

## Investigating the reduction of the time of suspension polymerization of vinyl chloride monomer using a mixture of initiators containing cobalt catalyst Abstract

Sahar Mohammadrezaei<sup>1,\*</sup>, Ataollah Kamyabi<sup>1</sup>, Reza Darvishi<sup>2</sup>,  
Amin Abolghasemi Mahani<sup>1</sup>

1- Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Bahonar University of Kerman,  
Kerman, Iran

2- Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

### Abstract

In this study, the possibility of increasing the productivity of batch reactors for the polymerization of vinyl chloride using cobalt catalyst was investigated. This method led to a 33% reduction in polymerization time and the production of a product with K-values equal to the product of polyvinyl chloride polymer (PVC). Under the conditions of using cobalt catalyst, the reaction rate was higher at the beginning of the reaction and gradually decreased at the end of the reaction. The experimental and simulated profiles were run in a 15-liter reactor and the product properties were measured. The effect of the cobalt catalyst on properties such as particle size distribution of PVC powder, porosity of powder, apparent density, shape and structure of internal and external shell of particles and average molecular weight was investigated. Measurements of molecular weight distribution show that the average molecular weight and dispersion index, despite having the same K-values, are not affected by the conditions under which the cobalt catalyst is used. The absorption percentage of the softener increases. SEM images show that under cobalt catalyst conditions, more spherical and porous particles are produced, which is the reason that the three-dimensional aggregation of the particles occurs faster, which leads to more porosity inside the particles. The effect of using a cobalt catalyst on the thermal stability of polyvinyl chloride product was investigated according to DSC and TGA analysis, which causes a slight decrease in stability, but the amount of decrease does not cause a disturbance in the downstream processes.

### Keywords

Polyvinyl Chloride - Cobalt catalyst - Vinyl chloride- Reduced reaction time

### Article history:

Received: 03-10-2024

Accepted: 15-10-2024

### Corresponding author:

\*sahar8276.m.mo@gmail.com

## بررسی کاهش مدت زمان پلیمریزاسیون تعلیقی مونومر وینیل کلراید با استفاده از مخلوط آغازگرها حاوی کاتالیزور کبالت

سحر محمدرضایی<sup>۱\*</sup>، عطاالله کامیابی<sup>۱</sup>، رضا درویشی<sup>۲</sup>، امین ابوالقاسمی ماهانی<sup>۱</sup>

۱- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده فنی مهندسی باهنر کرمان، کرمان، ایران

۲- گروه آموزشی نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

چکیده

در این مطالعه، امکان افزایش تولید در راکتورهای نوبتی برای پلیمرشدن وینیل کلراید با استفاده از کاتالیزور کبالت بررسی گردید. این روش منجر به کاهش ۳۳٪ مدت زمان پلیمریزاسیون که با استفاده از کاتالیزور کبالت زمان واکنش از ۳۸۰ دقیقه به ۲۵۰ دقیقه رسیده است. تولید محصول با مقادیر K-Value برابر با محصول تولیدی پلیمر پلی‌وینیل کلراید (PVC) شد که مقدار K-Value در نمونه با کاتالیزور کبالت ۷۰/۲ و در مقایسه مقدار ۷۰ در نمونه بدون کاتالیزور می‌باشد. در شرایط استفاده از کاتالیزور کبالت، سرعت در اوایل واکنش بالاتر بوده و سپس بتدریج در انتهای واکنش کاهش یافته است. پروفایل آزمایشی و شبیه‌سازی شده در یک راکتور ۱۵ لیتری اجرا و خواص محصول اندازه‌گیری گردید. در نمونه با کاتالیزور کبالت، درصد تبدیل به ۹۵٪ رسیده است در حالی که در نمونه بدون کاتالیزور این مقدار ۹۰٪ بوده است. تأثیر کاتالیزور کبالت بر روی خواص نظیر توزیع اندازه ذرات پودر PVC، تخلخل پودر، دانسیته ظاهری، شکل و ساختار داخلی، پوسته خارجی ذرات و متوسط وزن مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. تخلخل در نمونه با کاتالیزور کبالت به ۰/۳۲ میلی لیتر بر گرم افزایش یافت در صورتی که در نمونه بدون کاتالیزور کبالت ۰/۲۷ میلی لیتر بر گرم می‌باشد. اندازه‌گیری توزیع اوزان مولکولی نشان می‌دهد که متوسط اوزان مولکولی و شاخص پراکندگی، با مقادیر K-Value یکسان، تحت تأثیر شرایط استفاده از کاتالیزور کبالت نمی‌باشد. درصد جذب نرم‌کننده افزایش می‌یابد و همچنین در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد که در مواقع استفاده از کاتالیزور کبالت، ذرات کروی و متخلخل تری را تولید می‌کند که دلیل آن، سرعت بالای تشکیل ذرات اولیه بوده که منجر به تخلخل بیشتر درون ذرات می‌شود. تأثیر استفاده از کاتالیزور کبالت بر پایداری حرارتی محصول پلی‌وینیل کلراید با توجه به آنالیزهای کالریمتری روبشی تفاضلی و گرموزن سنجی مورد بررسی قرار گرفت که سبب کاهش پایداری می‌شود اما مقدار کاهش آن خللی در فرآیندهای پایین دستی ایجاد نمی‌کند.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۶/۱۲

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۶/۲۴

پلی وینیل کلراید-کاتالیزور کبالت- وینیل کلراید-کاهش مدت زمان واکنش

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

پلی وینیل کلراید<sup>۱</sup> (PVC) یکی از پرکاربردترین پلیمرهای سنتزی در صنایع مختلف از جمله ساختمان‌سازی، بسته‌بندی، تجهیزات پزشکی و خودروسازی است. این پلیمر به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد خود از جمله مقاومت در برابر خوردگی، عایق بودن در برابر الکتریسیته، و قابلیت فرآیندپذیری بالا، جایگاه ویژه‌ای در بازار جهانی دارد [۸، ۹]. پلیمریزاسیون وینیل کلراید (VCM) به روش تعلیقی یکی از مهم‌ترین روش‌های صنعتی تولید PVC است که به دلیل کنترل مناسب اندازه ذرات، توزیع یکنواخت گرمای تولیدی و قابلیت تنظیم خواص نهایی محصول، مورد توجه قرار گرفته است [۱۰].

در سال‌های اخیر، مطالعات گسترده‌ای در زمینه بهبود تولید و کاهش زمان پلیمریزاسیون تعلیقی مونومر وینیل کلراید انجام شده است. افزایش سرعت پلیمریزاسیون نه تنها موجب افزایش بازده تولید می‌شود، بلکه کاهش مصرف انرژی و بهینه‌سازی فرآیند تولید را نیز به همراه دارد. از جمله روش‌های مرسوم برای افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌توان به استفاده از آغازگرهای فعال‌تر، بهبود انتقال حرارت در راکتور، و کاهش تأثیرات مهاری مونومرها و محصولات جانبی اشاره کرد. در این راستا، استفاده از مخلوط آغازگرها به‌عنوان یکی از روش‌های نوین برای تسریع پلیمریزاسیون تعلیقی مطرح شده است [۱۱، ۱۲].

یکی از مهم‌ترین عواملی که بر کارایی راکتورهایی که در آن‌ها واکنش‌های گرمازا صورت می‌گیرد، تأثیر دارد، توانایی آن‌ها در دفع حرارت است. این قابلیت مستقیماً بر سرعت واکنش‌های شیمیایی تأثیر می‌گذارد. برای مدیریت میزان حرارت و جلوگیری از افزایش بیش از حد دما، راکتورها معمولاً با استفاده از یک پوشش خنک‌کننده (ژاکت) و موانعی به نام بافل خنک می‌شوند که در آن‌ها آب سرد با سرعت معین و به گونه‌ای بهینه جریان دارد تا دما را در حد مطلوب نگه دارد [۱، ۲]. در مطالعات صورت گرفته به منظور ارتقاء کارایی انتقال حرارت در راکتورها، روش‌هایی نظیر ساخت ژاکت خنک‌کننده با سطوح وسیع‌تر برای تبادل حرارتی، پاک‌سازی شیمیایی سطح داخلی ژاکت با بهره‌گیری از ترکیبات شیمیایی منحصربه‌فرد، افزایش نسبت طول به قطر در راکتورها، به کارگیری لوله بازگشت دما خارج از محفظه واکنش<sup>۲</sup>، استفاده از کندانسور بازگشتی (رفلاکس)، تقویت جریان مبرد و کاهش ضخامت ژاکت خنک‌کننده مورد بررسی قرار گرفته است [۳]. وینولیت<sup>۳</sup> موفق به توسعه نوعی راکتور نوآورانه شده است

که با بهره‌گیری از یک سیستم انتقال حرارت پیشرفته و پوشش خاص، کارایی بسیار بالایی در انتقال حرارت دارد. این فناوری جدید، انتقال حرارت را تا حدود ۱۸۵ درصد نسبت به روش‌های معمول بهبود می‌بخشد، که این امر منجر به افزایش قابل توجه تولید تا ۷۸ درصد در مقایسه با راکتورهای استاندارد می‌گردد [۴]. پینتو<sup>۴</sup> با بهره‌گیری از یک مدل ریاضی خاص، اثبات کرد که استفاده از ترکیب بهینه‌ای از آغازگرها می‌تواند بر پایه همان منطبق، مدت زمان لازم برای پلیمریزاسیون VCM را تا سی درصد در مقایسه با سیستمی که تنها از یک آغازگر استفاده می‌کند، کاهش دهد. آزمایش‌های مرتبط با این مطالعه در یک راکتور با حجم بیست متر مکعب نیز صورت گرفت [۵].

در این تحقیق، به بررسی کاهش زمان پلیمریزاسیون تعلیقی مونومر وینیل کلراید با استفاده از مخلوط آغازگرها با کاتالیزور کبالت پرداخته می‌شود. استفاده از کبالت به‌عنوان یک فعال‌کننده و آغازگر هم‌زمان، موجب تسریع واکنش پلیمریزاسیون و بهبود کنترل فرآیند می‌شود. این رویکرد نوآورانه، امکان کاهش قابل توجه زمان پلیمریزاسیون و در نتیجه افزایش پروداکتیویته را فراهم می‌آورد. کبالت در فرآیند پلیمریزاسیون به‌عنوان یک کاتالیزور و آغازگر عمل می‌کند. کبالت در مرحله اولیه پلیمریزاسیون (هسته گذاری و رشد زنجیرهای پلیمری) نقش اصلی دارد. مکانیسم آن به این صورت است که رادیکال‌های آزاد را تولید می‌کند که باعث تسریع واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌شود [۱۵، ۱۶]. رادیکال‌های آزاد کبالت با مونومر وینیل کلراید (VCM) واکنش می‌دهند و زنجیره‌های پلیمری را آغاز می‌کند. روش‌های دیگر جهت افزایش تولید عبارتند از: (۱) افزایش دمای واکنش که باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون می‌شود، اما کنترل دقیق دما برای جلوگیری از تولید محصولات جانبی نامطلوب و تخریب حرارتی ضروری است. این روش ممکن است منجر به ناپایداری محصول می‌شود. (۲) استفاده از آغازگرهای فعال‌تر می‌تواند سرعت شروع واکنش را افزایش دهند. اما معمولاً این روش می‌تواند به افزایش هزینه‌های مواد اولیه منجر شود و در برخی موارد، کنترل دقیق‌تر فرآیند را نیاز دارد [۱۴، ۱۷]. به طور کلی، کبالت در پلیمریزاسیون وینیل کلراید تأثیر زیادی بر کاهش مدت زمان واکنش و ایجاد ساختارهای متخلخل‌تر و کوچک‌تر دارد. این تغییرات بیشتر در سطح فیزیکی ذرات و سرعت واکنش مشاهده می‌شوند، شایان ذکر است که سبب تغییرات در ساختار مولکولی و تاکتیسیته زنجیره‌های PVC نمی‌باشد.

