



کنترل توزیع اندازه دانه‌های پلی استیرن در پلیمر شدن تعلیقی

محبوبه سعیدی*، سهیلا محبعلی، کبری رهبر شمس کار، محمدعلی صیادنژاد

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، صندوق پستی ۱۴۶۶۵-۱۹۹۸

دریافت: ۸۷/۲/۱۴، پذیرش: ۸۷/۷/۱۸

چکیده

فرایندهای پلیمر شدن تعلیقی برای تولید پلیمرهای دانه‌ای اهمیت ویژه‌ای دارند. یکی از عوامل مهم برای کنترل اندازه دانه‌های پلیمر در این فرایندها تغییرات کشش سطحی است. مواد فعال سطحی آنیونی نظیر سدیم دودسیل بنزن سولفونات برای ایجاد کشش سطحی مطلوب به کار می‌روند. در این پژوهش، اثر چگونگی کارکرد سدیم آلکیل بنزن سولفونات در تغییرات کشش سطحی و پیش‌بینی غلظت بهینه آن با استفاده از نمودارهای تجربی کشش سطحی مطالعه و بررسی شد. داده‌های تجربی نشان می‌دهد، برای تولید پلی استیرن انبساطی با توزیع اندازه ذرات معین، غلظت ماده فعال سطحی باید طوری تنظیم شود تا کشش سطحی در فاز آب به مقدار 64.5 mN/m برسد. نمودارهای ستونی توزیع اندازه دانه‌های پلی استیرن انبساطی بیان‌گر آن است که غلظت سدیم آلکیل بنزن سولفونات خطی پیش‌بینی شده از روی مدل تجربی با غلظت بهینه اختلاف معنی‌داری ندارد.

واژه‌های کلیدی

پلیمر شدن تعلیقی،
پلی استیرن انبساطی،
توزیع اندازه ذرات،
کشش سطحی، ماده فعال سطحی

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

saeidim@ripi.ir

To Control Bead Size Distribution in Suspension Polymerization

M. Saeidi*, S. Mohebbali, K. Rahbar Shamskar, and M.A. Sayyadnejad

Chemical and Petrochemical Division, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 14665-1998, Tehran, Iran

Received 3 May 2008; accepted 9 October 2008

Abstract

Suspension polymerization processes are significantly important in polymer bead formation. One of the important factors for bead size control in these processes is variation in surface tension. In this research, the prediction of optimum concentration of a surface active agent was investigated on the basis of the experimental surface tension diagrams. The experimental data show that the desired surface tension for a specific size distribution of expandable polystyrene beads is 64.5 mN/m . In spite of non-linear dependence of surface tension on concentration, the expandable polystyrene bead size distribution histograms indicate that the predicted concentration of sodium alkylbenzenesulfonate by the experimental model match its found optimum value.

Key Words

suspension polymerization,
expandable polystyrene,
particle size distribution,
surface tension, surfactant

(*) To whom correspondence should be addressed.

E-mail: saeidim@ripi.ir

مقدمه

فرایند پلیمر شدن تعلیقی فرایندی پیش‌رفته در تولید مواد پلیمری دانه‌ای به شمار می‌رود. این فرایند به طور گسترده برای تولید پلی‌استیرن انبساطی به کار گرفته می‌شود. در فرایند تعلیقی، پلیمر با دانه‌های کروی تشکیل می‌شود که می‌تواند بر اساس اندازه دانه‌ها خواص و در نتیجه کاربردهای متفاوتی داشته باشد [۱،۲].

پلیمر شدن تعلیقی به سامانه‌ای اطلاق می‌شود که قطره‌های ناپیوسته مونومر در فاز پیوسته آب پراکنده شده و با ساز و کار رادیکال آزاد پلیمر می‌شوند. مزیت اصلی پلیمر شدن تعلیقی در سادگی فناوری فرایند نهفته است. گر انرژی کم تعلیق و ظرفیت گرمایی زیاد آب، امکان استفاده از راکتورهای ساده و مجهز به هم‌زن را فراهم می‌کند. گرمای آزاد شده واکنش به علت گر انرژی کم در مقایسه با فرایندهای پلیمر شدن جرمی، امولسیون و در محلول به آسانی منتقل می‌شود. هم‌چنین، این فرایند مزایای دیگری مانند هزینه کم، قابلیت تغییر خواص دانه‌ها، کنترل اندازه دانه‌ها در محدوده باریک، سادگی جداسازی دانه‌ها از فاز پیوسته و مصرف افزودنی کمتر (نسبت به فرایند امولسیون) دارد. انعطاف‌پذیری فرایند تعلیقی منجر به کاربرد گسترده آن در تولیدات صنعتی و تجاری شده است. به عنوان مثال می‌توان انواع پلی‌استیرن شامل پلی‌استیرن استاندارد ضربه‌پذیر (high impact) و انبساطی را در یک راکتور تولید کرد.

