



دانشگاه بلوچستان  
تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد در مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک

عنوان:

# شناسایی سیستم و تخمین پارامترهای سینتیکی فرایند پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات

استاد راهنما:

دکتر فرشاد فرشچی تبریزی  
دکتر حسین آتشی

استاد مشاور:

دکتر جعفر صادقی

تحقیق و نگارش:

نازنین کازرونی

زمستان ۹۱

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان شناسایی و تخمین پارامترهای سینتیکی فرایند پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی گرایش ترموسینتیک توسط دانشجو نازنین کازرونی با راهنمایی استاد پایان نامه دکتر فرشچی-دکتر آتشی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

(نام و امضاء دانشجو)

این پایان نامه ..... واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ..... توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

تاریخ

امضاء

نام و نام خانوادگی

استاد راهنما:

استاد راهنما:

استاد مشاور:

داور ۱:

داور ۲:

نماینده تحصیلات تکمیلی:



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب نازنین کازرونی تعهد می کنم 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 می باشد.

نام و نام خانوادگی دانشجو: نازنین کازرونی

امضاء

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان  
به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان، که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است  
به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید  
و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند  
این مجموعه را به مادر و پدر عزیزم تقدیم می کنم

پاس خدای راکه سخوران، در ستودن او بماند و شمارندگان، شردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزارش ندهند. بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه می او، بازبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنکاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تا بین می کند و سلامت امانت های راکه به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزوجل:" از مادر و پدر عزیزم این دو معلم بزرگوارم که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عنقوشیده و کریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛ از اساتید کرامت رابهنا؛ جناب آقای دکتر فرشی و دکتر آتشی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از بیچ لگی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت رابهنایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ از استاد مشاور کرامت رادر، جناب آقای دکتر صادقی که بار رابهنایی های بی دریغ خود مراد تکمیل این پروژه یاری نمودند و بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم. باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

## چکیده:

بسپارش امولسیون نوع منحصر به فردی از فرایندهای بسپارش است که با استفاده از مکانیزم رادیکالی در سیستم ناهمگن انجام می شود و به دلیل مزایای متعدد مانند تولید ذرات در اندازه های نانو امروزه بسیار مورد توجه قرار گرفته است. مکانیسم فرایندهای بسپارش امولسیونی به دلیل پیچیدگی و وجود عوامل متعدد هنوز به طور کامل شناخته نشده است. به منظور کنترل واکنش در بسپارش امولسیونی، لازم است که پارامترهای موجود در مدل های بسپارش امولسیونی پیش بینی شوند. به منظور پیش بینی پارامترها نیاز به مدل می باشد و مدل های موجود بایستی شناسایی گردند. روند محاسبه پارامترها را شناسایی گویند. شناسایی به دو دسته کلی جعبه سفید (بر پایه موازنه جرم و انرژی بدون نیاز به اطلاعات ورودی و خروجی) و جعبه سیاه (وابسته به اطلاعات ورودی و خروجی سیستم و بدون وابستگی به موازنه جرم و انرژی) تقسیم می شود. در این تحقیق تلاش شده است که پارامترهای سینتیکی فرایند بسپارش امولسیونی بوتیل آکریلات با استفاده از مدل میانی جعبه خاکستری شناسایی شود. در مدل میانی جعبه خاکستری با استفاده از مدل تحلیلی به دست آمده، پارامترهای مدل به کمک نتایج آزمایشگاهی تخمین زده می شوند. لذا در این مدل پارامترهای به دست آمده بر اساس داده ها قابل تفسیر می باشند. تعداد کل رادیکال ها در فاز پلیمری در پنج آزمایش با غلظت های متفاوتی از امولسیفایر و آغازگر، با استفاده از معادله سرعت سینتیکی اسمیت-اوارت از روش متغیرهای سودمند موضعی تخمین زده شده و تغییرات آن براساس قطر ذرات و یا درجه تبدیل واکنش بررسی می گردد. مقایسه تعداد کل رادیکال های به دست آمده با استفاده از این روش تطابق بسیار خوبی را با نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد. همچنین تعداد کل رادیکال های تخمین زده شده با استفاده از این روش می تواند اثرات تغییر غلظت آغازگر و امولسیفایر را به خوبی پیش بینی نماید.

