



دانشگاه پیام نور

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

اندازه گیری و مدل سازی دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱و۲ دی کلر و استیک اسید و مخلوط وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲۱ دی کلرو بنزن در دماهای مختلف

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی - فیزیک

مؤلف

آزاده عبداللهی

استاد راهنما

پروفسور محمدتقی زعفرانی معطر

۱۳۸۶/۱۲

## تصویب نامه

پایان نامه تحت عنوان :

اندازه گیری و مدل سازی دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱و۲ دی کلر و استیک اسید و مخلوط وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲و۱ دی کلرو بنزن در دماهای مختلف

که توسط آزاده عبداللهی تهیه و به هیات داوران ارائه گردیده است مورد تایید می باشد.

تاریخ دفاع : نمره : درجه ارزشیابی :

اعضای هیات داوران :

امضاء	نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی
۱-	پروفسور محمدتقی زعفرانی معطر	استاد راهنما	
۲-	دکتر بخشعلی معصومی	استاد راهنمای همکار یا مشاور	
۳-	پروفسور حبیب اشعشی	استاد ممتحن	
۴-	دکتر کاملیا نجاتی	نماینده گروه آموزشی	

نام خانوادگی دانشجو : عبداللهی

نام : آزاده

عنوان پایان نامه :

اندازه گیری و مدلسازی دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱و۲ دی کلر و استیک اسید و مخلوط وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲و۱ دی کلر بنزن در دماهای مختلف

استاد راهنما : پروفیسور محمدتقی زعفرانی معطر

استاد مشاور : دکتر بخشعلی معصومی

مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد رشته : شیمی فیزیک گرایش : ترمودینامیک  
دانشگاه : پیام نور تبریز

دانشکده : شیمی تاریخ فارغ التحصیلی : ۱۳۸۶/۱۲ تعداد صفحه : ۱۰۵

کلید واژه ها :

ویسکوزیته، دانسیته، ضریب شکست، مدلسازی، پلی اتیلن ترفتالات، دی کلرواستیک اسید، فنل و دی کلر بنزن

چکیده :

با توجه به اهمیت مطالعه ترمودینامیک محلول های پلیمری واز آنجائیکه پلی اتیلن ترفتالات مورد استفاده در این کار پژوهشی یک پلیمر صنعتی می باشد ، مطالعه دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست و مدلسازی آنها نتایج بسیار مفیدی را عاید صنعت کشور می سازد.

ادامه چکیده :

در این کار پژوهشی دانسیته و ویسکوزیته محلول های پلی اتیلن ترفتالات (PET) قطبی در سیستم های دوتائی شامل پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱و۲- دی کلرواستیک اسید و در سیستم های سه تائی شامل پلی اتیلن ترفتالات در مخلوط وزنی ۴۰/۶۰ فنل-۲و۱ دی کلروبنزن در سه دمای ۲۹۸/۱۵ ، ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ K وضریب شکست این محلول ها در چهار دمای ۲۸۸/۱۵ ، ۲۹۸/۱۵ ، ۳۰۸/۱۵ و ۳۱۸/۱۵ K بطور تجربی اندازه گیری شده و با معادلات مختلفی مورد برازش قرار گرفته است.

با استفاده از داده های دانسیته، کمیت های حجم ویژه ظاهری پلیمر ، حجم ویژه مازاد محلول و حجم ویژه جزئی پلیمر و حلال خالص محاسبه شده و از داده های ویسکوزیته برای محاسبه پارامترهای ترمودینامیکی جریان ویسکوز ، ویسکوزیته ذاتی ، وزن مولکولی متوسط ویسکوزیته و وزن مولکولی متوسط عددی پلیمر استفاده شده است.



دانشگاه پیام نور

گروه شیمی

عنوان پایان نامه

اندازه گیری و مدلسازی دانسیته ، ویسکوزیته و ضریب شکست پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱و۲ دی کلرو و استیک اسید و مخلوط وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲و۱ دی کلرو بنزن در دماهای مختلف

پایان نامه:

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی - فیزیک

مؤلف

آزاده عبداللهی

استاد راهنما

پروفسور محمدتقی زعفرانی معطر

۱۳۸۶/۱۲

## Abstract

Thermodynamic properties of polar-soluble polymers are of considerable scientific and technological interest. Polyethylene terephthalate is an industrial polymer therefore the study of the thermodynamic properties of this polymer in industry is so important.

