

## Effective Parameters on Reaction Kinetics and Particle Size in the Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of Graphite

Morteza Nasiri<sup>1,2\*</sup>, Farhang Abbasi<sup>1,2</sup>, and Naser Harasi<sup>3</sup>

1. Institute of Polymeric Materials, 2. Faculty of Polymer Engineering; Sahand University of Technology, Postal Code 5331817634, Tabriz, Iran
3. Research and Development Center, Tabriz Petrochemical Complex, Postal Code 5197133377, Tabriz, Iran

Received: 23 February 2020, accepted: 9 June 2020

### ABSTRACT

**Hypothesis:** suspension polymerization of styrene in the presence of graphite was carried out. The polymerization reaction kinetics was investigated to gain better insight into manipulating process parameters. The particle size distribution and thermal conductivity of the foams were studied by considering different parameters.

**Methods:** Product characterization and the reaction thermal kinetics were evaluated using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry analysis (TGA), particle size distribution and thermal conductivity measurements. The effect of graphite and initiator concentration on the reaction kinetics was investigated.

**Findings:** The results showed that the graphite profoundly reduced the rate of reaction and consequently caused instability in the suspension. By manipulating the process variables such as increasing the amount of stabilizers (1 to 2%) and initiator (up to 0.6% by wt), their frequency and injection time, the polymerization of styrene in the presence of graphite was done. The beads were spherical and the superfine (less than 420  $\mu\text{m}$ ) proportion of the product was less than 5%. Through the pre-expansion process, the beads were expanded and the cell structure was uniform. The pentane content of the beads was sufficient (~7% by wt) to successfully sinter the pre-expanded beads in the final molding process. Final foams had 0, 1 and 1.5% graphite. By increasing the graphite content, the thermal conductivity of the foams was decreased. Graphite-containing foams were better thermal insulators than conventional expandable polystyrene. Therefore, for a specific thermal duty, a smaller amount of graphite-containing expandable polystyrene rather than conventional polystyrene is required and consequently, the total cost of the insulation is reduced.

#### Keywords:

expandable polystyrene,  
graphite,  
thermal insulation,  
in-situ polymerization,  
reaction kinetics

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m\\_nasiri@sut.ac.ir](mailto:m_nasiri@sut.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Nasiri M., Abbasi F., and Harasi N., Effective Parameters on Reaction Kinetics and Particle Size in the Suspension Polymerization of Styrene in the Presence of Graphite, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 137-146, 2020.

# عوامل مؤثر بر سینتیک واکنش و اندازه ذره در پلیمرشدن تعلیقی استیرن در مجاورت گرافیت

مرتضی نصیری<sup>۱\*</sup>، فرهنگ عباسی<sup>۲،۱</sup>، ناصر هراثی<sup>۳</sup>

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴: ۱- پژوهشکده مواد پلیمری، ۲- دانشکده مهندسی پلیمر

۳- تبریز، مجتمع پتروشیمی تبریز، واحد طرح و توسعه، کد پستی ۵۱۹۷۱۳۳۳۷۷

دریافت: ۱۳۹۸/۱۲/۴، پذیرش: ۱۳۹۹/۳/۲۰

## چکیده

**فرضیه:** پلیمرشدن تعلیقی استیرن در مجاورت ذرات گرافیت انجام شد. برای درک بهتر فرایند و تنظیم عامل‌های آن، سینتیک گرمایی واکنش پلیمرشدن بررسی شد. اثر عامل‌های مختلف فرایند بر توزیع اندازه دانه‌ها ارزیابی و مقدار رسانندگی گرمایی اسفنج‌های حاصل مطالعه شد. **روش‌ها:** شناسایی محصول و سینتیک گرمایی واکنش پلیمرشدن با آزمون‌های گرماسنجی تفاضلی پویایی (DSC)، گرماوزن‌سنجی (TGA) و اندازه‌گیری توزیع اندازه ذره و رسانندگی گرمایی ارزیابی شد. اثر غلظت گرافیت و آغازگر بر سینتیک واکنش بررسی شد. **یافته‌ها:** نتایج نشان داد، با وجود ذرات گرافیت سرعت واکنش پلیمرشدن رادیکال آزاد به شدت کم شده و این موضوع موجب ناپایداری سامانه تعلیق و مانع از تولید محصول مناسب می‌شود. با تنظیم متغیرهای فرایند مانند افزایش مقدار پایدارکننده‌ها (۱ تا ۲٪) و آغازگر (تا ۰/۶٪ وزنی)، دفعات و زمان تزریق آن‌ها، پلیمرشدن استیرن در مجاورت گرافیت انجام شد. دانه‌ها کاملاً کروی و بسیار ریز (کمتر از ۴۲۰ μm) کمتر از ۵٪ نسبت به محصول بودند. دانه‌های انبساط‌یافته طی فرایند پیش‌انبساط ساختار سلولی یکنواختی داشتند. مقدار پنتان باقی‌مانده درون دانه‌های پیش‌انبساط‌یافته به اندازه کافی (حدود ۷٪ وزنی) بود تا در مرحله انبساط نهایی، قالب‌های اسفنج دارای جوش‌خوردگی مناسبی باشند. اسفنج‌های نهایی دارای ۱، ۰ و ۱/۵٪ گرافیت بودند. مقدار رسانندگی گرمایی اسفنج‌های دارای گرافیت با افزایش مقدار گرافیت کاهش یافت. در نتیجه، اسفنج‌های دارای گرافیت در مقایسه با پلی‌استیرن انبساط‌یافته معمولی، عایق‌های گرمایی بهتری بودند. بنابراین برای کار ویژه گرمایی، به مقدار کمتری از پلی‌استیرن انبساط‌یافته دارای گرافیت نسبت به پلی‌استیرن معمولی نیاز است، در نتیجه هزینه کل عایق کاهش می‌یابد.

