

بررسی عامل‌های تعلیق‌کننده بر توزیع اندازه ذره‌ها در پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن در راکتور مقیاس نیمه صنعتی شرکت پتروشیمی تبریز

علی حمزه زاده گرمی

تبریز، شرکت پتروشیمی تبریز

عبدالله سمیعی بیرق*⁺

تهران، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی امیرکبیر، گروه محیط زیست معدنی

محمد سمیع پورگیری، نصرالله مجیدیان

تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، گروه مهندسی شیمی

چکیده: پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن، یک روش مهم و گسترده برای تولید پلی استایرن به ویژه پلی استایرن انبساطی است. در این شیوه آب، فاز پیوسته و مونومر استایرن به همراه افزودنی‌هایی مانند شروع‌کننده‌ها، فاز پخش شده توسط همزن است. برای پایداری سامانه تعلیق از پایدارکننده آلی و معدنی به صورت تکی و ترکیبی استفاده می‌شود. در طول پلیمریزاسیون با افزایش درصد تبدیل، ویسکوزیته قطره‌های مونومری افزایش می‌یابد. متوسط اندازه ذره‌ها و توزیع آن، دو پارامتر کلیدی هستند که باید در طول پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن کنترل شوند. در این پژوهش برای کنترل این دو، از عامل‌های تعلیق‌کننده پلی وینیل‌الکل و تری‌کلسیم فسفات و هیدروکسی‌اتیل سلولز هم به صورت مجزا، هم به صورت ترکیبی در راکتور نیمه صنعتی شرکت پتروشیمی تبریز استفاده و دیده شد که در صورت مصرف مجزای عامل‌های تعلیق، برای تولید اندازه ذره‌های پلیمری کروی قابل استفاده در صنعت، بایستی مقادیرهای زیادتری از تری‌کلسیم فسفات را نسبت به پلی وینیل‌الکل استفاده کرد. این در حالی است که هیدروکسی‌اتیل سلولز به تنهایی قادر به پایدارسازی سامانه تعلیق نمی‌باشد. اما زمانی که از پایدارکننده‌ها به صورت ترکیبی استفاده می‌شود هیدروکسی‌اتیل سلولز به همراه تری‌کلسیم فسفات نتیجه‌های بهتری نشان می‌دهد. نتیجه آزمایش‌ها نشان داد که تأثیر هیدروکسی‌اتیل سلولز در حضور تری‌کلسیم فسفات به مراتب بیشتر از پلی وینیل‌الکل می‌باشد. مشاهدات عینی نیز نشان داد که در موقع استفاده از تری‌کلسیم فسفات چه به صورت مجزا و چه ترکیبی آلودگی در راکتور ایجاد نمی‌شود. این در حالی است که باید از مقدار بهینه‌ای از پلی وینیل‌الکل استفاده کرد تا هم چسبیدن ذره‌ها به دیواره و تجهیزات داخل راکتور کمینه شود و هم اندازه‌های مورد استفاده در صنعت بیشتری تولید شود.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون تعلیقی، پایدارکننده، اندازه ذرات، تری‌کلسیم فسفات، پلی وینیل‌الکل، هیدروکسی‌اتیل سلولز.

KEY WORDS: Suspension polymerization, Stabilizer, Particle size, TCP, PVA, HEC.

+E-mail: a_samiee2003@yahoo.com

*عهده دار مکاتبات

مقدمه

پلی استایرن به صورت تجاری در سال ۱۹۳۸ میلادی در آمریکا در حدود هشت سال پس از ابداع آن در آلمان تولید شد. فرایند سوسپانسیون برای انجام پلیمریزاسیون استایرن در سال ۱۹۵۰ میلادی توسط شرکت کوپرز^(۱) که در حال حاضر به شرکت آرکو^(۲) تغییر نام یافته گسترش داده شد. امروزه در کشورهای اروپایی و کشورهای پیشرفته آسیایی، پلی استایرن به شیوه سوسپانسیون تولید می شود. از آن جمله می توان به شرکت سانپور اتریش و ساسونگ کره اشاره کرد. شرکت باسف (BASF) یک فرایند دو مرحله ای برای تولید فوم پلی استایرن را گسترش داد. در این فرایند مرحله اول شامل تولید دانه های دارای توزیع یکنواخت عامل پفزا توسط روش پلیمریزاسیون تعلیقی مونومر استایرن است و در مرحله دوم این ماده در داخل یک قالب فرایند می شود. در فرایند تولید پلی استایرن به شیوه سوسپانسیون، در لیسانسی که این شرکت ها ارائه می نمایند، از عامل های تعلیق معدنی استفاده می شود [۱]. ویژگی های غیر قطبی پلی استایرن با ساختار سلول های بسته سبب می شود که این ماده در دمای محیط در برابر آب مقاوم باشد. به این دلیل می توان در صنایع بسته بندی غذایی و کاربردهای شناوری از این ماده استفاده کرد. با توجه به ویژگی های مناسب پلی استایرن همراه با قیمت پایین، بازده و قابلیت بالای عایق بندی، این ماده برای عایق بندی های دما پایین بسیار مناسب است [۲].

چهار شیوه برای تولید پلیمرها وجود دارد: پلیمریزاسیون توده ای^(۳)، پلیمریزاسیون امولسیون^(۴)، پلیمریزاسیون تعلیقی، پلیمریزاسیون محلولی^(۵)، پلیمریزاسیون توده ای و محلولی در گروه فرایندهای همگن و پلیمریزاسیون تعلیقی و امولسیون در گروه فرایندهای ناهمگن است. تمامی مونومرها را می توان با هر کدام از این شیوه ها به پلیمر تبدیل کرد. از نظر تجاری، فقط یک یا دو شیوه، مناسب پلیمریزاسیون می باشد [۳، ۲].

در فرایند پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن، مونومر استایرن به همراه مواد افزودنی مانند شروع کننده ها، تصحیح کننده های جرم مولکولی، پایدارکننده های سوسپانسیونی، عامل های فعال سطحی، در محل سوسپانسیون که اغلب آب بدون یون می باشد، توسط همزن پخش می شود. آب و استایرن در همدیگر غیر قابل امتزاج هستند به طوری که در دمای ۸۰ درجه سلسیوس حلالیت استایرن در آب

۰/۰۶۲ درصد وزنی است. بسته به شرایط هیدرودینامیکی راکتور، قطره های مونومری پخش شده دارای قطر در بازه ای کمتر از ۰/۱ تا بیشتر از ۲/۵ میلی متر می باشند که در طول مرحله پلیمریزاسیون فرایند تغییر می کنند زمانی که درصد تبدیل مونومر به پلیمر به ۲۰ تا ۷۰ درصد رسیده باشد، قطره ها شروع به چسبیدن به یکدیگر می کنند و این می تواند حتی کل سامانه را تحت تأثیر قرار دهد [۱].

پایداری قطره های مونومر توسط دو مکانیسم عمده صورت می گیرد: الف) سامانه پیکرینگ^(۶): این سامانه از ذره های جامد غیر آلی نامحلول در آب به همراه ماده فعال سطحی آب دوست^(۷) تشکیل یافته است. از پودر تری کلسیم فسفات با قطر متوسط ۰/۲ تا ۰/۴ میلی متر (پایدارساز) و سدیم الکیل بنزن سولفونات (حجیم کننده) استفاده می شود. در مکانیسم پایداری پودرهای جامد یک مانع مکانیکی بین قطره های مونومری ایجاد می کنند و احتمال نزدیک شدن و بهم چسبیدن قطره ها را تا حد بحرانی کاهش می دهند؛ که موجب چسبیدن قطره ها می شود. تری کلسیم فسفات به دلیل باردار بودن، پیوندهای ضعیفی را با سطح قطره استایرن برقرار می کند. مولکول های فعال سطحی به ثابت شدن ذره غیر آلی در سطح قطره کمک می کنند. به خاطر همین خاصیت آب دوستی است که ترشوندگی ذره های غیر آلی در فازهای آبی - آلی صورت می گیرد. ب) پایدارسازی استریکی^(۸): درشت مولکول های فعال سطحی برای پایدارسازی ذره های بزرگتر، به دلیل ضخامت زیاد لایه جذب شده و اتصال خوب در نقاط چندگانه زنجیره های آب گریز در قطره های مونومری بسیار مناسب هستند. بازه لایه جذب درشت مولکول ها به طور عمومی بزرگتر از نیروهای برهم کنشی الکتریکی است. به طور کلی، درشت مولکول ها (مانند مولکول های PVA) دارای ساختار کمابیش بلوکی هستند که در آن یک گروه آب گریز بوده و به صورت یک جز لنگرانداز عمل می کند و گروه دیگر دارای خاصیت آب دوستی بوده و در آب حل می شود و دافعه استریکی با هم برقرار می کنند [۴]. در طول فرایند پلیمریزاسیون سه مرحله گوناگون اتفاق می افتد: در مرحله اول سامانه پخش مایع - مایع تشکیل می شود. در مرحله دوم شکست قطره ها کمتر می شود و سرعت چسبیدن قطره ها به علت افزایش ویسکوزیته داخل قطره ها در اثر افزایش درصد تبدیل واکنش مونومر به پلیمر، افزایش می یابد. در مرحله سوم ذره ها صلب می شوند و توزیع اندازه ذره ها ثابت باقی می ماند [۵].

(۱) Koppers

(۲) Arco

(۳) Bulk polymerization

(۴) Emulsion polymerization

(۵) Solution polymerization

(۶) Pickering

(۷) Hydrophilic

(۸) Steric stabilization

نرمال پنتان و ایزو پنتان است به عنوان عامل پف دهنده استفاده شد. آزمایش‌ها با اختلاط آب، عامل فعال سطحی و مخلوط عامل پایدارکننده دیسپرس (در مورد TCP) و محلول از پیش تهیه شده (در موقعی که از PVA و یا HEC استفاده می‌شد) شروع شد. کنترل دمایی راکتور در ۸۸ تا ۸۹ درجه سلسیوس صورت گرفت. دور همزن در ۲۵۰ دور بر دقیقه تنظیم شد و بعد از افزودن استایرن و شروع کننده‌ها گرمایش راکتور تا ۸۸ درجه سلسیوس صورت گرفت. سپس به مدت ۴ ساعت در این دما ثابت نگه داشته شد. بعد از تزریق پنتان و افزایش دمای راکتور به ۱۲۰ درجه سلسیوس، در این دما نیز به مدت ۴/۵ ساعت نگهداری شد و سرانجام فراورده‌ها بعد از سرد شدن به دمای محیط و تخلیه از راکتور، شستشو شده و خشک شدند و توسط سرند دانه‌بندی شدند.

