



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

پلیمریزاسیون محلولی وینیل استات در ایزوپروپیل و اثر الکلها بر شاخه ای شدن

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و م

محمد علی سمسارزاده^۱، محمدرضا کلائی^۱، ابراهیم واشقانی فراهانی^۲

۱. هندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۱۱

۲. دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی شیمی

kalaem@modares.ac.ir

چکیده

شاخه ای شدن پلیمرها در حین پلیمریزاسیون، بر بسیاری از خواص پلیمرها و محلول های پلیمری حتی هنگامی که تعداد شاخه ها به طور نسبی کوچک باشند تاثیر گذار است. واکنشهای انتقال زنجیر به پلیمر و پلیمریزاسیون پیوند دوگانه انتهایی در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد موجب ایجاد شاخه در پلیمرها می شوند. در این پژوهش، پلیمریزاسیون محلولی وینیل استات در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، در حضور کاتالیست AIBN بررسی شده است. همچنین اثر الکلهاى مختلف بر شاخه ای شدن پلی وینیل استات بررسی شده است. به منظور بررسی دقیق تر با استفاده از مدل ممان به بررسی تاثیر الکلها بر متوسط عددی و وزنی دانسیته شاخه ای شدن پرداخته، شده است.

کلمات کلیدی: شاخه ای شدن، پلیمریزاسیون، وینیل استات، مدل سازی، ممان

مقدمه

از آنجایی که خلوص مواد تاثیر مهم و بسزایی در نتایج پلیمریزاسیون دارد، لذا ابتدا لازم است تا کلیه مواد خالص شوند. معمولا وینیل استات تجاری تولید شده از خلوص بالایی برخوردار است. (۱)

ماهیت ناخالصی‌های موجود در مونومر ممکن است بستگی به روشهای تولید آن داشته باشد. وینیل استات ممکن است با مقداری اکسیژن حل شده نیز همراه باشد که در اینصورت اکسیژن به عنوان بازدارنده عمل می‌کند. (۱)

در حین واکنش پلیمریزاسیون وینیل استات از گاز نیتروژن با خلوص بالا برای زدودن اکسیژن استفاده می‌گردد. زیرا همانطور که بیان شد اکسیژن به عنوان بازدارنده وارد واکنش شده و موجب کاهش سرعت می‌گردد، در بعضی موارد که میزان اکسیژن حل شده در سیستم پلیمریزاسیون زیاد است، ماده پلیمری تا ساعت‌ها بدست نمی‌آید.

همانطور که اکسیژن به عنوان بازدارنده در سیستم پلیمریزاسیون عمل می‌کند، اکسیژن می‌تواند به عنوان شروع کننده نیز وارد شود.

همانطور که می‌دانیم، مونومرهای تجاری همراه با مقادیر بسیار کم بازدارنده، نگهداری می‌گردد. (به عنوان مثال 3-5ppm یا 12-15ppm هیدروکینون). مونومر با 3-5ppm هیدروکینون بازدارنده باید هر دو ماه یکبار از نظر مقدار بازدارنده کنترل شود و نسبت به مقدار اولیه 3-5ppm ثابت نگه داشته شود. (۲)

برای استفاده از وینیل استات به عنوان مونومر در پلیمریزاسیون محلولی وینیل استات می‌بایست مونومر خالص شود. به این منظور با استفاده از روش‌های متداول وینیل استات را عاری از هیدروکینون می‌کنند (۳)، اما می‌بایست مونومر سریعاً وارد واکنش شود، زیرا در اثر نفوذ اکسیژن به مونومر خالص شده مونومر تغییر رنگ داده و زرد رنگ می‌شود. به عبارتی اکسیژن به عنوان شروع کننده وارد واکنش می‌شود. (۴)

بنابر علل ذکر شده، از گاز نیتروژن به عنوان عامل حذف کننده اکسیژن استفاده می‌شود. همانطور که می‌دانیم، استفاده از گاز نیتروژن خود نیز مشکلاتی را در حین پلیمریزاسیون بوجود می‌آورد، بدین معنی که موجب تغییر در میزان حلال و مونومر مصرفی می‌گردد (۵).

با توجه به مشکلات بوجود آمده در اثر اکسیژن به بررسی تاثیر اکسیژن و اثر نیتروژن برای بدست آوردن زمان بهینه در استفاده از گاز نیتروژن پرداخته شده است.

