

# سنتز پلی استیرن به روش توده با استفاده همزمان از دو آغازگر

## Bulk Polymerization of Styrene with Two Initiators

سارا شغافی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۱۵/۱۱۵

دوبابت: ۱۷/۵/۷۹، پدربوش: ۸۰/۴/۱۰۰

### چکیده

در فرایندهای پلیمر شدن، کاهش زمان واکنش همواره از اهمیت خاصی برخوردار است. اگر چه از روشهای بسیاری می توان استفاده کرد و زمان واکنش را کاهش داد، ولی بیشتر این روشها اثر نامطلوبی بر کیفیت محصول می گذارد. مثلا، استفاده از مقدار زیاد آغازگر در دمای بالا، سرعت پلیمر شدن را افزایش می دهد، ولی وزن مولکولی پلیمر را کاهش می دهد که در نتیجه افت قابل ملاحظه ای در خواص مکانیکی مشاهده می شود. در این پژوهش، با استفاده همزمان از دو آغازگری که دماهای تجزیه متفاوتی دارند و انتخاب بک سیر دمایی مناسب، مدت زمان لازم برای سنتز پلی استیرن به روش توده کاهش یافت، در حالی که وزن مولکولی پلیمر ثابت باقی ماند.

واژه های کلیدی: پلیمر شدن توده، پلی استیرن، بنزوئیل پروکسید، تری بوتیل پر بنزووات، متوسط وزن مولکولی درسی

*Key Words: bulk polymerization, polystyrene, benzoyl peroxide, tertiary butyl perbenzoate, weight average molecular weight*

### مقدمه

مشکل حل گردد. در فرایند پلیمر شدن ناپیوسته، علاوه بر کیفیت محصول، کاهش زمان واکنش هم دارای اهمیت است. اگر چه می توان با استفاده از مقدار زیاد آغازگر در دمای بالا، زمان واکنش را کوتاه کرد، ولی افزایش میزان آغازگر موجب کم شدن وزن مولکولی پلیمر می شود و همچنین بطور مسلم مقداری از آغازگر در محصول باقی می ماند که باعث کیفیت نامطلوب محصول می گردد [۱-۲]. بنابراین، انتخاب نوع و غلظت آغازگر با آغازگرها و روند صعود دمایی مناسب که ایجاد پلیمری با وزن مولکولی مورد نظر در زمان واکنش کوتاهتر را ممکن می سازد، از اهمیت زیادی برخوردار است [۳-۶].

در این پژوهش، از دو آغازگر بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پر بنزووات (که دماهای تجزیه متفاوتی دارند) همراه با سیر صعودی

استیرن ساده ترین ماده در خانواده مونومرهای حلقوی سیر شده است. تولید جهانی استیرن تقریبا ۵ بیلیون پوند در سال است که تقریبا ۴۳ درصد آن صرف تولید پلی استیرن می شود. اگر فرایند تولید پلی استیرن مناسب نباشد، مقداری مونومر عمل نکرده در آن باقی می ماند که علاوه بر تضعیف خواص فیزیکی بر اثر اکسید شدن رنگ پلیمر زرد می شود و از طرف دیگر، آغازگر باقیمانده در سیستم نیز به مرور ایام تجزیه می شود و پلیمر را کدر می کند.

برای از بین بردن یا به حداقل رساندن مقدار مونومر و آغازگر باقیمانده، ابتکارات زیادی بکار برده شد تا طی فرایند پلیمر شدن این

پایم نگار: S.shaghghi@proxy.ipc.ac.ir

مناسب دمای برای افزایش سرعت واکنش و در عین حال کنترل وزن مولکولی برای ستر پلی استیرن به روش توده استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی ارائه و مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

## تجربیه

### مواد

مونومر استیرن از شرکت مرک آلمان تهیه شد. آغازگرهای بتروئیل پروکسید با ۲۵ درصد آب و نری بوتیل پرینزوات نیز از همان شرکت تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاهها

متوسط وزن مولکولی وزنی و عددی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی زل تراوایی (GPC) و اثر مدل C-۱۵۰ اندازه‌گیری شد.

