

The Effects of Temperature, Initiator and Stabilizer on Polymer Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene

M. Daneshgar^{1,2}, E. Vasheghani Farahani*¹, M. Nekoomanesh Haghighi²

1. Chemical Engineering Department, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received 18 October 2010, accepted 3 April 2011

ABSTRACT

In suspension polymerization, particle size distribution of polymer is the outcome of dynamic equilibrium between the break up and coalescence phenomena. The rates of break up and coalescence and consequently polymerization stability depend on several parameters, the most important of which are type and concentration of stabilizer. In this study, the effects of type and concentration of stabilizer, concentration of initiator and temperature on the average particle size and its distribution in suspension polymerization of styrene were experimentally studied. The results showed that polymeric stabilizers, polyvinyl alcohol (PVA) and polyvinyl pyrrolidone (PVP), are more effective than tricalcium phosphate (TCP) as an inorganic stabilizer in reducing coalescence and achieving narrower particle size distribution. By increasing the stabilizer concentration, average particle size was reduced, while by increasing the initiator concentration, the average particle size and its distribution increased. Lowering polymerization temperature led to smaller average particle size with its narrower distribution.

Key Words:

suspension polymerization, stabilizer, initiator, temperature, particle size

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: evf@modares.ac.ir

اثر دما، آغازگر و پایدار کننده بر اندازه ذرات پلیمر در پلیمر شدن تعلیقی استیرن

محمد دانشگر^۱، ابراهیم واشقانی فراهانی^{۱*}، مهدی نکومنش حقیقی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۷/۲۶، پذیرش: ۹۰/۱/۱۵

چکیده

توزیع اندازه ذرات پلیمر در فرایند پلیمر شدن تعلیقی نتیجه تعادل دینامیکی بین پدیده‌های شکست و چسبندگی است. عوامل متعددی روی سرعت‌های شکست و چسبندگی و در نهایت پایداری پلیمر شدن مؤثرند که از مهم‌ترین آنها می‌توان به نوع پایدار کننده و غلظت آن اشاره کرد. در این مطالعه، اثر نوع و غلظت پایدار کننده، غلظت آغازگر و دما بر متوسط اندازه ذرات و توزیع آن در پلیمر شدن تعلیقی استیرن به طور تجربی بررسی شده است. نتایج تجربی نشان داد، اثر پایدارکننده‌های پلیمری مانند پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌وینیل‌پیرولیدون بر کاهش چسبندگی ذرات و باریک شدن توزیع آنها بیش از پایدارکننده معدنی تری‌کلسیم فسفات است. با افزایش غلظت پایدارکننده اندازه متوسط ذرات کاهش یافت، درحالی‌که با افزایش غلظت آغازگر، اندازه متوسط ذرات و گستردگی توزیع آنها افزایش یافت. با کاهش دمای پلیمر شدن نیز ذراتی با اندازه متوسط کمتر و توزیع باریک‌تر به دست آمد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن تعلیقی،
پایدار کننده،
آغازگر، دما،
اندازه ذرات

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

پلیمر شدن تعلیقی به طور گسترده برای تولید انواع پلیمرها به کار می‌رود. در این نوع پلیمر شدن، از آب به عنوان فاز پیوسته استفاده می‌شود که دو مزیت را به دنبال دارد. اولاً گرانیروی توده جریان، نزدیک به گرانیروی آب است که افزون بر اختلاط خوب مواد درون راکتور، می‌تواند باعث ایجاد چسبندگی کمتری در راکتور شود. ثانیاً آب به دلیل داشتن ظرفیت گرمایی زیاد، موجب خارج شدن گرما از قطره‌ها می‌شود و کنترل دمایی بهتری را فراهم می‌کند [۱]. فاز مونومری به همراه آغازگر در فاز پیوسته آبی دارای پایدارکننده، به کمک هم زدن پخش می‌شود. مونومر در فاز آب، تحت تأثیر تنش‌های برشی اطراف پروانه و نیز تغییرات فشار روی سطح قطره، به شکل قطره‌های کوچکی پخش شده و پلیمر شدن درون این قطره‌ها رخ می‌دهد [۲]. پدیده‌های شکست و چسبندگی به طور پیوسته بین قطره‌ها رخ می‌دهد که اندازه قطره‌ها، نتیجه‌ای از موازنه بین سرعت‌های این دو پدیده است [۳]. با تغییر پیوسته ویژگی‌های قطره در طول زمان واکنش، اندازه ذرات پلیمر نیز تغییر می‌کند، به طوری که از مهم‌ترین ویژگی‌های پلیمر شدن تعلیقی، توزیع اندازه ذرات است که به وسیله عوامل کلیدی این نوع فرایند کنترل می‌شود [۴]. در نهایت، این قطره‌ها تبدیل به دانه‌های مروارید شکل درشتی می‌شوند که مزیت دیگری برای پلیمر شدن تعلیقی است.

سه مرحله‌ای که در آن پلیمر شدن رخ می‌دهد، عبارتند از: مرحله نخست که سرعت پلیمر شدن و گرانیروی قطره‌ها کم است، ولی شکست آنها زیاد است. مرحله میانی که با افزایش سریع گرانیروی و چسبندگی قطره‌ها و کاهش شکست آنها همراه است و مرحله پایانی که در آن پایداری به وجود آمده، چسبندگی و شکست متوقف شده و قطره‌ها شکل نهایی خود را پیدا می‌کنند [۵، ۲]. با کنترل این مراحل، می‌توان اندازه ذرات را در محدوده مورد نظر قرار داد. دما و غلظت آغازگر از عوامل مؤثر بر سرعت پلیمر شدن و نوع و غلظت پایدارکننده از عوامل مؤثر بر سرعت شکست و چسبندگی هستند [۶].

