

بررسی کوپلمر یزاسیون امولسیون بوتیل اکریلات - میتل متاکریلات در راکتور نیمه پیوسته

سعید پور مهدیان ، میر جواد حسینی ، فرامرز افشار طارمی

دانشگاه صنعتی امیر کبیر - دانشکده مهندسی پلیمر

First Author E _ mail : Pourmahd @ aut.ac.ir

چکیده

در اغلب موارد بدست آوردن کوپلیمر یک شکل و یکدست از موارد حائز اهمیت است. از روشهای بدست آوردن چنین ویژگی پلیمر یزاسیون نیمه پیوسته است که در آن مونومر بصورت تدریجی به عنوان خوراک به داخل راکتور اضافه می شود. در این پروژه بررسی روی عوامل مختلف موثر بر واکنش صورت گرفته و مشخص شد که در افزایش خوراک سدیم دی تیونیت باید طوری عمل کرد که میزان غلظت آن در هر لحظه در ظرف واکنش از پتاسیم پرسولفات بیشتر باشد و قسمت اعظم آن در مراحل پایانی برای جلوگیری از تشکیل ژل افزوده شود در ضمن استفاده از مخلوط امولسیفایری تأثیری در سینتیک واکنش نداشته بلکه در تغییر مقاومت پلیمر نسبت به آب مؤثر می اشد و افزایش هر چه بیشتر مقاومت پلیمر نسبت به در استفاده از امولسیفایرهای با H.LB پایین تر بیشتر نمود می کند.

واژه های کلیدی : کوپلیمر یزاسیون ؛ پلیمر یزاسیون ؛ بوتیل اکریلات ؛ میتل متاکریلات ؛ راکتور نیمه پیوسته

و 30 دقیقه داخل راکتور ریخته می‌شود. در پایان با افزایش ده درجه‌ای دمای واکنش، پلیمریزاسیون تکمیل می‌شود.

دستور العمل دو

در این روش نیز بر طبق جدول دو ابتدا مواد سورفاکتانت، آب، سولفات مس، سدیم دی تیونیت و مخلوط مونومرها به مقدار ذکر شده درون راکتور ریخته شده بقیه مراحل عین روش بیان شده در دستور قبلی دنبال می‌شود غیر از اینکه در این مورد خوراک در یک مرحله و در مدت زمان 80 دقیقه و بطور ملایم و پیوسته به راکتور اضافه می‌شود.

بررسی سینتیکی

رفتار سینتیکی واثردهما بر آن

بررسی اثر دما روی سینتیک واکنش با انجام سه آزمایش در دماهای 45°C ، 55°C ، 65°C مطابق دستور العمل یک انجام شد. شکل یک صفحه شش نمودارهای در صد تبدیل لحظه‌ای را برای سه آزمایش نشان می‌دهد.

در توجیه نمودارهای مشخص شده، می‌توان گفت با توجه به اینکه پتاسیم پرسولفات یک شروع کننده تجزیه گرمایی بوده و در اثر حرارت ایجاد درادیکهای آزاد شروع کننده واکنش می‌کند. پس افزایش دمای سیستم سرعت تجزیه شدن پرسولفات را تسریع بخشیده و عامل افزایش سرعت در اوایل واکنش شده است.

رفتار سینتیکی و اثر امولسیفایر بر آن

تصاویر دو و سه صفحه شش به ترتیب مقدار درجه تبدیل لحظه‌ای و کلی را برای کوپلیمریزاسیون امولسیون نیمه پیوسته انجام شده بر اساس دستور العمل یک به ترتیب برای امولسیفایر سدیم لوریل سولفات خالص و مخلوط آن با سدیم اولئات با نسبت 1:10 نشان می‌دهد.

فرایند کوپلیمریزاسیون امولسیونی تحت شرایط نیمه پیوسته محصولی با درصد تبدیل بالا که غلظت یک مونومر تشکیل دهنده کوپلیمر داخل راکتور با غلظت همان مونومر در ترکیب خوراک یکسان است، فراهم می‌کند [1 و 2].

