



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

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

# تأثیر استفاده همزمان از دو آغازگر برون مولکولی پلی استیرن

سارا شقاقی<sup>۱</sup>

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

[s.shaghghi@ippi.ac.ir](mailto:s.shaghghi@ippi.ac.ir)

## چکیده

در فرایندهای پلیمر شدن، کاهش زمان واکنش همواره از اهمیت خاصی برخوردار است. اگر چه 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 یک سیر دمایی مناسب، مدت زمان لازم برای سنتز پلی استیرن به روش توده کاهش یافت، در حالی که وزن مولکولی پلیمر ثابت باقی ماند.

**کلمات کلیدی:** پلیمر شدن توده، پلی استیرن، بنزوئیل پروکسید، تری بوتیل پربنزوات، متوسط وزن

مولکولی وزنی

## مقدمه

استیرین ساده‌ترین ماده در خانواده مونومرهای حلقوی سیر نشده است. تولید جهانی استیرین تقریباً ۵ بیلیون پوند در سال است که تقریباً ۴۳ درصد آن صرف تولید پلی‌استیرین می‌شود. اگر فرایند تولید پلی‌استیرین مناسب نباشد، مقداری مونومر عمل نکرده در آن باقی می‌ماند که علاوه بر تضعیف خواص فیزیکی بر اثر اکسید شدن رنگ پلیمر زرد می‌شود و از طرف دیگر، آغازگر باقیمانده در سیستم نیز به مرور ایام تجزیه می‌شود و پلیمر را کدر می‌کند.

برای از بین بردن یا به حداقل رساندن مقدار مونومر و آغازگر باقیمانده، ابتکارات زیادی بکار برده شده تا طی فرایند پلیمر شدن این مشکل حل گردد. در فرایند پلیمر شدن ناپیوسته، علاوه بر کیفیت محصول، کاهش زمان واکنش هم دارای اهمیت است. اگر چه می‌توان با استفاده از مقدار زیاد آغازگر در دمای بالا، زمان واکنش را کوتاه کرد، ولی افزایش میزان آغازگر موجب کم شدن وزن مولکولی پلیمر می‌شود و همچنین بطور مسلم مقداری از آغازگر در محصول باقی می‌ماند که باعث کیفیت نامطلوب محصول می‌گردد [۱-۳]. بنابراین، انتخاب نوع و غلظت آغازگر یا آغازگرها و روند صعود دمایی مناسب که ایجاد پلیمری با وزن مولکولی مورد نظر در زمان واکنش کوتاه‌تر را ممکن می‌سازد، از اهمیت زیادی برخوردار است [۴-۶]. در این پژوهش، از دو آغازگر بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پربنزوات (که دماهای تجزیه متفاوتی دارند) همراه با سیر صعودی مناسب دمایی برای افزایش سرعت و در عین حال کنترل وزن مولکولی برای سنتز پلی‌استیرین به روش توده استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی ارائه و مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

## تجربی

### مواد

مونومر استیرین از شرکت مرک آلمان تهیه شد. آغازگرهای بنزوئیل پروکسید با ۲۵ درصد آب و تری بوتیل پربنزوات نیز از همان شرکت تهیه شد و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاهها

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

## روشها

### تقطیر مونومر

مونومر استیرین تحت خلاء در دمای  $30^{\circ}\text{C}$  سه بار تقطیر شد.

### ساخت آمپول

لوله‌های شیشه‌ای به قطر ۸ mm خربداری و به قطعات ۱۵ cm بریده شد. با استفاده از چراغ شیشه‌گری انتهای آنها بسته و دهانه آنها باریک گردید.

## آزمایشها

پس از اینکه مونومر استیرین تقطیر شد و آمپولها ساخته شد. ۵۰ g از استیرین تقطیر شده وزن گردید و به آن آغازگر یا مخلوط آغازگرها با نسبت درصدهای متفاوت نسبت به مونومر اضافه شد. به هر آمپول تقریباً یک گرم از این محلول (مخلوط آغازگرها و مونومر) منتقل شد و برای خارج ساختن هوا از آمپول، 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 آمپولها به مدت ۳،۵ ساعت در دمای ۱۰۰°C قرار داده شدند و سپس به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۱۱۵°C قرار گرفتند و در نهایت به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۱۳۵°C باقی ماندند.