فرایند پلیمر شدن تعلیقی در آب نیازمند استفاده از افزودنی‌هایی در مقیاس کم است تا از انبوهش قطره‌های مونومر و به هم چسبیدن دانه‌های پلیمر طی فرایند ممانعت شود. زیرا، قطره‌های مونومر پراکنده شده در آب از نظر ترمودینامیکی پایدار نیستند و پیوستگی قطره‌ها با توازن سامانه هم‌زن و پراکنده‌ساز کنترل می‌شود. احتمال پیوستگی و انبوهش قطره‌های مونومر محبوس شده به وسیله لایه‌های آب حاوی پراکنده‌ساز پس از برخورد بسیار کمتر از زمانی است که تنها عامل پراکنده‌ساز ساختن قطره‌ها در فاز آب، هم‌زن است. پایداری پراکندگی قطره‌های مونومر در فاز آب نیاز به لایه‌ای محافظ در حد فاصل سطح قطره‌های آلی و آب دارد تا مانع از چسبندگی سریع قطره‌ها شود. این لایه معمولاً با استفاده از مواد فعال سطحی و مواد معدنی ایجاد می‌شود [۳-۵].

مواد فعال سطحی آنیونی نظیر سدیم آلکیل بنزن سولفونات اولاً با کاهش کشش سطحی، نیروی بین مولکولی آب را تضعیف کرده و در محدوده‌ای مناسب باعث پایداری تعلیق می‌شوند. ثانیاً به دلیل ماهیت دوگانه‌ای که دارند از دنباله غیرقطبی جذب سطح قطره‌های مونومر شده و با تشکیل میسل و جذب ذرات تری کلسیم فسفات از سرقطبی، پوشش یکنواخت و نسبتاً پایداری در سطح قطره‌های مونومر ایجاد

می‌کنند که مانع از چسبیدن دانه‌ها به یک دیگر می‌شوند. به علاوه، در ایجاد دانه‌های پلیمر کروی شکل نقش موثری ایفا می‌کنند. به دلیل نفوذناپذیری پوشش ایجاد شده، واکنش پلیمر شدن به مقدار مونومر موجود در هر قطره پیش‌رفت کرده و بنابراین پلیمر در دانه‌بندی با اندازه‌های محدود تولید می‌شود.

انتخاب ماده فعال سطحی و روش کاربرد آن بخشی از دانش پلیمر شدن تعلیقی است. این مواد در کنترل اندازه دانه‌های پلیمر و هم‌چنین شکل و شفافیت دانه‌ها اثر به سزایی دارند [۶-۹]. مواد فعال سطحی و روش‌های کاربرد آنها که امکان دست‌یابی به خواص متفاوت از پلیمر را فراهم می‌کند، مورد توجه تولیدکنندگان پلیمر است.

با توجه به این نکته که ساختار شیمیایی مواد فعال سطحی تجاری معمولاً به طور دقیق مشخص نیست، ارائه روشی که بتواند هم ارزی آنها را به عنوان پراکنده‌ساز در فرایندهای پلیمر شدن تعلیقی به آسانی و با دقت کافی معین کند، حائز اهمیت است. در این پژوهش، چگونگی اثر توزیع متفاوت گروه آلکیل در سدیم آلکیل بنزن سولفونات بر کشش سطحی و به کارگیری آن به عنوان عامل فیزیکی تعیین‌کننده در پیش‌بینی غلظت مؤثر ماده فعال سطحی، بر مبنای مدل تجربی به دست آمده از تغییرات کشش سطحی، برای توزیع معینی از اندازه دانه‌های پلی‌استیرن انبساطی مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است.