بررسی‌های اولیه روی واکنش مورد مطالعه این پروژه با مطالعات نواک (Novak) که منجر به ارائه مدلی برای رشد و تجمع ذرات شد شروع شده [3] و با مطالعات اسوا (Asua) و همکارانش که نتیجه آن معلوم شدن تاثیر بسزای عامل انتقال زنجیر (CTA) روی هسته سازی ثانویه و تاثیر کم آن روی سرعت واکنش می‌باشد ادامه یافت [4].

الیاس انزوتا (Elias Unzueta) و جکونثین فورکادا (Jacquelin Forcada) بررسی اثر استفاده از مخلوط امولسیفایرهای آنیونی و غیریونی روی این واکنش به این نتیجه رسیدند که تعداد کل ذرات در طول واکنش در اثر افزایش امولسیفایر غیر یونی کاهش می‌یابد [5].

در این پروژه اثر نوع و طرز افزایش مواد افزودنی و روش پلیمریزاسیون روی کوپلیمریزاسیون بررسی شده است.

کوپلیمریزاسیون امولسیون نیمه پیوسته

حیدولهای یک و دو صفحه پنج آخر متن به ترتیب دستور العملهای بکار برده شده برای کوپلیمریزاسیون امولسیونی نیمه پیوسته بوتیل اکریلات - متیل متاکریلات را نشان می‌دهد.

دستور العمل یک

مطابق جدول یک ابتدا مواد ستون ظرف اولیه واکنش، داخل ظرف واکنش ریخته شده به مدت 20 دقیقه با سرعت 120 rpm به هم زده می‌شود. سپس با کاهش سرعت همزن به 70 rpm دمای راکتور را به 60°C رسانیده خوراک مراحل اول و دوم و سوم به ترتیب در 20، 30،

بررسی طیفهای FTIR

به منظور بررسی کیفی نمونه‌های تهیه شده، طیفهای FTIR نمونه‌های آماده شده در شکلهای چهار و پنج صفحه هفت آمده شده‌اند. با مقایسه شکلهای مذکور ملاحظه می‌شود که تفاوت خیلی کمی از نظر ارتفاع و محل قرار گرفتن پیکهای جزئی وجود دارد. ملاحظه باندهای جذبی حاصل ارتعاشات کششی C-H در ناحیه عمومی $(2480-3000)cm^{-1}$ با توجه به اینکه مطالعه بر روی تعداد زیادی از هیدو کربنهای اشباع دارای گروههای متیلن و متیل در تمام موارد دو باند مجزا در ناحیه مذکور نشان می‌دهند که باند اولی از تعاشات کششی غیرمقارن و باند دوم (مربوط به طول موج کوتاهتر) از ارتعاشات کششی مقارن ناشی می‌شود به همراه باند جذبی قوی حاصل از ارتعاشات کششی C=O با توجه به محل نسبتاً ثابت این باند شدت زیاد و آزادی از تداخل با باندهای دیگر در ناحیه $(1540-1870)cm^{-1}$ و عدم وجود باندهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی C=C اولفینهای غیر مزدوج با توجه به اینکه باندی با شدت متوسط و گاهی ضعیف در ناحیه کششی $(1640-1660)cm^{-1}$ نشان می‌دهد. مشخصات پلیمر سنتز شده در نمونه جامد به اثبات می‌رسد.

بررسی طیفهای GPC

طیفهای GPC نمونه‌های آماده شده از پلیمرهای سنتز شده توسط روشهای یک و دو و مشخصات آنها به ترتیب در شکلهای شش و هفت و جدول سه در صفحات هشت و پنج آورده شده است. تشابه نسبی دو پلیمر اولین مشخصه دو شکل می‌باشد ولی تیز بودن منحنی مربوط به نمونه فراهم شده توسط روش یک، محدود بودن گستره جرمهای ملکولی حاصل این روش نسبت به روش دوم را بدست می‌دهد که محصول مطلوبتری نیز می‌باشد.