- 1- Polyvinyl chloride
- 2- External Loop
- 3- Vinnolit

## ۲- آزمایش‌ها

### ۲-۱- مواد

تمامی مواد شیمیایی مورد استفاده و شرایط عملیاتی واکنش در این پروژه جهت آزمایشات پلیمریزاسیون تعلیقی وینیل کلراید مطابق دستورالعمل تولید، پلی وینیل کلراید (PVC) گرید S-70 مجتمع پتروشیمی آبادان با راکتور ۶۳ متر مکعب می‌باشد که در جدول ۱-۲ به آن اشاره شده است همچنین قابل ذکر است که تمامی شرایط عملیاتی و مقادیر مواد شیمیایی جهت استفاده در این پروژه، در یک راکتور ۱۵ لیتری همانند سازی شده است.

واکنش آغاز می‌گردد. مدت زمان گرمایش اولیه (Heat up) به مدت ۱۰ الی ۱۵ دقیقه طول می‌کشد. در تمام مراحل واکنش پلیمریزاسیون، با توجه به دارا بودن سیستم PLC بر راکتور، در تمامی مدت فشار و دمای راکتور تحت کنترل می‌باشد که به جهت افزایش دما و یا فشار گرفتن راکتور می‌توان با ورود آب سرد در مسیر سیرکولاسیون ژاکت راکتور، کنترل نمود. پایان واکنش را از افت فشار ایجاد شده متوجه خواهیم شد که با عبور آب سرد در ژاکت دمای راکتور را کاهش داده و درانتها، مونومرهای گازی واکنش نکرده را از مسیر خروجی راکتور توسط شیر بالای

جدول ۲-۱. دستورالعمل مورد استفاده در تولید S-PVC بر مبنای گرید S-70.

Table 2-1. Instructions used in the production of S-PVC based on grade S-70.

Full name	commercial name	The role of matter	Amount	Source of supply
Vinyl chloride	VCM	Monomer	22.8 ton	Abadan Petro-chemical
Primer mixture in a ratio of 1:1	CX-CN	initiator	9Kg	Akzo Nobel Co. (Nether Land)
Polyvinyl chloride PVA	SA(B)-422H	Primary suspending agent	380 liter (4% wt% SA(B) in water)	Shin Etsu Co. (Japan)
Polyvinyl chloride PVA	SA(F)-L11	Secondary suspending agent	125 liter (4% wt% SA(F) in water)	Hercubs Ltd (U.S.A)
Deionized water	DM-Water	Continuous phase	17.9 ton	

راکتور به آرامی تخلیه می‌گردد. سپس درب راکتور باز شده و تمامی PVC تولیدشده که به صورت دوغابی می‌باشند را از پایین راکتور استخراج می‌نماییم. محصول دوغابی را توسط فیلتراسیون، از آب جدا می‌نماییم و بعد از خشک سازی و تبدیل به پودر خشک، به جهت تعیین آزمایشات اندازه گیری و خواص، کد بندی می‌شوند.

### ۲-۲- تهیه پلیمریزاسیون سوسپانسیونی وینیل کلراید

ابتدا برای جلوگیری از چسبندگی پلیمر به دیواره راکتور، جداره داخلی راکتور را با ماده‌ی شیمیایی به نام نوکسول آغشته کرده و سپس به جهت رنگی نشدن دانه‌های PVC در اواخر واکنش، مورد الزامی است که راکتور را با آب شستشو داد و اثری از رنگ تیره‌ی نوکسول در راکتور مشاهده نگردد. پس از آن آب بدون یون، آغازگر، عوامل معلق ساز و کبالت توسط مسیر ورودی مواد اولیه به داخل راکتور و همچنین در حین مخلوط کردن همزن انتقال می‌گردد. در این مدت آب گرم را درون ژاکت راکتور با سیر کولاسیون گرم کرده، سپس درب راکتور بسته و توسط پمپ خلاء محیط را برای خارج نمودن اکسیژن، وکیوم کرده و برای انتقال مونومر و تسریع آن به درون راکتور از فشار نیتروژن استفاده می‌گردد. درهرآزمایش، مقدار مونومر مورد نیاز را با روش وزن سنجی توسط ترازوی دیجیتالی با دقت ۰/۰۰۱ گرم وزن می‌شود. دمای راکتور را با جریان سیرکولاسیون آب گرم در ژاکت، به دمای مورد نیاز واکنش می‌رسانیم و بعد از آن شروع

### ۳- آنالیز و اندازه گیری خواص محصول PVC

#### ۳-۱- شناسایی و روش‌های آزمون

##### ۳-۱-۱- درصد تبدیل

می‌توان هم در اواخر واکنش و همچنین در حین واکنش، بوسیله‌ی بمب فلزی با حجم ۱ لیتر نمونه را از راکتور بدست آورد، بدین صورت که بمب به یک شیر وصل می‌گردد و بدلیل فشار زیاد راکتور حدود ۹ بار، مخلوط مورد نظر که شامل گاز و مایع مونومر به همراه آب و PVC تولید شده به بمب مورد نظر که فشار آن کمتر از راکتور می‌باشد وارد گردد که در مدت زمان‌های متفاوت می‌توان مقدار درصد تبدیل و دیگر آنالیزها را بدست آورد و با توجه به افت

جدول ۲-۲. دستورالعمل تولید PVC-S70 با کد PVC-Target.

Table 2-2. PVC-S70 production instructions with PVC-Target code.

Materials	Unit	Amount	Amount
Vinyl chloride monomer	g	3000	3000
Water	lit	6	6
Polyvinyl alcohol solution ratio SA (B) (4% in water)	g	75	75
Polyvinyl alcohol solution ratio SA (F) (4% in water)	g	35	35
Initiator LP -MYPC	g	5.4	4.7
Cobalt catalyst	g	0	9
Reaction temperature	°C	51	51
The number of revolutions of the mixer	rpm	500	500
Sample code	***	PVC-Target	PVC-CO9

را در حلال سیکلوهگزانول حل می‌کنیم و با لون را در دمای محیط سرد نموده و با سیکلوهگزانول به حجم ۵۰ ml می‌رسانیم و بهم می‌زنیم تا محلول یکنواخت شود و مقداری از محلول را وارد ویسکومتر نموده (مقدار محلول وارد شده در بین دو خط نشانه مخزن ویسکومتر قرار گیرد) و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آبگرم «۳۰» °C قرار دهید تا دمای آن مطابق با دمای حمام آبگرم گردد. بعد از آن بوسیله‌ی پی پت فیلر محلول PVC را وارد مخزن شماره ۱ نموده و بوسیله کرنومتر زمان ریزش محلول را در بین دو خط نشان اندازه گیری می‌نماییم.

بدلیل اینکه ویسکومترها دارای کدهای متفاوت بر اساس مدت زمان ریزش متفاوتی که داشته‌اند و هر کدام از آن‌ها فاکتور جداگانه (مدت زمان ریزش مخصوص به آن تجهیز) را دارد و بعد از بدست آوردن مدت زمان ریزش محلول PVC بر مدت زمان ثابت فاکتور شده تقسیم کرده و بعد از آن عدد آن را با توجه به جدول استاندارد بدست آمده مقادیر را جمع می‌کنیم. پس از آن عدد بدست آمده را بر وزن PVC (نمونه اولیه) تقسیم می‌کنیم، مجدد عدد حاصل بر ۲ تقسیم می‌گردد. عدد بدست آمده همان ویسکوزیته است و با توجه به ویسکوزیته و جدول می‌توان مقدار K-Value را بدست آورد.

### ۳-۱-۳- اندازه گیری اندازه ذرات

این آزمایش برای تعیین و بدست آوردن اندازه میانگین و اندازه ذرات پودرهای انتشاری می‌باشد (پودر PVC و پلیمرهای مشابه) که برای این منظور، وزن معینی از پودر خشک رزین را از میان یک ردیف غربال (با اندازه منافذ یا مش‌های متفاوت) بوسیله دستگاه تولید ارتعاش عبور می‌دهند، سپس مقدار درصد پودر باقی مانده روی هر غربال را محاسبه می‌نمایند. باید توجه داشت که پودر

فشار به اتمام رسیدن واکنش را متوجه خواهیم شد. پس برای سنجش میزان مواد مخلوط درون راکتور، از پارامتر درصد تبدیل استفاده می‌کنیم که با توجه به فرمول زیر محاسبه می‌گردد:

$$\% \text{درصد تبدیل} = \frac{P}{M * \left(\frac{1}{1 + \phi}\right)} \quad (1-3)$$

که P مقدار جرم پلیمر خشک شده،  $\phi$  نسبت مونومر به آب و M جرم نمونه اولیه می‌باشد.

### ۳-۱-۲- اندازه گیری ویسکوزیته و تعیین شاخص K-Value

برای اندازه گیری متوسط وزن مولکولی و درجه پلیمریزاسیون یا به عبارتی درجه پلیمری شدن، از پارامتر K-Value استفاده می‌گردد که با اندازه گیری ویسکوزیته محلول محاسبه می‌شود. با توجه به رابطه زیر با داشتن پارامترهایی از قبیل ویسکوزیته نسبی ( $\eta_{rel}$ ) و غلظت محلول (C) بر حسب ml/g ۱۰۰ می‌توان مقدار K را محاسبه نمود.

$$\text{Log } \eta_{rel} = \left( \frac{75K^2 \times 10^{-6}}{1 + 1/5KC \times 10^{-3}} + K \times 10^{-3} \right) C \quad (2-3)$$

مطابق استاندارد ASTM D1243-95، ویسکوزیته نسبی با روش ویسکومتری، تعیین می‌گردد.

حدود ۰/۸ گرم از نمونه پودر PVC را وزن نموده و مقدار ۳۰-۲۰ ml از حلال سیکلوهگزانول را طوری اضافه کنید که نمونه پودر PVC به صورت کلوخه در نیاید و با استفاده از حمام آبگرم نمونه

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	MEAN DIFFERENCE								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0	0.0000	0.0099	0.0198	0.0296	0.0392	0.0488	0.0583	0.0677	0.0770	0.0862	10	19	29	39	48	55	67	77	86
1.1	0.0953	0.1044	0.1133	0.1222	0.1310	0.1398	0.1484	0.1570	0.1655	0.1740	9	17	26	35	44	52	61	70	78
1.2	0.1823	0.1906	0.1988	0.2070	0.2151	0.2231	0.2311	0.2390	0.2468	0.2550	8	16	24	32	40	48	56	64	72
1.3	0.2624	0.2700	0.2776	0.2852	0.2927	0.3001	0.3075	0.3148	0.3221	0.3293	27	27	28	29	30	30	31	32	33
1.4	0.3365	0.3436	0.3507	0.3577	0.3646	0.3716	0.3784	0.3853	0.3920	0.3988	34	35	35	36	37	37	38	39	39
1.5	0.4055	0.4121	0.4187	0.4253	0.4318	0.4383	0.4447	0.4511	0.4574	0.4637	41	41	42	43	43	44	45	46	46

شکل ۳-۱. مقادیر تعیین شده ویسکوزیته.

Figure 3-1. Determined viscosity values.