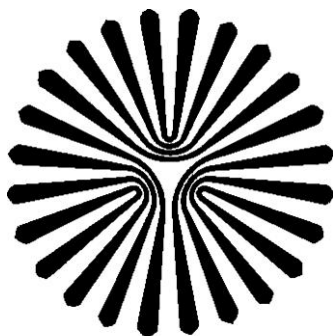
And with the modeling of its density, viscosity and refractive index we can get very useful results for our industries.

In this work, densities and viscosities of polymer solutions of Polyethylene terephthalate (PET) with solvents 1,2-dichloroacetic acid and mixture weight of 60/40 phenol-1,2 dichlorobenzene have been determined experimentally at 298.15, 308.15 and 318.15 °K. And refractive index for two above solvents have been determined experimentally at 288.15, 298.15, 308.15 and 318.15 °K.

From the density data, the apparent specific volume of polymer, the excess specific volume of solution and the partial specific volume of polymer and dilute solvent have been calculated.

From the viscosity data, thermodynamic parameters of viscous flow, the intrinsic viscosity, the viscosity average molecular weight and the number average molecular weight of polymer have been calculated.

**Key words:** density , viscosity , refractive index , modeling , Polyethylene terephthalate (PET) , dichloroacetic acid , phenol , dichlorobenzene.



**Payame Noor  
University**

Department of Chemistry

Title

The Measurement and Modeling of Viscosity , Density and Refractive Index of Polyethylene terephthalate in 1,2- Dichloro Acetic Acid and Mixture of 60 to 40 phenol/1,2 dichloro benzene

Submitted in Partial Fulfillment  
of the Requirements for the Degree of  
M.S. (M.A.) in Master science

by  
Azadeh Abdollahi

Supervisor  
Prof. M.T.Zafarani-Moattar

March , 2007

Payame Noor University

School of payame noor Tabriz

Department of Chemistry

Title

The Measurement and Modeling of Viscosity , Density and Refractive Index of Polyethylene terephthalate in 1,2- Dichloro Acetic Acid and Mixture of 60 to 40 phenol/1,2 dichloro benzene

Submitted in Partial Fulfillment  
of the Requirements for the Degree of  
M.S. (M.A.) in Master science

by  
Azadeh Abdollahi

Supervisor  
Prof. M.T.Zafarani-Moattar

March , 2007



سپاس خداوندی را که سخنوران از ستودن او عاجزند و حسابگران از شمارش نعمت های او ناتوان و تلاش گران از ادای حق او در مانده. خدایی که افکار ژرف اندیش، ذات او را درک نمی کنند و دست غواصان دریای علوم به او نخواهد رسید.

از صبر و حوصله استاد راهنمای عزیزم پرفسور محمد تقی زعفرانی معطر کمال تشکر و قدردانی را دارم که راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند. و در طول این مدت با راهنمایی های اندیشمندانه شان همواره راه گشای من بودند.

با تشکر فراوان از هیات داوران خانم دکتر نجاتی ، ریاست محترم دانشگاه دکتر معصومی و به خصوص پرفسور اشعی که با درک بالای خویش و با دقتی که در این کار پژوهشی داشتند در به ثمر رسیدن این کار نهایت همکاری لازم را انجام دادند.

با سپاس از سرپرست آزمایشگاه PET2 واقع در مجموعه پتروشیمی شهید تندگویان جناب آقای امامی که در زمینه آشنایی با پلیمر ، حلالهای مورد استفاده آن و فرایند تولید و کارهای دستگاہی همواره پاسخگوی مشکلات من بودند. و در این کار پژوهشی مثل یک مشاور صبور همکاریهای لازم را با اینجانب انجام دادند.

با تشکر از دوستان عزیزم خانمها بهناز اسد زاده ، رقیه مجدان ، خانم دکتر شعله حمزه زاده و به خصوص سعیده دهقانیاں که با کمک های ایشان این راه بر من سهل و آسان گشت.

با تشکر فراوان از رؤسای آزمایشگاههای پتروشیمی شهید تندگویان آقایان تاکی و زویداوی و پرسنل واحد PET1 و به ویژه آقای افشاری که صمیمانه مرا در انجام این کار پژوهشی یاری دادند.

