

## پلیمر شدن تعلیقی

### Experimental Study of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization

محمود پروازی<sup>۱\*</sup>، نکیسا یحقیوی، محمد حاجی ابراهیمی

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۷/۱۰/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۷/۱۲/۸

#### چکیده

توزیع اندازه ذرات از مشخصات مهم پلیمر شدن تعلیقی است. شرایط معینی باید فراهم شود تا توزیع مناسب بدست آید. این شرایط در مورد پلیمر شدن برخی مواد مطالعه شده است. در این مطالعه اثر برخی پارامترها بر سیستم اختلاط، پایداری و سینتیک مانند غلظت آغازگر، مقدار پایدار کننده و دور همزن بر توزیع نهایی اندازه ذرات در پلیمر شدن تعلیقی استیرن بررسی شده است و حدود مقدار مناسب این پارامترها معین شده است. نتایج نشان می‌دهد که داده‌های با توزیع باریک عمدتاً در محدوده بین  $200 \leq \text{diameter} \leq 400$  بدست می‌آید.

واژه‌های کلیدی: پلیمر شدن تعلیقی، توزیع اندازه ذرات، سرعت واکنش، پایدار کننده، اختلاط

*Key Words: suspension polymerization, particle size distribution, rate of reaction, stabilizer, mixing*

#### مقدمه

در پلیمر شدن تعلیقی، مونومر به وسیله همزدن در فاز آبی پخش می‌شود و واکنش پلیمر شدن در اثر وجود بکت آغازگر قابل حل در مونومر در داخل قطرات انجام می‌شود. همچنین، برای پایدارسازی سیستم تعلیقی و جلوگیری از چسبندگی دانه‌ها به هم از انواع پایدار کننده‌ها در فاز آبی استفاده می‌شود.

در پلیمر شدن تعلیقی، برای طراحی راکتور یا انجام عملیات دانستن حدود پایداری سیستم و نحوه توزیع اندازه ذرات مهم است، زیرا اثر عوامل مختلف بر توزیع اندازه ذرات و حدود پهنه سیستم باید مشخص شود.

\*مسئول مکاتبات، ایمیل: [M.parvaziani@proxy.ipac.ac.ir](mailto:M.parvaziani@proxy.ipac.ac.ir)

درخصوص بررسی عوامل مؤثر بر توزیع اندازه ذرات کارهای تجربی مختلفی انجام شده است که در هر مقاله اثر برخی عوامل مطالعه شده‌اند، مثلاً اثر سینتیک، گرانروی و پایدارکننده [۱،۲] و بررسی پایدار کننده و دور همزن [۳،۴]

در این مطالعه، اثر چند عامل دینامیکی و سینتیکی مانند غلظت آغازگر و پایدار کننده، عامل ایجاد پیوندهای عرضی، نوع دور و محل همزن و تعداد گرداب‌شکن روی توزیع نهایی اندازه ذرات در پلیمر شدن تعلیقی استیرن بررسی شده است. در کلیه شکلها، روی محور عمودی جزء جرمی دانه‌ها در هراکلت (۹۰) و روی محور افقی قطر دانه‌ها برحسب میکرون داده شده است.

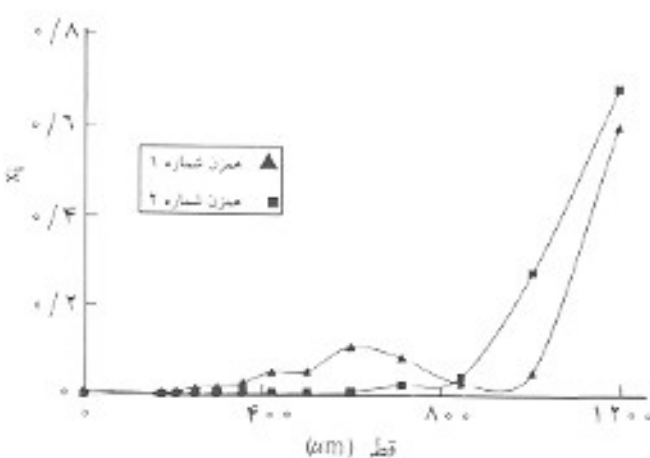
و اندازه را دور نام برد. البته، در کنار این پارامترها حرارتی و چگالی هر دو فاز و کشش سطحی نیز مطرح است. در این مطالعه اثر نوع، دور و محل همزن و همچنین گرداب شکنها به طور تجربی بررسی شده‌اند. معادلات مختلفی برای محاسبه توزیع اندازه قطرات در سیستم مایع-مایع ارائه شده است [۵-۸]. مثلاً، معادله زیر با در نظر گرفتن چگالی فاز پیوسته، کشش سطحی و انرژی تلاطم برای اندازه متوسط عددی قطرات ارائه شده است [۹].

