

ارائه مدل ریاضی برای تعیین رفتار سینتیکی پلیمر شدن استیرن

Mathematical Model for Determination of Kinetics Behaviour of Styrene Polymerization

علی نیک‌اختر، فاطمه جهانزاد، مهدی نکومش حقیقی

کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج، بلوار پژوهش، پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۷/۱۲/۹، پذیرش: ۷۸/۴/۲۹

چکیده

پلی استیرن از پلیمرهای بسیار پرمصرف است. مطالعه پلیمر شدن استیرن از جنبه‌های مختلف مورد توجه پژوهشگران بوده است. یکی از زمینه‌های کاربردی در پلیمر شدن مدل‌سازی و شبیه‌سازی است. در این پژوهش با اصلاح بخش مکانیسم واکنش و شبیه‌سازی سیستم پلیمر شدن هدف ارائه مدل‌ها برای توجیه دقیق پلیمر شدن در مجاورت آغازگر بنزوئیل پروکسید و دماهای بالا بوده است. برای ارزیابی صحت کار انجام شده مقایسه‌هایی با نتایج مدل مارتن و هاملیک صورت گرفته و سپس برای تأیید اصلاحات، مقایسه‌ای بین نتایج محاسباتی و داده‌های تجربی برای پلیمر شدن جرمی استیرن در دماهای بالاتر و آغازگر بنزوئیل پروکسید انجام شده است. نتایج بدست آمده حاکی از آن است که تصحیح ثابتهای سرعت انتشار و پایان به صورت توابعی از خصوصیات محیط و نیز پلیمر شدن گرمایی استیرن در دماهای بالا، میزان انحراف نتایج مدل با موارد تجربی را نسبت به مدل‌های گذشته کاهش داده شده است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، پلیمر شدن، استیرن، مدل ریاضی، بنزوئیل پروکسید

Key Words: kinetics, polymerization, styrene, mathematical model, benzoyl peroxide

مقدمه

در واکنش پلیمر شدن رادیکال آزاد موازنه جرم بین آغازگر تخریب شده و زنجیرهای پلیمری ایجاد شده برقرار نیست. این پدیده با نام اثر قفسی حلال مشهور است و ابتدا توسط فرانک و رابینوویچ پیشنهاد [۱] و سپس توسط نوین مدل‌سازی شد [۲].

با پیشرفت واکنش، در حالی که غلظت مواد واکنش دهنده کم می‌شود، سرعت واکنش به جای کاهش، افزایشی غیرعادی نشان می‌دهد. ایسن پدیده را نوریش (۱۹۳۹)، ترومسدورف (۱۹۴۵) و شولز (۱۹۴۷) گزارش کرده و با استفاده از نظریه‌های مربوط به نفوذ، مانند نظریه حجم آزاد و نظریه حرکت مارگونه (reptation) و مفهوم درهم‌رفتگی (entanglement) درشت رادیکال‌ها، مدل‌هایی ارائه شده

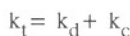
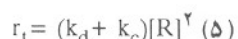
در پلیمر شدن رادیکال آزاد علاوه بر مکانیسم و خصوصیات شیمیایی مواد که بر سرعت واکنش اثر دارند، پدیده‌های فیزیکی نیز واکنش را تحت تأثیر قرار می‌دهند و در درصد تبدیلهای مختلف آثار گوناگونی ایجاد می‌کنند. سه پدیده فیزیکی تعیین کننده، آثار قفسی حلال، ژل و شیشه‌ای شدن است. علت این آثار خصوصیات فیزیکی محیط، بویژه گرانیوی، است. افزایش گرانیوی مقاومتی در برابر نفوذ مواد به محل واکنش ایجاد می‌کند. در نتیجه، سینتیک کلاسیک تنها تعیین کننده سرعت واکنش نیست، بلکه نفوذ مواد عامل محدود کننده تری خواهد بود.

است [۵-۳].

در پایان واکنش، پس از افزایش زیاد سرعت واکنش، کاهش شدیدی در آن ملاحظه و واکنش تقریباً متوقف می شود و بسته به عوامل مختلف این درصد تبدیل نهایی مقادیر متفاوتی خواهد داشت.

سینتیک واکنش

برای پلیمر شدن مکانیسم فرضی چنین است:



در این مکانیسم C را می توان آغازگر، حلال، مونومر و غیره در نظر گرفت که با توجه به کارهای فلوری، معادله سرعت آغاز گرمایی از درجه دوم در نظر گرفته شده است. با توجه به این مکانیسم یاد شده معادله های سرعت را ابتدا با فرض حالت ایستا برای رادیکالهای اولیه چنین می توان نوشت:

$$\frac{d[\Phi]}{dt} = 0 = 2k_{dis}[I] + k_{th}[M]^2 - k_i[\Phi][M]$$

$$[\Phi] = \frac{2k_{dis}[I] + k_{th}[M]^2}{k_i[M]} \quad (7)$$

با جایگزینی غلظت رادیکالهای اولیه در معادله آغاز زنجیر (معادله ۳) نتیجه از این قرار است:

$$r_i = k_i [M] \frac{2k_{dis}[I] + k_{th}[M]^2}{k_i [M]} = 2k_{dis}[I] + k_{th}[M]^2 \quad (8)$$

با صرف نظر کردن از آغاز گرمایی و انتقال به زنجیر در مصرف مونومر می توان سرعت مصرف مونومر را سرعت واکنش انتشار دانست. در معادله ۴ محاسبه غلظت رادیکالهای درحال رشد از نظر آزمایشگاهی ممکن نیست، اما غلظت آنها را می توان با توجه به فرض حالت ایستا که طبق آن سرعت تولید رادیکال با سرعت مصرف آن برابر است ($r_i = r_t$) محاسبه کرد، بنابراین:

$$2k_{dis} [I] + k_{th}[M]^2 = k_t [R]^2 \quad (9)$$

$$[R] = \left(\frac{2k_{dis}[I] + k_{th}[M]^2}{k_t} \right)^{1/2}$$

پدیده های فیزیکی

با معادله های بیان شده در بخش سینتیک فقط سرعت واکنش را در درصد تبدیلهای کم بطور تقریبی می توان پیش بینی کرد. برای بررسی دقیق تمام مراحل واکنش باید آثار فیزیکی قفس، ژل و شیشه ای شدن را به صورت مدلهای ریاضی ارائه و تاثیر آنها را در معادله های سرعت اعمال کرد. پس از اینکه مولکولهای آغازگر به صورت رادیکالهای آزاد شکسته شدند، رادیکالهای حاصل قبل از واکنش با مونومر و تولید رادیکال اولیه تا مدتی در بین مولکولهای محیط محبوس باقی می ماند و در این فاصله زمانی می توانند واکنشهای دیگری انجام دهند. بنابراین، تمام مولکولهای آغازگر صرف تولید زنجیرهای پلیمری نمی شوند. این پدیده را اثر قفسی حلال می نامند.

