

مقدمه‌ای بر مهندسی فرایندهای پلیمر شدن

An Introduction to the Polymerization Engineering Processes

شهریار سجادی

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

واژه‌های کلیدی:

مهندسی پلیمر شدن، افزایش گرانروی، آماده‌سازی، جداسازی، مخلوط کردن، انتقال گرما

انواع مکانیسمها و فرایندهای پلیمر شدن

واکنشهای پلیمر شدن بر اساس چگونگی واکنشهای رشد به دو گروه پلیمر شدن زنجیری و مرحله‌ای تقسیم می‌شوند. در پلیمر شدن نوع اول تنها بخشی از درشت مولکولها (درشت رادیکالها یا درشت مولکولهای فعال) در حال واکنش می‌باشند. در اثر واکنش زنجیرهایی به وجود می‌آیند، رشد می‌کنند و سرانجام پایان می‌یابند و به دنبال آن نسل جدیدی از زنجیرهای فعال پلیمری به وجود می‌آیند. در پلیمر شدن مرحله‌ای همان مولکولهای پلیمری که در آغاز واکنش انتشار می‌کنند، به رشد تدریجی خود تا پایان واکنش ادامه می‌دهند. این اختلاف ساعت می‌شود که روند افزایش وزن مولکولی در این دو نوع پلیمر شدن از الگوی واحدی پیروی نکند.

در واکنشهای پلیمر شدن رادیکالی زنجیری به محض شروع واکنش، پلیمری با وزن مولکولی بالا به دست می‌آید که در شرایط ایده‌آل وزن مولکولی آن تقریباً در طول واکنش ثابت است. در پلیمر شدن زنجیری بدون واکنش پایانی (یونی) وزن مولکولی پلیمر تولیدی به تدریج با پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد. در حالی که در پلیمر شدن مرحله‌ای، وزن مولکولی پلیمر تولیدی در درجات تبدیل پایین کم است و به تدریج با آهنگی کند افزایش می‌یابد تا آنکه سرانجام با مصرف کامل مونومرها و ترکیب الیگومرها با یکدیگر، وزن مولکولی پلیمر تولیدی به شدت صعود می‌کند (شکل ۱).

تغییرات وزن مولکولی به طور مستقیم بر گرانروی سیستم اثر می‌گذارد. به علت افزایش شدید گرانروی در پلیمر شدن زنجیری، اختلاط در چنین سیستمهایی با دشواری صورت می‌گیرد و در نتیجه راندمان انتقال گرما نیز کاهش می‌یابد. در حالی که در پلیمر شدن مرحله‌ای به علت افزایش نسبتاً کم گرانروی، جذب گرمای واکنش بدون خطر از دست دادن کنترل دمای راکتور میسر است. علاوه بر این، گرمای آزاد شده در واکنش برای پلیمر شدن مرحله‌ای حدود $6 - 2$ Kcal/mol و برای زنجیری $20 - 15$ Kcal/mol است که مشکلات جذب گرما در پلیمر شدن زنجیری را نسبت به مرحله‌ای تشدید می‌کند.

فرایندهای پلیمر شدن در قالب دو نوع پلیمر شدن همگن و ناهمگن

چکیده

افزایش گرانروی در اثر پیشرفت واکنش مهمترین ویژگی سیستمهای پلیمر شدن است. شناختن عوامل مؤثر بر کیفیت محصولات پلیمری و ارزیابی آثار افزایش گرانروی بر عملکرد سیستم، اساس مهندسی پلیمر شدن را تشکیل می‌دهد. روند افزایش گرانروی و وزن مولکولی در انواع واکنشهای پلیمر شدن بر حسب مکانیسم و نوع فرایند پلیمر شدن از الگوی واحدی پیروی نمی‌کند. در بخش اول مقاله، مکانیسم واکنشهای پلیمر شدن مرحله‌ای و زنجیری و الگوی تغییرات وزن مولکولی آنها با زمان به اختصار ارائه می‌شود. در بخش دوم برخی از مهمترین ویژگیهای واکنشهای پلیمر شدن و چگونگی تغییرات گرانروی برای انواع مکانیسمها و فرایندهای پلیمر شدن تشریح می‌شود و سرانجام در بخش پایانی مراحل سه‌گانه فرایندهای پلیمر شدن و دیدگاههای مهندسی مربوط به آن ارائه می‌گردد.

مقدمه

پلیمرها بخش عمده محصولات نهایی صنعت پتروشیمی را در بر می‌گیرند. در کنار رشد و توسعه روزافزون پلیمرها، مهندسی فرایندهای پلیمر شدن نیز که به طور کلی علوم و فنون تولید مواد پلیمری را شامل می‌شود، اهمیتی وافر کسب کرده است. تا چند دهه پیش پلیمرها موادی ویژه و سری به حساب می‌آمدند و بر اساس یک دستور کار مقدس که به طور مستقیم از کوره پخت شبیه‌دانه‌ها بیرون می‌آمد و روشی ابتدایی در راکتورهای ناپیوسته تهیه می‌شدند. به تدریج با رشد مصرف مواد پلیمری، علم نوین مهندسی پلیمر شدن نیز پا به عرصه وجود نهاد و هویت یافت. کم‌کم تولید کنندگان آموختند که با درک بهتر ارتباط متقابل بین شرایط عملیاتی و خواص محصول نهایی، کیفیت و کمیت پلیمر به دست آمده بهبود می‌یابد و این امر زمینه لازم را برای تحرکهای بیشتر در شناسایی واکنشهای پلیمر شدن و عوامل مؤثر بر آن فراهم کرد. در این مقاله سعی شده است تا دامنه، ویژگیها و اجزای مهندسی فرایندهای پلیمر شدن ترسیم گردد.

Key Words: polymerization eng., viscosity increase, preparation, separation, mixing, heat transfer

نیز قابل طبقه‌بندی می‌باشند. پلیمر شدن جرمی بر حسب نوع پلیمر می‌تواند همگن (پلی استیرن یا پلی متیل متاکریلات) یا ناهمگن (پلی وینیل کلراید) باشد. در پلیمر شدن محلول نیز اگر پلیمر به وجود آمده در حلال مصرفی محلول نباشد، در طی واکنش پلیمر شدن رسوب می‌کند. از این‌رو، در نوع پلیمر شدن ناهمگن جرمی و محلول را پلیمر شدن رسوبی نیز می‌نامند.