محدوده معمول دمای واکنش برای پلیمر شدن تعلیقی بین ۹۰-۴۰°C است. بسیاری از آغازگرهای رادیکال آزاد، در این محدوده دما عمل می‌کنند. درباره اثر دما بر اندازه ذرات پلیمر، نتایج مختلفی در ادبیات موضوع ارائه شده است. در بعضی گزارش‌ها با افزایش دما، سرعت چسبندگی زیاد شده و ذرات پلیمر بزرگ‌تر می‌شوند [۷، ۸]. در حالی که در تعدادی دیگر، افزایش دما منجر به کم شدن سرعت چسبندگی شده که به دنبال آن ذرات نیز کوچک‌تر شده‌اند [۹].

از آغازگرهای پلیمر شدن تعلیقی که معمولاً در اثر گرما تجزیه و فعال می‌شوند، می‌توان به بنزوییل پروکسید، آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل و

ترشیوبوتیل پربنزوات اشاره کرد [۶]. غلظت آغازگر روی سینتیک واکنش کاملاً اثرگذار است، اما اثر آن بر اندازه ذرات پلیمر نسبتاً کم است. اصلی‌ترین پایدارکننده‌های مورد استفاده در پلیمر شدن تعلیقی، ترکیبات پلیمری محلول در آب یا پودرهای معدنی نامحلول در آب‌اند. از مهم‌ترین پایدارکننده‌های پلیمری می‌توان به پلی‌وینیل‌الکل و پلی‌وینیل‌پیرولیدون اشاره کرد. خاصیت مهم این نوع پایدارکننده‌ها، مقدار آب دوستی و آب‌گریزی آنهاست که قابلیت آنها را در کاهش کشش بین سطحی و پوشاندن سطح تماس مونومر - آب نشان می‌دهد. این پایدارکننده‌ها افزون بر تشکیل حلقه‌هایی نزدیک سطح ذره که باعث ایجاد ممانعت فضایی بیشتر می‌شود، لایه‌ای سطحی نیز پیرامون قطره تشکیل می‌دهند که منجر به کاهش سرعت چسبندگی قطره‌ها می‌شود [۱۰، ۶]. پایدارکننده‌های معدنی مانند تری کلسیم فسفات نیز باید دارای خواص آب‌گریزی و آب‌دوستی باشند تا بتوانند با هر دو فاز مونومر و آب تماس برقرار کنند [۱۰]. ایجاد یک زاویه تماس سه‌فازی باعث می‌شود تا ذرات روی سطح تماس آب - مونومر قرار گیرند. وجود این ذرات با جلوگیری از نزدیک شدن قطره‌های مونومر، باعث کاهش سرعت چسبندگی می‌شود [۶]. زاویه تماس و قابلیت مرطوب‌سازی را می‌توان با اضافه کردن عامل فعال سطحی بهبود داد. نوع عامل روی زاویه تماس و زمان پایداری سامانه مؤثر است. غلظت زیاد عامل فعال سطحی باعث کاهش زاویه تماس و در نتیجه افزایش پایداری می‌شود [۱۱].

برای بیان اندازه متوسط ذرات، از دو قطر d_w (قطر متوسط وزنی) و d_{32} (قطر متوسط سطحی) استفاده شده است [۱۲]. برای بیان گستردگی توزیع نیز از شاخص پراکندگی اندازه ذرات PSPI استفاده شده است. هرچه این مقدار به یک نزدیک‌تر باشد، توزیع باریک‌تر می‌شود [۱۳]. در معادله‌های زیر n_i تعداد ذرات با قطر d_i است:

$$d_w = (\sum n_i d_i^4) / (\sum n_i d_i^3) \quad (1)$$

$$d_{32} = (\sum n_i d_i^3) / (\sum n_i d_i^2) \quad (2)$$

$$PSPI = (\sum n_i d_i^2) / (\sum n_i d_i / \sum n_i)^2 \quad (3)$$

در مقالات متعددی بررسی اثر دما و غلظت آغازگر روی سرعت واکنش، وزن مولکولی و خواص فیزیکی پلیمرها دیده شده اما اثر آنها بر اندازه ذرات کمتر بررسی شده است. بنابراین، بررسی اثر غلظت آغازگر و دما به همراه مقایسه چند نوع پایدارکننده با یکدیگر و بررسی اثر

غربال کردن استفاده شد که یک روش معمول برای اندازه گیری توزیع نهایی اندازه ذرات جامد است [۱۴]. طبق این روش، یک مجموعه الک در محدوده مش ۱۰۰-۱۰ مطابق استاندارد ASTM E-11 و به همراه یک لرزاننده (Vibrator SCL SD8-12) تهیه شد.

برای ثبت تصاویر SEM، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی مدل Cambridge S360 استفاده شد.

