

بررسی سنتز پلی استایرن انبساطی به روش تزریق چند مرحله ای آغازگر

فهیمة درخشان فرد^{۱*}

^۱گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

*عهده دار مکاتبات: f.dfard@gmail.com

چکیده

در روش صنعتی تولید پلیمر پلی استایرن انبساطی هر دو آغازگر به طور کامل در همان ابتدا وارد راکتور می شود. در این مطالعه، روش تولید پلی استایرن انبساطی به روش متداول، مشکلات این روش و همچنین نحوه پیاده سازی روش تزریق چند مرحله ای آغازگر و سینتیک پلیمریزاسیون روش جدید مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان می دهد که با پیاده سازی روش تزریق چند مرحله ای آغازگر زمان انجام فرایند به دلیل انجام پلیمریزاسیون مرحله اول در دمای بالا کاهش یافته و به دلیل تزریق آغازگر در چندین مرحله، کنترل سوسپانسیون ساده تر خواهد بود. با پیاده سازی روش جدید می توان زمان کل فرایند را تا ۴۰٪ کاهش داد و به دنبال آن بدون نصب تجهیزات جدید تولید پلیمر را افزایش داد. با استفاده از روابط سینتیکی بدست آمده برای روش تزریق آغازگر در این مقاله می توان درصد تبدیل هر مرحله را با روابط سینتیکی بدست آورد.

واژگان کلیدی: پلی استایرن انبساطی، روش پلیمریزاسیون تزریق آغازگر، پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، سینتیک پلیمریزاسیون، بنروئیل پراکساید

هگزانول پروکسی) هگزونات نیز می‌توان استفاده نمود. آغازگرهای مورد استفاده در مرحله دوم عموماً ترشیری بوتیل بنزوئیل پر اکساید (TBPB)، ترشیری بوتیل فسفات (TBP) یا دی کیومل پراکساید (DCP) هستند که در دمای بالا (بین ۱۱۵ تا ۱۳۵°C) مورد استفاده قرار می‌گیرند. لازم به ذکر است که مرحله دوم به منظور کاهش مقدار مونومر باقی‌مانده در دانه‌های EPS انجام می‌شود [14,15,16].

توصیف کلی فرآیند تولید پلی استایرن انبساطی

آب عاری از مواد معدنی، استایرن، معرف‌های سوسپانسیون و افزودنی‌های شیمیایی در یک راکتور با هم مخلوط می‌شوند. راکتور دارای همزن می‌باشد. فعل و انفعالات در داخل راکتور و با اضافه نمودن مواد شیمیایی و در فاز سوسپانسیون انجام می‌گیرد. بعد از تشکیل سوسپانسیون، استایرن به صورت دانه‌های کوچک درمی‌آید. این دانه‌ها در سوسپانسیون به دانه‌های پلی‌استایرن انبساطی تبدیل می‌شوند. پلیمریزاسیون با گرم کردن سوسپانسیون شروع می‌شود. گرم کردن توسط سیرکلاسیون آب داغ در ژاکت راکتور انجام می‌شود. وقتی که دمای سوسپانسیون به ۶۵°C می‌رسد، واکنش پلیمریزاسیون که گرمازا است شروع می‌شود. از آنجا که واکنش گرمازا است دمای پلیمریزاسیون در حدود ۸۵°C و به مدت ۴ ساعت کنترل می‌شود. خنک کردن ژاکت راکتور توسط آب کنترل می‌شود. بعد از گذشت نیم ساعت هنگامی که دانسیته به ۱ رسید دانه‌های معلق می‌توانند طبقه‌بندی شوند. در این مرحله به راکتور پنتان تزریق می‌شود. در همین حال دمای راکتور به ۱۲۰°C رسانده می‌شود. پلیمریزاسیون نهایی و نفوذ پنتان در دانه‌های پلی‌استایرن در حدود ۵ ساعت طول می‌کشد. بعد از پلیمریزاسیون و نفوذ دمای آن به زیر ۳۷°C رسانده می‌شود. قطره‌های پلی‌استایرن انبساطی از راکتور به مخزن و از آنجا به مخازن شستشو هدایت می‌شود. در طول شستشو در مخازن و سانتریفیوژها دانه‌های پلی‌استایرن انبساطی از هر نوع معرف‌های شیمیایی باقی‌مانده تمیز می‌شوند. از سانتریفیوژهای شستشو و آگیری، دانه‌ها به ماشین‌های غربال حمل می‌شوند و در حال حمل شدن سطح آن‌ها خشک می‌شود. در ماشین‌های غربال، دانه‌ها به اندازه‌های مختلف طبقه‌بندی می‌شوند. انواع دانه‌های پلی‌استایرن انبساطی جهت