زمانی که گرانشی محیط افزایش می یابد، انتقال انتهای فعال زنجیرها برای انجام واکنشهای پایان با زحمت انجام می گیرد و سرعت واکنش پایان کم می شود، اما مولکولهای مونومر براحتی می توانند واکنش انتشار را انجام دهند. نتیجه این عمل کاهش سرعت واکنش پایان، افزایش تعداد مراکز فعال و افزایش سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی زنجیرهاست، این پدیده با نام اثر ژل شدن مشهور است.

در انتهای واکنش که گرانشی محیط بسیار زیاد می شود، حتی مونومرها نیز نمی توانند در محیط نفوذ کنند و واکنش انتشار را انجام دهند، بنابراین سرعت واکنش انتشار نیز بسیار کم می شود و واکنش عملاً متوقف می گردد. این پدیده اثر شیشه ای شدن است.

یکی از مدلهایی که برای توصیف این پدیده ها در سیستم پلیمر شدن توده و محلول ارائه شده مدل مارتن - هامپلیک است [۵]. در این مدل، پدیده های ژل و شیشه ای شدن در نظر گرفته شده است. همچنین، برای اثر قفسی ضریب ثابت f وارد معادله ها می شود. در ابتدا، انتقال مواد به آسانی انجام می شود و عامل تعیین کننده سرعت واکنش شیمیایی است، اما پس از اینکه گرانشی محیط زیاد شد، انتقال

مشخص شده است که بهترین تطابق با مقادیر تجربی

زمانی حاصل می‌شود که در معادله ۱۱ وزن مولکولی متوسط وزنی باشد و به توان $\frac{1}{4}$ برسد. البته، این مخصوص محلول درهم رفته نشده است، برای محلول درهم رفته تغییرات k_1 از معادله زیر پیروی می‌کند:

$$k_1 = k_1 \left(\frac{\phi \delta^2}{M_w^{1/4} k_2} \right) \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (14)$$

برای بدست آوردن نقطه‌ای که از آنجا اثر ژل شدن آغاز می‌شود، یا به عبارت دیگر محلول در هم رفته وجود می‌آید، می‌توان چنین فرض کرد که واکنش پایانی پس از گرفتار شدن محلول به وسیله نفوذ کنترل می‌شود و آن موقعی است که مقدار k_3 بدست آمده از معادله زیر از مقدار ثابت k_3 بیشتر می‌شود:

$$k_3 = M_w^{1/4} \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (15)$$

برای هر وزن مولکولی و متوسط وزنی در دمای ثابت فقط یک درصد تبدیل وجود دارد که در معادله ۱۵ صدق می‌کند و در آن اثر ژل شدن آغاز می‌شود. این درصد تبدیل به عواملی چون غلظت حلال، غلظت و نوع آغازگر و عوامل انتقال زنجیر وابسته است. از آنجا که M_w وابسته به این کمیتهاست، بنابراین مشخص است که در تعیین نقطه آغاز ژل شدن، اثر این عوامل در نظر گرفته شده است. در نقطه بحرانی آغاز اثر ژل شدن، ثابت سرعت پایان k_4 برابر مقدار k_{t0} است. در این شرایط حجم آزاد را با V_{fcr} و وزن مولکولی متوسط وزنی را با M_{wcr} نشان می‌دهند که این مقادیر در معادله ۱۴ صادق است و معادله نیز به صورت زیر خواهد بود:

$$k_{t0} = k_1 \left(\frac{\phi \delta^2}{k_2 M_{wcr}^{1/4}} \right) \exp\left(\frac{-A}{V_{fcr}}\right) \quad (16)$$

با تقسیم معادله ۱۴ بر ۱۶ می‌توان k_1 را در هر زمان بدست آورد:

$$\frac{k_1}{k_{t0}} = \left(\frac{M_{wcr}}{M_w} \right)^{1/4} \exp\left\{-A \left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr}} \right)\right\} \quad (17)$$

در درصد تبدیل بالا پس از یک نقطه بحرانی، واکنش انتشار نیز زیر کنترل اثر نفوذ قرار می‌گیرد و از این پس معادله‌های زیر صادق است:

$$k_p = \psi_1 D_{mcr} = k_{p0} \quad (18)$$

واکنشگرها تحت کنترل نفوذ قرار می‌گیرد. بنابراین، پدیده نفوذ را باید در گرانیوهای مختلف به صورت مدل درآورد. برای بیان این اثر از نظریه حجم آزاد استفاده شده است. از آنجا که آثار پلیمر شدن گرمایی نیز وارد معادله‌ها شده است، با این کار، که اصلاحی بر مدل مارتین-هامیلتون است، می‌توان پلیمر شدن را در دماهای بالا نیز پیش‌بینی کرد.

هدفی که در این مدل دنبال می‌شود نشان دادن وابستگی k_p و k_t به دما، درصد تبدیل و وزن مولکولی پلیمر است.