## جداسازی پلیمر

پس از پایان مدت آزمایش، آمپولها شکسته شدند و مخلوط واکنش به ظرف پلاستیکی دارای ۲۵g حلال تتراهیدرو فوران (THF) منتقل گردید. پس از اطمینان یافتن از حل شدن کامل در پلیمر THF، محلول 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 محلول حاصل، پلیمر روی صافی خشک شد.

## محاسبه درجه تبدیل و محاسبه متوسط وزن مولکولی

برای این کار وزن مونومر منتقل شده به هر آمپول از وزن پلیمر حاصل کم شده و سپس به وزن مونومر تقسیم و حاصل در ۱۰۰ ضرب می شود. از هر نمونه به مقدار ۰/۰۳g وزن شده و به ۱۰ml حلال THF افزوده می شود و به وسیله دستگاه GPC (دما ۴۰°C، حلال THF و شدت جریان ۱/۵mL/min) متوسط وزن مولکولی وزنی و عددی آنها معین می گردد.

## نتایج و بحث

واکنش پلیمر شدن در مجاورت همزمان دو آغازگر انجام می پذیرد، آغازگرها، که در اینجا به صورت  $I_1$  و  $I_2$  نشان داده شده اند، دو نوع مختلف رادیکال آزاد  $R_1$  و  $R_2$  از طریق معادلات زیر را ایجاد می کنند [۷، ۸]:



رادیکالهای یاد شده می توانند با مونومر M ترکیب شده و واکنش پلیمر شدن را آغاز کنند. در این واکنشها  $R_1$  و  $R_2$  نشان دهنده رادیکالهای اولیه و  $P_1$  نماینده رادیکالهای پلیمری است.

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



واکنش پایان به وسیله اتحاد:



واکنش انتقال زنجیر و انتقال به مونومر:



آغازگرهای بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پربنزوات، واکنشهای دیگری نظیر تجزیه القایی (معادله‌های ۸ و ۹) را هم انجام می‌دهند:



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]:

$$R_p = k_p[M][R^0] \quad (11)$$

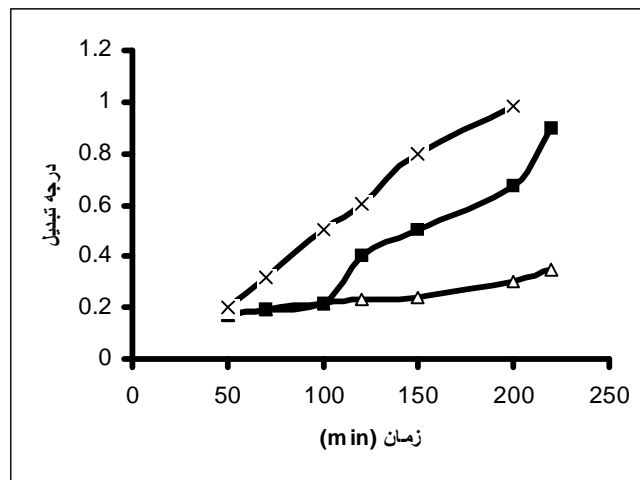
$$D_p = \frac{k_p[M]}{2k_t[R^0]} \quad (12)$$

که در آنها  $k_p$ ،  $k_t$ ،  $[M]$  و  $[R^0]$  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  $[R^0]$  نسبت به زمان ثابت فرض شود، افزایش دما موجب افزایش سرعت پلیمر شدن می‌گردد.  $k_p$  حساسیت بسیار زیادی به دما دارد و با اندکی افزایش دما  $k_p$  به مقدار بسیار زیادی افزایش می‌یابد (جدول ۱) و وزن مولکولی پلیمر نیز افزایش پیدا می‌کند. ثابت سرعت واکنش پایان  $k_t$  با افزایش دما تغییر چندانی نمی‌کند (جدول ۱).

