

شبیه‌سازی پایداری الکتروستاتیکی ذرات اولیه تشکیل شده در بسپارش تعلیقی وینیل کلراید

رضا درویشی^۱، محسن نصر اصفهانی^{۲*}، روح‌اله باقری^۳

۱- دکتری مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۳/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۳

پیام‌نگار: mnasr@cc.iut.ac.ir

چکیده

در این مطالعه پایداری الکتروستاتیکی و سرعت انباشت ذرات اولیه در غیاب عوامل معلق ساز ثانویه در بسپارش تعلیقی و توده‌ای وینیل کلراید به صورت کمی بر مبنای نظریه^۱ DLVO و مدل‌های موجود برای دو ذره کلوتیدی، شبیه سازی شده است. در غیاب عوامل معلق ساز ثانویه، ذرات اولیه PVC به واسطه بار الکتروستاتیکی منفی که روی این ذرات تشکیل می‌شود، به مقدار کمی پایدار می‌شوند. این بار منفی ناشی از دی هیدروکلریناسیون است که از واکنش انتقال زنجیری رادیکال اتم کلر به زنجیر بسپاری ناشی می‌شود. تغییرات دو کمیت "ثابت سرعت همبستگی" و "نسبت پایداری" که میزان وابستگی پایداری ذرات به قدرت یونی محیط، مقدار بار منفی و دما را نشان می‌دهند، با اندازه ذرات بررسی شده است. بنابر نتایج به دست آمده، ذرات کوچکتر با وجود برخورداری از زتا پتانسیل بیشتر، دارای سرعت بالای انباشت با ذرات بسیار بزرگ در محیط هستند. افزایش دما و عکس طول دبای نیز باعث افزایش سرعت بهم پیوستن ذرات می‌شود.

کلیدواژه‌ها: پلی (وینیل کلراید)، ذرات اولیه، پایداری الکترواستاتیکی

۱. مقدمه

چندین مرحله انتقال فیزیکی طی می‌شود. با تجزیه آغازگر، چندین بزرگ رادیکال تشکیل و این بزرگ رادیکالها با هم انباشته می‌شوند و یک هسته اولیه را در ابعاد ۱۰ تا ۲۰ نانومتر تشکیل می‌دهند. از آنجا که این هسته به شدت ناپایدار است، رشد این هسته‌ها از طریق انباشت با هسته‌های دیگر، به تشکیل ساختارهای نانو دومین‌ها منجر می‌شود [۱-۲]. در این مرحله نیز، با انباشت نانو دومین‌ها، ذرات ریز دومین و بعد از آن ذرات اولیه تشکیل می‌شوند. ذرات اولیه

بسپارش تعلیقی تکپار وینیل کلراید، چون زنجیره بسپار تشکیل شده از طریق سازوکار رادیکالی، در تکپار خودش حل نمی‌شود، به تولید ذراتی با شکل منحصر به فردی می‌انجامد [۶-۱]. در خلال بسپارش و تبدیل قطرات تکپاری به ذرات بسپاری،

* اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان
1. Deryaguin-Landau-Venvey-Overbeek

اولیه تشکیل شده، مرتبط است. به بیان دیگر، هرچه این شبکه زودتر ایجاد شود تخلخل داخلی نهایی ذره بیشتر خواهد شد. درصد تبدیل بحرانی که این شبکه سه بعدی در آن ایجاد می‌شود، تحت تأثیر شرایط بسپارش (مثلاً، دمای بسپارش، سرعت همزن، نوع و غلظت پایدارکننده‌ها، و غیره) قرار دارد. با وجود تحقیقات آزمایشگاهی بسیار زیادی که به منظور تشخیص اثر این عوامل بر تخلخل ذرات نهایی PVC انجام شده است [۹-۱۷]، مدل‌های اندکی درباره پیش‌بینی پایداری ذرات اولیه، و در نتیجه اندازه و توزیع اندازه ذرات اولیه درون قطرات PVC تدوین شده است. اخیراً مدل‌های کمی که بتواند این روند تشکیل ساختار داخلی ذرات را به شرایط بسپارش ارتباط دهد، بر مبنای معادله توازن جمعیتی (PBE) تدوین یافته‌اند [۷-۸]. در این معادله، جمعیت ذرات اولیه را می‌توان بر حسب یک تابع چگالی تعداد $(n(t,v))$ بیان کرد، که نشان دهنده تعداد ذرات در واحد حجم فاز قطره تکپاری در محدوده حجم دیفرانسیلی $(v \text{ و } v+dv)$ است. برای یک سیستم پویا که هسته‌گذاری ذرات، انباشت و رشد در آن اتفاق می‌افتد، تکامل تدریجی PSD به کمک معادله انتگرالی-دیفرانسیلی غیر خطی PBE زیر بیان می‌شود [۷-۸]:

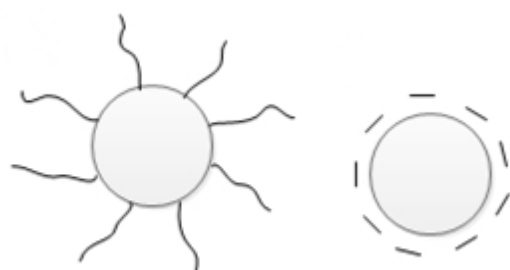
$$\frac{\partial n(t,v)}{\partial t} + \frac{\partial [G(t,x)n(t,v)]}{\partial x} + n(t,v) \frac{\partial \ln V_d(t)}{\partial t} = \delta(v-v_0)S_0(t) + \int_0^v \beta(v-u, u) n(v-u, t) du - \int_0^\infty \beta(v, u) n(v, t) n(u, t) du \quad (1)$$

که در آن $G(t,x)$ آهنگ رشد ذرات ناشی از بسپارش تکپار توری در فاز غنی از بسپار، $S_0(t)$ سرعت هسته‌گذاری اولیه ذرات اولیه با حجم v_0 ، در فاز غنی از تکپار، $\beta(v-u, u)$ کرنل آهنگ انباشت ذرات^۱ با حجم u و v و V_d حجم قطره‌ها دارای تابع زمان است. باید گفت که به دلیل نیروهای ربایشی قوی بین ذرات، جمله شکست ذرات^۲ در معادله در نظر گرفته نشده است. به طور کلی، معادله (۱) با شرط مرزی و اولیه زیر قابل حل خواهد شد:

$$n(v, 0) = 0 \quad \text{at} \quad t = 0, n(0, t) = 0 \quad \text{at} \quad v = 0$$

جمله سوم در سمت راست معادله (۱) حاکی از اثر انقباض قطره

که آخرین مرحله از انتقال‌های فیزیکی از حالت مایع تکپاری به جامد بسپاری در یک قطره در حال رشد به‌شمار می‌آید، از تکپار متورم می‌شود. رشد ذرات اولیه به دو طریق: ۱- بسپارش تکپار متورم شده، و ۲- انباشت ذرات اولیه با ذرات نانودومین کوچکتر تازه تشکیل شده، صورت می‌گیرد. رشد ذرات اولیه تا آنجا ادامه می‌یابد که جداره دو ذره اولیه مجاور در حال رشد به هم برسد [۷]. در این صورت ذرات اولیه به هم رسیده دارای نقاط اتصالی خواهند بود که در مجموع یک شبکه سه بعدی تشکیل خواهند داد. اندازه این شبکه‌های سه بعدی، تعداد ذرات اولیه تشکیل دهنده و توزیع اندازه آنها تعیین‌کننده شکل داخلی ذرات و خواص مرتبط به آن، یعنی میزان تخلخل و نیز مقدار سطح ویژه است [۷-۱۰]. ساختار شبکه سه بعدی ایجاد شده، تخلخل داخلی آن و استحکام آن، به برهمکنش‌های فضایی و الکتروستاتیکی بین ذرات اولیه (شکل (۱))، اندازه، و چگالی تعداد آنها بستگی دارد.

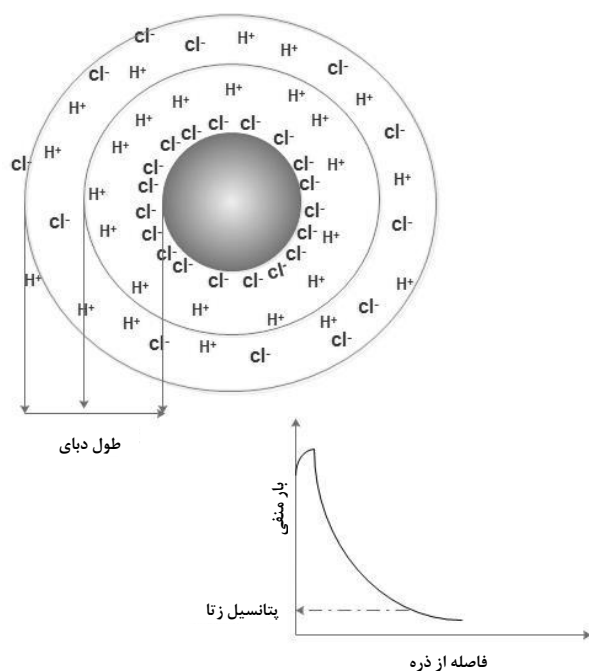


شکل ۱. ذرات اولیه پایدار شده توسط

(الف) لایه الکتروستاتیکی (ب) ممانعت فضایی.

رشد و انباشت ذرات اولیه تا زمانی که فاز تکپار به عنوان فاز جداگانه وجود دارد، ادامه می‌یابد. روند تشکیل ساختار داخلی دانه‌های PVC حاصل از بسپارش تعلیقی به طور آزمایشگاهی توسط اسمالوود [۳] بررسی شده است. از نتایج جالب این مطالعه این بود که، اگرچه بسپارهای تولید شده در شرایط مختلف (مثلاً، دما، سرعت همزن، حضور محافظ‌های کلئیدی مختلف و آغازگرها) دارای تخلخل نهایی متفاوتی‌اند، ولی اندازه و تعداد نهایی ذرات اولیه در هر شرایطی، به ترتیب، در حدود یک مقدار یکسان $1/4$ میکرومتر و $2 \times 10^{-11} \frac{1}{\text{cm}^3}$ است. نتایج تجربی اسمالوود نشان می‌دهد که تخلخل نهایی محصول قویاً به درصد تبدیلی که در آن شبکه ذرات

1. Aggregation Kernel
2. Particle Break Up



شکل ۲. مفهوم طول دبی و پتانسیل زتا در یک ذره کلئیدی.

که در آن k_B , T , μ و w_{ij} به ترتیب ثابت بولتزمن، دما، گرانی، فاز بسیار و نسبت پایداری اند. r_i شعاع ذره i ام و E_f پارامتری همسان ساز است، که به درجه اختلاط و اندازه ذرات اولیه بستگی دارد. نیک پیداست که ذرات کلئیدی که به صورت الکترواستاتیکی پایدار شده اند، مستعد انباشته های ناشی از نیروهای برشی اند. در واقع، دیویدسون و ویتنهافر [۹] نشان داده اند که ذرات اولیه PVC، که در قطرات VCM پراکنده می شوند، تحت برش انباشته می شوند. برای محاسبه W ، که از رابطه زیر محاسبه می شود:

$$w_{ij} = (r_i + r_j) \int_0^\infty \frac{\exp\left(\frac{V}{k_B T}\right)}{h^2} dh \quad (3)$$

ضروری است تا کل انرژی برهمکنش V به عنوان تابعی از فاصله بین دو ذره باردار کلئیدی به دست آید. با توجه به نظریه DLVO، کل انرژی برهمکنش به صورت مجموع نیروهای ریاضی و ندروالس، V_A و نیروهای رانشی الکترواستاتیکی، V_g ، در نظر گرفته می شود:

$$V = V_A + V_g \quad (4)$$

تکپار در بسپارش است. برای حل معادله (۱)، ابتدا باید شکل توابع سرعت رشد ذرات $G(t, x)$ ، سرعت هسته ذرات، $S_0(t)$ و کرنل سرعت تجمع ذرات، $\beta(v - u, u)$ ، تعیین شود. کپاریسیدس [۷] از این معادله برای توصیف کمی تغییرات تدریجی توزیع اندازه ذرات اولیه به تناسب زمان به عنوان تابعی از متغیرهای فرایند، مانند دما، قدرت یونی محیط و نوع و مقدار پایدارکننده فضایی بهره برده است. برای حل مدل توازن جمعیتی، ابتدا به دانستن ثابت سرعت همبستگی $\beta(v - u, u)$ بین ذرات اولیه نیاز داریم. این کمیت، به نوبه خود به نیروهای پایدارکننده فضایی^۱ و الکترواستاتیکی بستگی دارد که بر این ذرات وارد می آیند. برای درک بیشتر پایداری الکترواستاتیکی در ذرات کلئیدی، شکل (۲) ترسیم شده است. ذره در داخل سیال تکپار دارای بار سطحی منفی ناشی از واکنش آزاد شدن هیدروکلرید است. در نتیجه، این بار سطحی، در اطراف ذره، افزایش غلظت یون های با بار مخالف سطح ذره، دیده می شود. بنابراین، یک لایه اضافی از این یون ها سطح ذره را احاطه می کند و یک لایه اضافی^۲ را به دور ذره به وجود می آورد. وقتی ذره درون سیال حرکت می کند، لایه اطراف آن نیز به همراه ذره جابه جا می شود و با ذره حرکت می کند و می توان فاصله ای فرضی بین ذره و محیط سیال تصور کرد که این فاصله فرضی همان لایه مضاعفی است که ذره را دربر گرفته است. این فاصله را اصطلاحاً فاصله هیدرو دینامیکی می نامند و پتانسیلی را که در این فاصله وجود دارد، پتانسیل زتا می گویند. در واقع، پتانسیل زتا یک پارامتر برای ثبات بالقوه سیستم کلئیدی است. اگر همه ذرات داخل سوسپانسیون دارای بار منفی و یا مثبت باشند، ذرات تمایل به رانش یکدیگر دارند و گرایشی به هم انباشتگی بروز نمی دهند. گرایش ذرات همنام به راندن یکدیگر رابطه مستقیمی با پتانسیل زتا دارد. به طور کلی، مرز پایداری و ناپایداری سوسپانسیون را می توان برحسب پتانسیل زتا تعیین کرد که البته خود نیز تحت تاثیر شرایط بسپارش است [۱۸].

در مورد ذرات کلئیدی دارای بار الکتریکی، ثابت سرعت انباشت، را می توان به کمک معادله اسمالوچوسکی [۵] به دست آورد:

$$\beta_{ij} = \beta(r_i, r_j) = E_f \frac{2k_B T}{3\mu} \frac{(r_i + r_j)^2}{r_i r_j} \frac{1}{w_{ij}} \quad (2)$$

1. Coalescence
2. Steric Stabilization Forces
3. Double layer

برای یک سیستم کلئیدی معین، نیروهای ربایشی ثابت فرض می‌شوند، در حالی که نیروهای رانشی الکترواستاتیکی می‌توانند با غلظت الکتروولیت تغییر می‌کنند. عکس ضخامت الکتریکی، K ، که در محاسبه V_R ظاهر می‌شود، تأثیر غلظت الکتروولیت بر نیروهای رانشی را بیان می‌کند. عکس طول دبای، K ، بنابر تعریف عبارت است از [۴-۵]:

$$K = \sqrt{\frac{e^2 N_A}{\epsilon k_b T} \sum z_i^2 M_i} \quad (12)$$

که در آن M غلظت یون نوع i و z تعداد ظرفیت متناظر با آن یون است. به منظور محاسبه مقدار نسبت پایداری بر حسب انرژی برهمکنش کل، باید که پتانسیل سطح ذرات، و یا، بار کل ذره به عنوان تابعی از اندازه ذرات اولیه معلوم شود. در محلول‌های رقیق، که در آنها مقدار K کوچک است، سطح برشی را می‌توان با سطح ذره یکسان در نظر گرفت، بنابراین، پتانسیل ذرات را می‌توان با پتانسیل زتای ذره باردار تقریب زد [۵]:

$$\psi_{oi} = \frac{Q_i}{4\pi\epsilon r_i(1+kr_i)} \quad (13)$$

Q_i بار کل ذره و ϵ گذردی محیط (یعنی، گذردی خلاء ضرب در ثابت دی الکتریک VCM) است. ترنل^۲ و همکاران [۱۱] معادله تجربی ۱۳ را که بین شعاع ذره اولیه با بار کل ذره رابطه برقرار می‌کند برای ذرات اولیه PVC ارائه دادند:

$$Q_i = C_p r_i^p \quad (14)$$

$$C_p = 6.27 \times 10^{-18} (1.5 \times 10^{-7})^{-p} \quad (15)$$

که در آن p پارامتر مدل است و باید به صورت تجربی برآورد شود. این کمیت می‌تواند مقداری بین دو مقدار حدی ۰ تا ۲ داشته باشد. در صورتی که p مقدار حدی صفر را دارا باشد، به این معناست که تمام ذرات، مستقل از اندازه و ابعادشان، دارای بار الکتریکی یکسانی‌اند. در مطالعه حاضر، تلاش شده است که با شبیه‌سازی پایداری الکترواستاتیکی ذرات اولیه با کمک مدل‌های یادشده،

انرژی ربایش بین دو ذره کلئیدی کروی با شعاع نا برابر را می‌توان از معادله هانتز به قرار زیر محاسبه کرد:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{2r_i r_j}{H_0^2 + 2H_0(r_i + r_j)} + \frac{2r_i r_j}{H_0^2 + 2H_0(r_i + r_j) + 4r_i r_j} + \ln \left(\frac{H_0^2 + 2H_0(r_i + r_j)}{H_0^2 + 2H_0(r_i + r_j) + 4r_i r_j} \right) \right] \quad (5)$$

که در آن A ثابت هاماکر^۱ است. مقدار A برای سیستم PVC / VCM معادل $A = 5 \times 10^{-21} J$ برآورد شده است [۴]. r_i شعاع ذرات و H_0 کوتاه‌ترین فاصله بین سطوح دو ذره است. معادله (۴) را می‌توان به ازای مقادیر کوچک H_0 به صورت زیر ساده کرد:

$$V_A = -\frac{A}{6} \left[\frac{r_i r_j}{H_0(r_i + r_j)} + \frac{r_i r_j}{H_0(r_i + r_j) + 2r_i r_j} + \ln \left(\frac{H_0(r_i + r_j)}{H_0(r_i + r_j) + 2r_i r_j} \right) \right] \quad (6)$$

برای محاسبه نیروهای رانشی الکترواستاتیکی، اتویل^۲ معادله زیر را پیشنهاد داده [۱۳]:

$$V_R = \frac{4\pi\epsilon r_{ij}^2 \psi_{oi} \psi_{oj}}{H_0 + 2r_{ij}} \exp[-kH_0] \text{ for } kR_{ij} \leq 3 \quad (7)$$

$$V_R = 32\pi\epsilon r_{ij} \left(\frac{kT}{ze} \right)^2 \gamma_i \gamma_j \exp[-kH_0] \text{ for } 3 < kR_{ij} \leq 10 \quad (8)$$

که در آن:

$$\gamma_i = \tanh \left(\frac{ze\psi_{oi}}{4kT} \right) \quad (9)$$

که ψ_{oi} پتانسیل سطح ذرات است. r_{ij} شعاع موثر، یا میانگین حسابی یا عددی، و یا میانگین هماهنگ دو شعاع r_i و r_j است:

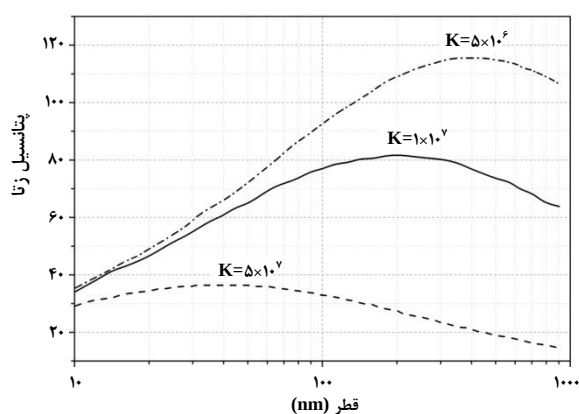
$$r_{ij} = \frac{r_i + r_j}{2} \quad (10)$$

$$r_{ij} = 2 \left(\frac{1}{r_i} + \frac{1}{r_j} \right)^{-1} \quad (11)$$

1. Hummker's Coefficient
2. Etvil

3. Törnell

هنگامی که بسپارش VCM در حضور نمک نوع چهارم کاملاً تفکیک شده (یعنی، قدرت یونی بالا)؛ (مثلاً، Bu_4NCl ، Bu_4NBF_4) صورت می‌گیرد، انباشت خوشه‌ای زود رس ذرات اولیه مشاهده می‌شود [۱۴]. آنان گزارش دادند که ذرات اولیه‌ی کوچکتری در حضور نمکها نسبت به بسپارش بدون افزودنی به دست می‌آید، که البته انباشت خوشه‌ای زودرس از ذرات اولیه کوچکتر، احتمال تشکیل یک دانه متخلخل را افزایش می‌دهد.



شکل ۴. تغییر پتانسیل سطح برحسب شعاع ذره، اثر معکوس طول دبای ($T=298\text{ K}$ و $P=1/5$).

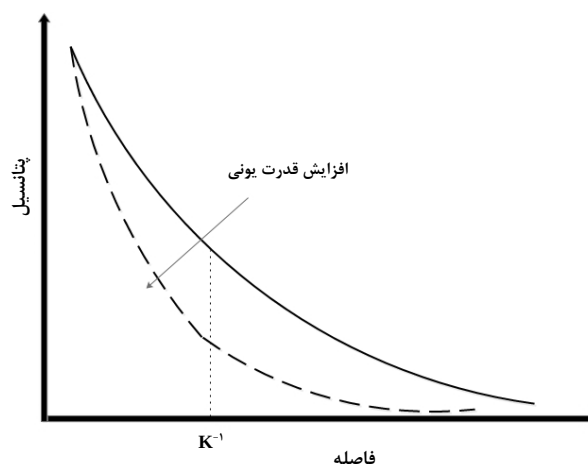
همانطور که قبلاً گفته شد، پارامتر P ، در معادله ۱۳، بین بار الکتریکی کل، Q_i ، و شعاع ذرات، r_i ، رابطه برقرار می‌شود. این پارامتر از آنجا حائز اهمیت است که در بسپارش PVC امکان اندازه‌گیری آن وجود ندارد و باید به عنوان پارامتر قابل تنظیم با داده‌های آزمایشگاهی در نظر گرفته شود. با در دست داشتن مقدار P ، می‌توان تغییرات ψ_{0i} را با اندازه ذرات اولیه رصد کرد. اثر مقدار P در معادله (۱۳) روی ψ_{0i} در شکل (۴) نشان داده شده است. به ازای $p < 1$ پتانسیل سطح با شعاع ذرات کاهش می‌یابد، در حالی که به ازای $p > 1.0$ ، پتانسیل سطح مقدار حداکثری را نشان می‌دهد، یعنی ψ_{0i} ابتدا با افزایش اندازه ذرات افزایش و سپس کاهش می‌یابد. ولی نکته بارز از این قرار است که اگر $P > 1$ ، ذرات خیلی کوچک دارای پتانسیل سطحی بالا و ذرات خیلی بزرگ دارای پتانسیل سطحی پایینتری نسبت به زمانی‌اند که $P < 1$.

در واقع، با میل کردن P به مقدار حدی ۲، بیشینه پتانسیل زتا از ذرات کوچکتر به سمت ذرات بزرگتر جابه‌جا می‌شود. در آزمایشهای

تغییرات ثابت سرعت انباشت و نیز نسبت پایداری را با تغییر شرایط بسپارش، چون دما، و استفاده از افزودنی‌های دیگر در خلال واکنش، بررسی شود. پیش‌بینی این تغییرات با شرایط بسپارش، می‌تواند در تعیین خواص ذرات نهایی PVC بخصوص تخلخل آن کمک شایانی کند.

۲. نتایج و بحث

از آنجا که مقدار درصد تبدیلی که در آن شبکه سه بعدی از ذرات اولیه ایجاد می‌شود، تحت تاثیر میزان پایداری ذرات اولیه است، ماهیت الکتروستاتیکی پایداری ذرات اولیه از طریق قابلیت محیطهای الکترولیتی در لخته کردن ذرات اولیه پایدار، به عنوان فاز پراکنده در تکپار و نیل کلراید، تعیین می‌شود. در شکل (۳) منحنی نمایش مقدار تغییرات پتانسیل سطحی ذرات را برحسب ابعاد ذرات و طول دبای مشاهده می‌کنید. بنابر شکل (۳)، پتانسیل سطح ذرات ψ_{0i} با افزایش مقدار K (یعنی کاهش طول دبای و یا افزایش قدرت یونی محیط، کاهش می‌یابد. با کاهش پتانسیل سطح، نیروهای رانشی و در نتیجه پایداری ذرات اولیه، کاهش می‌یابد.

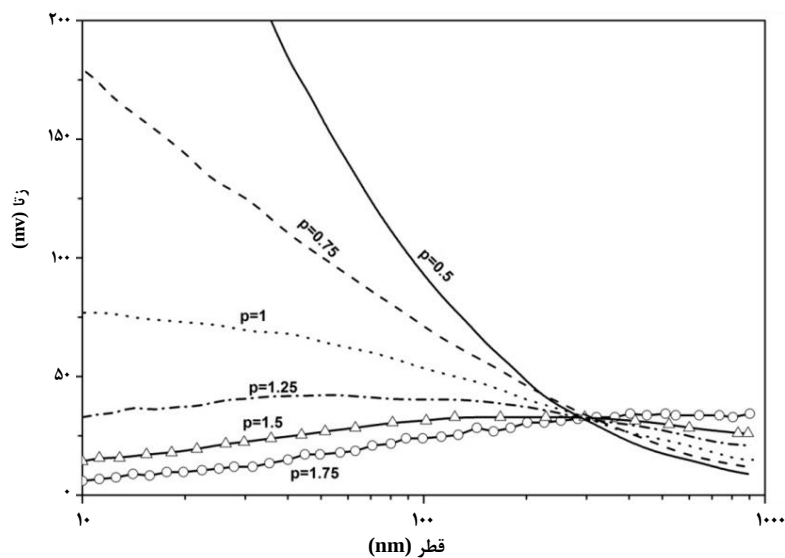


شکل ۳. تأثیر افزایش قدرت یونی بر طول دبای.

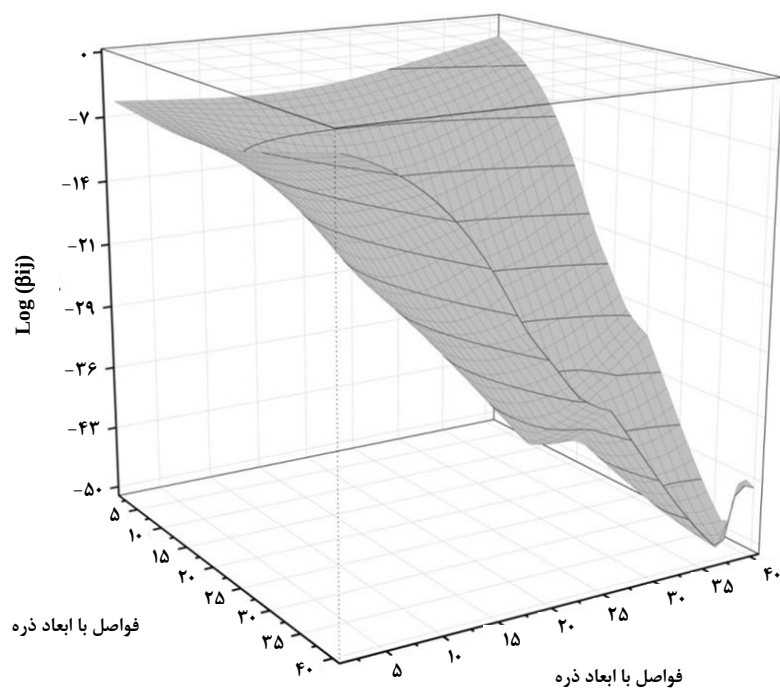
در صورتی که مقادیر دی‌هیدروکلریناسیون در PVC در خلال بسپارش افزایش یابد، مقدار یون Cl^- افزایش پیدا می‌کند و طول دبای کاهش می‌یابد و در نتیجه احتمال انباشت ذرات نیز افزایش می‌یابد و سرانجام شبکه سه بعدی ذرات اولیه ریزتر ایجاد می‌شود. این یافته در کارهای ترنل و استالو [۱۱] هم تأیید شده است.

تجربی بسپارش تعلیقی وینیل کلراید، مقدار p در حدود $1/25$ همبستگی، β_{ij} ، و به ازای دو مقدار عددی p رسم شده است. در به‌دست آمده است [۸].

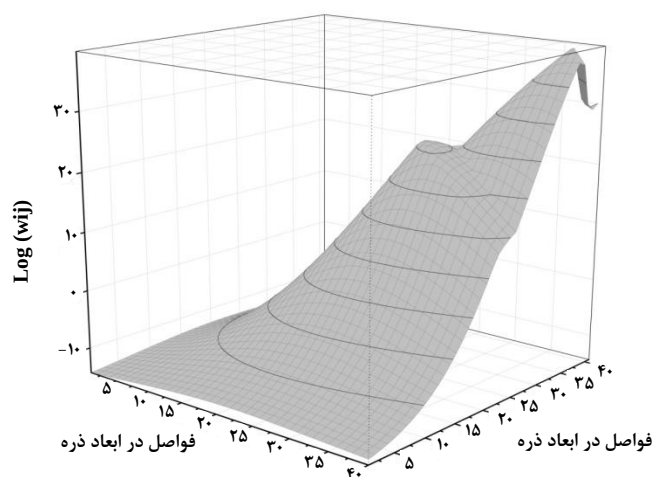
در شکل‌های (۵) تا (۸)، نسبت پایداری، W_{ij} ، و ثابت سرعت عبارت‌اند از $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$ و $T=298$.



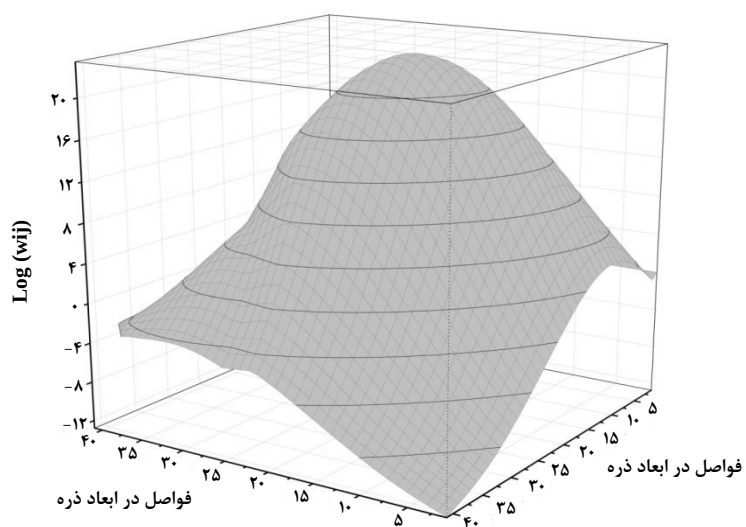
شکل ۵. تغییر پتانسیل سطح با شعاع ($T=298$ و $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$) برحسب مقادیر مختلف p .



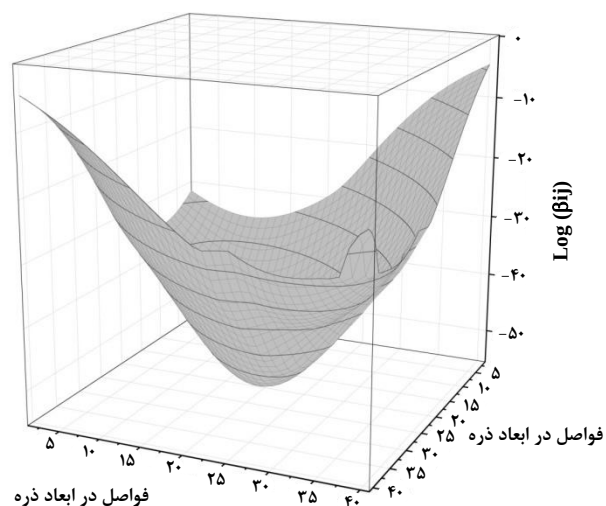
شکل ۶. تغییر نسبت پایداری بر حسب گروه‌های مختلف، که قطر ذرات از رابطه $D_{n+1} = D_n \times 2^{\frac{1}{Tq}}$ به‌دست می‌آید، در اینجا $q=2$ و $D_0=10$ ($T=298$ و $P=1/5$ و $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$).



شکل ۷. تغییر ثابت سرعت همبستگی بر حسب گروههای مختلف ($T=298$ و $P=1/5$ و $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$).



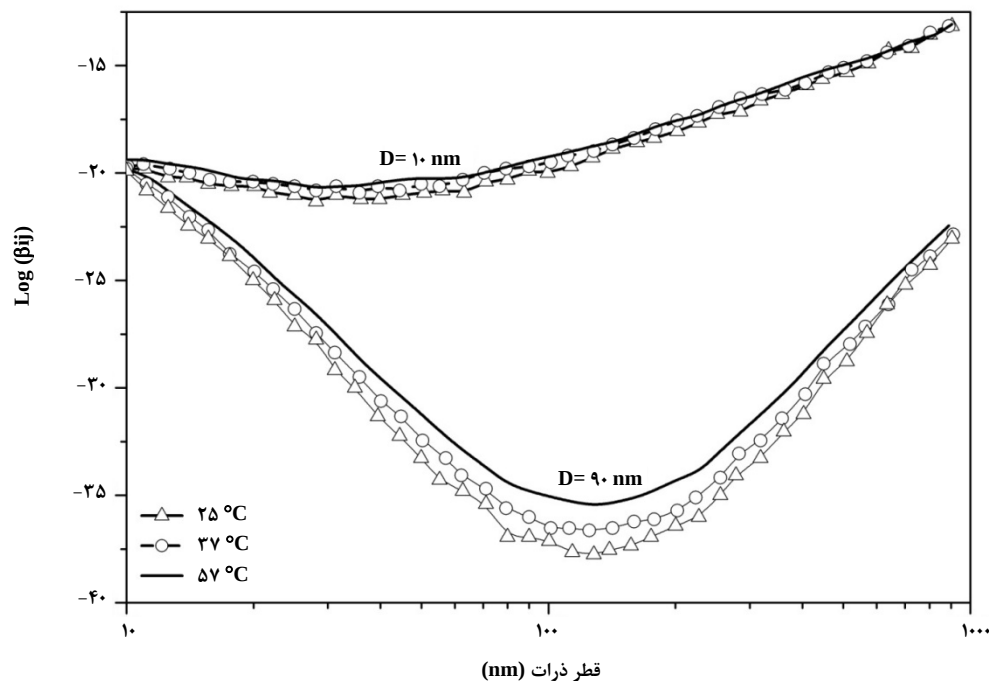
شکل ۸. تغییر نسبت پایداری بر حسب گروههای مختلف ($T=298$ و $P=1/5$ و $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$).



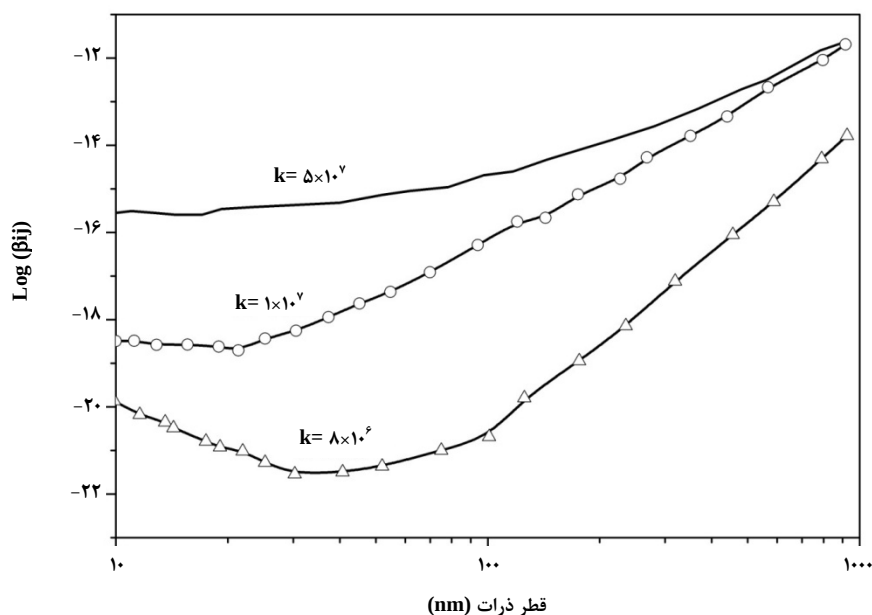
شکل ۹. تغییر ثابت سرعت همبستگی بر حسب گروههای مختلف ($T=298$ و $P=1/5$ و $K=1/29 \times 10^{-7} m^{-1}$).

در این شکل دیده می‌شود که β_{ij} به تناسب دما افزایش می‌یابد. علت این امر در واقع این است که، با افزایش دما، انرژی لازم برای گذر از بیشینه سد انرژی به منظور همبستگی تأمین می‌شود، و این در حالیست که حرکت براونی ذرات نیز با افزایش دما افزایش می‌یابد. این اتفاق باعث افزایش کلی سرعت همبستگی ذرات می‌شود. این نتایج در تحقیقات بسیاری به صورت آزمایشگاهی تایید شده است [۱۷-۱۰ و ۱۶ و ۱۲]. اثر قدرت یونی (یعنی مقدار عکس طول دبابی، K) بر ثابت سرعت همبستگی ذرات در شکل (۱۰)، به ازای $P = 1$ نشان داده شده است. با افزایش K ، (یعنی، کاهش طول دبابی یا افزایش قدرت یونی)، سد انرژی، V_{max} ، کاهش می‌یابد، که باعث کاهش نسبت پایداری و در پی آن افزایش β_{ij} می‌شود. توضیح این که ثابت سرعت همبستگی، β_{ij} ، بین ذرات اولیه کوچک و ذرات پایه، بزرگ است؛ که به معنای آن است که ذرات پایه تازه شکل گرفته به سرعت توسط ذرات اولیه موجود در محیط به دام می‌افتند.

در شکل‌های (۶) و (۷) وابستگی W ، به پارامتر P مشاهده می‌شد. به همین ترتیب، شکل‌های (۵) و (۸) تغییرات مربوطه به ثابت سرعت انعقاد ذرات را به ازای دو مقدار مختلف P مشاهده می‌کنید. همانطور که می‌بینیم، به ازای $p = 1$ ، سد انرژی، و در نتیجه نسبت پایداری برای انعقاد ذرات یک نقطه بیشینه، نشان می‌دهد که این مقدار بیشینه برای ذرات با اندازه‌های یکسان رخ می‌دهد که منظور این است که در این نقطه، ثابت سرعت انعقاد برای ذرات اولیه با اندازه تقریباً کمینه می‌شود (این نقطه کمینه در شکل (۸) متناظر بخوبی دیده می‌شود). با افزایش پارامتر p (به ازای $p = 1/5$)، منحنی پتانسیل برهمکنش هموارتر می‌شود و پایداری ذرات با افزایش اندازه آنها افزایش می‌یابد (شکل‌های (۶) و (۷) را ببینید). اما آنچه در هردوی این محاسبات حاصل می‌شود، از این قرار است که انباشت خوشه‌ای ذرات بین ذرات کوچک-کوچک و بزرگ-کوچک، به آسانی رخ می‌دهد. در شکل (۹) اثر دما بر ثابت سرعت همبستگی مشاهده می‌شود.



شکل ۱۰. تغییر ثابت سرعت همبستگی بر حسب قطر گروه‌های مختلف ذرات در دماهای مختلف، برای زمانی که قطر اولی که مورد اصابت قطرهای دیگر قرار می‌گیرد ۱۰ و ۹۰ نانومتر باشد: ($K=1/29 \times 10^{-9} m^{-1}$ و $P=1$).



شکل ۱۱. ثابت سرعت همبستگی بر حسب قطر دسته‌جات مختلف از ذرات در عکس طول دبای‌های متفاوت.

• به طور کلی، ثابت سرعت همبستگی با افزایش دما و افزایش قدرت یونی محیط افزایش می‌یابد (نتایج حاصل را در شکل (۱۰) مشاهده می‌کنید) این امر می‌تواند به انباشت خوشه‌ای زودرس ذرات اولیه منجر شود و در نتیجه تخلخل افزایش یابد. به بیان دیگر، خوشه‌های ذرات اولیه که در حضور الکترولیت‌های تفکیک شده تشکیل می‌شوند، اندازه ابتدایی کوچکتری خواهند داشت و تشکیل ساختار با تخلخل بیشتر برای دانه نهایی PVC را تسهیل می‌کند.

مراجع

- [1] Alexopoulos, A. H., Kiparissides, C., "On the prediction of internal particle morphology in suspension polymerization of vinyl chloride. Part I: The effect of primary particle size distribution", Chemical engineering science 62: 3970-3983, (2007).
- [2] Rance, D., "Colloidal Aspects of Vinyl Chloride Polymerisation". In: Science and Technology of Polymer Colloids. Springer, 1: 241-263, (1983).
- [3] Smallwood, P., "The formation of grains of suspension poly (vinyl chloride)". Polymer 27:1609-1618, (1986).
- [4] Park, G., Saleem, M., Llauro-Darricades, M., "New Aspects of the Suspension Polymerization of Vinyl Chloride in Relation to the Low Thermal Stability of Poly (Vinyl Chloride)", Ph.D. thesis: University of Groningen, The Netherlands, 68-78, (2004).

۳. نتیجه‌گیری کلی

از این شبیه‌سازی، می‌توان به قرار زیر نتیجه‌گیری کلی کرد:

- با افزایش مقدار p در معادله (۱۳)، ثابت سرعت همبستگی بین ذرات اولیه کوچک - کوچک و کوچک - بزرگ افزایش می‌یابد. که این امر به توزیع پهن ذرات اولیه تشکیل شده منجر می‌شود.
- به ازای $p > 1$ ثابت سرعت همبستگی بین ذرات اولیه کوچک - کوچک بزرگتر از کوچک - بزرگ (شکل ۸) است. از اینجا مشاهده می‌شود که ذرات اولیه کوچکتر سریعتر از آنها که بزرگترند رشد خواهد کرد. این شرایط به توزیع باریک اندازه ذرات اولیه، منجر خواهد شد که با شواهد تجربی [۱۷ و ۱۲ و ۱۰] منطبق است. مشخص شده است که، برای ذرات حامل بار الکتریکی ثابت (مثلاً، $p = 0$ در معادله ۱۷)، مقدار محاسبه شده β_{ij} بین ذرات پایه - پایه و ذرات پایه - اولیه کوچک، بسیار کوچک است که ناشی از حضور نیروهای رانشی قوی است (شکل ۴). این شرایط به نفع انعقاد ذرات کوچک نیست، که بر خلاف مشاهدات تجربی است. بنابراین، فرض بار الکتریکی ثابت برای همه ذرات اولیه (یعنی $p = 0$) نمی‌تواند درست باشد.

- [5] Purmová, J., "Effect of the modification of the polymer-rich phase composition on the formation of structural defects in radical suspension PVC", Ph.D. thesis : University of Groningen, The Netherlands, 130-158, (2007).
- [6] Lobry, E., Batch to continuous vinyl chloride suspension polymerization process: a feasibility study, Ph.D. thesis: Universite de Toulouse, France, 45-68, (2012).
- [7] Kiparissides, C., Moustakis, I., Hamielec A., "Electrostatic and steric stabilization of PVC primary particles". Journal of applied polymer science, 49:445-459, (1993).
- [8] Kiparissides, C., Achilias, D., Chatzi, E. "Dynamic simulation of primary particle-size distribution in vinyl chloride polymerization". Journal of applied polymer science, 54:1423-1438, (1994).
- [9] Etesami, N., Nasr Esfahany, M., Bagheri, R. "Investigation of the effect of delayed reflux on PVC grain properties produced by suspension polymerization". Industrial & Engineering Chemistry Research, 54: 1997-2002, (2010).
- [10] Davidson, J. A., Witenhafer, D. E., "Particle structure of suspension poly (vinyl chloride) and its origin in the polymerization process". Journal of Polymer Science: Polymer Physics, 18:51-69, (1980).
- [11] Etesami, N., Nasr Esfahany, M., Bagheri, R., "Experimental Study of the Effect of Reflux Rate during Suspension Polymerization on Particle Properties of PVC Resin", Journal of Applied Polymer Science, 117:2506-2517, (2010).
- [12] Purmova, J., Effect of the modification of the polymer-rich phase composition on the formation of structural defects in radical suspension PVC, Disseration: University of Groningen, 98-110, (2007).
- [13] Törnell, B., Uustalu, J., "Formation of primary particles in vinyl chloride polymerization". Journal of applied polymer science 35:63-74, (1988).
- [14] Tacidellia, A. R., Alvesb, J. J. N., Vasconcelosb, R. P., "Increasing PVC suspension polymerization productivity-An industrial application", Chemical Engineering and Processing, 48: 485-492, (2009).
- [15] Hjertberg, T., Sörvik, E. M., "Formation of anomalous structures in PVC and their influence on the thermal stability: 3. Internal chloroallylic groups". Polymer, 24:685-692, (1983).
- [16] Hesselink, F. T., Vrij, A., Overbeek, J. T. G., "Theory of the stabilization of dispersions by adsorbed macromolecules. II. Interaction between two flat particles". The Journal of Physical Chemistry 75:2094-2103, (1971).
- [17] Darvishi R., Nasr Esfahany, M., Bagheri, R., "Nonisothermal suspension polymerization of vinyl chloride for enhanced productivity", Journal of Viny and Addetive Technology, DOI: 10.1002/vnl.21466, (2015).
- [18] Tiraferri, A., Borkovec, M., "Probing effects of polymer adsorption in colloidal particle suspensions by light scattering as relevant for the aquatic environment: An overview", Science of The Total Environment, 535: 131-140, (2014).