در پایان بر دستان پر مهر پدر و مادرم بوسه می زنم که همواره پشتیبان و حامی من بودند و دعای خیرشان بدرقه راهم بود، همچنین از همسر مهربانم که مشوق من در پایان راه بوده نهایت قدردانی و سپاس را دارم.

تقدیم به پدر عزیزم:

نمونه، صبر و تلاش

تقدیم به مادر مهربانم:

نمونه، عشق و ایثار و محبت

تقدیم به همسرم:

همراه همیشگی زندگی ام

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول: مقدمه

- ۱-۱. تاریخچه تولید پلی اتیلن ترفتالات ..... ۱
- ۲-۱. فرایند تولید پلی اتیلن ترفتالات به روش صنعتی ..... ۲
- ۱-۲-۱. شیمی پلی اتیلن ترفتالات در فرایند تولید ..... ۵
- ۲-۲-۱. ویژگیهای عمده پلی اتیلن ترفتالات ..... ۹
- ۳-۲-۱. اهم کاربردها و مصارف عمده پلی اتیلن ترفتالات ..... ۱۲
- ۳-۱. انواع عمده پلی اتیلن ترفتالات ..... ۱۲
- ۱-۳-۱. نوع مورد استفاده در تهیه الیاف نساجی ..... ۱۳
- ۲-۳-۱. نوع مورد استفاده در تهیه بطری ..... ۱۳
- ۴-۱. ویژگی های فیزیکی پلی اتیلن ترفتالات ..... ۱۴
- ۱-۴-۱. وزن مولکولی ..... ۱۴
- ۱-۴-۱-۱. وزن مولکولی متوسط-عددی ..... ۱۴
- ۲-۴-۱. وزن مولکولی متوسط-وزنی Mw ..... ۱۴
- ۲-۴-۱. بررسی حلالیت پلی اتیلن ترفتالات وحلالهای مورد استفاده برای آن ..... ۱۵
- ۳-۴-۱. نحوه تعیین ویسکوزیته مایعات ..... ۱۶
- ۴-۴-۱. ارتباط بین ویسکوزیته نسبی وذاتی و روشهای تعیین ویسکوزیته ها ..... ۱۹
- ۵-۴-۱. ویسکوزیته دینامیکی به صورت on-line ..... ۲۳
- ۶-۴-۱. ویسکوزیته مذاب (رئولوژی) ..... ۲۵
- ۷-۴-۱. ویسکوزیته عددی و بررسی پلی اتیلن ترفتالات در استاندارد ISO ..... ۲۶

۳۳	۵-۱. روشهای تعیین جرم مولکولی پلیمر
۳۳	۱-۵-۱. معادله مارک هوینک
۳۵	۲-۵-۱. کروماتوگرافی غربال مولکولی
۳۶	۶-۱. تئوریهای ارائه شده برای محلولهای مایع
۳۸	۷-۱. ترمودینامیک محلولهای پلیمری
۴۰	۸-۱. انواع روشهای تعیین حجم سنجی
۴۱	۱-۸-۱. پیکنومتری
۴۱	۲-۸-۱. خاصیت شناورسازی مغناطیسی
۴۲	۳-۸-۱. دانسیتمترهای لوله ارتعاش
۴۳	۴-۸-۱. دیلاتومتری

## فصل دوم: مواد و روشها

۴۵	۱-۲. مواد
۴۵	۱-۱-۲. پلیمر پلی اتیلن تر فتالات با $TG_{14}$
۴۵	۲-۱-۲. حلال ها
۴۵	۱-۲-۱-۲. دی کلرواستیک اسید
۴۵	۲-۲-۱-۲. فنل
۴۵	۳-۲-۱-۲. ۱و۲-دی کلرو بنزن
۴۵	۴-۲-۱-۲. حلالهای شستشو دهنده
۴۶	۲-۲. دستگاهها
۴۶	۱-۲-۲. ویسکومتر استوالد
۴۶	۲-۲-۲. دستگاه اندازه گیری ویسکوزیته
۴۶	۳-۲-۲. هیتر همزن دار
۴۶	۴-۲-۲. ترازو
۴۶	۵-۲-۲. پیکنومتر