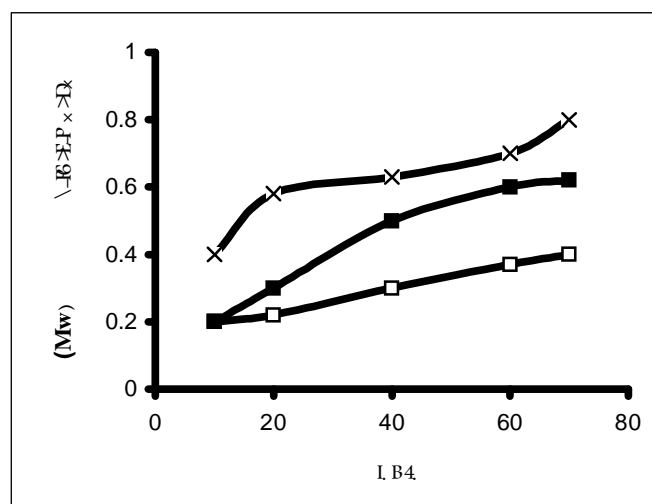
جدول ۱- مقادیر عددی ثابتهای سرعت پایان ( $k_t$ )، ثابت سرعت رشد ( $k_p$ ) و ثابتهای سرعت تجزیه آغازگرها  $k_d$  دما.

دما (°C)			ثابت سرعت (k)
۱۳۵	۱۱۵	۱۰۰	
$0.115 \times 10^{-9}$	$0.14 \times 10^{-9}$	$0.12 \times 10^{-9}$	$k_t$
۱۶۸۳/۸	۱۰۷۲/۶۷	۷۴۰/۹۹	$k_p$
$3/2 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$	$1/1 \times 10^{-6}$	$k_d$ بنزوئیل پروکسید
$5 \times 10^{-4}$	$6/7 \times 10^{-5}$	$1/2 \times 10^{-5}$	$k_d$ تری بوتیل پربنزوات
۵۲۹/۵	۲۳۷	۱۲۲/۶۸	$K_{id1}$ بنزوئیل پروکسید
۱۱۹۷	۳۵۹/۶	۱۳۴	$K_{id2}$ بوتیل پربنزوات

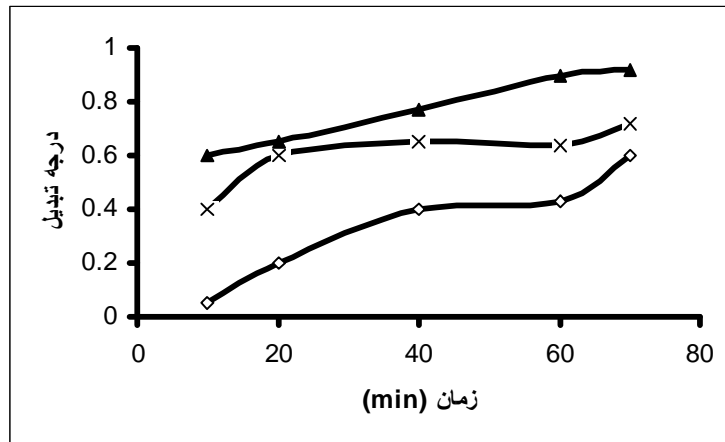
اگر با افزایش دما، امکان ازدیاد غلظت رادیکالی آزاد میسر باشد، می توان سرعت پلیمر شدن را افزایش داد، در حالی که وزن مولکولی تقریباً ثابت باقی می ماند. همانطور که از جدول ۱ مشخص است، در کلیه دماها، سرعت تجزیه آغازگر بنزوئیل پروکسید بیشتر از تجزیه تری بوتیل پربنزوات است، ولی سرعت تجزیه القایی تری بوتیل پربنزوات حداقل دو برابر مقدار آن برای بنزوئیل پروکسید است و با افزایش دما، مقدار آن سرعت افزایش می یابد. در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  تقریباً مقادیر سرعت های تجزیه نزدیک به یکدیگر است ولی با افزایش دما، سرعت تجزیه القایی آغازگر تری بوتیل پربنزوات 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 پربنزوات همواره بزرگتر از مقدار آن در مجاورت بنزوئیل پروکسید است.



