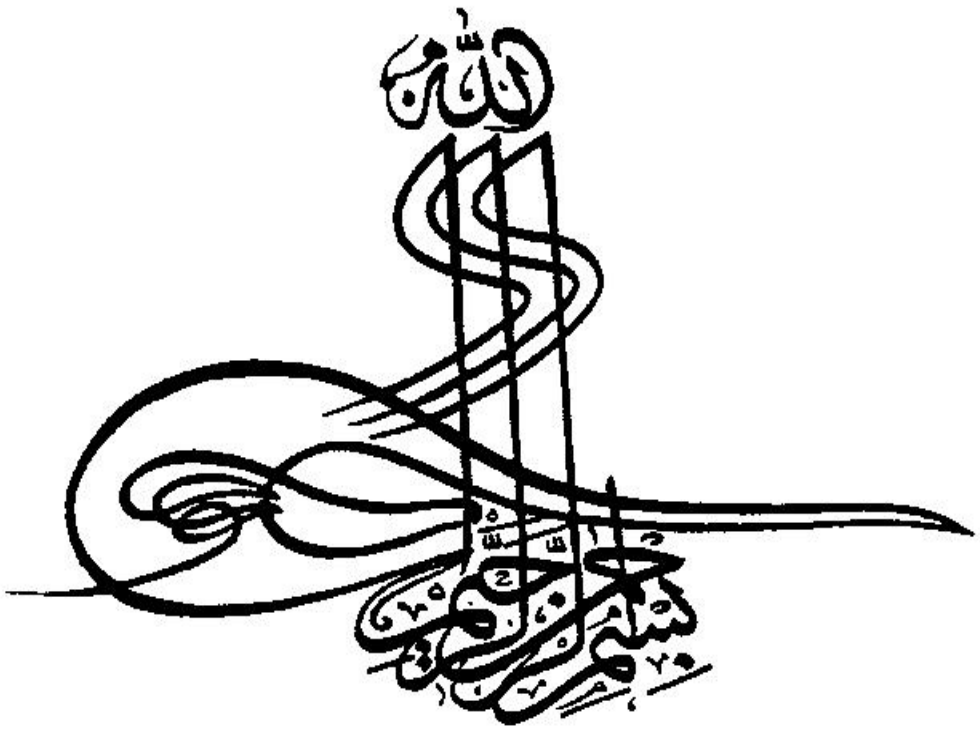

دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی

گرایش پلیمر

مدل‌سازی توزیع وزن مولکولی در پلیمریزاسیون امولسیونی با حضور مخلوط دو ماده فعال سطحی، دو آغازگر و عامل انتقال زنجیر

استاد راهنما:

دکتر امیر حسین نوارچیان

پژوهشگر:

مینا هنرمند

مهر ماه ۱۳۹۱

دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی و مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته‌ی مهندسی شیمی-گرایش پلیمر

خانم مینا هنرمند تحت عنوان

مدل‌سازی توزیع وزن مولکولی در پلیمریزاسیون امولسیونی با حضور مخلوط دو ماده فعال سطحی، دو آغازگر و عامل انتقال زنجیر

در تاریخ توسط هیئت داوران زیر بررسی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

۱- استاد راهنمای پایان نامه دکتر امیر حسین نوارچیان با مرتبه علمی دانشیار امضا

۲- استاد داور داخل گروه دکتر با مرتبه علمی امضا

۳- استاد داور خارج از گروه دکتر با مرتبه علمی امضا

امضای مدیر گروه

سپاس خدای راکه سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان حق او را گزاردن نتوانند.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می کند و سلامت امانت هایی را که به دستش سپرده اند تضمین، بر حسب وظیفه از استادگران قدر و شایسته جناب آقای **دکتر امیر حسین نوارچیان**، که با حسن خلق و فروتنی و با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی های سازنده بارور ساختند، تقدیر و تشکر می نمایم.

همچنین از دوست عزیزم خانم **مهندس سمیرا فیض (دانشجوی دکترای مهندسی شیمی)** که در انجام این پایان نامه به من کمک شایانی نمودند، نیز کمال تشکر را دارم.

باشد که این خردترین بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

با کسب اجازه از ساحت مقدس حضرت ولی عصر (عج)

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

به آن مهربان ترین مخلوقات خداوند،

که حتی نگاه به چهره مهربان و پر از آرامش آن ها

برای حل تمام مشکلاتم کافی ست.

خاک پایشان را می بوسم.

تقدیم به همسر عزیزم

که همراهی های صادقانه اش همواره چراغ روشنی بوده بر مسیر زندگی ام برای رسیدن به آینده ای روشن.

