

## شیمی پلیمرها

### مقدمه

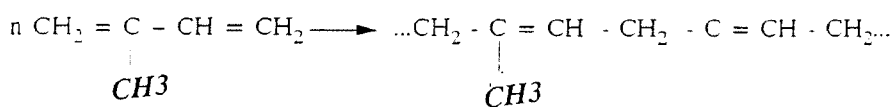
شیمی ماکرومولکولها برای اولین بار توسط مطالعات و تحقیقات پرفسور *H. Staudinger* در بین دو جنگ جهانی اول و دوم پایه عرصه وجود گذاشت و مانند سایر ایده‌های نوین با نظریات انتقادی شدید مواجه گشت و مخالفین سرسختی پیدانمود که اکنون همگی فراموش شده‌اند مگر آنهایی که با شهامت از آن پشتیبانی کردند و این علم را به ترقی افتخارآمیز امروزی آن رسانیدند. علم شیمی یک علم پراز هیجان است و تعداد شاخه‌های آن بدون وقفه روبه افزایش است و علم شیمی ماکرومولکولها یکی از پرشورترین این شاخه‌ها می‌باشد. علم مولکولهای بزرگ توانسته است شوق متخصصین را جهت مطالعه مکانیزم واکنشها و تعیین ساختمان مولکولی برانگیزد و به آنها پدیده جدیدی روی مواد در حالت جامد هدیه کرده است و به کارشناسان شیمی آلی این امکان را داده است که بتوانند تعداد بسیار متنوعی از پلیمرها را از طریق سنتز بدست بیاورند و برای تکنسین‌ها چشمه‌ای از مواد جدید با تنوع بی‌اندازه نظیر مواد پلاستیکی - فیبرهای نساجی - الاستومرها - چسب‌ها - رنگها و ورنی‌ها - عایق‌های الکتریسته صوت و گرما - تعویض‌کننده‌های یونی و شیشه‌های ایمنی ارائه داده است و در دو دهه اخیر نیز کشفیات بسیار مهمی در سنتز پلیمرهای بلور مایع - پلیمرهای رسانای الکتریسته، پلیمرهای هوشمند و غیره صورت پذیرفته است.

### «اندیشه ماکرومولکول»

ریشه کلمه مولکول از شیمی کلاسیک است و به ما اجازه می‌دهد که بتوانیم جرم مولکولی هر جسم شیمیایی را که توسط یک مولکول واحد تعریف شده در زمانی که ماده مورد نظر فرار و یا محلول در یک حلال بدون تجزیه شدن است بدست آوریم. از طریق سایر روشهای شیمیایی و فیزیکی نیز می‌توانیم فرمول گسترده مولکول‌ها را بدست آوریم. در زمانی که با ترکیبات غیر فرار و نامحلول روبرو هستیم نمی‌توانیم جرم مولکولی آنها را به طور مستقیم به دست آوریم و در اغلب موارد تجزیه و مطالعه خواص فیزیکی و شیمیایی واکنش‌ها به ما امکان می‌دهند که یک تصویر مولکولی به دست آوریم که

فقط ارزش سمبلیک دارد: چون کارایی آن برای نوشتن و فهمیدن واکنشهای شیمیایی غیر قابل بحث است، با وجود این باید اشاره کنیم که بعضی از مواد با داشتن ترکیب شیمیایی واحد دارای خواص فیزیکی و شیمیایی کلاً متفاوتی هستند بدون اینکه حتی حالت ایزومری داشته باشند و به همین خاطر است که مولکول ایزوپرن *Isoprene* یا  $C_5H_8$  یک مایع فرار است در صورتیکه لاستیک طبیعی (کائوچو) که دارای همان ترکیب مولکولی است یک جامد نرم میباشد که وقتی در محیط بعضی از حلالهای آلی دارای خواص استثنائی قرار میگیرد متورم میشود و وقتی که حل میشود محلولهایی با خواص کلوئیدی تولید میکند که کاملاً متفاوت با محلولهای مولکول *Isoprene* میباشد. در اصل اگر کائوچو را حرارت دهیم در انتهای واکنش به مولکول *Isoprene* خواهیم رسید. در اوائل کار بعثت نبودن توجیه منطقی برای تعریف این پدیده آنرا اجتماع مولکولهای ایزوپرن می گفتند و نام پلیمریزاسیون را برای آن تعیین کرده بودند بدون اینکه مکانیزم این واکنش شناخته شده و مورد تأیید قرار گرفته باشد.

در اوائل قرن بعضی از دانشمندان مثل *Weber* یک حالت زنجیری برای پلیمریزاسیون در نظر گرفته بودند که با باز شدن باندهای دوگانه همراه بود.

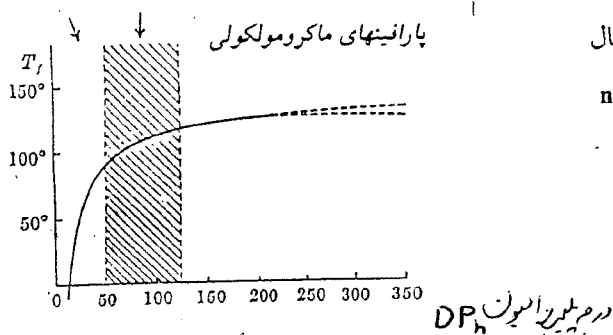


ولی نتوانسته بودند هیچگونه دلیل آزمایشگاهی برای اثبات این مدعا پیدا کنند و همین عقیده نیز برای سایر پلیمرهای طبیعی منحصراً سلولز، نشاسته و پروتئین ها وجود داشت ولی همیشه بدون ارائه دلیل تا عاقبت *Dr. Hermann Staudinger* که بعدها بخاطر تحقیقات علمی درخشانش موفق به دریافت جایزه نوبل شد ثابت کرد که پلیمرها از تعداد زیادی واحدهای مشابه که آنها را *Monomer* نامید تشکیل شده اند و برخلاف تصور سایرین که میگفتند پلیمر عبارت از اجتماع تعدادی مولکول مشابه است با مطالعات فیزیکی و شیمیائی ثابت کرد که مولکولها بتوسط باندهای اشتراکی (Covalent) به هم دیگر متصل می باشند و وجود این باندهای اشتراکی را به اثبات رساند و آن ها را ماکرومولکول نامید.

باید اشاره کرد که Staudinger با مطالعه بر روی خواص شیمی فیزیکی یک سری پلیمر مشابه پلی فرم آلدئید ها  $\{CH_2 - O\}_n$  ( که می توان درجه پلیمریزاسیون آن ها را کنترل کرد و پلیمرهایی با چند واحد تا درجه های بالای پلیمریزاسیون به دست آورد) و از طریق اندازه گیری ویسکوزیته محلولهای آنها موفق شد نشان دهد که خواص پلیمرها به طور دائم با تغییرات درجه پلیمریزاسیون (DP) تغییر می کنند و تابعی از درجه پلیمریزاسیون است. در آزمایش دیگر یکسری از هیدروکربن های آلیفاتیک عادی مثل پلی متیلن ها را  $-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 -$  در نظر گرفت و منحنی تغییرات نقطه ذوب آنها را از متان  $H - CH_2 - H$  گرفته تا پلیمرهای خطی با درجه پلیمریزاسیون ۱۰۰۰۰ رسم کرد و نشان داد که نقطه ذوب پلیمر به طور مرتب با افزایش درجه پلیمریزاسیون ( $DP_n$ ) افزایش می یابد و تابعی از آن می باشد. نقطه ذوب بعد از افزایش سریع به طرف حد  $140^\circ C$  میل می کند و با ازدست دادن قاطعیت خود در اطراف  $140^\circ C$  نوسان می کند و برای  $DP_n$  های خیلی بالا نقطه ذوب در حد فاصل دو تا سه درجه در اطراف  $140^\circ C$  قرار می گیرد و نقطه ذوب کاملاً معینی نمی توانیم بدست آوریم.

پارافینهای با جرم

ناحیه حد واسط مولکولی کوچک



تصویر (1)

تغییرات دمایی ذوب ( $T_f$ ) پارافینهای نرمال

$(CH_2)_n$  نسبت به درجه پلیمریزاسیون n

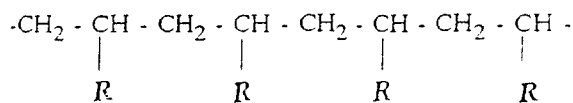
### انواع مختلف ماکرومولکولها

اگر پیوندهای اشتراکی (Covalentes) و (Coordinances) را بعنوان عوامل مشخص کننده بزنجیر شدن اتمی ماکرومولکولها بحساب بیاوریم سه حالت اصلی را میتوانیم معرفی نمائیم.

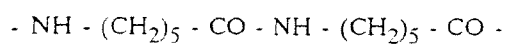
ماکرومولکولهای خطی یا یک بعدی:

در این سری ماکرومولکولها به زنجیر شدن مونومرها در یک جهت فضایی انجام میشود این طرز به زنجیر شدن مونومرها را بیشتر در ماکرومولکولهایی نظیر

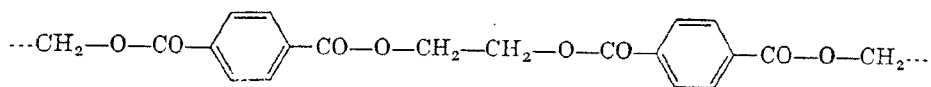
۱- ماکرومولکولهای پلی وینیلی



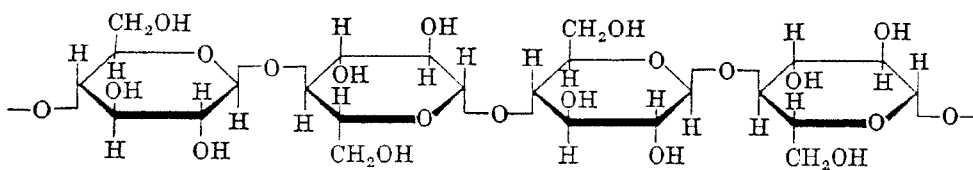
۲- پلی آمیدها



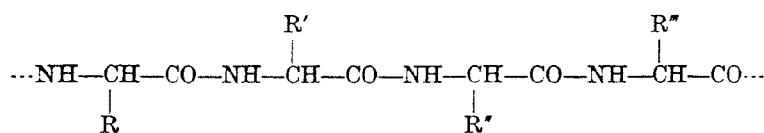
۳- پلی استرها



۴- سلولز



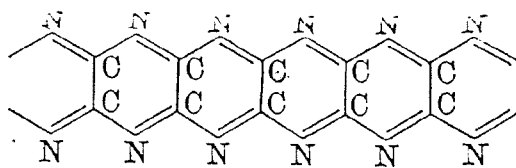
۵- پروتئین ها



میتوان مشاهده نمود.

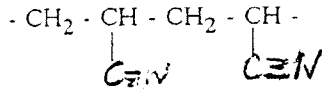
همچنین میتوان در جز این گروه زنجیرهایی از حلقه های بهم چسبیده که آنها را پلیمر مینامیم

نیز بحساب آوریم نظیر چ Paracyanogene و یا پلی اکریلونیتریل که بر اثر گرما حلقوی شده است.

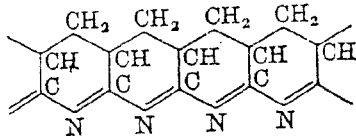


پاراسیانوژن

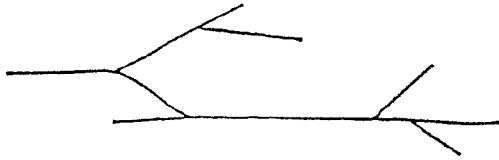
پلی اکریلونیتریل



پلی اکریلونیتریل حلقوی شده



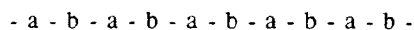
در اغلب موارد ساختمان پلیمر الزماً خطی نبوده و شامل تعدادی کم و بیش شاخه می باشد و در این حالت با ماکرومولکول شاخه ای سروکار داریم.



بعنوان مثال از نشاسته نام میبریم که مخلوطی از زنجیرهای پلی مالتوز است که بعضی کاملاً خطی (Amylose) و بعضی دیگر شاخه ای (Amylopectine) می باشند. glycogene نیز یک Polymaltose شدیداً شاخه ای می باشد. پلیمریزاسیون اتیلن در فشار کم تولید پلی اتیلن با شاخه های کم میکند. در صورتیکه پلیمریزاسیون همین مونومر در فشار زیاد ماکرومولکولهایی بشدت شاخه ای تولید میکند. شاخه ای شدن باعث پایین آمدن درجه تبلور (Cristalinite) و نقطه ذوب پلیمر MP میگردد. در سنتز پلیمر با وجود سعی فراوان در جلوگیری از این واکنش مزاحم بعلت واکنش انتقال (Transfert) زنجیرها شاخه ای شدن بطور معمول انجام میگردد.



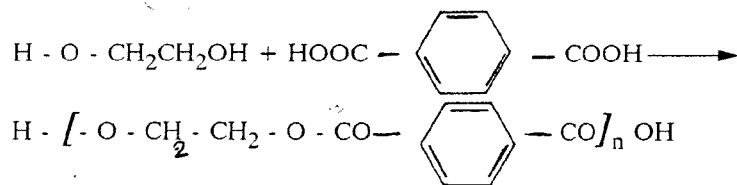
پس این امکان وجود دارد که کوپلیمرهایی بسازیم که پخش واحدهای مونومر در آنها بصورت منظم تری باشد نظیر کوپلیمر یک در میان (Alternes) که در این نوع کوپلیمرها واحدهای مونومر بصورت یک در میان قرار گرفته اند.



و یا کوپلیمر دسته ای (Block) خطی که در آن واحدهای مونومر A و B در دسته های کم و بیش بلند جمع شده اند:

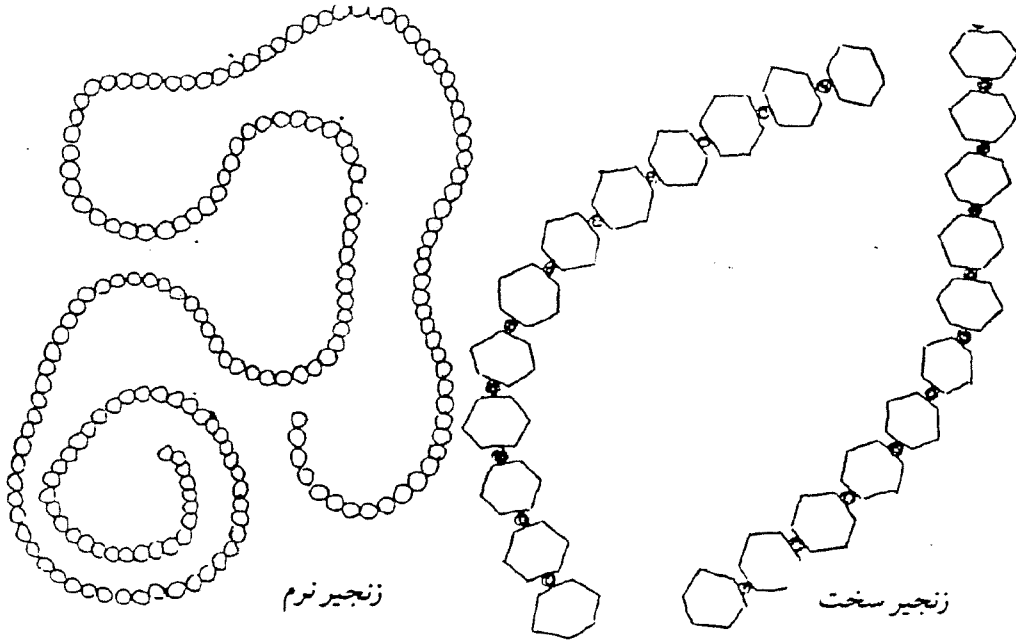


اگر تعداد دسته ها خیلی زیاد نباشد کوپلیمرهای دسته ای دارای خواص مابین خواص دسته های A و دسته های B میباشند که البته این موضوع در مورد کوپلیمرهای پیوندی نیز صادق است. کوپلیمرهایی را که دارای سه واحد مونومر A و B و C می باشند اصطلاحاً Terpolymer می نامند پلیمرها و کوپلیمرهای خطی بنا بر گروههای تشکیل دهنده واحدهای مونومر کم و بیش ساختمان زنجیری محکمی دارند. حضور حلقه در زنجیر نظیر سلولز و پلی ترفتالات اتیلن گلیکول (PET) و یا پلیمرهای نردبانی استحکام زنجیر را افزایش میدهند.

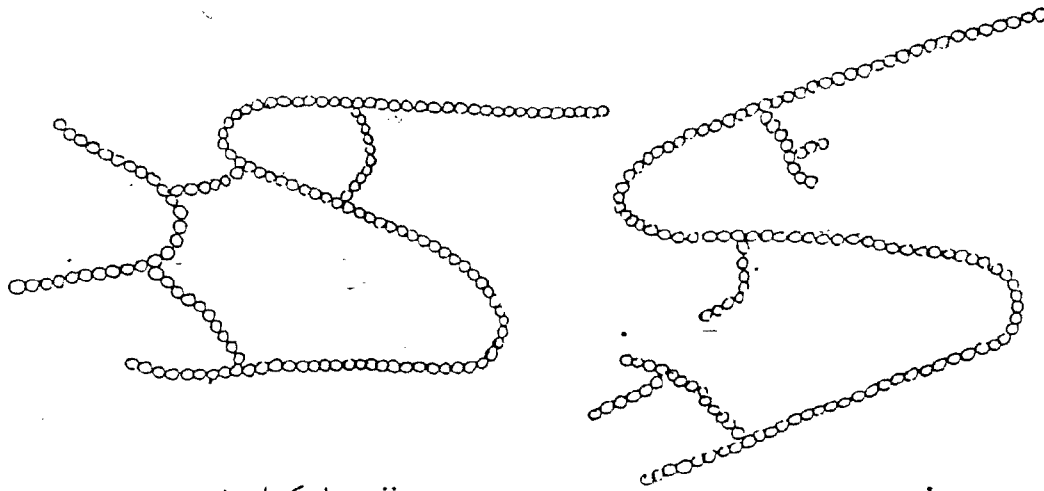


در موقع پراکندگی در حالت محلول ماکرومولکولهایی که زیاد سخت نیستند روی باندهای ساده به دور خودشان چرخشهای آزاد نشان میدهند و بصورت کلاف در می آیند. ماکرومولکولهای سخت نظیر سلولز در محلول حالت خودشان را حفظ میکنند و فقط مقدار کمی خمش آنها در طولهای زیاد پیدا میکنند در حالیکه ماکرومولکولهای نرم در محلول بصورت

کلافه‌های مارپیچی در می آیند.



که متناسب است با حجم اشغال شده توسط گروه‌های جانبی و نیروهای جاذبه بین ماکرومولکولها و حلال شکل ماکرومولکولهای کلافی در محلول بعلت تحرکات حرارتی دائماً در تغییر است. و همچنین روشهای شیمی فیزیکی که ابعاد ذرات ماکرومولکول محلول را تعیین میکند فقط میتوانند اندازه متوسطی که کلافه آماری Pelotes Statique نامیده میشود بدست دهند. اندازه گیری ویسکوزیته، پخش پروتئین و غیره شدیداً وابسته به ابعاد کلاف آماری میباشد.



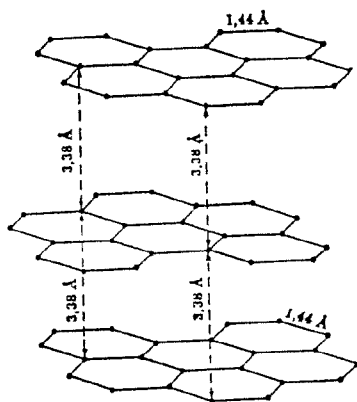
زنجیر شبکه ای شده

زنجیر شاخه ای شده



### ماکرومولکولهای صفحه ای یا دو بعدی :

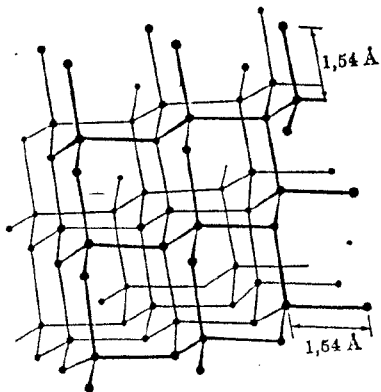
به زنجیر شدن بین اتمی در دو جهت فضا باعث بوجود آمدن ماکرومولکولهای مسطح میگردد. یک نمونه واضح از این ماکرومولکولها ماکرومولکول گرافیت (Graphite) می باشد. اتمهای کربن متصل به هم توسط باند اشتراکی شبکه های شش وجهی طرح کرده اند. فاصله اتمهای کربن روی این صفحات نظیر حلقه های آروماتیک  $1.44 \text{ \AA}$  می باشد در حالی که فاصله اتمهای کربن متعلق به دو ماکرومولکول مسطح همسایه  $3.38 \text{ \AA}$  است که متعلق به نیروهای مولکولی از نوع واندروالس میباشد.



صفحات ماکرومولکولی  
گرافیت

### ماکرومولکولهای سه بعدی

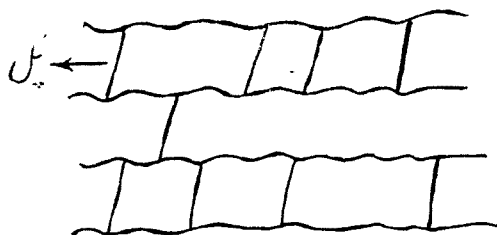
الماس نمونه بسیار خوبی برای این ماکرومولکولها می باشد. در الماس هر اتم کربن به توسط پیوند اشتراکی به چهار اتم کربن دیگر که آنرا از چهار جهت دیگر احاطه کرده اند (نظیر هیدروکربورهای اشباع شده) با فاصله  $1.54 \text{ \AA}$  متصل می باشد پس پیوندهای اشتراکی در سه جهت فضا توسعه می یابند.



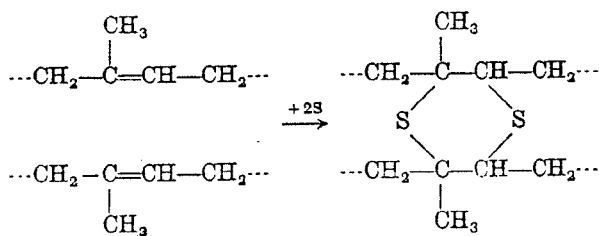
شبکه ماکرومولکولی  
سه بعدی الماس



از طرف دیگر میتوان به توسط پل زدن از ماکرومولکولهای خطی به پلیمرهای سه بعدی دست یافت که در این صورت سعی میشود ماکرومولکولهای خطی را توسط باندهای عرض اشتراکی بیکدیگر متصل نمود.



نمونه خیلی مهم از ولکانیزاسیون لاستیک طبیعی می باشد برای این کار لاستیک طبیعی را با (8% تا 6%) گوگرد حرارت میدهم بر اثر حرارت در نقاط مختلف بر روی باندهای دو گانه پل گوگرد ایجاد شده و زنجیرهای ایزوپرن را بیکدیگر مربوط مینماید.

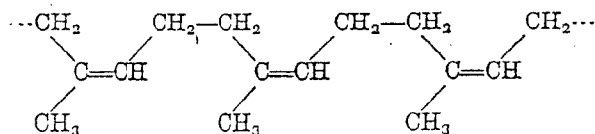


در این حالت یک شبکه سه بعدی با حفره های (Mailles) بسیار بزرگ ایجاد میشود و ماکرومولکول خواص الاستیکی خود را حفظ میکند و دیگر امکان لغزیدن زنجیرهای ماکرومولکول بر روی یکدیگر در موقع کشیدن وجود ندارد. هر چقدر مقدار گوگرد را اضافه کنیم شبکه های محکم تری ایجاد شده و از خاصیت الاستیکی پلیمر کاسته خواهد شد و زمانی که درصد گوگرد وارد عمل شده از 32% بیشتر شود یک ماده سخت و ذوب نشدنی بنام (Ebonite) بدست می آید (باطری

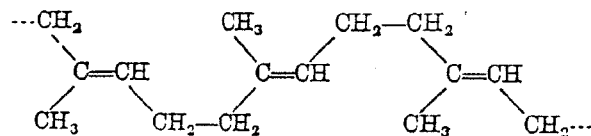


که این احتمال بزنجیر شدن مونومرها باعث بی نظمی ساختمان زنجیر ماکرومولکول میگردد  
این طریقه بزنجیر شدن در پلی وینیل استات و مشتق آن پلی وینیل الکل ثابت شده ولی درصد این بی  
نظمی معمولاً چند درصد بیشتر نیست و بزنجیر شدن سر به دم از همه رایج تر است .

دلیل دیگر بی نظمی در زنجیر ماکرومولکولها باند دوگانه است و به دنبال آن امکانات شکل  
گیری ایزومری Cis یا ترانس همان طوری که در مورد پلی دی ان ها تولید میشود بوجود میاید مثلاً در  
مورد پلی ایزوپرن این ایزومری باعث ایجاد کائوچوی طبیعی hevea میشود که کائوچوی  
طبیعی دارای ایزومری 1/4 Cis و Guttapercha دارای ایزومری 1/4 Trans می باشد.

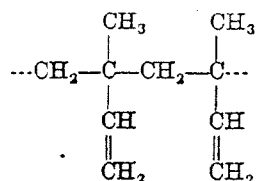
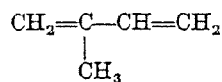


1/4 Cis (HEVEA) کائوچو با شکل ایزومری

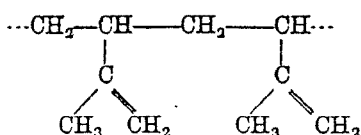


گوتا پرشا با شکل 1/4 trans

در واکنشهای پلیمریزاسیون سنتتیک ممکن است که مخلوطی از این دو ایزومری داشته باشیم ولی  
باید اضافه کنیم که بعضی مواردی که بصورت وینیلی پلیمریزه میشوند که در این صورت فقط  
یک باند دوگانه وارد در عمل پلیمریزاسیون میشود و مونومرها بصورت 1-2 یا 3-4 در زنجیر قرار  
میگیرند نظیر پلیمریزاسیون کاتیونی ایزوپرن. شکل زیر



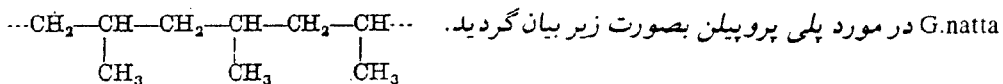
بزنجیر شدن 1-2



بزنجیر شدن 3-4

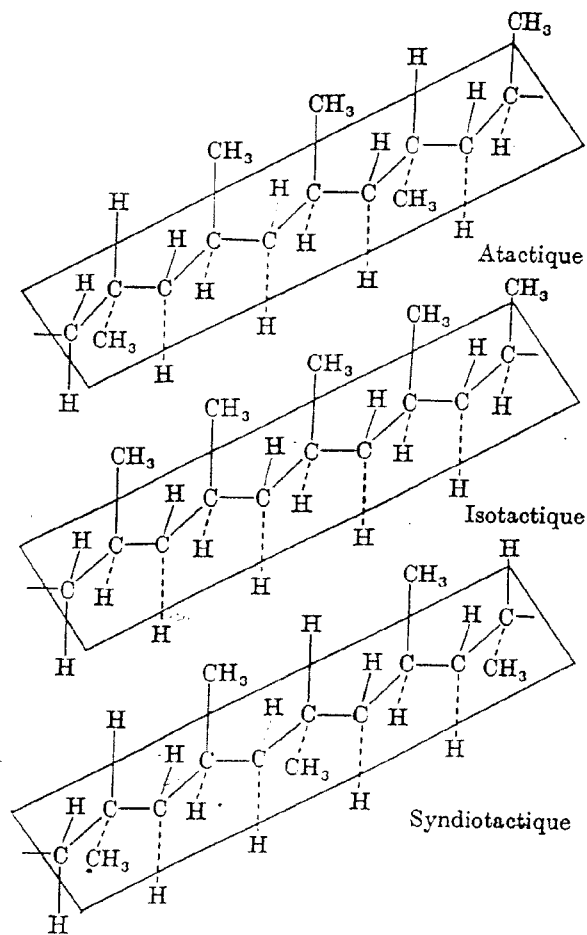
حال اگر علاوه بر اینها امکانات بزنجیر شدن سر به سر، سر به دم و دم به دم را نیز در نظر بگیریم در می یابیم که ساختمان ماکرومولکولها میتواند بسیار نامنظم باشد.

پلی ایزوپرن هایی که با شروع کننده های کلاسیک (سدیم و پراکسید و غیره) بدست آمده بودند بدلیل همین بی نظمی ها دارای جنس نامرغوبی بودند. امروزه شروع کننده های جدید پلیمریزاسیون فقط پلیمرهایی با ایزومری 1-4 Cis تولید میکنند این کاتالیزورها عبارتند از (فلز لیتیم، الکوئیل لیتیم، کاتالیزور Ziegler، بعضی اکسیدها فلزی) یا برخی دیگر که تولید درصد بالایی از ایزومر ترانس میکنند نظیر (کاتالیزورهای آلفین) این شروع کننده ها را کاتالیزورهای (Stereospecifics) مینامند و کاربرد آنها باعث سنتز واقعی لاستیک طبیعی میگردد. کاتالیزورهای مشابه اتیلن را در فشار کم پلیمریزه میکنند و زنجیرهای متیلنی تقریباً بدون شاخه تولید میکنند. در مشتقات پلی وینیلی نوع دیگری از بی نظمی مشاهده میگردد. این بی نظمی برای اولین بار توسط G.natta در مورد پلی پروپیلن بصورت زیر بیان گردید.



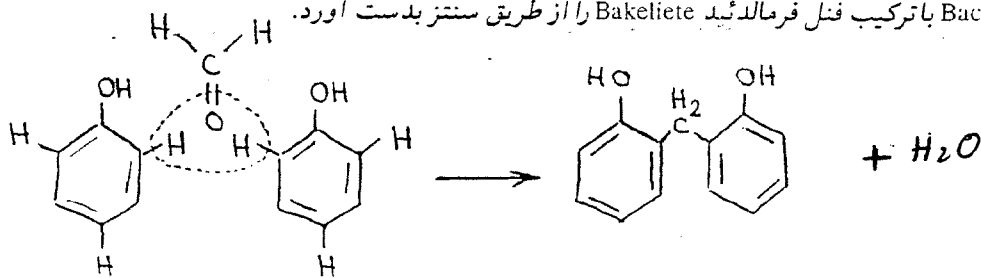
اگر زنجیر یک چنین مشتق پلی وینیلی را بزروی یک صفحه قرار دهیم و با علم به چهار وجهی بودن کربن مشاهده میکنیم که گروه های  $\text{CH}_3$  میتوانند در یک طرف صفحه (Isotactique) یا بطور یک در میان در دو طرف صفحه Syndiotactique یا اینکه بطور اتفاقی در طرفین این صفحه (Atactique) قرارگیرند که میتوان آنها را در تصویر صفحه بعد نشان داد.

طریقه بزنجیرشدن واحدهای تکراری نیز نقش مهمی را در شناسایی پلیمرها بعهدہ دارد. بطور مثال پلی استیرن ایزوتاکتیک در  $250^{\circ}\text{C}$  ذوب میشود و در اغلب حلالهای کلاسیک نامحلول است در حالی که نوع آتاکتیک آن در  $100^{\circ}\text{C}$  ذوب میشود و دارای حلالهای بیشتری است. با بکاربردن کاتالیزورهای مناسب ممکن است که یک یا انواع دیگر این ایزومرها را بدست آورد. سنتز پلیمرهای (Stereospecifics) (منظم فضایی) یا (Tactiques) در سالهای اخیر اهمیت زیادی پیدا کرده زیرا اجازه میدهد که تولیداتی با درجه کریستالی بالا و خواص مکانیکی خوب برای کاربرد در صنعت بدست آورد.