شکل ۱- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $115^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027\text{mol/L}$  از آغازگر: (Δ) بنزوئیل پروکسید (■) تری بوتیل پربنزوات و (x) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت

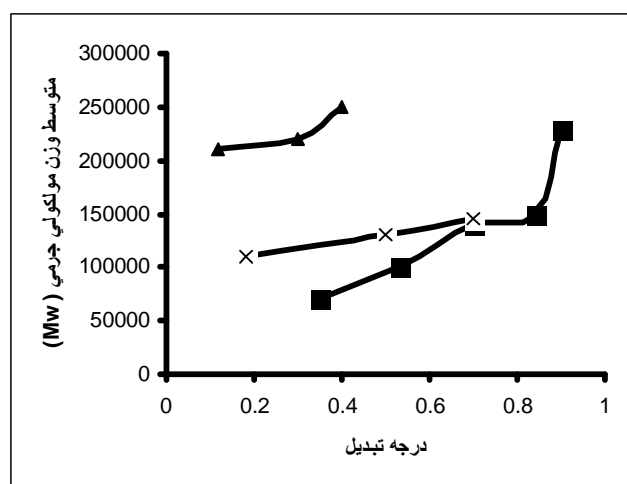


شکل ۲- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027\text{mol/L}$  از آغازگر: (□) بنزوئیل پروکسید، (■) تری بوتیل پربنزوات و (x) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.



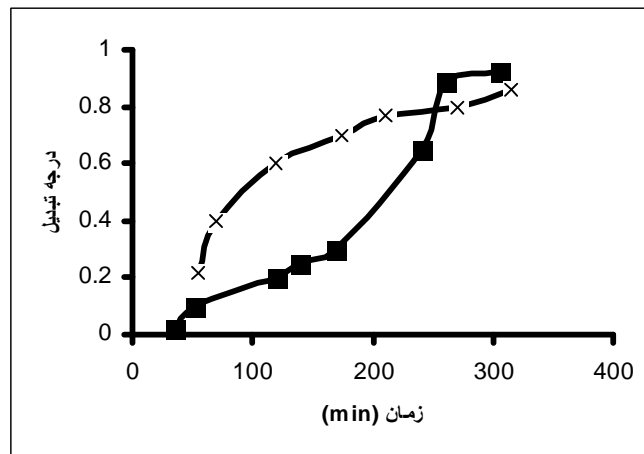
شکل ۳- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $150^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.0027\text{mol/L}$  از آغازگر: (◇) بنزوئیل پروکسید، (x) تری بوتیل پربنزوات و (▲) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

سرعت پلیمر شدن به هنگام استفاده همزمان از دو آغازگر تقریباً مجموع سرعت‌های پلیمر شدن هر یک از آغازگرها به تنهایی در همان دماست (شکل‌های ۱ تا ۳). چنین بنظر می‌رسد که رادیکال‌های اولیه بوجود 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). همان گونه که از مقایسه شکل‌های ۱ تا ۴ مشخص است. در دماهای بالا ( $115^{\circ}\text{C}$ ) است، 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.

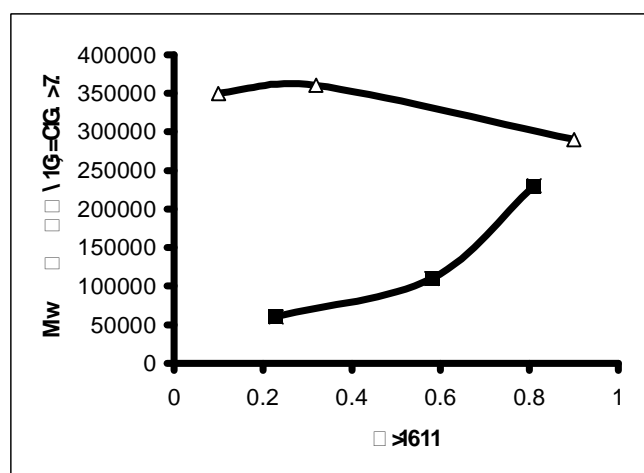


شکل ۴- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.0027\text{mol/L}$  از آغازگر: (▲) بنزوئیل پروکسید، (x) تری بوتیل پربنزوات و (■) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