پلیمریزاسیون سوسپانسیونی مهم‌ترین تکنولوژی پلیمریزاسیون هتروژنی است که برای تولید ذرات پلیمری خاصی مورد استفاده قرار می‌گیرد. اندازه دانه‌های پلیمری تولید شده در این روش در محدوده ۵ تا ۱۰۰۰ میکرومتر هستند [1,2]. فوم‌های پلیمری دارای کاربردهای وسیعی در صنعت هستند که از آن جمله می‌توان به عایق‌های حرارتی، قطعات محافظ و ... اشاره کرد [3,4,5]. فوم‌های پلیمری پلی یورتان، پلی‌اولفین و پلی‌کلرید و پلی‌استایرن از آن جمله‌اند. از فوم‌های پلی‌استایرن انبساطی در ساخت بلوک سبک سقفی استفاده می‌شود و بهترین جایگزین بلوک‌های سیمانی و سفالی می‌باشد [6,7,8]. فوم پلی‌استایرن که حدود ۲۶٪ از مصرف فوم‌ها را به خود اختصاص داده است، از انبساط دادن دانه‌های پلی‌استایرن انبساطی تهیه می‌شوند [9]. پلی‌استایرن انبساطی متشکل از شبکه پلیمری استایرن حاوی سل‌های عامل انبساطی هیدروکربنی (عموماً ایزومرهای پنتان) است که این عامل انبساطی طی فرایند پلیمر شدن تعلیقی استایرن وارد ساختار پلیمر می‌شود [10,11,12,13]. استایرن و پنتان ترکیباتی هیدروکربنی هستند و سازگاری مناسبی دارند و طی فرایند پلیمر شدن تعلیقی استایرن در درصد تبدیل حدود ۵۰-۷۰٪، پنتان به سیستم اضافه می‌شود و در ساختار پلیمر قرار می‌گیرد. به دلیل اثر نرم‌کنندگی پنتان بر پلی‌استایرن دمای انتقال شیشه‌ای پلی‌استایرن انبساطی کمتر از پلی‌استایرن خالص است (۷۰°C در مقابل ۱۰۰°C). چگالی توده پلیمر در داخل فوم پلیمری در اثر حضور تعدادی از سل‌های توزیع شده در داخل شبکه پلیمری کاهش می‌یابد و به خاطر این مسئله نمی‌توان از فرایندها و عوامل انبساطی متنوعی استفاده کرد. هدف کلیه فرایندها قرار دادن عامل انبساطی در داخل شبکه پلیمری است. در روش صنعتی متداول تهیه پلی‌استایرن انبساطی از دو آغازگر مختلف در دو سطح دمایی متفاوت استفاده می‌شود. این دو آغازگر در دماهایی که مورد استفاده قرار می‌گیرند دارای نیمه عمر متفاوتی هستند. غالباً از بنزوئیل پر اکساید به عنوان آغازگر مرحله اول در دمای واکنش بین ۸۶ تا ۹۲°C استفاده می‌شود. برای مرحله اول از آغازگرهای دیگری مانند ترشیری بوتیل پروکسی-۲- اتیل هگزانات، ترشیری آمیل پروکسی-۲- اتیل هگزانات و از ۲ و ۵- دی متیل-۲ و ۵- دی اتیل

گرفتن رطوبت آن‌ها به بخش خشک‌کن انتقال می‌یابند. بعد از خشک شدن، دانه‌ها به مخلوط‌کن‌های پوشش حمل شده و بعد از پوشش سطحی، بسته‌بندی می‌شوند [14,15,16].

روش سوسپانسیون یا معلق‌سازی

در روش پلیمریزاسیون تعلیقی که اغلب برای شاخه‌های آزاد وینیل استفاده می‌شود، مونومر را به کمک مواد شیمیایی به صورت قطره‌های بسیار ریز در آب معلق کرده و مرتباً آن را به هم می‌زنند و سپس با فراهم شدن شرایط فیزیکی مناسب و افزودن مواد شیمیایی لازم هر قطره کامل شده پلیمر به صورت دانه‌های کوچکی تولید و از بقیه محلول تفکیک می‌شود. در این فرآیند سوسپانسیون در فاز آب تشکیل می‌شود. از آب به دلیل انتقال حرارت پایین، برای کنترل دمای سوسپانسیون استفاده می‌شود. وقتی که استایرن و آب در راکتور مخلوط شدند در اثر به هم زدن و استفاده از معرف‌های تعلیقی، استایرن مونومر به صورت قطره‌ها در آب ظاهر می‌شود. پنتان به عنوان پف کننده (foaming) مورد استفاده قرار می‌گیرد. ترکیب مواد آلی و غیر آلی به عنوان معرف‌های تعلیقی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این فرآیند، ماده غیر آلی تری کلسیم فسفات (Tri Calcium Phosphate (TCP)) به عنوان معلق کننده اصلی به کار برده می‌شود. عامل سوسپانسیون آلی دیگر پلی وینیل الکل ((Poly Vinyl Alcohol (PVA)) به عنوان کلویید در مرحله بعدی مورد استفاده قرار می‌گیرند. هدف از کاربرد معرف‌های معلق کننده، یکنواخت نگه داشتن قطره‌های کروی شکل می‌باشد. قطره‌های پلیمری از آب جدا شده و برای مرحله پلیمریزاسیون و نفوذ آماده می‌شوند. معرف‌های معلق کننده بر روی قطره‌های مونومر و آب به صورت لایه نازکی باقی می‌مانند. وقتی که تعادل ما بین کشش سطحی مواد آلی و فاز آبی موجود باشد پایداری سیستم بهتر خواهد بود. اگر پایداری سوسپانسیون در طول پلیمریزاسیون کم باشد استایرن به صورت توده در خواهد آمد و استایرن در بالای راکتور و آب در پایین آن جمع خواهد شد. راندمان تری کلسیم فسفات به عنوان معلق کننده بستگی به اندازه دانه‌ها و پراکندگی تری کلسیم فسفات که به راکتور ریخته می‌شود، دارد. در کل، جهت پایداری بهتر سوسپانسیون از تری کلسیم

