

Kinetics of High-Temperature Bulk Thermal Polymerization of Methyl Styrene

Mohammad Reza Jozaghkar¹, Farshid Ziaee^{1*}, Hamid Reza Heyran Ardakani¹,
Samaneh Ashenagar², and Mehrdad Jalilian¹

1. Department of Polymer Science, Faculty of Polymer Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-175, Tehran, Iran

Received: 26 November 2018, accepted: 30 June 2019

ABSTRACT

Hypothesis: Methyl styrene monomer is a styrene derivative, created by the methyl group(s) substituted on the benzene ring. Polymethyl styrene has similar properties as with polystyrene (PS) but a lower density and higher glass transition than PS. The knowledge of polymerization kinetics allows us to construct complex polymeric architectures with different polymerization techniques and controlling their polymerization conditions. The aim of this study is to study the kinetics of free radical polymerization of methyl styrene (64% meta- and 36% para-methyl styrene isomers) in the temperature range of 80-140°C, using second- and third-order thermal initiation models and moment equations.

Methods: All polymerization runs were carried out through the ampoule method. Bulk thermal polymerization of methyl styrene was established in the range of 80-140°C and conversions were measured gravimetrically. Modeling of methyl styrene polymerization was simulated by MATLAB and moment equations. Moment equations were obtained by using the polymerization reaction. The assumed models for the initiation step of polymerization included second- and third-order in the monomer.

Findings: The theoretical results obtained from both initiation methods showed good agreement with the experimental results acquired from the gravimetric method. Also, it was demonstrated that the third-order model has better adaptation with experimental results of conversion than the second-order model. The similar results were obtained for modeling of average molecular weights. It was revealed that the gel effect had stronger effect on the average molecular weight than monomer transfer. This effect was more significant for weight average molecular weight than number average molecular weight. On the other hand, an ideal polymerization model, with no gel effect assumptions and having the same rate constants throughout, does not make good agreement with the experimental results.

Keywords:

kinetics,
methyl styrene,
free radical polymerization,
bulk thermal polymerization,
modeling

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: f.ziaee@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Jozaghkar M.R., Ziaee F., Heyran Ardakani H.R., Ashenagar S., and Jalilian M., Kinetics of High-Temperature Bulk Thermal Polymerization of Methyl Styrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 225-238, 2019.

سینتیک پلیمر شدن توده گرمایی دما زیاد متیل استیرن

محمدرضا جوزق کار^۱، فرشید ضیایی^{۱*}، حمیدرضا حیران اردکانی^۱، سمانه آشناگر^۲، مهرداد جلیلیان^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی، صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۷/۹/۵، پذیرش: ۱۳۹۸/۴/۹

چکیده

فرضیه: مونومر متیل استیرن از مشتقات استیرن است که از قرارگرفتن گروه متیل روی گروه بنزنی یا وینیلی به وجود می آید. پلی (متیل استیرن) افزون بر خواص مشابه پلی استیرن دارای خواص ویژه از جمله چگالی کمتر و دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر نسبت به پلی استیرن است که محدوده دمای عملکردی آن را تحت تأثیر قرار می دهد. دانش سینتیک پلیمر شدن امکان ایجاد ساختار پیچیده با روش‌های مختلف پلیمر شدن را می دهد. هدف اصلی این مقاله بررسی سینتیک پلیمر شدن رایکالی آزاد متیل استیرن (۶۴٪ ایزومر متا و ۳۶٪ پارامتیل استیرن) با استفاده از مدل‌های مرتبه دوم و سوم و معادله‌های ممان در محدوده دمایی ۸۰-۱۴۰°C است.

روش‌ها: پلیمر شدن توده گرمایی متیل استیرن در محدوده دمایی ۸۰-۱۴۰°C با روش آمپول انجام شد. درصد تبدیل نمونه‌ها با روش وزن‌سنجی و متوسط وزن مولکولی از آزمون سوانگاری ژل تراوشی (GPC) محاسبه شد. مدل‌سازی پلیمر شدن متیل استیرن از حل معادله‌های ممان واکنش‌های موجود در پلیمر شدن با نرم‌افزار MATLAB، شبیه‌سازی شد. مدل‌های ارائه شده برای مرحله آغاز پلیمر شدن شامل دو بخش آغاز مرتبه سوم و دوم نسبت به مونومر بود.

یافته‌ها: نتایج نظری به دست آمده از هر دو روش آغاز، با نتایج تجربی به دست آمده با روش وزن‌سنجی انطباق قابل قبولی نشان داد. همچنین مشخص شد، مدل مرتبه سوم نسبت به مرتبه دوم انطباق‌پذیری بهتری دارد. نتایج مشابهی برای مدل‌سازی متوسط‌های وزن مولکولی به دست آمد. مشخص شد، اثر ژل نسبت به انتقال به مونومر مؤثرتر بوده و این اثر بر متوسط وزنی وزن مولکولی بیشتر از متوسط عددی وزن مولکولی بوده است. از سوی دیگر، مدل پلیمر شدن ایده‌آل که شامل حذف اثر ژل و ثابت در نظر گرفتن ثابت‌های سرعت است، انطباق خوبی با نتایج تجربی نشان نداد.

واژه‌های کلیدی

سینتیک،

متیل استیرن،

پلیمر شدن رایکالی آزاد،

پلیمر شدن توده گرمایی،

مدل‌سازی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

f.ziaee@ippi.ac.ir

مقدمه

خانواده استیرن ساده‌ترین و نیز جزء پرکاربردترین مواد آروماتیک وینیلی هستند. انواع مختلفی از مشتقات استیرن تاکنون معرفی شده‌اند که خواص و ساختار جدیدی دارند [۱-۳]. مشتقی که از قرارگیری گروه متیل روی حلقه بنزن یا گروه وینیل به وجود می‌آید، با عنوان متیل استیرن یا متیل تولوئن شناخته می‌شود. نمونه‌های تجاری متیل استیرن معمولاً دارای ۳۶٪ ایزومر پارا و ۶۴٪ ایزومر متا هستند.

خواص پلی (متیل استیرن) بسیار شبیه به خواص پلی استیرن به دلیل شرکت نکردن گروه متیل قرارگرفته روی حلقه بنزن در واکنش پلیمرشدن است. با وجود این، پلی (متیل استیرن) در مقایسه با پلی استیرن چگالی کمتری داشته که برای ساخت محصولات با وزن کمتر کاربرد دارد. افزون بر این، پلی (متیل استیرن) دماهای انتقال شیشه‌ای و کاربرد بیشتری نسبت به پلی استیرن دارد که ایمنی بیشتر و ذخیره‌سازی آسان‌تر آن را ممکن می‌سازد و باعث کاهش زمان پرشدن قالب، پرشدن کامل قالب و استحکام مذاب بیشتر می‌شود. مزیت دیگر پلی (متیل استیرن) نسبت به پلی استیرن خاصیت مقاومت بیشتر آن در برابر شعله یا تأخیراندازی شعله است [۴-۶].

شبکه‌ای شدن پلی (متیل استیرن) نسبت به پلی استیرن به دلیل خواص گرمایی بهتر آن، در معرض پرتو الکترونی یا گرمای طولانی آسان‌تر انجام می‌شود. این ویژگی به تبدیل شدن پلیمر از حالت گرمانرم به گرماسخت و در نتیجه خواص گرمایی بهتر و مقاومت بیشتر آن در برابر روغن منجر می‌شود. بنابراین به دلیل دست‌یابی به خواص ویژه، پژوهشگران پژوهش‌های گسترده‌ای را درباره متیل استیرن انجام داده‌اند. از این میان می‌توان به کنترل وزن مولکولی و نظم فضایی و خواص مکانیکی و رئولوژی پلی (متیل استیرن) در سال‌های اخیر اشاره کرد [۷-۱۱].

آیت و همکاران [۱۲] سنتز، بررسی و مطالعه سینتیک پلیمرشدن آلفا-متیل استیرن را با کاتالیزگر سدیم مونت موریلونیت گزارش کردند. آن‌ها در این کار اثر دمای واکنش، حلال، نسبت وزنی آغازگر به مونومر و زمان واکنش را روی درصد تبدیل و وزن مولکولی مطالعه کردند. افزون بر این، بررسی سینتیک واکنش نشانگر توان اول بودن سرعت پلیمرشدن نسبت به غلظت مونومر بود. سینتیک هیدروژن‌دار شدن آلفامتیل استیرن روی پالادیم-آلومینا را Meille و همکاران [۱۳] بررسی کرده و بیان کردند، هیدروژن‌دار شدن آلفامتیل استیرن روی پالادیم، به مقدار کم آب و پلیمرشدن جزئی حساس است. همچنین، سرعت زیاد واکنش موجب محدودیت‌های انتقال جرم می‌شود که علت اصلی نبود تطابق نتایج نظری با تجربی است. Phiong و همکاران پژوهش‌های مشابهی را در این زمینه انجام

دادند [۱۴]. Liao و همکاران [۱۵] سازوکار دیمشدن را در پلیمرشدن گرمایی آلفامتیل استیرن مطالعه کردند. مطالعات نشان داد، واکنش آغاز به‌وسیله واکنش دیلز-آلدر از دیمشدن دو آلفامتیل استیرن انجام می‌شود. مطالعات نشان داده است، برای پلیمرشدن استیرن و متیل استیرن با آغاز گرمایی، دو سازوکار آغاز مرتبه دوم و آغاز مرتبه سوم مونومر وجود دارد که اغلب آغاز مرتبه سوم در نظر گرفته می‌شود [۱۶، ۱۷].