برای توصیف اثر ژل شدن فرض بر این است که وقتی ضریب نفوذ برای رادیکالهای پلیمری کمتر یا مساوی ضریب نفوذ بحرانی D_{pcr} می‌شود، واکنش پایان تحت کنترل نفوذی قرار می‌گیرد. ثابت سرعت پایان پس از آغاز کنترل نفوذی متناسب با ضریب نفوذ است:

$$k_t = k_1 D_p \quad (19)$$

ضریب نفوذ را به حجم آزاد و وزن مولکولی نسبت داده‌اند که معادله حاصل بدین قرار است:

$$D_p = \frac{\phi \delta^2}{k_2 M_m} \exp\left(\frac{-A}{V_f}\right) \quad (20)$$

در این معادله، M_m وزن مولکولی پلیمر (تک توزیع)، ϕ فرکانس پرش، δ فاصله پرش، V_f حجم آزاد و k_2 و A دو ثابت در معادله‌اند. برای بدست آوردن حجم آزاد در هر لحظه معادله زیر صادق است:

$$V_f = \left\{ \frac{0.025 + \alpha_p (T - T_{gp})}{V_p} + \left\{ \frac{0.025 + \alpha_m (T - T_{gm})}{V_m} \right\} \frac{V_m}{V_t} + \left\{ \frac{0.025 + \alpha_s (T - T_{gs})}{V_s} \right\} \frac{V_s}{V_t} \right\} \quad (21)$$

در این معادله m ، p و s به ترتیب نشان دهنده مونومر، پلیمر و حلال است. همچنین، V_t حجم کل، T_g دمای انتقال شیشه‌ای و $\alpha = \alpha_1 - \alpha_g$ است که α_1 ضریب انبساط حالت مایع و α_g ضریب انبساط حالت شیشه‌ای است.

دمای انتقال شیشه‌ای به وزن مولکولی پلیمر (متوسط عددی) مربوط است که این ارتباط در معادله زیر توصیف شده است:

$$T_{gp} = T_{g\infty} - \frac{Q}{M_n} \quad (22)$$

$T_{g\infty}$ دمای انتقال شیشه‌ای در وزن مولکولی بینهایت، M_n متوسط عددی وزن مولکولی و Q یک پارامتر ثابت است.

جدول ۱ - مقادیر ثابتهای بکار رفته در معادله‌ها.

۱۹ بر ۱۸ نتیجه می‌شود که:

$$k_p = k_{po} \exp\left\{-B\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_{fcr}}\right)\right\} \quad (21)$$

در این معادله V_{fcr} حجم آزاد در نقطه بحرانی شروع اثر شیشه‌ای شدن است. در زمانی که محیط حالت شیشه‌ای دارد، طبق نظریه بویشه $B=1$ در نظر گرفته می‌شود [۵].

مقادیر ثابتهای بکار رفته در معادله‌های بالا، در جدول ۱ نشان داده شده است.

تغییرات درصد تبدیل با زمان

آثار ژل و شیشه‌ای شدن به صورت تصحیح در ثابتهای سرعت انتشار و پایان بیان شده و این ثابتها به صورت توابعی از خصوصیات محیط تبدیل می‌شوند. اثر قفس نیز به صورت ضریبی ثابت، موسوم به ضریب کارایی آغازگر (f)، در سرعت واکنش تخریب آغازگر وارد می‌شود. با قرار دادن این توابع جدید به جای ثابتهای سرعت انتشار و پایان در معادله‌های شیمیایی سرعت واکنش و قرار دادن fk_{dis} به جای k_{dis} در معادله سرعت تخریب آغازگر، این آثار وارد محاسبات می‌گردند.

حال با حل عددی همزمان معادله‌های تصحیح شده ۱، ۴ و ۹ می‌توان تغییرات درصد تبدیل را با زمان پیدا کرد. طی انجام واکنش سه مرحله وجود دارد. در مرحله اول، سینتیک کلاسیک حاکم است و ثابتهای انتشار و پایان برابر مقادیر اولیه آنهاست. این حالت با صفر قرار دادن مقدار A ، B و توان وزن مولکولی در روابط ثابتهای سرعت، ایجاد می‌شود. در مرحله دوم که شروع اثر ژل شدن است، $A=0/384$ ، $B=0$ و توان وزن مولکولی برابر $1/75$ است. در مرحله سوم که اثر شیشه‌ای شدن در سیستم حاکم می‌گردد، مقدار $A=0/348$ ، $B=1$ و توان وزن مولکولی $1/75$ خواهد بود.

از آنجا که k_t تابعی از وزن مولکولی است، باید بطور همزمان وزن مولکولی را نیز محاسبه کرد. معادله‌های بیان کننده وزن مولکولی در شرایطی که واکنش پایان از طریق جفت شدن است بدین ترتیب است:

$$M_n = \frac{[M]_0 x}{\int_0^x (\tau + \beta/2) dx} \quad (22)$$

$$M_w = \frac{2}{x} [M]_0 \int_0^x \frac{\tau + 3(\beta/2)}{\tau + \beta} dx \quad (23)$$

که τ و β به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\tau = C_m + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_i \frac{[I]}{[M]} \quad (24)$$

$$(k_p/k_t)^{1/2} = 9/97 \times 10^7 \exp\left(\frac{-7000}{RT}\right) \quad L/mol \min$$

$$k_{dis} = 3/8502 \times 10^{14} \exp\left(\frac{-14119/4}{T}\right) \quad \min^{-1}$$

$$k_p = 9/44 \exp\left(\frac{1929}{T}\right) \left(\frac{g}{mol}\right)^{1/2}$$

$$V_{fcr} = 0/33 \quad T_{gm} = -88/2^\circ C$$

$$T_{g\infty} = 93/5^\circ C \quad C_m = 1/00 \exp\left(\frac{-3212}{T}\right)$$

$$f = 0/6 \quad C_s = 0/0188 \exp\left(\frac{-2196}{T}\right)$$

$$Q = 17 \times 10^5 \quad (g/mol)degree$$

$$\alpha_p = 0/48 \times 10^{-3} (^\circ C)^{-1}$$

$$\alpha_m = 1/0 \times 10^{-3} (^\circ C)^{-1}$$

$$\alpha_s = 1/0 \times 10^{-3} (^\circ C)^{-1}$$

$$d_m = (0/924 - (0/000918 k^{-1}(T - 273/15K))) g/cm^3$$

$$d_p = (1/084 - (0/000605 k^{-1}(T - 273/15K))) g/cm^3$$

$$B = 1 \quad A = 0/384$$

$$k_p = \psi_1 D_m \quad (19)$$

که k_{po} ثابت سرعت انتشار پیش از درصد تبدیل بحرانی، D_m ضریب نفوذ مونومر، D_{mer} ضریب نفوذ مونومر در درصد تبدیل بحرانی و ψ_1 ضریب تناسب است.

