

## MASTER

### Coagulatie tijdens batch emulsiopolymerisatie van styreen : de invloed van de monomeer-waterverhouding en procesvariabelen

Beulens, Eline J.M.

*Award date:*  
1998

[Link to publication](#)

#### **Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

#### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain

#### **Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.



Technische Universiteit Eindhoven  
Capaciteitsgroep Procesontwikkeling  
Maart 1998

## **Coagulatie tijdens batch emulsiepolymerisatie van styreen**

De invloed van de monomeer-waterverhouding en procesvariabelen.

Afstudeerverslag van: Eline J.M. Beulens  
Afstudeerdocent: Dr. J. Meuldijk  
Afstudeercoach: Ir. M.F. Kemmere

---

## Samenvatting

In het in dit verslag beschreven afstudeeronderzoek is coagulatie bestudeerd tijdens de emulsiopolymerisatie van styreen met een hoge (ca. 50 gew%) monomeer-waterverhouding in de receptuur. Het effect van deze monomeer-waterverhouding alsmede de invloed van procescondities op de coagulatie van de polymeerdeeltjes zijn onderzocht.

In eerder verricht onderzoek is een receptuur ontwikkeld, waarbij gecontroleerde coagulatie optreedt. Uitgaande van deze receptuur is de monomeer-waterverhouding in het recept (vastestofgehalte) verhoogd en coagulatie onderzocht in geroerde tankreactoren van 1,3, 2,4 en 10 dm<sup>3</sup>. Naast de schaalgrootte werden de volgende procescondities gevarieerd: het toerental, het roerdertype (turbine roerder, schuineblad roerder) en de verhouding van vat- en roerderdiameter.

Uit het onderzoek volgt, dat het verhogen van het vastestofgehalte bij gelijkblijvende procescondities geen significante invloed heeft op de coagulatie van polymeerdeeltjes in geval van de emulsiopolymerisatie van styreen. De elektrolietconcentratie speelt voor 50 gew% emulsiopolymerisaties een grotere rol in het ontstaan van reactorvervuiling, dan voor laag vastestofgehalte emulsiopolymerisatie.

Daarnaast is gebleken, dat het verhogen van het toerental geen effect heeft op de mate van coagulatie van een colloïdaal stabiele latex met 25 gew% polymeer. Bij een 50 gew% emulsiopolymerisatie heeft het toerental bij gelijke elektrolietconcentratie een significante invloed op het coagulatiedrag. Bij het verhogen van het toerental treedt coagulatie op, de gemiddelde deeltjesdiameter neemt toe en de deeltjesgrootteverdeling verandert van vorm.

Roerdertype en roerderdiameter hebben geen significante invloed op de grootte van de volumegemiddelde deeltjesdiameter, maar wel op de vorm van de deeltjesgrootteverdeling. Het blijkt dat er coagulum wordt gevormd en dat polymeerazetting op de roerder en de reactorwand optreedt vanaf een conversie van ongeveer 60 %. Het materiaal van de reactorwand lijkt invloed te hebben op de reactorvervuiling.

## **Inhoudsopgave**

<b>I. Inleiding</b>	<b>1</b>
<b>II. Theorie</b>	<b>2</b>
• Emulsiepolymerisatie	2
• Coagulatie	2
• Invloed emulgator	
• Invloed elektrolyet	
• Hoog vastestofgehalte emulsiepolymerisatie	4
• Volumefractie polymeerdeeltjes	
• Reologie	
• Coagulatie	
• Procescondities	
• Reactorvervuiling	
• Energiedissipatie	7
<b>III. Experimenteel gedeelte</b>	<b>8</b>
• Chemicaliën	8
• Bereiding kiemlatex	8
• Coagulatie-experimenten	8
• Reologie	9
• Procescondities	9
• Energiedissipatie	10
<b>IV. Resultaten en discussie</b>	<b>11</b>
• Vastestofgehalte	11
• Elektrolyetconcentratie	13
• Reologie	14
• Procescondities	14
• Energiedissipatie	20
• Reactorvervuiling	20
<b>V. Conclusies</b>	<b>22</b>
<b>VI. Symbolenlijst</b>	<b>23</b>
<b>VII. Literatuurlijst</b>	<b>24</b>

## VIII. Bijlagen

1. Overzicht van de experimenten
2. Gegevens seed 3 van J.Coolen
3. Experiment 230797
4. Experiment 180897
5. Deeltjesgrootteverdelingen 230797 en 180897
6. Experiment 110997
7. Experiment 190997
8. Deeltjesgrootteverdelingen 110997 en 190997
9. Experiment 031097
10. Experiment 071097
11. Deeltjesgrootteverdelingen 110997, 031097 en 071097
12. Deeltjesgrootteverdelingen 180897 en 031097
13. Reologie latex van experiment 031097, 071097, 021297, 120198 en 190198.
14. Berekening gezwollen deeltjesdiameter en totaal gezwollen oppervlak deeltjes, resultaten van alle experimenten.
15. Berekening pakkingsgraad, resultaten van alle experimenten.
16. Oppervlakte-volumeverhouding Rushton reactoren
17. Experiment 021297
18. Bereiding van de seedlatex EB 151297
19. Experiment 060198
20. Experiment 120198
21. Experiment 140198
22. Experiment 160198
23. Experiment 190198
24. Deeltjesgrootteverdelingen 071097 en 021297
25. Deeltjesgrootteverdelingen 071097 en 060198
26. Deeltjesgrootteverdelingen 120198 en 140198
27. Deeltjesgrootteverdelingen 160198 en 190198
28. Deeltjesgrootteverdelingen 120198 en 190198
29. Deeltjesgrootteverdelingen 140198 en 160198
30. Energiedissipatie van 120198, 140198, 160198 en 190198

## I. Inleiding

In de industrie wordt emulsiopolymerisatie vaak uitgevoerd als (semi)batch proces. Het eindproduct is een colloïdaal stabiele dispersie van polymeerdeeltjes in water, ook wel latex genoemd. De polymeerdeeltjes blijven colloïdaal stabiel door emulgatormolekules, die aan het oppervlak geadsorbeerd zijn.

Als tijdens de reactie de colloïdale stabiliteit van de deeltjes afneemt, ten gevolge van afnemende repulsiekrachten tussen de deeltjes, kunnen de polymeerdeeltjes coaguleren. Het optreden van coagulatie heeft consequenties voor de kwaliteit en de eigenschappen van het gevormde product. Tevens kan coagulatie reactorvervuiling veroorzaken, waardoor de opbrengst per batch vermindert. Het optreden van reactorvervuiling maakt het schoonmaken van de reactoren kostbaar en tijdrovend.

In de industrie worden vooral latices geproduceerd met een hoge monomeer-waterverhouding in het recept. Een hoge opbrengst polymeer per batch betekent minder kosten voor transport en verwijderen van water uit het reactiemengsel [Leiza et al, 1997]. Een hoog vastestofgehalte kan echter ook de viscositeit verhogen en reactorvervuiling veroorzaken.

In eerder gerapporteerd onderzoek [Lensing, 1996; Coolen, 1997; Kemmere et al. submitted, 1997] is een receptuur met 25 gew% monomeer ontwikkeld waarbij beperkte coagulatie optreedt tijdens de batch emulsiopolymerisatie van styreen. De procescondities hebben onder de specifieke omstandigheden geen significante invloed op het coagulatiegedrag.

Gezien het belang van hoog vastestofgehalte emulsiopolymerisatie in de industrie is tijdens dit afstudeeronderzoek de invloed van het vastestofgehalte op coagulatie onderzocht. Daarnaast is de invloed van de procescondities op het coagulatiegedrag tijdens emulsiopolymerisatie van styreen met een hoge (ca. 50 gew%) monomeer-waterverhouding in het recept bestudeerd. Onder procescondities wordt verstaan: de schaalgrootte (1,3 dm<sup>3</sup>, 2,4 dm<sup>3</sup> en 10 dm<sup>3</sup> batchreactoren met Rushton configuratie), de roerderdiameter (1/3 van de vatdiameter (0,33 D) en de helft van de vatdiameter (0,5 D)), het roerdertype (turbineroder of schuinebladroeder) en het toerental.

De coagulatie-experimenten zijn uitgevoerd uitgaande van een kiemlatex zodat elk experiment met een goed gedefinieerd mengsel wat betreft het deeltjesaantal begint.

## **II. Theorie**

### **II.1 Emulsiopolymerisatie**

Emulsiopolymerisatie is een heterogeen polymerisatieproces, dat via een vrij radicaal mechanisme verloopt. Het reactiemengsel bestaat uit de componenten water, monomeer, emulgator en initiator, die zodanig geroerd worden dat er een dispersie ontstaat van monomeerdruppels in water. Het verloop van de batch emulsiopolymerisatie van styreen is onder te verdelen in drie, in de tijd gescheiden stadia [Harkins 1947; Smith en Ewart, 1948].

In het eerste stadium worden de deeltjes in veel gevallen gevormd via micellaire nucleatie. Enkele met monomeer gezwollen micellen vangen een oligomeerradicaal in, waarna de polymerisatiereactie verder verloopt in de deeltjes.

Aan het oppervlak van de polymeerdeeltjes adsorberen emulgator molekulen, die de polymeerdeeltjes colloïdaal stabiliseren. De emulgator molekulen worden via de waterfase door de inactieve micellen geleverd.

Als er geen micellen meer over zijn begint stadium II. In dit stadium groeien de polymeerdeeltjes door polymerisatie en absorptie van monomeer. Vanuit de monomeerdruppels wordt via de waterfase monomeer aangevoerd naar de polymeerdeeltjes. De reactiesnelheid en het deeltjesaantal zijn constant mits er geen coagulatie en/of secundaire nucleatie optreedt. Het einde van dit stadium is het moment waarop alle monomeerdruppels verdwenen zijn.

In stadium III gaat de polymerisatiereactie door totdat al het monomeer in de latexdeeltjes is omgezet. De latexdeeltjes krimpen, omdat de dichtheid van polystyreen groter is dan van styreen. De concentratie monomeer in de latexdeeltjes neemt af als gevolg van de polymerisatie reactie; hierdoor neemt de reactiesnelheid af.

### **II.2 Coagulatie**

Coagulatie is het verschijnsel dat polymeerdeeltjes botsen en coalesceren als gevolg van onvoldoende colloïdale stabiliteit van de deeltjes. Hierdoor neemt het deeltjesaantal af. De colloïdale stabiliteit van een polymeerdeeltje wordt onder andere beïnvloed door de elektrolyetconcentratie, de emulgatorconcentratie en de daaraan gerelateerde oppervlaktebezetting met emulgator.

#### **II.2.1 Invloed emulgator**

De colloïdale stabiliteit van een polymeerdeeltje wordt beïnvloed door een elektrische lading op het oppervlak (elektrostatische stabilisatie) en/of door fysisch of chemisch gebonden grote molekulen (sterische stabilisatie). Ter stabilisatie van de deeltjes worden emulgatoren aan het recept van de emulsiopolymerisatie toegevoegd.

De emulgator molekulen adsorberen aan het oppervlak van de polymeerdeeltjes. Het latexdeeltje is colloïdaal stabiel als de fractionele bezettingsgraad met emulgator,  $\theta$ , voldoende hoog is. Tijdens de polymerisatie daalt  $\theta$  als gevolg van het toenemen van het totaal gezwollen deeltjesoppervlak  $A_{\text{deeltjes}}$  door polymerisatie en absorptie van monomeer. Hierdoor nemen de elektrostatische repulsiekrachten af, waardoor de colloïdale stabiliteit vermindert. Op een zeker moment, d.w.z als  $\theta = \theta_{\text{crit}}$ , zijn de elektrostatische repulsiekrachten zo gering dat de deeltjes gaan coaguleren. Er wordt aangenomen dat alle emulgator boven de kritische micelconcentratie aan het deeltjesoppervlak adsorbeert en dat er dus geen micellen gevormd worden in de oplossing. De fractionele bezettingsgraad met emulgator  $\theta$  volgt uit :

$$\theta = \frac{a_s (C_{E,\text{tot}} - C_{\text{CMC}})}{\pi (\overline{D}_{p,\text{zweel}}^2) N} \quad (1)$$

Hierin is:

$a_s$  = het specifiek deeltjesoppervlak bezet door 1 kmol emulgator [ $\text{m}^2/\text{kmol}$ ]

$C_{E,\text{tot}}$  = de totale emulgator concentratie [ $\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{w}}$ ]

$C_{\text{CMC}}$  = de kritische micelconcentratie [ $\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{w}}$ ]

$D_{p,\text{zweel}}$  = diameter van met monomeer gezwollen deeltje [m]

$N$  = deeltjesaantal [ $1/\text{m}^3_{\text{w}}$ ]

De fractionele bezettingsgraad  $\theta$  tijdens de reactie wordt berekend op basis van de deeltjesdiameter in gezwollen toestand,  $D_{p,\text{zweel}}$ .  $D_{p,\text{zweel}}$  kan bepaald worden aan de hand van de conversie van de reactie en de volume gemiddelde deeltjesdiameter  $D_{p,v}$ . Met behulp van  $D_{p,\text{zweel}}$  kan het totaal oppervlak van de gezwollen deeltjes,  $A_{\text{deeltjes}}$ , bepaald worden. De berekening staat in Bijlage 14.

## II.2.2 Invloed elektrolyet

Polymeerdeeltjes hebben de neiging tot clustervorming als gevolg van de Van der Waals attractie, tenzij de elektrostatische repulsiekracht groot genoeg is om ervoor te zorgen dat de deeltjes elkaar afstoten. De elektrische oppervlaktelading van het deeltje is bepalend voor deze repulsiekracht. Emulgatormolekulen die aan het deeltjesoppervlak geadsorbeerd zijn kunnen in water dissociëren waardoor een lading aan het oppervlak ontstaat. Dit oppervlak zal ionen aantrekken van tegengestelde lading waardoor er een elektrische dubbellaag ontstaat rond het deeltje. Als de deeltjes elkaar naderen zullen ze elkaar bij voldoende elektrostatische repulsie afstoten. Slechts als de deeltjes elkaar naderen met voldoende kinetische energie om de energiebarrière te overwinnen, zullen de deeltjes coaguleren.

De hoogte van deze energiebarrière wordt onder andere beïnvloed door de elektrolyetconcentratie. Bij toenemende elektrolyetconcentratie nemen de elektrostatische repulsiekrachten af en neemt de kans op coagulatie toe. Bij een bepaalde elektrolyetconcentratie (Kritische Coagulatie Concentratie) is de energiebarrière ten gevolge van elektrostatische repulsie zelfs gedaald tot nul.



De polymeerdeeltjes worden dan alleen nog maar in meer of mindere mate sterisch gestabiliseerd. De elektrolytconcentratie heeft nauwelijks invloed op deze sterische stabilisatie [Napper, 1983].

### II.3 Hoog vastestofgehalte emulsiopolymerisatie

In de industrie wordt voornamelijk met hoog vastestofgehalte polymerisatie gewerkt hetgeen een vastestofgehalte van ongeveer 50 gew% polymeer inhoudt. Dit betekent dat aan het einde van de reactie de helft van de reactorinhoud uit polymeer bestaat.

#### II.3.1 Volumefractie polymeerdeeltjes

De volumefractie polymeerdeeltjes (pakkingsgraad  $\phi$ ) is de verhouding tussen het totale volume van de met monomeer gezwollen polymeerdeeltjes en het volume van het reactiemengsel. Het volume van de polymeerdeeltjes wordt berekend op grond van de gezwollen deeltjesdiameter. Het volume van het reactiemengsel wordt berekend op grond van de massa's en dichtheden van water, polymeer en monomeer en is afhankelijk van de conversie, zie de berekening in Bijlage 15.

Als de pakking van de polymeerdeeltjes in de continue waterfase beschouwd wordt, zal de maximale pakkingsgraad voor een polydisperse latex hoger zijn dan voor een monodisperse latex. In het eerste geval kunnen de kleine deeltjes in de holtes tussen de grotere deeltjes gaan zitten [Macosko, 1994].

#### II.3.2 Reologie

Aangezien in stadium I van de emulsiopolymerisatie de monomeerdruppels dominant aanwezig zijn, bepalen deze het reologisch gedrag van het reactiemengsel in stadium I. Aangenomen wordt, dat monomeerdruppels zich gedragen als harde bollen, omdat het oppervlak bedekt is met emulgatormolekulen. In stadium I heerst Newtons gedrag, hetgeen inhoudt dat de schijnbare viscositeit van de vloeistof onafhankelijk is van de afschuifsnelheid. Naarmate de reactie vordert neemt het aantal monomeerdruppels alsmede het volume van de monomeerdruppels af en wordt het reologisch gedrag bepaald door de veel kleinere polymeerdeeltjes. Deze worden ook als harde bollen beschouwd vanwege de laag emulgator op het oppervlak. De pakkingsgraad van de polymeerdeeltjes bepaalt de ordegraote viscositeit. Het reologisch gedrag verandert van Newtons in pseudoplastisch gedurende de reactie. Het pseudoplastisch gedrag wordt veroorzaakt door oriëntatie van de deeltjes in de stroming [Cross, 1965].

De schijnbare viscositeit  $\eta_{app}$  [Pa s] wordt voor pseudoplastische vloeistoffen gegeven door de machtwet vergelijking [Macosko, 1994]:

$$\eta_{app} = k \cdot \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2)$$

Hierin is  $k$  de consistentie index,  $n$  de machtwet-exponent en  $\dot{\gamma}$  de afschuifsnelheid [1/s].

De schijnbare viscositeit  $\eta_{app}$  wordt berekend via:

$$\eta_{app} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

waarin  $\tau$  de afschuifspanning [Pa] is.

In geval van pseudoplastisch gedrag is de schijnbare viscositeit hoog bij lage afschuifsnelheid en vice versa. Vanwege de hoge afschuifsnelheid in de reactor dichtbij de roerder, is de schijnbare viscositeit daar dus laag ten gevolge van het pseudoplastisch gedrag van het reactiemengsel. Verder weg van de roerder daarentegen kunnen nagenoeg stagnante zones ontstaan. De stroming in de reactor wordt dus minder uniform ten gevolge van het pseudoplastisch gedrag van het reactiemengsel.

### II.3.3 Coagulatie

De gemiddelde weglengte tussen de deeltjes is kleiner als de deeltjesconcentratie in het reactiemengsel hoger is. Hierdoor is de kans, dat twee deeltjes botsen bij hogere deeltjesconcentratie groter dan bij lagere deeltjesconcentratie [Chern et al, 1996]. Bij een hoog vastestofgehalte polymerisatie is er daarom meer kans op coagulatie. Het blijkt dat kleine deeltjes makkelijk coaguleren met een groot deeltje [Gilbert, 1995]. In geval van een hoog vastestofgehalte polymerisatie is er vanaf een conversie van ongeveer 70% dikwijls sprake van reactorvervuiling. Dit mag niet verward worden met coagulatie. Reactorvervuiling heeft net als coagulatie invloed op de eigenschappen en kwaliteit van het produkt maar is moeilijk te onderzoeken. Het is niet uitgesloten dat er een verband bestaat tussen coagulatie en reactorvervuiling.

### II.3.4 Procescondities

Het is aangetoond [Lensing, 1996; Coolen, 1997; Kemmere et al. Submitted, 1997] dat de procescondities geen significante invloed hebben op het coagulatiegedrag bij de lage vastestofgehalte emulsiepolymerisatie van styreen (tot 25 gew% polymeer). Het reactiesysteem verandert aanzienlijk bij een hoger gewichtspercentage polymeer. Door de steeds dichter wordende pakking van de polymeerdeeltjes bij hoog vastestofgehalte polymerisatie neemt de viscositeit toe tijdens stadium II. Daarnaast verandert, zoals gezegd, het reologisch gedrag van Newtons naar pseudoplastisch. De stroming in de reactor is anders als gevolg van de dichtere pakking in de reactor. Het is mogelijk dat procescondities bij hoog vastestofgehalte emulsiepolymerisatie in tegenstelling tot laag vastestofgehalte emulsiepolymerisatie wel invloed hebben op coagulatie. Er dient echter wel onderscheid gemaakt te worden tussen de invloed op het coagulatiegedrag en de reactorvervuiling. Als gevolg van procescondities kan reactorvervuiling in de hand gewerkt worden ook al hebben de procescondities geen invloed op het coagulatiegedrag.

### II.3.5 Reactorvervuiling

Reactorvervuiling treedt dikwijls op tijdens de emulsiepolymerisatie bij een hoog vastestofgehalte latex vanaf ongeveer 60 à 70 % conversie. Wandpolymerisatie treedt op aan de reactorwand, rond de roerder en aan de keerschotten [Vanderhoff, 1981]. Coagulumbvorming treedt op in de latex zelf. Mede vanwege het belang voor de industrie is onderzoek verricht naar de oorzaak van reactorvervuiling [Chern, 1996]. De hoeveelheid gevormde vervuiling is onderzocht. Chern concludeert dat de hoeveelheid coagulumb toeneemt met toenemend vastestofgehalte. Bij een vastestofgehalte boven de 40 gew% polymeer neemt de snelheid waarmee coagulumb gevormd wordt toe. De mate van reactorvervuiling neemt af bij afnemende elektrolyetconcentratie. Het toerental heeft volgens Chern geen significante invloed op de hoeveelheid reactorvervuiling. Kostansek [1996] suggereert, dat in geval van een hydrofoob oppervlak van polymeerdeeltjes, zoals geldt voor een styreen latex, het systeem een veel lagere stabiliteit kan hebben, dan verwacht wordt op grond van de klassieke DLVO theorie. Volgens Kostansek kunnen hydrofobe interacties de stabiliteit van de latex en de mate van coagulumb vorming sterk beïnvloeden.

#### Oppervlak-volumeverhouding bij opschalen van de Rushton reactor

De totale oppervlakte van de wand, de roerder en de keerschotten kan van invloed zijn op de reactorvervuiling. Bij het opschalen van de 1,3 dm<sup>3</sup> reactor naar de 10 dm<sup>3</sup> reactor verandert de verhouding tussen wandoppervlak en volume van de reactor. In Bijlage 16 zijn enkele berekeningen weergegeven voor drie reactoren, namelijk 1,3 dm<sup>3</sup>, 2,4 dm<sup>3</sup> en 10 dm<sup>3</sup>. Het blijkt dat bij een grotere reactor er minder wandoppervlak per volume-eenheid reactiemengsel aanwezig is. Dat zou kunnen betekenen dat reactorvervuiling een minder grote rol speelt als de reactor groter wordt.

Tevens blijkt dat het oppervlak van verschillende roeders een verschillend percentage van het totale oppervlak vormen en dus waarschijnlijk ook een verschillende bijdrage aan de vervuiling geven.

#### Materiaal van de reactorwand

Aangezien het karakter van de reactorwand een rol zou kunnen spelen in de vorming van reactorvervuiling en/of coagulumb is tijdens dit afstudeeronderzoek naar twee verschillende materialen gekeken. Een reactorwand van glas en van staal zijn met elkaar vergeleken.

## II.4 Energiedissipatie

Afhankelijk van het roervermogen  $P$  in de reactor botsen de latexdeeltjes met een bepaalde kracht en frequentie tegen elkaar. Het roervermogen kan bepaald worden door tijdens de reactie het koppel  $K$  op de roerders te meten als functie van de tijd.

Uitgaand van:

$$P = 2 \pi N_i K \quad (4)$$

waarin  $N_i$  het toerental van de roerder is, kan dan het roervermogen  $P$  in de reactor berekend worden.

Volgens Rushton kan het roervermogen ook berekend worden met:

$$P = N_p \rho N_i^3 D^5 \quad (5)$$

Hierin is  $N_p$  het vermogenskental, dat afhangt van het roerdertype, het toerental en de reactorconfiguratie [Rushton, 1950]. Zie de Tabel in Bijlage 30 voor de verschillende waarden van het vermogenskental.

Wanneer  $P$  bekend is volgt de gemiddelde energiedissipatie  $\bar{\epsilon}$  [W/kg] in de reactor uit:

$$\bar{\epsilon} = \frac{P}{V_{RM} \rho} \quad (6)$$

Okamoto et al. [1981] hebben de energiedissipatieverdeling in geroerde tankreactoren met verschillende afmetingen bestudeerd. Het blijkt dat de energiedissipatie niet homogeen verdeeld is over de tankinhoud, maar dat er twee gebieden te onderscheiden zijn, namelijk de roerderstroom en de circulatiestroom. Okamoto et al. [1981] hebben op basis van hittedraad anemometriemetingen formules opgesteld voor de lokale energiedissipatie in respectievelijk de roerder- en circulatiezone voor een turbulent, laag visceus reactiemengsel.

Tijdens de coagulatie-experimenten is de over de reactor gemiddelde energiedissipatie,  $\bar{\epsilon}$  berekend.

Na 60 à 70 % conversie neemt het koppel sterk toe. Dit duidt erop dat de roerder meer vermogen nodig heeft om hetzelfde toerental te bewerkstelligen. Het sterk toenemen van het koppel duidt op het optreden van reactorvervuiling.

### III. Experimenteel gedeelte

#### III.1 Chemicaliën

De chemicaliën die gebruikt zijn tijdens de experimenten worden weergegeven in Tabel 1.

Tabel 1. Chemicaliën die tijdens het in dit verslag beschreven onderzoek gebruikt zijn.

Component	Functie	Zuiverheid	Leverancier
Styreen	Monomeer	Technisch zuiver	DSM
Natriumdodecylsulfaat (NDS)	Emulgator	Technisch zuiver	DSM
Natriumpersulfaat (NPS)	Initiator	98+%	Janssen Chimica
Natriumchloride	Elektroliet	p.a.	Merck
Natriumdicarbonaat	Buffer	p.a.	Merck
Hydrochinon	Inhibitor	99%	ACROS Organics
Argon	O <sub>2</sub> verwijdering	5.0	Hoekloos
Water	Continue fase	Gedemineraliseerd	TUE intern

#### III.2 Bereiding van de kiemlatex

De eerste experimenten zijn uitgevoerd als seeded emulsiepolymerisatie met een kiemlatex gemaakt door J.Coolen (seed 3). De gegevens van deze kiemlatex worden vermeld in Bijlage 2.

Voor de andere experimenten werd een kiemlatex bereid, gebaseerd op dezelfde receptuur, zie Bijlage 18, experiment 151297. De kiemlatex werd in de 10 dm<sup>3</sup> geroerde tankreactor bij 50,0 +/- 0,5 °C bereid. Tijdens de reactie werd de conversie gravimetrisch bepaald. Na de reactie werd via dialyse met gedemineraliseerd water een groot deel van de in de kiemlatex aanwezige elektroliet, emulgator en initiator verwijderd.

De fractionele oppervlaktebezettingsgraad werd bepaald via de methode van Maron [Maron, 1954] en via TEM foto's werden de volumegemiddelde deeltjesdiameter en de deeltjesgrootteverdeling bepaald.

#### III.3 Coagulatie-experimenten

Het monomeer (styreen) werd voor gebruik eerst gedestilleerd om resten inhibitor te verwijderen. De coagulatie-experimenten met recepturen met een hoge monomeer-waterverhouding werden in de 1,3 dm<sup>3</sup> en 2,4 dm<sup>3</sup> reactor uitgevoerd, uitgaande van een kiemlatex (seed 3 van J. Coolen of seed 151297).

De elektrolietconcentratie werd in de receptuur aangepast om een beheersbaar coagulatiegedrag te krijgen. De reactor werd bedreven bij een temperatuur van 50,0 +/- 0,5 °C onder argon atmosfeer. De temperatuur in de reactor werd met de Pt-100 weerstandselektrode gecontroleerd. De conversie werd gravimetrisch bepaald als functie van de tijd. Hiertoe werden de conversiebakjes eerst gevuld met inhibitor en gewogen.

Na aftappen onder aan de reactor van emulsie werd het bakje weer gewogen en na het drogen in de droogstoof tot constant gewicht opnieuw.

Om de deeltjesgrootteverdeling als functie van de conversie te bepalen werden tegelijk met enkele conversie monsters enkele druppels emulsie uit de reactor in een erlenmeyer afgetapt. Deze druppels emulsie werden met demiwater verdund en drie uur doorborreld met lucht om het monomeer te verwijderen. Daarna werden TEM foto's van de geprepareerde monsters genomen. Analyse van de foto's levert een deeltjesgrootteverdeling van de latex op bij een bepaalde conversie. Op deze wijze is het verloop van de deeltjesgroei tijdens de reactie bepaald.

### III.4 Reologie

Van de latices werd direct na de reactie de reologie gemeten. Dit moet direct na de reactie gebeuren. Na verloop van tijd is de eindlatex niet meer colloïdaal stabiel.

Voor een juiste meting van het reologisch gedrag werden brokjes polymeer uit de latex verwijderd. Voor de reologie meting werd gebruik gemaakt van de Epprecht Rheomat 15. Deze coaxiaal cylinder reometer is van het Searle type [Blom et al., 1986], hetgeen inhoudt dat de buitencylinder stil staat en de binnencylinder geroteerd wordt. Bij verschillende afschuifsnelheden  $\dot{\gamma}$ , werd de afschuifspanning,  $\tau$ , gemeten. Hieruit kan de schijnbare viscositeit,  $\eta_{app}$ , berekend worden, zie Hoofdstuk 2, formule 3. In een grafiek werd de schijnbare viscositeit logaritmisch uitgezet tegen de afschuifsnelheid om de reologische eigenschappen vast te stellen.