۴۷	.....	۶-۲-۲	ر فراکتومتر
۴۷	.....	۷-۲-۲	ترموستات
۴۷	.....	۸-۲-۲	دماسنج دیجیتالی
۴۷	.....	۹-۲-۲	آکواریوم شیشه ای
۴۷	.....	۱۰-۲-۲	دوزی متر
۴۸	.....	۱۱-۲-۲	ترازوی دانسیته سنج برای مایعات
۴۸	.....	۳-۲	روش های اندازه گیری
۴۸	.....	۱-۳-۲	روش حجم سنجی
۴۹	.....	۲-۳-۲	ویسکومتری
۵۰	.....	۱-۲-۳-۲	طرز کالیبره کردن ویسکومترها
		۲-۲-۳-۲	روش تهیه محلول مخلوط وزنی د/ع کلتر و فلزن ۹۱ و ۴
۵۲	.....	۳-۳-۲	ر فراکتومتری

## فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

		۱-۳	نتایج تجربی و مدل های به کار رفته برای برازش خواص ترمودینامیکی سیستم دوتایی شامل پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۱ و ۲-دی کلرو استیک اسید
۵۳	.....	۱-۱-۳	حجمسنجی
۶۲	.....	۲-۱-۳	ویسکومتری
۶۴	.....	۱-۲-۱-۳	معادله VTF
۶۵	.....	۲-۲-۱-۳	معادله کارتن و همکارانش
۶۵	.....	۳-۲-۱-۳	معادله جونی - دول
۴۶	.....	۳-۱-۳	تعیین ویسکوزیته به روش دستگاهی
۶۸	.....	۴-۱-۳	تعیین ویسکوزیته ذاتی پلی اتیلن ترفتالات
۶۸	.....	۱-۴-۱-۳	معادله Billmeyer
۷۰	.....	۲-۴-۱-۳	معادله Blaschke و Schulz

- ۷۲.....۳-۱-۵. ضریب شکست
- ۳-۲. نتایج تجربی و مدل‌های به کار رفته برای برآزش خواص ترمودینامیکی سیستم سه تایی شامل پلی اتیلن ترفتالات در حلال وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲۱ دی کلرو بنزن.....۷۴
- ۳-۲-۱. حجمسنجی.....۷۵
- ۳-۲-۱-۱. مدل چند جمله ای.....۷۶
- ۳-۲-۱-۲. مدل Taboada.....۷۹
- ۳-۲-۱-۳. حجم ویژه ظاهری پلیمر.....۸۰
- ۳-۲-۲. ویسکومتری.....۸۲
- ۳-۲-۲-۱. ویسکوزیته با مدل چند جمله ای.....۸۳
- ۳-۲-۲-۲. ویسکوزیته با مدل Taboada.....۸۵
- ۳-۲-۲-۳. ویسکوزیته به روش دستگاهی برای سیستم پلی اتیلن ترفتالات در حلال وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲۱ دی کلرو بنزن.....۸۷
- ۳-۲-۳. ضریب شکست.....۸۹
- ۳-۲-۳-۱. ضریب شکست با مدل چند جمله ای برای سه سیستم.....۹۱
- ۳-۲-۳-۲. ضریب شکست با مدل VTF به روش دو سیستمی.....۹۲
- ۳-۳. نتیجه گیری.....۹۴
- ۳-۴. پیشنهادات در رابطه با ادامه تحقیقات در این زمینه.....۹۷
- مراجع.....۹۸

# فصل اول:

## مقدمه

فصل دوم:

مواد و روشها



# فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

به طور کلی کارهای انجام شده در این پروژه را می توان به دو بخش تقسیم کرد:  
۱-۳) بخش سیستم دو تایی شامل پلی اتیلن ترفتالات در حلال ۲۱-دی کلرو استیک اسید  
۲-۳) بخش سیستم سه تایی شامل پلی اتیلن ترفتالات در حلال وزنی ۶۰/۴۰ فنل - ۲۱ دی کلرو  
بنزن

