



دانشگاه موهانپور
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
گرایش سینتیک و ترمودینامیک

عنوان:

بررسی ترموسینتیکی تهیه نانوذرات پلی بوتادین به روش پلیمریزاسیون امولسیون

استاد راهنما:

دکتر فرشاد فرشچی تبریزی

تحقیق و نگارش:

بابک محمدیان فرد

شهریور ۱۳۸۹



تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب بابک محمدیان فرد تأیید می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: بابک محمدیان فرد

امضاء

تقدیم به:

پدر و مادر مهربان و فداکارم

و خواهرم

و ثمانه

سپاسگذاری

اکنون که به لطف الهی این تحقیق به پایان رسید وظیفه خود می‌دانم از زحمات و تلاش بی‌وقفه استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر فرشاد فرشچی تبریزی صمیمانه تشکر کنم. ایشان در مدت زمان انجام این طرح پژوهشی از هیچ کمکی اعم از علمی و مالی به بنده دریغ نکردند و بیشترین وقت را برای تهیه تجهیزات و مواد شیمیایی و پیگیری مراحل اداری این طرح پژوهشی صرف نمودند و بنده حقیر چیزی جز تلاش و پشتکار و فداکاری از ایشان ندیدم. از خداوند منان طلب شادکامی و پیشرفت روز افزون برای ایشان دارم.

همچنین از زحمات دوست و همکار عزیزم مهندس مهدی فدایی که در تمامی مراحل انجام این پروژه به من کمک کردند تشکر نموده و همیشه آرزوی موفقیت برای ایشان از خداوند طلب دارند.

همچنین از دوست عزیزم مهندس احسان جهانیان که در تمامی آزمایش‌ها در کنار بنده بوده و حضور ایشان بسیار به من کمک کرد تشکر می‌نمایم.

از ثمانه عزیزم که در تمامی مراحل حضور من در زاهدان در کنارم بود و می‌باشد، تشکر و سپاسگذاری می‌کنم.

چکیده

پلیمریزاسیون امولسیون در رده پلیمریزاسیون با فازهای جدا قرار می‌گیرد. تولید پلی‌بوتادین به روش پلیمریزاسیون امولسیون در صنعت به وفور انجام می‌گیرد. پلی‌بوتادین کاربرهای فراوانی در صنعت دارد و مهمترین کاربرد آن در تولید ترپلیمر آکریلونیتریل- بوتادین- استایرن با نام تجاری ABS است. در این پژوهش سعی شده است که اطلاعاتی راجع به سینتیک تولید پلی‌بوتادین به دست آید. در این پژوهش از یک راکتور فلزی که قابلیت تحمل فشار بالا را دارا است استفاده شده است. این راکتور دو جداره بوده و دمای درون راکتور توسط آب داخل جداره راکتور تنظیم می‌شود. برای سنتز پلی‌بوتادین، از دو نوع امولسیفایر آزمایشگاهی و تجاری و در سه غلظت مختلف استفاده شده است. مقادیر درصد تبدیل به طریق وزن سنجی به دست آمده و با افزایش غلظت امولسیفایر به دلیل افزایش مکانهای هسته‌گذاری، زمان پایان واکنش، کاهش یافته است. هدایت درون محلول و فشار درون راکتور لحظه اتمام واکنش را به صورت لحظه‌ای معین می‌کنند. قطر ذرات اندازه‌گیری شده با افزایش غلظت امولسیفایر کاهش و تعداد ذرات نیز کاهش می‌یابند. بدون افزودن بافر به محیط پلیمریزاسیون، سرعت واکنش پلیمریزاسیون به شدت کاهش می‌یابد. پارامترهای دما و غلظت امولسیفایر، پارامترهای اساسی در این پژوهش هستند.

۱	فصل اول: مقدمه
۴	فصل دوم: مروری بر فرایندهای پلیمریزاسیون و کاربرد هدایت‌سنجی
۵	۱-۲) معرفی پلیمریزاسیون مرحله‌ای و زنجیره‌ای
۸	۲-۲) پلیمریزاسیون زنجیره‌ای رادیکالی
۹	۳-۲) فرآیندهای پلیمریزاسیون
۱۰	۱-۳-۲) پلیمریزاسیون همگن
۱۱	۲-۳-۲) پلیمریزاسیون ناهمگن
۱۴	۴-۲) بررسی کیفی فرایند
۲۱	۵-۲) بررسی کمی فرایند
۲۶	۶-۲) پلی‌بوتادین
۲۸	۱-۶-۲) معرفی مونومر بوتادین
۳۰	۲-۶-۲) فرآیندهای پلیمریزاسیون بوتادین
۳۸	۳-۶-۲) مروری بر فرایند تولید پلی‌بوتادین در پتروشیمی تبریز
۴۰	۷-۲) اندازه‌گیری هدایت الکتریکی
۴۱	۱-۷-۲) هدایت الکتریکی محلول‌های الکترولیت
۴۱	۲-۷-۲) حسگر هدایت سنج القایی
۴۳	۳-۷-۲) رابطه غلظت با رسانایی
۴۳	۴-۷-۲) کاربردهای حسگر القایی در صنعت
۴۵	۵-۷-۲) کاربرد هدایت‌سنجی
۴۸	فصل سوم: شرح دستگاه و روش تهیه نانوذرات پلی‌بوتادین به روش پلیمریزاسیون امولسیون