فرایندهای پلیمر شدن به صورت زیر طبقه‌بندی می‌شوند [2]:

- سیستمهای همگن: - جرمی همگن
- محلول همگن
- سیستمهای ناهمگن: - جرمی ناهمگن
- محلول ناهمگن
- تعلیق
- امولسیون
- فاز گازی
- بین سطحی

بهره‌گیری از آب در پلیمر شدن تعلیقی و امولسیون باعث کاهش گرانی نسبت به حالت جرمی یا محلول می‌شود و در نتیجه کنترل واکنش را تسهیل می‌کند. در پلیمر شدن محلول نیز به علت بهره گرفتن از حلال، مشکل جذب گرما و کنترل واکنش نسبت به پلیمر شدن جرمی تخفیف می‌یابد. امتیازات و نقاط ضعف هر یک از تکنولوژیهای پلیمر شدن در اکثر متنها علمی در زمینه پلیمر تشریح شده است [3,4].

شاخصهای پلیمر شدن

مشکلات تولید صنعتی پلیمرها با تولید ترکیبهای آلی با وزن مولکولی کم بسیار متفاوت است. در اینجا برخی از مهمترین ویژگیهای واکنشهای پلیمر شدن بحث می‌شوند.

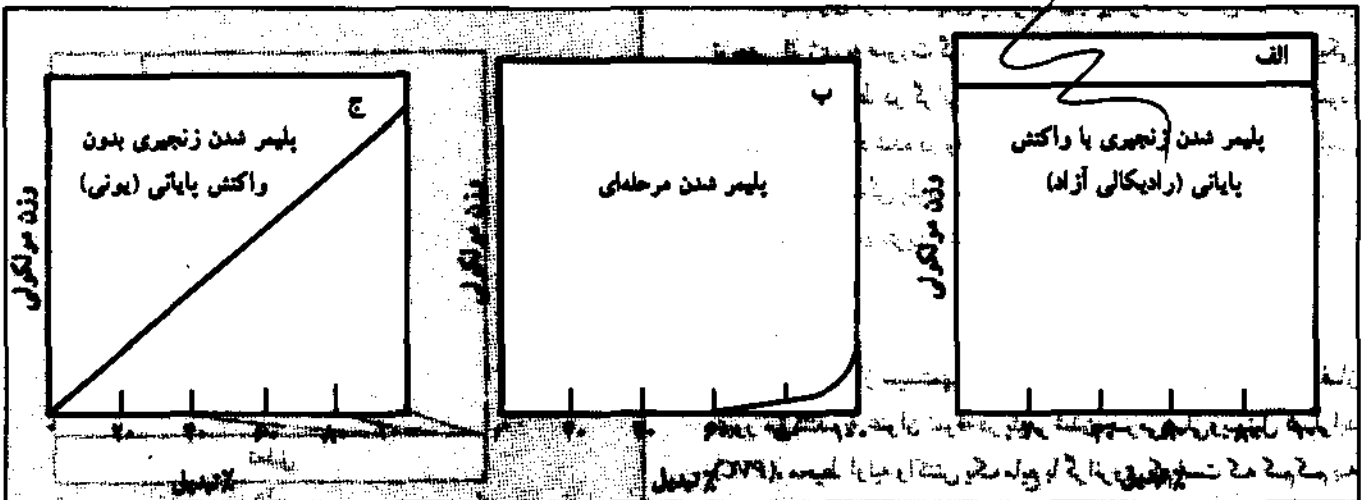
گرانروی، کلید مهندسی پلیمر شدن

مهمترین ویژگی واکنشهای پلیمر شدن افزایش شدید گرانی با پیشرفت واکنش است. در حقیقت بخش عمده مشکلات در مهندسی فرایندهای پلیمر شدن ناشی از افزایش گرانی است. الگوی تغییرات گرانی در واکنشهای پلیمر شدن بستگی به مکانیسم واکنش و نوع فرایند پلیمر شدن دارد.

در پلیمر شدن زنجیری به محض شروع واکنش، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا تولید می‌شود و معمولاً تغییرات وزن مولکولی با درجه تبدیل کم است. از این‌رو، افزایش گرانی به واسطه افزایش نسبت وزنی پلیمر در مخلوط واکنش است. در پلیمر شدن مرحله‌ای تنها الیگومرها تا درجه‌های تبدیل بالا وجود دارند که بعد از مصرف کامل آنها وزن مولکولی پلیمر به شدت افزایش می‌یابد. در نتیجه گرانی مولکولی واکنش نیز که تا مراحل پایانی واکنش نسبتاً کم است، به‌طور ناگهانی افزایش می‌یابد. بنابراین عامل افزایش گرانی تا مراحل پایانی واکنش انتشار، درصد حجمی پلیمر است. در حالی که در مراحل پایانی تغییر وزن مولکولی پلیمر، سبب افزایش گرانی می‌شود که آثار آن به مراتب شدیدتر از مراحل اولیه واکنش است (شکل ۲).

افزایش گرانی در سیستمهای همگن به مراتب شدیدتر از ناهمگن است. افزایش گرانی در پلیمر شدن جرمی و محلول تا 10^6 برابر نیز تخمین زده شده است. در حالی که پلیمر شدن امولسیونی در مقایسه با همگن رشد گرانی متوسطی، 10^3 برابر، نشان می‌دهد. افزایش گرانی در پلیمر شدن تعلیقی مشهود نیست و گرانی آن به وسیله فاز آب تعیین می‌شود (شکل ۳).

از مهمترین آثار افزایش گرانی، کاهش ضریب نفوذ مولکولی و



شکل ۱ - تغییرات وزن مولکولی با درصد تبدیل در انواع پلیمر شدنها [1]

(الف) پلیمر شدن زنجیری با واکنش پایانی (تهدا در شرایطی وزن مولکولی ثابت باقی می‌ماند که خلقت مونومر آغازگر ثابت باشد و واکنش به وسیله نفوذ (بدون انزول و شیشه) کنترل نشود) (ب) پلیمر شدن مرحله‌ای و (ج) پلیمر شدن زنجیری بدون واکنش پایانی

متیل متاکریلات (MMA) نشان داده شده است. از طرف دیگر، افزایش گر انرژی علاوه بر کاهش ضریب انتقال گرما باعث تولید گرمای بیشتری به وسیله همزن می‌گردد. در نتیجه توان سرمایشی راکتور کاهش می‌یابد. این امر منجر به بروز مشکلاتی در زمینه کنترل دما و پایداری راکتور پلیمر شدن می‌گردد.