**کلمات کلیدی:** پارامترهای سینتیکی، بسپارش امولسیونی، تعداد کل رادیکال ها، شناسایی سیستم، متغیرهای

سودمند موضعی

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده:.....	ز
فصل اول.....	۱
ضرورت و پیشینه تحقیق.....	Error! Bookmark not defined.
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- پیشینه انجام تحقیق.....	۳
۱-۳- ساختار کلی پایان نامه.....	۴
فصل دوم.....	۶
مقدمه ای بر بسپارش.....	۶
۲-۱- مقدمه ای بر بسپارها.....	۷
۲-۲- بسپارش.....	۷
۲-۲-۱- بسپارش تراکمی و افزایشی.....	۸
۲-۲-۲- بسپارش مرحله ای و زنجیره ای.....	۸
۲-۲-۲-۱- بسپارش مرحله ای.....	۸
۲-۲-۲-۲- بسپارش زنجیره ای.....	۹
۲-۲-۳- بسپارش رادیکال آزاد، یونی.....	۱۰
۲-۳-۱- بسپارش رادیکال آزاد.....	۱۰
۲-۳-۲- بسپارش یونی.....	۱۲
۲-۴-۱- طبقه بندی بسپارش بر اساس محیط واکنش.....	۱۲
۲-۴-۲-۱- بسپارش توده ای.....	۱۲
۲-۴-۲-۲- بسپارش محلولی.....	۱۴
۲-۴-۳- بسپارش تعلیقی.....	۱۵
۲-۴-۴- بسپارش امولسیونی.....	۱۷
فصل سوم.....	۲۰
سینتیک بسپارش امولسیونی.....	۲۰
۳-۱- مقدمه.....	۲۱
۳-۲- بسپارش امولسیونی.....	۲۱
۳-۳- مکانیسم ارائه شده برای بسپارش امولسیونی.....	۲۳
۳-۳-۱- مدل هارکینز.....	۲۴
۳-۳-۲- انحراف از تعبیر هارکینز.....	۲۶
۳-۴- سرعت بسپارش امولسیونی.....	۲۷
۳-۵- تعداد ذرات (N <sub>p</sub> ).....	۲۸
۳-۵-۱- هسته‌زایی میسلی.....	۲۸



