



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران  
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

## استفاده از شروع‌کننده‌های دوعاملی در پلیمریزاسیون رادیکالی: مدل‌سازی و تعیین اعتبار مدل

محمدرضا حدادی، وحید حدادی اصل و مهدی رفیع‌زاده\*

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵، تهران

[mehdi@aut.ac.ir](mailto:mehdi@aut.ac.ir)

### چکیده

اثر شروع‌کننده‌های دو عاملی بر روی پلیمریزاسیون رادیکالی استایرن مدل‌سازی شده است. در این مدل‌سازی اثر گروه پراکسیدی تجزیه نشده بر روی واکنش‌های شروع، انتشار و اختتام در مدل‌سازی در نظر گرفته شده و جهت وارد نمودن اثر پدیده‌های نفوذ بر روی سرعت واکنش اختتام از دو مدل HH و AK استفاده شده است. جهت بررسی دقت و اعتبار مدل، داده‌های تجربی مربوط به دو شروع‌کننده ۱،۱-دی- (ترشیو - بوتیل پرکسی) سیکلوهگزان (L331) و ۱،۱-دی- (ترشیو بوتیل پرکسی) -۳،۳،۵-تری متیل سیکلوهگزان (L231) بدست آمده است. همچنین از داده‌های تجربی موجود در مقالات برای ۲،۵-دی متیل ۵،۲-دی (اتیل هگزانوئیل پرکسی) هگزان (L256) استفاده شده است. همچنین این نتایج با مفاهیم ارائه شده برای پدیده زل مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد که مدل بخوبی قادر به پیش‌بینی پیشرفت واکنش و وزن مولکولی می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** مدل‌سازی، شروع‌کننده دوعاملی، پلی‌استایرن

## مقدمه

به دلیل ماهیت پلیمریزاسیون رادیکال آزاد رسیدن همزمان به درصد تبدیل و وزن مولکولی بالا بسیار مشکل است. یکی از روشهای غلبه بر این مشکل، استفاده از شروع کننده‌های دو عاملی و کنترل سرعت تجزیه دو گروه عاملی آن می‌باشد. لذا امروزه استفاده از شروع کننده‌های دو عاملی و چند عاملی به عنوان تکنولوژی جدید در سنتز هموپلیمرهای وینیلی مانند LDPE (بدلیل حلالیت بسیار خوب و فعالیت بالا)، PVC (بدلیل افزایش شفافیت رزین تولیدی و فعالیت بالا)، PS و پخت رزین‌ها (رزین‌های پلی استر، پخت SBR و سیلیکون رابر) افزایش چشمگیری یافته است [۱].

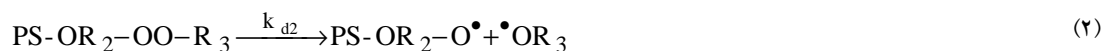
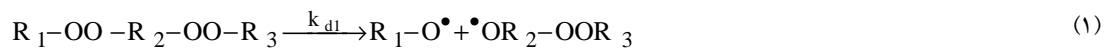
کاربرد دیگر این شروع کننده‌ها در آلیاژسازی است. زیرا هنگام استفاده از شروع کننده‌های دو عاملی مقادیری کوپلیمر قطعه‌ای نیز تولید می‌شود که این امر خواص مکانیکی آلیاژ نهایی را بهبود می‌بخشد [۲]. سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی استایرن با استفاده از شروع کننده‌های تک عاملی کاملاً شناخته شده بوده، ولی در مورد شروع کننده‌های دو عاملی سینتیک پلیمریزاسیون پیچیدگی زیادی دارد. علت این پیچیدگیها وجود گروه عاملی واکنش نداده در انتهای برخی زنجیره‌های پلیمری است. در واقع با شکسته شدن گروه‌های عمل نکرده در سر زنجیره‌های پلیمری، ماکرومولکول به ماکرورادیکال تبدیل شده و رشد زنجیر را از طرف دیگر آغاز می‌کند. همین امر باعث تنوع واکنش‌ها در مراحل شروع، انتشار، انتقال و اختتام می‌شود [۳، ۴]. شروع کننده‌های دو عاملی به لحاظ ساختار شیمیایی عموماً جزو خانواده پراکسی استرها یا پراکسی کتالها هستند. در این بین، پراکسی کتالها به دلیل فعالیت بالای خود خواص مطلوبی چون زنجیره‌های خطی، توزیع وزن مولکولی باریک و کاهش هزینه را دارا می‌باشند. بنابراین در مواردی که نیاز به خطی بودن و میزان اتصالات عرضی کمتر بوده، از این پراکسیدها استفاده می‌شود [۱].

در این تحقیق، پلیمریزاسیون رادیکالی استایرن با شروع کننده‌های دو عاملی بررسی شده و با استفاده از مکانیزم، مدلی برای واکنش پیشنهاد شده است. نتایج نشان می‌دهد که این مدل، رفتار پلیمریزاسیون با چند شروع کننده مختلف را بخوبی تخمین می‌زند.

