



بررسی سینتیک پلیمر شدن رادیکالی استیرن با استفاده از مخلوط دو آغازگر تک عاملی

فرشید ضیایی^۱، مونا بصیری^۲، مهدی نکومنش حقیقی^{۱*}، اردشیر خزائی^۳

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

۲- خرم آباد، دانشگاه لرستان، دانشکده علوم، صندوق پستی ۴۶۵

۳- همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده علوم، کدپستی ۴۱۶۱-۵۱۷۴

دریافت: ۸۷/۱۲/۲۰، پذیرش: ۸۸/۳/۳

چکیده

در این پژوهش، سنتز و مطالعه سینتیک پلیمر شدن استیرن به روش توده با به کارگیری مخلوط دو آغازگر تک عاملی و در مقیاس آمپول بررسی شده است. با تغییر ترکیب درصد دو آغازگر و تعیین درصد تبدیل مونومر به پلیمر در زمان‌های مختلف واکنش در محدوده دمایی مشخص در سه مجموعه آزمایش انجام شده است. دما نیز از ابتدا تا انتهای زمان واکنش تقریباً به طور خطی افزایش می‌یافت. در مجموعه اول از ترکیب درصد متفاوت دو آغازگر بنزوئیل پروکسید (BPO) و ترشیوبوتیل پربنزوات (TBPB) استفاده شده است. در دو مجموعه دیگر، مخلوط دو آغازگر بنزوئیل پروکسید و آزوبیس ایزوبوتیرونیتیل (AIBN) و مخلوط دو آغازگر TBPB و AIBN به کار گرفته شده است. در آزمایش‌های بعدی مقایسه بین دو سامانه TBPB و AIBN و BPO و AIBN در شرایط واکنش یکسان ارزیابی شده است. نتایج نشان می‌دهد در مواردی که از TBPB به عنوان یکی از اجزای مخلوط دو آغازگر استفاده می‌شود، افزایش درصد آن در محدوده دمایی اعمال شده منجر به افزایش سرعت تبدیل مونومر به پلیمر و وزن مولکولی می‌شود. هم‌چنین، نتایج بیان‌گر آن است که در مخلوط آغازگرهای AIBN و BPO کاهش ترکیب درصد در مخلوط سبب تکمیل واکنش همراه با افزایش وزن مولکولی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلی استیرن،
مخلوط دوتایی آغازگرها،
پلیمر شدن رادیکال آزاد،
سینتیک، آغازگر تک عاملی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.nekoomanesh@ippi.ac.ir

Kinetic Investigation of Styrene Free Radical Polymerization by Using Binary Mixtures of Monofunctional Initiators

F. Ziaee¹, M. Basiri², M. Nekoomanesh^{1*}, and A. Khazaie³

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

2. Faculty of Science, Lorestan University, P.O. Box: 465, Khoramabad, Iran

3. Faculty of Science, Bu-Ali Sina University, Postal Code: 65174-4161, Hamedan, Iran

Received 10 March 2009, accepted 24 May 2009

Abstract

Polymerization of styrene in presence of two monofunctional initiators is studied kinetically in an ampoule scale. Polymerizations were ceased at different conversions for each ampoule while the temperature was increased almost linearly during the reaction. Three different initiator mixtures were used. The first mixtures were composed of benzoyl peroxide (BPO) and t-butyl perbenzoate (TBPB) with various molar ratios and temperature programs. The second and third series were performed on mixtures of BPO and α,α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) and AIBN with TBPB, respectively. The experimental results for these series revealed that increasing the percentage of TBPB in the initiator mixtures at the same reaction temperature intervals enhanced polymerization rate and molecular weight of the resulting polymers. On the other hand the results from the second series indicated that reducing AIBN in the mixture would have reduction effect on the reaction temperature intervals while both conversion and the polymer molecular weight are increased.

Key Words

polystyrene,
mixture of two initiators,
free radical polymerization,
kinetics, monofunctional initiator

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.nekoomanesh@ippi.ac.ir

مقدمه

پلی استیرین یکی از مهم ترین و کاربردی ترین پلیمرهای تجاری به شمار می رود که در صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارد. اصولاً پلی استیرین قابلیت آن را دارد که با روش های مختلف پلیمر شدن سنتز شود. اما، مهم ترین روش، پلیمر شدن رادیکالی است که بسته به نوع و مقدار آغازگرها می توان توزیع و وزن های مولکولی متفاوتی به دست آورد. وزن مولکولی و سرعت تبدیل مونومر به پلیمر در دمای ویژه می تواند با استفاده از نوع و ترکیب درصد آغازگرها با دقت خاصی کنترل شود. در سال های اخیر از ده ها آغازگر مختلف برای پلیمر شدن رادیکالی استیرین استفاده شده است. از نقطه نظر تجاری مهم ترین آغازگرها به لحاظ قیمت و کارایی برای مونومر استیرین، ترکیبات پروکسید و آزو هستند. اختلاف این آغازگرها در دمایی است که برای تشکیل رادیکال ها، تجزیه می شوند [۱]. گرچه می توان با استفاده از دمای بالا و غلظت زیاد آغازگر در مدت زمان کوتاهی تقریباً تمام مونومرها را به پلیمر تبدیل کرد، ولی به دست آوردن درصد تبدیل و وزن مولکولی زیاد پلیمر به طور هم زمان دشوار است. در بیشتر فرایندهای پلیمر شدن صنعتی از مخلوط دو یا چند آغازگر رادیکالی برای بهینه کردن بازده پلیمر و خواص محصول استفاده می شود.