ضریب نفوذ یک مولکول کوچک در یک محلول پلیمری با عبارت زیر بیان می‌گردد:

$$D_m = \left(\frac{\phi_1^2 \delta_1^2}{\tau}\right) \exp\left(\frac{-B}{V_f}\right) \quad (20)$$

با جایگزینی معادله ۲۰ در معادله‌های ۱۸ و ۱۹ و سپس، تقسیم معادله

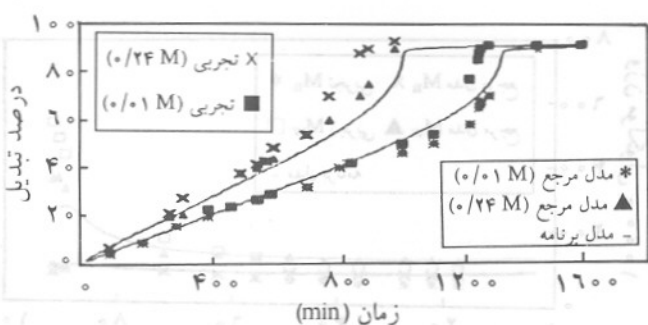
توجه بوده است. مدل سازی آثار فیزیکی ژل و شیشه ای شدن توسط مارتن و هامیلتون انجام شده [۵] و این کار از طریق تصحیح ثابتهای سرعت واکنشهای انتشار و پایان بوده است. مدل آنها برای دماهای پایین و آغازگر آزیو بیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) طراحی شد.

پلیمر شدن استیرن با آغازگر بنزوئیل پروکسید (BPO) و در دماهای بالا در صنعت کاربردهایی دارد. با توجه به این موضوع، هدف این پژوهش شبیه سازی پلیمر شدن استیرن در دماهای مختلف (بالا و پایین) و آغازگرهایی علاوه بر AIBN بوده است. از آنجاکه خصوصیات واکنش و روند پیشرفت آن به وسیله مکانیسم واکنش و آثار فیزیکی نتیجه شده از پدیده نفوذ تحت تأثیر قرار می گیرند، بنابراین باید در مورد مکانیسم واکنش و پدیده های فیزیکی مدل سازی انجام گیرد و سپس، با تلفیق این دو سیستم پلیمر شدن شبیه سازی شود.

برای پدیده های فیزیکی ژل و شیشه ای شدن از مدل مارتن و هامیلتون استفاده شده است. از آنجاکه در دماهای بالا پلیمر شدن گرمایی نیز منبع تولید رادیکال است، در مکانیسم واکنش نقشی برای این مرحله نیز در نظر گرفته شده است که در بخش مقدمه درباره آن بحث گردید. اثر قفسی حلال نیز به صورت ضریبی ثابت به نام بازده آغازگر وارد معادله ها شده است. در واکنشهای آغاز زنجیر تخریب آغازگرهای دیگر از جمله BPO با ثابتها و بازده آن نیز مد نظر بوده است. با در نظر گرفتن این موارد شبیه سازی پلیمر شدن استیرن انجام گرفت.

برای بررسی صحت شبیه سازی، ابتدا نتایج حاصل از محاسبات با داده های تجربی و محاسباتی گزارش شده مقایسه گردید. سپس، برای ارزیابی نتایج آن برای شرایط مورد نظر، یعنی دماهای بالا و آغازگر BPO، مقایسه ای با نتایج تجربی بدست آمده انجام گرفت.

شکل ۱ نمودار تغییرات درصد تبدیل با زمان را نشان می دهد و مقایسه ای بین نتایج شبیه سازی کنونی با داده های تجربی و محاسباتی گزارش شده است. همان طور که ملاحظه می شود، در درصد های تبدیل



شکل ۱ - مقایسه نتایج تجربی و مدل برنامه و مرجع در دمای ۶۰ °C و غلظت های ۰/۰۱ M و ۰/۰۲۴ نسبت به آغازگر AIBN در پلیمر شدن توده استیرن.

$$\beta = \frac{2(f k_{dis}[I])^{1/2}}{(k_p/k_t)[M]}$$

(۲۵)

تجربی

روشها

آماده سازی

برای خالص سازی استیرن صنعتی، ابتدا بازدارنده محلول در آن به کمک شستشو با محلول سود ۵ درصد جدا شده، آن گاه به کمک شستشو با آب مقطر ناخالصیهای محلول در آب و سود باقیمانده شسته شد. سپس، با استفاده از سدیم سولفات بدون آب رطوبت محلول گرفته شده و در نهایت به کمک تقطیر در خلاء این ماده خالص شد. بنزوئیل پروکسید در کلروفرم حل و با روش تبلور خالص شد. تولوئن و متانول، که به ترتیب نقش حلال و ضد حلال را دارند، از طریق تقطیر خالص شدند.

آزمایشهای انجام شده

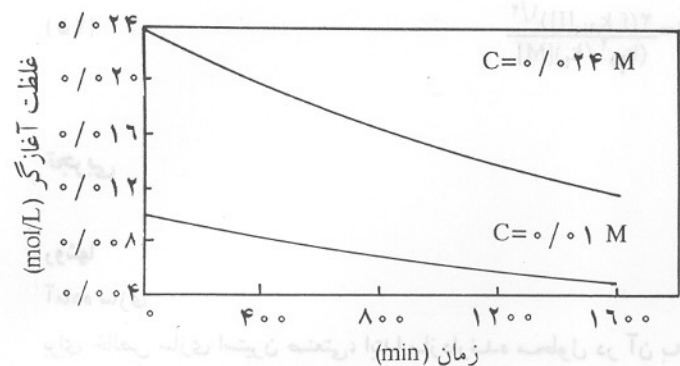
پس از تهیه محلولهای مورد نظر با غلظتهای متفاوت آغازگر در استیرن، این محلولها به آمپولهای شیشه ای منتقل و آمپولها ابتدا در دمای پایین نیتروژن و فشار کم قرار داده شد. آن گاه، در همان فشار دمای نمونه به دمای محیط رسانده شد تا ذوب شده و اکسیژن محلول در آن خارج شود. سپس، دوباره آمپولها در دما و فشار پایین قرار داده شد و این کار سه مرتبه تکرار گردید. سرانجام، زیر خلاء (فشار پایین) به وسیله شعله شیشه گری آمپولها بسته شد. کیسولهایی که بدین ترتیب تهیه شد در حمام روغن با دمای مشخص قرار گرفت و در زمانهای مورد نظر از حمام روغن خارج شده و سریعاً سرد شد تا واکنش پلیمر شدن متوقف گردد.