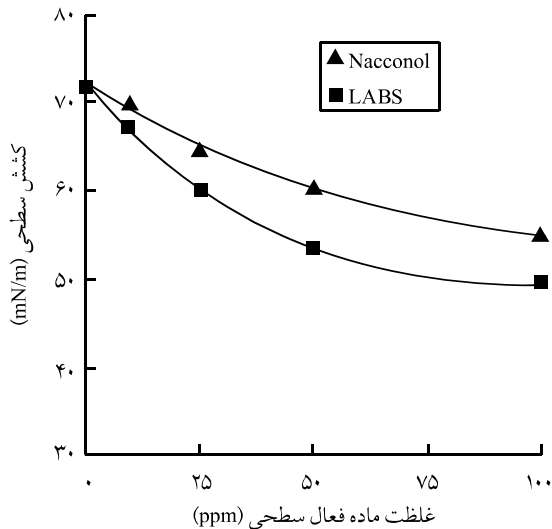
تجربی

مواد

برای انجام آزمایش‌ها از نمونه سدیم آلکیل بنزن سولفونات خطی تهیه شده در آزمایشگاه (LABS) به حالت محلول ۲۷ درصد ماده فعال و نمونه تجاری Nacconol 90G ساخت شرکت Stepan آمریکا با ۹۰ درصد ماده فعال که در فرایند پلیمر شدن تعلیقی مصرف می‌شود، استفاده شد [۱۰]. درصد خلوص هر دو نمونه به روش استاندارد اندازه‌گیری و سپس محلول‌های مورد آزمایش با غلظت‌های مورد نظر بر اساس درصد سدیم آلکیل بنزن سولفونات تهیه شد [۱۱].

دستگاه

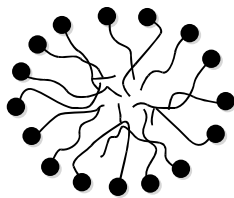
دستگاه Tensiometer مدل K9 ساخت شرکت Kruss از کشور آلمان برای اندازه‌گیری کشش سطحی به روش ASTM-D1331 به کار گرفته شد [۱۲]. آزمایش‌های کاربردی در واحد نیمه‌صنعتی پلی‌استیرن انبساطی پتروشیمی تبریز انجام شد.



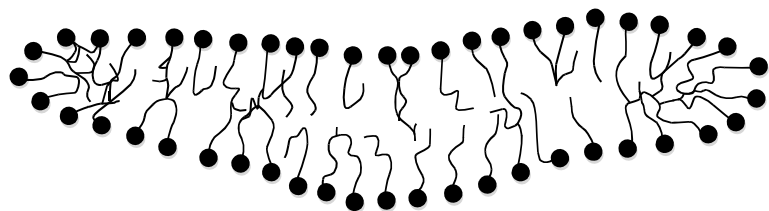
شکل ۱ - نمودار تغییرات کشش سطحی به غلظت سدیم آلکیل بنزن سولفونات.

فعال سطحی آنیونی با کاهش کشش سطحی آب، تعادلی بین این نیروها برقرار می‌کند. کاهش زیاد کشش سطحی نیز موجب تضعیف بیش از حد نیروهای بین مولکولی آب شده و آن را تا سطح نیروهای سطحی استیرن - استیرن یا کمتر می‌رساند. در این حالت نیروی وارد بر قطره‌های مونومر از طرف آب نمی‌تواند آنها را به حالت کروی نگه دارد. بررسی‌های انجام شده کشش سطحی مطلوب را برای سامانه آب - استیرن بین ۲۰ تا ۳۰ mN/m نشان می‌دهد [۱].

هم‌چنین، انجام فرایند در غلظت‌های بیش از غلظت بحرانی تشکیل میسل، باعث انباشتگی ماده فعال سطحی شده و نیروهای دافعه الکتروستاتیک سر قطبی ماده فعال سطحی منجر به تغییر شکل میسل از حالت کروی می‌شود. در شکل ۲ نمایی از این پدیده نشان داده شده است [۱۳]. قطره‌های استیرن پراکنده شده در فاز آب با پوشش سدیم آلکیل بنزن سولفونات نیز در اثر پدیده انباشتگی بار الکتروستاتیک از حالت کروی منحرف می‌شوند. احتمال به هم پیوستگی (coalescence) قطره‌های تغییر شکل یافته هنگام برخورد به علت سطح تماس بزرگ‌تر



میسل کروی



میسل میله‌ای

شکل ۲ - نمایی از اثر تجمع بارهای الکتروستاتیک و انحراف میسل از حالت کروی.