در هشت آزمایش اول فقط از PVA به عنوان عامل پایدارکننده استفاده شد. محلول این ماده در ۵ لیتر آب با دمای ۷۰ درجه سلسیوس آماده شده و در شروع آزمایش به همراه آب به راکتور افزوده می‌شد. همچنین در ۵ آزمایش بعدی، پیش از آغاز آزمایش مخلوط TCP در ۵ لیتر آب را در دمای محیط تهیه و در شروع آزمایش به راکتور اضافه می‌شد. در آزمایش‌های مربوط به HEC نیز محلول آن در ۵ لیتر آب با دمای ۷۰ درجه سلسیوس قبل از شروع آزمایش تهیه می‌شد و در آغاز آزمایش به راکتور افزوده شدن HEC و PVA یک و نیم ساعت بعد از شروع مرحله پلیمریزاسیون می‌باشد.

میزان مصرف عامل‌های تعلیق‌کننده و نتیجه پایداری

در آزمایش‌های گوناگون انجام شده به جز عامل‌های تعلیق‌کننده، بقیه مواد افزودنی به مقدار ثابت مورد استفاده قرار گرفتند. مقدار مواد مصرفی و نتیجه پایداری آنها در جدول‌های ۲ تا ۶ برای هر کدام از مواد آورده شده است. در آزمایش‌هایی که نتیجه آن‌ها ناپایدار ذکر شده، چسبندگی ذره‌های داخل راکتور بسیار زیاد بوده و بنابراین کل مواد درون راکتور به بیرون تخلیه شد. در تمامی آزمایش‌ها مقدار آب بدون یون، استایرن، واکس پلیمری، پلی استایرن بسیار دانه‌ریز (کمتر از ۰/۳ میلی‌متر)، بنزوییل پراکسید، ترشیوبوتیل پربنزوات، پنتان و سدیم دودسیل بنزن سولفونات ثابت و طبق جدول ۱ است.

از عامل‌های مؤثر در پلیمریزاسیون تعلیقی می‌توان به شکل هندسی راکتور، نوع همزن و سرعت همزن، نوع مونومر و غلظت آن اشاره نمود. پارامترهای دیگری که می‌توانند فرایند سوسپانسیونی پلیمریزاسیون را تحت تأثیر قرار دهند شرایط عملیاتی، همچون دمای راکتور می‌باشد. سایر عامل‌های مؤثر عبارتند از: نوع و غلظت مواد فعال سطحی و نوع و غلظت پایدارکننده سوسپانسیونی، کسر حجمی آب - استایرن و مقدار شروع کننده‌ها. پارامتر کلیدی که در طول فرایند پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن بایستی کنترل شود، متوسط اندازه ذره‌ها و توزیع آن می‌باشد. [۶]. افزودن پلیمر به مونومر نیز در اندازه ذره‌ها و توزیع آن نقش مهمی دارد [۷].

هدف از این پژوهش، بررسی و مطالعه استفاده از عامل‌های تعلیق‌کننده آلی و معدنی به صورت‌های تکی و ترکیبی در فرایند سنتز پلی‌استایرن انبساطی در مقیاس نیمه‌صنعتی و مقایسه شرایط واکنش و ویژگی‌های فراورده‌های تولیدی با ویژگی‌های فراورده‌ای است که در شرایط عملیاتی ارایه شده با لیسانس شرکت‌های تولیدکننده پلی استایرن انبساطی تولید شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

آب بدون یون^(۱)، استایرن (STM)، واکس پلیمری (Sunwax)، پلی استایرن بسیار دانه ریز (کمتر از ۰/۳ میلی‌متر)، بنزوییل پراکسید (BPO)، ترشیوبوتیل پربنزوات (TBPB)، پنتان (PEN) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات (NaDDBS) از مواد شیمیایی لازم در انجام آزمایش‌ها بودند. راکتور پوشش‌دار مجهز به همزن از جنس فولاد ضد زنگ به ظرفیت ۳۰۰ لیتر وسیله‌ای است که آزمایش‌های مربوطه در داخل آن انجام گرفت و الک مدل A300 برای اندازه‌گیری اندازه دانه‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

روش انجام آزمایش

پلیمریزاسیون از نوع تعلیقی و به صورت ناپیوسته درون راکتور انجام گرفت و فاز آبی آن را آب بدون یون و فاز آلی آن را مونومر استایرن از نوع صنعتی تولید شده در پتروشیمی تبریز تشکیل می‌داد. از تری‌کلسیم فسفات و پلی‌وینیل‌الکل و هیدروکسی‌اتیل سلولز به عنوان پایدارکننده‌های صنعتی در آزمایش‌ها استفاده شد. پنتان تولید شده در پتروشیمی تبریز که مخلوطی از

(۱) DM Water

جدول ۱- میزان مصرف عامل‌های تعلیق کننده.