روش‌ها

آزمایش‌ها با اختلاط آب، پایدارکننده و عامل فعال سطحی به وسیله هم‌زن و به همراه گرمایش آغاز شد. سرعت هم‌زن روی ۱۲۵ rpm تنظیم شد. با ادامه گرمایش، مونومر استیرن به همراه آغازگر اضافه و دمای راکتور به دمای پلیمر شدن رسانده شد. آزمایش‌ها در دو دمای مختلف ۷۵ و ۸۹°C انجام شد که زمان پلیمر شدن در هر دما به ترتیب ۷/۵ و ۶/۵ h بود. پس از گذشت مدت زمان پلیمر شدن، دانه‌های پلی استیرن تخلیه و با آب شست و شو داده شده و خشک شدند. برای اطمینان از کروی بودن و شکل شناسی دانه‌ها، از نمونه‌ها SEM گرفته شد که شکل ۱ گویای این مدعا است.

برای به دست آوردن اندازه ذرات پلیمر، مقداری توزین شده از آن، با استفاده از الک‌ها غربال شده و با وزن کردن پلیمر موجود روی هر الک، مقدار دانه‌های پلیمر با قطری برابر قطر سوراخ‌های آن الک مشخص شد. بدین ترتیب جزء جرمی دانه‌ها در هر الک به دست آمده و با رسم نموداری که محور افقی آن، قطر دانه‌ها (قطر سوراخ هر الک) بر حسب میلی متر و محور عمودی آن، جزء جرمی دانه‌ها در هر الک است، منحنی توزیع اندازه ذرات مشخص شد.

طراحی آزمایش‌ها با استفاده از روش تغییر یک عامل در هر زمان انجام شد. عامل‌های مورد نظر که با توجه به نتایج مطالعات پیشین انتخاب شدند، عبارت بودند از: دما، غلظت آغازگر و نوع و غلظت پایدارکننده. برای بررسی این عامل‌ها، در مجموع ۱۰ آزمایش انجام شد که شرایط آنها در جدول ۱ آورده شده است.

نتایج و بحث

در آزمایش‌های انجام شده، دانه‌های پلیمر در محدوده اندازه‌های ۱۹۰۰-۱۲۵ μm به دست آمد که نشان‌دهنده امکان گستردگی توزیع اندازه ذرات در پلیمر شدن تعلیقی در حالت استفاده نامناسب از پایدارکننده‌هاست. نتایج حاصل از آزمایش‌ها در جدول‌های ۲ و ۳

غلظت آنها با استفاده از مونومر و موادی صنعتی از نوآوری‌های این پژوهش است.

تجربی

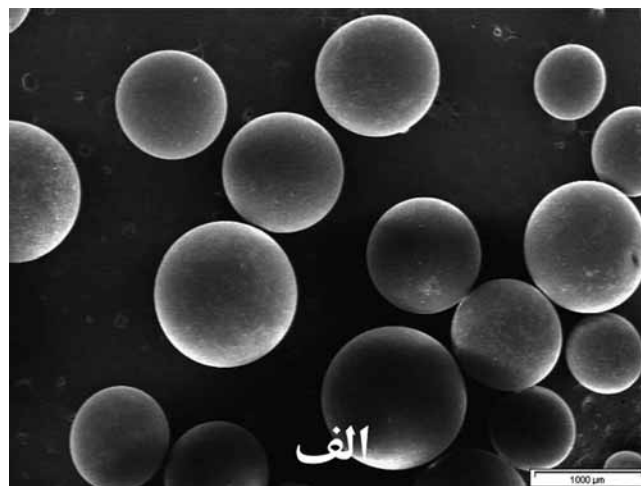
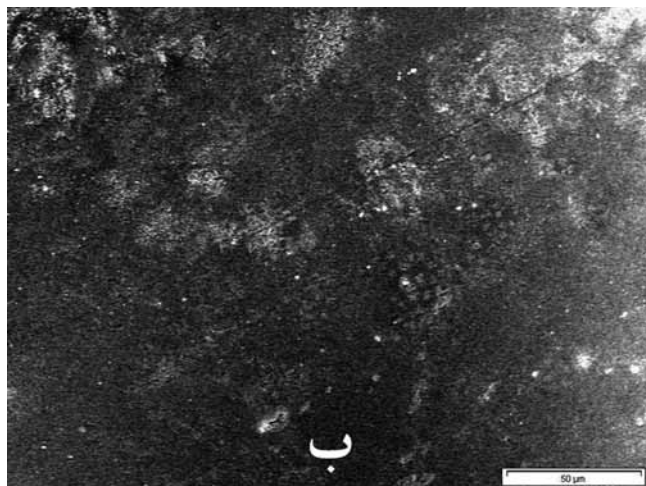
مواد

پلیمر شدن از نوع تعلیقی و به طور ناپیوسته شامل فاز آبی از آب یک بار تقطیر و فاز آلی مونومر استیرن (St) انجام شد. تمام مواد صنعتی بودند و از مجتمع پتروشیمی تبریز تهیه شدند. استیرن با خلوص ۹۸/۵ درصد و دارای ۱۰-۱۵ ppm بازدارنده بود که برای خالص سازی بیشتر، در دمای ۴۸°C و خلاء تقطیر شد. آغازگر به کار رفته، بنزوییل پروکسید (BP) با ۲۵ درصد وزنی آب از شرکت بلژیکی Solvay بود. پایدارکننده‌های مورد استفاده عبارت بودند از: پلی وینیل پیرولیدون با وزن مولکولی متوسط ۳۶۰۰۰۰ (PVP K90) و پلی وینیل الکل با وزن مولکولی متوسط ۱۲۸۰۰۰ (PVA Mowiol ۴۰-۸۸) از شرکت آلمانی Hoechst و تری کلسیم فسفات (TCP) با قطر متوسط ذرات ۳ μm از شرکت آلمانی CFB، عامل فعال سطحی نیز سدیم دودسیل بنزن سولفونات (NaDDBS) از نوع آزمایشگاهی و از شرکت Aldrich با Cat. No. ۲۸۹۹۵۷ و وزن مولکولی ۳۴۸ بود.

