





دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده علوم پایه، گروه مهندسی شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد « M.Sc. »

گرایش : مهندسی پلیمر

عنوان:

سنتز و بررسی سینتیک واکنش پلی اتیلن ترفتالات با منومرهای ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات و
آکریل آمید با آغازگر بنزوئیل پروکسید

استاد راهنما:

دکتر فاطمه اردستانی

استاد مشاور:

دکتر مازیار شریفزاده

نگارش :

نجمه غلامی کوتنایی

تابستان ۱۳۹۲



Islamic Azad University

Sharoud Branch

**A Masters Thesis to Get M.Sc Degree
Major: Chemical Engineering (Polymer Engineering)**

Title:

Synthesis and reaction kinetics of poly (Ethylene terephthalate) with 2 - hydroxy propyl methacrylate and acrylamide monomers with benzoyl peroxide as an initiator

Thesis Advisor:

Fatemeh Ardestani (Ph.D)

Consulting Advisor:

Mazyar Sharifzadeh (Ph.D)

By:

Najmeh Gholami Koutenaee

September 2013

سپاس ؛

در این هنگام که با لطف خداوند متعال این مهم به انجام رسیده لازم است که از همه اساتید ارجمند و بزرگواری که با همکاری‌های خالصانه خویش اینجانب را یاری نموده‌اند، تا این پایان‌نامه به انجام برسد تشکر و قدردانی نمایم.

تشکر از سرکار خانم دکتر اردستانی که با حوصله وقت گرانقدرشان را صرف مطالعه، راهنمایی و تصحیح این پژوهش کردند؛ در هیچ بیان و هیچ قلمی نمی‌گنجد. رفتار مافوق انسانی ایشان انگیزه‌ای قوی و نیرویی خستگی‌ناپذیر به همه دانشجویان می‌بخشد که آن‌ها را برای انجام کار پژوهشی سر شوق و ذوق می‌آورد. خداوند عمری طولانی همراه با سلامتی و شادمانی به ایشان عطا فرماید.

از استاد ارجمند جناب آقای دکتر مازیار شریف‌زاده که مشاور این پایان‌نامه بودند صمیمانه تشکر می‌کنم.

از استاد گرامی آقای دکتر حمیدرضا قربانی که زحمت داوری این پروژه را قبول نموده‌اند کمال تشکر را دارم.

از مساعدت‌های جناب آقای دکتر شیرچی ریاست محترم تحصیلات تکمیلی، همچنین از اعضای محترم پژوهش دانشگاه، صمیمانه تشکر می‌کنم.

تقدیم به :

روح پدرم ، به او که نمی دانم از بزرگی اش بگویم یا مردانگی، سخاوت، سکوت و مهربانی

و تقدیم به : مادرم دریای بیکران فداکاری و عشق که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه

مهر

و تقدیم به: همسر مهربانم که در تمام لحظه های زندگی یاری ام نموده و مشاور خوبی جهت ادامه تحصیل

بوده است

و در نهایت همه دوستانی که در انجام این مهم مرا یاری دادند از جمله خانم هادیزاده و سونیای عزیزم

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
الف	بسم الله الرحمن الرحيم
ب	عنوان پایان نامه - فارسی
ج	فرم ج امضاء شده توسط هیئت داوران در روز دفاع
د	تعهد اصالت پایان نامه
ه	سپاسگزاری
و	تقدیم
ز	فهرست مطالب
ک	فهرست جدول ها
ن	فهرست نمودارها
س	فهرست شکل ها
۱	چکیده فارسی
۲	مقدمه
۳	فصل اول: آشنایی با طرح تحقیق
۴	۱-۱- بیان مسأله
۴	۱-۱-۱- پلیمرها و تقسیم بندی آنها
۴	۱-۱-۲- دسته بندی پلیمرها
۶	۱-۱-۳- صنعت پلیمر
۷	۱-۱-۴- کوپلیمریزاسیون و انواع آن