$$d = C \left( \frac{\sigma}{\rho_c} \right) N^{-1/3} D^{-0.18} \quad (1)$$

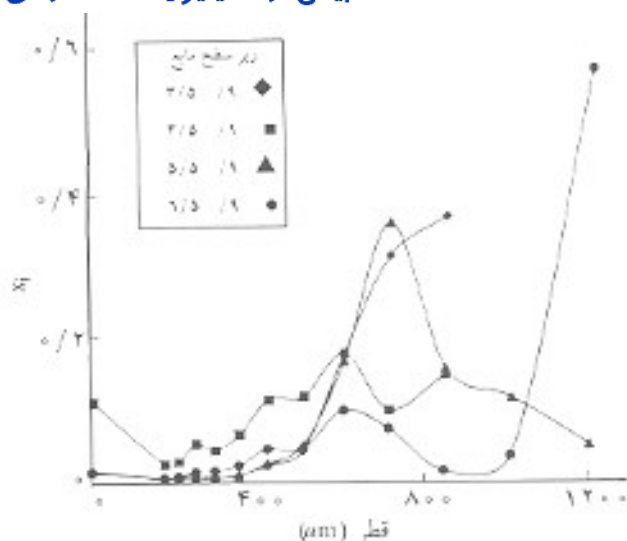
در این معادله  $D$  و  $N$  به ترتیب قطر و دور همزن،  $\sigma$  کشش سطحی،  $\rho_c$  چگالی فاز پیوسته،  $C$  ضریب،  $d$  قطر متوسط دانه‌هاست و تنها اثر دور و اندازه همزن مطرح شده است. مشخص است که با افزایش دور یا قطر همزن دانه‌ها کوچکتر می‌شوند. اثر محل همزن و نوع آن بیشتر مربوط به میزان همگن بودن اختلاط است که در معادله بالا در نظر گرفته نشده است. همچنین، اثر وجود گرداب شکن را می‌توان در هر مورد در  $C$  منظور کرد. البته، توجه شود که معادله ۱ فقط اندازه قطرات در سیستم مایع-مایع را پیش‌بینی می‌کند، اما سیستم مورد مطالعه مولفان یک سیستم واکنشی (پلیمر شدن تعلیقی) است که در ابتدا مایع در مایع و در انتها جامد در مایع است و پیش‌بینی توزیع نهایی اندازه ذرات بسادگی معادله ۱ نیست. در این مطالعه، هدف بررسی تجربی اثر عوامل یاد شده بر توزیع نهایی اندازه ذرات در پلیمر شدن تعلیقی است.

#### اثر محل همزن

همزن مورد استفاده از نوع سه تیغه (three blade pitched blade) با قطر ۵/۵ cm و سرعت همزن ۵۰۰ rpm بوده است.



شکل ۲- اثر تغییر نوع همزن بر توزیع اندازه ذرات.



شکل ۱- اثر تغییر محل همزن بر توزیع اندازه ذرات.

#### تجربی

##### مواد

آغازگر بنزوئیل پروکسید از شرکت مرک، پایدار کننده پلی‌وینیل پیرولیدون و دی‌وینیل‌بنزن از شرکت فلوکا، مونومر استیرن (فاز بخش شده) از شرکت پتروشیمی تبریز.