مقدار	واحد	نام عامل تعلیق کننده
۱۱۰	kg	آب بدون یون
۱۱۰	kg	استایرن
۲۷۵	g	واکس پلیمری
۲۶۰	g	پلی استایرن دانهریز
۴۰۸	g	بنزوییل پراکسید
۱۵۳	g	ترشیوبوتیل پربنزوات
۸	kg	پنتان
۳	g	سدیم دودسیل بنزن سولفونات

جدول ۲- مقدار مواد مصرفی در آزمایش‌های مربوط به PVA و نتیجه پایداری سوسپانسیون.

RUN	PEN (kg)	PVA (g)	پایداری
PVA1	۸	۲۸۰	پایدار
PVA2	۸	۱۴۰	پایدار
PVA3	۸	۸۰	پایدار
PVA4	۸	۶۰	پایدار
PVA5	۸	۵۰	پایدار
PVA6	۸	۴۵	پایدار
PVA7	۸	۳۵	پایدار
PVA8		۲۵	ناپایدار

جدول ۳- مقدار مواد مصرفی در آزمایش‌های مربوط به TCP و نتیجه پایداری سوسپانسیون.

RUN	PEN (kg)	PVA (g)	پایداری
TCP1	۸	۶۶۰	پایدار
TCP2	۸	۴۴۰	پایدار
TCP3	۸	۳۸۵	پایدار
TCP4	۸	۳۳۰	پایدار
TCP6		۲۷۵	ناپایدار

جدول ۴- مقدار مواد مصرفی در آزمایش‌های مربوط به HEC و نتیجه پایداری سوسپانسیون.

RUN	HEC (g)	پایداری
HEC1	۸۰	ناپایدار
HEC2	۵۰	ناپایدار
HEC3	۳۵	ناپایدار
HEC4	۲۵	ناپایدار

جدول ۵ - مقدار مواد مصرفی در آزمایش‌های TCP-HEC و نتیجه پایداری سوسپانسیون.

RUN	PEN (kg)	TCP (g)	HEC (g)	پایداری
TCP-HEC1	۸	۳۰۵	۱۵	پایدار
TCP-HEC2	۸	۲۹۰	۱۵	پایدار
TCP-HEC3	۸	۲۷۵	۱۵	پایدار
TCP-HEC4		۲۲۵	۱۵	ناپایدار

جدول ۶ - مقدار مواد مصرفی در آزمایش‌های TCP-PVA و نتیجه پایداری سوسپانسیون.

RUN	TCP (g)	PVA (g)	پایداری
TCP-PVA1	۳۰۵	۱۵	ناپایدار
TCP-PVA2	۲۹۰	۱۵	ناپایدار
TCP-PVA3	۲۷۵	۱۵	ناپایدار

جدول ۷ - متوسط اندازه ذره‌ها در آزمایش‌های PVA

RUN	D_{32}
PVA1	۰٫۲۹۳
PVA2	۰٫۴۷۹
PVA3	۱٫۰۵
PVA4	۱٫۱۳
PVA5	۰٫۹۲
PVA6	۱٫۱۲
PVA7	۱٫۸۹
PVA8	۰

جدول ۸ - متوسط اندازه ذره‌ها در آزمایش‌های TCP

RUN	D_{32}
TCP1	۰٫۲۷
TCP2	۰٫۸۱
TCP3	۱٫۰۲
TCP4	۱٫۵۳
TCP6	۰

جدول ۹ - متوسط اندازه ذره‌ها در آزمایش‌های TCP-HEC

RUN	D_{32}
TCP-HEC1	۰٫۶۲
TCP-HEC2	۰٫۸۳
TCP-HEC3	۱٫۰۱
TCP-HEC4	۰

نتیجه‌ها و بحث

رسم نمودارهای توزیع اندازه ذره‌ها

با استفاده از داده‌های آزمایش‌ها، نمودار توزیع اندازه ذره‌ها و اندازه متوسط ذره برای هر کدام از عامل‌های تعلیق‌کننده محاسبه شد که در شکل‌های ۱ تا ۳ و جداول ۷ تا ۹ نشان داده شده است. برای بیان اندازه متوسط ذره از تعریف قطر متوسط^(۱) یا D_{32} که از فرمول $D_{32} = (\sum niD_i^3) / (\sum niD_i^2)$ به دست می‌آید، استفاده شد [۸، ۹].

مشاهده‌های عینی و بررسی نتیجه‌های آزمایش‌ها

نمودارهای شکل‌های ۱ تا ۳ توزیع اندازه ذره‌ها، نشان می‌دهد که در استفاده از هر کدام از عامل‌های تعلیق‌کننده، در صورت انتخاب مقدار مناسب از آنها، به تقریب نمودارهای همانند با توزیع اندازه ذره‌ها به نسبت باریک به دست می‌آید. در استفاده از TCP، هیچ‌گونه چسبندگی پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور حتی در نقطه‌هایی مانند اطراف بافل‌ها که امکان پدیده سکون^(۲) است؛ دیده نشد. با افزایش مقدار TCP اندازه متوسط ذره‌ها کوچک‌تر می‌شود؛ که این امر به دلیل افزایش TCP دور قطره‌ها و پایدارسازی بهتر و کاهش کشش بین سطحی و غلبه نیروی برشی همزن بر نیروی چسبندگی قطره‌ها است. چسبندگی نداشتن پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور نیز نتیجه ناچیز بودن نیروهای چسبندگی بین قطره‌های احاطه شده با TCP با دیواره راکتور می‌باشد (استنباط نتیجه‌گیری از دیدن).

(۱) Sauter mean diameter

(۲) Stagnancy

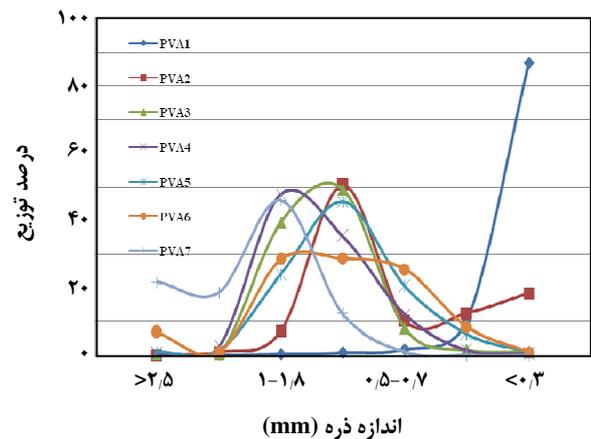
بر اساس شکل‌های ۱ تا ۳ نتیجه‌های متوسط اندازه و توزیع اندازه ذرات پلیمری به دست آمده هنگام استفاده از TCP در مقایسه با PVA نشان می‌دهند که باید مقادیرهای زیادتری از TCP مصرف شود تا نتیجه‌های به تقریب یکسانی به دست آید (مقایسه آزمایش‌های PVA3 و TCP3 و TCP-HEC3).

همان‌گونه که در مکانیسم‌های پایدارسازی قطره‌ها توضیح داده شد، به دلیل زنجیره پلیمری بودن PVA و مولکولی بودن TCP، روشن است که زنجیره پلیمری قدرت محافظت از چسبندگی بیشتری نسبت به مولکول TCP دارد. یعنی این که قدرت پایدارسازی توسط مکانیسم استریکی بیشتر از پایدارسازی پیکرینگ است. (نتیجه‌گیری از آزمایش‌ها).

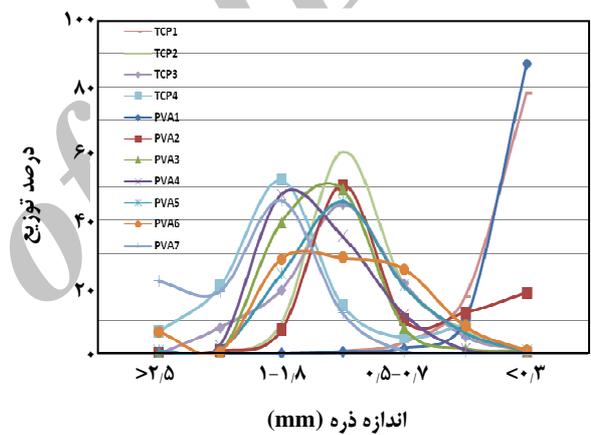
در آزمایش‌های مربوطه به PVA یعنی در هشت تکرار اول پدیده‌های جالبی دیده شد. در آزمایش اول که غلظت ماده پایدارکننده بسیار زیاد بود با اینکه ذره‌های ریزتری تولید شدند اما چسبندگی پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور نیز بسیار زیاد بود. حتی در مرحله خنک کردن راکتور، چسبیدن دانه‌ها به صورت توده‌ای هم دیده شد. قسمتی از این توده‌ها در جاهایی که امکان سکون وجود داشت، تشکیل شده بودند. قسمتی دیگر نیز به صورت پلیمر کلوخه در آمده بود. در دیواره راکتور نیز لایه نازکی از پلیمر تشکیل شده بود. همچنین در مرحله تخلیه راکتور نیز کار تخلیه به سختی انجام شد. پلیمرهای باقی مانده در داخل راکتور، با افزودن دوباره استایرن و حل کردن آنها شستشو داده شدند. نمونه‌ای از پلیمرهایی که به صورت کلوخه در قسمت‌هایی از راکتور (اطراف بافل‌ها و محل قرارگیری میله دماسنج) تشکیل شده بودند، در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است.

در عکس‌های ۶ و ۷ که از راکتور در بعد از مرحله تخلیه در آزمایش مربوط به PVA3 گرفته شده است چسبندگی پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور فقط در همزن و بافل‌های کنار دیواره دیده می‌شود و بخش بیشتری از راکتور تمیز است.

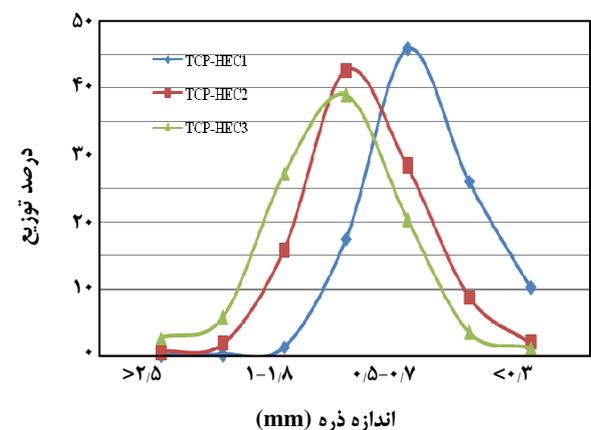
اما با کاهش غلظت پایدار کننده به ۵۰ گرم، هم دانه‌های درشت‌تر پرمصرف در صنعت تولید شد و هم چسبندگی پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور نیز به شدت کاهش یافت. در آزمایش پنجم که به میزان ۵۰ گرم از پایدار کننده PVA استفاده شد، تمیزی داخل راکتور نیز بیشتر بود. فقط به مقدار ناچیزی در محل‌هایی که پدیده سکون سیال وجود داشت (اطراف بافل‌ها)، تجمع پلیمر دیده شد. عکس‌های ۸ و ۹ مربوط به همزن راکتور بعد از تخلیه راکتور در RUN پنجم می‌باشد.



شکل ۱- توزیع اندازه ذره‌های پلیمری و اندازه متوسط ذره‌ها در آزمایش‌های PVA



شکل ۲- توزیع اندازه ذره‌های پلیمری و اندازه متوسط ذره‌ها در آزمایش‌های TCP.



شکل ۳- توزیع اندازه ذره‌های پلیمری و اندازه متوسط ذره‌ها در آزمایش‌های TCP-HEC.



شکل ۷- بافل و دماسنج آلوده در آزمایش PVA3.



شکل ۴- نمونه کلوخه پلیمری دور دماسنج.



شکل ۸ - بافل آلوده در آزمایش PVA5.



شکل ۵- نمونه کلوخه پلیمری اطراف بافل.



شکل ۹ - نمایی از همزن در آزمایش PVA5.



شکل ۶ - همزن آلوده در آزمایش PVA3.

درشت و نامتقارن بودند و در اثر کاهش میزان غلظت پایدار کننده پلیمری PVA به دلیل نبود مقدار کافی مولکول‌های محافظت کننده قطره‌ها، چسبیدن قطره‌ها به همدیگر راحت‌تر صورت می‌گیرد و دانه‌های درشت‌تری تولید می‌شود. در بیشتر آزمایش‌ها به ویژه در غلظت‌های بالای PVA دیده شد که مقداری پلیمر به صورت یک لایه نازک روی دیواره تشکیل شده‌اند. همچنین قطره‌های استایرن در اثر سرعت همزن به سمت دیواره‌های قسمت خالی راکتور نیز پرتاب شده بودند و به علت

اما در غلظت‌های کمتر از ۵۰ گرم هم اندازه دانه‌ها درشت‌تر شد و هم دوباره چسبندگی پلیمر به جداره و تجهیزات داخل راکتور بیشتر و سرانجام در غلظت ۲۵ گرم از PVA سامانه سوسپانسیون ناپایدار شد و مواد درون راکتور تخلیه شد. از طرفی در آزمایش‌های یک تا هشت، در غلظت‌های زیاد و کم PVA، دانه‌های غیر کرووی و نامتقارن دیده شد. در آزمایش‌هایی که غلظت PVA بالا بود ذره‌های باریک و کشیده بودند. این در حالی است که در آزمایش‌ها با غلظت‌های کمتر از ۵۰ گرم PVA دانه‌ها

مولکول‌های محافظت کننده قطرات، در اثر نیروی برشی همزن شکل قطره حالت نامنظم هندسی پیدا می‌کند [۶] (نتیجه‌گیری از آزمایش‌ها).

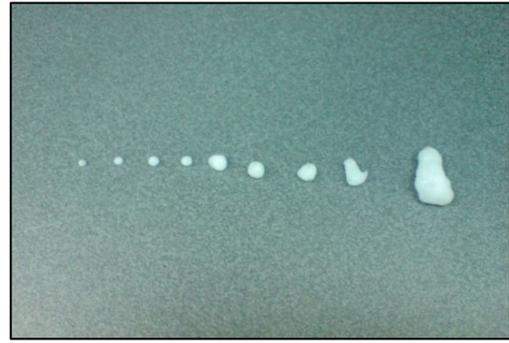
در خلال استفاده ترکیبی از PVA به همراه TCP در غلظت‌های یکسان با HEC، سوسپانسیون ناپایداری در مرحله رشد دانه‌ها تشکیل شد. بنابراین در حالت مقایسه‌ای می‌توان نتیجه گرفت که میزان جذب HEC در سطح مشترک بین قطره و فاز آبی بیشتر از PVA است. بنابراین در حضور TCP قدرت پایداری سوسپانسیون بیشتر نیز می‌شود. برای پایداری سوسپانسیون در شرایط ترکیبی PVA و TCP باید از مقادیرهای زیادتر نسبت به مقادیرهای آزمایش‌ها استفاده شود (استنباط و نتیجه‌گیری از آزمایش‌ها).

در آزمایش‌های مربوط به HEC، در حالت استفاده تکی از آن، سوسپانسیون ناپایدار تشکیل می‌شود. در هر غلظتی که از HEC استفاده شد، در حدود فاصله زمانی ۲ تا ۲/۵ ساعت از مرحله پلیمریزاسیون، سوسپانسیون ناپایدار شده و مواد درون راکتور تخلیه می‌شد. اما در استفاده ترکیبی از آن به همراه TCP دیده شد که در مقایسه با استفاده تکی از TCP مقادیرهای کمتری از TCP لازم است تا اندازه‌های مورد استفاده در صنعت تولید شود. همان‌گونه که در منابع آمده، توصیه شده که برای به دست آوردن نتیجه‌های بهتر، HEC را به همراه پایدارکننده‌های پیکرینگ مصرف کرد [۴].

در تمامی آزمایش‌ها که سوسپانسیون پایدار بود، دیده شد که با افزایش مقدار پایدارکننده و عامل سوسپانسیونی ذرات کوچک‌تر تولید شد و متوسط اندازه ذره‌ها کوچک‌تر شد.

نتیجه‌گیری

همان‌گونه که نتیجه‌های آزمایش‌ها در مورد پایداری سامانه‌ی تعلیق نشان می‌دهد، HEC مصرفی به تنهایی قابلیت پایداری ندارد. اما TCP و PVA می‌توانند سامانه تعلیق را به تنهایی پایدار کنند. با بررسی جدول‌های ۷ تا ۹ و شکل‌های ۱ تا ۳ مشخص می‌شود که در حالت ترکیبی، سامانه‌های تشکیل شده از TCP و HEC قابلیت پایداری بیشتری نسبت به آزمایش‌هایی که فقط از TCP استفاده می‌شوند دارند. همچنین این سامانه تعلیق در مقایسه با سامانه‌های ترکیبی PVA و TCP که در غلظت‌های همانند سامانه ناپایداری را تولید کردند، بسیار کارا تر است، به عنوان مثال مقایسه آزمایش‌های PVA3 و TCP3 و TCP-HEC3 نشان می‌دهد برای تولید اندازه‌های به تقریب یکسان



شکل ۱۰- نمایی از انواع دانه‌های پلیمری تولید شده در آزمایش PVA7.

چسبیدن در دیواره تشکیل پلیمر داده بودند. اما چنین حالت‌هایی برای PVA با غلظت ۵۰ گرم پیش نیامد. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در شرایط مربوط به آزمایش‌های PVA، میزان غلظت ۵۰ گرم، بهینه می‌باشد (نتیجه‌گیری از آزمایش‌ها). در شکل ۱۰ نمونه دانه‌های گوناگون تشکیل شده در آزمایش هفتم (PVA با غلظت ۳۵ گرم) نشان داده است.

در توجیه این پدیده‌ها می‌توان گفت که هنگام استفاده از PVA با غلظت‌های بالا، موقع شکست قطره‌ها، لایه محافظ دور قطره پاره می‌شود و به علت نفوذ کمتر درشت مولکول‌های PVA در محیط لزج، ترمیم سریع لایه امکان‌پذیر نیست که باعث تشکیل دانه‌های با شکل غیر هندسی در سوسپانسیون می‌شود [۱۰]. از طرفی در غلظت‌های بالای PVA گرفتاری مولکول‌های لنگر انداخته روی سطح قطره مونومری در ذرات کوچک سبب تولید لامپ می‌شود [۸]. افزون بر این نامتقارن شدن شکل‌های دانه‌ها را می‌توان به جمع شدن بیش از حد بارهای همسان در روی قطره در حال پلیمریزاسیون و ایجاد دافعه بین مولکول‌های پایدار کننده جذب شده در سطح نسبت داد. در غلظت‌های مناسب از PVA و عامل فعال سطحی این بارها سبب دافعه بین دو قطره می‌شوند در نتیجه پایداری سوسپانسیون بیشتر می‌شود [۱۱]. یکی دیگر از دلایل نامتقارن شدن دانه‌های پلیمری، راحت نبودن نفوذ پنتان از میان زنجیره‌های PVA و جمع شدن بیشتر آن در سطح دانه‌های پلیمری می‌باشد که به کاهش ویسکوزیته سطح و افزایش چسبندگی در مرحله اشباع سازی منجر می‌شود. بنابراین در ناحیه پرغلظت PVA به دلیل نزدیکی زنجیره‌های پلیمری قطبی به همدیگر که سطح قطره را دوره کرده‌اند دافعه بارهای هم‌نام سر قطبی زنجیره ایجاد می‌شود که به شکل نامنظم هندسی قطره منجر می‌شود. در ناحیه با غلظت کم نیز به دلیل نبود مقدار کافی

یادآور شد که استفاده از PVA صرفه اقتصادی بسیار بیشتری دارد اما باید همواره از مقدار بهینه آن استفاده نمود تا دورریز کمتری تولید شود. برای تولید دانه‌های پلیمری با اندازه‌های پرمصرف، اگر از TCP به صورت تکی استفاده شود بایستی به میزان بسیار زیاد از آن استفاده نمود.

- به نظر می‌رسد زمانی که از PVA به همراه TCP در مقدارهای بیشتر از آزمایش‌های این پژوهش استفاده شود کاهش مصرف TCP و صرفه اقتصادی بیشتری داشته باشد.

- اگر در زمان‌های دیگر از واکنش پلیمریزاسیون، مثلاً در اول آزمایش یا اول واکنش پلیمریزاسیون، تزریق محلول PVA انجام گیرد نتیجه‌های متفاوتی نشان دهد.