## پلیمر شدن بارشد مرحله ای Step Growth Polymerization

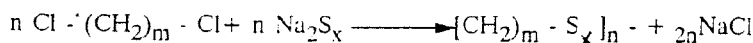
پلیمر شدن بارشد مرحله یکی از اولین روشهای پلیمریزاسیون بشمار میرود. در سال ۱۸۴۷ میلادی Berzelius با ترکیب گلیسرول ( $\text{OHCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OH}$ ) و اسید تارتاریک ( $\text{C} - \text{CHOH} - \text{CHOH} - \text{CO}_2\text{H}$ ) یک پلی استریدست آورد و در سال ۱۹۰۰ Backeland با ترکیب فنل فرمالدئید Bakelite را از طریق سنتز بدست آورد.



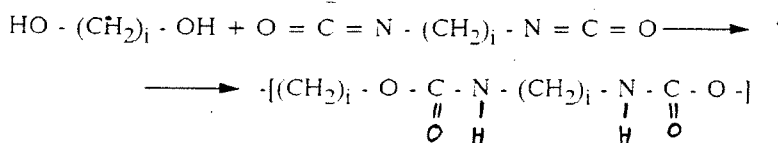
با وجود این پدر پلیمر شدن بارشد مرحله ای Carothers است که در سال ۱۹۲۰ اولین لیف مصنوعی را از ترکیب Glycol و یک دی اسید بدست آورد ولی خیلی زود دریافت که پلی استرها ماکرومولکولهای مقاومی در مقابل حرارت و هیدرولیز نمی باشند و به همین دلیل مطالعه پلی آمیدها را آغاز کرد.

در حدود سال ۱۹۳۷ میلادی نایلون ۶/۶ Poly (Hexamethylene adipamide) را از ترکیب اسید آدیپیک ( $\text{H} \text{O}_2\text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO}_2\text{H}$ ) و هگزا متیلن دی آمین ( $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ ) بدست آورد.

کمی بعد Patrick پلی سولفورها  $(\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_i - \text{S}_x)_n$  - را که الاستومر میباشند بدست آورد که برای بدست آوردن آنها از ترکیب یک دی هالوژنور  $\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2(\text{CH}_2)_m - \text{CH}_2 - \text{Cl}$  و یک پلی سولفور آلکان  $\text{Na}_2\text{S}_x$  استفاده کرد.



بعد از آن Bayer از ترکیب دی الکل و دی ایزوسیانات، پلی اوره تانها را با جرم مولکولی بالا وارد ترکیبات پلیمرها کرد.





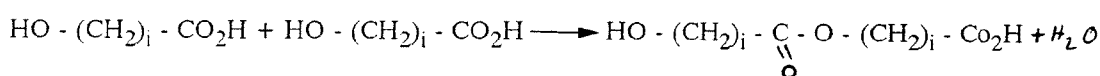
## پلیمر شدن با رشد مرحله ای

پلیمر شدن با رشد مرحله ای برخلاف واکنشهای پلیمریزاسیون زنجیری متعلق به شیمی کلاسیک میباشد در حالیکه اکثر واکنشهای پلیمریزاسیون اضافه ای (زنجیری) خیلی سریع میباشند و زمان تشکیل هر ماکرومولکول بین  $10^{-2}$  تا  $10^{-5}$  ثانیه میباشد. پلی کندانساسیون از نوع پلیمریزاسیون مرحله ای بوده و هر مرحله اش در یک زمان محدود انجام می گیرد. زمان واکنش پلیمریزاسیون مرحله ای بطور معمول به ساعت و یا حتی روز اندازه گیری میشود و به اضافه، جرم مولکولی این نوع ماکرومولکولها اغلب کم اهمیت میباشد پس سینتیک پلیمریزاسیون مرحله ای با یک کندانساسیون شیمیائی معمولی قابل مقایسه است.

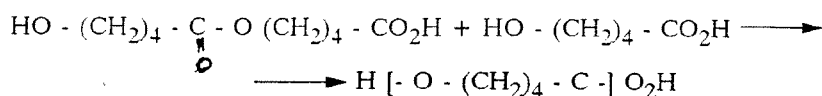
منومرهای حاضر در واکنش پلی کندانساسیون باید حداقل شامل دو گروه فعال در دو انتهای خود باشند تا ماکرومولکول تشکیل شود.

بعنوان مثال میتوان از کندانساسیون هیدروکسی اسیدها نام برد که تولید پلی استر میکنند.

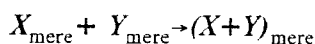
اولین مرحله عبارتست از استری شدن بین مولکولی بین دو مونومر که تولید یک دی مر میکند.



این مرحله با ترکیب Dimere تولید شده روی یک مونومر و یا یک دی مر دیگر ادامه می یابد تا اینکه تمام مونومرها مصرف شوند.



و میتوان خلاصه تمام واکنشهای بالا را بصورت زیر نشان داد.



بطوریکه  $X$  و  $Y$  تمام ترکیبات ممکن را بیان میکنند. در پلی کندانساسیونها زنجیر پلیمر غیر فعال وجود ندارد و واکنشهای بین دو پلیمر نیز میتوانند به خوبی واکنشهای بین دو مونومر انجام شوند.

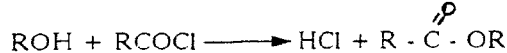
## تشخیص رشد پلیمریزاسیونهای زنجیری از پلیمریزاسیونهای مرحله ای

این تشخیص در اغلب مواقع آسان است و به دفعات دیده شده است که باید از راه سنتیک واکنش آنها را شناسایی کرد چون پلیمر شدنهای مرحله ای دارای واکنشهای سینتیک بسیار کند بوده و اغلب با واکنشهای تعادلی همراه میباشند در اینجا به شرح دو نمونه از واکنشهای کندانساسیون میپردازیم.

۱- ترکیب یک اسید با الکل (واکنش کندانسانسیون و بازگشتی)

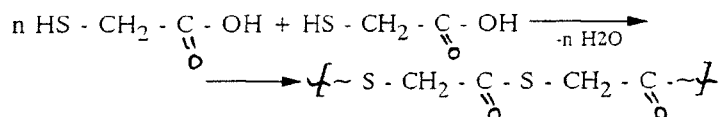


۲- ترکیب یک کلروراسید با الکل (واکنش سریع و یکطرفه)



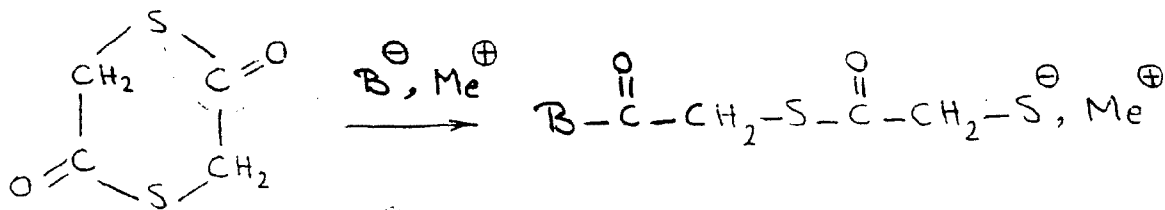
با تعریف دو نوع مختلف رشد زنجیر پلیمر در بالا سعی میکنیم که آنرا در مثال زیرین بیان کنیم. برای این منظور یک مورد ظاهراً مبهم اسید Thioglycolique و مشتق حلقوی اش Dithioglycolide را در نظر میگیریم.

۱- اسید Thioglycolique دارای دو عامل (Fonction) مختلف میباشد که میتوانند با هم ترکیب شوند.



مشاهده میشود که این پلیمریزاسیون دارای یک رشد مرحله ای میباشد و نمونه یک پلیمر شدن مرحله ای است.

۲- حال اگر Dithioglycolide را بعنوان مونومر در نظر بگیریم مشاهده میکنیم که در این حالت رشد پلیمریزاسیون از نوع زنجیری است.



واکنش شماره یک تعداد زیادی ماکرومولکول با جرم های مولکولی کوچک و واکنش شماره دو تعداد کمی ماکرومولکول با جرمهای مولکولی بزرگ میدهند.

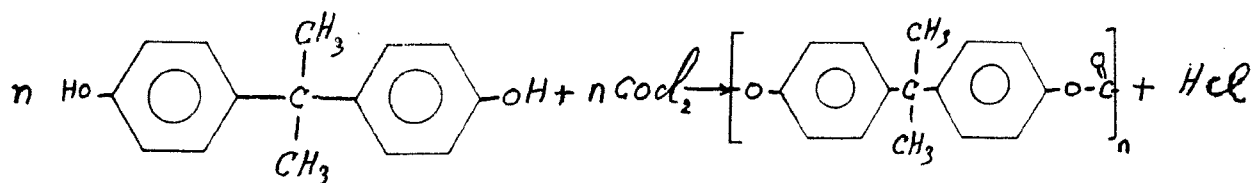
با بررسی ساختمان مولکولی آنها به توسط IR ، NMR و آنالیز عناصر اولیه مشاهده میکنیم که هر دو ماکرومولکول مشابه است. ولی در خواص فیزیکی آنها یعنی (نقطه ذوب، حلالیت، ویسکوزیته در حال مذاب و GPC کروماتوگرافی ژل تراوانی (دستگاهی که جرم مولکولی و توزیع آن را اندازه گیری میکند) اختلاف بسیار زیادی مشاهده میشود که مربوط به وزن مولکولی آندو و بالنتیجه روش تهیه ماکرومولکول میباشد.

## انواع مختلف پلیمر شدن با رشد مرحله ای

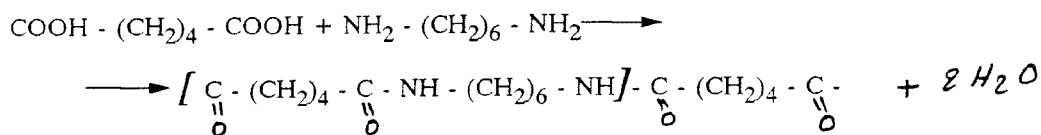
دو دسته مختلف پلیمر شدن با رشد مرحله ای وجود دارد.

۱- دسته اول آنهایی هستند که عمل پلیمر شدن در آنها همیشه با حذف یک ماده کم و بیش فرار همراه

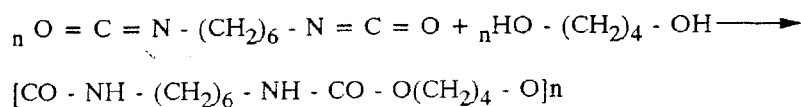
است. مثل پلی کربنات که با حذف HCL همراه است.



ویا پلی آمیدها که با حذف  $\text{H}_2\text{O}$  همراه است. (مثال: نایلون 66)

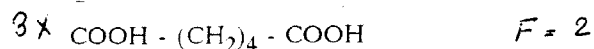
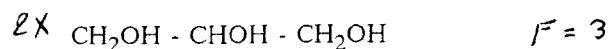


۲- دسته دوم آنهایی هستند که در پلیمر شدن حذف مولکولی صورت نمی گیرد. (مثل پلی اوره تانها)



بنابر تعریف  $\bar{F}$ : عبارتست از متوسط تعداد عوامل شرکت کننده هر مونومر در مخلوط واکنش بعنوان

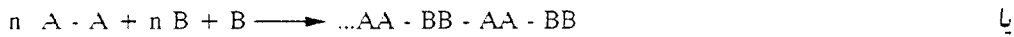
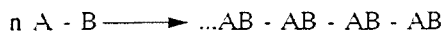
مثال، برای یک سیستم تشکیل شده از اسید Adipique و گلیسرول glycerol



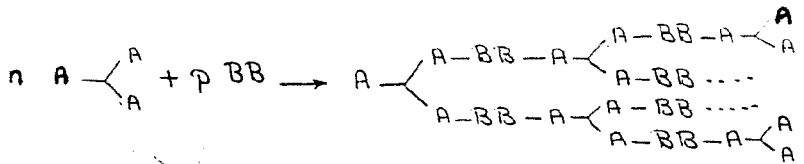
با نسبت مولی برابر، متوسط عوامل شرکت کننده در فعل و انفعال از فرمول زیر محاسبه میشود.

$$\bar{F} = \frac{3 \times 2 + 2 \times 3}{5} = 2.4$$

حال مولکولهایی که دارای دو عامل مختلف در دو سر خود میباشند A-B و مولکولهایی را که دارای عوامل یکسان در دو سر خود میباشند به A-A یا B-B نمایش میدهیم.  
داریم که:



در پلیمرهای بدست آمده وقتی که  $\bar{F} = 2$  است مونومر فقط در یک جهت به زنجیر میشود که به این پلیمرها خطی میگوئیم. این نوع پلیمرها عمدتاً محلول و قابل ذوب میباشند. وقتی که تعداد عوامل شرکت کننده دو مونومر از ۲ بیشتر باشد پلیمرهای تولید شده در جهت های بیشماری رشد میکنند و عموماً یک شبکه سه بعدی بدست میدهند.

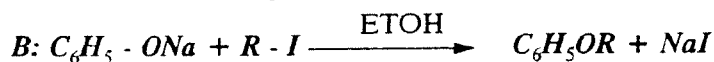
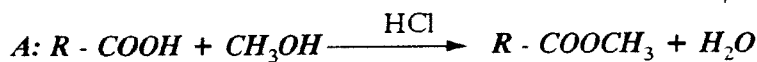


که این پلیمرها معمولاً نامحلول و غیر قابل ذوب میباشند.

### سینتیک پلیمریزاسیون مرحله ای مونومرهای شامل دو عامل فعال

در پلیمریزاسیون زنجیری تشکیل ماکرومولکولهای بزرگ بسیار سریع است و برعکس در پلیمریزاسیون مرحله ای اول دimer، و بعد trimer، و بعد tetramer... تشکیل میشوند و رشد مرتب تمام زنجیرها ادامه پیدا میکند. غلظت مونومرها بطور مرتب در محلول کم میشود و قاعدتاً هیچ عاملی نمی تواند رشد درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی ( $DP_n$ ) را محدود کند. با وجود این پس از اینکه درجه پلیمریزاسیون از حد معینی گذشت فعالیت واکنش بخاطر بالا رفتن ویسکوزیته محلول کم میشود ولی ویسکوزیته در حقیقت دو حالت متضاد در محلول ایجاد میکند. اولاً از نفوذ عوامل

شرکت کننده کم میشود و امکان برخورد مراکز را کم میکند که در نتیجه از سرعت فعل و انفعال کاسته میشود ثانیاً زمانی که دو مرکز فعال در مجاورت هم قرارگیرند ویسکوزیته زیاد محلول ترکیب آنها را تسهیل میکند تجربه نشان داده که از سرعت واکنش با افزایش ویسکوزیته کاسته نمی شود مگر در مراحل نهایی که ویسکوزیته بسیار زیاد است. برای آسانتر کردن محاسبات سینتیک میگوئیم که طول زنجیر پلیمر هر چه باشد قدرت عوامل انتهائی آن با زنجیرهای دیگر و منومرها یکسان است و به این ترتیب میتوانیم بگوئیم که تمام مراحل پلی کندانساسیون دارای یک ثابت سرعت میباشند با وجود اینکه میدانیم در مورد اولین مراحل و آخرین مراحل این مطلب کاملاً صادق نیست و آنرا میتوانیم با آزمایش روی فعالیت نسبی عوامل شیمیائی یکسری ترکیبات مشابه در واکنش کندانساسیون شیمی کلاسیک مشاهده کنیم این واکنشها عبارتند از:



جدول تغییرات سرعت این واکنشها را در زمانی که R را تغییر میدهم نشان میدهد.

#### سرعت نسبی

| R                                 | واکنش A | واکنش B |
|-----------------------------------|---------|---------|
| CH <sub>3</sub>                   | 100     | 100     |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>     | 22.0    | 91      |
| n C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>   | 8.5     | 48      |
| n C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>   | 8.2     | 49      |
| n C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>  | 7.8     | 50      |
| n C <sub>7</sub> H <sub>15</sub>  | 7.5     | ...     |
| n C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>  | 7.2     | 48      |
| n C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | 7.1     | ...     |

در این جدول مشاهده می‌گردد که بعد از حد معینی از طول گروه‌های آلکیل، فعالیت عوامل مستقل از طول زنجیر می‌باشد.

حال سینتیک پلی‌کندانسیون را مورد مطالعه قرار می‌دهیم و برای این منظور یک پلیمر دو عاملی (Bifonctionel) را (پلی‌استر - پنی آمید) در نظر می‌گیریم.

$N$ : عبارتست از تعداد مولکول‌ها در سیستم در لحظه  $t$  (پلیمر - منومر)

$N_0$ : عبارتست از تعداد مولکول‌های دو عاملی ( $\bar{F} = 2$ ) در زمان  $t=0$

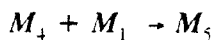
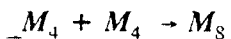
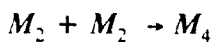
$\bar{DP}_n$ : درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی است که می‌توان آنرا بصورت فرمول زیر نشان داد:

$$\bar{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

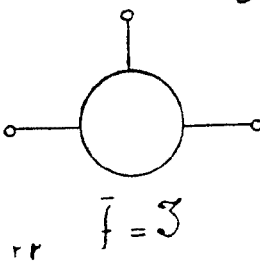
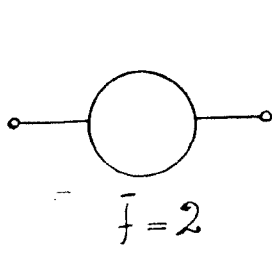
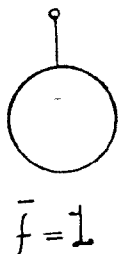
$P$  عبارتست از درجه پیشرفت واکنش و همچنین مشخص کننده بخشی از عوامل شیمیائی که وارد فعل و انفعال شده‌اند.

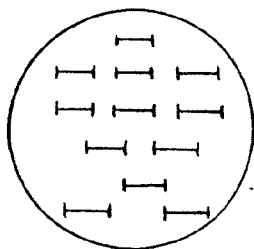
$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0} = 1 - \frac{1}{N_0 \bar{DP}_n} = 1 - \frac{1}{\bar{DP}_n}$$

حال برای روشن شدن بهتر تعریف شماتیک زیر می‌پردازیم:

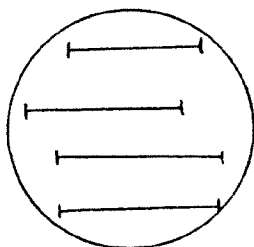


تعداد عوامل شیمیائی:





$$N_0 = 12$$



$$N = 4$$

درجه پلیمریزاسیون:

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{12}{4} = 3$$

درجه پیشرفت واکنش

| $N_0$ | $N$ | تعداد عوامل ناپدید شده در جریان واکنش | تعداد مولکولهای ناپدید شده در جریان واکنش |
|-------|-----|---------------------------------------|---|
|       |     | 2                                     | 1   |
|       |     | 4                                     | 2   |
|       |     | 6                                     | 3   |
|       |     | $2(N_0 - N)$                          | $N_0 - N$                                 |

از مشاهدات جدول بالا روابط زیرین را بدست می آوریم:

$N_0 - N$  تعداد مولکول ناپدید شده (ستون اول)

$2(N_0 - N)$  تعداد عوامل ناپدید شده (ستون دوم)

$(Fonctions) N_0 F$  تعداد عوامل شرکت کننده در فعل و انفعال

$\frac{2(N_0 - N)}{N_0 F}$  جزء عوامل شرکت کننده که در جریان واکنش ناپدید شده اند:

درجه پیشرفت واکنش عبارتست از:

$$P = \frac{2}{F} \left( \frac{N_0 - N}{N_0} \right) = \frac{2}{F} \left( 1 - \frac{N}{N_0} \right)$$

و داریم درجه پلیمریزاسیون مساویست با:

$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N}$$

$$P = \frac{2}{F} \left( 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n} \right)$$

پس:

و در زمانی که  $\overline{F} = 2$  است پلیمر خطی میباشد:

$$P = 1 - \frac{1}{\overline{DP}_n}$$

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - P}$$

و در نتیجه:

این رابطه درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی رانسبت به مقدار تبدیل (Conversion) (تبدیل مونومر به پلیمر) بدست میدهد.

می بینیم که برای یک درجه تبدیل 95% ( $P = 0.95$ ) تنها پلیمرهایی متشکل از 20 واحد مونومر خواهیم داشت.

$$\overline{DP}_n = \frac{1}{1 - 0.95} = \frac{1}{0.05} = 20$$

که چنین پلیمری به ندرت جالب میباشد و حد می نیم برای اینکه یک پلیمر از نظر صنعتی مورد توجه قرار گیرد  $\overline{DP}_n = 50$  است یعنی درجه تبدیلی بالاتر از 98% برای بدست آوردن آن ضروری



می باشد که این راندمان در شیمی کلاسیک به ندرت دیده میشود:

$$P = 1 - \frac{1}{DP_n} = 1 - \frac{1}{50} = 0.98$$

برای بدست آوردن یک درجه تبدیل کاملاً بالا در یک فرصت زمانی قابل قبول واکنش بکاربرده شده باید سرعت قابل اهمیتی داشته باشد.

اگر  $[C]$  غلظت مولکولهای باقیمانده در سیستم در لحظه  $t$  باشد سرعت رشد واکنش که همچنین سرعت تغییرات غلظت  $[C]$  نیز می باشد عبارتست از:

$$\frac{-d[c]}{dt} = k \times [c]^2 \times [\text{Catalyseur}]$$

برخلاف پلیمریزاسیون زنجیری کاتالیزور در پلی کندانسیون مصرف نمی شود و فقط یک کاتالیزور می باشد و نه شروع کننده پس میتوان نوشت:

$$K = k \times [\text{Catalyseur}]$$

$$\frac{-d[c]}{dt} = K \times [c]^2 \quad \text{و به همین ترتیب}$$

و باانتگرال گرفتن از این رابطه خواهیم داشت:

$$\frac{1}{[c]} = Kt + \frac{1}{[C_0]}$$

$$\frac{[c_0]}{[c]} = 1 + K [C_0] t \quad \text{واز آنجا:}$$

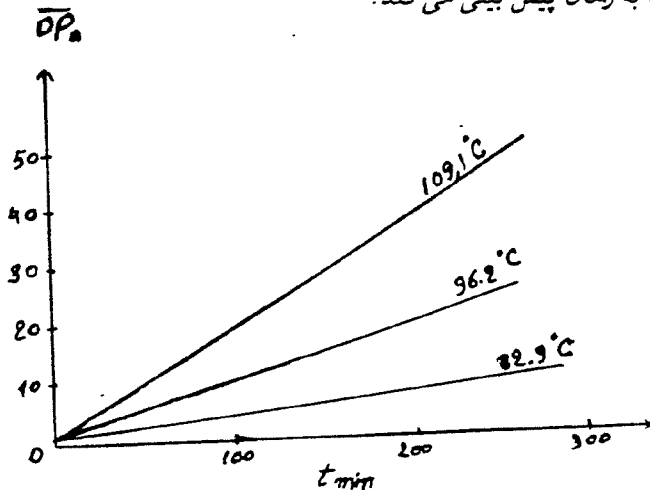
$$\overline{DP}_n = \frac{N_0}{N} = \frac{[c_0]}{[c]} \quad \text{و چون}$$

$$\boxed{\overline{DP}_n = 1 + K [c_0] t} \quad \text{می باشد در نتیجه:}$$

رابطه بالا درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی را نسبت به زمان بدست میدهد و به ما اجازه میدهد که

در تمام مدت واکنش بتوانیم  $\overline{DP}_n$  یک پلیمریزاسیون را محاسبه کنیم، در حالیکه ثابت K معلوم است.

رابطه قبلی رشد خطی یک  $\overline{DP}_n$  را نسبت به زمان پیش بینی می کند:



تصویر مقابل سرعت پلی استر شدن دکامتیلن گلیکول و اسید آدیپیک را نشان میدهد که درجه این واکنش تا 98% درصد تبدیل در  $109^\circ C$  پیشرفت داشته است یعنی درجه پلیمریزاسیون آن برابر 50 می باشد.

حال اگر کاتالیزور در محیط فعل و انفعال نباشد میتوان روابط بالا را بصورت زیر نوشت:

$$V = \frac{-d[c]}{dt} = k [c]^3 \quad \text{چون سونوگرمی تواند نقش کاتالیزور داشته باشد}$$

زیرا یک مولکول دیگر اسید واکنش را کاتالیزه می کند که پس از انتگرال گیری بصورت زیر در می آید:

$$\frac{1}{[c]^2} = 2kt + \frac{1}{[c_0]^2}$$

$$\overline{DP}_n = 1 + 2k [c_0]^2 t$$

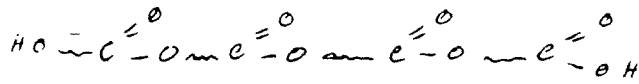
### توزیع جرمهای مولکولی

در پلی کندانسیون یک پلی استر احتمال اینکه یک گروه عمل کننده وارد واکنش شده باشد

مساویست با نسبت تعداد گروههای وارد واکنش شده به تعداد گروههای اولیه یعنی:

$$\frac{N_0 - N}{N_0} = P$$

درجه پیشرفت واکنش



احتمال پیدا کردن گروهی که عمل نکرده  $1-p$  می باشد.

احتمال پیدا کردن یک گروه  $n$  mer همانست که جزء مولی  $n$  mer معرفی میکند. یک  $n$  mer شامل  $n-1$  گروه عمل کرده (بعنوان مثال کربوکسیل) و یک گروه از همین نوع عمل نکرده میباشد. پس احتمال برای اینکه مولکولی را که بطور اتفاقی در نظر گرفته ایم یک  $n$  mer باشد عبارتست از:

$$P_n = p^{n-1} (1-p) \quad P_n = P \quad \text{با درجه پیشرفت } n$$

تعداد  $n$  mer ها مساوی خواهد بود با:

$$N_n = NP_n \quad N_n: \text{تعداد مولکولهای } n \text{ mer}$$

$$N_n = NP^{n-1} (1-P) \quad \text{پس:}$$

اگر بپذیریم که هر مرحله پلیمریزاسیون از تعداد مولکولهای حاضر در سیستم یکی را کم میکند:

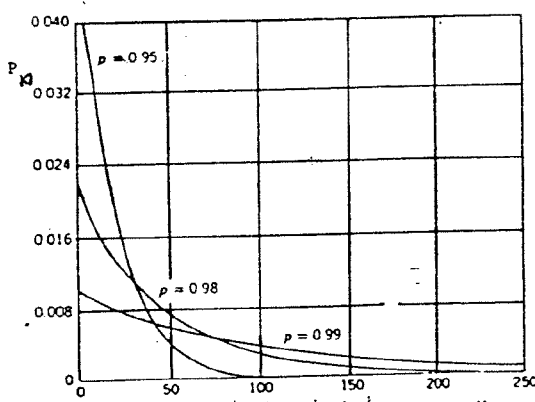
$$N = N_0 (1-P)$$

$$N_n = N_0 P^{n-1} (1-P)^2 \quad \text{و به دنبال آن:}$$

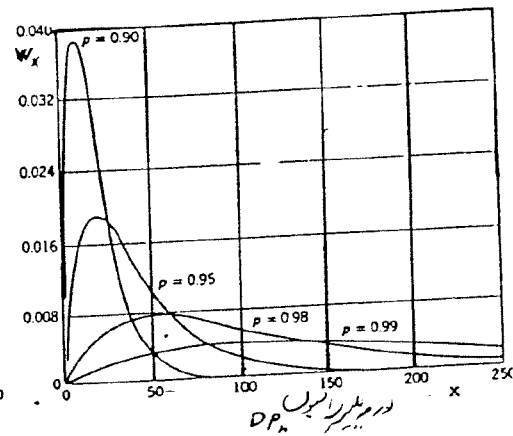
وزن جزئی مولکولهای  $n$  mer عبارت خواهد بود از:

$$W_n = \frac{N_n \cdot n \cdot m}{N_0 \cdot m} = n p^{n-1} (1-p)^2$$

$m$  عبارتست از وزن یک واحد تکراری پلیمر که مساویست با وزن مونومر، کاربرد عددی این روابط فلوری را به منحنی های زیرین هدایت کرد.



(a) درجه پیشرفت جزئی



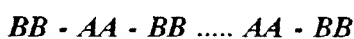
(b)

از تصویر اول (a) نتیجه می‌گیریم که درجه پیشرفت واکنش هرچه که باشد تعداد مونومرهای حاضر در محیط در تمام لحظات از پلیمرها زیادتر است. معذالک (در تصویر b) وزن جزئی *Oligomere* ها در زمانی که  $DP_n$  افزایش می‌یابد سریعاً ضعیف می‌شود.

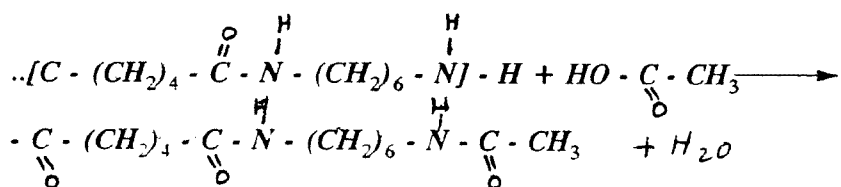
اوزان مولکولی بدست آمده از پلی‌کندانسسیون را میتوان با اضافه کردن کمی مونومر دارای دو عامل و یا مقداری کمی مونومر یک عاملی کنترل کرد و این کار بطور مثال باعث جلوگیری از تغییرات وزن مولکولی در جریان تولیدالیاف مصنوعی و یا یک حرارت خارجی می‌شود.

دو مونومر *AA* و *BB* را در نظر می‌گیریم اگر تعداد *BB* فراوانتر باشد در یک لحظه رشد زنجیر با

گروههای *BB* خاتمه می‌یابد.



و پلی‌کندانسسیون دیگر نمی‌تواند ادامه پیدا کند، در مورد نایلن 66 یا پلی‌هگزامتیلین آدیپامید (*Poly hexamethylene adipamide*) برای جلوگیری از افزایش ویسکوزیته در موقع تولید نخ یک اسید یک عاملی مثل اسید لوریک (*Laurique - acide*)،  $CH_3(CH_2)_{10} \cdot COOH$  یا اسید استیک به محیط واکنش اضافه می‌کنند.



به این ترتیب پلیمر دیگر نمی‌تواند به رشد خود ادامه دهد. معذالک باید دقت کرد که درجه پلیمریزاسیون خیلی ضعیف نباشد.

پلیمرهای بدست آمده از پلی‌کندانسسیون از  $\overline{DP}_n = 50$  به بالا دارای خواص فیزیکی

جالبی میشوند. بعنوان مثال نایلن (*Poly amide 66*) فیبر تجارتمی دارای یک درجه پلیمریزاسیون

بین  $\overline{DP}_n = 53 - 58$  است و جرم مولکولی متوسط عددی آن بین  $\overline{M}_n = 12000 - 15000$  تغییر

می کند. برعکس در مورد استرها باید حداقل  $\overline{DP}_n = 100$  باشد تا یک مقاومت فیبری کافی داشته باشد. پلی آمیدها دارای خواص جالب تری هستند زیرا باندهای هیدروژنی بین زنجیری آنها قویتر از پلی استرها می باشد.