## واژه‌های کلیدی

پلی‌استیرن انبساط‌یافته،

گرافیت،

عایق گرمایی،

پلیمرشدن درجا،

سینتیک واکنش

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

## مقدمه

اسفنج‌های پلی استیرن انبساط‌یافته (expandable polystyrene, EPS) در زمینه‌های مختلف مانند عایق‌های گرمایی یا ساختمان‌سازی استفاده می‌شوند. اسفنج‌های نهایی با انبساط دانه‌های EPS دارای عامل انبساطی پنتان (یا مخلوطی از پنتان و ایزومرهای آن) داخل قالب و با جوش خوردن دانه‌ها به یکدیگر تهیه می‌شوند. در پلیمرشدن تعلیقی، واکنش درون قطره‌های مونومر انجام می‌شود. این قطره‌ها به آرامی به قطره‌های چسبناک مونومر-پلیمر و در نهایت به دانه‌های پلیمری سخت تبدیل می‌شوند [۱]. با افزایش گرانیوی اندازه دانه‌ها افزایش می‌یابد [۲]. توزیع اندازه دانه‌ها یکی از عامل‌های مهمی بوده که کنترل‌کننده بسیاری از ویژگی‌های محصول مانند زمان نگه‌داری، فراورش‌پذیری، ورود عامل انبساط‌کننده و استحکام مکانیکی است [۳]. توزیع اندازه دانه‌ها نتیجه فرایند پیچیده شکست و به هم پیوستگی قطره‌ها طی زمان پلیمرشدن است. این فرایند متأثر از عامل‌هایی مانند نوع و غلظت عامل تعلیق، نوع پره و سرعت همزن، نوع و غلظت آغازگر، شکل و اندازه راکتور، نسبت مونومر به آب و دمای واکنش است [۴]. بعضی از عوامل پایدارکننده مانند پلی(وینیل‌الکل)، پلی(وینیل‌پیرولیدین) و هیدروکسی‌اتیل سلولوز [۵] درون آب حل می‌شوند. بعضی دیگر مانند کلسیم فسفات، منیزیم کربنات و تری‌کلسیم فسفات درون آب پخش می‌شوند [۶]. اگر توازن میان بعضی از متغیرهای فرایند به هم بخورد، پایداری سامانه تعلیق از بین رفته و محصول کروی تولید نمی‌شود [۷]. کارهای زیادی در زمینه بررسی عامل‌های مؤثر بر توزیع اندازه دانه‌ها در پلیمرشدن تعلیقی انجام شده است [۸-۱۱]. همچنین با استفاده از شبیه‌سازی فرایند، پیش‌بینی توزیع اندازه دانه‌ها و روند تکاملی آن بررسی شده است [۱۲-۱۵]. سینتیک پلیمرشدن نقش مهمی در توزیع اندازه دانه‌ها دارد و اثر عامل‌های مختلف مانند نوع آغازگر بر سینتیک پلیمرشدن استیرن بررسی شده است [۱۶-۱۹].

برای ایجاد ویژگی‌های خاص در پلیمرهای استیرنی انبساط‌یافته می‌توان از افزودنی‌هایی مانند بازدارنده‌های اشتعال [۲۰]، هم‌افزای بازدارنده‌های اشتعال، ضدالکتریسیته ساکن، پایدارکننده‌ها، رنگ‌دانه‌ها، روان‌کننده‌ها، پرکننده‌ها و موادی استفاده کرد که هنگام پیش‌انبساط خاصیت ضدچسبندگی به دانه‌ها می‌دهند. گرافیت فلسی خواص عالی همچون رسانندگی الکتریکی، پایداری گرمایی، روان‌کنندگی، پایداری شیمیایی و بازتاب زیرقرمز دارد [۲۱]. یکی از روش‌های کاهش رسانندگی گرمایی EPS، وارد کردن گرافیت در EPS است که با کاهش انتقال گرمای تابشی، به‌طور مؤثری عمل می‌کند. از سوی دیگر، پایداری گرمایی اسفنج نیز افزایش چشمگیری می‌یابد [۲۲، ۲۳]. با استفاده از این

فناوری رسانندگی ماده حدود ۲۰٪ کاهش می‌یابد و برای دستیابی به عایق‌بندی یکسان در مقایسه با EPS، به کمتر از نصف ماده خام نیاز است. به دلیل نبود سازگاری مناسب افزودنی‌هایی مانند گرافیت [۲۴]، آهن اکسید و مونت‌موریلونیت با استیرن، افزودن این مواد به‌طور کلی به کاهش پایداری سامانه تعلیق منجر می‌شود [۲۵-۲۷].

هدف این پژوهش سنتز درجای EPS دارای گرافیت از راه پلیمرشدن تعلیقی است تا با استفاده از ذرات گرافیت و بازتابش امواج الکترومغناطیس، رسانندگی گرمایی اسفنج کاهش یابد. با توجه به دانش نویسندگان نسبت به این موضوع، تا به حال مطالعه‌ای در این زمینه منتشر نشده است. در گام اول، سینتیک واکنش پلیمرشدن استیرن در مجاورت گرافیت بررسی شد تا درک بهتری نسبت به عامل‌های مؤثر بر پایداری تعلیق و کنترل اندازه دانه‌ها حاصل شود. بدین منظور، اثر نسبت‌های گرافیت و آغازگر به مونومر بر سینتیک واکنش پلیمرشدن بررسی شد تا بتوان با تنظیم متغیرهای مختلف بر ناپایداری حاصل از وجود گرافیت غلبه کرد و محصول با توزیع اندازه دانه‌های مطلوب و پراکنش مناسب ذرات گرافیت به دست آید.

## تجربی

## مواد

مونومر استیرن (St) با خلوص بیش از ۹۹٪، بنزوئیل پراکسید (BPO) با خلوص ۷۵٪ (دارای ۲۵٪ رطوبت)، گرافیت (بیش از ۹۹/۵٪ ذرات کوچک‌تر از ۵۰ μm)، پلی(وینیل‌الکل)، PVA، با درجه آبکافت بیش از ۸۵٪ و وزن مولکولی متوسط وزنی حدود ۲۰۰۰۰۰، سدیم هیدروکسید (۱۰۰٪-۹۹٪)، حلال‌های کلروفرم (بیش از ۹۹٪) و متانول (بیش از ۹۹/۵٪) از شرکت Merck تهیه شدند. پنتان و تری‌کلسیم فسفات (TCP) صنعتی از شرکت پتروشیمی تبریز تأمین شدند. بازدارنده موجود در مونومر استیرن با دو مرتبه شست‌وشو با محلول سدیم هیدروکسید ۵٪ و سپس دو مرتبه با آب یون‌زدوده حذف و برای خالص‌سازی بیشتر تقطیر در خلأ انجام شد. برای خالص‌سازی آغازگر، تبلور دوباره در حلال کلروفرم با استفاده از متانول انجام شد.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

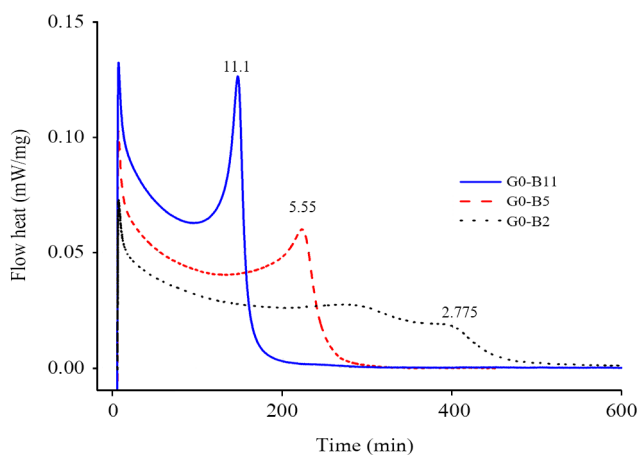
برای اندازه‌گیری مقدار انرژی آزادشده طی واکنش پلیمرشدن از گرماسنج تفاضلی پویشی مدل Tensor 27, 200 F3 Maia ساخت شرکت NETZSCH استفاده شد. بدین منظور پس از آماده‌سازی مخلوط مونومری با نسبت‌های مدنظر، حدود ۳۰ mg از مخلوط

جدول ۱- نسبت مولی آغازگر به استیرین و نسبت وزنی گرافیت به استیرین در آزمایش‌های بررسی سینتیک پلیمر شدن.

