

## از دو آغازگر

### Bulk Polymerization of Styrene with Two Initiators

سارا شغافقی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۱۵/۱۱۵

درباخت: ۷۹/۵/۱۷، پدربوش: ۸۰/۴/۱۰۰

#### چکیده

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

واژه های کلیدی: پلیمر شدن نوده، پلی استیرن، بتروئیل پروکسید، تری بوتیل پریزوات، متوسط وزن مولکولی درسی

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

#### مقدمه

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

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

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

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

پایه نگار: S.shaghghi@proxy.ipc.ac.ir

#### جداسازی پلیمر

پس از پایان مدت آزمایش، آمپولها شکسته شدند و مخلوط واکنش به ظرف پلاستیکی دارای ۲۵g حلال تراهایدرو فوران (THF) منتقل گردید. پس از اطمینان یافتن از حل شدن کامل پلیمر در THF، مخلوط 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 مخلوط 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 می‌شود.

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

#### نتایج و بحث

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



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

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

واکنش رشد:

مناسبه دمایی برای افزایش سرعت واکنش و در عین حال کنترل وزن مولکولی برای ستر پلی‌استیرن به روش توده استفاده شد. نتایج آزمایشگاهی ارائه و مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

#### تجزیه

##### مواد

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

##### دستگاهها

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

##### روشها

##### تقطیر مونومر

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

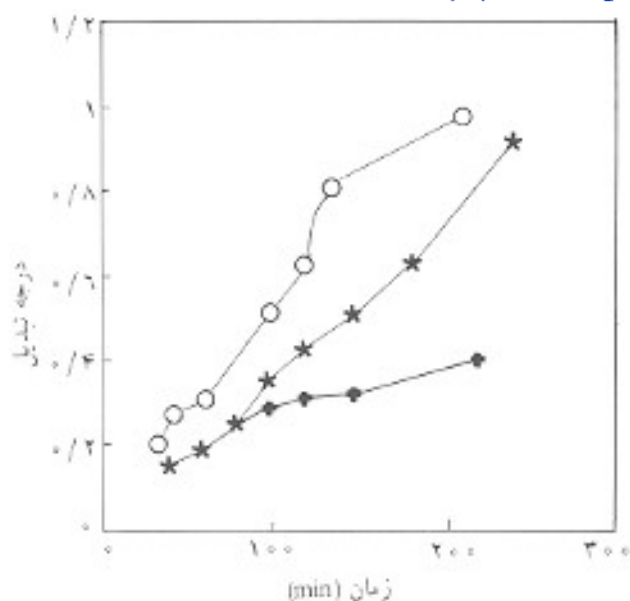
##### ساخت آمپول

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

##### آزمایشها

پس از اینکه مونومر استیرن تقطیر شده و آمپولها ساخته شد. ۵g از استیرن تقطیر شده وزن گردید و به آن آغازگر یا مخلوط آغازگرها با نسبت درصدی متفاوت نسبت به مونومر اضافه شد. به هر آمپول تقریباً یک گرم از این مخلوط (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 ۱۵۰°C قرار گرفتند و در نهایت به مدت یک ساعت دیگر در دمای ۱۵۰°C باقی ماندند.



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

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 با افزایش دما تغییر چندانی نمی‌کند (جدول ۱).

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

همان‌طور که از جدول ۱ مشخص است، در کلیه دماها، سرعت تجزیه آغازگر بنزوئیل پروکسید بیشتر از تجزیه تری بوتیل پرنزوات است، ولی سرعت تجزیه القایی تری بوتیل پرنزوات حداقل دو برابر مقدار آن برای بنزوئیل پروکسید است و با افزایش دما، مقدار آن سرعت افزایش می‌یابد. در دمای ۱۰۰°C تقریباً مقادیر سرعت‌های تجزیه نزدیک به یکدیگر است، ولی با افزایش دما، سرعت تجزیه القایی آغازگر تری بوتیل پرنزوات بسیار زیاد افزایش می‌یابد که باعث ازدیاد رادیکال‌های اولیه در محیط واکنش می‌شود و سرعت پلیمر شدن را افزایش می‌دهد. به همین دلیل در شکل‌های ۱ تا ۳ سرعت پلیمر شدن در مجاورت آغازگر تری بوتیل پرنزوات همواره بزرگتر از مقدار آن در مجاورت بنزوئیل پروکسید است.