۳۲	..... ۳-۵-۲- هسته‌زایی هموزن
۳۳	..... ۳-۶- دفع رادیکال
۳۸	..... ۳-۷- غلظت منومر داخل ذره های پلیمری
۳۹	..... ۳-۷-۱- روش تجربی
۴۰	..... ۳-۷-۲- روش تئوری (تعادل ترمودینامیکی)
۴۳	..... ۳-۸- تعداد متوسط رادیکال ها به ازای ذره های پلیمری
۴۵	..... ۳-۹- مدل سینتیکی بسپارش
۵۱	..... فصل چهارم
۵۱	..... شناسایی سیستم و تخمین پارامترها
۵۲	..... ۴-۱- مقدمه:
۵۳	..... ۴-۲- روش های مختلف مدلسازی ریاضی
۵۳	..... ۴-۲-۱- مدلسازی جعبه سفید (تحلیلی)
۵۵	..... ۴-۲-۲- مدلسازی جعبه سیاه (آزمایشی)
۵۶	..... ۴-۲-۳- مدلسازی ترکیبی (جعبه خاکستری)
۵۶	..... ۴-۲-۴- مدلسازی تفسیر پذیر بر اساس داده ها
۶۰	..... ۴-۳- شناسایی سیستم ها
۶۳	..... ۴-۴-۱- روش های آفلاین یا روش های دسته ای (batch)
۶۳	..... ۴-۴-۱-۱- روش های یکباره
۶۳	..... ۴-۴-۱-۲- روش های تکراری
۶۴	..... ۴-۴-۲- روش های آنلاین
۶۵	..... ۴-۵- الگوریتم های محاسباتی برای شناسایی
۶۶	..... ۴-۵-۱- معادله‌ی رگرسیون خطی از روی معادله‌ی تفاضلی
۶۷	..... ۴-۵-۲- الگوریتم های شناسایی آفلاین
۶۷	..... ۴-۵-۲-۱- روش حداقل مربعات معمولی
۶۹	..... ۴-۵-۲-۲- حداقل مربعات وزن داده شده
۷۰	..... ۴-۵-۳- مفهوم کوواریانس تخمین
۷۱	..... ۴-۶- متغیرهای سودمند
۷۳	..... ۴-۷- شناسایی سیستم در مهندسی شیمی
۷۶	..... فصل پنجم
۷۶	..... بررسی نتایج شناسایی سیستم بسپارش امولسیون بوتیل آکریلات و تخمین پارامترها
۷۷	..... ۵-۱- مقدمه
۷۷	..... ۵-۲- روش انجام آزمایش
۷۹	..... ۵-۳- مدل سینتیکی مورد استفاده و فرضیات
۸۱	..... ۵-۴- روش مورد استفاده برای تخمین پارامتر
۸۲	..... ۵-۵- نتایج شناسایی
۸۲	..... ۵-۵-۱- شناسایی سیستم و تخمین پارامتر II در آزمایش اول
۸۵	..... ۵-۵-۲- شناسایی سیستم و تخمین پارامتر II در آزمایش دوم
۸۸	..... ۵-۵-۳- شناسایی سیستم و تخمین پارامتر II در آزمایش سوم

۹۱.....	۴-۵-۵- شناسایی سیستم و تخمین پارامتر $\mu$ در آزمایش چهارم.....
۹۳.....	۵-۵-۵- شناسایی سیستم و تخمین پارامتر $\mu$ در آزمایش پنجم.....
۹۷.....	فصل ششم.....
۹۷.....	نتیجه گیری و پیشنهادات.....
۹۸.....	۱-۶- نتیجه گیری.....
۱۰۰.....	۲-۶- پیشنهادات.....
۱۰۲.....	مراجع.....

## فهرست جدول ها

جدول ۱-۳- مدل سینتیکی بسپارش امولسیونیه.....	۴۶.....
جدول ۱-۴- روش های مختلف شناسایی.....	۶۲.....
جدول ۱-۵- پارامترهای سینتیکی مورد استفاده.....	۸۹.....
جدول ۲-۵- دستورالعمل های مورد استفاده در ۵ آزمایش انجام شده....	۸۲.....

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۲- شماتیک بسپارش مرحله‌ای..... ۹
- شکل ۲-۲- شماتیک بسپارش زنجیره ای..... ۹
- شکل ۳-۲- شماتیک بسپارش توده ای..... ۱۳
- شکل ۴-۲- شماتیک بسپارش محلولی..... ۱۵
- شکل ۵-۲- شماتیک بسپارش تعلیقی..... ۱۶
- شکل ۶-۲- شماتیک بسپارش امولسیوني..... ۱۸
- شکل ۱-۳- شماتیکی از میسل های کروی و میله ای..... ۲۲
- شکل ۲-۳- سرعت مراحل مختلف بسپارش امولسیوني بر حسب زمان..... ۲۵
- شکل ۳-۳- شماتیک هسته زایی همگن..... ۲۶
- شکل ۱-۴- نمایش یک سیستم به صورت بلوگ دیاگرام..... ۵۳
- شکل ۲-۴- نمونه گیری از ورودی و خروجی در مدلسازی آزمایش..... ۵۶
- شکل ۳-۴- فلوجارت شناسایی..... ۵۹
- شکل ۴-۴- یک مرحله از تخمینگر بازگشتی..... ۶۵
- شکل ۵-۴- نمایی شماتیک از سیستم واقعی، مدل ریاضی آن و ارتباط بین آن ها..... ۶۹
- شکل ۱-۵- نمایی از راکتور بسپارش امولسیوني..... ۷۸
- شکل ۲-۵- سرعت واکنش پیش‌بینی شده از روش حداقل مربعات، LIV در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش اول..... ۸۳
- شکل ۳-۵- تغییر قطر ذرات و درجه تبدیل نسبت به زمان در آزمایش اول..... ۸۳
- شکل ۴-۵- تعداد کل رادیکال‌های تخمین زده شده به روش LIV در مقایسه با نتایج آزمایشگاهی در آزمایش اول..... ۸۴
- شکل ۵-۵- تغییرات تعداد کل رادیکال‌ها نسبت به درجه تبدیل در آزمایش اول..... ۸۴
- شکل ۶-۵- سرعت واکنش تجربی، تخمین زده با استفاده از روش LIV و حداقل مربعات در آزمایش دوم..... ۸۶