یکی دیگر از متداول ترین روش ها، استفاده از مخلوط دو آغازگر است که در این روش می توان به وزن های مولکولی و درصد تبدیل زیاد دست یافت [۲]. مطالعات اولیه سینتیکی بر پلیمر شدن توده استیرین با استفاده از مخلوط آغازگرهای تک عاملی توسط ادیسکول و همکارش انجام شد [۳]. آنها پلیمر شدن را در دماهای ۳۰ تا ۶۰°C در سامانه اکسایشی - کاهشی و به کمک دو آغازگر دی متیل آنیلین و بنزوتیل پروکسید انجام دادند. اصولاً در دهه ۶۰ از دی مزیل اکسید پروکسید و در دهه ۷۰ از ترشیوبوتیل پروکسی کربنات به جای TBPB استفاده شد و پلیمری با وزن مولکولی زیادتر تهیه شد [۴]. برای پلیمر شدن وینیلی، ساتو و همکاران [۵] در مطالعات خود از سامانه های دوتایی N-دی متیل آنیلین اکسید و برخی از کلروسیلان ها مانند سیلیسیم تتراکلرید استفاده کردند. پلیمر شدن مونومرهای وینیل آروماتیک در مجاورت دو آغازگر رادیکالی که حداقل یکی از آنها دارای نیمه عمر کمتر از ۱ h در ۱۰۰°C و دیگری دارای نیمه عمر ۰/۱ تا ۱ h در دمای ۱۳۰°C بود، در دو مرحله با استفاده از BPO و TBPO انجام شد [۶]. بدین ترتیب پلیمری با خلوص ۹۹/۹ درصد و وزن مولکولی متوسط ۲۵۰۰۰ تولید شد.

در منابع برای پلیمر شدن رادیکالی استیرین، از آغازگرهای مختلف استفاده و مطالعات متعددی روی آن انجام شده است. استفاده از آغازگرهای تک عاملی [۷-۱۰]، دو عاملی [۹-۱۷]، سه عاملی [۱۸،۱۹]،

چهار عاملی [۲۰،۲۱] و آغازگرهای پلیمری [۲۲،۲۳] برای پلیمر شدن رادیکالی استیرین از پژوهش های نوینی است که در مراجع گزارش شده اند. در پژوهش های اخیر، مراجع زیادی در زمینه پلیمر شدن رادیکالی استیرین و استفاده از یک آغازگر دو عاملی دیده می شود. به طور کلی، دو نوع آغازگر دو عاملی وجود دارد. یکی آغازگر دو عاملی متقارن که شامل دو گروه ناپایدار مشابه با مقاومت گرمایی یکسان [۱۴،۱۵] و دیگری آغازگر دو عاملی نامتقارن شامل دو گروه ناپایدار با مقاومت گرمایی متفاوتند [۱۶،۱۷]. استفاده از این آغازگرها می تواند کاهش ۲۰ تا ۷۰ درصد در زمان پلیمر شدن را نسبت به آغازگرهای تک عاملی موجب شود. استفاده از آغازگرهای دو عاملی نسبت به آغازگرهای تک عاملی، در دمای بالای واکنش سبب افزایش درصد تبدیل، وزن های مولکولی و سرعت پلیمر شدن شده و توزیع وزن مولکولی پهن تر می شود [۲۴،۲۵]. با استفاده از این سامانه، به ویژه آغازگرهای دو عاملی نامتقارن می توان کنترل بهتری روی غلظت رادیکال حتی در دماهای بالا بدون از بین رفتن ناخواسته آغازگر داشت. استفاده از آغازگرهای دو عاملی نامتقارن وزن های مولکولی زیادتری را نسبت به آغازگرهای دو عاملی متقارن تولید می کند. در آغازگرهای دو عاملی متقارن مطالعات متعددی از کاربرد دیوکسی پراسترها و در آغازگرهای دو عاملی نامتقارن گزارش هایی از پراسترهای آزو دیده می شود. روش دیگری که در پلیمر شدن رادیکالی استیرین به کار برده شده، استفاده از آغازگرهای سه عاملی مانند دی اتیل کتون تری پروکسید و سیکلو هگزانون تری پروکسید است که به وسیله آن می توان به وزن های مولکولی زیاد هم زمان با شاخص چندتوزیعی وزن مولکولی باریک دست یافت [۱۸]. در سال های اخیر نیز استفاده از پروکسیدهای چهار عاملی مانند ترشیوبوتیل پروکسی کربنات برای مدل سازی و سنتز پلی استیرین مطالعه شده است [۲۱].

در این مقاله، اثر مخلوط دو آغازگر تک عاملی روی درصد تبدیل مونومر و وزن مولکولی پلیمر بررسی شده است. وقتی از مخلوط آغازگرهای تک عاملی که به طور محسوسی دمای تجزیه آنها متفاوت است، استفاده شود، کاهش زمان واکنش و افزایش هم زمان تبدیل مونومر و وزن مولکولی امکان پذیر می شود که از ویژگی های استفاده از سامانه مخلوط آغازگرهاست. برای استفاده از مخلوط آغازگرها به واسطه تجزیه پذیری متفاوت، باید از برنامه دمایی ویژه ای استفاده شود. به کارگیری چنین سامانه ای باعث تنوع در ساختار زنجیرهای پلیمری می شود. در منابع نتایجی برای پلیمر شدن توده استیرین با آغازگرهای AIBN و BPO و آغازگرهای AIBN و TBPB گزارش نشده و نتایج به دست آمده معیاری برای کارایی این دو آغازگر با مونومر استیرین است.