### روشها

#### تقطیر مونومر

مونومر استیرن تحت خلاء در دمای ۳۰°C سه بار تقطیر شد.

#### ساخت آمبول

لوله‌های شیشه‌ای به قطر ۸ mm خریداری و به قطعات ۱۵ cm بریده شد. استفاده از چراغ شیشه گرمی انتهای آنها بسته و دهانه آنها با رنک گردید.

### آزمایشها

پس از اینکه مونومر استیرن تقطیر شده و آمبولها ساخته شد. ۵g از استیرن تقطیر شده وزن گردید و به آن آغازگر یا مخلوط آغازگرها با نسبت درصدی متفاوت نسبت به مونومر اضافه شد. به هر آمبول تقریباً یک گرم از این مخلول (مخلوط آغازگرها و مونومر) منتقل شد و برای خارج ساختن هوا از آمبول، مخلوط ۳ بار در خلاء منجمد و مایع شد. سپس، آزمایشها در دمای ثابت و دماهای متغیر به ترتیب زیر انجام شد:

در آزمایشهای دمای ثابت طی زمان واکنش دما ثابت نگه داشته شده است. دماهای مورد استفاده ۱۰۰، ۱۱۵، ۱۳۵ و ۱۵۰°C است و در آزمایشهای با دماهای متغیر آمبولها به مدت ۳/۵ ساعت در دمای ۱۰۰°C قرار داده شدند و سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۱۵۰°C قرار گرفتند و در نهایت به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۱۵۰°C باقی ماندند.

### جداسازی پلیمر

پس از پایان مدت آزمایش، آمبولها شکسته شدند و مخلوط واکنش به ظرف پلاستیکی دارای ۲۵g حلال تراهایدرو فوران (THF) منتقل گردید. پس از اطمینان یافتن از حل شدن کامل پلیمر در THF، مخلول پلیمر و THF به آرامی به ۲۵۰g حلال متانول در حال بهم خوردن افزوده شد و بدین ترتیب پلیمر رسوب کرد. پس از صاف کردن مخلول حاصل، پلیمر روی صافی خشک شد.

### محاسبه درجه تبدیل و محاسبه متوسط وزن مولکولی

برای این کار وزن مونومر منتقل شده به هر آمبول از وزن پلیمر حاصل کم شده و سپس به وزن مونومر تقسیم و حاصل در ۱۰۰ ضرب می‌شود.

از هر نمونه به مقدار ۳/۰g وزن شده و به ۱۰۰ml حلال THF افزوده می‌شود و به وسیله دستگاه GPC (دما ۴۰°C) حلال THF و شدت جریان ۱/۵ mL/min) متوسط وزن مولکولی وزنی و عددی آنها تعیین می‌گردد.

## نتایج و بحث

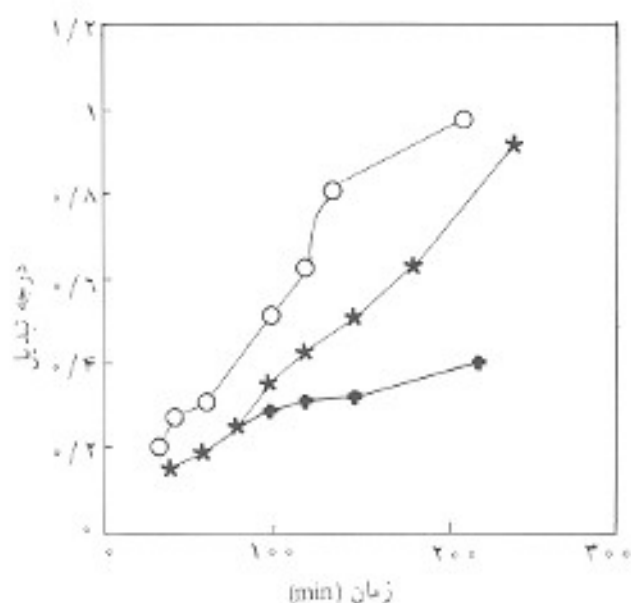
واکنش پلیمر شدن در مجاورت همزمان دو آغازگر انجام می‌پذیرد. آغازگرها، که در اینجا به صورت ۱<sub>۱</sub> و ۱<sub>۲</sub> نشان داده شده‌اند، دو نوع مختلف رادیکال آزاد R<sub>۱</sub> و R<sub>۲</sub> از طریق معادلات زیر را ایجاد می‌کنند [۷،۸]