فسفات استفاده می‌شود. بهمزی برای پایداری سیستم سوسپانسیون خیلی مهم است و بعلاوه یک فاکتور مهم برای توزیع دانه‌ها می‌باشد. سرعت بهمزن متغیر بوده و در طول عملیات با سرعت پایین نیز کار می‌کند. پایین‌ترین دور آن ۵۲ RPM می‌باشد. در زمان نفوذ، سرعت همزن به ۶۵ RPM افزایش می‌یابد. سرعت زیاد همزن در طول نفوذ سبب خواهد شد که جذب پنتان به وسیله دانه‌های پلیمر بهتر انجام گیرد. قبل از شروع نفوذ، دانه‌ها در حدود ۷۰ درصد به صورت پلیمر درآمد و اندازه آن‌ها ثابت می‌ماند. اگر در مرحله قبلی پلیمریزاسیون، همزنی خوب انجام نگردد تفکیک استایرن و آب اتفاق خواهد افتاد. به هر حال استایرن می‌تواند دوباره توزیع شده و عمل سوسپانسیون بایستی در مدت کوتاهی انجام پذیرد. اگر همزنی در طول رشد فاز پلیمریزاسیون متوقف شود انباشتگی قطره‌های استایرن پلیمر شده در راکتور اتفاق خواهد افتاد که دوباره قابل بازیابی نمی‌باشد. بنابراین بایستی خروجی راکتور به استخر تخلیه ریخته شود [14,15,16].

بخش پلیمریزاسیون

این بخش اصول عملیاتی فرآیند در طول پلیمریزاسیون که شامل مواد شیمیایی و مواد افزودنی می‌باشد را توضیح می‌دهد. برخی از مواد شیمیایی برای شروع عملیات در دمای ۸۹°C و همچنین در طول پلیمریزاسیون و نفوذ در دمای ۱۲۰°C نیاز است که به فرآیند افزوده می‌شوند. بعضی از مواد افزودنی برای پایداری محصول به آن اضافه می‌گردد.

واکنش‌های اصلی با تشکیل رادیکال‌های آزاد به وسیله پراکسیدهای آلی و با افزایش دما شروع می‌شود. این رادیکال‌های آزاد باندهای دوگانه مولکول استایرن مونومر را از هم جدا می‌کنند. با به هم پیوستن مولکول‌های استایرن، یک زنجیر طولی پلیمر به وجود می‌آید. پلیمریزاسیون تعلیقی ایجاب می‌کند که در انتخاب مواد شیمیایی و مواد افزودنی دقت بیشتری شود زیرا ممکن است این‌ها تأثیری در پایداری پلیمریزاسیون داشته باشند. سرعت یا میزان پلیمریزاسیون بایستی برای سیستم تعلیق کننده مشخص باشد زیرا زمان عمر سیستم سوسپانسیون محدود است. ممکن است شروع کننده‌هایی که مابین دمای ۱۰۸-۴۰°C بوده انتخاب

کاملاً در پلیمر توزیع شود. این سبب خواهد شد که خصوصیت نرم شدن پلیمر توسعه یابد. اگر پنتان خیلی سریع و با سرعت اضافه شود توزیع پنتان در دانه‌ها ممکن است مسئله ایجاد کند و یا در پایداری سوسپانسیون تأثیر منفی بگذارد. عمل نفوذ به مدت ۵ ساعت به طول می‌انجامد. مدت زمان نفوذ برای دانه‌های بزرگ‌تر بیشتر از دانه‌های کوچک خواهد بود. بعد از اتمام مرحله پلیمریزاسیون و نفوذ، دمای پلیمر به 37°C رسانده می‌شود. سپس پلیمر به تانک نگهداری فرستاده می‌شود.

بررسی مسائل مختلف در پیاده‌سازی پلیمریزاسیون پلی استاتیرن انبساطی به روش تزریق آغازگر شکل ۱ نمودار جریانی سنتز پلی استاتیرن انبساطی به روش تزریق آغازگر را نشان می‌دهد. اصلی‌ترین تفاوت شکل نسبت به روش متداول وجود قسمت پمپ تزریق برای ورود آغازگر در چندین سهم هست. یکی از مشکلاتی که وجود دارد این است که آغازگری که باید در چندین مرحله وارد سیستم شود، به صورت پودر بوده و قرار است در چندین سهم و در دمای بالاتری (110°C) نسبت به روش متداول (90°C) وارد راکتور شود. چون این دما بالاتر از دمای جوش آب است و حدود ۶۰ درصد محتوای راکتور آب می‌باشد اگر در راکتور باز باشد محتوی داخل آن جوشیده و بیرون ریخته می‌شود. بنابراین لازم است که در روش تزریق آغازگر برخلاف روش متداول (در حالت دهانه باز راکتور انجام می‌گرفت) در پلیمریزاسیون مرحله اول دهانه راکتور بسته باشد. بنابراین باید روشی برای وارد کردن آغازگری که به صورت پودری (بنزوئیل پراکساید) هست به در داخل راکتور پیدا شود. وارد کردن آغازگر به صورت پودر در چندین مرحله و در دمای بالا امکان‌پذیر نبوده و باید سوسپانسیونی در آب یا منومر از آغازگر برای تزریق تهیه کرد. برای تهیه سوسپانسیون آغازگر مرحله اول در آب روش‌های مختلفی در منابع آمده است. اگر هدف پیاده‌سازی روش تزریق آغازگر در اشل صنعتی یا نیمه صنعتی باشد باید برای جلوگیری از هرگونه خطر احتمالی سوسپانسیون این آغازگر در آب تهیه شود می‌توان در اشل آزمایشگاهی سوسپانسیون بنزوئیل پراکساید را در منومر استاتیرن تهیه کرد. در واقع کمی از استاتیرن منومری که قرار