Bij enkele experimenten in de  $2,4 \text{ dm}^3$  was het niet mogelijk om de reologie van de eindlatex te meten, omdat de latex niet stabiel was.

### III.5.1 Procescondities

#### *Toerental:*

Er zijn twee experimenten uitgevoerd met dezelfde receptuur, namelijk 25 gew% polymeer en  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , maar bij verschillende toerentallen, namelijk 500 en 900 rpm. Bij beide experimenten is op dezelfde manier de conversie bepaald en zijn de TEM foto's genomen van de geprepareerde monsters. Beide experimenten zijn bij  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  in de  $1,3 \text{ dm}^3$  reactor uitgevoerd.

Dit is herhaald voor twee experimenten met 50 gew% polymeer en dezelfde toerentallen.

#### *Roerdertype / roerderdiameter:*

In de  $1,3 \text{ dm}^3$  reactor werd telkens gebruik gemaakt van een zesbladige turbineroerder met een diameter (d) die 0,33 maal de inwendige reactordiameter (D) was.

In de  $2,4 \text{ dm}^3$  reactor zijn verschillende roeders gebruikt, namelijk twee zesbladige turbineroeders met diameters van respectievelijk 0,33 en 0,5 maal de inwendige reactordiameter en twee schuine blad roeders met respectievelijk 0,33 en 0,5 maal de inwendige reactordiameter.

De exacte afmetingen van de roeders worden beschreven in het afstudeerverslag van J. Coolen [1997].

*Schaalgrootte:*

Er zijn drie reactoren met Rushton geometrie gebruikt, namelijk 1,3 dm<sup>3</sup>, 2,4 dm<sup>3</sup> en 10 dm<sup>3</sup>. Bij de experimenten in de 2,4 dm<sup>3</sup> reactor is tijdens het experiment de energiedissipatie bepaald.

De 10 dm<sup>3</sup> reactor is alleen gebruikt om kiemlatex 151297 te bereiden, er zijn geen coagulatie experimenten in uitgevoerd.

Bij het variëren van de procescondities is telkens gekeken naar de invloed op het coagulatiegedrag bij hoge vastestofgehalte emulsiepolymerisatie van styreen.

### **III.5.2 Energiedissipatie**

In de 2.4 dm<sup>3</sup> reactor werd tijdens het experiment het koppel op de roerderas gemeten met een Staiger Mohilo koppelmeter. Na corrigeren via de ijkgrafiek [Kemmere et al. submitted, 1998; Jetten, 1997] werd hieruit het gecorrigeerde koppel  $K$  [Nm] en het roervermogen  $P$  [J/s] bepaald en kon de gemiddelde energiedissipatie tijdens het experiment berekend worden. Deze waarden werden vergeleken met de theoretische energiedissipatie, zie Hoofdstuk 2, formule 4, 5 en 6.

## IV. Resultaten en discussie

In dit hoofdstuk wordt de invloed van de monomeer-waterverhouding in het recept, de elektrolietconcentratie en de procescondities op het coagulatiegedrag tijdens de emulsiopolymerisatie van styreen beschreven. Daarnaast worden de energiedissipatie, reologie en reactorvervuiling van produktlatices met een hoog polymeergehalte besproken.

### IV.1 Vastestofgehalte

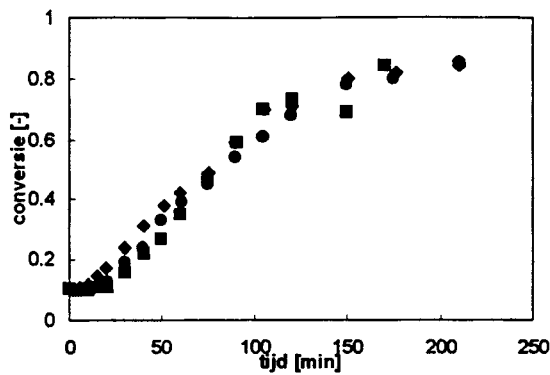
Verhoging van de monomeer-waterverhouding in het recept en daarmee het polymeergehalte in de produktlatex is eerst uitgevoerd uitgaande van een latex met 25 gew% polymeer en een relatief hoge elektrolietconcentratie van  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$  (experiment 230797). Van deze receptuur is uit vorig onderzoek bekend [Coolen, 1997; Kemmere et al, 1997], dat het coagulatieproces beheersbaar is. Bij verhoging tot 35 gew% polymeer in het eindproduct (experiment 180897) met handhaving van  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$  trad echter ongecontroleerde coagulatie en reactorvervuiling op vanaf ongeveer 60 % conversie. De deeltjesgrootteverdeling van de latex vertoont een plotselinge verbreding en er worden extreem grote deeltjes ( $> 125 \text{ nm}$ ) waargenomen. Opgemerkt moet worden dat de waargenomen deeltjesgrootteverdeling bij conversiewaarden lager dan 0.6 vergelijkbaar is met experiment 230797.

De reactorvervuiling dient niet verward te worden met ongecontroleerde coagulatie. Ze hebben echter wel invloed op elkaar. Bij seeded emulsiopolymerisatie met een hoog vastestofgehalte zijn er veel meer polymeerdeeltjes per volume-eenheid reactiemengsel dan bij laag vastestofgehalte emulsiopolymerisatie. Bij deze experimenten is het deeltjesaantal op tijdstip 0,  $N_0$ , zo gekozen dat de uiteindelijke deeltjesdiameter voor alle vastestofgehaltenes in dezelfde orde grootte ligt. Dit betekent dat voor recepturen met verschillende monomeer-waterverhoudingen het deeltjesaantal op tijdstip 0 verschilt. Er is sprake van aangroei van vast polymeer rond de roerder. Op deze wijze neemt de diameter van de roerder toe en functioneren de roerderbladen niet meer goed. Er heerst dan een slechte circulatiestroming in de reactor waardoor de kans op verdere reactorvervuiling toeneemt.

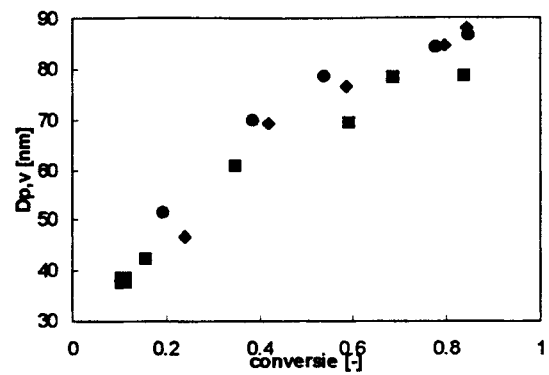
Gezien de problemen bij deze relatief hoge elektrolietconcentratie werd bij het volgende experiment het vastestofgehalte verhoogd uitgaande van een latex met 25 gew% en  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ . Zo werden drie experimenten uitgevoerd met respectievelijk 25 gew% (110997), 35 gew% (031097) en 50 gew% (071097) polymeer en een elektrolietconcentratie van  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ .

In dit verslag wordt de volumegemiddelde deeltjesdiameter  $D_{p,v}$  tegen de conversie uitgezet in plaats van het deeltjesaantal  $N$ . In zowel de conversie als  $D_{p,v}$  zit een spreiding [Snijders, 1995]. Deze fout wordt erg versterkt in de berekening van het deeltjesaantal. Daarom geeft het verloop van  $D_{p,v}$  een beter beeld van de situatie dan de deeltjesconcentratie.





**Figuur 1.** Verband tussen conversie en tijd van de experimenten 110997 (◆ 25 gew% polymeer), 031097 (● 35 gew% polymeer) en 071097 (■ 50 gew% polymeer), alle bij een elektrolietconcentratie van  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm en  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Receptuur zie Bijlage 6, 9 en 10.



**Figuur 2.** Volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie voor de experimenten 110997 (◆ 25 gew% polymeer), 031097 (● 35 gew% polymeer) en 071097 (■ 50 gew% polymeer), alle bij een elektrolietconcentratie van  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm en  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . ■ duidt seedpunt aan.

In figuur 1 zijn de conversie-tijdcurves voor de drie experimenten uitgezet. De laatste twee monsters van experiment 071097 (50 gew% polymeer) zijn niet betrouwbaar omdat er sprake was van reactorvervuiling, waardoor de aftapkraan van de reactor verstopt was. De monsternamen zijn van bovenuit de reactor uitgevoerd. Het verloop van de conversie als functie van de tijd is voor elk experiment gelijkwaardig, afgezien van de inductieperiode bij experiment 071097. Het coagulatieproces is beheersbaar, zelfs bij 50 gew% tot een conversie van ca. 70 %.

De elektrolietconcentratie speelt bij een hoger gewichtspercentage polymeer duidelijk een belangrijke rol, de latex is gevoeliger voor reactorvervuiling en onbeheersbare coagulatievorming.

In figuur 2 staat de volumegemiddelde deeltjesdiameter uitgezet als functie van de conversie voor dezelfde drie experimenten. Het verloop van de deeltjesgroei is bij de drie experimenten vrijwel identiek, zoals ook te zien is aan de deeltjesgrootteverdelingen (Bijlage 11). Alleen de uiteindelijke volumegemiddelde deeltjesdiameter van experiment 071097 ligt iets lager.

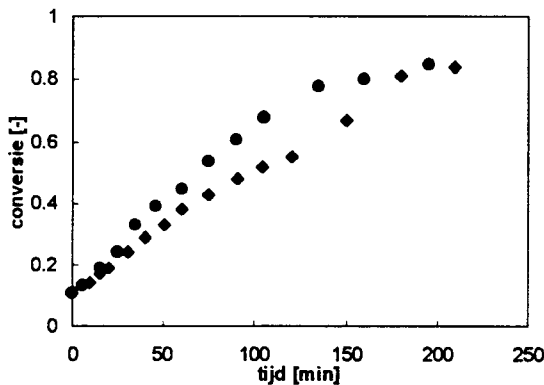
Uit deze resultaten blijkt, dat er geen ongecontroleerde coagulatie is opgetreden maar dat de moeilijkheden tijdens het laatste deel van de polymerisatie veroorzaakt zijn door reactorvervuiling.

Het verhogen van het vastestofgehalte, bij gelijkblijvende elektrolietconcentratie, beïnvloedt het coagulatiegedrag nauwelijks. Bij toenemend vastestofgehalte wordt echter de reactorvervuiling bij hogere conversie sterker.

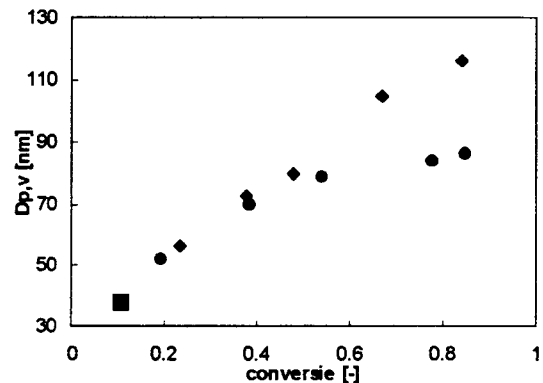
## IV.2 Elektrolietconcentratie

De resultaten van de experimenten 180897 (35 gew% polymeer,  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ) en 031097 (35 gew% polymeer,  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ) verduidelijken de invloed van de elektrolietconcentratie bij een hoger vastestofgehalte.

In figuur 3 is het verband tussen conversie en tijd van beide experimenten weergegeven. De reactie met een lagere elektrolietconcentratie komt later op gang door zuurstofinhibitie. De curve van experiment 031097 is gecorrigeerd voor een inductieperiode van 15 minuten. Uit figuur 4 blijkt dat het verloop van de deeltjesdiameter bij het experiment met een hogere elektrolietconcentratie anders is dan voor het experiment met een lagere elektrolietconcentratie. Bij de elektrolietconcentratie van  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$  treedt na ca. 40% conversie nauwelijks meer groei op in tegenstelling tot het experiment met een elektrolietconcentratie van  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ . De gemiddelde deeltjesdiameter van reactie 180897 ligt hoger, hetgeen duidt op ongecontroleerde coagulatie gecombineerd met reactorvervuiling. Vanaf een conversie van ca. 60%, pas in stadium III dus, trad reactorvervuiling en/of polymeerazetting op de wand op bij experiment 180897 en de toename in deeltjesgrootte is waarschijnlijk veroorzaakt door de reactorvervuiling. De deeltjesgrootteverdelingen zijn voor beide experimenten gelijkvormig tot een conversie van 60%, zie Bijlage 12. Boven 60% conversie treedt bij experiment 180897 sterke verbreding op van de verdeling en verschuift deze naar deeltjes groter dan 125 nm.



**Figuur 3.** Conversie als functie van de tijd voor de experimenten 180897 (◆ 35 gew% polymeer en  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ) en 031097 (● 35 gew% polymeer en  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ). Beide experimenten zijn uitgevoerd in  $1,3 \text{ dm}^3$  reactor bij  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  en 500 rpm. Receptuur zie Bijlage 4 en 9.



**Figuur 4.** Volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie voor de experimenten 180897 (◆ 35 gew% polymeer en  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ) en 031097 (● 35 gew% polymeer en  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ). Beide experimenten zijn uitgevoerd in  $1,3 \text{ dm}^3$  reactor bij  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  en 500 rpm. ■ duidt seedpunt aan.

Uit de resultaten weergegeven in figuren 2 en 4 kan geconcludeerd worden dat bij toenemend vastestofgehalte, de latex gevoeliger is voor de invloed van de elektrolietconcentratie op het coagulatieproces. Vanaf een conversie van 60% treedt reactorvervuiling op.

Bij lage conversie heeft de elektrolietconcentratie geen significante invloed op de deeltjesgrootteverdeling. Voor conversiewaarden lager dan 0,6 treedt wel beperkte coagulatie op, de deeltjesgrootteverdeling is niet significant afhankelijk van de elektrolietconcentratie voor de onderzochte omstandigheden.

### IV.3 Reologie

Van enkele experimenten (031097, 35 gew%; 071097, 021297, 120198, 190198, 50 gew%) is het reologisch gedrag bepaald van de eindlatex, zie Bijlage 13. De latices zijn eerst gezeefd om grote klonten polystyreen te verwijderen. Voor alle latices bleef de schijnbare viscositeit met veranderende afschuifsnelheid constant, hetgeen betekent dat de latices zich gedragen als een Newtonse vloeistof.

Volgens Mayer [1995] verandert het reologisch gedrag tijdens een hoog vastestofgehalte emulsiepolymerisatie van Newtons naar pseudoplastisch. Gezien de resultaten speelt voor de gemeten latices waarschijnlijk nog meer mee. Het mengsel bevat klonten polymeer waardoor de reologie niet nauwkeurig gemeten kan worden. Wellicht is het gemeten mengsel niet representatief voor een hoge vastestofgehalte latex. De invloed van de elektrolietconcentratie op de dubbellaag kan ook dit resultaat veroorzaken.

Als gevolg van de relatief hoge elektrolietconcentratie in de receptuur van de coagulatie-experimenten wordt de dubbellaag van de polymeerdeeltjes afgeschermd. Hierdoor wordt de effectieve deeltjesdiameter kleiner. De schijnbare viscositeit wordt lager en het reologisch gedrag kan dan Newtons worden in plaats van pseudoplastisch.

### IV.4 Procescondities

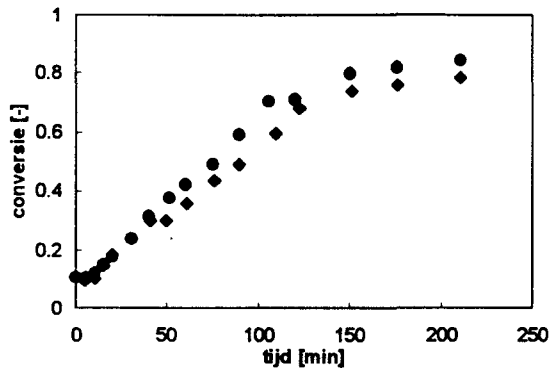
Tijdens dit afstudeeronderzoek is de invloed op coagulatie onderzocht als functie van de volgende procesvariabelen: toerental, roerdertype en roerderdiameter.

#### IV.4.1 Toerental:

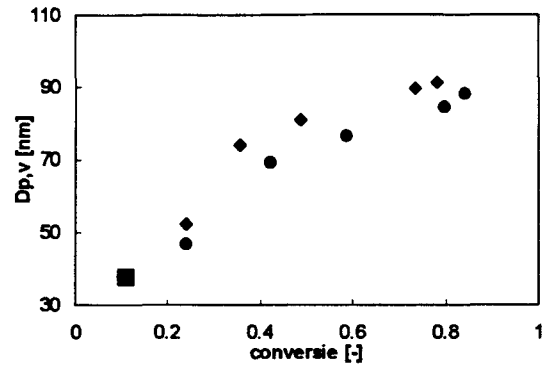
Om de invloed te bepalen van het toerental zijn twee experimenten uitgevoerd met latices van 25 gew% en een elektrolietconcentratie van  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ . Deze latices zijn colloïdaal stabiel, er treedt dus in principe geen coagulatie op.

Deze experimenten werden bij respectievelijk 500 rpm (experiment 110997) en 900 rpm (experiment 190997) uitgevoerd waarbij de overige omstandigheden gelijk bleven, recept zie Bijlage 6 en 7.

In de figuren 5 en 6 staat respectievelijk de conversie als functie van de tijd uitgezet voor beide experimenten en het verloop van de volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie.



**Figuur 5.** Conversie als functie van de tijd voor de experimenten 110997 (● 25 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub> en 500 rpm) en 190997 (◆ 25 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub> en 900 rpm), 1,3 dm<sup>3</sup> reactor, 50 °C. Receptuur zie Bijlage 6 en 7.



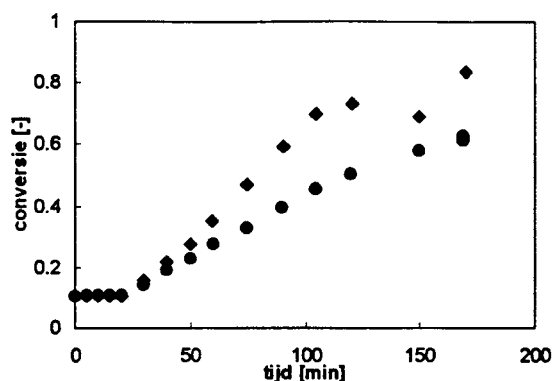
**Figuur 6.** Volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie voor de experimenten 110997 (● 500 rpm) en 190997 (◆ 900 rpm). Voor beide geldt: 25 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 1,3 dm<sup>3</sup> reactor. (■ duidt het seedpunt aan)

Beide reacties verlopen nagenoeg gelijk. Het verschil in de volumegemiddelde deeltjesdiameter tussen experiment 110997 en 190997 is klein en valt binnen de experimentele fout.

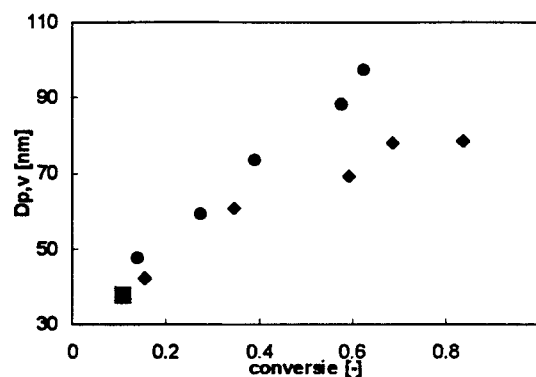
Uit deze resultaten blijkt dat het toerental geen significante invloed heeft op het coagulatiedrag van een colloïdaal stabiele latex van 25 gew% polymeer.

Om de invloed op coagulatie bij een hoog vastestofgehalte latex te bepalen, zijn twee experimenten uitgevoerd met 50 gew% polymeer in het eindproduct. De elektrolietconcentratie was eveneens 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>. De toerentallen waren 500 rpm (experiment 071097) en 900 rpm (experiment 021297).

In figuur 7 is voor beide experimenten de conversie als functie van de tijd uitgezet. Het experiment bij 500 rpm heeft duidelijk een hogere reactiesnelheid dan het experiment bij 900 rpm. Ook bij het verloop van de volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie (figuur 8) is een duidelijk verschil te zien tussen beide situaties. Bij lager toerental (500 rpm) blijft de deeltjesdiameter onder het verloop van de deeltjesdiameter bij hoger toerental. Dit alles samen met de verschuiving van de deeltjesgrootteverdeling naar grotere deeltjesdiameter bij een reactie bij hoger toerental wijst erop dat het verhogen van het toerental bij een 50 gew% latex wel degelijk invloed heeft op het eindproduct. Een hoger toerental leidt tot significant meer coagulatie van de polymeerdeeltjes.

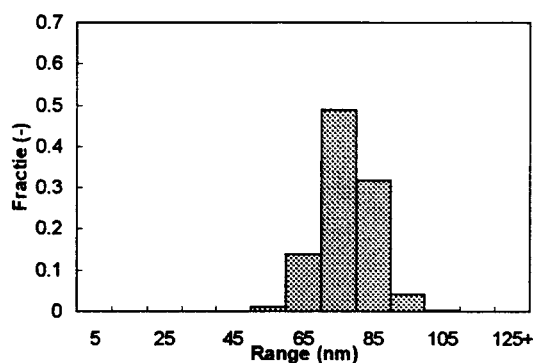


**Figuur 7.** Conversie als functie van de tijd voor de experimenten 071097 (◆ 500 rpm) en 021297 (● 900 rpm). Voor beide geldt: 50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 1,3 dm<sup>3</sup> reactor. Receptuur zie Bijlage 10 en 17.



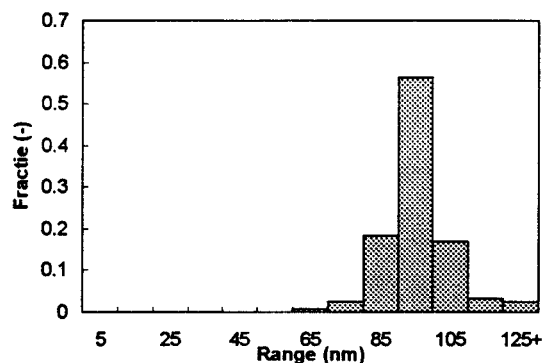
**Figuur 8.** Volumegemiddelde deeltjesdiameter als functie van de conversie voor de experimenten 071097 (◆ 500 rpm) en 021297 (● 900 rpm). Voor beide geldt: 50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 1,3 dm<sup>3</sup> reactor. (■ duidt het seedpunt aan).

In figuur 9a en b staan de deeltjesgrootteverdelingen voor de beide experimenten.



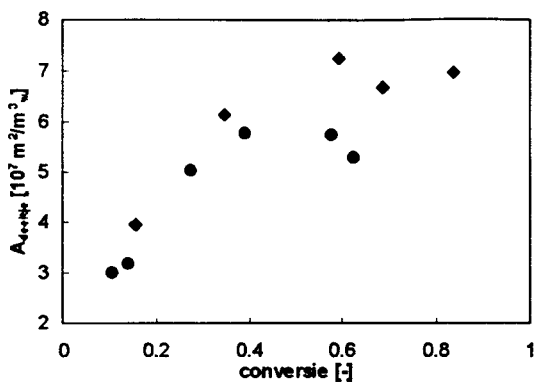
**Figuur 9a.**

De deeltjesgrootteverdelingen van experiment 071097 (figuur 9a, 500 rpm, eindconversie 84%) en experiment 021297 (figuur 9b, 900 rpm, eindconversie 62%). Voor beide geldt: 50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 1,3 dm<sup>3</sup> reactor. Receptuur zie Bijlage 10 en 17.

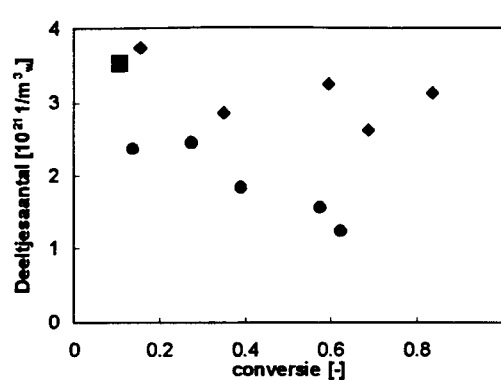


**Figuur 9b.**

De resultaten van figuur 7 en 8 wijzen erop dat  $\theta_{krit}$  voor 500 rpm kleiner is dan  $\theta_{krit}$  voor 900 rpm. Opgemerkt moet worden dat  $\theta_{krit}$  niet nauwkeurig vast te stellen is. Ten opzichte van de experimenten bij 500 rpm zal het specifiek deeltjesoppervlak bij 900 rpm dus lager worden. Dit wordt getoond in figuur 10. Opgemerkt moet worden dat het coagulatieproces controleerbaar was.



Figuur 10a.



Figuur 10b.

Het verloop van het specifiek gezwollen deeltjesoppervlak  $A_{\text{deeltje}}$  als functie van de conversie (figuur 10a) en het verloop van het deeltjesaantal als functie van de conversie (figuur 10b) voor de experimenten 071097 (◆ 500 rpm) en 021297 (● 900 rpm). Voor beide geldt: 50 gew% polymeer,  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ ,  $50^\circ \text{C}$ ,  $1,3 \text{ dm}^3$  reactor. Receptuur zie Bijlage 10 en 17. ■ duidt het seedpunt aan.

Gezien de resultaten van de experimenten kan geconcludeerd worden dat bij een hoog vastestofgehalte het toerental wel degelijk van invloed is op het coagulatiedrag, dit in tegenstelling tot de waarnemingen bij 25 gew% emulsiepolymerisatie.

#### IV.4.2 Roerdertype/roerderdiameter

Tijdens het in dit verslag beschreven afstudeeronderzoek is gekeken naar twee verschillende roerdertypen, namelijk de zesbladige turbine roerder (T) en de schuineblad roerder (SB). Voor de juiste configuraties wordt verwezen naar Bijlage 1 in het afstudeerverslag van J. Coolen [1997].

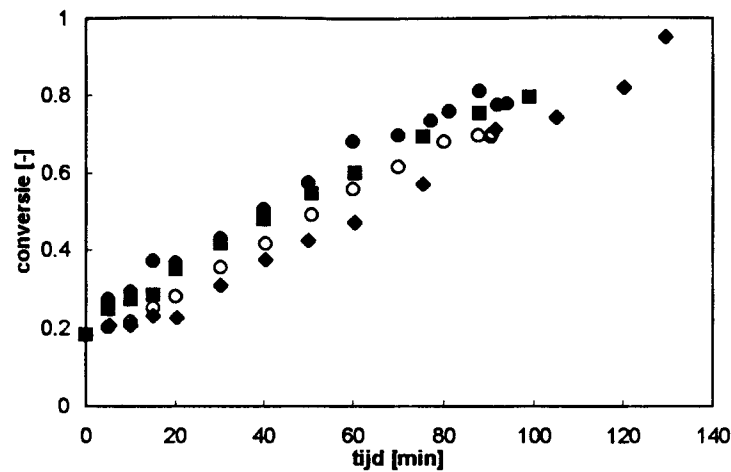
Voor beide roerdertypen is een diameter gekozen van  $1/3$  van de vatdiameter ( $0,33 D$ ) en de helft van de vatdiameter ( $0,5 D$ ). De experimenten zijn uitgevoerd in een  $2,4 \text{ dm}^3$  geroerde tankreactor met 50 gew% polymeer en  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ .

De toerentallen van de experimenten in de  $2,4 \text{ dm}^3$  reactor zijn zo gekozen dat de gemiddelde energiedissipatie, berekend op grond van het vermogenskental, zie formule 5 en 6, voor alle vier de experimenten gelijk was.

##### *Turbine roerder*

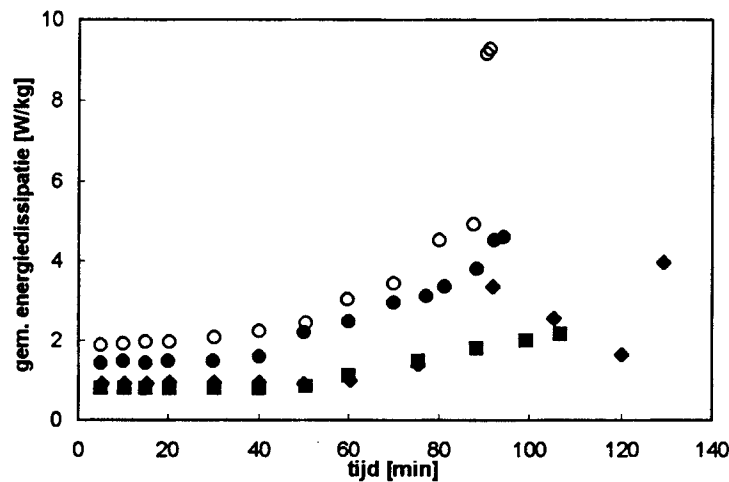
In figuur 11 staat het verloop van de conversie als functie van de tijd uitgezet voor vier experimenten.

