درصد است. پس از آن، با افزایش سرعت مصرف مونومر وینیل استات مشارکت مونومر گازی اتیلن کاهش و از آن مقطع به بعد با توجه به سرعت مصرف مونومر

تفاضلی و اگر مقدار گرما در هر مقطع نسبت به مقطع شروع واکنش باشد، جوابها انتگرالی است. برای نمونه نهایی از واکنش انجام شده در راکتور ۷/۸ L، مقدار اتیلن در کویلر ۱۹/۸ درصد و وینیل استات در کویلر ۸۰/۲ درصد است. همچنین، مقدار تبدیل مونومر وینیل استات ۷۷/۹ درصد است، بنابراین داریم:

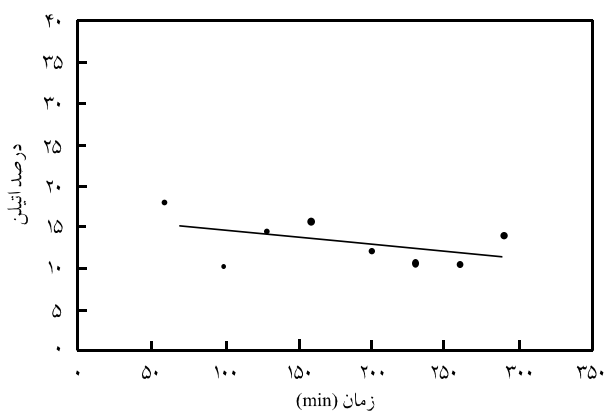
$$\Delta H_t = \left(\frac{87/86}{86/09} + \frac{106/27}{28/05} \times \frac{19/8}{80/2} \right) \times \frac{36 \times 640}{10^4} \times 77/9 = 350/8 \text{ KJ}$$

نتایج و بحث

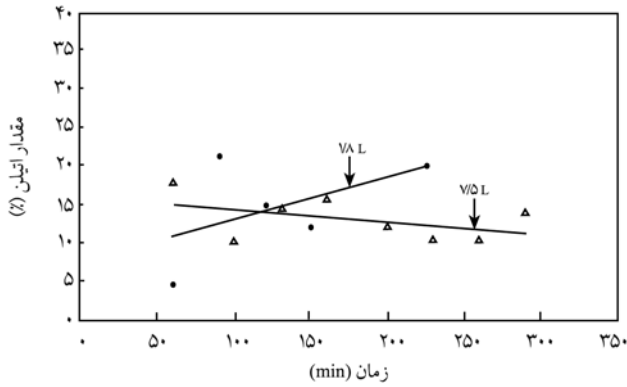
در واکنش کویلر شدن امولسیون وینیل استات - اتیلن پارامترهای زیادی اثر دارند. در این بررسی حجم راکتور پلیمر شدن امولسیون از ۷/۸ L به ۷/۵ L و مقدار مواد اولیه ۴/۲ برابر واکنش VAE۱ افزایش یافته است. همچنین، در فشار ثابت ۲۳ atm، واکنش در دمای حدود ۵°C بیش از واکنش VAE۱ انجام شده است. جدول ۲ آزمایشهای انجام شده و شرایط موجود را نشان می دهد. این آزمایشها با آغازگر به غلظت ۰/۵ درصد وزنی و غلظت امولسیون کننده ۰/۷۵ درصد وزنی نسبت به

جدول ۳ - نتایج سینتیکی واکنش VAE۶ بر حسب زمان واکنش.

زمان واکنش (min)	درصد اتیلن	درصد تبدیل وینیل استات
۶۰	۱۸	۲۳/۳
۱۰۰	۱۰/۳	۴۷/۶
۱۳۰	۱۴/۵	۵۸/۶
۱۶۰	۱۵/۶	۶۹/۳
۲۰۰	۱۲/۱	۷۸/۵
۲۳۰	۱۰/۵	۸۳/۲
۲۶۰	۱۰/۴	۸۸/۷
۲۹۰	۱۴	۹۰/۵