##### روشها

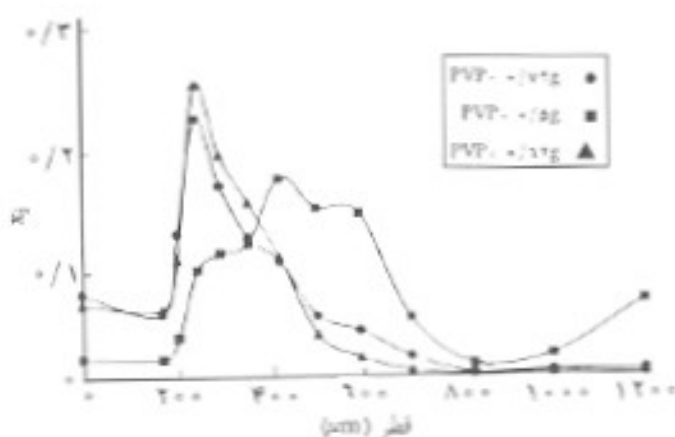
کلیه آزمایشها در یک راکتور شیشه‌ای یک لیتری که دمای آن به کمک حمام آب گرم تنظیم می‌شود انجام گرفته است. مشخصات سیستم بدین قرار است: دمای واکنش  $70^{\circ}C$ ، فاز پیوسته آب سختی‌گیری شده، حجم کل سیستم (آب و مونومر) ۸۰۰ mL، نسبت حجمی فاز مونومر ۱۰ درصد و حجم آب ۷۲۰ mL.

پس از انجام هر آزمایش دانه‌های پلیمری با آب شسته و در آن خشک شده‌اند و سپس الک شده و توزیع اندازه ذرات بدست آمده است. از الکهای شماره ۱۶ تا ۸۰ برای بدست آوردن توزیع استفاده شده است.

#### نتایج و بحث

##### بررسی عوامل موثر بر اختلاط

از جمله عواملی که مستقیماً بر سیستم اختلاط مایع در مایع اثر می‌گذارد می‌توان از نوع، دور و محل همزن، نوع و تعداد گرداب شکنها و شکل



شکل ۵- اثر تغییر مقدار پایدارکننده بر توزیع اندازه ذرات.

#### انواع همزن

دو نوع همزن: سه نیغه شماره ۱ و نیغه نخت شماره ۲ با هم مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از شکل ۲ پیداست، همزن شماره ۲ توزیع یکپوشانتری ایجاد می‌کند و دانه‌ها در محدوده‌های باریک توزیع شده‌اند. اما، همزن شماره ۱ توزیع گسترده‌ای بوجود می‌آورد که مطلوب نیست. این مطلب نشان می‌دهد که همزن شماره ۲ اختلاط همگنتری بدست می‌دهد. در ضمن، قله اصلی منحنی توزیع همزن شماره ۲ به سمت دانه‌های کوچکتر میل دارد که این مطلب کاهش هواگیری سیستم در حین اختلاط را نشان می‌دهد.

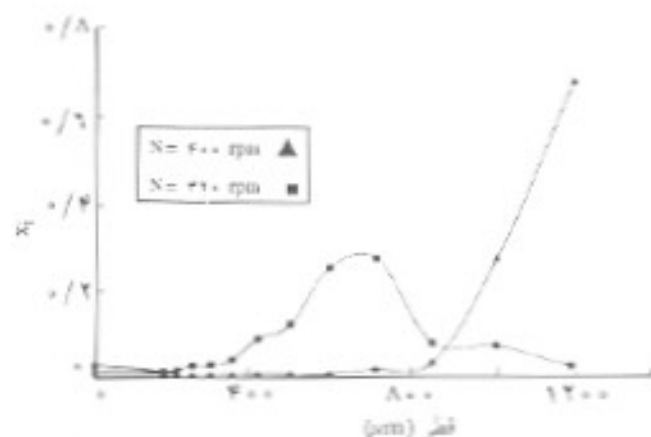
#### اثر دور همزن

مطابق شکل ۳ با افزایش دور همزن توزیع به سمت دانه‌های درشت‌تر میل می‌کند. البته اگر سیستم مایع در مایع غیر واکنشی باشد، با افزایش دور باید قطرات کوچکتر شوند (مطابق معادله ۱). اما در اینجا سیستم مایع در مایع اولیه در اثر واکنش به سیستم جامد در مایع تبدیل می‌شود. در این حالت دور همزن تنها یکی از عوامل موثر بر توزیع نهایی است و عامل مهم دیگر غلظت پایدارکننده است.