Table 1. The molar ratio of initiator to styrene and weight ratio of graphite to styrene in the investigation experiments of polymerization kinetics.

Code	Graphite/St (wt/wt)	BPO/St (mmol/mol)
G0-B2	0	2.775
G0-B5	0	5.55
G0-B11	0	11.1
G1-B2	0.01	2.775
G1-B5	0.01	5.55
G1-B11	0.01	11.1
G2-B11	0.02	11.1

تمام نسبت‌ها، وزنی گزارش شدند. فقط در بررسی اثر آغازگر بر سینتیک واکنش از نسبت مولی استفاده شد. نمودار انرژی آزاد شده طی واکنش، با افزایش مقدار آغازگر و بدون وجود گرافیت در شکل ۱ نشان داده شده است. ابتدای واکنش، مقدار انرژی آزاد شده زیاد است و با گذشت زمان کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش سرعت واکنش گرماده پلیمر شدن است. در ادامه، به دلیل وقوع اثر ژل و افزایش سرعت واکنش، انرژی آزاد شده افزایش می‌یابد. سپس به مقدار بیشینه می‌رسد و پس از آن کاهش می‌یابد و به دلیل وقوع اثر شیشه‌ای مقدار انرژی آزاد شده به صفر می‌رسد. با ازدیاد غلظت آغازگر، سرعت اولیه واکنش و



شکل ۱- گرمای واکنش بر حسب زمان در ۹۰°C برای نمونه‌های بدون گرافیت در نسبت‌های مولی مختلف آغازگر به استیرین (mmol/mol).

Fig. 1. The heat of reaction versus time at 90°C for samples without graphite at different molar ratios of initiator to styrene (mmol/mol).

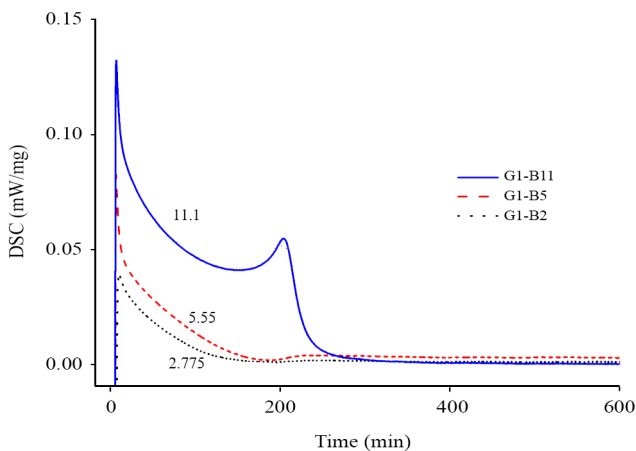
درون بوته آلومینیمی قرار داده شد و درب بوته با دستگاه پرس بسته شد تا مانع از تبخیر مخلوط شود. سپس، دمای نمونه با سرعت ۲۰°C/min به دمای ۹۰°C رسانده شد، در این دما ثابت نگه داشته شد و مقدار انرژی آزاد شده با دقت ۰/۱ mV/mg اندازه‌گیری شد.

پلیمر شدن تعلیقی در راکتور فولادی با حجم ۱ L (Type 3) ساخت شرکت Buchi Glas Uster و قابلیت کنترل شرایط عملیاتی انجام شد. عوامل تعلیق در دمای معمولی در آب حل شده و مونومر و آغازگر به آن اضافه شد. در حالی که مخلوط با سرعت ۳۵۰ rpm همزده می‌شد، دما تا ۹۰°C افزایش یافت و واکنش به مدت ۶ h انجام شد. برای کاهش مقدار مونومر باقی‌مانده دما با سرعت ۲۰°C/min تا ۱۲۰°C افزایش یافت و به مدت ۵ h دیگر واکنش ادامه یافت. گرافیت در بخشی از مونومر پخش شده و حین انجام واکنش اضافه شد. پس از گذشت ۶ h از واکنش، پنتان تزریق شد.

فرایند پیش‌انقباض و انقباض نهایی دانه‌ها درون اتوکلاو مدل CertoClav Classic ساخت شرکت CertoClav Sterilizer GmbH با بخار آب در دمای ۱۱۰°C انجام شد. رسانندگی گرمایی اسفنج‌های قالب‌گیری شده با دستگاه ساخت شرکت ANACON مدل ۸۸ اندازه‌گیری شد. دمای صفحه‌های بالایی و پایینی به ترتیب روی ۳۱۱ و ۲۸۳ K تثبیت شد و پس از قراردادن نمونه درون محفظه اندازه‌گیری و رسیدن به شرایط پایا، مقدار ضریب رسانندگی گرمایی خوانده شد. برای انجام گرماوزن‌سنجی و گرماسنجی پویایی تفاضلی (TGA/DTA)، دستگاه Pyris Diamond TG/DTA ساخت شرکت Perkin Elmer به کار گرفته شد. نمونه درون محیط نیتروژن با سرعت ۱۰°C/min از دمای معمولی تا ۲۲۰°C گرما داده شده و هم‌زمان وزن و دمای نمونه و شاهد (بوته آلومینیمی خالی) اندازه‌گیری شد. اختلاف دمای اندازه‌گیری شده با DTA برای مشخص کردن فرایندهای گرماگیر، گرماده، دمای انتقال شیشه‌ای و آنتالپی فرایندهای مختلف به کار گرفته می‌شود. برای اندازه‌گیری مقدار پنتان وارد شده در پلیمرها، حدود ۰/۵ g پلیمر در فویل آلومینیمی درون گرم‌خانه خلأ مدل VD 56 ساخت شرکت BINDER با دمای ۱۴۰°C به مدت ۱۲ h قرار داده شد و کاهش وزن آن اندازه‌گیری شد.

## نتایج و بحث

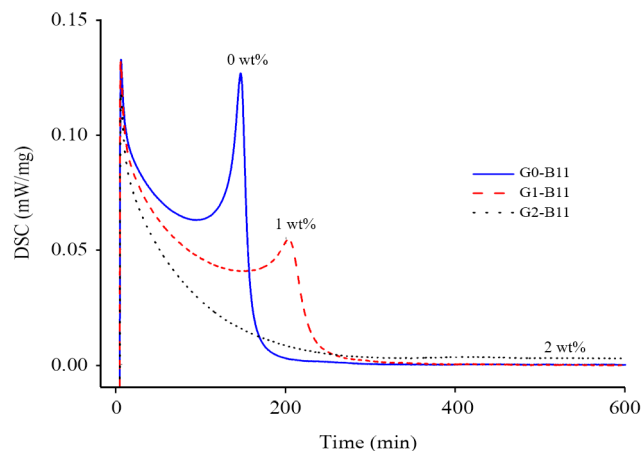
اثر متغیرهای نسبت مولی آغازگر به مونومر و نسبت وزنی گرافیت به مونومر بر سینتیک واکنش پلیمر شدن ارزیابی شد. نسبت مواد استفاده شده در این آزمایش‌ها در جدول ۱ آمده است. در این مقاله



شکل ۳- گرمای واکنش برحسب زمان در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌های دارای ۱٪ وزنی گرافیت در نسبت‌های مولی مختلف آغازگر به استیرن (mmol/mol).

Fig. 3. The heat of reaction versus time at  $90^{\circ}\text{C}$  for samples containing 1 wt% graphite at different molar ratios of initiator to styrene (mmol/mol).

۰، ۱ و ۲٪ وزنی گرافیت در نسبت آغازگر ۱/۱۱٪ وزنی استفاده شد که نتایج گرمای آزادشده با گذشت زمان در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار گرافیت در حالی که سرعت اولیه واکنش تقریباً یکسان است، با پیشرفت واکنش، سرعت واکنش کاهش می‌یابد و اثر ژل نیز به شدت تعدیل می‌شود، به طوری که در ۲٪ وزنی گرافیت سرعت واکنش تقریباً به صفر رسیده و ثابت می‌ماند و اثر ژل نیز دیده نمی‌شود. با در نظر گرفتن این مطلب که سطح زیر منحنی برای سه نمودار باید مقدار تقریباً یکسانی باشد و با داشتن مقدار



شکل ۲- گرمای واکنش برحسب زمان در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  برای نمونه‌های با نسبت مولی آغازگر به استیرن ۱۱/۱ دارای مقادیر مختلف گرافیت. Fig. 2. The heat of reaction versus time at  $90^{\circ}\text{C}$  for samples with initiator to styrene molar ratio of 11.1 containing different contents of graphite.

سرعت در تمام زمان‌ها به ویژه هنگام وقوع اثر ژل افزایش می‌یابد که در پی آن زمان کامل شدن واکنش در غلظت‌های زیاد آغازگر را به شدت کاهش می‌دهد. با در نظر گرفتن سینتیک پلیمرشدن که سرعت پلیمرشدن با توان  $0.5$  غلظت آغازگر رابطه مستقیم دارد [۲۸]، انتظار می‌رود، با دو برابر شدن غلظت آغازگر سرعت پلیمرشدن  $1/4$  برابر شود. زمان تکمیل واکنش برای نمونه G0-B11 تقریباً  $200 \text{ min}$  و برای نمونه G0-B5 این مقدار  $280 \text{ min}$  بود که نسبت زمان‌ها با  $1/4$  تطابق دارد.

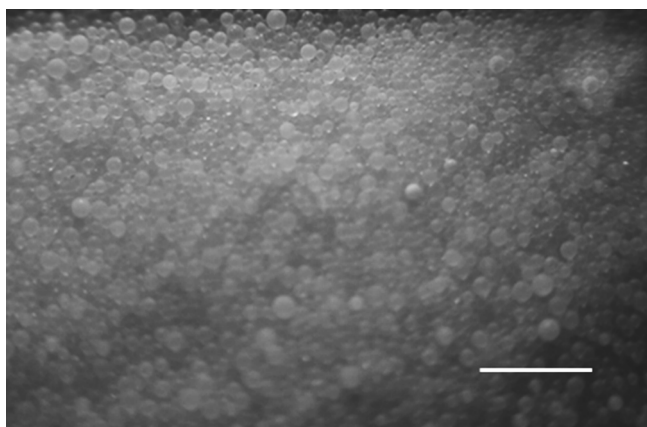
برای بررسی اثر گرافیت بر سینتیک واکنش پلیمرشدن، از نسبت‌های

جدول ۲- شرایط آزمایش‌های پلیمرشدن تعلیقی (تمام نسبت‌ها وزنی هستند. تمام واکنشگرها ابتدای واکنش و TCP2 و BPO2 در ساعت دوم پلیمرشدن اضافه شدند).

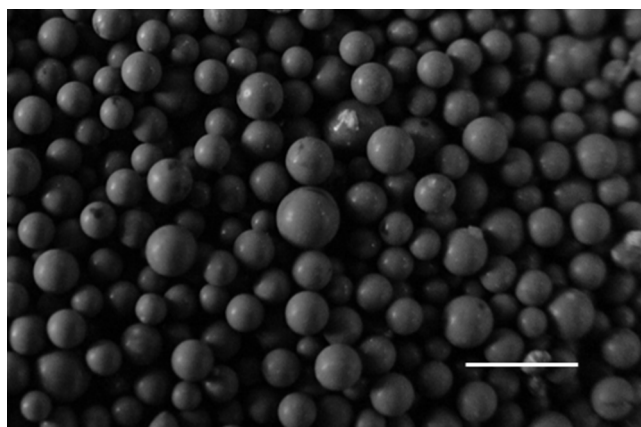
Table 2. The conditions of suspension polymerization experiments (all ratios are weight/weight. All reagents were added at the beginning of the reaction and TCP2 and BPO2 were added in the second hour of polymerization).

Sample	St/W	TCP/St	TCP2/St	BPO/St	BPO2/St	G/St	P/St
1	1/1	0.0252	0	0.006	0	0	0
2	0.4/0.6	0.0125	0.0125	0.006	0.001	0.01	0
3	0.4/0.6	0.0125	0.0125	0.006	0.0002	0.01	0.08
4	0.4/0.6	0.0125	0.0125	0.006	0.0002	0.01	0.11
5	0.4/0.6	0.01	0.01	0.006	0.0001	0.01	0.11
6	0.4/0.6	0.01	0.01	0.006	0.0001	0.015	0.14
7	0.4/0.6	0.01	0.005	0.006	0.0001	0.015	0.14

St: Styrene, W: Water, G: Graphite, and P: Pentane.



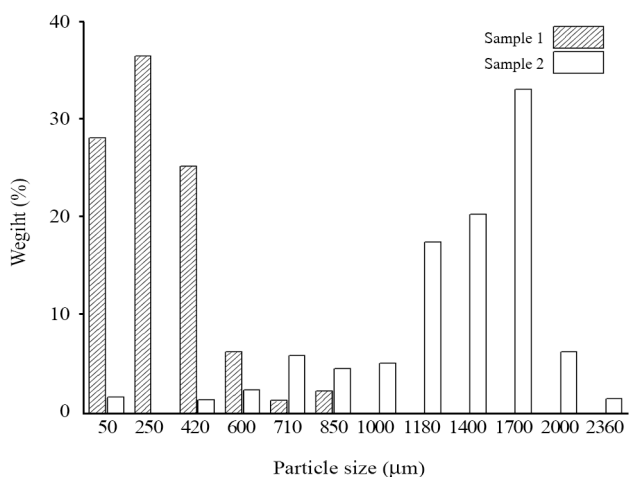
(a)



(b)

شکل ۴- دانه‌های پلی‌استیرن: (a) بدون گرافیت (نمونه ۱) و (b) دارای ۱٪ وزنی گرافیت (نمونه ۲)، (مقیاس نشان داده شده ۵ mm است).  
Fig. 4. Polystyrene beads: (a) without graphite, sample 1, and (b) containing 1 wt% graphite, sample 2, (scale bar is 5 μm).

نمودار توزیع اندازه ذره دانه‌های نمونه‌های ۱ و ۲ در شکل ۵ نشان داده شده است. بیش از ۸۰٪ دانه‌های به دست آمده در نمونه ۱ کوچک‌تر از ۵۰۰ μm بود. با ورود گرافیت نه تنها متوسط اندازه ذره دانه‌ها از ۲۹۳ μm به ۱۲۸۷ μm افزایش می‌یابد، بلکه توزیع اندازه ذره دانه‌ها به شدت تحت تأثیر قرار گرفته و پهن‌تر می‌شود. در نمونه ۲ کسر دانه‌های کوچک‌تر از ۳۵۵ μm (ضایعات بسیار ریز) تقریباً ۸٪ کل محصول را تشکیل می‌دهد که در مقایسه با نمونه ۱ به شدت کاهش یافته است. نتایج مربوط به توزیع اندازه دانه‌ها و متوسط اندازه دانه‌های نمونه‌های ۳ تا ۷ به ترتیب در شکل ۶ و جدول ۳



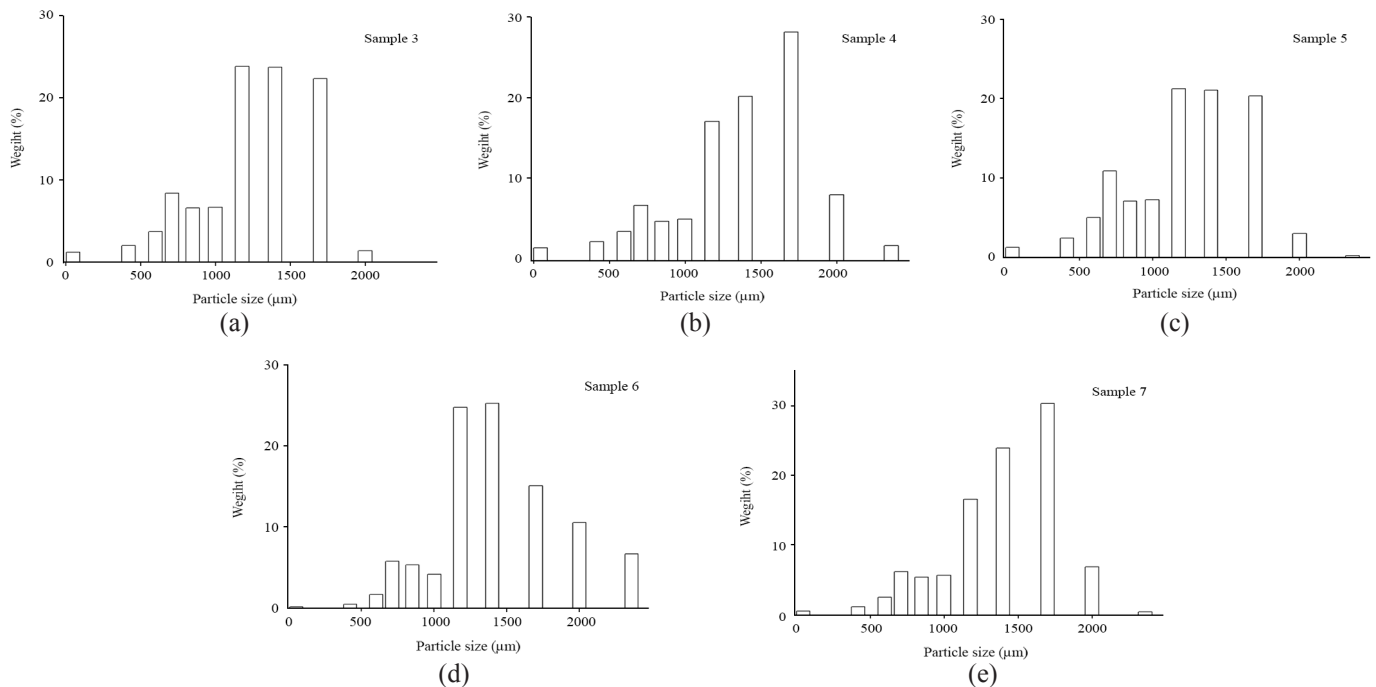
شکل ۵- توزیع اندازه ذره دانه‌های پلی‌استیرن: بدون گرافیت (نمونه ۱) و دارای ۱٪ وزنی گرافیت (نمونه ۲).

Fig. 5. Particle size distribution of polystyrene beads: without graphite (sample 1) and containing 1 wt% graphite (sample 2).

انرژی‌زایی نمونه دارای ۲٪ وزنی گرافیت در منطقه سرعت ثابت (۰/۰۰۲۶۴۵ mW/mg)، می‌توان تخمینی از زمان اختتام واکنش ارائه کرد که این مقدار تقریباً ۳۵ h است. به نظر می‌رسد، گروه‌های عاملی سطح گرافیت با رادیکال‌ها واکنش داده و سرعت واکنش را تقریباً به‌طور خطی کاهش می‌دهند و اگر این گروه‌ها به مصرف برسند (نمونه دارای ۱٪ وزنی گرافیت) واکنش پلیمر شدن ادامه می‌یابد، در غیر این حالت واکنش تقریباً متوقف می‌شود.

اثر مقدار آغازگر بر سینتیک با وجود ۱٪ وزنی گرافیت ارزیابی شد (شکل ۳). با کاهش مقدار آغازگر در مجاورت گرافیت، سرعت اولیه پلیمر شدن به شدت کاهش می‌یابد و طی زمان واکنش، کاهش خطی سرعت ادامه می‌یابد و حتی به صفر می‌رسد. بنابراین برای انجام پلیمر شدن استیرن در مجاورت گرافیت باید مقدار آغازگر برحسب مقدار گرافیت تعیین شده تا از پیشرفت کامل واکنش اطمینان حاصل شود. نسبت وزنی مواد استفاده شده در پلیمر شدن تعلیقی در جدول ۲ آمده است. در تمام آزمایش‌ها نسبت وزنی PVA به آب ۰/۰۰۲۸ و HEC به آب ۰/۰۰۱۸۲ در نظر گرفته شد. بخشی از آغازگر و TCP در ابتدای واکنش اضافه شد و بخشی دیگر ۲ h پس از شروع واکنش افزوده شد که مقادیر آن‌ها نیز در جدول ۲ آمده است.

در نمونه ۱ پلیمر شدن استیرن بدون وجود گرافیت و عامل انبساط یافته پتان انجام شد. با وارد کردن ۱٪ وزنی گرافیت پایداری تعلیق از بین می‌رود و محصولی تولید نمی‌شود. با تنظیم نسبت مواد مطابق با نمونه ۲، پلیمر شدن در مجاورت ۱٪ وزنی گرافیت و بدون پتان انجام شد. تصویر دانه‌های تولید شده از نمونه‌های ۱ و ۲ در شکل ۴ نشان داده شده است. شکل ظاهری دانه‌ها در هر دو نمونه کاملاً کروی بود و گرافیت به خوبی درون دانه‌ها وارد شده است.



شکل ۶- توزیع اندازه ذره دانه‌های پلی استیرن برای نمونه‌های ۳، ۴، ۵، ۶ و ۷ (نمونه‌های جدول ۲).

Fig. 6. Particle size distribution of polystyrene beads for samples 3, 4, 5, 6, and 7 (samples in Table 2).

متوسط اندازه ذره دانه‌ها از  $1151 \mu\text{m}$  به حدود  $1400 \mu\text{m}$  افزایش می‌یابد و دانه‌های با اندازه کوچک (کمتر از  $500 \mu\text{m}$ ) در نمونه ۷ تقریباً به ۴٪ کل دانه‌ها کاهش می‌یابد و حدود ۹۵٪ کل محصول در بازه اندازه دانه‌های مناسب برای مصارف تهیه اسفنج برای کاربردهای عایق گرمایی است.

نشان داده شده است. با مقایسه نمونه‌های ۲، ۳ و ۴ دیده می‌شود، با وجود اینکه وجود پنتان توزیع اندازه دانه‌ها را تا حدی تغییر می‌دهد و کسر ضایعات بسیار ریز را تا کمتر از ۶٪ کاهش می‌دهد، متوسط اندازه ذره دانه‌ها نسبتاً ثابت می‌ماند. با افزایش مقدار گرافیت از ۱٪ وزنی (نمونه ۵) به ۱/۵٪ (نمونه ۶ و ۷) به دلیل افزایش گرانیوزی

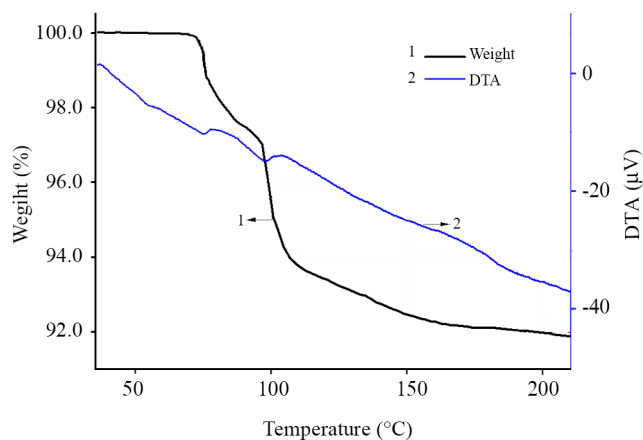
جدول ۳- نتایج آزمون‌ها روی نمونه‌ها (متوسط اندازه ذره دانه‌ها از میانگین وزنی نمونه‌ها محاسبه شد. بدین منظور، وزن ماده جمع شده روی هر مش در اندازه آن مش ضرب و حاصل جمع بر وزن کل ماده تقسیم می‌شود).

Table 3. The results of analyses on samples (The mean particle size of beads was calculated as the weighted average of the samples. For this purpose, the weight of the material collected on each mesh is multiplied by the size of that mesh, and the sum is divided by the total weight of the material).

Sample	Mean particle size ( $\mu\text{m}$ )	Graphite (wt%)	Pentane (wt%)	Density of foam (g/L)	Conductivity (W/mK)
1	293	-	-	-	-
2	1287	1	-	-	-
3	1174	1	2.3	-	-
4	1265	1	4.3	-	-
5	1151	1	5.9	19	0.0365
6	1405	1.5	7	15	-
7	1334	1.5	8.2	14	0.0361

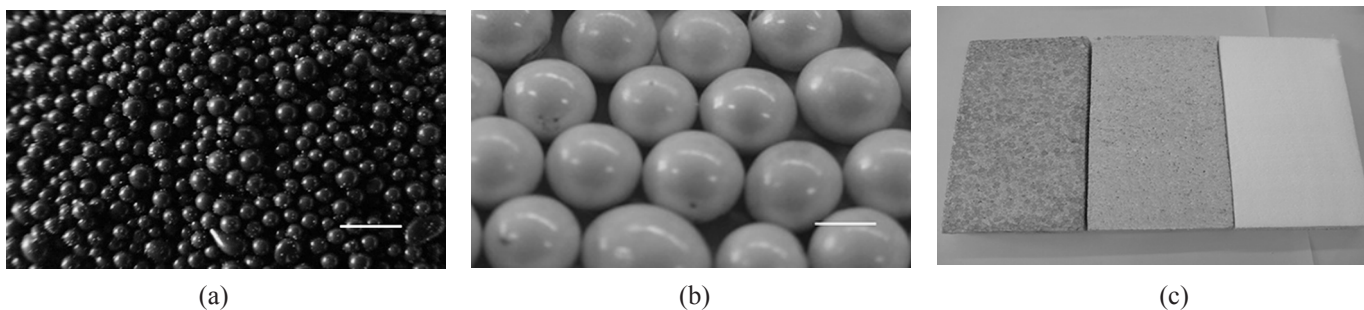
تقریب خوبی کاهش وزن تا دمای  $150^{\circ}\text{C}$  را به پنتان نسبت داد. البته دمای فرایند انبساط دانه‌های پلی‌استیرن معمولاً  $110^{\circ}\text{C}$  بوده و در این نمودار مشخص است، تا این دما حدود ۶/۵٪ ماده فرار وجود دارد. باید توجه داشت، با وجود اینکه آزمون TGA بسیار دقیق است، اما از آنجا که برای انجام این آزمون مقادیر بسیار کمی ماده نیاز است (حدود ۲ تا ۳ دانه)، ممکن است، تعمیم نتایج به تمام نمونه‌ها کار بسیار دقیقی نباشد. بنابراین، نتایج TGA سایر نمونه‌ها اندازه‌گیری نشد. برای اندازه‌گیری مقدار پنتان از روش دقیق‌تر بیان‌شده در بخش تجربی استفاده شد که از مقدار بیشتری ماده استفاده می‌شود و معرف بهتری برای کل نمونه است. نتایج اندازه‌گیری مقدار پنتان نمونه‌ها در جدول ۳ آمده است. با افزایش مقدار تزریق پنتان از ۸٪ تا ۱۴٪ در نمونه‌های ۳ تا ۷، مقدار پنتان محصولات از ۲/۳٪ به ۸/۲٪ افزایش می‌یابد. برای انبساط کامل پلی‌استیرن حدود ۷٪ پنتان لازم است که در نمونه‌های ۶ و ۷ به دست آمده است. برای ارزیابی مقدار رسانندگی گرمایی، دانه‌های تهیه‌شده با بخار آب پیش‌انبساط‌یافته و سپس درون قالب ریخته شدند. سپس، دوباره در معرض بخار آب قرار گرفتند تا حجم دانه‌ها بیشتر شده و به یکدیگر جوش بخورند و قطعه نهایی تشکیل شود. تصاویر مربوط به این مراحل برای نمونه ۷ در شکل ۸ نشان داده شده است. دانه‌های پیش‌انبساط‌یافته، به دلیل توزیع مناسب گرافیت درون دانه‌ها، نور تابیده‌شده بر سطح خود را بازتاب می‌کنند. در شکل ۸ (c) اسفنج‌های قالب‌گیری‌شده نهایی دارای ۰، ۱ و ۱/۵٪ وزنی گرافیت نشان داده شده‌اند که نشانگر قالب‌گیری موفقیت‌آمیز نمونه‌هاست.