دستگاه‌ها

آزمایش‌ها در راکتور ۷ لیتری هم‌زن دار پار مدل ۴۵۵۲ (Paar ۴۵۵۲) از جنس فولاد ضدزنگ و با نسبت طول به قطر ۲ انجام شد. طول و قطر این راکتور آزمایشگاهی به ترتیب ۴۳۷ و ۱۵۲/۴ mm است که برای ایجاد تشابه با راکتور صنعتی و رسیدن نسبت طول به قطر برابر یک، از نصف حجم راکتور استفاده شد. گرمایش آن به کمک گرم کن برقی و سرمایش آن به وسیله آب سرد و از راه لوله‌های مارپیچی داخلی و یک شیر سولونوئیدی خاموش - روشن انجام می‌شد که در مجموع سامانه کنترل دمایی راکتور را با یک کنترل کننده PID تشکیل می‌دهند. هم‌زن مورد استفاده از نوع سه پره‌ای تیغه خمیده و از جنس فولاد ضدزنگ بود که سرعت چرخش آن از روی صفحه کنترل تنظیم می‌شد. سامانه کنترل راکتور طوری بود که گرمایش و سرمایش آن به طور هم‌زمان عمل نمی‌کردند. در حالت افزایش دما نسبت به دمای تنظیمی، دستور لازم به شیر سولونوئیدی فرستاده شده و جریان آب سرد از لوله‌های مارپیچی درون راکتور عبور می‌کرد.

برای اندازه‌گیری اندازه ذرات و به دست آوردن توزیع آن از روش



شکل ۱- تصاویر SEM از پلی استیرن تهیه شده با پایدارکننده TCP: (الف) با بزرگ نمایی ۲۰ و (ب) از سطح یک ذره با بزرگ نمایی ۵۰۰.

آورده شده است.

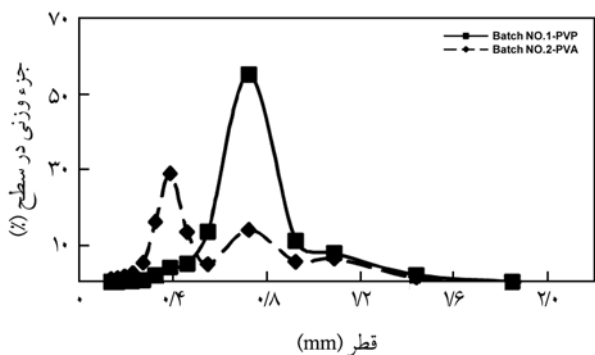
نیروهای اتصال دهنده آنها به فاز آلی و آبی شده و لایه به وجود آمده به وسیله آن پیرامون قطره مونومر را مستحکم تر می سازد. حال در اثر برخورد های متوالی قطره های مونومر به یک دیگر، لایه پلی وینیل الکل پیرامون قطره دیرتر از لایه مربوط به پلی وینیل پیرولیدون پاره شده و چسبندگی کمتر می شود. کاهش چسبندگی نیز منجر به کوچک شدن ذرات پلیمر حاصل می شود. اثر پایدارکنندگی بیشتر پلی وینیل الکل، سبب پایداری بیشتر قطره های کوچک حاصل از شکست قطره های بزرگ تر می شود. در نتیجه ارتفاع پیک اول منحنی توزیع با پایدارکننده پلی وینیل الکل بیشتر می شود. ولی، برای پلی وینیل پیرولیدون با توجه به پایداری کم قطره ها، در اثر برخوردهای متوالی به یک دیگر چسبیده و قطره های بزرگ تری ایجاد می شود و باعث حذف پیک اول و تک قله ای

اثر نوع پایدارکننده

در آزمایش های ۱ و ۲ اثر دو نوع پایدارکننده پلیمری پلی وینیل پیرولیدون و پلی وینیل الکل در غلظت یکسان با یک دیگر مقایسه شده است. نتایج این آزمایش ها در جدول ۲ و شکل ۲ آورده شده است. مشاهده می شود، توزیع و متوسط اندازه ذرات مربوط به پایدارکننده پلی وینیل الکل به ترتیب گسترده تر و کوچک تر از پلی وینیل پیرولیدون است. علت این امر را می توان به وجود گروه OH در پلی وینیل الکل مربوط دانست. با توجه به این که پایدارکننده های مزبور از نوع پلیمری غیر یونی هستند، وجود گروه OH در پلی وینیل الکل، باعث تقویت

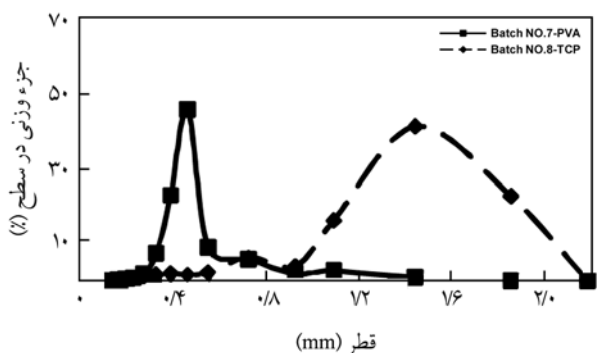
جدول ۱- شرایط آزمایشگاهی برای پلیمر شدن تعلیقی استیرن.