سرعت پلیمر شدن به هنگام استفاده همزمان از دو آغازگر تقریباً مجموع سرعت‌های پلیمر شدن هر یک از آغازگرها به تنهایی در همان دماست (اشکلهای ۱ تا ۱۳). چنین بنظر می‌رسد که رادیکال‌های اولیه



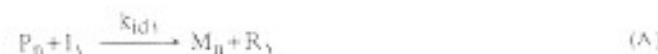
واکنش پایان به وسیله اتحاد:



واکنش انتقال زنجیر و انتقال به مونومر:



آغازگرهای بنزوئیل پروکسید و تری بوتیل پرنزوات، 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]:

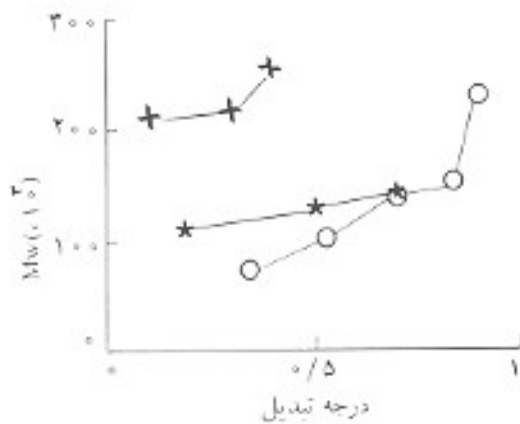
$$R_p = k_p [M] [R^*] \quad (11)$$

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

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

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

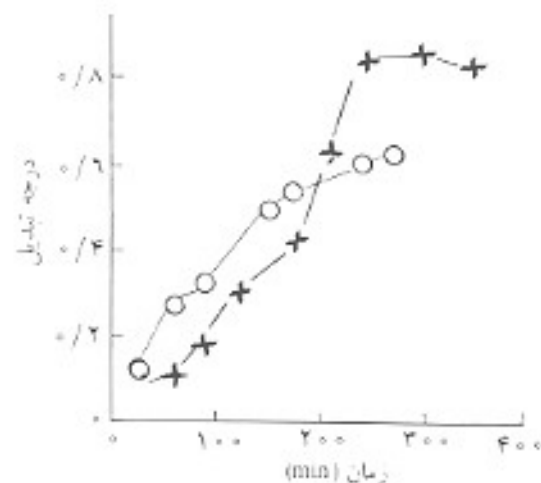
ثابت سرعت (k)	دما (°C)		
	۱۳۵	۱۱۵	۱۰۰
$k_t$	$0/15 \cdot 10^{-9}$	$0/14 \cdot 10^{-9}$	$0/12 \cdot 10^{-9}$
$k_p$	$1683/8$	$1072/67$	$740/99$
$k_{id}$ بنزوئیل پروکسید	$3/2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1/1 \cdot 10^{-4}$
$k_{id}$ تری بوتیل پرنزوات	$5 \cdot 10^{-4}$	$6/7 \cdot 10^{-5}$	$1/2 \cdot 10^{-5}$
$k_{id1}$ بنزوئیل پروکسید	۵۲۹/۵	۲۳۷	۱۲۲/۶۸
$k_{id2}$ تری بوتیل پرنزوات	۱۱۹۷	۳۵۹/۶	۱۳۴