## ۱-۱. تاریخچه تولید پلی اتیلن ترفتالات

پلی استرهای ترموپلاستیک بخش مهمی از صنعت و تجارت را در بر می گیرد که تقریباً هر کاربرد نهایی قابل تصویری را می تواند داشته باشد: الیافها، منسوجات، نخهای صنعتی و تایرها، وسایل قالب ریزی شده، لوازم پزشکی، وسایل الکترونیک و صنایع اتومبیل، فیلم عکاسی، نوارمغناطیسی، مواد بسته بندی، بطری ها و ظروف. یکی از مهمترین پلی استرهای ترموپلاستیک پلی اتیلن ترفتالات می باشد. پلی اتیلن ترفتالات بسته به درجه پلیمریزاسیون آن حاوی گریدهای مختلفی می باشد. دو گرید پلی اتیلن ترفتالات که اکنون در بازارهای جهانی حاکم می باشند عبارتند از: گرید الیاف<sup>۱</sup> و گرید بطری<sup>۲</sup>. این گریدهای استاندارد اساساً " در وزن مولکولی یا ویسکوزیته ذاتی<sup>۳</sup>، رنگ ظاهری و روش های تولید با یکدیگر تفاوت دارند. گرید بطری در مقدار و نوع کومونومر، تثبیت کننده ها و کاتالیست های فلزی و مواد افزودنی رنگی متفاوت می باشند.

پلی اتیلن ترفتالات از اسید ترفتالیک خالص و آن از پارازایلین تهیه می شود. در حال حاضر در ایران تولید کننده های پارازایلین پتروشیمی بندر امام، پتروشیمی اراک و پتروشیمی بوعلی هستند. تولید کننده های اسید ترفتالیک خالص پتروشیمی تندگویان در فاز اول به میزان ۳۵۰۰۰۰ تن در سال تحت لیسانس شرکت تکنیمت<sup>۴</sup> ایتالیا و در فاز دوم به میزان ۳۵۰۰۰۰ تن در سال تحت لیسانس میتسوبیشی<sup>۵</sup> ژاپن می باشند. مصرف عمده اسید ترفتالیک در تولید رزین های پلی استرخطی اشباع می باشد که فیلم های نازک و الیاف پلی استر مانند پلی اتیلن ترفتالات را از آن تهیه می کنند. پلی استر در ساختن فیلم های عکاسی و نوارهای ضبط صوت و کامپیوتر مصرف دارد.

اسید ترفتالیک در شرایط معمول یعنی در فشار اتمسفر جامد بوده و در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد تصعید میگردد. چگالی این ماده حدود  $1/51 \text{ g.cm}^{-3}$  بوده و در الکل گرم به مقدار کمی محلول است ولی در

<sup>1</sup> Fiber grade

<sup>2</sup> Bottle grade

<sup>3</sup> Intrinsic Viscosity (IV)

<sup>4</sup> Tecnimint

<sup>5</sup> Mitsubishi

آب و اتر کاملاً نامحلول می باشد. اسید ترفتالیک در حلالهایی مانند دی متیل فرمامید ، DMF، دی متیل سولفوکسید، DMSO، و در اسید سولفوریک تا حدودی حل میشود(۱).

اسید ترفتالیک اولین بار حدود یکصد سال پیش توسط بایر<sup>۶</sup> از طریق اکسید اسیون یک دی استات با پرمنگنات پتاسیم بدست آمد در سال ۱۹۲۰ از اسید ترفتالیک جهت تولید یک پلی استر پلی اتیلن ترفتالات استفاده شد و بعد از جنگ جهانی دوم تولید تجاری آن به طرز قابل ملاحظه جهت تولید الیاف پلی استرفزونی یافت. اولین بار در سال ۱۹۴۱-۱۹۳۹ دانشمندان انگلیسی به نام وین فیلد و دیکسون موفق به تولید پلی اتیلن ترفتالات در مقیاس آزمایشگاهی و سپس در سال ۱۹۴۹ شرکت انگلیسی آی - سی آی و در سال ۱۹۵۳ شرکت فرانسوی دو پن<sup>۷</sup> موفق به تولید تجاری آن شدند(۱).