تجربی

جدول ۱ - نیمه عمر سه آغازگر مورد مطالعه در پلیمر شدن توده استیرن [۱].

آغازگر	$t_{1/2}^{(الف)}$ (°C)	$t_{1/2}^{(ب)}$ (°C)
AIBN	۸۲	۶۴
BPO	۹۱	۷۱
TBPB	۱۲۵	۱۰۵

* (الف) و (ب) دمایی که نیمه عمر ۱ و ۱۰ h است.

هر مجموعه با اندازه گیری درصد تبدیل مونومر به پلیمر در زمان های مختلف بررسی شد. در هر مجموعه آزمایش ها از مخلوط دو آغازگر تک عاملی و در محدوده دمایی خاصی استفاده شده است. در این کار، از ترکیب سه آغازگر BPO، TBPB و AIBN به شکل دو به دو با یک دیگر استفاده شد که سرعت تجزیه و نیمه عمر آنها در دماهای متفاوت، کاملاً متمایز هستند.

جدول ۱ لازم برای ۱ و ۱۰ h از نیمه عمر سه آغازگر را در مونومر استیرن نشان می دهد [۱]. به طور مثال، نیمه عمر BPO در پلیمر شدن استیرن در دمای ۹۱°C، ۱ h و در ۷۱°C برابر ۱۰ h است. بنابراین با توجه به این جدول، در فرمول بندی که از TBPB استفاده می شود، به علت کند بودن سرعت تجزیه آن باید محدوده گرمایی بالاتر را در نظر داشت و در فرمول بندی که از AIBN استفاده می شود، به علت تند بودن سرعت تجزیه آن باید محدوده گرمایی پایین تر را مد نظر قرار داد.

مخلوط دو آغازگر TBPB و BPO

در مجموعه اول آزمایش ها، پلیمر شدن توده استیرن با استفاده از دو آغازگر TBPB و BPO انجام شد. در این مجموعه سه فرمول بندی متفاوت از ترکیب درصد دو آغازگر بررسی شد. در هر حالت محدوده دمایی خاصی بر اساس ترکیب درصد دو آغازگر آرام و سریع انتخاب شد. جدول ۲ شرایط واکنش سه فرمول بندی و جدول ۳ نتایج حاصل از

جدول ۲ - مقایسه شرایط متفاوت مطالعه شده برای مخلوط دو آغازگر TBPB و BPO.

پارامترهای واکنش	حالت اول	حالت دوم	حالت سوم
غلظت آغازگرها (mol/L)	۰/۱۱	۰/۰۳۱۶	۰/۰۰۵۷۵
درصد مولی BPO	۸۰	۴۷/۸	۳۹/۴
درصد مولی TBPB	۲۰	۵۲/۲	۶۰/۶
برنامه دمایی (°C)	۸۷-۱۰۳	۱۰۳-۱۳۱	۱۱۹-۱۳۳
زمان واکنش (min)	۳۶۵	۳۰۰	۱۸۰

مواد

در این پژوهش، از استیرن ساخت شرکت Merck استفاده شده است. ابتدا استیرن سه مرتبه با محلول سود ۵ درصد و سپس سه مرتبه با آب مقطر شسته شد. برای خشک کردن استیرن از کلسیم کلرید استفاده شد. سپس به وسیله سامانه تقطیر در دمای ۴۰°C و فشار ۱۵۰ mbar، از برش میانی آن استفاده شده است. از آغازگرهای بنزوئیل پروکسید، ترشیوبوتیل پربنزوات و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل ساخت شرکت Merck پس از خالص سازی به روش تبلور و از تولوئن و متانول صنعتی نیز به ترتیب به عنوان حلال و ضدحلال صنعتی استفاده شده است.

دستگاه

وزن مولکولی نمونه های پلی استیرن به کمک دستگاه GPC مدل 150-C ساخت شرکت Waters با استانداردهای پلی استیرن در دمای ۳۰°C اندازه گیری شده است. تعداد ستون های GPC، ۵ عدد از نوع الترا استیراژل به ابعاد ۱۰۳، ۱۰۴، ۱۰۵، ۱۰۶ و ۱۰۷ Å و حلال تتراهیدروفوران با سرعت حجمی ۷۵ mL/min استفاده شد.

روش ها

پلیمر شدن

پس از مخلوط کردن مونومر با دو آغازگر به نسبت های مولی مختلف و تزریق حدود ۲g از آن به داخل آمپول ها، برای اکسیژن زدایی پمپ خلاء تا فشار ۱۰ mbar به کار گرفته شد. آمپول های استفاده شده از جنس پیرکس به قطر خارجی ۸/۶ mm و ضخامت ۰/۹ mm بودند و از حمام روغن با دقت $\pm 0.1^\circ\text{C}$ برای واکنش استفاده شد. دمای حمام به طور خطی بر حسب زمان آزمایش و برای هر حالت افزایش می یافت و آمپول ها در زمان های مختلف خارج و برای توقف پلیمر شدن به درون نیتروژن مایع انتقال داده می شد. محتویات آمپول ها در تولوئن حل شده و پلی استیرن در ضدحلال متانول (۲۰ تا ۲۵ برابر مقدار حلال) رسوب داده و در گرم خانه خلاء به مدت ۲۴ h در دمای ۴۰°C خالص سازی انجام شد. محاسبه مقدار درصد تبدیل از توزین پلیمر به دست آمده نسبت به مونومر اولیه گزارش شده است.