### واکنشهای ثانویه

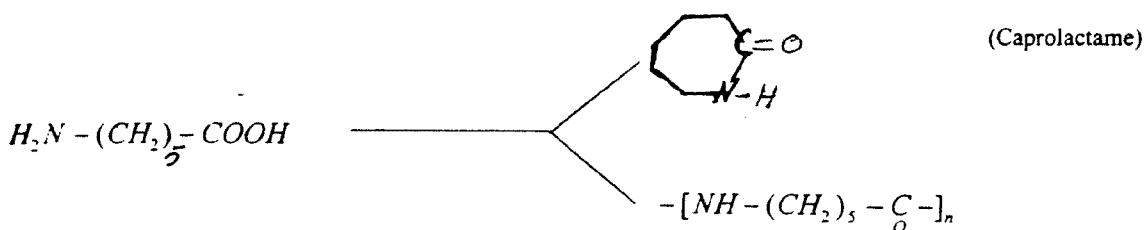
واکنشهای پلی کندانساسیون به همین سادگی که تعریف شد نبوده و امکان تشکیل واکنشهای ثانویه زیاد است.

A: تشکیل حلقه

پلی کندانساسیون منومرهای از نوع A-B و یا A-A + B-B نه تنها تولید پلیمرهای خطی می کنند بلکه همچنین می توانند ترکیبات حلقوی تولید نمایند.

همیشه رقابتی بین تشکیل باندهای بین مولکولی و حلقوی شدن وجود دارد.

مثلاً (Acid ω amino caproique)



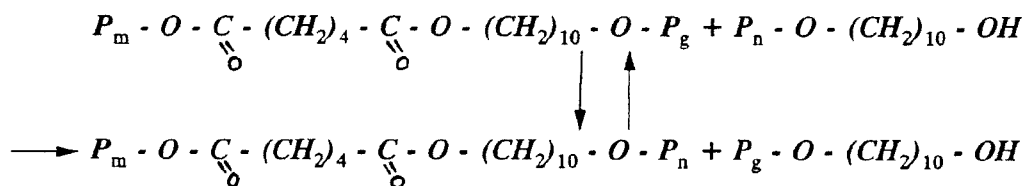
جهتی را که واکنش انتخاب می کند بستگی به اندازه حلقه ای دارد که می تواند تشکیل شود. اگر باند درون مولکولی حلقه ای تولید کند که به آسانی قابل باز شدن باشد واکنش به طرف تولید باندهای بین مولکولی جهت داده می شود ولی اگر تولید حلقه های پایدار کند در این حالت واکنش به طرف حلقوی شدن میل می کند. حال اگر برای مثال یک سری hydroxyacide ω با فرمول عمومی  $HO-(CH_2)_n-COOH$  را در نظر بگیریم. نتایج تجربی نشان داده است که برای  $n = 3$  فقط حلقه ای ۵ اتمی تشکیل می شود. (حلقوی پایدار) برای  $n = 4$  مشتقات حلقوی به همراه پلیمر تولید می شود و هر دو نوع ترکیب به دست می آیند.

فاکتور دیگری که در جهت دادن به این نوع واکنشها دخالت دارد احتمال برخورد دو عامل فعال می باشد. همچنین اگر بخواهیم نسبت واکنش درون مولکولی را افزایش دهیم در محیط بسیار رقیق کار می کنیم. در این حالت به دلیل دور بودن بسیار زیاد منومرها از یکدیگر مولکولها میل ترکیب درون مولکولی داشته و در نتیجه حلقوی میشوند (Cyclisation).

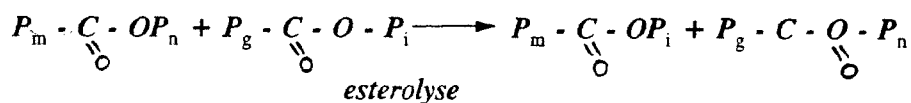
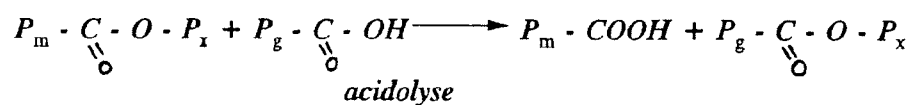
همچنین فاز انتهایی پلیمریزاسیون از طریق پلی کندانساسیون امکان حلقوی شدن پلیمرها نیز وجود دارد یعنی دو انتهای پلیمر با همدیگر واکنش داده و یک حلقه بسیار بزرگ ایجاد می کنند.

### B: واکنشهای تعویض *Reactions d'échange*

تشکیل یک پلی استر را در نظر میگیریم در جریان پلی کندانساسیون میتوانیم واکنشهای تعویض رادربین پلیمرهای موجود در محلول واکنش بصورت زیرین مشاهده نمائیم.



ملاحظه میگردد که یک قسمت از زنجیر پلیمری با قسمت دیگر از زنجیر دیگر تعویض میگردد که یک *Alcoololyse* می باشد و میتوانیم بهمین ترتیب *Esterolyses* و یا *Acidolyses* داشته باشیم.



یک چنین واکنشهایی تغییری در تعداد مجموع مولکولهای نمی دهند و در نتیجه نمی توانند باعث تغییر در جرم متوسط عددی  $\bar{M}_n$  بشوند ولی باعث تغییر در اندازه ماکرومولکولها و بالطبع تغییر در جرم متوسط وزنی  $\bar{M}_w$  میشوند.

این واکنشهای تعویض معمولاً سریعتر از خود واکنش استری شدن می باشند ولی در جریان واکنش پلی کندانساسیون هیچ دلیلی وجود ندارد که ثابت کند آیا واکنش تعویض اتفاق افتاده است یا خیر.

برای روشن شدن این پدیده محققین دو هموپلیمر با جرمهای مولکولی متوسط عددی  $M_{n1}$  و  $M_{n2}$  را مخلوط کرده و حرارت دادند، در جریان واکنش تعویض مشاهده کردند که اندازه بزرگترین پلیمرها کم میشود و بالعکس براندازه پلیمرهای کوچک افزوده میگردد پلیمرهای به دست آمده دارای یک  $\bar{M}_n$  برابر میانگین جرمهای مولکولی متوسط هر پلیمر قبل از واکنش میباشد و از آنجا داریم که:

$$\bar{M}_n = \frac{\bar{M}_{n1} + \bar{M}_{n2}}{2}$$

و برعکس جرم متوسط وزنی  $\bar{M}_w$  و همچنین ویسکوزیته تغییر میکنند. ویسکوزیته در جریان واکنش کم میشود و باید توجه داشت از این طریق میتوان با مخلوط کردن دو هموپلیمر با طبیعت های متفاوت کوپلیمر بدست آورد.

کوپلیمرهای بدست آمده در اول بصورت دسته ای می باشند و سپس بر اثر مرور زمان به کوپلیمرهای آماری تبدیل میگردند و تقسیمات جرمهای مولکولی به تدریج نزدیک به تقسیمات جرم مولکولی مساوی با کوپلیمری میشود که بصورت مستقیم از پلی کنداناسیون همان منومرها بدست آمده باشد.

### روشهای پلی کنداناسیون:

از مطالعات قبلی نتیجه میگیریم که برای بدست آوردن یک پلی کنداناسیون جالب باید تمام شرایط زیر در محیط واکنش فراهم باشد.

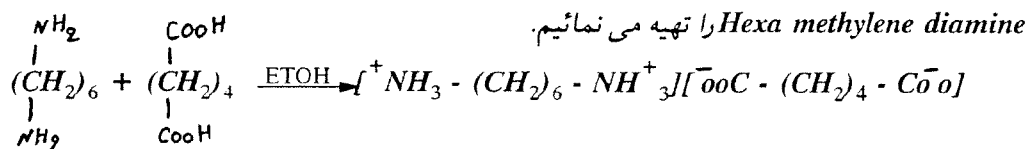
۱- درجه تبدیل حداقل 98% برای داشتن یک درجه پلیمریزاسیون  $\bar{DP}_n = 50$  همین اولین شرط بطور بسیار موثری تعداد واکنشهای شیمیائی را که میتوانند مورد استفاده قرار بگیرند محدود می کند.

۲- بدست آوردن منومرهای با درجه خلوص بالا برای پرهیز از داشتن منومر یک عاملی که رشد پلیمریزاسیون را متوقف میکند.

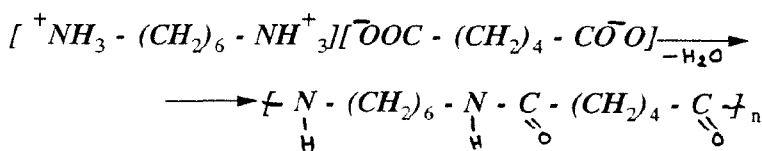
۳- داشتن یک مخلوط *Stoichiometrique* از منومرها. چون افزودن بودن تعداد یکی از منومرها نسبت به دیگری درجه پلی کنداناسیون  $\bar{DP}_n$  را محدود میکند، (تولید زنجیرهای کوچک با انتهای یکسان میکند و بالنتیجه زنجیرها دیگر نمی توانند با هم ترکیب شوند)

۴- نبودن واکنشهای ثانویه که باعث محدود شدن  $\bar{DP}_n$  میگردند از جمله (تشکیل حلقه ها، تجزیه منومرها، تبخیر یک منومر فرار).

همچنین در بسیاری از موارد واکنشهای پلی کندانساسیون در درجات حرارت بالا بدون حلال و تحت فشار انجام میگیرند. بهمین ترتیب برای تهیه نایلن 66 در اولین مرحله نمک اسید آدیپیک و



به این منظور هر ماده را بطور جداگانه در اتانل ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ ) حل میکنند و بعد دو محلول را مخلوط می کنند. نمک رسوب میکند و میتوان آنرا جدا نموده و خالص کرد. سپس نمک خالص شده را تحت فشار تا  $320^\circ\text{C}$  در آنرا در حضور آب، گرم میکنند. بعد آب را حذف کرده و پلی کندانساسیون تحت فشار معمولی و اتمسفر نیتروژن و  $280^\circ\text{C}$  خاتمه می یابد.



این پلی کندانساسیون در دو مرحله انجام میشود:

- ۱- تشکیل نمک که اجازه داشتن یک مخلوط *Stoichiometrique* منومرها را میدهد (بعد از خالص کردن)
- ۲- پلی کندانساسیون تحت فشار که از تبخیر دی آمین جلوگیری نموده و تولید الیگومر (*Oligomere*) می کند. بعد تحت فشار معمولی که اجازه می دهد جهت تعادل واکنش به سمت پلیمریزاسیون متوجه شود تا پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا بدست آوریم ولی این متد فقط شامل منومرهایی میشود که در درجات حرارت بالا پایدار هستند و تجزیه نمی شوند.

### روش Schotten - Baumann

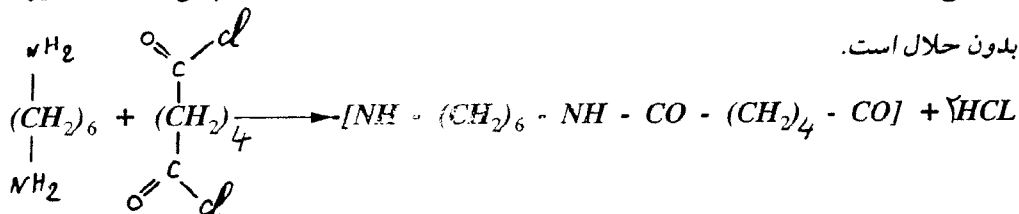
با استفاده از این روش میتوانیم بطور سریع در درجه حرارت معمولی ( $20^\circ\text{C}$ ) واکنش پلی

کندانساسیون را انجام دهیم.

فعالیت کلروراسیدها  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{Cl}$  نسبت به اسیدها  $\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$  در مقابل آمینها

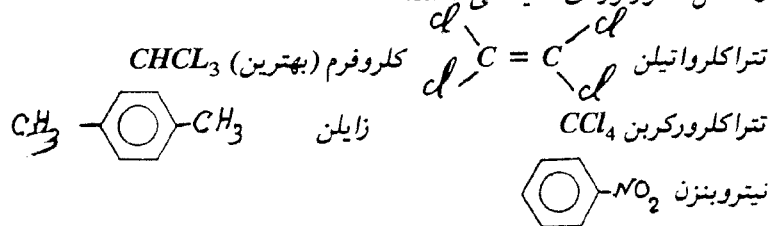


بسیار زیاده‌تر است. همچنین زمانیکه مخلوط یک دی‌کلروراسید و دی‌آمین در حضور جریان گاز HCL قرار دارد واکنش در درجه حرارت معمولی بسیار سریع است و اندازه مولکولی متوسط بدست آمده به همان اندازه پلی‌کندانسایون بدون حلال است.



اغلب این واکنشها با استفاده از دو فاز غیرقابل نفوذ در یکدیگر انجام می‌شوند. یکی از این فازها آب است و این فاز آبی شامل دی‌آمین و یا دی‌الکل و یک باز است که گاز HCL تولید شده را جذب میکند و فاز دیگر از نوع آلی است (که میتوان از حلالهای زیرین برای این منظور استفاده نمود)

و شامل هالوژنوردهی اسید می‌باشد.



واکنش در سطح بین دو محلول صورت می‌گیرد و به آن پلی‌کندانسایون *Interfacial* میگویند. برتری این روش در این است که شرایط مخلوط *Stoichiometrique* و درجه خلوص خیلی بالای منومرها در آن مورد لزوم نمی‌باشد. معذالک باید از داشتن منومرهای یک عاملی در محیط واکنش پرهیز کرده و تعدادی از شرایط را برای پیشرفت واکنش رعایت نمود.

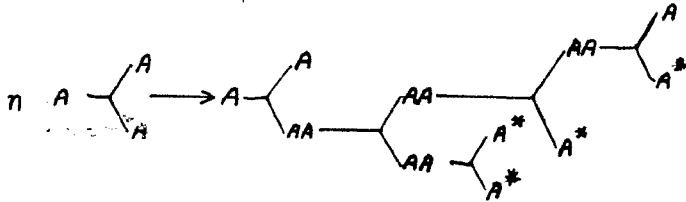
آب و پلیمر نباید در حلال آلی محلول باشند (نفوذ آب در حلال باعث هیدرولیز کلروراسید میشود و باید در انتخاب حلال دقت کرد که آب نتواند در آن نفوذ کند) -

برعکس آمین باید بتواند نفوذ اندکی در حلال آلی داشته باشد، چون مولکولهای آمین با نفوذ در قشر حلال آلی با کلروراسیدها ترکیب میشوند و *Oligomere* های تشکیل شده در سطح بین دو محلول قرار میگیرند و از این به بعد واکنش بصورت عادی ادامه پیدا میکند. در این موقع به تدریج



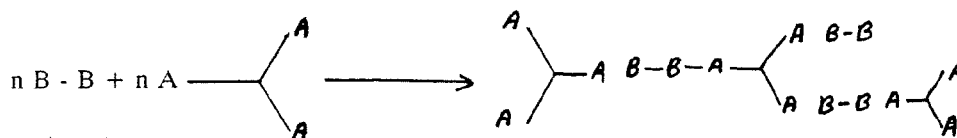
تعداد عوامل متوسط  $\bar{F}$  بیشتر از ۲ باشد واکنش پلی کندانساسیون ۳ بعدی میگردد. در این حالت رشد زنجیر محدود به یک جهت نمی شود و پلیمرهای بدست آمده بسیار پیچیده می باشد.

یک مولکول سه عاملی را که با خودش ترکیب میشود در نظر میگیریم.



البته واضح است که ما مجبوریم بصورت نمایشی این واکنش را بر روی یک سطح نشان دهیم ولی در حقیقت این مولکولها را باید بصورت فضائی مجسم کرد.

حرف  $A^*$  مشخص کننده یک عامل است که عمل نکرده است ولی میتواند وارد فعل و انفعال بشود بنابراین تعداد نقاط فعال روی یک پلیمر بصورت بسیار سریعی افزایش می یابد. همچنین بطریق دیگر میتوان از کندانساسیون یک مولکول سه عاملی روی یک مولکول دو عاملی پلیمر سه بعدی بدست آورد.



پس از گذشتن از مرحله معینی از واکنش شبکه تولید شده بینهایت بزرگ میشود و محلول بصورت ناگهانی بصورت (Gel) در می آید که به آن مرحله *Gelification* میگوئیم. بعد از این مرحله رشد شبکه بسیار کند میشود. مولکولها در داخل بافتهای شبکه محبوس میگردند.

مخلوط واکنش از دو قسمت تشکیل شده است:

۱- ژل که در حلال غیر محلول است.

۲- سل که محلول باقیمانده است.

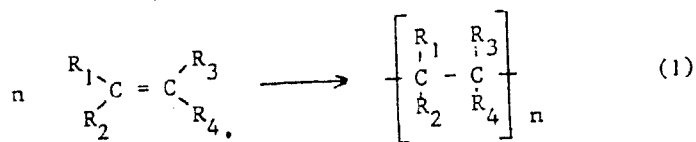
*Gel* از کلافهای پلیمری سه بعدی تشکیل شده و مطالعه این پدیده احتیاج به سیستمهای پیشرفته دارد.

## فصل دوم

### پلیمریزاسیون رادیکالی

۱ مقدمه :

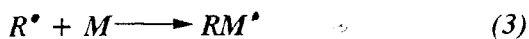
روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولاً محدود به تشکیل ماکرومولکولها از مونومرهای دارای باندهای اتیلنی میباشد.



در این واکنش زنجیری شروع پلیمریزاسیون به افزایش هزاران واحد مونومر منتهی میگردد چهار مرحله مختلف را می باید در این سری واکنشها در نظر گرفت.

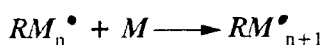
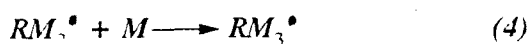
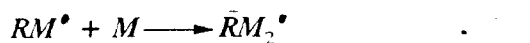
#### ۱- شروع *Initiation*

در ابتدا شروع کننده تجزیه شده و به رادیکالها تبدیل میگردد (2) سپس رادیکالهای تشکیل شده بر مونومرها اثر کرده و شروع به رشد زنجیر می نمایند (3).



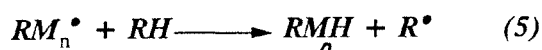
#### ۲- رشد *Propagation*

پس از شروع، رشد زنجیرها با اضافه شدن به دنبال هم مونومرها و افزایش طول آنها ادامه می یابد.



### ۳- انتقال Transfert

در اغلب مواقع مراکز رادیکالی از طریق مکانیسم کندن هیدروژن و یا تم دیگری از مولکولی به مولکول دیگر منتقل میگردند.



۴- پایان

دوزنجیر در حال رشد که شامل رادیکالهای آزاد هستند میتوانند با هم واکنش *Recombination* و یا *Disproportionation* انجام دهند که در هر دو حالت موجب از بین رفتن رادیکالها و توقف زنجیر میگردند.



واکنشی که در قبل مشاهده کردیم اجباراً یک رادیکال مستقل از مونومر را تشکیل میدهد.



معذالک میتوان پلیمریزاسیون رادیکالی را تصور نمود که فقط خود مونومر باعث آن باشد. در این حالت رادیکالها تنها از مونومر تشکیل میشود که برای تشکیل آنها از حرارت دادن یا تابش اشعه مختلف استفاده میگردد.

چهار نوع شروع ممکن داریم:

- شروع شیمیایی

- شروع فتوشیمیایی

- شروع رادیوشیمیایی

- شروع حرارتی

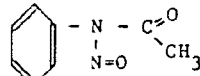
## شروع شیمیایی:

شروع شیمیایی بر مبنای حضور موادی در محیط واکنش است که قادرند تجزیه شده و به رادیکالهای آزاد تبدیل شوند موفقیت این واکنش بستگی به سرعت تجزیه شروع کننده به رادیکالها و قدرت این رادیکالها در ترکیب با مونومرها دارد به این ترتیب کارائی شروع را با درصد تشکیل رادیکال های آزادی می سنجیم که پلیمر را شروع میکنند.

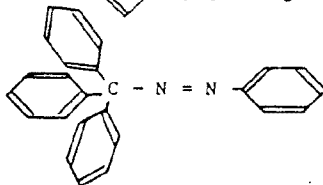
(a) طبیعت شروع کننده:

(a1) ترکیبات شامل نیتروژن:

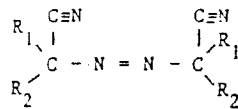
N - nitrosoacétanilide



Triphényl azo-benzène



Azobis nitrile aliphatique



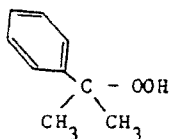
ازوبیس ایزوبوتیرونیتریل یکی از شروع کننده های مهم و شناخته شده تجارتي است که در

آن  $R_1$  و  $R_2$  گروههای متیل میباشدند.

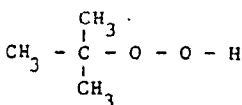
(a2) پراکسیدها:

از بین پرمصرف ترین این شروع کننده ها میتوان از مواد زیر نام برد.

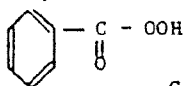
l'hydroperoxyde de cumène



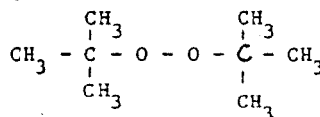
l'hydroperoxyde de t-butyle



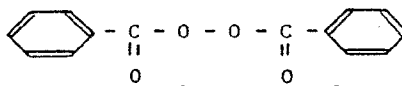
l'acide perbenzoïque



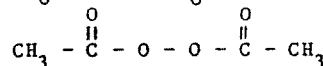
le peroxyde de ditertio butyle



le peroxyde de dibenzoyle



le peroxyde d'acétyle

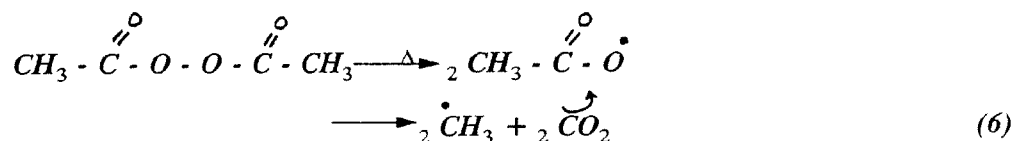


(b) تجزیه حرارتی شروع کننده ها:

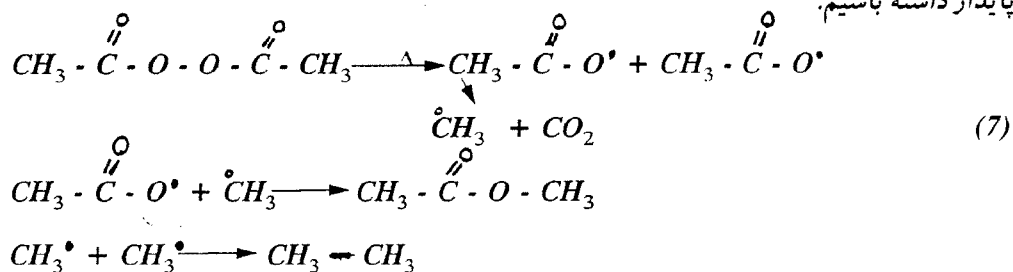
تجزیه این شروع کننده ها طبیعتاً به درجه حرارت بستگی دارد ولی با تغییرات محیط واکنش مثلاً با تغییر حلال نیز تغییر میکند. بنابراین برای بدست آوردن بهترین کارائی می باید در انتخاب شروع کننده و شرایط عمل دقت نمود. کارائی رادیکالهای تشکیل شده بستگی به رقابت مابین واکنش تولید رادیکال و واکنشهای بعدی *Recombinaison* رادیکالهای تشکیل شده به توسط اثر قفس (*Cage*) و تجزیه القائی دارد.

(b1) پراکسیدها:

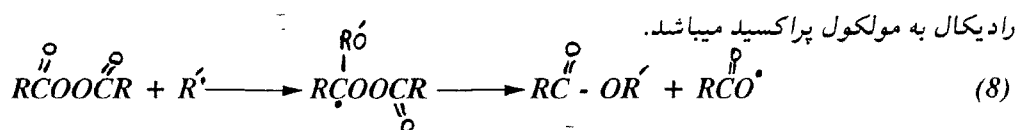
در اینجا تجزیه پراکسید استیل را بعنوان مثال در نظر میگیریم.



واکنش دوم اهمیت زیادی دارد زیرا در بسیاری موارد رادیکالهای تشکیل شده در اولین واکنش متحمل واکنشهای حذفی میگردند تا رادیکالهای کوچکتر را تشکیل دهند. بعنوان مثال رادیکالهای استوکسی *Acetoxy* برای تشکیل رادیکالهای متیل تقریباً بلافاصله گاز  $\text{CO}_2$  متصاعد می کنند. این واکنشهای حذفی باعث از دست رفتن رادیکالها میگردند. بدلیل اثر قفس (*Cage*) رادیکالها در درون مولکولهای حلال به مدت تقریباً  $10^{-11}$  ثانیه قبل از پراکنده شدن محبوس میگردند. در این مدت زمان واکنش ترکیب مجدد *Recombination* میتواند اتفاق بیافتد و یک مولکول پراکسید دوباره تشکیل شود یا اگر واکنش حذفی در مدت اثر قفس وجود داشته باشد میتوانیم یک مولکول جدید پایدار داشته باشیم.



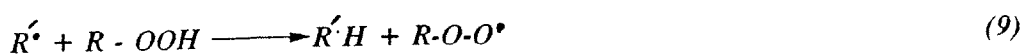
به این ترتیب در پراکسید استیل بدلیل اثر قفس تا 20% رادیکالهای تولید شده از بین میروند. واکنش دیگری که بر کارایی شروع کننده اثر میگذارد تجزیه القائی است. این واکنش بدلیل حمله



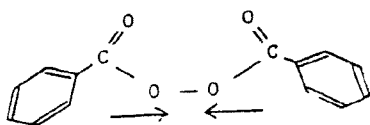
تعداد مجموع رادیکالهای حاضر در هر لحظه بدون تغییر باقی می ماند ولی در هر مولکول پراکسید نصف رادیکالهای تشکیل شده از دست می روند.



هیدروپراکسیدها با بدلیل فعالیت بالای اتم نیدروژن گروه پراکسید  $ROOH$  در تجزیه القائی بسیار حساس می باشند و واکنش (9) را برای آنها میتوان در نظر گرفت.



پارامترهای بیشماری بر تجزیه پراکسیدها موثرند حتی ساختمان پراکسید اثر بزرگی بر تجزیه آن و تبدیل به رادیکالها دارد بعنوان مثال در پراکسید بنزویلیک، دو گروه بنزوات تشکیل دی پل هایی میدهند که بر روی همدیگر فشار وارد میکند.



سرعت تجزیه حرارتی چند پراکسید آلی در جدول آ نشان داده شده است.

تابلو I

سرعت تجزیه حرارتی چند پراکسید آلی در ساعت

| Peroxyde        | Constante de Vitesse $h^{-1}$ |      |       |        |       |                    | EaKcal.mole <sup>-1</sup> |
|-----------------|-------------------------------|------|-------|--------|-------|--------------------|---------------------------|
|                 | 70°                           | 85°  | 100°  | 115°   | 130°C | Log $A_{sec}^{-1}$ |                           |
| Lauroyle        | 0.21                          | 1.4  | --    | --     | --    | 15.2               | 30.7                      |
| Benzoyle        | 0.053                         | 0.32 | 1.75  | --     | --    | 14.2               | 30.0                      |
| t-butylcumyl    | --                            | --   | --    | 0.056  | 0.38  | 18.0               | 40.6                      |
| t-butylbenzoyle | --                            | --   | 0.039 | 0.22   | 1.3   | 15.2               | 34.7                      |
| Hydroperoxyde   | --                            | --   | --    | 0.0015 | 0.006 | 10.4               | 30.0                      |
| Cumene          |                               |      |       |        |       |                    |                           |

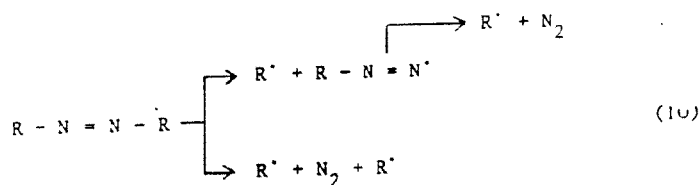
رابطه آرنوس  $K = Ae^{-E/RT}$

$A$  = ضریب فرکانس

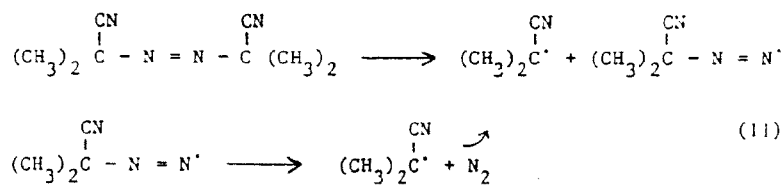
$Ea$  = انرژی فعالیت

(b2) ترکیبات ازته :

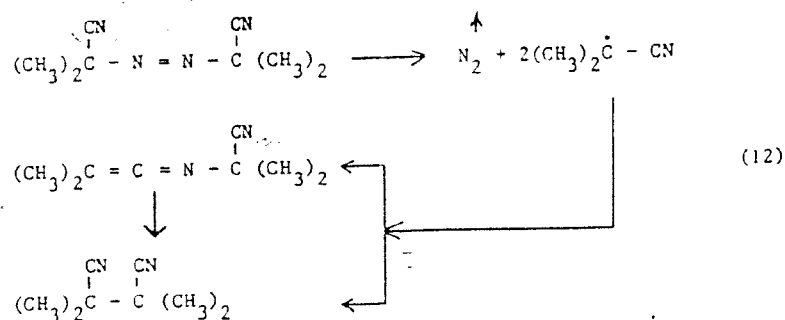
تجزیه حرارتی ترکیبات ازته به آسانی پراکسیدها نمی باشد و باید دانسته شود که تجزیه مرحله ای است و یا توسط یک مکانیزم هماهنگ شده می باشد.



این ترکیبات بخصوص Azobisisobutyronitrile (AIBN) بدلیل تجزیه آسانشان بعنوان شروع کننده در پلیمریزاسیونهای رادیکالی بکاربرده میشوند در AIBN ثابت شده که واکنش تجزیه بنا بر رابطه (11) مرحله ای می باشد.



معذالک در این جانیز میتوان تاثیرات اثر قفس را مشاهده نمود که از کارائی شروع کننده با تشکیل Tetramethylsuccinodinitrile و ceteneimine ، dimethylN(cyano-2propyl-2) حدود 30% می کاهد.

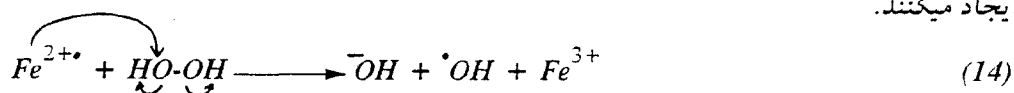


Ceteneimine تشکیل شده ناپایدار است و احتمالاً با جابجائی تبدیل به Dinitrile میشود سرعت تجزیه حرارتی چند ترکیب ازته در تابلوی II نشان داده شده است.