شماره آزمایش	دما (°C)	استیرن (%wt total)	BP (%wt St.)	TCP (%wt water)	PVA (%wt water)	PVP (%wt water)
۱	۷۵	۱۰	۱/۴	۰/۰	۰/۰	۰/۱۱
۲	۷۵	۱۰	۱/۴	۰/۰	۰/۱۱	۰/۰
۳	۷۵	۱۰	۱/۴	۰/۰	۰/۰۹۶	۰/۰
۴	۷۵	۱۰	۱/۴	۰/۰	۰/۰۸۵	۰/۰
۵	۷۵	۱۰	۰/۹۱	۰/۰	۰/۰۸۵	۰/۰
۶	۷۵	۱۰	۰/۶۱	۰/۰	۰/۰۸۵	۰/۰
۷	۸۹	۱۰	۰/۶۱	۰/۰	۰/۰۸۵	۰/۰
۸	۸۹	۱۰	۰/۶۱	۰/۰۸۵	۰/۰	۰/۰
۹	۸۹	۱۰	۰/۶۱	۰/۱۷	۰/۰	۰/۰
۱۰	۸۹	۱۰	۰/۶۱	۰/۲۲	۰/۰	۰/۰



شکل ۲- اثر نوع پایدارکننده پلیمری بر توزیع اندازه ذرات.

کردن مونومر، سبب کم شدن سرعت چسبندگی و کاهش اندازه ذرات می شوند. پایدارکننده های پلیمری، فیلمی پیرامون قطره تشکیل می دهند که بین قطره های مونومر حائل می شود. به دلیل وجود این فیلم، کشش بین سطحی کاهش یافته و احتمال چسبیدن آنها به یکدیگر در اثر برخورد های قطره ها کم می شود. اما پایدارکننده های معدنی، قابلیت تشکیل لایه پیرامون قطره های مونومر را ندارند و فقط یک زاویه تماس سه فازی بین مونومر، آب و پایدارکننده ایجاد می کنند. در غلظت یکسانی از پایدارکننده، این زاویه تماس نسبت به فیلم حائل، موجب کاهش مناسب کشش بین سطحی نمی شود و در اثر برخورد قطره ها احتمال چسبیدن آنها بیشتر شده و قطره های بزرگ تری ایجاد می شود. در نتیجه، اندازه متوسط ذرات پلیمر نیز بزرگ تر شده و توزیع گسترده تری به دست می آید. دلیل دیگری که می توان در این مورد ارائه کرد، قابلیت انحلال پایدارکننده های پلیمری در فاز آب است. این انحلال باعث افزایش گرانیوی فاز آبی می شود که در اثر آن احتمال برخورد قطره های مونومر به یکدیگر کمتر می شود. در نتیجه بسامد برخورد ذرات کمتر شده و سرعت چسبندگی کاهش می یابد و اندازه ذرات کوچک تر می شود. اما تری کلسیم فسفات یک پایدارکننده نامحلول در آب است که به دلیل حل نشدن، اثری بر گرانیوی فاز آب



شکل ۳- اثر نوع پایدارکننده بر توزیع اندازه ذرات.

جدول ۲- اثر نوع پایدارکننده و غلظت آغازگر بر قطر متوسط و شاخص گسترده گی اندازه ذرات.

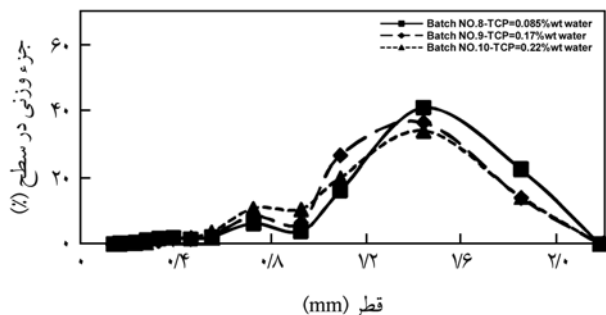
نوع عامل متغیر	شماره آزمایش	d_{32} (μm)	d_w (μm)	PSPI
نوع پایدار کننده پلیمری	۱	۵۸۰	۶۲۹	۷۱۵
	۲	۳۷۸	۴۵۶	۷۱۹
	۴	۳۹۶	۴۵۹	۷۱۲
غلظت آغازگر	۵	۴۱۰/۹	۴۵۷/۲	۷۰۹
	۶	۳۸۶/۵	۴۰۸/۷	۷۰۹
نوع پایدار کننده	۷	۴۰۴	۴۴۰	۷۱
	۸	۹۰۳	۱۱۴۰	۷۷

شدن منحنی توزیع به سمت قطره های بزرگ تر می شوند. باریک بودن توزیع به همراه بزرگ بودن اندازه ذرات نشان دهنده کیفیت بهتر پایدارکنندگی پلی وینیل پیرولیدون نسبت به پلی وینیل الکل است. در آزمایش های ۷ و ۸ نیز اثر پایدار کننده های پلیمری و معدنی (در غلظت یکسان و شرایط آزمایشی مشابه) با یکدیگر مقایسه شده اند. پلی وینیل الکل یک پایدار کننده پلیمری و تری کلسیم فسفات، پایدار کننده معدنی است. نتایج این دو آزمایش در **جدول ۲** و **شکل ۳** نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، قطر متوسط ذرات و توزیع آنها در مجاورت پایدارکننده پلی وینیل الکل نسبت به تری کلسیم فسفات به ترتیب کمتر و باریک تر است. علت این امر را می توان به ماهیت پایدارکننده ها مرتبط دانست. هر دو این پایدارکننده ها به دلیل احاطه

جدول ۳- اثر غلظت پایدارکننده و دما بر قطر متوسط و شاخص گسترده گی اندازه ذرات.