Grade	Inherent Viscosity	K-Value	Grade	Inherent Viscosity	K-Value
S-57	0.67	56.1	S-65	0.85	64.1
	0.68	56.4		0.86	64.4
	0.69	56.8		0.87	64.7
	0.70	57.2		0.88	64.9
	0.71	57.5		0.89	65.3
	0.72	57.8		0.90	65.6
S-60	0.74	58.3	0.91	66.1	
	0.75	59.5	S-67	0.91	66.1
	0.76	59.8		0.92	67.1
	0.77	60.1		0.93	67.5
	0.78	60.5		0.94	67.9
	0.79	61.1		0.95	68.2
S-61	0.77	60.1		S-70	0.98
	0.78	60.5	0.99		69.7
	0.79	61.1	1.00		70.0
	0.80	61.7	1.01		70.2
	0.81		1.02		70.8

شکل ۳-۲. مقادیر تعیین شده K-Value.

Figure 3-2. Determined K-Values.

را صفر نمایید و مقدار ۲۵ گرم از نمونه خشک پودر PVC را روی مش ۴۰ ریخته و وزن می‌کنیم. نمونه را بر روی دستگاه ارتعاش دهنده قرار داده و ۵ دقیقه زمان می‌دهیم تا نمونه الک شود. بعد از این مدت در صورتیکه بر روی مش ۴۰ ذرات PVC وجود نداشته باشد و ذرات PVC ریزش شده بر روی مش ۲۰۰ قرار گرفته باشند، وزن هر الک را با PVC روی آن یادداشت نموده و از وزن

رزین قبل از آزمایش کاملاً خشک باشد، زیرا داشتن حتی مقدار جزئی از رطوبت در نتیجه آزمایش تاثیر می‌گذارد. در این روش هر یک از مش‌های ۴۰ و ۲۰۰ را جداگانه وزن می‌کنیم سپس مش‌ها را بترتیب از بالا به پایین بطوریکه مش ۴۰ در بالا و ۲۰۰ در پایین باشد روی هم قرار می‌دهیم. مش‌های فوق را همراه با کفه دستگاه ارتعاش دهنده روی ترازو قرار داده وزنه

PVC حدود ۱ گرم اضافه شود سپس حدود ۲ میلی لیتر دی اکتیل فتالات (DOP) به لوله منفذدار بیفزایید، لوله آزمایش را درون استوانه فلزی گذاشته و آنرا به دستگاه سانترفیوژ منتقل کنید. زمان دستگاه را برای ۶۰ دقیقه در ۳۰۰۰ دور در دقیقه تنظیم کنید. بعد از اتمام وقت لوله منفذدار را از استوانه فلزی خارج کنید و تمیز نمایید. محاسبات برای تعیین نفوذ DOP در پنبه مطابق رابطه زیر محاسبه می‌گردد با این تفاوت که در این محاسبه مقدار وزن PVC محاسبه نمی‌شود.

$$DOP_{\text{م گرم}} = \frac{(M4 - M1 - \frac{M3}{M3} - M2)}{PVC_{\text{م گرم}}} \quad (3-3)$$

M1= وزن DOP جذب شده با پنبه (۰/۰۰۰۷۵)

M2= وزن لوله منفذ دار با پنبه بر حسب گرم

M3= وزن لوله منفذ دار با پنبه بعلاوه پودر PVC بر حسب گرم

M4= وزن لوله منفذ دار با پنبه بعلاوه پودر PVC و روغن DOP بعد از سانترفیوژ بر حسب گرم

### ۳-۲- بررسی مورفولوژیکی و ساختار ذرات

برای بررسی و مشاهده مورفولوژی داخلی و خارجی ذرات پودر که در اندازه‌های میکرونی هستند از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> (SEM) استفاده می‌شود. عکس‌های SEM از نمونه‌های PVC با هدف بررسی ساختمان خارجی و داخلی ذرات انجام می‌گردد. برای بررسی و تعیین ساختمان خارجی<sup>۵</sup> ذرات، نمونه‌های پودر خشک PVC بعد از پوششی از طلا برای تهیه عکس‌ها استفاده می‌شوند، که ذرات از مقطع شکسته شده و تصاویری با بزرگنمایی مناسب از سطح مقطع شکسته شده آن‌ها برای بررسی ساختمان داخلی<sup>۶</sup> لازم است تهیه شوند. به جهت استحکام ساختمان داخلی ذرات حین شکست، در ابتدا ذرات PVC خیس شده را در نیتروژن مایع (دمای °C ۱۹۸-) به حالت ترد و شکننده‌ای تبدیل می‌گردد، ساختمان داخلی ذرات بدلیل اعمال نیرو برای شکست، دچار فشردگی و تغییر نگردد و همچنین بتوان مورفولوژی داخلی ذرات را بدون تغییر و دست نخورده مشاهده نمود، زیرا پلیمرها دارای ساختمان نسبتاً منعطفی می‌باشند. بعد از شکست ذرات، نمونه‌ی بدست آمده، طبق مراحل ذکر شده پوشش طلا قرار گرفته و عکس‌های SEM تهیه می‌شوند. از هر نمونه‌ی اندازه گیری شده، ۳ پردازش تصویری و در هر پردازش حداقل ۱۰۰ اندازه گیری انجام می‌گردد.

4- Scanning Electron Microscopy  
5- External Morphology  
6- Internal Morphology

خالی هر الک کم می‌نماییم. این دستورالعمل با استفاده از منابع B.F.GOODRICH (بی اف گودریچ) تهیه شده است.

### ۳-۱-۴- اندازه گیری دانسیته ظاهری<sup>۱</sup> پودر PVC

این آزمایش برای تعیین دانسیته ظاهری پودرهای خشک از قبیل PVC و سایر رزین‌ها بکار می‌رود، نحوه آزمایش عبارت است از تعیین وزن، حجم معینی از پودر به حالت آزاد (فشرده و متراکم نباشد) می‌باشد، وزن پودر را بر حجم آن تقسیم کرده که وزن مخصوص ظاهری بدست آید. در این آزمایش سیلندر استیلی را وزن نموده و وزن آن را یادداشت می‌کنیم. سیلندر استیلی را طوری زیر قیف بگذارید که فاصله تحتانی قیف با بالای سطح سیلندر استیل معادل ۱/۲۵ اینچ (۳/۱۲۵ سانتی متر) باشد. پس از آن با ابزار لبه پهن یا کاغذی صاف، سطح روی سیلندر استیلی را با حالتی یکسان و یکنواخت صاف کنید و دقت کنید که در حین عمل نمونه فشرده نشود. اطراف سیلندر را تمیز کنید، سپس سیلندر و نمونه را وزن کنید و وزن بدست آمده را از وزن خالی سیلندر کسر می‌گردد و وزن نمونه بدست می‌آید. وزن نمونه بدست آمده را بر عدد ۱۰۰ تقسیم کرده که وزن مخصوص ظاهری<sup>۲</sup> PVC بر حسب gr/cc (گرم بر سانتی متر مکعب) بدست می‌آید.

### ۳-۱-۵- زمان ریزش پودر<sup>۳</sup> PVC

میزان زمان ریزش که وزن مشخصی از پودر PVC بر حسب ثانیه می‌باشد. در بیکر خشک و تمیز ۱۳۷/۵ گرم نمونه پودر PVC را وزن می‌نمایید و سوراخ تحتانی قیف را با انگشت مسدود کنید، سپس نمونه وزن شده را در قیف بریزید و بیکر خالی را زیر قیف بگذارید تا نمونه پس از آزمایش در آن وزن شود. همزمان با برداشتن انگشت از سوراخ تحتانی قیف زمان سنج (کورنومتر) را به کار اندازید تا پودر PVC ریزش نموده در بیکر جمع شود. به محض قطع ریزش پودر زمان سنج را هم متوقف کنید، در واقع قطع ریزش نمونه و توقف زمان سنج باید یکنواخت و هماهنگ باشد. زمان نشان داده شده را بر حسب ثانیه به عنوان نتیجه آزمایش گزارش دهید.

### ۳-۱-۶- اندازه گیری تخلخل ذرات

این آزمایش برای تعیین خلل و فرج بین ذرات PVC بکار می‌رود. لوله آزمایش منفذ دار را تمیز، خشک و سپس وزن نمایید، حدود ۵ میلی گرم پنبه را وزن و به لوله منفذدار منتقل کنید و پودر

1- Bulk Density  
2- Apparent Density  
3- Flow Time

### ۳-۲-۳- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه<sup>۴</sup> (FTIR)

این روش طیف سنجی با استفاده از تبدیل فوریه برای تحلیل داده‌های طیفی و شناسایی ترکیبات شیمیایی به کار می‌رود. تبدیل فوریه (Fourier Transform) یک ابزار ریاضی است که یک تابع زمانی یا فضایی را به حوزه فرکانس تبدیل می‌کند. این تبدیل به بررسی و تحلیل اجزای فرکانسی سیگنال‌ها کمک می‌کند. در دستگاه FTIR، نور مادون قرمز از تداخل سنج عبور کرده و طیف تداخلی بدست می‌آید. این طیف تداخلی به صورت یک تابع زمانی ضبط می‌شود، سپس با استفاده از تبدیل فوریه، این داده‌های زمان میدانی به طیف فرکانس میدانی تبدیل می‌گردند که طیف جذبی نمونه را نشان می‌دهد. نمونه‌های پلیمری به صورت جامد، مایع یا فیلم نازک قابل آزمایش هستند. در صورتی که نمونه به صورت جامد باشد، ممکن است نیاز باشد تا به صورت پودر ریز درآید و با پودر برمید پتاسیم (KBr) مخلوط شود تا قرص شفافی تشکیل شود. پتاسیم برمید یک ماده شفاف در محدوده مادون قرمز است و نور مادون قرمز می‌تواند به راحتی از آن عبور کند. این ویژگی به دستگاه FTIR اجازه می‌دهد تا به راحتی از طریق نمونه و بررسی ویژگی‌های آن بپردازد. وقتی پودر نمونه پلیمری با پودر پتاسیم برمید مخلوط می‌شود، این مخلوط تحت فشار بالا به صورت قرص‌های نازک فشرده می‌شود. این قرص‌ها سطح صاف و یکنواخت دارند که باعث بهبود کیفیت و دقت اندازه‌گیری FTIR می‌شود. این پراکندگی یکنواخت باعث می‌شود که جذب نور به طور یکنواخت در طول کل نمونه توزیع شود و نتایج بدست آمده دقیق‌تر باشد. نسبت معمولاً حدود ۱٪ نمونه و ۹۹٪ پتاسیم برمید است. نمونه آماده شده در محفظه نمونه دستگاه FTIR قرار می‌گیرد و نور مادون قرمز با طول موج‌های مختلف به نمونه تابانده می‌شود. دلیل استفاده از نور مادون قرمز این است که دارای طول موج‌هایی با انرژی پایین‌تر از نور مرئی دارد و قادر است به طور موثر ارتعاشات و حرکات مولکول‌ها را تحریک کند که می‌تواند به شناسایی گروه‌های عاملی مختلف و ساختار شیمیایی مواد کمک کنند. مولکول‌های موجود در نمونه نور مادون قرمز را در طول موج‌های خاصی جذب می‌کنند که منجر به انتقالات ارتعاشی در پیوندهای شیمیایی می‌شود. دستگاه FTIR از یک طیف سنج تبدیل فوریه استفاده می‌کند که نور مادون قرمز عبوری یا منعکس شده را دریافت کرده و طیف جذبی نمونه را ایجاد می‌کند. طیف جذبی بدست آمده نشان دهنده مقدار جذب نور در هر طول موج یا عدد موج (بر حسب  $\text{cm}^{-1}$ ) است.