نتایج و بحث

در این پژوهش، آزمایش ها در سه مجموعه انجام و سینتیک واکنش در

جدول ۳ - نتایج حاصل برای مخلوط دو آغازگر TBPB و BPO.

فرمول بندی											پارامتر
حالت سوم			حالت دوم				حالت اول				
۹۶	۷۲	۴۸	۲۲	۹۵	۶۹	۵۰	۲۴	۹۵	۷۵	۴۹	درصد تبدیل (%)
۱۸۰	۱۲۵	۸۵	۳۰	۳۰۰	۲۴۵	۲۱۵	۱۲۰	۳۶۵	۲۴۵	۱۹۰	زمان (min)
۲/۲۹	۲/۲۲	۱/۷۸	۱/۱۵	۲/۹۷	۲/۴۰	۱/۸۲	۱/۶۸	۲/۰۰	۱/۷۰	۱/۲۵	$M_w(1.05)$
۲/۳۱	۲/۲۸	۲/۲۳	۲/۳۰	۱/۷۴	۱/۷۹	۱/۸۰	۲/۵۱	۲/۵۶	۲/۲۱	۲/۲۷	PDI

اما چون پلیمر شدن از دمای 119°C شروع شده است، آغازگر BPO به سرعت تجزیه شده و با افزایش دما آغازگر TBPB نیز وارد عمل می شود. بنابراین، سرعت تبدیل در حالت سوم به مراتب بیشتر می شود. نکته قابل تأمل دیگر، روند وزن مولکولی است. بدین ترتیب که در درصد تبدیل اولیه برای حالت اول نسبت به حالت سوم، مقدار وزن مولکولی بیشتر است، ولی با افزایش مقدار تبدیل، وزن مولکولی حالت سوم بیشتر می شود. در حقیقت چون شروع واکنش در حالت سوم در دمای بالاتر انجام شده است، بنابراین مقدار تجزیه و غلظت رادیکال ها بیشتر بوده و منجر به کم شدن وزن مولکولی می شود. اما با بیشتر شدن مقدار تبدیل و دمای واکنش، آغازگر BPO تقریباً مصرف شده و آغازگر TBPB با کندی بیشتری تجزیه می شود. همین امر سبب کم شدن غلظت رادیکال ها و مقدار اختتام می شود.

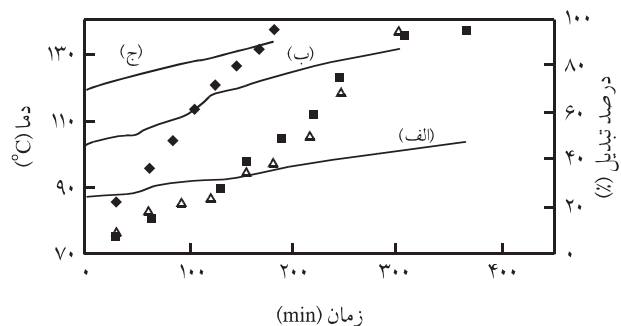
مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO

در این مجموعه دو فرمول بندی متفاوت از دو آغازگر AIBN و BPO بررسی شده است. جدول ۴ شرایط واکنش دو فرمول بندی و جدول ۵ نتایج حاصل از آن را با یک دیگر مقایسه می کند. در حالت اول هر دو آغازگر می توانند به آرامی در دمای پایین تجزیه شده و به شکل رادیکال فعال باعث واکنش رشد شوند. در دماهای پایین تر سهم تجزیه آغازگر

جدول ۴ - مقایسه شرایط متفاوت مطالعه شده برای مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO.

حالت دوم	حالت اول	پارامترهای واکنش
۰/۰۰۳۱۶	۰/۰۱۱	غلظت آغازگرها (mol/L)
۴۷/۸	۸۰	درصد مولی BPO
۵۲/۲	۲۰	درصد مولی AIBN
۹۵-۱۳۰	۷۵-۱۱۰	برنامه دمایی ($^{\circ}\text{C}$)
۳۰۰	۳۶۰	زمان واکنش (min)

آن را با یک دیگر مقایسه می کند. با افزایش درصد TBPB در محلول، به دلیل بالاتر بودن دمای تجزیه این آغازگر، دمای واکنش تا 133°C افزایش داده می شود. با بالا رفتن دمای واکنش و ازدیاد درصد TBPB، واکنش سریع تر انجام شده و زمان کوتاه تری را برای درصد تبدیل زیاد نیاز دارد. سرعت افزایش تبدیل مونومر به پلیمر و دما برحسب زمان برای هر سه حالت با ترکیب درصد متفاوت دو آغازگر را می توان در شکل ۱ مشاهده کرد. همان طور که در این شکل دیده می شود، با افزایش ترکیب درصد BPO در فرمول بندی، سرعت درصد تبدیل مونومر به پلیمر افزایش می یابد. با استفاده از هر سه فرمول بندی می توان به درصد تبدیل حدود ۹۵ درصد در زمان های کمتر از ۶ h دست یافت. با توجه به فرمول بندی حالت دوم در زمان ۵ h می توان بیشترین متوسط وزن مولکولی را به دست آورد. با افزایش غلظت آغازگرها و محدوده دمایی اعمال شده در فرمول بندی سوم، سرعت تبدیل به طور چشم گیری افزایش یافته و به علت هسته گذاری و ایجاد رادیکال های بیشتر، وزن های مولکولی نسبت به فرمول بندی دوم کاهش می یابد. در حالت سوم، گرچه نسبت به حالت اول غلظت آغازگر کمتر است،