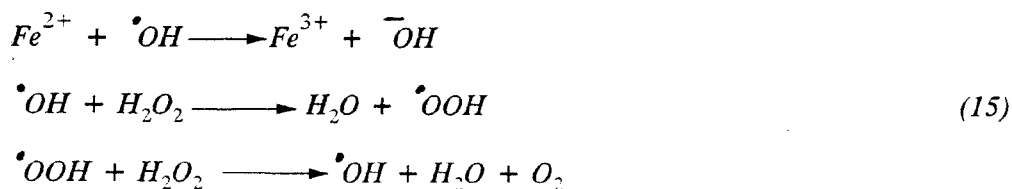


سیستم های Redox بخصوص در پلیمریزاسیونهای امولسیون آبی بکار میروند. در عمل برتری این سیستم ها در این است که میتوانند پلیمریزاسیون را در درجات حرارت پایین تر از شروع کننده هائی که تاکنون نام برده ایم شروع نمایند، زیرا انرژی تشکیل رادیکالها در این سیستمها بسیار پائین است  $10 \text{ kcal/mole}$  بجای  $30 \text{ kcal/mole}$  برای تجزیه پراکسیدها یا مشتقات ازته، سیستم هائی که بهتر شناخته شده اند عبارتند از سیستم آهن فرو - پراکسید.

بعنوان مثال آب اکسیژنه را (اکسیدان) و یون فرو را (احیا کننده) در نظر میگیریم. یون فرو یک الکترون به آب اکسیژنه میدهد که باعث شکستن پیوند پراکسید آن شده و یک یون و یک رادیکال ایجاد میکنند.



در غیاب مونومر واکنش های زیرین اتفاق می افتند.

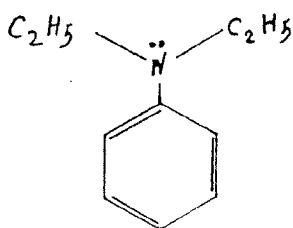


در حضور مونومر رادیکالهای تشکیل شده در واکنش 14 پلیمریزاسیون را شروع می کنند و واکنش اکسیدوردوکسیون در همین مرحله متوقف میگردد و خروج گاز اکسیژن بنا بر آخرین واکنش (15) مشاهده نمی گردد.

یون فرو همچنین باعث تجزیه یک سری مواد دیگر منجمله پراکسیدهای مختلف آلی میگردد.

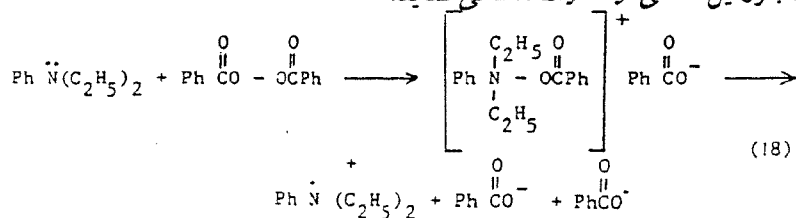


سایر احیا کننده ها نظیر  $\text{Cr}^{2+}$ ،  $\text{V}^{2+}$ ،  $\text{Ti}^{3+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Cu}^+$  نیز مورد مصرف می باشند.

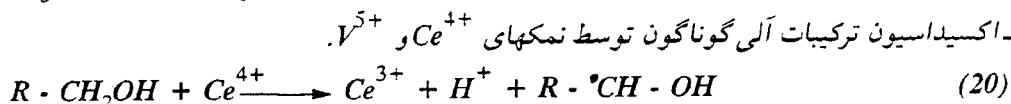
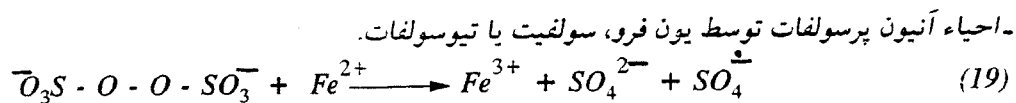


$N,N$  - دی اتیل آنیلین

سیستمی که خصوصاً جالب نظر میباشد زوج پراکسید بنزوئیل و *N,N* diethylaniline و *N* است در اصل ثابت سرعت تجزیه ( $k_d$ ) پراکسید بنزوئیل در زمان پلیمریزاسیون استیرین  $1.33 \times 10^{-4} \text{ Sec}^{-1}$  در  $90^\circ\text{C}$  می باشد در حالیکه در حضور *N,N* diethylaniline مقدار آن برابر با  $1.25 \times 10^{-2} \text{ Litre mole}^{-1} \text{ Sec}^{-1}$  در  $60^\circ\text{C}$  و در  $30^\circ\text{C}$  برابر است با  $2.29 \times 10^{-3} \text{ Litre mole}^{-1} \text{ Sec}^{-1}$  مکانیزم پیشنهادی از طریق ایجاد یک کمپلکس هیدروکسیل آمین چهار ظرفیتی ناپایدار است که بدنبال تشکیل بسرعت تجزیه شده و ایجاد یک کاتیون رادیکال آمینه و یک رادیکال بنزوئیل اکسی Benzoyloxy می نماید.



آنالیز پلیمرهای بدست آمده به کمک این نوع شروع کننده نشان میدهد که شروع کننده همان رادیکال Benzoyloxy می باشد راکنش های دیگری را نیز از نوع Redox میتوان در نظر گرفت بعنوان مثال:

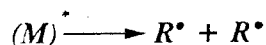


(۲) شروع فتوشیمیایی:

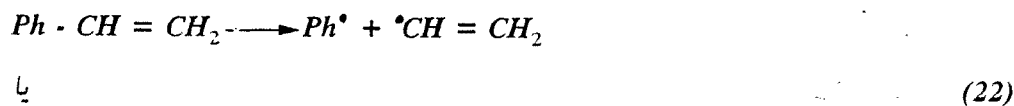
پلیمریزاسیون را میتوان با استفاده از امکانات فتوشیمیایی شروع نمود. رادیکالها را میتوان با استفاده از تابش اشعه ماوراء بنفش UV به مونومر خالص و یا مونومر مخلوط با شروع کننده یا ماده حساس به UV در محیط ایجاد نمود.

(a) مونومر خالص

اگر اشعه uv تابشی دارای انرژی به حد کافی باشد الکترونهاي اتمهای مونومر تحریک شده و از اربیتالهای پایدار به اربیتالهای حالت تحریک شده انتقال می یابند. اگر انرژی به حد کافی باشد مولکول شکسته شده و رادیکالهای آزاد ایجاد می نماید.

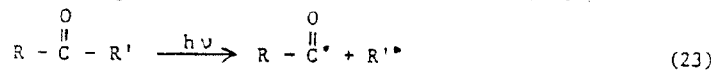


شناسایی رادیکالهای  $R^{\bullet}$  و  $R^{\bullet}$  تاکنون به نتیجه قطعی نرسیده است ولی در موقع پلیمریوآسیون فتوشیمیایی استیرن (که باند جزئی اصلی آن  $250\text{nm}$  نانومتر می باشد) شکست همولیتیک پیوند بصورت مختلف زیرین در نظر گرفته شده است.

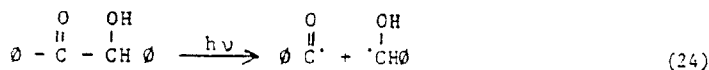


(b) تفکیک فتوشیمیایی (Photolitique) شروع کننده ها

مانند قبل جذب اشعه UV به توسط یک مولکول شروع کننده را در نظر میگیریم اگر انرژی اشعه تابشی حداقل برابر انرژی باند باشد مولکول شکسته شده و دو رادیکال آزاد تشکیل میشود.



la benzoïne



l'eau oxygénée



روش دیگر شروع فتوشیمیایی بکاربردن موادی است که نسبت به تابش اشعه UV حساس می باشند و باعث شکست همولیتیک مونومر یا شروع کننده هایی میگردند که تابش مستقیم اشعه UV انرژی لازم را برای شکست باندهای آنها ندارد. واکنش های زیرین را میتوان در نظر گرفت. عبارتست از ترکیب حساس نوری.



تحت فرکانس  $\gamma$  مولکول (C) نمی تواند ایجاد شود و عمل جذب انرژی آن به توسط مولکول (Z) انجام میگیرد مولکول (Z) قادر است که انرژی را با فرکانس مورد نیاز C به آن انتقال دهد بعنوان مثال از ترکیبات نوع (Z) میتوان بنزوفنون (Benzophenone) و فلوروسین (Fluoresceine) را نام برد.

۳) شروع رادیوشیمی :

فراوانی روز افزون چشمه های رادیواکتیو باعث توسعه زیاد این روش شروع گردیده است و تشعشعات زیر در این روش بکار گرفته شده اند.

۱- اشعه  $\beta$  (الکترونها)

۲- اشعه  $\alpha$  ( $He^{2+}$ )

۳- اشعه الکترومگنتیک }  
اشعه  $X$  }  
اشعه  $\gamma$  }

برخورد این اشعه با مواد بسیار پیچیده تر از اشعه نورانی است که قبلاً توضیح داده شد متداولترین روش جذب انرژی توسط ملکول عبارتست از پرتاب یک الکترون از اتم و ایجاد یک کاتیون رادیکال می باشد.



این کاتیون ناپایدار است و تفکیک شده تبدیل به کاتیون و رادیکال میگردد.

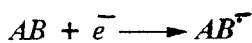


الکترون پرتاب شده میتواند بعداً جذب کاتیون شده و یک رادیکال تشکیل دهد.



الکترون پرتاب شده همچنین میتواند توسط یک مولکول خنثی در محیط جذب شده و ایجاد

یک آنیون رادیکال بنماید.



نتیجه مجموع این واکنش عبارت خواهد بود از تشکیل دو رادیکال یک کاتیون و یک آنیون

که تمام این ترکیبات میتواند پلیمریزاسیون را شروع نماید ولی عموماً پلیمریزاسیونها از نوع

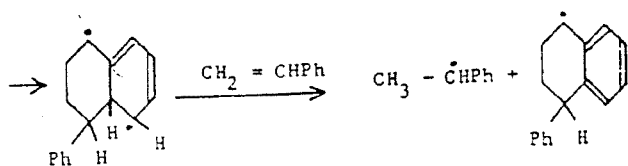
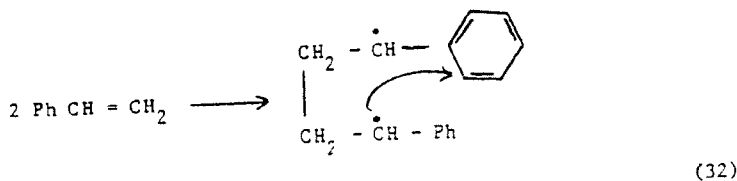
رادیکالی میباشند و پلیمریزاسیون یونی تنها در دماهای پائین مشاهده گردیده است.

#### ۴) شروع حرارتی :

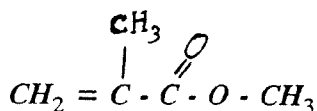
تحلیل مکانیزم شروع پلیمریزاسیون بعضی مونومرهای غیراشباع که فقط با گرما دادن و بدون کاتالیزور پلیمریزه میشوند یک مسئله مهم است که هنوز به نتیجه نرسیده است. از اولین کارهای تحقیقاتی که در این زمینه انجام شده اینطور برداشت میشود که مرحله شروع یک واکنش دو مولکولی بین دو مولکول مونومر می باشد که به یک بی رادیکال منتهی شده و از دو طرف قابل رشد می باشند.



ولی به نظر میرسد که سرعت *Recombination* بسیار بالاتر از سرعت رشد باشد که در نتیجه رادیکالها قبل از پلیمریزاسیون دوباره با هم ترکیب میشوند. بدست آمده است که درجه شروع نسبت به غلظت استیرن برابر ۳ می باشد و مکانیزم های جدیدی برای آن پیشنهاد کرده اند.



تعداد بسیاری از مونومرها شروع حرارتی دارند که استیرن و متیل متاکریلات نمونه های اصلی این روش می باشند در  $127^\circ\text{C}$  استیرن دارای سرعت خود شروع حرارتی برابر 14% درصد در ساعت می باشد در حالیکه متیل متاکریلات دارای فعالیتی برابر (1%) استیرن می باشد.



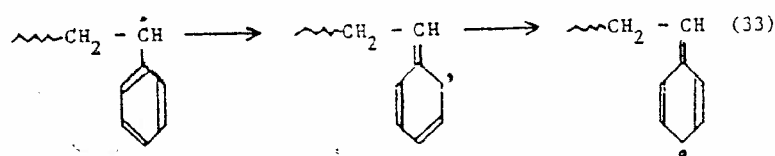


### III واکنش رشد :

افزایش مونومرهای وینیلیک میتواند بصورت سر به سر یا دم به دم و یا سر به دم باشند. (جدول III).

| Monomere               | افزایش سر به سر %addition tet a tete |
|------------------------|--------------------------------------|
| Styrene                | 0                                    |
| Chlorure de vinyle     | 15                                   |
| Chlorure de vinylidene | 10                                   |
| Fluorure de vinylidene | 10                                   |
| Fluorure de vinyle     | 30                                   |

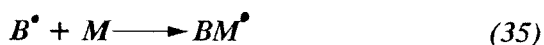
رادیکال تشکیل شده از مونومر استیرن بدلیل وجود رزنانس بسیار پایدار می باشد و رادیکال میتواند فرم های مونومر زیرین را داشته باشد.



در باره *Tacticite* میتوان گفت که رادیکال روی زنجیر در حال رشد بطریقی به مونومر حمله میکند که مزاحمت فضایی حداقل باشد بهمین دلیل است که گروههای فنیل بطور یک در میان در بالا و پائین زنجیر قرار میگیرند. این مطلب بصورت تجربی نیز مورد بررسی قرار گرفته و عملاً مشخص شده که پلیمریزاسیون رادیکالی استیرن و متیل متاکرلات پلیمرهای از نوع *Syndiotactique* میدهند اهمیت این موضوع بیشتر در مورد پلی دی ان هایی است که از پلیمریزاسیون رادیکالی بوتادی ان و ایزوپرن بدست می آیند در بوتادین نسبت افزایش 1,2 برابر 20% است و 1.4 ترانس بین 50% تا 80% زمانیکه دما پائین است تغییر می نماید در ایزوپرن نسبت 3/4 + 1/2 در حدود 10% است و 1/4 ترانس زمانیکه دما پایین میرود بین 90% تا 65% متغیر است.

#### IV واکنش های انتقال از زنجیر :

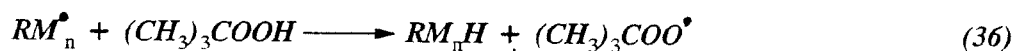
مکانیزم انتقال از زنجیر را در پلیمریزاسیون رادیکالی میتوان بصورت روابط زیرین بیان نمود.



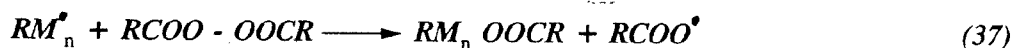
$RM_n$  عبارتست از یک زنجیر در حال رشد  $TB$  عامل انتقال و  $T$  یک اتم با پایداری کم است (معمولاً تیدروژن کلر یا برم) رادیکال  $B^\bullet$  یک زنجیر جدید پلیمر را شروع میکند یک چنین واکنشی باعث کاهش وزن مولکولی پلیمری است که به این روش ساخته شده است.

۱) انتقال به شروع کننده :

این انتقال در واقع یک تجزیه القایی می باشد انتقال به شروع کننده در مواقعی که از هیدرو پراکسید کومن *Hydroperoxydes de cumene* و <sup>هسته رادیکال</sup> *Tertiobutyle* بعنوان شروع کننده پلیمریزاسیون استفاده میشود بسیار مهم است و روابط زیرین را میتوان برای آن در نظر گرفت.

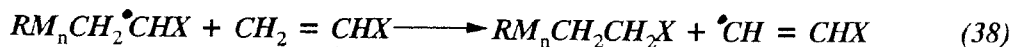


همین رابطه را میتوان برای پراکسید نیز نوشت



۲) انتقال به مونومر :

در انتقال به مونومر انتقال را میتوان با جذب یک هیدروژن بوسیله رادیکال یا مونومر در نظر گرفت.



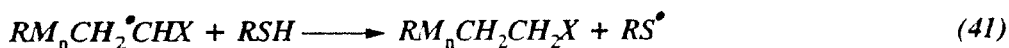
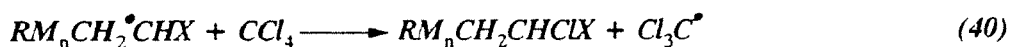
یا



این نوع انتقال معمولاً ضعیف است و بالاترین رقم آن در PVC و PVAC مشاهده شده اند.

۳) انتقال به حلال :

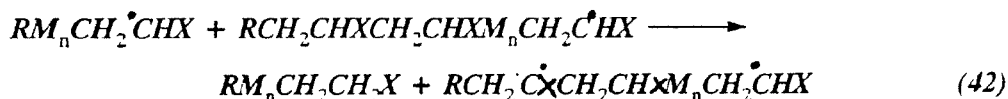
این نوع انتقال با حلالهایی که دارای یک اتم ناپایدار هستند (تیدروژن، کلر) به آسانی صورت می پذیرد این نوع انتقال در صورتیکه از هیدروکربورهای آلیفاتیک و آروماتیک استفاده شود اهمیت چندانی ندارد ولی اهمیت آن موقعی است که از مشتقات کلره و مرکبانی استفاده شود.



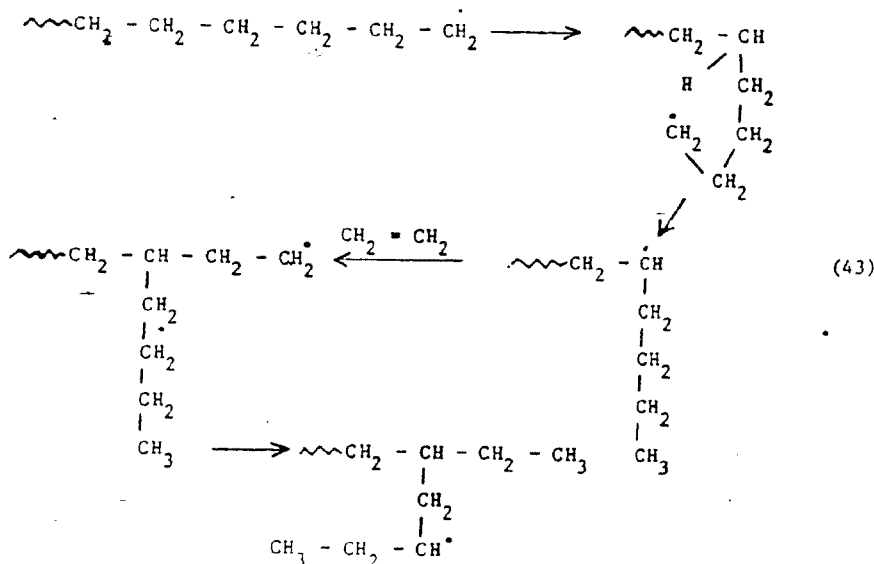
کاربرد این واکنش در کنترل جرم مولکولی می باشد.

۴) انتقال به پلیمر:

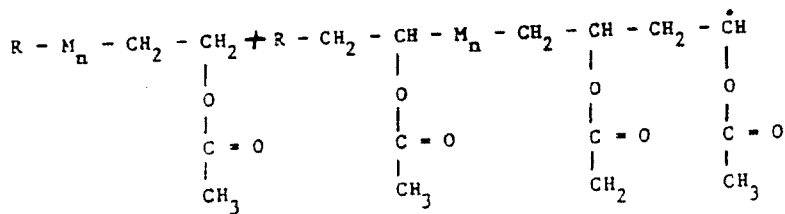
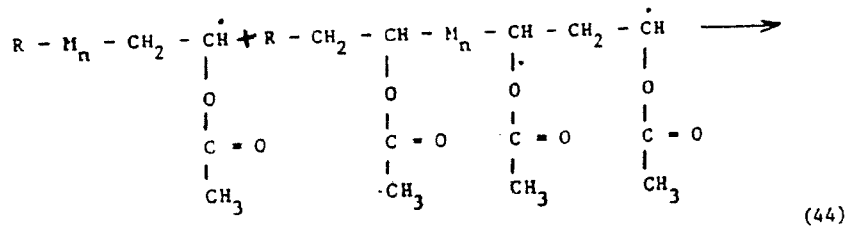
احتمال این نوع واکنش با افزایش غلظت پلیمر در محیط واکنش (بالا رفتن تبدیل) افزایش می یابد و برای درصدهای پائین تبدیل قابل صرف نظر کردن است این واکنش باعث ایجاد رادیکال دومی بر روی زنجیر در حال رشد شده و به این ترتیب یک شاخه روی پلیمر ایجاد می نماید.



بجز غلظت پلیمر اهمیت این واکنش بستگی به فعالیت واحد -CH<sub>2</sub>-CHX- نیز دارد در بعضی موارد این واکنش ها دارای اهمیت زیادی میگردند زیرا مستقیماً روی خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمرهای بدست آمده موثرند یک مثال خوب پلیمریزاسیون رادیکالی اتیلن است. در این پلیمریزاسیون شاخه هائی مشاهده شده اند که طول زنجیر شان در حد طول زنجیر اصلی می باشد از جای دیگر تعداد زیادی شاخه های کوتاه (شاخه های چهارتایی و دو تایی) نیز تشخیص داده شده اند و مکانیزم آن بصورت زیر پیشنهاد گردیده است.



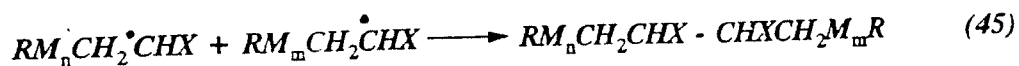
شاخه های زیادی نیز در پلیمریزاسیون رادیکالی وینیل استات مشاهده گردیده انتقال در اینجا بر روی گروههای جانبی اتفاق می افتد.



۷ واکنش های پایان :

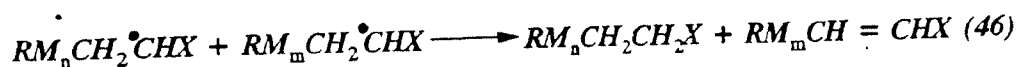
(۱) واکنش پایان دو مولکولی :

بعلت آسانی واکنش های بین رادیکالی رادیکالهای آزاد ناپایدار می باشند. واکنش بین دو رادیکال آزاد احتیاج به انرژی فعالیت  $E_a$  بسیار ناچیزی دارد و حتی در مواردی احتیاجی به انرژی فعالیت ندارند واکنش های این رادیکالها از دو مکانیزم پیروی می کنند ، ترکیب مجدد *Combinaison* و تسهیم نامتناسب زنجیر *disproportionation* *Combinaison*(a) عبارتست از جفت شدن مستقیم دو اتم که هر کدام دارای یک الکترون برای تشکیل بانده اشتراکی می باشند.



این واکنش باعث دوبرابر شدن جرم مولکولی میگردد.

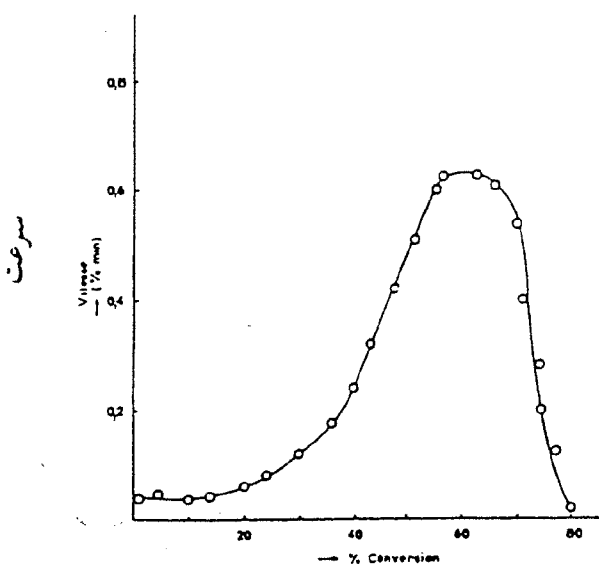
(b) *disproportionation* عبارتست از جذب یک اتم نیدروژن از زنجیری در حال رشد توسط زنجیر در حال رشد دیگر.



## ۲) واکنش پایان یک مولکولی اثرزل :

زمانیکه ویسکوزیته محیط واکنش به مقدار مهمی افزایش می یابد و یا فاز پلیمر رسوب میکند رادیکالهای آزاد زنجیرهای در حال رشد مشکلات زیادی برای انجام واکنش های دو مولکولی پایان دارند و غلظت آنها افزایش می یابد ، ولی در عوض میتوانند بر روی مونومرهایی که هنوز میتوانند نفوذ کنند عمل نمایند ، در درصدهای بالای تبدیل این نفوذ نیز غیر ممکن گردیده و پلیمریزاسیون متوقف میگردد این اثر بنام اثرزل یا اثر TROMMSDORFF معروف است.

'(تصویر ۱) اثرزل در پلیمریزاسیون روی توده مونومر متیل متاکریلات تغییرات سرعت نسبت به درصد تبدیل.



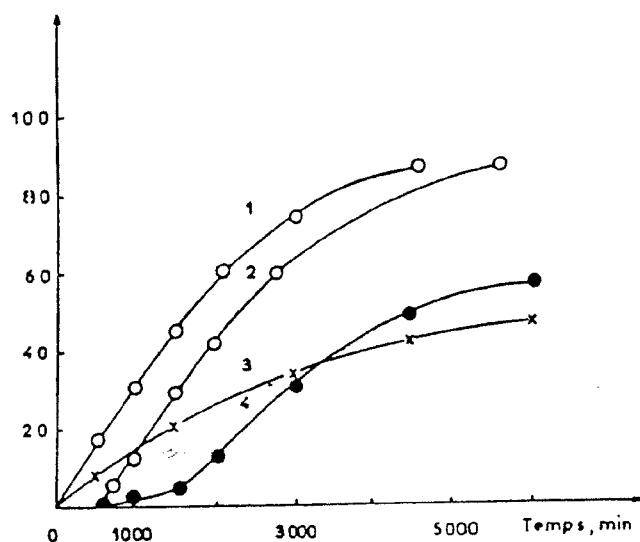
تصویر ۱ اثرزل در پلیمریزاسیون توده مونومر متیل متاکریلات

درصد تبدیل

## VI واکنش های بازدارنده و تاخیر دهنده :

واکنش های بازدارنده و تاخیر دهنده در پلیمریزاسیون رادیکالی اعمال میگردد بازدارنده ها ترکیبات شیمیایی می باشند که دوره های بازداری از انجام واکنش پلیمریزاسیون ایجاد میکنند و بدنبال آن پلیمریزاسیون با سرعت معمولی ادامه می یابد. رادیکالهای شروع کننده ایجاد شده در پلیمر قبل از اینکه فرصت حمله به مونومرها را داشته باشند بسرعت توسط مواد بازدارنده (*Inhibiteurs*) به مصرف میرسند و ترکیباتی تولید می کنند که یا غیر رادیکالی می باشند و یا رادیکالهای جدید پایدار هستند که قابلیت شروع پلیمریزاسیون یک زنجیر را ندارند یک

*Inhibiteur* ایده آل باید دارای سرعت واکنش نسبتاً بالایی باشد تا قدرت خنثی کردن کلبه رادیکالهای شروع کننده را به مجرد تشکیل داشته باشد به محض از بین رفتن *Inhibiteur* پلیمریزاسیون با سرعت معمولی خود ادامه می یابد. برخلاف *Inhibiteur* ها تاخیر دهنده ها در تمام طول پلیمریزاسیون بصورت فعال باقی می مانند یک تاخیر دهنده ایده آل هیچگونه دوره بازدارنده ندارد و فقط بعضی از رادیکالهای تشکیل شده را به مصرف میرساند و بقیه رادیکالهای آزاد پلیمریزاسیون رادیکالی را شروع میکنند برخلاف بازدارنده ها که فقط بر رادیکالهای شروع کننده عمل می کنند تاخیر دهنده ها میتوانند بر روی زنجیر در حال رشد نیز عمل نموده و تبدیل به عوامل خاتمه دهنده پلیمریزاسیون گردند این فرضیه از طریق تجربی نیز با مشاهده قسمتهائی از تاخیر دهنده ها که به زنجیر پلیمر چسبیده اند به اثبات رسیده است در تصویر 2 اثر تاخیر دهنده ها در پلیمریزاسیون حرارتی استیرن نشان داده شده است.



تصویر 2 - اثر بازدارنده و تاخیر دهنده ها در پلیمریزاسیون حرارتی در  $100^{\circ}\text{C}$

منحنی 1 - پلیمر شدن استیرن خالص

منحنی 2 - پلیمر شدن استیرن در حضور 0.1% درصد بنزوکینون

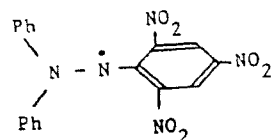
منحنی 3 - پلیمر شدن استیرن در حضور 0.5% نیتروبنزن

منحنی 4 - پلیمر شدن استیرن در حضور 0.2% نیتروزوبنزن  $\varphi N = O$

در منحنی 2 در حضور بنزوکینون از پلیمریزاسیون بطور کامل بازداری شده بعد از دوره بازداری یعنی زمانی که تمام بنزوکینون *Benzoquinone* به مصرف رسیده پلیمریزاسیون با سرعت مشابه پلیمریزاسیون بدون بازدارنده شروع میگردد (منحنی 1) نیتروبنزن یک تأخیر دهنده است و از سرعت پلیمریزاسیون می کاهد بدون اینکه یک دوره ممانعت *Inhibition* در پلیمریزاسیون ایجاد کند (منحنی 3) اثرات نیتروزوبنزن  $\text{ONO}$  پیچیده تر است (منحنی 4) چون اگر در اول آزمایش بصورت بازدارنده عمل میکند ولی در پایان بصورت تأخیر دهنده درمی آید بازدارنده ها تولیدات بسیار مهمی در صنعت دارند چون به مقدار بسیار زیاد جهت نگهداری مونومرهای صنعتی به آنها اضافه میشوند.

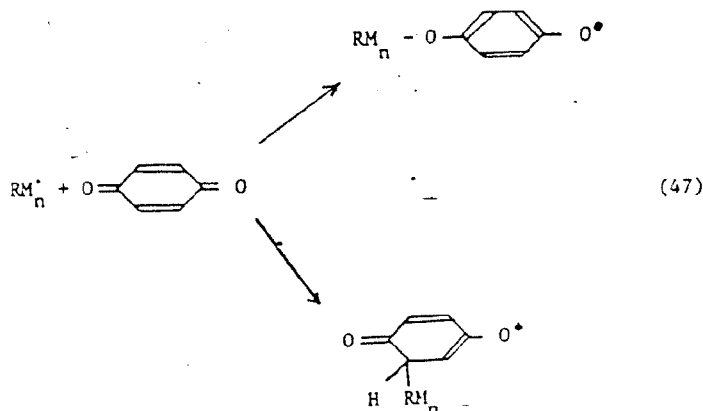
یکی از رادیکالهایی که بیشترین مصرف را بعنوان ممانعت کننده پلیمریزاسیون دارد دی فنیل

پیکریل هیدرازین می باشد.



(DPPH) diphenyl - 2,2 Picryl - 1 hydzrine

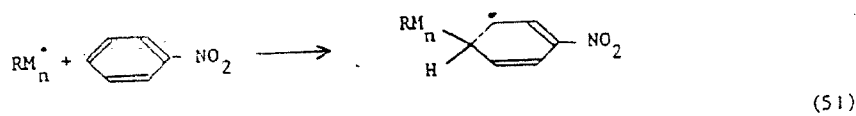
این رادیکال به شدت پایدار بوده و نمی تواند باعث شروع پلیمریزاسیون گردد. برعکس میتواند با رادیکالهای مزاحم ترکیب شده و آنها را خنثی نماید و در نتیجه نقش بازدارنده را اجرا می نماید. بازدارنده هایی که بیشترین مصرف را دارند از طبقه مولکولهایی هستند که با رادیکالهای آزاد ترکیب شده و ایجاد رادیکالهای ضعیف می نمایند کینون ها از بازدارنده های شناخته شده میباشند. بنزوکینون بازدارنده بسیار موثری برای پلیمریزاسیون استیرن و وینیل استات است دوره بازدارنده آن متناسب با غلظت اولیه اش میباشد واکنش پایان بتوسط افزایش روی اتم اکسیژن و یا حلقه بصورت زیر انجام میشود.