چکیده

اوزان مولکولی متوسط و چگونگی توزیع و پراکندگی طول زنجیره‌های مختلف پارامترهای بسیار مهمی هستند که با خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرها ارتباط مستقیم دارند. در این تحقیق، با استفاده از روش مومنت، مدل‌سازی اوزان مولکولی متوسط (عددی و وزنی) در یک پلیمریزاسیون امولسیونی با حضور مخلوط دو ماده فعال سطحی، مخلوط دو آغازگر و یک عامل انتقال زنجیر انجام شده است و در ادامه با استفاده از تابع توزیع شولتز– فلوری و مقادیر اوزان مولکولی در زمان‌های مختلف، توزیع وزن مولکولی پلیمر نیز محاسبه گردیده است.

از آنجایی که مونومر مورد نظر در این پژوهش استایرن(نامحلول در آب) می‌باشد، در مدل‌سازی تنها هسته سازی مایسلی در نظر گرفته شده است و از هسته سازی همگن صرف نظر شده است. در این مطالعه تأثیر تغییر کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی در مخلوط سدیم لوریل سولفات(به عنوان ماده فعال سطحی یونی) و یک پلی اُل تجاری(Brij۳۵) (به عنوان ماده فعال سطحی غیر یونی) و همچنین تأثیر تغییر کسر مولی پتاسیم پرسولفات (به عنوان آغازگر با ثابت تجزیه کمتر) در مخلوط آن با آمونیوم پرسولفات(به عنوان آغازگر با ثابت تجزیه بیشتر) نیز بررسی شده است. همچنین از ان دودسیل مرکاپتان به عنوان عامل انتقال زنجیر استفاده شده است که حلالیت بسیار کمی در آب دارد.

برای بررسی میزان اثر هر یک از عوامل فوق بر روی خروجی‌های مدل و همچنین بررسی وجود برهمکنش بین این عوامل، از طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی در شبیه سازی استفاده شده است. برای اعتبارسنجی نتایج حاصل از شبیه سازی، از نتایج شبیه سازی و آزمایشگاهی موجود در مقالات مرتبط استفاده شده است. به دلیل تعدد و پیچیدگی معادلات مدل، این معادلات به طور همزمان به صورت عددی و با استفاده از روش اولر بر حسب متغیر زمان حل شده‌اند.

نتایج نشان می‌دهند که با افزایش غلظت عامل انتقال زنجیر، سرعت مصرف مونومر تغییری نمی‌کند اما مطابق با انتظار متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد. همچنین در نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمر نقطه بیشینه نمودار به سمت زنجیره‌های با طول کوتاه‌تر حرکت می‌کند(دنباله از راست). از سوی دیگر با افزایش غلظت ماده فعال سطحی یونی در حالی که غلظت ماده فعال سطحی غیر یونی صفر می‌باشد، سرعت مصرف مونومر و تعداد ذرات پلیمری افزایش و متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد. همچنین اگر کسر مولی آغازگر با ثابت تجزیه بیشتر را در مخلوط آغازگرها افزایش دهیم، در شرایط ثابت از ماده فعال سطحی و عامل انتقال زنجیر، غلظت رادیکال‌های آزاد در فاز آبی و تعداد ذرات پلیمری کاهش می‌یابند و در غیاب عامل انتقال زنجیر متوسط وزن مولکولی پلیمر نیز کاهش می‌یابد. در کلیه موارد برای نتایج ارائه شده تطابق مناسبی با نتایج ارائه شده در مقالات مرتبط مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: توزیع وزن مولکولی، پلیمریزاسیون امولسیونی، سامانه‌های دو آغازگر، سامانه‌های دو ماده فعال سطحی، عامل انتقال زنجیر

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و کلیات

۱-۱-پلیمریزاسیون امولسیونی و اهمیت آن..... ۱

۱-۲-نگاه کلی به سینتیک پلیمریزاسیون امولسیونی..... ۱

۱-۳-متوسط وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی..... ۳

۱-۳-۱-روش مومنت..... ۶

۱-۳-۱-۱-مومنت نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی ۸

۱-۳-۱-۲-مومنت اول و دوم نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی ۸