رادیکالهای پاد شده می‌تواند با مونومر M ترکیب شده و واکنش پلیمر شدن را آغاز کنند. در این واکنشها R<sub>۱</sub> و R<sub>۲</sub> نشان دهنده رادیکالهای اولیه و P<sub>۱</sub> نماینده رادیکالهای پلیمری است.

واکنشهای رشد، پایان و انتقال زنجیر به مونومر از این قرارند:

واکنش رشد:



شکل ۱ - نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای ۱۱۵°C برای غلظت ۰/۰۰۲۷ mol/l از آغازگر: (●) بنزوفیل پروکسید، (★) تری بوتیل پرینزوات و (○) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

می گردد.  $k_p$  حساسیت بسیار زیادی به دما دارد و با اندکی افزایش دما،  $k_p$  به مقدار بسیار زیادی افزایش می یابد (جدول ۱) و وزن مولکولی پلیمر نیز افزایش پیدا می کند. ثابت سرعت واکنش پایان  $k_t$  با افزایش دما تغییر چندانی نمی کند (جدول ۱).

اگر با افزایش دما، امکان ازدیاد غلظت رادیکال آزاد میسر باشد، می توان سرعت پلیمر شدن را افزایش داد، در حالی که وزن مولکولی تقریباً ثابت باقی می ماند.

همان طور که از جدول ۱ مشخص است، در کلیه دماها، سرعت تجزیه آغازگر بنزوفیل پروکسید بیشتر از تجزیه تری بوتیل پرینزوات است، ولی سرعت تجزیه القایی تری بوتیل پرینزوات حداقل دو برابر مقدار آن برای بنزوفیل پروکسید است و با افزایش دما، مقدار آن سرعت افزایش می یابد. در دمای ۱۰۰°C تقریباً مقادیر سرعت های تجزیه نزدیک به یکدیگر است، ولی با افزایش دما، سرعت تجزیه القایی آغازگر تری بوتیل پرینزوات بسیار زیاد افزایش می یابد که باعث ازدیاد رادیکال های اولیه در محیط واکنش می شود و سرعت پلیمر شدن را افزایش می دهد. به همین دلیل در شکل های ۱ تا ۳ سرعت پلیمر شدن در مجاورت آغازگر تری بوتیل پرینزوات همواره بزرگتر از مقدار آن در مجاورت بنزوفیل پروکسید است.

سرعت پلیمر شدن به هنگام استفاده همزمان از دو آغازگر تقریباً مجموع سرعت های پلیمر شدن هر یک از آغازگر ها به تنهایی در همان دماست (شکل های ۱ تا ۱۳). چنین بنظر می رسد که رادیکال های اولیه



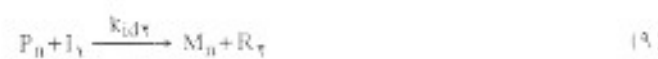
واکنش پایان به وسیله اتحاد:



واکنش انتقال زنجیر و انتقال به مونومر:



آغازگر های بنزوفیل پروکسید و تری بوتیل پرینزوات، واکنش های دیگری نظیر تجزیه القایی (معادله های ۸ و ۹) را هم انجام می دهند:



بر طبق معادلات سینتیکی پلیمر شدن رادیکالی، سرعت پلیمر شدن ( $R_p$ ) و درجه پلیمر شدن ( $D_p$ ) از معادلات زیر قابل محاسبه است [۹، ۱۰]:

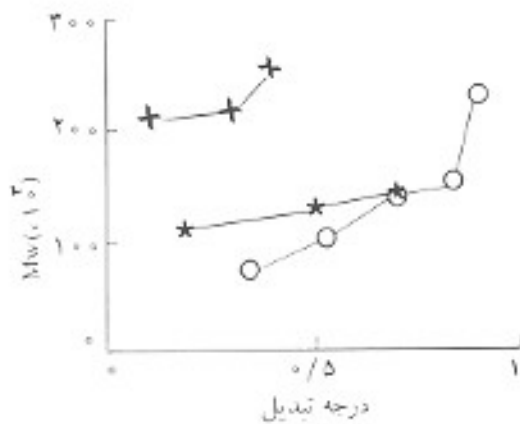
$$R_p = k_p [M] [R^*] \quad (11)$$

$$D_p = \frac{k_p [M]}{2k_t [R^*]} \quad (12)$$

که در آنها  $k_p$ ،  $k_t$ ،  $[M]$  و  $[R^*]$  به ترتیب ثابت سرعت واکنش رشد، ثابت سرعت واکنش پایان، غلظت مونومر و غلظت رادیکال آزاد است. اگر در معادلات فوق تغییرات غلظت رادیکال آزاد  $[R^*]$  نسبت به زمان ثابت فرض شود، افزایش دما موجب افزایش سرعت پلیمر شدن

جدول ۱ - مقادیر عددی ثابت های سرعت پایان ( $k_t$ )، ثابت سرعت رشد ( $k_p$ ) و ثابت های سرعت تجزیه آغازگر ها  $k_{id}$  دما.

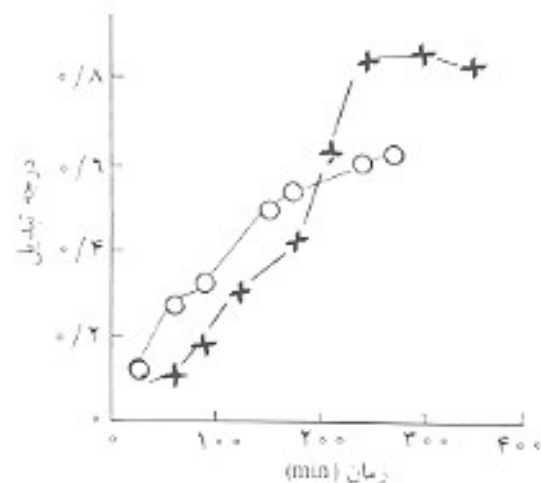
ثابت سرعت (k)	دما (°C)		
	۱۳۵	۱۱۵	۱۰۰
$k_t$	$0/15 \cdot 10^{-9}$	$0/14 \cdot 10^{-9}$	$0/12 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	$1683/8$	$1072/67$	$740/99$
$k_{id}$ بنزوفیل پروکسید	$3/2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1/1 \cdot 10^{-4}$
$k_{id}$ تری بوتیل پرینزوات	$5 \cdot 10^{-4}$	$6/7 \cdot 10^{-5}$	$1/2 \cdot 10^{-5}$
$k_{id1}$ بنزوفیل پروکسید	$529/5$	$237$	$122/68$
$k_{id2}$ تری بوتیل پرینزوات	$1197$	$259/6$	$134$



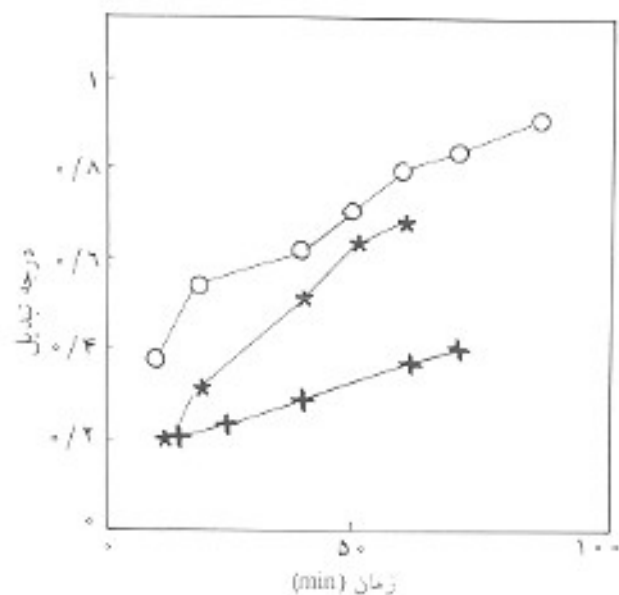
شکل ۴- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزویل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات و (×) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

