

بررسی روند تغییرات سرعت واکنش و اجزای واکنش دهنده در پلیمریزاسیون رادیکالی با روش‌های آماری

پژوهش‌نفت

سال نوزدهم

شماره ۵۹

صفحه ۹-۳، ۱۳۸۸

محمد نجفی، مهدی سلامی کلجاهی، حسین روغنی ممقانی و وحید حدادی اصل*

دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر تهران

haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد، یک مولکول پلیمری با وزن مولکولی بالا در زمان بسیار کوتاهی می‌تواند از یک مرکز فعال تولید شود. مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کامل و دقیق شناخته شده است. این نوع پلیمریزاسیون از طریق چهار فرایند کاملاً مجزا پیشرفت می‌کند: شروع، انتشار، اختتام و انتقال. در این میان واکنش‌های تجزیه شروع‌کننده و تولید رادیکال آزاد، انتقال مراکز رادیکالی در زنجیر در حال رشد به مولکول‌های موجود در سیستم، شاخه‌ای شدن و ... از جمله مکانیسم‌هایی هستند که می‌توانند بر سینتیک واکنش تأثیر بگذارند. در این میان برای به دست آوردن سینتیک واکنش معمولاً از فرضیه واکنش‌های ابتدایی استفاده می‌شود و سایر پدیده‌های مؤثر بر سینتیک تأثیر خود را بر ثوابت سرعت القا می‌کنند [۱-۷].

برای به دست آوردن سینتیک صحیح پلیمریزاسیون حتی‌الامکان باید پدیده‌های مؤثر بر آن را در نظر گرفت. برای مثال پدیده‌هایی مانند اثر قفس، اثر ژل و شیشه‌ای شدن باید بررسی شوند؛ اما مشکلی که معمولاً در این سیستم‌ها به وجود می‌آید، دشواری حل معادلات حاصل از مدل‌سازی و در نتیجه اعمال فرض‌های ساده‌کننده است که در نتیجه

چکیده

در این تحقیق با استفاده از روش شبیه‌سازی آماری، روند تغییر سرعت واکنش‌های شروع، انتشار و اختتام برای پلیمریزاسیون استایرن بررسی و تغییرات غلظت اجزای واکنش (شامل غلظت مونومر و شروع‌کننده) مطالعه شده است. همچنین غلظت رادیکال‌های آزاد نیز به عنوان تابعی از درصد تبدیل به دست آمده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهند که غلظت مونومر با درصد تبدیل به صورت خطی و غلظت رادیکال با زمان به صورت نمایی کاهش می‌یابد. در حقیقت، فرضیه حالت شبه پایدار برای واکنش‌های بدون اثر ژل در سیستم‌های غیریپوسته برقرار نیست و غلظت رادیکال‌ها در طول واکنش ثابت نیست. با توجه به کاهش نمایی مقدار شروع‌کننده در یک سیستم پلیمریزاسیون ناپیوسته، کاهش مقدار رادیکال‌های آزاد نیز منطقی است. با توجه به نتایج شبیه‌سازی، سرعت واکنش تجزیه شروع‌کننده نیز با زمان به صورت نمایی و سرعت انتشار به صورت خطی کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی، شبیه‌سازی آماری، سرعت واکنش، غلظت رادیکال آزاد

واکنش به طریق زیر است:

$$0 < r_1 \leq P_1 \Rightarrow \text{Reaction 1}$$

$$P_{m-1} < r_1 \leq P_m \Rightarrow \text{Reaction } m \quad (4)$$

همچنین در طول انجام واکنش برای انتخاب زنجیر واکنش دهنده، تعداد زنجیرهای با طول یکسان از هر نوع مرکز فعال به عنوان یک گروه انتخاب می‌شود و احتمال شرکت هر گروه در واکنش با تقسیم تعداد آن بر کل تعداد زنجیرها به دست می‌آید. سپس با انتخاب عدد تصادفی r_2 طبق معادله (۴) عمل می‌شود. شرایط واکنش و ثابت‌های سرعت پلیمریزاسیون در جدول ۱ آورده شده‌اند.