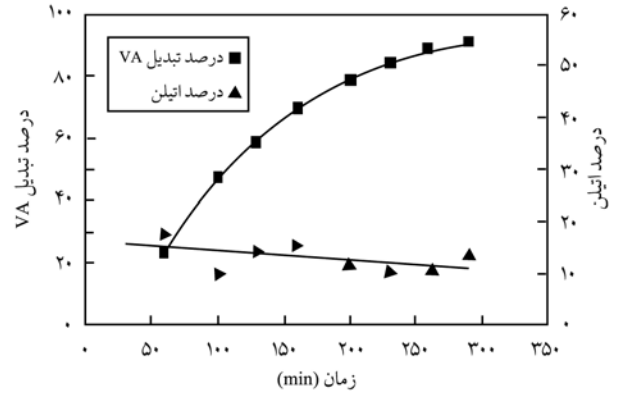
شکل ۲ - تغییرات درصد اتیلن در کویلر برای واکنش VAE۶.



شکل ۵ - تغییرات درصد اتیلن در کویلر بر حسب زمان واکنش برای واکنشهای VAE۶ در راکتور ۷/۵ L و VAE۱ در راکتور ۷/۸ L.

روند تغییرات درصد اتیلن در کویلر و درصد تبدیل مونومر وینیل استات با زمان واکنش بررسی شده است. در شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کویلر برای دو واکنش VAE۶ در راکتور ۷/۵ L و VAE۱ در راکتور ۷/۸ L آمده است. همان طور که از شکل ۴ مشخص است تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات برای هر دو واکنش بسیار به هم نزدیک است. درصد تبدیل مونومر وینیل استات در واکنش VAE۶ در مقادیر حدود ۹۰ درصد و در واکنش VAE۱ حدود ۸۰ درصد به مقدار ثابتی می‌رسد ولی دلیل این موضوع کاهش سطح تماس میان فاز مایع و گاز در حین افزایش حجم راکتور با توجه به وزن مواد اولیه و قطر راکتور است که در نتیجه کاهش انتقال جرم مونومر گازی اتیلن است (نسبت ارتفاع به قطر راکتور با افزایش حجم راکتور زیاد می‌شود). این پدیده باعث کاهش حضور مونومر اتیلن در مواضع واکنش و افزایش سرعت مصرف مونومر وینیل استات می‌شود.

در شکل ۵ مشاهده می‌شود که تغییرات درصد اتیلن در نمونه‌های کویلر برای واکنش VAE۱ در راکتور ۷/۸ L قابل ملاحظه است و برای واکنش VAE۶ در راکتور ۷/۵ L از نوسان کمتری برخوردار است. از مجموع مشاهدات وینیل استات و درصد اتیلن برای این دو واکنش می‌توان این چنین نتیجه‌گیری کرد که با افزایش حجم راکتور روند تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات تغییر زیادی نمی‌کند و تقریباً با حالت قبلی مشابه است و به مقادیر بیشتری می‌رسد. اما، درصد اتیلن در کویلر در طول واکنش در راکتور ۷/۵ L یکنواخت‌تر و مقدار نهایی کمتری در مقایسه با مقدار آن در نمونه نهایی حاصل از راکتور ۷/۸ L دارد. بنابراین، کویلر حاصل از واکنش در راکتور ۷/۵ L ترکیب درصد یکنواخت تری نسبت به کویلر حاصل از واکنش ۷/۸ L دارد.

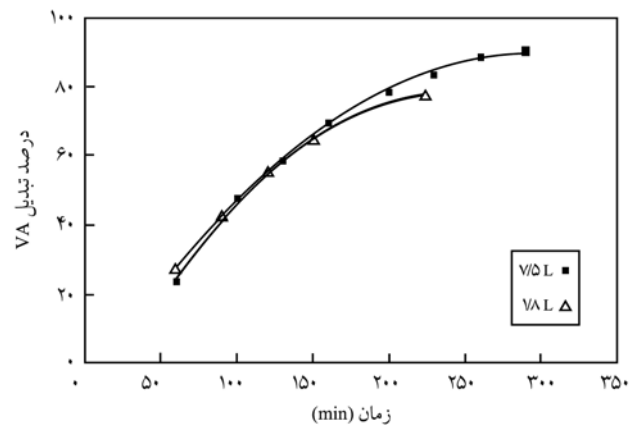


شکل ۳ - تغییرات درصد اتیلن و درصد تبدیل مونومر VA بر حسب زمان واکنش برای واکنش VAE۶.