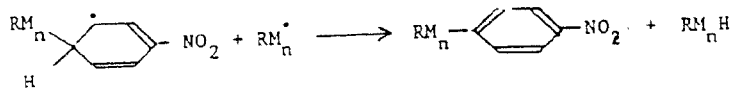




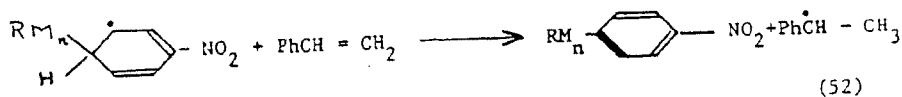
مشتقات نیترو آروماتیک نیز بازدارنده پلیمریزاسیون وینیل استات و تأخیر دهنده پلیمریزاسیون استیرن می باشند در این مورد مکانیزم های متعددی پیشنهاد گردیده اند *PRICE* معتقد است که رادیکال پلیمره هسته آروماتیک مطابق فرمول زیر حمله میکند.



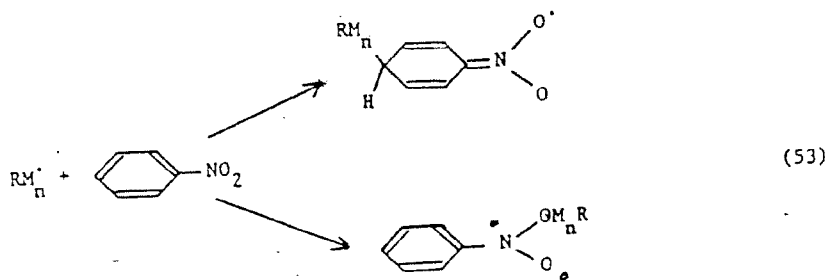
suivie de



و امکان دوباره شروع شدن پلیمریزاسیون در استیرن بصورت زیر می باشد.



برخلاف نظریه *BARTLETT* مکانیزم حمله رادیکال روی هسته آروماتیک و یا گروه نیترو را پیشنهاد میکند.



## اثر اکسیژن:

با وجود اینکه تمام واکنشهای اکسیژن هنوز شناخته نشده اند ولی اکسیژن نقش مهمی در پلیمریزاسیونهای رادیکالی دارد اکسیژن قادر است از واکنش های پلیمریزاسیون در هوای آزاد جلوگیری نماید.



رادیکال تشکیل شده در رابطه (54) دارای فعالیت بسیار کمتری می باشد ولی در بعضی موارد میتواند یک زنجیر پلیمر را شروع نماید و به این ترتیب کوپلیمری از نوع  $M_nO - O \cdot M_n$  بدست می آید پراکسیدهایی که به این صورت بوجود آمده اند شکسته شده و زنجیرهای دیگری را شروع می نمایند بعنوان مثال میتوان از پلیمریزاسیون اتیلن نام برد که اکسیژن در آن بعنوان شروع کننده می باشد.

## سی نتیک پلیمریزاسیون رادیکالی

I مقدمه

۱- شروع

شروع در دو مرحله انجام میگیرد در مرحله اول از تجزیه شروع کننده رادیکالهای آزاد تشکیل میگردند.



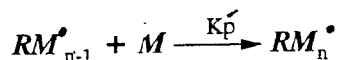
در مرحله دوم بعضی از رادیکالهای تشکیل شده به مونومرها افزوده شده و پلیمریزاسیون را شروع مینماید و رادیکالهای دیگر با یکدیگر از طریق *Recombination* مجدداً ترکیب شده و تولید مولکولهای کوچک مینماید در حقیقت تنها یک جزء (*f*) این رادیکالها در شروع پلیمریزاسیون بکارگرفته میشوند (*f* کارائی شروع کننده). پس واکنش بصورت زیر نوشته میشود.



سرعت شروع  $V_i$  را میتوان برابر سرعت تشکیل مراکز فعال  $RM^{\bullet}$  در نظر گرفت.

۲- رشد

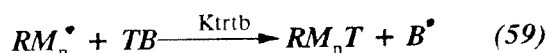
در این مرحله مولکولهای مونومر دیگری بر رادیکال افزوده میگردند و خودشان به رادیکالهای جدیدی تبدیل میگردند.



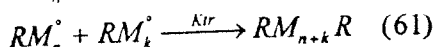
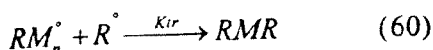
۳- انتقال

در طول واکنش رشد واکنشهای انتقال به مونومر و یا سایر مولکولهای حاضر در محیط (*TB*)

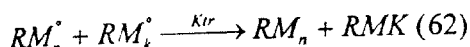
وجود دارد.



خاتمه می تواند از طریق ترکیب مجدد رادیکالی باشد.



و یا از طریق تسهیم نامتناسب رانشین پیوندهای دوگانه



۵- فرضیه حالت پایدار

جهت برقراری معادلات نسبی سرعت و درجه پلیمریزاسیون می باید تعدادی فرضیه را که از طریق

تجربی به تایید رسیده اند بپذیریم.

فرضیه اول:

فعالیت رادیکالهای انتهایی زنجیر صرفنظر از طول زنجیر یکسان می باشد این فرضیه برای

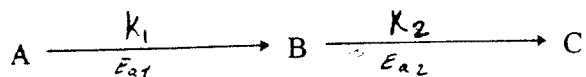
رادیکالهای شروع کننده کاملاً صحیح نمی باشد.

فرضیه دوم:

فرضیه دوم مربوط به غلظت رادیکالهای آزاد است می دانیم که غلظت رادیکالهای آزاد معمولاً

بسیار ضعیف است ( $10^{-8} \text{ mole L}^{-1}$ ) و پذیرفته شده است که یک حالت تقریباً پایدار غلظت مراکز فعال

سریعاً ایجاد می گردد حال برای توجیه بیشتر رابطه زیرین را تفسیر می نماییم.



ترکیب مجدد رادیکالهای آزاد      رادیکال آزاد      مولکول تولید کننده رادیکال آزاد

اگر غلظت حد واسطه B نسبت به سرعت تشکیل و ناپدید شدن آن کوچک باشد. بعنوان مثال در مورد یک

پلیمریزاسیون رادیکالی غلظت رادیکالهای آزاد B همانطور که در بالا اشاره شد خیلی ضعیف باقی می ماند

زیرا ثابت سرعت ناپدید شدن  $K_2$  بسیار بزرگتر از ثابت سرعت تشکیل آنها  $K_1$  می باشد و انرژی فعالیت

Ea (activation) لازم برای تشکیل رادیکالها (شکستن پیوندهای اشتراکی) بسیار بزرگتر از انرژی است که

برای ترکیب مجدد رادیکالهای آزاد مورد نیاز است.

طول عمر رادیکالها نسبت به کل زمان واکنش بسیار کوچک می باشد. میتوان نشان داد که در رابطه بالا پس از یک دوره واکنش غلظت تولیدات حد واسط  $B$  تقریباً ثابت است و آنقدر خوب که در مواردیکه نسبت  $\frac{k_2}{k_1}$  در حدود 1000 است تغییرات  $\frac{d[B]}{dt}$  تقریباً برابر صفر میگردد و در موقع آزمایشات مقدار  $\frac{d[B]}{dt} \neq 0$  قابل حذف است مگر در مواردی که نسبت  $\frac{k_2}{k_1}$  کمتر از 100 باشد. گفته دیگر مطلب بالا را میتوان به این صورت تعبیر نمود که سرعت های شروع و خاتمه برابر

$$V_1 = V_i \quad \text{میباشد.}$$

II معادلات سی نتیک

۱- شروع

سرعت تجزیه حرارتی واکنش بنا بر رابطه (55) بصورت معادله زیرین داده شده.

$$V_d = \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2K_d [I] \quad (1)$$

سرعت واکنش (56) بسیار زیادتر از واکنش (55) است در نتیجه این رابطه اخیر است که

سرعت شروع را تعیین مینماید.

$$V_1 = \frac{d[RM^\bullet]}{dt} = f \frac{d[R^\bullet]}{dt} = 2fK_d [I] \quad (2)$$

۲- پایان

سرعت ناپدید شدن مراکز فعال (بنا بر معادلات 62, 61, 60) صرفنظر از درجه پلیمریزاسیون

برابر است با:

$$V_i = \frac{-d[M^\bullet]}{dt} \quad (3)$$

$[M^\bullet]$  عبارتست از مجموع غلظتهای رادیکالی:

$$V_i = 2K_t [M^\bullet]^2 \quad (4)$$

$$K_t = K_{tR} + K_{tc} + K_{td}$$

$K_{tR}$  ثابت سرعت پایان بطریق ترکیب مجدد بارادیکال اولیه

$K_{tc}$  ثابت سرعت پایان بطریق ترکیب مجدد بارادیکال

$K_{td}$  ثابت سرعت پایان بطریق تسهیم نامتناسب

ضریب ۲ به دلیل تقارن با رابطه (2) در معادله وارد گردیده است مضافاً اینکه واکنش پایان از طریق ترکیب مجدد با یک رادیکال اولیه قابل حذف می باشد زیرا غلظت رادیکال اخیر کمتر از غلظت مجموع رادیکالها می باشد پس میتوان نوشت:

$$K_t = K_{tc} + K_{td}$$

۳- تعیین سرعت رشد:

سرعت ناپدید شدن مونومر در معادله زیر داده شده است.

$$\frac{-d[M]}{dt} = V_1 + V_p \quad (5)$$

چون تعداد مولکولهای مونومری که در مرحله شروع دخالت دارند در مقایسه با مرحله رشد بسیار ناچیز میباشند در این شرایط سرعت ناپدید شدن مونومر را میتوان همان سرعت رشد بحساب آورد.

$$V_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_p [M] [M^\bullet] \quad (6)$$

در این رابطه  $[M]$  غلظت مونومر و  $[M^\bullet]$  غلظت مجموع تمام رادیکالهای مستقل از جرم مولکولی می باشد.

بنابر فرضیه حالت پایدار داریم که:

$$V_1 = V_i$$

یعنی:

$$2fk_d [I] = 2k_t [M^\bullet]^2$$

$$[M^\bullet] = \left[ f \frac{k_d}{k_t} [I] \right]^{1/2} \quad (7)$$

مقادیر  $[M^\bullet]$  را در رابطه (6) قرار میدهم.

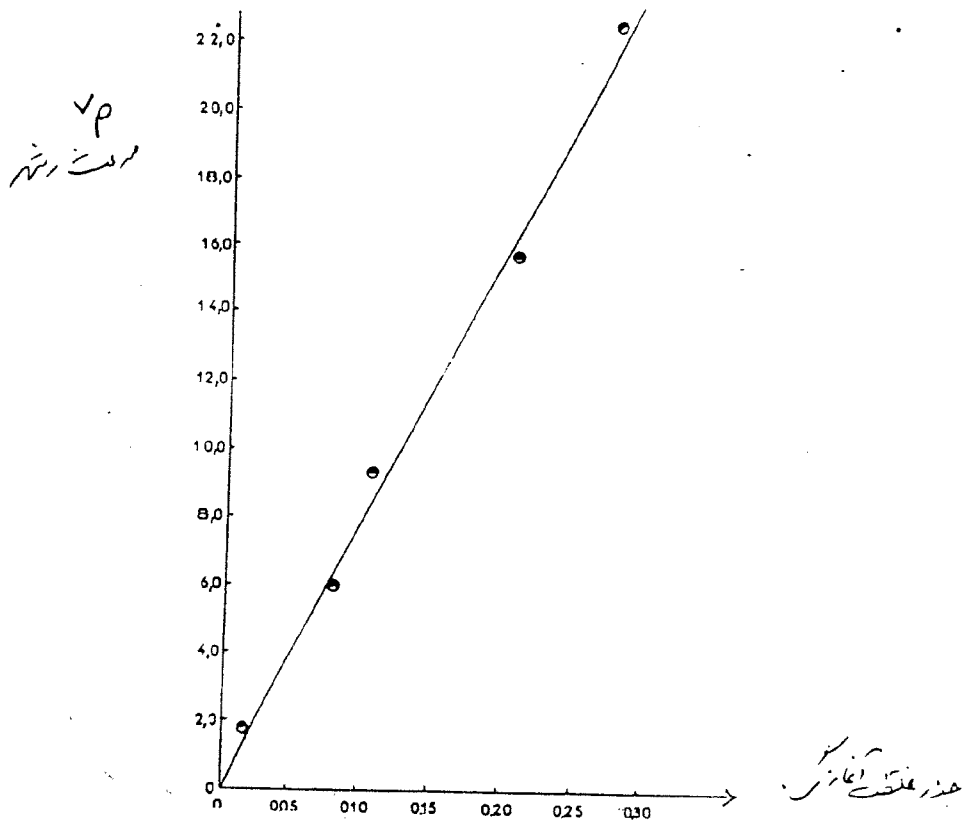
$$V_p = K_p \left[ f \frac{k_d}{k_t} [I] \right]^{1/2} [M] \quad (8)$$



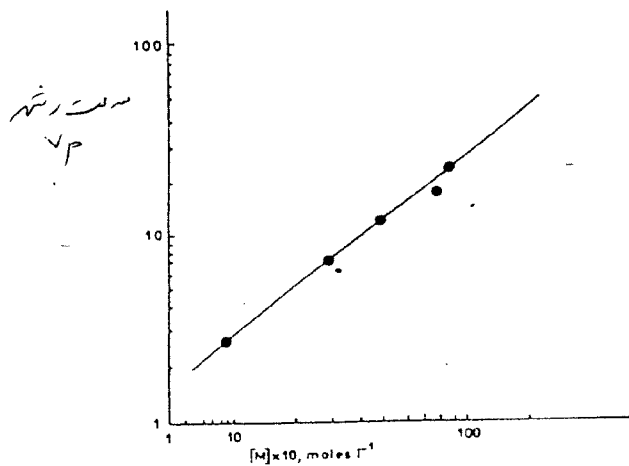
پس سرعت پلیمریزاسیون تابعی از جذر غلظت شروع کننده، (تصویر ۳) و غلظت مونومر

میباشد (تصویر ۴)

(تغییرات سرعت رشد متیل متاکریلات نسبت به جذر غلظت شروع کننده پراکسید بنزونیل درجه حرارت  $50^{\circ}\text{C}$ )



تغییرات سرعت رشد متیل متاکریلات نسبت به غلظت مونومر



غلظت مونومر



۴- درجه پلیمریزاسیون :

یک طول زنجیر سی نتیک  $\lambda$  برابر تعداد واحدهای مونومر مصرف شده توسط واحدهای مونومر فعال شده از طریق شروع می باشد در زمان  $dt = 1$  تعداد مراکز فعال شده برابر  $V_i$  و تعداد واحدهای ساختمانی مصرف شده  $V_p$  می باشد.

$$\lambda = \frac{V_p}{V_i} \quad \text{پس داریم که :}$$

بنابر روابط (2) و (8) داریم که :

$$\lambda = \frac{K_p [M]}{2(fK_d K_t [I])^{1/2}}$$

در غیاب واکنشهای انتقال اگر خاتمه از طریق ترکیب مجدد انجام شود درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی دو برابر طول زنجیر سی نتیک می گردد.

$$\overline{DP}_n = 2 \lambda$$

و اگر خاتمه از طریق تسهیم نامتناسب اتفاق بیافتد درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی مساوی طول زنجیر سی نتیک می گردد.

$$\overline{DP}_n = \lambda$$

واکنش خاتمه میتواند همزمان از هر دو طریق فوق با درصدی شناخته شده اتفاق بیافتد اگر  $\alpha$  درصد خاتمه از طریق ترکیب مجدد و  $1-\alpha$  درصد خاتمه از طریق تسهیم نامتناسب باشد درجه پلیمریزاسیون بصورت رابطه زیرین محاسبه می گردد.

$$\overline{DP}_n = 2\alpha \lambda + (1-\alpha)\lambda = \lambda (1+\alpha)$$

نوع خاتمه پلیمریزاسیون از طریق محاسبه تعداد مولکولهای شروع کننده چسبنده به زنجیر نسبت بزنجیرازراه تجربی محاسبه گردیده است برای این تجربه لازم است که جرم مولکولی پلیمر را شناخته باشیم و همچنین تعداد مجموع مولکولهای شروع کننده وارد عمل شده را در نمونه پلیمر و واکنشهای انتقال از زنجیر باعث کاهش جرم مولکولی پلیمر می گردند. اثر آنها بر روی سرعت پلیمریزاسیون معلوم نمی باشد و اساساً بستگی به سرعت شروع مجدد در مقایسه با سرعت رشد دارد.

در مورد واکنشهای انتقال سرعت شروع مجدد را با سرعت رشد برابر در نظر میگیریم. در این شرایط، درجه پلیمریزاسیون را باید با در نظر گرفتن نسبت سرعت رشد به مجموع سرعتهای تشکیل مراکز فعال تولید شده توسط شروع یا انتقال دوباره تعیین نمائیم در مورد خاتمه از طریق تسهیم نامتناسب داریم:

$$\overline{DP}_n = \frac{V_p}{V_i + K_{tr_m} [M^*][M] + K_{tr_s} [M^*][S] + K_{tr_I} [I][M^*]} \quad (10)$$

در مورد خاتمه از طریق ترکیب مجدد داریم:

$$\overline{DP}_n = \frac{V_p}{V_i/2 + K_{tr_m} [M^*][M] + K_{tr_s} [M^*][S] + K_{tr_I} [M^*][I]} \quad (11)$$

ثابتهای انتقال را بصورت زیرین تعریف مینمائیم:

$$C_M = \frac{K_{tr_m} M}{K_p} \quad C_S = \frac{K_{tr_s} S}{K_p} \quad C_I = \frac{K_{tr_I} I}{K_p} \quad (12)$$

با قراردادن روابط (2)، (6)، (8) در رابطه (11) دو مورد خاتمه از طریق ترکیب مجدد رابطه زیر را بدست می آوریم.

$$\frac{1}{\overline{DP}_n} = \frac{K_i V_p}{K_p^2 [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (13)$$

این رابطه بصورت کمی درجه پلیمریزاسیون متوسط عددی را بواکنشهای مختلف انتقال مربوط می نماید.

## ۵- تعیین ثابتهای انتقال

(a) انتقال به مونومر

در درصدهای پائین تبدیل میتوان از انتقال به پلیمر صرف نظر نمود و اگر در غیاب حلال واکنش را انجام دهیم رابطه (13) بصورت زیرین ساده میگردد.

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{K_1 V_p}{K_p^2 [M]^2} + CM + C_1 \frac{[I]}{[M]} \quad (14)$$

یا

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{K_1 V_p}{K_p^2 [M]^2} + CM + C_1 \frac{KtV^2}{K_p^2 fKd_1 [M]^3} \quad (15)$$

در تصویر 5 تغییرات  $\frac{1}{DP_n}$  نسبت به  $V_p$  در صورتیکه  $C_1 = 0$  مساوی صفر باشد نشان داده شده است رابطه بین  $\frac{1}{DP_n}$  و  $V_p$  خطی بوده و *Extrapolation* در سرعت رشد صفر ثابت سرعت انتقال به مونومر را بدست میدهد.

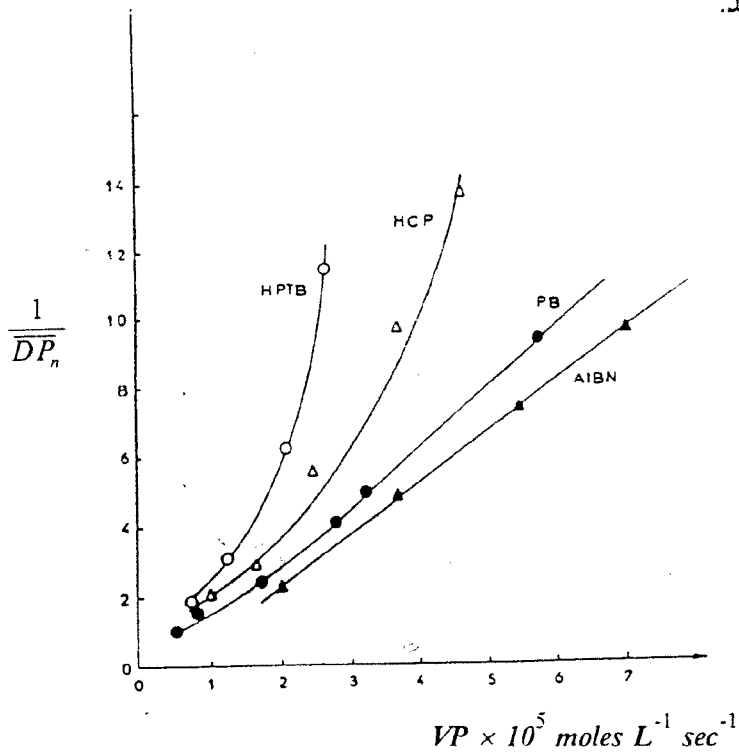
از روی شیب بخش خطی رابطه  $\frac{K_T}{K_p^2 [M]^2}$  را محاسبه مینمائیم که از آن میتوان مقدار نسبت  $\frac{K_T}{K_p^2}$  را بدست آورد. غلظت مونومر معلوم میباشد تا بلوی زیرین مقادیر  $C_M$  را برای مونومرهای مختلف نشان میدهد.

| Monomere                 | $C_M \times 10^4$ |
|--------------------------|-------------------|
| Acrylamide               | 0,6               |
| Acrylonitrile            | 0,26 - 0,3        |
| Acryl de methyle         | 0,035 - 0,325     |
| Methacrylate de methyle  | 0,07 - 0,18       |
| Styrene                  | 0,6 - 1,1         |
| Acetate de vinyle        | 1,75 - 2,8        |
| Chlorure de vinyle(30°C) | 6,25              |

معمولاً این ثابتها ضعیف بوده و بین  $10^{-4}$  تا  $10^{-5}$  قرار دارند مقدار بسیار زیاد در وینیل استات بدلیل انتقال گروه متیل میباشد. میتوان پذیرفت که مقادیر خیلی بالا مشاهده شده در وینیل استات و وینیل کلراید مربوط به فعالیت بیشتر رادیکالهای در حال رشد میباشد.

در مورد *AIBN* هیچگونه انتقالی به شروع کننده وجود ندارد در غلظتهای خیلی بالای شروع کننده (یعنی برای مقادیر بسیار بالای  $V_p$ ) تغییرات  $\frac{1}{\overline{DP}_n}$  نسبت به  $V_p$  خطی میباشد. برای مقادیر بسیار بالای  $V_p$  زمانیکه بجای *AIBN* از پراکسید بنزونیل و بخصوص هیدروپراکسید کومن و ترسیو بوتیل استفاده میکنند نمودار بصورت منحنی در میاید شکل (5) روشهای مختلفی برای بدست آوردن  $C_1$  در دسترس میباشد.

هیدرو پراکسید



تغییرات  $1/\overline{DP}_n$  نسبت به  $V_p$  برای پلیمریزاسیون بر روی توده مونومر استایرن در  $60^\circ\text{C}$  توسط شروع کننده های

مختلف

(AIBN) Azobis isobutyronitrile

(PB) Peroxyde de benzoyle

(HPC) Hydroperoxyde de cumene

(HPTB) Hydroperoxide de t butyle

### تعیین ثابت انتقال به شروع کننده

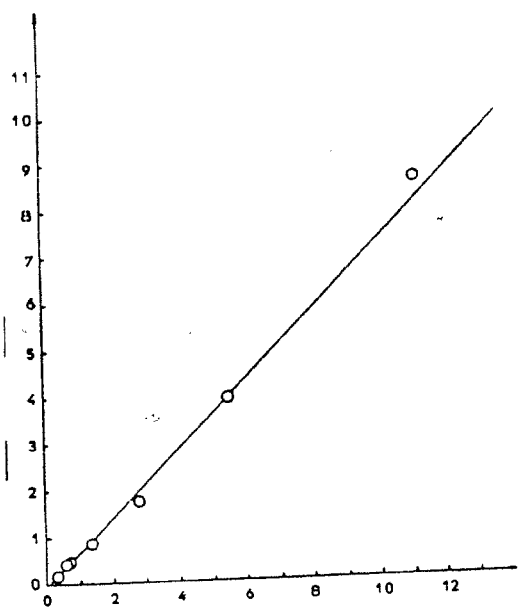
رابطه (15) را بصورت زیر مرتب مینمائیم.

$$\left[ \frac{1}{DP_n} - C_M \right] \times \frac{I}{V_p} = \frac{KT}{K_p^2 [M]^2} + \frac{C_1 K_i V_p}{K_p^2 f K_d [M]^3} \quad (16)$$

حال اگر ثابت انتقال به مونومر قابل صرفنظر کردن باشد رابطه زیر را بدست میاوریم.

$$\left[ \frac{1}{DP_n} - \frac{K_i V_p}{K_p^2 [M]^2} \right] = C_1 \frac{[I]}{[M]} \quad (17)$$

از منحنی تغییرات  $\left[ \frac{1}{DP_n} - \frac{K_i V_p}{K_p^2 [M]^2} \right]$  نسبت به  $\frac{[I]}{[M]}$  میتوان مقدار  $C_1$  را تعیین نمود.



تصویر (۶)

تعیین ثابت انتقال به شروع کننده در موقع پلیمریزاسیون استایرن در حلال بنزن و  $70^\circ C$  درجه سانتیگراد در حضور هیدروپراکسید ترسیبوتیل در تسابلوی  $V$  تعدادی از مقادیر  $C_1$  نشان داده شده است.

Tableau V  
CONSTANTES DE TRANSFERT a L AMORCEUR A 60°C

| Amorceur                       | Styrene       | Methacrylate de methyle |
|--------------------------------|---------------|-------------------------|
| AIBN                           | 0             | 0                       |
| Peroxyde de t-butyle           | 0,0003-0,0013 | --                      |
| Peroxyde de cumyle (50°C)      | 0,01          | --                      |
| Peroxyde de lauroyle<br>(70°C) | 0,024         | --                      |
| Peroxyde de benzoyle           | 0,048-0,055   | 0,02                    |
| Hydroperoxyde de t-butyle      | 0,035         | 1,27                    |
| Hydroperoxyde de cumyle        | 0,063         | 0,33                    |

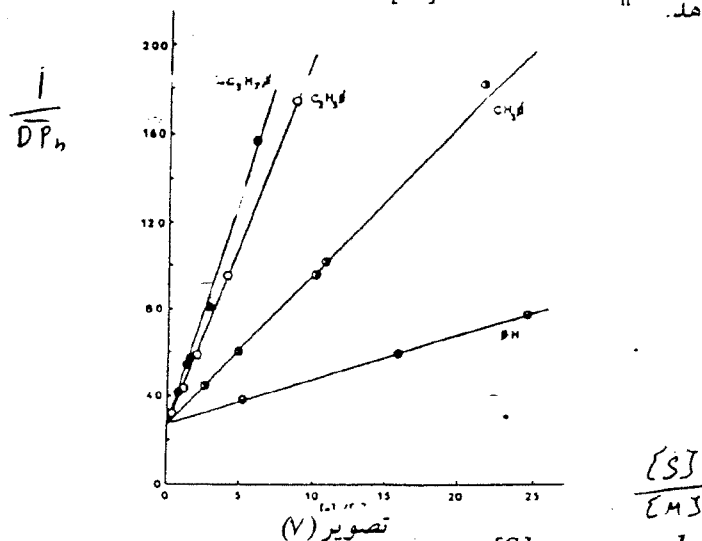
تابلو V ثابت انتقال به شروع کننده در 60°C درجه سانتیگراد

(b) انتقال به حلال

در موقعی که از غلظت کم شروع کننده استفاده نمائیم یا از شروع کننده هایی استفاده نمائیم که در آنها میتوان از  $C_1$  صرف نظر نمود رابطه (13) بصورت زیر در می آید.

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{KtVp}{K^2_p [M]^2} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} \quad (18)$$

اگر منحنی تغییرات  $\frac{1}{DP_n}$  را نسبت به  $\frac{[S]}{[M]}$  رسم نمائیم شیب خط مستقیم، ثابت انتقال به حلال  $C_S$  را بدست می دهد.



تغییرات  $\frac{1}{DP_n}$  نسبت به  $\frac{[S]}{[M]}$  برای پلیمریزاسیون استیرن در حلالهای آروماتیک در 100°C.

در تابلوی V مقادیر ثابتهای انتقال  $C_S$  برای سیستمهای مختلف حلال مونومر نشان داده شده است. از طریق قرار دادن شروع کننده در شرایط یکسان غلظت، درجه حرارت، حلال و بخصوص در حضور مونومر دنبال نمود. بعنوان مثال تجزیه AIBN را میتوان با اندازه گیری گاز ازت خارج شده محاسبه نمود.

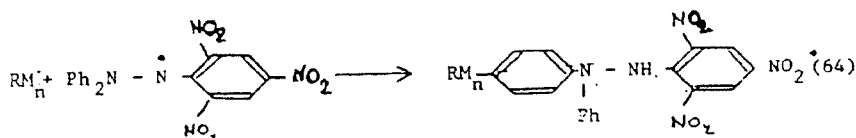
### a2) تعیین مقدار شروع کننده فعال

(X) معمولاً بهترین راه این است که پلیمرهای حاصل را مورد تجزیه قرار میدهیم و تعداد رادیکالهای مصرف شده در تشکیل آنها را تعیین مینمائیم.

این روش مشکلات زیادی ندارد زیرا هر رادیکال شروع کننده در انتهای زنجیر یک گروه فعال بجا میگذارد و فقط کافیست که مقدار آنرا بعد از پلیمریزاسیون از طریق تیتراسیون و یا اسپکتروسکوپی مشخص نمائیم. این روش فقط در مواردی قابل قبول است که جرم مولکولی کمتری مساوی 50000 باشد. استفاده از شروع کننده های علامت گذاری شده  $C^{14}$  (AIBN) و یا  $S^{35}$  (پرسولفات پتاسیم) باعث افزایش دقت اندازه گیری میگردد.

(B) میتوان جرم مولکولی متوسط وزنی را محاسبه نمود یعنی تعداد متوسط زنجیر را اگر پلیمریزاسیون بصورتی انجام پذیرد که در آن تولید زنجیر از طریق انتقال وجود نداشته باشد (نه انتقال به زنجیر و نه انتقال به حلال) میتوان تعداد زنجیر را از این طریق محاسبه نمود و نهایتاً تعداد رادیکالهای شروع کننده را از روی آن بدست آورد.

(Y) (DPPH) دی فنیل پیکریل هیدرازین رادیکالی پایدار و بنفش رنگ است که میتوان آنرا از طریق *Colorimetric* تیتراژ نمود. این رادیکال با زنجیرهای در حال رشد ترکیب میشود و باین ترتیب میتوان ناپدید شدنش را اندازه گیری نمود و از روی آن تعداد زنجیرهای شروع کننده را شناسایی نمود.



این روش در صورتی جواب صحیح میدهد که بازدارنده بصورت *Stoichiometrique* با زنجیرهای در حال رشد ترکیب شود که نمیتوان زیاد باین روش متکی بود از روشهای اشاره شده در بالا جهت تعیین کارائی (f) شروع کننده استفاده گردیده، کارائی با تغییر شروع کننده، مونومر حلال تغییر مینماید. مقادیر f در (AIBN) بین 0.5 تا 1 برای مونومرهای مختلف تغییر مینماید و در بیشتر موارد f کمتر از 1 میباشد.

(b) تعیین ثابتهای سرعت

روابط (4) و (6) را در نظر میگیریم.

$$V_t = 2K_t [M']^2 = V_i$$

$$V_p = K_p [M] [M']$$

در دو رابطه [M'] را حذف میکنیم.

$$\frac{V_p^2}{V_i} = \frac{K_p^2}{2K_t} [M]^2 \quad (23)$$

رابطه جدیدی خواهیم داشت که در آن  $V_p$  و  $V_i$  و [M] معلوم میباشند  $V_p$  را از طریق تجزیه

بدست میآوریم.

$$V_i = 2fK_d [I]$$

$V_i$  را با سرعت تجزیه  $K_d$  و کارائی f بدست میآوریم و در شرایط اولیه واکنش غلظت [M]

معلوم میباشد و باین ترتیب میتوانیم نسبت  $\frac{K_p^2}{K_t}$  را از رابطه (23) بدست آوریم. نسبت

برای هر واکنش پلیمریزاسیون عدد ثابتی است تا بلوی VIII تعدادی مقادیر نسبت  $\frac{K_p^2}{K_t}$

را برای چند مونومر نشان میدهد.

Tableau VIII

VALEURS DES RAPPORTS  $k_p^2/k_t$  à 60°C

نسبت  $k_p^2/k_t$  در دسترس

| Monomère                | $k_p^2/k_t$<br>( $l \cdot mole^{-1} sec^{-1}$ ) |
|-------------------------|---|
| Styrène                 | 0,0007  |
| méthacrylate de méthyle | 0,028   |
| acétate de vinyle       | 0,185   |



پس امکان تعیین مقدار نسبت  $\frac{K_p}{K_t}$  را داریم ولی رابطه دومی بین این دو مقدار لازم است تا بتوانیم مقادیر مطلق  $K_p$  و  $K_t$  را تعیین نماییم. برای این منظور طول عمر متوسط یک مرکز فعال را  $\tau$  در شرایط حالت پایدار تعیین میکنیم.

ح مساویست با غلظت مراکز فعال تقسیم بر سرعت ناپدید شدنشان.

$$\tau = \frac{[M \cdot]}{2K_t [M \cdot]^2} = \frac{1}{2K_t [M \cdot]} \quad (24)$$

$$V_p = K_p [M] [M \cdot] \quad \text{از جای دیگر}$$

$$[M \cdot] = \frac{V_p}{K_p [M]} \quad \text{و}$$

$$\tau = \frac{K_p}{2K_t} \times \frac{[M]}{V_p} \quad (25)$$

$$\frac{K_p}{K_t} = \frac{2\tau V_p}{[M]} \quad \text{پس}$$

اگر در شرایطی باشیم که  $V_i = V_p$  باشد رابطه پلیمریزاسیون معمولی را مجدداً بدست میآوریم و اگر یک معادله مستقل بخواهیم میباید راهی بیابیم که ح را خارج از شرایط بالا اندازه گیری نماییم. برای این منظور باید ابتدای پلیمریزاسیون را اندازه گیری نماییم یعنی سی نتیک واکنش قبل از ایجاد حالت پایدار، این زمان بسیار کوتاه است و در نتیجه اندازه گیری بسیار حساس بوده و آسیب پذیر میباشد. در تابلوی زیرین خلاصه نسبتاً خوبی از میزان مقادیری که معمولاً در موقع پلیمریزاسیون رادیکالی برای سرعتها و ثابتهای مختلف بدست میاید گردآوری گردیده است.

ORDRES DE GRANDEUR DES DIFFERENTS PARAMETRES EN  
POLYMERISATION RADICALAIRE

| Paramètre   | Unités                  | Ordre de grandeur    |
|-------------|-------------------------|----------------------|
| $v_i$       | moles $l^{-1} sec^{-1}$ | $10^{-8} - 10^{-10}$ |
| $k_d$       | $sec^{-1}$              | $10^{-4} - 10^{-6}$  |
| $[I \cdot]$ | moles $l^{-1}$          | $10^{-2} - 10^{-4}$  |
| $[M \cdot]$ | moles $l^{-1}$          | $10^{-7} - 10^{-9}$  |
| $v_p$       | moles $l^{-1} sec^{-1}$ | $10^{-4} - 10^{-6}$  |
| $[M]$       | mole $l^{-1}$           | $10^{-1} - 10$       |

میزان بزرگی پارامترهای مختلف در پلیمریزاسیون رادیکالی

## روشهای مختلف پلیمریزاسیون رادیکالی

پلیمریزاسیون رادیکالی را به دو فاز مختلف میتوان دسته بندی نمود ۱- فاز هموزن ۲- فاز هتروژن

### ۱- فاز هموزن (همگون) [Homagene]

در پلیمریزاسیون در فاز هموزن معمولاً یا در روی توده مونومر پلیمریزاسیون را انجام میدهم نظیر پلیمریزاسیون حرارتی استیرن و یا پلیمریزاسیون در محلول است و در هر دو مورد پلیمرهای تشکیل شده در حلال و یا مونومر خود محلول بوده و تشکیل یک فاز را میدهند.

### ۲- فاز هتروژن (ناهمگون) [Heterogene]

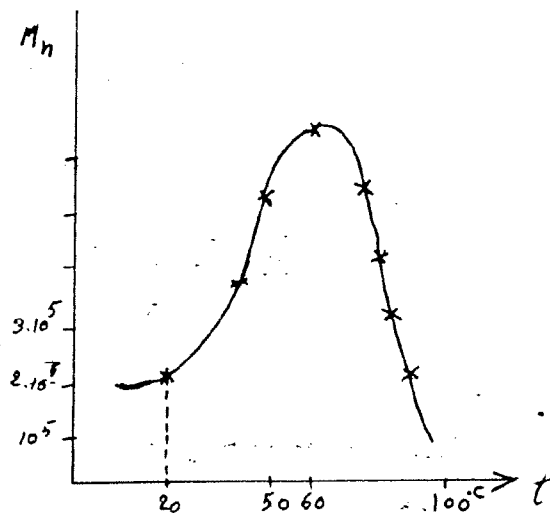
در پلیمریزاسیون در فاز هموزن تنها فاکتور فیزیکی ماکروسکوپی که در اضافه شدن مونومر به رادیکالهای آزاد موثر است ویسکوزیته محیط واکنشی میباشد در پلیمریزاسیون در فاز هتروژن موقعیت پیچیده تر است در این پلیمریزاسیون رادیکالهای آزاد قادرند در جریان رشد از فازی بفاز دیگر بروند و دومین فاز میتواند قبل از شروع وجود داشته باشد که پلیمریزاسیون *Dispersion* پراکندگی یک مونومر در غیر حلال و یا امولسیون مونومر در یک غیر حلال از این نوع میباشد. صورت دیگر از پلیمریزاسیون عبارتست از اینکه پلیمریزاسیون را در محیط هموزن شروع میکنیم ولی چون پلیمر حاصل در حلال مونومر نامحلول است در محیط رسوب میکند در پلیمریزاسیون یک مونومر خالص، پلیمر میتواند نسبت بیک فاز مایع که در آن نامحلول است رسوب نماید این رسوب کردن نیز میتواند از یک محلول مونومر شروع شود.

## پلیمریزاسیون در فاز مایع با رسوب دادن پلیمر

زمانیکه پلیمر در مونومر خودش نامحلول میباشد از همان اول پلیمریزاسیون پلیمر در یک فاز جداگانه کمابیش متورم جمع میگردد پلیمریزاسیون رادیکالی مونومر اکریلونیتریل و وینیل کلراید از این نوع میباشد همین مسئله در مورد مشابه وقتیکه پلیمر در حلال مورد استفاده برای مونومر محلول نمی باشد اتفاق افتاده است در این حال پلیمر تشکیل شده در حلال رسوب مینماید (مثال: پلیمریزاسیون، آنیونی استیرن توسط شروع کننده بوتیل لیتیم در حلال هپتان پلی استیرن تشکیل شده در حلال رسوب می نماید).

حال جزئیات پلیمریزاسیون اکریلونیتریل را که بیشترین مطالعات روی آن انجام شده شرح میدهیم. پلی اکریلونیتریل بصورت دانه های جدا از هم کمابیش متورم بوجود میاید که در این دانه ها واکنش رشد پلیمریزاسیون از طریق نفوذ مونومر از فاز مایع بداخل آنها ادامه می یابد دسترسی به رادیکالهای آزاد محبوس داخل دانه ها وابسته بدرجه تورم و اندازه دانه ها میباشد. ولی از تمام سرعتها (سرعت رشد ، خاتمه و انتقال ) نسبت به سرعتهای پلیمریزاسیون در فاز هموزن کاسته میشود وواکنش اختتام بین دو رادیکال بدلیل تحرک بسیارضعیف آنها به نسبت بسیارزیادی کاهش می یابد.

بدنبال افزایش تعداد دانه ها و همچنین رادیکالهای محبوس سرعت پلیمریزاسیون بتدریج شروع باافزایش مینماید اثر تورم در این حالت دو برابر میگردد. دردرجه حرارتهای پائین افزایش مقدار کمی *Dimethylformamide (DMF)* (حلال پلی اکریلونیتریل ) بدلیل ساده کردن رشد زنجیر سرعت پلیمریزاسیون را افزایش میدهد ولی اگر مقدار زیادی حلال اضافه نمائیم از سرعت کاسته میشود چون باعث افزایش سرعت واکنش پایان میگردد. درجه حرارت نیز میتواند اثر مشابهی داشته باشد. همانطورکه در شکل زیر مشاهده میگردد در  $25^{\circ}C$  بدلیل محبوس بودن رادیکالهای آزاد رشد زنجیر نامساعد میباشد و دردرجه حرارتی بالاتر تا  $60^{\circ}C$  تورم دانه افزایش یافته که افزایش سرعت و درجه پلیمریزاسیون را بهمراه دارد. بالای  $60^{\circ}C$  واکنش پایان دومولکولی بدنبال آزاد شدن رادیکالها افزایش می یابد. که این افزایش از طرف دیگر باعث کم شدن جرم مولکولی میگردد.



تغییرات جرم مولکولی نسبت به درجه حرارت برای پلیمریزاسیون بر روی توده مونومر اکریلونیتریل.

## پلیمریزاسیون امولسیون

در پلیمریزاسیون فاز هموزن درجه پلیمریزاسیون  $\overline{DP}_n$  حداکثر در موقعیکه پایان توسط ترکیب مجدد رادیکالها صورت میگیرد عبارتست از:

$$\overline{DP}_n = 2 \frac{V_p}{V_I}$$

$$V_p = \frac{K_p}{(2K_t)^{1/2}} \cdot V_I^{1/2} [M] \quad \text{داریم که}$$

$$\frac{V_p}{V_I} = \frac{K_p^2 [M]^2}{K_t V_p} \quad \text{و از آنجا که}$$

مونومرهایی که نسبت  $\frac{K_p}{K_t}$  در آنها کوچک است نظیر ایزوپرن و بوتادین فقط در صورتی میتوانند پلیمرهایی با جرمهای مولکولی زیاد تولید کنند که سرعت پلیمریزاسیون آنها بسیار ضعیف باشد و پلیمریزاسیون در فاز هموزن اجازه نمی دهد که پلیمرهای با درجه پلیمریزاسیون بالا تهیه نمائیم و رابطه پیش گفته در روش پلیمریزاسیون امولسیونی یک مونومر در فاز آبی شامل امولسیون کننده و شروع کننده محلول بکاربرده نمیشود.

در روش امولسیونی میتوان سرعت زیاد و درجه پلیمریزاسیون بالا را با هم داشت که اگر این دو عامل مفید باضافه آسانی کار را در پلیمریزاسیون امولسیونی در نظر بگیریم بعلت استفاده زیاد آن در صنعت پی میبریم.

زمانیکه یک مونومر را به کمک مقدار بسیار کمی (0.01%) ماده *Tensioactif* در آب پراکنده میکنیم ذراتی از مونومر بقطر 5mm تا 5µm تشکیل میشود که باین حالت *Suspension* میگوئیم ولی اگر مقدار عامل *Tensioactif* بسیار زیادتر از مقدار بالا باشد و شروع کننده نیز در آب حل شود پلیمریزاسیون از نوع امولسیونی خواهد بود.

## پلیمریزاسیون در تعلیق *Suspension polymerization*

اگر یک مونومر را به کمک یک ماده پایدار کننده که از چسبیدن دوباره قطرات بهم جلوگیری میکند به شدت بهم بزئیم یک *Suspension* بوجود میآید و تا زمانیکه بهم زدن را ادامه دهیم حالت خود را حفظ میکند پایدار کننده میتواند یک ترکیب معدنی (مثلاً اکسید یا کربنات) ، یک پلیمر محلول در آب (نشاسته ، الکل پلی وینیلیک ) و یا یک ماده *Tensioactif* به نسبت خیلی کم باشد

همچنین میتوان از مخلوط این پایدارکننده‌ها استفاده نمود. در این شرایط قطراتی از مونومر تشکیل میشود که اندازه آنها از 0.1 تا 5mm است و میل آنها به تجمع در 25% تبدیل بسیار زیاد است نقش عامل پایدارکننده در اینجا عبارتست از جدا نگه داشتن قطرات که بتدریج تبدیل به مروارید پلیمر میشوند (که گاهی اوقات این پلیمریزاسیون بنام پلیمریزاسیون مرواریدی نامیده میشود) پایدارکننده در اینجا هیچگونه نقشی در مکانیزم پلیمریزاسیون ندارد هر قطره بصورت یک سیستم مجزا عمل میکند که در آن یک پلیمریزاسیون در روی توده مونومر اتفاق می افتد مزایای این روش عبارتند از آسانی خارج کردن گرمای واکنش راحتی به هم زدن و بدست آوردن پلیمر بشکلی است (مروارید) که مستقیماً مورد استفاده قرار میگیرد این *Suspension* به محض توقف بهم زن جدا میشود.

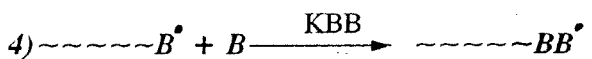
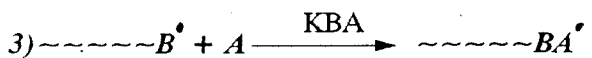
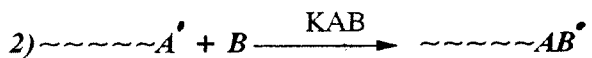
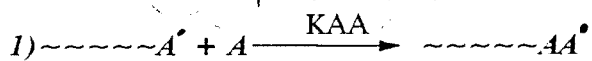
### سی نیک کوپلیمریزاسیون رادیکالی

#### ۱) سی نیک کو پلیمریزاسیون

اگر در موقع کوپلیمریزاسیون رادیکالی مخلوط چند مونومر را بکاربریم زنجیرماکرومولکول تولید شده دارای واحدهای مونومر با ساختمانهای متفاوت خواهد بود که به آن کوپلیمر رادیکالی میگوئیم.

حال نسبت مقدار دو مونومر  $A$  ,  $B$  را در مخلوط مونومرها و در کوپلیمر تشکیل شده و همچنین روشی را که واحدهای مونومر در داخل زنجیر پخش گردیده‌اند مورد مطالعه قرار میدهیم.

چهار رابطه محتمل را که میتوانند باعث رشد زنجیر بشوند مینویسیم.



با توجه به فرضیه پایداری غلظت مراکز فعال میتوان پذیرفت که در حال تعادل سرعت ظهور و

ناپدید شدن رادیکالهای آزاد برابر است. پس میتوان نوشت:

$$K_{AB} [A^{\bullet}] [B] = K_{BA} [A] [B^{\bullet}]$$

که در این رابطه  $[A^\bullet]$  و  $[B^\bullet]$  عبارتند از غلظت‌های انواع مولکول‌های حاصل رادیکال‌های آزاد  $A^\bullet$ ،  $B^\bullet$  و  $[A]$  و  $[B]$  غلظت‌های مونومری می‌باشند.  
 سرعت مصرف مونومرها را از روابط زیر بدست می‌آوریم.

$$(6) \quad \frac{-d[A]}{dt} = K_{AA}[A][A^\bullet] + K_{BA}[B^\bullet][A]$$

$$(7) \quad \frac{-d[B]}{dt} = K_{AB}[A^\bullet][B] + K_{BB}[B^\bullet][B]$$

بر اساس نسبت فعالیت دو مونومر روابط زیر را مینویسیم.

$$(8) \quad r_1 = \frac{K_{AA}}{K_{AB}} \quad , \quad r_2 = \frac{K_{BB}}{K_{BA}}$$

این روابط میل ترکیبی رادیکال‌های  $A^\bullet$  و  $B^\bullet$  را برای اضافه شدن بر مونومر همجنس و یا مونومر از جنس دیگر را معلوم می‌نمایند.  
 با تقسیم رابطه (6) بر (7) میتوان باسانی  $r_1$  و  $r_2$  را محاسبه نمود.

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{r_1[A]/[B] + 1}{r_2[B]/[A] + 1}$$

این رابطه سرعت نسبی را که با آن مونومرهای  $A$  و  $B$  به نسبت ترکیب لحظه ای مخلوط واکنشی وارد کوپلیمر میشوند نشان میدهد.

اگر  $f_A$  جزء ملی  $A$  در مخلوط مونومرها

$$f_A = \frac{[A]}{[A] + [B]}$$

و  $F_A$  جزء ملی  $A$  که در لحظه داده شده وارد ساختمان ماکرومولکول گردیده است باشد.

$$F_A = \frac{d[A]}{d[A] + d[B]}$$

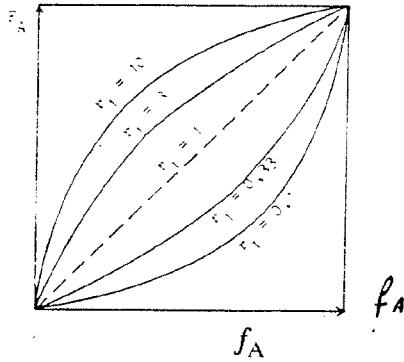
رابطه زیر را میتوان نوشت :

$$F_A = \frac{r_1 f_A^2 + f_A f_B}{r_1 f_A^2 + 2 f_A f_B + r_2 f_B^2} = \frac{r_1 f_A^2 + f_A (1-f_A)}{r_1 f_A^2 + 2 f_A (1-f_A) + r_2 (1-f_A)^2}$$

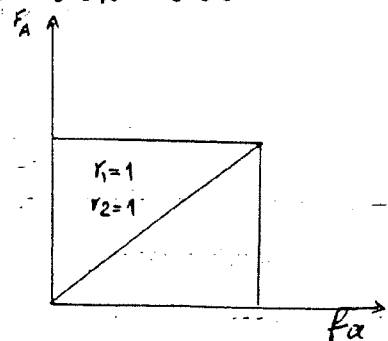
$$f_B = 1 - f_A$$

در منحنی های داده شده  $F_A$  نسبت به  $f_A$  وابسته به  $r_1$  و  $r_2$  میباشد در شرایطی که  $\frac{K_{AA}}{K_{AB}} = \frac{K_{BA}}{K_{BB}}$  باشد یعنی  $r_1 \times r_2 = 1$  سرعت واکنش مونومر  $A$  با هر یک از مونومرها به همان نسبتی است که برای مونومر  $B$  با همین رادیکالها وجود دارد.

→ احتمال پیدا کردن یک دسته  $A$  و یا یک دسته  $B$  که به یک واحد  $A$  متصل شده باشد مشابه احتمال پیدا کردن یک دسته  $A$  و یا یک دسته  $B$  است که به یک واحد  $B$  متصل شده باشد. بزنجیر شدن بطور کاملاً اتفاقی بوده و این نوع کوپلیمریزاسیون را ایده آل میگوئیم.  
در این مورد منحنی های  $F_A$  نسبت به  $f_A$  در شکل زیر نشان داده شده اند.

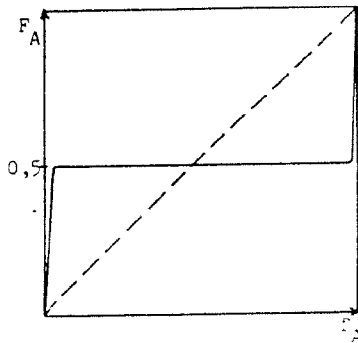


اگر  $r_1 = r_2 = 1$  باشند نسبت دو مونومر در کوپلیمرشان برابر با نسبتی است که آنها در مخلوط مونومرها دارند.



کوپلیمر وینیل استات و ایزوپروپیل استات

اگر  $\frac{K_{AA}}{K_{AB}} = 0$  یا  $\frac{K_{BB}}{K_{BA}} = 0$  باشند  $r_1$  و  $r_2$  نیز برابر صفر گردیده و رادیکالهای A و B فقط قادر به ترکیب با مونومر غیر همجنس خودشان میباشند و کوپلیمر بصورت یکدرمیان تولید میگردد (Alterne) کوپلیمریزاسیون انیدریدمالئیک و استات ایزوپروپیل بصورت منحنی ایده‌ال زیر میشود.



$$r_1 = K_{11}/K_{12} = 0$$

$$r_2 = K_{22}/K_{21} = 0$$

$$K_{12} \gg K_{11}$$

$$K_{21} \gg K_{22}$$

کوپلیمر یکدرمیان  $r_1 = r_2 = 0$

\* بجز یک در سیستم

حال اگر  $r_1$  و  $r_2$  بیشتر از 1 باشند (موردی که تاکنون در پلیمریزاسیون رادیکالی مشاهده نشده) هر

رادیکال مایل است که فقط با مونومرهای از جنس خودش ترکیب شود و میتوان باین ترتیب یک

کوپلیمر Block سنتز نمود.

### فعالیت مونومرهای وینیلیک:

فعالیت پلیمرهای رادیکالی وابسته به حمله یک رادیکال آزاد برابر الکترونی  $\pi$  یک مونومر

است که این حمله وابسته به اثر مزومری بین بانده دوگانه و استخلافات زنجیر در حال رشد و قطبی

بودن بانده دوگانه مونومر میباشد و بالاخره حضور استخلافات جانبی حجیم میتوانند از

کوپلیمریزاسیون جلوگیری نمایند. \* [Cumbs et col 1969]



### اثر مزومری:

در یک سری از کوپلیمریزاسیونها ممکن است که فعالیت یک رادیکال  $A^\bullet$  را در مقابل

$$\frac{1}{r'} = \frac{K_{AB'}}{K_{AA}} \text{ و } \frac{1}{r} = \frac{K_{AB}}{K_{AA}}$$

مونومرهای مختلف  $B$  و  $B'$  مقایسه نمود ضرائب متناسب با ثابت سرعت واکنش میباشند.



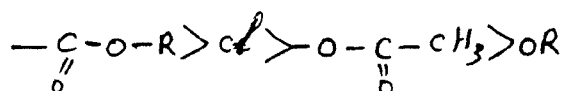
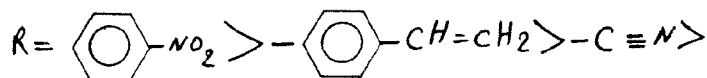
اگر  $K_{AB} > K_{AB'}$  و  $r < r'$  باشد از  $\sim\sim\sim\sim AB^\bullet$  آسانتر بوده و  $B$  فعالتر از  $B'$  میباشد.

در جریان واکنش رشد، مونومر وارد شده در زنجیر بصورت رادیکال  $B^\bullet$  درمیآید، بر سهولت

این واکنش با افزایش پایداری رادیکال  $B^\bullet$  افزوده میگردد پایداری رادیکال نیز بستگی به رزنانس آن

دارد.

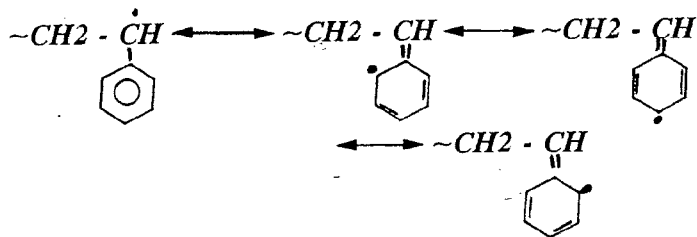
با تغییر دادن  $R$  در مونومر  $CH_2 = \overset{R}{\underset{|}{C}}H$  از فعالیت حمله رادیکالی بترتیب زیرین کاسته میگردد.



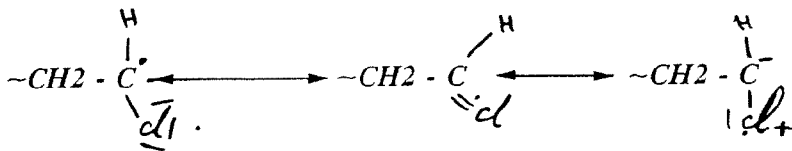
باید اضافه نمود که جدول فوق نزول پایداری رادیکالی را نشان میدهد بعنوان

مثال در یک رادیکال استیریل (Styryl) استیپل (Conjugation) باعث پایداری رادیکال میشود

و رادیکال آزاد دارای انرژی رزنانسی برابر  $\frac{20 \text{ Kcal}}{\text{mole}}$  میباشد.



برعکس فرمهای مختلف مزومری وینیل کلراید انرژی رزنانس ضعیفی برابر با 1 تا 2Kcal برمل تولید مینماید.



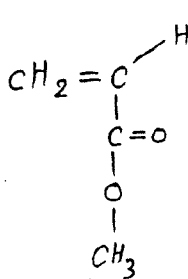
### پلارته بانددوگانه

تنها با در نظر گرفتن انرژی رزنانس یک رادیکال نمیتوان در مورد میل بکوپلیمریزاسیون یکدرمیان بعضی از زوجهای مونومر مشاهده شده اظهار نظر نمود.

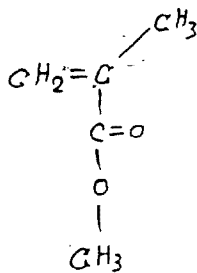
ولی اگر پلارته باند دوگانه به علت وجود استخلاف R را در نظر بگیریم متوجه میشویم که رادیکال A بتوسط استخلاف جانبی جاذب الکترون به طور مثبت پلاریزه شده با مونومری که باند دوگانه اش نوکلئوفیل میباشد ( بعلت اینکه این مونومر دارای استخلاف جانبی دافع الکترون میباشد) براحتی ترکیب میگردد در این شرایط رادیکال A نیز بسیار راحتتر مونومر A با مونومر B ترکیب میشود و به همین دلیل رادیکال B ترجیح میدهد که با مونومر A ترکیب شود. پس نتیجه میشود که  $r_1$  و  $r_2$  ضعیف بوده و میل زیادی بکوپلیمریزاسیون یکدرمیان دارند اگر مونومرها را نسبت به حاصلضرب  $r_1 r_2$  طبقه بندی نماییم این طبقه بندی در مورد پلارته آنها نیز صادق است.

### اثر فضائی:

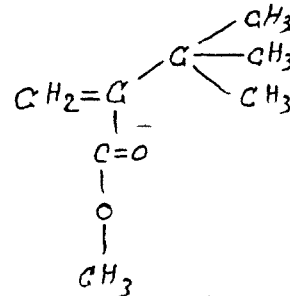
حضور دومین استخلاف بر روی یک اتم کربن بر شدت اثر پایداری میافزاید اغلب مواقع افزایش فعالیت مونومر مورد لزوم نیست زیرا میل به پلیمریزاسیون با ازدیاد حجم گروههای اطراف باند دوگانه کم میشود به همین دلیل اکریلات و متیل متاکریلات میتوانند از طریق رادیکالی پلیمریزه شوند ولی مونومرهای حجیم تر دیگر پلیمریزه نمیشوند.



پلیمر میشود  
اکریلات



پلیمر میشود  
متیل متاکریلات

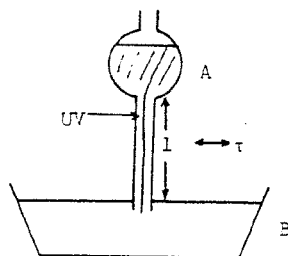


پلیمر نمیشود

## روشهای مختلف کوپلیمریزاسیون

### سنتز رادیکالی

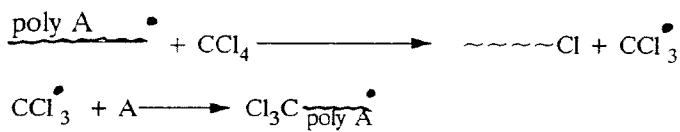
یک مثال بسیار جالب در این سنتز توسط تجربه *Melville* نشان داده شده *Melville* جهت این آزمایش مونومر *A* را از داخل یک لوله موئین عبورداد و در موقع عبور از طریق فتوشیمیایی پلیمریزاسیون آنرا شروع نمود زنجیر در حال رشد *Poly A* به مونومر *B* میرسد و میتواند پلیمریزاسیون مونومر اخیر را شروع نماید.



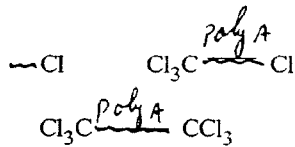
### کوپلیمر بلوک *Melville* شروع فتوشیمیایی

درجه پلیمریزاسیون *Poly A*, (*DP*) بستگی به مدت زمان حرکت در لوله موئین دارد یعنی بستگی به طول لوله موئین. برای اینکه *Poly A* بتواند پلیمریزاسیون مونومر *B* را شروع نماید میباید زمان عبور آن در لوله موئین کمتر از حد طول عمر زنجیر *Poly A* در حال رشد باشد. این روش یکی از اولین روشهای سنتز کوپلیمرهای *Block* میباشد به دلیل مشکلات کار راندمان ضعیفی دارد.

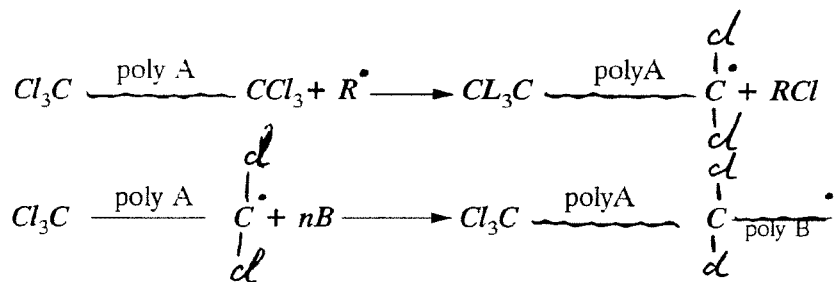
روش دوم: تشکیل مراکز فعال رادیکالی استفاده از واکنش انتقال از زنجیر میباشد. پلیمریزاسیون رادیکالی یک مونومر *A* را در حضور یک عامل انتقال نظیر  $CCl_4$  در نظر میگیریم واکنشهایی که میتوانند در این شرایط وارد شوند بشرح زیر میباشند.



پس از انجام واکنشهای پایان مولکولهای زیر بدست میاید.