(شکل ۴)

همان گونه که از مقایسه شکل‌های ۱ تا ۴ مشخص است، در دماهای بالا (دمای  $150^{\circ}\text{C}$ ) سرعت پلیمر شدن بسیار سریعتر از مقدار آن در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  است، ولی پلیمر شدن به یک حد محدود کننده می‌رسد و امکان پیشرفت واکنش بیشتر از ۸۵ درصد تبدیل ممکن نیست یا با سرعت بسیار کمی واکنش پیشرفت خواهد کرد. درجه تبدیل محدود کننده به این دلیل ایجاد می‌شود که دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر به دمای واکنش نزدیک می‌گردد.

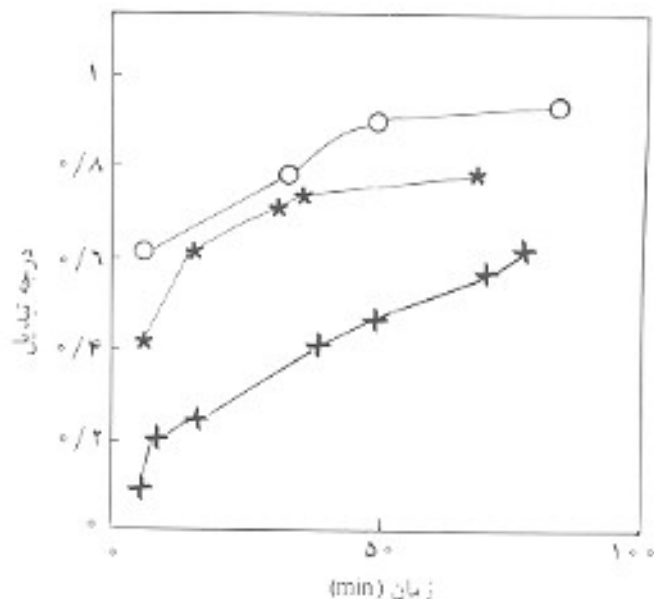


شکل ۵- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان با غلظت  $0.066 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزویل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات.

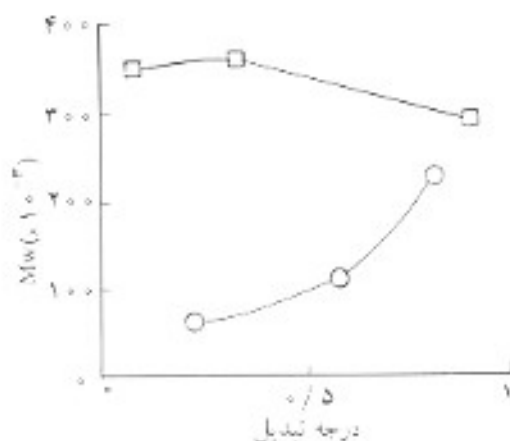
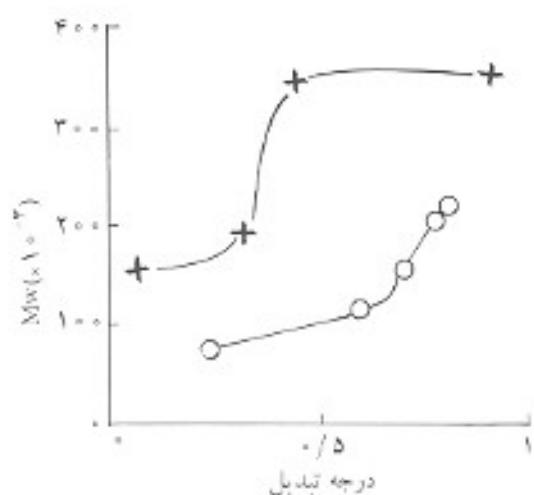


شکل ۲- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزویل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات و (×) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

وجود آمده از هر یک از آغازگرها روی هم اثری ندارند. متوسط وزن مولکولی وزنی به هنگام استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت‌های مساوی بسیار کمتر از مقدار آن در هنگام استفاده از یک آغازگر است.



