

โมเดลคณิตศาสตร์สำหรับน้ำหนักโมเลกุลของ โพลีเมอร์อีมีลชันแบบต่อเนื่อง

นาย สมอง เอกสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สหสาขาวิชาปิโตรเคมี-โพลีเมอร์

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

พ.ศ. 2534

ISBN 974-579-697-2

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

018678

117256699

MATHEMATICAL MODEL FOR MOLECULAR WEIGHT OF
CONTINUOUS EMULSION POLYMER

Mr. Sanong Ekgasit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering
Multidisciplinary Petrochemistry - Polymer
Graduate School
Chulalongkorn University
1991
ISBN 974-579-697-2

สนอง เอกสิทธิ์ : โมเดลคณิตศาสตร์สำหรับน้ำหนักโมเลกุลของ โพลีเมอร์อิมัลชันแบบ
ต่อเนื่อง (Mathematical Model for Molecular Weight of Continuous
Emulsion Polymer) อ.ที่ปรึกษา : รศ.ดร. อรุณา ปานเจริญ. 187 หน้า
ISBN 974-579-697-2

อิมัลชัน โพลีเมอร์ เซชันของ ไวนิลอะซีเตตจะแสดงพฤติกรรมแกว่ง (Oscillation)
ของค่าคอนเวอร์ชัน (conversion) ขนาดของเม็ดโพลีเมอร์ น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย และ ค่าโพลี-
ดีสเพอร์ซิตี (polydispersity index) จึงได้ทำการสร้าง โมเดลคณิตศาสตร์ขึ้นเพื่อใช้ทำนาย
พฤติกรรมดังกล่าว ปฏิริยาการถ่ายโอนโซ่และปฏิริยาของพันธะคู่ที่ปลายสายทำให้จลศาสตร์ของ
การเกิดโพลีเมอร์ของ ไวนิลอะซีเตตมีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น กลไกการเกิดปฏิริยาที่สำคัญที่ได้
พิจารณาในระบบที่ทำการศึกษาคือ (i) เม็ดโพลีเมอร์เกิดจากกระบวนการเกิดแบบไมเซลล์ และ
กระบวนการเกิดแบบไฮโมจีเนียส (ii) อนุโมลิสระของ โมโนเมอร์เท่านั้นที่สามารถเกิดการคาย
ออกจากเม็ดโพลีเมอร์และถูกดูดซับเข้าไปใหม่ได้ (iii) มีการพิจารณาถึงอิทธิพลของเจล (gel
effect) ที่ค่าคอนเวอร์ชันสูงๆ (iv) มีการหาค่าของเม็ดโพลีเมอร์ในช่วงที่ขาดแคลน โมโนเมอร์
โมเดลคณิตศาสตร์นี้พิจารณาถึงความแตกต่างของ โมเลกุลที่มีพันธะคู่ที่ปลายสาย กับ โมเลกุลที่ไม่มี
พันธะคู่ที่ปลายสาย รวมไปถึงอิทธิพลของการแตกกิ่งอีกด้วย โมเดลคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นสามารถ
ทำนายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงน้ำหนักได้อย่างถูกต้อง แต่น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยเชิงจำนวนที่ได้จาก
การคำนวณมีค่าสูงกว่าค่าที่ได้จากการทดลองเสมอ ทั้งนี้เนื่องมาจากพฤติกรรมที่ซับซ้อนของสาร-
ก่ออิมัลชัน จากการศึกษาพบว่าปฏิริยาการถ่ายโอนโซ่ และปฏิริยาของพันธะคู่ที่ปลายสายเป็น
ตัวกำหนดค่าโพลีดีสเพอร์ซิตี ในการศึกษาได้พิจารณาถึงอิทธิพลของความเข้มข้นของสารก่ออิมัลชัน
ความเข้มข้นของสารเริ่มปฏิริยาและเวลาเฉลี่ยของการเกิดปฏิริยา (mean residence time)

สมการต่างๆของระบบสร้างขึ้นจากการทำสมมูลมวล และใช้ fourth order Runge-
Kutta ในการหาผลลัพธ์เชิงตัวเลข

ภาควิชา เทคโนโลยี โพลีเมอร์
สาขาวิชา ปีโตรเคมี-โพลีเมอร์
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อนิติ

๑๖๖ เอกสิทธิ์

ลายมือ อาจารย์ที่ปรึกษา



Saanog Ekgasit : Mathematical Model for Molecular Weight of Continuous Emulsion Polymer. Thesis Advisro : Asso. Prof. Ura Panchareon, Ph.D., 187 PP. ISEN 974-579-697-2