نوع عامل متغیر	شماره آزمایش	d_{32} (μm)	d_w (μm)	PSPI
غلظت پایدار کننده پلیمری	۲	۳۷۸	۴۵۶	۷۱۹
	۳	۳۹۵	۴۵۷	۷۱۲
	۴	۳۹۶	۴۵۹	۷۱۲
دما	۶	۳۸۶/۵	۴۰۸/۷	۷۰۹
	۷	۴۰۴	۴۴۰	۷۱
غلظت پایدار کننده معدنی	۸	۹۰۳	۱۱۴۰	۷۷
	۹	۸۹۵	۱۰۷۰	۷۶۹
	۱۰	۸۶۱	۱۰۳۹	۷۴۸



شکل ۵- اثر غلظت پایدار کننده TCP بر توزیع اندازه ذرات.

پایدار کننده، با افزایش غلظت، زاویه تماس کمتر شده و سطح بیشتری از مونومر به وسیله پایدار کننده پوشانده می شود که این امر سبب کاهش سرعت چسبندگی و کوچک تر شدن ذرات پلیمری می شود. از طرفی، با شکست یک قطره بزرگ و تبدیل آن به چند قطره کوچک، نسبت سطح به حجم قطره ها افزایش می یابد و به پایدار کننده بیشتری برای پایداری آنها نیاز است. حال هر چه غلظت پایدار کننده بیشتر باشد، تعداد بیشتری از قطره های کوچک حاصل از شکست قطره های بزرگ پایدار شده و از چسبندگی مجدد آنها و تبدیل به قطره های بزرگ جلوگیری می شود. در نتیجه همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، تعداد قطره های بزرگ، کمتر شده و ارتفاع قله دوم کاهش می یابد. هم چنین، منحنی توزیع به سمت تک قله ای شدن در اندازه های کوچک تر و توزیع باریک تر پیش می رود. بدین ترتیب با توجه به جدول ۳، با افزایش غلظت پایدار کننده، مقدار شاخص توزیع اندازه ذرات از ۷۷ به ۷۴٫۸ رسیده و توزیع باریک تر شده است. البته این اثر در آزمایش های ۸، ۹ و ۱۰ مشهودتر است که در آنها غلظت پایدار کننده تقریباً دو برابر شده است.

اثر دما

در آزمایش های ۶ و ۷، اثر تغییرات دما از ۷۵ به ۸۹°C روی اندازه ذرات پلی استیرین معمولی و توزیع آن بررسی شد. نتایج این دو آزمایش در جدول ۳ و شکل ۶ نشان داده شده است.

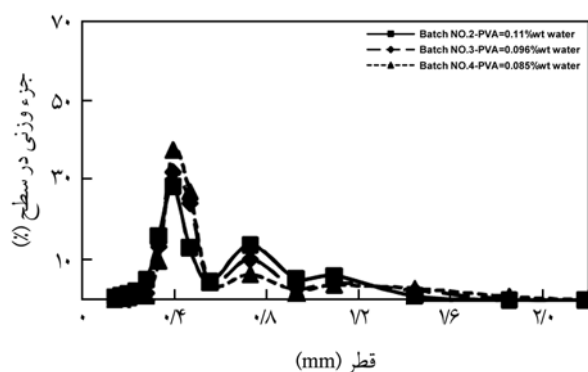
با توجه به این جدول و شکل مشاهده می شود، در دمای بیشتر، اندازه متوسط ذرات پلی استیرین افزایش یافته و توزیع نیز گسترده شده است. بزرگ شدن ذرات پلیمر را می توان به اثر دما بر پایدار کننده پلیمری پلی وینیل الکل نسبت داد. هنگامی که از پایدار کننده پلیمری پلی وینیل الکل برای پایداری قطره های مونومر استفاده می شود، این پایدار کننده لایه ژل ماندی پیرامون قطره های مونومر تشکیل می دهد و بدین ترتیب از چسبندگی قطره ها ممانعت به عمل می آورد. افزایش دما،

نخواهد داشت و از این رو اثری بسیار اندک بر اندازه ذرات پلیمر دارد. در تمام آزمایش های انجام شده با تری کلسیم فسفات، مشاهده شد که چسبندگی پلیمر به لوله های ماریچی، هم زن و دیواره راکتور بیشتر از حالتی است که از پلی وینیل پیرولیدون یا پلی وینیل الکل استفاده می شود. این نتایج نشان دهنده پایداری کمتر سامانه پلیمر شدن در مجاورت پایدار کننده های معدنی است.