۱-۳-۱-۳-مومنت سوم نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی ۹

۱-۴-هدف از تحقیق..... ۹

فصل دوم: مرور مطالعات قبلی

۲-۱- مدل‌سازی همزمان توزیع اندازه ذرات و توزیع وزن مولکولی..... ۱۱

۲-۲-اثر مخلوط آغازگرها..... ۱۷

۲-۳-اثر مخلوط مواد فعال سطحی..... ۱۹

۲-۴-عامل انتقال زنجیر..... ۲۰

۲-۵-جمع بندی نتایج حاصل از مرور مقالات علمی..... ۳۳

فصل سوم: مدل‌سازی توزیع وزن مولکولی برای پلیمریزاسیون امولسیونی استایرن

۳-۱-فرضیات مدل ۳۷

۳-۲-سینتیک پلیمریزاسیون امولسیونی استایرن..... ۳۷

۳-۲-۱-قبل از اضافه کردن آغازگر..... ۳۸

۳-۲-۲-بعد از اضافه کردن آغازگر..... ۳۸

۳-۲-۲-۱- هسته سازی در مایسل‌ها..... ۳۸

۳-۲-۲-۲-بعد از هسته سازی ذرات تا رسیدن به درصد تبدیل بحرانی مونومر..... ۳۸

۳-۲-۲-۳- بعد از درصد تبدیل بحرانی مونومر تا انتهای واکنش..... ۳۹

عنوان **صفحه**

۳-۳-مدل‌سازی ۳۹
۳-۳-۱-قبل از اضافه کردن آغازگر ۳۹
۳-۳-۲-بعد از اضافه کردن آغازگر ۴۰
۳-۳-۲-۱-تقسیم ماده فعال سطحی ۴۱
۳-۳-۲-۲-معادله موازنه جمعیت برای ذرات پلیمری ۴۲
۳-۳-۲-۳-معادله موازنه جمعیت برای ذرات پلیمری شامل یک رادیکال آزاد ۴۲
۳-۳-۲-۴-پلیمریزاسیون ۴۳
۳-۳-۲-۵-تعداد متوسط رادیکال‌ها در ذرات ۴۶
۳-۳-۲-۶-معادلات موازنه جرم مونومر و عامل انتقال زنجیر ۴۶
۳-۳-۳-اوزان مولکولی متوسط ۴۷
۳-۳-۴-توزیع وزن مولکولی ۴۸
۳-۴-اصلاح مدل ۴۹
۳-۴-۱-اصلاح مدل برای مخلوط آغازگرها ۴۹
۳-۴-۲-اصلاح مدل برای مخلوط مواد فعال سطحی ۵۰
۳-۵-روش حل ۵۱
۳-۶-طراحی آزمایش‌های شبیه سازی ۵۲

فصل چهارم: نتایج و بحث

۴-۱-تأثیر غلظت اجزای واکنش بر روی شاخص پراکندگی توزیع وزن مولکولی و متوسط وزن مولکولی ۵۸
۴-۲- اثر مقدار اولیه عامل انتقال زنجیر بر روی شاخص پراکندگی و متوسط وزنی وزن مولکولی ۶۱
۴-۳-میزان تطبیق مدل با داده‌های تجربی ۶۸
۴-۴-اثر کسر مولی آغازگرها بر روی شاخص پراکندگی و متوسط وزنی وزن مولکولی ۶۹
۴-۵-اثر کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی بر شاخص پراکندگی ۷۲
۴-۶-اثر برهمکنش عامل انتقال زنجیر و کسر مولی آغازگر اول بر روی متوسط وزنی وزن مولکولی ۷۳
۴-۷-اثر افزایش غلظت ماده فعال سطحی یونی ۷۴
۴-۸- شرایط بهینه ۷۶