جدول ۱- شرایط واکنش و ثابت‌های سرعت

مقدار متوسط	عامل
۸ mol/lit	غلظت مونومر
۰/۰۵ mol/lit	غلظت شروع‌کننده
$2/5 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$	ثابت سرعت تجزیه شروع‌کننده
۷۶۹ mol/(lit.s)	ثابت سرعت رشد
$1/3 \times 10^4 \text{ mol/(lit.s)}$	ثابت سرعت اختتام

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار تغییرات درجه تبدیل با زمان را نشان می‌دهد. روند صعودی این نمودار بیانگر افزایش تبدیل مونومر به پلیمر است و رشد زنجیرهای پلیمری و یا افزایش تعداد آن‌ها با زمان را نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، با کاهش غلظت مونومر در زمان‌های پایانی واکنش و کاهش احتمال دسترسی رادیکال‌ها به مونومر، روند افزایش درجه تبدیل با زمان تغییر می‌کند و شیب تغییرات کاهش می‌یابد. تحرک کمتر زنجیرهای پلیمری رشد کرده در انتهای واکنش از دلیل دیگری بر عدم دسترسی آسان آن‌ها به مونومر و در نتیجه کاهش شیب نمودار تغییرات درجه تبدیل با گذشت زمان است.

شکل ۲ نمودار تغییرات غلظت مونومر بر حسب زمان و درجه تبدیل را نشان می‌دهد.

مقدار خطا در به دست آوردن سینتیک قابل توجه خواهد بود؛ بنابراین برای به دست آوردن سینتیک، سعی می‌شود از روش‌هایی استفاده شود که علاوه بر در نظر گرفتن همه پدیده‌ها بتوانند خواص محصول را با زمان پیش‌بینی کنند و پیچیدگی محاسباتی نداشته باشند. روش مونت‌کارلو یکی از بهترین روش‌هایی است که با استفاده از ماهیت تصادفی پلیمریزاسیون می‌تواند نقشی مؤثر در به دست آوردن سینتیک و پیش‌بینی خواص با زمان ایفا کند. شبیه‌سازی مونت‌کارلو روشی بسیار مفید برای به دست آوردن سینتیک واکنش‌های پلیمریزاسیون و پدیده‌های رخ داده در آن‌هاست. با این روش می‌توان پارامترهایی مانند متوسط‌های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی را (که در طی واکنش باید با نمونه‌گیری اندازه گرفته شوند) در طول واکنش مانیتور کرد [۱-۶].

مدل‌سازی و شبیه‌سازی

برای شبیه‌سازی، حجم کنترلی شامل 10^9 مولکول استایرن در نظر گرفته شده و براساس آن تعداد ترکیبات موجود در سیستم به دست آمده است:

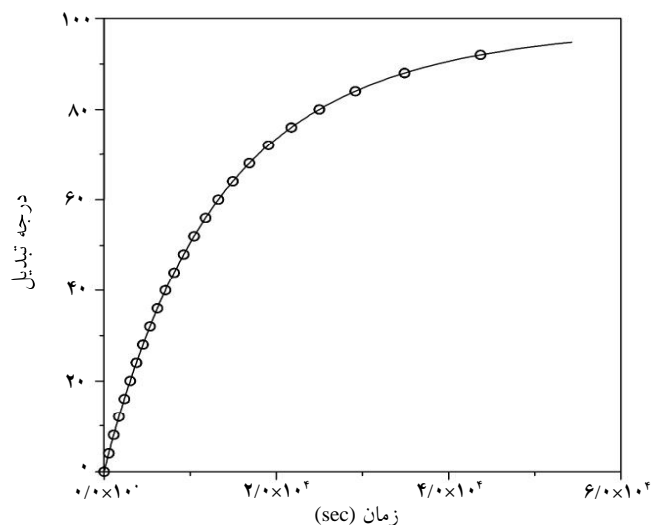
$$V = \frac{N_M}{[M]N_{av}} \quad (1)$$

$$N_X = [X]N_{av}V \quad (2)$$

V حجم کنترل؛ N_M تعداد مولکول‌های در نظر گرفته شده برای مونومر؛ $[M]$ غلظت مونومر؛ N_{av} عدد آووگادرو؛ N_X تعداد مولکول‌های ترکیب X و $[X]$ غلظت ترکیب X هستند. همچنین به جای سرعت‌های ماکروسکوپی که با استفاده از ثوابت سرعت به دست می‌آیند، از سرعت‌های آماری^۱ استفاده شده است. اگر L واکنش در مدل ارائه شده وجود داشته باشد، احتمال انجام واکنش (P_l) از رابطه زیر به دست می‌آید:

$$P_l = \frac{a_l}{\sum_{l=1}^L a_l} \quad (3)$$

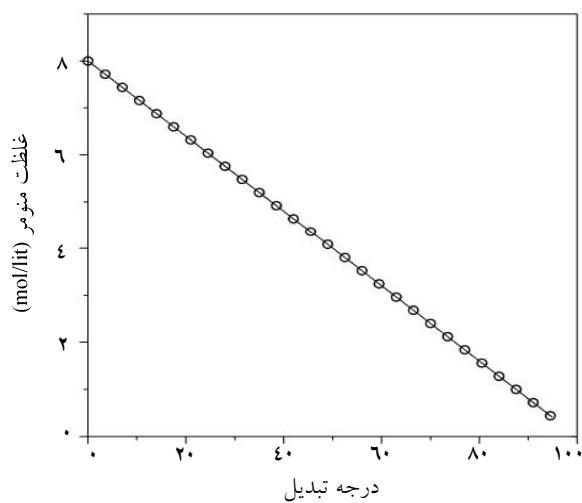
a_l سرعت آماری واکنش l است. حال اگر r_1 عدد تصادفی باشد که برنامه رایانه‌ای تولید می‌کند، روش انتخاب



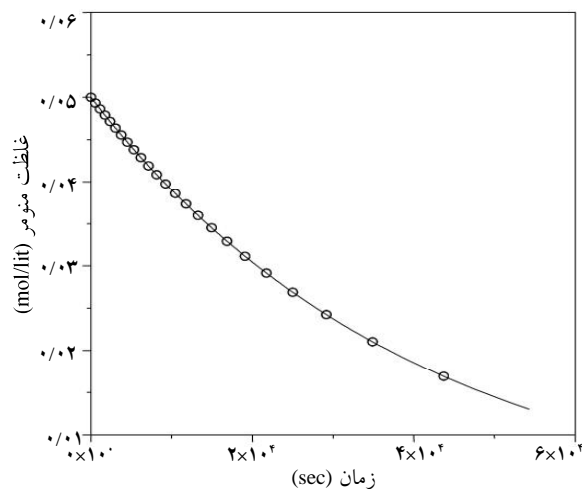
شکل ۱- تغییرات درجه تبدیل با گذشت زمان

در شکل ۳-الف و ۳-ب به ترتیب تغییرات غلظت شروع کننده با زمان و درجه تبدیل ارائه شده‌اند. با توجه به داده‌های شبیه‌سازی، دیده می‌شود که غلظت شروع کننده با زمان به صورت نمایی کاهش می‌یابد. همچنین شروع کننده در طی زمان تجزیه می‌شود و غلظت آن در انتهای واکنش به حدود صفر می‌رسد. تجزیه شروع کننده در طی زمان باعث می‌شود که در هر لحظه واکنش زنجیره‌های پلیمری رشد کننده جدیدی حاصل شوند. در نتیجه واکنش‌های شروع، رشد و اختتام هم‌زمان در حال انجام خواهند بود.

با توجه به نتایج حاصل از شبیه‌سازی، نمودار تغییرات غلظت مونومر بر حسب زمان و درجه تبدیل، روندی کاهشی دارد که مصرف مونومر را در طی واکنش پلیمریزاسیون نشان می‌دهد. در ابتدای واکنش به دلیل مقدار زیاد مونومر موجود در محیط و مقدار کم زنجیره‌های پلیمری و لذا ویسکوزیته کم محیط، امکان دسترسی زنجیره‌های پلیمری در حال رشد به مونومر زیاد و در نتیجه سرعت مصرف مونومر بالاست؛ ولی با گذر زمان، به دلیل کاهش غلظت مونومر و بالا رفتن ویسکوزیته محیط در اثر افزایش غلظت زنجیره‌های پلیمری، سرعت مصرف مونومر کاهش می‌یابد.

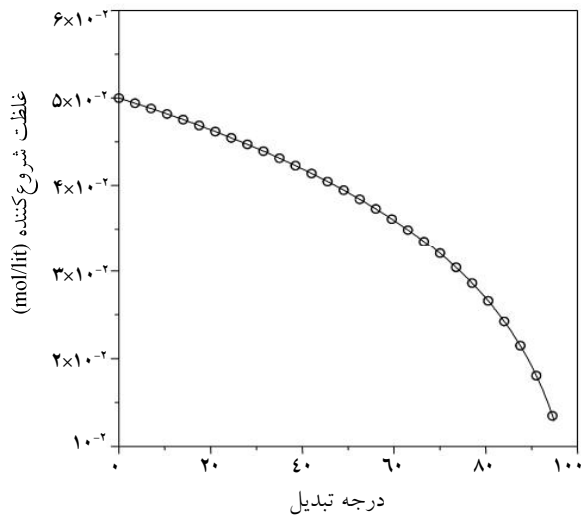


ب

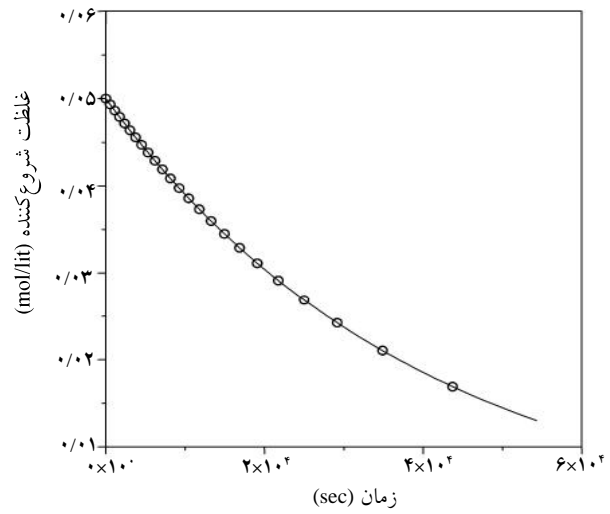


الف

شکل ۲- تغییرات غلظت مونومر بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)



ب

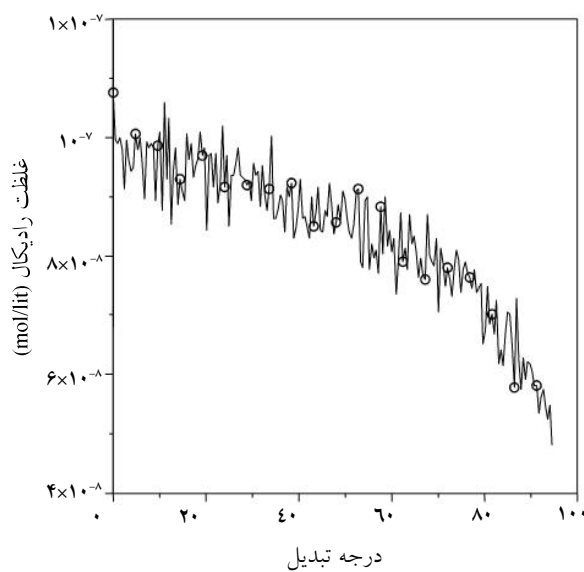


الف

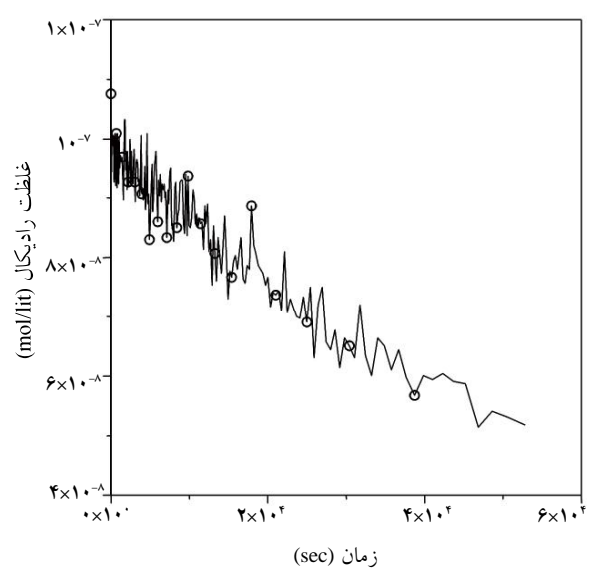
شکل ۳- تغییرات غلظت شروع کننده بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)

رادیکال‌های دیگر و نهایتاً اختتام آن‌ها کاهش می‌یابد و لذا در طول واکنش تعداد رادیکال‌های در حال رشد در محیط واکنش ثابت است. تعداد ثابت رادیکال‌ها در طی واکنش همان فرضیه شبه پایدار است. در این شبیه‌سازی به دلیل عدم در نظر گرفتن پدیده ژل، رادیکال‌ها در طی واکنش، و به خصوص زمان‌های انتهایی، اختتام می‌یابند و در نتیجه غلظت آن‌ها با افزایش زمان واکنش کاهش می‌یابد.

شکل‌های ۴-الف و ۴-ب به ترتیب نمودار تغییرات غلظت رادیکال آزاد در حال رشد را بر حسب زمان و درجه تبدیل نشان می‌دهند. با توجه به نتایج شبیه‌سازی، نمودار تغییرات غلظت رادیکال آزاد، بر حسب زمان واکنش و درجه تبدیل، روندی کاهشی دارد که دلیل آن در نظر نگرفتن پدیده ژل است. بنا بر پدیده ژل به علت افزایش ویسکوزیته محیط واکنش، رادیکال‌ها تحرک خود را از دست می‌دهند و در نتیجه امکان برخورد آن‌ها با



ب



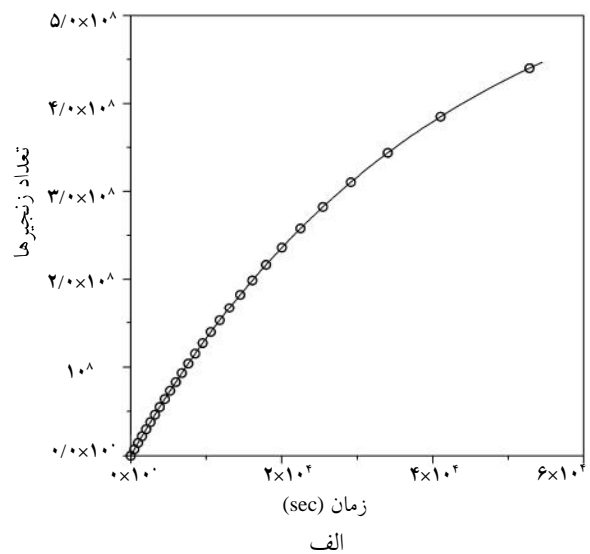
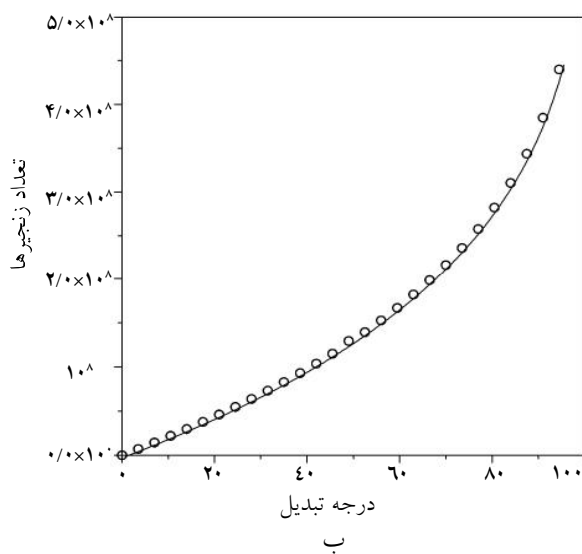
الف

شکل ۴- تغییرات غلظت رادیکال بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)

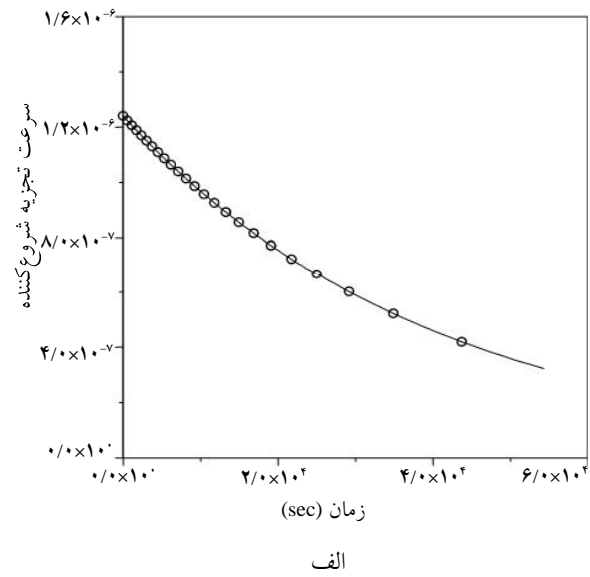
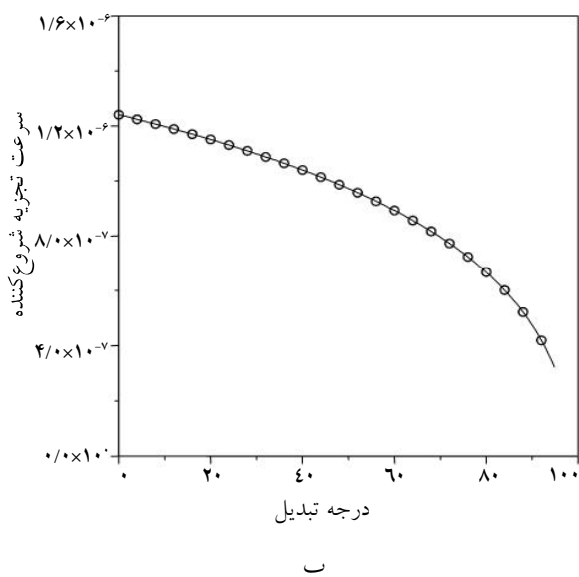
به سرعت افزایش و با گذر زمان، به دلیل کاهش غلظت شروع‌کننده، سرعت افزایش تعداد زنجیرها کاهش می‌یابد.

تغییرات سرعت تجزیه شروع‌کننده با زمان و درجه تبدیل به ترتیب در شکل‌های ۶-الف و ۶-ب نشان داده شده‌اند. سرعت تجزیه شروع‌کننده، به دلیل کاهش غلظت شروع‌کننده در طی واکنش، با زمان کاهش می‌یابد و با تمام‌شدن غلظت شروع‌کننده این سرعت به صفر می‌رسد.

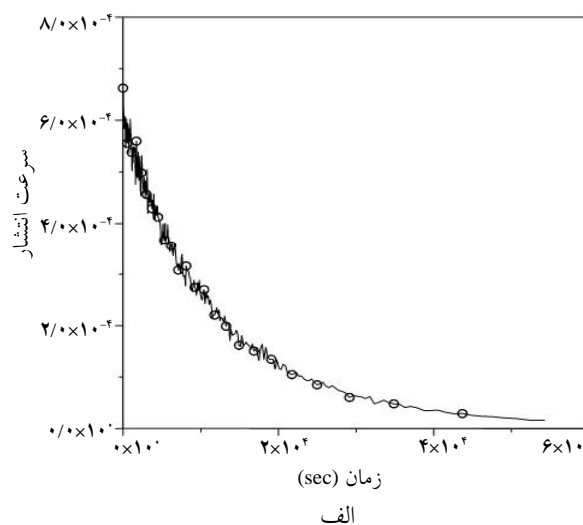
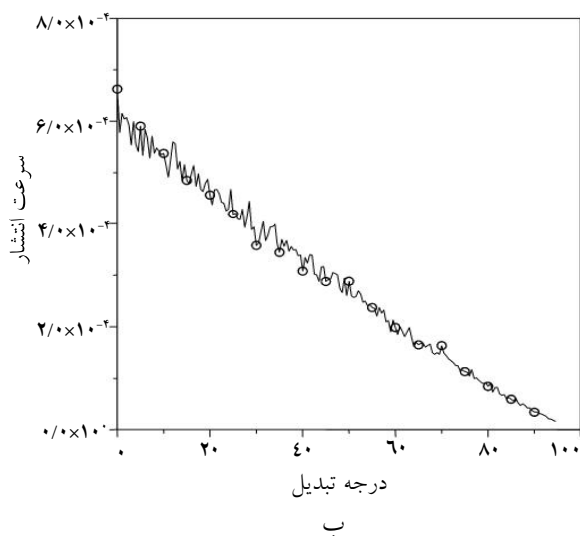
در شکل‌های ۵-الف و ۵-ب به ترتیب تغییرات تعداد زنجیرهای پلیمری با زمان و درجه تبدیل ارائه شده‌اند. با توجه به داده‌های شبیه‌سازی، تعداد زنجیرهای پلیمری با گذر زمان و افزایش درجه تبدیل در حال افزایش است. روند افزایشی تعداد زنجیرها در طی واکنش به دلیل تجزیه پیوسته شروع‌کننده در طی واکنش است که به ایجاد رادیکال آزاد و شروع زنجیرهای جدید تا انتهای زمان واکنش منجر می‌شود. در زمان‌های آغازین واکنش به دلیل تجزیه مقدار زیادی شروع‌کننده، تعداد زنجیرها



شکل ۵- تغییرات تعداد زنجیرها بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)



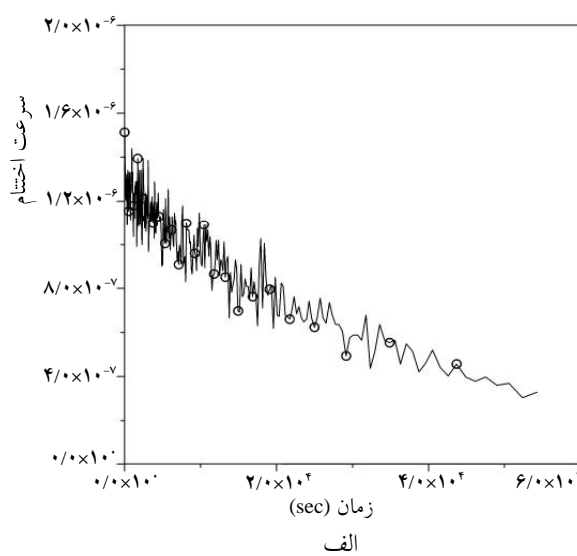
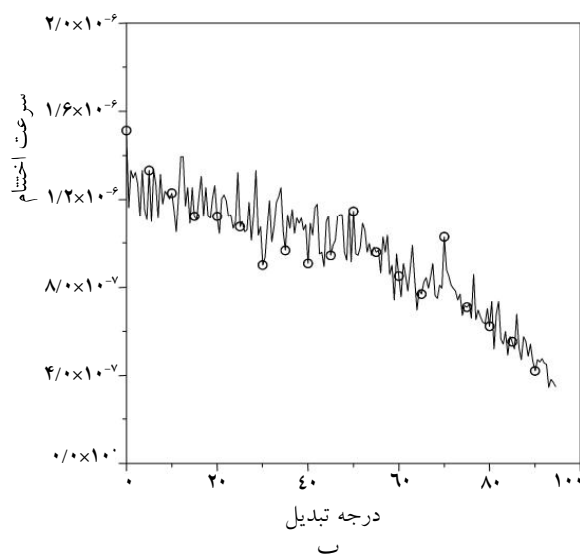
شکل ۶- تغییرات سرعت تجزیه شروع‌کننده بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)



شکل ۷- تغییرات سرعت انتشار بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)

سرعت واکنش اختتام از راه ترکیب برحسب زمان پلیمریزاسیون و درصد تبدیل به ترتیب در شکل های ۸-الف و ۸-ب نمایش داده شده است. مطابق با نتایج شبیه سازی، سرعت واکنش های اختتام با گذر زمان واکنش و افزایش درجه تبدیل کاهش می یابد. این روند می تواند به دلیل کاهش رادیکال های آزاد موجود در سیستم پلیمریزاسیون باشد؛ به عبارت دیگر، به دلیل کاهش غلظت رادیکال های در حال رشد، امکان برخورد انتهای فعال زنجیرها به همدیگر کم می شود لذا سرعت اختتام از راه ترکیب، که با درجه دوم غلظت رادیکال ها متناسب است، نیز کاهش می یابد.