۴۹ شرح دستگاه و تجهیزات
۵۰ راکتور (۱-۱-۳)
۵۲ سیستم اختلاط (۲-۱-۳)
۵۳ سیستم تست فشار (۳-۱-۳)
۵۳ سیستم اکسیژن زدائی (۴-۱-۳)
۵۴ سیستم تزریق مونومر (۵-۱-۳)
۵۵ سیستم کنترل دما (۶-۱-۳)
۵۶ سیستم نمونه گیری (۷-۱-۳)
۵۷ سیستم مشاهده و ثبت داده ها (۸-۱-۳)
۵۸ سیستم تهویه (۹-۱-۳)
۵۹ مواد شیمیایی (۲-۳)
۶۱ روش انجام آزمایش (۳-۳)
۶۴ فصل چهارم: بحث و نتایج
۶۵ (۱-۴) به دست آوردن درصد تبدیل و سرعت واکنش
 بررسی اثر غلظت امولسیفایر بر میزان درصد تبدیل و سرعت واکنش پلیمریزاسیون امولسیون
۶۶ بوتادین
۷۲ (۲-۴) بررسی اثر دما در پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین
۷۳ (۳-۴) بررسی اثر بافر در پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین
۷۴ (۴-۴) اندازه گیری هدایت
۷۴ (۱-۴-۴) بررسی اثر غلظت امولسیفایر در هدایت محلول درون راکتور
۷۹ (۵-۴) اندازه گیری فشار
۸۳ (۶-۴) اندازه گیری قطر و تعداد ذرات
۸۴ (۱-۶-۴) بررسی اثر غلظت امولسیفایر بر قطر و تعداد ذرات در پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین

۹۰ اندازه‌گیری دما.....	۷-۴
۹۱ فصل پنجم: نتیجه‌گیری	
۹۴ مراجع	

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان جدول
۲۹	جدول ۱-۲. خواص فیزیکی و ترمودینامیکی بوتادین
۶۰	جدول ۱-۳: مواد استفاده شده در پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین
۶۲	جدول ۲-۳: مقادیر مواد استفاده شده در پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
۶۳	جدول ۲-۳: مقادیر مواد استفاده شده در پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان شکل
۷	شکل ۱-۲) تغییرات وزن مولکولی با درصد تبدیل
۱۷	شکل ۲-۲) نمایش ساده شده یک سیستم پلیمریزاسیون امولسیون
۱۸	شکل ۳-۲) حالت‌های مختلف هسته‌گذاری در پلیمریزاسیون امولسیون
۱۹	شکل ۴-۲) رفتارهای مختلف سرعت در پلیمریزاسیون امولسیون
۳۷	شکل ۵-۲) تغییرات درجه تبدیل (●) و PH (○) با زمان برای واکنش حضور سدیم دودسیل سولفات
۴۲	شکل ۶-۲) . حسگر هدایت سنج القایی (بدون تماس، بدون الکتروود، بصورت سیم پیچ)
۵۱	شکل ۱-۳) راکتور مورد استفاده در فرایند پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین
۵۲	شکل ۲-۳) تشکیلات سر راکتور و شیر نمونه‌گیری
۵۳	شکل ۳-۳) کمپرسور استفاده‌شده برای تست فشار
۵۵	شکل ۴-۳) سیستم تزریق مونومر
۵۶	شکل ۵-۳) سیرکولاتور ۱۲ لیتری برای کنترل دمای راکتور
۵۷	شکل ۶-۳) ظروف مخصوص نمونه‌گیری
۵۸	شکل ۷-۳) نرم‌افزار Lookout
۵۹	شکل ۸-۳) سیستم تهویه
۶۸	شکل ۱-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۳ گرم بر لیتر
۶۸	شکل ۲-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۹ گرم بر لیتر