مقایسه تصاویر نشان می‌دهد همراستا با کاهش غظت امولسیفایر سدیم لوریل سولفات، مقدار درصد تبدیل لحظه‌ای نیز کاهش یافته است و این عامل اثر خود را روی درصد تبدیل کلی نیز تا حدودی نشان داده است، بنابراین به نابه تصاویر بالا در این آزمایشها ماهیت و طبیعت امولسیفایر بکار برده شده اثر محسوسی روی سینتیک و نمودارهای درصد تبدیل لحظه‌ای و کلی نداشته است.

امولسیفایر و تاثیر آن روی مقاومت پلیمر

در سری آزمایشات انجام گرفته برای بررسی قدرت ثبات شستشویی و مقاومت آنها نسبت به آب معلوم شد که استفاده از مخلوط امولسیفایری با H.L.B پایین قدرت ثبات شستشویی نمونه را بالا می‌برد. چنانچه نمونه شامل مخلوط دو امولسیفایر در مدت بیشتر از 24 ساعت ژله‌ای شده ولی نمونه شامل امولسیفایر S.L.S در مدتی کمتر از 24 ساعت در اثر برخورد با آب ژله‌ای می‌شود.

بررسی اثر ترتیب افزایش خوراک

در این مورد مقایسه نتایج حاصل از بررسی دو محصول حاصل شده از دو روش ارائه شده در جداول یک و دو معلوم شد پلیمر محصول روش سنتزی دوم دارای اندازه ذرات بزرگتر و نفوذ پذیری کمتر می‌باشد که نسبت به محصول بدست آمده از روش اول نا مطلوبتر می‌باشد، عامل دیگر موثر در این فرایند زمان افزایش سدیم دی تیونیت بعنوان خوراک است، سدیم دی تیونیت هم به عنوان خارج کننده اکسیژن عمل کرده و هم به عنوان احیاء کننده با آغازگر سیستم شروع کننده، زوج رودکس تشکیل داده باعث کاهش دمای لازم برای انجام پذیری واکنش می‌شود، بررسی‌ها نشان می‌دهد عدم دقت در زمان افزایش سدیم دی تیونیت مخصوصاً در مراحل پایانی واکنش می‌تواند تشکیل شدن ژل را سریع تر کرده و از ادامه یا تنن پلیمریزاسیون جلوگیری کند.

بنظر می‌رسد روش اول پلیمریزاسیون با افزایش خوراک مرحله دوم (امولسیفایر و غیره) سایتهای فعال واکنش را کنترل کرده و باعث پدید آمدن پیک شارب تر شده است.

نتیجه گیری

سنتز کوپلیمر بوتیل اکریلات - متیل متاکریلات و بررسی عوامل موثر بر این سنتز از اهداف پروژه حاضر بود که مشخص شد، اولاً در مراحل افزایش خوراک تمام مواد قبل از افزایش بایستی کاملاً بصورت محلول بوده و در طرز افزایش سدیم دی تیونیت باید دقت شود که قسمتی از آن در اوایل واکنش، بصورت آهسته همراه پتاسیم پرسولفات و بقیه در مراحل پایانی شارژ بصورت یکجا به محیط عمل اضافه شود. در تهیه این کوپلیمر هر چه دمای واکنش افزایش یابد به موازات آن واکنش سریعتر پیش رفته و در عوض کنترل دمایی واکنش حالتی سخت تر به خود می‌گیرد. پس بهتر است دمای متعادل برای این منظور در نظر گرفته شود. نقطه مورد توجه دیگر تاثیر استفاده از انواع امولسیفایرها با H.L.B های متفاوت بر روی مقاومت پلیمر محصول می‌باشد، بطوریکه افزایش مقاومت پلیمر نسبت به آب، همزمان با کاهش هر چه بیشتر H.L.B امولسیفایر بکار برده شده برای سنتز پلیمر بدست می‌آید، اما ماهیت و طبیعت امولسیفایر اثر کلی روی سی نتیک واکنش نشان نمی‌دهد.