## مکانیزم و سینتیک واکنش

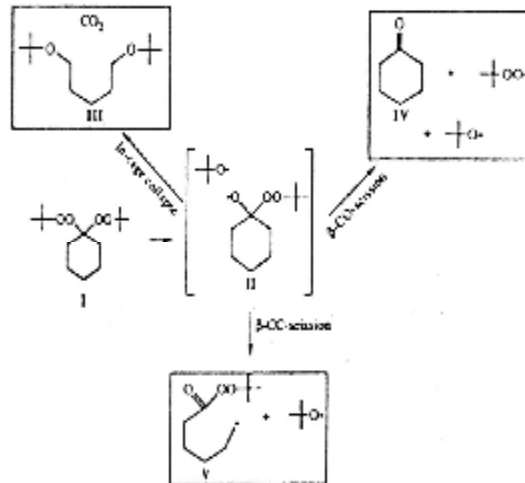
### الف) شروع کننده‌های دو عاملی

مکانیزم کلی تجزیه شروع کننده‌های دو عاملی عبارت است از:



در نتیجه برای شروع کننده‌های دو عاملی می‌بایست دو ثابت تجزیه بدست آید. طبق محاسبات انجام شده احتمال شکست همزمان دو گروه پراکسیدی بسیار پائین است [۵]. به عبارتی بعد از شکست پراکسید، دو رادیکال مطابق با واکنش (۱) تولید می‌شود. دو رادیکال تولیدی واکنش پلیمریزاسیون را شروع کرده و در نهایت دو زنجیر پلیمری تولید می‌شود، که یکی از زنجیرها حاوی گروه پراکسیدی می‌باشد. در ادامه گروه

پراکسیدی موجود در سر زنجیر نیز شکسته شده و پلیمریزاسیون از طرف دیگر زنجیر نیز شروع می‌شود (واکنش ۲). شروع‌کننده‌های دوعاملی بر حسب پایداری دو گروه عاملی خود به دو دسته متقارن و نامتقارن تقسیم می‌شوند. در شروع‌کننده‌های نامتقارن ثابت تجزیه گروه‌های پراکسیدی دو سر زنجیر با یکدیگر متفاوت می‌باشد. البته ساختار مولکولی متقارن شروع‌کننده، لزوماً آن را در دسته شروع‌کننده‌های متقارن قرار نمی‌دهد [۶، ۷]. مکانیزم پیشنهادی جهت تجزیه شروع‌کننده 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexane (L331) در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ - شمای کلی سه مسیر تجزیه

1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane (L331)[۶]

مکانیزم مشابهی نیز برای 1,1-Di(t-butyl-peroxy)-3,3,5 trimethyl cyclohexane (L231) محتمل می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود، در مورد شروع‌کننده‌های دوعاملی نیز وجود واکنش‌های جانبی باعث کاهش کارایی آنها در تولید رادیکال‌های حاوی گروه پراکسیدی می‌شود.

### ب) مکانیزم و سینتیک پلیمریزاسیون

مکانیزم پلیمریزاسیون استایرن با استفاده از شروع‌کننده‌های دوعاملی در جدول ۱ آمده است. فرضیات زیر در این مقاله بکار گرفته شده‌اند:

(۱) غلظت دی‌رادیکال‌های موجود در محیط پلیمریزاسیون یک هزارم غلظت کل رادیکال‌هاست. لذا می‌توان از آنها صرف نظر نمود [۳].

(۲) مقدار ثابت  $k_{d2}$  مستقل از طول زنجیر است و می‌تواند برابر با  $k_{d1}$  نباشد. البته معمولاً میزان کارایی دو گروه پراکسیدی (f) یکسان فرض می‌شود.

(۳) از آنجائی که در پلیمریزاسیون استایرن مقدار جذب هیدروژن (Hydrogen Abstraction) جهت انجام واکنش‌های شاخه‌ای شدن ناچیز است، می‌توان مقدار انتقال به پلیمر را ناچیز فرض نمود [۲].

(۴) واکنش اختتام تنها از روش ترکیب انجام می‌شود [۸].

(۵) ثابت انتقال به مونومر برای زنجیره‌های شامل گروه پراکسیدی و غیر آن یکسان است.

## مدل سازی پلیمریزاسیون

### الف) معادلات حاکمه

در این مقاله جهت مدل‌سازی از روش ممان‌ها استفاده شده است. در مورد شروع‌کننده‌های دوعاملی نیاز به تعریف دو ممان برای ماکرورادیکالها و سه ممان برای پلیمرهای مرده می‌باشد. تعریف هر یک از ممان‌ها در جدول ۲ آمده است. با استفاده از این تعاریف و نوشتن معادلات موازنه جرم برای ذرات مختلف [۹] روابط مربوط به تغییرات ممانها بدست می‌آید. این روابط در پیوست ارائه شده است.

#### جدول ۱- سینتیک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با یک

##### شروع‌کننده دوعاملی

شروع حرارتی	$3M \xrightarrow{k_{th}} 2R_1^{\bullet}$
شروع شیمیایی	$I \xrightarrow{k_{dt}} R_{in}^{\bullet} + \tilde{R}_{in}^{\bullet}$ $R_{in}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} R_n^{\bullet}$ $\tilde{R}_{in}^{\bullet} + M \xrightarrow{k_i} \tilde{R}_n^{\bullet}$ $\tilde{P}_n \xrightarrow{k_{dt}} R_{in}^{\bullet} + R_n^{\bullet}$ $\tilde{\tilde{P}}_n \xrightarrow{k_{dt}} R_{in}^{\bullet} + \tilde{R}_n^{\bullet}$
انتشار	$R_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} R_{n+1}^{\bullet}$ $\tilde{R}_n^{\bullet} + M \xrightarrow{k_p} \tilde{R}_{n+1}^{\bullet}$
اختتام	$R_n^{\bullet} + R_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} P_{n+m}$ $R_n^{\bullet} + \tilde{R}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} \tilde{P}_{n+m}$ $\tilde{R}_n^{\bullet} + \tilde{R}_m^{\bullet} \xrightarrow{k_{tc}} \tilde{\tilde{P}}_{n+m}$
انتقال به مونومر	$R_n^{\bullet} + M \xrightarrow{K_{tm}} P_n + R_1^{\bullet}$ $\tilde{R}_n^{\bullet} + M \xrightarrow{K_{tm}} \tilde{P}_n + R_1^{\bullet}$