عنوان **صفحه**

فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها

۵-۱-نتیجه‌گیری ۸۱
۵-۲-پیشنهادها ۸۲
منابع و مآخذ ۸۳

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول(۲-۱): نتایج مدل‌سازی و آزمایشگاهی پلیمریزاسیون امولسیونی ناپیوسته استایرن در دمای $70^{\circ}C$ بعد از ۳۰و ۱۵۰ دقیقه از شروع واکنش..... ۲۳
جدول(۲-۲): نتایج آزمایشگاهی و شبیه سازی سامانه کوپلیمریزاسیون امولسیونی پیوسته وینیل‌اکریلات /Veova۱۰..... ۲۶
جدول(۲-۳): جمع بندی مطالعات انجام شده روی وزن مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی پلیمر در پلیمریزاسیون امولسیونی..... ۳۴
جدول(۳-۱): عوامل موثر و سطوح انتخاب شده برای انجام آزمایش‌های شبیه سازی..... ۵۲
جدول(۳-۲): ترکیب درصد خوراک اولیه برای پلیمریزاسیون ناپیوسته..... ۵۴
جدول(۳-۳): مقادیر پارامترهای استفاده شده برای شبیه سازی پلیمریزاسیون امولسیونی استایرن در$70^{\circ}C$..... ۵۵
جدول(۳-۴): غلظت بحرانی مایسل و کسر مولی Brij۳۵ در مایسل برای مخلوط دو ماده فعال سطحی SDS و Brij۳۵..... ۵۶
جدول(۴-۱): نتایج PDI و $\overline{M_w}$ مربوط به هر آزمایش شبیه سازی..... ۵۹
جدول(۴-۲): تحلیل واریانس(ANOVA) مربوط به اثر عوامل مورد نظر و برهمکنش بین آن‌ها بر روی شاخص پراکندگی..... ۶۰
جدول(۴-۳): تحلیل واریانس(ANOVA) مربوط به اثر عوامل مورد نظر و برهمکنش بین آن‌ها بر روی متوسط وزنی وزن مولکولی..... ۶۰
جدول(۴-۴): مقادیر مومنت سوم نرمال نسبت به متوسط وزن مولکولی برای اجرای ۳و۱۲و۲۱ در زمان‌های مختلف بعد از شروع واکنش..... ۶۸
جدول(۴-۵):مقادیر OEC برای هر یک از آزمایش‌های شبیه‌سازی..... ۷۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل(۲-۱): تغییرات زمانی متوسط عددی وزن مولکولی پلیمر در ذرات با اندازه‌های متفاوت..... ۱۲
شکل(۲-۲): تغییرات متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی با زمان برای سامانه پلیمریزاسیون وینیل استات/بوتیل اکریلات در دمای ۶۷/۵°C..... ۱۳
شکل(۲-۳): تغییرات متوسط عددی توزیع وزن مولکولی بر حسب اندازه ذرات و زمان..... ۱۵
شکل(۲-۴): تغییرات متوسط وزنی توزیع وزن مولکولی بر حسب اندازه ذرات و زمان..... ۱۵
شکل(۲-۵): متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات (a) و متوسط وزنی وزن مولکولی (b) برای خوراک با ۱٪ وزنی CTA..... ۱۶
شکل(۲-۶): متوسط وزنی توزیع اندازه ذرات (a) و متوسط وزنی وزن مولکولی (b) برای خوراک با ۳٪ وزنی CTA..... ۱۷
شکل(۲-۷): اثر تغییر ترکیب درصد وزنی پتاسیم استئارات به پتاسیم اولئات روی (۱) بازده پلیمر(N) و (۲) متوسط گرانروی وزن مولکولی($\bar{M}_\eta$)..... ۲۰
شکل(۲-۸): اثر افزایش غلظت عامل انتقال زنجیر برای سامانه کوپلیمریزاسیون نیمه پیوسته متیل-متاکریلات/بوتیل‌اکریلات. مقایسه بین نتایج مدل‌سازی و نتایج آزمایشگاهی..... ۲۵
شکل(۲-۹):اثر افزایش غلظت عامل انتقال زنجیر بر روی درصد تبدیل مونومر ۲۸
شکل(۲-۱۰):اثر تغییر غلظت عامل انتقال زنجیر بر روی متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر ۲۹
شکل(۲-۱۱): طرح واره‌ای برای نشان دادن اختلاف بین واکنش انتقال زنجیر به پلیمر بین پلیمریزاسیون همگن(a) و پلیمریزاسیون امولسیونی(b)..... ۳۰
شکل (۲-۱۲): اثر تغییر غلظت عامل انتقال زنجیر بر متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی پلیمر..... ۳۲
شکل(۳-۱): خلاصه روند مدل‌سازی اوزان مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی در این تحقیق..... ۳۶
شکل(۴-۱): نمودار اثر اصلی عامل انتقال زنجیر بر روی شاخص پراکندگی..... ۶۲
شکل(۴-۲): نمودار اثر اصلی عامل انتقال زنجیر بر روی متوسط وزنی وزن مولکولی..... ۶۲
شکل(۴-۳): اثر تغییر مقدار عامل انتقال زنجیر بر درصد تبدیل مونومر..... ۶۳
شکل(۴-۴): اثر تغییر مقدار عامل انتقال زنجیر بر متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر..... ۶۴
شکل(۴-۵): اثر تغییر مقدار عامل انتقال زنجیر بر توزیع وزن مولکولی پلیمر در آزمایش ۳..... ۶۵
شکل(۴-۶): اثر تغییر مقدار عامل انتقال زنجیر بر توزیع وزن مولکولی پلیمر در آزمایش ۱۲..... ۶۶

عنوان **صفحه**

شکل(۴-۷): اثر تغییر مقدار عامل انتقال زنجیر بر توزیع وزن مولکولی پلیمر در آزمایش ۲۱..... ۶۶
شکل(۴-۸): اثر میزان عامل انتقال زنجیر بر توزیع وزن مولکولی در زمان ۳۰۰ دقیقه بعد از شروع واکنش..... ۶۷
شکل(۴-۹):نمودار اثر اصلی کسر مولی آغازگر اول (δ)روی شاخص پراکندگی..... ۶۹
شکل(۴-۱۰):نمودار اثر اصلی کسر مولی آغازگر اول(δ) روی متوسط وزنی وزن مولکولی..... ۷۰
شکل(۴-۱۱): اثر افزایش کسر مولی آغازگر اول بر غلظت رادیکال‌های آزاد در فاز آبی..... ۷۱
شکل(۴-۱۲): اثر افزایش کسر مولی آغازگر اول بر تعداد ذرات پلیمری..... ۷۱
شکل(۴-۱۳): اثر افزایش کسر مولی آغازگر اول بر متوسط وزنی وزن مولکولی..... ۷۲
شکل(۴-۱۴): نمودار اثر اصلی کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی(α) بر روی شاخص پراکندگی..... ۷۲
شکل(۴-۱۵): نمودار اثر اصلی برهمکنش CTA/δ بر روی متوسط وزنی وزن مولکولی..... ۷۳
شکل(۴-۱۶): اثر افزایش غلظت ماده فعال سطحی یونی بر درصد تبدیل مونومر..... ۷۵
شکل(۴-۱۷):اثر افزایش غلظت ماده فعال سطحی یونی بر تعداد ذرات پلیمری..... ۷۵
شکل(۴-۱۸): اثر افزایش غلظت ماده فعال سطحی یونی بر متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر..... ۷۶
شکل(۴-۱۹):نمودار اثر اصلی عامل انتقال زنجیر بر رویOEC..... ۷۹
شکل(۴-۲۰):نمودار اثر اصلی کسر مولی آغازگر اول(δ) بر روی OEC..... ۷۹
شکل(۴-۲۱):نمودار اثر اصلی کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی(α) بر روی OEC..... ۸۰