در کل پس از بررسی شرایط گوناگون حاکم بر واکنش استفاده از مخلوط امولسیفایری اولئات سدیم و سدیم لوریل سولفات با نسبت 1 به 10 و مونومرهای بوتیل اکریلات و متیل متاکریلات با نسبت 1/8 و 1 در واکنش بهترین محصول ممکن را فراهم می‌کند.

بررسی طیفهای N.M.R

تصاویر هشت ونه صفحه نه طیفهای N.M.R نمونه‌های آماده شده از روشهای سنتزی یک و دو را نشان می‌دهد.

نتایج بررسی طیفهای مربوط با توجه به اینکه عمل جفت شدن اسپین - اسپین معمولاً در فاصله بیش از سه پیوند موثر نیست حاکی از آن است که جذب مربوط در $(0/5-1)ppm$ به گروههای متیل انتهایی بوتیل اکریلات مربوط می‌باشد، از طرف دیگر گروههای متیل و متین و متین وصل شده به گروههای کربونیل به ترتیب جذبهایی در نواحی $2/1ppm$ ، $2/3ppm$ و $2/7ppm$ دارند و در صورت اتصال به کربونیل توسط یک کربن واسطه به ترتیب در نواحی حدودی $05ppm$ ، $1/55ppm$ و $1/95ppm$ جذبهایی خواهند داشت، با توجه به موارد مذکور انتظار می‌رفت کوپلیمر حاصل پیکهای جذبی بیشتر از حدود $3ppm$ چنانچه در تصویر هشت مشخص شده، نداشته باشد و این در حالی است که تصویر نه باندهای جذبی مربوط به میدانهای بالاتر را نیز مشخص کرده است.

تصور می‌شود نیز این پراکندگی دو مونومر در کوپلیمر حاصل روش یک از پراکندگی دو مونومر در کوپلیمر حاصل روش دو بهتر و مطلوبتر باشد. و این پراکندگی بیشتر در پیکهای مربوط به میدانهای بالاتر از $3ppm$ که احتمالاً بدلیل تداخل هیدروژنهای متیل انتهایی بوتیل اکریلات با کربونیل متیل متاکریلات مجاورشان باشد بیشتر نمود می‌کند.

جدول 1 - دستور العمل یک برای تهیه کوپلیمر بوتیل اکریلات - متیل متا کریلات

نام ماده	ظرف اولیه واکنش	خوراک 1 -	خوراک 2 -	خوراک 3 -
آب مقطر (g)	84/3	4/8	14	9/6
امولسیفایر (g)	2/668	—	1/922	—
آنتی فوم (g)	0/25	—	0/15	—
بوتیل اکریلات (g)	5	24	—	24
متیل متا کریلات (g)	2	12	—	14
پتاسیم پرسولفات (g)	—	0/06	—	0/066
سدیم دی تیونیت (g)	0/07	—	—	0/074
سولفات مس (g)	0/0008	—	—	—

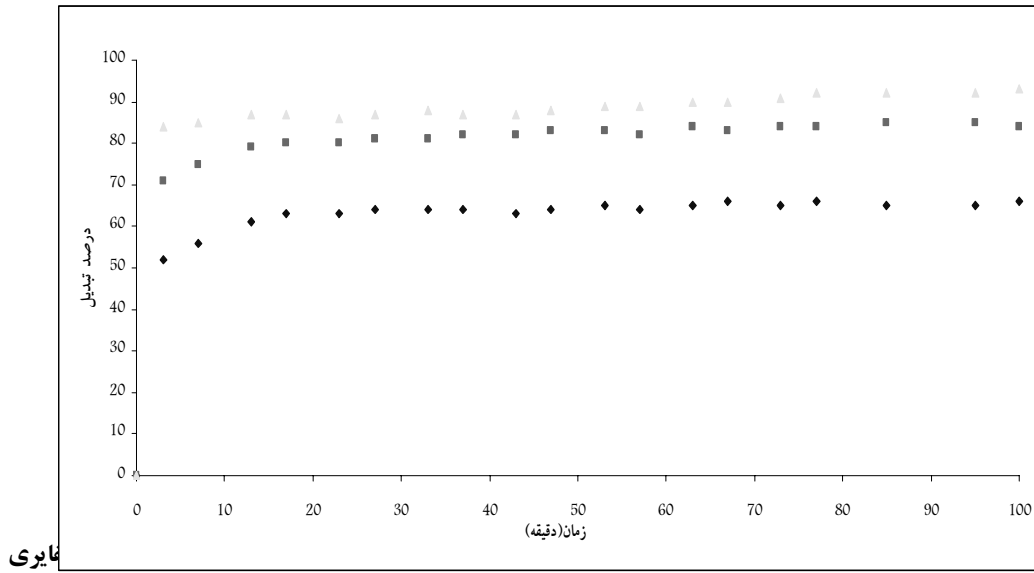
2

نام ماده	ظرف اولیه واکنش	خوراک
آب مقطر (g)	97/4	14/4
امولسیفایر (g)	4/8	—
آنتی فوم (g)	0/4	—
بوتیل اکریلات (g)	5	48
متیل متا کریلات (g)	2	26
پتاسیم پرسولفات (g)	—	0/126
سدیم دی تیونیت (g)	0/07	0/074
سولفات مس (g)	0/0008	—

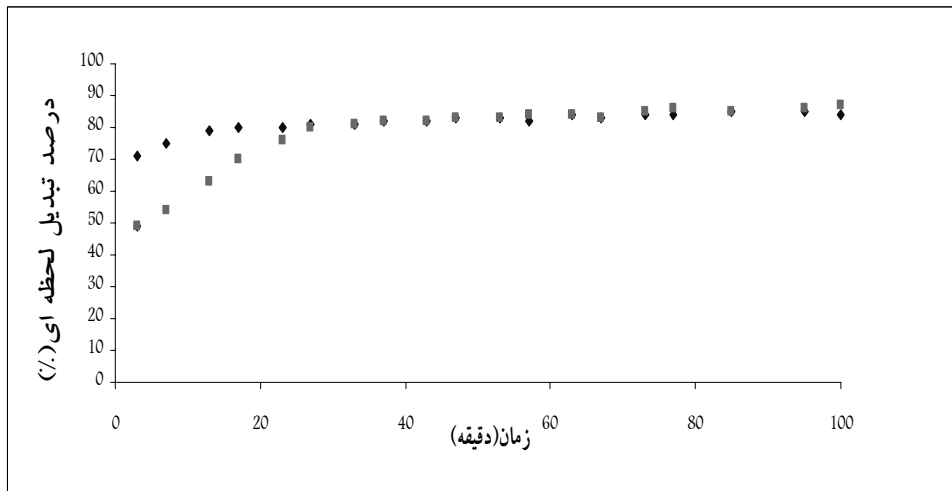
مشخصات کوپلیمر	کوپلیمر سنتز شده بروش 1	کوپلیمر سنتز شده به روش 2
M_n	125044	167592
M_w	599698	610848
M_z	1281814	1332280
M_v	599698	610848
Pd	4/7	3/6

- [1] Ring.W , Dechem – Monographien , 25 , 113 , (1972)
- [2] Snupark . J , Angew . Jr , Markromol . Chem , 25 , 113(1972)
- [3] Novak . R . W , Adv . Org . Coat . Sci . Technol . ser , 10 , 54 (1988)
- [4] Sayer . C . Lima . E . L , Pinio . J . C , Arzamendi . G , Asua. J . M , J. Polym . Sci . PartA . Polym . Chem , 38 , 367 – 375, (2000)
- [5] Elias Unzueta and JacQueline Forcada , Polymer . 36 , 22 , 4301 – 4308 (1995)

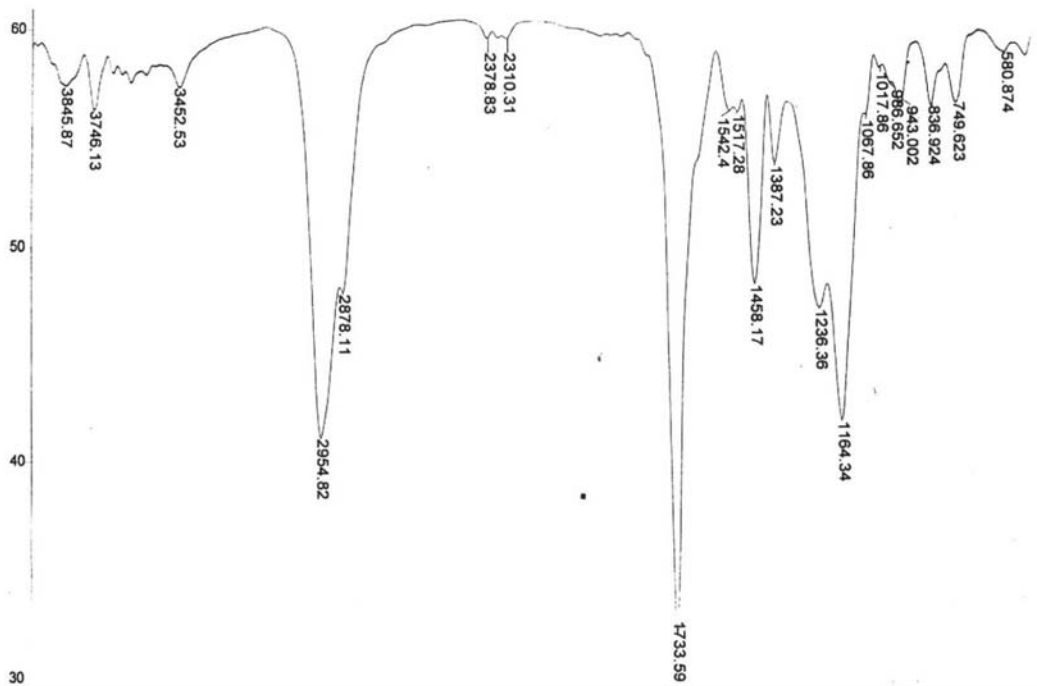
شکل 1 - نمودار لحظه‌ای نسبت به زمان در سه دمای مختلف $45^{\circ}C$, $55^{\circ}C$, $65^{\circ}C$