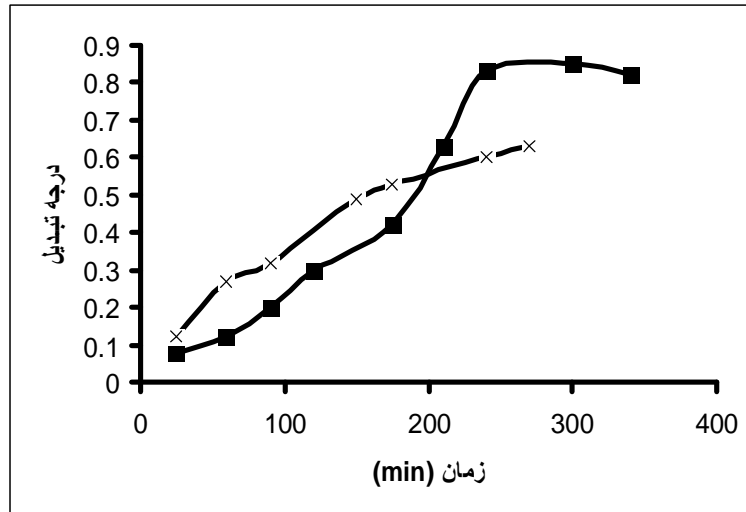
نتایج حاصل از استفاده همزمان از دو آغازگر (بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پربنزوات) با غلظت‌های مساوی (غلظت هر یک مساوی با  $0.0027 \text{ mol/L}$ ) نشان می‌دهد که با افزایش دما، سرعت پلیمر شدن افزایش یافته و متوسط وزن مولکولی جرمی کاهش می‌یابد. تفاوت در سرعت پلیمر شدن بطور محسوس در دمای  $115^\circ \text{C}$  و  $135^\circ \text{C}$  مشاهده می‌گردد و سرعت پلیمر شدن در دماهای  $135^\circ \text{C}$  و  $150^\circ \text{C}$  تقریباً نزدیک به یکدیگر است که دلیل این امر را با مقایسه ثابت‌های سرعت واکنش‌های پلیمر شدن می‌توان دریافت (جدول ۱). اثر سیر دمایی ۳ ساعت در  $100^\circ \text{C}$ ،  $1/5$  ساعت در  $115^\circ \text{C}$  و یک ساعت در  $135^\circ \text{C}$ ، بر سرعت پلیمر شدن و متوسط وزن مولکولی را می‌توان در شکل‌های ۵ تا ۸ مشاهده کرد. تغییر دما از  $100$  به  $115^\circ \text{C}$  در مجاورت آغازگر تری بوتیل پربنزوات باعث بوجود آمدن رادیکال‌های اولیه بیشتری در محیط واکنش شده و افزایش سرعت پلیمر شدن را سبب می‌گردد. از طرف دیگر، حاصل ضرب ثابت سرعت واکنش پایان  $k_t$  در غلظت رادیکال آزاد هم به مقدار لازم برای جلوگیری از کاهش متوسط وزن مولکولی افزایش می‌یابد و در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می‌شود، در حالی که متوسط وزن مولکولی وزنی ثابت باقی خواهد می‌ماند.



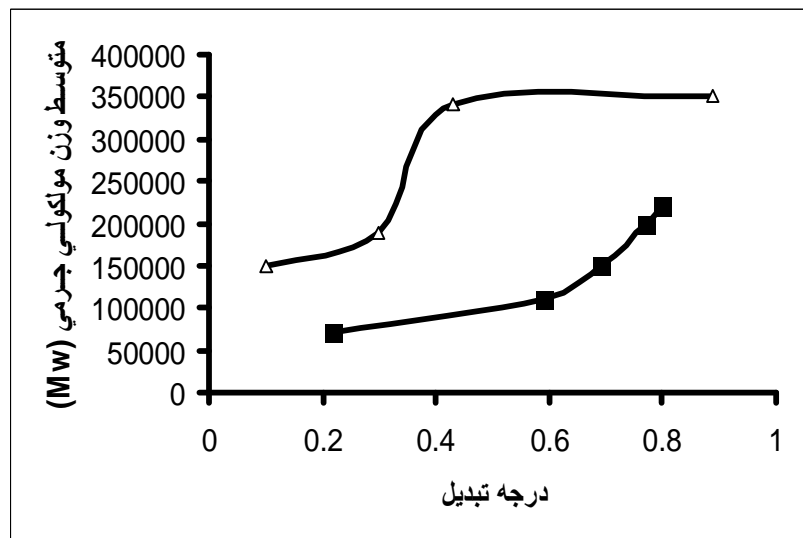
شکل ۵- نمودار درصد تبدیل در برابر زمان با غلظت  $0.0066 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (x) بنزوئیل پروکسید، (■) تری بوتیل پربنزوات.



شکل ۶- متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر تبدیل با غلظت  $0.0066 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (■) بنزوئیل پروکسید و (Δ) تری بوتیل پربنزوات.