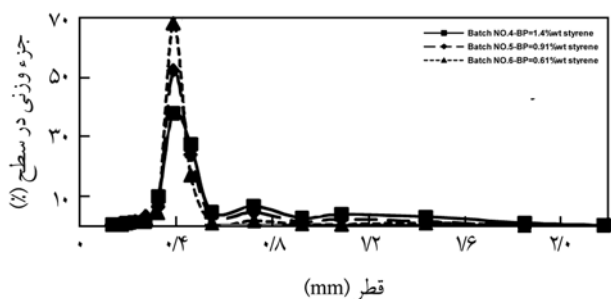
اثر غلظت پایدار کننده

برای بررسی اثر غلظت پایدار کننده، دو مجموعه آزمایش با دو نوع پایدار کننده انجام شد. در آزمایش های ۲، ۳ و ۴ غلظت پلی وینیل الکل از ۰/۸۵ تا ۰/۱۱ درصد وزنی نسبت به آب و در آزمایش های ۸، ۹ و ۱۰ غلظت تری کلسیم فسفات از ۰/۸۵ تا ۰/۲۲ درصد وزنی نسبت به آب تغییر کرد. در جدول ۳، اندازه متوسط ذرات و در شکل های ۴ و ۵، منحنی توزیع اندازه ذرات آورده شده است.

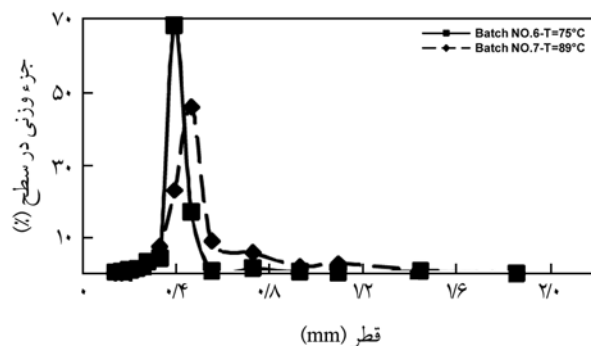
با توجه به جدول ۳ مشاهده می شود، با افزایش غلظت پایدار کننده، اندازه متوسط ذرات کوچک تر شده است. زیرا، با افزایش غلظت پایدار کننده های پلیمری، گر انرژی فاز آبی افزایش یافته و تعداد ذرات کمتری به یک دیگر می چسبند. در نتیجه تعداد ذرات بزرگ، کمتر شده و قطر متوسط کاهش می یابد. هم چنین، فیلم پیرامون قطره ها از ضخامت بیشتری برخوردار است و کشش بین سطحی کمتر می شود. در نتیجه نیاز به برخوردهای بیشتری برای از بین رفتن این فیلم وجود دارد. با توجه به این که تعداد برخوردها بستگی به دور هم زن دارد، با ثابت بودن تعداد دور، بسامد برخوردها نیز تغییری نمی کند. بنابراین در تعداد برخوردهای یکسان، در حالتی که فیلم پیرامون قطره ها ضخامت بیشتری دارد، سرعت چسبندگی کمتر شده و ذرات پلیمر حاصل قطر متوسط کمتری دارند. نتیجه بالا برای پایدار کننده های معدنی نیز قابل دست یابی است. تنها تفاوت آن در این است که برای این نوع



شکل ۴- اثر غلظت پایدار کننده PVA بر توزیع اندازه ذرات.



شکل ۷- اثر غلظت آغازگر بر توزیع اندازه ذرات.



شکل ۸- اثر تغییر دما بر توزیع اندازه ذرات.

عبارت دیگر، بدون افزایش سرعت چسبندگی، شکست قطره‌های مونومر هم‌چنان با سرعت بیشتری ادامه می‌یابد و قطره‌ها ریزتر و توزیع نیز باریک‌تر می‌شود. بنابراین هر چه مقدار آغازگر بیشتر باشد، نزدیکی به حالت تعادل کمتر است و توزیع گسترده‌تر و قطره‌های بزرگ‌تری تشکیل می‌شود.

از نظر سینتیکی و براساس معادله ریاضی سرعت واکنش‌های پلیمری نیز می‌توان این نتیجه را تحلیل کرد. با توجه به رابطه مستقیم سرعت واکنش با غلظت رادیکال‌های آزاد حاصل از تجزیه آغازگر، با کم شدن غلظت رادیکال‌ها، سرعت واکنش کاهش می‌یابد. با کاهش سرعت واکنش، درصد تبدیل مونومر کمتر شده و گرانشی مونومر کاهش می‌یابد. بنابراین، سطح قطره‌های مونومر، مدت زمان بیشتری در گرانشی کم زیر تنش قرار داشته و شکست آنها بیشتر می‌شود که این شکست نیز منجر به کوچک شدن اندازه قطره‌ها و در نهایت ذرات پلیمر کوچک‌تر می‌شود.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر چهار عامل شامل نوع و غلظت پایدارکننده، دما و غلظت آغازگر بر اندازه متوسط ذرات پلیمر و توزیع آن در پلیمر شدن تعلیقی استیرین به طور تجربی بررسی شد. مشخص شد که پایدارکننده‌های پلیمری مانند پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌وینیل‌الکل خاصیت پایدارکنندگی بیشتری نسبت به پایدارکننده‌های معدنی مانند تری‌کلسیم فسفات دارند. به طوری که در غلظت یکسان، ذراتی با قطر متوسط کمتر و توزیع باریک‌تر می‌دهند. با افزایش غلظت پایدارکننده، اندازه متوسط ذرات کوچک‌تر می‌شود و منحنی توزیع میل ناچیزی به سمت باریک شدن پیدا می‌کند. هم‌چنین، افزایش دمای پلیمر شدن به

باعث کاهش گرانشی این لایه و پاره شدن سریع‌تر آن در اثر برخوردی متوالی می‌شود. در نتیجه، سرعت چسبندگی افزایش یافته و اندازه ذرات بزرگ می‌شود.