#### جدول ۲- تعریف ممان‌های در پلیمریزاسیون

##### رادیکال آزاد با یک شروع‌کننده دوعاملی

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} [\tilde{P}_n] \dot{n} & \lambda_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} [R_n^{\bullet}] \dot{n} \\ \tilde{\mu}_2 &= \sum_{n=1}^{\infty} [\tilde{\tilde{P}}_n] \dot{n} & \tilde{\lambda}_1 &= \sum_{n=1}^{\infty} [\tilde{R}_n^{\bullet}] \dot{n} \\ \mu_4 &= \sum_{n=1}^{\infty} [P_n] \dot{n} \\ \overline{M_w} &= M_m \frac{\mu_2 + \tilde{\mu}_2 + \tilde{\tilde{\mu}}_2 + \lambda_2 + \tilde{\lambda}_2}{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1} \\ \overline{M_n} &= M_m \frac{\mu_1 + \tilde{\mu}_1 + \tilde{\tilde{\mu}}_1 + \lambda_1 + \tilde{\lambda}_1}{\mu_0 + \tilde{\mu}_0 + \tilde{\tilde{\mu}}_0 + \lambda_0 + \tilde{\lambda}_0} \end{aligned}$$

در روابط بالا  $R_{in}^{\bullet}$  رادیکال شروع‌کننده بدون گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $\tilde{R}_{in}^{\bullet}$  رادیکال شروع‌کننده حاوی یک گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $R_n^{\bullet}$  ماکرورادیکال بدون گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $\tilde{R}_n^{\bullet}$  ماکرورادیکال حاوی یک گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $P_n$  پلیمر بدون گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $\tilde{P}_n$  پلیمر حاوی یک گروه پراکسیدی تجزیه نشده،  $\tilde{\tilde{P}}_n$  پلیمر حاوی دو گروه پراکسیدی تجزیه نشده می‌باشد. معادلات حاکمه مجموعه موازنه‌های کلی جرم، شروع‌کننده، مونومر، ممانها و پلیمر می‌باشد. موازنه کلی جرم، جهت وارد نمودن اثر تغییرات حجم [۲]، عبارت است از:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{dt} = - \frac{\varepsilon}{([M]_0 + \varepsilon[M])} \frac{d[M]}{dt} \quad (۳)$$

که در این رابطه  $\varepsilon$  فاکتور کاهش حجم،  $V$  حجم مخلوط واکنش در لحظه  $t$  و  $[M]$  غلظت مونومر در لحظه  $t$  می‌باشد.

### ب) ثوابت واکنش

ثوابت سینتیکی پلیمریزاسیون در لحظات اولیه واکنش و پارامترهای فیزیکی مورد استفاده در این مدل‌سازی در جدول ۳ ارائه شده است. با انجام پلیمریزاسیون و افزایش درصد تبدیل، واکنش‌های پلیمریزاسیون تحت تاثیر پدیده‌های نفوذ قرار می‌گیرند. لذا می‌بایست در ثوابت سرعت ذکر شده در جدول ۳ اثر پدیده‌های نفوذ نیز وارد شود. اثر نفوذ در واکنش‌های شروع و انتشار (پدیده‌های قفس و اثر شیشه‌ای) تنها در درصد تبدیل‌های بسیار بالا اهمیت دارد. ولی در واکنش‌های اختتام به دلیل اندازه بزرگتر رادیکال‌های نفوذ کننده، اثر ژل حتی در درصد تبدیل‌های کم نیز بر روی سینتیک واکنش موثر است.

جدول ۳- ثوابت سینتیکی پلیمریزاسیون و پارامترهای فیزیکی

مرجع	
۱۲	$k_{th}(l^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}) = 1.314 \times 10^7 \exp(-27440/RT)$ , $a=3$
۱	$k_p(l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 6.306 \times 10^8 \exp(-7060/RT)$
۲	$k_t(l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 7.53 \times 10^{10} \exp(-1680/RT)$
۱۳، ۱	$k_{fm}(l \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}) = 8.58 \times 10^8 \exp(-13450/RT)$
	L331:
۱۸	$k_{d1}(\text{min}^{-1}) = 1.269 \times 10^{18} \exp(-35660/RT)$
۱۸	$k_{d2}(\text{min}^{-1}) = 1.09 \times 10^{21} \exp(-42450/RT)$
۱۵	L231:
۱۵	$k_{d1}(\text{min}^{-1}) = 1.404 \times 10^{18} \exp(-35497/RT)$
۲	$k_{d2}(\text{min}^{-1}) = 2.850 \times 10^{17} \exp(-35497/RT)$
	L256(2,5-dimethyl-2,5-bis(ethyl hexanoyl peroxy) hexane) :
۲	$k_{d1}(\text{min}^{-1}) = 5.895 \times 10^{17} \exp(-32613/RT)$
۱	$k_{d2}(\text{min}^{-1}) = 1.246 \times 10^{31} \exp(-55867/RT)$
۱	$f=0.7$
۱	$[M]_0(\text{mol/l}) = 8.728$ , $\varepsilon = -0.147$ , $T_{gp} = 378 \text{ }^\circ\text{K}$ , $T_{gm} = 185 \text{ }^\circ\text{K}$
	$\rho_p = 0.924 - 9.81 \times 10^{-4}T$ , $\rho_m = 1.084 - 6.05 \times 10^{-4}T$

تاکنون مدل‌هایی مختلفی جهت وارد نمودن اثر پدیده‌های نفوذ در ثوابت سرعت ارائه شده است. در این مدل‌ها از مفاهیم و روش‌های ارزیابی مختلفی مانند نفوذ سگمنتی مراکز رادیکالی، گره‌خوردگی زنجیره‌ها، نفوذ انتقالی وابسته به طول زنجیر، حجم آزاد و ویسکوزیته استفاده شده است [۱۰، ۱۱، ۱۲، ۱۳]. ولی مهمترین مشکل بارز در این مدل‌ها، عدم توجه این مدل‌ها به طول زنجیر ماکرورادیکال نفوذ کننده می‌باشد. در واقع تحقیقات اخیر نشان می‌دهد، برخلاف تئوری‌های قبلی، عامل اصلی ایجاد پدیده ژل کاهش نرخ نفوذ زنجیره‌های کوچک است. لذا اهمیت وزن مولکولی‌های کوچک بیشتر از ماکرورادیکال‌های طویل می‌باشد [۱۴].