- شکل ۵-۷- تعداد کل رادیکال‌های تخمین زده شده در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش دوم.....۸۶
- شکل ۵-۸- تغییر قطر ذرات و درجه تبدیل نسبت به زمان در آزمایش دوم.....۸۷
- شکل ۵-۹- تغییرات تعداد کل رادیکال‌ها نسبت به درجه تبدیل در آزمایش دوم.....۸۸
- شکل ۵-۱۰- سرعت واکنش پیش‌بینی شده از روش حداقل مربعات، LIV در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش سوم .....۸۸
- شکل ۵-۱۱- تغییر قطر ذرات و درجه تبدیل نسبت به زمان در آزمایش سوم.....۸۹
- شکل ۵-۱۲- تعداد کل رادیکال‌های تخمین زده شده در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش سوم.....۸۷
- شکل ۵-۱۳- تعداد کل رادیکال‌های پیش‌بینی شده نسبت به درجه تبدیل در آزمایش سوم.....۹۰
- شکل ۵-۱۴- سرعت واکنش پیش‌بینی شده از روش حداقل مربعات، LIV در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش چهارم.....۹۱
- شکل ۵-۱۵- تغییر قطر ذرات و درجه تبدیل نسبت به زمان در آزمایش چهارم.....۹۲
- شکل ۵-۱۶- تعداد کل رادیکال‌های پیش‌بینی شده نسبت به درجه تبدیل در آزمایش چهارم.....۹۲
- شکل ۵-۱۷- تعداد کل رادیکال‌های تخمین زده شده در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش چهارم.....۹۳
- شکل ۵-۱۸- سرعت واکنش پیش‌بینی شده از روش حداقل مربعات، LIV در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش پنجم.....۹۴
- شکل ۵-۱۹- تغییر قطر ذرات و درجه تبدیل نسبت به زمان در آزمایش پنجم.....۹۴
- شکل ۵-۲۰- تعداد کل رادیکال‌های پیش‌بینی شده نسبت به درجه تبدیل در آزمایش پنجم.....۹۵
- شکل ۵-۲۱- تعداد کل رادیکال‌های تخمین زده شده در مقایسه با نتایج تجربی در آزمایش پنجم.....۹۶

## فهرست علائم انگلیسی

نسبت توزیع رادیکال های الیگومری بین سطح داخلی و خارجی ذره ها	$a$
سطح ویژه عامل فعال کننده سطح	$a_s$
سطح ذرات	$A_p$
سطح میسل های آزاد	$A_m$
مساحت قطره های منومری	$A_{md}$
قطر میانگین ذرات پلیمری	$d_p$
ضریب نفوذ رادیکال منومری داخل ذره پلیمری	$D_p$
ضریب نفوذ رادیکال منومری داخل فاز پیوسته	$D_w$
توزیع چگالی ذره های پلیمری	$f(r,t)$
تعداد ذره های پلیمری دارای یک رادیکال منومری	$f_i^M$
تعداد ذره های پلیمری دارای یک رادیکال پلیمری	$f_i^P$
تعداد ذره های پلیمری بدون رادیکال	$f_0$
فاکتور کارایی شروع کننده	$f$
فاکتور کارایی برای جذب رادیکال ها	$F$
انرژی گیبس گونه $i$ داخل ذره پلیمری	$G_{i,particle}$
انرژی گیبس گونه $i$ داخل قطرات منومری	$G_{droplet}$
انرژی گیبس گونه $i$ در فاز پیوسته	$G_{i,aqueous}$
غلظت آغازگر	$[I]$
طول بحرانی زنجیره	$j_{crit}$
ضریب سرعت تجزیه شروع کننده	$k_d$
ثابت سرعت انتشار	$K_p$
ضریب انتقال جرم برای رادیکال های الیگومری در فاز آبی	$k_{mp}$
ثابت سرعت جذب برای رادیکال ها	$k_{cm}$
ثابت سرعت جذب برای رادیکال ها توسط ذره	$k_{cp}$
ضریب سرعت شروع	$k_r$
ضریب سرعت انتقال زنجیره به منومر	$k_{tr}$
ضریب سرعت انتقال زنجیره به منومر در فاز پیوسته	$k_{tr}^w$