وینیل استات، درصد اتیلن در کویلر تغییر می‌کند. بدین ترتیب، افزایش مصرف مونومر وینیل استات مشارکت مونومر گازی اتیلن در کویلر شدن کاهش و برعکس با کاهش سرعت مصرف مونومر وینیل استات مشارکت مونومر گازی اتیلن افزایش می‌یابد و در مواردی نیز این دو مونومر بطور یکنواخت در واکنش کویلر شدن شرکت می‌کنند. تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات روندی افزایشی و یکنواخت است و پس از زمان حدود ۲۵۰ min از شروع واکنش تقریباً به مقدار ثابت می‌رسد. این مشارکت یکنواخت مونومر وینیل استات و اتیلن موجب ایجاد کویلری با ترکیب درصد یکنواخت می‌شود.

اثر افزایش حجم راکتور

در مقایسه میان واکنش VAE۱ و VAE۶ اثر افزایش حجم راکتور بر



شکل ۴ - تغییرات درصد تبدیل مونومر VA بر حسب زمان واکنش برای واکنشهای VAE۶ در دو راکتور مختلف.

جدول ۴- مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر نهایی.

آزمایش	زمان واکنش (min)	درصد تبدیل مونومر وینیل استات	درصد اتیلن در کوپلیمر	دمای انتقال شیشه‌ای (°C)
VAE۱	۲۲۵	۷۷/۹	۱۹/۸	۲۰
VAE۶	۲۹۰	۹۰	۱۴	۱۱

جدول ۴ نتایج مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های کوپلیمر حاصل از واکنش‌های VAE۱ و VAE۶ را با توجه به زمان واکنش، درصد اتیلن در کوپلیمر و درصد تبدیل مونومر وینیل استات در کوپلیمر نشان می‌دهد. از آنجا که با افزایش درصد تبدیل مونومر وینیل استات میزان شاخه‌ای شدن بیشتر می‌شود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که افزون بر ترکیب درصد کوپلیمر (افزایش درصد اتیلن موجب افزایش انعطاف پذیری و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود) ساختار زنجیر پلیمر [۱۵] روی دمای انتقال شیشه‌ای اثر دارد.

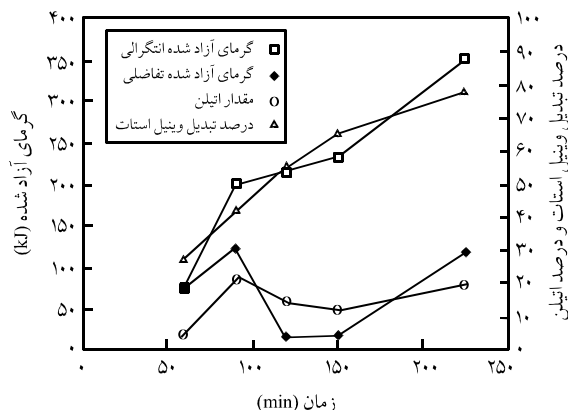
میزان گرمادهی واکنش

در بررسی گرمادهی کوپلیمرشدن امولسیون وینیل استات- اتیلن با توجه به مقادیر متفاوت گرمای پلیمرشدن هر یک از مونومرهای اتیلن و وینیل استات، تولید گرما به درصد اتیلن در کوپلیمر و سرعت تبدیل مونومر وینیل استات وابسته است. البته این نکته حائز اهمیت است که میزان گرمادهی پلیمرشدن مونومر اتیلن بیشتر از مونومر وینیل استات است (گرمادهی وینیل استات ۸۷/۸۶ و اتیلن ۱۰۶/۲۷ kJ/mol است).

در جدول ۵ داده‌های مربوط به تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر و میزان گرمادهی سیستم در کوپلیمرشدن امولسیون وینیل استات- اتیلن در یک راکتور ۷۸ L ارائه

جدول ۵- میزان گرمادهی، درصد تبدیل وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر برای واکنش کوپلیمرشدن VAE۱ در راکتور ۷۸ L.