در درجات تبدیل بالا به واسطه گر انرژی زیاد مخلوط واکنش، حرکت مونومرها نیز محدود می‌شود و واکنش انتشار نیز به وسیله نفوذ کنترل می‌گردد، پدیده‌ای که «اثر شیشه‌ای شدن» نامیده می‌شود. ویژگی این پدیده کاهش سریع سرعت واکنش پلیمر شدن است. علاوه بر این کارایی آغازگر نیز به تدریج با افزایش گر انرژی کاهش می‌یابد.

با کاهش ضریب انتقال جرم در راکتورهای پلیمر شدن، زمان لازم برای رسیدن به درجهٔ یکنواختی افزایش یافته و درجهٔ اختلاط ریز و درشت هر دو کاهش می‌یابد. در نتیجه توده در حال واکنش به صورت لخته‌هایی درمی‌آید و توزیع زمان اقامت در فرایندهای پیوسته از حالت ایده‌آل انحراف می‌یابد.

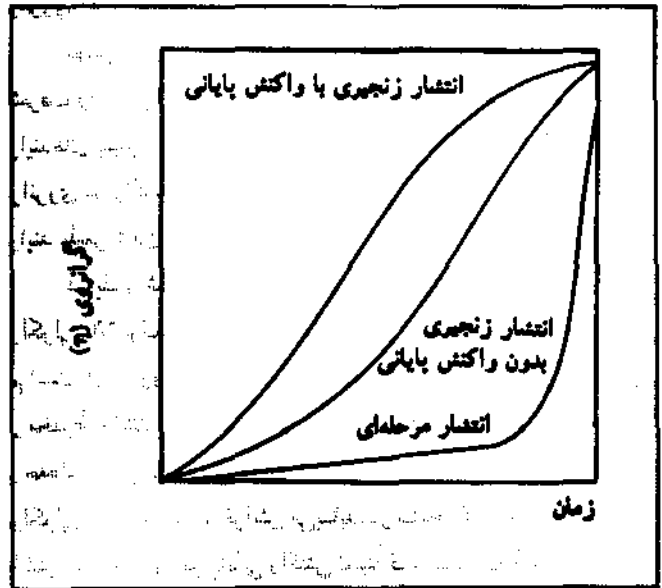
در ناحیهٔ بروز اثر ژل، انرژی آزاد شده به قدری است که حالت انفجاری به سیستم می‌بخشد (شکل ۶). در بسیاری از واحدهای صنعتی، وقایع مصیبت‌باری پیرامون خارج شدن کنترل راکتورهای پلیمر شدن به واسطه عدم موفقیت در جذب گرمای آزاده شده گزارش شده است. لذا، بررسی و انتخاب سیستم کنترل مناسب و طراحی دقیق سیستم گرمایی در فرایندهای پلیمر شدن اهمیت خاصی دارد. علاوه بر این، طراحی ایمنی سیستم و نحوهٔ عملکرد در شرایط بحرانی نیز باید به‌طور خاص مورد توجه قرار گیرد.

انرژی‌زایی

بسیاری از واکنشهای پلیمر شدن با پیشرفت واکنش مقدار قابل توجهی انرژی به صورت گرما آزاد می‌کنند. علاوه بر این، انرژی مکانیکی لازم برای اختلاط در گر انرژی بالا نیز تبدیل به انرژی گرمایی می‌شود. جذب انرژی آزاد شده در واکنشهای پلیمر شدن به واسطه افزایش گر انرژی، چسبندگی پلیمر به سطوح انتقال گرما و تغییرات مداوم فاز در طی واکنش از مهمترین دشواریهای مهندسی پلیمر شدن است.

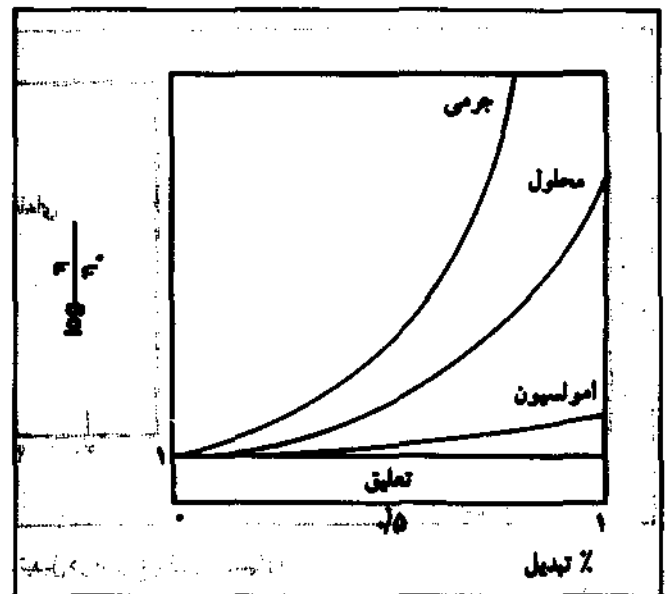
تغییر فاز

بسیاری از سیستمهای پلیمر شدن در طی واکنش از چندین فاز عبور می‌کنند. به عنوان نمونه در پلیمر شدن جرمی پلی‌وینیل کلراید (PVC)، محیط اولیه واکنش یک مایع با گر انرژی کم است که کم‌کم به یک دوغاب (PVC) در مونومر خود نامحلول است و رسوب می‌کند (تغییر شکل می‌یابد و با تبدیل بیشتر مونومر به یک توده خمیری شکل تبدیل می‌شود که سرانجام به صورت پودر جامدی درمی‌آید. شناسایی و تعیین



شکل ۲ - مقایسه روند تغییرات گر انرژی در انواع مکانیسمهای پلیمر شدن [5]

ضریب انتقال جرم است. کاهش ضریب نفوذ مولکولی باعث کند شدن تحرک درشت رادیکالهای در حال واکنش می‌شود و در نتیجه از وقوع واکنش پایانی جلوگیری به عمل می‌آورد. این پدیده تحت عنوان اثر ژل معروف است. بروز اثر ژل باعث افزایش ناگهانی و شدید سرعت واکنش می‌گردد. در صورتی که وزن مولکولی پلیمر به وسیله واکنشهای پایانی کنترل شود، وزن مولکولی پلیمر نیز در ناحیه ژل به شدت افزایش می‌یابد. به موازات افزایش سرعت واکنش، سرعت آزادسازی گرما نیز آهنگ صعودی پیدا می‌کند (شکلهای ۴ تا ۶). در این شکلهای اثر ژل بر درصد تبدیل و وزن مولکولی و همچنین سرعت آزادسازی گرما در پلیمر شدن



شکل ۳ - مقایسه روند تغییرات گر انرژی سیستم در فرایندهای پلیمر شدن [5]

غلظت زنجیرهای فعال تا حدود 10^{-2} mol/lit افزایش می‌یابد. این غلظتهای ناچیز نشان می‌دهد که واکنشها به شدت در مقابل تمام ناخالصیهایی که با این درشت مولکولهای فعال واکنش دهند، حساس اند. حساسیت واکنشهای پلیمر شدن به ناخالصیها، بر اهمیت مرحله آماده‌سازی در فرایندهای پلیمر شدن تأکید می‌کند.