Eerst worden experiment 120198 ( $0,33 D$  turbineroerder) en 140198 ( $0,5 D$  turbineroerder) met elkaar vergeleken. De conversiecurve van de reactie met de grote roerderdiameter ligt hoger dan bij de kleine diameter. De reactiesnelheden zijn ongeveer gelijk. De uiteindelijke deeltjesgrootte is voor beide gevallen gelijk, alleen de vorm van de deeltjesgrootteverdeling is voor beide soms verschillend, zie Bijlage 26. De deeltjesgrootteverdeling van experiment 120198 ( $0,33 D$  turbineroerder) is tot een conversie van ongeveer 70% 'platter' dan de deeltjesgrootteverdeling van experiment 140198 ( $0,5 D$  turbineroerder).



**Figuur 11.** Conversie-verloop als functie van de tijd voor de experimenten 120198 (◆ 0,33 D Turbine), 140198 (■ 0,50 D Turbine), 190198 (○ 0,33 D Schuineblad), 160198 (● 0,50 D Schuineblad). Voor alle vier experimenten geldt verder: 50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor. Receptuur zie Bijlage 20, 21, 22 en 23.

In figuur 12 staat de tijdens het experiment gemeten, gemiddelde energiedissipatie voor de vier experimenten uitgezet tegen de tijd. De gemeten gemiddelde energiedissipatie voor de turbine roerder is voor beide diameters gelijk, zoals verwacht wordt op grond van de berekening. Het verloop van de conversie als functie van de tijd en de deeltjesgrootteverdeling zijn voor de turbineroerder bij verschillende diameters enigszins verschillend. De reactiesnelheid en de uiteindelijke gemiddelde deeltjesdiameter zijn echter onafhankelijk van de roerderdiameter. De diameter bij een turbineroerder heeft bij gelijkblijvende energiedissipatie dus geen significante invloed op de coagulatie voor een 50 gew% emulsiepolymerisatie.



**Figuur 12.** De uit het koppel op de roerderas afgeleide, gemiddelde energiedissipatie als functie van de tijd voor de experimenten 120198 (◆ 0,33 D turbine), 140198 (■ 0,50 D turbine), 190198 (○ 0,33 D schuineblad), 160198 (● 0,50 D schuineblad). Voor alle vier de experimenten geldt verder: 50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 50 °C, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor. Receptuur zie Bijlage 20, 21, 22 en 23.

### *Schuineblad roerder*

Figuur 11 laat het verloop van de conversie als functie van de tijd zien voor de experimenten 160198 (0,50 D schuineblad) en 190198 (0,33 D schuineblad). Het is duidelijk dat de conversie curve van proef 160198 boven die van 190198 ligt. De reactiesnelheid lijkt voor beide polymerisaties echter hetzelfde te zijn, evenals het verloop van de volumegemiddelde deeltjesdiameter met de conversie. Wederom is de vorm van de deeltjesgrootteverdeling voor beide experimenten enigszins verschillend, maar de ligging van de verdeling komt voor beide experimenten goed overeen, zie Bijlage 27. De deeltjesgrootteverdeling van experiment 190198 is 'platter' dan de deeltjesgrootteverdeling van experiment 160198 en heeft een 'staart' richting grotere deeltjesdiameter. Uit de gemeten gemiddelde energiedissipatie blijkt dat de roerder met de kleinste roerderdiameter (190198) meer energie dissipeert dan de roerder met de grootste diameter (160198), hoewel op grond van formule 5 en 6 dezelfde energiedissipatie wordt verwacht. Een mogelijke verklaring wordt gegeven in paragraaf IV.5. Uit de resultaten blijkt, dat de roerderdiameter geen significante invloed heeft op het coagulatiegedrag. Wel is de vorm van de deeltjesgrootteverdeling enigszins afhankelijk van de roerderdiameter.

### *Roerdertype*

Om de invloed van het roerdertype te bepalen wordt experiment 120198 (0,33 D; T) met 190198 (0,33 D; SB) en 140198 (0,5 D; T) met 160198 (0,5 D; SB) vergeleken.

De conversiecurve van de schuineblad roerder ligt ten opzichte van de curve van de turbineroerder bij dezelfde diameter iets hoger. Er is echter geen significant verschil en de reactiesnelheid lijkt voor beide roerdertypen gelijk te zijn.

De volumegemiddelde deeltjesdiameter, het gezwollen specifiek deeltjesoppervlak als functie van de conversie en de pakingsgraad verlopen voor beide roerdertypen gelijk, zie Bijlage 14 en 15. Bij de deeltjesgrootteverdeling is geen verschil te zien in de grootte van de deeltjes maar wel in de vorm van de verdeling, zie Bijlage 28 en 29.

Bij experiment 190198 (0,33 D; SB) is een 'staart' te zien, hetgeen niet het geval is bij experiment 120198 (0,33 D; T). De verdeling van experiment 160198 (0,5 D; SB) is 'platter' dan de deeltjesgrootteverdeling bij gelijke conversie van experiment 140198 (0,5 D; T).

De gemiddelde energiedissipatie, berekend op grond van het vermogenskental, was voor alle vier de experimenten constant gehouden. Uit figuur 12 blijkt echter dat er verschillen optreden tussen de experimenten voor de gemiddelde hoeveelheid, tijdens het experiment gedissipeerde, energie. Bij de turbineroerder wordt duidelijk minder energie gedissipeerd dan bij de schuineblad roerder. Dat geldt voor beide diameters die onderzocht zijn. Verder is het opvallend, dat bij de schuinebladroerder een verschil optreedt tussen de hoeveelheid energie die gedissipeerd wordt bij een roerderdiameter van 0,33 D respectievelijk 0,50 D. Bij een turbineroerder is er geen verschil in de hoeveelheid energie die gedissipeerd wordt bij de verschillende roerderdiameters. Zoals blijkt uit figuur 12 is de toename van de energiedissipatie rond 60% conversie erg plotseling. Op het moment dat het koppel sterk toenam werd de reactie direct gestopt.



Uit de gegevens weergegeven in de figuren 11 en 12 en Bijlagen 14, 15, 28 en 29 kan dus geconcludeerd worden dat het roerertype geen significante invloed heeft op de coagulatie, maar wel op de vorm van de deeltjesgrootteverdeling. De uiteindelijke deeltjesdiameter en de reactiesnelheid zijn voor beide roerertypes gelijk.

#### **IV.5 Energiedissipatie**

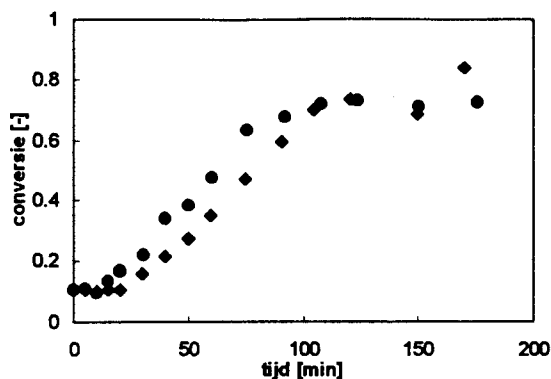
De toerentallen van de experimenten in de 2,4 dm<sup>3</sup> reactor zijn, zoals gezegd, zo gekozen dat de gemiddelde energiedissipatie, berekend op grond van het vermogenskental, voor alle vier de experimenten gelijk zou moeten zijn.

Bij de experimenten op de 2,4 dm<sup>3</sup> reactor werd tijdens het experiment het koppel op de roerderas gemeten. Hieruit werd de gemeten gemiddelde energiedissipatie berekend. Deze was bij de 0,33 D SB het hoogst. De gemiddelde energiedissipatie, berekend op basis van het vermogenskental, lag voor alle vier de experimenten lager. De energiedissipatie verloopt anders bij de verschillende roererdiameters. Alle vier de experimenten moesten na 1,5 à 2 uur gestopt worden, omdat het koppel sterk toenam. Er was steeds sprake van reactorvervuiling en vorming van coagulum. De toename was bij de schuineblad roerder plotseling vergeleken met de turbineroerder. Er valt te verwachten dat de SB roerder met 0,33 D de meeste problemen wat betreft reactorvervuiling oplevert gezien de relatief hoge energiedissipatie. Wellicht is de bepaling van het vermogenskental voor een schuineblad roerder gevoeliger voor een kleine afwijking van bijvoorbeeld de pitchhoek of de bladgrootte van de roerder.

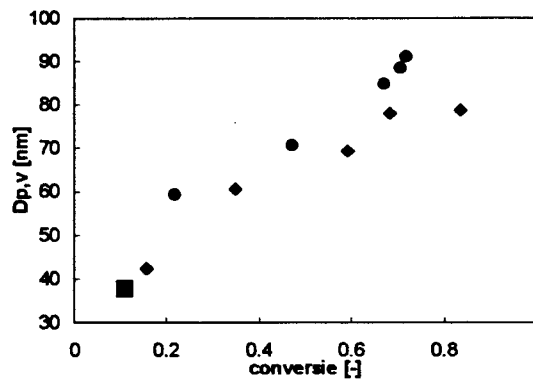
#### **IV.6 Reactorvervuiling**

##### **Materiaal van de reactorwand**

Om de invloed van het karakter van de reactorwand te testen op de reactorvervuiling is een experiment uitgevoerd in een glazen reactor met een volume van 1 dm<sup>3</sup> (experiment 060198, 50 gew%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>). Figuur 13 laat zien dat de conversiecurve van de reactie in de glazen reactor iets boven de conversiecurve van de reactie in de stalen reactor ligt, maar uiteindelijk komen ze op hetzelfde niveau uit. Bij beide experimenten is duidelijk het effect van zuurstofinhibitie te zien. De volumegemiddelde deeltjesdiameter, zie figuur 14 is bij experiment 060198 iets groter. Dit komt tevens naar voren in de ligging van de deeltjesgrootteverdeling. Ook de vorm van de verdeling is bij beide experimenten verschillend. Tevens is er een 'staart' te zien bij experiment 060198. Dit alles duidt op meer coagulatie tijdens experiment 060198 in een glazen tank.



**Figuur 13.** Conversie als functie van de tijd voor experimenten 071097 (◆ 50 gew%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, stalen reactor 1,3 dm<sup>3</sup>) en 060198 (● 50 gew%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, glazen reactor 1 dm<sup>3</sup>). Voor beide geldt: 50 °C, 500 rpm. Receptuur zie Bijlage 10 en 19.



**Figuur 14.** Volumegemiddelde deeltjesdiameter voor de experimenten 071097 (◆ 50 gew%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, stalen reactor 1,3 dm<sup>3</sup>) en 060198 (● 50 gew%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, glazen reactor 1 dm<sup>3</sup>). Voor beide geldt: 50 °C, 500 rpm (■ duidt het seedpunt aan).

Wederom is bij beide experimenten sprake van niet te verwaarlozen reactorvervuiling. Bij experiment 060198 was er zelfs helemaal geen vloeibare latex meer over. Wel moet opgemerkt worden dat de glazen reactorwand zeer snel schoon te maken is. Het polymeer hecht zich minder aan glas dan aan staal. De hoeveelheid gevormde coagulum is voor experiment 060198 zeker niet minder, de wandpolymerisatie wel.

### Opschalen Rushton reactor

De invloed van de verhouding van het oppervlak van wand, roerder en keerschotten tot het volume van de reactor op de mate van reactorvervuiling is niet duidelijk te zien bij de uitgevoerde experimenten. Waarschijnlijk is het verschil tussen de verhoudingen bij de 1,3 dm<sup>3</sup> en 2,4 dm<sup>3</sup> reactor te klein om significante verschillen waar te nemen in de mate van vervuiling.

## V. Conclusies

- ◆ Het verhogen van de monomeer-waterverhouding in de receptuur heeft bij gelijkblijvende procescondities geen significante invloed op coagulatie tijdens de batch emulsiopolymerisatie van styreen.  
Voor recepturen met hoge (ca. 50 gew%) monomeer-waterverhouding speelt de elektrolietconcentratie een grotere rol in het ontstaan van reactorvervuiling dan bij emulsiopolymerisatie met een lage monomeer-waterverhouding in de receptuur.
- ◆ Verhoging van het toerental heeft bij een colloïdaal stabiele latex van 25 gew% polymeer geen invloed op coagulatie. Bij gelijke elektrolietconcentratie heeft in geval van een 50 gew% emulsiopolymerisatie het toerental een significante invloed op het coagulatiegedrag. Bij hogere toerentallen treedt meer coagulatie op van de polymeerdeeltjes. De gemiddelde deeltjesgrootte neemt toe en de deeltjesgrootteverdeling verandert van vorm.
- ◆ Het roerdertype heeft geen significante invloed op de grootte van de volumegemiddelde deeltjesdiameter bij een 50 gew% emulsiopolymerisatie van styreen. Wel wordt de vorm van de deeltjesgrootteverdeling enigszins beïnvloed door het roerdertype.
- ◆ De roerderdiameter heeft bij een 50 gew% emulsiopolymerisatie van styreen geen significante invloed op de grootte van de volumegemiddelde diameter, maar wel op de vorm van de deeltjesgrootteverdeling.
- ◆ Op basis van de uit het koppel op de roerderas afgeleide gemiddelde energiedissipatie tijdens een 50 gew% emulsiopolymerisatie van styreen blijkt, dat er reactorvervuiling optreedt vanaf 60 % conversie.
- ◆ Bij emulsiopolymerisatie van styreen met een hoge monomeer-waterverhouding in het recept speelt polymeerafzetting op de wand een grote rol. De vervuiling hecht minder aan de wand van een glazen reactor dan aan een stalen reactorwand. De hoeveelheid gevormd coagulum is in beide gevallen gelijk.

## VI. Symbolenlijst

$A_{\text{deeltje}}$	Totaal gezwollen oppervlak deeltjes	$[\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{w}}]$
$a_s$	Specifiek deeltjesoppervlak bezet door 1 kmol emulgator	$[\text{m}^2/\text{kmol}]$
$C_{\text{CMC}}$	Kritische micelconcentratie	$[\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{w}}]$
$C_{\text{E,tot}}$	Totale emulgatorconcentratie	$[\text{kmol}/\text{m}^3_{\text{w}}]$
$D$	Inwendige vatdiameter	$[\text{m}]$
$D_{\text{p,vol}}$	Volume gemiddelde deeltjesdiameter	$[\text{m}]$
$D_{\text{p,zwel}}$	Diameter van met monomeer gezwollen deeltje	$[\text{m}]$
$d$	Roerderdiameter	$[\text{m}]$
$K$	Koppel	$[\text{Nm}]$
$k$	Consistentie index	$[\text{Pa s}^n]$
$m_{\text{m}}$	Massa monomeer	$[\text{g}]$
$m_{\text{p}}$	Massa polymeer	$[\text{g}]$
$m_{\text{RM}}$	Massa reactiemengsel	$[\text{g}]$
$m_{\text{w}}$	Massa water	$[\text{g}]$
$n$	Machtwet-exponent	$[-]$
$N_0$	Deeltjesaantal op tijdstip 0	$[1/\text{m}^3_{\text{w}}]$
$N$	Deeltjesaantal	$[1/\text{m}^3_{\text{w}}]$
$N_i$	Toerental	$[\text{rpm}]$
$N_{\text{p}}$	Vermogenskental	$[-]$
$P$	Roervermogen	$[\text{W}]$
$R_{\text{p}}$	Reactiesnelheid	$[\text{mol}/\text{m}^3_{\text{w}} \text{ s}]$
$T$	Temperatuur	$[\text{°C}]$
$t$	Tijd	$[\text{s}]$
$V$	Volume	$[\text{dm}^3]$
$X$	Conversie	$[-]$

### Griekse symbolen

$\bar{\epsilon}$	Gemiddelde energiedissipatie	$[\text{W}/\text{kg}]$
$\theta$	Oppervlaktebezettingsgraad	$[-]$
$\theta_{\text{krit}}$	Kritische oppervlaktebezettingsgraad	$[-]$
$\dot{\gamma}$	Afschuifsnelheid	$[1/\text{s}]$
$\eta_{\text{app}}$	Schijnbare viscositeit	$[\text{Pa s}]$
$\rho_{\text{m}}$	Dichtheid monomeer	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$\rho_{\text{p}}$	Dichtheid polymeer	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$\rho_{\text{RM}}$	Dichtheid reactiemengsel	$[\text{kg}/\text{m}^3]$
$\tau$	Afschuifspanning	$[\text{Pa}]$
$\phi$	Pakkingsgraad	$[-]$

## VII. Literatuurlijst

Blom C., Jongschaap R.J.J., Mellema J., 'Inleiding in de Reologie', (1986).

Chern C.S, Hsu H., Lin F.Y. 'Stability of Acrylic Latices in a Semibatch Reactor', *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1301-1311 (1996).

Chern C.S., Kuo Y.N., 'Shear-induced coagulation kinetics of semibatch seeded emulsion polymerization', *Chemical Engineering Science*, **51**, 1079-1087, (1996).

Gilbert R.G., 'Emulsion Polymerization, a mechanistic approach', (1995).

Coolen J.J.G. 'Invloed van energiedissipatie op het coagulatiegedrag van latexdeeltjes tijdens emulsiopolymerisatie van styreen', *Afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven* (1997).

Cross M.M., 'Rheology of Non-Newtonian Fluids: a new Flow Equation for Pseudoplastic Systems', *Journal of Colloid Science*, **20**, 417-437, (1965).

Harkins W.D., *Journal of American Chemical Society*, **69**, 1428 (1947).

Hoedemakers G.F.M., 'Continuous emulsion polymerisation in a pulsed packed column', *Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven*, (1990).

Jetten M.P.M., 'Mengaspecten bij batchgewijze emulsiopolymerisatie', *Afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven* (1997).

Kemmere M.F., Meuldijk J., Drinkenburg A.A.H., German A.L., 'Aspects of Coagulation during Emulsion Polymerization of Styrene and Vinyl Acetate', *Journal of Applied polymer Science*, submitted, (1997).

Kemmere M.F., Meuldijk J., Drinkenburg A.A.H., German A.L., 'Rheology and Flow during High Solids Emulsion Polymerization of Styrene', *Polymer Reaction Engineering*, submitted, (1998).

Kostansek E.C., 'The Role of Hydrophobicity in Latex Stability', *Elsevier Science*, **4**, 11, 383-387, (1996).

Leiza J.R., Sudol E.D., El-Aasser M.S., 'Preparation of High Solids Content Poly(n-butyl acrylate) Latexes Through Miniemulsion Polymerization', *Journal of Applied Polymer Science*, **64**, 1797-1809 (1997).

Lensing R.J.T.H., 'Invloed van energiedissipatie op het coagulatiegedrag tijdens de emulsiopolymerisatie van styreen', *Afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven* (1996).

Limpens L.A.M., 'Invloed van energiedissipatie op het coagulatiegedrag van polyvinylacetaat latices', Afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven, (1997).

Lowry V., El-Aasser M.S., Vandehoff J.W., Klein A., *Journal of Applied Polymer Science*, **29**, 3925-3935, (1984).

Macosko C.W., 'Rheology, Principles, Measurements and Applications', VCH Publishers, 84-89, 458-459, (1994).

Maron S.H., Elder M.E., Ulevitch I.N., *Journal of Colloid Science*, **9**, 382, (1954).

Mayer M.J.J., 'The dynamics of batch and continuous emulsion polymerisation', Proefschrift, Technische Universiteit Eindhoven, (1995).

Mayer M.J.J., Meuldijk J., Thoenes D., 'Emulsion Polymerization in various Reactortypes', *Chemical Engineering Science*, (1994).

Mayer M.J.J., Meuldijk J., Thoenes D., 'Influence of Disproportionated Rosin Acid Soap on the Emulsion Polymerization Kinetics of Styrene', *Journal of Applied Polymer Science*, **56**, 119-126, (1995).

Meulendijks H., 'Het belang van secundaire nucleatie tijdens de emulsiopolymerisatie van styreen', Afstudeerverslag, Technische Universiteit Eindhoven (1997).

Napper D.H., 'Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions', Academic Press, 20, (1983).

Smith W.V., Ewart R.H., *Chemical Physics*, **16**, 592 (1948).

Snijders E., 'Coagulatie tijdens de seeded emulsiopolymerisatie van styreen bij verschillende energiedissipaties', Researchstage verslag, Technische Universiteit Eindhoven, (1996).

Okamoto Y., Nishikawa M., Hashimoto K., 'Energy dissipation rate distribution in mixing vessels and its effects on liquid-liquid dispersion and solid-liquid mass transfer', *International Chemical Engineering*, **21**, 1, 88-94, (1981).

Vanderhoff J.W., 'The Formation of Coagulum in Emulsion Polymerization', 199-209, 'Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization', Bassett D.R., Hamielec A.E., ACS Symposium series 165, (1981).



Technische Universiteit Eindhoven  
Capaciteitsgroep Procesontwikkeling  
Maart 1998

## **Coagulatie tijdens batch emulsiepolymerisatie van styreen**

De invloed van de monomeer-waterverhouding en procesvariabelen.

-Bijlagen-

Afstudeerverslag van: Eline J.M. Beulens  
Afstudeerdocent: Dr. J. Meuldijk  
Afstudeercoach: Ir. M.F. kemmere

---

## **Bijlagen**

1. **Overzicht van de experimenten**
2. **Gegevens seed 3 van J.Coolen**
3. **Experiment 230797**
4. **Experiment 180897**
5. **Deeltjesgrootteverdelingen 230797 en 180897**
6. **Experiment 110997**
7. **Experiment 190997**
8. **Deeltjesgrootteverdelingen 110997 en 190997**
9. **Experiment 031097**
10. **Experiment 071097**
11. **Deeltjesgrootteverdelingen 110997, 031097 en 071097**
12. **Deeltjesgrootteverdelingen 180897 en 031097**
13. **Reologie latex van experiment 031097, 071097, 021297, 120198 en 190198.**
14. **Berekening gezwollen deeltjesdiameter en totaal gezwollen oppervlak deeltjes, resultaten van alle experimenten.**
15. **Berekening pakkingsgraad, resultaten van alle experimenten.**
16. **Oppervlakte-volumeverhouding Rushton reactoren**
17. **Experiment 021297**
18. **Bereiding van de seedlatex EB 151297**
19. **Experiment 060198**
20. **Experiment 120198**
21. **Experiment 140198**
22. **Experiment 160198**
23. **Experiment 190198**
24. **Deeltjesgrootteverdelingen 071097 en 021297**
25. **Deeltjesgrootteverdelingen 071097 en 060198**
26. **Deeltjesgrootteverdelingen 120198 en 140198**
27. **Deeltjesgrootteverdelingen 160198 en 190198**
28. **Deeltjesgrootteverdelingen 120198 en 190198**
29. **Deeltjesgrootteverdelingen 140198 en 160198**
30. **Energiedissipatie van 120198, 140198, 160198 en 190198**



**BIJLAGE 1**  
**OVERZICHT DER EXPERIMENTEN**

Datum	Bijlage	Vastestof incl. styreen (gew%*0.01)	toerental (rpm)	temp (°C)	[Na+] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Reactor (dm <sup>3</sup> )	Roerder	seed	E-dissipatie (W/kg) op t=0
230797	3, 5	0.24	500	50	0.23	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
180897	4, 5	0.36	500	50	0.25	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
110997	6, 8, 11	0.26	500	50	0.18	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
190997	7, 8	0.26	900	50	0.18	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
031097	9, 11, 12, 13	0.36	500	50	0.18	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
071097	10, 11, 13, 24, 25	0.51	500	50	0.18	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
021297	17, 24	0.51	900	50	0.18	1.3	0.33 T	3 Jorg	-
151297	18	0.28	500	50	0.34	10	0.33 T	-	-
060198	19, 25	0.51	500	50	0.18	1 (glas)	0.33 T	3 Jorg	-
120198	20, 26, 28	0.52	796	50	0.18	2.4	0.33 T	EB	1.14
140198	21, 26, 29	0.52	396	50	0.18	2.4	0.50 T	EB	1.14
160198	22, 27, 29	0.52	653	50	0.18	2.4	0.50 SB	EB	1.14
190198	23, 27, 28	0.52	1314	50	0.18	2.4	0.33 SB	EB	1.14

**Verklaring symbolen:**

symbool	betekenis
"0,33 "	0,33 van de vatdiameter
"0,50"	0,50 van de vatdiameter
"T"	Turbine roerder
"SB"	Schuineblad roerder
"3 Jorg"	Seed 3 gemaakt door J. Coolen
"EB"	Seed gemaakt door Eline Beulens, 151297

## BIJLAGE 2

### GEGEVENS SEED 3 VAN J. COOLEN

Receptuur	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	M (g/mol)
Water	6013.9	71.827	-	-	18.00
Styreen	2007.6	23.977	3.2049	-	104.16
NDS	202.3	2.417	0.1167	0.1167	288.38
NPS	143.0	1.707	0.0997	0.1995	238.33
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.0	0.072	0.0095	0.0190	106.00

Totaal 0.3352

Vaste stof	351.33	4.2
Totaal	8372.83	100

De seed is in de 10 dm<sup>3</sup> reactor gemaakt, bij 55-60 graden Celsius en 450 rpm.

Eindconversie op t = 240 min: 97.36%

Oppervlakte bezettingsgraad: 0.71

Dp <sub>,opp</sub> [nm]	37.47
Dp <sub>,vol</sub> [nm]	38.00
Dp <sub>,zweel</sub> [nm]	38.41
Dp <sub>,aantal</sub> [nm]	36.91

N (10 <sup>21</sup> 1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )	10.75
A (10 <sup>6</sup> m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )	49.79

### BIJLAGE 3

Experiment 230797

#### Gegevens experiment:

datum 23/07/97  
 1.3 dm<sup>3</sup> batchreactor  
 toerental 500 rpm  
 temperatuur 50 °C +/- 0.3°C  
 seed seed 3 J. Coolen

Verdunn.factor 9.1040

tot. massa (g) 989.6610  
 $f_{ds} =$  0.012908  
 $f_m =$  0.229103

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	202.001	0.2041	2.5916	-	104.16
seed incl.water	103.155	0.1042	-	0.0128	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.603	0.0006	0.0076	0.0152	106.00
NPS (l)	1.611	0.0016	0.0090	0.0181	238.33
NaCl	8.068	0.0082	0.1845	0.1845	58.44
water totaal	748.316	0.7561	-	-	18.00

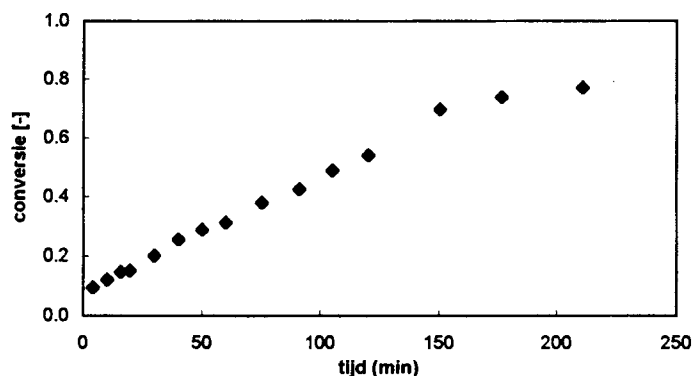
Vaste stof incl sty 241.345 0.2439

Totaal (g) 989.661

0.2306

Totaal [Na<sup>+</sup>] kmol/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

tijd [min]	conversie [-]
4.0	0.09
10.0	0.12
15.7	0.15
19.6	0.15
29.7	0.20
40.0	0.26
50.2	0.29
60.0	0.31
75.3	0.38
90.9	0.43
105.0	0.49
120.2	0.54
150.3	0.70
176.7	0.74
210.8	0.77



De maximale reactiesnelheid is 0.18 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

#### Deeltjesaantal N

conv.monster	conversie	Dp,v,i (nm)	Dp,v,ii (nm)	Dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> )
5	0.20325	59.25	58.48	58.87	5.476E+20
8	0.31203	75.53	75.59	75.56	3.975E+20
10	0.42668	86.32	84.72	85.52	3.749E+20
13	0.69860	97.01	95.95	96.48	4.275E+20
15	0.77111	107.43	106.17	106.80	3.479E+20

## BIJLAGE 4

Experiment 180897

Gegevens experiment:	
datum	8/18/97
1.3 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	500 rpm
temperatuur	50 °C +/- 0.3°C
seed	seed 3 J. Coolen

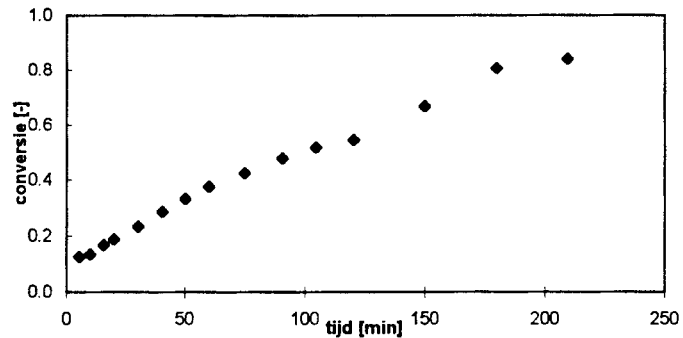
Verdunn.factor 5.6371

tot. massa (g)	916.1930
f <sub>ds</sub> =	0.013052
f <sub>m</sub> =	0.344676

Opmerkingen: De laatste conv. en tem monsters zijn niet betrouwbaar.  
De reactor was volledig verstopt, aftappen moeilijk.