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۷	۱-۱-۴-۱- انواع کوپلیمریزاسیون
۱۰	۱-۱-۵- الیاف
۱۱	۱-۱-۵-۱- دسته بندی الیاف در صنعت نساجی
۱۲	۱-۱-۵-۲- اصلاح الیاف پلی استر
۱۲	۱-۱-۶- واکنشهای پلیمر شدن
۱۳	۱-۱-۶-۱- پلیمر شدن با رشد مرحله‌ای
۱۴	۱-۱-۶-۲- سینتیک پلیمر شدن با رشد مرحله‌ای
۱۵	۱-۱-۶-۳- پلیمر شدن زنجیری رادیکالی آزاد
۱۶	۱-۱-۷- سینتیک پلیمر شدن رادیکال آزاد
۲۱	۱-۱-۸- کوپلیمر شدن زنجیری رادیکال آزاد
۲۲	۱-۱-۹- سینتیک کوپلیمر شدن رادیکالی
۲۳	۱-۱-۱۰- انواع روشهای شروع
۲۴	۱-۱-۱۱- پلی اتیلن ترفتالات
۲۵	۱-۱-۱۲- آکریل آمید
۲۶	۱-۱-۱۳- دو هیدروکسی پروپیل متاکریلات
۲۷	۱-۱-۱۴- متانول
۲۹	۱-۱-۱۵- تولوئن
۳۱	۱-۱-۱۶- اتانول

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۳	۱-۱-۱۷- کلروفرم
۳۵	۱-۱-۱۸- بنزوئیل پروکسید
۳۶	۱-۱-۱۹- استون و خواص آن
۳۸	۲-۱- اهمیت پژوهش
۳۹	۳-۱- اهداف تحقیق
۴۰	۴-۱- فرضیه‌های تحقیق
۴۱	۵-۱- پرسش‌های تحقیق
۴۲	فصل دوم : مروری بر پیشینه تحقیق
۴۳	پیشینه تحقیق
۷۴	فصل سوم : مواد و روش‌ها
۷۵	۳-۱- مواد مصرفی
۷۵	۳-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۷۶	۳-۳- روش آزمایش
۷۶	۳-۳-۱- تخلیص مواد
۷۶	۳-۳-۲- کوپلیمریزاسیون گرافت
۷۷	۳-۳-۲-۱- مکانیسم واکنش
۷۹	۳-۳-۲-۲- تعیین درصد ترکیب بهینه مخلوط منومرها
۸۱	۳-۳-۲-۳- تعیین غلظت بهینه آغازگر

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۲	۳-۳-۲-۴- تعیین دما و زمان بهینه واکنش کوپلیمریزاسیون
۸۲	۳-۳-۲-۵- تعیین غلظت بهینه مخلوط منومرها
۸۳	۳-۳-۳- قابلیت رطوبت پذیری الیاف
۸۳	۳-۳-۴- سینتیک واکنش
۸۵	۳-۳-۵- روش‌های شناسایی (کاراکتریزاسیون)
۸۶	فصل چهارم : بحث و نتایج
۸۷	۴-۱- اثر تغییر درصد اختلاط منومرها
۸۹	۴-۲- اثر غلظت آغازگر
۹۱	۴-۳- اثر دما و زمان در محصول گرفت
۹۴	۴-۴- اثر غلظت مخلوط منومرها
۹۵	۴-۵- بررسی قابلیت جذب آب
۹۷	۴-۶- سینتیک واکنش گرفت شدن
۱۰۰	۴-۷- شناسایی الیاف کوپلیمریزه شده
۱۰۰	۴-۷-۱- بررسی طیف سنجی (FTIR)
۱۰۲	۴-۷-۲- بررسی آنالیز حرارتی (TGA)
۱۰۳	۴-۷-۳- بررسی قطر الیاف کوپلیمریزه شده (SEM)
۱۰۶	۴-۸- مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین
۱۰۷	فصل پنجم : نتیجه گیری و پیشنهادات

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۰۸	۱-۵- نتیجه گیری
۱۰۹	۲-۵- پیشنهادات
۱۰۹	۳-۵- اختصارات
۱۱۰	منابع
۱۲۰	چکیده انگلیسی
۱۲۱	عنوان پایان‌نامه - انگلیسی

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۱	جدول ۱-۱: الیاف سنتزی اصلی
۱۱	جدول ۲-۱: دسته بندی الیاف در صنعت نساجی
۲۶	جدول ۳-۱: خواص ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات
۲۹	جدول ۴-۱: خواص متانول
۳۱	جدول ۵-۱: خصوصیات تولوئن
۳۳	جدول ۶-۱: خصوصیات اتانول
۳۴	جدول ۷-۱: خصوصیات کلروفرم
۳۵	جدول ۸-۱: خصوصیات بنزونیل پروکسید
۳۷	جدول ۹-۱: شناسنامه استون
۸۸	جدول ۱-۴: بهینه سازی غلظت منورها
۹۰	جدول ۲-۴: بهینه سازی غلظت آغازگر
۹۲	جدول ۳-۴: بهینه سازی زمان در ۸۵ درجه سانتی‌گراد
۹۲	جدول ۴-۴: بهینه سازی زمان در ۶۰ درجه سانتی‌گراد
۹۳	جدول ۵-۴: بهینه سازی زمان در ۷۰ درجه سانتی‌گراد
۹۳	جدول ۶-۴: بهینه سازی زمان در ۹۰ درجه سانتی‌گراد
۹۵	جدول ۷-۴: بهینه سازی غلظت مخلوط منورها
۹۶	جدول ۸-۴: بررسی قابلیت رطوبت‌پذیری
۹۷	جدول ۹-۴: وابستگی سرعت واکنش گرفت به غلظت مخلوط منورها