به دلیل سرعت کم آغاز گرمایی، وجود مقادیر ناچیز اکسیژن می‌تواند باعث اختلال در واکنش و دشواری مطالعه آغاز گرمایی شود. اگر فرض شود، در سازوکارهای درجه سوم پارامترهای تنظیم‌پذیر وجود دارد، می‌توان نتیجه گرفت، سینتیک درجه سوم می‌تواند رفتار شبیه سینتیک درجه دوم نشان دهد. Sebastian و Biesenberger [۱۸] آثار درجه واکنش آغاز نسبت به مونومر بر خواص را توصیف کردند. اگر واکنش آغاز نسبت به مونومر از درجه دوم باشد، خواص مولکولی با پیشرفت واکنش تغییراتی را نشان نمی‌دهد و عامل آماری عامل ایجاد پراکندگی در وزن مولکولی است. هنگامی که آغاز از درجه سوم باشد، اثر مصرف مونومر بر واکنش آغاز بیشتر می‌شود. Chiantore و Hamielec [۱۹] پلیمرشدن گرمایی پارامتیل استیرن را در دماهای ۱۲۰، ۱۴۰ و ۱۶۰°C بررسی و بیان کردند، سازوکار واکنش آغاز گرمایی پارامتیل استیرن به مانند استیرن دارای محصول واسطه است. همچنین آن‌ها فرض کردند، مرحله آغاز از درجه سوم مونومر است. نتایج به‌دست‌آمده تطابق خوب این فرض با مدل ارائه‌شده را نشان داد. برای مدل‌سازی سینتیک با استفاده از معادله‌های ممان، آن‌ها فرض کردند، انتقال به محصول واسطه، دایمر و تریمر بسیار کم است و می‌توان از آن صرف‌نظر کرد و فقط انتقال به مونومر را در نظر گرفتند.

در کنار مطالعات گسترده انجام‌شده درباره پلیمرشدن پلی (متیل استیرن)، پژوهش‌های اندکی در زمینه مطالعه رفتار سینتیکی پلیمرشدن آن، به‌ویژه پلیمرشدن گرمایی (در دماهای بیش از ۱۲۰°C)، انجام شده است. بنابراین هدف اصلی این مقاله، بررسی رفتار سینتیکی پلیمرشدن توده گرمایی متیل استیرن (شامل مخلوطی از ایزومرهای پارا و متا) به کمک مدل‌های آغاز مرتبه دوم و سوم با استفاده از معادله‌های ممان است. در ضمن در پژوهش حاضر، محدوده دمایی گسترده‌تری برای پلیمرشدن متیل استیرن، به‌ویژه در دماهای کم، انجام شده است. بررسی انطباق‌پذیری مدل‌های ارائه‌شده بر مخلوط ایزومرهای متیل استیرن در دماهای گسترده‌تر از اهداف دیگری بوده که جزء نوآوری این پژوهش است.

تجربی

۱۱۰۰ ساخت شرکت Agilent، استفاده شد. حلال استفاده شده در این دستگاه THF، دما ۳۰°C و شدت جریان ۱ mL/min بود.

مواد

مونومر متیل استیرین (تشکیل شده از ۶۴٪ متامتیل استیرین و ۳۶٪ پارامتیل استیرین) با چگالی ۰/۸۹۳ g/cm³ از شرکت Merck آلمان تهیه شد. تولوئن (چگالی ۰/۸۷ g/cm³) کلروفرم (چگالی ۱/۴۹ g/cm³) و متانول (چگالی ۰/۷۹۱ g/cm³) هر سه از نوع صنعتی بودند.

دستگاهها و روشها

آماده سازی و خالص سازی نمونه

ابتدا مونومر متیل استیرین با محلول سدیم هیدروکسید ۵٪ و سپس آب مقطر شسته شد. سپس، از کلسیم کلرید برای خشک کردن مونومر استفاده شد. در ادامه، تقطیر در خلأ ۱۵۰ mbar و دمای ۴۰°C انجام و برای اطمینان از خلوص مونومر، از برش میانی آن استفاده شد.

پلیمر شدن

برای انجام پلیمر شدن در محدوده دمایی ۸۰-۱۴۰°C، از آمپول شیشه‌ای با طول ۱۹ cm، قطر ۶/۷۵ mm و ضخامت ۱/۹۰ mm استفاده شد. پس از آماده شدن آمپول، حدود ۲ تا ۴ g از مونومر با سرنگ به درون آمپول تزریق شد. برای انجام پلیمر شدن در محیط بدون اکسیژن، عملیات گاززدایی از مخلوط مونومر داخل آمپولها انجام شد. برای جداسازی کامل اکسیژن از محلول، این فرایند سه مرتبه تکرار و در انتها درب آمپول در خلأ به کمک شعله شیشه‌گری بسته شد. سپس، برای انجام پلیمر شدن تعداد ۶ تا ۱۰ آمپول (برای هر دما) داخل حمام روغن با دقت ۰/۱°C ± قرار داده شد. پیش از قراردادن آمپولها درون حمام، دمای آن روی دمای مدنظر تثبیت شد. برای محاسبه درصد تبدیل و بررسی سینتیک پلیمر شدن، آمپولها در زمانهای مختلف خارج و برای توقف پلیمر شدن به درون نیتروژن مایع انتقال داده شدند. گفتنی است، پلیمر شدن توده در دماهای ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰ و ۱۴۰°C انجام شد.

شناسایی

برای اندازه گیری درصد تبدیل، روش وزن سنجی با ترازوی دقیق (چهار رقم پس از اعشار) به کار گرفته شد. بدین منظور برای جداسازی پلیمر از مونومر باقی مانده از روش حلال-ضدحلال (کلروفرم-متانول) استفاده شد. رسوب حاصل با کاغذ صافی استخراج و درون گرم خانه خلأ به مدت ۲۴ h در دمای ۴۰°C خشک شد. برای اندازه گیری متوسط وزن مولکولی، از سوانگاری ژل تراوشی مدل

سازوکار و فرضیات واکنش پلیمر شدن گرمایی

سازوکار آغاز گرمایی برای مونومر استیرین را Mayo [۲۰] و نیز Hui و Hamielec ارائه کردند [۲۱]. برای پلیمر شدن گرمایی متیل استیرین می توان مراحل و واکنش های زیر را در نظر گرفت:

مرحله آغاز

مرحله آغاز را می توان بر اساس ترکیب سه مونومر با هم و تشکیل مراکز فعال یا ترکیب دو مونومر با هم و تشکیل مراکز فعال در نظر گرفت. به دلیل اینکه مونومرهای پارامتیل استیرین و متامتیل استیرین بسیار شبیه به هم و ترکیب درصد آنها در متیل استیرین ثابت است، می توان این پلیمر شدن را به روش هوموپلیمر شدن فرض کرد و در طرح واره و نیز واکنش های ارائه شده، فقط مونومر پارامتیل استیرین را نشان داد. سازوکار پیشنهادی برای مرحله آغاز در طرح ۱ آمده است. محصول واسطه (Q) بسیار ناپایدار است و با واکنش های ثانویه به سرعت به دایمر، تریمر و مونورادیکالها تبدیل می شود که به دلیل کوچک بودن مقادیر، صرف نظر کردنی است. همچنین، محصول واسطه نیز می تواند دستخوش واکنش های انتقال شود.

معادلات درصد تبدیل

آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر

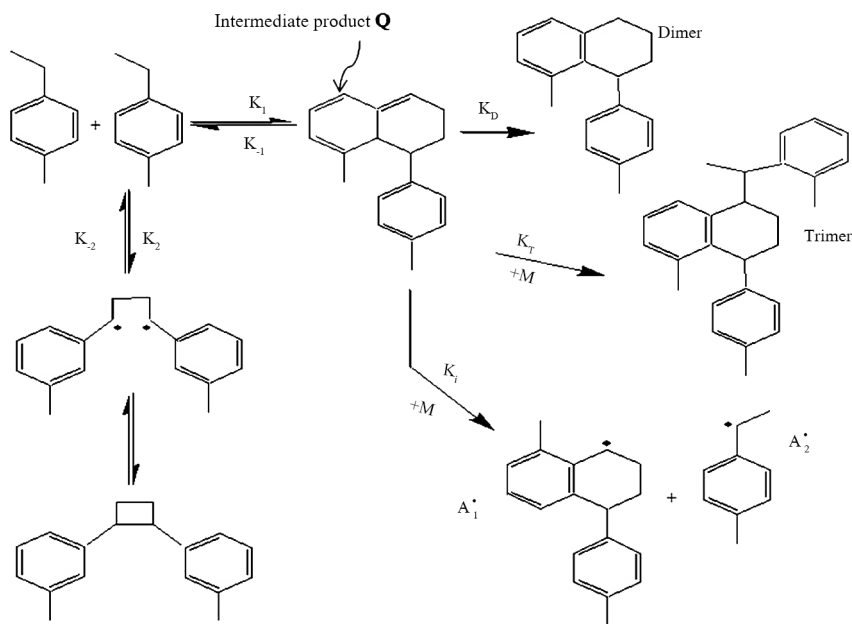
مصرف مونومر در مراحل آغاز و انتشار بوده که در مرحله انتشار بیشتر است. بنابراین فرض می شود، سرعت مصرف مونومر فقط بر اساس این مرحله می تواند بیان شود:

$$R_p = -\frac{dM}{dt} = k_p[M]R^* \quad (1)$$

برای به دست آوردن غلظت رادیکالها (R*) از فرضیه شبه حالت پایدار QSSA استفاده و سرعت آغاز مرتبه سوم با سرعت اختتام برابر قرار داده شد:

$$\begin{cases} R_i = 2k_i[M]^3 \\ R_t = k_{tc}[R]^2 \end{cases} R_i = R_t \rightarrow [R] = \left(\frac{2k_i[M]^3}{k_{tc}}\right)^{1/2} \quad (2)$$