### ۳-۲-۱- آزمایش کالریمتری روبشی تفاضلی<sup>۱</sup> (DSC)

روش‌هایی که با استفاده از آن‌ها ریز ساختار و خواص ماده مورد مطالعه قرار بگیرد، روش‌های آنالیز مواد گفته می‌شود. آنالیز DSC روش تجزیه حرارتی می‌باشد که در فشار ثابت چگونگی تغییر ظرفیت حرارتی را با تغییرات دما اعمال می‌نماید. از این روش می‌توان برای اندازه‌گیری دمای ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای استفاده کرد. در دستگاه آنالیز DSC، دو جایگاه که یکی شامل قرار دادن نمونه آزمون و دیگری برای نمونه شاهد است. به هر دو جایگاه مقداری انرژی گسیل می‌شود تا هر دو در دمایی ثابت باقی بمانند. بنابراین، اگر در نمونه مورد نظر پدیده‌ای گرمازا (کریستالیزاسیون) یا گرماگیر (ذوب و یا دمای انتقال شیشه‌ای) اتفاق بیافتد، برای یکسان کردن دمای نمونه با شاهد، مقداری انرژی به نمونه داده شده یا گرفته می‌شود. بدین صورت می‌توان مقدار انرژی واکنش گرماگیر یا گرمازا را برحسب تابعی از دما رسم کرد. مقدار وزن نمونه در محدوده ۱۰-۴۰ mg در اتمسفر محیط گاز نیتروژن با شار ۱۰۰ ml/min انجام شده است. همچنین آزمایش در محدوده دمایی ۰-۳۰۰ C<sup>o</sup> انجام گردید.

### ۳-۲-۲- آنالیز گراموزن سنجی<sup>۲</sup> (TGA)

آنالیز TGA روشی برای بررسی و مشاهده نحوه‌ی رفتار یک ماده در مقابل حرارت اعمال شده می‌باشد. مقدار کمی از نمونه را جهت بررسی در دستگاه قرار می‌دهیم و دستگاه به تدریج و تناوبی به نمونه حرارت می‌دهد. نمونه به صورت میلی گرم در محدوده دمایی محیط تا ۶۰۰ C<sup>o</sup> در اتمسفر نیتروژن قرار می‌گیرد. این آنالیز جرم نمونه را در دماهای مختلف به صورت نمودار رسم می‌نماید. نمودار در صورت نزولی، صاف و یا صعودی بودن، نشان می‌دهد که در نمونه مقداری مواد خالص، ناخالص و همچنین رطوبت در آن قرار دارد. زمانی که بخواهیم نقاطی را که تغییرات وزنی با نرخ بیشتری رخ می‌دهد را با دقت مشخص شود از آنالیز مشتق وزن سنجی حرارتی<sup>۳</sup> (DTGA) استفاده می‌کنیم. در موادی که دارای چندین مرحله تجزیه هستند، DTGA می‌تواند به وضوح هر مرحله را از دیگری جدا کند. این تفکیک به دلیل شناسایی پیک‌های مجزا در نمودار مشتق وزن در برابر دما انجام می‌شود. نمودار آن بر حسب مشتق تغییرات وزنی (dw/dT) بر دما نشان می‌دهد.

1- Differential Scanning Calorimetry

2- Thermogravimetric Analysis

3- Differential Thermogravimetric Analysis

4- Fourier Transform Infrared Spectroscopy

### ۳-۲-۴- آنالیز کروماتوگرافی نفوذ ژل<sup>۱</sup> (GPC)

این آنالیز نشان دهنده توزیع اندازه مولکولی پلیمرها است. این نمودار اطلاعات مهمی در مورد وزن مولکولی و توزیع آن ارائه می‌دهد. پلیمرها باید به طور کامل در حلال مناسب حل شوند تا به صورت یک محلول شفاف درآیند. غلظت نمونه باید کنترل شود تا از بروز مشکلات در کروماتوگرافی جلوگیری شود. محلول پلیمر به دستگاه GPC تزریق می‌شود که این عمل معمولاً با استفاده از میکروپیپت انجام می‌گردد. نمونه به یک ستون پر شده با مواد جاذب (ژل) که به طور خاص برای جداسازی مولکول‌های مختلف بر اساس اندازه طراحی شده است، وارد می‌شود. مولکول‌های بزرگ‌تر سریع‌تر از مولکول‌های کوچک‌تر از ستون عبور می‌کنند. مولکول‌های جدا شده از ستون به یک دتکتور می‌رسند که این دتکتور اطلاعاتی درباره غلظت مولکول‌های مختلف در محلول ارائه می‌دهد. سیگنال‌های دتکتور به صورت نمودار ثبت می‌شود که از این نمودارها می‌توان توزیع اندازه مولکولی، وزن مولکولی میانگین را محاسبه نمود.

### ۳-۲-۵- آنالیز BET<sup>۲</sup>

یکی از روش‌های رایج برای اندازه‌گیری سطح ویژه مواد است. این روش به ویژه برای تحلیل نانو ذرات و مواد پودری کاربرد دارد. روش BET بر اساس جذب گاز بر روی سطح ماده عمل می‌کند و گازهایی مثل نیتروژن دردمای بسیار پایین به سطح ماده جذب می‌شود. با اندازه‌گیری مقدار گاز جذب شده و فشار آن، می‌توان به اطلاعاتی درباره سطح ویژه ماده دست یافت. روش BJH<sup>۳</sup> یک تکنیک برای تحلیل توزیع اندازه منافذ در مواد پودری و نانو ذرات است. به طور کل این دو روش به جذب و واجذب معروف می‌باشند. روش BJH مبتنی بر تحلیل نیتروژن جذب شده و انحلال آن در سطح نمونه است. این تحلیل به ما امکان می‌دهد تا توزیع اندازه منافذ و حجم منافذ را اندازه‌گیری کنیم.

### ۳-۲-۶- آنالیز لیزری<sup>۴</sup> PSA

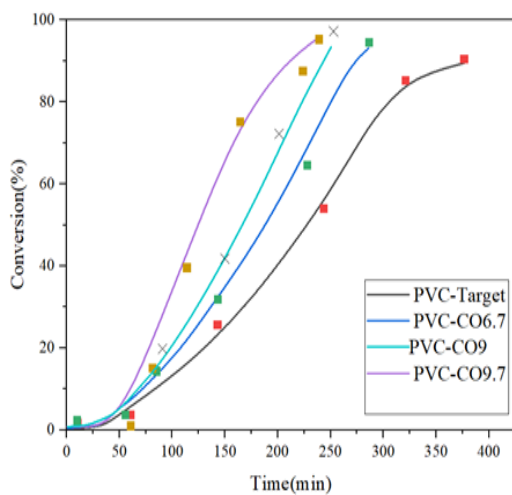
در این روش از تکنولوژی لیزر برای بررسی ویژگی‌های جذب و تورم پلیمرها برای پلیمرهای متخلخل استفاده می‌کنند. نمونه‌های پلیمر در معرض نور لیزر قرار می‌گیرد و با توجه به مقدار جذب نور و همچنین پراکندگی نور بر سطح آن مقدار سطح ویژه آن را بدست می‌آورد.

### ۴- نتایج و بحث

#### ۴-۱- درصد تبدیل

درصد تبدیل یا همان مقدار تولیدات از هر آزمایش پلیمریزاسیون می‌باشد که با توجه به نتایج بدست آمده، نمودار آن را رسم و مقایسه شده است.

در شکل (۴-۱) نمودار درصد تبدیل بر حسب مدت زمان پلیمریزاسیون را نشان می‌دهد که با توجه به این نمودار می‌توان بهتر مقایسه و بحث نمود، که در این نمودار مقدار درصد تبدیل کد 9 PVC-CO بیشتر و همچنین شرایط آن بهتر از بقیه آزمایشات و در مدت زمان کم تولیدات بهینه داشته است. در شکل (۴-۲) نمودار نرخ درصد تبدیل بر حسب زمان می‌باشد.



شکل ۴-۱. نمودار درصد تبدیل بر حسب مدت زمان پلیمریزاسیون و مقایسه بین آن‌ها.

Figure 4-1. Graph of conversion percentage according to polymerization time and comparison between them.

با توجه به نمودار مشخص شده است که کد 7/9 PVC-CO روند غیر عادی دارد که دلیل اصلی این تفاوت در سرعت بالای واکنش پلیمریزاسیون و استفاده از کاتالیزور کبالت است. نشان دهنده‌ی تولید در مدت زمان کمتر که مشکل در کنترل دمایی و از کنترل خارج شدن آن و همچنین عدم پایداری حرارتی در طول فرایند پلیمریزاسیون است. میزان پیک حرارت ایجاد شده در راکتور از ظرفیت حرارتی راکتور بالاتر بوده است. بیشترین نرخ یا سرعت بر حسب معادله‌ی زیر می‌باشد که با ماکزیمم ظرفیت خنک کردن را کتور ارتباط داشته است [۶].

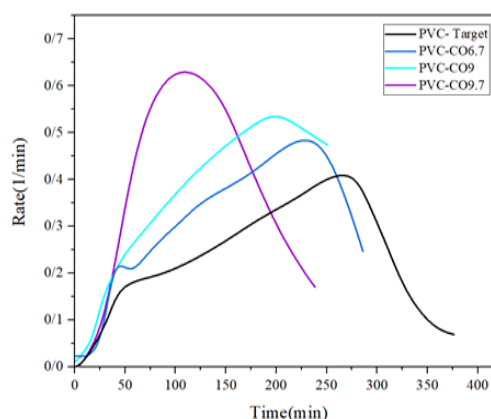
$$\dot{Q}_{\max} = (-\Delta H) \times M_0 \times \left( \frac{dX}{dt} \right)_{\max} \quad (1-4)$$

- 1- Gel Permeation Chromatography
- 2- Brunauer-Emmett-Teller
- 3- Barret-Joyner-Halenda
- 4- Particle Size Analyzer

#### ۴-۲- اثر کاتالیزور کبالت بر خواص رزین نهایی

در این قسمت به بررسی کلی این تحقیق که شامل تولید پلیمریزاسیون PVC با روش تعلیقی و تاثیرات استفاده از کاتالیزور کبالت بر خواص کیفی محصول پرداخته شده و همچنین خواصهایی از جمله مورفولوژیکی و مولکولی رزین در بخش‌های بعد مطرح خواهد شد.

با توجه به داده‌های جدول مشاهده می‌شود که کاهش مدت زمان واکنش پلیمریزاسیون در شرایط تولید PVC با کاتالیزور کبالت در مقایسه با عدم استفاده از کاتالیزور کبالت در حدود ۱۳۰ دقیقه شده است اما با توجه به شرایطهای ذکر شده مقادیر K-Value و دیگر موارد در شرایط استاندارد می‌باشد که گویای نرمال بودن واکنش است. همچنین شایان ذکر است که میزان درصد تبدیل، بدلیل کامل پلیمری شدن واکنش و تبدیل مونومر به پلیمر، افزایش یافته است.



شکل ۴-۲. نمودار نرخ درصد تبدیل بر حسب مدت زمان پلیمریزاسیون و مقایسه بین آن‌ها.

Figure 4-2. Graph of conversion rate percentage versus polymerization time and comparison between them.