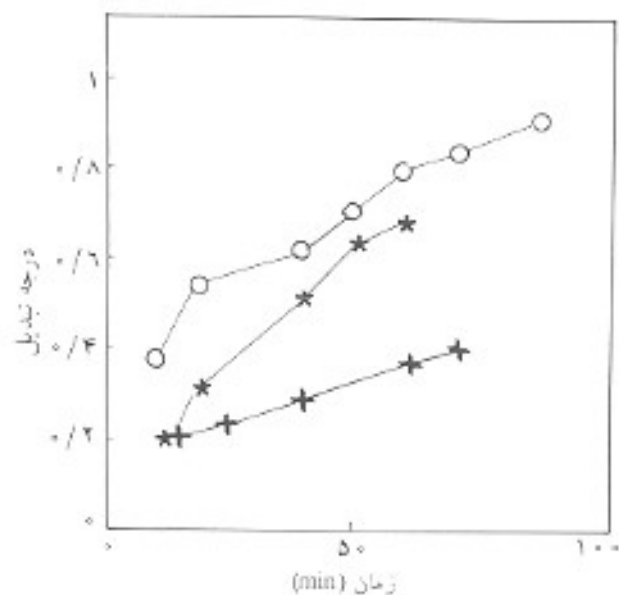
شکل ۴- نمودار متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزوئیل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات و (×) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

(شکل ۴)

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

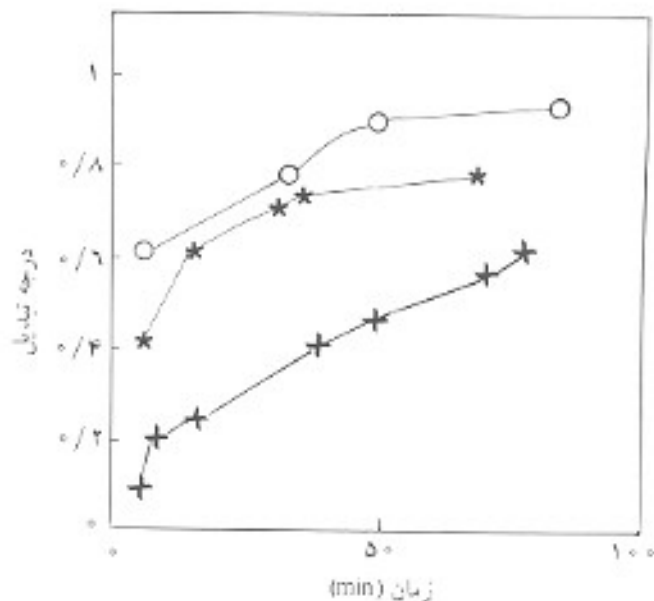


شکل ۵- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان با غلظت  $0.066 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزوئیل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات.

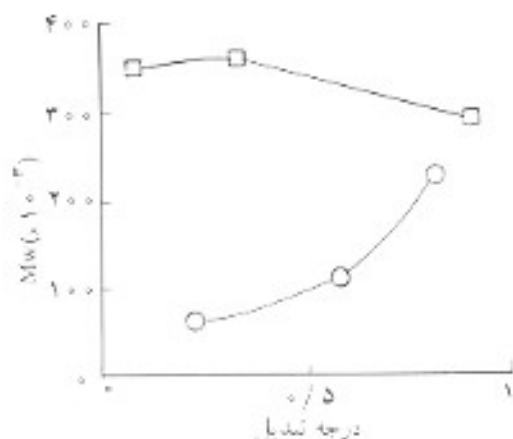
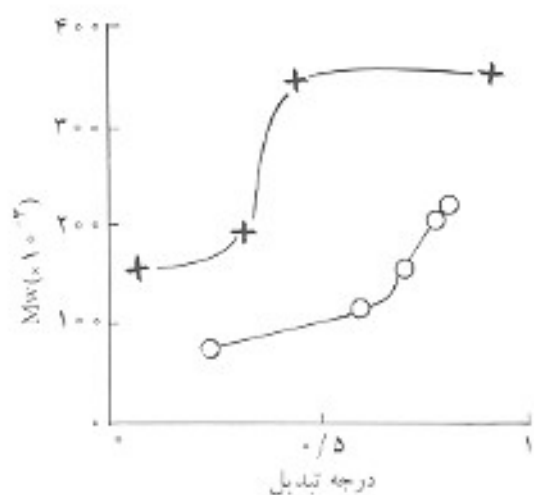


