بررسی موضوعی مواد و فرآیند آهار

پلیمرهای وینیل استات (بخش دوم)

ترجمه و تألیف: مهندس خشایار مهاجر شجاعی

نتایج طیف سنجی NMR در مورد پلی وینیل استات (PVA) موجود در محلول تتراکلرید کربن در دمای ۱۱۰ درجه سانتیگراد نمایانگر وجود جذب در طول موج δ ۴/۸۶ از پروتون متین می باشد. جذب های صورت گرفته (پیک های موجود) در طول موج های δ ۱/۹۸ ، δ ۱/۹۶ و δ ۱/۹۴ مربوط به رزونانس های ایزوتاکتیک، هتروتاکتیک و سیندیوتاکتیک گروه های عاملی متیل استاتی و پیک های جذب واقع در طول موج δ ۱/۷۸ مربوط به گروه های متیلن می شود.

PVA تهیه شده از طریق پلیمریزاسیون به روش رادیکال آزاد به صورت اتاکتیک و غیر کریستالی (غیر بلوری) می باشد. طیف سنجی NMR کوپلیمرهای اتیلن وینیل استات از روال فوق الذکر تبعیت می نماید.

طیف سنجی IR تهیه شده از کوپلیمرهای وینیل استات مستقل از هموپلیمرهای وینیل استاتی بوده که این نیز وابسته به ماهیت کومونومرها و نسبت های ترکیبی شان می باشد.

خصوصیات شیمیایی پلی وینیل استات ها (PVA) وابسته به استرهای آلیفاتیک موجود در ساختار مولکولی PVA می باشد و در اثر هیدرولیز اسیدی و بازی PVA، PVA و اسید استیک یا استات های بازی تولید می شود. PVA به صورت تجاری، از واکنش دادن استرهای کاتالیز شده با متانول متیل استات تولید می شود که از این ماده به طور وسیع در تولید پلیمرهای وینیل استاتی استفاده می شود. در این راستا خصوصیات شیمیایی PVA از طریق فرآیند کوپلیمریزاسیون ماده (مونومر) مذکور اصلاح می شود. حال اگر کومونومرهای به کار رفته دارای گروههای اسید کربوکسیلیک و یا اسید سولفوریک باشند، کوپلیمر حاصله از قابلیت انحلال در محلول های رقیق بازی و یا آمونیاک برخوردار می گردد. در این راستا کوپلیمرها از سازگاری بهتری با فلزات (در مقایسه با هموپلیمرها و یا کوپلیمرهای خنثی) برخوردار بوده که این نیز ناشی از واکنش میان گروه های اسیدی و سطوح فلزی است.

بسیاری از خصوصیات PVA و امولسیون های کوپلیمری مختلف، با توجه به خصوصیات پلیمرهای خالص محتوی سنجیده شده، در این میان عواملی چون حالت (فاز) محلول و محتویات موجود در آن از اهمیت بسزایی برخوردار می باشد. مقدار وزن مخصوص برای تمام امولسیون های پلیمری موجود در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد در حدود ۱/۱ بوده، و رسوبات مونومری حاصله که بوی مطبوعی دارند و از ثبات کافی در برابر عوامل مختلف از قبیل دمش بخار و غیره برخوردار نمی باشد. در این راستا مقادیر ناچیز از اسید استیک به راحتی به وسیله مواد بازی همچون آمونیاک، بی کربنات سدیم و یا تری اتانول آمین خنثی شده، با از بین رفتن مونومرهای آزاد، PH امولسیون حاصله در حدود ۷ تنظیم می گردد.

در تولید پلیمرهای PVA با ویژگی های بهینه، عواملی چون غلظت مونومر، نوع کلوئید پشتیبان، نوع امولسی فایر و تر کننده ها، روش های پلیمریزاسیون و عملیات آماده سازی قبلی دارای تأثیر بسزایی است، از جمله خصوصیات مربوط به پلیمرها (PVA) می توان به اندازه متوسط ذرات و محدوده آن، وزن مولکولی پلیمر، مقدار PH، ویسکوزیته محلول مایع در مایع (امولسیون)، بار ذرات، میزان چسبندگی، سرعت تغذیه مواد اولیه، ثبات حلال ها، خصوصیات فیلم، ثبات در برابر آب، قابلیت انبار شدن، قابلیت های یخ بستن، خواص مکانیکی اجزاء تشکیل دهنده و نوع ترکیب به کار رفته اشاره نمود.

در تهیه مواد رزینی مانند PVA، از یک سری مواد تعاونی مانند Plasticizer (روان کننده ها)، سفت کننده ها، حلال ها، رنگدانه ها و بسیاری از رنگزاها استفاده شده و در استفاده از این مواد می بایست دقت بسیاری به عمل آورد. تولید کنندگان مواد رزینی می بایست به موارد مذکور توجه ویژه داشته تا بتوان مواد رزینی با خواص بهینه تولید نمود.

از Plasticizer (روان کننده ها) جهت ایجاد قابلیت انحلال پذیری در فیلم های خشک شده استفاده می شود. ماده تعاونی مذکور عموماً قبل از

◀ شکل گیری فرمول نهایی به محلول رزینی حاصل اضافه نمی شود. در این میان حضور ماده تعاونی مذکور منجر به تأثیر منفی بر ثبات پلیمرهای رزینی به خصوص در هوای سرد می شود.