گردد. یک شروع کننده سیستم پلیمریزاسیون می‌تواند در مقایسه با رادیکال‌های آزاد شده، با دما و منحنی زمان تعیین گردد. یکی از خصوصیات تشخیص پلی‌استاتیرن انبساطی، وزن مولکولی و یا توزیع وزن مولکولی آن است. این خصوصیت ممکن است در انتخاب شروع‌کننده‌ها و دمای پلیمریزاسیون تأثیر بگذارد. در کل می‌توان گفت که اگر میزان واکنش بیشتر باشد وزن مولکولی پلیمر پایین خواهد بود. در دمای 89°C استاتیرن مونومر به صورت پلیمر درمی‌آید. برای دماهای بالاتر از شروع‌کننده ترشیاری بوتیل بنزوئیل پراکساید (Tert-Butyl Perbenzoate(TBPP)) استفاده می‌شود. در دمای زیاد پلیمریزاسیون و نفوذ، همه استاتیرن مونومرهای باقی‌مانده به پلی‌استاتیرن تبدیل می‌شوند. مقدار مونومر باقی‌مانده در حدود 500 ppm می‌باشد [14,15,16].

بیشتر مواد شیمیایی مستقیماً از دریچه مخصوصی که ممکن است به صورت جامد یا مایع و یا به شکل پودر باشند به راکتور افزوده می‌شود. برخی از مواد افزودنی بایستی در آب پروسس قبل از ریختن به راکتور به صورت محلول درآیند. از جمله محلول TCP در ابتدای فرایند، محلول TCP جهت پایداری سوسپانسیون، محلول PVA برای پایداری، ذرات ریزترو پراکسایدها. مرحله بحرانی پلیمریزاسیون در 89°C اتفاق می‌افتد. اپراتور در این موقع بایستی به دقت دانه‌ها را مشاهده نماید. اگر میزان رشد غیرعادی مشاهده شود TCP اضافه می‌شود. اپراتور بایستی بر اثر تجربه خود رشد فاز را کنترل کند. قبل از اینکه دانسیته به ۱ برسد دمای واکنش گرمای افزایش می‌یابد. در آخر پلیمریزاسیون که دمای آن پایین است PVA و معرف پف کننده به راکتور اضافه می‌شود. تکمیل پلیمریزاسیون و عمل نفوذ در مدت ۵ ساعت و در دمای 120°C به اتمام می‌رسد. اپراتور بایستی در موقع ریختن مواد افزودنی به راکتور از ماسک و دستکش استفاده نماید. بعد از پایین آوردن دمای راکتور، عمل پلیمریزاسیون به پایان می‌رسد. بعد از ۴ ساعت که دمای راکتور به 87°C رسید، PVA به راکتور اضافه می‌شود و سپس راکتور بسته می‌شود و معرف کف در همان لحظه به آن افزوده می‌شود. همزن با سرعت $52-65 \text{ rpm}$ مخلوط را به هم می‌زند. پنتان در حدود ۲۰ دقیقه به راکتور تزریق می‌شود تا اینکه پنتان

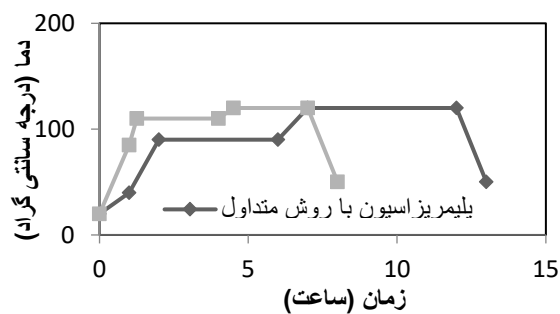
۱- در شروع فرایند، در روش تزریق مرحله‌ای آغازگر تا 85°C هیچ آغازگری در راکتور وجود ندارد لذا می‌توان خیلی سریع دما را افزایش داد. بنابراین ۱ ساعت کاهش زمان مربوط به این مرحله می‌باشد.

۲- در روش متداول، پلیمریزاسیون مرحله اول در دمای 90°C و در مدت ۴ ساعت انجام می‌گیرد. درحالی‌که این مرحله در روش تزریق تدریجی آغازگر در دمای بالاتر (110°C) صورت گرفته و لذا نیاز به زمان کمتری (۳ ساعت) دارد. بنابراین ۱ ساعت دیگر کاهش زمان مربوط به این مرحله می‌باشد.

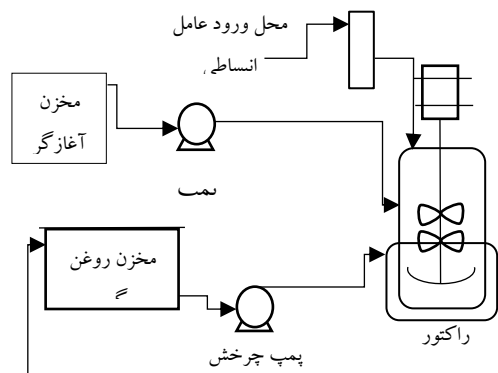
۳- در روش متداول، برای شروع مرحله دوم پلیمریزاسیون بایستی دما از 85°C تا 120°C افزایش یابد که یک ساعت به طول می‌انجامد. ولی در روش تزریق تدریجی آغازگر، افزایش دما باید از 110°C تا 120°C صورت گیرد که نیاز به مدت زمان کمتری (نیم ساعت) دارد. بنابراین نیم ساعت کاهش زمان مربوط به این مرحله می‌باشد.