#### ۴-۳- بررسی مولکولی

باتوجه به مشخصات مولکولی PVC که تاثیر بسزایی در تعیین خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر PVC و همچنین پایداری حرارتی آن بر روی توزیع اوزان مولکولی تاثیر خواهد داشت، به همین دلیل هر نمونه را با توجه به درصد تبدیل‌های بدست آمده مقدار K-Value را اندازه گیری و نمودار آن را بر حسب درصد تبدیل‌های بدست آمده با توجه به شکل (۴-۳) رسم شده است. با توجه به نمودار بالا متوجه می‌شویم که دمای واکنش برای هر دو واکنش مذکور ثابت بوده و در اوایل واکنش‌ها، مقادیر K-Value برای هر دو شرایط PVC-Target و PVC-CO9 تفاوت دارد که بدلیل بالاتر بودن سرعت تجزیه آغازگر در ابتدای واکنش PVC-CO9 است که سبب تولید زنجیرهای کوتاه‌تر نسبت به PVC-Target می‌شود و غلظت را افزایش داده ولی با گذشت زمان یا در اواخر واکنش مقادیر K-Value برای هر دو واکنش نزدیک می‌شود که باعث نزدیک شدن جرم مولکولی تجمعی زنجیرها در هر دو شرایط می‌شود. همچنین شایان ذکر است که جهت تایید اندازه گیری صحیح K-Value از دو واکنش PVC-Target و PVC-CO9 آنالیز دیگری برای اندازه گیری جرم مولکولی آن‌ها با روش GPC انجام گردید که در شکل (۴-۴) اشاره شده است.

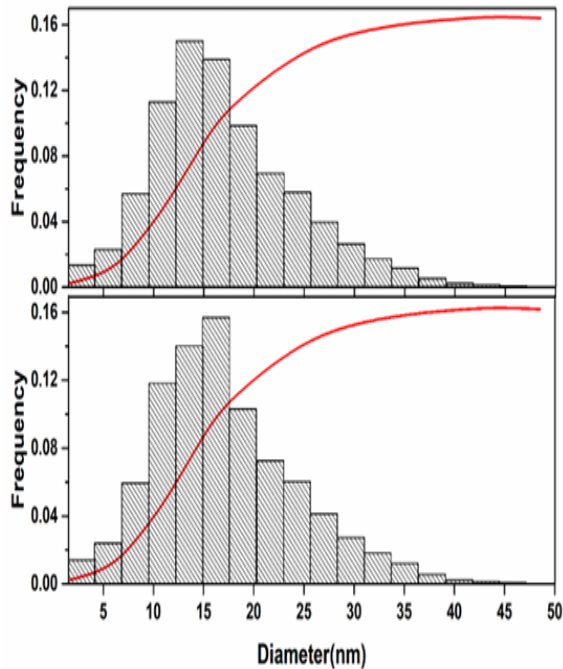
نتایج نشان می‌دهد که آنچه موجب تغییر در توزیع وزن مولکولی می‌شود، تغییرات دمایی است و در شرایط PVC-CO9 و PVC-Target دما ثابت می‌باشد و همچنین غلظت مولی آغازگر بدلیل استفاده از کاتالیزور کبالت در لحظه افزایش می‌یابد، در نتیجه ممکن است جرم مولکولی تاحدی تغییر کند اما این مقدار تاثیر بسزایی ندارد و میانگین وزن مولکولی وزنی و توزیع وزن مولکولی تغییر چندانی نمی‌کند بنابراین با توجه به تحقیقات انجام شده، استفاده از آغازگر تند، تاثیر زیادی بر وزن مولکولی ندارد.

جدول ۴-۱. مقایسه خواص نهایی رزین PVC حاصل از پلیمریزاسیون آزمایشات کد PVC-Target و PVC-CO 9.

Table 4-1. Comparison of final properties of PVC resin resulting from polymerization of PVC-Target and PVC-CO code 9 experiments.

Properties	Unit	PVC without cobalt catalyst	PVC with cobalt catalyst
Reaction time	Min	380	250
K-value	***	70	70.2
Apparent density	Gr/cc	0.46	0.44
Porosity level	ml/gr	0.27	0.32
Nil	Nil	%	Mesh 40
Nil	Nil	%	Mesh 200
Conversion percentage	%	90	95

بدست آمده در آزمایشات PVC-Target و PVC-CO9 بوسیله دستگاه اندازه گیری لیزری انجام گردید که در شکل (۴-۵) توزیع اندازه ذرات دو نمونه را با نمودار می توان مقایسه نمود. محور افقی اندازه ذرات را در مقیاس لگاریتمی ( $\mu\text{m}$ )



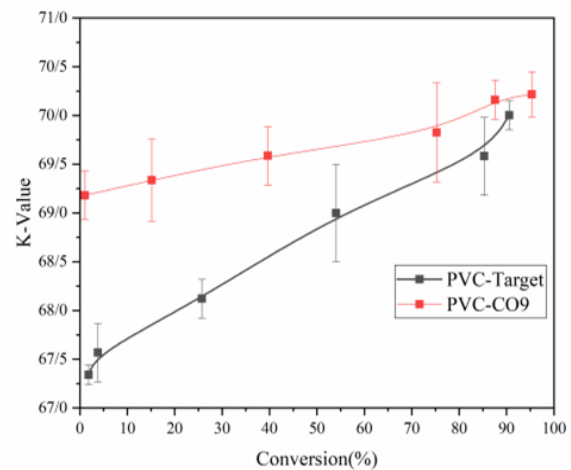
شکل ۴-۵. توزیع اندازه ذرات حاصل از اندازه گیری آنالیز کننده لیزری برای دان‌های PVC حاصل از پلیمر شدن PVC-Target (b) و PVC-CO9 (a)

(a) Specific surface area.

Figure 4-5. Particle size distribution obtained from laser analyzer measurements for PVC beads obtained from the polymerization (a) of PVC-Target (b) and PVC-CO9 (a) - Specific surface area.

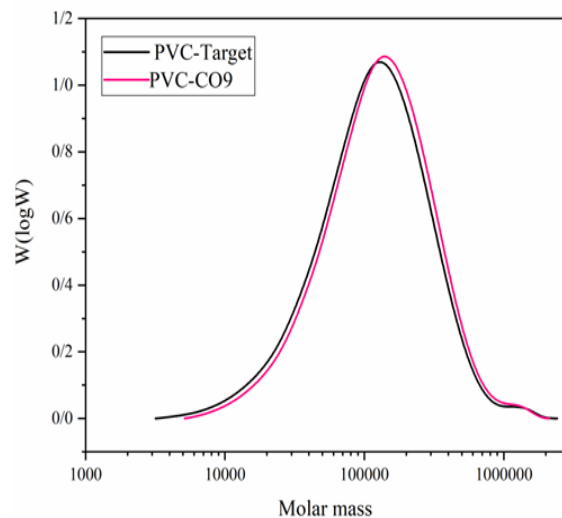
و محور عمودی سمت چپ درصد تجمعی ( $Q_3\%$ ) را نشان می‌دهد. در دو نمودار مقادارها یکسان می‌باشد که نشان دهنده‌ی اندازه‌ی ذرات یکسان آن‌ها است اما مقدار سطح ویژه ذرات (Specific surface area) متفاوت می‌باشند و در صورت بزرگتر بودن سطح ویژه ذرات متوجه این موضوع می‌شویم که اندازه تخلخل آن بیشتر است و از ذرات اولیه (Primary particle) بیشتری ایجاد شده است. پس در دو نمودار دو پیک مشاهده می‌شود که در نمودار (a) پیک آن از ۱۰ میکرومتر شروع شده است ولی در نمودار (b) پیک آن از ۵۰ میکرومتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی این است که در نمودار (a) که از روش PVC-CO9 استفاده شده است ذرات‌های کوچکتری نسبت به نمودار (b) از نوع واکنش PVC-Target تولید شده است. همچنین عرض پیک‌ها در نمودار (a) بیشتر از نمودار (b) می‌باشد که نشان دهنده‌ی توزیع پهن‌تر یا درصد بیشتر PVC-CO9 می‌باشد. در نتیجه این نمودار نشان می‌دهد که کاتالیزور کبالت استفاده شده

مطالعه‌ای که توسط (کپارسیدس<sup>۱</sup> سال ۲۰۱۸) انجام شده، نشان داده است که توزیع وزن مولکولی پلیمر PVC در شرایطی که دما و نوع آغازگر تغییر نمی‌کند، مشابه باقی می‌ماند. این یافته با نمودار همخوانی دارد که در آن تغییرات قابل توجهی در توزیع وزن مولکولی با وجود استفاده از کاتالیزور کبالت مشاهده نشده است [۱۳].



شکل ۴-۳. نمودار K-Value بر حسب درصد تبدیل‌های بدست آمده از دو نمونه PVC تولیدی.

Figure 4-3. K-Value chart in terms of percentage conversions obtained from two PVC samples produced.



شکل ۴-۴. توزیع اوزان مولکولی در شرایط PVC-Target و PVC-CO9.

Figure 4-4. Molecular weight distribution in PVC-CO9 and PVC-Target conditions.

#### ۴-۴- آنالیز اندازه ذرات

جهت اندازه گیری اندازه ذرات، نمونه‌های پودری PVC

به اختلاط مکانیکی یا تنش وارد شده تغییر کرده و مقاومت آن کمتر است [۷]. همچنین پوسته در نمونه PVC-CO9 صاف تر است. با توجه به شکل (۴-۷) متوجه می‌شویم که در شرایط پلیمریزاسیون کاتالیزور کبالت ذرات ریزی به پوسته چسبیده اند که دلایل آن می‌تواند در شرایط پلیمریزاسیون با کاتالیزور کبالت، سبب افزایش سرعت پلیمریزاسیون در فاز آب می‌شود و همچنین با توجه به این نکته که مقدار کمی از آغازگرها محلول در آب می‌باشند که این ویژگی سبب می‌شود که کاتالیزور کبالت آن را تجزیه کند و در نتیجه پلیمریزاسیون با مونومرها در آب انجام گردد که باعث ایجاد ذرات ریز می‌شود همچنین در حالت پلیمریزاسیون با کاتالیزور کبالت، ویژگی Flow ability (جریان پذیری) را کاهش می‌دهد که دلیل آن ذرات ریز و کروی شکلی که بر سطح پوسته وجود دارد. در تصویر (۴-۸) متوجه ذرات ریز در حالت پلیمریزاسیون با کاتالیزور کبالت می‌شویم که این تصویر نمایانگر ذرات اولیه PVC می‌باشد و دلایل آن می‌تواند افزایش سرعت تجزیه آغازگر و سپس سرعت هسته گذاری مونومرهای وینیل کلراید در درون دانه PVC افزایش یافته و در نتیجه تعداد ذرات اولیه از هسته گذاری افزایش یابد اما مرحله رشد کند می‌شود. شایان ذکر است که دو مرحله برای ایجاد ذرات اولیه وجود دارد که: (۱) هسته گذاری (۲) مرحله رشد که در زمان استفاده از کاتالیزور کبالت مرحله هسته گذاری افزایش و مرحله رشد کند می‌باشد. با افزایش ذرات اولیه سبب افزایش تخلخل می‌گردد.