شرح دستگاه

برای بررسی میزان اکسیژن محلول در سیستم از دستگاه اکسیژن متر مدل Oxi325 ساخت آلمان استفاده شده است. دستگاه با دقت ۰/۱ میزان اکسیژن در محلول را بر حسب دو مقیاس مختلف درصد و میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری مینماید. قبل از استفاده، دستگاه می‌بایست به دقت کالیبره شود.

دستگاه از چندین قسمت تشکیل شده است که مهمترین بخش آن غشاء، Membrane، است که به الکتروود متصل شده است. کار با دستگاه در صورت کالیبراسیون دقیق، ساده است. محدوده دمایی این دستگاه ۵- تا ۵۰ درجه سانتیگراد بوده، و برای بیشتر محلولها قابل استفاده میباشد.

البته در این پژوهش از مقیاس درصد، استفاده گردیده است. در منوی این دستگاه توضیحی از این مقیاس ارائه نشده است، بدین معنی که ۷۰٪ اکسیژن نشان نمی‌دهد که چه مقدار از اکسیژن در سیستم محلول است بلکه فقط میزان کمی از اکسیژن را ارائه می‌دهد، بنابراین کاهش درصد اکسیژن به معنی خروج اکسیژن از سیستم می‌باشد.

در شکل ۱- اکسیژن متر و ملحقات آن نشان داده شده است.



شکل ۱- اکسیژن متر

روش آزمایش

به منظور بررسی میزان اکسیژن محلول در وینیل استات و ایزوپروپیل و تاثیر N_2 در میزان اکسیژن زدایی و میزان لازم N_2 برای خروج اکسیژن، آزمایشات ذیل طراحی شده است.

بررسی میزان اکسیژن محلول در وینیل استات مرک

برای این منظور ۳۰ سی سی از وینیل استات را داخل یک فلاسک مجهز به دماسنج، میرد (بلند) و ورودی نیتروژن ریخته، مجموعه مورد نظر را بر روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده و آزمایشات را در حالت‌های مختلف بررسی کردیم.

جدول ۱- بررسی میزان اکسیژن محلول در VAC مرک در دمای محیط، بدون نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۰	۱۰	۲۰	۳۰
میزان اکسیژن محلول (%)	۷۱/۵	۷۰/۹	۷۰/۶	۷۰/۴
دما	۲۳،۰	۲۲/۲	۲۲/۱	۲۲/۱
شرایط	دمای محیط، بدون نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

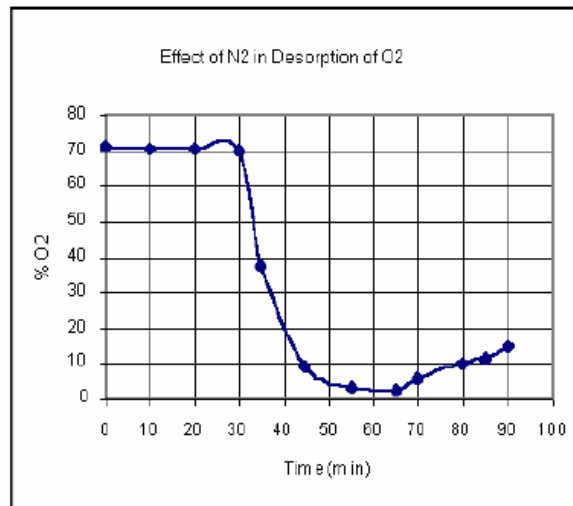
جدول ۲- بررسی میزان اکسیژن محلول در VAC مرک در دمای محیط، با نیتروژن (با کمترین سرعت موجود)، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵
میزان اکسیژن محلول (%)	۳۷/۸	۹/۱	۳/۵	۲/۶
دما	۲۲/۲	۲۲/۲	۲۲/۱	۲۲/۳

جدول ۳- بررسی میزان اکسیژن محلول در VAC مرک در دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۷۰	۸۰	۸۵	۹۰
میزان اکسیژن محلول (%)	۵/۹	۱۰/۳	۱۱/۶	۱۴/۸
دما	۲۲/۴	۲۲/۴	۲۲/۷	۲۲/۸
شرایط	دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

مجموعه آزمایشات فوق در شکل برای بررسی اثر N_2 در دفع اکسیژن و تاثیرات ورود آن به محلول مشخص شده است.