۴- در روش متداول، پلیمریزاسیون مرحله دوم در مدت ۵ ساعت صورت می‌گیرد ولی در روش تزریق تدریجی آغازگر به دلیل بالاتر بودن درصد تبدیل در پایان مرحله اول، این مرحله در مدت ۲/۵ ساعت انجام می‌گیرد. بنابراین ۲/۵ ساعت دیگر هم کاهش زمان مربوط به این مرحله است.

مطابق آنچه شرح داده شد انجام پلیمریزاسیون با روش تزریق تدریجی آغازگر، موجب کاهش ۵ ساعت در کل مدت زمان فرایند پلیمریزاسیون می‌گردد. به عبارت دیگر چیزی حدود ۴۰ درصد کاهش زمان تولید یا افزایش ظرفیت تولید را به دنبال خواهد داشت بدون آن‌که نیازی به نصب تجهیزات جدیدی در واحد تولیدی باشد.



است به داخل راکتور ریخته شود را جدا کرده و آغازگر بنزوئیل پراکساید در آن حل می‌شود. مسئله دیگر آغازگر مرحله دوم است. در روش متداول آغازگر مرحله دوم (ترشیاری بوتیل بنزوئیل پراکساید) به همراه آغازگر مرحله اول در همان ابتدای بچ وارد راکتور می‌شود. به دلیل آنکه در روش متداول پلیمریزاسیون در دمای پایین انجام می‌گیرد بنابراین حضور آغازگر دما بالا مشکلی ایجاد نمی‌کند ولی در روش تزریق آغازگر به دلیل آنکه دمای مرحله دوم بالا است بنابراین باید بعد از پایان مرحله اول آن را وارد سیستم کرد. راه‌حلی که برای آغازگر مرحله دوم اندیشیده شده است اضافه کردن آن به همراه پنتان به سیستم می‌باشد.



شکل ۱: نمودار جریان سیستز پلی استایرن انبساطی به روش تزریق آغازگر

بررسی کاهش زمان فرایند تولید پلی استایرن انبساطی با روش تزریق آغازگر

با انجام پلیمریزاسیون به روش تزریق آغازگر زمان پلیمریزاسیون کاهش می‌یابد. در شکل ۲ نمودار دمای راکتور بر حسب زمان در طی فرایند پلیمریزاسیون برای هر دو روش آورده شده است.

همانطور که از شکل مشخص است، زمان کل فرایند در روش تولید متداول ۱۳ ساعت ولی در روش تزریق مرحله‌ای آغازگر ۸ ساعت است. این کاهش زمان به دلایل زیر است:

شکل ۲- نمودار دما برحسب زمان برای پلیمریزاسیون متداول و روش بهینه تزریق چندمرحله‌ای آغازگر

مقایسه کنترل سوسپانسیون هر دو روش

در تولید پلی‌استایرن انبساطی به روش متداول، حساس-ترین مرحله مربوط به پلیمریزاسیون مرحله اول می‌باشد. در این مرحله خطر دو فازی شدن سوسپانسیون سیستم را تهدید می‌کند. لذا به طور متناوب از داخل راکتور نمونه برداشته و پایداری سوسپانسیون را کنترل می‌کنند تا از دو فازی شدن آن جلوگیری کنند. در روش تزریق تدریجی آغازگر، شروع کننده در چندین سهم به داخل راکتور تزریق می‌شود و به یک‌باره در اختیار سیستم قرار نمی‌گیرد (دهانه راکتور در این مرحله در روش جدید کاملاً بسته هست و خطر آلودگی محیط نسبت به روش متداول کمتر است). بنابراین سرعت پیشرفت پلیمریزاسیون کنترل شده است و خطر ژل یا دو فازی شدن سیستم را تهدید نمی‌کند. لذا این مرحله از پلیمریزاسیون بدون نیاز به کنترل سوسپانسیون و فقط با تزریق آغازگر انجام می‌گیرد.

سینتیک پلیمریزاسیون پلی‌استایرن انبساطی به روش تزریق آغازگر

مکانیسم پلیمریزاسیون زنجیری رادیکالی منومرهای وینیلی مانند استایرن شامل مراحل اصلی آغاز، انتشار و اختتام می‌باشد. در صورت استفاده از شروع کننده بنزوئیل پراکساید (شکل ۳)، مرحله شروع شامل تجزیه حرارتی آغازگر، تولید رادیکال بنزوئیل و حمله رادیکال تولید شده به منومر استایرن می‌باشد.

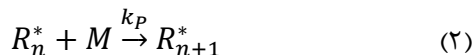
شکل ۳- تجزیه آغازگر بنزوئیل پراکساید در پلیمریزاسیون استایرن

در بسیاری از واکنش‌های پلیمریزاسیون، جورکافت آغازگر در واکنش‌های آغاز (به دلیل داشتن سرعت آهسته‌تر)، مرحله تعیین‌کننده سرعت شروع پلیمریزاسیون است و بنابراین سرعت آغاز با رابطه ۱ بیان می‌شود.

$$R_i = 2fk_d[I] \quad (1)$$

R_i سرعت مرحله آغازی، k_d ثابت سرعت تجزیه آغازگر و f بازدهی آغازگر می‌باشد.

