

مدل‌سازی توزیع اندازه ذرات در سیستم‌های پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان

فرونش الله‌دینیان حصاروییه^۱، فرشاد فرشچی تبریزی^{۲*}، حسین عابدینی^۳ و کیانوش رزاقی^۱

۱- گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲- دانشکده مهندسی شیمی و نفت دانشگاه شیراز، ایران

۳- پژوهشکده مهندسی پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی، تهران، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۱/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۳/۵/۷

چکیده

توزیع اندازه ذرات یکی از مهم‌ترین پارامترهای لاتکس‌های تولیدشده به‌روش پلیمریزاسیون امولسیونی است. این پارامتر بر خواص رئولوژیکی، نوری، چسبندگی، تشکیل فیلم و مقاومت مکانیکی لاتکس تاثیر می‌گذارد؛ به همین دلیل، مدل‌سازی توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون امولسیونی از نقطه‌نظر مطالعات مکانیزمی و کاربردی اهمیت فراوان دارد. در این پژوهش، یک مدل مکانیزمی بر مبنای معادلات موازنه جمعیت برای پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل‌آکریلات و بوتادی‌ان ارائه و روش حجم محدود برای گسسته‌سازی معادلات موازنه جمعیت استفاده شده است. نتایج حاصل از مدل‌سازی این دو فرآیند برای بررسی اثر غلظت عامل فعال‌کننده سطح بر روی تغییرات درصد تبدیل و متوسط قطر ذرات با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند. طبق نتایج به‌دست‌آمده، با افزایش غلظت عامل فعال‌کننده سطح، متوسط سرعت پلیمر شدن افزایش و متوسط قطر ذرات کاهش می‌یابد و به‌دنبال افزایش مدت زمان هسته‌زایی و رشد ذرات، منحنی توزیع اندازه ذرات پهن‌تر می‌شود.

کلمات کلیدی: توزیع اندازه ذرات، پلیمریزاسیون امولسیونی، بوتیل‌آکریلات، بوتادی‌ان، معادلات موازنه جمعیت

مقدمه

چنان‌که با کنترل توزیع اندازه ذرات می‌توان خواص رئولوژیکی، نوری، پوشش‌دهی، بیشینه درصد جامد، میزان چسبندگی و زمان خشک شدن پلیمر را تعیین کرد [۱]. لذا در سال‌های اخیر مطالعات متعددی در زمینه مدل‌سازی و کنترل توزیع اندازه ذرات در سیستم‌های مختلف پلیمریزاسیون امولسیونی انجام شده‌اند [۲-۶].

توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون امولسیونی عاملی تاثیرگذار در بهبود خواص ذاتی محصول است؛

تعداد رادیکال آنها کمتر از مقدار متوسط تعداد رادیکال به‌ازای ذره است ($n < \bar{n}$) نسبت به ذراتی که رادیکال‌های بیشتر از مقدار متوسط دارند دارای تاخیر است. این امر به پدیده پهن شدن اتفاقی^۳ منحنی توزیع منجر می‌شود که در مدل شبه‌توده لحاظ نشده است [۱ و ۹].

در شرایطی که فرض اختتام آنی رادیکال‌ها معتبر نباشد و هم‌زمان به برآوردی صحیح از اندازه ذرات و متوسط تعداد رادیکال به‌ازای ذره نیاز باشد، می‌توان از مدل‌های پیچیده‌تر مثل مدل ۲-۱-۰ استفاده کرد. در این مدل، در اثر ورود رادیکال به ذره‌ای که در بردارنده دو رادیکال است، اختتام شبه‌آنی روی می‌دهد. این فرض در شرایطی که \bar{n} پایین و فرآیند اختتام کنترل‌کننده سرعت باشد، معتبر است. ویل و مکنا کارایی مدل ۲-۱-۰ را در مقایسه با مدل شبه‌توده و صفر-یک برای مدل‌سازی هموپلیمریزاسیون امولسیون وینیل کلراید تصدیق کرده‌اند [۱۰]. اما هم‌چنان که نویسندگان نیز اشاره کرده‌اند، حل عددی مجموعه معادلات مدل ۲-۱-۰، به دلیل افزایش تعداد معادلات PBE به‌ویژه در صورت در نظر گرفتن پدیده انعقاد در مدل‌سازی، از مدل شبه‌توده (و یا مدل صفر-یک) بسیار دشوارتر خواهد بود. شرایط فوق با مجزا کردن ذرات دارای سه رادیکال پلیمری (مدل ۳-۲-۰-۱) پیچیده‌تر می‌شوند، لذا این روش به‌ندرت در مقالات استفاده شده است. از کاربردهای این مدل می‌توان به مدل‌سازی توزیع اندازه ذرات در پلیمریزاسیون امولسیون نیمه‌پیوسته استایرن در شرایط کمبود مونومر اشاره کرد [۱۱].

برای رفع محدودیت مدل‌های منفرد می‌توان از مدل‌های ترکیبی صفر-یک و شبه‌توده [۱۲ و ۱۳] به‌عنوان راه حلی موثر بهره جست.

مدل‌های پلیمریزاسیون امولسیون را می‌توان براساس روش محاسبه توزیع اندازه ذرات به دو سطح تقسیم کرد. در مدل‌های سطح اول بر مبنای یک تقریب تک‌پراکنش^۱، تمام ذرات با اندازه متوسط یکسان در نظر گرفته می‌شوند [۱]. این مدل‌ها در سیستم‌های ساده پاسخ‌هایی قابل قبول ارائه می‌دهند و با توجه به نتایجی که از مدل‌سازی مدنظراند، هنوز استفاده می‌شوند. در این راستا می‌توان به مدل‌های ارائه‌شده در مراجع ۷ و ۸ اشاره کرد. در مطالعات صورت‌گرفته در زمینه مدل‌سازی و کنترل توزیع اندازه ذرات در سیستم‌های پلیمریزاسیون امولسیون دو مدل صفر-یک و شبه‌توده برای توصیف سیستم واکنش به‌شکلی گسترده استفاده شده‌اند.

در مدل صفر-یک با ورود رادیکال به ذره‌ای که دارای یک رادیکال است، اختتام آنی روی می‌دهد، در نتیجه ذره تنها می‌تواند دارای یک رادیکال آزاد و یا فاقد رادیکال باشد. در این روش ذرات پلیمر به ذرات فاقد رادیکال و ذرات دارای رادیکال تفکیک می‌شوند. ذرات دارای رادیکال نیز به ذراتی با یک رادیکال مونومری و یا یک رادیکال پلیمری تقسیم می‌شوند. در نتیجه برای تعیین توزیع اندازه ذرات، به سه معادله موازنه جمعیت^۲ (PBE) برای تعداد رادیکال‌ها به‌ازای ذره نیاز است.

کاربرد این روش به ذرات کوچک محدود می‌شود که سرعت ورود رادیکال‌ها بالا و فرض اختتام آنی معتبر است. در روش شبه‌توده با احتساب یک حالت متوسط برای ذرات هم‌اندازه، پیچیدگی مربوط به مجزا در نظر گرفتن ذرات در مدل صفر-یک حذف می‌شود. معمولاً این مدل برای مقادیر بالای \bar{n} ($\bar{n} > 0.7$) و سرعت بالای ورود رادیکال به ذره صادق است. استفاده از روش شبه‌توده مزایایی از جمله حل یک معادله PBE و عدم محدودیت \bar{n} را به‌همراه دارد.

با وجود این در شرایطی که فرض رشد یکنواخت ذرات صادق نیست، سرعت رشد ذراتی که متوسط

1. Monodisperse

2. Population Balance Equation (PBE)

3. Stochastic Broadening

توصیف مدل

واکنش شروع با تجزیه آغازگر محلول در آب رخ می‌دهد. رادیکال‌های تولیدشده با برخورد به مونومرهای محلول در آب اولیگومرهایی را تشکیل می‌دهند که پس از رسیدن به طول زنجیره بحرانی به صورت رسوب از فاز آبی جدا می‌شوند (هسته‌زایی همگن) و پس از آن از طریق واکنش با مونومرهای دیگر رشد می‌کنند و ذرات پلیمر اولیه تشکیل می‌شوند. ذرات پلیمری از راه مکانیزم هسته‌زایی نیز به وجود می‌آیند. در این روش رادیکال‌های اولیگومری تولیدشده در آب، با رسیدن به طول زنجیره بحرانی، می‌توانند به درون مایسل‌ها نفوذ کنند و با انجام واکنش پلیمریزاسیون و رشد زنجیره درون مایسل‌های متورم از مونومر، ذرات پلیمری را به وجود آورند. ذرات پلیمری تشکیل‌شده از دو مکانیزم فوق با جذب امولسیفایر از آب پایدار می‌شوند.

فرضیات مدل‌سازی عبارت‌اند از: پلیمریزاسیون فقط درون ذرات پلیمری اتفاق می‌افتد؛ ذرات توسط دو مکانیزم هسته‌زایی همگن و مایسلی به وجود می‌آیند و فرآیندهای رشد، هسته‌زایی همگن و مایسلی رقابت می‌کنند.

در این پژوهش، روش صفر-یک برای مدل‌سازی استفاده شده است؛ به عبارتی ورود رادیکال به ذره‌ای که دارای یک رادیکال آزاد است، به اختتام آنی منجر می‌شود. مستقل بودن رادیکال‌ها درون هر ذره نسبت به ذره دیگر، نقش حیاتی در سینتیک واکنش ایفا می‌کند به گونه‌ای که رادیکال درون یک ذره نمی‌تواند، بدون انجام یک حادثه انتقال فاز، به رادیکالی در ذره دیگر دسترسی داشته باشد. از انعقاد ذرات پلیمری صرف‌نظر شده است. دفع رادیکال‌ها از ذرات با توجه به ماهیت آب‌گریز مونومر بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان تنها به دفع رادیکال‌های مونومری محدود شده است. ثابت سرعت اختتام مستقل از طول زنجیره در نظر گرفته شده است.

تاکنون مطالعات تجربی و نظری گسترده‌ای برای بررسی رفتار سینتیکی مونومرهای آکریلیک انجام شده‌اند، اما در مقایسه با مطالعات سینتیکی گسترده در زمینه پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات، مقالات معدودی در زمینه مدل‌سازی توزیع اندازه ذرات در هموپلیمریزاسیون بوتیل آکریلات وجود دارند.

هم‌چنین با توجه به اهمیت صنعتی پلیمرهای شامل بوتادی‌ان در تولید لاستیک مصنوعی، رزین‌های ABS، پوشش و ... مقالات اندکی درباره رفتار سینتیکی بوتادی‌ان در سیستم‌های پلیمریزاسیون امولسیونی چاپ شده‌اند که از آن میان تنها می‌توان به مطالعات ویرتس و همکارانش اشاره کرد که در آنها موضوعاتی از جمله غلظت و نوع آغازگر، غلظت و نوع امولسیفایر، دور همزن، غلظت مونومر، غلظت الکترولیت و اثر تیول‌ها بررسی شده‌اند [۱۴-۱۶].

وردورمان و همکارانش نیز، در حالت سوم سینتیک اسمیت-اوارت با استفاده از مونی‌تورینگ سینتیک پلیمریزاسیون در حالت ناپایا، موضوعاتی از جمله ثابت سرعت انتشار، ثابت سرعت جذب و دفع رادیکال‌ها را گزارش کرده‌اند [۱۷-۱۹]. اما تا آن جا که مولفان این مقاله اطلاع دارند، تاکنون مدل‌سازی و کنترل توزیع اندازه ذرات پلی‌بوتادی‌ان با استفاده از معادلات موازنه جمعیت انجام نشده است. در این زمینه کمبود شدید ثوابت سینتیکی قابل اطمینان تفسیر نتایج تجربی به‌دست‌آمده را دشوارتر می‌کند، لذا مدل‌سازی این سامانه در درک رفتار سینتیکی و بهبود موارد کاربردی آن اهمیت دارد. در این مقاله مدل صفر-یک برای توصیف توزیع اندازه ذرات در سیستم‌های پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان استفاده شده است. در ادامه پس از معرفی جزئیات مدل در نظر گرفته‌شده و روش حل، نتایج حاصل از مدل‌سازی با داده‌های تجربی مقایسه شده‌اند.

$$e^0 = 4\pi r_s^n N_A D_w \quad (7)$$

$$e^l = 4\pi r_s^n D_w N_A / \sqrt{l} \quad l = z, \dots, J_{cr} - 1 \quad (8)$$

سرعت دفع

دفع رادیکال یکی از مهم‌ترین فرآیندهای فیزیکی است که بر سینتیک پلیمریزاسیون تاثیر می‌گذارد. در این راستا معمولاً پدیده دفع از ذرات کوچک و مولکول‌هایی که آب‌گریز هستند برجسته‌تر است [۲۳]. تاکنون روابط مختلفی برای مدل‌سازی دفع رادیکال از ذرات پیشنهاد شده‌اند [۲۴ و ۲۵]. در این مقاله، دفع رادیکال‌ها از ذرات پلیمر تنها به رادیکال‌های مونومری به‌وجودآمده از انتقال زنجیره محدود شده است. ثابت سرعت دفع رادیکال‌های مونومری (k_{dm})، به‌صورت تابعی از ضریب نفوذ مونومر در آب (D_w)، ضریب نفوذ مونومر درون ذرات پلیمر (D_{mon})، غلظت مونومر در فاز آبی ($[M_w]$) و آلی ($[M_p]$) و شعاع متورم ذرات (r_s)، به‌صورت زیر بیان می‌شود [۳ و ۱۳]:

$$k_{dm} = \frac{3D_w D_{mon}}{r_s^2 ([M_p] / [M_w] + D_{mon} + D_w)} \quad (9)$$

$$r_s = r \left(\frac{d_m}{d_m - [M]_p M_w} \right)^{1/3} \quad (10)$$

d_m دانسیته و M_w جرم مولکولی مونومر و ρ_p دانسیته پلیمر و N_A عدد آووگادرو است. در درصد تبدیل‌های بالا، ویسکوزیته داخل ذرات پلیمری به‌شدت افزایش می‌یابد و واکنش اختتام آنی نیست. در چنین شرایطی واکنش پلیمریزاسیون تحت کنترل نفوذ خواهد بود. برای در نظر گرفتن این تغییرات، ثابت سرعت انتشار به‌صورت زیر در نظر گرفته می‌شود [۱۳ و ۲۱]:

$$k_p = 1 / (k_{p0} + 1 / k_{diff}) \quad (11)$$

k_{p0} ثابت سرعت انتشار در درصد تبدیل‌های پایین و k_{diff} ثابت سرعت انتشار تحت کنترل نفوذ است که به‌صورت زیر تعریف می‌شود:

$$k_{diff} = 4\pi\sigma N_A (D_{mon} + D_{rd}) \quad (12)$$

$$D_{rd} = \frac{1}{6} k_p [M]_p \alpha^2 \quad (13)$$

متوسط تعداد رادیکال به‌ازای ذره $\bar{n}(r, t)$ و تعداد کل ذرات

مدل صفر- یک

در مدل‌سازی سیستم‌های پلیمریزاسیون به‌روش موازنه جمعیت، ذرات پلیمر با تابع دانسیته $f(r, t)$ توصیف می‌شوند. در مدل صفر- یک ذرات پلیمر به ذرات فاقد رادیکال (f_0)، ذراتی که یک رادیکال پلیمری (f_1^p) و ذراتی که یک رادیکال مونومری دارند (f_1^M) تفکیک می‌شوند. معادلات موازنه جمعیت برای سه ذره از نوع (f_0)، (f_1^p) و (f_1^M) به‌صورت زیر است [۲۰ و ۲۱]:

$$\frac{\partial f_0(r, t)}{\partial t} = \rho [f_1^p(r) + f_1^M(r) - f_0(r)] + k_{dm} f_1^M \quad (1)$$

$$\frac{\partial (f_1^M(r, t))}{\partial t} = k_r [M]_p f_1^p - (k_p [M]_p + k_{dm} + \rho) f_1^M + e^0 [P_w^0] f_0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial (f_1^p(r, t))}{\partial t} = k_p [M]_p f_1^M + \rho_{mi} f_0 - \rho f_1^p - k_r [M]_p f_1^p - \frac{\partial ((dr/dt) f_1^p)}{\partial r} + R_{nuc} \delta(r - r_{nuc}) \quad (3)$$

$$f(r, t) = f_1^p + f_1^M + f_0 \quad (4)$$

طبق معادله (۱) تعداد ذرات فاقد رادیکال با ورود رادیکال اولیگومری به ذرات حاوی رادیکال و نیز خروج رادیکال مونومری از ذرات افزایش می‌یابد. معادله (۲) معادله موازنه جمعیت ذراتی است که یک رادیکال مونومری دارند. در واقع، این ذرات از ذرات دارای رادیکال پلیمری (معادله ۳) مجزا شده‌اند. در معادلات فوق، ρ سرعت کلی ورود رادیکال، ρ_{init} سرعت ورود z - مرها، dr/dt سرعت رشد حجمی ذرات، R_{nuc} سرعت کلی هسته‌زایی و δ معرف تابع کرانکر دلتاست. سرعت رشد ذرات از طریق انتشار عبارت است از [۱۳ و ۲۲]:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_p N_A} k_p^1 [M]_p M_w \quad (5)$$

سرعت ورود

سرعت کلی ورود رادیکال از عبارت زیر به دست می‌آید [۳، ۲۰ و ۲۱]:

$$\rho = \rho_{mi} + e^0 [P_w^0] \quad , \quad \rho_{mi} = \sum_{i=z}^{J_{mi}-1} e^i [P_w^i] \quad (6)$$

که ثابت سرعت ورود رادیکال عبارت است از:

در روابط بالا

$r_{micelle}$ شعاع مایسل، $C_{micelle}$ غلظت مایسل، S_w غلظت امولسیفایر آزاد در فاز پیوسته، CMC غلظت بحرانی مایسل و n_{agg} تعداد تجمع مایسلی (متوسط تعداد مولکول‌های امولسیفایر در مایسل) است. بدین ترتیب سرعت کلی هسته‌زایی عبارت است از:

$$R_{nuc} = R_{micellar} + R_{Homogeneous} \quad (25)$$

موازنه امولسیفایر

غلظت امولسیفایر آزاد در سیستم با استفاده از معادله موازنه امولسیفایر به صورت زیر محاسبه می‌شود [۳ و ۱۲]:

$$V_{aq}[S]_w + S_a + S_d = S_T \quad (26)$$

S_T تعداد کل مول‌های امولسیفایر در سیستم واکنش، S_o تعداد مول‌های امولسیفایر جذب شده روی سطح ذرات و S_d تعداد مول‌های امولسیفایر جذب شده روی قطرات مونومر است. تعداد مول‌های امولسیفایر جذب شده روی سطح ذرات با استفاده از ایزوترم جذب لانگمویر به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$S_a = \frac{A_p}{\alpha_s N_A} \frac{b_s [S]_w}{1 + b_s [S]_w} \quad (27)$$

$$A_p = V_{aq} N_A \int_{r_{nuc}}^{r_{max}} 4\pi r^2 f(r, t) dr \quad (28)$$

که A_p سطح کلی ذرات پلیمری، α_s سطح اشغال ده روی یک ذره پلیمری با یک مولکول امولسیفایر و b_s ثابت جذب لانگمویر است.

موازنه و تقسیم‌بندی مونومر

در یک راکتور ناپیوسته، موازنه مولی مونومر M به صورت زیر ارائه می‌شود [۳ و ۲۱]:

$$\frac{dM}{dt} = -(k_p^w + k_{tr}^w)[Olig][M]_w V_{aq} -$$

$$(k_p + k_{tr})[M]_p \int_{r=r_{nuc}}^{r_{max}} \bar{n}(r, t) dr \quad (29)$$

$$[Olig] = \sum_{n=0}^{j_{crit}-1} [P_w]^n \quad (30)$$

غلظت مونومر در ذرات پلیمر و فاز آبی نیز با استفاده از ضریب توزیع مونومر بین دو فاز بیان می‌شود [۳ و ۲۲].

روش حل عددی و پارامترهای استفاده شده در مدل سازی

به طور کلی حل عددی معادلات موازنه جمعیت در سیستم‌های

بر واحد حجم N_{tot} با روابط زیر محاسبه می‌شوند [۱۳ و ۲۱]:

$$\bar{n}(r, t) = \frac{f_1^P(r, t) + f_1^M(r, t)}{f(r, t)} \quad (14)$$

$$N_{tot} = N_A \int_{r=r_{nuc}}^{r_{max}} f(r, t) dr \quad (15)$$

واکنش‌های فاز آبی

واکنش پلیمریزاسیون با تجزیه آغازگر در آب شروع می‌شود که به تولید رادیکال‌های اولیه (R_w) می‌انجامد. در رابطه (۱۹)، رادیکال‌های حاصل از تجزیه آغازگر، که بسیار فعال‌اند، با مونومر موجود در آب واکنش می‌دهند و رادیکال‌های اولیگومری با طول زنجیره n به وجود می‌آیند. در طول زنجیره بحرانی Z ، رادیکال‌های اولیگومری می‌توانند به مایسل‌ها وارد شوند و هنگامی که این رادیکال‌ها در فاز پیوسته تا طول زنجیره j_{crit} رشد کنند، از فاز آبی رسوب می‌کنند و ذرات پلیمری اولیه به واسطه مکانیزم هسته‌زایی همگن به وجود می‌آیند.

$$\frac{d([I]_w V_{aq})}{dt} = -fk_d [I]_w \quad (16)$$

$$f = \left\{ \frac{\sqrt{k_d [I]_w k_t^w}}{k_p [M]_w} + 1 \right\}^{1-z} \quad (17)$$

$$\frac{d([R_w] V_{aq})}{dt} = 2k_d [I]_w V_{aq} - V_{aq} k_r [R_w] [M]_w$$

$$\frac{d([P_w]^l V_{aq})}{dt} = V_{aq} k_r [R_w] [M]_w + k_p^{w,l} [M]_w [P_w]^0 V_{aq}$$

$$-V_{aq} k_t^w [R_w] \left(\sum_{l=0}^{j_{crit}-1} [P_w]^l + [R_w] \right) \quad (18)$$

$$-V_{aq} k_t^w [P_w]^l \left(\sum_{l=0}^{j_{crit}-1} [P_w]^l + [R_w] \right) \quad (19)$$

برای رایکال‌های اولیگومری و رادیکال‌های مونومری حاصل از انتقال زنجیره نیز به همین ترتیب روابطی ارائه شده‌اند [۲۰ و ۲۲].

سرعت هسته‌زایی

دو مکانیزم هسته‌زایی همگن و مایسلی برای تشکیل ذرات پلیمری در نظر گرفته شده‌اند. روابط ریاضی سرعت هسته‌زایی مایسلی، همگن و سرعت کلی هسته‌زایی به صورت زیر بیان می‌شوند [۲۰ و ۲۲]:

$$R_{Homogeneous} = k_p^w [P_w]^{j_{crit}-1} [M]_w V_{aq} \quad (20)$$

$$R_{micellar} = \sum_{l=z}^{j_{crit}-1} e^l_{micelle} [P_w]^l C_{micelle} V_{aq} \quad (21)$$

$$e^0_{micelle} = 4\pi r_{micelle}^n N_A D_w \quad (22)$$

$$e^l_{micelle} = 4\pi r_{micelle}^n N_A D_w / \sqrt{l} \quad l = z, \dots, j_{crit} - 1 \quad (23)$$

$$C_{micelle} = \max\left(\frac{S_w - CMC}{n_{agg}}, 0\right) \quad (24)$$

(ODEs) تبدیل می‌شود که همراه با سایر معادلات دیفرانسیلی مربوط به موازنه آغازگر، مونومر، امولسیفایر، رادیکال‌های اولیگومری و روابط ترمودینامیکی حاکم بر سیستم هم‌زمان حل می‌شود. در جدول ۱ پارامترهای استفاده‌شده در مدل‌سازی پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان ارائه شده‌اند.

روش انجام آزمایش

پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات در یک راکتور شیشه‌ای ۵ لیتری مجهز به پره توربینی، کندانسور و ترموکوپل در دمای 60°C انجام شده است. سرعت همزن در 200 rpm تنظیم شده است. مونومر بوتیل آکریلات، آغازگر پتاسیم پرسولفات و عامل فعال‌کننده سدیم دودسیل سولفات از شرکت Across تهیه شده‌اند.

پلیمریزاسیون، به دلیل عدم قطعیت مدل‌های ارائه‌شده برای تفسیر پدیده‌های فیزیکی و نیز پیچیدگی معادلات دیفرانسیلی-انتگرالی، دشوار است؛ بنابراین طبق مقایسه‌ای که در مراجع ۱ و ۲۶ انجام شده است، تاکنون روش‌هایی نظیر گسسته‌سازی کامل، محور ثابت و متحرک، تعامد طبیعی در عناصر محدود، گلرکین، ممان‌ها و به‌کارگیری روش‌های دیفرانسیل محدود (FD) و حجم محدود (FV) در کنار روش‌های گسسته‌سازی قوی مناسب شناخته شده‌اند. در این مقاله روش حجم محدود برای گسسته‌سازی معادلات موازنه جمعیت (معادلات (۱) تا (۳)) استفاده شده است. بدین منظور دامنه شعاع نامعین به یک مقدار ماکزیمم (r_{\max}) کاهش می‌یابد و سپس به N سل تقسیم می‌شود. با استفاده از این روش، معادلات موازنه جمعیت به سه معادله دیفرانسیل معمولی

جدول ۱ مقادیر پارامترهای استفاده‌شده در مدل‌سازی پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات (۱) و بوتادی‌ان (۲).

پارامتر	بوتیل آکریلات	مرجع	بوتادین	مرجع
$k_d(\text{s}^{-1})$	$8 \times 10^{15} e^{(135/RT)}$	[۹]	$8 \times 10^{15} e^{(135/RT)}$	[۹]
$k_{p0}(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	۲۴۰۰۰	[۱۲]	۳۶۰	-
$k_{paq}(1)(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$2 k_{p0}$	[۱۲]	$9 k_p$	-
$k_{paq}(2)(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	k_{p0}	[۱۲]	k_p	-
$k_{paq}(3)(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	k_{p0}	[۱۲]	$3/5 k_p$	-
$k_{paq}(4)(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	k_{p0}	[۱۲]	$2/4 k_p$	-
$k_t(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	$1/2 \times 10^8$	[۲۸]	6×10^9	[۱۸]
$[M]_w(\text{mol dm}^{-3})$	$6/4 \times 10^{-3}$	[۱۳]	$0/0403$	[۲۹]
$[M]_p(\text{mol dm}^{-3})$	۵	[۱۳]	۵/۶	[۲۹]
j_{cr}	۵	[۱۳]	۵	[۹]
z	۳	[۱۳]	۳	[۹]
$k_{tr}(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1})$	۱/۵۵	[۱۳]	$4/9 \times 10^{-2}$	-
$r_{nuc}(\text{dm})$	$2/6 \times 10^{-8}$	[۲۱]	$2/6 \times 10^{-8}$	[۲۱]
n_{agg}	۱۵۰	[۱۲]	۶۰	-
CMC(mol dm^{-3})	$0/0015$	-	$0/0004$	-
$D_w(\text{dm}^2 \text{S}^{-1})$	$1/7 \times 10^{-7}$	[۱۲]	$1/97 \times 10^{-7}$	[۹]

هم‌زمان حل شوند. اما به دلیل اختلاف زیاد سرعت پدیده‌هایی که در سیستم روی می‌دهند، در برخی مواقع معادلات Stiff هستند. چنان که پیش‌تر گفته شد، در این مقاله روش حجم محدود برای حل معادلات موازنه جمعیت به کار رفته و بدین منظور دامنه شعاع نامعین برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان به ترتیب به شعاع ماکزیمم ۱۰۰ nm و ۲۰۰ nm محدود شده است. برای بررسی صحت روش حل عددی و حداقل کردن خطای گسسته‌سازی، اثر مقدار دامنه گسسته‌سازی بر روی منحنی توزیع برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در شرایط آزمایش E2 و سه دامنه گسسته‌سازی ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۸ بررسی شده است و نتایج به دست آمده در شکل ۱ ارائه شده‌اند. دانسیته عددی نرمال شده ذرات به صورت دانسیته عددی ذرات در هر شعاعی به تعداد کل ذرات گفته می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش این پارامتر از ۰/۸ به ۰/۴ و ۰/۲ تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر منحنی توزیع ندارد. به بیان دیگر، انتخاب دامنه کوچک‌تر تنها باعث افزایش تعداد سل‌ها (افزایش تعداد معادلاتی که باید هم‌زمان حل شوند) و افزایش زمان انجام محاسبات خواهد شد. لذا در سراسر نتایج ارائه شده در این مقاله مقدار ۰/۴ استفاده شده است. در شکل ۲، منحنی درصد تبدیل بر حسب زمان در دو غلظت متغیر عامل فعال‌کننده سطح، $[SDS]=2/5 \text{ gr/lit}$ و $[SDS]=1 \text{ gr/lit}$ ، برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات نشان داده شده است.

درصد تبدیل مونومر با روش وزن‌سنجی تعیین و قطر نهایی ذرات لاتکس به روش DLS با دستگاه Malvern Zetasizer-S7032 اندازه‌گیری شده است [۲۷].

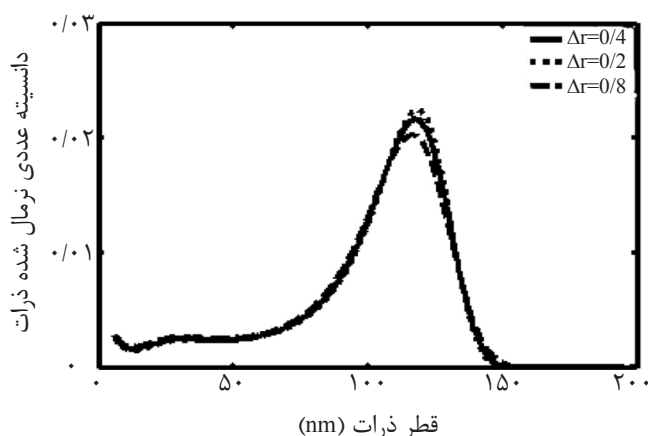
آزمایش‌های پلیمریزاسیون امولسیون بوتادی‌ان در آزمایشگاه تحقیقات پلیمری گروه مهندسی شیمی دانشگاه سیستان و بلوچستان در یک راکتور ۵ لیتری ژاکت‌دار مجهز به پره توربینی، کندانسور و ترموکوپل با قابلیت تحمل فشار ۴۰ bar، در دمای ثابت $^{\circ}\text{C}$ ۷۰ انجام شده‌اند. مونومر گازی بوتادی‌ان، عامل فعال‌کننده سطح سدیم دو دسیل سولفات و پتاسیم کربنات (به‌عنوان الکترولیت و کنترل‌کننده pH محیط واکنش) از شرکت پتروشیمی تبریز و آغازگر پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک تامین شده است. دور همزن در این آزمایش‌ها ۳۰۰ rpm تنظیم شد و نمونه‌های تهیه شده از راکتور در ظروف آلومینیومی مخصوص جمع‌آوری شده‌اند و درصد تبدیل مونومر با روش وزن‌سنجی محاسبه شده است. برای تعیین اندازه ذرات، دستگاه Malvern Zetasizer 1000 به کار گرفته شده است. در جدول ۲ مقادیر مواد اولیه در دو سیستم پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان ارائه شده‌اند.

بحث و نتایج

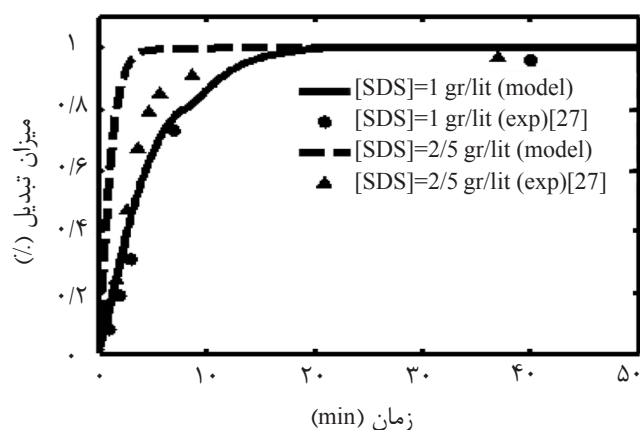
سیستم‌های توصیف شده با معادلات موازنه جمعیت در بردارنده مجموعه‌ای از معادلات جزیی-انتگرالی، دیفرانسیلی معمولی و جبری هستند که باید به‌طور

جدول ۲ مقادیر مواد اولیه برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان [۲۷].

اجزا	E1	E2	E3	E4	E5
آب (gr)	۲۷۰۰	۲۷۰۰	۲۷۰۰	۲۷۲۳	۲۷۲۳
بوتیل آکریلات (gr)	۲۷۰	۲۷۰	۲۷۰	-	-
سدیم دو دسیل سولفات (gr)(SDS)	۱	۲/۵	۵/۸۶	۱۵	۲۱
پتاسیم پر سولفات (gr)(KPS)	۱/۳۵۲	۱/۳۵۲	۳/۶۴۵	۸/۱۷	۸/۱۷
بوتادی‌ان (gr)	-	-	-	۹۵۷	۹۵۷
NaCO ₃ (gr)	-	-	-	۵۱/۷۳	۵۱/۷۳



شکل ۱ بررسی اثر دامنه گسسته‌سازی بر روی منحنی توزیع اندازه ذرات شبیه‌سازی شده برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در شرایط آزمایش E2.



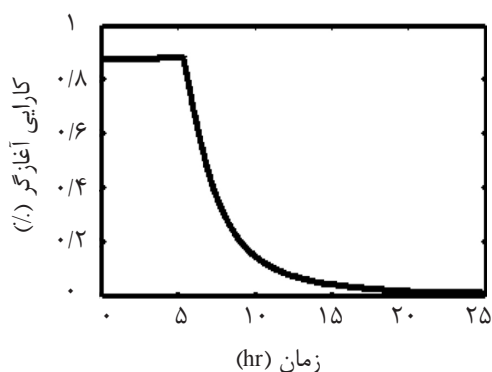
شکل ۲ مقایسه مقدار تبدیل محاسباتی برحسب زمان با مقادیر تجربی در پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در آزمایش‌های E1 و E2.

انتشار رادیکال‌های مونومری (k_p^1) و رادیکال‌های اولیگومری با طول زنجیره متفاوت (k_p^0)، که صرفاً از مراجع ۱۲ و ۲۸ اقتباس شده، باز می‌گردد. از میان پارامترهای فوق، اهمیت مقدار ثابت سرعت انتشار در تحلیل مناسب نتایج بیشتر است. اما با توجه به اختلاف روش‌های اندازه‌گیری و فرضیات در تفسیر نتایج تجربی، مقادیر گزارش شده برای ثابت سرعت انتشار بوتیل آکریلات بسیار پراکنده و متفاوت‌اند. مثلاً برای این پارامتر در دمای 50°C مقادیر کاملاً متفاوتی مانند $450 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۳۰]، $4900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۳۱] و $27900 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [۲۸] در مراجع مختلف گزارش شده‌اند.

همان‌طور که از مقایسه نتایج حاصل از مدل‌سازی و مقادیر تجربی مشاهده می‌شود، پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در شرایط آزمایش با سرعت بسیار بالایی انجام می‌شود. در چنین شرایطی واکنش بسیار گرمازا و کنترل دمایی راکتور دشوار خواهد بود. همچنین با افزایش غلظت عامل فعال‌کننده سطح، سرعت واکنش، و به‌واسطه مصرف سریع‌تر مونومر موجود در سیستم، درصد تبدیل افزایش یافته است. نتایج حاصل از مدل‌سازی در شکل ۳ مطابقت مناسبی با داده‌های تجربی نشان داده‌اند. لازم به ذکر است که تفاوت مدل و داده‌های تجربی به نامعینی برخی از پارامترهای سینتیکی از جمله D_{mon} ، ثوابت سرعت

شده است. مطابق نظر ایشان، غلظت سه آغازگر با ساختار و حلالیت متفاوت بر سرعت پلیمریزاسیون ماده تاثیر چندانی ندارد. در چنین شرایطی، با توجه به پایین بودن احتمال ورود رادیکال ها به ذرات و خروج رادیکال های حاصل از انتقال زنجیره متوسط، تعداد رادیکال به ازای ذره نیز پایین است و سینتیک واکنش از case I پیروی می کند [۲۹].

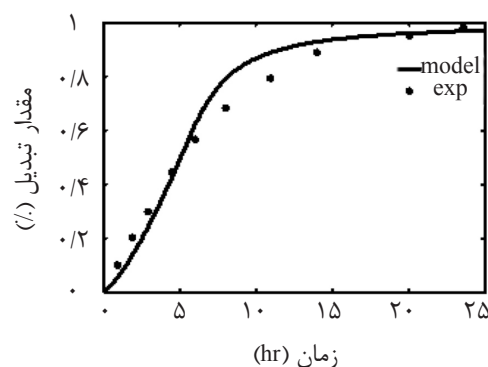
در شکل های ۵ و ۶ منحنی توزیع اندازه ذرات در دو غلظت متفاوت عامل فعال کننده سطح برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی ان رسم شده است. با افزایش غلظت اولیه عامل فعال کننده سطح در سیستم واکنش، تعداد ذرات پلیمر و به دنبال آن مدت زمان هسته زایی افزایش یافته است. لذا با توجه به آن که با افزایش مدت زمان هسته زایی، متوسط زمان رشد ذرات مختلف متفاوت خواهد بود، منحنی توزیع اندازه ذرات نهایی پهن تر می شود. هم چنین با افزایش هسته گذاری اولیه و افزایش تعداد ذرات، مصرف مونومر در هر ذره کاهش می یابد و در نتیجه منحنی توزیع اندازه ذرات به سمت قطرهای کوچک تر میل می کند. در جدول ۳ مقادیر پیش بینی شده قطر نهایی ذرات با مدل صفر- یک و مقادیر تجربی متناظر برای دو سیستم پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات و بوتادی ان مقایسه شده اند.



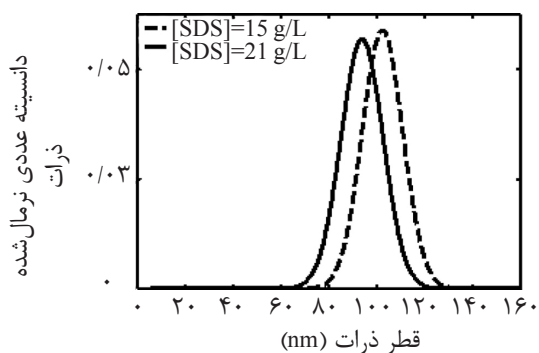
شکل ۴ تغییرات کارایی آغازگر در طول پلیمریزاسیون امولسیونی بوتادی ان در شرایط آزمایش E4.

با وجود این، روش تایید شده برای تعیین ثابت سرعت انتشار تلفیق دو روش PLP-SEC^۱ است که تاکنون برای طیفی وسیع از مونومرها استفاده شده است؛ لذا در این مقاله ثوابت سینتیکی مراجع که اعتبار آنها برای مدل سازی این سامانه تایید شده، به کار رفته اند.

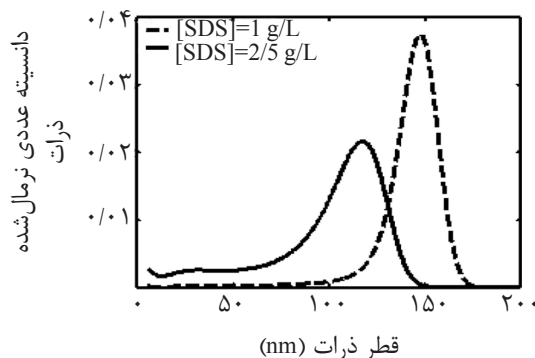
در شکل ۳ منحنی درصد تبدیل پلیمریزاسیون بوتادی ان در غلظت عامل فعال کننده سطح، $[SDS]=15 \text{ gr/lit}$ در مقایسه با داده های تجربی رسم شده است. همان طور که مشاهده می شود، فرآیند هسته زایی بوتادی ان در مرحله II پلیمریزاسیون بسیار طولانی است و معمولا بیش از ۲ ساعت به طول می انجامد. این امر به کارایی پایین آغازگر پتاسیم پرسولفات در هسته زایی و رشد ذرات پلیمری نسبت داده شده است. بدین منظور در شکل ۴ تغییرات کارایی آغازگر در طول واکنش پلیمریزاسیون (مطابق معادله (۱۷)) در شرایط آزمایش E4 ارائه شده اند. همان طور که مشاهده می شود، در مراحل ابتدایی واکنش (مرحله I پلیمریزاسیون)، با توجه به ثابت بودن غلظت مونومر در ذرات پلیمر، کارایی آغازگر تقریبا در مقدار $0.8/0.73$ ثابت می ماند و با پیشرفت واکنش معمولا کاهش می یابد. پایین بودن کارایی آغازگر در فرآیندهای هسته زایی و رشد ذرات این سامانه در مشاهدات تجربی ویرتز و همکارانش [۱۴] نیز گزارش



شکل ۳ منحنی مقدار تبدیل در پلیمریزاسیون امولسیونی بوتادی ان در مقایسه با داده های تجربی در شرایط آزمایش E4.



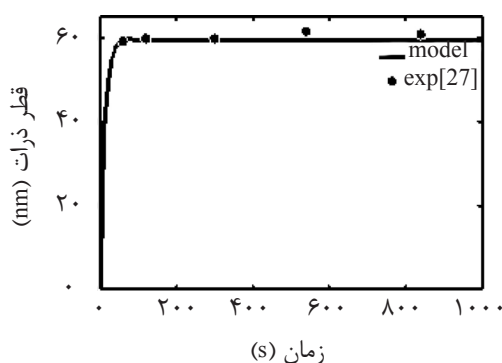
شکل ۶ مقایسه منحنی توزیع اندازه ذرات در دو غلظت متفاوت عامل فعال‌کننده سطح برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتادیان در شرایط آزمایش‌های E4 و E5.



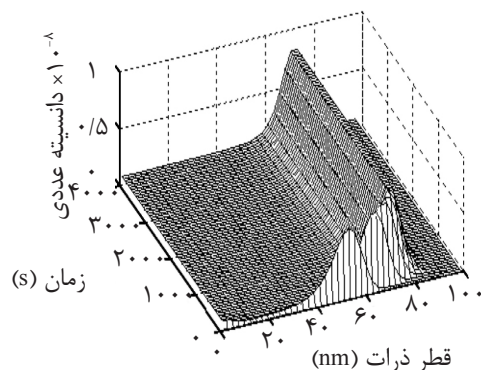
شکل ۵ مقایسه منحنی توزیع اندازه ذرات برای دو غلظت متفاوت عامل فعال‌کننده سطح در پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در شرایط آزمایش‌های E1 و E2.

جدول ۳ مقایسه مقدار نهایی متوسط قطر ذرات حاصل از مدل‌سازی با مقادیر تجربی.

نوع مونومر	غلظت عامل فعال‌کننده سطح (gr/lit)	مقدار تجربی (nm)	مقدار پیش‌بینی‌شده با مدل (nm)
بوتیل آکریلات	۵/۸۶	۶۰ [۲۷]	۵۹/۴۳
بوتیل آکریلات	۲/۵	۹۵/۴ [۲۷]	۹۹/۷۳
بوتادیان	۲۱	۹۹/۳	۹۳/۳۹
بوتادیان	۱۵	۱۰۷/۹	۱۰۲/۴۴



شکل ۷ تغییرات قطر ذرات پلیمر برحسب زمان برای پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در مقایسه با داده‌های تجربی در شرایط آزمایش E3.



شکل ۸ شبیه‌سازی چگونگی تغییرات منحنی توزیع اندازه ذرات طی فرآیند پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در شرایط آزمایش E1.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیش‌بینی‌های مدل و مقادیر تجربی مطابقت مناسبی دارند. همچنین توانایی مدل در پیش‌بینی مناسب نحوه تغییرات قطر ذرات در حین پلیمریزاسیون در غلظت $[SDS] = 5/86 \text{ gr/lit}$ در شرایط آزمایش E3 در شکل ۷ نشان داده شده است.

در شکل ۸ نحوه توسعه منحنی توزیع اندازه ذرات حین تکمیل واکنش پلیمریزاسیون امولسیون بوتیل آکریلات در غلظت $[SDS] = 1 \text{ gr/lit}$ (آزمایش E1) برحسب زمان رسم شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، نظر به سرعت بالای پلیمریزاسیون، از ثانیه‌های ابتدایی شروع واکنش، ذرات زیادی تشکیل می‌شوند و با پیشرفت واکنش و رشد ذرات پلیمر، منحنی توزیع به سمت قطرهای بالاتر شیفت پیدا می‌کند و پس از گذشت تقریباً ۱۶ دقیقه از شروع واکنش، توزیع اندازه ذرات ثابت می‌ماند و به مقدار نهایی خود می‌رسد.

نتیجه گیری

در این مقاله برای دو سیستم پلیمریزاسیون امولسیونی بوتیل آکریلات و بوتادی‌ان، یک مدل مکانیسمی به‌منظور پیش‌بینی توزیع اندازه ذرات بر مبنای معادلات موازنه جمعیت ارائه شده است. نتایج حاصل از مدل‌سازی برای این دو سامانه مطابقت مناسبی با داده‌های تجربی درصد تبدیل و متوسط قطر ذرات دارند. طبق نتایج به‌دست‌آمده با افزایش غلظت عامل فعال‌کننده سطح، متوسط سرعت پلیمر شدن افزایش و متوسط قطر ذرات کاهش یافته است و به‌دنبال افزایش مدت زمان هسته‌زایی و رشد ذرات، منحنی توزیع اندازه ذرات پهن‌تر می‌شود و به سمت قطرهای کوچک‌تر شیفت می‌کند.

علائم و نشانه‌ها

k_d : ثابت سرعت تجزیه آغازگر (s^{-1})
 k_{dm} : ثابت سرعت دفع رادیکال‌های مونومری (s^{-1})
 k_p : ثابت سرعت انتشار ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 k_{p0} : ثابت سرعت انتشار در درصد تبدیل‌های پایین ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 k_{pdiff} : ثابت سرعت انتشار تحت کنترل نفوذ ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 $k_{p,v}$: ثابت سرعت انتشار رادیکال‌های اولیگومری در آب ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 k_t : ثابت سرعت اختتام ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 k_{tr} : ثابت سرعت انتقال زنجیره به جزء i ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)
 $[M]_p$: غلظت مونومر در ذرات پلیمر ($mol dm^{-3}$)
 $[M]_w$: غلظت مونومر در آب ($mol dm^{-3}$)
 M_w : جرم مولکولی مونومر ($gr mol^{-1}$)
 $\bar{n}(r,t)$: متوسط تعداد رادیکال به‌ازای ذره
 n_{agg} : عدد تجمع مولکول‌های عامل فعال‌کننده سطح به‌ازای هر مایسل
 N_A : عدد آووگادرو (mol^{-1})
 $[P_w^0]$: غلظت رادیکال‌های مونومری در آب ($mol dm^{-3}$)
 $[P_w^l]$: غلظت رادیکال‌های اولیگومری با طول زنجیره l در آب ($mol dm^{-3}$)
 r_{max} : شعاع ماکزیمم ذره (dm)
 PBE : معادله موازنه جمعیت PBE
 $r_{micelle}$: شعاع مایسل (dm)
 r_s : شعاع ذره پلیمری متورم (dm)
 R_{nus} : سرعت کلی هسته‌زایی ($mol s^{-1}$)
 $R_{Homogeneous}$: سرعت هسته‌زایی همگن ($mol s^{-1}$)
 $R_{micellar}$: سرعت هسته‌زایی مایسلی ($mol s^{-1}$)
 R_w : غلظت رادیکال به‌وجودآمده از تجزیه آغازگر در آب ($mol dm^{-3}$)
 S_0 : وزن عامل فعال‌کننده سطح اولیه موجود در سیستم (g)
 S_a : مول امولسیفایر جذب‌شده روی سطح ذرات (mol)
 S_d : مول امولسیفایر جذب‌شده روی سطح قطرات مونومر (mol)

CMC : غلظت بحرانی مایسل ($mol dm^{-3}$)

$C_{micelle}$: غلظت مایسل ($mol dm^{-3}$)

D_{mon} : ضریب نفوذ مونومر در ذرات پلیمر ($dm^2 s^{-1}$)

dm^3 : واحد دسی‌متر مکعب (معادل یک لیتر)

D_w : ضریب نفوذ رادیکال‌های آزاد در آب ($dm^2 s^{-1}$)

e^0 : ثابت سرعت ورود رادیکال‌های مونومری به ذره ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)

$e^n_{micelle}$: ثابت سرعت ورود رادیکال اولیگومری با طول زنجیره n به مایسل ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)

$e^n(r)$: ثابت سرعت ورود رادیکال اولیگومری با طول زنجیره n به ذره‌ای با شعاع r ($dm^3 mol^{-1} s^{-1}$)

$f_{(r,t)}$: توزیع دانسیته ذرات ($mol dm^{-1}$)

$f_{l(r,t)}^P$: دانسیته ذرات دارای رادیکال پلیمری (mol) (dm^{-1})

$f_{0(r,t)}$: دانسیته ذرات فاقد رادیکال ($mol dm^{-1}$)

$f_{l(r,t)}^M$: دانسیته ذرات دارای رادیکال مونومری (mol) (dm^{-1})

j_{crit} : طول زنجیره بحرانی برای ورود رادیکال اولیگومری به ذره پلیمر

σ : شعاع واندروالس یک واحد مونومری (dm)
 ρ : ثابت سرعت کلی ورود رادیکال به ذره (s^{-1})
 ρ_{init} : ثابت سرعت جذب رادیکال‌های آزاد در
 مایسل‌ها و ذرات (سرعت جذب $-z$ مر) (s^{-1})
 $\rho_{re-entry}$: ثابت سرعت ورود مجدد رادیکال‌های
 مونومری دفع‌شده به ذره (s^{-1})

S_w : غلظت امولسیفایر آزاد در آب ($mol\ dm^{-3}$)
 V_p : حجم کل ذرات پلیمر (dm^3)

حروف یونانی

a : مربع ریشه متوسط فاصله انتها تا انتها به‌ازای
 مربع ریشه (dm)

مراجع

- [1]. Vale H. M. and McKenna T. F., "Modeling particle size distribution in emulsion polymerization," Prog. Polym. Sci., Vol. 30, No. 10, pp. 1019-1048, 2005.
- [2]. Immanuel C. D., Pinto M. A., Richards J. R. and Congalidis H. P., "Population balance model versus lumped model for emulsion polymerization; semi-batch and continuous operation," Chem. Eng. Res. Des., Vol. 86, No. 7, pp. 692-702, 2008.
- [3]. Feiz S. and Navarchian A. H., "Emulsion polymerization of styrene: simulation the effect of mixed ionic and non-ionic surfactant system in the presence of coagulation," Chem. Eng. Sci., Vol. 69, No.1, pp. 431-439, 2012.
- [4]. Mariz I. F. A., Leiza J. R. and de La Cal J. C., "Competitive particle growth: A tool to control the particle size distribution for the synthesis of high solid content low viscosity latexes," Chem. Eng. J., Vol. 168, No. 2, pp. 938-946, 2011.
- [5]. Hosseini A., Bouaswaig A. E. and Engell S., "Comparison of classical population balance models of emulsion polymerization with experimental results and a stochastic extension," Chem. Eng. Sci., Vol. 72, pp. 179-194, 2012.
- [6]. Hosseini A., Bouaswaig A. E. and Engell S., "Novel approaches to improve the particle size distribution prediction of classical emulsion polymerization model," Chem. Eng. Sci., Vol. 88, pp. 108-120, 2013.
- [7]. Gao J. and Penlidis A., "Mathematical modeling and computer simulator/ database for emulsion polymerizations," Prog. Polym. Sci., Vol. 27, No.3, pp. 403-535, 2002.
- [8]. Li B. and Brooks B. W., "Modeling and simulation of semibatch emulsion polymerization," J. Apply. Polym. Sci., Vol. 48, No. 10, pp. 1811-1823, 1993.
- [9]. Gilbert R. G., "Emulsion polymerization: A mechanistic approach," Academic Press, London, 1995.
- [10]. Vale H. M. and McKenna T. F., "Particle formation in vinyl chloride emulsion polymerization: reaction modeling," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, No. 11, pp. 5193-5210, 2009.
- [11]. Sajjadi S., "Population Balance Modeling of particle size distribution in monomer-starved semibatch emulsion polymerization," AIChE J., Vol. 55, pp. 3191-3205, 2009.
- [12]. Coen E. M., Peach S., Morrison B. R. and Gilbert R. B., "First-principle calculation of particle formation in emulsion polymerization: pseudo-bulk system," Polymer., Vol. 45, No. 11, pp. 3595-3608, 2004.
- [13]. Jung S. M. and Gomes V. G., "Transitional emulsion polymerization: zero-one to pseudo-bulk," Chem. Eng. Sci., Vol. 66, No. 18, pp. 4251-4260, 2011.
- [14]. Weerts P. A., van der Loos J. L. and German A. L., "Emulsion polymerization of butadiene, the effect of initiator and emulsifier concentrations," Makromol. Chem., Vol. 190, No. 4, pp. 777-788, 1988.

- [15]. Weerts P. A., van der Loos J. L. and German A. L., "Emulsion polymerization of butadiene, effect of stirring condition and monomer/water," *Makromol. Chem.*, Vol. 192, No. 9, pp. 1993-2008, 1991.
- [16]. Weerts P. A., van der Loos J. L. and German A. L., "Emulsion polymerization of butadiene, effect of thiols", *Makromol. Chem.*, Vol. 192, No. 9, pp. 2009-2019, 1991.
- [17]. Verdurmen E. M., Dohmen E. H., Verstegen J. M., Maxwell I. A., Germann A. L. and Gilbert R. G., "Seeded emulsion polymerization of butadiene. 1. The propagation rate coefficient," *Macromolecules.*, Vol. 26, No. 2, pp. 268-275, 1993.
- [18]. Verdurmen E. M., German A. L., Sudol E. D. and Gilbert R. B., "Particle growth in butadiene emulsion polymerization, 2 Gamma radiolysis," *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 195, No. 2, pp. 635- 640, 1994.
- [19]. Verdurmen E. M., Geurts J. M. and German A. L., "Particle growth in butadiene emulsion polymerization, 3 Radical adsorption and desorption rate coefficients," *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 195, No. 2, pp. 641- 645, 1994.
- [20]. Edouard D., Sheibat-Othman N. and Hammouri H., "Observer design for particle size distribution in emulsion polymerization," *AIChE J.*, Vol. 51, No. 12, pp. 3167-3185, 2005.
- [21]. Abedini H. and Shahrokhi M., "Inferential closed-loop control of particlesize distribution for styrene emulsion polymerization," *Chem. Eng. Sci.*, Vol. 63, No. 9, pp. 2378-2390, 2008.
- [22]. Immanuel C. D., Corderio C. F., Sundaram S. S., Meadows E. S., Crowley T. and Doyle F. J., "Modeling of particle size distribution: comparison with experimental data and parametric sensitivity studies," *Comput. Chem. Eng.*, Vol. 26, No. 7-8, pp. 1133-1152, 2002.
- [23]. Hernandez H. F. and Tauer K., Radical, "Desorption kinetics in emulsion polymerization. 1. theory and simulation," *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 47, No. 24, pp. 9795-9811, 2008.
- [24]. Nomura M. and Harada M., "Rate coefficient for radical desorption in emulsion polymerization," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 26, No. 1, pp. 17-26, 1981.
- [25]. Asua J. M., "A new model for radical desorption in emulsion polymerization," *Macromolecules*, Vol. 36, No. 16 , pp. 6245-6251, 2003.
- [26]. Kiparissides C., "Challenges in particulate polymerization reactor modeling and optimization: A population balance perspective," *J. Process Control.*, Vol.16, No. 3, pp. 205-224, 2006.
- [27]. Farshchi F., "On-line monitoring of emulsion polymerization by conductimetry and calorimetry," Ph.D. Thesis, Claude Bernard University, Lyon, France, 2004.
- [28]. Beuermann S. and Buback M., "Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser polymerization," *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 27, No. 2, pp. 191-254, 2002.
- [29]. Weerts P.A., "Emulsion Polymerization of butadiene, A kinetic study," Ph.D. Thesis, Eindhoven University of Technology, Eindhoven, Netherlands, 1990.
- [30]. Maxwell I. A., Napper D. H. and Gilbert R. G., "Emulsion polymerization of butyl acrylate Kinetics of Particle Growth," *J. Chem. Soc.*, Vol. 83, No. 5, pp. 1449-1467, 1987.
- [31]. Buback M., "Degener B., Rate coefficient for free radical emulsion polymerization of butyl acrylate to high conversion," *Makromol. Chem.*, Vol. 194, No. 10, pp. 2875-2883, 1993.