شکل ۲- بررسی اثر N_2 در دفع میزان اکسیژن محلول در VAC مرک در دمای محیط

همانطور که در شکل دیده می شود، محلول شامل اکسیژن محلول می باشد، بنابراین حضور N_2 لازم می باشد تا سیستم عاری از اکسیژن شود. از طرفی حدوداً ۳۰ دقیقه لازم است تا میزان اکسیژن به کمترین میزان برسد، و از این به بعد می بایست واکنش شروع شود. برداشتن N_2 نیز صحیح نمی باشد زیرا سیستم مجدداً شروع به جذب اکسیژن می کند. بنابراین در پلیمریزاسیون وینیل استات بعد از ۳۰ دقیقه، جریان N_2 را کم کرده تا N_2 روی سیستم باقی بماند، زیرا برای خروج اکسیژن محلول در سیستم، ابتدا فلوی زیادی لازم است تا اکسیژن از سیستم خارج شود، بعد از آن لازم است N_2 روی سیستم بماند تا سیستم اکسیژن جذب نکند، در این پژوهش از این مطلب در حین پلیمریزاسیون استفاده شده است.

بررسی میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل مرک

برای این منظور ۳۰ سی سی از ایزوپروپیل را داخل یک فلاسک مجهز به دماسنج، مبرد (بلند) و ورودی نیتروژن ریخته، مجموعه مورد نظر را بر روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده و آزمایشات را در حالت‌های مختلف بررسی کردیم.

جدول ۴- بررسی میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل مرک در دمای محیط، بدون نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان(دقیقه)	۰	۱۰	۲۰	۳۰
میزان اکسیژن محلول(%)	۸۱/۷	۸۱/۵	۸۰/۴	۸۰/۸
دما	۲۲/۷	۲۲/۲	۲۲/۰	۲۲/۲
شرایط	دمای محیط، بدون نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

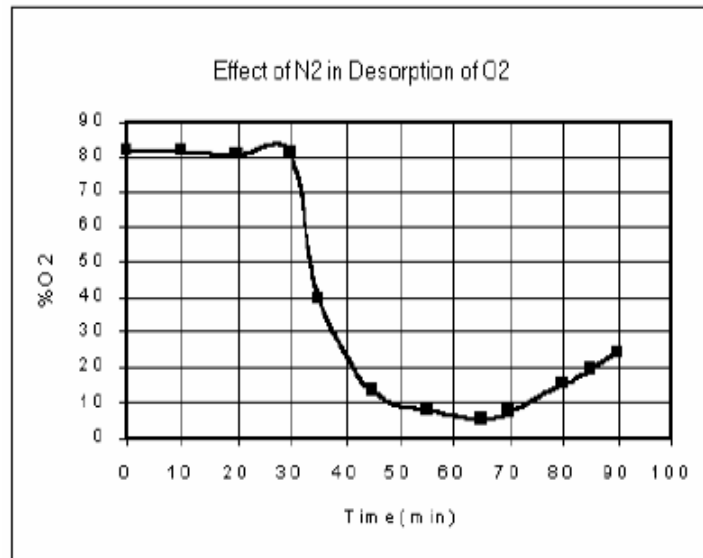
جدول ۵- بررسی میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل مرک در دمای محیط، با نیتروژن(با کمترین سرعت موجود)، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان(دقیقه)	۳۵	۴۵	۵۵	۶۵
میزان اکسیژن محلول(%)	۳۹/۴	۱۲/۹	۷/۷	۵/۳
دما	۲۱/۵	۲۱/۸	۲۱/۹	۲۱/۹
شرایط	دمای محیط، با نیتروژن(با کمترین سرعت موجود)، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

جدول ۶- بررسی میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل مرک در دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان(دقیقه)	۷۰	۸۰	۸۵	۹۰
میزان اکسیژن محلول(%)	۷/۳	۱۵/۱	۱۹/۳	۲۴/۴
دما	۲۲/۴	۲۲/۴	۲۲/۷	۲۲/۸
شرایط	دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

مجموعه آزمایشات فوق در شکل ۳- برای بررسی اثر N_2 در دفع اکسیژن و تاثیرات ورود آن به محلول مشخص شده است.