اندازه گیری درصد تبدیل

برای اندازه گیری درصد تبدیل از روش وزن سنجی استفاده شد. در این روش، ابتدا مقدار معینی از نمونه داخل آمپولها در حلال تولوئن حل و پلیمر موجود در آن، با ضد حلال متانول رسوب گیری شد. رسوب حاصل در کاغذ صافی (با وزن مشخص) صاف و سپس خشک گردید. با توزین مجدد کاغذ صافیها وزن پلیمر محاسبه شد و با توجه به وزن نمونه درصد تبدیل بدست آمد.

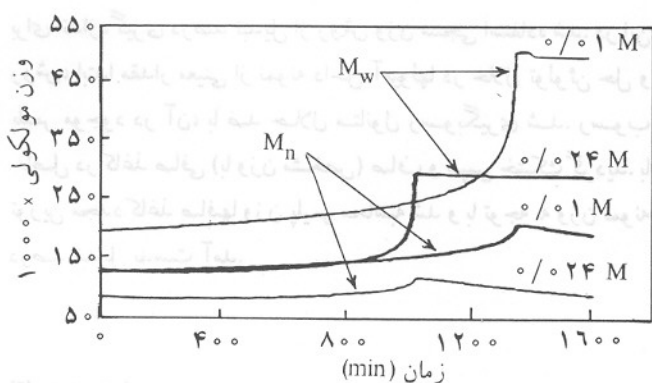
نتایج و بحث

برای پلیمر شدن توده رادیکال آزاد مدل های مختلفی ارائه شده و در این میان پلیمر شدن استیرن با آغازگرهای تولید کننده رادیکال آزاد مورد

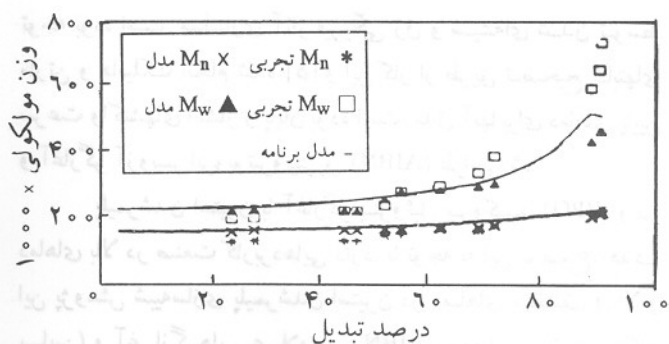


شکل ۴- تغییرات غلظت آغازگر نسبت به زمان برای پلیمر شدن توده استیرین به آغازگر AIBN در غلظتهای ۰/۰۱ M و ۰/۰۲۴ M.

طریق محاسبه بدست آورد نشان می‌دهد. تخریب آغازگر، واکنشی از درجه اول است که این موضوع در شکل ۴ برای غلظتهای ۰/۰۱ و ۰/۰۲۴ درصد وزنی آغازگر نسبت به مونومر نشان داده شده است. در شکل ۵ اوزان مولکولی متوسط وزنی و عددی نسبت به زمان رسم شده و افزایش اوزان مولکولی لحظه‌ای در ناحیه اثر ژل شدن و ثابت ماندن آن پس از این قسمت کاملاً مشهود است. این تغییرات برای اوزان مولکولی لحظه‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که پس از یک افزایش در اوزان مولکولی لحظه‌ای، به علت متوقف شدن فرایند، این کمیتها در حد صفر ثابت باقی می‌مانند. تغییرات PDI لحظه‌ای و متوسط نسبت به زمان در شکل ۷ و سرعت واکنش با زمان در شکل ۸ نشان داده شده است. در این نمودارها نیز عملکرد آثار ژل و شیشه‌ای شدن بر فرایند مشخص است. با استفاده از این اطلاعات می‌توان برای رسیدن به خصوصیات مورد نظر در محصول، فرایند و شرایط حاکم بر واکنش را تغییر داد تا به نتیجه مطلوب رسید.



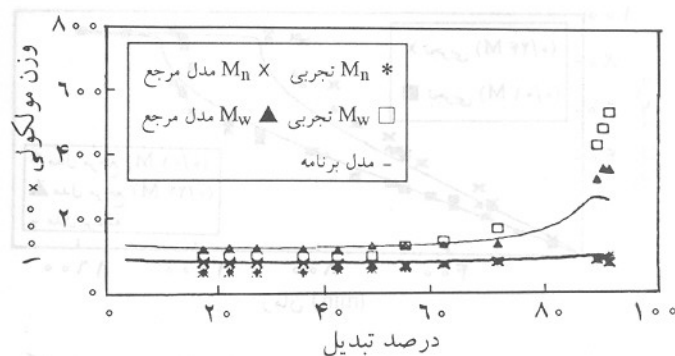
شکل ۵- نمودارهای تغییرات جرمهای مولکولی متوسط وزنی و عددی نسبت به زمان در پلیمر شدن توده استیرین در دمای ۶۰ °C و غلظت ۰/۰۱ M و ۰/۰۲۴ نسبت به آغازگر AIBN.