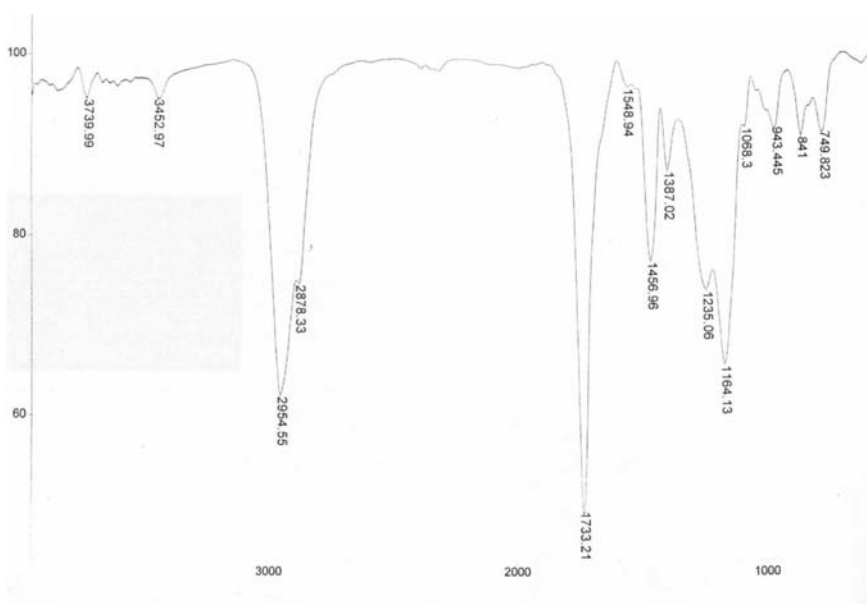
Naoleate و S.L.S به نسبت 1 : 10



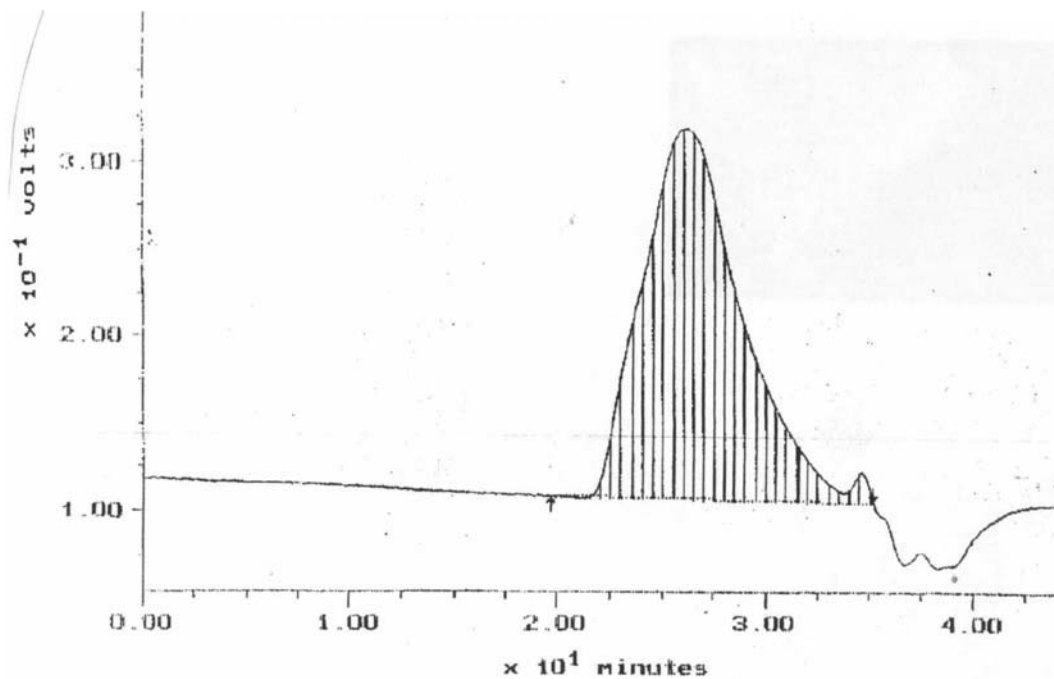
شکل 3 - طیف FTIR مربوط به نمونه پلیمر تهیه شده بر روش یک