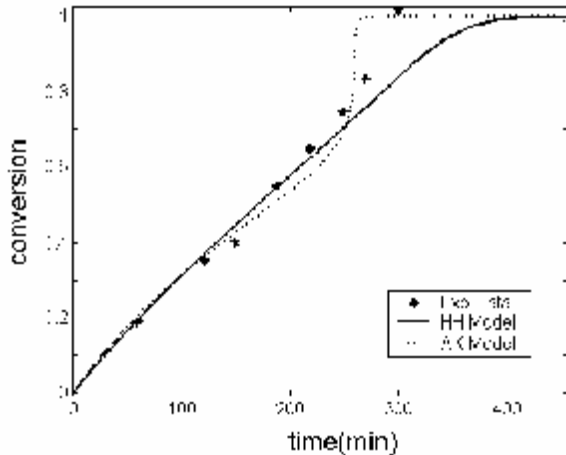
۱۵، ۱۶، ۱۷]. در این مقاله به دلیل نزدیکتر بودن ساختار مدل‌های HH [۱۱] و AK [۱۲] به این مفهوم، از این دو مدل استفاده شده است. روابط مربوط به این دو مدل در پیوست ارائه شده است.

## آزمایشات

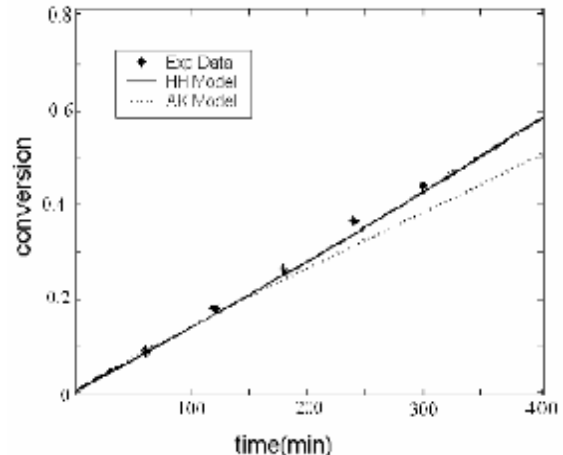
جهت بررسی سینتیک واکنش‌ها از تکنیک مرسوم آمپول پلیمریزاسیون (o.d.8mm) استفاده شد. استایرن مصرفی (Merck) نیز با روش استاندارد خالص‌سازی استایرن (شستشو با سود ۵٪ و آبگیری و خالص‌سازی تحت خلا) تهیه شد. شروع‌کننده‌های دو عاملی ۱،۱ دی - (ترشیو - بوتیل پرکسی) سیکلو هگزان (L331) و ۱،۱ دی - (ترشیو بوتیل پرکسی) - ۳،۳،۵ تری متیل سیکلو هگزان (L231) نیز از شرکت PERGAN تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. جهت تعیین درصد تبدیل نمونه‌ها از روش وزن‌سنجی استفاده شده و نمونه‌ها بعد از حل در متیلن کلراید در حدود ۱۵ برابر متانول رسوب داده شدند. برای تعیین وزن مولکولی از روش کروماتوگرافی ژل تراوایی استفاده شده است. دستگاه GPC از نوع Waters 2000c بوده و از THF به عنوان حلال محمل استفاده شد.

## بررسی نتایج

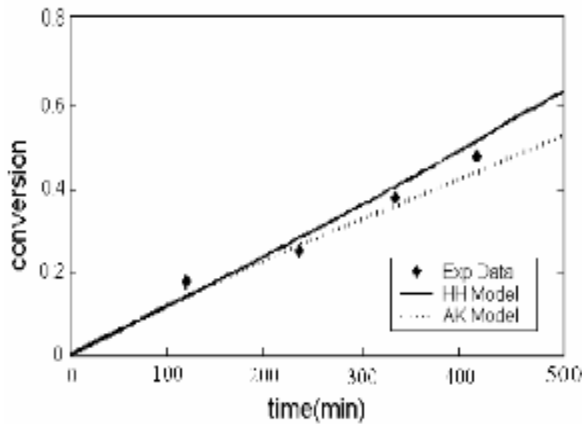
دو شروع‌کننده L331، L231 جز پراکسید‌های دو عاملی بوده و ساختاری مشابه باهم دارند. نتایج مربوط به درصد تبدیل حاصل از این دو شروع‌کننده در شکل‌های ۱ الی ۵ ارائه شده است. مقایسه شکل‌های ۱ و ۴ نشان می‌دهد، پراکسی‌د L231 سرعت پلیمریزاسیون بالاتری نسبت به L331 دارد. در واقع وجود گروه‌های متیل بر روی حلقه سیکلو هگزان در L231، باعث ناپایدار شدن این شروع‌کننده شده است. شرکت‌های مختلف [۱۹، ۲۰] ثوابت پلیمریزاسیون مختلفی برای L231 گزارش شده است. نتایج حاصل از مدل‌سازی نشان می‌دهد، بهترین جوابها با استفاده از ثوابت ارائه شده در جدول ۳ به دست آمده و نیمه عمر یک ساعت L231 حدود  $115^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. لذا وجود گروه‌های متیل حدود  $3^{\circ}\text{C}$  دمای نیمه عمر یک ساعت L231 را کاهش داده است.