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na+] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	281.128	0.3068	4.6068	-	104.16
seed incl.water	144.560	0.1578	-	0.0207	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.526	0.0006	0.0085	0.0169	106.00
NPS (l)	1.392	0.0015	0.0100	0.0199	238.33
NaCl	6.547	0.0071	0.1912	0.1912	58.44
water totaal	585.873	0.6395	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	330.320	0.3605		0.2488	
Totaal (g)	916.193			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie
5.5	0.13
10	0.14
15.63	0.17
20	0.19
30.25	0.24
40.5	0.29
50.28	0.33
60.22	0.38
75	0.43
90.66	0.48
104.73	0.52
120.16	0.55
150	0.67
179.83	0.81
209.5	0.84



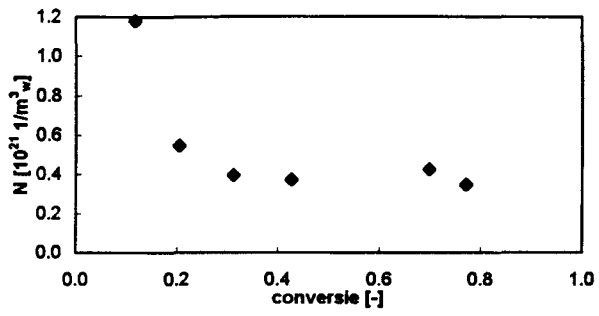
De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment is 0.33 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub>s.

Vanwege het verloop van de conversie-tijd curve is geen goede curvefit te maken.  
Daarom is de grafiek van de reactiesnelheid tegen de conversie niet wetenschappelijk verantwoord.

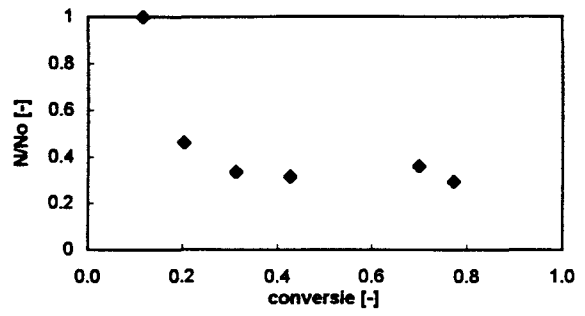
### Deeltjesaantal N

conv.monster	conversie	Dp,v,i (nm)	Dp,v,ii (nm)	Dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.23567	57.15	55.22	56.19	1.299E+21
8	0.37799	73.24	72.34	72.79	9.582E+20
10	0.47857	79.89	80.07	79.98	9.145E+20
13	0.66877	103.21	106.62	104.92	5.662E+20
15	0.84068	115.93	116.93	116.43	5.207E+20

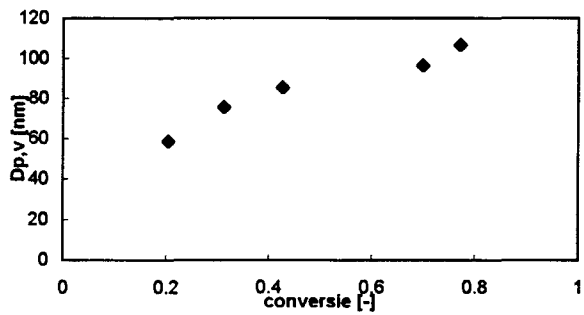
**N vs conversie, 230797**



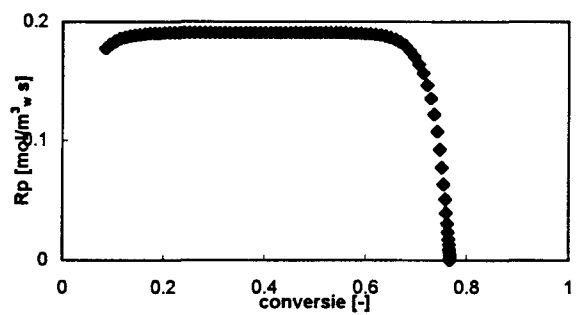
**N/No vs x, 230797**



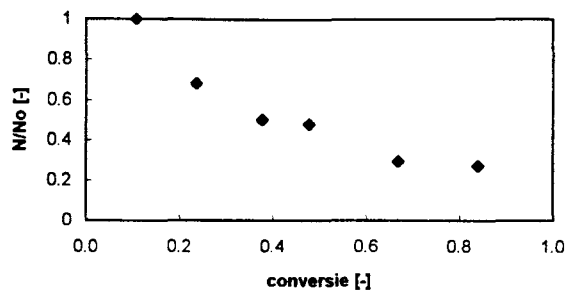
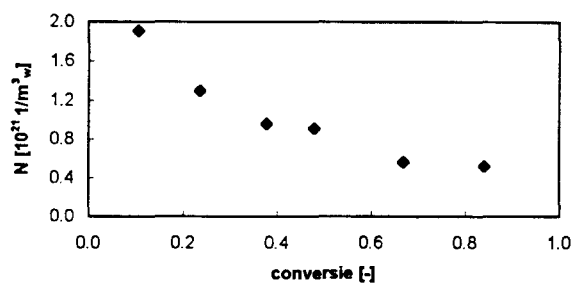
**Dp,v versus x; 230797**



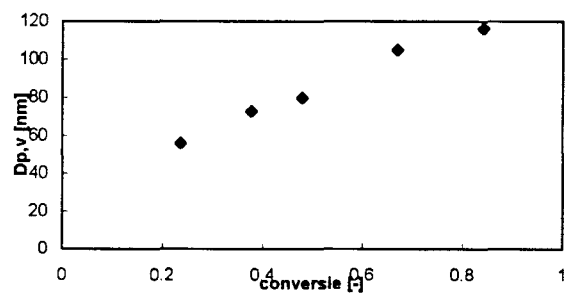
**Reactiesnelheid 230797**



**N vs conversie; 180897**



**Dp,v versus x; 180897**



**BIJLAGE 5**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

230797

25 wt% polymeer  
0.23 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

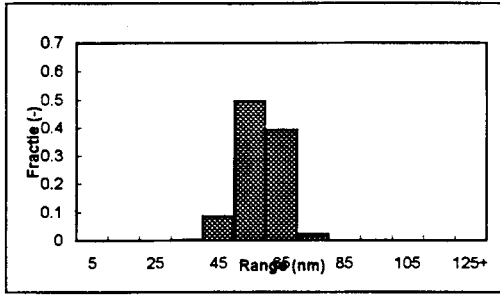
500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor

180897

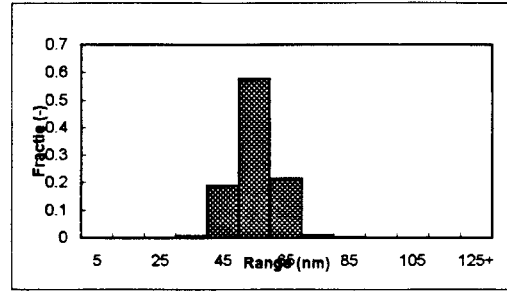
35 wt% polymeer  
0.25 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor

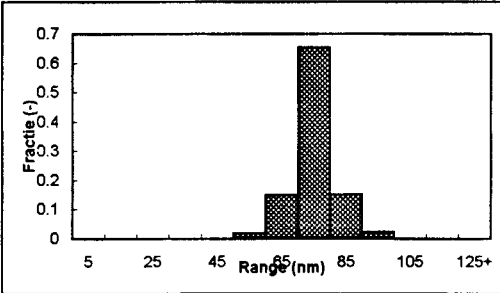
conversie  
0.203



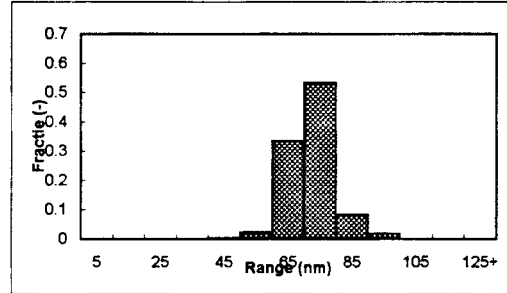
conversie  
0.236



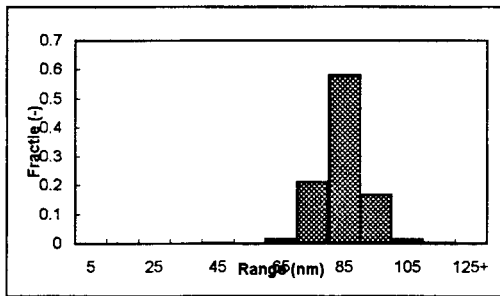
0.312



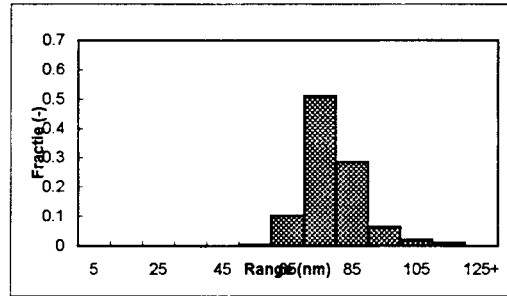
0.378



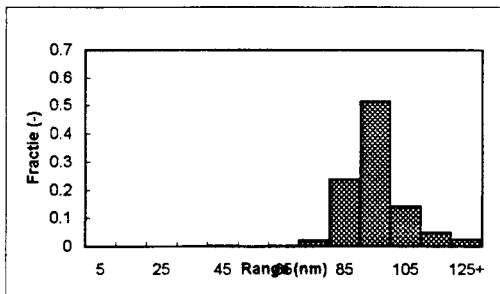
0.427



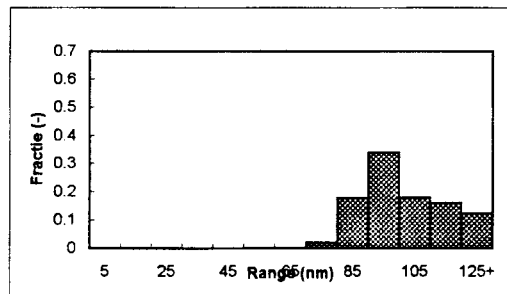
0.479



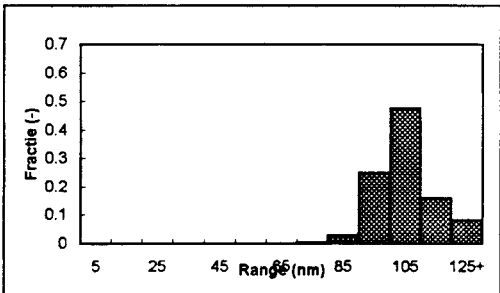
0.699



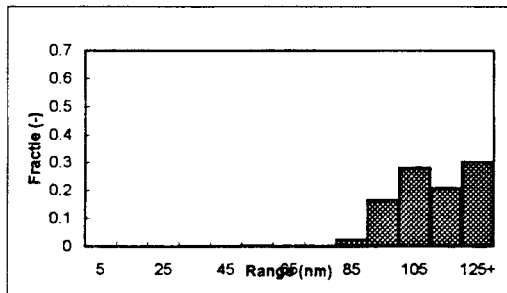
0.669



0.771



0.841



## BIJLAGE 6

Experiment 110997

### Gegevens experiment:

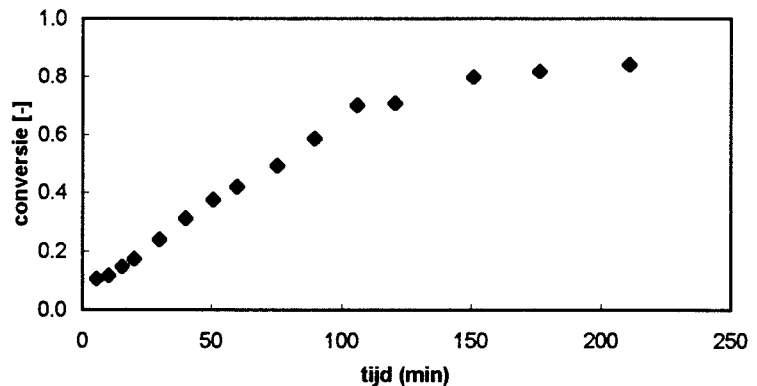
datum: 11/9/97  
 1.3 dm<sup>3</sup> batchreactor  
 toerental 500 rpm  
 temperatuur 50 °C +/- 3°C  
 seed seed 3 J. Coolen

Verdunn.factor 9.1040

totale massa (g) 917.7030  
 $f_{ds} = 0.010715$   
 $f_m = 0.251806$

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na+] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	M (g/mol)
styreen	206.323	0.2248	2.9348	-	104.16
seed incl.water	103.267	0.1125	-	0.0128	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.587	0.0006	0.0082	0.0164	106.00
NPS (I)	1.603	0.0017	0.0100	0.0199	238.33
NaCl	5.148	0.0056	0.1305	0.1305	58.44
water totaal	674.9482783	0.7355	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	242.755	0.2645		0.1797	
Totaal (g)	917.703			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.43	0.11
10.23	0.12
15.30	0.15
20.00	0.17
30.08	0.24
40.18	0.31
50.92	0.38
60.08	0.42
75.37	0.49
89.58	0.59
105.97	0.70
120.55	0.71
150.93	0.80
176.50	0.82
210.93	0.84



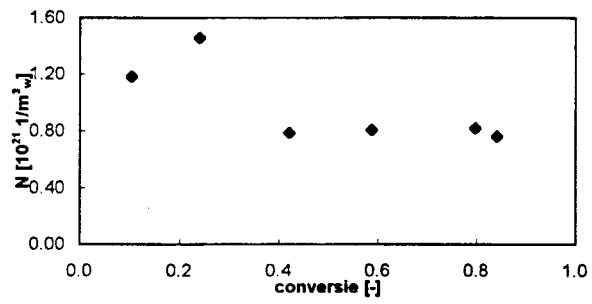
De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was ongeveer 0.35 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

### Deeltjesaantal N

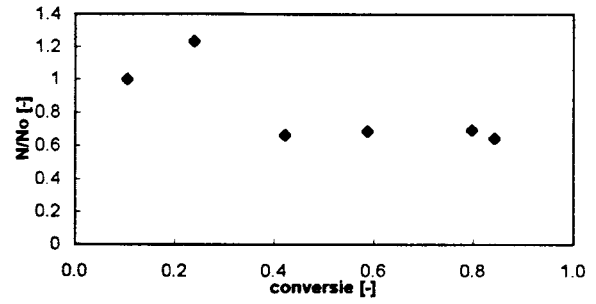
conv. monster	conversie	Dp,v,i(nm)	Dp,v,ii (nm)	Dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> )
5	0.23988	48.23	45.33	46.78	1.455E+21
8	0.42115	67.85	70.8	69.33	7.850E+20
10	0.58689	78.75	74.45	76.60	8.109E+20
13	0.79694	84.34	84.64	84.49	8.205E+20
15	0.84199	89.12	87.07	88.10	7.648E+20



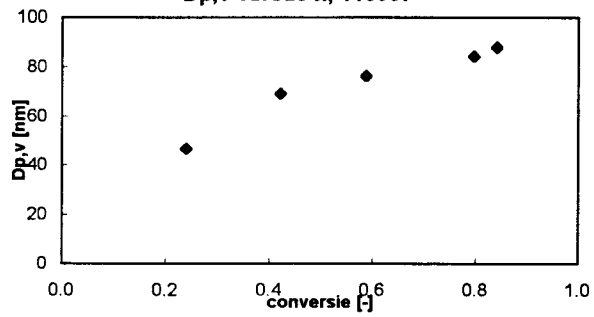
**N vs conversie; 110997**



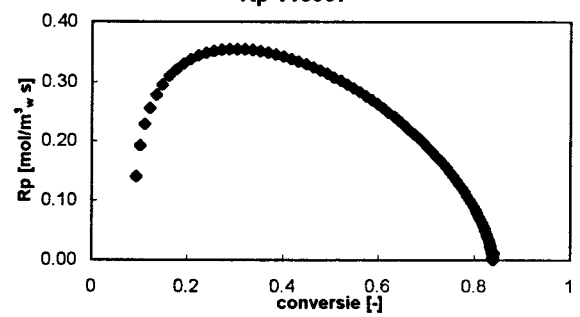
**N/No versus x; 110997**



**Dp,v versus x; 110997**



**Rp 110997**



## BIJLAGE 7

Experiment 190997

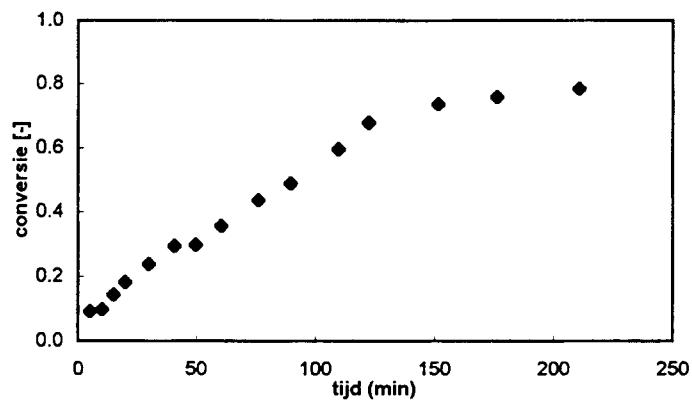
Gegevens experiment:	
datum	19/9/1997
1.3 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	900 rpm
temperatuur	50 °C +/- 0.5°C
seed	seed 3 J. Coolen

Verdunn.factor 9.1040

totale massa (g)	912.6570
f <sub>ds</sub> =	0.010767
f <sub>m</sub> =	0.247644

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	M (g/mol)
styreen	201.242	0.2205	2.8624	-	104.16
seed incl.water	103.316	0.1132	-	0.0128	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.566	0.0006	0.0079	0.0158	106.00
NPS (l)	1.608	0.0018	0.0100	0.0200	238.33
NaCl	5.156	0.0056	0.1307	0.1307	58.44
water totaal	674.977	0.7396	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	237.680	0.2604		0.1793	
Totaal (g)	912.657			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie
5.17	0.09
10.27	0.10
15.05	0.14
20.13	0.18
30.07	0.24
40.82	0.30
49.85	0.30
60.67	0.36
76.15	0.44
89.63	0.49
109.73	0.60
122.30	0.68
151.67	0.74
176.22	0.76
210.83	0.78



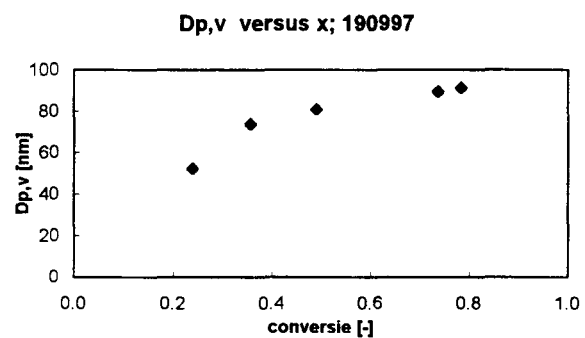
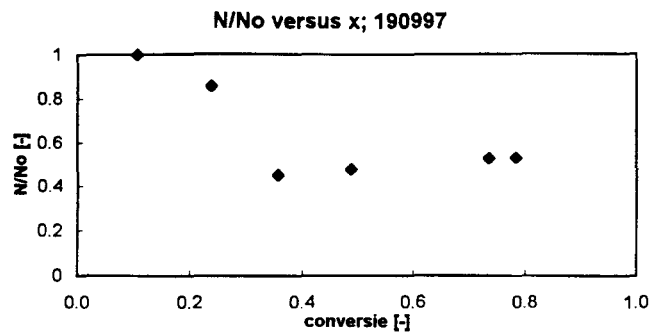
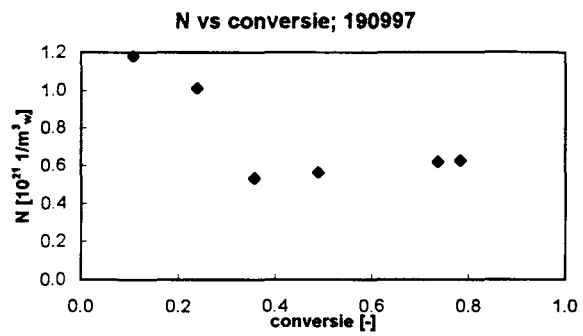
Vanwege het verloop van de conversie-tijd curve is goede curvefit te maken.

Hierdoor is het verloop van de reactiesnelheid als functie van de conversie curve niet wetenschappelijk verantwoord.

De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment is geschat op 0.3 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	Dp,v,i (nm)	Dp,v,ii (nm)	Dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.23863	52.08	52.54	52.31	1.013E+21
8	0.35621	74.17	73.83	74.00	5.339E+20
10	0.48906	86.34	75.23	80.79	5.634E+20
13	0.73584	89.95	89.26	89.61	6.212E+20
15	0.78319	90.96	91.62	91.29	6.252E+20

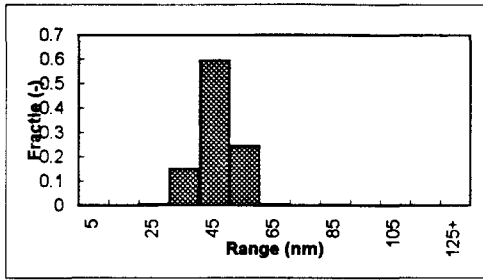


**BIJLAGE 8**

DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN

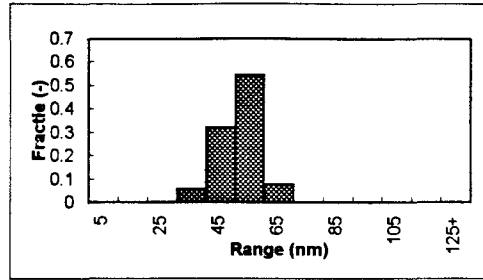
110997  
conversie  
0.239

26 wt% pm  
0.18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup>

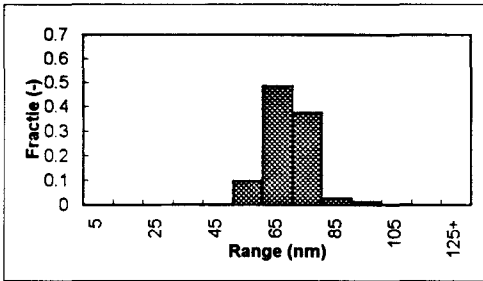


190997  
conversie  
0.239

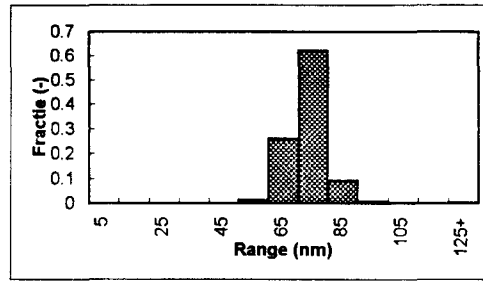
26 wt% pm  
0.18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
900 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup>



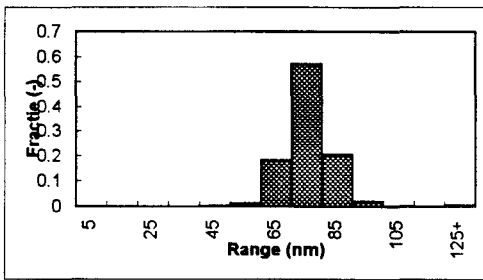
0.421



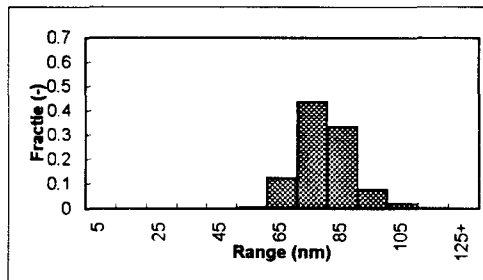
0.356



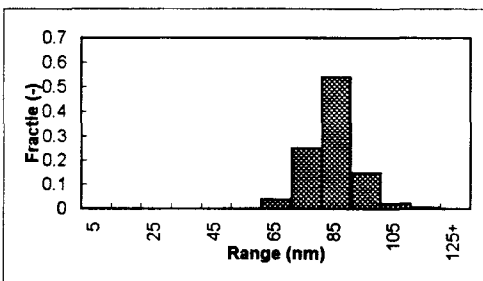
0.587



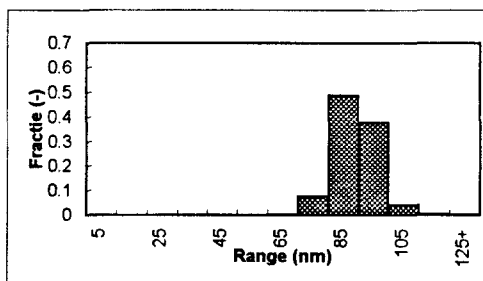
0.489



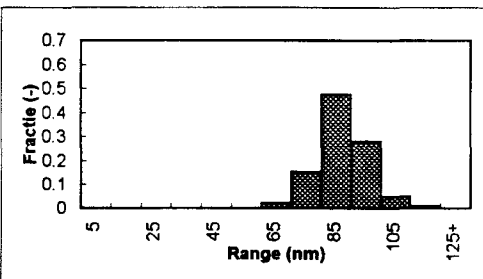
0.797



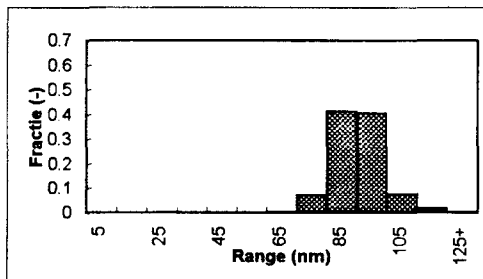
0.736



0.842



0.783



**BIJLAGE 9**

Experiment 031097

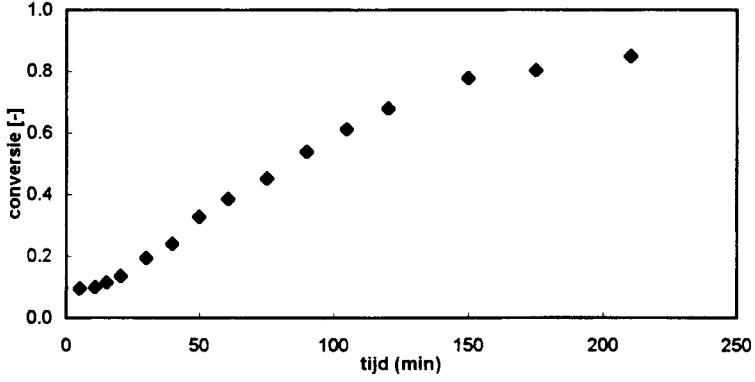
Gegevens experiment:	
datum	3/10/97
1.3 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	500 rpm
temperatuur	50 °C +/- 2°C
seed	seed 3 J. Coolen

Verdunn.factor 5.6371

totale massa (g)	914.8210
f <sub>ds</sub> =	0.010499
f <sub>m</sub> =	0.346750

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	M (g/mol)
styreen	282.570	0.3089	4.6339	-	104.16
seed incl.water	144.488	0.1579	-	0.0207	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.497	0.0005	0.0080	0.0160	106.00
NPS (l)	1.399	0.0015	0.0100	0.0201	238.33
NaCl	4.217	0.0046	0.1233	0.1233	58.44
water totaal	585.431	0.6399	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	329.390	0.3601		0.1800	
Totaal (g)	914.821			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie
5.05	0.10
10.70	0.10
15.08	0.11
20.42	0.13
30.07	0.19
39.78	0.24
49.85	0.33
60.77	0.39
75.17	0.45
90.03	0.54
104.93	0.61
120.20	0.68
150.00	0.78
175.15	0.80
210.37	0.85

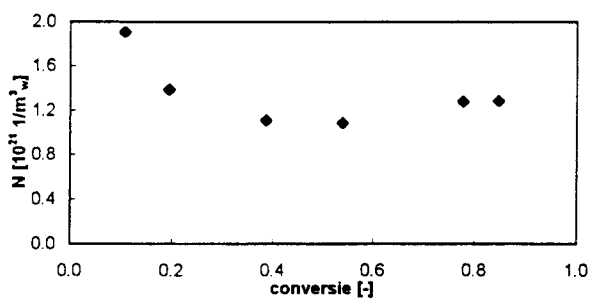


De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was 0.55 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

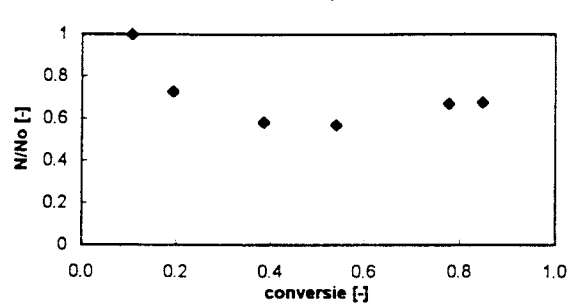
**Deeltjesaantal N**

conv. monster	conversie	Dp,v,i (nm)	Dp,v,ii (nm)	Dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.19358	52.22	50.94	51.58	1.386E+21
8	0.38543	69.62	70.16	69.89	1.110E+21
10	0.53912	79.65	77.66	78.66	1.089E+21
13	0.77691	86.49	81.87	84.18	1.280E+21
15	0.84739	86.31	86.72	86.52	1.286E+21

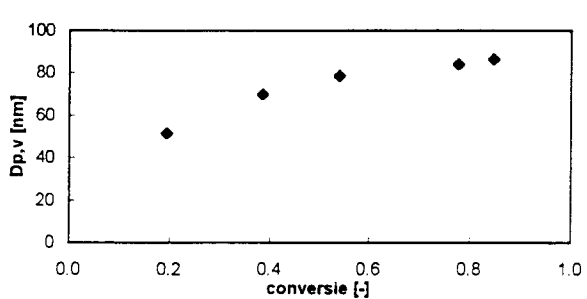
**N vs conversie; 031097**



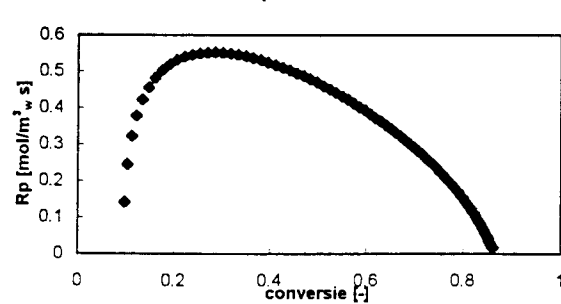
**N/No versus x; 031097**



**Dp,v versus x; 031097**



**Rp 031097**



## BIJLAGE 10

Experiment 071097

### Gegevens experiment:

datum	7/10/97
1.3 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	500 rpm
temperatuur *	50 °C +/- 8°C
seed	seed 3 J. Coolen

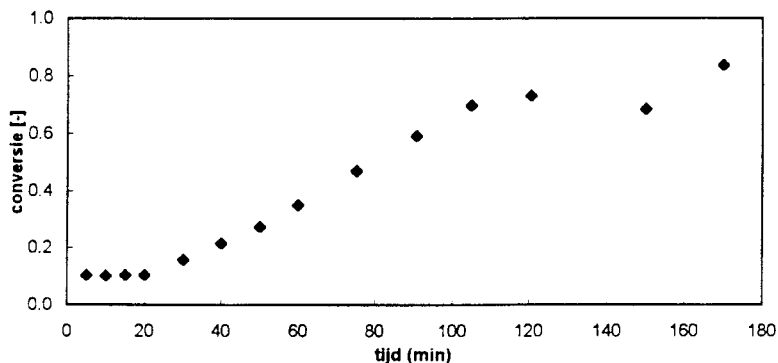
Verdunn.factor 3.0350

totale massa (g)	914.8140
f <sub>ds</sub> =	0.010099
f <sub>m</sub> =	0.493571

Brok polystyreen rond de roerder en aan de keerschotten. Temp. niet stabiel tijdens conversiemonster 9, 10, 11.  
Runaway van de temp. Reactie stopgezet na twee uur en 50 min.