شکل ۳- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزویل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات و (×) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

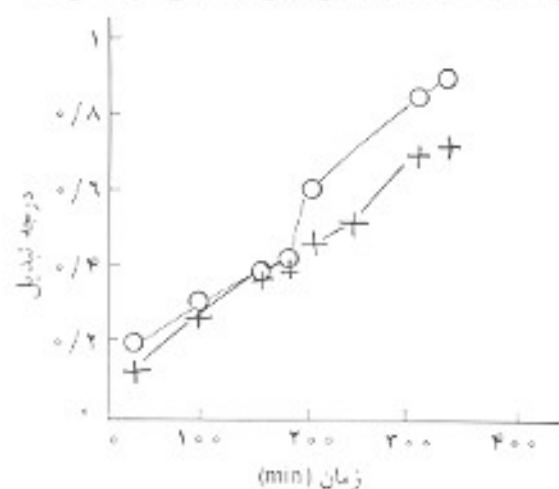


شکل ۶. متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل با غلظت ۰/۰۰۶۶ mol/L از آغازگر: (○) بنزوتیل پروکسید و (●) تری بوتیل پرنزوات.

شکل ۸. نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای آغازگر: (○) بنزوتیل پروکسید با غلظت ۰/۰۰۳۶ mol/L و (●) تری بوتیل پرنزوات با غلظت ۰/۰۰۶۶ mol/L.

مولکولی را می توان در شکلهای ۵ تا ۸ مشاهده کرد. تغییر دما از ۱۰۰ به ۱۱۵°C در مجاورت آغازگر تری بوتیل پرنزوات باعث بوجود آمدن رادیکالهای اولیه بیشتری در محیط واکنش شده و افزایش سرعت پلیمر شدن را سبب می گردد.

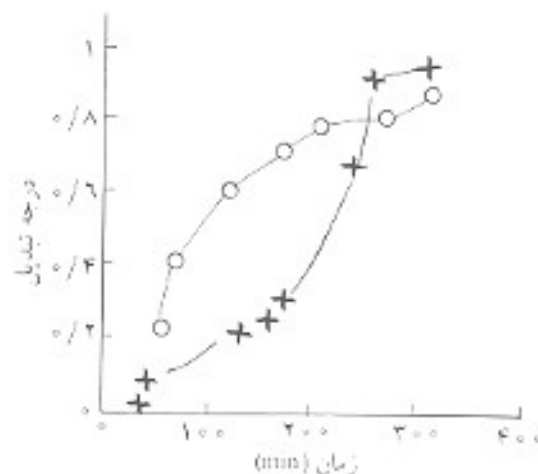
از طرف دیگر، حاصل ضرب ثابت سرعت واکنش پایان  $R_p$  در غلظت رادیکال آزاد هم به مقدار لازم برای جلوگیری از کاهش متوسط وزن مولکولی افزایش می یابد. در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می شود، در حالی که متوسط وزن مولکولی وزنی ثابت باقی خواهد می ماند.