مرحله رشد، مرحله‌ای در واکنش زنجیری است که محصولات فعال توسط یک واکنش سریع ما بین زنجیر پلیمر در حال رشد و یک مولکول منومر شکل می‌گیرد. این مرحله را می‌توان به شکل زیر نوشت:

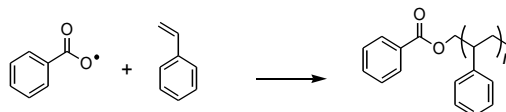
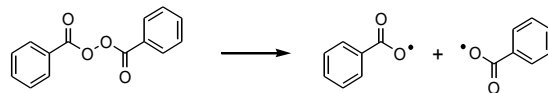


که R_n^* و R_{n+1}^* واسطه‌های در حال رشد و M مولکول منومر است.

از آنجائی که توالی همیشه شامل افزایش یک منومر به یک رادیکال دارای انتهای تکپار می‌باشد، فرض می‌شود که علیرغم اندازه واسطه در حال رشد، ثابت سرعت یکسان k_p می‌تواند برای این واکنش تعیین شود. ثابت رشد برای یک مرحله واکنش دو مولکولی که در معادله واکنشی (۲) نشان داده شد، می‌تواند به صورت رابطه ۳ نوشته شود که $[R^*]$ مجموع غلظت‌های همه رادیکال‌های منتهی به منومر در سیستم را نشان می‌دهد.

$$R_p = k_p[M][R^*] \quad (3)$$

ترتیب رشد زنجیر میانی رادیکال آزاد توسط از بین رفتن دو رادیکال به پایان می‌رسد (مرحله اختتام). چنین واکنش‌های پایانی که با رابطه ۴ نشان داده شده، زمانی که دو رادیکال



سرعت پلیمریزاسیون را می‌توان برحسب سرعت انتشار به صورت روابط ۱۱ و ۱۲ بیان کرد که در آن R_p سرعت انتشار و $[M]$ غلظت منومر می‌باشد.

$$-d[M]/dt=R_p \quad (11)$$

$$R_p=K_p[M^\circ][M] \quad (12)$$

در رابطه فوق $[M^\circ]$ غلظت کلی تمام زنجیرهای رادیکالی است. با فرض برقراری حالت پایا، سرعت آغاز (R_i) و پایان رادیکال‌ها (R_t) مساوی یکدیگرند. بنابراین رابطه ۱۳ بدست می‌آید:

$$\left. \begin{array}{l} R_i = R_t \\ R_i = 2 K_t [M^\circ]^2 \end{array} \right\} \rightarrow 2f K_d [I] = 2 K_t [M^\circ]^2 \rightarrow [M^\circ]^2 = (f K_d [I] / K_t) \quad (13)$$

در نتیجه رابطه سرعت طبق رابطه ۱۴ بیان می‌شود:

$$R_p=K_p(M)((fK_d[I]/K_t)^{0.5})=dM/dt \quad (14)$$

رابطه ۱۵ غلظت آغازگر را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد که با قرار دادن آن در رابطه ۱۴، تغییرات درصد تبدیل با زمان طبق رابطه ۱۶ به دست می‌آید:

$$I = I_0 e^{-\int_0^t k_d dt} \quad (15)$$

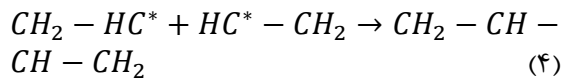
$$-\int_{M_0}^M \frac{dM}{M} = -\ln(1-x) = \int_0^t k_p \sqrt{\frac{f k_d [I_0]}{k_t}} e^{-0.5 \int_0^t k_d dt} dt \quad (16)$$

اگر دما ثابت باشد آنگاه ثوابت سرعت واکنش ثابت خواهد بود و بنابراین انتگرال بالا به صورت رابطه ۱۷ حل می‌شود:

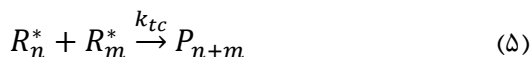
$$\ln(1-x) = 2k_p \left(\frac{f[I_0]}{k_t k_d} \right)^{\frac{1}{2}} (\exp(-0.5k_d t) - 1) \quad (17)$$

برای به دست آوردن درصد تبدیل طبق فرمول‌های ۱۶ و ۱۷ باید ثوابت سینتیکی از منابع به دست آید. یک سری از این ثوابت که از منابع مختلف استخراج شده در زیر آمده است که با توجه به سیستم آزمایشگاهی موجود مناسب‌ترین آن‌ها انتخاب می‌شود (Talhi,1993 and Thomas,1998 and Odian,1991).