- استفاده از PVA با طول زنجیر پلیمری کوتاه‌تر از ۱۰۰۰۰۰ مناسب به نظر می‌رسد.

- پیشنهاد دیگر این است که عملیات تزریق پایدارکننده‌ها یا حداقل یکی از آنها در چند مرحله در طول پلیمریزاسیون صورت گیرد تا کنترل اندازه دانه‌ها در طول مرحله رشد بهتر باشد.

- به دلیل درشت مولکول بودن PVA به نظر می‌رسد انجام آزمایش‌ها ترکیبی PVA و TCP بدون حضور ماده فعال سطحی سدیم دودسیل بنزن سولفات می‌تواند نتیجه‌های جالبی را نشان دهد.

و فرایندهای تولید همانند، مقدار زیادی از TCP لازم است. در توجیه این موردها می‌توان گفت که HEC با ویژگی‌هایی که در آزمایش‌ها مصرف شد، قابلیت پایدارسازی ندارد اما با جذب در ناحیه بین سطحی و نیز افزایش ویسکوزیته فاز آبی باعث کاهش اندازه قطره‌ها شده و به عنوان یک تاخیرانداز مرحله رشد دانه‌ها عمل می‌نماید.

- در ناحیه پرغلظت PVA نزدیکی زنجیره‌های پلیمری قطبی به همدیگر که سطح قطره را دوره کرده‌اند باعث دافعه بارهای هم نام سر قطبی زنجیره می‌شود که منجر به شکل نامنظم هندسی قطره می‌شود. در ناحیه کم غلظت نیز به دلیل نبود مقدار کافی مولکول‌های محافظت‌کننده قطره‌ها، در اثر نیروی برشی همزن شکل قطره حالت نامنظم هندسی پیدا می‌کند.

- در آزمایش‌های ترکیبی این ماده با TCP، اندازه اولیه ذره‌ها در حدود یک میلی‌متر بود ولی در موقع اضافه کردن این ماده، بعد از یک و نیم ساعت از شروع مرحله پلیمریزاسیون اندازه قطره‌ها بسیار ریز شد. جذب HEC در ناحیه بین سطحی بسیار تندتر از PVA است به طوری که در زمان یکسان اضافه شدن غلظت‌های یکسان از PVA و HEC سامانه ترکیبی PVA و TCP ناپایدار است ولی سامانه HEC و TCP پایدار می‌باشد. بنابراین می‌توان گفت: در صورتی که استفاده از HEC که اغلب قیمت بالاتری نسبت به PVA و TCP دارد صرفه اقتصادی داشته باشد، به خاطر تولید دانه‌های پلیمری با اندازه‌های پرمصرف و کاهش مصرف TCP، استفاده از آن به همراه TCP توصیه می‌شود. بایستی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۲/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۱۶

مراجع

- [1] Peter Svec, "Styrene-Based Plastics and Their Modification", John Wiley & Sons Canada, (1991).
- [2] Snijders E.J., "Water Expandable Polystyrene (WEPS): Computational and Experimental Analysis of Bubble Growth", PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, chap 1, Endhoven University Press (2003)
- [۳] ادیان، جرج؛ ترجمه مهندس حسین سعیدیان و مهدی وفائیان، "اصول بسپارش"، ص ۲۱۸-۲۰۷، ص ۳۳۲-۳۲۹، چاپ دوم، مرکز نشر دانشگاهی، (۱۹۸۱).
- [4] Scheirs J., Periddy D., "Modern Styrenic Polymers Polystyrenes and Styrenic Copolymers", John Wiley & Sons Canada, pp.170-180 (2003).
- [5] Machando R.A.F., Pinto J.C., Arajo P.H.H., Bolzan A., Mathematical Modeling of Polystyrene Particle Size Distribution Produced by Suspension Polymerization, *Braz. J. Chem. Eng.*, **17**, (2000).

- [6] Villalobos M.A., Hamielec A.E., Wood Ph.E., Bulk and Suspension Polymerization of Styrene in Presence of n-Pentane. An Evaluation of Monofunctional and Bifunctional Initiation, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**(327), (1993).
- [7] Gonçalves O.H., Nogueira A.L., Schilischting R., Coan T., Sanches A.A.F., Machado R.A.F., Methyl Methacrylate Suspension Polymerization: Strategies on Particle size Distribution ,2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, Rio de Janeiro, (2005).
- [8] Mendizabal E., Castellanos-Ortega J.R., Puig J.E., A Method for Selecting Polyvinyl Alcohol as Stabilizer in Suspension Polymerization, *Colloids and Surfaces*, **63**, p. 209 (1992).
- [9] Fatemeh jahanzad, Shahriar Sajjadi, Brain W. Brooks, On the Evolution of Particle Size and Distribution in Suspension Polymerization, *Macromol. Symp.*, Canada, p. 255 (2004).
- [10] Mikko Kono, Kunio Arai, Shozaburo Satio, The Effect of Stabilizer on Coalescence of Dispersed Drops in Suspension Polymerization of Styrene, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **15**(2), p. 131 (1982).
- [11] Holmberg K., Gonsson B., and Linfdman B., "Surfactants and Polymer in Aqueous Solution", 2nd ed., pp. 357-387, Wily and sons, England, (2002).

Archive of SID