روش‌ها

ابتدا کشش سطحی هر نمونه در دمای ۲۵°C و در غلظت‌های مختلف (بر مبنای ماده فعال) اندازه‌گیری شد.

فریند پلیمر شدن در راکتوری ناپیوسته به ظرفیت تقریبی ۲۵۰ L با نمونه تجاری و LABS انجام شد. ۱۱۰ kg آب به راکتور تزریق شد. عوامل پایدارکننده تعلیق (تری کلسیم فسفات ۱/درصد وزنی کل تعلیق) و سدیم دودسیل بنزن سولفونات به راکتور اضافه شد. ۱۱۰ kg استیرن و سپس در دمای ۴۰°C آغازگر اضافه شد. دما تا ۸۸°C افزایش یافت. طی واکنش اندازه دانه‌های پلیمر کنترل می‌شد. در صورت عملکرد مناسب عوامل پایدارکننده تعلیق در شرایط ثابت، متوسط اندازه دانه‌ها نباید از ۷۲ mm بیشتر شود. پس از گذشت ۹۰ min از شروع واکنش در دمای ۸۸°C عامل گرانبوی دهنده (مشتقات سلولوز) اضافه شد تا اندازه دانه‌های پلیمر به حدود ۰/۴ mm کاهش یابد. در این مرحله نیز تا ۴ h از پیش رفت واکنش اندازه دانه‌های پلیمر ارزیابی شد. با افزایش پلی‌وینیل‌الکل و شارژ پنتان واکنش در دمای ۱۲۰°C تا ۵ h ادامه یافت. پس از خاتمه واکنش پلیمر شدن، دانه‌های پلیمر شسته و دانه بندی شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودار تغییرات کشش سطحی نسبت به غلظت ماده فعال سطحی را برای دو نمونه نشان می‌دهد. اگر چه تغییرات کشش سطحی برای هر دو نمونه به لحاظ کیفی مشابه است، ولی از نظر کمی متفاوت‌اند.

به طور کلی، کشش سطحی مایعات که به نیروهای جاذبه بین مولکولی مربوط است، باعث تشکیل قطره و اختلاط مایعات می‌شود. این پدیده ضرورت انتخاب محدوده‌ای مناسب از کشش سطحی را برای هر فرایند تعلیقی خاص توجیه می‌کند. در آب خالص نیروهای جاذبه بین مولکولی به حدی قوی است که قطره‌های استیرن قابلیت غلبه بر آن را ندارند و نمی‌توانند در فاز آب پراکنده شوند. مواد

اثر اندازه گروه آب گریز به خطی یا شاخه دار بودن گروه و این که یک، دو یا چند زنجیر در ساختار ماده فعال سطحی شرکت دارند، بستگی دارد. زیرا، نسبت سطح مقطع زنجیر آلکیل (a_c) به سطح مقطع گروه آب دوست (a_H) که نسبت انباشتگی (impact factor) نامیده می شود، نیز تعیین کننده قابلیت این مولکول ها در تشکیل لایه تک مولکولی در سطح مشترک فاز آب و قطره های آلی است [۱۷]:

$$P = a_c/a_H \quad (2)$$

توزیع زنجیر آلکیل در نمونه LABS و Nacconol 90G در محدوده C_{11} تا C_{13} با حداکثر فراوانی در C_{12} است. اختلاف در توزیع زنجیر آلکیل موجب اختلاف در مقدار جذب و نسبت انباشتگی در معادلات (۱) و (۲) دو نمونه شده و بنابراین تشکیل لایه تک مولکولی برای نمونه LABS در غلظت کمتر اتفاق می افتد.