ضریب سرعت پایان رادیکال داخل فاز پیوسته	$k_{tw}$
نسبت غلظت منومر در فاز آبی به غلظت منومر در فاز پلیمری	$k_{wp}$
ثابت سرعت انتشار الیگومر داخل فاز پیوسته با طول زنجیره $l$	$k_{pw}^{-1}$
ضریب سرعت انتشار رادیکالها در فاز پیوسته	$k_p^w$
ضریب سرعت ورود برای الیگومرها با طول $n$ به داخل ذره پلیمری	$k_e^n(r)$
ضریب سرعت ورود برای لیگومرها با طول زنجیره $n$ داخل ذرهها	$k_{e,micelle}^n$
ضریب سرعت درجه اول دفع رادیکالهای منومریک از داخل ذرههای پلیمری	$k_{dM}$
ثابت تجزیه شروع کننده	$k_d$
ثابت سرعت دفع	$k_{des}$
ثابت سرعت انتقال زنجیره به منومر	$k_{fm}$
ثابت سرعت انتقال زنجیره به عامل انتقال زنجیر	$k_{tf}$
ثابت سرعت دفع کلی	$k_0$
ثابت سرعت انتشار برای رادیکالهای تولید شده توسط واکنش انتقال	$k_p'$
فاصله‌ای که یک رادیکال قبل از رسوب کردن می تواند نفوذ کند	$L$
غلظت منومر در ذرات	$[M]_p$
غلظت منومر داخل فاز پیوسته	$[M]_w$
وزن مولی منومر	$M_w$
ضریب توزیع رادیکال منومری بین فاز آب و ذره	$m_d$
میانگین رادیکالهای آزاد در ذره	$\bar{n}$
عدد آووگادرو	$N_A$
تعداد ذرات تشکیل شده	$N_p$
تعداد ذره‌هایی که دارای $n$ رادیکال می باشند.	$N_n$
غلظت رادیکالهای الیگومری در فاز پیوسته	$[P]_w^{-1}$
شعاع ذره	$r_p$
شعاع میسل	$r_{mic}$
شعاع ذره تولید شده به وسیله هسته‌زایی	$r_{nuc}$
سرعت انتشار	$R_p$
سرعت تولید رادیکالها توسط آغازگر	$R_i$
سرعت انعقاد	$R_f$
سرعت هسته‌زایی کلی	$R_{nuc}$

سرعت هسته‌زایی میسلی	$R_c$
غلظت رادیکال‌های حاصل از تجزیه شروع کننده	$[R]_w$
غلظت رادیکال‌هایی که می‌توانند جذب میسل‌ها یا ذرات شوند	$[R_{tot}]^0$
تابع هدف یا تابع هزینه	$S$
سطح پوشیده شده با امولسیفایر	$S_a$
غلظت بحرانی میسلی	$[S]_{CMC}$
غلظت کلی امولسیفایر	$[S]$
غلظت کلی رادیکال‌ها داخل فاز پیوسته	$[T^*]$
بردار داده‌های معلوم	$U$
دبی مولی شروع کننده	$v_I$
حجم فاز محلول	$v_{aq}$
حجم کل آب	$V_w$
حجم مولی منومر	$V_m$
حجم ذره‌های پلیمر	$V_p$
خروجی واقعی (بدون خطا)	$\bar{y}$
خروجی اندازه‌گیری شده (بدون خطا)	$y$
درجه بحرانی پلیمریزاسیون	$Z$
تابع تبدیل	$Z$