همان‌طور که از شکل ۲ پیداست، در این مورد افزایش دور باعث درشت‌تر شدن دانه‌ها می‌شود، زیرا با افزایش دور همزن (به دلیل حجم کوچک فاز مایع) هواگیری می‌شود و حبابهای موجود در دانه‌های پلیمر منجر به درشت‌شدن دانه‌ها می‌شود. در نتیجه، این افزایش اندازه به دلیل ناپایداری نیست، بلکه بک افزایش ظاهری است.

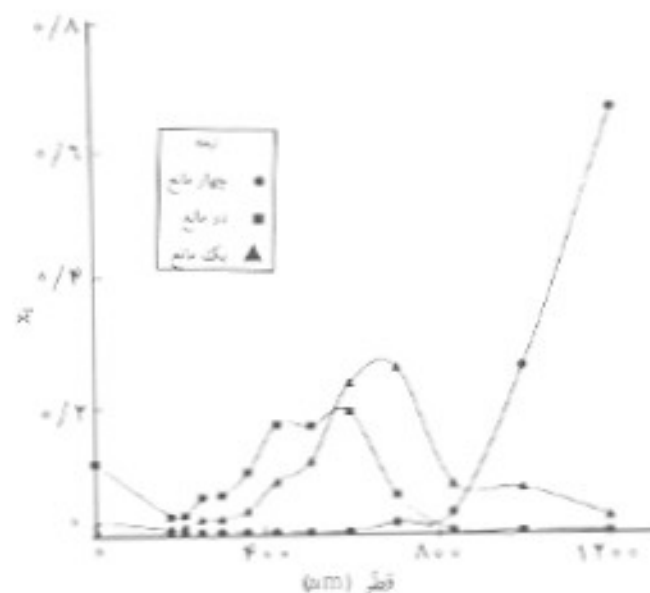
#### انواع گرداب شکن

وجود نیغه در ایجاد اختلاط همگنتر در حجم و از بین بردن گرداب سطح مایع نقش مهمی دارد. در این مطالعه گرداب شکنهای نیغهای به



شکل ۳- اثر تغییر دور همزن بر توزیع اندازه ذرات.

همان‌طور که از شکل ۱ پیداست، محل همزن در توزیع اندازه ذرات نقش مهمی دارد. وقتی همزن بیش از حد به سطح مایع نزدیک باشد باعث می‌شود که هواگیری در فاز مایع زیاد شود و دانه‌ها حبابدار شوند. در چنین حالتی اصولاً دانه کیفیت مناسبی ندارد. در ضمن، توزیع به سمت دانه‌های درشت‌تر میل می‌کند. اگر همزن بیش از حد پایین باشد، اختلاط روی سطح از دست می‌رود و دانه‌های درشت‌تر بدست می‌آید و همان‌طور که از شکل پیداست، توزیع به سمت دانه‌های درشت‌تر میل می‌کند. مطابق نتایج حاصل که روی شکل هم منعکس است موقعیت  $\frac{5}{9}$  از سطح محل مناسبی است.



شکل ۴- اثر تغییر تعداد گرداب شکنها بر توزیع اندازه ذرات.

## اثر غلظت آغازگر

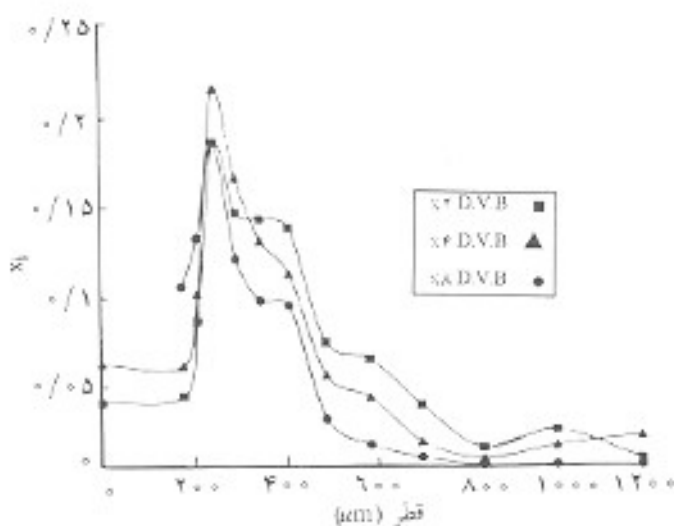
همان‌طور که از شکل ۶ مشخص است، با افزایش غلظت آغازگر که در این مورد بتزویل پروکسید است، منحنی توزیع باریکتر می‌شود و قله منحنی بلندتر می‌گردد. در مقدار ۵/۰ از آغازگر منحنی توزیع پهن و گسترده و دارای سه قله است، اما با افزایش آغازگر به مقدار ۸/۰ توزیع باریک و یکپوخت بدست می‌آید که در اینجا مقدار آغازگر ۱ درصد وزنی فاز مونومر است.