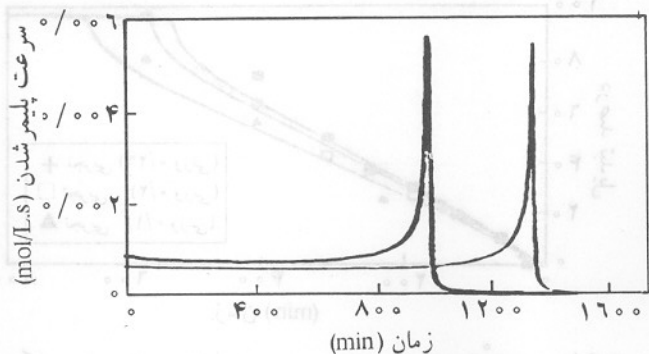
شکل ۲- مقایسه نتایج تجربی و مدل‌های برنامه و مرجع در دمای ۶۰ °C و غلظت ۰/۰۱ M نسبت به AIBN.

کم توافق بین نتایج تجربی و داده‌های حاصل از شبیه‌سازی بهتر است. اما، در مجموع توافق بین نتایج، بویژه داده‌های محاسباتی گزارش شده توسط مارتن و هامپلیک و شبیه‌سازی کنونی، قابل قبول است. شکلهای ۲ و ۳ معرف این گونه مقایسه‌ها بین نتایج اوزان مولکولی حاصل شده از روشهای یاد شده است. در اینجا نیز در درصد تبدیل زیاد مدل مارتن - هامپلیک برای متوسط وزن مولکولی وزنی مقادیر کمتری نسبت به نتایج تجربی ارائه می‌دهد، اما بین داده‌های محاسباتی که توسط مارتن / هامپلیک ارائه شده و نتایجی که در این تحقیق بدست آمده توافق خوبی ملاحظه می‌شود.

این مقایسه‌ها برای اطمینان از صحت شبیه‌سازی انجام شده‌اند. و همان طور که ملاحظه می‌شود، آثار ژل و شیشه‌ای شدن در نتایج کاملاً مشهود است. علاوه بر این، در سیستمهای پلیمر شدن خصوصیتی وجود دارد که در آزمایشگاه بطور کلی یا براحتی قابل اندازه‌گیری نیست، اما این خصوصیات را می‌توان به کمک مدل و داده‌های حاصل از آن بدست آورد و در آنها نیز آثار ژل و شیشه‌ای شدن قابل مشاهده و توجیه است. شکلهای ۴ تا ۸ اطلاعاتی از این گروه را که می‌توان از



شکل ۳- مقایسه نتایج تجربی و مدل‌های برنامه و مرجع در دمای ۶۰ °C و غلظت ۰/۰۱ M نسبت به AIBN.

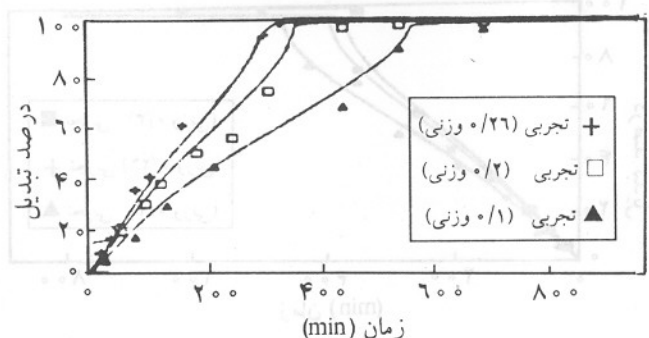


شکل ۸- نمودار سرعت واکنش پلیمر شدن توده استیرین با غلظت ۰/۰۲۴ و ۰/۰۱ M نسبت به آغازگر AIBN در دمای 90°C .

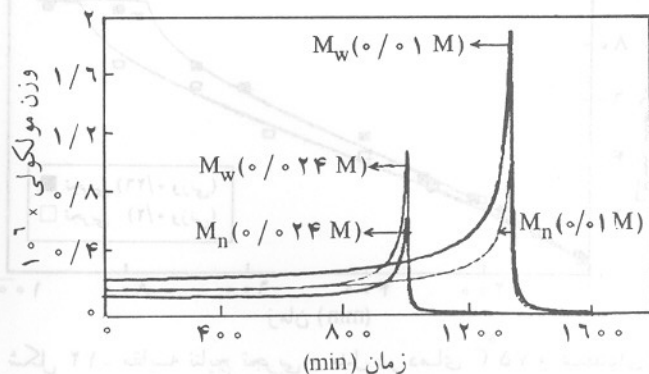
بطور کلی، در تمام شبیه‌سازیهایی که براساس پیشنهاد مارتن و هامیلک درخصوص مدلسازی پدیده‌های ژل و شیشه‌ای شدن صورت می‌گیرد، مقدار انحراف در درصد تبدیل زیاد بیشتر است که این انحراف نقص در مدلسازی است. از جمله دلایل این نقص را می‌توان موارد زیر ذکر کرد:

۱- دفع ناقص گرما از محیط واکنش، زیرا در این حالت دمای سیستم آن طور که انتظار می‌رود ثابت نیست و سرعت واکنش پایان و انتشار با آنچه در شرایط همدم، که از فرضهای مدل است، متفاوت است. این پیش‌بینی نادرست بر گرانیروی که عامل مهم و محدود کننده پدیده نفوذ است اثر می‌گذارد و عاملی برای انحراف می‌گردد.

۲- در تمام نقاط محیط واکنش دما کاملاً یکنواخت نیست، بنابراین در همه نقاط شرایط پلیمر شدن با آنچه انتظار می‌رود یکسان نیست و بطور موضعی سرعت واکنشهای پایان و انتشار و گرانیروی محیط تغییر می‌کند. نتیجه این اثر، تغییر جرم مولکولی، PDI، سرعتهای واکنش



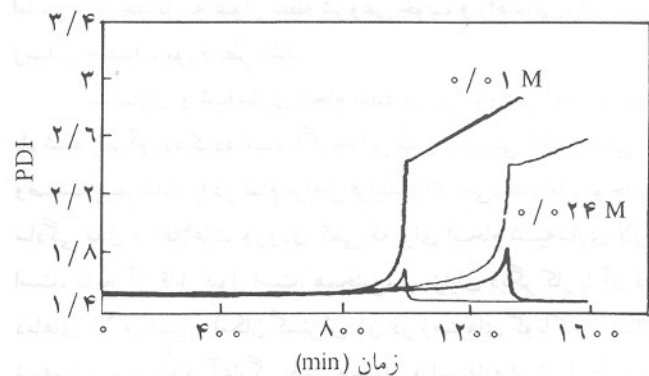
شکل ۹- مقایسه نتایج تجربی و مدل در دمای 90°C و غلظتهای: (الف) ۰/۱، (ب) ۰/۲ و (ج) ۰/۲۶ درصد وزنی نسبت به آغازگر بنزوتیل پروکسید.