### فهرست علائم یونانی

احتمال جذب رادیکال در میسل‌ها	$P_m$
سرعت تشکیل رادیکال آزاد در فاز آب	$\rho_I$
سرعت کلی ورود	$\rho(r)$
سرعت تشکیل $Z$ مرها	$\rho_{init}(r)$
سرعت دفع رادیکال‌ها	$\rho_{des}$
چگالی پلیمر	$\rho_p$
سرعت دفع رادیکال‌ها از ذره	$P_p$
سرعت رشد حجمی ذرات در مرحله اول	$\beta$
تعداد رادیکال‌ها در فاز پلیمری	$\mu$
احتمال قرار گرفتن رادیکال‌های منومری دفع شده در معرض رشد یا پایان در فاز آبی	$\eta$



کشش سطحی بین فاز پلیمر و فاز پیوسته	$\gamma$
کسر حجمی پلیمر داخل ذره	$\Phi_p$
پارامتر تاثیر متقابل منومر $i$ و هموپلیمرش	$\chi_{ip}$
تابع دلتای کرانکر	$\sigma\sigma$
بردار پارامترهای مجهول	$\theta$
بردار پارامترهای تخمین زده شده	$\hat{\theta}$

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱- مقدمه

بسپارش امولسیون یکی از فرایندهای بسپارش است که با استفاده از مکانیزم رادیکالی در یک سیستم ناهمگن انجام می‌گیرد. محصول نهایی این واکنش ذرات کلوئیدی می‌باشند که شیرابه یا لاتکس نامیده می‌شوند. این لاتکس‌ها به صورت وسیعی در صنایع لاستیک‌های سنتزی، پوشش‌های سطح، رنگ‌ها، چسب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. فرایند بسپارش امولسیون برای تولید تجاری وینیل استات، کلروپروپن، آکریلات‌های مختلف و کوبسپارش‌های بوتادی‌ان با استایرن و آکریلونیتریل فرایندی برتر محسوب می‌گردد. بسپارش امولسیون به دلیل مزیت‌های مهمی مانند امکان کنترل دمای واکنش به دلیل محیط آبی، تولید محصولی با گرانبوی پایین و با توزیع اندازه ذرات در ابعاد نانو که منجر به بهبود ویژگی‌های محصل نهایی می‌گردد، نسبت به سایر روش‌های بسپارش فرایندی برتر می‌باشد.

همگام با گسترش روزافزون محصولاتی که از طریق این نوع بسپارش تولید می‌شود لزوم شناخت مکانیسم‌ها و مدلسازی این فرایندها بیش از پیش احساس می‌گردد. لذا در دهه اخیر تلاش‌های بسیاری در جهت شناخت مکانیسم‌ها و مدلسازی این فرایند انجام شده است. مدل‌سازی این سیستم‌ها به دلیل وابستگی شدید پدیده‌های سینتیکی، ترمودینامیکی، انتقال جرم و انتقال حرارت در یک فرایند غیر هموزن، امری دشوار و پیچیده است. لذا کنترل این فرایندها امری دشوار و چالش برانگیز می‌باشد و تلاش‌های زیادی برای مدلسازی و کنترل این فرایندها انجام گرفته است.