شکل ۱ - نمودار درصد تبدیل برحسب زمان برای مخلوط دو آغازگر TBPB و BPO، نقاط گسسته: (■) حالت اول، (Δ) حالت دوم، (◆) حالت سوم و برنامه دمایی، نقاط پیوسته: (الف) حالت اول، (ب) حالت دوم و (ج) حالت سوم.

جدول ۵ - نتایج حاصل برای مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO.

فرمول بندی						پارامتر
حالت دوم		حالت اول				
۶۴	۳۲	۹۹۷	۹۰	۵۶	۳۴	درصد تبدیل (%)
۳۰۰	۱۲۰	۳۶۰	۳۰۰	۲۱۵	۱۵۵	زمان (min)
۱/۲۵	۱/۲۰	۲/۱۰	۱/۷۵	۱/۲۱	۱/۱۸	$M_w(1.05)$
۲/۰۵	۲/۱۶	۱/۹۸	۱/۷۶	۱/۹۲	۱/۹۶	PDI

هر دو آغازگر در محدوده دمایی بیش از 100°C به نظر می‌رسد، در این شرایط پلیمر شدن می‌تواند متاثر از شروع گرمایی استیرن باشد [۲۶]. جدول ۱ نیز نشان می‌دهد هر دو آغازگر نیمه عمر کمتر از ۱ h در دمای 90°C دارد. بنابراین، در همان ابتدای واکنش هر دو آغازگر مصرف شده و شیب تبدیل نیز کاهش می‌یابد و مقدار بازده آغازگر در این محدوده دمایی برای مخلوط نزدیک صفر است. دلیل این ادعا تبدیل کمتر از ۷۰ درصد پس از زمان ۵ h شروع واکنش است که بیشتر شبیه نتایج گزارش شده برای پلیمر شدن‌های با شروع گرمایی است. به غیر از آن در دماهای کمتر از 90°C ، درصد تبدیل شیب بیشتری نسبت به شروع گرمایی نشان می‌دهد که در اثر تجزیه دو آغازگر AIBN و BPO است.

مخلوط دو آغازگر AIBN و TBPB

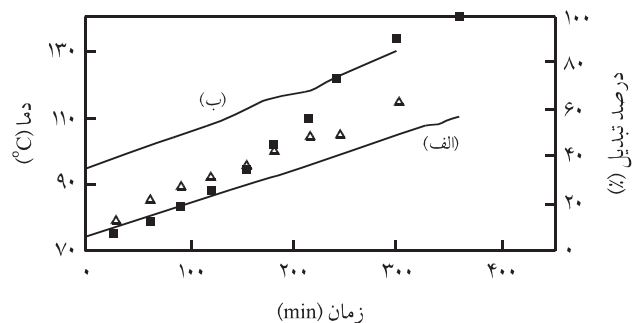
در این مجموعه نیز دو حالت متفاوت از ترکیب درصد دو آغازگر AIBN و TBPB مشابه مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO بررسی شده است. جدول ۶ شرایط واکنش دو فرمول بندی و در جدول ۷ نتایج حاصل از آن با یک دیگر مقایسه شده است. در حالت اول به علت پایین بودن دما، TBPB کمتر تجزیه می‌شود. بنابراین، سرعت واکنش کمتر بوده و متاثر از آغازگر دیگر است و زمان بیشتری برای کامل شدن واکنش نیاز دارد. در حالت دوم با افزایش دمای واکنش، هر دو آغازگر به طور کامل مصرف شده و سرعت واکنش افزایش می‌یابد. شکل ۳ سرعت تبدیل مونومر و محدوده دمایی اعمال شده را بر حسب زمان نشان می‌دهد. در هر دو حالت می‌توان ملاحظه کرد که ترکیب دو آغازگر AIBN و TBPB ترکیب مناسبی برای دست‌یابی به تبدیل کامل در زمان‌های اعمال شده است. البته اتخاذ دمای بالاتر، زمان رسیدن به تبدیل نهایی را سرعت بخشیده است. هم‌چنین، طبق بررسی‌های انجام شده روی وزن مولکولی نمونه‌ها، در هر دو حالت نشان می‌دهد که با افزایش آغازگر کند و محدوده دمایی بالاتر، وزن مولکولی افزایش می‌یابد. مقایسه جدول ۷ با جدول‌های ۳ و ۵ نیز نشان می‌دهد که فرمول بندی ارائه شده

جدول ۶ - مقایسه شرایط متفاوت مطالعه شده برای مخلوط دو آغازگر AIBN و TBPB.

حالت دوم	حالت اول	پارامترهای واکنش
۰/۰۰۳۱۶	۰/۰۱۱	غلظت آغازگرها (mol/L)
۴۷/۸	۲۰	درصد مولی TBPB
۵۲/۲	۸۰	درصد مولی AIBN
۹۵-۱۳۴	۷۵-۱۱۶	برنامه دمایی ($^{\circ}\text{C}$)
۳۲۰	۴۲۰	زمان واکنش (min)

AIBN بیشتر خودنمایی کرده و هر چه دمای واکنش بالاتر رود، سهم آغازگر BPO بیشتر می‌شود. در حالت اول درصد تبدیل مونومر پس از ۶ h تقریباً کامل شده و پلیمر حاصل وزن مولکولی بیشتری دارد. در حالی که در حالت دوم با افزایش مقدار AIBN و افزایش دما هر دو آغازگر به سرعت تجزیه شده و افزایش ناگهانی رادیکال‌های آزاد باعث ترکیب مجدد رادیکال‌ها شده و در نتیجه درصد تبدیل مونومر و وزن مولکولی پلیمر حاصل کاهش می‌یابد. به طوری که نمونه پلیمری پس از ۵ h به شکل مایع گرانبوی باقی می‌ماند. سرعت افزایش تبدیل مونومر و دما بر حسب زمان برای هر دو حالت در شکل ۲ نشان داده شده است. در منابع نتایجی برای پلیمر شدن توده استیرن با دو آغازگر AIBN و BPO گزارش نشده و نتایج به دست آمده معیاری برای کارایی این دو آغازگر با مونومر استیرن است.

شکل ۲ تغییرات درصد تبدیل با زمان برای محدوده دمایی 75°C تا 110°C با درصد بیشتر آغازگر BPO و برای محدوده دمایی 95°C تا 130°C با درصد کمتر BPO را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، با بیشتر شدن درصد آغازگر BPO مقدار تبدیل کامل‌تر شده و در محدوده پایین‌تر دمایی درصد تبدیل کامل می‌شود. در حقیقت با توجه به نیمه عمر کوتاه



شکل ۲ - نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان برای مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO، نقاط گسسته: (■) حالت اول، (▲) حالت دوم و برنامه دمایی، نقاط پیوسته: (الف) حالت اول و (ب) حالت دوم.

جدول ۷ - نتایج حاصل برای مخلوط دو آغازگر AIBN و TBPB.

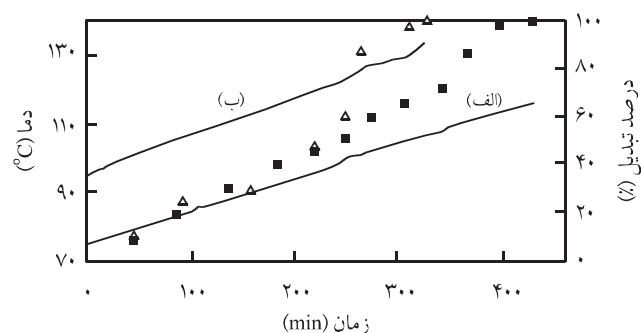
فرمول بندی									پارامتر
حالت سوم					حالت اول				
۱۰۰	۹۷/۵	۸۸	۶۱	۳۰	۱۰۰	۹۷/۵	۸۷	۵۱	درصد تبدیل (%)
۳۲۰	۳۰۵	۲۶۰	۲۴۵	۱۵۵	۴۲۰	۳۹۰	۳۶۰	۲۴۵	زمان (min)
۳/۲۵	۳/۱۵	۲/۹۲	۲/۸۲	۲/۳۰	۳/۰۴	۲/۸۲	۲/۶۵	۱/۴۰	M_w (۱۰۵)
۲/۱۰	۲/۴۲	۲/۲۱	۲/۴۵	۲/۳۰	۲/۵۵	۲/۳۵	۲/۶۵	۲/۰۵	PDI

مشاهده کرد. بنابراین، حالت های اول و دوم از دو مخلوط آغازگرهای AIBN و TBPB و آغازگرهای AIBN و BPO را می توان جداگانه با هم مقایسه کرد. در این جا متغیر تعویض آغازگر TBPB با BPO است و اثر آن ارزیابی می شود.

شکل ۴ مقایسه حالت های اول در محدوده دمایی اعمال شده بین ۷۵ تا ۱۱۰°C با سرعت گرمادهی ثابت است که به شکل نقاط پیوسته دیده می شود که تقریباً بر هم منطبق است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود، تا حدود ۱۵۰ min و کمتر از ۹۰°C از واکنش، منحنی درصد تبدیل (نقاط گسسته) برای هر دو فرمول بندی یکسان پیش رفته و پس از آن مخلوط دو آغازگر AIBN و BPO قابلیت ادامه واکنش با سرعت تبدیل بیشتر را دارد.

در حقیقت در دماهای کمتر ابتدا آغازگر AIBN با سرعت بیشتری مصرف شده و با افزایش دمای واکنش آغازگر BPO وارد عمل می شود. در حالی که در این محدوده دمایی آغازگر TBPB کمتر تجزیه شده و کارایی آن پس از ۳۰۰ min و عبور از مرز ۱۰۰°C واکنش دیده می شود و سرعت تبدیل افزایش می یابد.