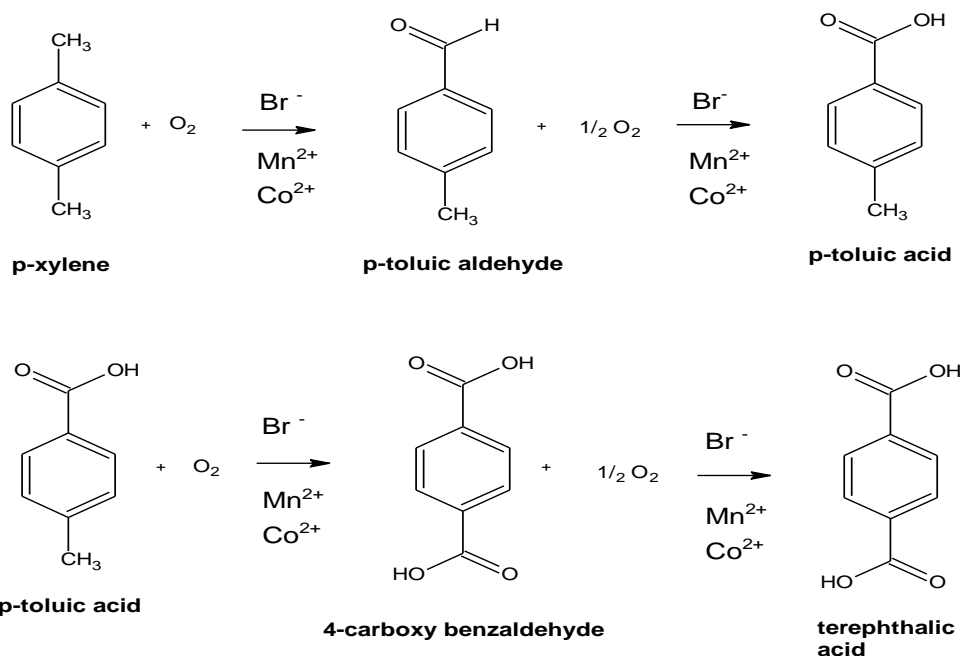
## ۱-۲. فرایند تولید پلی اتیلن ترفتالات به روش صنعتی

اسید فتالیک را توسط روش آموکو<sup>۸</sup> در سه مرحله (۲) به شرح زیر می توان تهیه نمود.  
**مرحله اول:** که به نام مرحله واکنش معروف است پارازایلین همراه با اسید استیک و کاتالیزور در (۹۰ درصد وزنی اسید استیک ، ۲ درصد وزنی استات کبالت ، ۲ درصد وزنی استات منگنز ، ۲ درصد وزنی برمور منگنز و ۴ درصد وزنی آب ) از بالا و هوا از پایین به راکتوری که مجهز به همزن و سیستم بازگشت می باشد وارد میشود. دمای راکتور حدود ۲۰۵ درجه سانتی گراد و فشار در حدود ۱۳/۵ اتمسفر کنترل میشود. مایع خروجی از پایین راکتور حاوی ۲۰ درصد اسید ترفتالیک ، ۶ درصد آب ، ۶۹/۷ درصد اسید استیک به مرحله بعدی فرستاده میشود. در این مرحله اسید ترفتالیک ناخالص از اکسیداسیون گروههای متیل در پارا- زایلین بدست می آید. شکل(۱-۱) این مراحل را به صورت شماتیک نشان می دهد.

<sup>6</sup> Bayer

<sup>7</sup> Dopun

<sup>8</sup> Amoco



شکل (۱-۱): اکسیداسیون گروههای متیل در پارا-زایلن برای تولید اسید ترفتالیک ناخالص (۲)

**مرحله دوم:** که نام مرحله کریستالیزاسیون معروف است مخلوط خروجی از راکتور به کریستا لیزاتور که حررات آن ۱۷۶ درجه سانتی گراد و فشار آن حدود ۶ اتمسفر کنترل میشود فرستاده میشود. پس از یک ساعت که عمل کریستا لیزاسیون کامل شد جریان خروجی از پایین کریستالیزاتور که حاوی بلورهای اسید ترفتالیک به قطر ۲۰۰ میکرون در فشار یک اتمسفر است، جهت تغلیظ فرستاده میشود. بلورهای جدا شده از آن به یک دستگاه خشک کن دو جداره که با بخار گرم میشود هدایت می گردد و بدین ترتیب اسید ترفتالیک خام<sup>۹</sup> با خلوص ۹۹/۷ درصد تولید و به مرحله بعد فرستاده میشود. واکنشهایی که در این مرحله انجام می شود عبارتند از: