

بررسی تأثیر عوامل واکنشی و تعیین شرایط بهینه به روش طراحی آزمایش‌ها در تولید سدیم ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونات

امیرحسین نوارچیان*⁺، دانیال دادخواه

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

چکیده: در این پژوهش واکنش تولید سدیم ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونات (SAMPS) مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر عوامل واکنشی بر روی میزان تبدیل از طریق طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوجی مطالعه شده است. بررسی نتیجه‌ها نشان می‌دهد، از میان هفت عامل دما و زمان واکنش، میزان هوادهی در مخلوط واکنش، دور همزن، ترتیب افزایش مواد، و درجه خلوص و درصد اضافی سدیم کربنات، تنها دو عامل اخیر و دمای واکنش به ترتیب دارای تأثیر قابل ملاحظه بر پیشرفت واکنش هستند و سایر عامل‌ها در واقع تأثیر مهمی ندارند. شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین تبدیل، عبارت از بیشترین میزان خلوص و درصد اضافی (۲۵٪) سدیم کربنات، و دمای ۱۶°C می‌باشد. ساختار فرآورده‌ی SAMPS تولیدی از طریق طیف سنجی FTIR، C-NMR و H-NMR مورد شناسایی قرار گرفت و با نمونه صنعتی مقایسه شد. همچنین از طریق میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)، ظاهر ذرات فرآورده بررسی و اندازه متوسط قطر آنها برابر با ۲۰/۰۹ میکرومتر (در محدوده ۱ تا ۶۰ میکرومتر) تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: سدیم ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونات (SAMPS)، سدیم کربنات، روش تاگوجی، میزان تبدیل.

KEY WORDS: Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl PropaneSulfonate (SAMPS), Sodium carbonate, Taguchi method, Conversion.

مقدمه

از واکنش اکریلونیتریل، ایزوبوتیلن، و الئوم، سنتز شد [۱]. به دلیل ویژگی‌های تغلیظ کنندگی و منعقد کنندگی، کاربردهای بسیاری برای SAMPS در تولید گل حفاری و تصفیه آب وجود دارد. خاصیت کمپلکس سازی این ماده باعث شده است که از آن برای جلوگیری از جرم گرفتگی ناشی از رسوب نمک‌های فلزی در برج‌های خنک کننده و دیگ‌های بخار استفاده شود [۲، ۱].

مونومر وینیلی "سدیم ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونات"^(۱) یک مونومر یونی و دارای فرمول ساختاری مطابق با شمای ۱ است.

مونومر SAMPS نمک سدیم ماده اسیدی ۲-اکریل آمیدو ۲-متیل پروپان سولفونیک اسید^(۲) با نام اختصاری AMPS است. اسید مذکور در حدود ۳۰ سال پیش توسط شرکت لوبریزول^(۳)

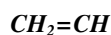
*E-mail: navarchian@eng.ui.ac.ir

^{*}عهده دار مکاتبات

(۱) ۱-Sodium ۲-acrylamido ۲-methyl-propanesulfonate: SAMPS

(۳) Lubrizol

(۲) ۲-acrylamido ۲-methyl-propanesulfonic Acid: AMPS

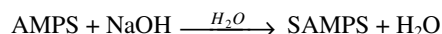


شمای ۱- فرمول ساختاری مونومر SAMPS.

همچنین یکی از موارد مهم استفاده از آن در تولید الیاف اکریلیک به همراه مونومرهای اکریلونیتریل و متیل اکریلات است. در ساختار الیاف اکریلیک، استفاده از مقدار جزئی SAMPS به عنوان یک کومونومر یونی باعث بهبود خاصیت رنگ‌پذیری الیاف می‌شود، زیرا قسمت آنیونی این کومونومر با قسمت کاتیونی رنگ‌های نساجی برهم‌کنش ایجاد می‌نماید [۲]. به‌طور کلی برای تولید SAMPS از AMPS دو روش پیشنهاد شده است.

الف) - واکنش AMPS با هیدروکسید سدیم در محیط آبی

عمده ترین کارهای پژوهشی بر روی واکنش تولید SAMPS توسط کورنکوف^(۱) و همکاران انجام شده است که در ارتباط با ویسکومتری و سینتیک واکنش کوپلیمریزاسیون آن با سایر وینیل مونومرها در محیط آبی صورت گرفته است [۸-۳]. این گروه پژوهشی برای تولید SAMPS اغلب از روش تیتراسیون پتانسیومتری محلول آبی AMPS با محلول آبی NaOH در زمان هم‌زدن تا رسیدن به pH=۹ استفاده نموده‌اند:



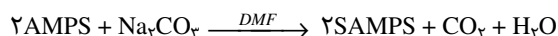
آن طور که این پژوهش‌گران دریافتند، در محیط با pH=۹، از واکنش‌های ایمیدیزاسیون و هیدرولیز گروه آمیدی در SAMPS جلوگیری به عمل می‌آید [۸-۳]. این روش به‌طور معمول در تهیه SAMPS به عنوان پلیمر محلول در آب مثلاً برای استفاده در گل‌های حفاری یا تصفیه آب به کار می‌رود.

این واکنش در حلال دی‌متیل سولفوکساید^(۲) نیز انجام شده است. بررسی تأثیر حلال‌های آب و DMSO بر واکنش کوپلیمریزاسیون SAMPS با اکریل آمید نشان می‌دهد که با افزایش میزان DMSO در محلول اولیه، گرانیروی ذاتی ([η]) محلول پلیمر تولیدی کمتر شده ولی سرعت اولیه واکنش بیشتر می‌شود و نیز مقدار SAMPS موجود در کوپلیمر تولیدی افزایش می‌یابد.

همچنین گرانیروی ذاتی محلول در DMSO خالص با پیشرفت واکنش ثابت می‌ماند؛ در حالی که با انجام واکنش در محیط آب خالص، گرانیروی ذاتی محلول با پیشرفت واکنش کاهش می‌یابد [۴].

کوپلیمریزاسیون SAMPS با اکریل آمید در محلول NaCl و آب خالص نیز از جمله این مطالعات است و بررسی‌ها نشان می‌دهد که گرانیروی ذاتی محلول پلیمری و سرعت اولیه واکنش در آب خالص بیشتر می‌باشد ولی با افزایش میزان نمک در محلول اولیه این دو پارامتر کاهش و مقدار SAMPS موجود در کوپلیمر تولیدی افزایش می‌یابد. همچنین گرانیروی ذاتی محلول پلیمر تولیدی در آب نمک با پیشرفت واکنش ثابت می‌ماند؛ در حالی که این پارامتر در آب خالص، با پیشرفت واکنش کاهش می‌یابد [۵]. کوپلیمر به‌دست آمده از پژوهش یاد شده دارای مقاومت حرارتی بالا و خواص تغلیظ‌کنندگی و منعقدکنندگی بهبود یافته است و کاربرد بسیاری در صنایع متعزنی و حفر چاه‌های نفت دارد [۵]. همچنین بررسی‌های انجام شده بر روی واکنش کوپلیمریزاسیون SAMPS با مونومر N-وینیل-۲-پیرولیدون^(۳) در آب و محلول آبی نمک نشان می‌دهد که میزان سرعت اولیه واکنش و نیز گرانیروی ذاتی محلول پلیمری در محلول آب نمک بیشتر از آب خالص است و با افزایش نمک در محلول اولیه، میزان SAMPS در پلیمر افزایش می‌یابد و درصد تبدیل بیشتر می‌شود. کوپلیمر تولید شده در این پژوهش به علت داشتن ویژگی‌هایی از جمله غلظت بالا، لخته شدن، چسبندگی، قدرت ترکیب بالا و فعالیت آنتی‌استاتیک، در صنایع پزشکی، داروسازی و آرایشی کاربرد دارد [۶].

ب) - واکنش AMPS با کربنات سدیم در محیط یک حلال آلی مثل دی‌متیل فرمامید^(۴)



به‌طور معمول در واحدهای تولید الیاف اکریلیک از این روش برای تولید SAMPS استفاده می‌شود. از آنجا که سدیم کربنات حلالیت چندانی در DMF ندارد، لذا واکنش خنثی شدن در یک سامانه ناهمگن اتفاق می‌افتد. در عمل پیشنهاد می‌شود برای اطمینان از تکمیل واکنش، ضمن ایجاد اختلاط مؤثر، سدیم کربنات در حدود ۲۵-۱۰٪ اضافی به کار رود. با توجه به ثابت خود تفکیکی پروتون^(۵) برای حلال DMF ($K_s=10^{-18}$) نقطه خنثی

(۱) Kurenkov

(۲) Dimethyl sulfoxide: DMSO

(۳) ۱-N-Vinyl-۲-pyrrolidone: NVP

(۴) Dimethylformamide: DMF

(۵) Autoprotolysis constant

جدول ۱- عامل‌ها و سطح‌های در نظر گرفته شده در آزمایش‌های تولید SAMPS.

ردیف	عامل	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	دما (°C)	۸	۱۶	۲۵
۲	زمان واکنش (hr)	۲	۳٫۵	۵
۳	میزان هوادهی (cm ^۲ /s)	صفر	۱۰	۲۰
۴	دور همزن (rpm)	۶۰	۱۲۰	۱۸۰
۵	ترتیب افزایش مواد	a-n-n-n*	a-n-a-n**	n-a-a-a***
۶	سدیم کربنات اضافی (%)	۱۰	۱۷	۲۵
۷	خلوص سدیم کربنات	%۹۴	%۹۹	-

* : (a-n-n-n) ابتدا کل ماده AMPS یکجا وارد شد و سپس با فواصل زمانی ده دقیقه ای، Na₂CO₃ طی سه مرحله وارد ظرف واکنش شد.
 ** : (a-n-a-n) مقادیر AMPS و Na₂CO₃ به‌طور تناوبی هر یک در چهار قسمت و با فاصله زمانی ده دقیقه یک در میان وارد ظرف واکنش شد.
 *** : (n-a-a-a) ابتدا کل ماده Na₂CO₃ یکجا وارد شد و سپس با فواصل زمانی ده دقیقه ای، AMPS طی سه مرحله وارد ظرف واکنش شد.

افزایش اعتبار نتیجه‌ها، از روش تاگوجی برای طراحی آزمایش‌ها و تحلیل اطلاعات استفاده شده است. شرایط بهینه نیز برای رسیدن به بیشترین تبدیل تعیین شده و فرآورده‌ی بهینه به روش‌های طیف سنجی و میکروسکوپی مورد ارزیابی قرار گرفته است.

بخش تجربی طراحی آزمایش‌ها

اولین گام در استفاده از روش طراحی آزمایش‌ها برای بررسی تجربی تأثیر عوامل مختلف روی عملکرد فرایند، شناخت و مطالعه بر روی عامل‌های گوناگونی است که احتمال تأثیر آنها بر روی پاسخ وجود دارد [۱۰]. جدول ۱ عوامل بسیاری را که در فرایند تولید SAMPS مؤثر هستند و احتمال تأثیر آنها بر بازده واکنش وجود دارد نشان می‌دهد. با در نظر گرفتن یک عامل دو سطحی، و شش عامل سه سطحی، روش تاگوجی یک جدول طراحی با ۱۸ آزمایش را پیشنهاد می‌کند. جدول ۲ آزمایش‌های طراحی شده به این روش را که با استفاده از نرم افزار Qualitek-4 نسخه 7-5-1 (شرکت Nutek) به‌دست آمده نشان می‌دهد.

مواد مصرفی

پودر سفید رنگ AMPS با وزن مولکولی ۲۰۷٫۲ و نقطه ذوب ۱۸۵°C یک اسید آلی قوی است که به خوبی در آب و حلال دی متیل فرمامید (DMF) حل می‌شود. AMPS مصرفی از نوع صنعتی و محصول شرکت لوبریزول بود.

برای محلول DMF در pH=۹ می‌باشد [۹]. در نتیجه رسیدن به pH محیط در انتهای واکنش به حدود ۹ می‌تواند معرف تکمیل واکنش باشد، زیرا در این صورت AMPS شاید به طور کامل مصرف شده باشد. از سوی دیگر ثابت شده است که محلول SAMPS در این pH پایداری بیشتری دارد [۸ - ۴]. همچنین هوادهی درون مخلوط واکنش ضمن ایفای نقش بازدارندگی از پلیمریزاسیون SAMPS، می‌تواند به خروج CO_۲ از مخلوط واکنش و در نتیجه پیشرفت واکنش به سمت راست هم کمک نماید. با توجه به این که واکنش پیش گرم‌از است به نظر می‌رسد که انجام این واکنش در دماهای پایین تکمیل تر شود، که البته کاهش دما خود کاهش سرعت واکنش را هم به دنبال خواهد داشت.

مرور پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد که تولید SAMPS به این روش نسبت به روش (الف) کمتر مطالعه شده است، و این در حالی است که این واکنش به‌طور معمول بخشی از فرایندهایی همچون تولید الیاف اکریلیک را به خود اختصاص می‌دهد. از آنجا که عملکرد این بخش، تأثیری مستقیم بر روی ویژگی‌های نهایی الیاف خواهد داشت، شناخت کامل فرایند تولید SAMPS به عنوان کومونومر رنگ پذیر در ساختار الیاف و عوامل موثر بر آن، علاوه بر امکان کنترل بهتر این فرایند، به بهبود خواص الیاف نیز کمک خواهد نمود.

در این مقاله واکنش تبدیل اسید AMPS به SAMPS به روش واکنش با سدیم کربنات در محیط DMF مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر عوامل عملیاتی گوناگون بر میزان تبدیل واکنش مطالعه شده است. به منظور صرفه جویی در وقت و هزینه، و نیز

جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده و نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری میزان تبدیل.

ردیف	خلوص سدیم کربنات	سدیم کربنات اضافی (%)	ترتیب افزایش مواد	دور همزن (rpm)	میزان هوادهی (cm ³ /s)	زمان واکنش (h)	دما (°C)	میزان تبدیل واکنش				
								تکرار ۱	تکرار ۲	تکرار ۳	تکرار ۴	
۱	%۹۴	۱۰	a-n-n-n	۶۰	صفر	۲	۸	۹۶/۳۰	۹۵/۷۰	۹۵/۴۰	۹۵/۹۰	۹۵/۸۳
۲	%۹۴	۱۰	a-n-a-n	۱۲۰	۱۰	۳/۵	۱۶	۹۶/۷۶	۹۷/۱۷	۹۶/۶۸	۹۶/۷۶	۹۶/۸۴
۳	%۹۴	۱۰	n-a-a-a	۱۸۰	۲۰	۵	۲۵	۹۵/۷۹	۹۵/۰۱	۹۴/۳۶	۹۶/۲۶	۹۵/۳۶
۴	%۹۴	۱۷	a-n-n-n	۶۰	۱۰	۳/۵	۲۵	۹۳/۱۲	۹۳/۲۳	۹۲/۹۵	۹۳/۱۲	۹۳/۱۱
۵	%۹۴	۱۷	a-n-a-n	۱۲۰	۲۰	۵	۸	۹۱/۷۷	۹۱/۳۶	۹۰/۴۷	۹۰/۷۹	۹۱/۱۰
۶	%۹۴	۱۷	n-a-a-a	۱۸۰	صفر	۲	۱۶	۹۷/۷۶	۹۸/۰۱	۹۸/۰۷	۹۷/۴۵	۹۷/۸۰
۷	%۹۴	۲۵	a-n-n-n	۱۲۰	صفر	۵	۱۶	۹۸/۹۲	۹۸/۸۱	۹۷/۹۵	۹۸/۱۲	۹۸/۵۰
۸	%۹۴	۲۵	a-n-a-n	۱۸۰	۱۰	۲	۲۵	۹۷/۰۱	۹۶/۷۷	۹۸/۷۶	۹۸/۷۶	۹۷/۸۰
۹	%۹۴	۲۵	n-a-a-a	۶۰	۲۰	۳/۵	۸	۹۴/۸۸	۹۴/۹۱	۹۳/۹۶	۹۴/۴۵	۹۴/۵۰
۱۰	%۹۹	۱۰	a-n-n-n	۱۸۰	۲۰	۳/۵	۱۶	۹۹/۸۰	۹۹/۰۰	۹۹/۴۰	۹۹/۴۰	۹۹/۴۰
۱۱	%۹۹	۱۰	a-n-a-n	۶۰	صفر	۵	۲۵	۹۹/۹۸	۹۹/۹۰	۹۹/۵۰	۹۹/۴۰	۹۹/۷۰
۱۲	%۹۹	۱۰	n-a-a-a	۱۲۰	۱۰	۲	۸	۹۹/۰۰	۹۸/۴۰	۹۸/۳۰	۹۸/۵۷	۹۸/۶۰
۱۳	%۹۹	۱۷	a-n-n-n	۱۲۰	۲۰	۲	۲۵	۹۸/۳۰	۹۸/۹۰	۹۹/۱۰	۹۷/۸۰	۹۷/۸۰
۱۴	%۹۹	۱۷	a-n-a-n	۱۸۰	صفر	۳/۵	۸	۹۵/۳۰	۹۵/۹۰	۹۵/۷۰	۹۵/۶۰	۹۵/۶۰
۱۵	%۹۹	۱۷	n-a-a-a	۶۰	۱۰	۵	۱۶	۹۷/۸۰	۹۷/۵۰	۹۷/۸۰	۹۷/۵۰	۹۷/۷۰
۱۶	%۹۹	۲۵	a-n-n-n	۱۸۰	۱۰	۵	۸	۹۹/۹۰	۹۸/۵۰	۹۹/۹۰	۹۸/۵۰	۹۹/۲۰
۱۷	%۹۹	۲۵	a-n-a-n	۶۰	۲۰	۲	۱۶	۹۹/۴۰	۹۸/۹۰	۹۹/۸۰	۹۹/۴۰	۹۹/۴۰
۱۸	%۹۹	۲۵	n-a-a-a	۱۲۰	صفر	۳/۵	۲۵	۹۹/۹۰	۹۹/۴۰	۹۹/۲۰	۹۹/۵۰	۹۹/۵۰

به حجم ۲۵۰ cc که درون حمام آب قرار داشت و به یک دماسنج دیجیتال و همزن مغناطیسی مجهز بود، انجام شد. هوادهی با یک پمپ آکواریوم و با استفاده از یک اسپارژر حلقوی درون راکتور در سه سطح پایین (صفر)، متوسط (۱۰ cm³/s)، و زیاد (۲۰ cm³/s) صورت گرفت.

برای انجام آزمایش، پس از رسیدن دمای حلال DMF به دمای تنظیم شده، مقدارهای توزین شده AMPS و Na₂CO₃ به ظرف واکنش وارد شد. سه ترتیب بکار رفته جهت افزایش این دو ماده مطابق جدول ۱ است.

به دلیل این که ترتیب و الگوی افزودن مواد اولیه به ظرف واکنش بر pH لحظه‌ای محلول تأثیر دارد، بررسی اثر این عامل در کنار عامل‌های دیگر بر روی میزان تبدیل واکنش مورد توجه بوده است.

سدیم کربنات (Na₂CO₃) دارای وزن مولکولی ۱۰۶ g/mol و در DMF تقریباً نامحلول است. نوع صنعتی آن دارای خلوص ۹۳/۷۸٪ (تقریباً ۹۴٪) و محلول آن در آب دارای pH=۱۱/۱ بود. سدیم کربنات آزمایشگاهی از شرکت Merck آلمان تهیه شد که دارای خلوص ۹۹٪ و pH محلول آن در آب ۱۱/۴ بود.

مواد صنعتی AMPS، سدیم کربنات، DMF و SAMPS محلول در DMF (به‌منظور مقایسه با محصول تولیدی) از شرکت پلی اکریل ایران تأمین شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی در این پژوهش از نوع آزمایشگاهی با درجه خلوص بالا بود.

سنتز SAMPS

واکنش تولید SAMPS درون یک راکتور شیشه‌ای آزمایشگاهی

با افزودن مواد و تنظیم دما، دور همزن و میزان هوادهی، هر یک از واکنش‌های طراحی شده در جدول ۲ در مدت تعیین شده انجام شد. به منظور تعیین تکرارپذیری و دقت نتیجه‌ها، آزمایش‌ها به طور موازی در دو دستگاه مستقل صورت گرفت.