در پژوهشی، هوپف و همکاران تابعیت اندازه ذرات پلی متیل متاکریلات را با انتخاب غلظت بیشتر از پلی وینیل استات جزئی آبکافت شده (حذف وابستگی غیرخطی کشش سطحی به غلظت) به عنوان کاهش دهنده کشش سطحی مورد بررسی قرار دادند. آنها بر اساس تحلیل ابعادی و تعیین تجربی توان ها معادله (۳) را ارائه دادند [۱۸]:

$$L_o = \frac{A\sigma_o \eta_m^{0.1} \delta_w^{0.5}}{Dn^{1.5} \eta_w^{0.6} \delta_m^{0.5}} \quad (3)$$

در این معادله، D قطر راکتور و هم زن (cm)، n دور هم زن (s^{-1})، η_w و η_m به ترتیب گرانیوی آب و مونومر ($gcm^{-3}s^{-1}$)، δ_m و δ_w چگالی آب و مونومر (gcm^{-3}) و σ کشش سطحی (gs^{-2}) است. این معادله نشان می دهد که در صورت ثابت بودن سایر عوامل، فقط در محدوده خطی از نمودار کشش سطحی نسبت به غلظت، یک رابطه خطی بین کشش سطحی و اندازه دانه ها وجود دارد. هم چنین، هوپف در پژوهش های متعدد نشان داد که این معادله برای مونومر و راکتور خاص قابل کاربرد است [۱۸].

نتایج تولید پلی استیرن انبساطی با نمونه تجارتي در واحد صنعتی به عنوان شاهد نشان می دهد که کشش سطحی مطلوب نسبت به فاز آب در دمای $25^\circ C$ برای یک توزیع معین از دانه های پلی استیرن، بین $2/5-0/3$ mm معادل $64/5$ mN/m است. این کشش سطحی که از افزایش 25 ppm نمونه تجارتي سدیم آلکیل بنزن سولفونات نسبت به فاز آب حاصل شده است، بر اساس داده های تجربی موجود در ناحیه غیرخطی نمودار کشش سطحی به غلظت قرار دارد. زیرا غلظت بحرانی تشکیل

دفاعه کمتر بیشتر است. در نتیجه قطره ها درشت تر و تعلیق ناپایدارتر می شود. شدت تغییر شکل با افزایش اندازه قطره های پلیمر و غلظت ماده فعال سطحی افزایش می یابد [۱۴].

ساز و کار جذب ماده فعال سطحی یونی روی سطح آب گریز مانند استیرن یا پلی استیرن از الگوی جذب لانگمیر پیروی می کند. بدین معنی که بیش از غلظت بحرانی تشکیل میسل، مقدار جذب ماده فعال سطحی در لایه مرزی افزایش ناچیزی دارد. بنابراین، افزایش بیشتر سدیم آلکیل بنزن سولفونات نه تنها لایه مرزی تشکیل شده روی سطح قطره های استیرن یا پلی استیرن را بهبود نمی بخشد، بلکه به دلایل مختلف باعث عدم پایداری تعلیق نیز می شود [۱۳].

افزون بر این، ساز و کارهای دیگری نیز برای ناپایداری پلیمر شدن تعلیقی استیرن در غلظت های بیشتر سدیم آلکیل بنزن سولفونات ارائه شده است. غلظت زیاد سدیم آلکیل بنزن سولفونات باعث جهت گیری نامنظم مولکول های ماده فعال سطحی روی سطح قطره ها یا دانه های پلیمر می شود. جهت گیری نامنظم مولکول های ماده فعال سطحی، نیروهای دفاعه الکتروستاتیکی اعمال شده بین ذرات تعلیق را کاهش می دهد و در نتیجه انبوهش و پیوستگی ذرات تعلیق هنگام برخورد رخ می دهد. در بررسی آزمایشگاهی روی فرایند پلیمر شدن تعلیقی پلی استیرن نشان داده شده است که قطر دانه های پلیمر حاصل با افزایش غلظت سدیم دودسیل بنزن سولفونات از نقطه ای کمینه می گذرد که این پدیده نیز به تشکیل فیلم چندلایه ای از ماده فعال سطحی نسبت داده شده است [۱۵].

بر اساس رابطه گیبس، معادله (۱)، شیب نمودار کشش سطحی نسبت به لگاریتم غلظت، مقدار جذب ماده فعال سطحی را نشان می دهد [۱۶]. در شکل (۱) نیز شیب نمودار می تواند معیاری از قدرت جذب دو نمونه باشد. نمونه LABS شیب بیشتر و در نتیجه جذب مؤثرتری را در لایه مرزی یا سطح به وجود می آورد:

$$\Gamma = - \frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (1)$$

در این معادله، Γ جذب (mol/cm^2)، γ کشش سطحی (mN/m)، R ثابت عمومی گازها، T دما برحسب کلوین و C غلظت ماده فعال سطحی برحسب مولار است.