در سطوح حاوی محلول های امولسیونی، حرارت دهی منجر به تبخیر آب و نتیجتاً متخلخل شدن سطوح می شود. اتصال ذرات به یکدیگر و به هم پیوسته شدن ذرات منجر به ایجاد پوشش های پیوسته و با ثبات می گردد. از جمله تأثیرات دیگر مواد روان کننده می توان به بهبود شفافیت و مقاومت فیلم های حاصله در برابر آب اشاره نمود. فیلم های امولسیونی حاوی پلی وینیل الکل در اثر تماس با آب به حالت امولسیونی درآمده و تنها محلول های حاوی مقادیر نسبتاً زیاد روان کننده و یا حلال به حالت امولسیونی اولیه بر نمی گردند.

فیلم های روان شده از ثبات بالا و انعطاف پذیری مطلوب در دماهای عادی برخوردارند. عواملی همچون نور، اکسیژن، کلر، محلول های رقیق اسیدی، بازی و نمک ها فاقد تأثیر بر فیلم های PVA می باشند، اما عواملی مانند مواد روغنی، چربی ها، واکس ها و گریس ها دارای تأثیر بسزایی بر کیفیت فیلم های حاصله دارند. حلال هایی از قبیل استون، الکل، اتیل استات، بنزن و تولوئن منجر به انحلال و یا تورم این فیلم ها می شوند. از جمله خواص ویژه و مهم فیلم PVA قابلیت نفوذ بخار آب به آنهاست. نفوذ بخار به داخل فیلم PVC باعث قرارگیری یا اتصال بهتر فیلم بر روی سطوح مرطوب همراه با حبس رطوبت گذرنده از فیلم (بدون کنده شدن و یا طبله کردن فیلم های PVC) می گردد. با توجه به محاسبات انجام شده، میزان نفوذ بخار آب در فیلم هایی به ضخامت ۰/۰۲۵ میلیمتر در دمای ۴۰ درجه سانتیگراد برابر ۲/۱ Gr/hm2 می باشد.

فرآیندهای پلیمریزاسیون

به طور کلی، استات وینیل به روش های مختلفی همچون روش های bulk، محلول، سوسپانسیون و امولسیون پلیمریزه شده و PVC تولید می شود. بیش از ۹۰٪ از رزین های پلیمری بر پایه وینیل استات به روش امولسیون از مونومر وینیل استات تهیه می شوند.

تحقیقات زیادی به منظور تفسیر تکنولوژی مذکور انجام شده و دستورالعمل ها و روش های تهیه به طور مبسوط در بروشورهای مربوط به نحوه تولید مواد مونومری توضیح داده شده است.

امولسیون حاصله عموماً به صورت محلول های شیری رنگ حاوی ۵۵٪ وزنی پلی وینیل استات بوده، محلول یا امولسیون حاصله حاوی موادی چون آب و مقادیر ناچیز ترکننده و یا کلوئیدهای پشتیبان می باشد. از جمله مزیت های مربوط به استفاده موارد مذکور می توان به عدم نیاز به مواد یا حلال های گران، دارای بو، سمی و دارای قابلیت اشتعال و عدم نیاز به بازیافت حلال های فوق می باشد. مواد مذکور دارای کاربری آسان بوده و پاک نمودن تجهیزات مذکور به وسیله آب امکان پذیر می باشد.

امولسیون ها حاوی مقدار زیادی مواد جامد دارای سیالیت مطلوب بوده، میزان ویسکوزیته امولسیون ها مستقل از وزن مولکولی رزین می باشد. در دستورالعمل تهیه امولسیون از موادی چون مونومر، آب، مواد کلوئیدی محافظ یا سطح فعال، آغازگر، بافر و تنظیم کننده وزن مولکولی استفاده می شود.

مونومر موجود در امولسیون حاوی ۵۵٪ وزنی مواد جامد می باشد. بسیاری از مواد مونومری موجود دارای قابلیت کوپلیمره شدن با وینیل استات به روش امولسیون بوده، از جمله کومونومرهای دارای قابلیت کوپلیمره شدن با وینیل استات می توان به اتیلن، دی متیل مالنات، وینیل لورات و ... اشاره نمود. وینیل هیدروژن مالنات و وینیل هیدروژن فرمات به عنوان کومونومر عمل نموده و دارای قابلیت کوپلیمره شدن با وینیل استات می باشد.

از کومونومرهای خنثی جهت کاهش در میزان دمای شکنندگی و ترد شدن پلیمرها استفاده شده، در بسیاری از موارد کاربردی نیاز به ایجاد انعطاف پذیری در پلی وینیل استات می باشد. از مونومرهای حاوی گروه های اسیدی جهت ایجاد کوپلیمرهای محلول در مواد قلیایی استفاده شده، از جمله محلول های قلیایی می توان به محلول آمونیاک اشاره نمود. جهت افزایش در میزان نرمی و انعطاف پذیری کوپلیمرهای وینیل استات از مواد پلاستیسایزر استفاده شده، از جمله پلاستیزرهای مورد استفاده می توان به دی بوتیل فتالات، تری کرسیل فسفات اشاره نمود.

ایجاد حالت پلاستیکی و قابلیت انعطاف پذیری در فیلم های حاصل از کوپلیمرهای وینیل استاتی به وسیله عملیات کوپلیمریزاسیون و یا به واسطه مواد افزودنی بهبود یافته که این نیز دارای تأثیر بسزایی در کیفیت آهار می باشد.

میزان تسهیل در آمیزش و خصوصیات تر کنندگی امولسیون های پلیمری مرتبط با درجه نرمی و ماهیت شیمیایی پلاستیسایزرها داشته، از جمله کومونومرهای دارای قابلیت شکل پذیری می توان به اتیلن اشاره نمود. کوپلیمریزاسیون وینیل استات یا اتیلن منجر به ایجاد کوپلیمرهایی دارای قابلیت شکل پذیری مطلوب می گردد. ■