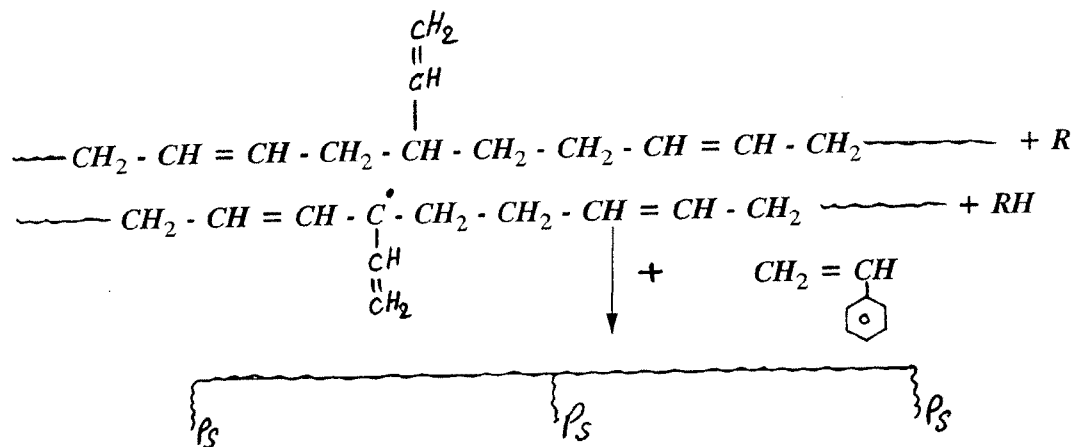
پلیمر (Poly A) دارای گروه عمل کننده را در حضور مونومر دوم (B) و یک تولید کننده رادیکالهای آزاد R<sup>•</sup> قرار میدهیم. واکنشهایی که باعث تولید کوپلیمر بلوک میگردند بصورت زیرین میباشند.



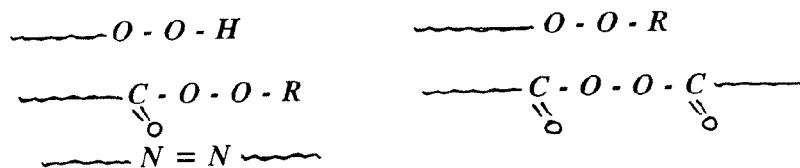
این واکنش که استفاده از آن ساده میباشد در عمل کوپلیمرهای Tribloc و همچنین هموپلیمرهای Poly A و Poly B تولید مینماید.

این روش سنتز توسط انتقال از زنجیر در بسیاری موارد در کاربرد صنعتی مورد استفاده قرار گرفته است، بعنوان مثال برای تولید آلیاژ پلیمرها از نوع پلی استیرن مقاوم در مقابل ضربه (HIPS) و یا رزینهای ABS.

تهیه پلی استیرن HI عبارتست از پلیمریزاسیون استیرن در حضور پلی بوتادین که بواکنش پیوند زنجیرهای پلی استیرن روی پلی بوتادین منتهی میگردد. به موازات آن و با توجه به شرایط عملیات بخش کمابیش مهمی هم هموپلیمر استیرن تشکیل میشود این واکنش را میتوان بصورت زیر نوشت.

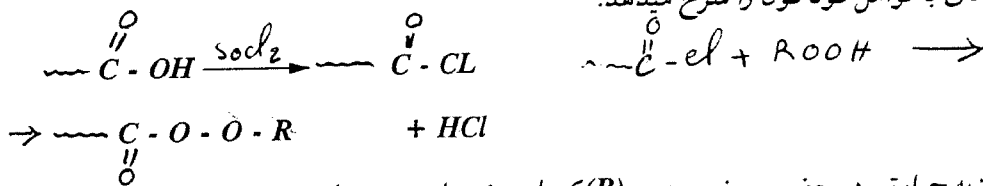


برای افزایش درصد کوپلیمر بلوک و یا کوپلیمر پیوندی می توان از شروع کننده های ماکرومولکولی استفاده نمود یعنی پلیمرهایی که دارای عوامل تولید کننده رادیکال آزاد زیاد در طول زنجیرشان میباشند نظیر پراکسیدها و مشتقات ازته ساختمان این کوپلیمرها بصورت زیر می باشد.

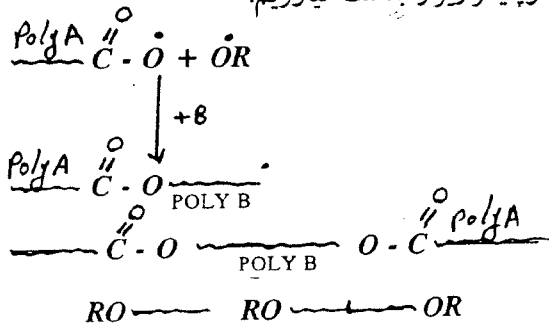


در تحقیقات علمی بسیار وسیعی که در این مورد انجام گردیده روشهای متعددی موجود است که

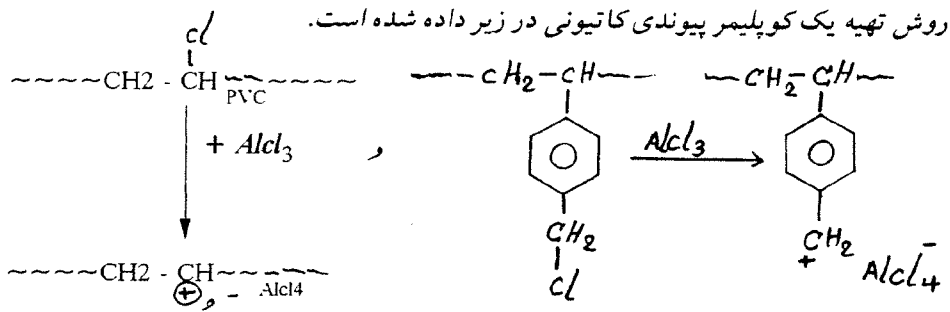
تولید پلیمرهای باعوامل گوناگون را شرح میدهد.



از طریق تجزیه حرارتی در حضور مونومر دوم (B) کوپلیمر زیر را بدست میاوریم.

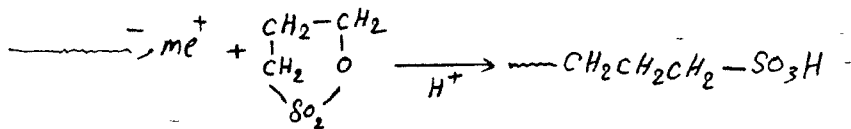
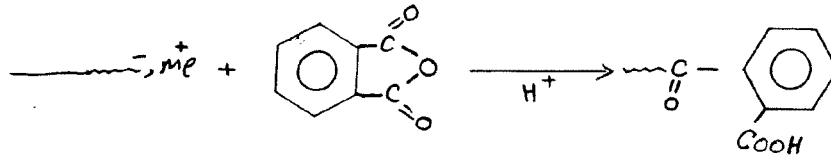
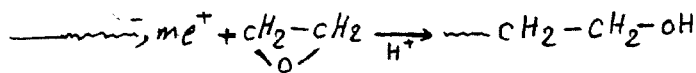
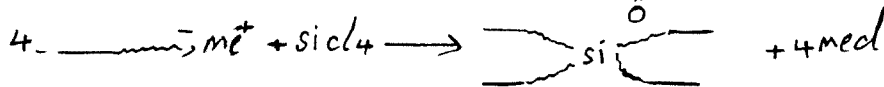
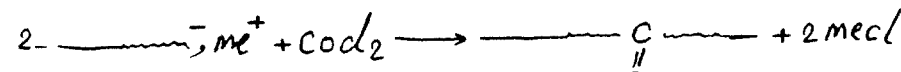


## سنتز از طریق کاتیونیک

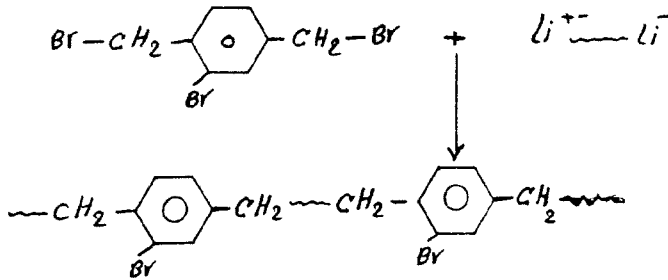


برای یک کوپلیمر پلی (استیرن ، بوتادین و متیل متاکریلات) ترتیب افزایش مونومرها بصورت استیرن ، بوتادین و بعد متیل متاکریلات میباشد مزیت دیگر پلیمریزاسیون آنیونی در این است که میتوان با استفاده از آن از طریق واکنشهای *Coupling* کوپلیمرهای بلوک و یا کوپلیمرهای ستاره ای را تولید نمود و از طرف دیگر میتوان با استفاده از واکنشهای *Desactivation* عوامل دلخواه را در انتهای زنجیرها قرار داد بعضی از انواع واکنشها بصورت زیرین میباشند.

metal.

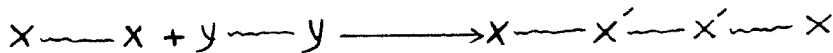
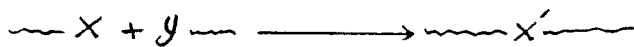


به همین ترتیب میتوان کوپلیمرهای پیوندی منظم راستنژ نمود مکانیزم عمل به صورت زیرین میباشد

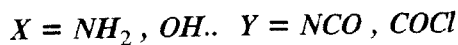


### سنتز از طریق واکنش Condensation

با در دست داشتن دو پلیمر *Poly A* و *Poly B* که دارای گروههای فعال *X* و *Y* در انتهای خود میباشد از طریق *Condensation* میتوان کوپلیمر *Bibloc* و یا کوپلیمرهای *Multiblocs* یکدردمیان بدست آورد.

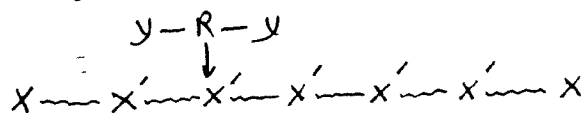


برای این واکنشها *X* و *Y* میتوانند گروههای زیر باشند.

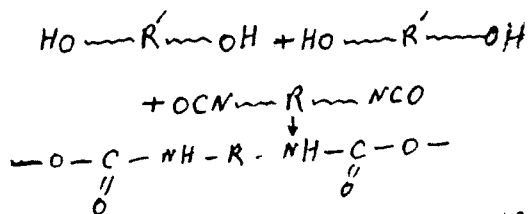


*X* گروه شیمیائی نتیجه واکنش *Condensation* میباشد.

با در دست داشتن پلیمرهای دو عاملی (*Difonctionnels*) *Poly A*, *Poly B* در حضور یک ماده فعال دو عاملی *Y - R - Y* میتوان کوپلیمرهای *Multiblocs* از طریق جفت شدن آماری



یک مثال خوب در این مورد تهیه پلی استرو یا پلی اتر (*Multibloc*) توسط واکنش بادی ایزوسیانات میباشد مثال دیگر تهیه پلی اوره تان خطی است.



## پلیمریزاسیون آنیونی

پلیمریزاسیون آنیونی روشی تقریباً قدیمی است که بخصوص در پلیمریزاسیون صنعتی دی ان های مزدوج بکاربرده میشود.

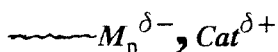
تحقیقات Swarc از سال ۱۹۵۶ به بعد نفسی تازه بان دا د و امروز میتوان گفت که از شناخته شده ترین روشهای پلیمریزاسیون میباشد علاوه بر این، کشفیات Swarc باعث توسعه بسیار مهمی در قسمت شیمی آلی فلزی (Organo - metalique) گردید.

### I تعریف پلیمریزاسیون آنیونی

پلیمریزاسیون آنیونی به پلیمریزاسیونی میگوئیم که در آن یک مولکول مونومر بعد از نفوذ بین آنیون زنجیر و کاتیون همراهش به زنجیر در حال رشد افزوده شود.

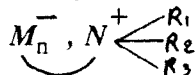


در بعضی سیستمها، یونیزاسیون سرهای فعال زنجیرها کامل نیست و تنها پیوند قطبی شده مشاهده میگردد.



طبیعت  $\sim M_n^-$  بستگی به فرمول مونومر پلیمریزه شده دارد و میتواند کربانیون ( $\bar{C}$  سسسه)، اکسانیون ( $C - \bar{O}$ ) Oxanion و یاتی آنیون ( $C - \bar{S}$ ) Tianion باشد همچنین میتوان پلیمریزاسیونهای توسط آنیونهای دیگر نظیر نیترا نیون Nitr anion و فسفانیون Phosphanion و غیره را مشاهده نمود.

Cation معمولاً یک کاتیون آلكالن (قلیائی) و گاهی اوقات قلیائی خاکی (alcalino terreux) و یا آمونیم چهار ظرفیتی ammonium quaternaires میباشد با آمونیم چهار ظرفیتی میتوان ساختمان Zwitherionique از نوع زیر را تشکیل داد.



پلیمریزاسیون پذیری یک مونومر بنا بر فعالیت مطلق مراکز فعال و فعالیت مونومر دارای یک حالت نوسانی میباشد که میتوان آنها را توسط Coordination مونومر (پلیمریزاسیون آنیونی coordinees) و یا توسط فعال نمودن مراکز فعال (بکاربردن عوامل تولیدکننده کمپلکس) اصلاح نمود. معذالک برای اینکه یک مونومر بتواند بنا بر یک روش آنیونی پلیمریزه شود می باید دارای دو خصوصیت اصلی باشد.



۱- غیاب مراکز بسیار فعال در مقابل هسته دوست ها *Nucleophiles* (برای اجتناب از واکنشهای بسیار زیاد انتقال یا پایان)

۲- حضور پیوندهایی که بتوانند بر اثر راکتیوهای هسته دوست شکسته شده و انواع جدید هسته دوست تولید نمایند که باندازه کافی برای رشد زنجیر فعال باشند. مونومرهای نسبتاً اندکی با این شرایط وجود دارند که از جمله میتوان موارد زیرین را نام برد. مونومرهای وینیل آروماتیک (نظیر استیرن)، دی‌ان‌های مزدوج، اکریلیک‌ها، اپوکسیدها، اپی‌سولفورها، *N*-کربوکسی‌انیدریدها، لاکتون‌ها و غیره... به شرطیکه شامل گروه‌های خنثی‌کننده آنیون نباشند.

سر فعال یک زنجیر در حال رشد در پلیمریزاسیون آنیونی میتواند یک نوع آلی فلزی باشد به شرطیکه این ترکیبات را محدود به مولکولهایی که دارای پیوند  $\overset{\ominus}{C} - Me$  - میباشند نکنیم بلکه الکل‌ها، تیولاتها، سینالوتها را نیز بانها اضافه نمائیم  $Si - Me$  و  $C - O - Me$  و  $C - S - Me$  - در این شرایط میتوان ساختمان مراکز فعال مجری پلیمریزاسیون آنیونی را به صورت ارگانومتالیکیهای ساده تشریح نمود.

### ۳- یادآوری ترکیبات آلی فلزی *Organo metallique*

همانطور که مشاهده گردید پلیمریزاسیون پذیری یک سیستم شدیداً وابسته به فعالیت مطلق مراکز فعال است که بطور مداوم بر مونومرها افزوده میشوند و یا این فعالیت وابسته به ساختمان انواع مواد آلی فلزی است که انتهای زنجیر در حال رشد را میسازند حال اگر بعنوان مثال یک نوع کربانیونی همراه با یک کاتیون قلیائی *alcalin* را (مشابه پلیمریزاسیون یک مونومر وینیلیک شروع شده توسط یک ترکیب آلی فلزی) بصورت  $Me^+$  ,  $\bar{R}$  در نظر بگیریم فعالیت آن بعوامل زیرین بستگی دارد.

۱- ساختمان الکترونیک  $\bar{R}$

۲- طبیعت فلز *Me*

۳- حلال

۴- درجه حرارت

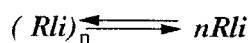
۵- حضور احتمالی مواد افزودنی

نسبت به این پارامترهای مختلف میتوان ساختمانهای زیرین را مشاهده نمود با علم باینکه عملاً تداومی بین حالات مختلف ذکر شده وجود دارد این ساختمانها بنا بر فعالیت صعودی عبارتند از:

۱- ترکیبات آلی فلزی قطبی ضعیف: (مثال  $R_2Hg$ ) در این مورد استفاده ای متصور نمیباشد زیرا این نوع ترکیبات فعالیت بسیار کمی دارند و باعث رشد پلیمریزاسیون نمیگردند.

۲- ترکیبات آلی فلزی اشتراکی قطبی: (مثال آلکیل لیتیم (*alkyllithium*)) اشتراک جزئی که نتیجه اندازه کوچک کاتیون و توانایی قطبی کنندگی بالای آن با خاصیت حلالیت کاملاً استثنائی در هیدروکربورها که در سایر ترکیبات آلی فلزی مشاهده نمیگردد.

ترکیبات ارگانولیتیم در محیط های غیرقطبی شدیداً در هم مجتمع میشوند و این تجمع بدلیل دخالت اربیتالهای آزاد *P* لیتیم است و این مجتمع ها با ارگانولیتیم های منفرد در تعادل ترمودینامیکی هستند.

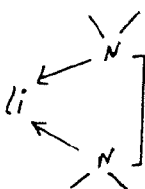
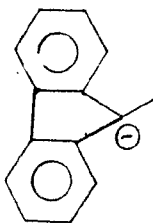


ترکیبات منفرد بسیار فعالتر از مواد مجتمع میباشد.

۳- زوج یونهای با پیوند (مثال بنزیل سدیم): جابجایی بار منفی و یا همراهی با یک کاتیون فلزی با شعاع یونی بالا یونیزاسیون پیوند *C - Metal* را تسهیل میکند و هر یون تشکیل شده دارای یک بار کامل میگردد پس میتوان این مسئله را اینطور توجیه نمود که پیوند *C - Me* در واقع یک جذب الکترواستاتیک میباشد.

۴- زوج یونهای *Solvatees* (تحت تاثیر حلال قرار گرفته)

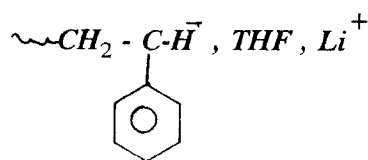
حضور مولکولهای (حلال، مواد افزودنی، مونومرو...) در محیط که بتوانند با کاتیون متالیک کئوردینه شوند بنا بر وضعیت هندسی عامل کمپلکس کننده بصورت زیرین تعریف میشوند زوج



یونهای *Solvatee* شده از خارج:

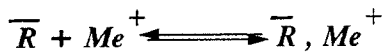


زوج یونهای جدا شده به توسط *Ligand*



فعالیت این دو نوع یون بسیار متفاوت میباشد. کمپلکسهای خارجی معمولاً از فعالیت یونها نسبت به زوج های *Solvate* نشده می‌کاهند در صورتیکه جدا کردن بارها توسط *ligand* بر فعالیت یونها به نحو بارزی می‌افزاید.

مواد افزودنی متداول برای تشکیل این ساختمانها عبارتند از اترها و یا آمینهای درجه سوم  
 ۵- یونهای آزاد: اگر محیط ترکیب آلی فلزی دارای ثابت دی الکتریک به حد کافی باشد زوج یونها تفکیک شده و به یونهای آزاد تبدیل میگردند.



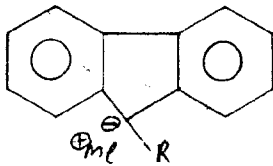
رابطه بین ثابت دی الکتریک  $K_D$  و ثابت دی الکتریک محیط  $D$  به صورت زیر میباشد.

$$-LnKD = -LnKD^{\circ} + \frac{e^2}{(r_1 + r_2) DKT}$$

$r_2 + r_1$  شعاعهای یونی  $KD$  ثابت تفکیک زوجهای بدون بار میباشد. هر چه فاصله یونها در زوج یون زیادتر و توانائی حلالیت (*Solvatant*) محیط بیشتر باشد تفکیک سهل تر صورت میپذیرد.

یونهای آزاد معمولاً فعالیت بسیار زیادتری نسبت به زوج یونها دارند.

یادآوری: مطالعات تأثیر حلالیت بر یونها (*Solvation*) بطور کلی بر روی *Fluorenyl metal* انجام گرفته است.



زیرا اسپکترالکترونیک این مواد در حالت (*Solvation*) زوج یونها و حتی تجمع آنها بسیار حساس است.

*I* پلیمریزاسیون آنیونی مونومرهای اتیلنی

برای اینکه یک مونومر اتیلنی (وینیلی، اکریلیک، دی ان) قابل پلیمریزاسیون بروش آنیونی باشد باید بانددوگانه به توسط یک استخلاف جاذب الکترون فعال شده باشد  $\Delta$  لا و مرکز فعالی که بر اثر افزایش این مونومر ایجاد میگردد به توسط همین استخلاف پایدار شود. علاوه بر این باید

در نظر داشت که مونومر به هیچوجه نباید دارای گروههایی باشد که قادر به ترکیب سریع با کربانیونها هستند.

ویژگیهای اصلی پلیمریزاسیون آنیونی عبارتند از توانایی پلیمریزاسیون در شرایطی بخصوص که در این شرایط واکنشهای معمولی انتقال و اتمام وجود ندارد. یادآوری:

برای بدست آوردن شرایط بالا باید پلیمریزاسیونهای آنیونی در غیاب مولکولهایی باشند که مراکز فعال را خنثی می کنند. مولکولهای پروتیک نظیر  $O_2$ ,  $CO_2$ , و غیره. غلظت متداول مراکز فعال در حدود  $10^{-3} M$  تا  $10^{-4} M$  مل برلیتر میباشد برای اینکه کمتر از 10% مراکز فعال خنثی شوند باید مقدار ناخالصیها در محیط کمتر از  $10^{-4} M$  تا  $10^{-5} M$  باشد برای پلیمریزاسیون های آنیونی کافی است که در اتمسفر گاز خنثی (ازت، آرگون) عمل شود ولی برای مطالعات ساختمان و فعالیت حتماً باید در تحت خلاء بسیار زیاد عمل شود و فعالیت بسیار زیاد کربانیونها باعث محدودیت انتخاب حلال میگردد.

جز در موارد استثنائی، سیستم های شرح داده شده از نوع پلیمرهای زنده میباشند این نامگذاری بدین جهت است که مراکز فعال بصورت پایدار باقی میمانند و با افزایش هر مونومر جدید (تغذیه) بر طول زنجیر پلیمر افزوده میشود.

### بررسی فازهای مختلف پلیمریزاسیونها

(a) فاز شروع:

در فاز شروع دوروش موجود است } ۱- انتقال الکترون (Transfert)  
 ۲- افزایش هسته دوست (Nucleophile)

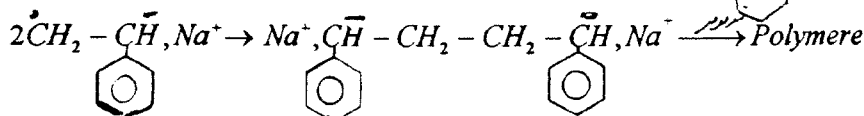
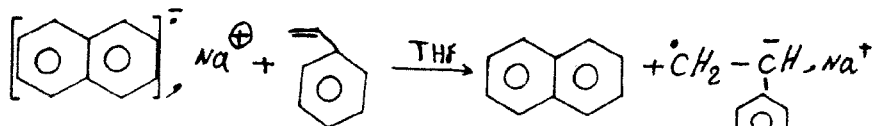
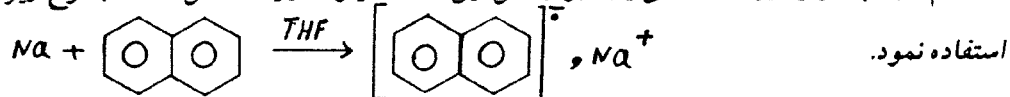
1 - a : انتقال الکترونی با استفاده از یک فلز قلیائی یا قلیائی خاکی



و سپس یون رادیکال تشکیل شده  $\text{CH}_2 - \underset{\text{A}}{\text{C}}\bar{\text{H}} \text{Met}^+$  به سرعت دیمریزه شده و یک بی کربانیون بفرمول زیرین تشکیل میدهد.



نارسائی این روش در این است که فلز در محیط واکنشی حلال آلی نامحلول است و ناهمگونی سیستم باعث کارایی کم شروع کننده گردیده و باین علت واکنش شروع نظیر پلیمریزاسیون رادیکالی در تمام طول پلیمریزاسیون ادامه می یابد برای حل این مسئله میتوان از یک عامل انتقال بشرح زیر

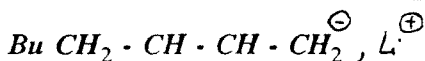
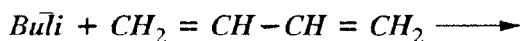


برای انتخاب سیستم شروع انتقال الکترونی میباید پتانسیل یونیزاسیون فلز و قدرت نسبی جذب الکترون مونومر عامل انتقال و طبیعت حلال را در نظر داشته باشیم. یون رادیکالهای هیدروکربورهای آروماتیک چند حلقه ای (Polycyclique) در آنها محلولند و میتوانند کارایی صد درصد و بلافاصله ای داشته باشند.

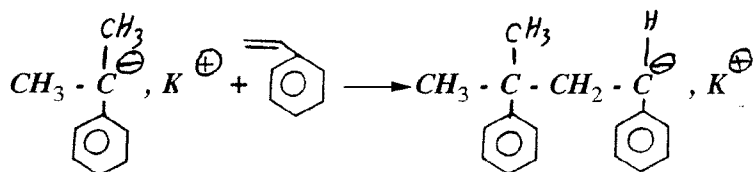
تذکر: در شروع انتقالی ۲ مرکز فعال کربانیونی برای ماکرومولکول ایجاد میگردد.

a - 1 : افزایش هسته دوست

۱- در هیدروکربورها اساساً از الکیل های لیتیم (محلول در حلالها) استفاده میگردد که تنها شکل غیر مجتمع آن وارد واکنش شروع میگردد.



۲- در حلالهای قطبی نیز میتوان از الکیل های لیتیم استفاده نمود ولی در این حلالها الکیل های لیتیم پایدار نمیباشند و ترجیح داده میشود که از انواع کربانیونهای اروماتیک همراه با  $Na^+$  یا  $K^+$  استفاده گردد.  
Cumyl potassium

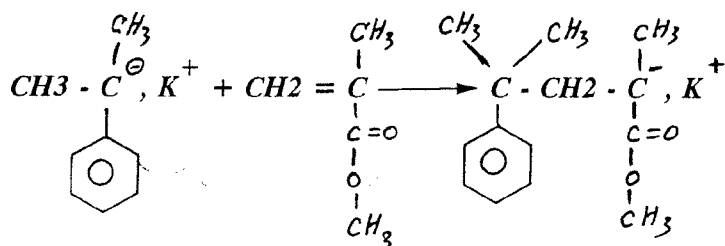


این نوع ترکیبات در اترها محلولند و در هیدروکربورها محلول نمیباشند.

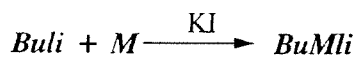
### سی نتیک فاز شروع

زمانیکه در فاز هتروژن عمل مینمائیم سی نتیک شروع پلیمریزاسیون قابل بهره برداری نمیباشد، زیرا شدیداً وابسته به حالت تقسیم شروع کننده و بهم زدن محیط است. سی نتیک شروع فقط زمانی میسر است که شروع کننده ای که انتخاب کرده ایم دارای کارایی صد درصد بوده و افزایش آن بلافاصله باشد.

نظیر: نفتالن سدیم + استیرن یا کومیل پتاسیم + متیل متاکریلات.



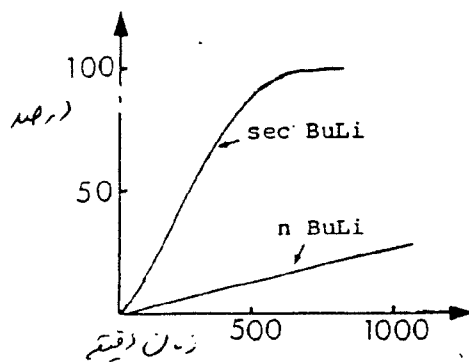
در این موارد دیگر سی نتیکی برای بسط دادن وجود ندارد، شروع پلیمریزاسیون توسط  $(Rli)_n$  متفاوت است.



$$v_1 = K_I K_d^{1/n} [(Buli)_n]^{1/n} [M]$$

سی نتیک فقط در اوائل واکنش ساده میباشد و بدنبال آن با تشکیل تجمع بین  $BuLi$  و  $Li^+$  و  $M_n^-$  پیگیری آن مشکل میگردد.

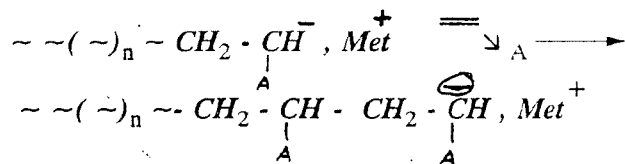
مثال: شروع پلیمریزاسیون ایزوپرن توسط بوتیل لیتیم محلول در سیکلو هگزان در  $30^\circ C$  کارائی دو شروع کننده توسط اختلاف درجه و میزان تجمع معلوم میگردد.



تصویر 1: تغییرات کارائی شروع کننده های ارگانولیتیم نسبت به زمان.

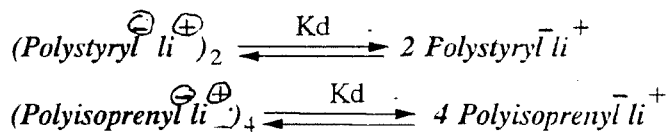
b) فاز رشد

فاز رشد عبارتست از واکنشی زنجیری از نوع افزایش هسته دوست بر روی پیوند دوگانه اتیلنی:



(b-1) درحلالهای هیدروکربور میتوان تجمع ارگانولیتیم های ماکرومولکول را نظیر ارگانولیتیم های

ساده مشاهده نمود.



این روابط به قانون سی نتیک با درجه  $\frac{1}{2}$  یا  $\frac{1}{4}$  نسبت به غلظت مراکز فعال  $C^*$  هدایت میگردند.

$$V_p = K_p K_d^{1/n} [C^*]^{1/n} [M]$$

در این رابطه  $n$  عبارتست از درجه تجمع برای تعیین این معادله اگر خط

$$\text{Log} \frac{VP}{[M]} = f(\log [c^*])$$

رسم نمایم شیب خط برابر  $\frac{1}{n}$  می باشد.

(b - 2) نظر باینکه ثابت پراکندگی  $k_d$  (desagregation) دارای مقادیر ضعیفی می باشد میتوان با افزایش مواد گوناگون سرعت رشد را افزایش داد.

(b - 2 - 1) اولین روش تسریع رشد عبارتست از تشکیل تجمع های مخلوط (ageats mixtes)

بالکلاتها می باشد، این تجمعهای مخلوط ثابت های پراکندگی بالاتری نسبت به تجمع های یکسان Homoagregats دارند. این روش آنطوریکه از آن انتظار میرود موفقیت آمیز نبوده و

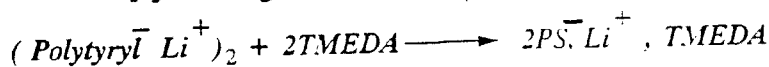
بنابریستی که در آن واکنش انجام میشود میتوان تسریع رشد و یا کند شدن آنرا مشاهده نمود.

(b - 2 - 2) روش دیگر ایجاد پراکندگی استفاده از کمپلکس نمودن مراکز ارگانومتالیک توسط

بازهای Lewis نظیر (اترها و آمینها) می باشد از معایب اترها اینست که مورد حمله ارگانولیتیم ها قرار گرفته و تولید الکلاتهایی میکنند که قادر بنامین رشد پلیمریزاسیون نمیباشند. با آمینهای نوع سوم

Tertiaires طول عمر مراکز فعال بسیار زیادتر از طول پلیمریزاسیون است زیرا پیوند C - N پایدارتر

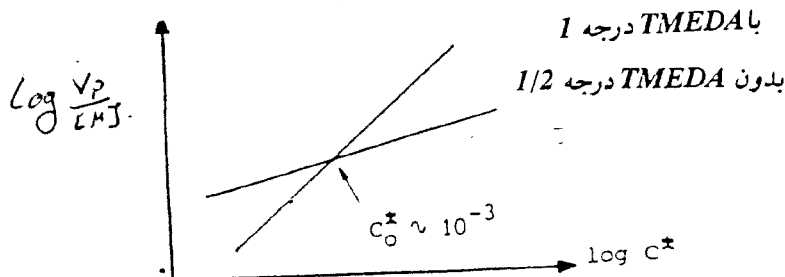
از C - O می باشد. اثر آمینها بر روی فعالیت ارگانولیتیم های ماکرومولکولی مطالعه گردیده است.