شکل های ۷-الف و ۷-ب به ترتیب تغییرات سرعت رشد زنجیرهای پلیمری (سرعت پلیمریزاسیون) با گذشت زمان و درجه تبدیل را نشان می دهند. با توجه به داده های شبیه سازی مشاهده می شود که سرعت پلیمریزاسیون با گذر زمان واکنش و افزایش درجه تبدیل کاهش می یابد که دلیل آن کاهش مونومر موجود در محیط واکنش با گذر زمان به دلیل ساخت زنجیرهای در حال رشد است. بالا رفتن ویسکوزیته محیط واکنش در اثر افزایش غلظت زنجیرهای پلیمری نیز می تواند بر کاهش سرعت دستیابی زنجیرهای در حال رشد به مونومر موثر باشد. با اتمام مونومرهای قابل دسترس، سرعت واکنش نیز به صفر نزدیک می شود.



شکل ۸- تغییرات سرعت اختتام از راه ترکیب بر حسب زمان (الف) و درجه تبدیل (ب)

نتیجه‌گیری

در یک سیستم پلیمریزاسیون ناپیوسته، کاهش مقدار رادیکال‌های آزاد نیز منطقی است. با توجه به نتایج شبیه‌سازی، سرعت واکنش تجزیه شروع‌کننده نیز با زمان به صورت نمایی و سرعت انتشار به صورت خطی کاهش می‌یابد. سرعت اختتام زنجیرها نیز به دلیل کاهش غلظت رادیکال‌های آزاد سیستم با گذشت زمان کاهش می‌یابد.

با توجه به نتایج شبیه‌سازی، غلظت مونومر با درصد تبدیل به صورت خطی و غلظت رادیکال با زمان به صورت نمایی کاهش می‌یابد. در حقیقت، فرضیه حالت شبه پایدار در سیستم‌های غیرپیوسته برای زمانی که اثر ژل در واکنش دیده نشود برقرار و غلظت رادیکال‌ها در طول واکنش ثابت نیست. با توجه به کاهش نمایی مقدار شروع‌کننده

منابع

- [1] Najafi M., Mohammadi Y. & Haddadi-Asl V., "Application of monte carlo simulation method in investigation of peculiar free radical copolymerization reactions: Systems with both reactivity ratios greater than unity ($r_A > 1$ and $r_B > 1$)", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 106, pp. 4138–4147, 2007.
- [2] Najafi M., Salami-kalajahi M & Haddadi-Asl V., "Quantitative evaluation of arrangement of monomers in linear binary copolymers using a monte carlo simulation method", *Chinese J. Polym. Sci.*, Vol. 27, No. 2, pp. 195-208, 2009.
- [3] Mohammadi Y., Najafi M. & Haddadi-Asl V., "Comprehensive study of free radical copolymerization using monte carlo simulation method, I: both reactivity ratios less than unity ($r_A < 1$ and $r_B < 1$)", *Macromol. Theory Simul.*, Vol. 14, pp. 325-336, 2005.
- [4] Zhenghong L., Zhikai C. & Yaotang S., "Monte carlo simulation of propylene polymerization (I) effects of impurity on propylene polymerization", *Chinese J. Chem. Eng.*, Vol. 14, pp. 194-199, 2004.
- [5] Al-Harhi M., Soares J.B.P. & Simon L.C., "Dynamic monte carlo simulation of atom-transfer radical polymerization", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 291, pp. 993-1003, 2006.
- [6] Braunecker W. & Matyjaszewski K., "Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 32, pp. 93–146, 2007.
- [7] نجفی م.، سلامی کلجاهی م. و حدادی اصل و.، پلیمریزاسیون رادیکالی زنده، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، ۱۳۸۶.