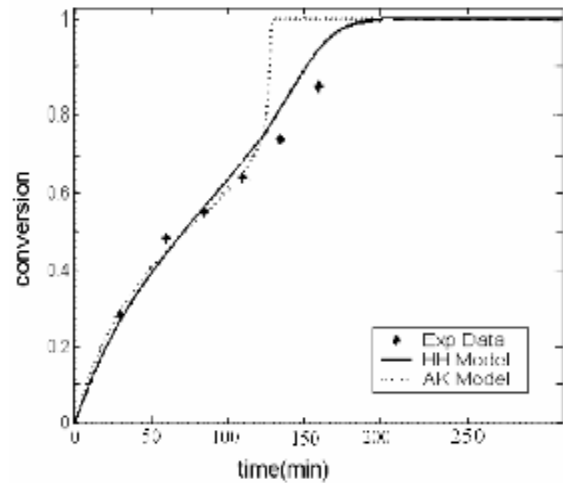
شکل ۲- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  و  $[\text{L231}]=0.003\text{M}$



شکل ۱- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و  $[\text{L231}]=0.0065\text{M}$

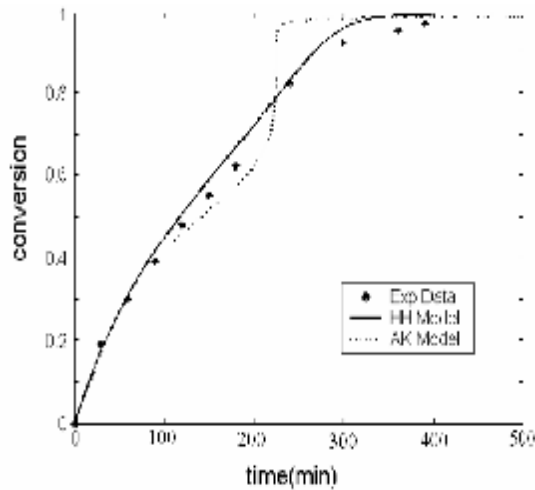


شکل ۴- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و  $[\text{L331}]=0.0065\text{M}$

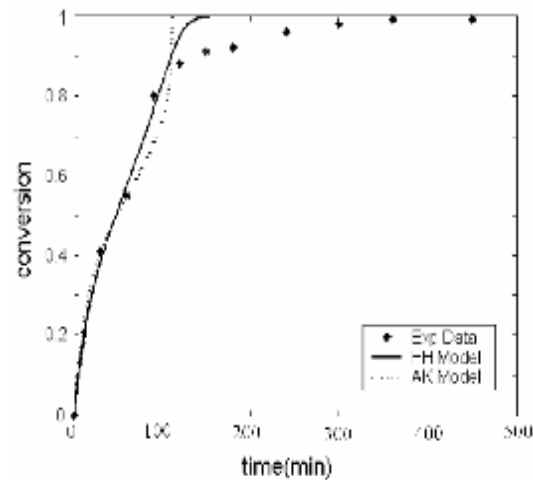


شکل ۳- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و  $[\text{L231}]=0.003\text{M}$

شکل‌های ۶ و ۸ نتایج مدل‌سازی را برای L256 در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  نشان می‌دهد. همچنین در شکل ۷ نتایج مدل‌سازی برای وزن ملکولی حاصل از پلیمریزاسیون L331 ارائه شده است. بررسی نمودارهای قبلی و این نمودارها نشان دهنده دقت بسیار خوب هر دو مدل HH و AK تا درصد تبدیل ۸۰٪ می‌باشد. در پیوست روابط هر دو مدل HH و AK ارائه شده است. مدل HH [۱۱] یک رابطه صرفاً تجربی بوده و از پردازش داده‌های تجربی به دست آمده است. در مدل HH پدیده ژل تابعی از درصد تبدیل و دما فرض شده و از اثر وزن ملکولی محیط صرف نظر شده است. در مدل AK [۱۲] بر خلاف مدل HH از مفاهیم فیزیکی و ترمودینامیکی جهت محاسبه اثر ژل استفاده شده است. در این مدل پدیده ژل تابعی از سه پارامتر درصد تبدیل، دما و وزن مولکولی محیط پلیمریزاسیون فرض شده است.



شکل ۶- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن در

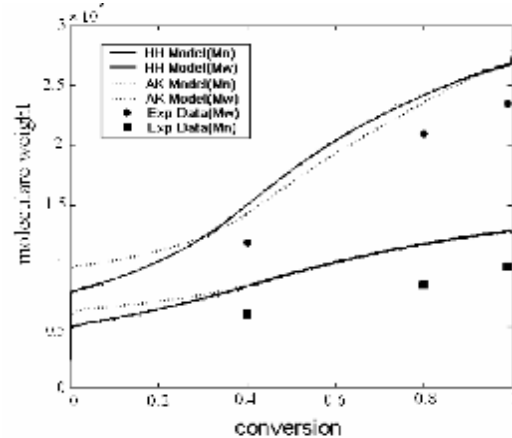
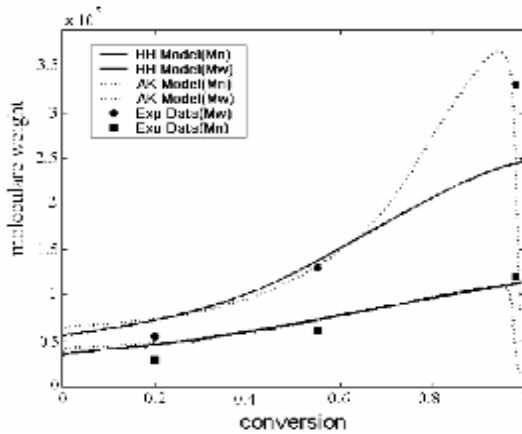
 دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و  $[L256]=0.01\text{M}$ . [۱۹]