مدل‌های سینتیکی به دست آمده برای واکنش‌های بسپارش امولسیون به شدت پیچیده و شامل تعداد زیادی پارامتر مجهول می‌باشند که لازم است به منظور کنترل خواص محصول نهایی این پارامترها پیش‌بینی شوند. مشخصه بسیار مهم واکنش‌های پلیمریزاسیون غیر خطی بودن و پیچیدگی آن‌ها می‌باشد. لذا مدلسازی این فرایندها بسیار مشکل می‌باشد. از آنجا که ویژگی‌های مورفولوژی و مولکولی ذرات پلیمری بر روی ویژگی‌های فیزیکی، شیمیایی، حرارتی، رئولوژیکی و مکانیکی محصول نهایی تاثیر می‌گذارد، لذا اهمیت و پیچیدگی کنترل کیفیت واکنش‌های پلیمری ملموس‌تر می‌گردد و نیاز به یک مدل فرایندی دقیق برای کنترل کیفیت بهینه بیش از پیش اهمیت پیدا می‌کند.

اطلاع لحظه به لحظه از مقادیر متغیرهای فرایند مرتبط با کیفیت محصول باعث می‌شود که کنترل مناسبی روی پدیده‌های متنوع و غیر قابل پیش بینی که در فرایند رخ می‌دهد داشته باشیم. در مهندسی کنترل، ساخت مدل با استفاده از اندازه گیری‌ها روی سیستم دینامیکی، با عنوان شناسایی<sup>۱</sup> نام‌گذاری شده است. شناسایی، فرآیند ساخت مدل ریاضی از یک سیستم دینامیکی از مشاهدات و دانش قبلی می‌باشد. تکنیک‌های کنترل و شناسایی، تکنیک‌هایی قوی برای تحلیل، فهم و بهبود عملکرد فرآیندهای صنعتی هستند. کاربرد تکنیک‌های مدل‌سازی، شناسایی و کنترل بی‌نهایت وسیع بوده و روش‌های شناسایی و کنترل فرآیند نقش افزاینده‌ای را در حل بسیاری از مسائل مهندسی ایفا می‌کنند. لذا با توجه به اینکه اعداد متفاوتی برای این پارامترهای بسپارش امولسیون در منابع مختلف ارائه شده است لذا در این تحقیق تلاش شده است تا از روش‌های شناسایی سیستم برای تخمین پارامترهای سینتیکی استفاده گشته و وابستگی این پارامترها با حالت‌های سیستم شناسایی گردد.

## ۱-۲- پیشینه انجام تحقیق

شانجی و ایسات<sup>۲</sup> با استفاده از اندازه‌گیری دمای راکتور و ژاکت درجه تبدیل را به طور مستقیم با استفاده از معادله کالریمتری در بسپارش امولسیون متیل متاکریلات در یک راکتور ناپیوسته تخمین زده و با نتایج به دست آمده از تقریب کالریمتری با استفاده از فیلتر کالمن مقایسه نمودند و نشان دادند که در صورت وجود یک موازنه انرژی کامل، فیلتر کالمن به خوبی قادر به تخمین درجه تبدیل می‌باشد [۱]. همچنین سجادی و بروکس<sup>۳</sup> بر روی سیستم بسپارش امولسیون پلی‌بوتیل‌آکریلات تحقیق نموده و اثرات شدت جریان منومر، غلظت امولسیفایر، غلظت آغازگر، دما و زمان پیش‌آغاز را مورد بررسی قرار دادند [۲]. کریشنان و همکارانش<sup>۴</sup> نیز تغییرات غلظت امولسیفایر را بر روی هسته‌زایی بوتیل متاکریلات بررسی نمودند و به این نتیجه رسیدند که درجه وابستگی هسته‌زایی به غلظت امولسیفایر در زیر غلظت بحرانی میسلی و یا بیشتر از غلظت بحرانی میسلی، متفاوت می‌باشد. [۳] زایتر و همکاران یک مدل دینامیکی دقیق را برای بسپارش امولسیون نیمه‌پیوسته استایرن برای پیش‌بینی تکامل توزیع اندازه ذرات و توزیع وزن مولکولی در طول واکنش توسعه دادند. [۴]. عابدینی و شاهرخی یک مشاهده‌گر برای تخمین توزیع اندازه ذرات در بسپارش امولسیون استایرن

<sup>1</sup> identification

<sup>2</sup> Shunjie and Esat

<sup>3</sup> Sajjadi and Brooks

<sup>4</sup> Krishnan et al