شکل ۲- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان در دمای  $135^{\circ}\text{C}$  برای غلظت  $0.027 \text{ mol/L}$  از آغازگر: (○) بنزوئیل پروکسید، (●) تری بوتیل پربنزوات و (×) مخلوط دو آغازگر هر یک با همان غلظت.

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



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

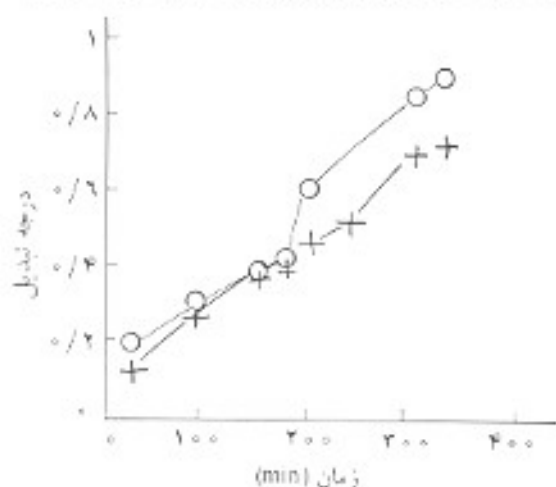


شکل ۶- متوسط وزن مولکولی جرمی در برابر درجه تبدیل با غلظت ۰/۰۰۶۶ mol/L از آغازگر: (○) بنزوتیل پروکسید و (●) تری بوتیل پرنزوات.

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

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

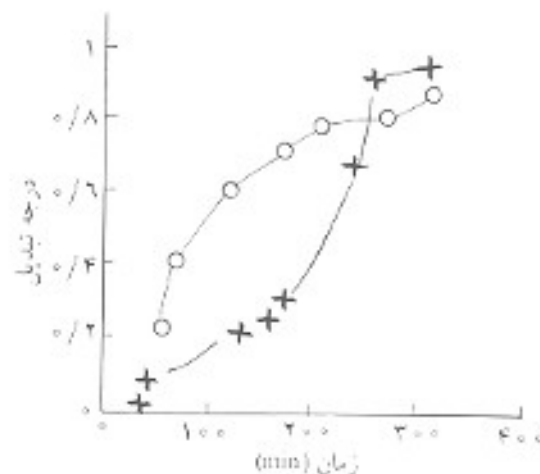
از طرف دیگر، حاصل ضرب ثابت سرعت واکنش پایان  $R_p$  در غلظت رادیکال آزاد هم به مقدار لازم برای جلوگیری از کاهش متوسط وزن مولکولی افزایش می یابد. در نتیجه سرعت واکنش بیشتر می شود، در حالی که متوسط وزن مولکولی وزنی ثابت باقی خواهد می ماند.



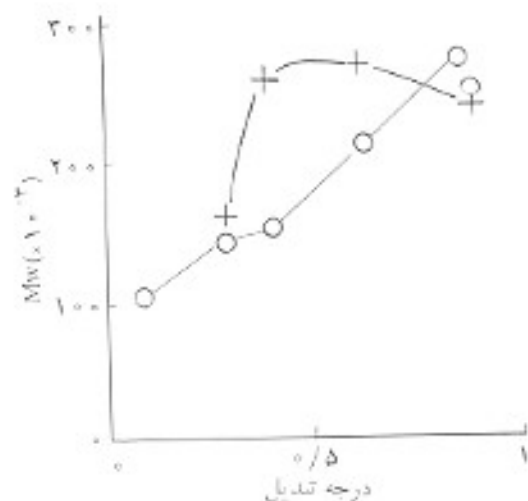
شکل ۹- نمودار درجه تبدیل در برابر زمان برای استفاده همزمان از دو آغازگر با غلظت برابر ۰/۰۰۲۷ mol/L در سیر دمایی: (○) استیرین و (●) ثابت.