زمان (min)	درصد اتیلن	ΔH انتگرالی (kJ)	ΔH تفاضلی (kJ)	درصد تبدیل وینیل استات
۶۰	۴/۸	۷۶/۴	۷۶/۴	۲۷/۴
۹۰	۲۱/۲	۲۰۰/۴	۱۲۴	۴۲/۷
۱۲۰	۱۴/۹	۲۱۵/۸	۱۵/۴	۵۵/۷
۱۵۰	۱۲/۱	۲۳۱/۸	۱۶	۶۵/۴
۲۲۵	۱۹/۸	۳۵۰/۸	۱۱۹	۷۷/۹



شکل ۶- تغییرات سینتیکی میزان گرمادهی با درصد تبدیل VA و درصد اتیلن در کوپلیمر برحسب زمان برای واکنش پلیمرشدن امولسیون VAE در راکتور ۷۸ L.

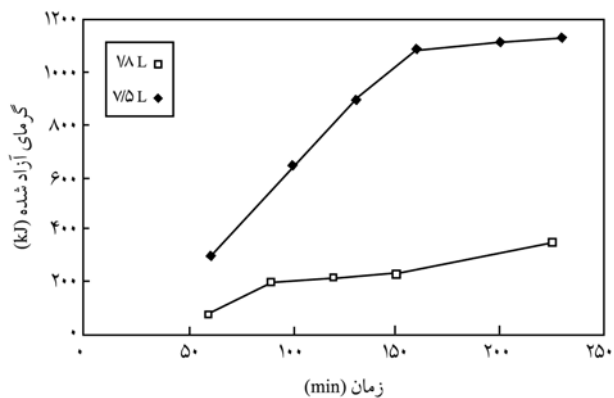
شده است. در این جدول داده‌های مربوط به میزان گرمادهی به دو شکل انتگرالی و تفاضلی آمده است.

شکل ۶ تغییرات گرمادهی را به دو شکل تفاضلی و انتگرالی با زمان واکنش برای کوپلیمرشدن در راکتور ۷۸ L با توجه به تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر و سرعت تبدیل مونومر وینیل استات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مقاطع اولیه واکنش که مونومر وینیل استات و مونومر اتیلن بخوبی مصرف می‌شوند مقادیر گرمادهی تفاضلی بشدت افزایش می‌یابد. این امر در مقطع نهایی واکنش نیز مشهود است. در مقطع نهایی واکنش به علت کم بودن سرعت مصرف مونومر وینیل استات و افزایش مشارکت مونومر گازی اتیلن، مونومر اتیلن مشارکت بیشتری در گرمادهی سیستم پلیمرشدن دارد.

در دو مقطع میانی نیز افزایش درصد تبدیل مونومر وینیل استات باعث کاهش مشارکت مونومر گازی اتیلن در کوپلیمرشدن شده و در نتیجه موجب کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر می‌شود. از این رو، مقادیر گرمادهی تفاضلی در سیستم پلیمرشدن در این دو مقطع کاهش می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود تغییرات گرمادهی انتگرالی در سیستم پلیمرشدن به شکلی است که در دو مقطع اول و آخر نسبت به دو مقطع میانی این تغییرات از شیب بیشتری برخوردار است که نشان دهنده سرعت زیاد گرمادهی در این دو مرحله است.

در جدول ۶ داده‌های مربوط به تغییرات درصد تبدیل مونومر وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر و میزان گرمادهی انتگرالی و تفاضلی سیستم پلیمرشدن در راکتور ۷۵ L آمده است.

شکل ۷ تغییرات گرمادهی (تفاضلی و انتگرالی) پلیمرشدن امولسیون وینیل استات- اتیلن را با زمان واکنش در راکتور ۷۵ L با توجه به



شکل ۸- مقایسه میزان گرمادهی (با مقادیر انتگرالی) در واکنش پلیمر شدن امولسیونی VAE در دو راکتور مختلف.