آزاد برای تشکیل یک جفت باند الکترونی مانند زیر باهم واکنش می‌دهند، اتفاق می‌افتد:



این فرآیند همچنین دلالت بر پایان واکنش توسط ترکیب دارد و می‌تواند به صورت کلی با رابطه ۵ نشان داده شود:



همچنین واکنش پایانی می‌تواند به صورت تسهیم نامتناسب اتفاق بیفتد که دو رادیکال به وسیله انتقال اتم هیدروژن به صورت رابطه ۶، دو مولکول پلیمری مرده تشکیل می‌دهد:

$$(6)$$

اگرچه برای پلیمریزاسیون استایرن، فرص بر این است ده واکنش انتهایی فقط توسط ترکیب اتفاق می‌افتد. رابطه سرعت برای این مرحله به صورت رابطه ۷ نوشته می‌شود که رابطه ۸ ثابت سرعت نهایی را نشان می‌دهد. $[R^*]$ به غلظت‌های همه رادیکال‌های آزاد میانی سیستم دلالت می‌کند.

$$R_t = k_t [R^*]^2 \quad (7)$$

$$k_t = \frac{1}{2} k_{tc} + k_{td} \quad (8)$$

زمانی که پلیمریزاسیون رادیکال آزاد شروع شود، غلظت رادیکال‌ها همزمان با تجزیه آغازگر از صفر بیشتر می‌شود. تعداد واکنش‌های پایانی نیز از صفر افزایش می‌یابد تا جاییکه در مرحله بسیار نزدیک پلیمریزاسیون، سرعت تولید رادیکال‌ها با سرعت تخریب رادیکال‌ها به تعادل می‌رسد. غلظت رادیکال آزاد را می‌توان با فرض اینکه سرعت آغاز با سرعت مرحله پایانی یکی است، به دست آورد. این فرض به عنوان «فرض حالت پایا» معرفی می‌شود. از این رو مانند حالت پایا می‌توان رابطه ۹ و ۱۰ را نوشت:

$$R_I = R_t \quad (9)$$

$$\frac{d[R^*]}{dt} = 0 \quad (10)$$

الف) ثابت سرعت تجزیه آغازگرها (K_d)

از هند بوک پلیمر برای K_p و K_t به ترتیب در رابطه ۲۰ و ۲۱ گزارش شده است (M. Kamachi & B. Yamada):

$$k_p = 2.16 \cdot 10^7 \exp(-32500/RT) \quad (20)$$

$$k_t = 1.295 \cdot 10^9 \exp(-9920/RT) \quad (21)$$

(۱) برای رنج دمایی بین ۱۲ تا ۹۳ مقدار K_p به صورت رابطه ۲۲ گزارش شده است (Christopher Michael, Mark and Takeshi 2005).

$$K_p = 107.630 \exp(-32510/RT) \quad (22)$$

در منبع دیگری مقادیر K_p و K_t به صورت روابط ۲۳ و ۲۴ گزارش شده است که با توجه به اینکه آغازگر بنزوئیل پراکساید نمی‌باشد مناسب برای سیستم آزمایشگاهی نیست (Meyer, 2005 Buback, 1996 and Talhi, 1993).

$$K_p = 1.02131 \cdot 10^7 \exp(-3557/T) \quad (23)$$

$$K_t = 1.25831 \cdot 10^9 \exp(-844/T) \quad (24)$$

در رابطه (۱) ضریب تأثیر آغازگر با f نشان داده شده که مقادیر آن برای آغازگرهای مختلف در منابع آمده است. برای آغازگر بنزوئیل پراکساید مقدار ضریب تأثیر آغازگر با ۰/۸ گزارش شده است [17].

از بین روابط مختلف ثوابت سینتیکی به صورت زیر انتخاب می‌گردد تا در روابط ۱۶ و ۱۷ قرار داده شده و درصد تبدیل محاسبه گردد.

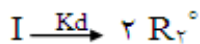
$$k_d (\text{BPO}) = 6.94 \cdot 10^{13} \exp(-122350/RT) \quad (18)$$

$$k_d (\text{TBPB}) = 223 \cdot 10^{16} \exp(-143510/RT) \quad (19)$$

$$k_p = 2.16 \cdot 10^7 \exp(-32500/RT) \quad (20)$$

$$k_t = 1.295 \cdot 10^9 \exp(-9920/RT) \quad (21)$$

الف (۱) آغازگر مرحله اول (بنزوئیل پراکساید)



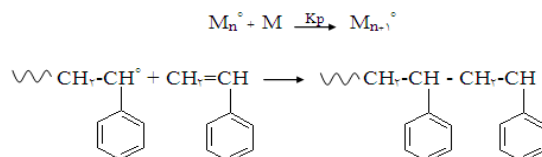
در بیشتر منابع مقدار k_d به صورت عدد در دماهای ۷۰ و ۸۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده ولی k_d که برای محاسبات قسمت‌های بعدی مورد نیاز است تابعی از دما است که در رابطه ۱۸ برای آغازگر مرحله اول و در رابطه ۱۹ برای آغازگر مرحله دوم آمده است. (Boevenbrink and Hoogesteger, 2006, Hans 1997).

$$k_d(\text{BPO}) = 6.94 \cdot 10^{13} \exp(122350/RT) \quad (18)$$

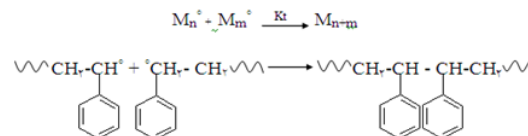
الف (۲) آغازگر مرحله دوم (ترشیاری بوتیل بنزوئیل پراکساید)

$$k_d(\text{TBPB}) = 223 \cdot 10^{16} \exp(143510/RT) \quad (19)$$

ب) شکل ۴ مرحله انتشار و شکل ۵ مرحله اختتام پلیمریزاسیون زنجیره ای رادیکال آزاد را نشان می‌دهد.