علائم اختصاری

$a_{s\,i}$	مساحت سطحی از ذرات پلیمری که توسط یک مول از ماده فعال سطحی i پوشانده شده است (cm^2/mol)
A_p	مساحت کل سطح ذرات پلیمری (cm^2)
CMC_i	غلظت مایسل بحرانی برای ماده فعال سطحی نوع i(mol/cm^3)
CMC_{12}	غلظت مایسل بحرانی برای مخلوط دو ماده فعال سطحی (mol/cm^3)
D_T	ضریب نفوذ عامل انتقال زنجیر در فاز آبی (cm/S)
d_p	قطر ذرات پلیمری (cm)
d_d	قطر قطرات مونومری (cm)
E_m	مقدار مول ماده فعال سطحی جذب شده روی سطح مایسل‌ها (mol)
E_p	مقدار مول ماده فعال سطحی جذب شده روی سطح ذرات پلیمری (mol)
E_T	مقدار کل مول ماده فعال سطحی مورد استفاده (mol)
E_w	مقدار مول ماده فعال سطحی حل شده در فاز آبی (mol)
f_i	ضریب کارایی آغازگر نوع i
M,X,I	تعداد مول مونومر و عامل انتقال زنجیر و آغازگر (mol)
$\dot{I}$	رادیکال آزاد ناشی از تجزیه آغازگر
$I\dot{M}$	رادیکال آزاد مونومری
k_a	ضریب جذب رادیکال به ذرات پلیمری $(cm^3/mol.S)$
k_{am}	ضریب جذب رادیکال به مایسل‌ها $(cm^3/mol.S)$
k_d	ضریب دفع رادیکال از ذرات پلیمری $\left(S^{-1}\right)$
k_{fx}	ثابت سرعت انتقال زنجیر به عامل انتقال زنجیر $(cm^3/mol.S)$
k_{fm}	ثابت سرعت انتقال زنجیر به مونومر $(cm^3/mol.S)$
k_I	ثابت سرعت تجزیه آغازگر $\left(S^{-1}\right)$
$K_L A_d$	ضریب انتقال جرم عامل انتقال زنجیر در فاز آبی بر اساس مساحت سطح قطرات مونومری $(mol/cm^2.S)$
K_{L2}	ضریب انتقال جرم عامل انتقال زنجیر در فاز آبی بر اساس حجم قطرات مونومری $(mol/cm^2.S)$
k_p	ثابت سرعت انتشار $(cm^3/mol.S)$
K_t	ثابت سرعت اختتام در ذرات پلیمری $(cm^3/mol.S)$
k_{tc}	ثابت سرعت اختتام به روش ترکیب

k_{td}	ثابت سرعت اختتام به روش تسهیم نامتناسب
k_{tw}	ثابت سرعت اختتام در فاز آبی ($cm^3/mol.S$)
m_M, m'_M	ضریب تقسیم مونومر به ترتیب بین قطره‌های مونومری و فاز آبی و بین ذرات پلیمری و فاز آبی
m_X, m'_X	ضریب تقسیم عامل انتقال زنجیر به ترتیب بین قطره‌های مونومری و فاز آبی و بین ذرات پلیمری و فاز آبی
M_M, M_X	جرم مولکولی عامل انتقال زنجیر و مونومر(g/mol)
$\dot{M}_n$	رادیکال مونومری با طول زنجیر n
$\overline{M_n}$	متوسط عددی وزن مولکولی پلیمر (g/mol)
$\overline{M_w}$	متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر (g/mol)
$\overline{M_z}$	متوسط z وزن مولکولی پلیمر (g/mol)
$\bar{n}$	تعداد متوسط رادیکال‌ها در ذرات پلیمری
$n_{a\,i}$	تعداد متوسط ماده فعال سطحی i به ازای هر مایسل
N_A	عدد آووگادرو
N_P	تعداد کل ذرات پلیمری
N_d	تعداد کل قطرات مونومری
$N_۱$	تعداد ذرات پلیمری شامل یک رادیکال
$N_.$	تعداد ذرات پلیمری بدون رادیکال
PDI	شاخص پراکندگی
$[P_n]_p$	غلظت رادیکال‌های پلیمری مرده در ذرات پلیمری (mol/cm^3)
ρ_M, ρ_X	دانسیته مونومر و عامل انتقال زنجیر (g/cm^3)
$[R]_w$	غلظت رادیکال‌های آزاد در فاز آبی (mol/cm^3)
$[R_n]_p$	غلظت رادیکال‌های پلیمری زنده در ذرات پلیمری (mol/cm^3)
$r_{micelle\,i}$	شعاع مایسل حاصل از ماده فعال سطحی i (cm)
$r_{micelle۱۲}$	شعاع مایسل حاصل از مخلوط دو ماده فعال سطحی (cm)
V_i^j	حجم جزء i در فاز j (cm^3)
V_i	حجم فاز i (cm^3)
V_{pol}	حجم پلیمر تولید شده (cm^3)
W	حجم آب مورد استفاده در سیستم (cm^3)
w(i)	کسر وزنی زنجیره‌های پلیمری با طول i
w_i	توزیع وزنی درجه پلیمریزاسیون