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	M (g/mol)
styreen	402.010	0.4394	8.5696	-	104.16
seed incl.water	206.510	0.2257	-	0.0385	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.386	0.0004	0.0081	0.0162	106.00
NPS (I)	1.084	0.0012	0.0101	0.0202	238.33
NaCl	2.778	0.0030	0.1055	0.1055	58.44
water totaal	450.375	0.4923	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	464.439	0.5077		0.1804	
Totaal (g)	914.814			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

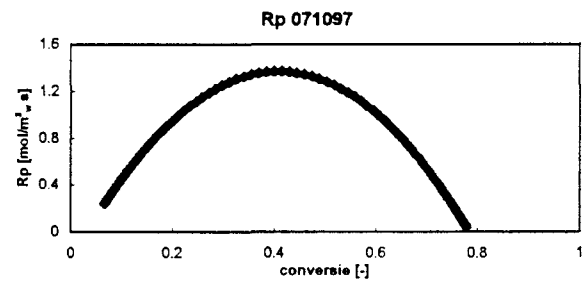
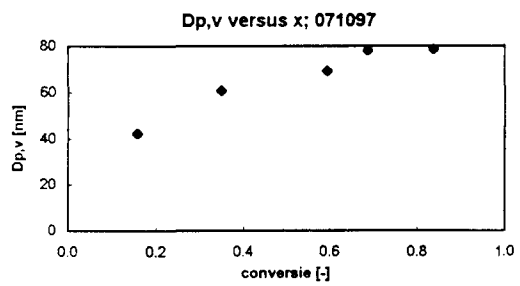
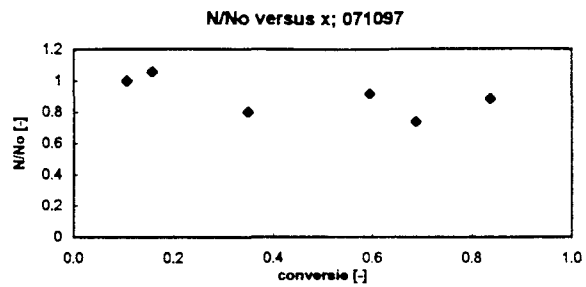
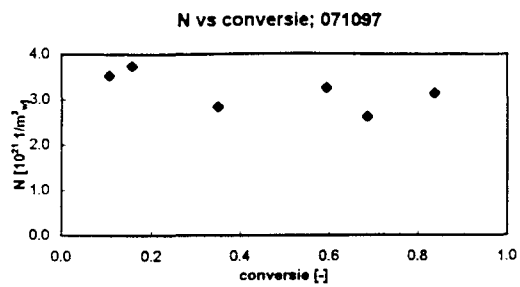
Tijd (min)	Conversie
5.10	0.10
10.00	0.10
15.07	0.11
20.13	0.11
30.03	0.16
40.03	0.22
50.00	0.27
59.88	0.35
75.10	0.47
90.70	0.59
104.97	0.70
120.50	0.73
150.00	0.69
170.00	1.12
170.00	0.84



De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was  
1.4 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	Dp.v.i (nm)	Dp.v.ii (nm)	Dp.v.gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> )
5	0.15746	42.53	42.31	42.42	3.751E+21
8	0.34935	58.98	62.3	60.64	2.849E+21
10	0.59383	69.54	68.84	69.19	3.260E+21
13	0.68604	78.59	77.7	78.15	2.614E+21
15	0.83622	78.97	78.15	78.56	3.136E+21



Bij een conversie van +/- 70 % treedt er overmatige reactorvervuiling op. Monsternamen na conversiemonster 13 niet meer mogelijk.

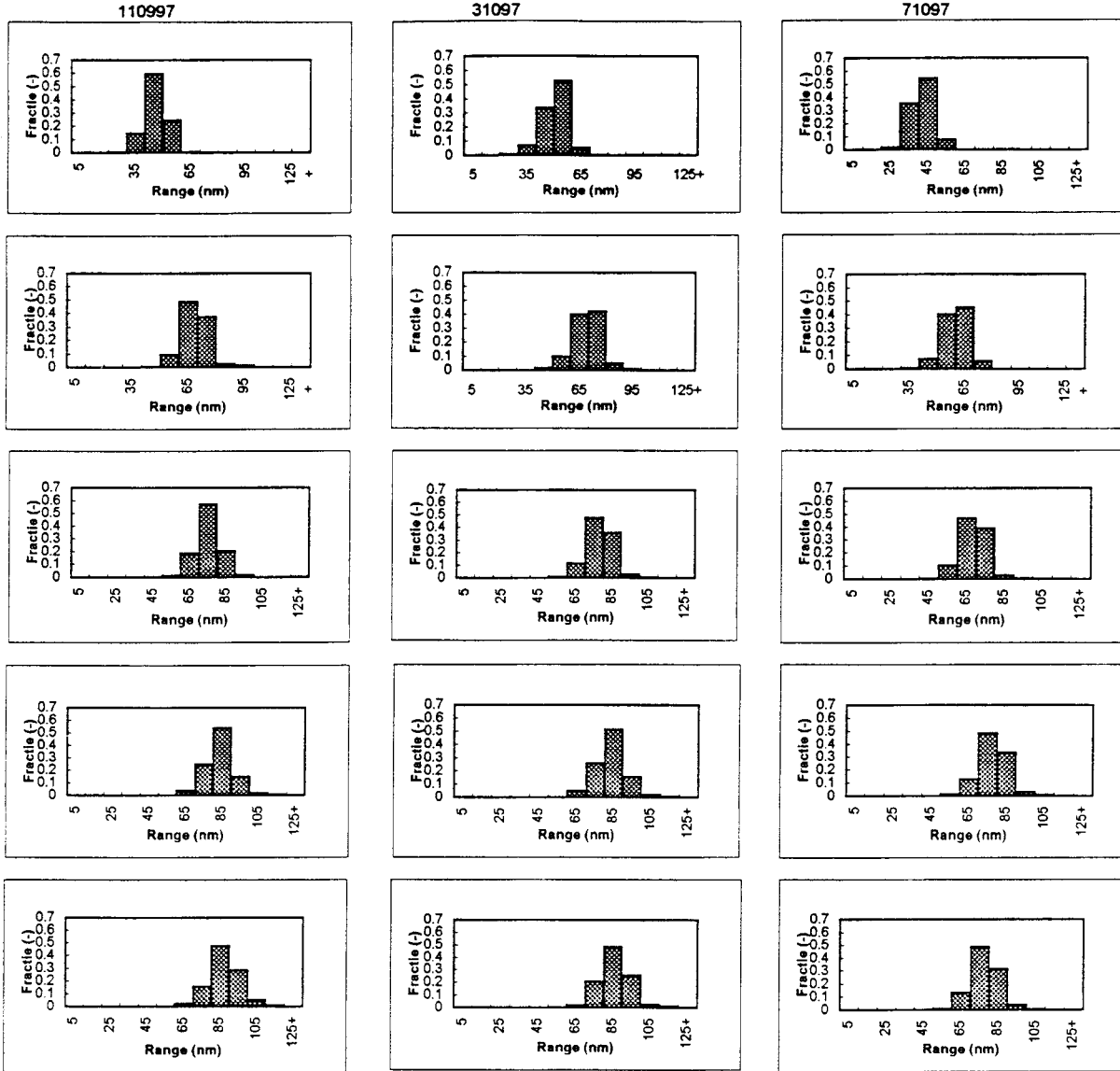
De grafiek Rp 071097 is gemaakt via het curvefitten van de conversie-tijd curve. Om een indruk te geven van de reactiesnelheid zijn de conversiemonsters 1,2,3 en 14 niet meegenomen in de berekening.



BIJLAGE 11

DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN

1  
2  
3  
4  
5



Gegevens:

			X <sub>monster 1</sub>	X <sub>monster 2</sub>	X <sub>monster 3</sub>	X <sub>monster 4</sub>	X <sub>monster 5</sub>
110997	25 wt%	C <sub>Ni</sub> <sup>+</sup> = 0,18 kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	0.24	0.42	0.59	0.80	0.84
31097	35 wt%	C <sub>Ni</sub> <sup>+</sup> = 0,18 kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	0.19	0.39	0.54	0.78	0.85
71097	50 wt%	C <sub>Ni</sub> <sup>+</sup> = 0,18 kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	0.16	0.35	0.59	0.69	0.84

BIJLAGE 12

DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN

180897

35 wt% pm  
0.25 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

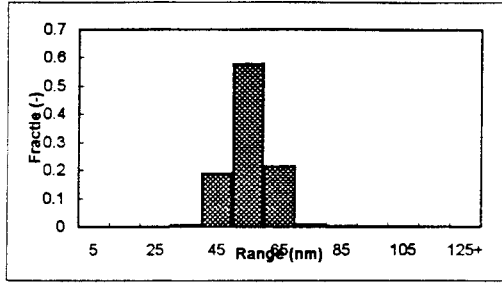
500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor

31097

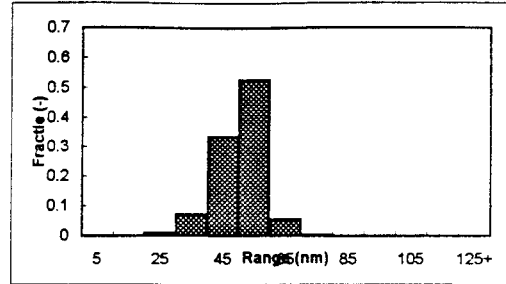
35 wt% pm  
0.18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor

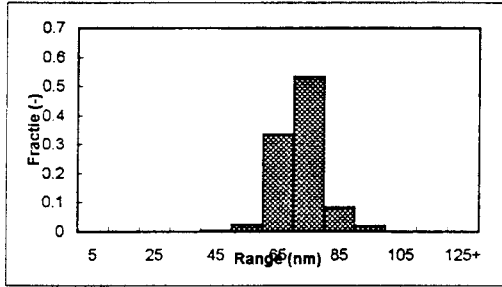
conversie  
0.236



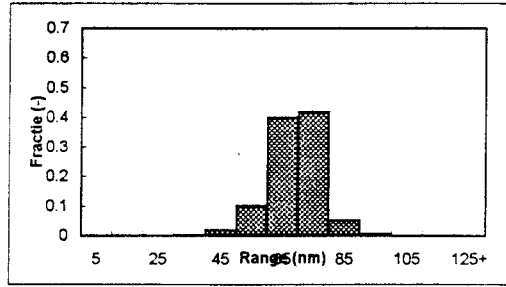
conversie  
0.194



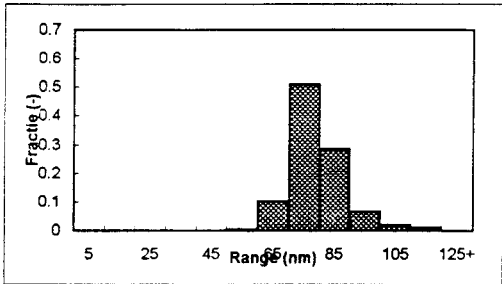
0.378



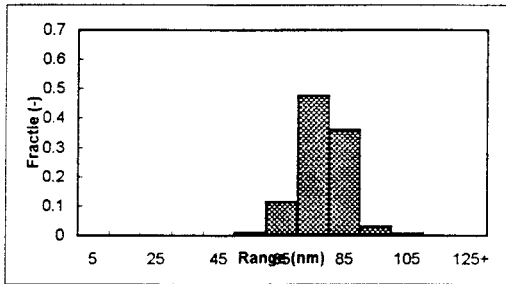
0.385



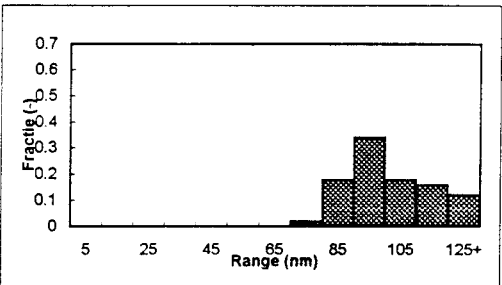
0.479



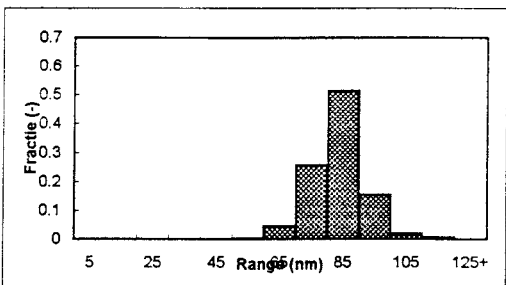
0.539



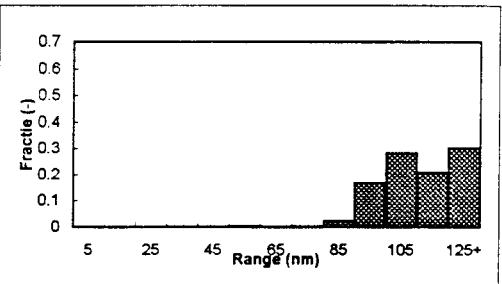
0.669



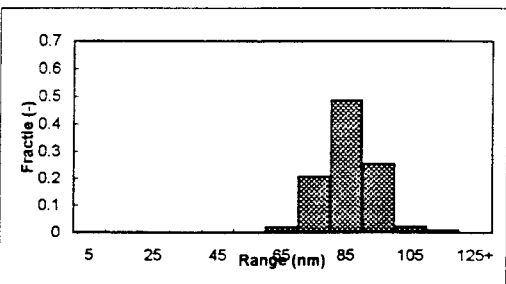
0.777



0.841

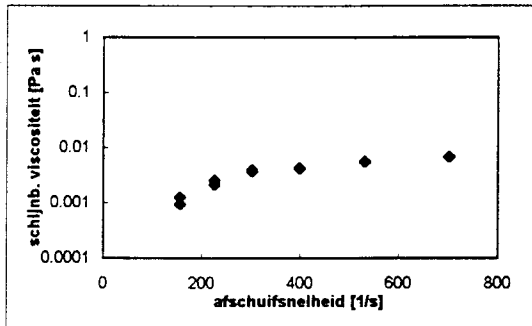


0.847

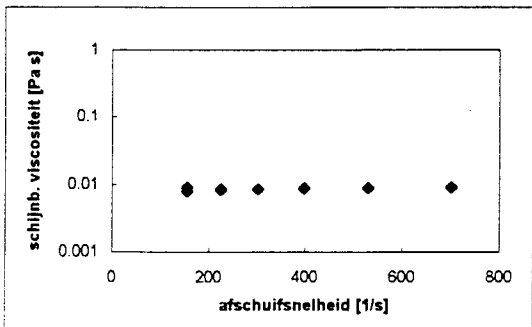


## Bijlage 13

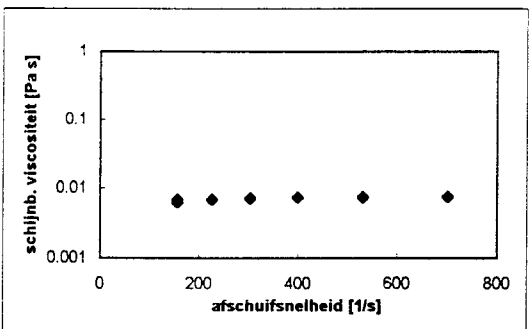
Het reologisch gedrag van de experimenten 031097, 071097, 021297, 120198 en 190198  
Alle latices vertonen Newtons gedrag.



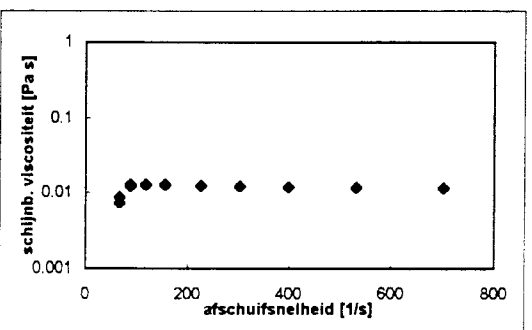
**031097**  
35 gew% polymeer  
0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor



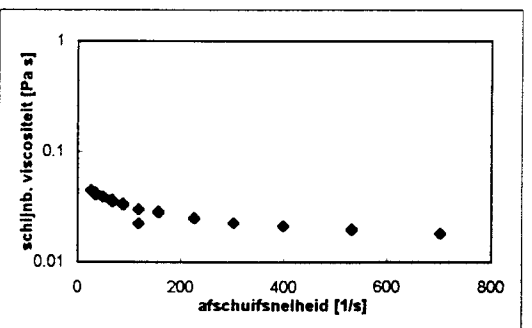
**071097**  
50 gew% polymeer  
0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
500 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor



**021297**  
50 gew% polymeer  
0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
900 rpm  
1,3 dm<sup>3</sup> reactor



**120198**  
50 gew% polymeer  
0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
1,14 W/kg  
2,4 dm<sup>3</sup> reactor



**190198**  
50 gew% polymeer  
0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
1,14 W/kg  
2,4 dm<sup>3</sup> reactor

## BIJLAGE 14

Berekening van de gezwollen deeltjesdiameter  $D_{p,zwel}$ .

In stadium II is het monomeergehalte in het latexdeeltje constant.

De verhouding van de massa monomeer en de totale massa van het deeltje,  $\varphi_m$ , is dan:

$$\varphi_m = \left[ \frac{m_m}{m_m + m_p} \right]_{deeltje} \quad [B1]$$

Hierin is:

$m_m$  = massa monomeer in het latexdeeltje

$m_p$  = massa polymeer in het latexdeeltje

Voor de conversie  $X$  geldt:  $X = \frac{m_p}{m_{eind}}$ . [B2]

In stadium III is de massa van het deeltje bij volledige conversie,  $m_{eind}$ , gelijk aan  $m_p$  op  $X=1$ , want dan is alle monomeer omgezet. De overgang in de emulsiepolymerisatie van styreen in water van stadium II naar stadium III treedt op bij een conversie van 0,43.

Met behulp van B1 en B2 kan dan berekend worden dat  $\varphi_m$  gelijk is aan 0,57.

Het totale volume van een gezwollen latexdeeltje  $V_s$  is opgebouwd uit het volume van het polymeer ( $V_p$ ) en het monomeer ( $V_m$ ) in het deeltje, volgens  $V_s = V_m + V_p$ .

Met de dichtheden van polymeer ( $\rho_p$ ) en monomeer ( $\rho_m$ ) kunnen vanuit de massa's de volumina  $V_p$  en  $V_m$  berekend worden.

Invullen in vergelijking B1 levert: 
$$\varphi_m = \frac{\rho_m \cdot V_m}{\rho_p \cdot V_p + \rho_m \cdot V_m} \quad [B3]$$

Omrekenen geeft: 
$$V_m = \frac{\varphi_m \cdot \rho_p \cdot V_p}{\rho_m - \varphi_m \cdot \rho_m} \quad [B4]$$

Dan geldt: 
$$V_s = V_p \left[ 1 + \frac{\varphi_m \cdot \rho_p}{(1 - \varphi_m) \cdot \rho_m} \right] \quad [B5]$$

en omgerekend betekent dat dat: 
$$\frac{d_{p,zwel}}{d_p} = \sqrt[3]{1 + \frac{\varphi_m \cdot \rho_p}{(1 - \varphi_m) \cdot \rho_m}} \quad [B6]$$

In stadium III bepaalt de conversie wat de verhouding tussen de gezwollen en ongezwoolen deeltjesdiameter is.

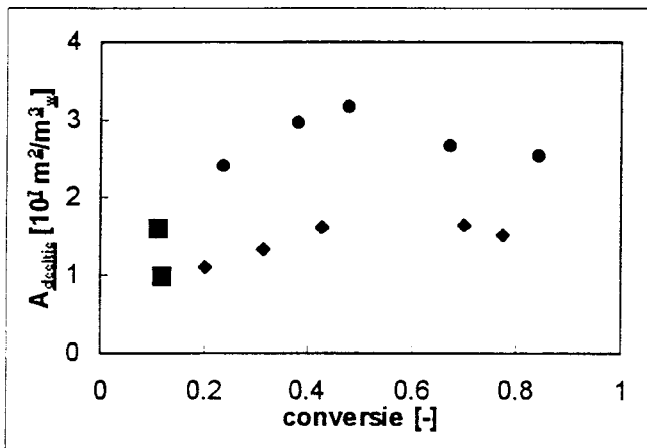
Wederom is  $V_s = V_p + V_m$  en hieruit volgt dat: 
$$\frac{V_m}{V_p} = \frac{(1-x) \cdot \rho_p}{x \cdot \rho_m} \quad [B7]$$

Invullen levert: 
$$\frac{V_s}{V_p} = \frac{V_p + V_m}{V_p} = 1 + \frac{V_m}{V_p} = 1 + \frac{(1-x) \cdot \rho_p}{x \cdot \rho_m}$$
 [B8]

En daaruit komt, dat geldt: 
$$\frac{d_{p,zwel}}{d_p} = \sqrt[3]{1 + \frac{(1-x) \cdot \rho_p}{x \cdot \rho_m}}$$
 [B9]

Wanneer de  $d_{p,zwel}$  bekend is kan  $A_{deeltje}$ , het totale deeltjesoppervlak, berekend worden via:  $A_{deeltje,tot.} = N \cdot d_{p,zwel}^2 \cdot \pi$

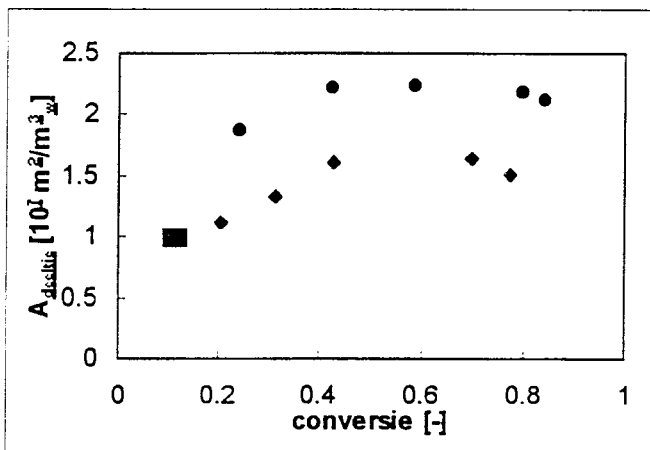
In de volgende figuren is voor verschillende experimenten het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie weergegeven.



Figuur 1 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

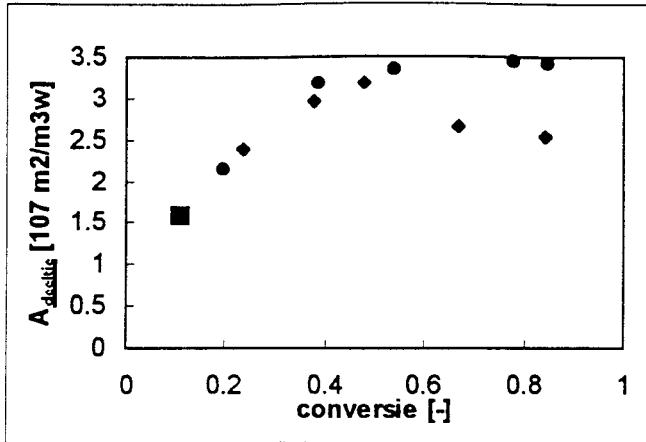
- experiment 180897 (35 wt%, 0,25 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- ◆ experiment 230797 (25 wt%, 0,25 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)



Figuur 2 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

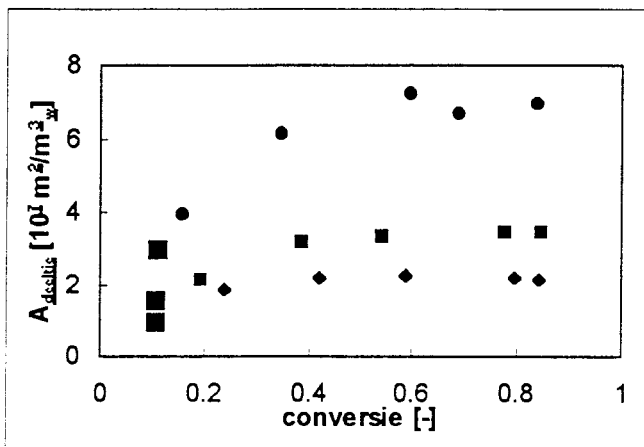
- experiment 110997 (25 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- ◆ experiment 230797 (25 wt%, 0,25 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)



Figuur 3 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

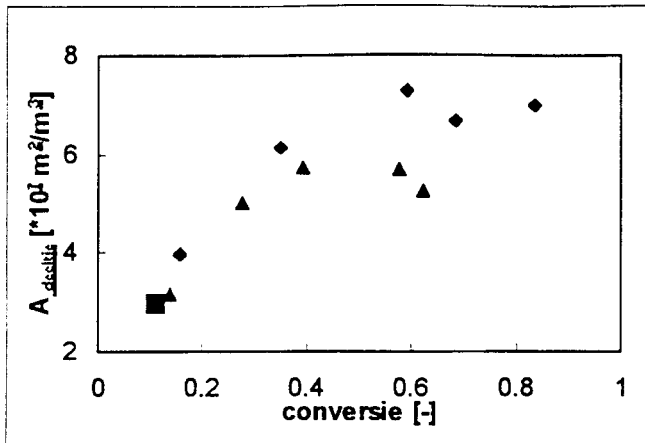
- ◆ experiment 180897 (35 wt%, 0,25 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{w}$ , 500 rpm)
- experiment 031097 (35 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{w}$ , 500 rpm)



Figuur 4 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

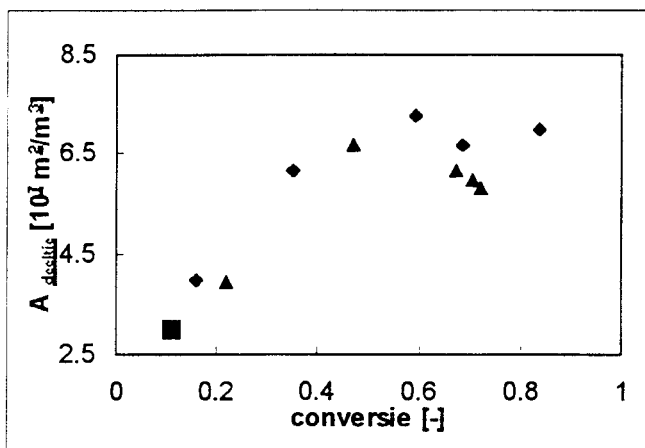
- ◆ experiment 110997 (25 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{w}$ , 500 rpm)
- experiment 031097 (35 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{w}$ , 500 rpm)
- experiment 071097 (50 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3\text{w}$ , 500 rpm)



Figuur 5 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

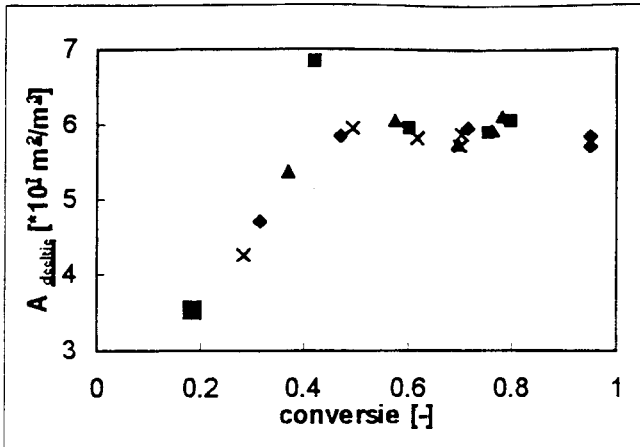
- ◆ experiment 071097 (50 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm)
- ▲ experiment 021297 (50 gew%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3_w$ , 900 rpm)



Figuur 6 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

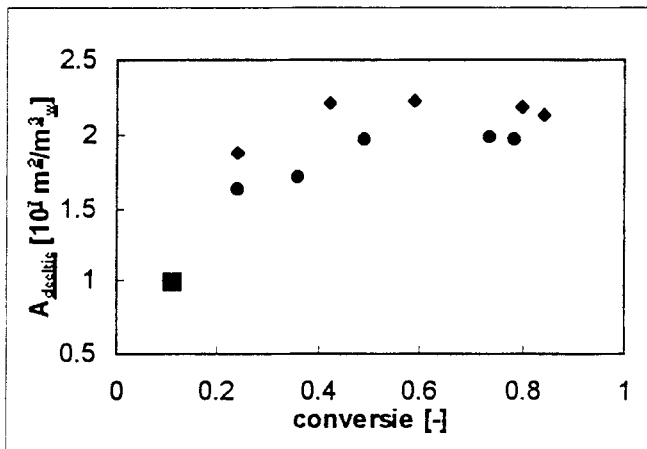
- ◆ experiment 071097 (50 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm, stalen reactor)
- ▲ experiment 060198 (50 wt%, 0,18 kmol  $\text{Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm, glazen reactor)



Figuur 7 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

- ◆ experiment 120198 (50 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.15 W/kg, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor, 0,33 T)
- experiment 140198 (50 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.15 W/kg, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor, 0,5 T)
- ▲ experiment 160198 (50 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.15 W/kg, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor, 0,5 SB)
- × experiment 190198 (50 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.15 W/kg, 2,4 dm<sup>3</sup> reactor, 0,33 SB)



Figuur 8 B14.

Het totale deeltjesoppervlak als functie van de conversie voor de volgende experimenten:

- ◆ experiment 110997 (25 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- experiment 190997 (25 wt%, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 900 rpm)



## BIJLAGE 15

Berekening van de pakkingsgraad als functie van de conversie.

De pakkingsgraad is de verhouding van het totale volume aan polymeerdeeltjes en het totale reactievolume.

Met behulp van de gezwollen deeltjesdiameter (zie Bijlage 14) kan het totale volume aan polymeerdeeltjes berekend worden:

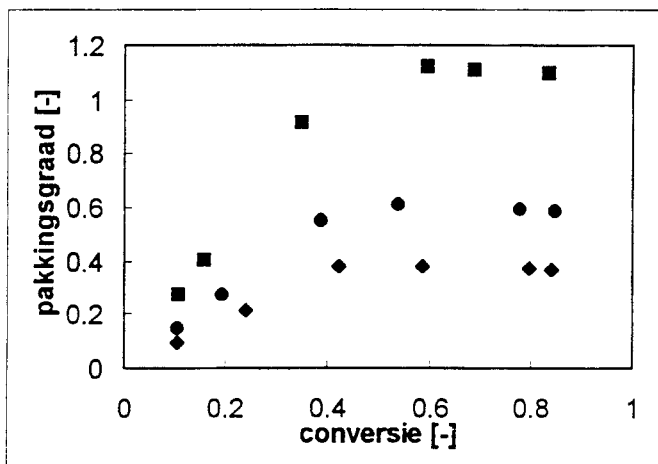
$$V_{d,tot} = N \cdot \frac{\pi}{6} \cdot d_{p,zwel}^3 \quad [B1]$$

Er wordt aangenomen dat het reactiemengsel bestaat uit water, polymeer en monomeer. Voor deze situatie is afgeleid (Jetten, 1997) dat geldt:

$$V_{RM} = \frac{m_w \rho_M \rho_p + (1-X) m_{M,x=0} \rho_w \rho_p + X m_{M,x=0} \rho_w \rho_M}{\rho_w \rho_M \rho_p} \quad [B2]$$

De pakkingsgraad is nu: 
$$\phi = \frac{V_{d,tot}}{V_{RM}} \quad [B3]$$

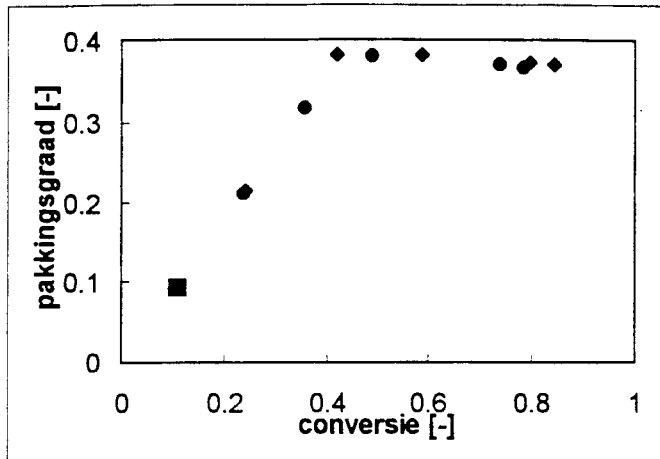
In de volgende figuren staat voor een aantal experimenten de pakkingsgraad uitgezet als functie van de conversie. Soms is de berekende pakkingsgraad groter dan 1. Dit wordt veroorzaakt door de spreiding in de waarde van de conversie en de volumegemiddelde deeltjesdiameter en daarmee ook de gezwollen deeltjesdiameter.



Figuur 1B15.

Pakkingsgraad als functie van de conversie voor:

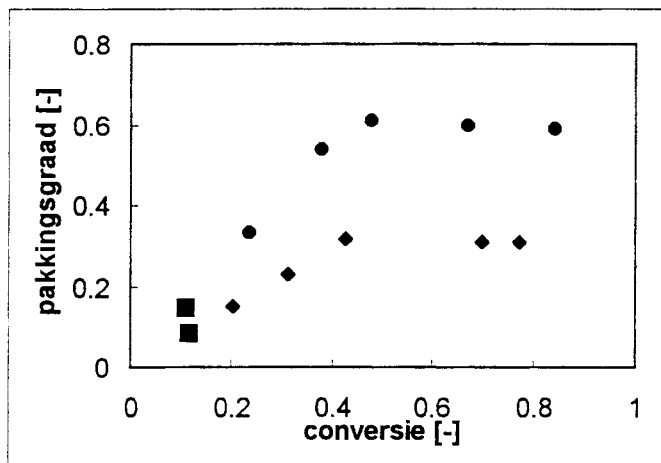
- ◆ experiment 110997 (25 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- experiment 031097 (35 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- experiment 071097 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)



Figuur 2B15.

Pakingsgraad als functie van de conversie voor:

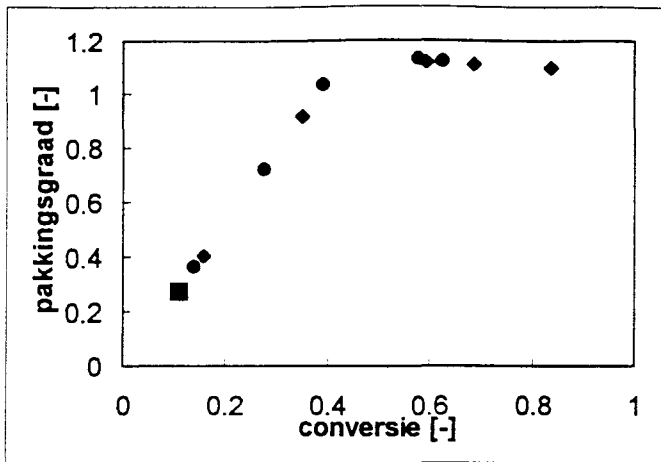
- ◆ experiment 110997 (25 gew% polymeer,  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm)
- experiment 190997 (25 gew% polymeer,  $0,18 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 900 rpm)



Figuur 3B15.

Pakingsgraad als functie van de conversie voor:

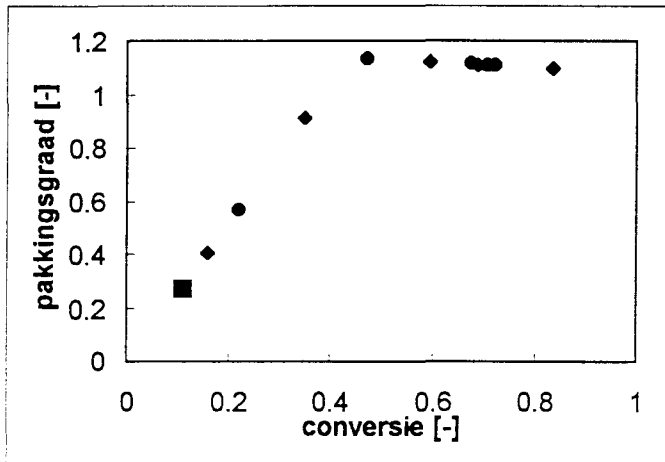
- ◆ experiment 230797 (25 gew% polymeer,  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm)
- experiment 180897 (35 gew% polymeer,  $0,25 \text{ kmol Na}^+/\text{m}^3_w$ , 500 rpm)



Figuur 4B15.

Pakkingsgraad als functie van de conversie voor:

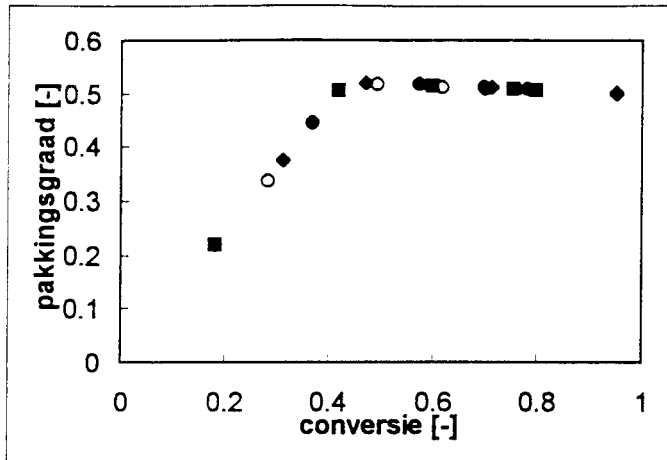
- ◆ experiment 071097 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm)
- experiment 021297 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 900 rpm)



Figuur 5B15.

Pakkingsgraad als functie van de conversie voor:

- ◆ experiment 071097 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm, staal)
- experiment 060198 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 500 rpm, glas)



Figuur 6B15.

Pakingsgraad als functie van de conversie voor:

- ◆ experiment 120198 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.14 W/kg, 0,33 T)
- experiment 140198 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.14 W/kg, 0,5 T)
- experiment 160198 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.14 W/kg, 0,5 SB)
- experiment 190198 (50 gew% polymeer, 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>, 1.14 W/kg, 0,33 SB)

## BIJLAGE 16

### Oppervlak - volumeverhouding bij opschalen van de Rushton reactor.

Ik beschouw de reactor als een cilinder:

1.3 dm <sup>3</sup> reactor:	2.4 dm <sup>3</sup> reactor:	10 dm <sup>3</sup> reactor:
hoogte h = 106 mm	133 mm	212 mm
diameter d = 106 mm	133 mm	212 mm
Volume = 0.9354 dm <sup>3</sup>	1.8477 dm <sup>3</sup>	7.4831535 dm <sup>3</sup>
A <sub>wand</sub> = 3.5298 dm <sup>2</sup>	5.557 dm <sup>2</sup>	14.119158 dm <sup>2</sup>
A <sub>bodem</sub> = 0.8824 dm <sup>2</sup>	1.3892 dm <sup>2</sup>	3.5297894 dm <sup>2</sup>
A' <sub>totaal</sub> = 4.4122 dm <sup>2</sup>	6.9462 dm <sup>2</sup>	17.648947 dm <sup>2</sup>
A' <sub>tot</sub> /V = 4.717	3.7594	2.3584906

De oppervlakte van de bovenkant van de reactor wordt niet in de berekening meegenomen.

Uit deze berekening blijkt dat er bij een grotere reactor minder oppervlak per volume-eenheid aanwezig is.

Bij de berekening van A'<sub>totaal</sub> is de oppervlakte van de roerder en de keerschotten niet meegenomen.

### Keerschotten

1.3 dm <sup>3</sup> reactor:	2.4 dm <sup>3</sup> reactor:	10 dm <sup>3</sup> reactor:
Beschouw de keerschotten als vier rechthoeken met elk twee contactzijden:		
d = 11 mm	13 mm	19 mm
h = 119 mm	137 mm	198 mm
A <sub>keerschotten</sub> = 1.0472 dm <sup>2</sup>	1.4248 dm <sup>2</sup>	3.0096 dm <sup>2</sup>
Het oppervlak in de reactor (wand, bodem, en keerschotten) A'' <sub>totaal</sub> :		
A'' <sub>totaal</sub> = 5.4594 dm <sup>2</sup>	8.371 dm <sup>2</sup>	20.658547 dm <sup>2</sup>
A <sub>keerschotten</sub> /A'' <sub>totaal</sub> = 19.181 %	17.021 %	14.568304 %

### Roerdertypes

1.3 dm <sup>3</sup> reactor:	2.4 dm <sup>3</sup> reactor:	10 dm <sup>3</sup> reactor:
turbine roerder, 1/3 D		
d <sub>roerder</sub> = 23 mm	33 mm	53 mm
A <sub>cirkel</sub> = 0.0415 dm <sup>2</sup>	0.0855 dm <sup>2</sup>	0.2206118 dm <sup>2</sup>
h <sub>blad</sub> = 7 mm	9 mm	14 mm
b <sub>blad</sub> = 9 mm	11 mm	18 mm
A <sub>bladen</sub> = 0.0756 dm <sup>2</sup>	0.1188 dm <sup>2</sup>	0.3024 dm <sup>2</sup>
A <sub>roerder</sub> = 0.1171 dm <sup>2</sup>	0.2043 dm <sup>2</sup>	0.5230118 dm <sup>2</sup>
A <sub>totaal</sub> = 5.5766 dm <sup>2</sup>	8.5754 dm <sup>2</sup>	21.181559 dm <sup>2</sup>
A <sub>totaal</sub> is het oppervlak van wand, bodem, keerschotten en roerder:		
A <sub>roerder</sub> /A <sub>totaal</sub> = 2.1007 %	2.3827 %	2.4691848 %

	turbine roerder, 1/2 D	turbine roerder, 1/2 D
d <sub>roerder</sub> =	50 mm	80 mm
A <sub>cirkel</sub> =	0.1963 dm <sup>2</sup>	0.50264 dm <sup>2</sup>
h <sub>blad</sub> =	13 mm	21 mm
b <sub>blad</sub> =	16 mm	26 mm
A <sub>bladen</sub> =	0.2496 dm <sup>2</sup>	0.6552 dm <sup>2</sup>
A <sub>roerder</sub> =	0.4459 dm <sup>2</sup>	1.15784 dm <sup>2</sup>
A <sub>totaal</sub> =	8.817 dm <sup>2</sup>	21.816387 dm <sup>2</sup>
A <sub>roerder</sub> /A <sub>totaal</sub>	5.0578 %	5.3072033 %

	2.4 dm <sup>3</sup> reactor:		10 dm <sup>3</sup> reactor:	
	schuine blad, 1/3 D		schuine blad, 1/3 D	
$h_{\text{blad}} =$	9	mm	14	mm
$b_{\text{blad}} =$	17	mm	26	mm
$A_{\text{bladen}} =$	0.1836	dm <sup>2</sup>	0.4368	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{roerder}} =$	0.1836	dm <sup>2</sup>	0.4368	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{totaal}} =$	8.5546	dm <sup>2</sup>	21.095347	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{roerder}}/A_{\text{totaal}}$	2.1462	%	2.0705988	%
	schuine blad, 1/2 D		schuine blad, 1/2 D	
$h_{\text{blad}} =$	13	mm	21	mm
$b_{\text{blad}} =$	25	mm	42	mm
$A_{\text{bladen}} =$	0.39	dm <sup>2</sup>	1.0584	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{roerder}} =$	0.39	dm <sup>2</sup>	1.0584	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{totaal}} =$	8.761	dm <sup>2</sup>	21.716947	dm <sup>2</sup>
$A_{\text{roerder}}/A_{\text{totaal}}$	4.4515	%	4.8736132	%

Oppervlak keerschotten en roerder samen als percentage van het totale oppervlak  $A_{\text{totaal}}$  :

<b>1.3 dm<sup>3</sup> reactor:</b>	turbine roerder, 1/3 D	20.879 %
<b>2.4 dm<sup>3</sup> reactor:</b>	turbine roerder, 1/3 D	18.998 %
	turbine roerder, 1/2 D	21.217 %
	schuine blad, 1/3 D	18.801 %
	schuine blad, 1/2 D	20.714 %
<b>10 dm<sup>3</sup> reactor:</b>	turbine roerder, 1/3 D	16.678 %
	turbine roerder, 1/2 D	19.102 %
	schuine blad, 1/3 D	16.337 %
	schuine blad, 1/2 D	18.732 %

## BIJLAGE 17

Experiment 021297

### Gegevens experiment:

datum 2/12/97  
 1.3 dm<sup>3</sup> batchreactor  
 toerental 900 rpm  
 temperatuur 50 °C +/- 0.8°C  
 seed seed 3 J.Coolen

Verdunn.factor 3.0350

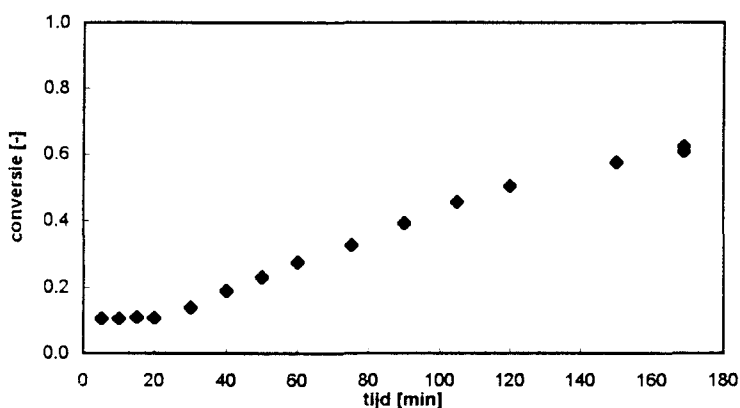
totale massa (g) 918.7843  
 $f_{ds} =$  0.010084553  
 $f_m =$  0.496062949

Wel reactorvervuiling, rond roerder en keerschotten.  
 Aftap, vanaf monster 13, niet meer mogelijk.

Reactie stopgezet na 2 uur en 49 minuten.

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	406.190	0.4421	8.6647	-	104.16
seed incl.water	206.800	0.2251	-	0.0385	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.380	0.0004	0.0080	0.0159	106.00
NPS (l)	1.098	0.0012	0.0102	0.0205	238.33
NaCl	2.790	0.0030	0.1061	0.1061	58.44
water totaal	450.064	0.4898	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	468.720	0.5101528		0.1809	
Totaal (g)	918.784			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.05	0.107
10	0.107
15	0.110
20	0.109
30	0.140
40	0.190
50	0.230
60	0.276
75	0.326
90	0.392
105	0.456
120	0.503
150	0.576
169	0.609
169	0.624

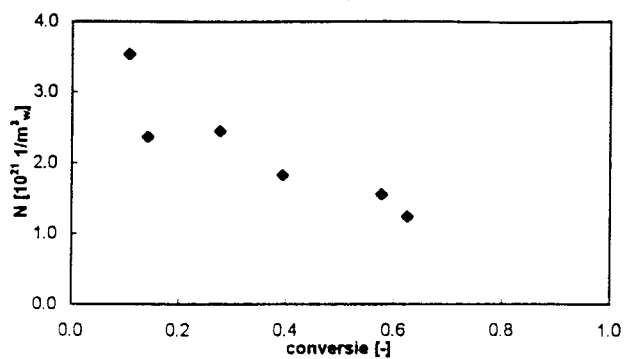


De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was 43 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

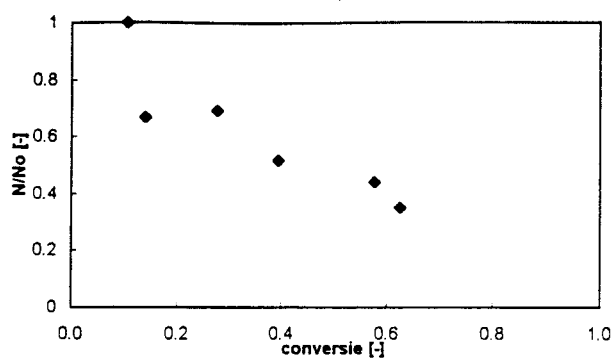
### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	dp,v,l (nm)	dp,v,ii (nm)	dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.14021	47.78	47.69	47.74	2.368E+21
8	0.27576	59.61	58.66	59.14	2.449E+21
10	0.39234	68.96	77.83	73.40	1.823E+21
13	0.57643	84.42	91.5	87.96	1.556E+21
15	0.62400	94.2	100.43	97.32	1.244E+21

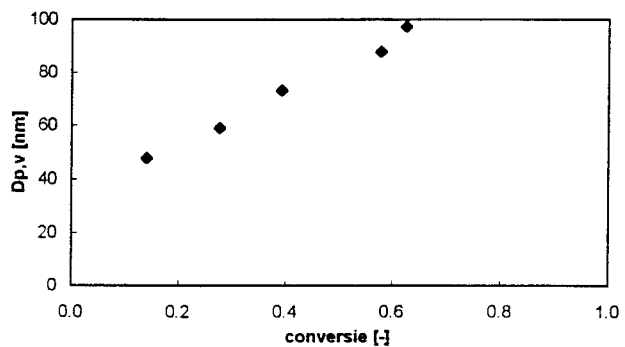
**N vs conversie; 021297**



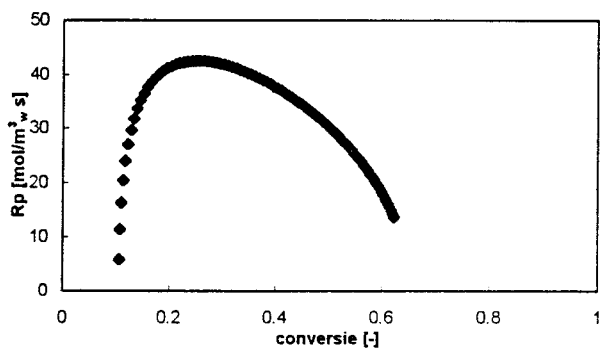
**N/No versus x; 021297**



**Dp,v versus x; 021297**



**Rp 021297**





## BIJLAGE 18

Experiment 151297 seed EB

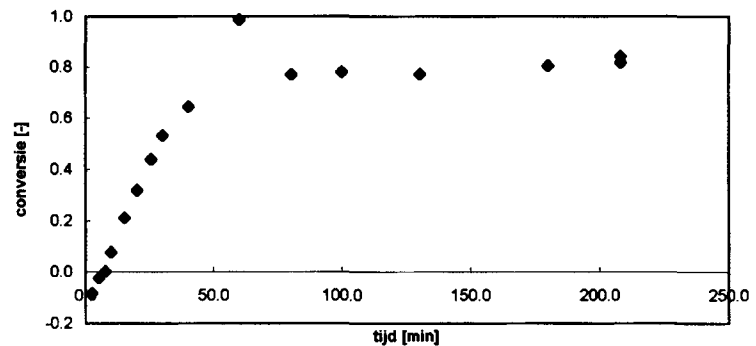
### Gegevens experiment:

datum	15/12/1997
10 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	450 rpm
roerder	turbine, 1/3 D
temperatuur	50 °C +/- 2 °C

totale massa (g)	8379.290
f <sub>ds</sub> =	0.042391
f <sub>m</sub> =	0.239528

recept:	massa (g)	gew%(*0.01)	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	2007.072	0.2395	3.2024	-	104.16
NDS (E)	206.270	0.0246	0.1189	0.1189	288.38
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	6.045	0.0007	0.0095	0.0190	106.00
NPS (I)	142.893	0.0171	0.0996	0.1993	238.33
water totaal	6017.010	0.7181	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	2362.280	0.2819		0.3371	
Totaal (g)	8379.290			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
2.6	-0.084
5.1	-0.023
7.7	0.003
10.1	0.078
15.1	0.212
20.1	0.319
25.6	0.439
30.2	0.533
40.3	0.645
60.1	0.989
80.2	0.769
100.0	0.780
130.5	0.774
180.1	0.804
208.2	0.817
208.2	0.843

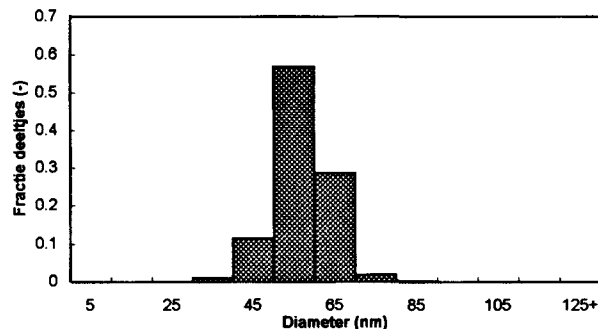


De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was 1.8 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s. Vanwege het verloop van de conversie curve is deze curve niet goed te curvfiten. De reactiesnelheid als functie van de conversie geeft geen wetenschappelijk verantwoorde curve.

### Gegevens seed

Eindconversie	0.84320
Watergehalte(gew%)	71.5265
D <sub>p,v</sub> (nm)	57.69
D <sub>p,opp</sub> (nm)	57.36
N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )	2.657E+21

### Deeltjesgrootteverdeling



## BIJLAGE 19

Experiment 060198

Gegevens experiment:	
datum	6/1/98
1dm <sup>3</sup> (glas)	batchreactor
toerental	500 rpm
temperatuur	50 °C +/- 0.8°C
seed	seed 3 J.Coolen

Verdunn.factor 3.0350

totale massa (g)	915.2180
f <sub>ds</sub> =	0.010149
f <sub>m</sub> =	0.493804

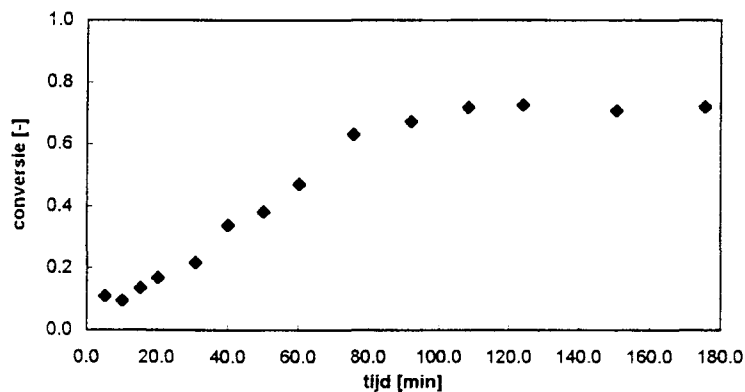
Monstername van monster 15 niet meer mogelijk want alles in pot slagroom, geen latex meer over.