#### ۴-۶- آنالیز تخلخل

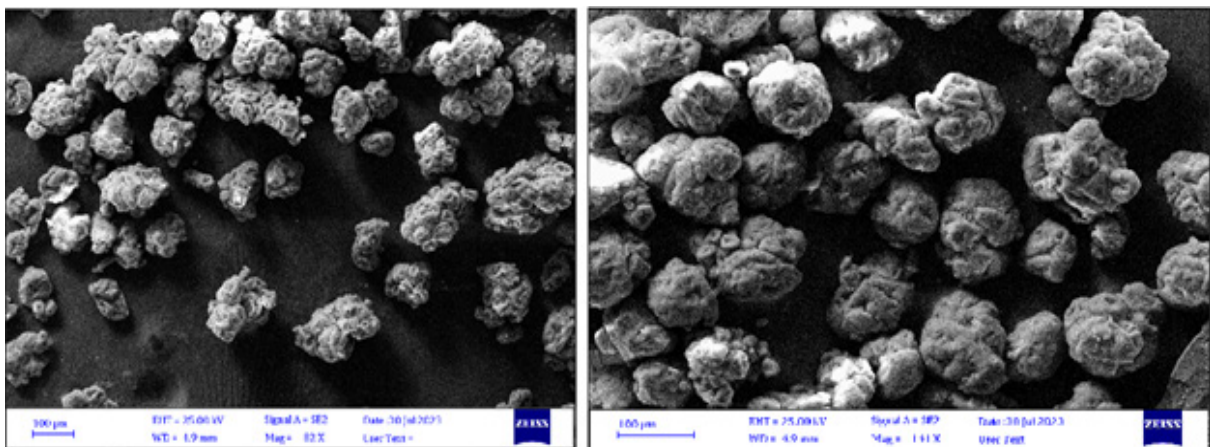
با توجه به شکل (۴-۹) جهت اندازه گیری میزان تخلخل از روش

در این نمونه منجر به تولید ذرات‌های ریزتری نسبت به نمونه دیگر شده است و آغازگرهای مختلف تاثیر قابل توجهی بر توزیع اندازه ذرات ندارند. این نتایج می‌تواند به دلیل زمان واکنش کوتاه‌تر و توده‌های کوچکتر تشکیل شده در آغازگر سریع‌تر باشد، در حالی که آغازگر کندتر فرصت بیشتری برای رشد ذرات بزرگ‌تر فراهم می‌کند. پس این تحلیل می‌تواند در انتخاب نوع آغازگر مناسب برای دستیابی به سطح ویژه ذرات یا همان تخلخل در کاربردهای مختلف PVC مفید باشد. مقدار سطح ویژه ذرات در نمودار (a) مطابق اعلام نتایج آنالیز،  $1482/84 \text{ (cm}^2/\text{cm}^3)$  و در نمودار (b) مقدار آن  $1108/4 \text{ (cm}^2/\text{cm}^3)$  می‌باشد. اما به طور کلی مقدار توزیع اندازه ذرات متاثر شدت اغتشاش یا میکسر آن راکتور است.

#### ۴-۵- شکل و اندازه ذرات

برای اندازه گیری و مشخص شدن شکل ظاهری ذرات پودر PVC تولید شده در این تحقیق از آنالیز (FE SEM) میکروسکوپ الکترونی استفاده شده است.

در شکل (۴-۶) تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای دو نمونه PVC-Target و PVC-CO9 از زاویه بالا را نشان می‌دهد که در نمونه PVC-CO9 پوسته آن منظم تر از نمونه PVC-Target می‌باشد که دلیل آن می‌تواند با شکل گیری سریع ذرات اولیه، شبکه سه بعدی را بعنوان مقاومت ضربه در اختلاط مکانیکی بوده و PVC به هنگام پلیمر شدن را در برابر تغییر شکل محافظت می‌کند و اما در نمونه PVC-Target بدلیل دیرتر شبکه سه بعدی را تشکیل می‌دهد، قطره در مراحل چسبی شدن<sup>۱</sup>، با توجه

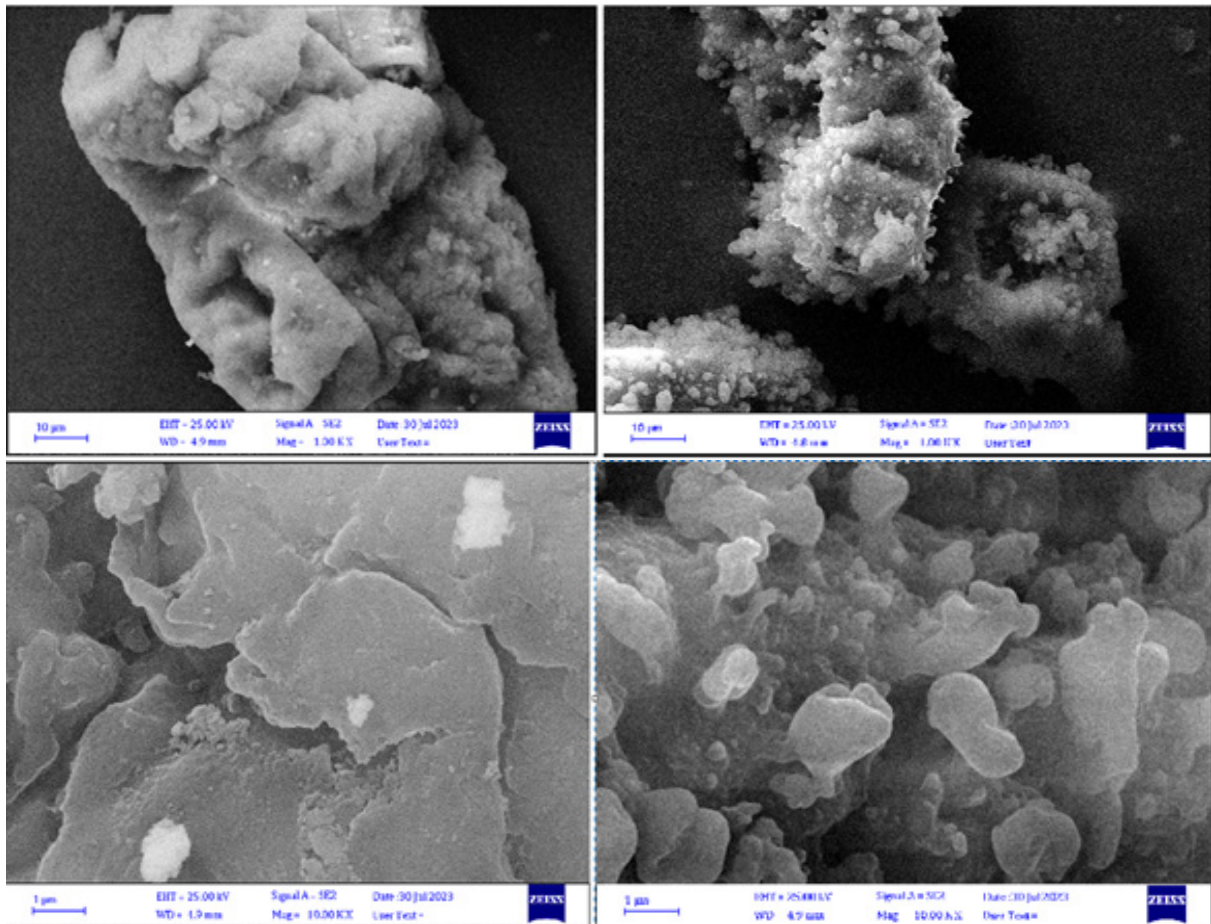


شکل ۴-۶. مقایسه تصاویر آنالیز FE SEM از ذرات تولیدی و تصویر از بالا در اندازه ۱۰۰ میکرومتر (تصویر سمت چپ: PVC-Target و تصویر سمت راست: PVC-CO9).

Figure 4-6. Comparison of FE SEM analysis images of produced PVC particles and top view image at 100 µm size

(left image: PVC-Target and right image: PVC-CO9).

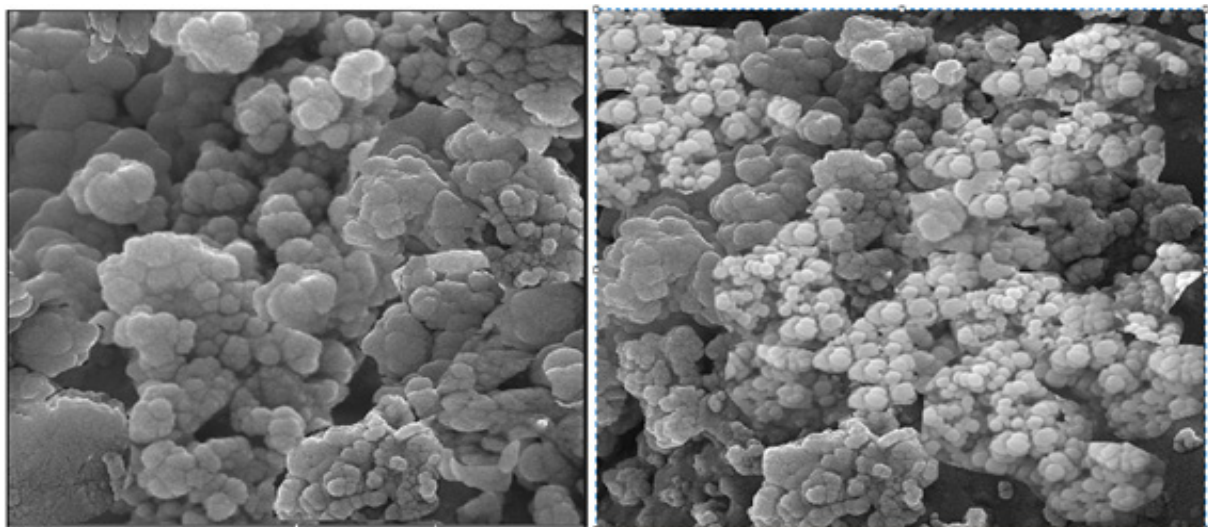
1- Sticky



شکل ۴-۷. مقایسه تصاویر آنالیز FE SEM از ذرات PVC تولیدی و تصویر از پوسته در اندازه‌های ۱۰ و ۱ میکرومتر

(تصویر سمت چپ: PVC-Target و تصویر سمت راست: PVC-CO9).

Figure 4-7. Comparison of FE SEM analysis images of produced PVC particles and an image of the shell at sizes of 10  $\mu\text{m}$  (left image: PVC-Target and right image: PVC-CO9).



شکل ۴-۸. مقایسه تصاویر آنالیز FE SEM از ذرات PVC تولیدی و تصویر از پوسته در اندازه ۵ میکرومتر (تصویر سمت چپ: PVC-Target و تصویر سمت راست: PVC-CO9).

Figure 4-8. Comparison of FE SEM analysis images of produced PVC particles and an image of the shell at a size of 5  $\mu\text{m}$  (left image: PVC-Target and right image: PVC-CO9).

#### ۴-۷-۱- آنالیز DSC

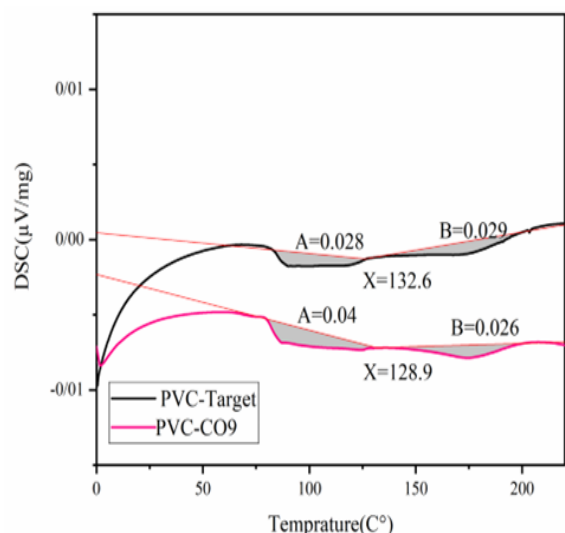
همانطور که در بخش سوم روش آنالیز DSC را توضیح داده است در این بخش به نتایج آنالیز از نمونه‌های PVC-CO9 و PVC-Target اشاره شده است. دمای انتقال شیشه در PVC، بین ۷۵ تا ۸۰ درجه سانتی گراد است و همچنین از طریق نمودار DSC می‌توان درصد ژلاسیون ذرات اولیه را با توجه به رابطه (۴-۲) بدست آورد.

$$\text{Gelation \%} = \frac{\text{Area A}}{\text{Area A} + \text{Area B}} \quad (4-2)$$

با توجه به نمودار متوجه می‌شویم که در قسمت A، نیمی از ذرات اولیه ذوب می‌شوند و در قسمت B به طور کامل و بخش‌هایی که در قسمت A ذوب نشده‌اند، در این قسمت ذوب می‌گردند. پس در رابطه درصد ژلاسیون هر چه مقدار آن بیشتر باشد نشان دهنده‌ی ذرات اولیه کوچکتر، تخلخل بیشتر و سطح به حجم ذرات اولیه بیشتر است. پس درصد ژلاسیون در نمونه‌های PVC-CO9 و PVC-Target به ترتیب برابر است با ۰/۶۱ و ۰/۴۹ که مقدار آن در PVC-CO9 بیشتر می‌باشد و همچنین مقدار X در نمودار به معنای دمای فرایند نمونه می‌باشد.