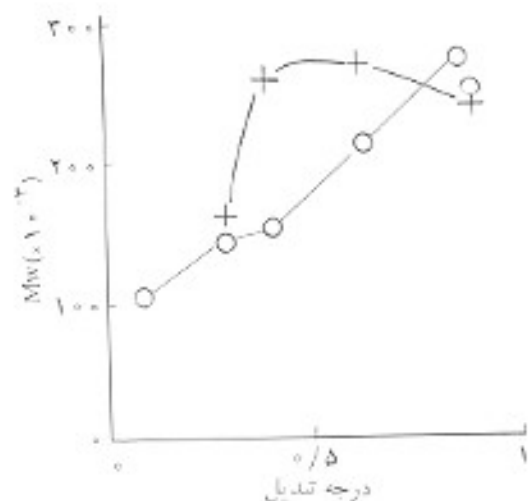
شکل ۹. نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت برابر ۰/۰۰۲۷ mol/L در سیر دمایی: (○) استیرن و (●) ثابت.

نتایج حاصل از استفاده همزمان از دو آغازگر (بنزوتیل پروکسید و تری بوتیل پرنزوات) با غلظتهای مساوی (غلظت هر یک مساوی با ۰/۰۰۲۷ mol/L) نشان می دهد که با افزایش دما، سرعت پلیمر شدن افزایش یافته و متوسط وزن مولکولی جرمی کاهش می یابد. تفاوت در سرعت پلیمر شدن بطور محسوس در دمای ۱۱۵ و ۱۳۵°C مشاهده می گردد و سرعت پلیمر شدن در دماهای ۱۳۵ و ۱۵۰°C تقریباً نزدیک به یکدیگر است که دلیل این امر را با مقایسه

تابهای سرعت واکنشهای پلیمر شدن می توان دریافت (جدول ۱). اثر سیر دمایی ۳ ساعت در ۱۰۰°C، ۱/۵ ساعت در ۱۱۵°C و یک ساعت در ۱۳۵°C بر سرعت پلیمر شدن و متوسط وزن



شکل ۷. نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای آغازگر: (○) بنزوتیل پروکسید با غلظت ۰/۰۰۳۶ mol/L و (●) تری بوتیل پرنزوات با غلظت ۰/۰۰۶۶ mol/L.



شکل ۱۲. نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای غلظت آغازگر: (○) بروئیل پروکسید  $0.0027 \text{ mol/L}$  و تری بوتیل پرینوات  $0.00385 \text{ mol/L}$  و (●) بروئیل پروکسید  $0.0027 \text{ mol/L}$  و تری بوتیل پرینوات  $0.00299 \text{ mol/L}$ .

$100$  به  $115^\circ\text{C}$  افزایش بیشتری نشان می‌دهد و متوسط وزن مولکولی جرمی هم ثابت باقی می‌ماند.

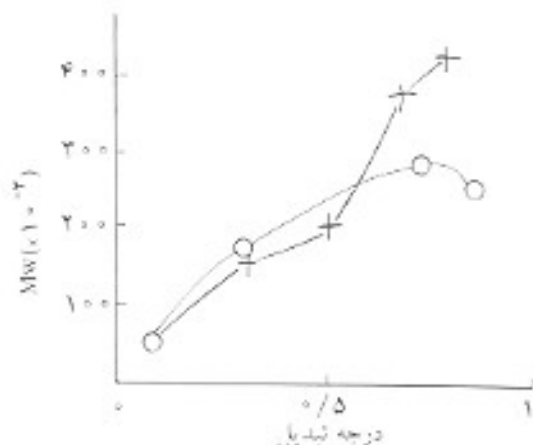
### نتیجه گیری

سرعت پلیمر شدن به هنگام استفاده همزمان از دو آغازگر تقریباً معادل مجموع سرعت‌های پلیمر شدن با بکارگیری هر یک از آغازگرها به تنهایی در همان دماست و چنین بنظر می‌رسد که رادیکال‌های اولیه بوجود آمده از هر یک از آغازگرها روی هم اثری ندارند.

با استفاده همزمان از دو آغازگر بروئیل پروکسید و تری بوتیل پرینوات و انتخاب یک سیر دمایی مناسب (۳ ساعت در  $100^\circ\text{C}$ ،  $1/5$  ساعت در  $115^\circ\text{C}$  و ۱ ساعت در  $135^\circ\text{C}$ ) سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد، در حالی که متوسط وزن مولکولی و رسی ثابت باقی می‌ماند.