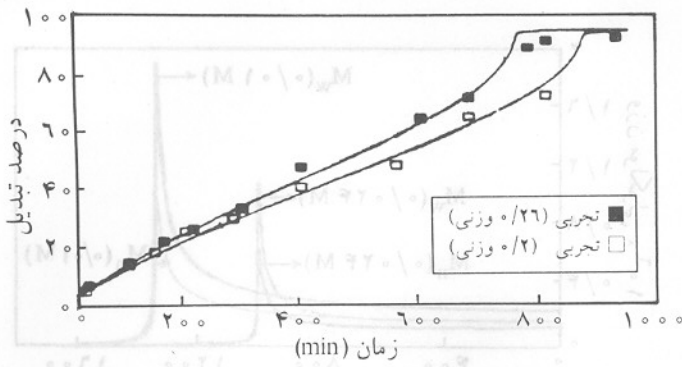
شکل ۶- نمودار تغییرات جرمهای مولکولی لحظه‌ای وزنی و عددی نسبت به زمان در پلیمر شدن توده استیرین با غلظت ۰/۰۲۴ و ۰/۰۱ M نسبت به آغازگر AIBN.

برای امتحان صحت مدل در شرایط دیگر تجربی با آغازگر بنزوتیل پروکسید، ابتدا واکنش پلیمر شدن توده استیرین در دماهای 85°C ، 80°C و 90°C و غلظتهای ۰/۱، ۰/۲، ۰/۲۶ و ۰/۳ درصد وزنی نسبت به آغازگر بنزوتیل پروکسید انجام شد. پلیمر شدن در آمپولهای شیشه‌ای بسته شده و زیر خلاء انجام گرفت و برای اندازه‌گیری درصد تبدیل روش وزن‌سنجی بکار گرفته شد. سپس، تغییرات درصد تبدیل برحسب زمان برای این واکنشها رسم و با نتایج مدل مقایسه شد [۱].

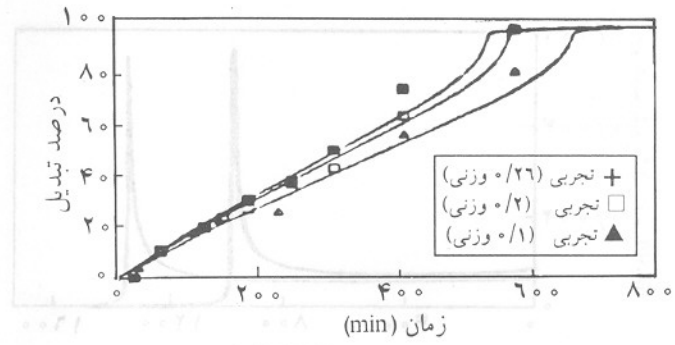
در شکلهای ۹ تا ۱۲ مقایسه‌ای بین نتایج تجربی و داده‌های مدل صورت گرفته است. همان طور که ملاحظه می‌شود، توافقی بین نتایج تجربی و مدل بطور نسبی در تمام قسمتهای منحنیها دیده می‌شود که در اینجا نیز توافق در بخش ابتدای آنها بیشتر است.



شکل ۷- نمودار تغییرات PDI لحظه‌ای و متوسط برحسب زمان در پلیمر شدن توده استیرین و در غلظتهای ۰/۰۲۴ و ۰/۰۱ M نسبت به AIBN.



شکل ۱۲- مقایسه نتایج تجربی و مدل در دمای 75°C و غلظتهای (الف) $0/2$ و (ب) $0/26$ درصد وزنی نسبت به آغازگر بنزوئیل پروکسید.

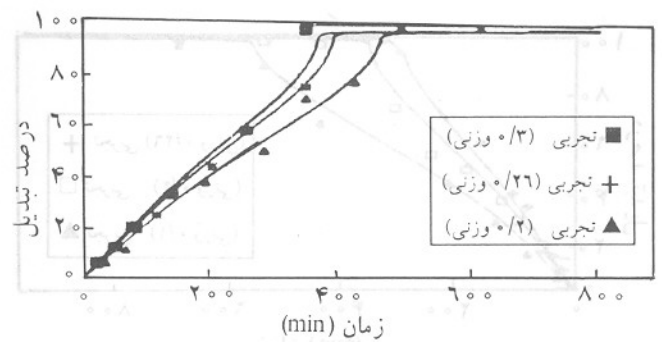


شکل ۱۰- مقایسه نتایج تجربی و مدل در دمای 85°C و غلظتهای (الف) $0/2$ ، (ب) $0/26$ و (ج) $0/3$ درصد وزنی نسبت به آغازگر بنزوئیل پروکسید.

و دیگر خصوصیات محیط است.

۳- در این مدل بازده آغازگر ثابت فرض می شود که این موضوع از یکسان در نظر گرفتن اثر قفسی حلال طی واکنش نتیجه می شود. اما، درواقع در اینجا نیز به دلیل تغییرات محیط واکنش، مانند گرانی، ثابت بودن بازده آغازگر، منطقی بنظر نمی رسد که این خود عاملی برای ایجاد انحراف بویژه در انتهای واکنش باشد.

یک منشا دیگر در ایجاد انحراف مشاهده شده، خطاهای موجود در روش وزن سنجی است که بویژه در انتهای واکنش ظاهر می شود. چون، نمونه ها جامد شده و وزن مولکولی زیادی دارند، بنابراین به سختی حل می شوند و در هنگام انحلال نیز امکان پیچیدن زنجیرها به دور هم زیاد است که در موقع رسوبگیری مقداری از مونومر و حلال در داخل پلیمر گیر می افتند و به هنگام خشک کردن نیز جدا نمی شوند. علاوه بر این، روش وزن سنجی ذاتاً دارای مقداری خطا و عدم صحت است.