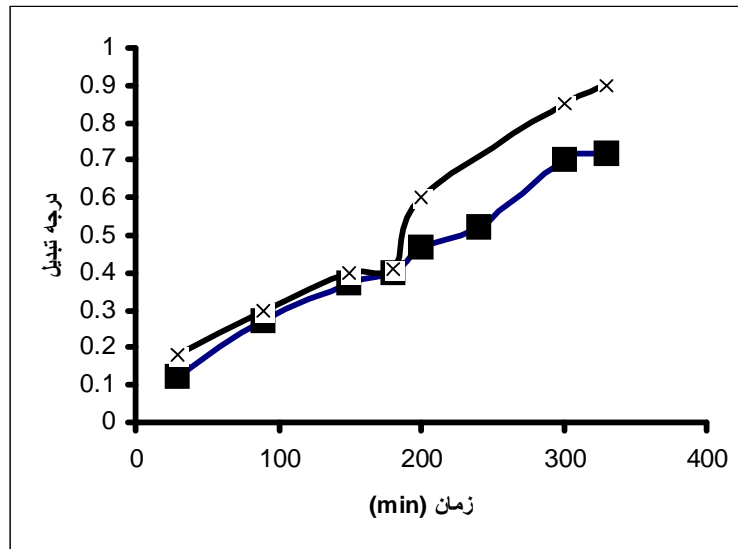
شکل ۷- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای آغازگر: (x) بنزوئیل پروکسید با غلظت  $0.0036 \text{ mol/L}$  و (■) تری بوتیل پربنزوات با غلظت  $0.0066 \text{ mol/L}$ .



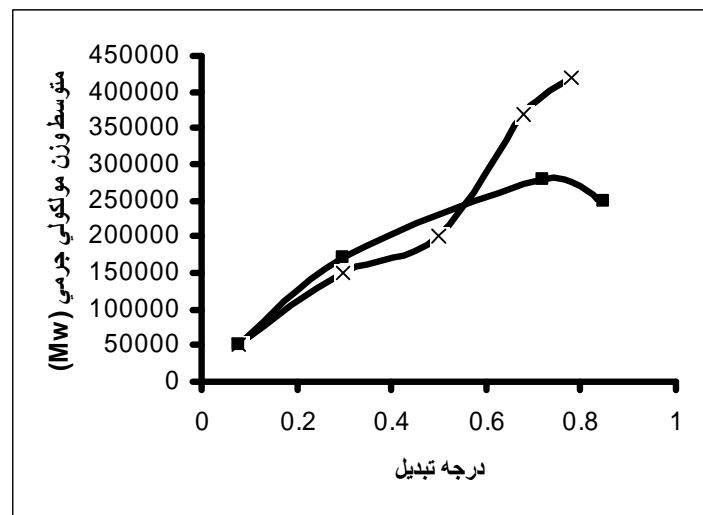
شکل ۸- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای آغازگر: (■) بنزوئیل پروکسید با غلظت  $0.0036 \text{ mol/L}$  و (Δ) تری بوتیل بنزوات با غلظت  $0.0066 \text{ mol/L}$ .

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 پربنزوات) ولی متوسط وزن مولکولی وزنی تغییر نمی‌کند. حال اگر دما در  $100^\circ\text{C}$  ثابت باقی بماند سرعت پلیمر شدن و متوسط وزن مولکولی جرمی به آهستگی افزایش می‌یابد.