## اثر تغییر عامل ایجاد پیوندهای عرضی

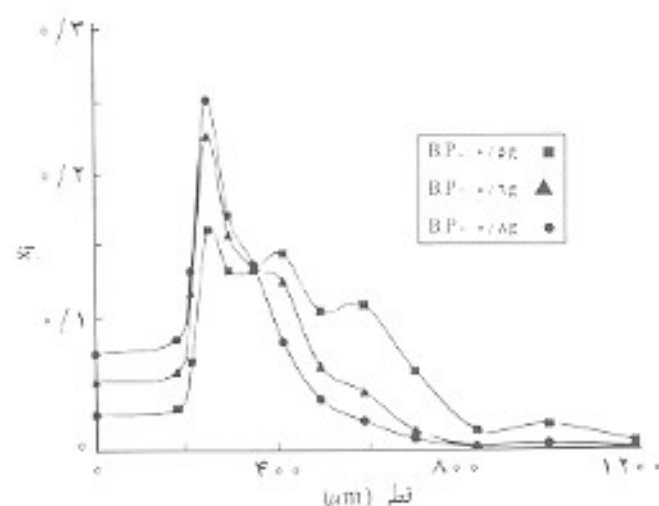
عامل ایجاد پیوندهای عرضی یا شبکه‌ای شدن دی‌وینیل بترن است. افزایش دی‌وینیل بترن باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود و همان‌طور که از شکل ۷ پیداست مانند حالت قبل در اثر افزایش غلظت آغازگر توزیع باریکتر شده و قله منحنی بلندتر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۷ ملاحظه می‌شود، میزان عامل ایجاد پیوندهای عرضی به ترتیب ۲، ۴ و ۸ درصد وزنی فاز مونومر در نظر گرفته شده است. از شکل ۷ چنین برمی‌آید که با افزایش میزان عامل باد شده توزیع باریکتر می‌شود. بنابراین، اثر افزایش سرعت (چه با افزایش عامل ایجاد پیوندهای عرضی و چه با افزایش غلظت آغازگر) باعث باریکتر شدن منحنی توزیع اندازه ذرات می‌شود. در ضمن، نکته قابل توجه در شکل‌های ۶ و ۷ این است که با تغییر سرعت واکنش محل قله منحنی توزیع تغییر نمی‌کند.

## نتیجه‌گیری

در این مطالعه پارامترهای از عوامل موثر بر توزیع نهایی اندازه ذرات در



شکل ۷ - اثر تغییر مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی بر توزیع اندازه ذرات.



شکل ۶ - اثر تغییر مقدار آغازگر بر توزیع اندازه ذرات.

عرض ۱ cm مورد استفاده قرار گرفته‌اند که اثر تعداد ۱، ۲ و ۴ گرداب‌شکن با هم مقایسه شده‌اند.

تعداد زیاد گرداب‌شکنها مثل دور همزن منجر به هواگیری و افزایش ظاهری قطر دانه‌های پلیمری می‌شود. با کاهش تعداد گرداب‌شکنها یا حذف آنها چون اختلاط در سطح مایع ضعیف می‌شود دانه‌های درشت ایجاد می‌شوند. همان‌طور که از شکل ۴ پیداست، ۲ عدد گرداب‌شکن توزیع بهتری بدست می‌دهد.