نتایج اندازه‌گیری چگالی اسفنج‌های قالب‌گیری‌شده به همراه مقدار رسانندگی گرمایی اسفنج‌ها در جدول ۳ آمده است. چگالی اسفنج حاصل از نمونه ۷ برابر با ۱۴ g/L بود. این مقدار چگالی



شکل ۷- TGA/DTA نمونه ۷ برای بررسی مقدار پنتان دانه‌ها.  
Fig. 7. TGA/DTA of the sample 7 for investigation the pentane content of the beads.

مقدار مواد فرار نمونه‌ها با آزمون TGA اندازه‌گیری شد. نتیجه آزمون TGA برای نمونه ۷ در شکل ۷ نشان داده شده است. کاهش وزن به دلیل خروج پنتان حدود دمای  $75^{\circ}\text{C}$  شروع شد و تا  $200^{\circ}\text{C}$  ادامه یافت. در این تجزیه نمودار جداگانه اندازه‌گیری می‌شود و در صورت کالیبره کردن می‌تواند به عنوان جایگزین آزمون DSC استفاده شود. در واقع، این نمودار فرایندهای گرماگیر و گرماده را نشان می‌دهد. در کاهش وزن اول دیده می‌شود، نمودار DTA پیکی به سمت پایین نشان داده است که بیانگر پدیده گرماگیر (تبخیر) است. همان‌طور که در منحنی TGA دیده می‌شود، کاهش وزن از دمای حدود  $75^{\circ}\text{C}$  شروع می‌شود که نشانگر کاهش دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استیرن به دلیل وجود پنتان است. با توجه به این نکته که دمای جوش استیرن  $145^{\circ}\text{C}$  بوده و استیرنی که در توده پلی‌استیرن محبوس شده است، دشوارتر (در دمای بیشتری) دفع می‌شود، می‌توان با



شکل ۸- (a) دانه‌های پلی‌استیرن دارای ۱/۵٪ وزنی گرافیت (نمونه ۷)، (b) دانه‌های پیش‌انبساط‌یافته نمونه ۷ و (c) اسفنج‌های قالب‌گیری‌شده با ابعاد  $28 \times 12 \times 3 \text{ cm}^3$  (اسفنج‌ها به ترتیب از راست به چپ دارای ۰، ۱ و ۱/۵٪ وزنی گرافیت بودند. مقیاس نشان داده شده ۵ mm است).

Fig. 8. (a) polystyrene beads containing 1.5 wt% graphite, sample 7, (b) pre-expanded beads of sample 7 and (c) molded foams with dimensions of  $28 \times 12 \times 3 \text{ cm}^3$  (foams from right to left, containing 0, 1 and 1.5 wt% graphite, respectively. Scale bar is 5 mm).



دومرحله‌ای پایدارکننده و آغازگر است، به طوری که ۳۰٪ تا ۵۰٪ پایدارکننده و ۹۸٪ آغازگر از ابتدا و بقیه در ساعت دوم پلیمرشدن اضافه شدند. ذرات پلیمری حاصل به شکل کاملاً کروی با متوسط اندازه دانه‌های ۰/۲ mm تا ۲ mm بوده و ذرات گرافیت به مقدار ۱٪ تا ۱/۵٪ وزنی به طور یکنواخت درون آن‌ها توزیع شده بودند. با استفاده از پلی‌استیرن انبساط‌یافته دارای ذرات گرافیت می‌توان اسفنج‌هایی با چگالی ۱۰ g/L تا ۳۰ g/L تولید کرد. این اسفنج‌ها ظرفیت عایق‌کاری بسیار بهتری نسبت به اسفنج‌های EPS نشان می‌دهند که این موضوع در چگالی‌های کم مشخص‌تر است. بنابراین برای داشتن ظرفیت عایق‌کاری یکسان، مصرف پلیمر کمتری را نتیجه می‌دهد. نکته شایان توجه دیگر این است که وارد کردن گرافیت درون دانه‌ها مشکل ویژه‌ای را در مراحل بعدی مانند نگهداری محصول، خروج عامل انبساط‌کننده، ساختار سلولی یا پایداری ابعادی ایجاد نمی‌کند.

#### قدردانی

از مجتمع پتروشیمی تبریز برای تأمین مالی طرح تشکر و قدردانی می‌شود.