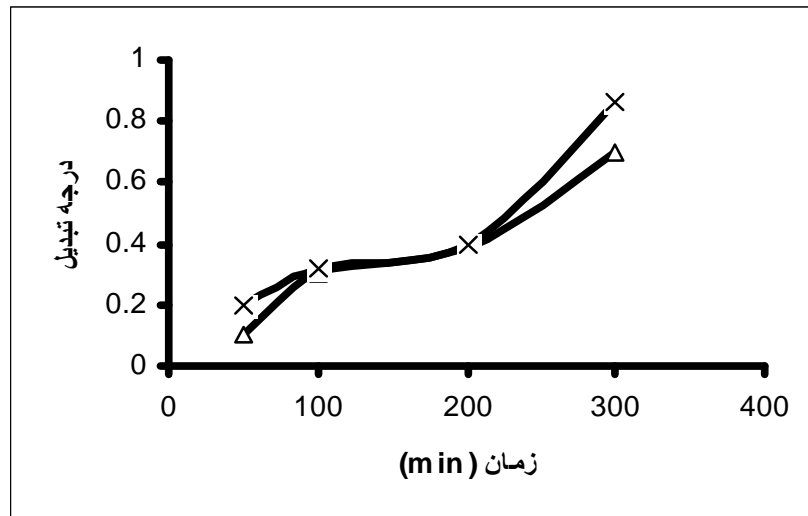


شکل ۹- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت برابر  $0.0027 \text{ mol/L}$  در سیر دمایی: (x) متغیر و (■) ثابت.

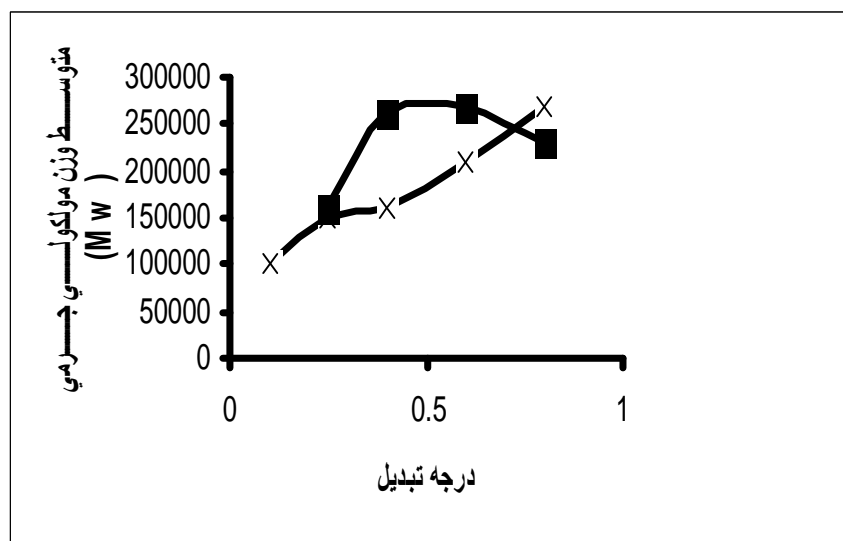


شکل ۱۰- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت برابر  $0.0027 \text{ mol/L}$  در سیر دمایی: (■) متغیر و (x) ثابت (دما در  $100^\circ \text{C}$  ثابت نگه داشته شده است).

با افزایش غلظت آغازگر تری بوتیل پربنزوات (شکل‌های ۱۱ و ۱۲) در مخلوط دو آغازگر، سرعت پلیمر شدن به هنگام بالا بردن دما از  $100^\circ \text{C}$  به  $115^\circ \text{C}$  افزایش بیشتری نشان می‌دهد و متوسط وزن مولکولی جرمی هم ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۱۱- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای غلظت آغازگر: (x) بنزوئیل پروکسید mol/L ۰/۰۰۲۷ و تری بوتیل پربنزوات mol/L ۰/۰۰۳۸۵ و (Δ) بنزوئیل پروکسید mol/L ۰/۰۰۲۷ و تری بوتیل پربنزوات mol/L ۰/۰۰۲۹۹.



شکل ۱۲- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل برای غلظت آغازگر: (x) بنزوئیل پروکسید mol/L ۰/۰۰۲۷ و تری بوتیل پربنزوات mol/L ۰/۰۰۳۸۵ و (■) بنزوئیل پروکسید mol/L ۰/۰۰۲۷ و تری بوتیل پربنزوات mol/L ۰/۰۰۲۹۹.

### 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 بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پربنزوات 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 وزنی ثابت باقی می‌ماند.

## منابع و مراجع

۱. سارا شقاقی، شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی، مرکز تحقیقات و توسعه علوم تکنولوژی مواد پلیمری، فصل ۸، (۱۳۷۰).
۲. فاطمه جهانزاد، ارائه مدل ریاضی برای تعیین رفتار سینتیکی پلیمر شدن استیرن، علوم و تکنولوژی پلیمر، تابستان (۱۳۸۷).
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. 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, Ladivslav Rosik, Zdeněk Horák, Frantisek Vecerka, Styrene – Based Plastics and their Modification, Ellis Horwood Limited and SNTL.