از آنجا که گروه آب دوست در هر دو نمونه یکسان است (گروه سولفونات)، این اختلافات به اندازه و شکل گروه آلکیل در دو پراکنده ساز مربوط می شود. نحوه پراکنش و فراوانی زنجیر هیدروکربن موجب تغییر در جذب و تغییرات کشش سطحی این دو نمونه شده است.

جدول ۲ - توزیع اندازه دانه‌های پلیمر.

اندازه (mm)							نمونه
< ۰/۳	۰/۳-۰/۵	۰/۵-۰/۷	۰/۷-۱	۱-۱/۸	۱/۸-۲/۵	> ۲/۵	
۲/۶	۲۷۷	۵۵/۶	۱/۸۸	۱/۲	۰/۱	۰	LABS
۰/۵	۷	۵۵/۷	۳۶	۱/۵	۰/۱	۰	Nacconol
۱	۶/۵	۲۹/۴	۴۷/۱	۱۴/۲	۱/۳	۰/۵	Nacconol*

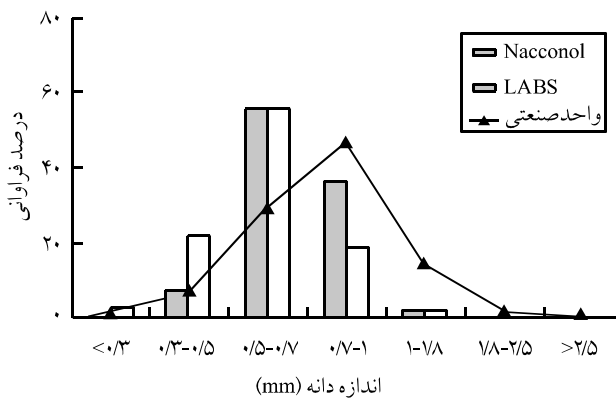
* نتایج واحد صنعتی

معادل ۲۵ ppm نمونه تجارتي محاسبه شد.

توزیع اندازه دانه‌های پلیمرهای حاصل در جدول ۲ آمده است. با توجه به شرایط هیدرودینامیکی راکتور، قطره‌های پراکنده شده استیرن قطری حدود ۰/۱ تا ۲/۰ mm دارند و طی فرایند اندازه دانه‌ها تغییر نامطلوبی نداشتند. در ابتدای واکنش، قطره‌های مونومر به آسانی در فاز آب پراکنده می‌شوند، اما با پیش رفت واکنش (۲۰ درصد تبدیل) سطح دانه‌ها چسبنده شده و قطره‌ها شامل پلیمر و مونومر هستند که در صورت برخورد، آمیختگی دانه‌ها رخ می‌دهد. مرحله چسبندگی به ویژه در فرایندهایی نظیر پلیمر شدن استیرن که پلیمر در مونومر حل می‌شود، حائز اهمیت است.

با کامل شدن واکنش و مصرف مونومر نیز دانه‌ها حالت جامد پیدا کرده و تمایل کمتری به کلوخه شدن دارند. بنابراین، طی واکنش اندازه ذرات کنترل شد و در هیچ مرحله‌ای رشد بی‌رویه دانه‌ها و چسبندگی قطره‌ها رخ نداد و تعلیق پایدار بود. نتایج بیان گر آن است که مقدار LABS مصرف شده برای پایداری تعلیق استیرن - آب کافی است.

شکل ۳ نشان می‌دهد که توزیع اندازه دانه‌های پلی‌استیرن حاصل از افزایش نمونه تجارتي و LABS اختلاف معنی داری ندارد. غلظت پیش بینی شده ۱۵ ppm نسبت به فاز آب از نمونه داخلی، برای توزیع



شکل ۳ - توزیع اندازه دانه‌های پلی‌استیرن انبساطی.