با توجه به اینکه در پلیمر شدن رادیکالی یک پیوند دوگانه شکسته و یک پیوند کووالانسی جدید برقرار می شود، پلیمر شدن با کاهش حجم متناسب با پیشرفت واکنش، همراه است. برای اثر کاهش حجم از



طرح ۱- سازوکار پیشنهادی برای مرحله آغاز متیل استیرن و مشتقات آن.

Scheme 1. Postulated mechanism for initiation step of methyl styrene and its derivatives.

ضریب تغییر حجم طبق معادله (۳) استفاده شد:

$$\frac{dx}{dt} [M_0] \frac{V_0}{V} = -\frac{dM}{dt} \Rightarrow \frac{dx}{dt} \frac{[M_0]}{(1-\varepsilon x)} = -\frac{dM}{dt} \quad (7)$$

با قراردادن معادله‌های (۲)، (۵) و (۷) در معادله (۳) و انجام ساده‌سازی ریاضی، می‌توان معادله (۸) را برای محاسبه درصد تبدیل پلیمر شدن با آغاز گرمایی مرتبه سوم نسبت به مونومر به دست آورد:

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{2} \left(\frac{k_p}{k_{tc}} \right)^{1/2} [M_0]^{3/2} \frac{(1-x)^{5/2}}{(1-\varepsilon x)^{3/2}} k_d^{1/2} \quad (8)$$

آغاز مرتبه دوم نسبت به مونومر

اگر در بخش پیشین به جای معادله سرعت آغاز مرتبه سوم $(R_i = 2k_i[M]^3)$ معادله سرعت آغاز مرتبه دوم قرار داده شود، می‌توان به معادله درصد تبدیل برای آغاز مرتبه دوم نسبت به مونومر دست یافت. برای این کار غلظت رادیکال به شکل معادله (۹) محاسبه می‌شود:

$$R_i = R_t \rightarrow [R] = \left(\frac{2k_i[M]^2}{k_{tc}} \right)^{1/2} \begin{cases} R_i = 2k_i[M]^2 \\ R_t = k_{tc}[R]^2 \end{cases} \quad (9)$$

بنابراین، معادله نهایی (۱۰) برای محاسبه درصد تبدیل پلیمر شدن با آغاز گرمایی مرتبه دوم نسبت به مونومر به دست می‌آید:

$$\varepsilon = \frac{d_p - d_m}{d_m} \quad (3)$$

در این معادله، d_p و d_m به ترتیب چگالی پلیمر و مونومر است. فرض می‌شود، تغییرات حجم مخلوط واکنش به شکل رابطه خطی (۴) باشد:

$$V = V_0(1 - \varepsilon x) \quad (4)$$

با توجه به تعریف درصد تبدیل و با توجه به تغییرات حجم می‌توان نوشت:

$$M = M_0 \frac{(1-x)}{(1-\varepsilon x)} \quad (5)$$

با مرتب‌سازی معادله (۵)، می‌توان به معادله (۶) بر حسب V و V_0 رسید:

$$x = \frac{[M_0]V_0 - [M]V}{[M_0]V_0} = 1 - \frac{[M]V}{[M_0]V_0} \quad (6)$$

با مشتق‌گیری از معادله (۶) نسبت به زمان، معادله (۷) به دست می‌آید:

$$\frac{dR_1}{dt} = I + k_{fm}[M] \sum_{r=1}^{\infty} R_r + k_{fx}[X] \sum_{r=1}^{\infty} R_r + R_1(k_p[M] + k_{fm}[M]) - (16)$$

$$R_1 k_{fx}[X] - k_{fp} R_1 \sum_{r=1}^{\infty} P_r - k_{tc} R_1 \sum_{r=1}^{\infty} R_r + k_{fp} P_1 \sum_{r=1}^{\infty} R_r$$

$$\frac{dR_1}{dt} = k_p[M] \left(\sum_{r=1}^{\infty} R_{r-1} + \sum_{r=2}^{\infty} R_r \right) - \sum_{r=2}^{\infty} R_r (k_{fm}[M] + k_{fx}) \quad (17)$$

$$[X] + k_{fp}\mu_0 + k_{tc}\lambda_0 + k_{fp}\lambda_0 \sum_{r=2}^{\infty} P_r$$

با ساده‌سازی و طبق تعریف ممان، برای زنجیر زنده معادله‌های زیر به‌دست می‌آید:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{dR_1}{dt} + \frac{dR_2}{dt} + \dots + \frac{dR_r}{dt} = I - \lambda_0(k_{fx}[X] + k_{fp}\mu_0) - (18)$$

$$k_{tc}\lambda_0^2 + k_{fx}[X]\lambda_0 + k_{fp}\mu_0\lambda_0$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = \frac{dR_1}{dt} + 2 \frac{dR_2}{dt} + \dots + n \frac{dR_r}{dt} = I - k_p[X]\lambda_0 - \lambda_1(k_{fm}[X] + (19)$$

$$k_{fx}[X] + k_{fp}\mu_0) - k_{tc}\lambda_0\lambda_1 + k_{fm}[X]\lambda_0 + k_{fx}[X]\lambda_0 + k_{fp}\mu_1\lambda_0$$

$$(20)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = \frac{dR_1}{dt} + 2^2 \frac{dR_2}{dt} + \dots + n^2 \frac{dR_r}{dt} = I - \lambda_2(k_{fm}[X] + k_{fx}[X] + k_{fp}\mu_0) - (21)$$

$$-k_p[X](\lambda_1 + \lambda_2) - k_{tc}\lambda_0\lambda_2 + k_{fm}[M]\lambda_0 + k_{fx}[X]\lambda_0 + k_{fp}\mu_2\lambda_0$$

برای زنجیرهای مرده نیز معادله‌های ممان به شکل زیر به‌دست می‌آیند:

$$\frac{d\mu_0}{dt} = (k_{fm}[M] + k_{fx}[X]\lambda_0 + 0.5k_{tc}\lambda_0^2) \quad (21)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = (k_{fm}[M] + k_{fx}[X])\lambda_1 + k_{tc}\lambda_1\mu_0 - k_{tc}\lambda_0\lambda_1 \quad (22)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = (k_{fm}[M] + k_{fx}[X])\lambda_2 + k_{fp}(\lambda_0\mu_2 + \lambda_2\mu_0) + (23)$$

$$k_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_2^2)$$

توجه به این نکته حائز اهمیت است که در محیط پلیمر شدن، تغییر حجم وجود دارد و باید اثر آن در معادله‌های ممان در نظر گرفته شود. برای در نظر گرفتن اثر حجم، جمله $-\frac{\lambda_1}{V} \frac{dV}{dt}$ حاصل از محاسبات ریاضی، به سمت راست معادله‌های ممان افزوده می‌شود. فرض می‌شود، رابطه خطی زیر بین تغییر حجم و درصد تبدیل وجود دارد:

$$V = V_0(1 - \varepsilon x) \quad (24)$$

$$\frac{dV}{dt} = -\left(\frac{V_0 \varepsilon}{[M_0] + \varepsilon[M]} \right) + \frac{\varepsilon([M_0] - [M])}{[M_0] + \varepsilon[M]} \frac{dM}{dt} \quad (25)$$

$$\frac{dx}{dt} = \sqrt{2} \left(\frac{k_p^2}{k_{tc}} \right)^{1/2} [M_0] \frac{(1-x)^2}{(1-\varepsilon x)} k_d^{1/2} \quad (10)$$

با استفاده از معادلات (۸) و (۱۰) می‌توان درصد تبدیل پلیمر شدن با آغاز گرمایی را برای مونومرهای متیل استیرن و استیرن به‌دست آورد [۲۲-۳۰]. گفتنی است، در این مقاله از هر دو معادله برای محاسبه درصد تبدیل استفاده شد.

