مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
۲۰۱۲
۱۵۵
۱۳۷۵
۱۵ ص

۳۴۸۷۸

۳ ۴۸۷۵

دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی
گرایش ترموسینتیک

بررسی سینتیک و مکانیسم تخریب حرارتی پلیمرها

امیرحسین آزاده نیا

۰۱۱۸۳۱

استاد راهنما:

دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم

استاد مشاور:

دکتر جعفر توفیقی داریان

زمستان ۱۳۷۹

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تکمیل مدرک

۱۳۸۰ /۱/ ۳۰

دانشگاه تربیت مدرس

تاییدیه هیات داوران

آقای **امیرحسین آزاده‌نیا** پایان‌نامه ۶ واحدی خود را با عنوان **بررسی سینتیک و مکانیسم تخریب حرارتی پلیمرها** در تاریخ ۷۹/۱۱/۱۲ ارائه کردند. اعضای هیات داوران نسخه نهائی این پایان‌نامه را از نظر فرم و محتوی تایید و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی باگرایش ترموسینتیک پیشنهاد می‌کنند.

اعضای هیات داوران	نام و نام خانوادگی	امضاء
۱ـ استاد راهنما :	آقای دکتر زرین‌قلم	
۲ـ استاد مشاور :	آقای دکتر توفیقی	
۳ـ استادان ممتحن :	آقای دکتر صدرعاملی	
	آقای دکتر عارف‌آذر	
۴ـ مدیر گروه : (یا نمایندهٔ گروه تخصصی)	آقای دکتر پهلوانزاده	

011861

این نسخه به عنوان نسخه نهایی پایان‌نامه/رساله مورد تایید است.
امضای استاد راهنما:

بسمه‌تعالی

آیین‌نامهٔ چاپ پایان‌نامه (رساله)های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان‌نامه (رساله)های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرّس، مبیّن بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش‌آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می‌شوند:

مادّهٔ ۱ در صورت اقدام به چاپ پایان‌نامه (رساله)ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

مادّهٔ ۲ در صفحهٔ سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه)، عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان‌نامهٔ کارشناسی ارشد/رسالهٔ دکتری نگارنده در رشتهٔ مهندسی شیمی است که در سال ۱۳۷۹ در دانشکدهٔ فنی و مهندسی دانشگاه تربیت مدرّس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر رسول ملم، مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر توفیقی و مشاورهٔ سرکار خانم/جناب آقای دکتر ــــــــ از آن دفاع شده است.»

مادّهٔ ۳ به منظور جبران بخشی از هزینه‌های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می‌تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

مادّهٔ ۴ در صورت عدم رعایت مادّهٔ ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ‌شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرّس، تأدیه کند.

مادّهٔ ۵ دانشجو تعهد و قبول می‌کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می‌تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می‌دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در مادّهٔ ۴ را از محلّ توقیف کتابهای عرضه‌شدهٔ نگارنده برای فروش، تأمین نماید.

مادّهٔ ۶ اینجانب امیرحسین آزادیا دانشجوی رشته مهندسی شیمی مقطع کارشناسی ارشد تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می‌شوم.

نام و نام‌خانوادگی: امیرحسین آزادیا

تاریخ و امضا: ۷۸/۱۰/۱۰ امیرحسین

سپاس پروردگار یکتا

را که سعادت آموختن را به من اعطاء فرمود.

تقدیم به مادر و پدر عزیزم

تشکر و قدردانی

به یقین بدون راهنماییها و یاری بی دریغ استاد گرامی جناب آقای دکتر عبدالصمد زرین قلم مقدم، آماده نمودن چنین مجموعه‌ای ممکن نبود و اینجانب افتخار داشته‌ام که از پشتیبانی و تشویق همراهی شکیبا در تمام مراحل بهره‌مند باشم.

بدینوسیله زحمات ایشان را صمیمانه ارج نهاده و آرزوی موفقیت هر چه بیشتر و سلامتی ایشان را دارم.

همچنین لازم می‌دانم از کلیه اساتید محترم گروه شیمی دانشگاه تربیت مدرس تشکر نمایم.

چکیده:

در مدلهایی که بمنظور شبیه‌سازی فرآیند تخریب حرارتی پلیمرها ارائه شده‌اند، از فرضیات گوناگونی استفاده شده است. در مدل سایشی با صرفنظر از پدیده‌های نفوذ، سینتیک تخریب و اتلاف حرارتی، فرآیند تخریب با یک معادله هدایت حرارتی گذرا توصیف شده است. پژوهشگران تلاش نموده‌اند تا در مدلهای بعدی با در نظر گرفتن دخالت عواملی چون لایه خاکستر، سینتیک تک مرحله‌ای و درجه اول واکنش تخریب و دامنه دمای مشخصه، فرضیات مدل سایشی را اصلاح نمایند. در این مجموعه با استفاده از نتایج آزمایشهای انجام شده بر روی نمونه‌های پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن (بصورت خالص و همراه با کندسوز کننده) با دستگاه کالریمتر مخروطی و ترموگراویمتری، اعتبار این فرضیات ارزیابی و مرحله کنترل کننده فرآیند تخریب تعیین شده است. علیرغم صرف نظر از مقاومت در برابر انتقال جرم در اکثر مدلها، نشان داده شده که این پدیده مرحله کنترل کننده سرعت تخریب در آزمایش کالریمتر مخروطی با نمونه‌های پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن در تابش $۵۰\ KW/m^۲$ می‌باشد. همچنین پژوهشهای انجام شده درباره سینتیک و مکانیسم واکنش تخریب پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، ثابت می‌نمایند که فرض واکنش تک مرحله‌ای درجه اول در مدلها توجیه‌پذیر نیست. آزمایشهای ترموگراویمتری در این مجموعه تحت رژیم سینتیکی صورت گرفته‌اند؛ بنابراین استفاده از اطلاعات حاصل از این آزمایشها جهت تحلیل سینتیکی واکنشهای تخریب مجاز است. با توجه به تفاوت عوامل کنترل کننده فرآیند تخریب در آزمایشهای کالریمتر مخروطی و ترموگراویمتری این مجموعه، ارتباط مستقیمی بین نتایج این آزمایشها حاصل نشد.

کلید واژگان: تخریب حرارتی، سینتیک، مکانیسم، پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، کالریمتر مخروطی، ترموگراویمتری.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

راهنمای نشانه‌ها: ت

فهرست جداول: ج

فهرست اشکال : ح

فهرست نمودارها: خ

مقدمه ۱

۱- تخریب حرارتی پلیمر ۲

۱-۱- بررسیهای کیفی ۲

۱-۲- تولید محصولات ۲

۱-۳- بررسی رفتار پلیمرها در برابر حرارت ۳

۱-۴- چگونگی بررسی خواص احتراقی پلیمرها ۴

۱-۵- کندسوزکننده‌ها ۵

۱-۶- مدلهای رفتار احتراقی پلیمر در برابر حرارت ۶

۱-۷- بررسی کیفی عامل کنترل کننده در مدل تخریب حرارتی پلیمر ۸

۱-۷-۱- عدد Bi کوچکتر از یک ۹

۱-۷-۲- عدد Bi بزرگتر از یک ۱۰

۱-۸- نتیجه ۱۱

۲- بررسی آزمایشگاهی تخریب حرارتی پلیمرها ۱۲

۲-۱- روش ترموگراویمتری ۱۴

۲-۲- سینتیک واکنشهای تخریب حرارتی ۱۶

۲-۳- ارزیابی داده‌های دما متغیر ۱۸

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۲-۳-۱- روشهای دیفرانسیلی ۱۸

۲-۳-۱-۱- روشهای مبتنی بر یک سرعت گرمادهی ۱۸

۲-۳-۱-۲- روشهای مبتنی بر چند سرعت گرمادهی ۱۹

۲-۳-۲- روشهای انتگرالی ۲۰

۲-۴- ارزیابی داده‌های سینتیکی دما ثابت ۲۱

۲-۵- مکانیسم تخریب حرارتی پلیمرها ۲۵

۲-۵-۱- واکنشهای شکست اتفاقی ۲۵

۲-۵-۲- واکنشهای دپلیمریزاسیون ۲۸

۲-۵-۳- واکنشهای حذف جزیی ۲۸

۲-۶- اثر اکسیژن بر مکانیسم تخریب حرارتی ۲۸

۳- سینتیک و مکانیسم تخریب حرارتی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ۲۹

۳-۱- تخریب حرارتی پلی‌اتیلن ۲۹

۳-۱-۱- بررسیهای *Williams* و *Williams* ۳۰

۳-۱-۲- بررسیهای *Bokhorn* و همکاران ۳۲

۳-۱-۳- بررسیهای *Faravelli* و همکاران ۳۵

۳-۲- تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن ۳۶

۳-۲-۱- بررسیهای *Chan* و *Balke* ۳۶

۳-۲-۲- بررسیهای *Bockhorn* و همکاران ۳۷

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

۴- نتایج حاصل از بررسی تخریب آزمایشگاهی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ۴۰

۴-۱- نتایج حاصل از دستگاه کالریمتر مخروطی ۴۰

۴-۱-۱- تخریب حرارتی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ۴۰

۴-۱-۲- تخریب حرارتی پلی‌اتیلن همراه کندسوزکننده ۴۶

۴-۱-۳- تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن همراه کندسوزکننده ۵۰

۴-۲- نتایج حاصل از روش ترموگراویمتری ۵۴

۴-۲-۱- تخریب حرارتی پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن ۵۴

۴-۲-۲- تخریب حرارتی پلی‌اتیلن همراه کندسوزکننده ۵۷

۴-۲-۳- تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن همراه باکندسوزکننده ۶۲