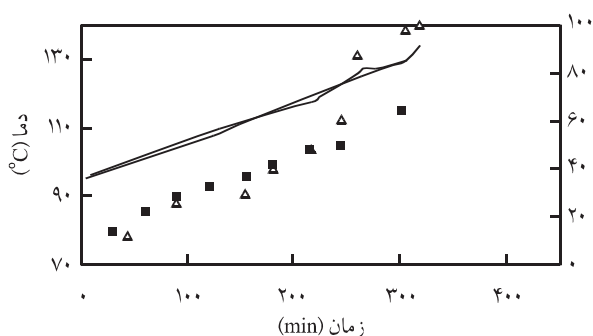
شکل ۵ مقایسه حالت های دوم در محدوده دمایی اعمال شده بین ۹۵



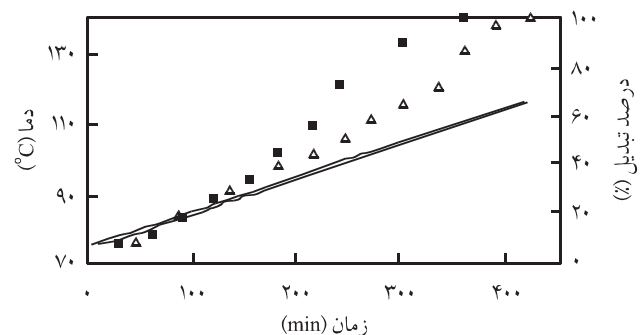
شکل ۳ - نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان برای مخلوط دو آغازگر AIBN و TBPB، نقاط گسسته: (الف) حالت اول، (ب) حالت دوم و برنامه دمایی، نقاط پیوسته: (الف) حالت اول، (ب) حالت دوم.

برای ترکیب دو آغازگر AIBN و TBPB بیشترین وزن های مولکولی را برای پلی استیرن در درصد تبدیل نهایی به وجود می آورد.

مقایسه مخلوط آغازگرهای AIBN و TBPB و آغازگرهای AIBN و BPO
با توجه به یکسان بودن شرایط محدوده دمایی اعمال شده و غلظت آغازگرها، می توان اثر نوع مخلوط آغازگرها را بر سرعت درصد تبدیل



شکل ۵ - مقایسه نمودار درصد تبدیل (نقاط گسسته) و برنامه دمایی (نقاط پیوسته) بر حسب زمان برای فرمول بندی حالت دوم مخلوط: (الف) دو آغازگر AIBN و BPO و (ب) دو آغازگر AIBN و TBPB.



شکل ۴ - مقایسه نمودار درصد تبدیل (نقاط گسسته) و برنامه دمایی (نقاط پیوسته) بر حسب زمان برای فرمول بندی حالت اول مخلوط: (الف) دو آغازگر AIBN و BPO و (ب) دو آغازگر AIBN و TBPB.

می توان مقدار سرعت تبدیل و وزن مولکولی متفاوت را برای پلیمر شدن استیرن برنامه ریزی کرد. در مخلوط دو آغازگر BPO و TBPB با افزایش درصد TBPB و افزایش محدوده دمایی می توان سرعت تبدیل و وزن مولکولی پلی استیرن را افزایش داد. در مخلوط دو آغازگر BPO و AIBN با استفاده از محدوده دمایی تجزیه شدن هر دو آغازگر و کاهش مقدار AIBN درصد تبدیل و وزن مولکولی افزایش می یابد. در مخلوط دو آغازگر TBPB و AIBN مانند مخلوط دو آغازگر BPO و TBPB، با افزایش درصد TBPB و محدوده دمایی اعمال شده سرعت تبدیل و وزن مولکولی افزایش می یابد. به طور کلی، TBPB یک آغازگر کند به شمار می رود و می تواند پس از مصرف آغازگر تند در تبدیل کم، در دمای بالاتر وارد عمل شده و زنجیرهایی با وزن های مولکولی بیشتر را به وجود آورد. مقایسه مخلوط دو آغازگر TBPB و AIBN و آغازگرهای BPO و AIBN به وضوح نشان می دهد، سرعت تبدیل مخلوط BPO و AIBN بیشتر و وزن مولکولی کمتر را می توان برای پلی استیرن سنتز کرد.

تا 130°C با سرعت گرمادهی ثابت است که به شکل نقاط پیوسته دیده می شود و تقریباً بر هم منطبق است. همان طور که در این شکل مشاهده می شود تا حدود 200 min و 120°C از واکنش، منحنی درصد تبدیل (نقاط گسسته) برای هر دو فرمول بندی یکسان پیش رفته و پس از آن مخلوط دو آغازگر AIBN و TBPB قابلیت ادامه واکنش با سرعت تبدیل بیشتر را داشته است. این بدان معنی است که در مخلوط AIBN و BPO تا دمای 100°C و 1 h از واکنش تمام آغازگرها مصرف شده و واکنش تقریباً به شکل گرمایی می تواند پیش رود. در حالی که در مخلوط دیگر که حاوی TBPB است، در این دما قابلیت تجزیه شدن را دارد، پلیمر شدن با سرعت تبدیل بیشتری پیش می رود و می تواند به تبدیل نهایی برسد.