شکل ۱۱- مقایسه نتایج تجربی و مدل در دمای 80°C و غلظتهای (الف) $0/2$ ، (ب) $0/26$ و (ج) $0/3$ درصد وزنی نسبت به آغازگر بنزوئیل پروکسید.

نتیجه گیری

یکی از روشهای بررسی فرایندها، مدلسازی و شبیه سازی آنهاست. از آنجا که در این نوع بررسی هدف در ارائه نظریه و بازسازی آنچه عملاً اتفاق می افتد است، بنابراین روشی بسیار مفید و کاربردی در بررسی فرایند است. چون، پس از رسیدن به یک نتیجه قابل اعتماد، امکان شبیه سازی و پیش بینی فرایند در شرایط مختلف دیگر نیز فراهم می آید در وقت و هزینه صرفه جویی بسیاری انجام می گیرد. از آنجا که در این گونه تحقیقات عوامل قابل مشاهده یا غیرقابل مشاهده یا آنها که بسختی قابل مشاهده اند در نظر گرفته می شوند، از این رو می توان به کمک شبیه سازی در هر لحظه میزان تغییرات این متغیرها را مشاهده و اثر آنها را بر فرایند و محصول نهایی بررسی کرد. مثالی از این گونه متغیرها در شبیه سازی کنونی مشاهده می شود. با مشخص بودن هدف می توان شرایط را طوری تغییر داد یا انتخاب کرد که به هدف نهایی دست یافت. اگرچه ممکن است این اطلاعات کاملاً در توافق با نتایج تجربی نباشد، اما می تواند حداقل به عنوان نقطه شروعی خوب و راهنمایی برای مسیر رسیدن به هدف مورد نظر باشد.

مدلسازی و شبیه سازی انجام شده در این پژوهش خصوصیات یاد شده را برآورده کرده است. اگرچه این مدل پیش بینی کاملاً دقیقی از وضعیت پلیمر شدن را در تمام مراحل فرایند ارائه نمی دهد، اما با توجه به سادگی مدل و اطلاعات ورودی کمی که برای انجام شبیه سازی لازم است، نتایج آن قابل قبول است. همچنین، از مزایای دیگر کار با آن در دماهای بالا و پایین و امکان گسترش آن در زمینه های گوناگون مثلاً شبیه سازی برای چند آغازگر بطور همزمان و استفاده از شرایط غیر همدمای درحین عمل است. این موارد می توانند موضوعاتی برای ادامه تحقیقات برای دستیابی به پلیمرهایی با شرایط عمل و خصوصیات فیزیکی ویژه باشند.

r_{dis}	سرعت واکنش تخریب آغازگر
r_i	سرعت واکنش آغاز زنجیر
r_p	سرعت واکنش انتشار
r_t	سرعت واکنش پایان
r_{tc}	سرعت واکنش انتقال زنجیر
S	حلال
T_g	دمای انتقال شیشه‌ای
$T_{g\infty}$	دمای انتقال شیشه‌ای در وزن مولکولی بینهایت
V_t	حجم کل
V_f	حجم آزاد
V_{fer}	حجم آزاد در نقطه بحرانی آغاز اثر شیشه‌ای شدن
V_{fer}	حجم آزاد در نقطه بحرانی آغاز اثر ژل شدن
Φ	رادیکال اولیه
$X = \frac{[M]_{\infty} - [M]}{[M]_0}$	درصد تبدیل
ϕ	فرکانس پرش
ϕ_p	فرکانس پرش مولکول کوچک
δ	فاصله پرش
δ_p	فاصله پرش مولکول کوچک
α_l	ضریب انبساط حالت مایع
α_g	ضریب انبساط حالت شیشه‌ای

مراجع

1. North, A.M.; *The collision Theory of Chemical Reactions in Liquids*; Wiley, New York, 1964.
2. Noyes R.M.; *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; Mark H.F.; Caylord N.G. and Bikales N.M. (Eds.), Wiley-Interscience; New York, 2, 796, 1965.
3. Achilias D.S. and Kiparssides C.; *Macromolecules*; 25, 3739, 1992.
4. Ito K.; *Polym. J.*; 16, 10, 761, 1984.
5. Marten F.L. and Hamielec A.E.; *J. Appl. Polym. Sci.*; 27, 489, 1982.
- ۶ - علی نیک اختر، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۷۶.

نشانه گذاری

A	ثابت
B	ثابت
C	حلال، آغازگر، مونومر و...
C_i	ثابت انتقال به آغازگر
C_m	ثابت انتقال به مونومر
C_s	ثابت انتقال به حلال
D_m	ضریب نفوذ مونومر
D_{mcr}	ضریب نفوذ بحرانی مونومر
D_p	ضریب نفوذ پلیمر
D_{per}	ضریب نفوذ بحرانی پلیمر
f	بازده آغازگر
I	آغازگر
k_c	ثابت سرعت واکنش پایان از طریق جفت شدن
k_d	ثابت سرعت واکنش پایان از طریق تسهیم نامتناسب
k_{dis}	ثابت سرعت واکنش تخریب آغازگر
k_i	ثابت سرعت واکنش آغاز زنجیر
k_p	ثابت سرعت واکنش انتشار
k_{po}	ثابت سرعت اولیه واکنش انتشار
$k_t = k_d + k_c$	ثابت سرعت واکنش پایان
k_{tc}	ثابت سرعت واکنش انتقال زنجیر
k_1, k_2, k_3	ثابت
k_{th}	ثابت سرعت آغاز گرمایی
M	مونومر
M_m	وزن مولکولی پلیمر تک توزیعی
M_n	وزن مولکولی متوسط عددی
M_w	وزن مولکولی متوسط وزنی
M_{wcr}	وزن مولکولی متوسط وزنی در نقطه آغاز اثر ژل شدن
P	پلیمر
Q	ثابت
R	زنجیرهای در حال رشد
r_c	سرعت واکنش پایان از طریق جفت شدن
r_d	سرعت واکنش پایان از طریق تسهیم نامتناسب