۵- بحث و نتیجه‌گیری ۶۶

فهرست منابع ۶۹

واژه‌نامه فارسی به انگلیسی: ۷۳

واژه‌نامه انگلیسی به فارسی: ۷۷

راهنمای نشانه‌ها:

حروف انگلیسی:

A	ضریب پیش نما (s^{-1})
Bi	عدد بایوت
C	ظرفیت حرارتی $(j/Kg\ ^0k)$
d	نماد دیفرانسیل
Da	عدد دامکهلر
E	انرژی فعال‌سازی (Kj/mol)
f	نماد تابع
h	ضریب انتقال حرارت جابجایی $(W/m^2\ ^0k)$
k	ضریب هدایت حرارتی $(W/m\ ^0k)$
K	ثابت سرعت واکنش
l	ضخامت نمونه (m)
m	جرم (gr)
M	وزن مولکولی
n	درجه واکنش
P	زنجیر پلیمر
q	فلاکس حرارتی (W/m^2)
q'	گرمای تبخیر (j/Kg)
r	سرعت واکنش
R	ثابت گازها
$\dot{R}$	رادیکال آزاد
t	زمان (s)
T	دما (^0k)

ترکیبات فرار	VP
درصد تبدیل	X
متغیر	Y
بعد مکان	z

حروف یونانی:

ضریب نفوذ حرارتی (m^2/s)	α
سرعت گرمادهی $(^0c/min)$	β
ضریب نشر	ε
نماد مشتق جزیی	∂
جرم حجمی (Kg/m^3)	ρ
ثابت استفان - بولتزمن $(W/m^{20}k^4)$	σ
طول مشخصه (m)	τ

بالا نوشتها

حالت برانگیخته	*

پایین نوشتها

کمیت مشخصه	c
انتقال حرارت هدایتی	$cond$
انتقال حرارت جابجایی	$conv$
انتقال حرارت مستقیم	dir
کمیت نهایی	f
متوسط عددی	n
پلیمر، رادیکال اولیه	P
واکنش شیمیایی	r
انتقال حرارت تشعشعی	rad

رادیکال ثانویه	S
کمیت لحظه‌ای، رادیکال ثالث	t
متوسط وزنی	w
کمیت اولیه	$\circ$
شرایط محیط	∞

فهرست جداول

عنوان **صفحه**

جدول ۲-۱ : معادلات سرعت واکنش فاز جامد ۲۳

جدول ۳-۱ : مقادیر سینتیکی تخریب حرارتی پلی‌اتیلن با فرض واکنش تخریب درجه یک ۲۹

جدول ۳-۲ : مقادیر سینتیکی تخریب حرارتی پلی‌اتیلن بدون فرض واکنش تخریب درجه یک ۲۹

جدول ۳-۳ : درصد وزنی ترکیبات حاصل از تخریب حرارتی پلی‌اتیلن ۳۱

جدول ۳-۴ : مقادیر سینتیکی تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن ۳۶

جدول ۳-۵ : مقادیر سینتیکی تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن با فرض واکنش تخریب درجه یک ۳۶

جدول ۳-۶ : مقادیر سینتیکی تخریب حرارتی پلی‌پروپیلن در شرایط دما ثابت و دما متغیر ۳۸

جدول ۴-۱ : ویژگیهای فیزیکی پلی‌اتیلن سبک (LDPE-LFO 075) و پلی‌پروپیلن (PP-T 30S) ۴۰

جدول ۴-۲ : مشخصات نمونه‌های مورد بررسی در دستگاه کالریمتر مخروطی ۴۱

جدول ۴-۳ : سرعت واکنش تخریب پلی‌اتیلن در تشعشع $۲۵\ KW/m^۲$ ۴۱

جدول ۴-۴ : سرعت واکنش تخریب پلی‌اتیلن در تشعشع $۵۰\ KW/m^۲$ ۴۲

جدول ۴-۵ : سرعت واکنش تخریب پلی‌اتیلن در شرایط آزمایش ۴۲

جدول ۴-۶ : عدد تیل نمونه‌ها در تشعشع $۵۰\ KW/m^۲$ ۴۲

جدول ۴-۷ : مشخصات نمونه‌های مورد بررسی در روش ترموگراویمتری ۵۴

جدول ۴-۸ : سرعت واکنش تخریب نمونه‌ها در دماهای مختلف ۵۵

جدول ۴-۹ : اطلاعات استخراج شده از منحنیهای ترموگراویمتری پلی‌اتیلن همراه با کندسوزکننده هیدروکسید آلومینیوم ۶۱

فهرست اشکال

عنوان **صفحه**

شکل ۲-۱ : دستگاه Dekker و Schultz ۱۲

شکل ۲-۲ : رآکتور گرادیان آزاد ۱۴

شکل ۲-۳ : دستگاه مورد استفاده در ترموگراویمتری ۱۵

شکل ۲-۴ : بازآرایی رادیکالهای اولیه ۲۶

شکل ۳-۱ : رآکتور بستر سیال ۳۰