## اثر پایدارکننده

در این آزمایشها از پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) به عنوان پایدارکننده استفاده شده است. همان‌طور که از شکل ۵ پیداست، در مقدار ۰/۶۲  $g/mL(H_2O)$   $(8/61 \times 10^{-4} g/mL(H_2O))$  توزیع یک قله‌ای و یکپوخت است و با کاهش مقدار PVP منحنی مختصری به سمت دانه‌های درشت میل می‌کند و در قسمت تحت منحنی درصد بیشتری دانه‌های درشت مشاهده می‌شود. بطوری که در میزان ۵/۰ از PVP اصولاً توزیع خوب نیست و توزیع پهن و گسترده می‌شود. در میزان ۰/۶۲ پایدارکننده توزیع خیلی یکپوخت است و بویژه از اندازه ۴۰۰  $\mu m$  به بالا میزان دانه‌های ۰/۷۹ هم کمتر است.

## عوامل مؤثر بر سرعت واکنش

با توجه به اینکه تغییر توزیع اندازه ذرات از توزیع اولیه به توزیع نهایی در طول انجام واکنش صورت می‌گیرد، بنابراین سرعت واکنش می‌تواند بر توزیع نهایی اثر داشته باشد که در بخش بعد این تاثیر بررسی می‌شود.

Polymerization of Styrene; *J. Chem. Eng. Japan*; **15**, 2, 1982.

- Ahmed S. M., Effect of Agitation and the Nature of Protective Colloids on Particle Size During Suspension Polymerization; *Dispersion Sci. Tech.*; **5**, (384), 433-45, 1984.
- Longner F. Moritz H. U. and Reichert K. H., Reactor Scale up for Polymerization in Suspension; *Chem. Eng. Sci.*; **35**, 512-25, 1980.
- Calabress R. V., Wang C. Y., Bryner N. P., Drop Break up in Turbulent Stirred Tank Contactors, III. Correlations for Mean Size and Drop Size Distribution; *AIChE. J.*; **32**, 4, 671-81, 1986.
- Wang C. Y. and Calabress R. V., Drop Break up in Turbulent Stirred Tank Contactors, II. Relative Influence of Viscosity and Interfacial Tension; *AIChE. J.*; **32**, 4, 667-76, 1986.
- Calabress R. V., Chang T. P. K., Dang P. T., Drop Break up in Turbulent Stirred Tank Contactors, I. Effect of Dispersed Phase Viscosity; *AIChE. J.*; **32**, 4, 657-66, 1986.
- Chen H. T., Middlemans., Drop Size Distribution in Agitated Liquid-Liquid Systems; *AIChE. J.*; **11**, 1967.
- Harnby N., Edwards M. F. and Nienow A. W.; *Mixing in the Process Industries*, Butterworth, Heineman, 1992.

پلیمر شدن تعلیقی استیرن در یک راکتور یک لیتری آزمایشگاهی بررسی شد. نتایج حاصل رفتار سیستم نسبت به متغیرهای مورد بررسی را بخوبی نشان می‌دهد. توزیع مطلوب توزیعی یک قله‌ای و نسبتاً باریک است. از نتایج حاصل مشخص است که برای بدست آوردن توزیعی یک قله‌ای و تا حد امکان باریک هر کدام از عوامل مورد مطالعه باید در یک محدوده مشخص فرار گیرد که مطابق این نتایج می‌توان محدوده نسبتاً بهینه را در این سیستم مطابق جدول زیر مشخص کرد.

پارامتر	محدوده مناسب
نوع همزن	تیغه‌ای
دور همزن	۳۲۰ rpm
محل همزن	زیر سطح مایع ۶۱/۰
تعداد گرداب شکن (تیغه‌ای)	۲
غلظت پایدار کننده	$۸/۶۱ \cdot ۱۰^{-۴} \text{g/ml H}_2\text{O}$
غلظت آغازگر	۱ درصد وزنی فاز مونومر

## مراجع

- Alvarez J., Alvarez J. J. and Martinez R. E., Conformation of the Particle Size Distribution in Suspension Polymerization, The Rate of Kinetics Polymer Viscosity and Suspension Agent; *J. Appl. Polym. Sci., Symposium*; **49**, 209-21, 1991.
- Komnon Arai, K. and Saito S., The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension