

## بررسی فرآیندهای تولید

### ترپلیمر آکریلونیتریل - بوتادیان - استایرن (ABS)

#### بخش سوم: فرآیند جرمی

کیومرث جلیلی، فرهنگ عباسی\* و امیر زمانی زینلی  
 پژوهشکده مواد پلیمری، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز  
 پست الکترونیکی: f.abbasi@sut.ac.ir

#### چکیده

مزایای زیست محیطی و اقتصادی فرآیندهای پلیمریزاسیون جرمی یا توده‌ای باعث شده تا این روش همیشه جذابیت خاصی برای تولیدکنندگان داشته باشد. در مواردی که تولید پلیمر با خواص نوری بهتر مد نظر باشد، به خاطر مواد افزودنی اندک مورد نیاز و نیز عدم استفاده از حلال و آب، پلیمریزاسیون جرمی گزینه اول جهت تولید پلیمر خواهد بود. با این حال، با توجه به مشکلات فرآیندی مطرح در این روش از جمله انتقال حرارت پایین، گرانش بالای محیط پلیمریزاسیون و سختی کنترل ترکیب درصد کوپلیمر حاصل و ریختشناسی آن باعث شده تا این پلیمریزاسیون سهم اندکی را از پلیمریزاسیون پلیمرهای ABS پیوندی به خود اختصاص دهد. اما در مقابل بیشتر SAN موجود در بازارهای جهانی با استفاده از این روش تولید می‌شوند. در این مقاله فرآیندهای جرمی و جنبه‌های مختلف اقتصادی، زیست محیطی و سهولت یا پیچیدگی کنترل این نوع از فرآیندها بررسی شده است. علاوه بر این، اثرات فرآیند روی خواص فیزیکی - مکانیکی از قبیل مقاومت ضربه، براقیت و غیره نیز مورد توجه قرار می‌گیرند.

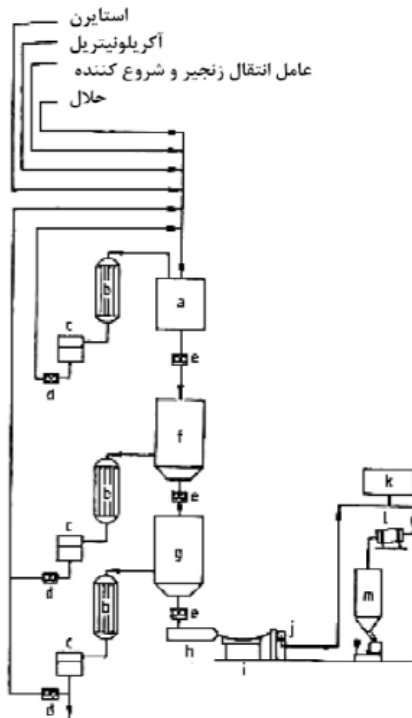
واژگان کلیدی: ABS، SAN، پلیمریزاسیون جرمی

#### مقدمه

شود. با این حال مزایای خاص زیست محیطی، انرژی مصرفی پایین و نیز امکان انجام فرآیند بصورت پیوسته باعث شده تا فرآیند جرمی یا توده‌ای پیوسته مرسوم‌ترین روش ساخت SAN باشد.

مسأله مهم در مورد فرآیند جرمی تولید پلیمرهای پیوندی ABS امکان انتخاب محدود پلیمرها برای فاز لاستیکی به جهت لزوم انحلال در فاز مونومری یا مخلوط مونومرها، ناپایداری شدید سیستم پلیمریزاسیون به خاطر وجود فاز لاستیکی به صورت امولسیون روغنی، عدم قابلیت اعمال کنترل دقیق بر اندازه ذرات فاز لاستیکی و درصد پایین تبدیل نهایی در این نوع از فرآیند پلیمریزاسیون باعث شده تا این فرآیند سهم عمده‌ای در

فرآیند جرمی یا توده‌ای تولید کوپلیمرهای آکریلونیتریل - بوتادیان - استایرن (ABS) در مقایسه با دو فرآیند تعلیقی و امولسیونی، کاربرد کمتری در تولید کوپلیمرهای ABS داشته است. ریختشناسی سلولی مشاهده شده در این روش نشان از مشابهت پایهای این فرآیند و فرآیند تعلیقی تولید پلیمرهای ABS تا مرحله تثبیت ریخت شناسی دارد. گرانش بالای محیط پلیمریزاسیون، انتقال حرارت پایین و اختلاط دشوار در آن جهت یکنواختی در ترکیب پلیمریزه شده عواملی هستند که باعث شده تا در انتخاب این روش جهت تولید پلیمرهای ABS احتیاط



### تولید SAN توسط پلیمریزاسیون جرمی پیوسته

محصول SAN به دست آمده از فرآیند جرمی شفافیتی در خور توجه نسبت به دو فرآیند دیگر دارد. فرآیند جرمی یا توده‌ای پیوسته مرسوم‌ترین روش ساخت SAN است. استایرن و آکریلونیتریل به صورت پیوسته به یک یا چند راکتور با یا بدون حلال، مثل اتیل بنزن یا تولوئن وارد می‌شود [۱]. مونومرها تا درصد تبدیل بین ۶۰ تا ۸۰٪ در دمای بین ۸۰ تا ۱۷۰ درجه سانتیگراد با هم واکنش می‌دهند.

محلول پلیمری سپس به صورت پیوسته از راکتور تخلیه می‌گردد. در مرحله بعدی، حلال و مونومرهای تبدیل نشده به وسیله حرارت‌دهی و تقطیر تحت فشار کم خارج می‌شوند. سپس مواد فرار متراکم شده و به فرآیند پلیمریزاسیون بازگردانده می‌شوند. بعد از مرحله گاززدایی مذاب پلیمری یا سرد شده و خرد می‌شود یا به یک واحد اختلاط انتقال می‌یابد تا با لاستیک پیوند یافته آلیاژ شود. امروزه این فرآیند، فرآیند غالب برای ساخت انواع SAN شفاف تجاری است. مواد SAN که بصورت محصول نهایی فروخته می‌شوند تقریباً به طور انحصاری به وسیله روش‌های توده‌ای پیوسته تولید می‌شوند که خواص نوری برتری را نتیجه می‌دهند. همچنین، فناوری توده‌ای پیوسته از نظر هزینه بیشترین بازده و کمترین ضایعات را در میان روش‌های دیگر داراست.

اخیراً، دو آزوتروپ فرعی<sup>۱</sup> SAN‌های توده‌ای پیوسته برای رقابت با آکریلیک‌ها معرفی شده‌اند [۲]. زیرا زردی کم‌رنگ اغلب SAN‌های تجاری بدون افت سایر خواص کاهش بسیاری پیدا می‌کند. این کاهش در رنگ در اثر کاهش میزان آکریلونیتریل و تنظیم دقیق فرآیند پلیمریزاسیون برای کاهش کدورت<sup>۲</sup> و حذف آلاینده‌هاست.

کوپلیمریزاسیون جرمی پیوسته SAN، به طور مفهومی ساده بوده، اما از نظر عملی پیچیده است. این نوع کوپلیمریزاسیون می‌تواند یا از طریق حرارتی و یا از طریق کاتالیستی شروع شده و عامل انتقال زنجیر نیز ممکن است استفاده شود. حلال‌ها می‌توانند جهت کاهش گرانیوی استفاده شوند و یا این که کوپلیمریزاسیون می‌تواند در درجه تبدیل پایین (۴۰٪ تا ۷۰٪) انجام شده و به دنبال آن فرآیند فرارزدایی جهت خارج کردن حلال و مونومرهای واکنش نداده صورت بگیرد. فرآیند فرارزدایی از ۱۲۰ تا ۲۰ C° تحت خلأچ زیر ۲kPa (۹۲ psi) انجام می‌گیرد. مذاب پلیمر فرارزدایی شده به داخل یک حدیقه رشته‌ای<sup>۳</sup> تزریق شده و خشک می‌شود و بعد از خشک شدن تحت فرآیند ساچمه‌سازی قرار می‌گیرد.

شکل ۱ مثالی از ساخت SAN از طریق پلیمریزاسیون توده‌ای پیوسته را نشان می‌دهد. این فرآیند شامل خوراک‌های پیوسته به یک یا چند راکتور (a) و به دنبال آن واحدهای فرارزدایی (f و g) و گرانول‌ساز (j)

شکل ۱- فرآیند پلیمریزاسیون محلولی و توده‌ای پیوسته  
SAN [۳]، (a) راکتور؛ (b) کندانسور؛ (c) دریافت‌کننده محصول میعان؛ (d) پمپ بازگرداننده؛ (e) پمپ مذاب؛ (f) فرارزدای مرحله اول؛ (g) فرارزدای مرحله دوم؛ (h) پمپ تخلیه پیچی؛ (i) حمام آب؛ (j) گرانول‌ساز؛ (k) روان‌ساز خارجی؛ (l) غربال؛ (m) سیلو.

است. مونومرهای واکنش نداده و حلال برای حفظ درجه تبدیل و ترکیب درصد در میزان مورد نظر به راکتور بازگردانده می‌شوند [۳]. راکتور (یا راکتورها) می‌تواند از نوع جریان لوله‌ای<sup>۴</sup> یا از نوع نیمه پرکه توسط دیواره و یا مبرد خنک می‌شوند، باشد [۴]. هم‌زدن مناسب برای کنترل صحیح دما و ترکیب درصد ضروری است. دمای پلیمریزاسیون بسته به وضعیت فرآیند و این که شروع شیمیایی یا شروع حرارتی استفاده می‌شود، از ۸۰ تا ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند. درصد تبدیل از ۳۰ تا ۷۰ درصد تغییر می‌کند.

فرارزدایی معمولاً از طریق واحدهای از نوع فیلم روبشی<sup>۵</sup> یا رشته‌های ریزان<sup>۶</sup> انجام می‌شود، اما با اکسترودر فرار زدا هم می‌تواند انجام شود. برای حصول مقادیر کم بقایای مونومری مورد نیاز برای کاربردهای غذایی، فرارزدایی معمولاً در یک فرآیند دو مرحله‌ای با میزان خلاء متفاوت انجام می‌شود.

گرانروی بالای محیط کوپلیمریزاسیون، کار با مواد با گرانروی بالا، خارج‌سازی گرمای کوپلیمریزاسیون، مونومرهای واکنش نداده و حلال و

5-plug flow  
7-falling-strand

6-wiped-film

1-subazotrope  
3-strand die

2-haze  
4-pelletizer

بالتبجیه ترکیب کوپلیمر، به استثناء زمانی که عملیات در ترکیب آروتروپ انجام می‌گیرد، تغییر خواهد کرد. در نتیجه، جریان‌های مونومری افزوده شده در طول راکتور جهت نگهداری یکنواختی ترکیب کوپلیمر SAN در صورت انجام فرآیند کوپلیمریزاسیون در تبدیل بالا ضروری خواهد بود. یک سیستم ترکیبی دو مرحله‌ای متشکل از یک راکتور با مخزن همزده و به دنبال آن یک راکتور جریان-خطی نیز در این فرآیند استفاده شده است.

ادعا شده است که از طریق یک فرآیند کوپلیمریزاسیون برگشتی<sup>۶</sup> پیوسته، می‌توان بدون توجه به ضرایب فعالیت نامتناسب مونومری به یک کوپلیمری با ترکیب مشابه مونومر تزریق شده دست یافت. علاوه بر راکتورهای مختلف استفاده شده در این فرآیند پلیمریزاسیون، طرح‌های متنوعی از فرارزداها نیز مورد توجه قرار گرفته‌اند[۷].

### تولید ABS به وسیله پلیمریزاسیون توده‌ای

تولید ABS به وسیله پلیمریزاسیون توده‌ای (شکل ۳) براساس پلیمریزاسیون مخلوط استایرن-آکریلونیتریل در حضور یک پایه<sup>۷</sup> لاستیکی حل شده در فاز مونومری است [۸]. فرآیند می‌تواند به ۳ مرحله تقسیم شود:

(۱) پایه لاستیکی در مخلوط مونومری حل می‌شود.

(۲) مخلوط لاستیک-مونومر با اختلاط پیوسته پیش پلیمریزه می‌شود (تأیرد تبدیل ۱۵ الی ۳۰)

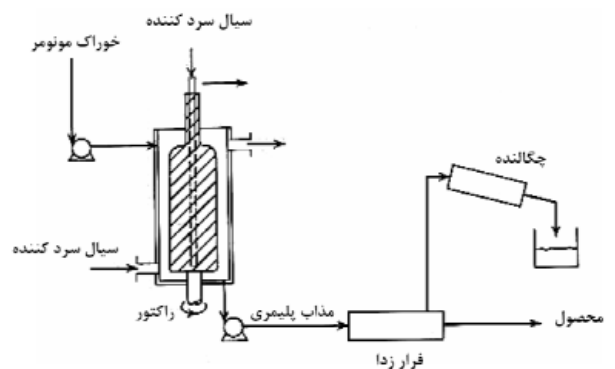
(۳) پلیمریزاسیون مخلوط پلیمر-مونومر به وسیله پلیمریزاسیون تعلیقی توده‌ای یا به وسیله پلیمریزاسیون توده‌ای پیوسته در یک مجموعه راکتور متوالی ادامه می‌یابد.

اولین مرحله در فرآیند توده‌ای ABS اساساً شبیه فرآیند تعلیقی است. شکل ۳ نشان دهنده نمودار جریان یک فرآیند توده‌ای است. لاستیک پلی بوتادی ان یا کوپلیمر بوتادی ان قابل حل در مونومر در داخل استایرن و آکریلونیتریل به همراه آغازگرها و اصلاح‌کننده‌ها حل می‌شود. این مخلوط از طریق وارونگی فازی تا حدود ۳۰٪ تبدیل و تحت شرایط برشی کافی برای جلوگیری از ایجاد پیوند عرضی لاستیک پلیمریزه می‌شود. به جای پراکنده‌سازی شربت پیش پلیمریزه شده در داخل یک محیط آبی (مثل فرآیند تعلیقی)، شربت سپس به داخل یک سری از راکتورها همراه با استایرن، آکریلونیتریل و سایر کوپلیمرها و نیز کاتالیزر، افزودنی‌ها و حلال پمپ شده [۹، ۱۰]، و در آن جا ۵۰٪ تا ۸۰٪ تبدیل صورت می‌گیرد. انواع مختلفی از این راکتورها برای پلی استایرن با مقاومت ضربه بالا و یا ABS می‌توانند استفاده شوند. فرآیندهای توده‌ای تشریح شده در کارهای ثبت شده [۱۱، ۱۲] به طور ویژه برای پلیمریزاسیون ABS طراحی شده‌اند.

نیز نگهداری یکنواخت ترکیب کوپلیمریزاسیون مستلزم طراحی ویژه تجهیزات مورد نیاز است.

دو نوع راکتور اصلی استفاده شده در فرآیند جرمی پیوسته راکتور با مخزن همزده [۵] و راکتور جریان-خطی<sup>۱</sup> است. راکتور با مخزن همزده متشکل از یک محفظه استوانه‌ای افقی با دیواره خنک‌کننده خارجی است. دو نوع از راکتورهای جریان-خطی، راکتور پیچی و راکتور برجی است.

در فرآیند جرمی پیوسته، مونومرها به طور پیوسته به داخل یک راکتور پیچی<sup>۲</sup> تزریق می‌شوند (شکل ۲) [۶]. کوپلیمریزاسیون در دمای ۱۰ C° تا میزان تبدیل ۷۳٪ در ۵۵ دقیقه انجام می‌گیرد. راکتور پیچی متشکل از دو استوانه هم‌مرکز است. مخلوط در حالی که به وسیله چرخش استوانه داخلی که دارای آج‌های هلیکال<sup>۳</sup> است به سمت بیرون منتقل می‌شود، پلیمریزه می‌شود. گرمای پلیمریزاسیون از سطح هر دو استوانه خارج می‌شود. مذاب پلیمری از داخل راکتور بیرون آمده و جهت خارج‌سازی مونومرهای واکنش ندادده در شرایط فشار پایین (۴kPa یا ۴mm Hg) و دمای بالا (۲۰ C°) به داخل یک فرارزدا تزریق می‌شود. ادعا شده که محصول نهایی محتوی کمتر از ۰/۷٪ مواد فرار بوده و نیز جهت حصول محصولاتی با کیفیت بالا و کنترل عملیاتی بهتر، استفاده از دو فرارزدا به صورت سری بهتر از یک فرارزدا واحد خواهد بود.

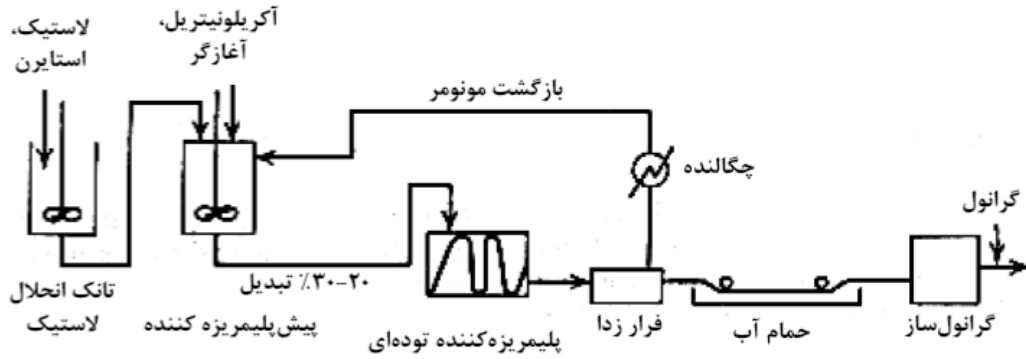


شکل ۲- فرآیند جرمی پیوسته استایرن-آکریلونیتریل [۶].

علاوه بر راکتورهای پیچی، راکتور برجی با سه منطقه دمایی جداگانه نیز مورد استفاده قرار گرفته است. منطقه بالایی دارای یک همزن خراشنده<sup>۴</sup> بوده و قسمت پایینی نیز جریان لوله‌ای<sup>۵</sup> ایجاد می‌کند. در یک راکتور با مخزن همزده که دارای اختلاط کافی است، ترکیب مذاب داخل راکتور به صورت کاملاً همگن است. بنابراین، با کار کردن در درجه تبدیل ثابت با افزایش مونومرهای سازنده کوپلیمر در مقدار و نسبت مساوی با مقدار و ترکیب کوپلیمر خارج شده، ترکیب کوپلیمر ثابت باقی خواهد ماند. با این حال، در یک راکتور جریان-خطی تبدیل در طول محور راکتور و

6-recycle copolymerization  
7-substrate

1-linear-flow reactor  
2-screw reactor  
3-helical threads  
4-scraper agitator  
5-plug flow



شکل ۳- تولید ABS با فرآیند توده‌ای [۸].

امولسیون توزیع اندازه ذره به وسیله اندازه ذره پایه پیوندزنی تعیین می‌شود، در پلیمریزاسیون توده‌ای توزیع اندازه ذره به وسیله انتخاب پایه لاستیکی و شرایط واکنش پیش پلیمریزاسیون، جدایش فازی، و شبکه‌ای شدن<sup>۱</sup> تعیین می‌شود. لاستیک بوتادی‌ان شامل حدود ۴۰٪ از واحدهای با پیکربندی ۱،۴-سیس ترجیح داده می‌شوند زیرا قابلیت تبلور ندارند و آلیاژ ABS حاصل دارای چقرمگی دمایی پایین خوبی است. به خاطر دلایل گرانبوی، محتوای لاستیک در فرآیندهای توده‌ای ABS به حدود ۲۰٪ وزنی محدود می‌شود.

مرحله پیش پلیمریزاسیون با هم‌زدن مداوم انجام می‌شود. جدایش فازی و وارونگی فازی در مدت پیش پلیمریزاسیون شروع می‌شود و اندازه، ساختار، و توزیع اندازه ذره فاز لاستیکی در زمینه رزین و بنابراین خواص محصول را تعیین می‌کند. در مرحله پیش پلیمریزاسیون شروع شده رادیکالی، در تبدیل‌های حدود ۲٪ یک امولسیون روغن در روغن<sup>۲</sup> تشکیل می‌شود. قطرات SAN عاری از مونومر در محلول لاستیک به وسیله زنجیرهای پلیمر SAN، که به صورت هم‌زمان روی لاستیک تشکیل می‌شوند، امولسیفای می‌شوند. با افزایش تشکیل SAN نسبت حجم-فاز تغییر می‌یابد. موقعی که نسبت حجم-فاز به یک می‌رسد، وارونگی فازی شروع می‌شود و سپس فاز لاستیکی در فاز SAN پراکنده می‌شود، یعنی فاز مونومری SAN-ستایرن-آکریلونیتریل فاز پیوسته می‌شود. SAN به صورت جزء داخلی<sup>۳</sup> در درون ذرات پلی بوتادی‌ان تازه تشکیل شده قرار می‌گیرد. فرآیند وارونگی فازی، که در ابتدا برگشت پذیر است، در تبدیل‌های حدود ۱۲ الی ۱۵ درصد، بسته به محتوای لاستیک محلول شروع، اختتام می‌یابد [۳].

اندازه ذره لاستیک به وسیله سه پارامتر اصلی تعیین می‌شود:

- ۱) نیروهای برشی اعمال شده در حین هم‌زدن
- ۲) نسبت گرانبوی دو فاز
- ۳) کشش بین سطحی بین دو تا فاز

راکتورهای توده‌ای به طور پیوسته در ۱۲۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و زمان اقامت ۱-۵ ساعت عمل می‌کنند. گرمای پلیمریزاسیون به وسیله خنک‌سازی تبخیری مونومرها، انتقال گرما از طریق دیواره راکتور و گرمادهی مونومرهای تازه تزریق شده خارج می‌شود. بخارات مونومری متراکم شده و به جریان خوراک مونومر بازگشت داده می‌شوند. بعد از واکنش، پلیمر به یک فرارزدا پمپ شده که در آنجا مونومرهای واکنش نداده تحت شرایط خلا و دمایی بیش از ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خارج‌سازی می‌شوند. معمولاً، در حدود ۵-۳۰٪ از جریان خوراک به صورت مونومر واکنش نداده خارج‌سازی شده و بازگشت داده می‌شود. پلیمر ABS از طریق پمپ مذاب یا اکسترودر از فرارزدا جداسازی شده و گرانول‌سازی می‌شود.

یک حلال آلی نیز ممکن است جهت کاهش گرانبوی توده پلیمرشونده به جریان خوراک افزوده شده و کنترل توده پلیمریزاسیون و نیز سرعت واکنش را تسهیل بخشد [۱۳]. این رقیق‌کننده‌ها در نسبت‌های بالغ بر ۲۰٪ خوراک استفاده شده، و در مرحله فرارزدایی بازیافت و با مونومرهای واکنش نداده بازگشت داده می‌شوند.

تعداد راکتورها می‌توانند بین ۲ و ۵ با انواع طرح و سیستم هم‌زن مختلف تغییر کنند [۱۴]. دمایی واکنش معمولاً بین ۹۰ و ۱۷۰ درجه سانتی‌گراد تغییر می‌کند. در ارتباط با فرآیند واکنش یک وارونگی فازی سیستم پلیمری دو فازی معمولاً اتفاق می‌افتد. با این روش مورفولوژی شاخص بخش‌های محبوس زمینه SAN در ذرات لاستیکی تولید می‌شود [۱۵، ۱۶].

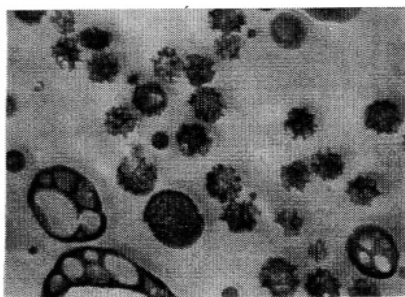
همانند فرآیند SAN جرمی، سپس محلول پلیمری از آخرین راکتور به داخل دستگاه بازیافت تخلیه می‌شود. حلال و مونومرهای واکنش نداده به وسیله حرارت دهی و تقطیر در فشار کم خارج می‌شوند و به فرآیند پلیمریزاسیون بازگردانده می‌شوند.

بر خلاف فرآیند امولسیونی هیچ‌گونه ذرات لاستیکی تشکیل شده قبلی در شروع واکنش پیوندزنی، که یک توزیع فاز الاستومری در زمینه SAN متفاوتی را نتیجه می‌دهد، موجود نیست. در پلیمریزاسیون

1-cross-linking  
2-oil-in-oil  
3-subinclusions

وارونگی فازی می‌تواند به وسیله اندازه‌گیری‌های گرانروی مشخص شود. بعد از وارونگی فازی پلیمریزاسیون تا تبدیلی در حدود ۲۵ الی ۳۰ درصد ادامه می‌یابد. گرانروی توده پلیمر شونده معمولاً به قدری بالاست که وارونگی فازی غیر قابل برگشت می‌شود.

عامل مهم بعدی که تولید ABS توسط پلیمریزاسیون توده‌ای را تحت تأثیر قرار می‌دهد، درجه پیوند خوردگی است. اختلاف در حلالیت استایرن و آکریلونیتریل در فازهای لاستیکی و ماتریس، میزان پیوند خوردگی را کاهش می‌دهد و سبب محتوای آکریلونیتریل متفاوت در لاستیک پیوندی و رزین زمینه می‌شود [۳]. جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی در اصل توسط پارامترهای فرآیند (دما، غلظت شروع کننده، حلال و عوامل انتقال زنجیر) تعیین می‌شوند. تیول‌ها به عنوان اصلاح کننده‌ها به ویژه در فاز شروع پلیمریزاسیون مؤثر هستند، عوامل انتقال زنجیر (مثل تریپنول‌ها) به خاطر ثوابت انتقال کوچکترشان فقط در تبدیل‌های بالاتر مؤثر هستند.



40 000 : 1  
200 μm  
0.8 cm

شکل ۴- ریختشناسی نمونه ABS چند کیفیتی [۱۹].

مثال‌های حالت ب شامل یک فرآیند تعلیقی لاتکس (که برای پلی استایرن مقاوم در برابر ضربه نیز استفاده می‌شود) و یک فرآیند پراکنشی توده‌ای است. هیچ یک از این‌ها تاکنون اهمیت صنعتی پیدا نکرده است. فرآیند پراکنشی توده‌ای امتیازات پلیمریزاسیون امولسیون پیوندی یک پایه لاستیکی که دارای اندازه ذره و توزیع اندازه ذره معین با یک مرحله پیوند زنی توده‌ای و یک پلیمریزاسیون SAN توده‌ای که موازی با آن اجرا می‌شود [۲۰] را ترکیب می‌کند.

مشابه فرآیند پراکنش توده‌ای، فرآیند تعلیقی لاتکسی از یک لاتکس لاستیکی تولید شده توسط پلیمریزاسیون امولسیون شروع می‌شود. سپس با افزودن مواد لازم پلیمریزاسیون تعلیقی توده‌ای متداول دنبال می‌شود [۲۱].

امتیازات عمده این دو روش به فرآیند امولسیونی عبارتند از: مرحله رسوب‌دهی وجود ندارد، آلودگی پساب کاهش می‌یابد و عوامل کمکی پلیمریزاسیون کمتری مورد نیاز است. امتیازات نسبت به فرآیند توده‌ای متداول این است که مرحله ریز کردن<sup>۳</sup> لاستیک و تولید یک محلول لاستیکی حذف می‌شود، از مرحله وارونگی فازی بحرانی اجتناب می‌شود و فرآیند به یک فرآیند توده‌ای کاهش می‌یابد.

### سایر فرایندها

پلیمریزاسیون محلولی و محلولی-رسوبی گونه‌های دیگر پلیمریزاسیون توده‌ای هستند، که هیچ کدام از این فرایندها به لحاظ صنعتی برای تولید ABS اهمیت پیدا نکرده‌اند.

پلیمریزاسیون محلولی با یک حلال یا مخلوط حلال‌ها (معمولاً حلال‌های آروماتیک مثل تولوئن یا زایلن) شروع می‌شود که در آن پایه لاستیکی در مخلوط مونومری که باید پلیمریزه شود و کوپلیمر SAN کاملاً

عامل مهم بعدی تثبیت چگالی اتصال عرضی لاستیک معین است. برای پرهیز از تشکیل ترک در داخل ذرات هنگام ادامه یافتن سفت شدن سیستم لاستیک باید به شدت شبکه‌ای شود. با توجه به این که چگالی اتصال عرضی به صورت حرارتی کنترل می‌شود، این عامل به طور عمده در مرحله گاززدایی فرآیند ABS توده‌ای پیوسته به وسیله تغییر دما و زمان اقامت تعیین می‌شود [۳]. فرایندهای تعلیقی توده‌ای و محلولی توده‌ای پیوسته هر دو برای مرحله سوم فرآیند در تولید ABS صنعتی استفاده می‌شوند [۳]. فرآیند محلولی، به خاطر هزینه‌های سرمایه‌گذاری پایین تر، فرآیند اقتصادی‌تر از فرایندهای امولسیونی و تعلیقی توده‌ای ملاحظه می‌شود.

### فرایندهای ترکیبی و آمیزه سازی

مثال‌های کمی از ترکیبات فرآیند واقعی در مرحله پلیمریزاسیون، به عنوان مثال ترکیب فرایندهای امولسیونی و تعلیقی، وجود دارند، که البته هیچ یک از آن‌ها از اهمیت تجاری زیادی برخوردار نیستند [۱۷].

دو امکان برای استفاده از فرایندهای ترکیبی در دسترس است:

الف) تک تک اجزاء بصورت جداگانه تولید می‌شوند و با هم آمیزه سازی یا استحصال نهایی می‌شوند.

ب) فرایندهای پلیمریزاسیون مختلف یکدیگر را دنبال می‌کنند و برای تولید یک محصول استفاده می‌شوند.

در نمونه‌ای از فرایندهای حالت الف لاستیک پیوندی ABS به مرحله استحصال نهایی یک فرآیند SAN توده‌ای پیوسته اضافه می‌شود. یا در فرآیندی دیگر برای به دست آوردن سیستم‌های ABS پیوندی دو کیفیت<sup>۲</sup> از حالت الف استفاده می‌شود [۳، ۱۸]. به عنوان مثال داشتن

3-chopping

1-hardening out  
2-bimodal bigraft

مورد نیاز بسیار بهره‌ور و کارآمد است. از آن جایی که استفاده از آب در این فرآیند قابل ملاحظه نیست، از این رو نیازی به عملیات خشک کردن پلیمر نیز وجود ندارد. بنابراین انرژی کمتری مصرف شده و نسبت به فرآیندهای دیگر اقتصادی تر خواهد بود.

با این حال، به خاطر توزیع زمان اقامت<sup>۳</sup> و عملیات اختلاط برگشتی<sup>۴</sup> در راکتور با مخزن هم‌زده پیوسته و نیز اختلاط جانبی در راکتور جریان-خطی، مدت زمانی جهت رسیدن به حالت پایدار لازم است. از این رو در طول عملیات راه‌اندازی و متوقف سازی، برخی محصولات نامرغوب و خارج از رده تولید خواهند شد. علاوه بر این، زمانی که انواع مختلفی از محصولات در خط تولید، تولید می‌شود، ممکن است برخی گریدهای میانی نامطلوب در طول دوره‌گذر از تغییر نوع محصول تولید بشوند.

از دیدگاه شرایط فرآیندی، بخاطر مذاب پلیمری بسیار گرانبور در فرآیند جرمی پیوسته، حصول یک اختلاط خوب و نیز خارج سازی کافی گرما بسیار مشکل خواهد بود. از این رو، به خاطر غلبه بر این مشکل، عملیات فرآیند و طراحی تجهیزات پیچیده خواهد بود. در هر دو فرآیند امولسیون و تعلیقی، ذرات پلیمر در یک محیط آبی با گرانبور پایین پراکنده و پخش شده‌اند. اختلاط و انتقال گرما نیز در این حالت یک مشکل محسوب نمی‌شود. همچنین فرآیندهای امولسیونی دارای امتیازاتی چون واکنش در دماهای پایین و درصد تبدیل بالای همزمان است.

در فرآیند توده‌ای محصولات با محتوای بقایای مونومری بسیار پایین و بنابراین مقاومت حرارتی بالا می‌تواند به دست آیند. با این حال، بازده و اوزان مولکولی محدود می‌شوند. امتیاز دیگر فرآیند توده‌ای ناشی از این واقعیت است که در این روش فرآیند کاملاً پیوسته امکان پذیر است و ذرات لاستیک پیوندی به صورت درجا، یعنی همزمان با پلیمریزاسیون SAN، تشکیل می‌شوند. بنابراین نسبت پیوند یافتگی داخلی بالاتر است و محصولات به دست آمده ارتباط سختی-استحکام ضربه در حالت شیاردار مطلوب تری را نسبت به محصولات تولید شده توسط پلیمریزاسیون امولسیونی دارند.

معایب فرآیند توده‌ای شامل انعطاف پذیری پایین محصول، پیچیدگی مکانیکی بالا، و میزان تبدیل پایین مونومر به پلیمر است. به همین دلیل بیشتر محصولات ABS تولید شده به وسیله فرآیند توده‌ای مستلزم مراحل فرارزدایی جهت خارج سازی مونومرهای باقی مانده قبل از مرحله آمیزه سازی محصول نهایی است.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله لازم می‌دانند که صمیمانه از واحد تحقیق و توسعه مجتمع پتروشیمی تبریز به خاطر حمایت مالی از انجام این مطالعه و همین طور صدور مجوز چاپ آن تشکر کنند.

محلول هست. پلیمر لاستیکی پیوند یافته شبکه‌ای شده به صورت پراکنشی از ذرات متورم تشکیل می‌شود. امتیازات این فرآیند عبارتند از: (۱) لاستیک-پهایی که فقط می‌توانند به وسیله پلیمریزاسیون محلولی یا آنهایی که در مخلوط مونومری استایرن-آکریلونیتریل نامحلول هستند نیز می‌توانند به عنوان پایه‌های پیوند استفاده شوند [۲۲].

(۲) مشکلات گرانبور همراه با پلیمریزاسیون توده‌ای با استفاده از یک حلال که به راحتی می‌تواند باز یافت شود به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد.

(۳) آلودگی پساب در مقایسه با فرآیند امولسیونی به خاطر استفاده از سیستم‌های غیر آبی کاهش می‌یابد؛ استحصال نهایی می‌تواند به وسیله یک فرآیند عاری سازی یا یک فرآیند کویلی تخییر و به دنبال آن باز یافت حلال انجام شود.

(۴) در مقایسه با فرآیند توده‌ای خالص پلیمریزاسیون می‌تواند در تجهیزات صنعتی ساده تری انجام شود.

مهمترین ایراد این روش این است که به دست آوردن همزمان اندازه ذرات لاستیکی معین و پیوند عرضی بالای پایه لاستیکی مشکل است [۳].

پلیمریزاسیون محلولی-رسوبی مشابه پلیمریزاسیون محلولی است. با افزایش تبدیل، یک غیر حلال هیدروکربنی آلیفاتیک به واکنش دهنده‌ها اضافه می‌شود به طوری که پلیمریزاسیون محلولی یک واکنش پراکنشی در تعلیق ساز<sup>۱</sup> آلی صورت می‌گیرد [۲۳]. امتیاز این فرآیند این است که محصول پلیمری می‌تواند به طور مستقیم از مخلوط حلال به وسیله غربال کردن ساده جدا سازی شود [۳].

### نتیجه گیری

هر دو کوپلیمر SAN تعلیقی و جرمی پیوسته می‌توانند به طور مستقیم برای کاربردهای قالبگیری یا اختلاط با رزین‌های دیگر از قبیل ABS جهت رقیق سازی غلظت لاستیک آن استفاده شوند به لحاظ زیست محیطی به خاطر عدم نیاز به امولسیفایرها، عوامل تعلیق، نمک‌ها و یا آب در فرآیند جرمی پیوسته، در این فرآیند مشکلات محیط زیستی و با تصفیه فاضلاب به حداقل می‌رسد. دو فرآیند دیگر نیازمند مراحل اضافی تصفیه پساب نیز هستند. به علاوه از آن جایی که کوپلیمرهای SAN تولید شده به وسیله فرآیند جرمی پیوسته شامل عوامل امولسیفایر و تعلیق ساز باقی مانده نیستند، از این رو دارای براقیت و رنگ برتر در شکل قالبگیری شده بوده و برای کاربردهایی که مستلزم درجه بالایی از شفافیت نوری هستند، ترجیح داده می‌شوند.

در فرآیند جرمی پیوسته برخلاف فرآیندهای امولسیونی و تعلیقی مقدار آب قابل توجهی مصرف نمی‌شود. این فرآیند از نظر زمان و فضای

3- residence time distribution  
4-back mixing

1-dispersant

- [1] W. Fischer and M. Baumgaertel, U. S. Pat. 5726258, (1998).
- [2] K. F. Lindsay, Modern Plastics, 67 (1), 117, (1990).
- [3] F. Ullman, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Publishers, (1999).
- [4] L. F. Carter, G. A. Latinen, U. S. 3747899, (1971).
- [5] G. A. Latinen, U. S. Pat. 3031273, (1962).
- [6] E. P. Fivel, U. S. Pat. 3141868, (1964).
- [7] G. A. Latinen and R. H. M. Simon, U. S. Pat. 3067812, (1962).
- [8] R. E. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chem. Technology, John Wiley and Sons, (2007).
- [9] R. Ostarek, H. Eichenauer, K. E. Piejko, F. Wingler and C. Wulff, U.S. Pat. 5981644, (1999).
- [10] T. Koura, R. Sugimoto, K. Kawano, M. Iwamoto, T. Ikada and S. Otsuzuki, EP810242, (1997).
- [11] W. O. Dalton, U. S. Pat. 3903199, (1975).
- [12] D. L. Cincera, W. O. Dalton, M. B. Jastrzebski and C. E. Wyman, U. S. Pat. 3903200, (1975).
- [13] N. Kydonieus, S. P. Sence, R. F. Blanks and D. E. James, U. S. Pat. 3511895, (1970).
- [14] S. Otsuzuki, M. Iwamoto, A. Nakajima, M. Takaku, H. Morita, T. Kobayashi and T. Ando, U. S. Pat. 5506304, (1996).
- [15] C. Y. Sue, R. Koch, J. E. Pace and G. R. Prince, U. S. Pat. 5414045, (1995).
- [16] C. Y. Sue, R. Koch, J. E. Pace and G. R. Prince, EP657479, (1995).
- [17] A. Chrisochoou and D. Dufour, Styrenic Copolymers, Rapra Technology LTD., (2002).
- [18] K. H. Ott, H. Rohr, G. Humme and L. Morbitzer, BE 828318, (1975).
- [19] H. Eichenauer, E. Leitz, K. E. Piejko and H. Alberts U. S. Pat. 5696204, (1997).
- [20] K. Ito, H. S. Arai, M. Ku, N. Tsuchiyama and M. Ku., U. S. Pat. 3658947, (1970).
- [21] M. John and R. A. White, U. S. 3370105, (1968).
- [22] C. L. Meredith and R. E. Barrett, U. S. 3538190, (1970).
- [23] H. Weitzel and K. Dinges, U. S. 3449471, (1969).