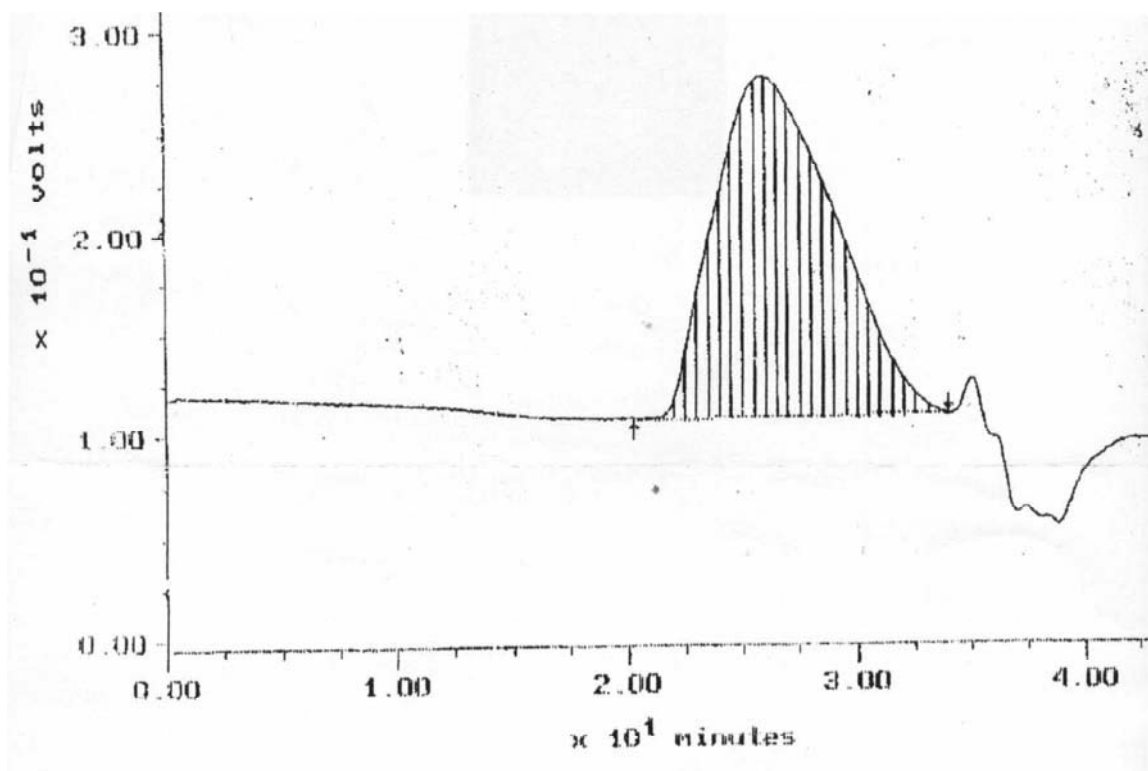
شکل 4 - طیف FTIR مربوط به نمونه پلیمر تهیه شده بر روش دو



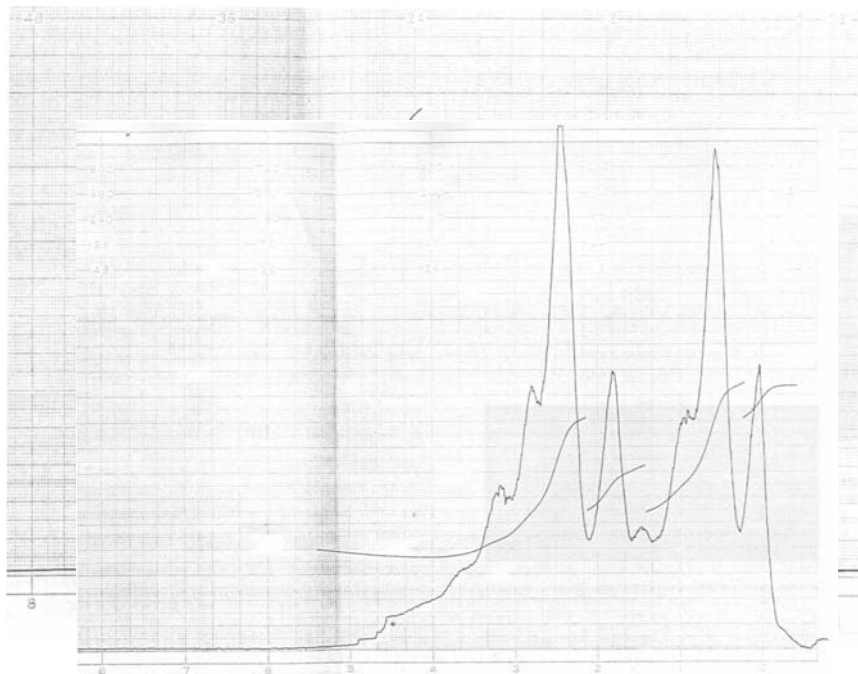
شکل 6 - طیف GPC نمونه فراهم شده بروش سنتزی یک



شکل 7 - طیف GPC نمونه فراهم شده بروش ستتری دو



شکل 8 - طیف N.M.R نمونه فزاهم شده بروش ارائه شده در جدول یک



شکل 9 - طیف N.M.R نمونه فزاهم شده بروش ارائه شده در جدول دو