Styreen eerst doorborreld met argon (+/- 1 uur)

Menging bovenin slecht, laag styreen

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	402.420	0.4397	8.5795	-	104.16
seed incl.water	206.524	0.2257	-	0.0385	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.384	0.0004	0.0080	0.0161	106.00
NPS (I)	1.085	0.0012	0.0101	0.0202	238.33
NaCl	2.829	0.0031	0.1075	0.1075	58.44
water totaal	450.315	0.4920	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	464.903	0.5080		0.1823	
Totaal (g)	915.218			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.2	0.108
10.1	0.095
15.2	0.136
20.1	0.169
30.7	0.219
40.2	0.340
50.2	0.383
60.2	0.472
75.5	0.632
92.0	0.673
108.2	0.718
123.8	0.726
150.6	0.707
175.7	0.720

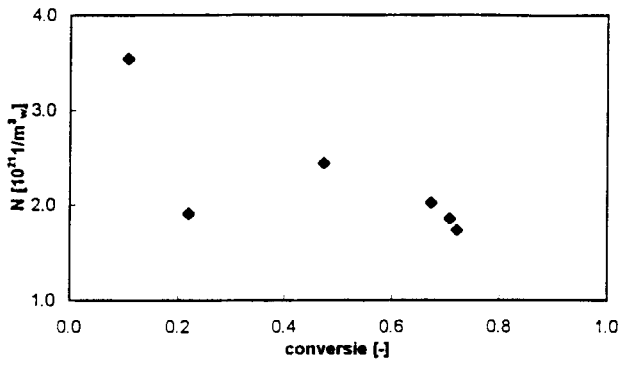


De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was 1.4 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

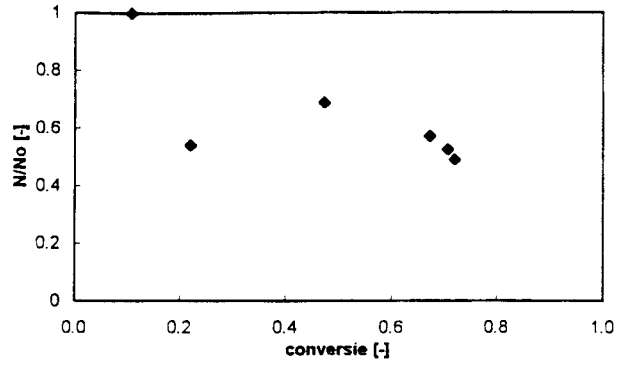
### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	dp,v,l (nm)	dp,v,ii (nm)	dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.21876	59.8	58.74	59.27	1.913E+21
8	0.47206	70.76	70.39	70.58	2.445E+21
10	0.67267	83.98	85.04	84.51	2.029E+21
13	0.70698	87.35	89.61	88.48	1.858E+21
15	0.72027	91.74	90.29	91.02	1.739E+21

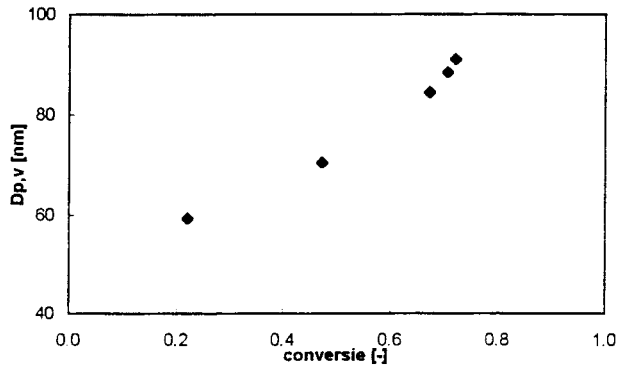
**N vs conversie; 060198**



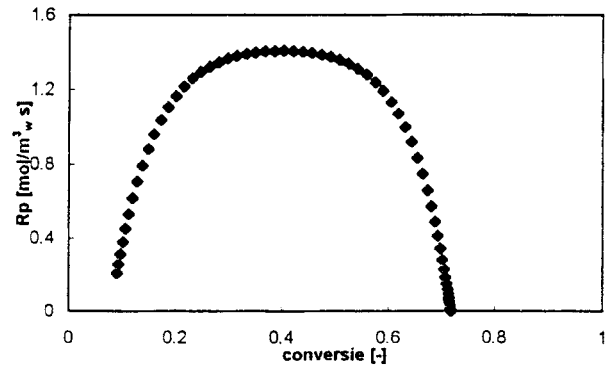
**N/No versus x; 060198**



**Dp,v versus x; 060198**



**Rp 060198**



## BIJLAGE 20

Experiment 120198

### Gegevens experiment:

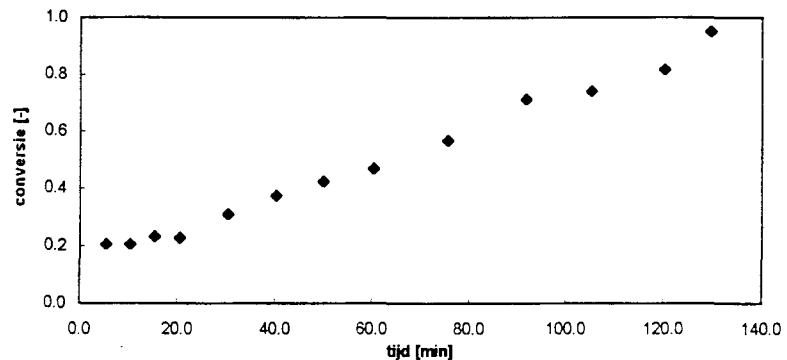
datum	12/1/98
2,4 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	796 rpm
Energiedissipatie	1.14 W/kg
Roerder	0,33 D, Turbine
temperatuur	50 °C +/- 0.8°C
seed	151297

Verdunn.factor 1.4650

totale massa (g)	2086.500
f <sub>ds</sub> =	0.014425
f <sub>m</sub> =	0.498108

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	814.970	0.3906	7.8413	-	104.16
seed incl.water	936.560	0.4489	-	0.0812	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.906	0.0004	0.0086	0.0171	106.00
NPS (I)	2.392	0.0011	0.0101	0.0201	238.33
NaCl	3.745	0.0018	0.0642	0.0642	58.44
water totaal	997.816	0.4782	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	1088.684	0.5218		0.1827	
Totaal (g)	2086.500			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.3	0.208
10.2	0.208
15.2	0.233
20.3	0.230
30.3	0.313
40.1	0.377
50.0	0.425
60.3	0.471
75.5	0.568
91.7	0.713
105.1	0.741
120.2	0.818
129.5	0.950

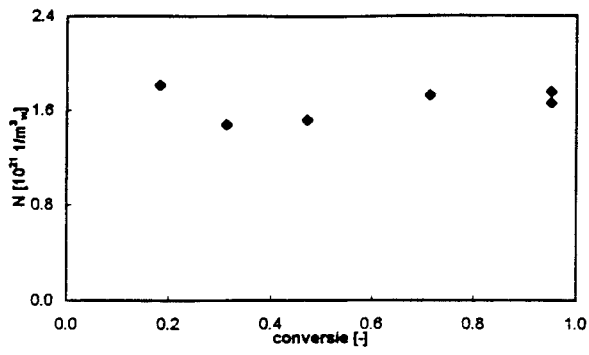


De maximale reactiesnelheid tijdens het experiment was 1.2 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.  
Na 80 % conversie nam de snelheid echter sterk toe.

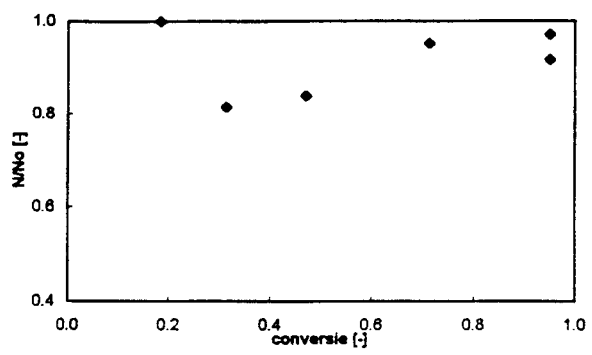
### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.31274	73.69	1.477E+21
8	0.47071	83.62	1.521E+21
10	0.71328	92.04	1.728E+21
13	0.94995	102.56	1.664E+21
15	0.94995	100.63	1.761E+21

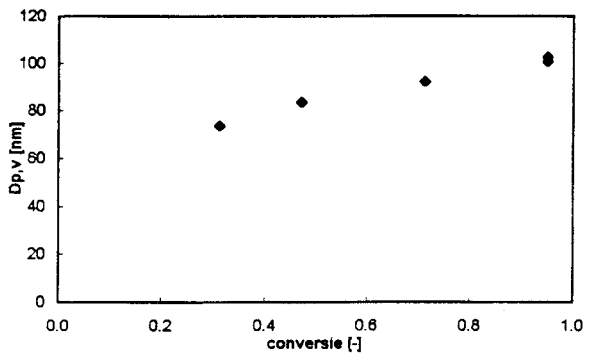
N vs conversie; 120198



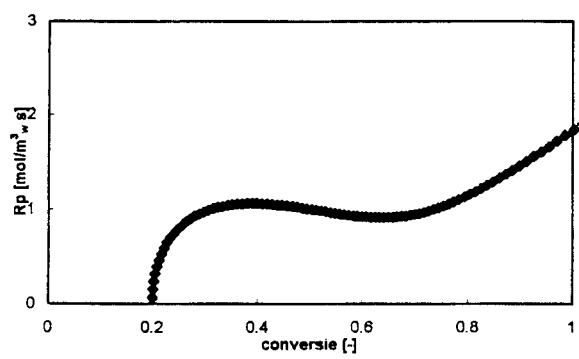
N/No versus x; 120198



Dp,v versus x; 120198



Rp 120198



## BIJLAGE 21

Experiment 140198

### Gegevens experiment:

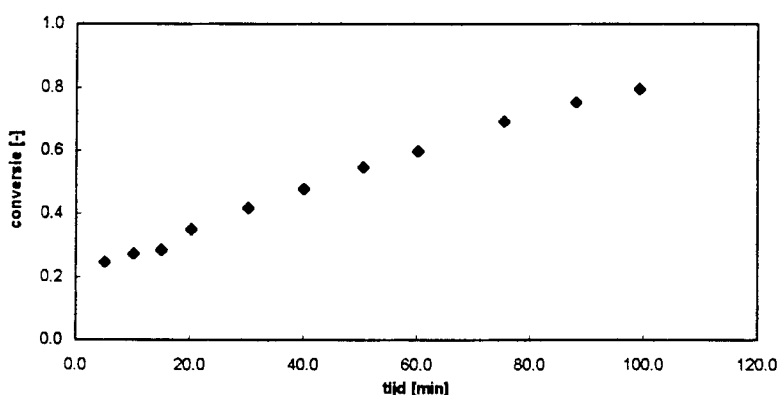
datum	14/1/1998
2,4 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	396 rpm
Energiedissipatie	1.14 W/kg
roerder	0,5 D; Turbine
temperatuur	50 °C +/- 0.8°C
seed	151297

Verdunn.factor 1.4650

totale massa (g)	2087.332
f <sub>ds</sub> =	0.014404
f <sub>m</sub> =	0.497877

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	814.860	0.3904	7.8330	-	104.16
seed incl.water	936.740	0.4488	-	0.0812	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.894	0.0004	0.0084	0.0169	106.00
NPS (l)	2.390	0.0011	0.0100	0.0201	238.33
NaCl	3.722	0.0018	0.0638	0.0638	58.44
water totaal	998.744	0.4785	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	1088.588	0.5215		0.1820	
Totaal (g)	2087.332			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.2	0.249
10.2	0.275
15.1	0.287
20.2	0.351
30.2	0.418
40.0	0.480
50.6	0.547
60.2	0.599
75.3	0.693
88.1	0.753
99.3	0.795
106.6	1.092



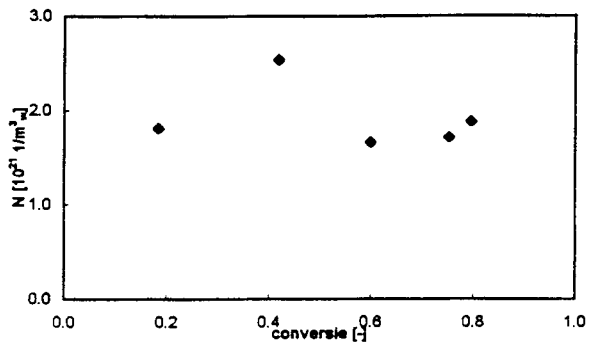
De gemiddelde reactiesnelheid tijdens het experiment was 1.3 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s.

De reactiesnelheidsgrafiek is gemaakt via het curvefitten van het verloop van de conversie en is wetenschappelijk niet verantwoord.

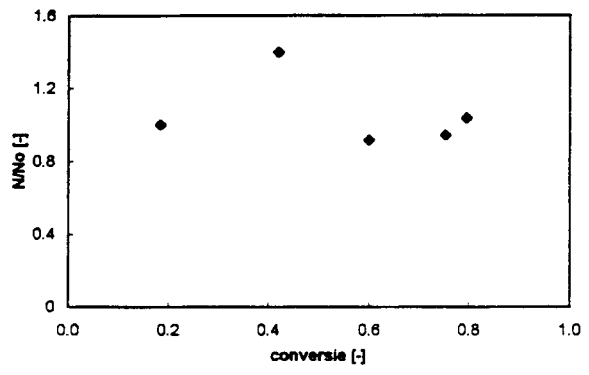
### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	dp,v.gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.41828	67.74	2.539E+21
8	0.59895	87.90	1.664E+21
10	0.75290	93.96	1.713E+21
13	0.79538	92.71	1.884E+21
15	1.09199	97.71	2.209E+21

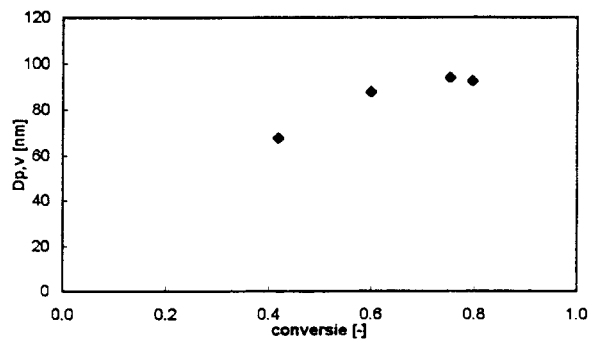
**N vs conversie; 140198**



**N/No versus x; 140198**



**Dp,v versus x; 140198**



## BIJLAGE 22

Experiment 160198

### Gegevens experiment:

datum	16/1/1998
2,4 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	653 rpm
Energiedissipatie	1.14 W/kg
roerder	0,5 SB
temperatuur	50 °C +/- 0.8°C
seed	151297

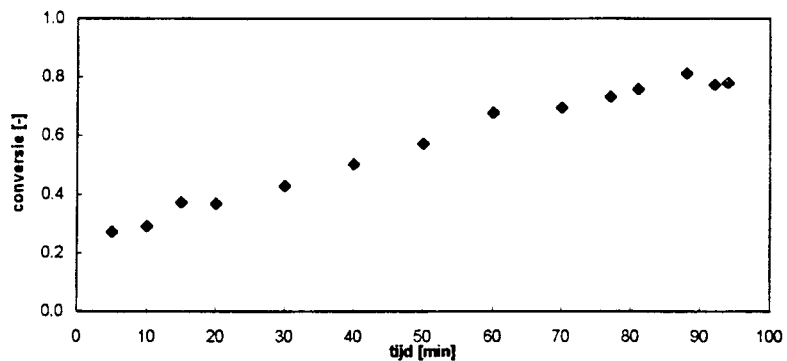
Verdunn.factor 1.4650

totale massa (g)	2086.108
f <sub>ds</sub> =	0.014413
f <sub>m</sub> =	0.498085

Reologie niet te meten, latex wordt meteen vast, niet stabiel  
 Vervuiling viel mee, +/- 1500 ml vloeibare latex uit de reactor.  
 Brokken polystyreen rond de roerder en de keerschotten.

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	814.770	0.3906	7.8403	-	104.16
seed incl.water	936.380	0.4489	-	0.0812	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.906	0.0004	0.0086	0.0171	106.00
NPS (l)	2.407	0.0012	0.0101	0.0202	238.33
NaCl	3.704	0.0018	0.0635	0.0635	58.44
water totaal	997.706	0.4783	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	1088.402	0.5217		0.1821	
Totaal (g)	2086.108			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5	0.273
10	0.294
15	0.374
20	0.369
30	0.430
40	0.504
50	0.573
60	0.679
70	0.695
77	0.732
81	0.758
88	0.813
92	0.774
94	0.780



De gemiddelde reactiesnelheid is 2 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s

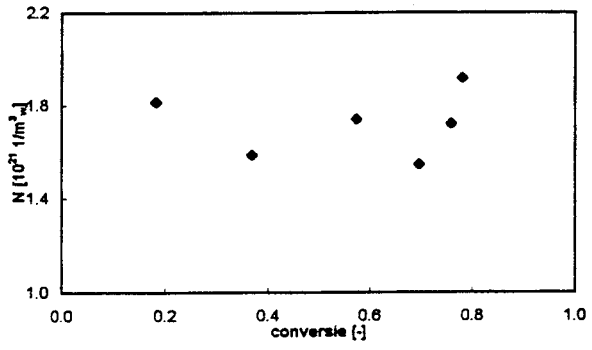
De grafiek van de reactiesnelheid als functie van de conversie is niet wetenschappelijk verantwoord.

### Deeltjesaantal N

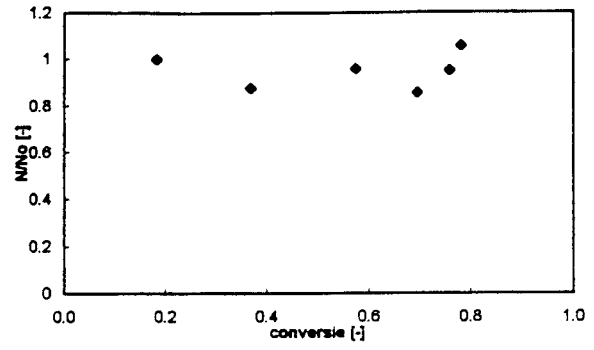
conv. monster	conversie	dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
4	0.36865	76.01	1.586E+21
7	0.57338	85.42	1.738E+21
9	0.69546	94.70	1.547E+21
11	0.75801	94.07	1.720E+21
14	0.78000	91.63	1.915E+21



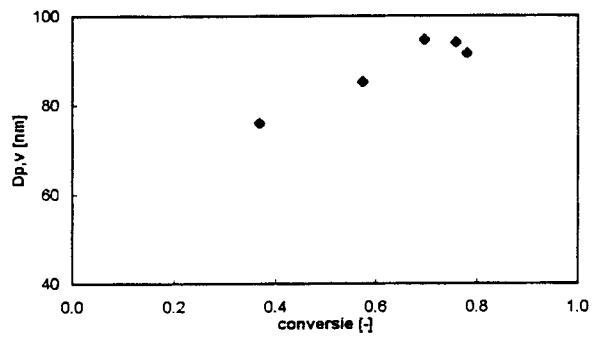
N vs conversie; 160198



N/No versus x; 160198



Dp,v versus x; 160198



## BIJLAGE 23

Experiment 190198

### Gegevens experiment:

datum	19/1/1998
2,4 dm <sup>3</sup>	batchreactor
toerental	1314 rpm
Energiedissipatie	1.14 W/kg
roerder	0,33 SB
temperatuur	50 °C +/- 0.8°C
seed	151297

Verdunn.factor 1.4650

totale massa (g)	2089.835
f <sub>ds</sub> =	0.014390
f <sub>m</sub> =	0.497460

De reactie is na 1 uur en 30 minuten afgebroken.

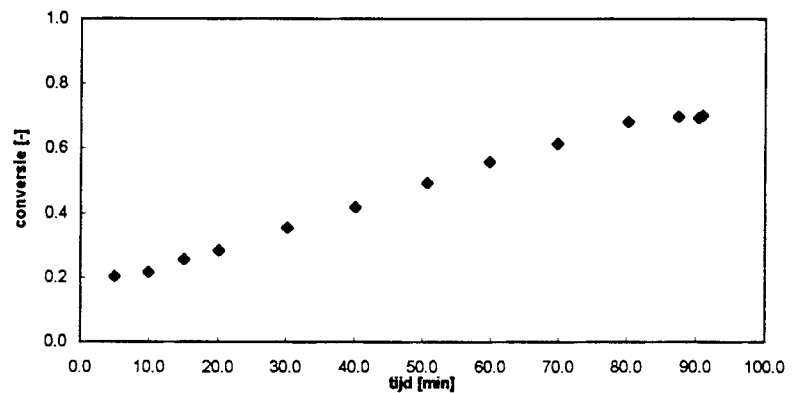
Vervuiling aan keerschotten en klont onder de roerder.

Ongeveer 1200 ml vloeibare latex over aan het einde.

Toerental varieert tussen 1311 en 1315.

recept:	massa (g)	gew%	kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	[Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	Molmassa (g/mol)
styreen	814.990	0.3900	7.8178	-	104.16
seed incl.water	937.760	0.4487	-	0.0812	-
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.905	0.0004	0.0085	0.0171	106.00
NPS (I)	2.389	0.0011	0.0100	0.0200	238.33
NaCl	3.694	0.0018	0.0632	0.0632	58.44
water totaal	1000.849	0.4789	-	-	18.00
Vaste stof incl sty	1088.986	0.5211		0.1815	
Totaal (g)	2089.835			Totaal [Na <sup>+</sup> ] kmol/m <sup>3</sup> <sub>w</sub>	

Tijd (min)	Conversie[-]
5.1	0.204
10.0	0.218
15.1	0.256
20.1	0.284
30.2	0.355
40.1	0.419
50.6	0.493
59.8	0.559
69.8	0.615
80.1	0.682
87.4	0.698
90.3	0.694
90.9	0.701

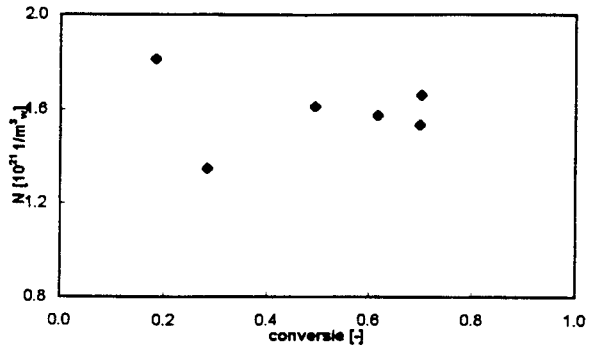


De maximale reactiesnelheid is 1.1 mol/m<sup>3</sup><sub>w</sub> s

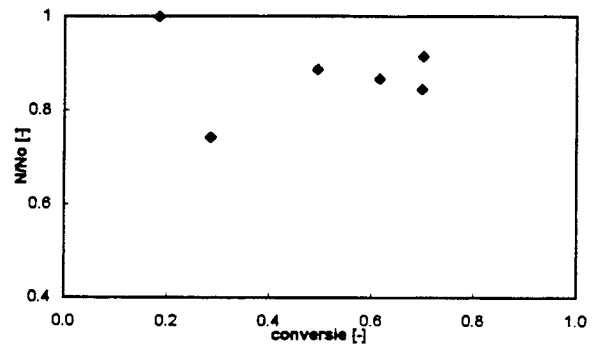
### Deeltjesaantal N

conv. monster	conversie	dp,v,gemidd (nm)	N (1/m <sup>3</sup> <sub>w</sub> )
5	0.28439	73.54	1.347E+21
8	0.49316	83.22	1.612E+21
10	0.61547	90.31	1.574E+21
13	0.69819	94.98	1.535E+21
15	0.70075	92.65	1.660E+21

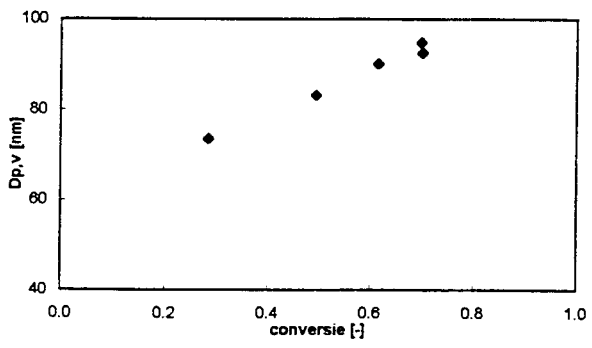
N vs conversie; 190198



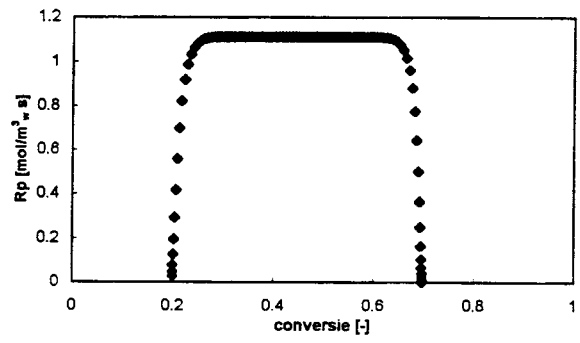
N/No versus x; 190198



Dp,v versus x; 190198



Rp 190198



**BIJLAGE 24**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

71097 50 wt% polymeer

0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

21297 50 wt% polymeer

0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

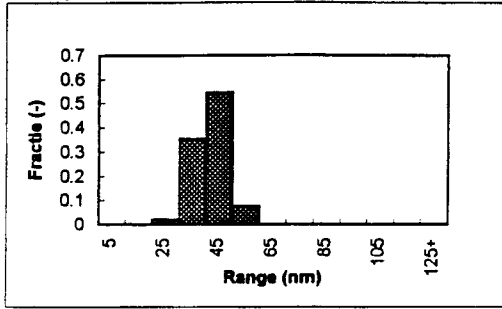
x [-]

500 rpm

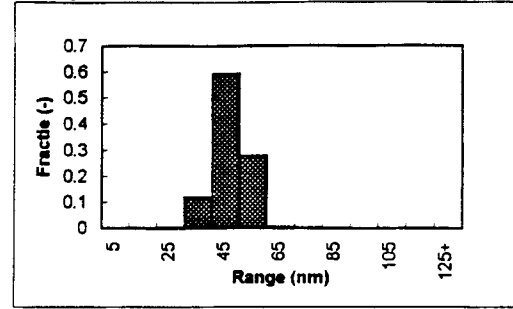
x [-]

900 rpm

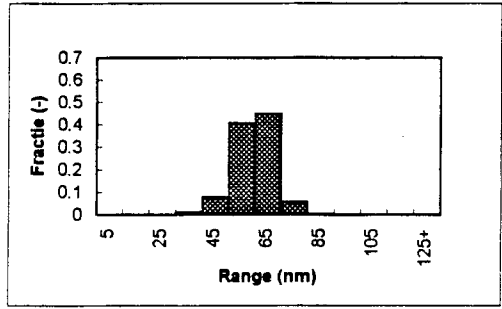
0.16



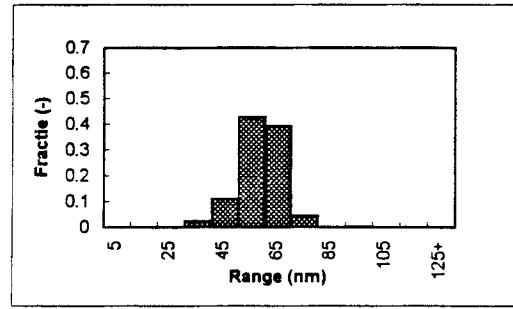
0.14



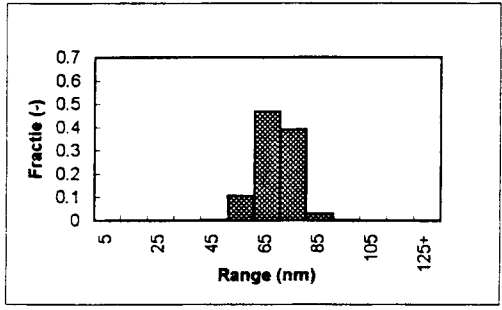
0.35



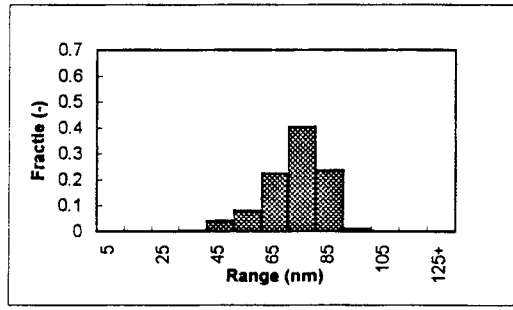
0.28



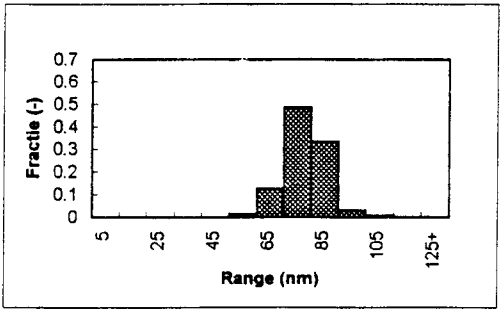
0.59



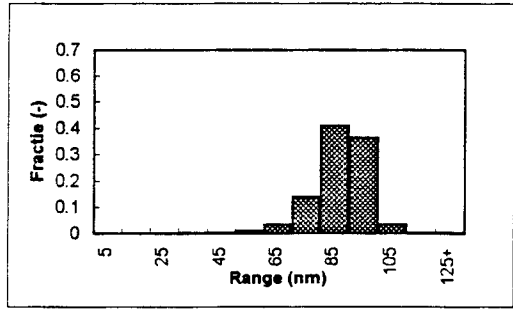
0.39



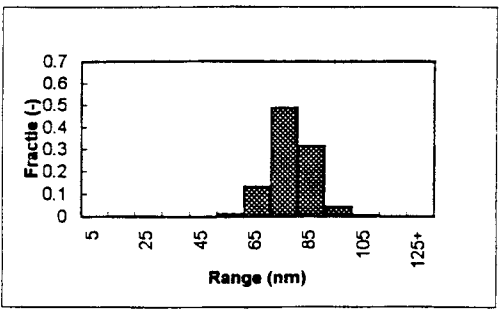
0.69



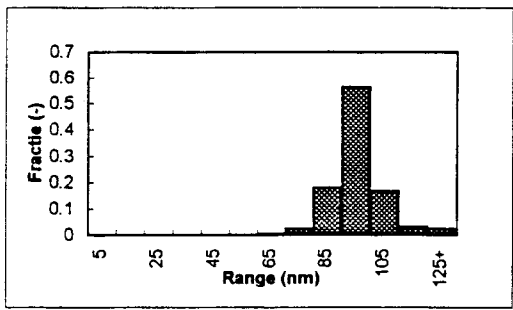
0.58



0.84



0.62



**BIJLAGE 25**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

71097 50 wt% polymeer

0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

60197 50 wt% polymeer

0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>

x [-]