### مراجع

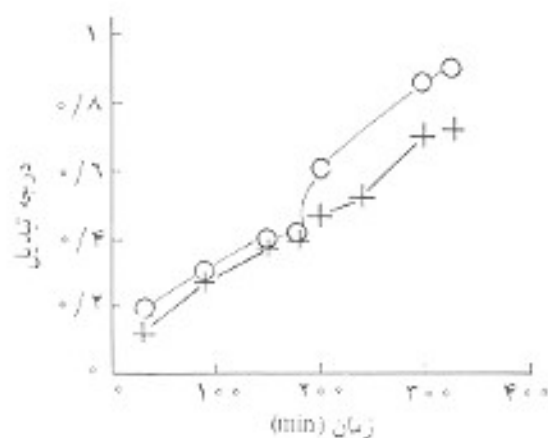
- ۱- سارا شفاقی، شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی، مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری، فصل ۸، ۱۳۷۰.
- ۲- قاضی چهارزاد، ارائه مدل ریاضی برای تعیین رفتار سینتیکی پلیمر



شکل ۱۰. نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت برابر  $0.0027 \text{ mol/L}$  در سیر دمایی: (○) متغیر و (●) ثابت (دما در  $100^\circ\text{C}$  ثابت نگه داشته شده‌است).

اثر سیر دمایی را بخوبی می‌توان از نتایج آزمایشهایی که در آن مخلوط دو آغازگر با غلظتهای مساوی مصرف شده‌اند دریافت (شکل‌های ۹ و ۱۰). نمودارها بخوبی نشان می‌دهند که بعد از گذشت ۳ ساعت، چنانچه دما به  $115^\circ\text{C}$  افزایش یابد، سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد (به دلیل وجود آغازگر تری بوتیل پرینوات) ولی متوسط وزن مولکولی وزنی تغییری نمی‌کند. حال اگر دما در  $100^\circ\text{C}$  ثابت باقی بماند سرعت پلیمر شدن و متوسط وزن مولکولی جرمی به آهستگی افزایش می‌یابد.

با افزایش غلظت آغازگر تری بوتیل پرینوات (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) در مخلوط دو آغازگر، سرعت پلیمر شدن به هنگام بالا بردن دما از



شکل ۱۱. نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای غلظت آغازگر: (○) بروئیل پروکسید  $0.0027 \text{ mol/L}$  و تری بوتیل پرینوات  $0.00385 \text{ mol/L}$  و (●) بروئیل پروکسید  $0.0027 \text{ mol/L}$  و تری بوتیل پرینوات  $0.00299 \text{ mol/L}$ .

*Polym. Sci*; **27**, 489-505, 1982.

7. Dioniscio J., Mahabadi H.K. and O'Driscoll K.F., Thermal Polymerization; *J. Polym.Sci., Polymer Chemistry Ed.*; **17**, 1891-1900, 1979.

8. Berger K.C. and Deb P.C. and Meyerhoff G., Radical Vinyl Polymerization; *Macromolecules*; **2**, 203-304, 1986.

9. Cowie J.M.G; *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*; International Textbook, 1973.

10- Petr Svec, Ladislav Rosik, Zdeněk Horák, Frantisek Vecerka, Styrene - Based Plastics and their Modification, ELLS Horwood limited and SNTL,

شدن استیرن، علوم و تکنولوژی پلیمر، تابستان ۱۳۷۸.

3. Hul A. W. and Hamielec A. E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversion and Temperatures; *J. Appl. Polym. Sci.*; **16**, 749-69, 1972.

4. Ito K. and Aoyama T., A Theory Generalized to Cage Effects in Radical Formation for Determining Initiator Efficiency; *Eur. Polym. J.*; **23**, 12, 955-60, 1987.

5. Ito K. and Aoyama T., Evidence for Third-Order Initiation in Monomer in Thermal Polymerization of Styrene; *Eur. Polym. J.*; **24**, 8, 747-49, 1988.

6. Marten F.L. and Hamielec A.E., High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene; *J. Appl.*