شکل ۵- درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون استایرن

 در دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و  $[L331]=0.005\text{M}$ 

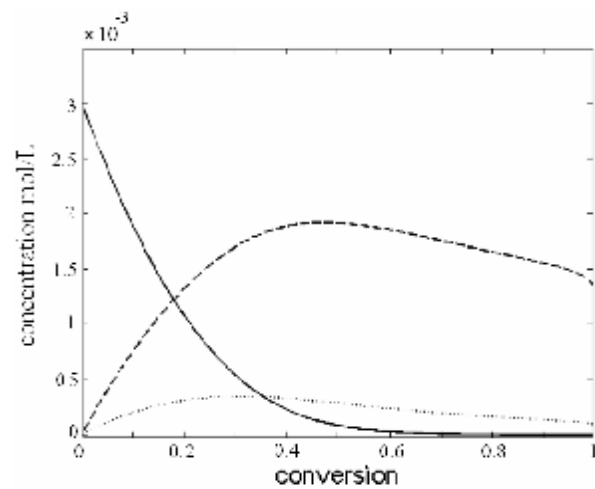
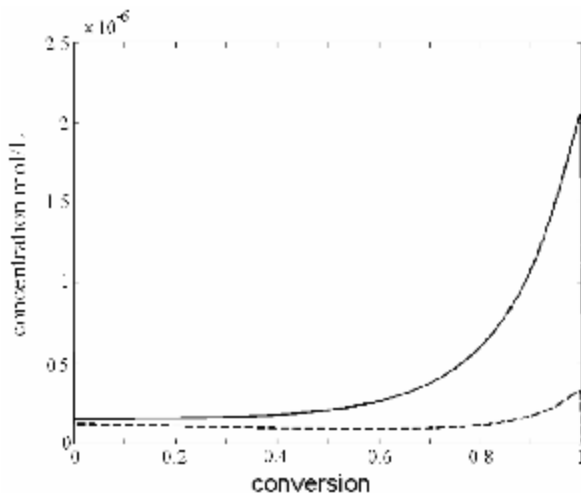
با انجام پلیمریزاسیون تا درصد تبدیل حدود ۲۰٪، نفوذ ماکرورادیکالهای کوچک (وزن مولکولی‌های زیر ۱۸۰۰۰) کندتر شده و احتمال تبدیل آنها به ماکرورادیکال‌های طولی بیشتر می‌شود. لذا به مرور سرعت اختتام کمتر شده و سرعت پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد. در این مرحله از پلیمریزاسیون به دلیل اهمیت کم وزن مولکولی محیط در سرعت نفوذ ماکرورادیکالهای کوچک می‌توان سرعت اختتام را صرفاً تابعی از درصد تبدیل و دما فرض نمود [۲۱]. لذا تا درصد تبدیل‌های حدود ۸۰٪ مدلی مانند مدل HH دقت خوبی در پیش‌بینی سرعت اختتام دارد. ولی در درصد تبدیل‌های بالاتر از ۸۰٪ سرعت نفوذ ماکرورادیکالهای کوچک به حدی کاهش می‌یابد که جهت اختتام الزاماً می‌بایست دو ماکرورادیکال‌های طولی با هم واکنش دهند. در این حالت سرعت پلیمریزاسیون به مراتب بیشتر از قبل می‌شود. لذا در مدل مورد استفاده برای اثر ژل می‌بایست اثر وزن مولکولی محیط نیز وارد شده باشد. این حالت در شکل ۲ مشخص‌تر بوده و در درصد تبدیل‌های بالا سرعت پلیمریزاسیون بسیار زیادتر بوده و خطای بین مدل HH و داده‌های تجربی نسبتاً زیاد است. از طرفی در این شکل مدل AK دقت خوبی در پیش‌بینی درصد تبدیل دارد که ناشی از موثر بودن وزن مولکولی محیط در نتایج حاصل از این مدل می‌باشد.





شکل ۷- وزن مولکولی عددی و وزنی در پلیمریزاسیون استایرن با دمای  $130^{\circ}\text{C}$  و  $[L331]=0.005\text{M}$   
 شکل ۸- وزن مولکولی عددی و وزنی در پلیمریزاسیون استایرن با دمای  $90^{\circ}\text{C}$  و  $[L256]=0.01\text{M}$  . [۱۹]

از قابلیت‌های مدل‌سازی انجام شده امکان بررسی گروه‌های پراکسیدی تجزیه نشده می‌باشد. شکل ۹ غلظت زنجیرهای پلیمری حاوی گروه پراکسیدی را نشان می‌دهد. بر اساس این شکل غلظت زنجیرهای پلیمری حاوی گروه پراکسیدی تجزیه نشده در درصد تبدیل ۴۰٪ به حداکثر مقدار خود رسیده و در ادامه به مرور کاهش می‌یابد. لذا این نقطه در تهیه آلیاژها بهترین نقطه بوده و حداکثر گرفت شدن یا تولید کوپلیمر بلوکی اتفاق می‌افتد. در شکل ۱۰ غلظت انواع رادیکال‌های مختلف نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، غلظت رادیکال‌ها تا مراحل میانی واکنش ثابت بوده و در مراحل نهایی افزایش می‌یابد. در واقع دو پارامتر غلظت شروع‌کننده و ایجاد ژل، کنترل‌کننده غلظت رادیکال‌ها در طول پلیمریزاسیون می‌باشد. به این ترتیب تا مراحل میانی واکنش یک تعادل بین این دو پارامتر وجود دارد. ولی با ادامه واکنش اثر ژل قوی‌تر بوده و غلظت رادیکال‌ها افزایش می‌یابد.



شکل ۱۰- پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و  $[L231]=0.003\text{M}$ . (—) غلظت رادیکال‌های  $R_n^{\bullet}$ ، (---) غلظت رادیکال‌های  $\tilde{R}_n^{\bullet}$

شکل ۹- پلیمریزاسیون استایرن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  و  $[L231]=0.003\text{M}$ . (—) غلظت شروع‌کننده، (---) غلظت زنجیرهای  $\tilde{P}_n$ ، (ooo) غلظت زنجیرهای  $\tilde{P}_n$

## نتیجه‌گیری

در این مقاله یک مدل سینتیکی جهت پلیمریزاسیون استایرن ارائه شده و با داده‌های تجربی بدست آمده در این مطالعه و داده‌های تجربی مقالات مقایسه شده است. در این مدل، روابط ممانها برای زنجیرهای مختلف موجود در محیط پلیمریزاسیون (بدون گروه پراکسیدی و حاوی گروه پراکسیدی) بدست آمده و به همراه سایر معادلات لازم حل شده است. مطابقت خوب نتایج تجربی و داده‌های مقالات نشان‌دهنده توصیف مناسب مدل از فرایند پلیمریزاسیون است.

جهت وارد نمودن اثر ژل در سرعت واکنش‌های اختتام از مدل‌های HH و AK استفاده شده است. بررسی نتایج حاصل از مدل‌سازی پلیمریزاسیون استایرن در شرایط مختلف نشان دقت خوب مدل HH تا درصد تبدیل‌های حدود ۸۰٪ می‌باشد. بعد از این درصد تبدیل نیز در صورت عدم ایجاد اثر ژل قوی (وابسته به وزن مولکولی محیط) این مدل دقت خوبی در پیش‌بینی داده‌های تجربی دارد. نتایج حاصل از مدل AK نیز دقت مناسبی در پیش‌بینی داده‌های تجربی دارد. این مدل در مواردی که اثر ژل خیلی قوی باشد، نیز نتایج خوبی ارائه می‌کند.

شروع‌کننده L231 سرعت پلیمریزاسیون بیشتری نسبت به L331 نشان می‌دهد. با توجه به نیمه‌عمرهای مختلف گزارش شده برای این شروع‌کننده، نیمه‌عمر L231 توسط نتایج مدل‌سازی تعیین شده و در حدود  $115^{\circ}\text{C}$  بدست آمد. همچنین بررسی غلظت زنجیرهای پلیمری و ماکرورادیکال‌های حاوی گروه پراکسیدی نشان دهنده قابلیت خوب این شروع‌کننده جهت استفاده در آلیاژسازی می‌باشد.

## پیوست

### معادلات ممانهای جهت پلیمریزاسیون استایرن با شروع‌کننده دو عاملی

$$R_I = 2f_1 k_{d1} [I]_0 + f_2 k_{d2} (\tilde{\mu}_0 + 2\tilde{\mu}_0) + 2k_{th}[M]^3$$

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = R_I + f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_0 + k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_0 - k_t \lambda_0 (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \lambda_0 \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d\tilde{\lambda}_0}{dt} = 2f k_{d1} [I] + 2f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_0 - k_t (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \tilde{\lambda}_0 - k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_0 - \tilde{\lambda}_0 \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = R_I + f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_1 + k_p[M] \lambda_0 + k_{fm}[M] (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 - \lambda_1) - k_t \lambda_1 (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \lambda_1 \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d\tilde{\lambda}_1}{dt} = 2f k_{d1} [I] + 2f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_1 - k_t (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \tilde{\lambda}_1 + k_p[M] \tilde{\lambda}_0 - \tilde{\lambda}_1 \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = R_I + f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_2 + k_p[M] (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{fm}[M] (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0 - \lambda_2) - k_t \lambda_2 (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) - \lambda_2 \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d\tilde{\lambda}_2}{dt} = 2f k_{d1} [I] + 2f_2 k_{d2} \tilde{\mu}_2 + k_p[M] (2\tilde{\lambda}_1 + \tilde{\lambda}_0) - k_t (\lambda_0 + \tilde{\lambda}_0) \tilde{\lambda}_2 - k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_2 - \tilde{\lambda}_2 \frac{dV}{V dt}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\mu_0}{dt} &= \frac{1}{2}k_t \lambda_0^2 + k_{fm}[M] \lambda_0 - \mu_0 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\mu_1}{dt} &= k_t \lambda_1 \lambda_0 + k_{fm}[M] \lambda_1 - \mu_1 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\mu_2}{dt} &= k_t (\lambda_1^2 + \lambda_2 \lambda_0) + k_{fm}[M] \lambda_2 - \mu_2 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\tilde{\mu}_0}{dt} &= \frac{1}{2}k_t \lambda_0^2 - 2k_{d2} \tilde{\mu}_0 - \tilde{\mu}_0 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\tilde{\mu}_1}{dt} &= k_t \tilde{\lambda}_1 \tilde{\lambda}_0 - 2k_{d2} \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_1 \frac{dV}{V dt} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_0}{dt} &= k_t \lambda_0 \tilde{\lambda}_0 + k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_0 - 2k_{d2} \tilde{\mu}_0 - \tilde{\mu}_0 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\tilde{\mu}_1}{dt} &= k_t (\lambda_0 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_1 \tilde{\lambda}_0) + k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_1 - 2k_{d2} \tilde{\mu}_1 - \tilde{\mu}_1 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\tilde{\mu}_2}{dt} &= k_t (\lambda_0 \tilde{\lambda}_2 + 2\lambda_1 \tilde{\lambda}_1 + \lambda_2 \tilde{\lambda}_0) + k_{fm}[M] \tilde{\lambda}_2 - \\ & 2k_{d2} \tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_2 \frac{dV}{V dt} \\ \frac{d\tilde{\mu}_2}{dt} &= k_t (\tilde{\lambda}_1^2 + \tilde{\lambda}_2 \tilde{\lambda}_0) - 2k_{d2} \tilde{\mu}_2 - \tilde{\mu}_2 \frac{dV}{V dt} \end{aligned}$$

معادلات مصرف مونومر و شروع کننده

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_{d1}[I] - [I] \frac{dV}{V dt}$$

$$\frac{d[M]}{dt} = -((K_p + K_{fm}) \lambda_0 + \frac{dV}{V dt}) [M]$$

روابط مدل HH

$$k_t = k_{t0} \exp[-2(Bx + Cx^2 + Dx^3)]$$

$$B = 2.5882 - 3.4852 \times 10^{-3} T$$

$$C = 4.3108 - 1.2635 \times 10^{-2} T$$

$$D = -4.6488 + 1.9026 \times 10^{-2} T$$

روابط مدل AK

$$\frac{1}{k_t} = \frac{1}{k_{t0}} + \frac{r_t^2}{3 D_{pe}}$$

$$r_t = [\ln[1000t^3 / (N_A I_0 p^{3/2})]]^{1/2} / t \quad t = (3/2 j_c d^2)^{1/2} \quad \frac{1}{j_c} = \frac{1}{j_{c0}} + \frac{2j_p}{X_{c0}}$$

$$D_{pe} = F_{seg} D_p \quad D_p = D'_p \left( \frac{M'_w}{M_w} \right)^2 \exp[-(g/x_{13}) [(w_m \hat{V}_m^* + w_p \hat{V}_p^* x_{13}) / \hat{V}_f] - (1/V_{fm})]$$

$$D'_p = k_B T / (4ph_s R_H) \quad x_{13} = \frac{\hat{V}_1^* M_{j1}}{\hat{V}_p^* M_{jp}} \quad \hat{V}_f = w_m \hat{V}_m^* V_{fm} + w_p \hat{V}_p^* V_{fp}$$

$$F_{seg} = r_e^3 [pr_e + 6(2^{1/2}) a_{seg} r_B] / (16pr_B^4)$$

$$R_H (cm) = 1.31 \times 10^{-9} M_w^{0.56}$$

تعاریف و مقادیر هریک از پارامترهای فوق در مراجع [۱۲، ۲۲] آمده است.

## منابع و مراجع

1. R.Dhib, J.Gao and A.Penlidis, *Polym. React. Eng. J.*, V.8 (4), 299-464, (2000).
2. W.J.Yoon, K.Yong.Choi, *Polymer*, V.33 (21), 4582-4591, (1992).
3. L.Cavin, A. Rouge, Th.Meyer, A.Renken, *Polymer*, V.41, 3925-3935, (2000).
4. M.Asteasuain, A.Brandolin, C.Sarmoria, *Polymer*, V.xx, xxxx, (In Press 2004).
5. M.Benbachir, D.Benjelloun, *Polymer*, V. 42, 7727-7738, (2001).
6. R.E.Drumright, P.E.Kastl and D.B.Pridy, *Macromolecules*, V.26, 2246- 2252, (1993).
7. R.E.Drumright, P.E.Kastl and D.B.Pridy, *Macromolecules*, V.26, 2253- 2258, (1993).
8. Yasukawa T, Murakami K. *Polymer*; V.21:1423-6, (1980).
9. K.Y.Choi, W.R.Liang and G.D.Lei, *J.Appl.Polymer.Sci*, V.35, 1547-1562, (1988).
10. J.H.Duerksen and A.E.Hamielec, *J.Polym.Sci*, C25, 155, (1968).
11. A.W.HUI, A.E.Hamielec, *J.Appl.Polymer.Sci*, V.16, 749-769, (1972).
12. D.S.Achilias and C. Kiparissides, *Macromolecules*, V.25, 3739-3750, (1992).
13. N.Tefera, G.Welckent, K.R.Westerterp, *J.Appl.polymer. Sci*, V.63, 1649-1661., (1997).
14. Gregory A. O'Neil, Marc B. Wisnudel and John M. Torkelson, *Macromolecules*, V.31, 4537-4545, (1998).
15. Gregory A. O'Neil, John M. Torkelson, (1999), *Macromolecules*, V.32, 411-422, (1999).
16. P.A.G.M.Scheren, J Gregory T. Russell, David F. Sangster, R.G. Gilbert, and Anton L. German, *Macromolecules*, V.28 , 3637-3649, (1995).
17. G.T.Russell, P.A.G.M.Scheren, M.E.Adams, R.G. Gilbert and D.H.Napper, 21st Australian Polymer Symposium, P.86, (1996).
18. N.Tefera, G.Welckent, K.R.Westerterp, *J.Appl.polymer. Sci*, V.63, 1663-1680 19. [www.akzo.com](http://www.akzo.com), (1997).
19. [www.atofina.com](http://www.atofina.com).
20. B.P. Chekal and J.M.Torkelson, *Macromolecules*, V.35, 8126-8138, (2002).
21. E.H.P.Wolff and A..N.R.Bos, *Ind. Eng. Chem. Res*, V.36, 1163-1170, (1997).