کیفیت محصول

برخلاف مواد با وزن مولکولی کم، هیچ گونه پلیمری وجود ندارد که بر اساس فرمول شیمیایی یا مشخصه‌های مواد خالص قابل تعریف باشد. کنترل کیفیت محصول در پلیمر شدن به‌مراتب دشوارتر از واکنشهای آلی معمولی است، زیرا ساختار مولکولی پلیمر به شرایط عملیاتی راکتور، چگونگی اختلاط و ورود مواد اولیه به‌راکتور حساس است. برخی از مهمترین پارامترهایی که برای تعریف پلیمرها به‌کار می‌روند عبارت‌اند از [7]:

— شیمی مونومر (ساختار مولکولی)

— توزیع وزن مولکولی

— پیوندهای عادی، پیوندهای عرضی، گروههای انتهایی و درجه شاخه‌ای شدن

— نظم فضایی، بلورینگی و شکل‌شناسی بلورها

— در مورد کوپلیمرها، ترکیب کوپلیمرها و طرز قرار گرفتن

مونومرها در زنجیر

— برای پلیمر شدنهای ناهمگن نظیر تعلیق و امولسیون چگونگی

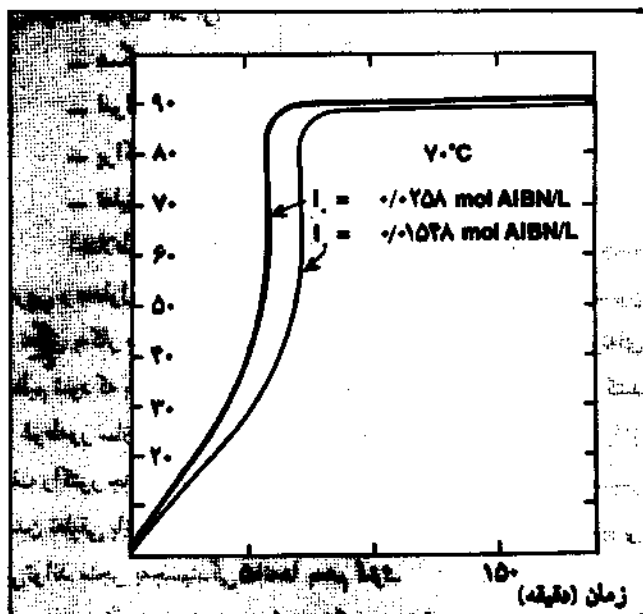
توزیع، شکل و اندازه ذرات و همچنین تخلخل

— خلوص

با این همه، پارامترهای پیش گفته نیز برای مشخص کردن مواد پلیمری ناکافی است و با توجه به ویژگیهای ماده مورد نظر، آزمونهای مکانیکی متعددی برای اندازه‌گیری خواصی چون استحکام کششی، پایداری گرمایی، رنگ یا شفافیت، ظرفیت جذب نرم کننده و جز آن باید بر روی آن انجام شود. اگر پلیمری خواص مطلوب را دارا نباشد، اصلاح و بهبود آن از طریق عملیات واحد شیبه به‌مواد با وزن مولکولی کم، ممکن نیست. تقطیر و تبلور در این مورد کارایی ندارند و جداسازی آن نیز به‌واسطه هزینه قابل توجه، از نظر اقتصادی باصرفه نیست. حتی جداسازی اجزای با وزن مولکولی کم چون مونومر و آغازگر نیز دشوار و پرهزینه است. از این رو، باید مناسبترین شرایط عملیاتی را برای دستیابی به پلیمری با خواص مورد نظر پیش‌بینی کرد. این امر بر لزوم بهینه‌سازی شرایط واکنش و کنترل دقیق آن تأکید دارد.

دامنه مهندسی فرایندهای پلیمر شدن

مهندسی پلیمر شدن و مهندسی واکنشهای پلیمر شدن با پلیمری در

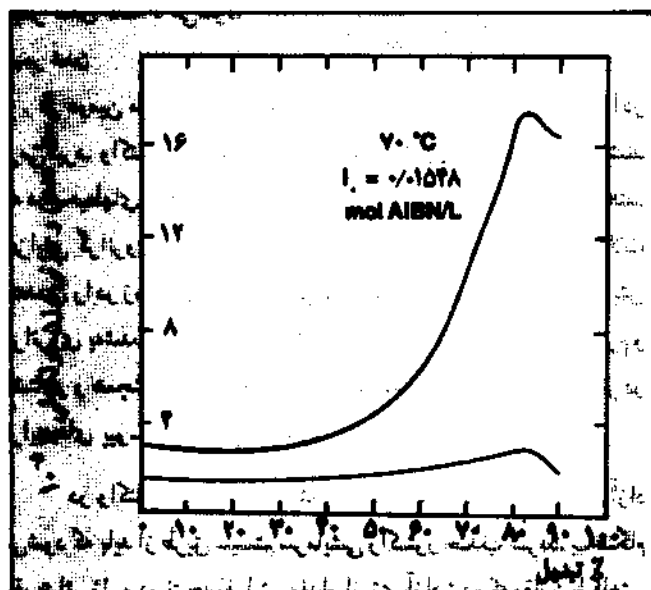


شکل ۴ - نقش اثر ژل بر سرعت پیشرفت واکنش پلیمر شدن متیل متاکریلات

نقاط انتقال بین فازها و در نهایت مدل‌سازی سینتیک واکنشهای پلیمر شدن، که طراحی راکتورهای پلیمر شدن بر شالوده آن استوار می‌گردد، مبهم است و با دشواری صورت می‌گیرد [5].

