LIBRARY AND INFORMATION CENTER
MAHIDOL UNIVERSITY

23 AUG 1994

MATHEMATICAL MODELLING AND COMPUTER SIMULATION OF POLYMERIZATION REACTIONS: THE FREE-RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE

อภินันทนาการ
จาก
บัณฑิตวิทยาลัย มหิดล

WUTTIPONG RUNGSEESANTIVANON

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF
MASTER OF SCIENCE
(POLYMER SCIENCE)

IN
FACULTY OF GRADUATE STUDIES
MAHIDOL UNIVERSITY
1994

Copyright by Mahidol University

27350

ชื่อวิทยานิพนธ์ การจำลองแบบทางคณิตศาสตร์โดยคอมพิวเตอร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่นแบบอนุมูลอิสระของสไตรีน

ผู้วิจัย วุฒิพงษ์ รังษีสันติวานนท์

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (วิทยาศาสตร์พอลิเมอร์)

คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์

อนุชา เอื้อเพิ่มเกียรติ, Ph.D.

ปราณี ภิญโญชีพ, Doctorat de l'Université du Maine

ปรีดีพร ลิ้มเจริญ, Ph.D.

วันที่สำเร็จการศึกษา 27 พฤษภาคม พ.ศ. 2537

บทคัดย่อ

ได้ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่นแบบอนุมูลอิสระของสไตรีน (ST) โดยใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์ (CCl_4) และ1-บิวเทนไทออล (1-BuSH) เป็นสารย้าย-สายโซ่ (Chain transfer agent (CTA)) โดยการทดลองและโดยวิธีการคำนวณใช้คอมพิวเตอร์ ได้สร้างแบบจำลองการทำนายแบบพลศาสตร์ของจลนศาสตร์ดังกล่าวขึ้น และได้เขียนโปรแกรมคอมพิวเตอร์ใช้ภาษา Microsoft QuickBASIC เพื่อคำนวณสมการเชิงพีชคณิตและเชิงอนุพันธ์ของแบบจำลองโดยอาศัยเทคนิค 4^{th} Order Runge-Kutta และ Newton-Ralphson ได้สร้างสมการของเมโยแบบปรับปรุงจากกลไกปฏิกิริยาของจลนศาสตร์ที่เสนอ ได้ใช้เทคนิคฟูเรียทรานฟอร์มรามานสเปคโตรสโกปีเพื่อวัดปริมาณสไตรีน คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และ1-บิวเทนไทออล ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน ได้ใช้เทคนิคเจลเพอร์มีเอชั่นโครมาโตกราฟี (GPC) หาน้ำหนักโมเลกุล (MW) และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ของพอลิเมอร์สังเคราะห์ อัตราการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชั่น ($R_{ST,CTA}$) และ อัตราการหายไปรวมของสารย้ายสายโซ่ (R_{CTA}) มีความสัมพันธ์กับ $k'_{ST,CTA}[ST]^p[CTA]^q$ และ $k'_{CTA}[ST]^s[CTA]^t$ ตามลำดับ โดยที่ $k'_{ST,CTA}$ และ k'_{CTA} คือค่าคงที่ปรากฏของ

Copyright by Mahidol University

ปฏิกิริยา และ p, q, s และ t คืออันดับของปฏิกิริยา ในกรณีที่ใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นสารย้ายสายโซ่ ค่า p, q, s, t, $k'_{ST,CTA}$ และ k'_{CTA} จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.95, -0.07, 0.99, 0.91, $4.88x10^{-5}$ l/mol.s และ $8.40x10^{-7}$ l/mol.s ตามลำดับ ในกรณีที่ใช้ 1-บิวเทนไทออลเป็นสารย้ายสายโซ่ ค่า p, q, s, t, $k'_{ST,CTA}$ และ k'_{CTA} จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 0.97, 0.24, 1.51, 0.38, $1.10x10^{-4}$ l/mol.s และ $5.31x10^{-5}$ l/mol.s ตามลำดับ ได้คำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยาขั้นแผ่ขยาย (Propagation reaction (k_p)) และค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้ายสายโซ่ (Transfer reaction (k_{tr})) โดยวิธีซิมมูเลชั่น และได้ใช้ค่าคงที่เหล่านี้ในการทำนายน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยจำนวน (M_n) และโดยน้ำหนัก (M_w) และการกระจายของน้ำหนักโมเลกุล (MWD) ของพอลิเมอร์ ในกรณีที่ใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นสารย้ายสายโซ่ ผลจากการทำซิมมูเลชั่นได้ใกล้เคียงกับผลการทดลอง ซึ่งตรงกันข้ามกับในกรณีที่ใช้1-บิวเทนไทออลเป็นสารย้ายสายโซ่ ได้คำนวณหาค่าคงที่ย้ายสายโซ่ (Chain transfer constant (C_x)) จากสมการของเมโย และสมการของเมโยแบบปรับปรุง ในกรณีที่ใช้คาร์บอนเตตระคลอไรด์เป็นสารย้ายสายโซ่ ค่า C_x ที่คำนวณได้จากสมการของเมโยมีค่าเท่ากับ $1.06x10^{-2}$ จากผลการทดลอง และ $6.7x10^{-3}$ จากการทำซิมมูเลชั่น ค่า C_x ที่คำนวณได้จากสมการของเมโยแบบปรับปรุงมีค่าเท่ากับ $1.07x10^{-2}$ จากผลการทดลอง และ $6.9x10^{-3}$ จากการทำซิมมูเลชั่น ในกรณีที่ใช้1-บิวเทนไทออล์เป็นสารย้ายสายโซ่ ค่า C_x ที่คำนวณได้จากสมการของเมโย มีค่าเท่ากับ 0.422 จากผลการทดลอง และ 0.761 จากการทำซิมมูเลชั่น ค่า C_x ที่คำนวณได้จากสมการของเมโยแบบปรับปรุง มีค่าเท่ากับ 1.632 จากผลการทดลอง และ 1.243 จากการทำซิมมูเลชั่น

Copyright by Mahidol University

Thesis Title Mathematical Modelling and Computer Simulation of Polymerization Reactions: The Free-Radical Polymerization of Styrene.
Name Wuttipong Rungseesantivanon
Degree Master of Science (Polymer Science)
Thesis Supervisory Committee
Anucha Euapermkiati, Ph.D.
Pranee Phinyocheep, Doctorat de l'Université du Maine
Preedeeporn Limcharoen, Ph.D.
Date of Graduation 27 May B.E. 2537 (1994)

ABSTRACT

The kinetics of thermal-initiated free radical polymerization of styrene (ST) in the presence of carbon tetrachloride (CCl_4) or 1-butanethiol (1-BuSH) chain transfer agents (CTA) were studied experimentally and computationally in details. The deterministic dynamic predictive model of the kinetics was established. Computer programmes were written in Microsoft® Quick BASIC computer language to solve the algebraic and differential equations using the 4^{th} order Runge-Kutta and Newton-Ralphson numerical integration methods. The modified Mayo Equation derived from the proposed kinetics was also established. Fourier-transfrom Raman spectroscopic technique was used to evaluate styrene, carbon tetrachloride and 1-butanethiol consumptions at specific reaction time. Gel Permeation Chromatography (GPC) was employed to obtain molecular weight (MW) and MW distribution (MWD) of the polymers synthesized. The overall rates of polymerization ($R_{ST,CTA}$) and of loss of CTA (R_{CTA}) had the relation to $k'_{ST,CTA}[ST]^p[CTA]^q$ and to $k'_{CTA}[ST]^s[CTA]^t$, respectively, where $k'_{ST,CTA}$ and k'_{CTA} are the apparent rate constants and p, q, s and t are the exponent order. When

Copyright by Mahidol University

CTA is CCl_4, the values of p, q, s, t, $k'_{ST,CTA}$, and k'_{CTA} were evaluated equal to 0.95, -0.07, 0.99, 0.91, 4.88 $x10^{-5}$ l/mol.s, and $8.40x10^{-7}$ l/mol.s, respectively. When CTA is 1-BuSH, the values of p, q, s, t, $k'_{ST,CTA}$, and k'_{CTA} were determined equal to 0.97, 0.24, 1.51, 0.38, $1.10x10^{-4}$ l/mol.s., and $5.31x10^{-5}$ l/mol.s, respectively. The simulation values of rate constant for the propagation reaction (k_p) and that for the transfer reaction (k_{tr}) were evaluated, and the values were used for computer simulation to predict M_n, M_w and MWD. The experimental and simulation results of M_n and M_w are in good agreement, while those of MWD were not when CTA is 1-BuSH. The experimental and simulation chain transfer constant (C_x) were determined from the original and modified Mayo Equations. For CTA is CCl_4, C_x as obtained from the original Mayo Equation was $1.06x10^{-2}$ and $6.7x10^{-3}$ and as obtained from the modified Mayo Equation was $1.07x10^{-2}$ and $6.9x10^{-3}$. For CTA is 1-BuSH, C_x obtained from the original Mayo Equation was $4.42x10^{-1}$ and $7.61x10^{-1}$ whereas that obtained from the modified Mayo Equation was 1.63 and 1.24, respectively.

Copyright by Mahidol University