شکل ۳- بررسی اثر N₂ در دفع میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل مرک در دمای محیط

همانطور که در شکل دیده می‌شود، حدوداً ۳۰ دقیقه لازم است تا میزان اکسیژن به کمترین میزان برسد، و از این به بعد می‌بایست واکنش شروع شود. با قطع N₂ سیستم شروع به جذب اکسیژن می‌نماید. بنابراین در پلیمریزاسیون وینیل استات بعد از ۳۰ دقیقه، جریان N₂ را کم کرده تا N₂ روی سیستم باقی بماند. (۱ و ۴ و ۵ و ۶)

بررسی میزان اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل و وینیل استات مرک

برای این منظور ۳۰ سی سی از ایزوپروپیل و ۳۰ سی سی وینیل استات آزمایشات قبلی را داخل یک فلاسک مجهز به دماسنج، میرد (بلند) و ورودی نیتروژن ریخته، مجموعه مورد نظر را بر روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده و آزمایشات را در حالت‌های مختلف بررسی کردیم.

جدول ۷- بررسی میزان اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل و وینیل استات مرک در دمای محیط، با نیتروژن (با

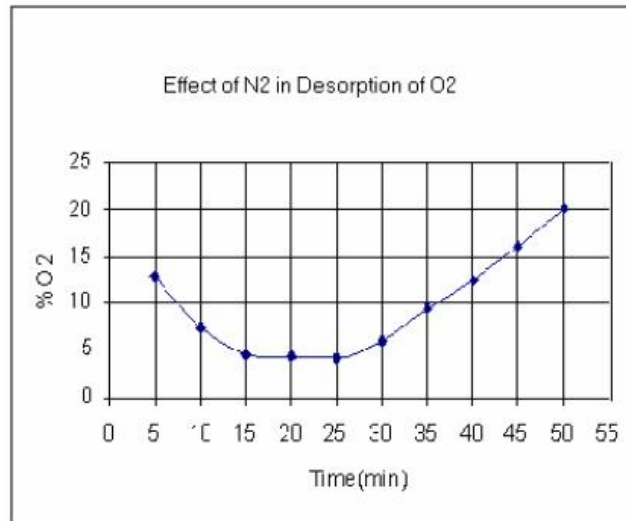
کمترین سرعت موجود)، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
میزان اکسیژن محلول (%)	۲۴/۵	۱۵/۴	۱۰/۴	۷/۸
دما	۲۲/۲	۲۱/۹	۲۲/۱	۲۲/۱
شرایط	دمای محیط، با نیتروژن (با کمترین سرعت موجود)، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

جدول ۸- بررسی میزان اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل و وینیل استات مرک در دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
میزان اکسیژن محلول (%)	۹/۰	۱۲/۲	۱۶/۷	۲۰/۴
دما	۲۳/۲	۲۲/۹	۲۳	۲۳
شرایط	دمای محیط، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه			

مجموعه آزمایشات فوق در شکل ۴- برای بررسی اثر N_2 در دفع اکسیژن و تاثیرات ورود آن به محلول مشخص شده است.



شکل ۴- بررسی اثر N_2 در دفع میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل و وینیل استات مرک در دمای محیط

در اینجا نیز با قطع N_2 سیستم شروع به جذب اکسیژن می‌کند. بنابراین لازم است تا N_2 روی سیستم بماند تا محلول اکسیژن جذب نکند.

بررسی اثر دما در میزان اکسیژن حل شده در محلول

به منظور بررسی اثر دما، آزمایشات ذیل در نظر گرفته شده است.