خلوص بالا

سینتیک پلیمر شدن رادیکالی بر اساس واکنشهای زنجیری است که غلظت زنجیرهای فعال آن حدود 10^{-8} mol/lit است. در پلیمر شدن یونی



شکل ۵ - اثر ژل بر وزن مولکولی تقریبی PMMA حاصل از پلیمر شدن متیل متاکریلات

می‌شوند، عبارت اند از:

- همگن شدن
- امولسیون شدن
- پراکنده شدن
- تعلیق جامدات

اختلاط نوع اول در بسیاری از فرایندهای پلیمر شدن از جمله جرمی و محلول و همچنین در آماده‌سازی محلولهای تثبیت کننده امولسیون و تعلیق به‌کار می‌رود. در پلیمر شدن تعلیقی، شدت اختلاط باید به‌گونه‌ای تنظیم شود که بتواند در ابتدای واکنش مونومر سبکتر از آب را به‌زیر کشد و غوطه‌ور سازد و در انتهای واکنش دانه‌های پلیمری سنگینتر از آب را از کف راکتور جدا کند و معلق سازد. در حالی که شدت برش بالا در پلیمر شدن تعلیقی باعث اختلاط مؤثرتر می‌گردد، در پلیمر شدن امولسیونی می‌تواند منجر به چسبندگی دانه‌ها بهم شود.

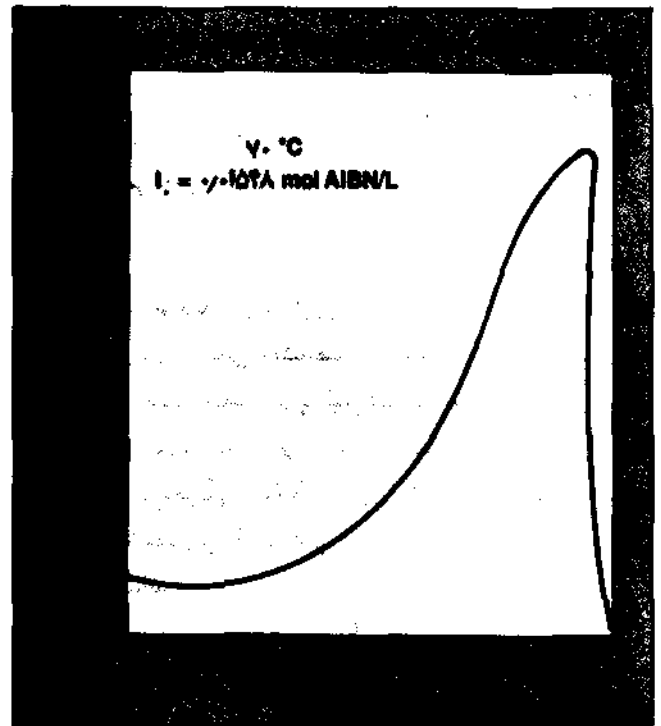
هر یک از انواع اختلاط پیش گفته، ممکن است در راکتور یا مخزن دیگری انجام گیرد. هر سیستم اختلاط دارای پارامترهای معینی از جمله نوع و ابعاد همزن، محل قرار گرفتن و دور همزن است که متناسب با سیستم پلیمر شدن موردنظر طراحی می‌شود.

نقش مهم دیگری که سیستمهای اختلاط در فرایندهای پلیمر شدن به‌عهده دارند، آسان کردن انتقال گرماست. همان‌گونه که پیش از این اشاره شد مهمترین محدودیت فرایندهای پلیمر شدن، سیستم سرمایشی آنهاست. از این رو، سیستمهای اختلاط باید به‌گونه‌ای طراحی شوند که علاوه بر ایجاد اختلاط تا حد لازم، نیاز سرمایشی راکتور را نیز تأمین کنند. در اصل، اختلاط فصل مشترک بخشهای آماده‌سازی و واکنش پلیمر شدن قلمداد می‌شود.

پلیمر شدن

دومین مرحله فرایند پلیمر شدن، خود واکنش پلیمر شدن را در برمی‌گیرد. واکنشهای پلیمر شدن، واکنشهای زنجیری پیچیده‌ای می‌باشند که در محیطهای همگن یا ناهمگن و معمولاً در فاز مایع رخ می‌دهند. افزایش گرانیوی سیستمهای همگن در طی واکنش پلیمر شدن مشکلات متعددی را در زمینه مهندسی این فرایندها به‌بار آورده است. افزایش گرانیوی به‌شدت بر سینتیک واکنش اثر می‌گذارد و انتقال گرما، جرم و گشتاور و همچنین کیفیت اختلاط و در نتیجه زمان اقامت مؤثر در فرایندهای پیوسته را متأثر می‌سازد.

در واکنشهای پلیمر شدن همواره مقدار قابل توجهی انرژی آزاد می‌شود که باید از طریق سیستم سرمایشی راکتور جذب گردد. به‌هنگام وقوع اثر ژل و در نتیجه افزایش مقدار انرژی آزاد شده که مقارن با کاهش ضریب انتقال گرمای سیستم به‌واسطه افزایش گرانیوی است، سیستم سرمایشی راکتور باید قادر به جذب گرمای آزاد شده باشد علاوه بر توان



شکل ۶- نقش اثر ژل بر مقدار انرژی آزاد شده در پلیمر شدن متبل متاکریلات

معنای خاص به‌بحث درباره علوم مهندسی مؤثر در طراحی، کنترل و عملکرد راکتورهای پلیمر شدن و سیستمهای گرمایشی و سرمایشی مرتبط با آن می‌پردازد. در حالی که در معنای عام دامنه وسیعتری را می‌پوشاند و علاوه بر بخش واکنشهای پلیمر شدن، سایر بخشهای فرایندهای پلیمر شدن را نیز در برمی‌گیرد.

بر طبق آنچه که پیرامون تکنولوژیهای متنوع تولید پلیمرها ارائه شده، فرایندهای پلیمر شدن به‌طور عمومی دارای سه بخش زیر می‌باشند [6]:

- آماده‌سازی
- پلیمر شدن
- بازیابی و خالص‌سازی

آماده سازی

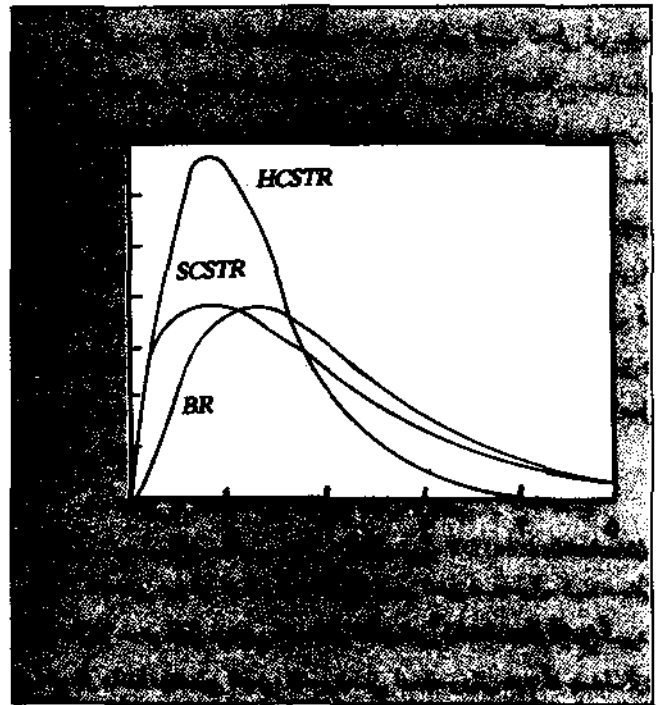
نخستین بخش شامل خالص‌سازی و اختلاط واکنش دهنده‌هاست. از آنجا که تنها وجود مقدار کمی ناخالصی یا عوامل انتقال زنجیر و بازدارنده به‌شدت واکنش پلیمر شدن و توزیع وزن مولکولی پلیمر را متأثر می‌سازد، خالص‌سازی مواد اولیه اهمیتی به‌سزادر فرایندهای پلیمر شدن دارد.

اختلاط بخش مهم مرحله آماده‌سازی را تشکیل می‌دهد. مهمترین فرایندهای اختلاط که در تکنولوژیهای مستوع پلیمر شدن مشاهده

سرمایشی جداره راکتور، از مبردها و مبدل‌های خارجی و لوله‌های ماریپیچی نیز در صورت نیاز برای جذب گرما استفاده می‌کنند [8].

طراحی راکتورهای پلیمر شدن از راکتورهای معمولی بسیار پیچیده‌تر است. نوع و شرایط عملیاتی راکتورها بر مشخصه‌های پلیمرها چون توزیع وزن مولکولی و درجه شاخه‌ای شدن اثر می‌گذارد. باریکترین توزیع وزن مولکولی در راکتورهایی که به‌طور پیوسته ایده‌آل هم زده می‌شوند، HCSTR (ideal continuous stirred tank reactor) بدست می‌آید. بعد از آن راکتورهای ناپیوسته، BR (batch reactor) و لوله‌ای، PFTR (plug flow tubular reactor) در درجه دوم اهمیت قرار می‌گیرند. راکتورهایی که به‌طور پیوسته غیر ایده‌آل، (segregated continuous stirred tank reactor) SCSTR، هم زده می‌شوند، وسیعترین توزیع وزن مولکولی را تولید می‌کنند (شکل ۷).

انتخاب نوع راکتور تنها بر اساس ویژگی‌های محصول پلیمر موردنظر همواره مقنن نیست. چه بسیاری از روش‌های پلیمر شدن به علت محدودیت‌های فنی در تمام راکتورها قابل اجرا نیست. به عنوان مثال در پلیمر شدن تعلیقی که پراکندگی و تعلیق قطره‌ها و دانم‌ها به وسیله تأثیر همزمان نیروی برشی پروانه و عوامل تثبیت کننده انجام می‌گیرد، استفاده از راکتورهای پیوسته در حال حاضر مقنن نیست. اشاره می‌شود که امروزه پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه پایدار کردن تعلیق‌ها از راه آشفتگی جریان انجام می‌شود. این محدودیت در مورد پلیمر شدن امولسیون وجود ندارد، زیرا پایداری امولسیون‌ها تنها به واسطه وجود امولسیون



شکل ۷ - مقایسه توزیع وزن مولکولی پلیمر در راکتورهای مختلف [8]

کننده‌هاست و اختلاط نقش قابل توجهی در آن ندارد. جدول ۱ انواع راکتورهای قابل استفاده در فرایندهای پلیمر شدن صنعتی را نشان می‌دهد [9].

عوامل متعددی بر سینتیک واکنش‌های پلیمر شدن اثر می‌گذارد. برای مثال، اگر وزن مولکولی پلیمر به وسیله واکنش‌های پایانی کنترل شود، هر چه مقدار آغازگر بیشتر باشد، وزن مولکولی پلیمر تولیدی کمتر می‌شود. در نتیجه سرعت آزاد شدن گرما نیز افزایش می‌یابد. افزایش دما نیز در همین راستا عمل می‌کند. انتخاب مناسب برنامه زمانبندی دما و مقدار اولیه آغازگر و همچنین افزایش احتمالی آغازگر، حلال، مونومر یا عوامل انتقال زنجیر طی واکنش از جمله طرح‌هایی است که در چهارچوب «بهینه‌سازی واکنش‌های پلیمر شدن» قابل پیگیری است. دستیابی به حداقل زمان واکنش برای رسیدن به محصولی با ویژگی‌های موردنظر، هدف نهایی بهینه‌سازی است. بهینه‌سازی سینتیک واکنش‌های پلیمر شدن یکی از رکن‌های مهم طراحی راکتورهای پلیمر شدن است.

کنترل واکنش‌های پلیمر شدن به علت حجم قابل توجه انرژی آزاد شده و تغییر توان جذب گرمای سیستم با پیشرفت واکنش، نسبتاً دشوار است. متأسفانه به علت نبود دستگاه‌های اندازه‌گیری دقیق که قادر به نمایش تغییر حالت‌های مخلوط در حال واکنش باشد، عموماً واکنش‌های پلیمر شدن توسط نظارت بر دمای سیال سردکننده درون جداره راکتور کنترل می‌شود. برای مقابله با تغییر رفتار گرمایی سیستم، از کنترل کننده‌های تطبیقی (adaptive) که در آن پارامترهای کنترل با زمان تغییر می‌کند، استفاده می‌شود. کاربرد کنترل کننده‌های مرکب (cascade) نیز در سیستم‌های پلیمر شدن حساس بسیار متداول است. انتخاب سیستم کنترل مناسب برای راکتورهای پلیمر شدن، یکی از فعالیت‌های مهم در چهارچوب مهندسی واکنش‌های پلیمری است.

ایمنی و پایداری راکتورهای پلیمر شدن به ویژه در مواردی که گرمای واکنش قابل توجه و ابعاد راکتور بزرگ باشد، از اهمیت خاصی برخوردار است. سیستم ایمنی راکتور به ویژه در شرایط بحرانی که سرعت واکنش به واسطه وقوع اثر زل زیاد می‌شود و ضریب انتقال گرما نیز به دلیل افزایش گرانی و چسبندگی پلیمر به سطوح انتقال گرما کاهش می‌یابد، باید مورد آزمایش قرار گیرد.