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

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



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



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

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

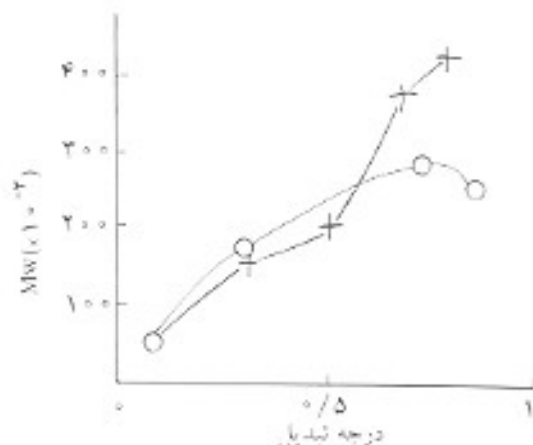
### نتیجه گیری

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

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

### مراجع

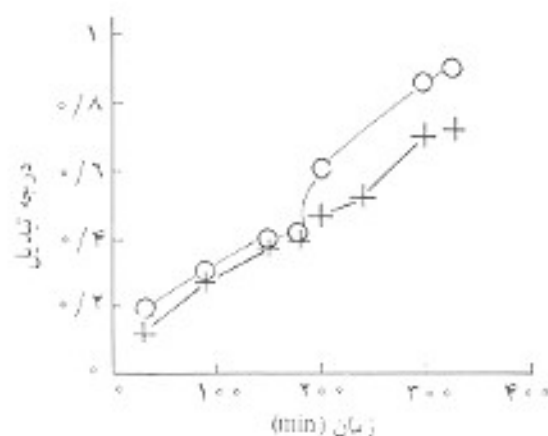
- ۱- سارا شقایی، شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی، مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری، فصل ۸، ۱۳۷۰.
- ۲- قاضی چهارزاد، ارائه مدل ریاضی برای تعیین رفتار سینتیکی پلیمر



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

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

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



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

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

7. Dioniscio J., Mahabadi H.K. and O'Driscoll K.F., Thermal Polymerization; *J. Polym.Sci., Polymer Chemistry Ed.*; **17**, 1891-1900, 1979.
8. Berger K.C. and Deb P.C. and Meyerhoff G., Radical Vinyl Polymerization; *Macromolecules*; **2**, 203-304, 1986.
9. Cowie J.M.G; *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*; International Textbook, 1973.
- 10- Petr Svec, Ladislav Rosik, Zdeněk Horák, Frantisek Vecerka, Styrene - Based Plastics and their Modification, ELLS Horwood limited and SNTL.

شدن استیرن، علوم و تکنولوژی پلیمر، تابستان ۱۳۷۸.

3. Hul A. W. and Hamielec A. E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversion and Temperatures; *J. Appl. Polym. Sci.*; **16**, 749-69, 1972.
4. Ito K. and Aoyama T., A Theory Generalized to Cage Effects in Radical Formation for Determining Initiator Efficiency; *Eur. Polym. J.*; **23**, 12, 955-60, 1987.
5. Ito K. and Aoyama T., Evidence for Third-Order Initiation in Monomer in Thermal Polymerization of Styrene; *Eur. Polym. J.*; **24**, 8, 747-49, 1988.
6. Marten F.L. and Hamielec A.E., High Conversion Diffusion-Controlled Polymerization of Styrene; *J. Appl.*