A non-steady state model to predict the average molecular weight is developed for the emulsion polymerization of vinyl acetate from a continuous stirred tank reactor which shows oscillatory behavior in conversion, particle size, average molecular weight and polydispersity index. The kinetics of vinyl acetate polymerization is complex because of chain transfer to polymer, chain transfer to monomer and terminal double bond reaction. The major mechanisms included in the proposed model are (i) Particles are generated by micellar and homogeneous nucleation. (ii) The desorption and readsorption of monomeric radicals from and into polymer particle. (iii) Gel effect at high conversion. (iv) Particles shrinkage during the monomer starved period. The differences between terminal and non-terminal double bond species and the effects of branch point are taken into consideration. Weight average molecular weight is correctly predicted by the proposed model but number average molecular weight is overestimated the experimental data due to complex behavior of emulsifier. Transfer to polymer and terminal double bond reactions are the major reactions that control the polydispersity index. The effect of emulsifier concentration, initiator concentration and mean residence time over polymer properties are determined.

The model equations are developed via balance equations over all species in the system and solved numerically by fourth order Runge-Kutta method.

ภาควิชา เทคโนโลยีโพลีเมอร์
สาขาวิชา ปีโตรเคมี-โพลีเมอร์
ปีการศึกษา 2534

ลายมือชื่อ นิสิต ๖๔๐, ๑๐๖๓๖
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา



ACKNOWLEDGEMENT

I wish to express my sincere gratitude and appreciation to my advisor, Associate Professor Dr. Ura Panchareon, for his invaluable advice and unceasing assistance including criticism and reviewing this thesis.

I also wish to thank the thesis committee, Associate Professor Dr. Pattarapan Prasassarakitch, Professor Dr. Piyasan Frasertdham, Dr. Nopporn Framojaney, for their assistance.

I am very grateful to Dr. Sumet Jumsai for his assistance and allowance to use his IBM PC compatible 386 microcomputer.

Thanks are also extended to my brother, Mr. Somboon Ekgasit, for his help in computer programming.

The financial support for this research from The Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST) Foundation is wholeheartedly acknowledged.

Thanks to the committee of The Development and Promotion of Science and Technology Talent Project (DPST) for allowing me to continue this work until completion.

TABLE OF CONTENTS

Abstract(Thai)	i
Abstract(English)	ii
Acknowledgement	iii
Table of contents	iv
List of tables	vi
List of figures	vii
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Recipe components	1
1.2 Advantages and disadvantages of emulsion system	6
1.3 Emulsion and suspension polymerization	8
1.4 Continuous stirred tank reactor and batch reactor	9
Chapter 2 Mechanisms and Kinetics	12
2.1 Mechanisms of emulsion polymerization	12
2.2 Kinetics of emulsion polymerization	18
2.2.1 Average number of free radicals per particle	18
2.2.2 Number of polymer particles	22
Chapter 3 Modeling of an emulsion polymerization	23
3.1 Chiang and Thompson's model	34
3.2 The proposed model	43
3.2.1 Introduction	43
3.2.1.1 Advantages of this model	44
3.2.1.2 Objectives of this work	44
3.2.1.3 Limitations of the proposed model	44
3.2.1.4 Assumptions for the proposed model	44
3.2.2 Specifications of the reaction scheme	45
3.2.3 Model formulation	53
3.2.3.1 Balance equations	54
3.2.3.2 Moment expressions	68

3.3	The model restrictions	80
3.4	Reactor start up procedure	81
3.5	Recipe components	82
3.6	Studying methods	83
3.7	Summary of the model equations	84
Chapter 4	Results and discussion	87
4.1	Effect of emulsifier concentration	88
4.2	Effect of initiator concentration	101
4.3	Effect of mean residence time	102
4.4	Comparison between Lee and Mallinson's model and the proposed model	104
4.5	Summary	106
4.6	Conclusion	106
4.7	Recommendation for further study	107
	Notation	108
	References	114
Appendix A	Moment expressions	118
Appendix B	Series reductions	119
Appendix C	Simplified notations	136
Appendix D	Kintic parameters	137
Appendix E	Descriptions of the computer Program	139
	1 The computer program	140
	2 The comparison between the program parameters and the model parameters	151
	3 Examples of calcualted results	156
Appendix F	Numerical calculation	184
Appendix G	Biography	187