$\dot{X}$	رادیکال آزاد ناشی از انتقال واکنش به عامل انتقال زنجیر
$[X]_p$	غلظت عامل انتقال زنجیر در ذرات پلیمری (mol/cm^3)
$[X]_{p,e}$	غلظت تعادلی عامل انتقال زنجیر در ذرات پلیمری (mol/cm^3)
$\overline{X}_{ni}$	متوسط عددی طول زنجیره (لحظه‌ای)
$\overline{X}_n$	متوسط عددی طول زنجیره (تجمعی)
x_i	توزیع مولی یا عددی درجه پلیمریزاسیون
α	کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی در فاز آبی
α^m	کسر مولی ماده فعال سطحی غیر یونی بر روی سطح ذرات و مایسل‌ها
δ	کسر مولی آغازگر اول در فاز آبی
$\emptyset_i^j$	کسر حجمی جزء i در فاز j
ϑ_k	مومنت kام توزیع طول زنجیره‌های پلیمری مرده
ϑ'_{j_n}	مومنت نرمال jام نسبت به متوسط عددی وزن مولکولی
ϑ'_{j_w}	مومنت نرمال jام نسبت به متوسط وزنی وزن مولکولی
ϑ_p	حجم یک ذره پلیمری (cm^3)
μ_k	مومنت kام توزیع طول زنجیره‌های پلیمری زنده

فصل اول
مقدمه و کلیات

۱-۱-پلیمریزاسیون امولسیونی و اهمیت آن

پلیمریزاسیون امولسیونی یک فرایند صنعتی با اهمیت برای تولید پلیمرها می‌باشد زیرا در آن درصد تبدیل بالا و سازگاری با محیط زیست به خاطر وجود فاز پیوسته آبی وجود دارد. همچنین قابلیت کاربرد وسیع محصولات آن از چسب‌ها، رنگ‌ها، لاستیک‌ها تا لباس غواصی می‌باشد(Alhamad, et al., ۲۰۰۵). مونومرهایی مثل آکریلیک اسید، آکریل آمید، آکریلونیتریل، بوتادی‌ان، کلروپرن، استایرن، وینیل استات، و وینیل کلراید را می‌توان با این نوع پلیمریزاسیون به لاتکس پلیمری تبدیل کرد (حدادی اصل, ۱۳۸۷).

پس از این که فرایند پلیمریزاسیون امولسیونی برای اولین بار در طول جنگ جهانی دوم برای تولید لاتکس لاستیک طبیعی[۱] مورد استفاده قرار گرفت، تحقیقات در مورد آن گسترش یافت و استفاده از آن به سرعت افزایش یافت. تطبیق پذیر بودن این فرایند و امکان کنترل خواص لاتکس پلیمری تولیدی به وسیله این فرایند، مزیتی است که این فرایند را به یک فرایند صنعتی مهم با اهداف بزرگ تبدیل کرده است.

۱-۲-نگاه کلی به سینتیک پلیمریزاسیون امولسیونی

اجزای اصلی سامانه پلیمریزاسیون امولسیونی عبارتند از: آب، مونومر، ماده فعال سطحی، آغازگر و گاهی عامل انتقال زنجیر. سازوکار پلیمریزاسیون از نوع رادیکال آزاد همراه با یک سری واکنش‌های آغازی، انتشار، انتقال و اختتام می‌باشد تا مونومر در نهایت به پلیمر تبدیل شود.

---

[۱] Natural rubber latex

آب به عنوان یک فاز پیوسته و خنثی نقش مهمی را در این فرایند ایفا می‌کند. وجود فاز آبی بستری برای شروع واکنش است و باعث می‌شود که گرانروی محلول حتی در درصد تبدیل‌های بالا نیز پایین باقی بماند. همچنین آب، انتقال حرارت بین فازهای مختلف در سامانه را نیز بهبود می‌بخشد.