فهرست جدول‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۹۸	جدول ۴-۱۰: وابستگی سرعت واکنش گرفت به غلظت آغازگر
۹۹	جدول ۴-۱۱: وابستگی سرعت واکنش گرفت در دماهای مختلف
۱۰۶	جدول ۴-۱۲: مقایسه نتایج پژوهش حاضر با پژوهش‌های پیشین

فهرست نمودارها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۸۹	نمودار ۴-۱: بهینه سازی غلظت منومرها
۹۱	نمودار ۴-۲: بهینه سازی غلظت آغازگر
۹۴	نمودار ۴-۳: بهینه سازی زمان و دما
۹۷	نمودار ۴-۴: قابلیت رطوبت پذیری
۹۸	نمودار ۴-۵: سرعت واکنش گرفت بر حسب غلظت مخلوط منومرها
۹۹	نمودار ۴-۶: سرعت واکنش گرفت بر حسب غلظت آغازگر
۱۰۰	نمودار ۴-۷: شکل آرنیوس منحنی $\log Rg$ بر حسب $1/T$

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱۲	شکل ۱-۱. شمایی از ساختار پلیمرها با وزن مولکولی بالا
۲۴	شکل ۲-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی پلی اتیلن ترفتالات
۲۵	شکل ۳-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی اکریل آمید
۲۷	شکل ۴-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی متانول
۲۹	شکل ۵-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی تولوئن
۳۱	شکل ۶-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی اتانول
۳۳	شکل ۷-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی کلروفرم
۳۵	شکل ۸-۱: شمائی از ساختمان شیمیایی بنزونیل پروکسید
۳۶	شکل ۹: شمائی از ساختمان شیمیایی استون
۱۰۱	شکل ۱-۴: طیف <i>FTIR</i> الیاف پیوند نخورده
۱۰۱	شکل ۲-۴: طیف <i>FTIR</i> الیاف پیوند خورده
۱۰۲	شکل ۳-۴: پایداری حرارتی الیاف خام
۱۰۳	شکل ۴-۴: پایداری حرارتی الیاف کوپلیمریزه شده
۱۰۴	شکل ۵-۴: بزرگنمایی ۲۵۰ برابر الیاف خام
۱۰۴	شکل ۶-۴: بزرگنمایی ۲۵۰ برابر الیاف با ۴۵.۸% گرفت
۱۰۵	شکل ۷-۴: بزرگنمایی ۲۰۰۰ برابر الیاف با ۴۵.۸% گرفت

چکیده

در این پژوهش، کوپلیمریزاسیون پیوندی الیاف پلی اتیلن ترفتالات با منومرهای دو هیدروکسی پروپیل متاکریلات و آکریل آمید با استفاده از آغازگر بنزوئیل پروکسید صورت پذیرفت. پیوند زنی، قطر و قابلیت رطوبت پذیری را افزایش داد. اثر پارامترهای مختلف مثل غلظت آغازگر و مخلوط منومرها، دما و زمان بررسی شد. بهترین شرایط پیوند زنی به شرح زیر بدست آمد:

$$[Bz_2O_2] = 0.004M, [80\%2 - HPMA + 20\%AAm] = 0.2M, T = 85^{\circ}C, t = 60min$$

سینتیک واکنش بررسی گردید و سرعت واکنش پیوند زنی نسبت به منومر و آغازگر به ترتیب ۰/۴۷ و ۰/۹۴ محاسبه شد. انرژی اکتیواسیون ۵۲/۶ کیلوژول بر مول بدست آمد. شناسایی الیاف پیوند خورده با روشهای حرارتی (TGA) و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) و طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) بررسی شد.

کلید واژه‌ها: سینتیک واکنش، کوپلیمریزاسیون، پلی اتیلن ترفتالات، آغازگر، منومر، آکریل آمید، ۲-هیدروکسی پروپیل متاکریلات، بنزوئیل پروکسید.