LIST OF TABLES

Table 1.1	Reaction possibilities of a radical and oligomeric radical in the aqueous phase and the propable results	6
Table 2.1	Schematic distinction of the four stages in batch emulsion polymerization	16
Table 3.1	Experimental studies display sustained oscillation and multiple steady states	24
Table 3.2	Previous experimental and theoretical works on emulsion polymerization and the related works	25
Table 4.1	Comparison between Lee and Mallinson's model and the proposed model	105
Table D	The variations in kinetic parameters	137
Table E1	Calculated results of moments at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3$ $[S]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3, \theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	156
Table E2	Calculated results of polymer properties at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3, [S]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3,$ $\theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	157
Table E3	Calculated results of moments at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3$ $[S]_{feed} = 0.03 \text{ mole/dm}^3, \theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	158
Table E4	Calculated results of polymer properties at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3, [S]_{feed} = 0.03 \text{ mole/dm}^3,$ $\theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	159
Table E5	Calculated results of moments at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3$ $[S]_{feed} = 0.05 \text{ mole/dm}^3, \theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	160
Table E6	Calculated results of polymer properties at $[I]_{feed} = 0.01 \text{ mole/dm}^3, [S]_{feed} = 0.05 \text{ mole/dm}^3,$ $\theta = 30 \text{ minutes, Vac/Water} = 4/10$	161

LIST OF FIGURES

Figure 1.1	Schematic illustration of components and phases usually present in an emulsion polymerization	5
Figure 2.1	Rate behaviors in batch emulsion polymerization	16
Figure 2.2	Schematic illustration of phase separations in batch emulsion polymerization during stage I - IV	17
Figure 3.1	Schematic illustration of material flow and phase separation in single continuous stirred tank reactor	53
Figure 3.2	Schematic diagram for the reactor set-up in Kisparissides et al. (1980) experimental works	81
Figure 4.1	A comparison between experimental result and model result of conversion at $[I]_{\text{feed}} = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S]_{\text{feed}} = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	91
Figure 4.2	A comparison between experimental result and model result of conversion at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.03 \text{ mole/dm}^3$.	92
Figure 4.3	A comparison between experimental result and model result of conversion at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.05 \text{ mole/dm}^3$.	93
Figure 4.4	A comparison between experimental result and model result of average particle diameter at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	94
Figure 4.5	A comparison between experimental result and model result of average particle diameter at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.03 \text{ mole/dm}^3$.	95
Figure 4.6	A comparison between experimental result and model result of average particle diameter at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.05 \text{ mole/dm}^3$.	96
Figure 4.7	A comparison between experimental result and model result of average molecular weight at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	97

Figure 4.8	A comparison between experimental result and model result of average molecular weight at [I] = 0.01 mole/dm ³ , [S] = 0.03 mole/dm ³ .	98
Figure 4.9	A comparison between experimental result and model result of average molecular weight at [I] = 0.01 mole/dm ³ , [S] = 0.05 mole/dm ³ .	99
Figure E1	Simulation results of number of polymer particles at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	162
Figure E2	Simulation results of total particle surface area at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	163
Figure E3	Simulation results of conversion at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	164
Figure E4	Simulation results of average number of free radicals per particle at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	165
Figure E5	Simulation results of free emulsifier concentration at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	166
Figure E6	Simulation results of rate of reaction at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	167
Figure E7	Simulation results of monomer concentration in particle at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	168
Figure E8	Simulation results of average molecular weight at [I] = 0.01 mole/dm ³ .	169
Figure E9	Simulation results of number of polymer particles at [S] = 0.01 mole/dm ³ .	170
Figure E10	Simulation results of total particle surface area at [S] = 0.01 mole/dm ³ .	171
Figure E11	Simulation results of average particle diameter at [S] = 0.01 mole/dm ³ .	172
Figure E12	Simulation results of conversion at [S] = 0.01 mole/dm ³ .	173
Figure E13	Simulation results of rate of reaction at [S] = 0.01 mole/dm ³ .	174

Figure E14	Simulation results of monomer concentration in particle at $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	175
Figure E15	Simulation results of average molecular weight at $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$	176
Figure E16	Simulation results of number of polymer particles at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	177
Figure E17	Simulation results of total particle surface area at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	178
Figure E18	Simulation results of average particle diameter at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	179
Figure E19	Simulation results of conversion at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	180
Figure E20	Simulation results of rate of reaction at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	181
Figure E21	Simulation results of monomer concentration in particle at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	182
Figure E22	Simulation results of average molecular weight at $[I] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$, $[S] = 0.01 \text{ mole/dm}^3$.	183