#### ۴-۷-۲- تاکتیسیته

با توجه به آنالیز FTIR می‌توان بر اساس پیک نمودار اجزای

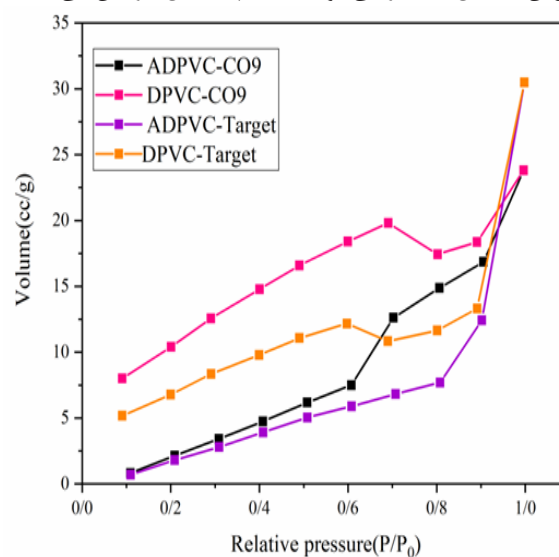


شکل ۴-۱۰. نمودار DSC گرفته شده از ترکیبات PVC تهیه شده به روش‌های PVC-Target و PVC-CO9.

Figure 4-10. DSC diagram taken from PVC compounds prepared by PVC-CO9 and PVC-Target methods.

نمونه را تشخیص داد و همچنین وضعیت تاکتیسیته نمونه پلیمر را مشخص نمود. این آنالیز می‌تواند به نوعی شناساگر پلیمر باشد.

جذب و واجذب گاز نیتروژن در منافذ نانومتری ذرات PVC در روش‌های پلیمریزاسیون PVC-Target و PVC-CO9 استفاده شده است. در یک زیر دانه تک سلولی دو نوع تخلخل وجود دارد که شامل (۱) تخلخل مابین ذرات اولیه درون شبکه سه بعدی ایجاد شده (۲) تخلخل مابین ذرات اولیه کنار یکدیگر است که در شرایط PVC-Target تخلخل آن بدلیل کمتر بودن شبکه سه بعدی از ذرات اولیه، کمتر می‌باشد که به همان ترتیب میزان تخلخل مابین ذرات اولیه کنار یکدیگر کاهش می‌یابد. جهت اندازه‌گیری حفرات، سطح و حجم تخلخل نانوذرات از آنالیز BET و BJH استفاده شده است. جدول (۴-۳) مقادیر آنالیز BET و BJH می‌باشد که با توجه به نتایج آن سطح ویژه، قطر تخلخل و حجم تخلخل ذرات در روش PVC-CO9 بیشتر می‌باشد بدلیل استفاده از کاتالیزور کبالت، سرعت تجزیه افزایش و در نتیجه غلظت آغازگر در واحد زمان افزایش می‌یابد که سبب تشکیل هسته‌های بیشتر و بعد از آن ذرات اولیه بیشتری تشکیل می‌شود و در نتیجه باعث ایجاد ذرات ریزتر که با تجمع و برخورد آن‌ها تخلخل‌هایی را ایجاد می‌کنند. شایان ذکر است که قطر متوسط آن بدلیل ریز بودن تخلخل‌ها کمتر می‌شود اما حجم تخلخل افزایش می‌یابد.



شکل ۴-۹. میزان جذب و واجذب گاز نیتروژن در نمونه‌های تولید شده به دو روش PVC-CO9, PVC-Target.

Figure 4-9. Nitrogen gas absorption and desorption rates in samples produced by two methods PVC-CO9 and PVC-Target.

#### ۴-۷-۳- بررسی پایداری حرارتی

در بخش‌های قبلی به مورفولوژی ذرات بررسی و اشاره گردید که در این بخش به بررسی پایداری حرارتی توسط آنالیز حرارتی، آنالیزهای شیمیایی و طیف‌سنجی انجام می‌گردد.

جدول ۴-۲. مقادیر مشخصه BET و BJH برای ذرات PVC بدست آمده به دو روش PVC-CO9 و PVC-Target.

Table 4-2. BET and BJH characteristic values for PVC particles obtained by two methods: PVC-CO9 and PVC-Target.

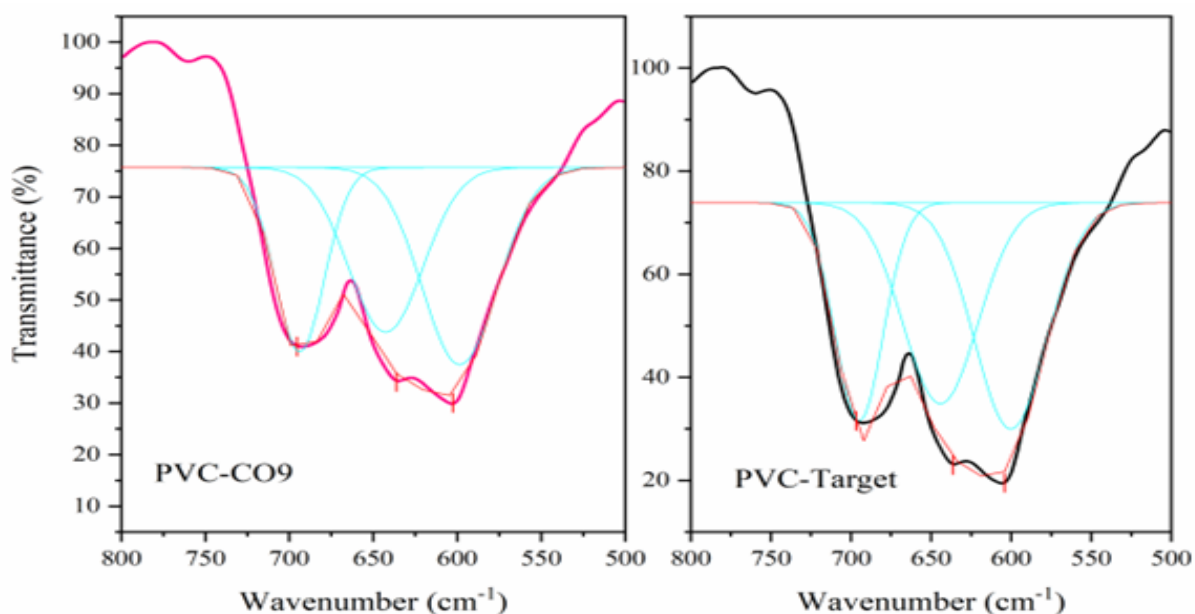
BJH			BET				
ap (Cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	rp (nm)	Vp (Cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Total porosity valume (Cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Average porosity diameter (nm)	a <sub>s,BET</sub> (Cm <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Vm (Cm <sup>3</sup> (STP)g <sup>-1</sup> )	
25.2	63.04	0.025	0.047	20.26	72.74	0.02	PVC-CO9
12.6	30.6	0.007	0.037	43.79	43.09	0.01	PVC-Target

واکنش کمتری دارد، این نمونه دارای توزیع فضایی منظم تر نسبت به PVC-Target است.

### ۴-۷-۳- آنالیز TGA

در این قسمت به بررسی و تحلیل آنالیز نمودار TGA (آنالیز وزن حرارتی) و DTGA (مشتق وزن حرارتی) می‌پردازیم. با توجه به شکل (۴-۱۲)، نمودار عمودی بیانگر تغییرات دمایی بوده که نمونه‌ها در دماهای مختلف چگونه رفتار می‌کنند. همچنین با افزایش دما، تغییرات وزنی نمونه به دلیل تجزیه حرارتی مشاهده می‌شود و در نمودار افقی که نشان دهنده کاهش وزن نمونه به صورت درصدی از وزن اولیه می‌باشد که به علت فرآیندهای تجزیه حرارتی، از دست دادن مواد فرار، تخریب ساختار پلیمر و دیگر فرآیندهای مرتبط با افزایش دما است. با توجه به نمودار، هر دو نمونه در ابتدا تقریباً وزن ثابت دارند که نشان دهنده پایداری حرارتی اولیه در دمای پایین است. کاهش وزن چشمگیری در حدود ۳۰۰-۲۵۰ درجه سانتی‌گراد برای هر دو نمونه وجود دارد که این ناحیه مربوط به تجزیه اولیه PVC و آزاد سازی HCl است. در مرحله دوم کاهش وزن حدود ۴۵۰-۴۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌باشد که می‌تواند به تجزیه بیشتر زنجیره‌های پلیمری و تجزیه کربنی باشد و در دماهای بالاتر از ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد هر دو نمونه به یک سطح پایدار می‌رسند که نشان دهنده بقایای کربنی است. نمونه PVC-Target کمی دیرتر از نمونه PVC-CO9 شروع به کاهش وزن می‌کند که می‌تواند نشان دهنده پایداری حرارتی بهتر باشد و همچنین تفاوت‌های جزئی در مقدار کاهش وزن بین دو نمونه در نواحی مختلف دما ممکن است ناشی از تفاوت‌ها در ترکیب یا فرمولاسیون بوده که همان وجود کاتالیزور کبالت می‌باشد. استفاده از کاتالیزور کبالت گرچه باعث کاهش مدت زمان واکنش شده است اما تأثیر منفی بر پایداری حرارتی ندارد. با وجود تمامی تفاسیر ذکر شده به بررسی نمودار DTGA از دو نمونه

با توجه به نمودار متوجه می‌شویم که محور افقی نشان دهنده‌ی عدد موج که محدوده‌ی آن ۵۰۰ الی ۸۰۰ cm<sup>-1</sup> است و محور عمودی درصد عبور را نشان می‌دهد. در واقع درصد عبور نشان دهنده‌ی این است که چه درصدی از نور تابیده شده در هر عدد موج از نمونه عبور کرده است و در صورتی که درصد عبور در یک عدد موج خاص کم باشد، به این معناست که نمونه در آن طول موج نور را جذب کرده و شامل پیک جذب (Absorption Peaks) می‌باشد که این پیک جذب شامل نقاطی در طیف که درصد عبور کم باشد و نشان دهنده‌ی جذب نور توسط گروه‌های شیمیایی خاص در آن طول موج است. با توجه به شکل (۴-۱۱)، هر دو نمودار دارای پیک‌های جذبی مختلفی هستند که نشان دهنده‌ی جذب نور مادون قرمز توسط گروه‌های شیمیایی مختلف در نمونه‌ها است و پیک‌های عمیق تر نشان دهنده‌ی جذب بیشتر در آن طول موج خاص است. نمونه PVC-CO9 در مقایسه با PVC-Target دارای پیک‌های جذبی متفاوتی است که هر دو نمونه، پیک‌های جذبی مشابهی در نواحی حدود ۶۰۰-۷۰۰ cm<sup>-1</sup> دارند، اما شدت و عمق پیک‌ها متفاوت است. وجود کاتالیزور کبالت می‌تواند منجر به تغییر در تاکتیسیتیه پلیمر شود. کاتالیزورها معمولاً تأثیر قابل توجهی بر روی توزیع فضایی واحدهای تکراری دارند. نمودار FTIR به دلیل حساسیت به تغییرات در محیط‌های شیمیایی و ترتیب فضایی گروه‌های جانبی، می‌تواند اطلاعاتی در مورد تاکتیسیتیه ارائه دهند. تغییرات در شدت و موقعیت پیک‌های جذبی می‌تواند نشان دهنده تغییر در تاکتیسیتیه باشد. با توجه به نمودار، تفاوت‌های مشخصی بین دو نمونه در نواحی مختلفی از طیف دیده می‌شود. این تفاوت‌ها می‌تواند نشان دهنده‌ی تغییرات تاکتیسیتیه ناشی از استفاده از کاتالیزور کبالت در نمونه PVC-CO9 باشد. کاتالیزور کبالت می‌تواند منجر به تشکیل پلیمر با تاکتیسیتیه بیشتر ایزوتاکتیک یا سیندیو تاکتیک شود. با توجه به این که نمونه PVC-CO9 پلیمریزه شده با کاتالیزور کبالت، زمان