برای پلیمریزاسیون امولسیونی، مونومرها باید در آب بسیار کم محلول باشند، زیرا در صورت بالا رفتن میزان حلالیت مونومر در آب، سامانه به سمت پلیمریزاسیون محلولی سوق پیدا می‌کند(حدادی اصل, ۱۳۸۷). بنابراین تنها بخش کمی از مونومر در آب حل می‌شود. با هم زدن، مونومرها در فاز آبی پخش می‌شوند و قطرات مونومری را تشکیل می‌دهند که این قطرات به واسطه وجود مواد فعال سطحی در آب پخش می‌شوند. وقتی که غلظت مواد فعال سطحی در فاز آبی به بالاتر از غلظت بحرانی مایسل[۱] برسد، از تجمع مولکول‌های ماده فعال سطحی با یکدیگر، مایسل‌ها تشکیل می‌شوند. آرایش مواد فعال سطحی در مایسل‌ها به نحوی است که سر آب گریز آن به سمت داخل مایسل و سر آب دوست آن به سمت فاز آبی قرار می‌گیرد. مایسل‌ها با ورود مونومرها از فاز آبی به داخل آن‌ها متورم می‌شوند.

آغازگر مورد استفاده در سامانه‌های امولسیونی، محلول در آب می‌باشد. به محض تجزیه آغازگر، رادیکال آزاد تشکیل می‌شود و با مونومر محلول در آب واکنش می‌دهد. رادیکال‌های آزاد تولید شده عامل هسته سازی ذرات می‌باشند. این فرایند طی سه سازوکار ممکن است اتفاق بیفتد:

۱.هسته سازی مایسلی

۲.هسته سازی همگن

۳. هسته سازی درون قطرات مونومری.

در هسته سازی مایسلی، رادیکال‌های آغازگر با مقداری از مونومر که در فاز آبی حل شده است، واکنش می‌دهند تا یک الیگومر با زنجیر کوتاه تشکیل شود. این الیگومر به واکنش در فاز آبی ادامه می‌دهد تا طول زنجیره آن به طول زنجیر بحرانی[۲] برسد و آماده وارد شدن به مایسل می‌شود. پس از ورود این الیگومر به مایسل که متورم از مونومر می‌باشد پلیمریزاسیون ادامه می‌یابد و به تدریج مایسل به ذره پلیمری تبدیل می‌شود. در سامانه پلیمریزاسیون، تعداد مایسل‌ها تقریباً یک میلیون برابر تعداد قطره‌های مونومری می‌باشد، بنابراین مایسل نسبت به قطره‌های مونومری سطح تماس بسیار بزرگ‌تری برای به دام انداختن رادیکال‌ها دارند و بنابراین اولین منبع برای تشکیل ذرات پلیمری می‌باشند.

---

[۱] Critical micelle concentration (CMC)

[۲] Critical chain length

مایسل‌ها و قطرات مونومری که رادیکالی به آن‌ها وارد نشده است، به عنوان منابعی برای تأمین ماده فعال سطحی و مونومر برای ذرات پلیمری در حال رشد می‌باشند.

در طول هسته سازی همگن، رادیکال‌های در حال رشد در فاز آبی تبدیل به الیگومر می‌شوند و چون با این اندازه دیگر قابل حل در آب نمی‌باشند ته نشین می‌شوند.

در هسته سازی درون قطرات مونومری، رادیکال وارد قطره مونومری می‌شود و شروع به واکنش رشد می‌کند و به این ترتیب قطره تبدیل به ذره پلیمری می‌شود. وقتی که هسته سازی ذرات انجام شد، واکنش انتشار درون ذرات ادامه می‌یابد و به دنبال آن جرم مولکولی افزایش می‌یابد تا اینکه واکنش انتقال زنجیر و یا اختتام اتفاق بیفتد. خلاصه واکنش‌هایی که در این فرایند اتفاق می‌افتد در زیر آورده شده است که شامل واکنش‌های شروع، انتشار و اختتام و انتقال زنجیر به عامل انتقال زنجیر می‌باشد:

$$\text{initiator} \xrightarrow{k_I} ۲\dot{I}$$

$$\dot{I}+M \xrightarrow{ki} I\dot{M}$$

$$\dot{M}_n+M \xrightarrow{k_p} \dot{M}_{n+۱}$$

$$\dot{M}_n+\dot{M}_m \xrightarrow{k_{td}} M_m+M_n$$

$$\dot{M}_n+\dot{M}_m \xrightarrow{K_{tc}} M_{m+n}$$

$$X+\dot{M}_m \xrightarrow{k_{fx}} M_m+\dot{X}$$

عوامل انتقال زنجیر استفاده می‌شوند تا وزن مولکولی پلیمر با استفاده از واکنش اختتام و یا انتقال زنجیر به عامل انتقال زنجیر کنترل شود(Witty, ۲۰۰۱).

۱-۳-متوسط وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی

از مهم‌ترین اهداف در صنعت پلیمریزاسیون، تولید پلیمر با خواص نهایی مورد نظر می‌باشد. از مهم‌ترین خواص مولکولی که تعیین کننده ویژگی‌های نهایی پلیمر است، و در تمام سازوکارهای پلیمریزاسیون به عنوان یکی از

عوامل موثر بر خواص نهایی پلیمر حاصل می‌باشد، متوسط وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی است که روی خواص فیزیکی، مکانیکی و رئولوژیکی پلیمر تأثیر مستقیم دارد(Verros, ۲۰۰۳).