نتیجه گیری

با استفاده از دو آغازگر با دمای تجزیه متفاوت و ارائه برنامه دمایی خاص

مراجع

1. Mark H.F., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, John Wiley and Sons, **16**, 1985.
2. Butala D.N., Liang W.R., and Choi K.Y., Multiobjective Dynamic Optimization of Batch Free Radical Polymerization Process Catalyzed by Mixed Initiator Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1759-1778, 1992.
3. ÓDriscoll K.F. and Schmidt G.F., Polymerization with Redox Initiators. II. The System Styrene-Benzoyl Peroxide-Dimethylaniline at Elevated Temperatures, *J. Polym. Sci.*, **45**, 189-194, 1960.
4. Kamath V.R. and Harpell G.A., Free-Radical Polymerizations Using Mixed Initiator Systems at Two Thermally Distinct Polymerization Stages, *US Pat. 4129703*, 1978.
5. Sato T., Yamada K., Yasuda T., and Otsu T., Vinyl Polymerization Initiated with Systems of Dimethylaniline N-oxide and Some Chlorosilanes, *Die Makromol. Chem.*, **184**, 519-526, 1983.
6. Squire J.M. and Gammon G.J., Polymerization of Styrene and Related Monomers Using a Two Stage Continuous Heating Cycle, *US Pat. 3726848*, 1973.
7. Zhang W., Zhu X., Zhu J., and Chen J., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene Using the Novel Initiator Ethyl 2-N,N-Diethylamino Dithiocarbamoyl-Butyrate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 32-41, 2006.
8. Prajapati K. and Varshney A., Free-Radical Polymerization of Styrene with *p*-Nitrobenzyl Triphenyl Phosphonium Ylide as an Initiator, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 6524-6533, 2005.
9. Al-Harhi M., Sardashti A., Soares J.B.P., and Simon L.C., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) of Styrene and Acrylonitrile with Monofunctional and Bifunctional Initiators, *Polymer*, **48**, 1954-1961, 2007.
10. Al-Harhi M., Cheng L.S., Soares J.B.P., and Simon L.C., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene with Bifunctional and Monofunctional Initiators: Experimental and Mathematical Modeling Results, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **45**, 2212-2224, 2007.
11. Choi K.Y. and Lei G.D., Modeling of Free-Radical Polymerization of Styrene by Bifunctional Initiators, *AIChE J.*, **33**, 2067-2076, 1987.
12. Cavin L., Rouge A., Meyer Th., 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.
13. Kim K.J. and Choi K.Y., Steady State Behavior of a Continuous Stirred Tank Reactor for Styrene Polymerization with Bifunctional Free Radical Initiators, *Chem. Eng. Sci.*, **43**, 965-977, 1988.
 14. Yoon W.J. and Choi K.Y., Free-Radical Polymerization of Styrene with a Binary Mixture of Symmetrical Bifunctional Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1353-1367, 1992.
 15. Yoon W.J. and Choi K.Y., Kinetics of Free Radical Styrene Polymerization with the Symmetrical Bifunctional Initiator 2,5-Dimethyl-2,5-bis(2-Ethyl Hexanoyl Peroxy) Hexane, *Polymer*, **33**, 4582-4591, 1992.
 16. Kim K.J. and Choi K.Y., Modeling of Free Radical Polymerization of Styrene Catalyzed by Unsymmetrical Bifunctional Initiators, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 297-312, 1989.
 17. Asteasuain M., Brandolin A., and Sarmoria C., Molecular Weight Distributions in Styrene Polymerization with Asymmetric Bifunctional Initiators, *Polymer*, **45**, 321-335, 2004.
 18. Cerna J.R., Morales G., Eyler G.N., and Cañizo A.I., Bulk Polymerization of Styrene Catalyzed by Bi- and Trifunctional Cyclic Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1-11, 2002.
 19. Sheng W.C., Wu J.Y., Shan G.R., Huang Z.M., and Weng Z.X., Free-Radical Bulk Polymerization of Styrene with a New Trifunctional Cyclic Peroxide Initiator, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1035-1042, 2004.
 20. Scorah M.J., Dhib, R., and Penlidis A., Modelling of Free Radical Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate by a Tetrafunctional Initiator, *Chem. Eng. Sci.*, **61**, 4827-4859, 2006.
 21. Fityani-Trimmi S., Dhib R., and Penlidis A., Free Radical Polymerization of Styrene with a New Tetrafunctional Peroxide Initiator, *Macromol. Chem. Phys.*, **204**, 436-442, 2003.
 22. Lutsen L., Cordina G.P.G., Jones R.G., and Schué F., Poly(methylphenylsilylene)-block-Polystyrene Copolymer Prepared by the Use of a Chloromethylphenyl End-Capped Poly(methylphenylsilylene) as a Macromolecular Initiator in an Atom Transfer Radical Polymerisation of Styrene, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1829-1837, 1998.
 23. Mikulášová D., Chrástová V., Citovický P., and Horie K., Kinetics of Living Radical Polymerization of Styrene with Macromolecular Initiator, *Die Makromol. Chem.*, **178**, 429-442, 1977.
 24. Choi K.Y., Liang W.R., and Lei G.D., Kinetics of Bulk Styrene Polymerization Catalyzed by Symmetrical Bifunctional Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 1547-1562, 1988.
 25. Villalobos M.A., Hamielec A.E., and Wood P.E., Kinetic Model for Short-Cycle Bulk Styrene Polymerization through Bifunctional Initiators, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 629-641, 1991.
 26. Husain A. and Hamielec A.E., Thermal Polymerization of Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1207-1223, 1978.