میسل برای سدیم دودسیل بنزن سولفونات خالص $3 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ معادل ۴۱۷ ppm است. غلظت بحرانی تشکیل میسل و خواص دیگر ماده فعال سطحی به شدت تحت تأثیر زنجیر آلکیل است، طوری که با افزایش یک گروه متیل، غلظت بحرانی تشکیل میسل نصف می‌شود [۱۳]. از این رو، تغییر کوچکی در غلظت ماده فعال سطحی می‌تواند انحراف بزرگی را در کشش سطحی و فرایند جذب سدیم آلکیل بنزن سولفونات در لایه مرزی و در نتیجه در توزیع اندازه ذرات پلی‌استیرن و پایداری تعلیق ایجاد کند.

این اطلاعات اهمیت شیوه محاسبه غلظت بهینه پراکنده ساز را نشان می‌دهد. بنابراین، برای محاسبه دقیق غلظت بهینه LABS معادلات (۴) و (۵) مربوط به تغییرات کشش سطحی $Y \text{ (mN/m)}$ نسبت به غلظت ماده فعال سطحی $x \text{ (ppm)}$ در فاز آب به ترتیب برای نمونه‌های تجارتي و LABS داخلی با ضریب هم‌بستگی بزرگ‌تر از ۰/۹۹ از داده‌های جدول ۱ به دست آمد.

از جنبه نظری یا به بیان ریاضی ضریب هم‌بستگی زیاد مؤید این نکته است که غلظت محاسبه شده از روی این معادلات اختلاف جزئی با مقادیر تجربی بهینه دارد. به بیان دیگر این معادلات برای پیش بینی غلظت مؤثر از نمونه‌های تجارتي سدیم آلکیل بنزن سولفونات با توزیع متفاوت گروه‌های آلکیل از دقت کافی برخوردار هستند:

$$Y_{\text{Nacconol}} = 0.0015x^2 - 0.3255x + 72.362 \quad (4)$$

$$(R^2 = 0.9936)$$

$$Y_{\text{LABS}} = 0.0013x^2 - 0.5337x + 71.939 \quad (5)$$

$$(R^2 = 0.9988)$$

به کمک معادله‌های بالا، غلظت بهینه نمونه تهیه شده (LABS) ۱۵ ppm

جدول ۱ - مقادیر کشش سطحی در نمونه‌های سدیم آلکیل بنزن سولفونات داخلی و خارجی در 25°C .

کشش سطحی (mN/m)		غلظت (ppm)
Nacconol 90G	LABS	
۷۲/۰	۷۲/۰	۰
۷۰/۱	۶۷/۱	۱۰
۶۴/۵	۶۰/۰	۲۵
۶۰/۰	۵۲/۳	۵۰
۵۴/۷	۴۹/۴	۱۰۰

تعلیق در فرایندهای پلیمرشدن تعلیقی باید به دقت معین شود. در پلیمرشدن تعلیقی استیرن برای تولید پلی‌استیرن انبساطی دانه‌ای، کشش سطحی مطلوب آب - استیرن در محدوده ۲۰ تا ۳۰ mN/m قرار می‌گیرد که با افزایش سدیم آلکیل بنزن سولفونات تنظیم می‌شود. کشش سطحی لازم برای فرایند مورد بررسی در فاز آب ۶۴/۵ mN/m محاسبه شد.

غلظت بهینه سدیم آلکیل بنزن سولفونات مورد نیاز برای ایجاد کشش سطحی معین، از معادله تغییرات کشش سطحی نسبت به غلظت ماده فعال سطحی در فاز آب در دمای ۲۵°C با دقت زیادی پیش‌بینی می‌شود. ضریب هم‌بستگی معادلات به دست آمده بزرگ‌تر از ۰/۹۹ است. پلی‌استیرن انبساطی دانه‌ای با توزیع اندازه ذرات ۰/۳ تا ۲/۵ mm با حداکثر فراوانی در ۰/۷-۰/۵ mm با انحراف کمتر از ۰/۲ درصد نسبت به نمونه شاهد به دست آمد. با این مدل مقدار غلظت بهینه مواد فعال سطحی آنیونی تجارتي با ساختارهای شیمیایی مختلف و ناشناخته به عنوان عامل پایدار کننده تعلیق به آسانی و با دقت زیاد معین می‌شود.