شکل ۴: مرحله انتشار پلیمریزاسیون زنجیره ای رادیکال آزاد پلی استایرن



شکل ۵: مرحله اختتام پلیمریزاسیون زنجیره ای رادیکال آزاد پلی استایرن

نتیجه گیری:

پلی استایرن انبساطی مصرف فراوانی در جهان دارد، بنابراین با تغییر فرایند تولید آن و کاهش زمان پلیمریزاسیون باعث افزایش ظرفیت تولید بدون نصب تجهیزات جدید می شود. روش تولید پلی استایرن انبساطی به روش متداول مشکلات فراوانی دارد از جمله فرایند طولانی تولید آن و کنترل سوسپانسیون مرحله اول می باشد. با پیاده سازی روش تزریق آغازگر می توان زمان پلیمریزاسیون را کاهش داد و ظرفیت تولید را بدون نصب تجهیزات جدید افزایش داد. در این مقاله روش متداول و همچنین نحوه پیاده سازی روش تزریق چند مرحله‌ای آغازگر و سینتیک پلیمریزاسیون روش جدید مورد بررسی قرار گرفته است. مطالعات نشان می دهد که با پیاده سازی روش تزریق چند مرحله‌ای آغازگر زمان انجام فرایند به دلیل انجام پلیمریزاسیون مرحله اول در دمای بالا کاهش یافته و به دلیل تزریق آغازگر در چندین مرحله، کنترل سوسپانسیون ساده تر خواهد بود. با پیاده سازی روش جدید می توان زمان کل فرایند را تا ۴۰٪ کاهش داد و به دنبال آن بدون نصب تجهیزات جدید تولید پلیمر را افزایش داد. با استفاده از روابط سینتیکی بدست آمده برای روش تزریق آغازگر در این مقاله می توان درصد تبدیل هر مرحله را با روابط سینتیکی بدست آورد.

منابع

- Polymerization For Enrichment of Phosphopeptides in Milk, *Food Chemistry*, 2022.
- Nishimura S N. Nishida K. Shiimoto S., Surfactant-Free Suspension Polymerization of Hydrophilic Monomers with an Oil-in-Water System for The Preparation of Microparticles Toward the Selective Isolation of Tumor Cells, *Royal Society of Chemistry*, 2022, 5043-5054.
- Doyle L. Weidlich I E. Maio D., Developing Insulating Polymeric Foams: Strategies and Research Needs from a Circular Economy Perspective. *Materials*, 2022.
- Tomin M. Kmetty Á., Polymer Foams as Advanced Energy Absorbing Materials for Sports Applications—A Review, *Journal of Applied Polymer Science, Wiley Online Library*, 2022.
- Tammaro D. Villone M M. D'Avino G. Maffettone P L., An Experimental and Numerical Investigation on Bubble Growth in Polymeric Foams. *Entropy*, 2022.
- Prasittisopin L. Termkhajornkit P. Kim Y H., Review of Concrete with Expanded Polystyrene (EPS): Performance and Environmental Aspects, *Journal of Cleaner Production*, 2022.
- Ho B T. Roberts K. Lucas S., An Overview on Biodegradation of Polystyrene and Modified Polystyrene: The Microbial Approach, *Critical Reviews in Biotechnology*, 2018.
- Rochman C M. Manzano C. Hentschel B T. Staci L. Simonich M. Hoh E. Polystyrene Plastic: A Source and Sink for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Marine Environment, *Environmental Science & Technology*, 2013.
- Xu Y. Jiang L. Xu J. Li Y., Mechanical properties of expanded polystyrene lightweight aggregate concrete and brick, *Elsevier, Construction and Building Materials*, 2012.
- Li D. Park E J. Zhu W., Highly quaternized polystyrene ionomers for high performance anion exchange
- Yuan H G, Kalfas G, and Ray W H., Suspension Polymerization, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 2006, 215-299.
- Brooks B., Suspension Polymerization Processes, *Chemical Engineering Technology, Wiley Online Library*, 2010, 1737-1744.
- Egorov A F. Lopatin A G. Vent D P et al., Study and Analysis of the Change in the Viscosity of a Reaction Mixture during the Suspension Polymerization of Styrene. *Theor Found Chem Eng* 55, 2021, 792–796.
- Wu W. Tang R. Li Z. Shen Y. Ma S. Ou J., Fabrication of Hydrophilic Titanium (IV)-Immobilized Polydispersed Microspheres Via Inverse Suspension

- membrane water electrolyzers. *Nat Energy*, 2020.
14. Derakhshanfard F. Mehralizadeh A., Characterization of Polyethylene Terephthalate Wastes/Acrylonitril-Butadiene Styrene (PETW/ABS) Composites with Applications of Artificial Neural Networks. *SN Applied Sciences*, 2020.
 15. Ghazanchaie S. Derakhshanfard F. and Amirkhani L.. Preparation of Expandable Polystyrene by Multi-Stage Initiator Dosing/Styrene-Butadiene-Styrene Blends with Application of Artificial Neural Networks. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 2022.
 16. Derakhshanfard F. Fazeli N. Vaziri A. and Heydarinasab A., Kinetic Study of The Synthesis of Expandable Polystyrene Via “Multi-Stage Initiator Dosing” Method. *Journal of Polymer Research*, 2015
 17. Perry R H. Green D W., *Perry's Chemical Engineer's Handbook 8th Edition*, 0071422943, 2007