مقدمه

معمولا تصور می‌شود پلیمرها مواد نوظهوری هستند ولی در واقع عنصری اساسی و پایه در زندگی محسوب می‌شوند. ساختمان پلیمرها با مولکولهای بسیار دراز زنجیرگونه با ساختمان فلزات کاملا متفاوت است. مواد طبیعی مانند ابریشم، لاک، قیر طبیعی، کشسانها و سلولز دارای چنین ساختمان مولکولی هستند. البته تا قرن نوزدهم میلادی (که کوشش‌هایی برای تهیهی مواد پلیمری مصنوعی آغاز و منجر به ساخت سلولز شد) کار مهمی انجام نشده بود. این ماده پلیمری جدید (سلولز) به نام مخترعش، الکساندر پارکس، پارکساین، نامیده شد و گرچه قابل ارائه به بازار مصرف نبود ولی بعد از مدتی به ساخت سلولوئید منتهی شد. این پلیمر به دلیل توانایی جایگزینی با مواد طبیعی نادر و کمیابی، مثل عاج فیل، در ساخت گلوله های بازی بیلیارد از اهمیت بسیاری برخوردار شد [۱].

در اوایل قرن بیستم میلادی توجه زیادی به مواد پلیمری مصنوعی جدید معطوف شد. در سال ۱۹۰۹ میلادی فنل فرم آلدئید موسوم به باکلایت ساخته شد، در اثنای جنگ جهانی دوم، موادی مثل نایلون، پلی اتیلن و اکریلیک موسوم به پرسپکس به دنیا عرضه شدند [۱].

فصل اول

آشنایی با طرح تحقیق

۱-۱- بیان مسئله

۱-۱-۱- پلیمرها و تقسیم بندی آنها

پلیمرها، مولکولهای بلند و بزرگی هستند که از اتصال هزاران مولکول بسیار کوچکتر ساخته شده اند. این نام از یک نام یونانی به نام پلی به معنای چندتا و مر به معنای قسمت مشتق شده است. هنگامی که از پلیمرها صحبت می شود موادی مورد نظر است که وزن مولکولی آنها ممکن است به میلیون ها برسد. مولکولهای کوچکی که مولکول پلیمر را بوجود می آورند منومر نامیده می شوند و روش اتصال این مولکولها به یکدیگر به پلیمریزاسیون موسوم است. نامگذاری بسیاری از پلیمرها تنها با افزودن پسوند پلی به نام منومر مربوط بدست می آید. به عنوان مثال پلیمرهای پلی پروپیلن و پلی استایرن به ترتیب از منومرهای پروپیلن و استایرن بدست آمده است [۱].

۱-۲- دسته بندی پلیمرها

پلیمرها به طور کلی به سه گروه اصلی گرمانرم ها یا ترموپلاستیکها، گرماسخت ها یا ترموست ها و الاستومرها تقسیم بندی می شوند [۱].

الف) مواد گرما نرم

در مواد گرما نرم زنجیرهای دراز مولکول با نیروی ضعیف و اندروالانسی در کنار یکدیگر قرار گرفته اند. می توانید کلاف در هم پیچیده پشمی را برای تصور وضعیت مولکولی این مواد در نظر بگیرید. وقتی به این مواد حرارت داده می شود، نیروهای بین مولکولی ضعیف می شود طوری که ماده، نرم و انعطاف پذیر شده، سرانجام در اثر افزایش دما به حالت مذاب گرانروان در می آید. هنگامی که ماده را سرد کنیم دوباره به حالت جامد بر می گردد. نرم شدن ماده در اثر گرم کردن و جامد شدن را می توان بارها و بارها تکرار کرد، این مشخصه، مهمترین ویژگی و خصوصیت مواد گرما نرم و پایه بسیاری از روشهای متداول شکل دهی است. از طرف دیگر این ویژگی بیانگر این نقطه ضعف است که خواص مواد گرمانرم به

گرما و حرارت بسیار حساس و وابسته هستند. مثال ملموسی از این مواد، شمع است که به دفعات در اثر حرارت ذوب و نرم شده، با سرد شدن به صورت جامد درمی‌آید [۱].

پلی اتیلن، پلی وینیل کلراید، پلی استایرن، نایلون، استات سلولز، استال، پلی کربنات، پلی متیل متاکریلات و پلی پروپیلن مثالهایی از مواد گرمانرم هستند [۱].