500 rpm

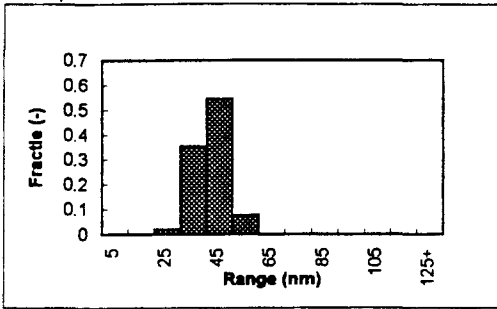
1,3 dm<sup>3</sup> Rushton stalen reactor

x [-]

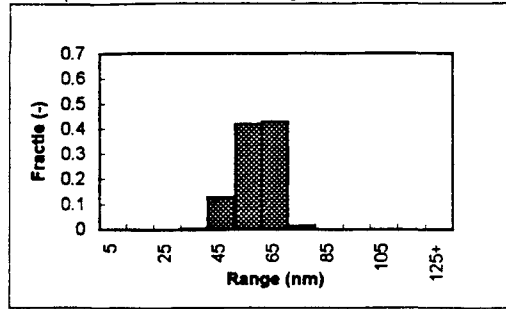
500 rpm

1 dm<sup>3</sup> glazen reactor

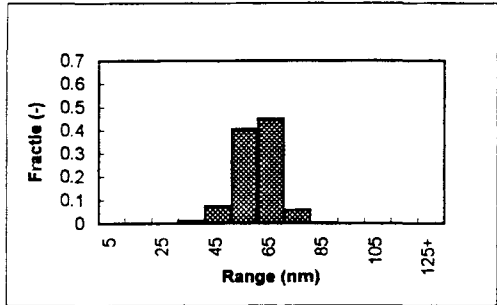
0.16



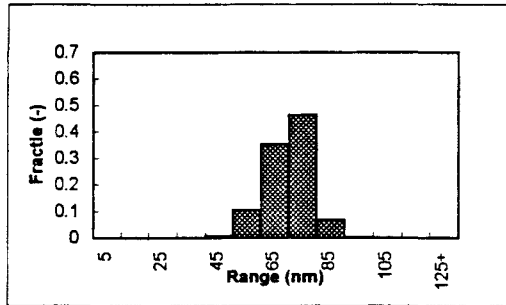
0.22



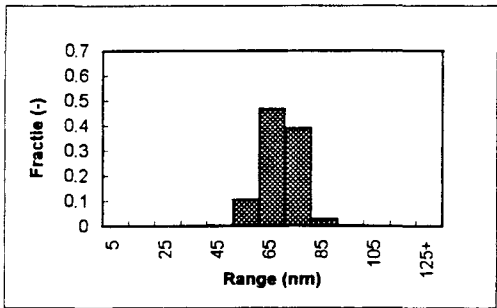
0.35



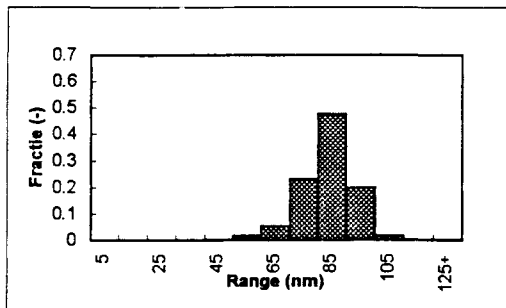
0.47



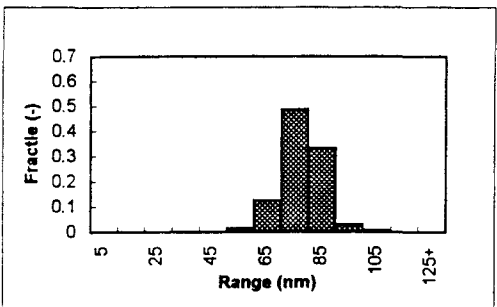
0.59



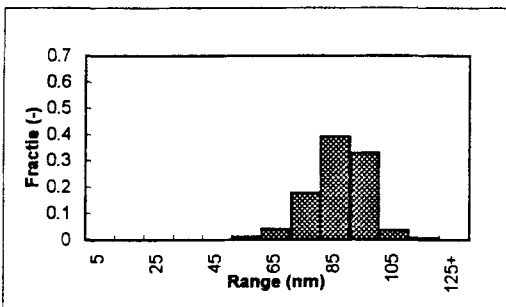
0.67



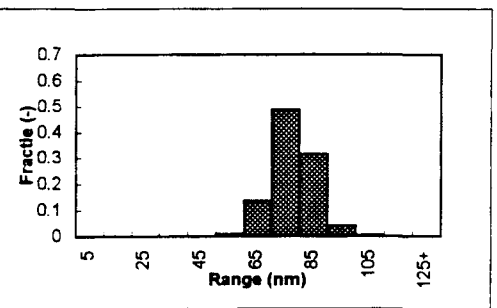
0.69



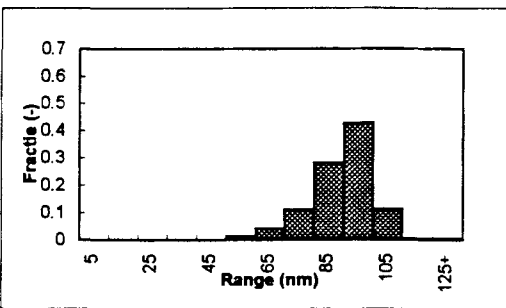
0.71



0.84



0.72

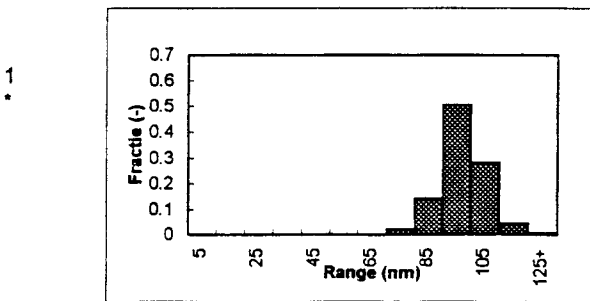
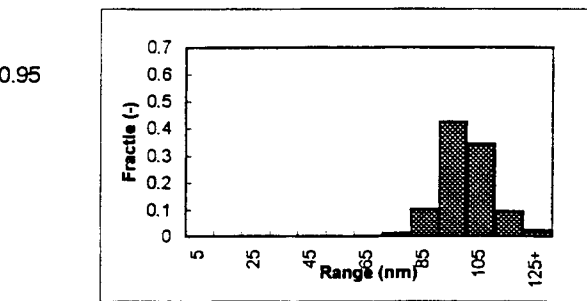
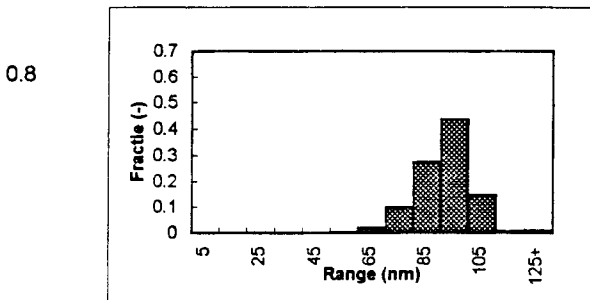
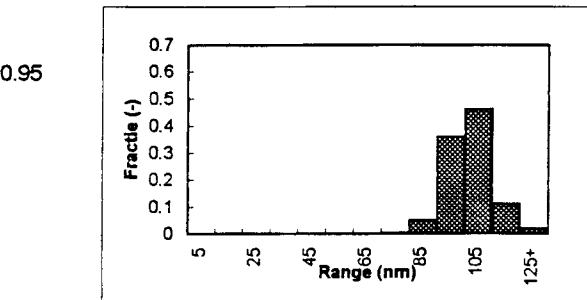
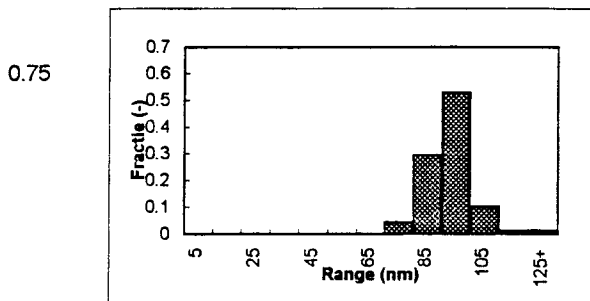
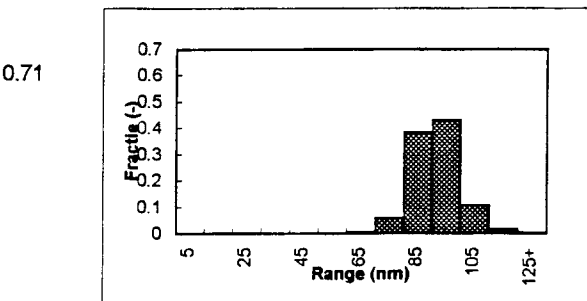
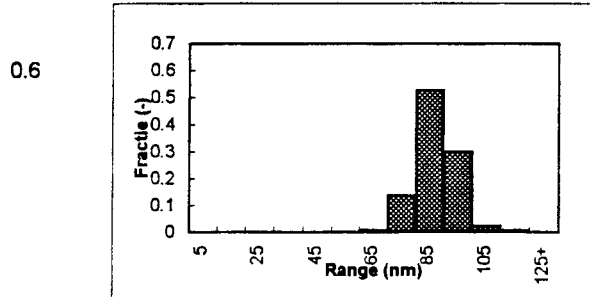
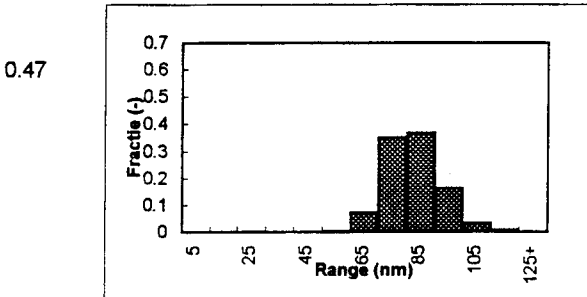
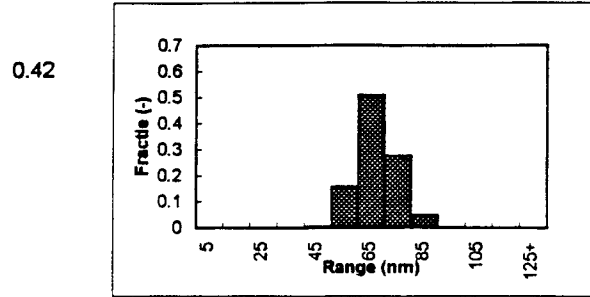
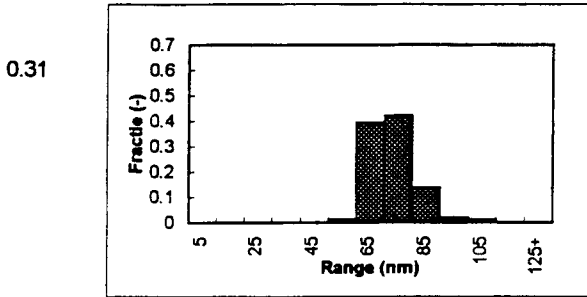


**BIJLAGE 26**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

120198 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 769 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.14 W/kg 0.33 T

140198 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 396 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.15 W/kg 0.50 T



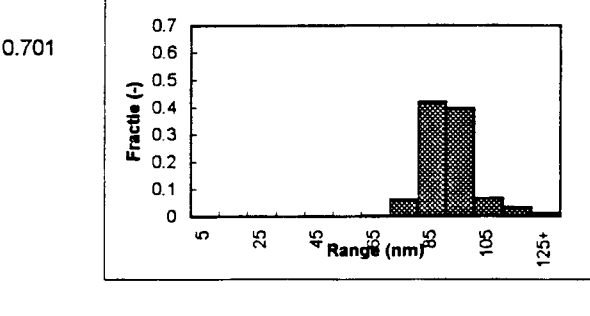
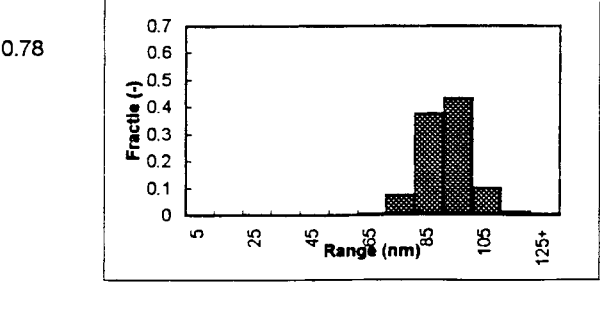
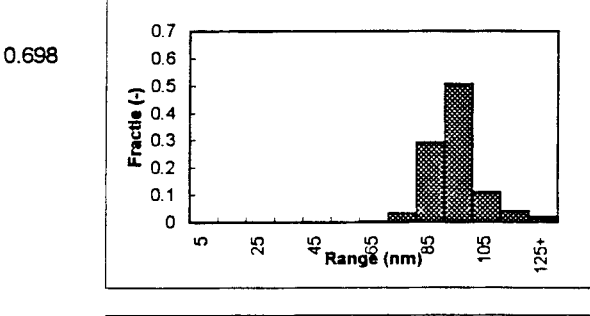
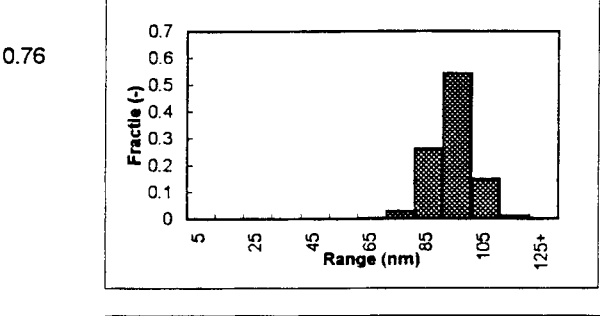
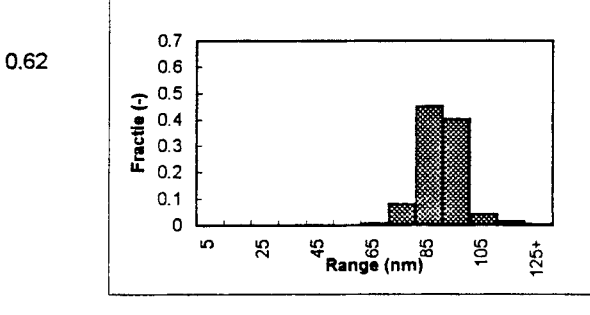
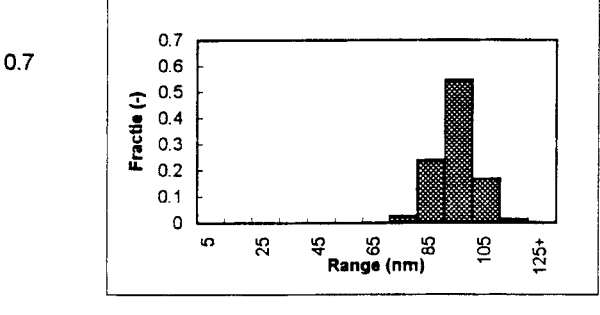
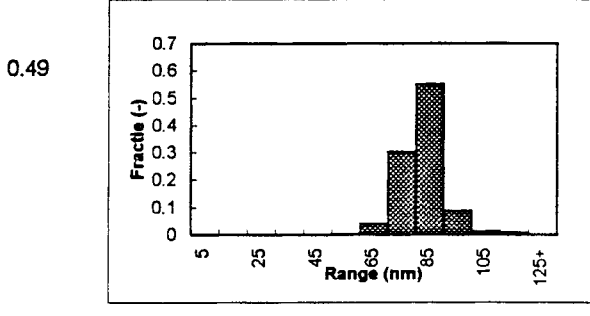
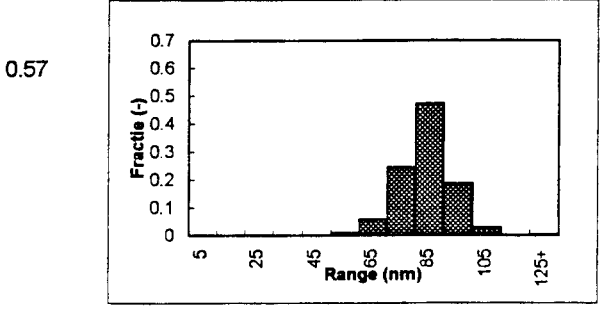
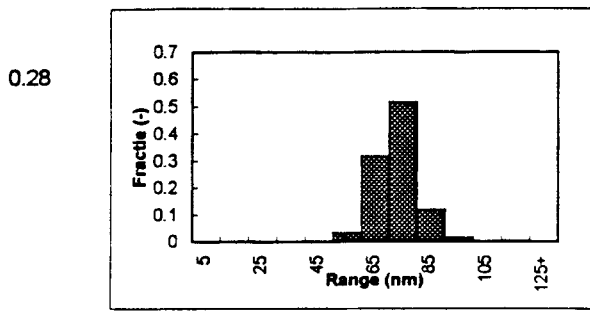
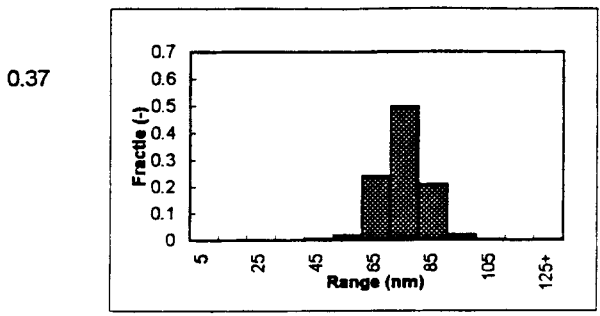
\* Bij maken van de deeltjesgrootteverdeling van monster 5 van proef 140198 zijn drie hele grote deeltjes niet meegenomen in de berekening.

**BIJLAGE 27**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

**160198** 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>v</sub>  
 x [-] 653 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.15 W/kg **0.50 SB**

**190198** 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>v</sub>  
 x [-] 1314 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.13 W/kg **0.33 SB**



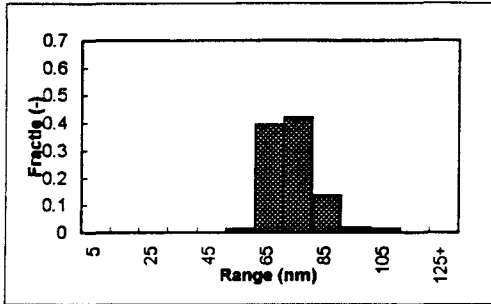
**BIJLAGE 28**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

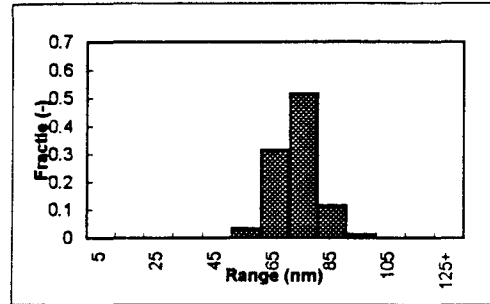
120198 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 796 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.14 W/kg 0.33 T

190198 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 1314 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.13 W/kg 0.33 SB

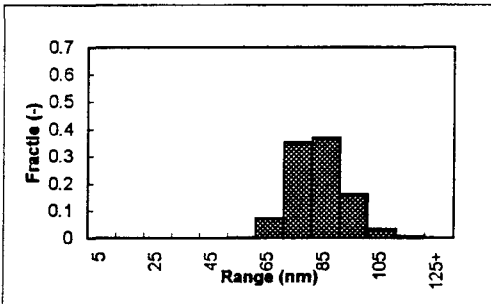
0.31



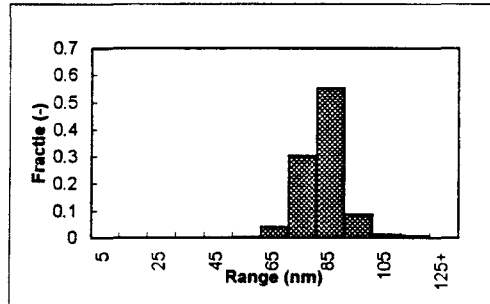
0.28



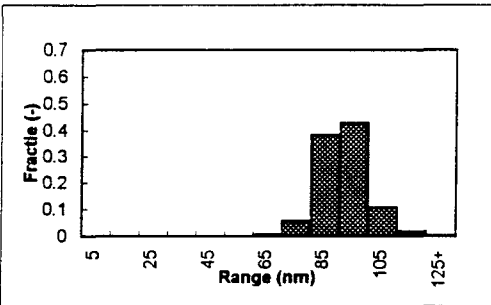
0.47



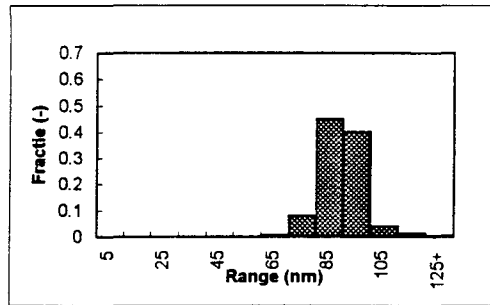
0.49



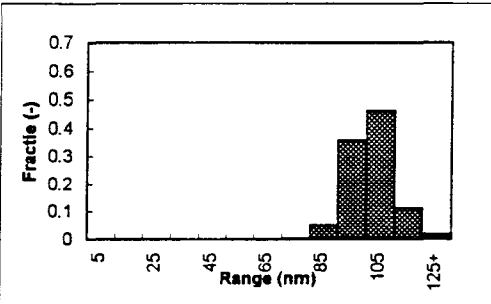
0.71



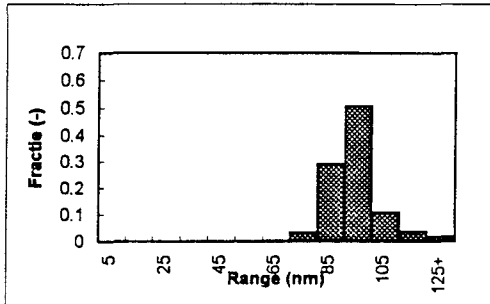
0.62



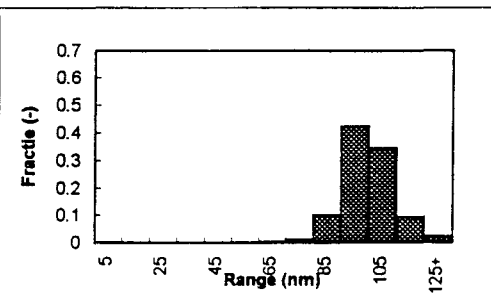
0.95



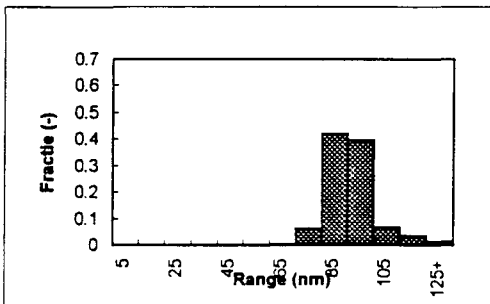
0.698



0.95



0.701





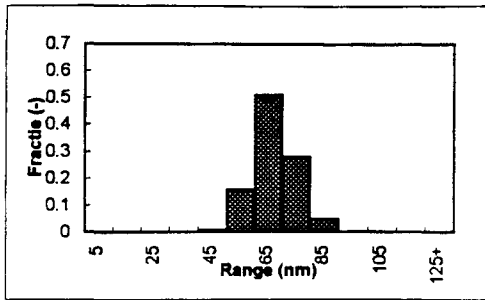
**BIJLAGE 29**

**DEELTJESGROOTTEVERDELINGEN**

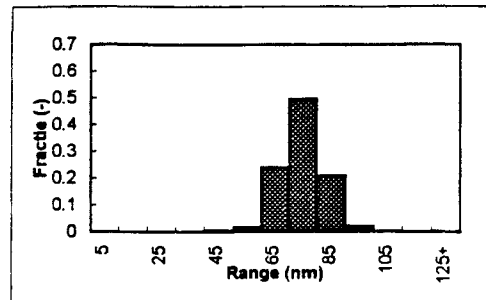
**140198** 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 396 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.15 W/kg 0.50 T

**160198** 50 wt% polymeer 0,18 kmol Na<sup>+</sup>/m<sup>3</sup><sub>w</sub>  
 x [-] 653 rpm 2.4 dm<sup>3</sup> 1.15 W/kg 0.50 SB

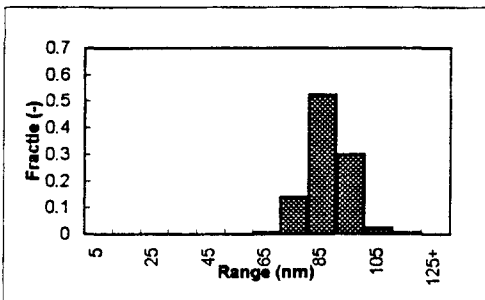
0.42



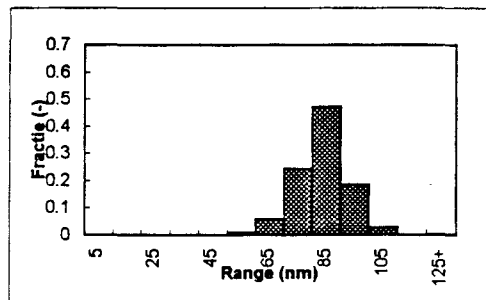
0.37



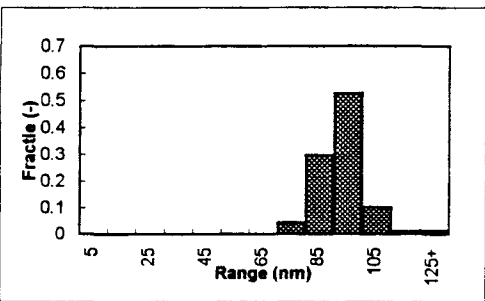
0.6



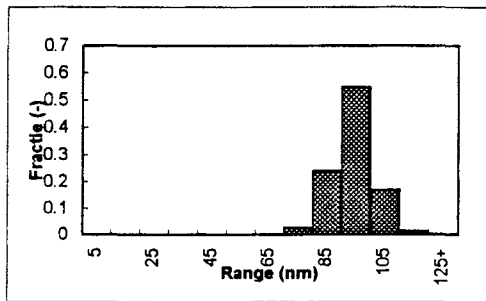
0.57



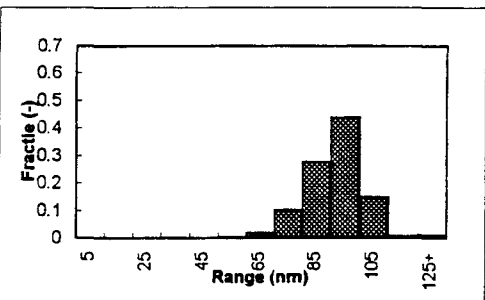
0.75



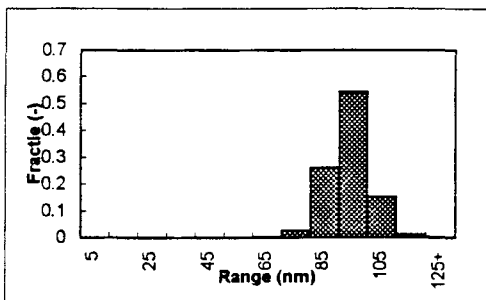
0.7



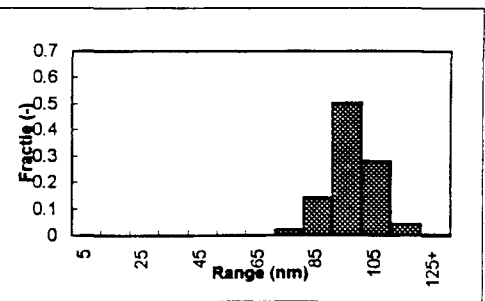
0.8



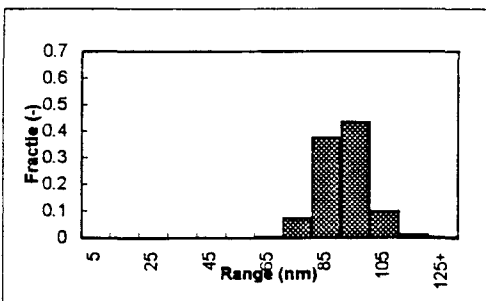
0.76



1  
##



0.78



##  
 Voor de berekening van de deeltjesgrootteverdeling van monster 5 van proef 140198 zijn drie zeer grote deeltjes niet meegenomen in de bepaling.

### BIJLAGE 30

Energiedissipatie van de experimenten 120198, 140198, 160198 en 190198.

De toerentallen zijn zo gekozen dat de gemiddelde energiedissipatie berekend op basis van het vermogenskental  $N_p$  voor alle experimenten gelijk zou zijn.

roerdertype	$N_p$
Turbineroerder	6.3
Schuineblad roerder	1.4

experiment	roerder	toerental(rpm)	gemid. energiediss.
120198	0,33 T	796	1.14
140198	0,5 T	396	1.14
160198	0,5 SB	653	1.14
190198	0,33 SB	1314	1.14