افزایش سرعت مشارکت گاز اتیلن در واکنش کوپلیمر شدن می شود. بنابراین، گرمادهی سیستم پلیمر شدن با توجه به مقدار اتیلن بیشتر می شود. در این حالت نیز گرمادهی انتگرالی در سیستم پلیمر شدن به شکلی است که در مقاطع اول و آخر نسبت به مقاطع میانی تغییرات گرمادهی از شیب بیشتری برخوردار است که نشان دهنده سرعت زیاد گرمادهی در این دو مرحله است.

شکل ۸ تغییرات گرمادهی انتگرالی پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات-اتیلن را با زمان واکنش در راکتورهای 7/8 و 7/5 L با توجه به تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر و سرعت تبدیل مونومر وینیل استات نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود در تمام نقاط سیستم پلیمر شدن، میزان گرمادهی در راکتور 7/5 L بیشتر از نقاط مشابه در راکتور 7/8 L است. علت آن است که در راکتور 7/5 L وزن مواد اولیه در واکنش پلیمر شدن به اندازه 4/2 برابر بیشتر از وزن مواد اولیه در راکتور 7/8 L است. بنابراین، با توجه به معادله 4 برای کلیه نقاط مقادیر بیشتری در راکتور 7/5 L مشاهده می شود. در مقاطع مختلف واکنش شیب منحنی گرمادهی وابسته به سرعت مصرف مونومر وینیل استات و مشارکت مونومر گازی اتیلن است.

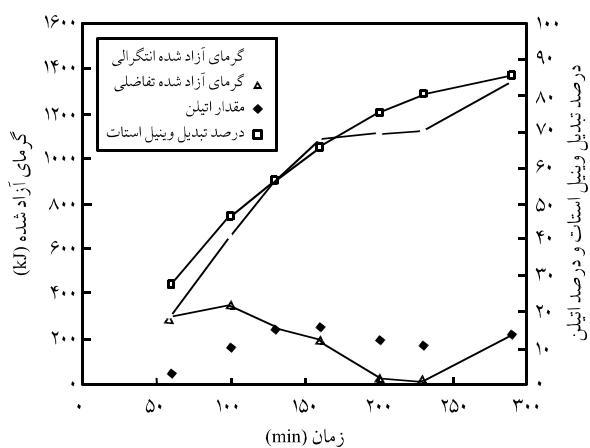
نتیجه گیری

در بررسی افزایش حجم راکتور ملاحظات مربوط به شکل راکتور و نسبت ارتفاع به قطر راکتور، دور همزن و سایر موارد مورد توجه قرار می گیرد. با افزایش حجم راکتور پلیمر شدن به دلیل عدم تناسب نسبت ارتفاع به قطر راکتور با مقدار مواد اولیه، مقدار سطح، انتقال جرم مونومر گازی اتیلن از سطح حد واسط اتیلن گازی با مایع لاتکس کاهش

جدول ۶- میزان گرمادهی، درصد تبدیل وینیل استات و درصد اتیلن در کوپلیمر برای واکنش کوپلیمر شدن VAE در راکتور 7/5 L.

زمان (min)	درصد اتیلن	ΔH انتگرالی (kJ)	ΔH تفاضلی (kJ)	درصد تبدیل وینیل استات
۶۰	۲/۵	۲۹۹/۱	۲۹۹/۱	۲۷/۲
۱۰۰	۱۰/۳	۶۵۰/۵	۳۵۱/۴	۴۶/۶
۱۳۰	۱۴/۵	۸۹۹/۲	۲۴۸/۷	۵۶/۴
۱۶۰	۱۵/۶	۱۰۸۸/۷	۱۸۹/۵	۶۶
۲۰۰	۱۲/۱	۱۱۱۳/۶۳	۲۴/۹۳	۷۵/۴
۲۳۰	۱۰/۵	۱۱۲۵/۷	۱۲/۱۴	۸۰/۲