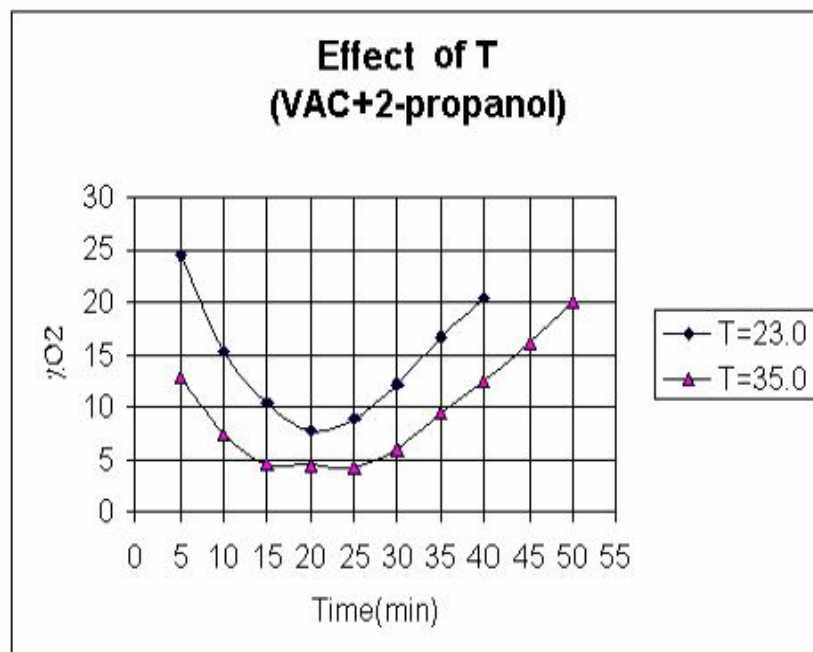
جدول ۹- بررسی میزان اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل و وینیل استات مرک در دمای ۳۵، نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۵
میزان اکسیژن محلول (%)	۱۲/۹	۷/۵	۴/۶	۴/۵	۴/۲
دما	۳۲/۲	۳۴/۷	۳۴/۳	۳۵/۲	۳۵/۰
شرایط	دمای ۳۵، نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه				

جدول ۱۰- بررسی میزان اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل و وینیل استات مرک در دمای ۳۵، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه

زمان (دقیقه)	۳۰	۳۵	۴۰	۴۵	۵۰
میزان اکسیژن محلول (%)	۶/۰	۹/۵	۱۲/۵	۱۶/۲	۲۰/۱
دما	۳۵/۶	۳۴/۰	۳۴/۵	۳۴/۳	۳۵/۰
شرایط	دمای ۳۵، قطع نیتروژن، و همزن با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه				

نتایج حاصل از این دما و دمای محیط برای مقایسه در شکل ۵- رسم شده است.



شکل ۵- بررسی اثر دما در دفع میزان اکسیژن محلول در ایزوپروپیل و وینیل استات مرک

همانطور که در شکل مشخص شده است، با افزایش دما میزان اکسیژن محلول در سیستم کاهش می‌یابد. به عبارتی دما خود کمک به خروج اکسیژن می‌نماید.

نتیجه‌گیری

به دلایل ذکر شده، قبل از ورود شروع کننده به سیستم از دبی تقریباً بالای نیتروژن برای اکسیژن زدایی، (مطابق با نتایج بدست آمده زمان ۱۵ دقیقه کافی است) تا رسیدن دمای سیستم به دمای حمام استفاده کرده و بعد از افزودن شروع کننده، سرعت نیتروژن را در کمترین میزان خود قرار دادیم. (۳ و ۱)

منابع و مراجع

1. stanley R.sandle. Polymer syntheses. III, (1980).
۲. مجید اشتاد. تابستان ۱۳۷۵. سنتز پلی وینیل استات به روش محلولی و بدست آوردن پارامترهای طراحی. پایان نامه کارشناسی ارشد. دانشگاه تربیت مدرس.
3. Timothy F. Mckenna. Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization .Part I.Vinyl Acetate J.Polymer Sci.Part A.37, 589-601, (1998).
۴. کلائی، محمد رضا، بررسی اثر دما و حلالها در پلیمریزاسیون محلولی وینیل استات و پلی وینیل الکل با میزان گروه های جانبی کم، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه تربیت مدرس، گروه مهندسی پلیمر، (۱۳۸۲).
5. Timothy F. Mckenna. Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization .Part I.Vinyl Acetate J.Polymer Sci.Part A.37, 589-601, (1998).
6. Hong Hua,Marc, off-Line Monitoring of Butyl Acrylate,Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate Homo-and Copolymerization in Toluene Using ATR-FTIR Spectroscopy; Polymer,42:6009-6018, A.Dube(2001).