ب) مواد گرما سخت

پلاستیک گرماسخت با واکنش شیمیایی دو مرحله‌ای تهیه می‌شود. در اولین مرحله، مولکول‌های دراز زنجیر گونه‌ای، شبیه آنچه برای پلاستیک‌های گرمانرم ذکر شد، تشکیل می‌شود که همچنان قابلیت انجام واکنش دیگری را دارد. مرحله دوم واکنش یعنی ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرها، در خلال عملیات قالب‌گیری و در اثر اعمال حرارت و فشار صورت می‌گیرد. در مرحله دوم واکنش، زنجیرهای دراز مولکولی با پیوندهایی قوی به یکدیگر متصل می‌شوند و ماده نمی‌تواند در اثر حرارت دوباره نرم و روان شود. اگر حرارت دادن افزایش یابد، ماده تخریب مولکولی شده به ذغال مبدل می‌شود. فنل فرمالدهید، اوره فرمالدهید، اپوکسیها و برخی از پلی استرها جزو مواد گرماسخت محسوب می‌شوند [۱].

ت) الاستومرها

الاستومرها یکدیگر از اعضای خانواده‌ی پلیمری هستند زیرا از مولکولهای دراز زنجیر گونه تشکیل شده‌اند. این زنجیرها به صورتی نامنظم، پیچ خورده و به هم تابیده هستند. از این رو انعطاف پذیری بالایی را به ماده داده، امکان تغییر شکل زیادی را فراهم می‌کنند. کشسانها در حالت خام و پخته نشده، پس از تغییر شکل زیاد قابلیت برگشت به حالت اولیه را به طور کامل ندارند زیرا مولکولها از میان یکدیگر به صورتی غیر قابل بازگشت می‌لغزند. برای جلوگیری از این لغزش مولکولی، آنها را به روش ویژه‌ای موسوم به گوگردی کردن پخت می‌کنند. بدین ترتیب، مولکولها درست شبیه حالتی که برای گرما سختها ذکر کردیم، با پیوندهای عرضی به یکدیگر متصل شده و به صورت شبکه در می‌آیند. این پیوندهای عرضی هیچ تاثیری بر بی‌نظمی اولیه موجود در ساختمان مولکولی کشسان، اعم از گلوله‌ای شکل بودن یا پیچ و تابهای موجود در آن ندارند و هنگامی که کشسان را تحت تغییر شکل قرار دهیم، مولکولهای کشیده شده، گسترده و باز

می‌شوند اما روی یکدیگر نمی‌لغزند. لذا وقتی نیروی اعمال شده برای ایجاد تغییر شکل را برمی‌داریم، کشسان فوراً به حالت اولیه خود باز می‌گردد [۱].

کشسانهای پخت شده از خواص خوبی مانند فنری بودن، مقاومت در مقابل روغنها، گریسها و اوزون، انعطاف پذیری حتی در درجه حرارت‌های کم و مقاوم بودن در برابر بسیاری از اسیدها و قلیاها برخوردارند [۱].

پلی اورتان، استایرنیک و پلی استر از این دسته از پلیمرها محسوب می‌شوند [۱].

۱-۱-۳- صنعت پلیمر

صنعت پلیمر دارای ۶ زیر شاخه به شرح زیر می‌باشد:

۱- صنعت پلاستیک که شامل ترمو پلاستیکها (گرمائزها) و ترموستها (گرماسختها) و الاستومرها می‌باشد.

۲- صنعت روکش (رنگ)

۳- صنعت چسب

۴- صنعت لاستیک که شامل رابرها و الاستومرها می‌باشد.

۵- صنعت الیاف

۶- صنعت فوم

پلیمرها بندرت به صورت خالص مصرف می‌شوند و با افزودن مواد دیگری به آنها اصطلاحاً آنها را پلاستیک می‌نامند [۱].

۱-۱-۴- کوپلیمریزاسیون و انواع آن

ساده‌ترین انواع پلیمرها هموپلیمرها هستند که واحد تکراری آنها از نظر نوع یا ساختمان یکسان می‌باشند

پلیمرهایی مانند پلی اتیلن و پلی وینیل کلراید هر دو نمونه‌هایی از هموپلیمرها می‌باشند [۲].

کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از پلیمریزاسیون دو یا چند منومر مختلف و مناسب با یکدیگر بوجود

می‌آیند که از این راه میتوان پلیمری با ساختمانهای متفاوتی بوجود آورد. در کوپلیمریزاسیون دو منومر A و

B، زنجیرهای پلیمر می‌توانند منومر A یا منومر B را در انتهای رشد خود داشته باشند. در نتیجه ۴

واکنش امکان پذیر است، واکنش زنجیر دارای انتهای A یا B و واکنش زنجیر دارای انتهای B با