تعیین درجه تبدیل واکنش

برای تعیین درجه تبدیل واکنش از روش تیتراسیون معکوس استفاده شد [۱۱]. پس از صاف نمودن مخلوط واکنش، ابتدا اثر یون‌های کربناتی به دست آمده از تفکیک Na_2CO_3 با استفاده از محلول آبی ۰.۳۵٪ وزنی CaCl_2 حذف شد، سپس به ۱۰ cc این محلول صاف شده، به تعداد مول AMPS اولیه، مول NaOH به صورت محلول سود ۰.۱M افزوده شد و اضافی NaOH با محلول ۰.۱M از HCl تیترا شد. بنابراین میزان تبدیل (p) از معادله (۱) تعیین شد:

$$p = (\text{مول اولیه AMPS}) / (\text{مول HCl تیترانت}) \quad (1)$$

به منظور تعیین تکرارپذیری و دقت نتیجه‌ها، از هر یک از ظرف‌های واکنش دو نمونه برای تیتراسیون انتخاب شد. بنابراین در مجموع برای هر یک از آزمایش‌های طراحی شده چهار پاسخ به دست آمد (جدول ۲).

شناسایی

برای شناسایی SAMPS تولیدی در آزمایش‌ها و همچنین مقایسه آن با SAMPS صنعتی تولید شده در شرکت پلی‌اکریل ایران، یک نمونه از محلول صاف شده به دست آمده از واکنش (نمونه ۱) و یک نمونه از محلول SAMPS در DMF (تهیه شده از شرکت پلی‌اکریل ایران) در دمای محیط و در زیر هود (خلاً جزئی)، به مدت سه روز خشک شد (نمونه ۲).

طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR^(۱)

از نمونه‌های جامد خشک شده (نمونه‌های ۱ و ۲) و از طریق تهیه قرص KBr، توسط دستگاه FTIR مدل NICOLET-IMPACT 400D با وضوح 16 cm^{-1} و در محدوده 4000-400 cm^{-1} طیف FTIR تهیه شد.

طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته NMR^(۲)

از نمونه‌های جامد خشک شده (نمونه‌های ۱ و ۲) به وسیله‌ی دستگاه طیف سنج 500 MHz BRUKER، با انحلال نمونه‌ها در حلال DMSO، طیف‌های C-NMR و H-NMR گرفته شد.

وزن سنجی حرارتی TGA^(۳)

از نمونه SAMPS جامد خشک شده تولیدی (نمونه ۱) به وسیله‌ی دستگاه METLER TOLEDO 4000، وزن سنجی گرمایی گرفته شد. دمای شروع و پایان وزن سنجی به ترتیب 25°C و 500°C درجه سانتیگراد و سرعت افزایش دما $5^\circ\text{C}/\text{min}$ می‌باشد.

میکروسکوپ الکترونی پیمایشی SEM^(۴)

به منظور بررسی ظاهر و اندازه ذرات SAMPS تولیدی، از نمونه جامد خشک شده (نمونه ۱) توسط دستگاه PHILIPS XLC تصاویر میکروسکوپ الکترونی پیمایشی گرفته شد.

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های به دست آمده از دوبار اندازه‌گیری درجه تبدیل برای هر یک از دو سیستم آزمایشی موازی (در مجموع چهار بار تکرار) در جدول ۲ آمده است. مقایسه مقادیر اندازه‌گیری شده گویای تکرارپذیری قابل قبول در انجام آزمایش‌ها است. یکی از ویژگی‌های روش تاگوجی که برای آزمایش‌های با چند بار تکرار مطرح است، استفاده از نسبت میزان تأثیر عامل‌های عملیاتی بر روی پاسخ به مجموع میزان خطاها و تأثیر عوامل کنترل نشده است که به صورت S/N ^(۵) معرفی می‌شود. این نسبت مطابق معادله (۲) تعریف می‌شود:

$$S/N = -10 \log(\text{MSD}) \quad (2)$$

که در آن MSD میانگین مربعات انحراف^(۶) برای یک مسئله با هدف پیشینه سازی دارای تعریف زیر است:

$$\text{MSD} = [(1/y_1)^2 + (1/y_2)^2 + \dots + (1/y_n)^2] / n \quad (3)$$

در این رابطه، y_i مقدار هر یک از پاسخ‌های تکرار شده در هر آزمایش، و n تعداد دفعات انجام (تکرار) آن آزمایش است

(۱) Furrir Transform Infrared: FTIR

(۲) Nuclear Magnetic Resonance: NMR

(۳) Thermogravimetric Analysis: TGA

(۴) Scaning Electron Microscopy: SEM

(۵) Signal/Noise

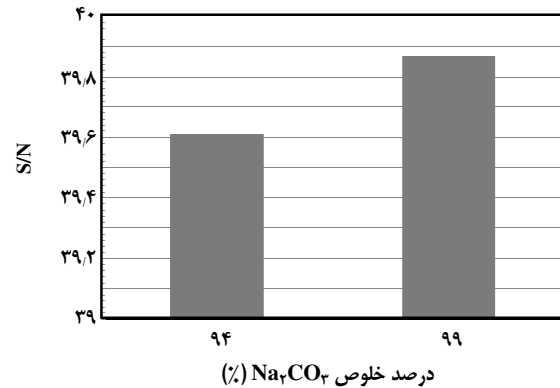
(۶) Mean Square Deviation: MSD

جدول ۳- نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل واریانس (ANOVA) برای تأثیر عوامل بر واکنش SAMPS.

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص اثر	درصد تأثیر
خلوص Na_2CO_3	۱	۰٫۳۰۰	۰٫۳۰۰	۲۶٫۸۰۶	۰٫۲۸۹	۳۵٫۷۳۹
درصد اضافی Na_2CO_3	۲	۰٫۱۸۸	۰٫۰۹۴	۸٫۴۲۸	۰٫۱۶۶	۲۰٫۵۷۴
ترتیب افزایش مواد	۲	۰٫۰۴۹	۰٫۰۲۴	۰٫۴۰۱	۰٫۰۲۳	۴٫۰۰۱
دور همزن	۲	۰٫۰۷۷	۰٫۰۳۸	۲٫۷۶۴	۰٫۰۵۵	۷٫۳۲۱
میزان هوادهی	۲	۰٫۰۵۸	۰٫۰۲۹	۲٫۵۹۴	۰٫۰۳۵	۴٫۴۱۷
زمان واکنش	۲	۰٫۰۴۴	۰٫۰۲۲	۱٫۹۷۴	۰٫۰۲۱	۲٫۶۹۸
دمای واکنش	۲	۰٫۱۴۶	۰٫۰۷۳	۶٫۵۳۷	۰٫۱۲۴	۱۵٫۳۳۷
خطا	۴	۰٫۰۴۴	۰٫۰۱۱	-	-	۹٫۹۱۳
جمع	۱۷	۰٫۹۰۶	-	-	-	۱۰۰٫۰۰۰

و سایر عامل‌ها، در محدوده‌های بررسی شده، به دلیل کوچکتر بودن مقادیر F آنها نسبت به عدد ۴، دارای تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر روی درجه تبدیل AMPS به SAMPS نیستند. ستون آخر جدول ANOVA درصد اهمیت سه عامل مهم را بر روی پاسخ سیستم نشان می‌دهد. علت تأثیر نکردن و یا تأثیر ناچیز سایر عوامل بر روی درجه تبدیل این واکنش آن است که در حالت کلی واکنش تبدیل AMPS به SAMPS یک واکنش نمکی شدن اسید قوی است که دارای ثابت تعادل به نسبت بزرگ است و خود به خود تا درصد زیادی تکمیل می‌شود. متوسط مقادیر میزان تبدیل در جدول ۲ که در حدود ۹۷٪ می‌باشد، مؤید این موضوع است. تفاوت مجموع درصد سهم عامل‌های گوناگون تا مقدار ۱۰۰٪، سهم عامل‌های خطا و عوامل کنترل نشده بر روی میزان تبدیل در واکنش می‌باشد.

شکل‌های ۱ تا ۳ چگونگی تأثیر عامل‌های مؤثر بر واکنش را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که هر یک از ستون‌ها بر روی نمودار شکل ۱ میانگین ۹ داده تجربی، و هر نقطه در دو نمودار شکل‌های ۲ و ۳، نشان دهنده نتیجه آزمایش است. به عبارت دیگر هر نمودار از نتیجه‌های ۱۸ آزمایش به دست آمده است، و بنابراین نتیجه به دست آمده از اعتبار بالایی برخوردار است. اگرچه پژوهش مشابهی توسط سایر پژوهش‌گران برای مقایسه نتیجه‌های به دست آمده صورت نگرفته ولی یافته‌های این پژوهش خود قابل توجیه است. با افزایش درصد خلوص سدیم کربنات، پاسخ سیستم به‌طور چشمگیر بهبود می‌یابد (شکل ۱). بنابراین در واحد صنعتی تولید SAMPS انتخاب منبع تأمین این ماده اولیه بسیار اهمیت دارد.



شکل ۱- چگونگی تأثیر درجه خلوص سدیم کربنات مصرفی بر میزان تبدیل واکنش تولید SAMPS.

که در این پژوهش برابر با ۴ می‌باشد. نسبت S/N میزان بزرگی تأثیر عوامل واکنشی را نسبت به میزان خطا و سایر عوامل کنترل نشده نشان می‌دهد و در واقع نوعی پاسخ (درجه تبدیل) تصحیح یافته است. تحلیل آماری بر اساس S/N نتیجه‌های بسیار معتبرتری نسبت به تحلیل مستقیم پاسخ‌های اندازه گیری شده ارائه می‌نماید [۱۰].

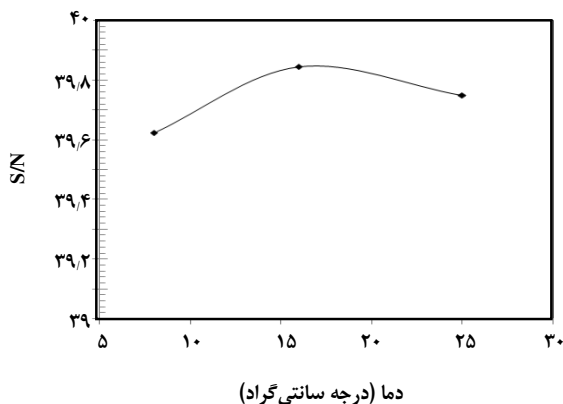
جدول ۳ نتیجه‌های به دست آمده از تحلیل واریانس^(۱) را نشان می‌دهد. یک معیار آماری برای تعیین اهمیت عامل‌های بر اساس سطح اطمینان ۹۵٪، مقایسه میزان بزرگی نسبت F^(۲) با عدد چهار می‌باشد [۱۰]. نتیجه‌های این پژوهش نشان می‌دهد از بین هفت عامل بررسی شده، به ترتیب درجه خلوص، درصد اضافی سدیم کربنات و دمای واکنش دارای اهمیت قابل توجه هستند

(۱) Analysis of Variance: ANOVA

(۲) F-ratio

جدول ۴- شرایط بهینه برای رسیدن به بالاترین درصد تبدیل در تولید SAMPS.

عامل	سطح بهینه	سهام تأثیر در بهبود پاسخ
خلوص Na_2CO_3	٪۹۹	۰/۱۲۹
درصد اضافی Na_2CO_3	٪۲۵	۰/۰۹۵
دمای واکنش	۱۶(°C)	۰/۱۰۵
سهام تأثیر کل عامل‌ها در بهبود پاسخ		۰/۳۲۹
مقدار متوسط پاسخ در وضعیت موجود		۳۹/۷۴۰
پاسخ (S/N) مورد انتظار در شرایط بهینه		۴۰/۰۶۹

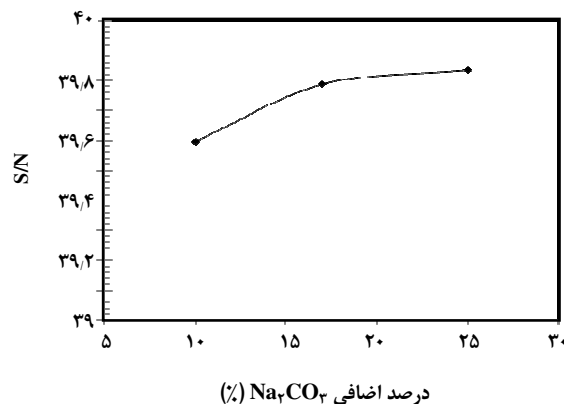


شکل ۳- چگونگی تأثیر دما بر میزان تبدیل واکنش تولید SAMPS.

بنابراین دمای ۱۶°C یک دمای بهینه برای پیشرفت واکنش به حساب می‌آید.

جدول ۴ شرایط بهینه برای رسیدن به بالاترین درصد تبدیل را تعیین می‌نماید. ستون آخر در سمت راست این جدول، معرف سهم بهبود پاسخ (S/N) در اثر قرارگرفتن سطح هر عامل در مقدار بهینه آن می‌باشد. مقدار پاسخ بهبود یافته در اثر اعمال شرایط بهینه، نسبت به مقدار متوسط پاسخ‌ها در نتیجه‌های آزمایش‌های انجام شده در زیر جدول گزارش شده است. با توجه به تأثیر نداشتن سایر عوامل بر روی پاسخ در محدوده سطوح بررسی شده، تعیین شرایط بهینه برای عوامل بی تأثیر معنی‌دار نخواهد بود [۱۰].

طبق قانون‌های علم طراحی آزمایش‌ها و تحلیل اطلاعات، پس از تعیین شرایط بهینه برای یک مجموعه آزمایش طراحی شده، بایستی عملاً انجام آزمایش در شرایط پیشنهادی پژوهش شود و رسیدن به بهترین پاسخ سیستم تحت شرایط بهینه تعیین شده،



شکل ۲- چگونگی تأثیر درصد اضافی سدیم کربنات مصرفی بر میزان تبدیل واکنش تولید SAMPS.

ناخالصی‌های همراه با سدیم کربنات به‌طور عمده موادی همچون رطوبت (> ۱/۵٪)، سدیم کلرید (> ۰/۵٪)، سولفات (> ۰/۱٪)، منیزیم (> ۰/۱٪)، کلسیم (> ۰/۱٪) و آهن (> ۰/۰۰۴٪) می‌باشد [۱۲]. همچنین در شکل ۲ بالاترین درصد تبدیل با ۲۵٪ سدیم کربنات اضافی به‌دست می‌آید، البته میزان افزایش درجه تبدیل وقتی درصد این ماده از ۱۰٪ به ۱۷٪ می‌رسد بسیار بیشتر از تغییر آن از ۱۷٪ به ۲۵٪ است. به نظر می‌رسد افزایش بیش از حد درصد جامدات، تأثیر چندانی بر میزان تبدیل نداشته باشد. تأثیر عامل سوم، یعنی درجه حرارت واکنش در شکل ۳ نشان داده شده است. بهترین پاسخ در سطح دوم این عامل (۱۶°C) به‌دست می‌آید. در دماهای کمتر هم سینتیک واکنش کندتر می‌شود، و هم انحلال گاز CO_2 که یکی از محصولات واکنش است در فاز مایع افزایش می‌یابد. در نتیجه طبق اصل لوشاتلیه پیشرفت واکنش محدود می‌شود [۱۱]. از سوی دیگر، در دماهای بالاتر، به علت گرمازا بودن واکنش، حرارت تولید شده کندتر از سیستم خارج می‌شود.

تأیید شود. بدین منظور تولید SAMPS با این شرایط، صورت گرفت و میزان تبدیل آن تعیین شد. همانطور که انتظار می‌رفت، بیشترین میزان تبدیل AMPS به SAMPS (یعنی ۱۰۰٪) در شرایط بهینه ذکر شده به دست آمد.

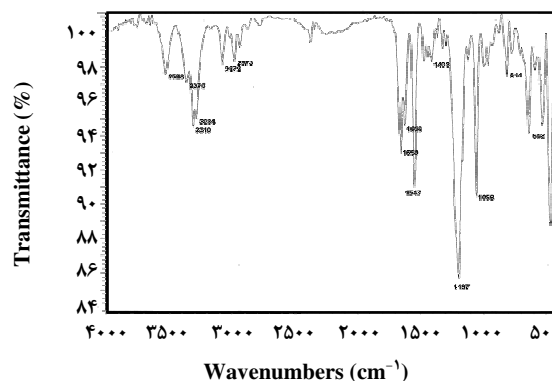
طیف‌های FTIR مربوط به SAMPS تهیه شده در شرایط بهینه در این پژوهش (نمونه ۱) و SAMPS صنعتی (نمونه ۲)، در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده است. به منظور شناسایی و مقایسه دقیق طیف‌های به دست آمده، تمامی قله‌های اصلی مربوط به پیوندهای موجود در ساختار SAMPS در جدول ۵ معرفی شده است [۱۳-۱۵]. قله مشخصه در ناحیه 1200 cm^{-1} مربوط به گروه سولفوناتی در ساختار SAMPS می‌باشد. همچنین در محدوده $750\text{--}770\text{ cm}^{-1}$ جذب‌های کششی این گروه دیده می‌شود [۱۳-۱۵]. همانندی طیف‌های به دست آمده، بر کیفیت یکسان نمونه تولیدی با نمونه صنعتی دلالت دارد.

طیف‌های C-NMR مربوط به هر دو نمونه در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. به منظور تحلیل بهتر، اطلاعات مربوط به تمام علامت‌های به دست آمده در شکل‌های مذکور (از جمله جابجایی شیمیایی و ارتفاع علامت) و همچنین جابه‌جایی شیمیایی گفته شده در سایر منابع علمی [۱۵، ۱۴] برای تمام کربن‌های شماره‌گذاری شده در ساختار SAMPS (شما ۲) که با در نظر گرفتن اصلاحات جابه‌جایی شیمیایی آنها (با توجه به استخلاف‌های همسایه هر کربن) محاسبه شده‌اند، در جدول ۶ گزارش شده است. با توجه به داده‌های موجود در جدول مذکور، تمام علامت‌های به دست آمده از طیف‌های مربوط به هر دو نمونه، مشابه بوده و معرف کربن‌های موجود در ساختار SAMPS است و در واقع نشان از نبود هرگونه ماده ناخالص کربن‌دار در هر دو نمونه می‌باشد.

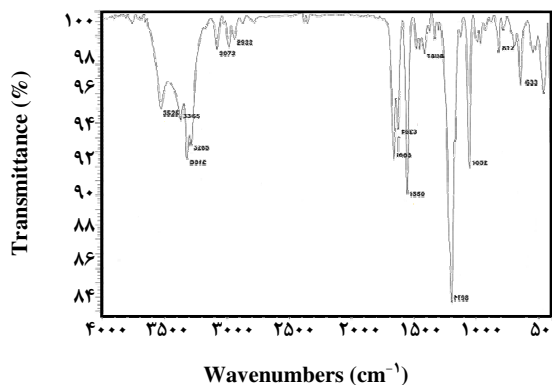
به همین ترتیب، طیف‌های H-NMR مربوط به هر دو نمونه در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. به منظور تحلیل بهتر، اطلاعات مربوط به تمام علامت‌های به دست آمده در این شکل‌ها (از جمله جابه‌جایی شیمیایی و سطح زیر هر علامت) و همچنین جابه‌جایی شیمیایی مورد انتظار تمام هیدروژن‌های شماره‌گذاری شده در ساختار SAMPS (شما ۳) که با در نظر گرفتن اصلاحات جابه‌جایی شیمیایی آنها (با توجه به استخلاف‌های همسایه هر هیدروژن و ثوابت جفت شدگی آنها) محاسبه شده‌اند، در جدول ۷ گزارش شده است. با توجه به داده‌های موجود در این جدول، تمام علامت‌های به دست آمده از طیف‌های مربوط به هر دو نمونه،

جدول ۵ - قله‌های جذبی شاخص در طیف FTIR مربوط به SAMPS [۱۳-۱۵].

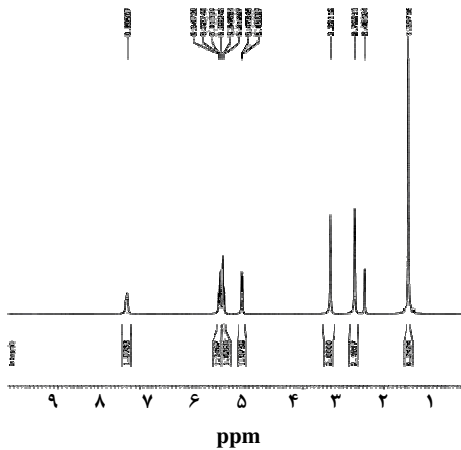
شدت	عدد موجی (cm^{-1})	پیوند مربوطه
متوسط	۳۵۰۰-۳۱۰۰	N-H کششی در آمید
متوسط	۳۱۰۰-۳۰۰۰	C-H کششی در وینیل
متوسط	۳۰۰۰-۲۸۵۰	C-H کششی در متیل و متیلن
قوی	۱۶۸۰-۱۶۳۰	C=O کششی در آمید
ضعیف	۱۶۸۰-۱۶۰۰	C=C در وینیل
قوی	۱۶۴۰-۱۵۵۰	N-H خمشی در آمید
متوسط	۱۴۶۵-۱۳۷۵	C-H خمشی در متیل و متیلن
قوی	۱۳۵۰-۱۰۰۰	C-N کششی در آمید
قوی	۱۲۰۰-۱۱۵۰	S=O کششی
قوی	۱۰۰۰-۶۵۰	C-H خمشی در وینیل
قوی	۸۵۰-۷۵۰	S-O کششی



شکل ۴ - طیف FTIR مربوط به نمونه ۱ (SAMPS صنعتی تولید شده در شرکت پلی‌اکریل ایران).



شکل ۵ - طیف FTIR مربوط به نمونه ۲ (SAMPS تهیه شده با شرایط بهینه).

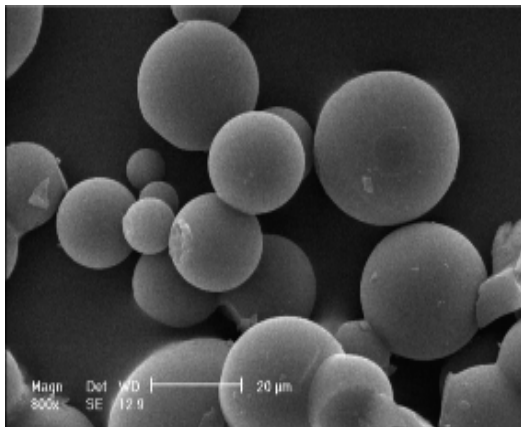


جدول ۶- معرفی و مقایسه مقادارهای جابه‌جایی شیمیایی مربوط به اتم کربن موجود در ساختار نمونه‌ها با داده‌های موجود در مقاله‌ها [۱۵ - ۱۴] (به ترتیب ظاهر شدن در شکل‌های ۶ و ۷).

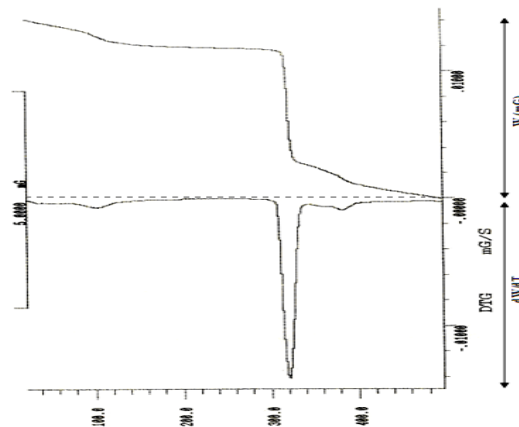
شماره کربن (شمای ۱)	تعداد کربن‌های معادل در ساختار	نسبت تقریبی ارتفاع علامت مورد نظر به کوچکترین علامت		جابه‌جایی شیمیایی در نمونه‌های این پژوهش (ppm)	
		نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲
C۶	۲	۲	۲	۲۶,۹۵	۲۷,۵
DMSO	۲	۲	۲	۷ شاخه در محدوده ۳۹-۴۱	۷ شاخه در حدود ۳۹,۵
C۴	۱	۱	۱	۵۲,۴۹	۵۲,۵
C۵	۱	۱	۱	۶۰,۸۶	۶۳,۴
C۳	۱	۱	۱	۱۲۴,۸۴	۱۲۹,۳
C۲	۱	۱	۱	۱۳۴,۲۶	۱۳۸,۳
C۱	۱	۱	۱	۱۶۴,۵۸	در بازه‌ی ۱۶۰-۱۷۰

جدول ۷- معرفی و مقایسه مقادارهای جابه‌جایی شیمیایی مربوط به اتم‌های هیدروژن موجود در ساختار نمونه‌ها با داده‌های موجود در مقاله‌ها [۱۵ - ۱۳] (به ترتیب ظاهر شدن در شکل‌های ۸ و ۹).

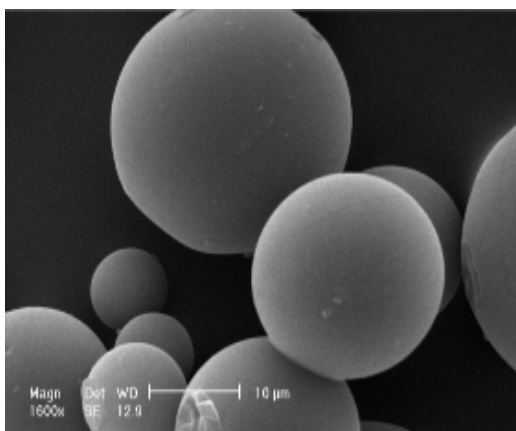
شماره هیدروژن (شمای ۲)	تعداد هیدروژن‌های معادل در ساختار	میزان سطح زیر علامت نسبت به کوچکترین سطح که ۱/۱۰۰ است		جابه‌جایی شیمیایی در نمونه‌های این پژوهش (ppm)	
		نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۱	نمونه ۲
H۵	۶	۶,۲۴ (≈۶)	۶,۰۶ (≈۶)	یک شاخه ای در ۱,۴۰	در بازه‌ی ۲-۰,۲۳
DMSO	-	-	-	دو شاخه در ۲,۷۶ و ۲,۵۰	۵ شاخه در ۲,۴۹
H۶	۲	۲,۰۰ (=۲)	۲,۰۰ (=۲)	یک شاخه ای در ۳,۳۲	در بازه‌ی ۴-۳
H۱	۱	۱,۰۷ (≈۱)	۱,۰۳ (≈۱)	دو تا دو شاخه‌ای به هم پیوسته در بازه‌ی ۵,۴۵ - ۵,۴۸	یک دو شاخه‌ای در بازه‌ی ۵,۴۸-۵,۴۶
H۲	۱	۱,۰۳ (≈۱)	۱,۰۴ (≈۱)	یک دو شاخه‌ای در بازه‌ی ۵,۹۴-۵,۹۵	یک دو شاخه‌ای در بازه‌ی ۵,۹۵-۵,۹۱
H۳	۱	۱,۱۵ (≈۱)	۱,۰۶ (≈۱)	دو تا دو شاخه‌ای به هم پیوسته در بازه‌ی ۶,۰۳-۶,۰۱	دو تا دو شاخه‌ای به هم پیوسته در بازه‌ی ۶,۰۵-۵,۹۹
H۴	۱	۱,۰۸ (≈۱)	۱,۰۰ (=۱)	یک شاخه ای پهن در ۸,۲۴	یک شاخه ای پهن در ۸,۲۸



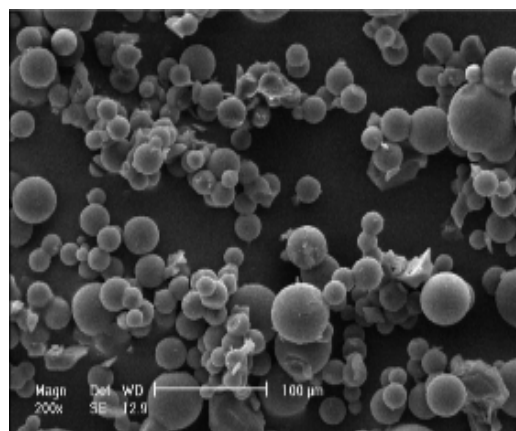
شکل ۱۲- تصویر SEM ذرات SAMPS (نمونه ۱) با بزرگ نمایی ۸۰۰ برابر.



شکل ۱۰- وزن سنجی حرارتی از SAMPS خشک شده (نمونه ۱).



شکل ۱۳- تصویر SEM ذرات SAMPS (نمونه ۱) با بزرگ نمایی ۱۶۰۰ برابر.



شکل ۱۱- تصویر SEM ذرات SAMPS (نمونه ۱) با بزرگ نمایی ۲۰۰ برابر.

در این بازه از دما، ۴۶/۳۳۳ درصد از وزن نمونه کاهش یافته است. این افت شدید وزنی به دلیل اینست که نمونه SAMPS به مواد گازی شکل سبک تجزیه شده و از محیط خارج شده است. در پایان ۴۳/۳۴٪ از وزن نمونه اولیه نیز باقیمانده است.

تصویرهای به دست آمده از آزمون میکروسکوپ الکترونی پیمایشی در شکل‌های ۱۱، ۱۲ و ۱۳ (با بزرگنمایی‌ای متفاوت)، نشان دهنده کروی بودن و یکنواختی تقریبی ذرات SAMPS تولیدی می‌باشد. اندازه قطر ذرات به دست آمده در بازه‌ی ۱ تا ۶۰ میکرومتر و متوسط آن برابر با ۲۰/۰۹ میکرومتر است.

همانند بوده و نشان‌دهنده‌ی هیدروژن‌های موجود در ساختار SAMPS است و در واقع نشان از عدم وجود هر گونه ماده ناخالص هیدروژن‌دار در هر دو نمونه می‌باشد.

منحنی تغییرات وزن نمونه ۱ بر حسب دما که از وزن سنجی گرمایی به دست آمده، در شکل ۱۰ کشیده شده است. اولین افت در وزن نمونه از حدود دمای ۲۷/۳°C آغاز شده است و در ۹۵°C سرعت کاهش وزن زیادتر شده که ناشی از تغییر وزن مربوط به تبخیر رطوبت و حلال موجود در نمونه است. اما کاهش اساسی در وزن نمونه از دمای ۲۹۱°C پدیدار شده است و سرعت کاهش وزن در دمای ۳۲۱/۳°C بسیار شدید شده و بالاخره در دمای ۴۷۷/۷°C پایان می‌پذیرد.

نتیجه گیری

نتیجه‌های آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی نشان می‌دهد، از میان هفت عامل فرایندی از جمله دما، زمان واکنش، میزان هوادهی در مخلوط واکنش، دور همزن، ترتیب افزایش مواد، و نوع و درصد اضافی سدیم کربنات، تنها دو عامل اخیر و درجه حرارت واکنش به ترتیب دارای تأثیر قابل ملاحظه بر پیشرفت واکنش هستند و سایر عوامل دارای تأثیر ناچیز هستند. شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین تبدیل، عبارت از بیشترین میزان خلوص و درصد اضافی (۲۵٪) سدیم کربنات، و دمای ۱۶°C می‌باشد. نتیجه‌های طیف سنجی نشان می‌دهد فرآورده‌ی SAMPS به‌دست آمده، از نظر ساختار شیمیایی

با SAMPS صنعتی تولید شده در شرکت پلی اکریل ایران به‌طور کامل تطابق دارد. شکل ذرات محصول خشک شده به تقریب کروی و اندازه متوسط قطر آنها برابر با ۲۰/۰۹ میکرومتر است.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی شرکت پلی اکریل ایران انجام شده است و بدین وسیله از همکاری مهندسان واحد اکریلیک ۲ در شرکت مذکور قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۸۷/۵/۲۸ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۹/۹/۳۰

مراجع

- [1]. <http://www.Lubrizol.com>, Retrieved 3rd Aug. (2007).
- [2]. Masson J.C., "Acrylic Fiber Technology and Applications", Marcel Dekker Inc., New York, (1995).
- [3]. Kurenkov V.F., Kolesnikova I.Y., Solov'ev D.A., Viscometric Study of Fixation of Cations in Aqueous Solutions of Polyelectrolytes Based on Salts of 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonic Acid, *Russ. J. Appl. Chem.*, **74**(3), p.501 (2001).
- [4]. Kurenkov V.F., Antonovich O.A., Demina T.A., Selezneva O.A., Copolymerization of Sodium Salt of 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonic Acid in Water-Dimethylsulfoxide Solutions, *Polym. Sci.*, **45**(8), p.729 (2003).
- [5] Kurenkov V.F., Antonovich O.A., Khusainova A.F., Copolymerization of Acrylamide with Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate in Aqueous Salt Solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**(10), p.1673 (2002).
- [6] Kurenkov V.F., Khabibullina G.Z., Zaitseva N.N., Radical Copolymerization of Sodium 2-Acrylamido-2 Methylpropanesulfonate with N-Vinyl-2-Pyrrolydone in Water and Aqueous Salt Solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, **75**(11), p.1855 (2002).
- [7] Kurenkov V.F., Shipova L.M., Copolymerization of Acrylamide with Sodium 2-Acrylamido-2-Methyl Propanesulfonate in Inverse Emulsion, *Polym-Plast. Tech. Eng.*, **36**(5), p.723 (1997).
- [8] Kurenkov V.F., Zhelonkina T.A., Ryabysheva N.A., Lobanov F.I., Degradation of Metal 2-Acrylamido-2-Methylpropanesulfonate-N-Vinylpyrrolydone Copolymers in Aqueous Solutions Containing Different Cations, *Russ. J. Appl. Chem.*, **76**(8), p.1310 (2003).
- [9] Bates R.G., "Determination of pH: Theory and Practice", John Wiley & Sons, New York (1964).
- [10] Roy R.K., "Design of Experiments Using the Taguchi Approach", John Wiley & Sons, New York, (2001).

- [11] Skoog D.A., West D.M., Holler F.J., "Fundamentals of Analytical Chemistry", 6th Ed., Saunders College Publishing, New York, (1992).
- [12] <http://www.inchem.org> retrieved 19rd Feb. (2003).
- [13] Smith B., "Infrared Spectral Interpretation", CRC Publisher, (1999).
- [14] Pavia D.L., Lampman M.W., Kriz G.S., "Introduction to Spectroscopy", Saunders, Philadelphia, (1979).
- [15] Silverstein R.M., Bassler G.C., Morrill T.C., "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5th Ed., Wiley, New York, (1991).