تغییرات درصد اتیلن در کوپلیمر و سرعت تبدیل مونومر وینیل استات نشان می دهد. همان طور که ملاحظه می شود در مراحل اولیه واکنش مونومر وینیل استات به سرعت مصرف و مونومر اتیلن نیز بخوبی وارد کوپلیمر می شود، بنابراین گرمادهی سیستم پلیمر شدن روند افزایشی می یابد. در دو مقطع بعدی واکنش که مونومر وینیل استات با همان سرعت مقاطع اولیه مصرف نمی شود، درصد اتیلن در کوپلیمر نیز به مقدار کمتری نسبت به مقطع اول افزایش می یابد از این رو، مقدار گرمادهی سیستم پلیمر شدن نسبت به مقطع اول کاهش می یابد و در مرحله بعدی واکنش (۲۳۰-۲۰۰ min) از شروع واکنش) با کاهش سرعت مصرف مونومر وینیل استات و کاهش درصد اتیلن در کوپلیمر گرمادهی در سیستم پلیمر شدن به شدت افت کرده و ثابت می شود. در مراحل انتهایی با کاهش سرعت مصرف مونومر وینیل استات، این امر منجر به



شکل ۷- تغییرات سینتیکی میزان گرمادهی با درصد تبدیل VA و درصد اتیلن در کوپلیمر برحسب زمان برای واکنش پلیمر شدن امولسیونی VAE در راکتور 7/5 L.

۷/۵ L دیده شد که با توجه به سرعت مصرف مونومر وینیل استات و میزان مشارکت اتیلن در واکنش کوپلیمرشدن، گرمادهی در سیستم پلیمرشدن متفاوت است. در مجموع برای هر دو سیستم پلیمرشدن امولسیونی در راکتورهای ۷/۸ و ۷/۵ L در زمانهای ۶۰ تا ۹۰ min از شروع واکنش بیشترین میزان گرمادهی مشاهده می شود که این امر در طراحی سیستم خنک کننده راکتور پلیمرشدن بسیار مهم است.

با تغییر مقیاس راکتور پلیمرشدن از ۷/۸ به ۷/۵ L وزن مواد اولیه برای واکنش به مقدار ۴/۲ برابر افزایش می یابد. بنابراین، میزان گرمادهی برای تمام نقاط در واکنش پلیمرشدن در راکتور ۷/۵ L در حدود ۴/۷-۳/۲ برابر بیشتر از مقادیر موجود در راکتور ۷/۸ L است.

قدردانی

از شرکت تحقیق و توسعه پتروشیمی به دلیل کمکهای مالی قدردانی می شود.

مراجع

- Anderson C.D. and Daniels E.S., Emulsion Polymerization and Latex Applications, *Rapra Review Reports* (Report 160), **14**, 4, 2003.
- Bakshi M.S., Sachar S., Mahajan N. and Kaur I., Mixed-micelle Formation by Strongly Interacting Surfactant Binary Mixtures: Effect of Head-group Modification, *Colloid Polym. Sci.*, **280**, 990-1000, 2002.
- 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.
- Petrocelli F.P. and Cordeiro C.F., Continuous Process for the Production of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymers, *Macromol. Symp.*, **155**, 39-51, 2000.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- Salehi-Mobarakeh H., Rostami M.R. and Esmaeilipour B., Synthesis of vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, II: Effect of Buffer and Emulsifier Concentration, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **16**, 231-239, 2003.
- Salehi-Mobarakeh H., Rostami M.R. and Esmaeilipour B., Synthesis of vinyl Acetate-ethylene Copolymer Through Batch Emulsion Polymerization, I: Effect of Pressure, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **16**, 165-173, 2003.
- Rostami M.R., *Optimization of Vinyl Acetate-ethylene Emulsion Copolymerization*, MSc Thesis, Iran Polymer and petrochemical Institute, September 2002.
- Salehi-Mobarakeh H., Rostami M.R. and Esmaeilipour B., Study of Heat Removal in Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate-ethylene, *Proceeding of the 6 th Iranian Seminar on the Polymer Science and Technology (ISPST 2003)*, Tehran, Iran, 79, 12-15 May 2003.

13. Brandrup J., Immergut E.H. and Agrulke E., *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley and Sons, Canada, 363-373, 1999.
14. 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.
15. Nielsen L.E. and Landel R.F., *Mechanical Properties of Polymer and Composites*, 2nd ed., Marcel Dekker, United States, Chap.2, 1994.