از دیدگاه سینتیکی نیز می‌توان نتیجه حاصل را تحلیل کرد. سرعت واکنش با ثابت سرعت واکنش رابطه مستقیم و ثابت سرعت واکنش با دما تابعیت آرنیوسی دارد. افزایش دما باعث افزایش ثابت سرعت واکنش و در نتیجه افزایش سرعت واکنش می‌شود. افزایش سرعت واکنش نیز موجب افزایش درصد تبدیل می‌شود که به دنبال آن گرانشی قطره‌های مونومر زیاد شده و احتمال شکست آنها کمتر می‌شود. در نتیجه شکست قطره‌های بزرگ کاهش یافته، ولی چسبندگی آنها به دلیل زیاد شدن گرانشی افزایش می‌یابد. قطره‌های بزرگ‌تر به دلیل وزن بیشتر، با قدرت بیشتری نسبت به قطره‌های کوچک‌تر به یک‌دیگر برخورد کرده و احتمال بزرگ شدن آنها بیشتر است که این امر منجر به گسترده شدن توزیع نیز می‌شود.

اثر غلظت آغازگر

برای بررسی اثر غلظت آغازگر بر اندازه ذرات پلی‌استیرین معمولی، آزمایش‌های ۴، ۵ و ۶ با تغییر غلظت آغازگر بنزوییل پروکسید از ۰/۶۱ تا ۱/۴ درصد وزنی نسبت به استیرین انجام شد که نتایج آنها در **جدول ۲** و **شکل ۷** آورده شده است.

مشاهده می‌شود، با کاهش غلظت آغازگر، اندازه متوسط ذرات کوچک‌تر و توزیع باریک‌تر شده است. این نتیجه را می‌توان به نزدیک شدن بیشتر سامانه به حالت تعادل ارتباط داد. با کاهش غلظت آغازگر، سرعت ابتدای پلیمر شدن کمتر است و واکنش دیرتر به اثر ژل و گرانشی زیاد می‌رسد. این تأخیر سبب می‌شود، عمل اختلاط و پراکنش مونومر در آب، در مدت زمان بیشتری بدون افزایش گرانشی انجام گیرد و قطره‌های مونومر به حالت تعادل نزدیک‌تر شوند. به

غلظت آغازگر نیز اندازه متوسط ذرات پلی استیرن بزرگ تر و توزیع گسترده تر می شود.

دلیل کاهش اثر پایدارکنندگی، منجر به بزرگ شدن قطر متوسط ذرات پلی استیرن و گسترده تر شدن توزیع اندازه ذرات آن می شود. با افزایش

مراجع

1. Brooks B.W., Basic Aspects and Recent Developments in Suspension Polymerization, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, **35/36**, 121-140, 1990.
2. Kotoulas C. and Kiparissides C., A Generalized Population Balance Model for the Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 332 - 346, 2006.
3. Etesami N., Nasr Esfahany M., and Bagheri R., Effect of the Phase Ratio on the Particle Properties of Poly(vinyl chloride) Resins Produced by Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2748-2755, 2008.
4. Saliakas V., Kotoulas C., Meimaroglou D., and Kiparissides C., Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: A Comparative Study on Monte Carlo and Sectional Grid Methods, *Can. J. Chem. Eng.*, **86**, 924-936, 2008.
5. Maggioris D., Goulas A., Alexopoulos A.H., Chatzi E.G., and Kiparissides C., Prediction of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors: Effect of Turbulence Nonhomogeneity, *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 4611-4627, 2000.
6. Dowding P.J. and Vincent B., Suspension Polymerization to Form Polymer Beads, *Colloid. Surfac. A: Physico Chem. Eng. Aspt.*, **161**, 259-269, 2000.
7. Mikos N.A., Takoudis A.G., and Peppas C.G., Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2647-2659, 1986.
8. Lazrak N., Bolay N. Le, and Ricard A., Droplet Stabilization in High Holdup Fraction Suspension Polymerization Reactors, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1637-1647, 1998.
9. Roberto O., Ernesto G., Bernardo G.C., Lorenzo S.V., and Jesus, A., Poly(vinyl alcohol) as a Stabilizer in the Suspension Polymerization of Styrene: The Effect of the Molecular Weight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 71-77, 1998.
10. Wilks E.S., *Industrial Polymers Handbook*, Wiley-VCH Verlag, Germany, 1, Part I, 2001.
11. Wolters D., Meyer-Zaika W., and Bandermann F., Suspension Polymerization of Styrene with Pickering Emulsifiers, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 94-106, 2001.
12. Jahanzad F., Sajjadi S., and Brooks B.W., On the Evolution of Particle Size Average and Size Distribution in Suspension Polymerization Processes, *Macromol. Symp.*, **206**, 255-262, 2004.
13. Zeaiter J., Romagnoli J.A., Barton G.W., Gomes V.G., Hawckett B.S., and Gilbert R.G., Operating of Semi-Batch Emulsion Polymerization Reactors: Modeling, Validation and Effect of Operating Conditions, *Chem. Eng. Sci.*, **57**, 2955-2969, 2002.
14. Hukkanen E.J. and Braatz R.D., Measurement of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Using in Situ Laser Backscattering, *Sensors and Actuators B*, **96**, 451-459, 2003.