- شکل ۳-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با
 ۶۹ امولسیفایر SDS در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
- شکل ۴-۴) تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان برای سه غلظت مختلف امولسیفایر SDS
 ۶۹
- شکل ۵-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با
 ۷۰ امولسیفایر DPR در غلظت ۳ گرم بر لیتر
- شکل ۶-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با
 ۷۰ امولسیفایر DPR در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
- شکل ۷-۴) تغییرات درصد تبدیل و سرعت پلیمریزاسیون بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با
 ۷۱ امولسیفایر DPR در غلظت ۳۰ گرم بر لیتر
- شکل ۸-۴) تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان برای سه غلظت مختلف امولسیفایر DPR
 ۷۱
- شکل ۹-۴) تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR با
 ۷۲ غلظت ۱۵ گرم بر لیتر. (در ساعت ۲۴ دمای راکتور $10^{\circ}C$ افزایش یافته است)
- شکل ۱۰-۴) تغییرات درصد تبدیل با گذشت زمان برای آزمایش همراه با امولسیفایر DPR
 ۷۳ و در عدم حضور بافر در غلظت ۳۰ گرم بر لیتر امولسیفایر
- شکل ۱۱-۴) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۹
 ۷۶ گرم بر لیتر
- شکل ۱۲-۴) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت
 ۷۷ گرم بر لیتر
- شکل ۱۳-۴) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۳
 ۷۷ گرم بر لیتر
- شکل ۱۴-۴) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت
 ۷۸ گرم بر لیتر

- شکل ۴-۱۵) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت ۳ گرم بر لیتر
۷۸
- شکل ۴-۱۶) تغییرات هدایت بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت ۳۰ گرم بر لیتر
۷۹
- شکل ۴-۱۷) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت ۳۰ گرم بر لیتر
۸۰
- شکل ۴-۱۸) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت ۳ گرم بر لیتر
۸۱
- شکل ۴-۱۹) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۱
- شکل ۴-۲۰) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۹ گرم بر لیتر
۸۲
- شکل ۴-۲۱) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۲
- شکل ۴-۲۲) تغییرات فشار بر حسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS در غلظت ۳ گرم بر لیتر
۸۳
- شکل ۴-۲۳) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR با غلظت ۳ گرم بر لیتر
۸۴
- شکل ۴-۲۴) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR با غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۵
- شکل ۴-۲۵) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR با غلظت ۳۰ گرم بر لیتر
۸۵

- شکل ۴-۲۶) تغییرات تعداد ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR
با غلظت ۳ گرم بر لیتر
۸۶
- شکل ۴-۲۷) تغییرات تعداد ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر DPR
با غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۶
- شکل ۴-۲۸) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۹ گرم بر لیتر
۸۷
- شکل ۴-۲۹) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۹ گرم بر لیتر
۸۷
- شکل ۴-۳۰) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۸
- شکل ۴-۳۱) تغییرات قطر ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۳ گرم بر لیتر
۸۸
- شکل ۴-۳۲) تغییرات تعداد ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۹ گرم بر لیتر
۸۹
- شکل ۴-۳۳) تغییرات تعداد ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۱۵ گرم بر لیتر
۸۹
- شکل ۴-۳۴) تغییرات تعداد ذرات بر حسب زمان در واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین با امولسیفایر SDS
با غلظت ۳ گرم بر لیتر
۹۰

فهرست علائم

قطر ذرات	$d_p(nm)$
ثابت انتشار	$k_p(1/hr)$
وزن پلیمر موجود در نمونه	$m_j(gr)$
وزن مونومر موجود در نمونه	$m_m(gr)$
وزن کل مواد	$m_t(gr)$
وزن اولیه لاتکس	$m_i(gr)$
وزن مواد جامد بعد از تبخیر	$m_{sl}(gr)$
وزن آغازگر، بافر و امولسیفایر	$m_{mt}(gr)$
غلظت مونومر	$M(gr/lit)$
تعداد ذرات	N
عدد آووگادرو	N_A
سرعت پلیمریزاسیون	$r_p (gr/lit.hr)$
تعداد متوسط رادیکال‌ها	\bar{n}
درصد تبدیل	x
مجموع غلظت مایسل‌ها	N'