اندازه دانه‌های پلی‌استیرن انبساطی در محدوده ۰/۳ تا ۲/۵ mm با حداکثر فراوانی در ۰/۷-۰/۵ mm (دوبار تکرار) با پلی‌استیرن حاصل از افزایش ۲۵ ppm از نمونه تجارتي (با تکرارپذیری زیاد به عنوان شاهد) مطابقت دارد. دو نمونه LABS و تجارتي به دلیل تفاوت در توزیع زنجیر آلکیل C₁₃-C₁₁، غلظت‌های متفاوتی کارایی بهینه خود را نشان می‌دهند. بنابراین، از روی معادله‌های تجربی تغییرات کشش سطحی نسبت به غلظت ماده فعال سطحی در فاز آب در دمای ۲۵°C با دقت زیادی می‌توان غلظت مؤثر را برای ماده فعال سطحی آنیونی محاسبه کرد. با توجه به مقیاس آزمایش‌های انجام شده، اختلاف در فراوانی اندازه دانه‌های ۰/۳-۰/۵ و ۰/۷-۱/۰ که بیان‌گر ریزتر شدن دانه‌های پلیمر در حضور LABS داخلی و در حد خطای آزمایش است. حداکثر فراوانی توزیع اندازه دانه‌ها برای محصول واحد صنعتی در همان شرایط با نمونه تجارتي در اندازه ذرات بزرگ‌تر ظاهر شده است که می‌تواند به سایر عوامل فرایند هم‌چون قطر راکتور و هم‌زن نسبت داده شود.

نتیجه‌گیری

کشش سطحی به عنوان عاملی مؤثر در کنترل اندازه ذرات و پایداری

مراجع

1. Reese D. and Leithaeuser H., Process For Producing Styrene Polymers with Narrow Particle Size Distribution, *US Pat.*, 5,086,079, 1992.
2. Svec P., Rosik L., Horak Z., and Vecerka F., *Styrene-Based Plastics and Their Modification*, Ellis Horwood, New York, 49-52, 1990.
3. Wright H.A., Process for Bead Size Control in Vinyl Aromatic Suspension Polymerization Using Sodium Polystyrene-Sulphonate, *US Pat.*, 4,500,692, 1985.
4. Kireev V.V., Sharshakova Y.V., Klochokov A.N., and Savelyanov V.P., Dynamics of Development of Particle Size Distribution during Styrene Suspension Polymerization, *Polym. Sci., Series B*, **48**, 123-126, 2006.
5. Wolters D., Meyer-Zalkaw W., and Banaermann F., Suspension Polymerization of Styrene with Pickering Emulsifier, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 94-108, 2001.
6. Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., and Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, **16**, 21-37, 1989.
7. Nordal R., Preparation of Polymer Particles, *US Pat.*, 6,559,217, 1992.
8. Hahn K., Expandable Polystyrene Particles, *US Pat.*, 5,985,943, 1999.
9. Van Zyl A.J.P., Wet-Roos D., Sanderson R.D., and Klumperman B., The Role of Surfactant in Controlling Particle Size and Stability in The Miniemulsion Polymerization of Polymeric Nanocapsules, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2717-2725, 2004.
10. www.stepan.com/en/products/product_detail.asp, available in 2 March 2008.
11. Standard Test Method for Synthetic Anionic Ingredient by Cationic Titration, Annual Book of ASTM Standard, 15.04, D 3049-89, 2000.
12. Standard Test Method for Surface and Interfacial Tension of Surface Active Agents, Annual Book of ASTM Standard, 15.04,

- D 1331-89, 2000.
13. Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., and Lindman B., *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, 2nd ed., John Wiley and sons, England, 357-387, 2002.
14. Rodrigue D., The Effect of Surfactants on Deformation of Falling Non-Newtonian Drops in a Newtonian Liquid, *The Canadian J. Chem. Eng.*, **86**, 105-109, 2008.
15. Shaghghi S. and Mahdavian A.R., The Effect of Sodium Dodecylbenzenesulfonate on Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, 109-115, 2006.
16. Schramm L.L., *Emulsions, Foams and Suspensions*, 1th ed., Wiley-VCH Verlag, KGaA, Weinheim, 53-100, 2005.
17. Porter M.R., *Handbook of Surfactants*, 2nd ed., Blackie, London, 24 -46, 1994.
18. Schildknecht C.E., *Polymerization Processes*, John Wiley and Sons, New York, 106-142, 1977.