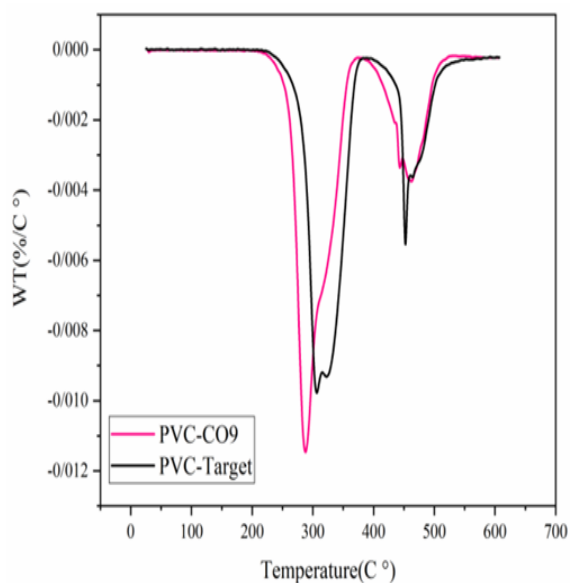


شکل ۴-۱۱. نمودار FTIR از نمونه های PVC-Target و PVC-CO9.

Figure 4-11. FTIR diagram of PVC-CO9 and PVC-Target samples.

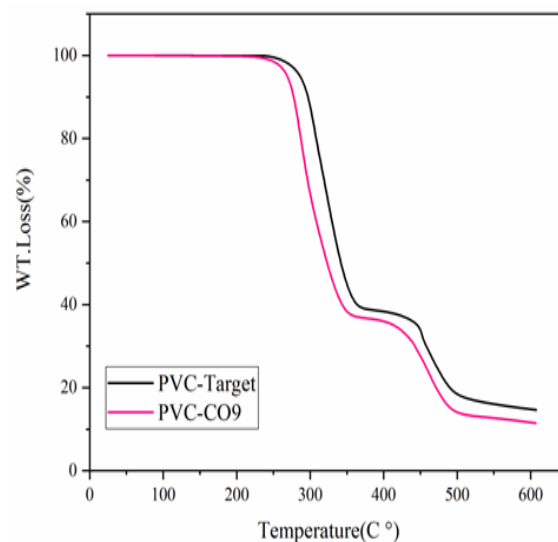
پیک‌های ایجاد شده می‌باشد که می‌تواند بدلیل تفاوت‌هایی جزئی در رفتار حرارتی موجود در ترکیب و ساختار شیمیایی باشد. دمای اوج پیک اول برای PVC-CO9 کمی پایین تر است که این نشان دهنده کاهش پایداری حرارتی بدلیل حضور کاتالیزور کبالت است که با توجه به ماده کبالت می‌تواند به عنوان یک مرکز فعال برای تجزیه پلیمر باشد. معمولاً کاهش دمای تجزیه به معنای افزایش سرعت واکنش تجزیه است.

می‌پردازیم. در شکل (۴-۱۳) محور افقی بر اساس دما می‌باشد و محور عمودی نشان دهنده نرخ تغییر وزن نمونه بر حسب دما است، یا به عبارتی دیگر این محور نشان دهنده میزان کاهش وزن نمونه (به صورت درصدی از وزن اولیه) به ازای هر درجه افزایش دما است که هر چقدر منفی تر باشد، نرخ سریع‌تر تجزیه حرارتی



شکل ۴-۱۳. نمودار از نمونه های PVC-Target و PVC-CO9.

Figure 4-13. DTGA diagram of PVC-CO9 and PVC-Target samples.



شکل ۴-۱۲. نمودار از نمونه های PVC-Target و PVC-CO9.

Figure 4-12. TGA diagram of PVC-CO9 and PVC-Target samples.

ماده در آن دما را نشان می‌دهد. هر دو نمونه PVC در دماهای مختلف، تغییرات وزنی مشابهی نشان می‌دهد اما تفاوت‌هایی در

### ۵- نتیجه‌گیری

در این تحقیق به بررسی تولید پلیمر وینیل کلراید با استفاده از کاتالیزور کبالت با هدف کاهش زمان پرداخته‌ایم. عملیات آزمایش‌های پلیمریزاسیون را در راکتور ناپیوسته به حجم ۱۵ لیتر با انجام تست‌های مکرر و آنالیزهای متفاوت انجام گردید، همچنین شایان ذکر است که با توجه به موضوع این تحقیق که تولید پلیمر PVC با گریدهای متفاوت با استفاده از کاتالیزور کبالت می‌باشد موفق به انجام تنها یک گرید تولیدی ۷۰-S بوده‌ایم که تمامی نتایج‌های اعلامی فقط شامل این گرید می‌باشد. تمامی دستورالعمل‌ها را مشابه با تولیدی پتروشیمی آبادان انجام گردید. با توجه به آزمایشات انجام شده برای مقایسه آنالیزها از تولید دو آزمایش موفقیت آمیز که شامل PVC-CO9 و PVC-Target بوده است استفاده گردید و با توجه به نتایج نشان می‌دهد که مدت زمان واکنش را به مقدار ۳۳٪ کاهش و همچنین سبب افزایش بهره‌وری و بازده شده‌ایم که از نظر اقتصادی پارامتری بسیار مهم برای تولید کنندگان می‌باشد. همچنین شایان ذکر است که با توجه به نتایج آنالیزهای انجام شده، نشان می‌دهد که استفاده از کاتالیزور کبالت در پلیمریزاسیون سوسپانسیون وینیل کلراید بدلیل سرعت تجزیه بالای آن می‌تواند منجر به تولید ذرات کوچکتر و با سطح ویژه بیشتر شود. این ویژگی‌ها برای کاربردهای خاص مانند جذب و افزایش کیفیت محصول نهایی بسیار مفید هستند. همچنین، نتایج نشان دادند که شدت اغتشاش در راکتور و نوع آغازگر تأثیر قابل توجهی بر توزیع اندازه ذرات دارند. با توجه به آنالیزهای انجام شده می‌توان دریافت که استفاده از کاتالیزور کبالت در سوسپانسیون تولیدی پلیمر PVC، تأثیری بر پایداری حرارتی پلیمر PVC ندارد.

### ۶- منابع

- [1]. Han SP, Park KJ, Lee K. Crosslinked PVC polymerization: Study on process dependencies. *Journal of applied polymer science*. 2002;83(9):1947-54.
- [2]. Kiparissides C. Modeling of suspension vinyl chloride polymerization: From kinetics to particle size distribution and PVC grain morphology. *Polymer Reaction Engineering of Dispersed Systems: Volume I*. 2018:121-93.
- [3]. Ibrahim A, Ali Y, Saad H, Amur I. Kinetics and Mechanism of Bulk Polymerization of Vinyl Chloride in a Polymerization Reactor. *The Journal of Engineering Research [TJER]*. 2015;12(2):41-50.
- [4]. Guo R, Yu E, Liu J, Wei Z. Agitating transformation during vinyl chloride suspension polymerization: aggregation morphology and PVC properties. *RSC advances*. 2017;7(39):24022-9.
- [5]. Lima R, Silva J, Vasconcelos M, Castor CA, Pinto JC. Bibliometric survey of the PVC production-Part I: the continuous polymerization challenge. *Polímeros*. 2023;33(2):e20230013.
- [6]. Darvishi R, Esfahany MN, Bagheri R. Mechanistic investigation of nonisothermal suspension polymerization of vinyl chloride. *Journal of Vinyl and Additive Technology*. 2018;24(1):84-92.
- [7]. Sorvik EM, Hjertberg T. Polymerization of Vinyl Chloride at Reduced Monomer Accessibility. I. Polymerization at Subsaturating Pressure with Suspension PVC as a Seed. *Journal of Macromolecular Science—Chemistry*. 1977;11(7):1349-78.
- [8]. Shaipulizan NS, Jamil SNAM, Abdullah LC, Choong TSY, Kamaruzaman S, Subri NNS, et al. Hypercrosslinked poly (AN-co-EGDMA-co-VBC): synthesis via suspension polymerization, characterizations, and potential to adsorb diclofenac and metformin from aqueous solution. *Colloid and Polymer Science*. 2020;298:1649-67.
- [9]. Wang H, Li Y, Wei Z, Song Y, Liu Q, Wu C, et al. Morphology, mechanical property, and processing thermal stability of PVC/La-OMMTs nanocomposites prepared via in situ intercalative polymerization. *Journal of Vinyl and Additive Technology*.

2020;26(1):97-108.

[10]. Li L, Schneider Y, Hoeglund AB, Braslau R. Internal plasticization of poly (vinyl chloride) by grafting acrylate copolymers via copper-mediated atom transfer radical polymerization. *Journal of Applied Polymer Science*. 2021;138(31):50747.

[11]. Oberoi S, Malik M. Polyvinyl chloride (PVC), chlorinated polyethylene (CPE), chlorinated polyvinyl chloride (CPVC), chlorosulfonated polyethylene (CSPE), polychloroprene rubber (CR)—Chemistry, applications and ecological impacts—I. *Ecological and Health Effects of Building Materials*. 2022:33-52.

[12]. Tian P, Zhao X, Liu W, Zhang J. Preparation and application of cross-linked PVA microspheres with narrow particle size distribution by suspension polymerization using uniform porous tube. *Reactive and Functional Polymers*. 2022;171:105153.

[13]. Alexopoulos AH, Kiparissides C. A Computational Model for the Analysis of Spreading of Viscoelastic Droplets over Flat Surfaces. *Fluids*. 2018;3(4):78.

[14]. González-Delgado ÁD, Ramos-Olmos M, Aguilar-Vásquez E. Environmental Impacts Assessment in Suspension PVC Production Process Using Computer-Aided Process Engineering. *Polymers*. 2023;15(13):2902.

[15]. Han J-P, Yang Y-N, Niu Q, Luo Z-H, Zhou Y-N. Computer-aided design of initiator utilization strategies for vinyl chloride suspension polymerization with constant reaction rate. *Chemical Engineering Science*. 2023;275:118753.

[16]. Kiparissides C, Pladis P. On the prediction of suspension viscosity, grain morphology, and agitation power in SPVC reactors. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2022;100(4):714-30.

[17]. Song C, Zhang X, Ma Y, Yang W. Synthesis internal-plasticized PVC copolymer resin from industrial application view: Copolymerization of vinyl chloride with poly (ethylene glycol) monomethyl ether methacrylate via suspension polymerization. *Polymer*. 2024;290:126562.