در بسیاری از فرایندهای پلیمریزاسیون، معمولاً برای بیان کیفیت پلیمر تولیدی از متوسط اوزان مولکولی و شاخص پراکندگی[۱] استفاده می‌کنند. در بسیاری از موارد دو نمونه پلیمری با متوسط اوزان مولکولی یکسان، دارای توزیع متفاوتی از طول زنجیره‌هایشان می‌باشند. گاهی اوقات حتی یک تفاوت کوچک در تعداد زنجیره‌های پلیمری با طول کوتاه یا بلند، تفاوت چشمگیری را در خواص پلیمر نهایی ایجاد خواهد کرد. به همین دلیل، در عمل لازم است علاوه بر دو پارامتر فوق(متوسط اوزان مولکولی و شاخص پراکندگی)، توزیع وزن مولکولی پلیمر نیز پیش بینی و کنترل گردد(Yoon, et al., ۱۹۹۸).

طول یک مولکول پلیمر می‌تواند بر اساس تعداد واحدهای تکرار شده در آن(درجه پلیمریزاسیون) به دست آید. اگر درجه پلیمریزاسیون هر زنجیره (یا به عبارت بهتر یک نوع زنجیره خاص) با i؛ تعداد مول‌های موجود از آن نوع زنجیره با n_i؛ تعداد کل مول‌های موجود در نمونه پلیمری با N و متوسط درجه پلیمریزاسیون نمونه پلیمری با $\overline{X}$ نشان داده شوند، معادله متوسط درجه پلیمریزاسیون[۲] به صورت زیر است:

$$\overline{X}=\frac{\sum n_i\, i}{N} \qquad (۱-۱)$$

به این دلیل که تعداد کل مول‌های زنجیره‌های موجود در نمونه پلیمری مجموعه ای از مول‌های زنجیره‌های مختلف موجود در نمونه پلیمری است($N=\sum n_i$)، می‌توان نوشت:

$$\overline{X}=\frac{\sum n_i\, i}{\sum n_i} \qquad (۱-۲)$$

با توجه به جزء اصلی تشکیل دهنده این معادله (تعداد مول‌های زنجیره‌های پلیمری با i واحد مونومری)، متوسط درجه پلیمریزاسیون را، که در حقیقت یک میانگین حسابی است، "متوسط مولی درجه پلیمریزاسیون" و یا "متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون"[۳] می‌نامند. به همین دلیل معمولاً آن را با نماد $\overline{X_n}$ هم نشان می‌دهند:

---

[۱] Polydispersity index (PDI)
[۲] Average degree of polymerization
[۳] Number average degree of polymerization

اگر جزء اصلی تشکیل دهنده معادله بالا وزن زنجیره‌های پلیمری با i واحد مونومری باشد، درجه پلیمریزاسیون مذکور "متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون"[۱] نامیده می‌شود که در آن به جای n_i از w_i استفاده می‌شود. w_i وزن زنجیره‌های پلیمری با i واحد مونومری است. به همین منظور متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون را با زیر نویس w نشان می‌دهند. همچنین به جای وزن کل نمونه پلیمری، می‌توان $\sum w_i$ را گذاشت:

$$\overline{X_w}=\frac{\sum w_i\, i}{\sum w_i} \qquad (۳-۱)$$

با توجه به تعریف درجه پلیمریزاسیون، متوسط وزن مولکولی پلیمرها از حاصل ضرب وزن مولکولی واحد تکرار شونده در درجه پلیمریزاسیون به دست می‌آید(Rempp, et al.). اگر وزن مولکولی واحد تکرار $(M_.)$ در متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ضرب گردد، متوسط عددی وزن مولکولی پلیمر $(\overline{M_n})$ به دست می‌آید (Kumar, et al., ۱۹۹۸):

$$\overline{M_n}=\overline{X_n}\, M_. \qquad (۴-۱)$$

به همین ترتیب اگر متوسط وزنی درجه پلیمریزاسیون در وزن مولکولی واحد تکرار ضرب شود، متوسط وزنی وزن مولکولی پلیمر $(\overline{M_w})$ حاصل می‌شود(Kumar, et al., ۱۹۹۸):

$$\overline{M_w}=\overline{X_w}\, M_. \qquad (۵-۱)$$

یکی از راه‌های متداول برای تعیین چگونگی توزیع درجه پلیمریزاسیون زنجیره‌های پلیمری محاسبه شاخص پراکندگی است. شاخص پراکندگی برای بیان کمّی پهنای توزیع درجه پلیمریزاسیون استفاده می‌شود. حد پایین این نسبت برابر با یک است و فقط زمانی به دست می‌آید که تمام مولکول‌ها طول یکسانی داشته باشند. شاخص پراکندگی (PDI) عبارت است از:

$$PDI=\frac{\overline{X_w}}{\overline{X_n}} \qquad (۶-۱)$$

[۱] Weight average degree of polymerization