فصل اول

مقدمه

پلیمرها بر مبنای مکانیسم پلیمریزاسیون به دو نوع مرحله‌ای و زنجیره‌ای تقسیم‌بندی می‌شوند. در پلیمریزاسیون مرحله‌ای، از طریق واکنش مرحله به مرحله، پلیمر تولید می‌شود. اما در پلیمریزاسیون زنجیره‌ای تقریباً خیلی سریع پس از شروع واکنش، مولکولهای هم اندازه و کامل پلیمر حاصل می‌شوند. پلیمریزاسیون زنجیره‌ای خود به حالت‌های مختلفی تقسیم‌بندی می‌شوند که پلیمریزاسیون زنجیره‌ای رادیکالی یکی از این تقسیم‌بندی‌ها است. در این نوع، برای شروع واکنش نیاز به یک رادیکال فعال است که توسط آغازگر تولید می‌شود. برای تولید پلی‌بوتادین فرایندهای مختلفی وجود دارد. یکی از این روش‌ها، پلیمریزاسیون امولسیون بوتادین است که در صنعت به وفور انجام می‌شود. پلیمریزاسیون امولسیونی به فرایند منحصر به فردی اطلاق می‌شود که برای بعضی از پلیمریزاسیون‌های زنجیره‌ای رادیکالی به کار گرفته می‌شود. آنچه که این روش را از سایر سیستم‌های پلیمریزاسیون متمایز می‌سازد وجود ماده‌ای در مخلوط است که نقش امولسیفایر^۱ دارد. وقتی مقدار زیادی صابون یا عامل پاک‌کننده به آب افزوده شود، با توجه به محدودیت انحلال، مولکول‌های اضافی معلق، تشکیل تجمع‌های خوشه‌ای سست و بزرگی می‌دهند که میسل^۲ نامیده می‌شود. مایسلها محل اصلی شروع واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی هستند. برای تولید پلی‌بوتادین به این روش، یک راکتور با قابلیت تحمل فشار بالا نیاز است. راکتور استفاده شده در آزمایشگاه دو جداره بوده و دمای درون راکتور توسط آب درون ژاکت راکتور کنترل می‌شود. این راکتور مجهز به حسگرهای مختلفی از جمله دما، هدایت سنج و فشار می‌باشد. برای اندازه‌گیری پیشرفت واکنش، مقادیر درصد تبدیل به طریق وزن‌سنجی محاسبه شده‌اند.

اهداف کلی پروژه در زیر خلاصه شده است.

۱- تولید پلی‌بوتادین در آزمایشگاه

با وجود اینکه فرایند تولید پلی‌بوتادین در صنعت به وفور انجام می‌شود ولی به دلیل فرایند پیچیده تولید پلی‌بوتادین در آزمایشگاه، تولید پلی‌بوتادین به ندرت در آزمایشگاه صورت می‌گیرد.

¹ Emulsifier

² Micelle

۲- مانیتورینگ لحظه‌ای فرایند توسط هدایت سنجی و گرماسنجی

برای اولین بار درون راکتور پلیمریزاسیون امولسیونی بوتادین از حسگر هدایت سنج القائی استفاده شده است که با اندازه‌گیری هدایت درون محلول، اطلاعات کلی در خصوص تغییرات قطر و تعداد ذرات درون راکتور به دست می‌آید. با اندازه‌گیری تغییرات دمای درون راکتور مانیتورینگ لحظه‌ای فرایند توسط گرما سنجی امکان‌پذیر می‌باشد.

۳- بررسی پارامترهای موثر بر سینتیک واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی بوتادین

اثر غلظت امولسیفایر، دما و نقش بافر بر سینتیک واکنش پلیمریزاسیون امولسیونی مورد بررسی قرار گرفته است.

۴- به دست آوردن یکسری اطلاعات جدید در خصوص سینتیک فرایند تولید پلیمریزاسیون امولسیونی بوتادین تمامی منابع اصلی مورد استفاده مربوط به سالهای دور می‌باشند و نیاز احساس شد که اطلاعات جدیدی در خصوص سینتیک این فرایند مهم در دسترس باشد.

ساختار پایان‌نامه

در فصل دوم اطلاعات کاملی در خصوص فرایندهای پلیمریزاسیون و انتخاب فرایند مورد نظر برای انجام آزمایش‌های آتی آورده شده است. همچنین اطلاعاتی در خصوص کاربرد هدایت سنجی در سیستم‌های پلیمری وجود دارد. در فصل سوم شرح دستگاه‌های استفاده شده و همچنین نحوه انجام آزمایش‌ها موجود است. در فصل چهارم نتایج گرفته شده از آزمایش‌های مختلف وجود دارد و در فصل پنجم نتیجه‌گیری کلی و پیشنهادها برای ادامه کار آورده شده است.

فصل دوم

مروری بر فرایندهای پلیمریزاسیون و کاربرد

هدایت‌سنجی