مدل‌سازی معادلات ممان

برای بررسی سینتیکی واکنش در تمام محدوده‌های درصد تبدیل و در دماهای زیاد، از معادله‌های ممان استفاده می‌شود. با استفاده از معادله‌های ممان می‌توان وزن مولکولی و توزیع آن را به‌دست آورد. برای دستیابی به معادله‌های ممان دو روش عمده استفاده مستقیم از معادله‌های سینتیک واکنش و استفاده از توابع کمکی و روابط ریاضی بی‌بعد وجود دارد. با توجه به یکسان‌بودن نتایج هر دو روش و آسانی روش اول، در این کار نیز از روش اول برای به‌دست‌آوردن معادله‌های ممان استفاده شد. در محیط پلیمر شدن زنجیرهای فعال (زنده) و زنجیرهای مرده پلیمر وجود دارند که ممان آن‌ها به ترتیب با λ_k و μ_k نشان داده و به شکل معادله‌های (۱۱) و (۱۲) تعریف می‌شوند:

$$\lambda_k = \sum_{r=1}^{\infty} r^k R_r \quad (11)$$

$$\mu_k = \sum_{r=1}^{\infty} r^k P_r \quad (12)$$

برای محاسبه متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و شاخص پراکندگی آن با استفاده از ممان، به شکل زیر عمل می‌شود:

$$\overline{M}_n = \frac{\lambda_1 + \mu_1}{\lambda_0 + \mu_0} \quad (13)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\lambda_2 + \mu_2}{\lambda_1 + \mu_1} M_m \quad (14)$$

$$PDI = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} = \frac{(\lambda_2 + \mu_2)(\lambda_0 + \mu_0)}{(\lambda_1 + \mu_1)^2} \quad (15)$$

همان‌طور که دیده می‌شود، برای بررسی سینتیک به معادله‌های ممان λ_0 و λ_1 نیاز است. R_r مربوط به زنجیرهای فعال و P_r مربوط به زنجیرهای مرده است. با استفاده از واکنش‌های مطرح‌شده توسط Chiantore و Hamielec [۱۹]، معادله‌های ممان به شکل زیر تعریف می‌شوند:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = 0 \rightarrow \lambda_2 = \frac{I + k_p[M](2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{fm}[M]\lambda_0}{k_{fm}[M] + k_{tc}\lambda_0} \quad (36)$$

در معادله‌های ممان، غلظت مونومر، $[M_0]$ ، برابر $7/594 \text{ mol/L}$ ، چگالی مونومر (d_m) برابر $0/8975 \text{ g/cm}^3$ و چگالی پلیمر (d_p) برابر $1/04 \text{ g/cm}^3$ است.

ثابت‌های سرعت به کاررفته در مدل‌سازی

همان‌طور که گفته شد، مونومر متیل استیرین استفاده‌شده در این کار، شامل ۶۴٪ ایزومر متامتیل استیرین و ۳۶٪ ایزومر پارامتیل استیرین بود. به دلیل نزدیک بودن خواص این دو ایزومر، پلیمر شدن گرمایی متیل استیرین به شکل هوموپلیمر شدن در نظر گرفته شد. در این کار از ثابت‌های سرعت به دست‌آمده برای پارامتیل استیرین توسط Chiantore و Hamielec [۱۹] استفاده شد. انتظار می‌رود، ثابت‌های سرعت استفاده‌شده، به خوبی در انطباق نتایج تجربی و مدل‌سازی عمل کنند که در بخش نتایج و بحث شرح داده شده است. ثابت‌های سرعت آغاز، رشد و اختتام استفاده‌شده در مدل‌سازی این کار به شکل زیر است:

$$k_i = 1.13 \times 10^4 \exp(-24560/RT) \left(\frac{1}{\text{m}^2 \text{s}} \right) \quad (37)$$

$$\frac{k_p}{k_{tc}^{1/2}} = 217 \exp(-6080/RT) \left(\frac{1^{1/2}}{\text{m}^{1/2} \text{s}^{1/2}} \right) \quad (38)$$

$$k_{tc} = 1.255 \times 10^9 \exp(-844/R) \left(\frac{1}{\text{g.mol.s}} \right) \quad (39)$$

در این معادله، دما بر حسب کلون و ثابت گازها بر حسب cal/mol.K است.

برای در نظر گرفتن اثر ژل از معادله تجربی ارائه‌شده توسط Hui و Hamielec [۲۱] استفاده شد (معادله ۴۰). در این معادله x درصد تبدیلی است که در آن اثر ژل آغاز می‌شود. وقتی اثر ژل رخ می‌دهد، ثابت سرعت اختتام از معادله (۴۰) پیروی می‌کند:

$$\frac{k_{tc}}{k_{tc_0}} = \exp(-2[A_1x + A_2x^2 + A_3x^3]) \quad (40)$$

گفتنی است، از ثابت‌های ژل ارائه‌شده توسط Chiantore و Hamielec [۱۹] استفاده شد. برای در نظر گرفتن اثر انتقال به مونومر و کوچک مولکول از معادله (۴۱) استفاده شد:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = \frac{\varepsilon}{[M_0] + \varepsilon[M]} \frac{dM}{dt} \quad (26)$$

تغییرات غلظت مونومر نیز با استفاده از واکنش‌های فرض شده به شکل زیر به دست می‌آید:

$$\frac{dM}{dt} = -(I + k_p[M] \sum_{r=1}^{\infty} R_r) = -(I + k_p[M]\lambda_0) \quad (27)$$

با صرف نظر از انتقال به پلیمر و مولکول X و نیز با در نظر گرفتن اثر کاهش حجم، معادله‌های نهایی ممان به شکل زیر محاسبه می‌شود:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = I - k_{tc}\lambda_0^2 - \frac{\lambda_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (28)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = I - k_p[M]\lambda_0 - \lambda_1(k_{fm}[M] + k_{tc}\lambda_0) + k_{fm}[M]\lambda_0 - \frac{\lambda_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (29)$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = I - k_p[M](2\lambda_1 - \lambda_0) - \lambda_2(k_{fm}[M] + k_{tc}\lambda_0) + k_{fm}[M]\lambda_0 - \frac{\lambda_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (30)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = k_{fm}[M]\lambda_0 + 0.5k_{tc}\lambda_0 - \frac{\mu_0}{V} \frac{dV}{dt} \quad (31)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = k_{fm}[M]\lambda_1 + k_{tc}\lambda_0\lambda_1 - \frac{\mu_1}{V} \frac{dV}{dt} \quad (32)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = k_{fm}[M]\lambda_2 + k_{tc}(\lambda_0\lambda_2 + \lambda_1^2) - \frac{\mu_2}{V} \frac{dV}{dt} \quad (33)$$

برای حل معادله‌های (۲۸) تا (۳۳) با استفاده از نرم‌افزار MATLAB و دستوره‌های ODE23 و ODE45 به شرط اولیه نیاز است. بنابراین، از شرایط اولیه QSSA استفاده شد. همچنین، به دلیل اینکه در لحظات اولیه پلیمر شدن تغییر حجم ناچیز است، از جمله تغییرات حجم برای محاسبه شرایط اولیه صرف نظر شد. با قراردادن ثابت‌های سرعت اولیه در معادله‌های ساده‌شده به وسیله فرضیه QSSA، ممان زنجیره‌های زنده و در پی آن با قراردادن ممان زنجیره‌های زنده در معادلات مربوط، ممان زنجیره‌های مرده به دست می‌آید. شرایط اولیه به دست‌آمده برای ممان‌های زنجیره‌های زنده به شکل زیر است:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = 0 \rightarrow \lambda_0 = \left(\frac{I}{k_{tc}} \right)^{1/2} \quad (34)$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = 0 \rightarrow \lambda_1 = \frac{I + [M]\lambda_0(k_p + k_{fm})^{1/2}}{k_{fm}[M] + k_{tc}\lambda_0} \quad (35)$$

نتایج و بحث

بررسی نتایج تجربی و مدل سازی

نتایج مربوط به درصد تبدیل و وزن های مولکولی اندازه گیری شده مربوط به دماهای ۸۰ و ۱۰۰°C و نیز ۱۲۰ و ۱۴۰°C به ترتیب در جدول های ۱ و ۲ آمده است. همان طور که مشخص است، دست یابی به درصد تبدیل زیاد در دماهای کم مشکل است. در زمان های یکسان، درصد تبدیل به دست آمده در دمای ۱۰۰°C تقریباً دو برابر درصد تبدیل به دست آمده در دمای ۸۰°C است که در ادامه به طور مفصل بحث شده است. شکل ۱ نتایج درصد تبدیل به دست آمده از روش های تجربی و مدل سازی به کمک مدل آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر (معادله ۸) را در محدوده دمایی ۸۰-۱۴۰°C نشان می دهد. نتایج نشانگر تطبیق بسیار خوب آغاز مرتبه سوم با نتایج تجربی حتی در درصدهای تبدیل زیاد است. در دماهای کم، اثر ژل بیشتر دیده شد که به دلیل زمان بیشتر پلیمر شدن در دماهای کم است [۳۱]. در دمای ۸۰°C نقطه ای که تفرع منحنی تغییر یافته است، به عنوان نقطه آغاز ژل شدن انتخاب شد. همچنین، انطباق نتایج تجربی و مدل سازی در نمودار شکل ۱ نشانگر صحیح بودن ضرایب سرعت و ضرایب ژل به کار رفته در مدل سازی است.

طبق نمودار شکل ۱، با افزایش دما شیب نمودارها ($k_t^{1/2}/k_p$) افزایش می یابد و در زمان کمتر می توان به درصدهای تبدیل بیشتر دست یافت. با توجه به منحنی درصد تبدیل در دمای ۸۰°C، برای دست یابی

$$\frac{k_{fm}}{k_p} = \frac{k_{fm0}}{k_p} + B_1x \Rightarrow c_m = c_{m0} + B_1x \quad (41)$$

$$k_{fm0} = 2.31 \times 10^6 \exp(-6377/T) \quad (42)$$

$$B_1 = -[1.8 \times 10^{-3} + 2.24 \times 10^{-6}(T - 393.12)] \log_{10} \left(\frac{473.12 - T}{202.5} \right)$$

جمله B_1x نشانگر انتقالات به کوچک مولکول ها نظیر مونومر یا محصول واسطه است. جمله B_1 با تطبیق نتایج تجربی و مدل سازی وزن مولکولی به دست می آید که به شکل معادله (۴۳) است:

$$B_1 = -[1.8 \times 10^{-3} + 2.24 \times 10^{-6}(T - 393.12)] \log_{10} \left(\frac{473.12 - T}{202.5} \right) \quad (43)$$

این معادله مشابه با مقدار B_1 گزارش شده برای پارامتیل استیرن است. انحراف اندک این نتایج احتمالاً به دلیل ترکیب دو ایزومر پارا و متا در این کار است. برای در نظر گرفتن اثر انتقال به محصول واسطه، از معادله نیمه تجربی Hui و Hamielec [۲۱] استفاده شد. شایان ذکر است، برای مشاهده اثر انتقال به محصول واسطه می توان از انتقال به مونومر صرف نظر کرد:

$$\frac{k_{fQ}}{k_p} = (c_{m0} + B_1x) \left(\frac{1 + \epsilon x}{[M_0](1 - x)} \right) \quad (44)$$

جدول ۱- نتایج درصد تبدیل و وزن های مولکولی پلی (متیل استیرن) سنتز شده به روش آغاز گرمایی در ۸۰ و ۱۰۰°C.

Table 1. Conversion and molecular weights results of poly(methyl styrene) synthesized via thermal initiation at 80 and 100°C.

100°C				80°C			
$M_w \times 10^5$ (g/mol)	$M_n \times 10^5$ (g/mol)	Conversion (%)	Time (min)	$M_w \times 10^5$ (g/mol)	$M_n \times 10^5$ (g/mol)	Conversion (%)	Time (min)
7.10	4.0	7.07	120	9.73	6.55	1.39	150
7.23	4.10	9.68	180	-	-	1.90	210
-	-	15.53	300	9.55	6.72	4.90	345
-	-	19.39	420	-	-	6.19	510
7.35	4.05	33.45	600	9.80	6.89	7.93	660
-	-	40.81	840	-	-	12.50	900
-	-	66.0	1440	-	-	16.85	1485
8.24	4.29	77.84	1920	-	-	26.69	1920
-	-	87.74	2880	9.85	6.68	37.74	2880
8.40	4.89	95.60	4320	9.64	6.70	55.62	4560

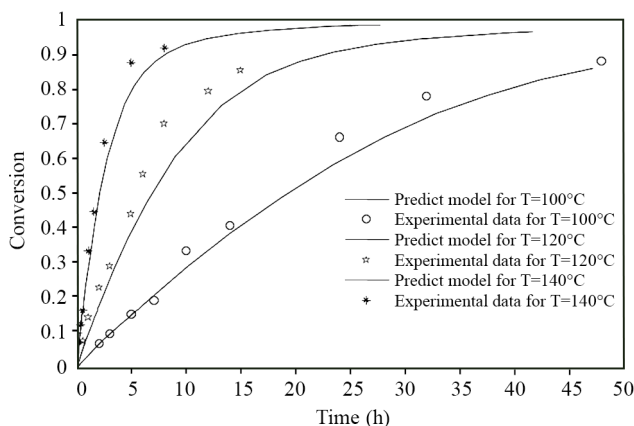
جدول ۲- نتایج درصد تبدیل و وزن‌های مولکولی پلی(متیل استیرن) سنتز شده به روش آغاز گرمایی در دماهای ۱۲۰ و ۱۴۰°C.

Table 2. Conversion and molecular weights results of poly(methyl styrene) synthesized via thermal initiation at 120 and 140°C.

140°C				120 °C			
$M_w \times 10^5$ (g/mol)	$M_n \times 10^5$ (g/mol)	conversion (%)	Time (min)	$M_w \times 10^5$ (g/mol)	$M_n \times 10^5$ (g/mol)	Conversion (%)	Time (min)
3.60	1.43	7.38	10	4.84	2.43	7.75	30
3.72	1.75	12.41	20	5.12	2.65	14.63	60
3.69	1.81	16.52	30	-	-	22.92	120
3.83	1.89	33.67	60	5.15	2.90	29.06	180
-	-	44.60	90	-	-	44.13	300
-	-	64.76	150	-	-	55.58	360
-	-	87.55	300	5.29	2.76	69.84	480
4.10	1.62	91.70	480	-	-	79.35	720
-	-	-	-	5.69	3.0	85.16	900

آزاد در درصدهای زیاد است [۳۲].

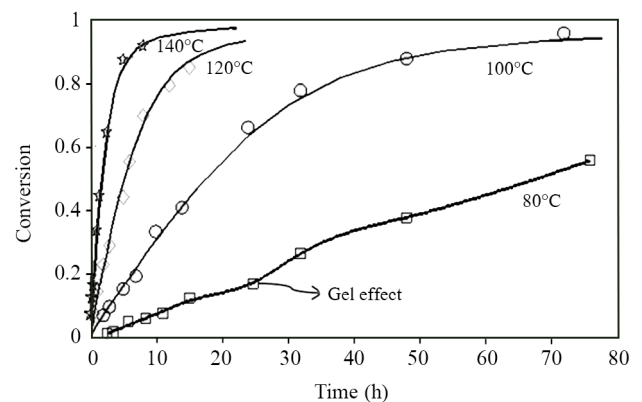
شکل ۲ نتایج تجربی و مدل‌سازی با مدل آغاز مرتبه دوم نسبت به مونومر (معادله ۱۰) را در دماهای ۱۰۰، ۱۲۰، و ۱۴۰°C نشان می‌دهد. دیده می‌شود، مدل آغاز مرتبه دوم نسبت به مونومر، نیز انطباق خوبی با نتایج تجربی دارد. از مقایسه نمودارهای شکل‌های ۱ و ۲ می‌توان نتیجه گرفت، مدل آغاز مرتبه سوم نسبت به مدل آغاز مرتبه دوم برای پلیمرشدن گرمایی متیل استیرن مطابقت بیشتری با نتایج تجربی



شکل ۲- منحنی‌های تبدیل-زمان تجربی و پیش‌بینی شده بر اساس مدل آغاز گرمایی مرتبه دوم برای پلیمرشدن متیل استیرن در دماهای مختلف.

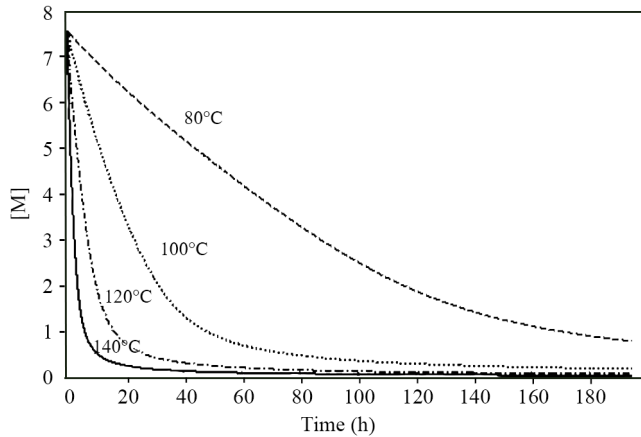
Fig. 2. Experimental and predicted conversion/time curves based on second-order thermal initiation model for polymerization of methyl styrene at different temperatures.

به درصد تبدیل ۵۵٪ تقریباً به ۷۵ h زمان نیاز است. بنابراین، به دلیل سرعت کم آغاز گرمایی در دماهای کم، استفاده از آغازگرهای شیمیایی در سامانه پلیمرشدن اجتناب‌ناپذیر است. همچنین دیده شد، در همه دماها افزایش زمان باعث افزایش درصد تبدیل می‌شود و برای رسیدن به درصد تبدیل ویژه، دماهای زیاد سرعت به مراتب بیشتری نسبت به دماهای کم دارند. در تمام منحنی‌های درصد تبدیل شیب در زمان‌های اولیه بیشتر بود و سپس به مقدار زیادی کاهش یافت که این موضوع به دلیل کاهش غلظت مونومر و غلظت رادیکال



شکل ۱- منحنی‌های تبدیل-زمان تجربی و پیش‌بینی شده بر اساس مدل آغاز گرمایی مرتبه سوم برای پلیمرشدن گرمایی متیل استیرن در دماهای مختلف.

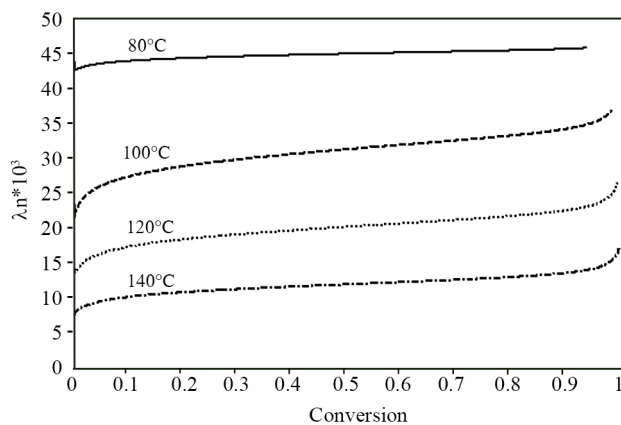
Fig. 1. Experimental and predicted conversion/time curves based on third-order thermal initiation model for polymerization of methyl styrene at different temperatures.



شکل ۵- منحنی‌های پیش‌بینی زمان-غلظت مونومر با مدل آغاز گرمایی مرتبه سوم برای پلیمر شدن متیل استیرین.

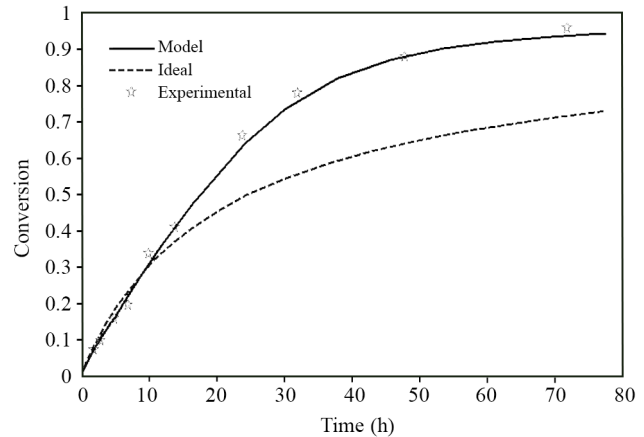
Fig. 5. Predicted monomer concentration/time curves by third-order thermal initiation model for polymerization of methyl styrene.

در شکل ۴ غلظت کلی رادیکال‌های موجود در پلیمر شدن گرمایی متیل استیرین، به ترتیب در محدوده دمایی $80-140^{\circ}\text{C}$ با استفاده از مدل آغاز مرتبه سوم رسم شده است. در دماهای کم، اثر ژل از سامانه پلیمر شدن بیشتر است و موجب می‌شود، در درصد‌های تبدیل زیاد (مانند $x=95/100$)، کاهش شیب منحنی غلظت رادیکال به مراتب نسبت به دماهای بیشتر بسیار کمتر باشد. این پدیده می‌تواند دلیلی بر بیشتر بودن وزن مولکولی و طول زنجیر در دماهای کم باشد [۳۴]. طبق شکل ۴ با افزایش دما، مقدار رادیکال تولیدی برای آغاز پلیمر شدن افزایش می‌یابد. همچنین کاهش غلظت رادیکال در همه



شکل ۶- طول زنجیر سینتیکی پیش‌بینی شده با مدل آغاز گرمایی مرتبه سوم و معادله‌های ممان.

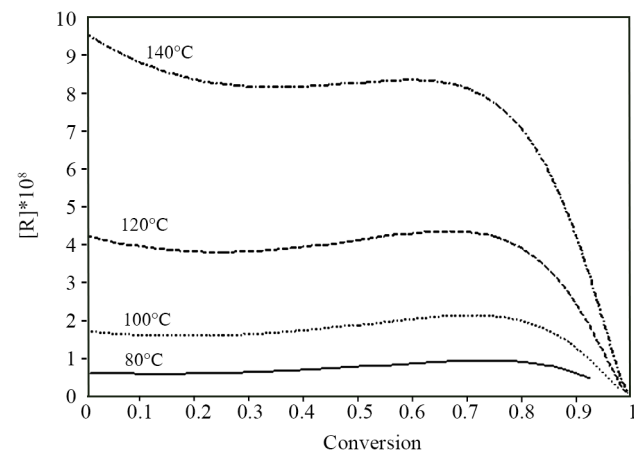
Fig. 6. Kinetic chain length predicted by third-order thermal initiation model and moment equations.



شکل ۳- مقایسه مدل‌های ایده‌آل و آغاز گرمایی مرتبه سوم در 100°C .

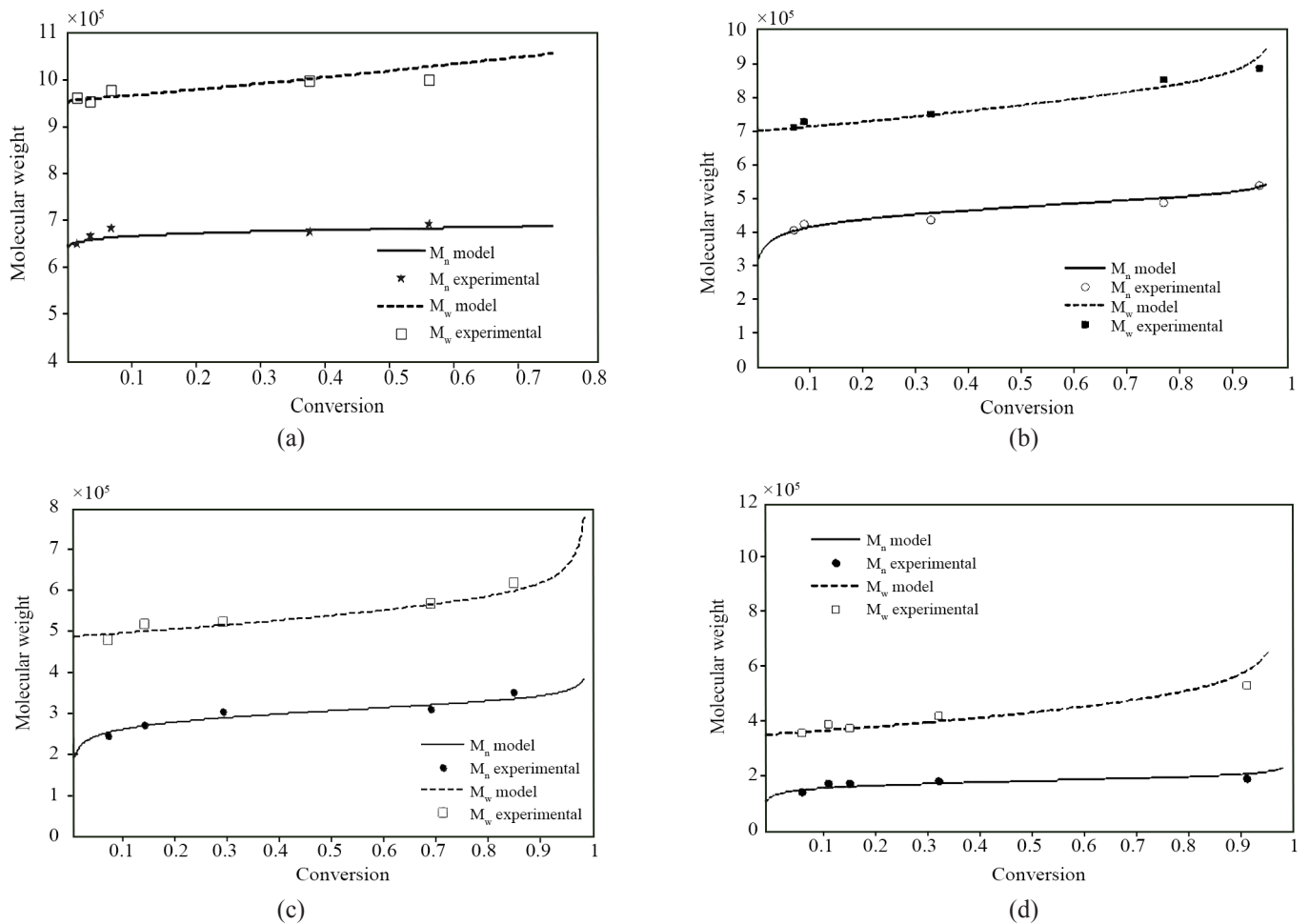
Fig. 3. Comparison of ideal model and third-order thermal initiation model at 100°C .

دارد. شکل ۳ مقایسه حالت ایده‌آل و مدل آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر را نشان می‌دهد. حالت ایده‌آل، حالتی فرض شد که اثر ژل از مدل‌سازی حذف و ثابت‌های سرعت، ثابت و برابر مقدار اولیه در نظر گرفته شد. طبق نمودار با فرض حالت ایده‌آل، مدل ایده‌آل مرتبه سوم ارائه شده قابلیت پیش‌بینی درست نتایج تجربی را به دلیل تغییر ثابت‌های سرعت طی پلیمر شدن در اثر پدیده ژل و انتقالات ندارد [۳۳]. بنابراین، حذف اثر ژل از معادله‌ها به دلیل اثر بر درصد تبدیل، وزن مولکولی و توزیع آن درست نیست.



شکل ۴- منحنی‌های پیش‌بینی غلظت کلی رادیکال‌ها بر حسب درصد تبدیل به وسیله مدل آغاز گرمایی مرتبه سوم در محدوده دمایی $80-140^{\circ}\text{C}$.

Fig. 4. Predicted radical concentration versus conversion by third-order thermal initiation model in the temperature ranges of $80-140^{\circ}\text{C}$.



شکل ۷- منحنی‌های وزن مولکولی-تبدیل تجربی و پیش‌بینی شده با مدل آغاز گرمایی مرتبه سوم در محدوده دمایی 80°C تا 140°C .
 Fig. 7. Measured and predicted molecular weight/conversion curves by third-order thermal initiation model in the temperature ranges $80-140^{\circ}\text{C}$.

می‌یابد. کاهش سریع غلظت مونومر در دماهای زیاد، به دلیل سرعت زیاد تولید رادیکال‌های آغازگر پلیمر شدن و مصرف سریع مونومرها به وسیله این رادیکال‌هاست.

طول زنجیر سینتیکی برای پلیمر شدن گرمایی متیل استیرن برحسب درصد تبدیل در دماهای $80-140^{\circ}\text{C}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. طبق انتظار با افزایش دما، طول زنجیر به دلیل کاهش وزن مولکولی کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل افزایش سرعت تولید رادیکال‌ها در دماهای بیشتر و تشکیل زنجیرهایی با طول کوتاه‌تر است. همچنین، در دماهای بیشتر اثر انتقالات و در نتیجه آن کوتاه شدن طول زنجیر افزایش می‌یابد.

شکل ۷ نتایج وزن مولکولی تجربی و پیش‌بینی شده با مدل را برای دماهای 80°C تا 140°C نشان می‌دهد. در این مدل برای حل معادلات اثر ژل و انتقال به مونومر از درصد تبدیل به دست آمده از

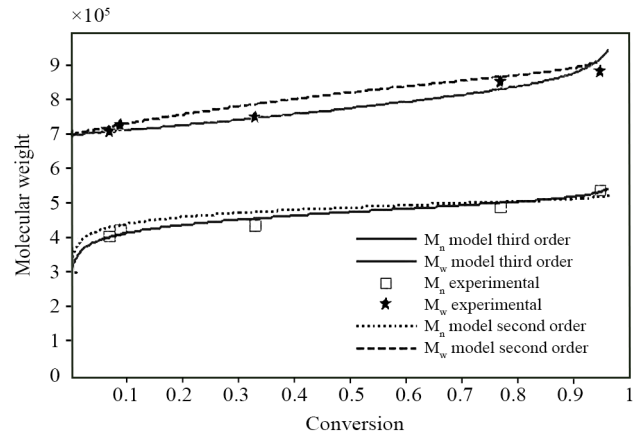
دماها در درصد‌های تبدیل زیاد رخ می‌دهد که این به دلیل افزایش درصد تبدیل، کاهش تعداد مونومرها و غلظت رادیکال است، زیرا رادیکال‌ها در مرحله آغاز پلیمر شدن مصرف می‌شوند. طبق نمودار، در درصد‌های تبدیل میانی، غلظت رادیکال‌ها تقریباً افزایش می‌یابد که این به دلیل اختتام کنترل‌شونده به وسیله واکنش‌های نفوذ نظیر اثر ژل است. طی فرایند پلیمر شدن گرمایی مقدار غلظت مونومر با افزایش زمان واکنش کاهش می‌یابد، زیرا مونومرها به وسیله رادیکال‌های تولیدشده در مرحله آغاز مصرف و به پلیمر تبدیل می‌شوند. شکل ۵ تغییرات غلظت مونومر با زمان واکنش برای پلیمر شدن گرمایی متیل استیرن را در دماهای $80-140^{\circ}\text{C}$ نشان می‌دهد. مدل ارائه شده در این نمودار طبق مدل آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر و معادلات ممان به دست آمده است. طبق نمودار، با افزایش دما شیب کاهش نمودار غلظت مونومر افزایش و در دماهای بیشتر، به سرعت کاهش

به انتقال به مونومر مؤثرتر است. در پی آن با پیشرفت واکنش، وزن مولکولی ثابت می ماند یا افزایش می یابد که این اثر بر وزن مولکولی وزنی بیشتر است. در شکل ۸ مدل آغاز مرتبه دوم و سوم نسبت به مونومر، در دمای 100°C برای وزن مولکولی مقایسه شدند. همان طور که دیده می شود، هر دو مدل انطباق خوبی با نتایج تجربی دارند. اما تطابق آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر با نتایج تجربی بیشتر است که می تواند برای پیش بینی وزن مولکولی در محدوده دمایی $80-140^{\circ}\text{C}$ استفاده شود.

مقادیر وزن مولکولی به دست آمده با مدل های ایده آل و ارائه شده به وسیله معادله های ممان (فرض مدل آغاز مرتبه سوم) برای پلیمر شدن گرمایی متیل استیرن (دمای 120°C) در شکل ۹، مقایسه شده است. طبق این شکل، وزن مولکولی پیش بینی شده با مدل ایده آل کمتر از وزن مولکولی پیش بینی شده با معادله های ممان و نتایج تجربی است. همچنین، اثر ژل بر متوسط وزن مولکولی وزنی بیشتر است. در پلیمر شدن رادیکالی اثر ژل با کاهش سرعت واکنش اختتام، وزن مولکولی را افزایش می دهد. پس از بروز پدیده ژل شدن، این اثر موجب پدیده خودشتاب دهی در واکنش های پلیمر شدن و افزایش وزن مولکولی می شود. این افزایش در دماهای کم بیشتر بوده که به دلیل زمان بیشتر پلیمر شدن در دماهای کم است.

نتیجه گیری

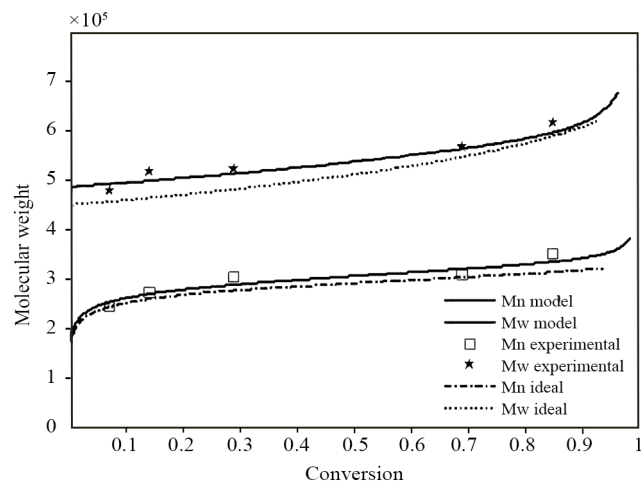
در این پژوهش، سینتیک پلیمر شدن رادیکالی آزاد متیل استیرن با آغاز گرمایی در دماهای مختلف بررسی و از معادله های ممان برای مدل سازی پلیمر شدن توده گرمایی آن بهره گرفته شد. نتایج نشان داد، هر دو نظریه آغاز مرتبه سوم و دوم نسبت به مونومر در پلیمر شدن گرمایی متیل استیرن یا پلیمر شدن گرمایی پارامتیل استیرن و متامتیل استیرن قابل استفاده است، اما طبق نتایج، مدل آغاز مرتبه سوم در مقایسه با مدل آغاز مرتبه دوم انطباق بهتری با نتایج درصد تبدیل به دست آمده از روش های وزن سنجی دارد. نتایج مشابهی برای وزن های مولکولی نیز دیده شد. همچنین نتایج مربوط به وزن مولکولی نشان داد، اثر ژل نسبت به انتقال به مونومر مؤثرتر است و این اثر بر وزن مولکولی وزنی بیشتر است. از طرفی، با توجه به انطباق مطلوب نتایج تجربی و مدل سازی می توان گفت، فرض انجام پلیمر شدن گرمایی متیل استیرن به شکل هوموپلیمر شدن، فرض درستی است. حالت ایده آل یعنی حذف اثر ژل و ثابت بودن ثابت های سرعت، مدل مناسبی برای انطباق درصد تبدیل به دست آمده از روش



شکل ۸ - مقایسه مدل های آغاز گرمایی مرتبه سوم و دوم نسبت به مونومر، برای پیش بینی وزن مولکولی در 100°C .

Fig. 8. Comparison of third-order and second-order thermal initiation models for prediction of molecular weight at 100°C .

آغاز مرتبه سوم نسبت به مونومر (معادله ۸) استفاده شد. همان طور که در این شکل دیده می شود، مدل ارائه شده با نتایج تجربی مطابقت خوبی دارد و فرضیات مدل، تقریباً درست بودند. گفتنی است، اثر ژل و انتقالات، اثر زیادی بر متوسط عددی وزن مولکولی (M_n) نداشته و بیشتر متوسط وزنی وزن مولکولی (M_w) را تحت تأثیر قرار می دهند. همچنین با توجه به شکل ۷ مشخص شد، متوسط وزن مولکولی عددی و وزنی، با افزایش درصد تبدیل، ثابت می ماند یا افزایش می یابد. نتیجه اینکه در دماهای $80-140^{\circ}\text{C}$ اثر ژل نسبت



شکل ۹ - مقایسه وزن مولکولی پیش بینی شده با مدل های ایده آل و ممان در 120°C .

Fig. 9. Comparison of predicted molecular weight by ideal and moment models at 120°C .

در مدت مشابه درصد تبدیل به ۹۰/۶۰ افزایش یافت. افزایش بیشتر دما به ۱۲۰ و ۱۴۰°C موجب دستیابی به درصدهای تبدیل زیاد در مدت زمان بسیار کمتری شد. همچنین، مدل‌سازی انجام‌شده با معادلات ممان دارای اعتبار مناسب برای پیش‌بینی اطلاعات سینتیکی پلیمرشدن گرمایی متیل استیرن بود. ثابت‌های ژل و جمله B_1 موجود در معادله اثر انتقال به مونومر با توجه به نتایج به‌دست‌آمده دارای اعتبار کافی بود. استفاده از روش آمپول نیز روش مناسبی برای بررسی سینتیک پلیمرشدن است و با این روش می‌توان در هر زمان و مرحله از پلیمرشدن، اطلاعات سینتیکی لازم را به‌دست آورد.

وزن‌سنجی و متوسط وزن مولکولی به‌دست‌آمده از GPC نبود. بدین دلیل که در پلیمرشدن گرمایی اثر ژل رخ می‌دهد و ثابت‌های سرعت دارای تابعیت دمایی هستند. فرض وجود تغییرات حجم در پلیمرشدن گرمایی متیل استیرن فرض درستی است. اثر ژل در دماهای کم اثر بسزایی بر سینتیک پلیمرشدن گرمایی دارد و در دماهای زیاد اثر واکنش‌های انتقال به‌خوبی مشهود بود. نتایج مربوط به وزن مولکولی نشانگر افزایش وزن مولکولی در محدوده دمایی ۸۰-۱۴۰°C با افزایش درصد تبدیل بود. گفتنی است در دمای ۸۰°C، زمان ۵۶ h، ۷۶ درصد تبدیل به ۵۲/۶۰ رسید، در حالی که با افزایش دما به ۱۰۰°C

مراجع

- Carraher Jr. C.E., *Introduction to Polymer Chemistry*, USA, CRC, Chapt. 7, 2017.
- Akira H., Goseki R., and Ishizone T., *Advances in Living Anionic Polymerization: From Functional Monomers, Polymerization Systems, to Macromolecular Architectures*, *Macromolecules*, **47**, 1883-1905, 2014.
- Braun C., Dohlen S., Ilg Y., Brodkorb F., Fischer B., Heindirk P., Kalbfleisch K., Richter T., Robers O., and Kreyenschmidt M., *Antimicrobial Activity of Intrinsic Antimicrobial Polymers Based on Poly((tert-butyl-amino)-methyl-styrene) Against Selected Pathogenic and Spoilage Microorganisms Relevant in Meat Processing Facilities*, *J. Antimicrob. Agents*, **3**, 2017. DOI: 10.4172/2472-1212.1000136
- Physical Properties of Polymers Handbook*, Mark J.E. (Ed.), New York, Springer, 2007.
- Hu S., Sun W., Fu J., Zhang L., Fan Q., Zhang Z., Wu W., and Tang Y., *Reactive Molecular Dynamics Simulations on the Thermal Decomposition of Poly(α -methyl styrene)*, *J. Mol. Model.*, **23**, 179-, 2017.
- Gies A.P., Ellison S.T., Vergne M.J., Orndorff R.L., and Hercules D.M., *MALDI-TOF/TOF CID Study of Poly(α -methylstyrene) Fragmentation Reactions*, *Anal. Bioanal. Chem.*, **392**, 627-642, 2008.
- Kempf M., Barroso V.C., and Wilhelm M., *Anionic Synthesis and Rheological Characterization of Poly(p -methylstyrene) Model Comb Architectures with a Defined and Very Low Degree of Long Chain Branching*, *Macromol. Rapid Comm.*, **31**, 2140-2145, 2010.
- Banerjee S., Paira T.K., and Mandal T.K., *Control of Molecular Weight and Tacticity in Stereospecific Living Cationic Polymerization of α -Methylstyrene at 0°C Using FeCl₃-Based Initiators: Effect of Tacticity on Thermal Properties*, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 1332-1344, 2013.
- Karim T.B. and McKenna G.B., *Unusual Surface Mechanical Properties of Poly(α -methylstyrene): Surface Softening and Stiffening at Different Temperatures*, *Macromolecules*, **45**, 9697-9706, 2012.
- Biryani F. and Demirelli K., *Characterization, Thermal Behavior, and Electrical Measurements of Poly[4-(2-bromoisobutyryl methyl) styrene]*, *Adv. Polym. Technol.*, **37**, 1994-2012, 2018.
- Kobayashi S., Kataoka H., Goseki R., and Ishizone T., *Living Anionic Polymerization of 4-(1-Adamantyl)- α -Methylstyrene*, *Macromol. Chem. Phys.*, **219**, 1700450, 2018.
- Ayat M., Belbachir M., and Rahmouni A., *Selective Synthesis, Characterization and Kinetics Studies of Poly(α -Methylstyrene) Induced by Maghnite-Na⁺ Clay (Algerian MMT)*, *Bull. React. Chem. Eng. Catal.*, **11**, 376-388, 2016.
- Meille V., de Bellefon C., and Schweich D., *Kinetics of α -Methylstyrene Hydrogenation on Pd/Al₂O₃*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1711-1715, 2002.
- Phiong H.S., Cooper C.G., Adesina A.A., and Lucien F.P., *Kinetic Modelling of the Catalytic Hydrogenation of CO₂-Expanded α -Methylstyrene*, *J. Supercrit. Fluid.*, **46**, 40-46, 2008.
- Liao C., Duh Y., Shu C., and Tzeng J., *Novel Determination of the Dimerization Mechanism for Thermal Polymerization of*

- α -Methylstyrene, *J. Therm. Anal. Calorim.* **83**, 75-78, 2006.
16. Patel H., Ein-Mozaffari F., and Dhib R., CFD Analysis of Mixing in Thermal Polymerization of Styrene, *Comput. Chem. Eng.*, **34**, 421-429, 2010.
 17. Russell K. and Tobolsky A., Thermal Initiation of Styrene Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5052-5054, 1953.
 18. Biesenberger J.A. and Sebastian D.H., *Principles of Polymerization Engineering*, New York, John Wiley and Sons, Chapt. 2, 1983.
 19. Chiantore O. and Hamielec A., Thermal Polymerization of Methyl Styrene at High Conversions and Temperatures, *Polymer*, **26**, 608-614, 1985.
 20. Mayo F.R., Chain Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals, *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2324-2329, 1943.
 21. Hui A.W. and Hamielec A.E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749-769, 1972.
 22. Mahdavian A.R. and Zandi M., Thermal and Kinetic Study of Radical Polymerization I. Melt State Bulk Polymerization of Acrylamide by DSC, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2335-2340, 2003.
 23. Mahdavian A.R., Abdollahi M., and Bijanzadeh H.R., Kinetic Study of Radical Polymerization. III. Solution Polymerization of Acrylamide by ¹H-NMR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2007-2013, 2004.
 24. Buback M., Kowollik C., Kurz C., and Wahl A., Termination Kinetics of Styrene Free-Radical Polymerization Studied by Time-Resolved Pulsed Laser Experiments, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 464-469, 2000.
 25. Beuermann S., Buback M., Hesse P., Junkers T., and Lacík I., Free-radical Polymerization Kinetics of 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonic Acid in Aqueous Solution, *Macromolecules*, **39**, 509-516, 2006.
 26. Mortamet A.C. and Pethrick R.A., Redox Initiated Free Radical Polymerization of 4-Methylstyrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1539-1547, 2012.
 27. Cavin L., Rouge A., Meyer T., and Renken A., Kinetic Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Initiated by the Bifunctional Initiator 2,5-Dimethyl-2, 5-Bis (2-ethyl hexanoyl peroxy) Hexane, *Polymer*, **41**, 3925-3935, 2000.
 28. Benbachir M. and Benjelloun D., Investigation of Free Radical Polymerization Using Diperoxyesters as Bifunctional Initiators, *Polymer*, **42**, 7727-7738, 2001.
 29. Mao R. and Huglin M.B., A New Linear Method to Calculate Monomer Reactivity Ratios by Using High Conversion Copolymerization Data: Terminal Model, *Polymer*, **34**, 1709-1715, 1993.
 30. Travas-Sejdic J. and Eastal A., Study of Free-Radical Copolymerization of Acrylamide with 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propane Sulphonic Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 619-628, 2000.
 31. Selvaraj V., Sakthivel P., and Rajendran V., Effect of Ultrasound in the Free Radical Polymerization of Acrylonitrile under a New Multi-Site Phase-Transfer Catalyst-A Kinetic Study, *Ultrason. Sonochem.*, **22**, 265-271, 2015.
 32. Qiu L., Wang K., Zhu S., Lu Y., and Luo G., Kinetics Study of Acrylic Acid Polymerization with a Microreactor Platform, *Chem. Eng. J.*, **284**, 233-239, 2016.
 33. Mastan E., Li X., and Zhu S., Modeling and Theoretical Development in Controlled Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **45**, 71-101, 2015.
 34. Husain A. and Hamielec A.E., Thermal Polymerization of Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1207-1223, 1978.