به واسطه چسبندگی پلیمر به سطوح داخلی راکتور، انتخاب جنس مناسب برای راکتور نیز در کارایی سیستم‌های پلیمر شدن مؤثر است. فولاد شیشه‌پوش چسبندگی پلیمرها را تا حدودی کاهش می‌دهد، ولی به علت ضریب انتقال گرمای کم شیشه توان جذب گرمایی سیستم نیز به شدت سقوط می‌کند. به تازگی روش خاصی برای صیقل دادن فولاد (electropolishing) ابداع شده است که علاوه بر کاهش چسبندگی، اثر منفی بر ضریب انتقال گرمای سیستم ندارد.

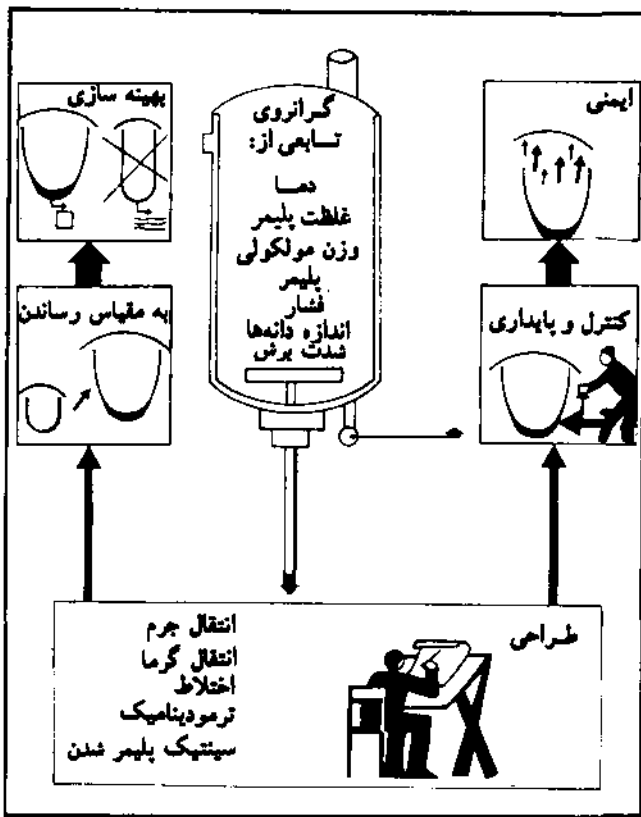
به مقیاس رساندن (scaleup) در سیستمهای پلیمر شدن به علت ایدهآل نبودن آنها، نسبتاً پیچیده است. به عنوان مثال، با افزایش ظرفیت راکتور در سیستمهای پلیمر شدن پراکندگی (dispersion) و در نتیجه بزرگ شدن ابعاد پره همزن، فاصله بین حداکثر نیروی برشی در مجاورت پره با حداقل نیروی برشی در نزدیکی سطوح دیواره راکتور افزایش می‌یابد، در حالی که توزیع متوسط شدت برش در راکتور کاهش می‌یابد. این امر در اندازه متوسط و توزیع قطرات پراکنده شده نسبت به مدل کوچک تغییراتی ایجاد می‌کند که خفگی شدن آن تنها از راه شناسایی محیطهای پراکندگی ممکن است. به مقیاس رساندن در سیستمهای پلیمر شدن یکی از دشوارترین بخشهای مهندسی پلیمر شدن است.

جدول ۱ - فرایندهای پلیمر شدن و راکتورهای متداول در صنعت [9]

		راکتور				
		بازو	مخلوط	تعلیق	امولسیون	مخلوط (الف)
		مخلوط	رسوبی	تعلیق	امولسیون	مخلوط (الف)
روش تولید	مخلوط	x	x	x	x	x
	رسوبی					x
روش واکنش	تعلیق				x	x
	امولسیون	x	x		x	x
روش واکنش	مخلوط (الف)					x
	رسوبی (ب)	x	x	x		x
	تراکمی مخلوط یا مذاب			x	x	x
روش واکنش	تراکمی بین سطحی					x
	تراکمی فاز جامد			x		x

الف) پلیمر شدن است که در آن پلیمر تولیدی در مخلوط واکنش اولیه محلول باشد بنابراین پلیمر شدن جرمی و محلول را در بر می‌گیرد.
ب) پلیمر شدن است که در آن پلیمر تولیدی در مخلوط واکنش اولیه، مونومر یا مونومر + حلال، محلول نیست و رسوب می‌کند.

مهندسی پلیمر شدن مستلزم آگاهی دقیق از جزئیات پدیده‌هایی می‌باشد که در درون راکتور در حال انجام است. در نتیجه سینتیک، انتقال جرم و گرما و اندازه حرکت که از جمله اجزای ذاتی واکنشهای پلیمر شدن می‌باشند، باید به طور دقیق مورد مطالعه و بررسی قرار گیرند. شکل ۸ نموداری از مهندسی پلیمر شدن و تأثیر متقابل ویژگی اصلی فرایندهای پلیمر شدن، یعنی افزایش گرانی را بر مبنای طراحی راکتورهای پلیمر شدن نشان می‌دهد.



شکل ۸ - نموداری از مبنای طراحی راکتورهای پلیمر شدن و علوم مهندسی مربوط

بازایی و خالص‌سازی

آخرین مرحله فرایندهای پلیمر شدن بازایی است که طی آن پلیمر به درجه خلوص و حالت فیزیکی مورد نظر می‌رسد. اصطلاح بازایی پلیمرها عموماً شامل تمام عملیات واحد لازم برای جداسازی پلیمر از مخلوط واکنش پلیمر شدن و رساندن آن به درجه خلوص مطلوب است. این بازایی، جداسازی مونومرهای واکنش ندادده و حلال و همچنین جداسازی پلیمر از آب (در سیستمهای ناهمگن تعلیقی و امولسیون) و خشک کردن را در بر می‌گیرد. انتقال پلیمرها یا محلولهای پلیمری، که مستلزم شناسایی رفتار جریانه‌های غیر نیوتنی پلیمرهاست، نیز در چهارچوب مرحله سوم فرایندهای پلیمر شدن طبقه‌بندی می‌شود. در اصل، دو روش خالص‌سازی وجود دارد:

— تبخیر یا جداسازی مقادیر قابل توجهی از ناخالصیها

— جداسازی مقادیر جزئی ناخالصیها، DV (devolatization) نخستین روش در فرایندهای پلیمر شدن محلول، که مستلزم جداسازی حجم قابل توجهی از حلال است، مورد استفاده قرار می‌گیرد و بیشتر در دامنه مهندسی شیمی تفسیر شدنی است. روش دوم که جداسازی مواد فرار، DV ، نام دارد، یکی از ملحقات مهندسی پلیمر شدن شمرده می‌شود. از آنجا که عملیات خالص‌سازی DV مستلزم جداسازی مقدار

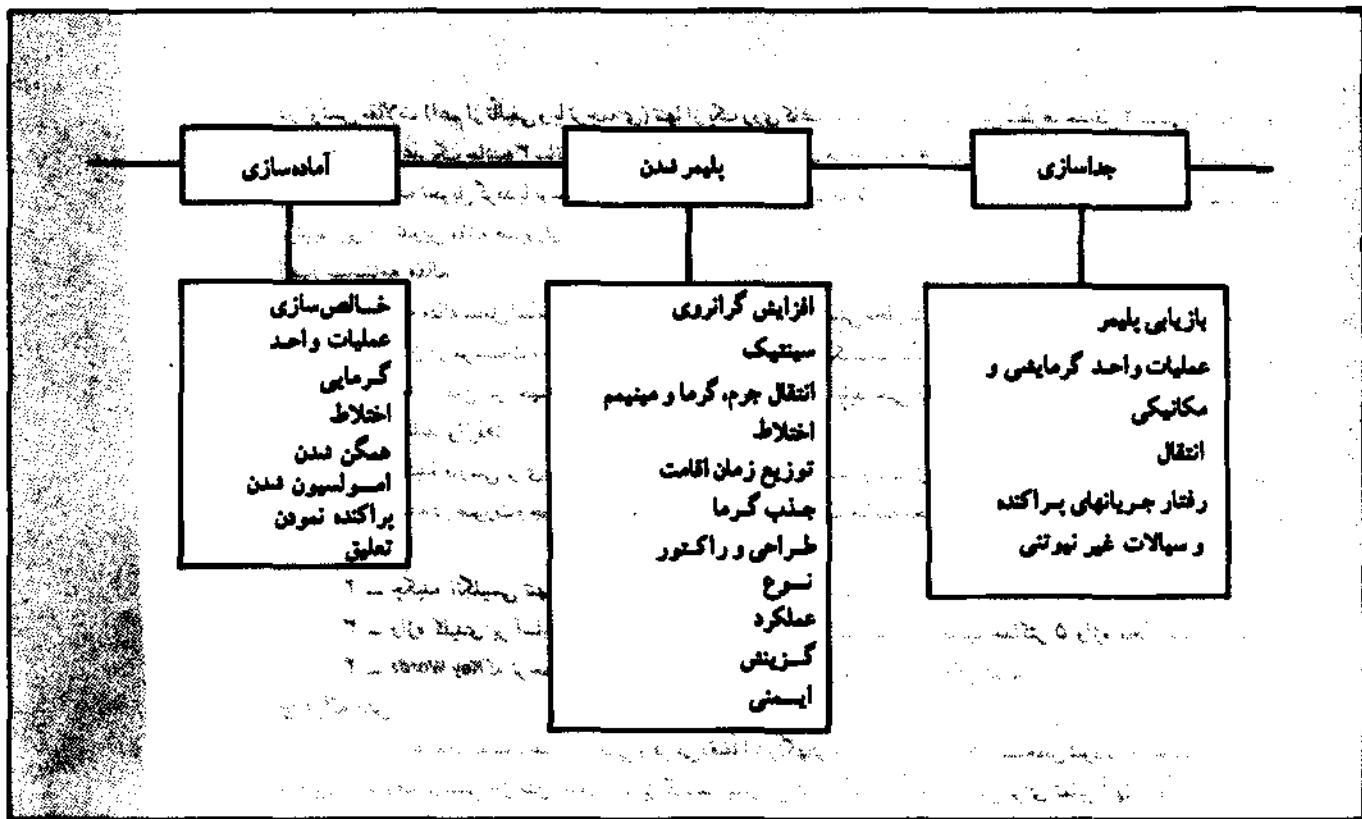
REFERENCES

- [1] George Odian, Principles of Polymerization, (1981).
- [2] Alfred Rudin, The Element of Polymer Science and Engineering, (1982).
- [3] Ferdinand Rodriguez, Principles of Polymer Systems, (1983).
- [4] Heinz Gerrens, Ullmanns Encyklopädie der Technishe Chemic, Polymerisationstechnik, Volume 19, (1980).
- [5] Biesenberger, J.A and Sebastian, D.H, Principles of Polymerization Engineering, (1983).
- [6] Reichert, K.H., Moritz, H.U., Comprehensive Polymer Science, Polymer Reaction Engineering, Volume 3, (1989).

نسبتاً کم ناخالصیها از پلیمرهاست، می‌توان عملیات DV را در همان دستگاههای مکانیکی دانه‌ساز (نظیر اکسترودرها) انجام داد. در این صورت باید تدابیر لازم جهت تبخیر مواد فرار در طراحی اکسترودرها در نظر گرفته شود.

نتیجه‌گیری

مهندسی فرایندهای پلیمر شدن از سه مرحله آماده‌سازی، پلیمر شدن و جداسازی تشکیل می‌شود که رئوس برگزیده علوم مهندسی مربوط به هر یک از این سه مرحله مطابق با آنچه که گفته شد، در شکل ۹ آمده است. در این مقاله تصویری گویا و در عین حال فشرده از علوم مهندسی به کار رفته در طراحی فرایندهای پلیمر شدن ارائه شد.



شکل ۹ - بخشهای مختلف فرایندهای پلیمر شدن و برخی از دیدگاههای مهندسی آن [6]

- [7] Ray, W.H., Current Problems in Polymerization Reaction Engineering, University of Wisconsin, Department of Chemical Engineering, (1983).
- [8] Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Polymerization Procedure, Industrial, (1987).
- [9] Heins Gerrens, How to Select Polymerization Reactors, Chem Tech, P 380, June (1982).



* در اصل، جایگاه سنتی دستگاههای دانه‌ساز یا سایر دستگاههای شکل‌دهی از پلیمر شدن جداست. هرچند که معمولاً در انتهای خط تولید واحدهای پلیمر شدن از اکسترودرها برای دانه‌بندی و اختلاط با افزودنیهای موردنظر استفاده می‌شود. بهر حال در صورت استفاده از اکسترودرها برای عملیات خالص‌سازی، به طور غیرمستقیم فصل مشترکی بین اکسترودرها و مهندسی فرایندهای پلیمر شدن به وجود می‌آید.