#### مراجع

1. Yuan B., Wang G., Bai S., and Liu P., Preparation of Halogen-Free Flame-Retardant Expandable Polystyrene Foam by Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47779, 2019.
2. 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.
3. Alvarez J. and Hernandez M., A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors, *Chem. Eng. Sci.*, **49**, 99-113, 1994.
4. Chaudhary V. and Sharma S., Suspension Polymerization Technique: Parameters Affecting Polymer Properties and Application in Oxidation Reactions, *J. Polym. Res.*, **26**, 102, 2019.
5. Georgiadou S. and Brooks B.W., Suspension Polymerisation of Methyl Methacrylate Using Sodium Polymethacrylate as a Suspending Agent, *Chem. Eng. Sci.*, **60**, 7137-7152, 2005.
6. Li B.Y., Wang Y.P., Niu X.B., and Liu Z.M., Suspension Polymerization of Methyl Methacrylate Stabilized Solely by Polygorskite Nano Fibers, *Chinese J. Polym. Sci.*, **32**, 123-129, 2014.
7. Dowding P.J. and Vincent B., Suspension Polymerisation to Form Polymer Beads, *Colloid. Surf., A: physicochem. Eng. Asp.*, **161**, 259-269, 2000.
8. Saeidi M., Mohebbi S., Shamskar K.R., and Sayyadnejad M.A., To Control Bead Size Distribution in Suspension Polymerization, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **21**, 409-415, 2008.
9. Daneshgar M., Farahani E.V., and Haghghi M.N., The Effects of Temperature, Initiator and Stabilizer on Polymer Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 499-507, 2011.
10. Jozaghkar M.R., Ziaee F., Aqda M.R.A., Yaghobi N., and Jalilian S.M., Effect of Different Polar Solvents and Stabilizer and Co-stabilizer Concentration on Dispersion Polymerization of Styrene, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 171-181, 2019.
11. Jalili K., Abbasi F., Nasiri M., Ghasemi M., and Haddadi E.,

جزو کمتر چگالی‌هایی است که در EPS بدون گرافیت قابل دستیابی است و نشان می‌دهد، با وجود ۱/۵٪ وزنی گرافیت چگالی اسفنج تا این حد قابل کاهش است. رسانندگی گرمایی اسفنج پلی‌استیرن به چگالی آن وابسته بوده و در چگالی ۱۵ g/L رسانندگی گرمایی آن ۰/۰۳۹ W/mK است [۲۹]. بنابراین، مقدار رسانندگی گرمایی اسفنج پلی‌استیرن دارای ۱/۵٪ وزنی گرافیت حدود ۱۰٪ کمتر از اسفنج پلی‌استیرن بدون گرافیت است. با افزایش مقدار گرافیت از ۱٪ به ۱/۵٪ وزنی با وجود کاهش چگالی از ۱۹ g/L به ۱۴ g/L، رسانندگی گرمایی کاهش یافته است و این مؤید اثر گرافیت در جلوگیری از انتقال گرما درون اسفنج پلی‌استیرن است.

#### نتیجه‌گیری

با استفاده از نتایج بررسی سینتیک واکنش پلیمرشدن، عامل‌های مؤثر بر اندازه و توزیع اندازه دانه‌ها تنظیم و پلیمرشدن تعلیقی استیرن در مجاورت گرافیت به خوبی انجام شد. عامل‌های مؤثر عبارت از مقدار بیشتر پایدارکننده و آغازگر نسبت به پلیمرشدن متداول EPS و تزریق

- Preparation and Characterization of Expandable St/MMA Copolymers Produced by Suspension Polymerization, *J. Cell. Plast.*, **45**, 197-224, 2009.
12. Jalili K., Abbasi F., and Nasiri M., Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. Part I: Experimental Kinetics and Mathematical Modeling, *Polymer*, **52**, 4362-4376, 2011.
  13. Barkanyi T., Nemeth S., and Lakatos B.G., Modelling and Simulation of Suspension Polymerization of Vinyl Chloride via Population Balance Model, *Comput. Chem. Eng.*, **59**, 211-218, 2013.
  14. Castor C.A., Jr., Pontier A., Durand J., Pinto J.C., and Prat L., Real Time Monitoring of the Quiescent Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Microreactors-Part 2. A Kinetic Study by Raman Spectroscopy and Evolution of Droplet Size, *Chem. Eng. Sci.*, **145**, 279-293, 2016.
  15. Abedin R., Pojman J.A., Knopf F.C., and Rice R.G., Suspended Droplet Polymerization in an Unstable, Vibrating Shallow-Bed Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 2493-2503, 2016.
  16. Ziaee F., Basiri M., Nekoomanesh M., and Khazaie A., Kinetic Investigation of Styrene Free Radical Polymerization by Using Binary Mixtures of Monofunctional Initiators, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 133-140, 2009.
  17. Shaghghi S., Bulk Polymerization of Styrene with Two Initiators, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **14**, 121-127, 2001.
  18. Bozorg M., Abdollahi M., and Semsarzadeh M. A., Effects of Molecular Iodine and 4-tert-Butylcatechol Radical Inhibitor on the Radical Polymerization of Styrene, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 95-104, 2017.
  19. Nikakhtar A., Jahanzad F., and Haghghi M.N., Mathematical Model for Determination of Kinetics Behaviour of Styrene Polymerization, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **12**, 91-99, 1999.
  20. Shao X., Du Y., Zheng X., Wang J., Wang Y., Zhao S., Xin Z., and Li L., Reduced Fire Hazards of Expandable Polystyrene Building Materials via Intumescent Flame-Retardant Coatings, *J. Mater. Sci.*, **55**, 7555-7572, 2020.
  21. Chung D.D.L., Review: Graphite, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1475-1489, 2002.
  22. Huang J., Zhao Z., Chen T., Zhu Y., Lv Z., Gong X., Niu Y., and Ma B., Preparation of Highly Dispersed Expandable Graphite/Polystyrene Composite Foam via Suspension Polymerization Non-Covalently Compatibilized by Polystyrene with Enhanced Fire Retardation, *Preparation of Highly Dispersed Expandable Graphite/Polystyrene Composite Foam via Suspension Polymerization Non-Covalently Compatibilized by Polystyrene with Enhanced Fire Retardation*, **146**, 503-512, 2019.
  23. Ji W., Yao Y., Guo J., Fei B., Gu X., Li H., Sun J., and Zhang S., Toward an Understanding of How Red Phosphorus and Expandable Graphite Enhance the Fire Resistance of Expandable Polystyrene Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **137**, 49045, 2020.
  24. Zhang C., Li X., Chen S., and Yang R., Effects of Graphite on Styrene Suspension Polymerization and Flame Retarded Expandable Polystyrene, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **32**, 6-11, 2016.
  25. Ferreira G.R., Segura T., de Souza Jr F.G., Umpierre A.P., and Machado F., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-Based Magnetic Polymer Microparticles, *Eur. Polym. J.*, **48**, 2050-2069, 2012.
  26. Zheng Z., Li W., Sun H., Cheng Z., Yan J., Wang H., and Cui X., Preparation and Characterization of Polystyrene/Modified Carbon Black Composite Beads via In Situ Suspension Polymerization, *Polym. Compos.*, **34**, 1110-1118, 2013.
  27. Hwu J.M., Ko T.H., Yang W.T., Lin J.C., Jiang G.J., Xie W., and Pan W.P., Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 101-109, 2004.
  28. Odian G., *Principles of Polymerization*, 4th ed. Hoboken, New Jersey, John Wiley and Sons, Inc., 2004.
  29. Mihlayanlar E., Dilmac S., and Guner A., Analysis of the Effect of Production Process Parameters and Density of Expanded Polystyrene Insulation Boards on Mechanical Properties and Thermal Conductivity, *Mater. Des.*, **29**, 344-352, 2008.