TMEDA = Tetramethyl ethylene diamine

برای نسبت  $1 = \frac{[TMEDA]}{[c^*]}$  پراکندگی کامل بوده و اگر خط  $\log \frac{VP}{M}$  نسبت به  $\log [C^*]$

رسم نمایم میزان تأثیر آمین مشخص میگردد.



تصویر II سی تیک رشد پلیمریزاسیون استیرن  $Bu^-, Li^+$  در حضور و غیاب TMEDA



تصویر II نشان می‌دهد که بنا بر محدوده غلظت مراکز فعال TMEDA در بعضی موارد باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون ( $C^* > C_0^*$ ) و یا باعث کاهش سرعت پلیمریزاسیون ( $C^* < C_0^*$ ) می‌گردد. این نتایج با این صورت قابل تفسیر می‌باشند که اولاً زوج یونهای Solvatee خارجی تشکیل شده پراکنده‌اند و در نتیجه فعالیتشان بیش از تجمع بوده ولی کمتر از انواع پراکنده کمپلکس نشده می‌باشد (این ترکیبات اخیر به مقدار ناچیز در غیاب عامل کمپلکس کننده در محیط وجود دارند) استفاده از روش فعال کردن از طریق شکستن تجمع اجازه داد که پلیمریزاسیون اتیلن تحقیق یابد مونومری که پیوند دوگانه آن بدلیل نداشتن استخلاف فعال نمی‌باشد. زمانیکه شعاع یونی کاتیون افزایش می‌یابد تفکیک بارهای لازم برای نفوذ یک مولکول بسیار آسانتر است و ثابت سرعت رشد روی زوج یونها افزایش می‌یابد.

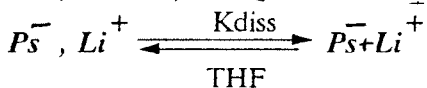
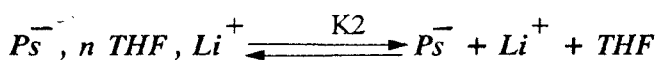
مدل Dioxane

| کاتیون        | $K_p \text{ mole}^{-1} \text{sec}^{-1}$ |
|---------------|---|
| $\text{Li}^+$ | 0.94                                    |
| $\text{Na}^+$ | 3.4                                     |
| $\text{K}^+$  | 19.8                                    |
| $\text{Rb}^+$ | 21.5                                    |
| $\text{Cs}^+$ | 24.5                                    |

تابلوی I تاثیر طبیعت ضد یون بر روی فعالیت مراکز فعال در پلیمریزاسیون آنیونی استیرن.

4 - b در حلالهای قطبی ( $\text{ex. THF } D=7.39$ ) اثر حلال و اثر پراکندگی کنندگی در زوج یونهای کربانیونی به طور همزمان مشاهده می‌گردند.

$\text{ex: polystyryl lithium } (\text{Ps}^-, \text{Li}^+)$



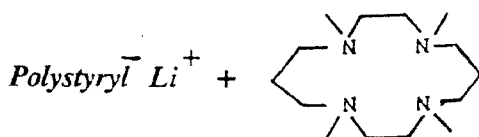
توسط *Conductimetric* روی محلولهای فعال یا توسط اندازه گیری سی نتیک واکنش در حضور نمکهای بایون مشترک که ثابت تفکیکشان شناخته شده است میتوان *Kdiss* برای  $Na^+$  ,  $Ps^-$  در محلول *THF* در  $20^\circ C$  را تعیین نمود.

$$K_{diss} = 1.5 \times 10^{-7} \frac{\text{mole}}{\text{lit}}$$

این مسئله معلوم میکند که در یک محلول با غلظت  $10^{-4} M$  از  $C^*$  حدوداً 4% یون آزاد وجود دارد *Kdiss* شدیداً وابسته به شعاع کاتیون فلزی می باشد ولی پدیده های *Solvatation* همانطور که در تابلوی II نشان داده شده این وابستگی را برهم میزند.

(3 - 2 - b) فعالیت بسیار مهمتری را میتوان با استفاده از عوامل کمپلکس کننده ای که زوج یونهای

تفکیک شده توسط *Ligand* تولید میکنند بدست آورد. **بصران مثال:**



که انواعی از یونهای تفکیک شده را میدهد که 5000 بار از  $\text{Polystyryl}^- \text{Li}^+ + \text{TMEDA}$  فعالتر است. (3 - b) در *dioxane* نوانائی *Solvatant* در حدی است که بتواند باعث پراکنندگی تجمع بشود و از طرفی ثابت ضعیف دی الکتریک آن از یونیزاسیون زوج یونها جلوگیری میکند پس ممکن است که تأثیر شعاع یونی کاتیون را بر فعالیت اندازه گیری نمود ، در تابلو I ثابتهای سرعت رشد پلیمریزاسیون استیرن که توسط ارگانو آلکان های مختلف شروع شده است درج گردیده است. مطالعه این تابلو نشان میدهد.

مقادیر  $KP^+$  و  $KP^-$  در تابلوی ۲ برای پلیمریزاسیون آنیونی استیرن محلول در *THF* داده شده اند.

| ضدیون کاتیون | حلال THF  |                 |                  |
|--------------|-----------|-----------------|------------------|
|              | $K^{\pm}$ | $KP \cdot 10^7$ | $K^-$            |
| $Li^+$       | 160       | 2/2             | $6.5 \cdot 10^4$ |
| $Na^+$       | 80        | 1/5             | "                |
| $K^+$        | 60-80     | 0.8             | "                |
| $Rb^+$       | 50-80     | 0.1             | 4                |
| $Co^+$       | 22        | 0.02            | "                |

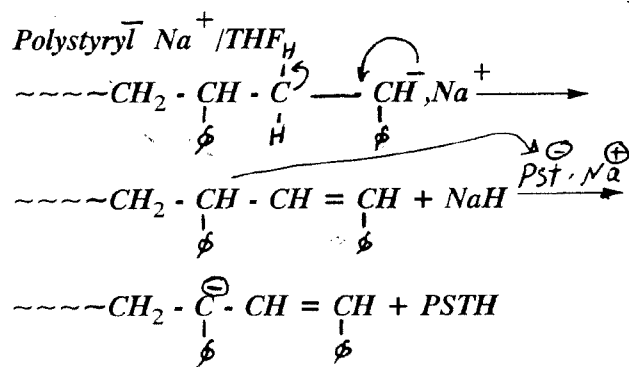
تابلو ۲ ثابتهای سرعت رشد و ثابتهای تفکیک برای پلیمریزاسیون آنیونیک استیرن بدلیل پدیده های *Solvatation* کاتیونها توسط *THF* مقادیر  $K_{diss}$  و  $K_p^{\pm}$  نسبت به تغییرات شعاعهای یونی تغییرات مورد انتظار را نشان نمیدهند.

C) پایان و انتقال

به غیر از وجود ناخالصی های اسید در محیط پایداری مراکز فعال برای تمام سیستمهای کربانیونی ماکرومولکولی کامل نمی باشد.

I - C) تغییر شکل خود بخود مراکز فعال

مثال پلی استیریل سدیم در *THF*

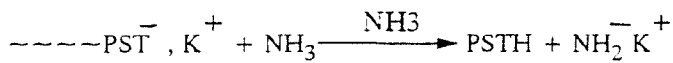


کربانیون جدید تشکیل شده بسیار پایدار بوده و فعالیت لازم برای رشد پلیمریزاسیون را ندارد در واقع این تغییر شکل یک نوع پایان میباشد.

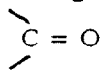
(C-2) واکنش دو مولکولی (Reaction bimoleculaires)

خاصیت بازی بسیار قوی زوج یونهای کربانیونی (37 - PK taluene) تعداد زیاد واکنشهایی را که میتوانند با گروههای روی مونومرها، پلیمرها، حلالها و شروع کننده انجام دهند توجیه مینماید.

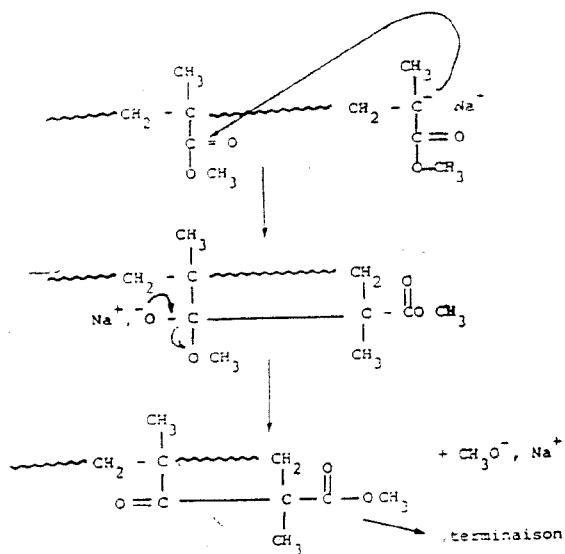
مثال: با دهنده های پروتن



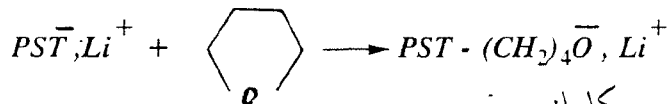
انتقال



با گروههای



با گروههای اتری:



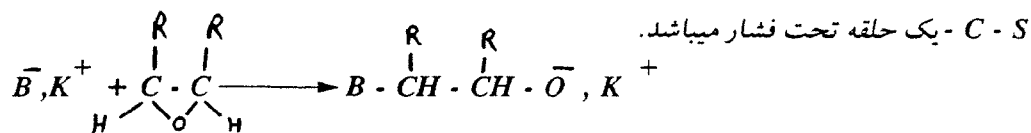
۴- پلیمریزاسیون آنیونی هتروسیکلها:

۴-۱- مشخصات عمومی:

مراکز فعال (الکلاتها، تیولاتها، ایمیدورها (imidure)) دارای قدرت بازی بسیار ضعیف تر از کربانیونها میباشند و معمولاً پلیمریزاسیون آنها کند است و لازم است مراکز فعال تقویت شوند.

۴-۲- پلیمریزاسیون (oxiranes , Thiiranes) ها

در این مورد پلیمریزاسیون نتیجه حمله یک راکتیو هسته دوست به پیوند C-O- یا

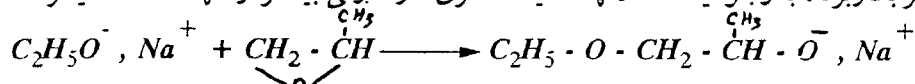


یک حلقه تحت فشار میباید.

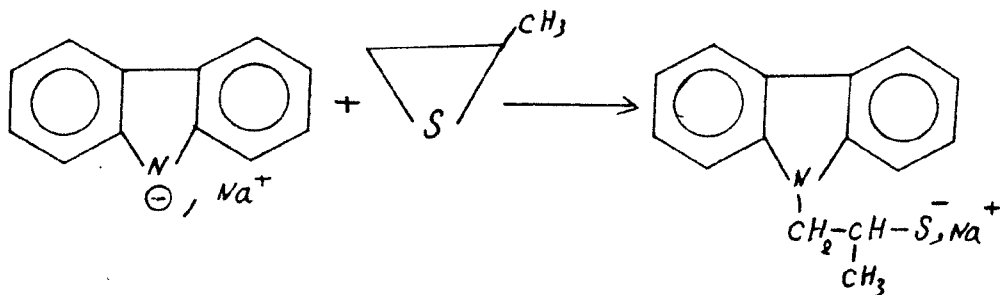
و از این روش یک پلی اتر بدست میاید.

۴-۳- شروع

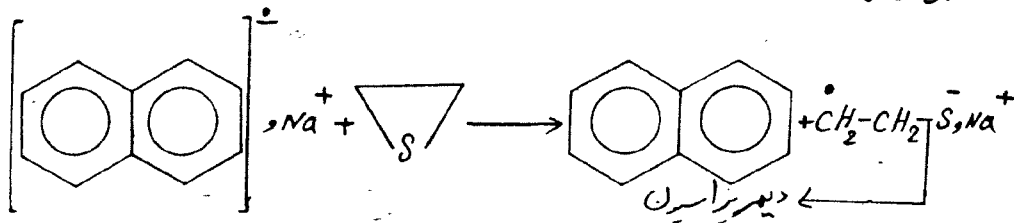
شروع کننده های موثر برای پلیمریزاسیون مونومرهای اتیلنی را میتوان در پلیمریزاسیون هتر و سیکلها نیز بکاربرد ، با وجودیکه الکلاتها فعالیت کمتری دارند ولی بیشتر از آنها استفاده میگردد.



در تحقیقات آزمایشگاهی سعی بر این است که از شروع کننده هائی استفاده گردد که بررسی اسپکتروسکوپی آنها آسان باشد.

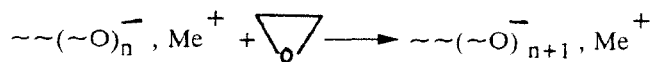


شروع با استفاده از محلولهای یون رادیکالها با ایجاد زنجیره های bifonctionnels (دوسر فعال) منتهی میگردد.



۴-۲-۲- رشد

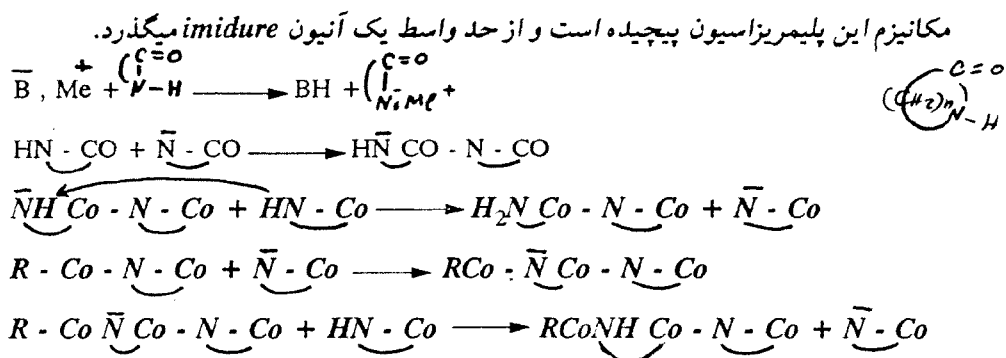
خصوصیات عمومی مرحله رشد هتروسیکلها تفاوت چندانی با پلیمریزاسیون مونومرهای اتیلنی ندارد.





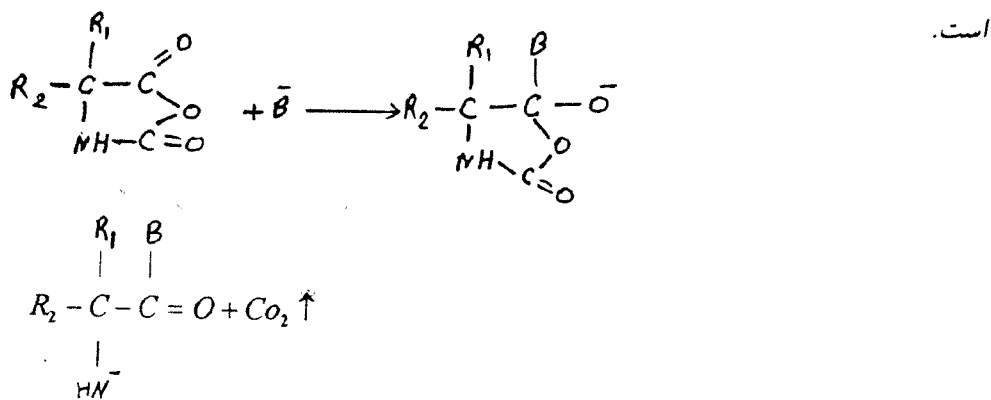
در پلیمریزاسیون *Lactones* ها برای اینکه سرعت پلیمریزاسیون بعد قابل قبول برسد می باید با افزایش مواد افزودنی آنرا تسریع نمود.

#### ۴-۵- پلیمریزاسیون لاکتامها *Lactames*

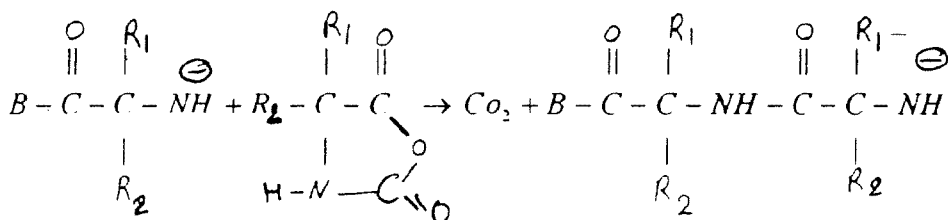


#### ۴-۶- پلیمریزاسیون *N* کربوکسیلیک ایندریدها

این پلیمریزاسیونها منجر به تهیه پلی پتیدها میگردد و مکانیزم زیرین برای آن پیشنهاد شده



نیتر آنیون تشکیل شده نقش بارز را بعهده میگیرد و پلیمریزاسیون را ادامه میدهد.



## ۵- کاربرد پلیمریزاسیون آنیونی در سنتز ماکرومولکولها

پایداری مراکز فعال به پلیمریزاسیون آنیونی امکانات بسیار مهمی را در سنتز ماکرومولکولها بدست داده است.

۵-۱- در مورد استفاده از شروع کننده ای که کارائی آن صد درصد است میتوان جرم مولکولی را با دقت بسیار خوبی پیش بینی نمود. اگر شروع کننده تک عاملی *monofonctionnel* باشد درجه

$$\overline{DP}_n = \frac{[P]}{[I]}$$

پلیمریزاسیون متوسط عبارتست از

$[P]$  عبارتست از غلظت ملی پلیمر تشکیل شده

$[I]$  غلظت ملی شروع کننده

در پلیمریزاسیون آنیونی معمولاً تبدیل صد درصد است  $[P] = [M]_0$  اگر شروع کننده *bifonctionnel* باشد نظیر شروع توسط یون رادیکال نفتالن سدیم دو مرکز فعال در هر زنجیر

$$\overline{DP}_n = \frac{2[P]}{[I]}$$

تشکیل میگردد و درجه متوسط پلیمریزاسیون برابر است با

۵-۲- معمولاً شروع کننده هایی را انتخاب میکنیم که کارائی اشان صد درصد بوده و در یک لحظه

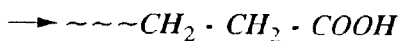
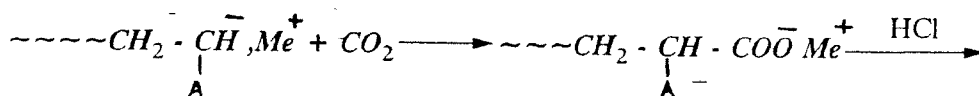
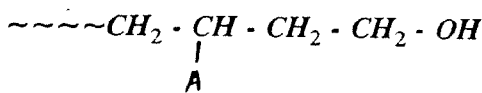
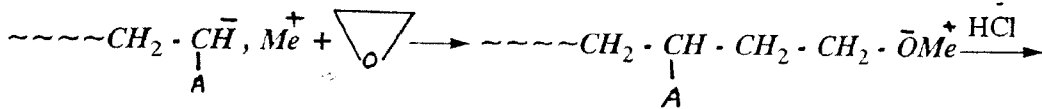
عمل نمایند این مسئله باعث رشد همزمان تمام زنجیر تا مصرف (کلیه مونومرها) میگردد و در نتیجه

طول زنجیرها با هم برابر میشود (*isomolecularite*) و ممکن است که نمونه هایی با ضریب پلی

مولکولاریته برابر  $I = \frac{M_w}{M_n} < 1/1$  بدست آورد.

۵-۳- فعالیت بسیار زیاد مراکز فعال تبدیل آنها به گروههای عمل کننده مختلف دیگر را تسهیل

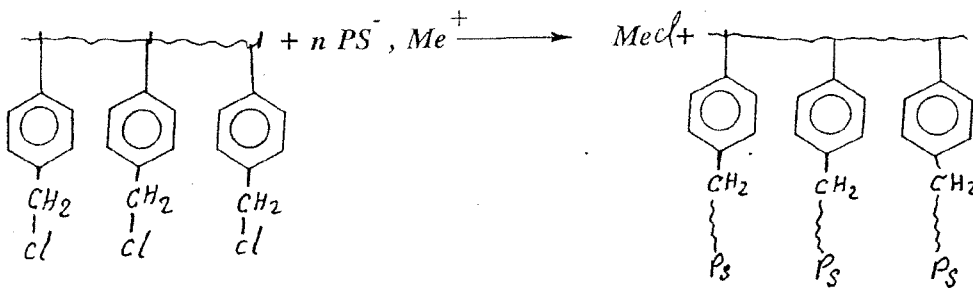
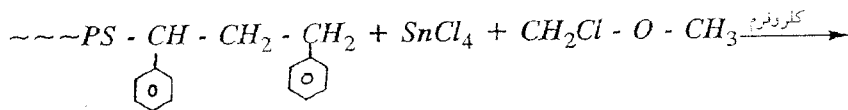
میکند.



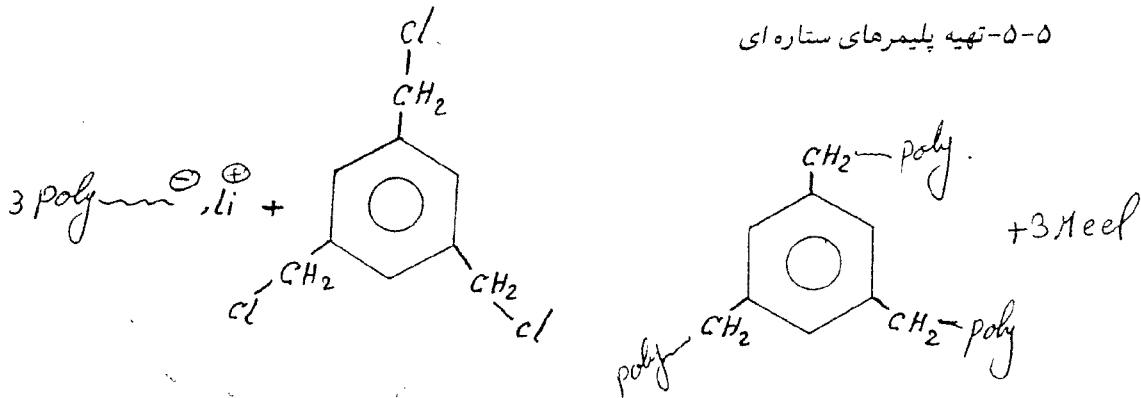


این پلیمرهایی که در انتهایشان گروههای عمل کننده قرار میدهیم میتوانند بعنوان پلیمرهای پیش ساخته (Prepolymere) برای تشکیل شبکه از طریق پلی کندانسایون مورد استفاده قرار گیرند.

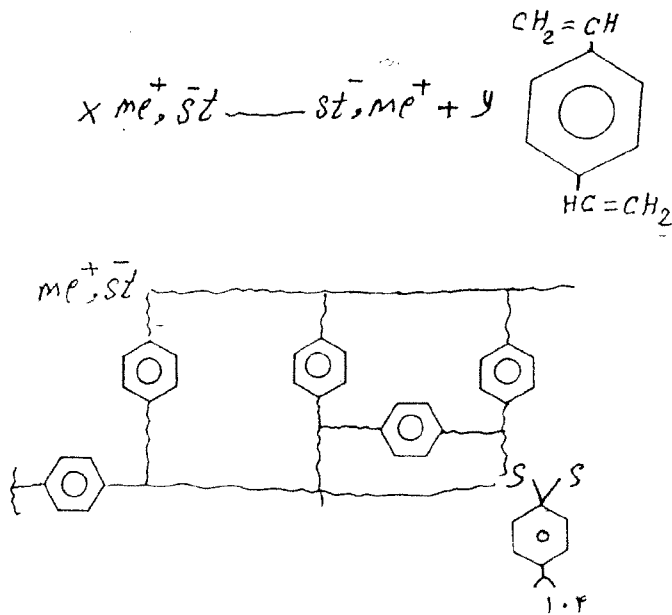
۵-۴- تهیه پلیمرشانه مانند



۵-۵- تهیه پلیمرهای ستاره ای



۵-۶- سنتز شبکه ای مدل



## ۶- نتیجه گیری

هنوز نتایجی که از پلیمریزاسیون آنیونی انتظار می‌رود بدست نیامده است و تناژ پلیمرهایی که از این طریق تهیه میشوند ناچیز است و میتوان از موارد زیرین نام برد.

پلیمریزاسیون آنیونی بوتادین بتوسط  $RLi$

سنتز الاستومرهای ترموپلاستیک  $SBS$  ,  $SIS$

پلیمریزاسیون آنیونی  $Oxiranes$  ها و لاکتام ها

تهیه پلی بوتادینهایی که پس از هیدرژناسیون بعنوان *additifs* برای روغنهای ویسکو استاتیک مصرف میگردند.

مطالعه نیمه صنعتی نشان داده است که پلیمریزاسیون استیرن از این روش مقرون بصرفه است ولی هنوز در صنعت مورد استفاده قرار نگرفته است.

### پلیمریزاسیون کاتیونی

پلیمریزاسیون استیرن با استفاده از اسید سولفوریک اول بار توسط *Berthelot* در سال 1866 گزارش گردیده است با استفاده از کاتالیزورهای *friedel - Crafts* در سالهای 1925-1930 مطالعات مهمی درباره پلیمریزاسیون مونومرهای اتیلنی به توسط *Staudinger* , *coll* انجام گرفته و امروزه نیز دانشمندانسی نظیر *J.P.kennedy* , *G.olah* , *S .Penczek* , *E.Franta* , *t saegusa* , *P.H .Plesch* و غیره به نحو بسیار گسترده ای این مطالعات را ادامه میدهند و همه ساله مقالات بسیار زیادی در این زمینه منتشر مینمایند پیچیدگی در این نوع پلیمریزاسیون بسیار زیادتر از آنیونی و رادیکالی است ، زیرا با تعویض تنها یکی از عوامل تشکیل دهنده واکنش (مونومر ، حلال ، کاتالیزور) مکانیزم پلیمریزاسیون میتواند بطور کلی تغییر یابد و یا اگر تغییراتی در شرایط عمل (درجه حرارت خلوص مواد) بدهیم باز هم دارای مکانیزم های متفاوتی خواهیم بود.

این مطالب نشان دهنده مکانیزم ها و فرضیه های مختلف در مکانیزم شروع رشد و پایان این گونه پلیمریزاسیون ها میباشد.

پلیمریزاسیون کاتیونی پلیمریزاسیونی زنجیری است که با استفاده از مراکز فعال حد واسط ، یا موادی که دارای بار مثبت بوده ( معمولاً با یون مخالف منفی ) و یا دارای پیوندی شدیداً قطبی که

بر مولکول مونومر اثر مینماید تولید میگردد.

انواع مراکز فعال عبارتند از

|                        |  |                      |
|------------------------|--|----------------------|
| <i>Ions Carbenium</i>  | $\begin{array}{c}   \\ -C^+ \\   \end{array}$              | ۱- یونهای کربنیم     |
| <i>Ions Carbonium</i>  | $C_2H_5^+$   | ۲- یونهای کربونیم    |
| <i>Ions Oxonium</i>    | $-O^+$   | ۳- یونهای اکسونیم    |
| <i>Ions Aziridinum</i> | $\begin{array}{c} \diagup \\ N^+ \\ \diagdown \end{array}$ | ۴- یونهای ازیریدنیوم |

این مراکز فعال از انواع اسیدهای Lewis میباشند و میتوان پلیمریزاسیون کاتیونی را بصورت واکنشی در نظر گرفت که در آن یک اسید (مرکز فعال) بر یک باز (مونومر) واکنش انجام میدهد پلیمریزاسیون کاتیونی در صنعت ارزش بالائی دارد و لاستیک بوتیل (کوپلیمر ایزوپرن و ایزوبوتن) و پلی تتراهیدروفوران PTHF که در ترکیب پلی اورتانهای الاستومر مصرف دارد و همچنین پلیمرهای با جرم مولکولی پائین که از برش C4 نفت پترولیوم تهیه میگردند صرفاً از این روش قابل تهیه میباشند.

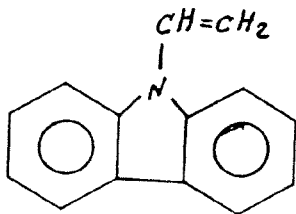
### طبقه بندی مونومرها

OLAH مونومرهای مختلف را به صورت زیر طبقه بندی نموده است:

|                                  |                                   |              |
|----------------------------------|-----------------------------------|--------------|
| دهنده $\pi$                      | دهنده $\delta$                    | دهنده $n$    |
| آلسنها Alcenes                   | آلکانها Alcanes                   | اترها Ethers |
| آلسینها Alcynes                  | سولفورها: Sulphures               |              |
| وینیل آروماتیکی Vinyl Aromatique | آمینهای ویژه Amines Particulieres |              |

۱-۱-۱ مونومرهای با پیوند دوگانه کربن - کربن یا دهنده  $\pi$

در این نوع مونومرها مونومرهائی پیدا میشوند که بر اثر یک حمله الکتروفیل (الکترون دوست) فعال میشوند این طبقه از مونومرها بسیار وسیع است و از نقطه نظر خاصیت بازی از اتیلن که مقاومت آن در جذب پروتن بسیار بالاست و در پلیمریزاسیون کاتیونی شدیداً مقاوم میباشد تا *N Vinyle Carbazole* که حساسیت آن در مقابل حمله الکتروفیل بحدی ضعیف است که حتی با استفاده از اسید استیک نیز میتوان آنرا پلیمر نمود را شامل میشود.



*N Vinyl Carbazole*

مونومرهای دارای پیوند دوگانه را میتوان در چهار طبقه بشرح زیر طبقه بندی نمود.

(۱) مونوالفینهای آلیفاتیک که ایزوبوتن از معروفترین آنها میباشد.

*isolutene > butene-2 > cyclohexene > propene > butene 1*

(۲) دی انهای آلیفاتیک

*cyclopentadiene > pinene > isoprene > butadiene > chloroprene*

(۳) الفینهای آروماتیک

*P - methoxy styrene > diphenyl - 1/1 ethylene > -methyl styrene >*

*indene > styrene > P.chlorostyrene*

(۴) مونومرهاییکه در آنها پیوند دوگانه به هترواتمی متصل است که دارای یک زوج الکترونی آزاد

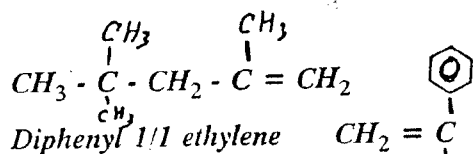
است (*monomer π,n*)

*N - Vinyl carbazole > ethers vinyliques > sulfures vinyliques >*

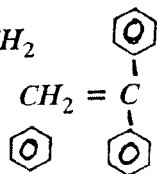
*ethers chlorovinyliques*

میزان قدرت بازی این چهار طبقه مونومر به صورت  $1 > 2 > 3 > 4$  میباشد البته باید یادآوری گردد که این طبقه بندی خیلی دقیق نبوده و در اصل از طریق مطالعه بر روی نسبت فعالیت مونومرها در کوپلیمریزاسیون حاصل گردیده است. لیست مونومرهاییکه در ذیل ارائه میگردد مونومرهای هستند که بدلیل مزاحمت فضائی نمیتوانند هموپلیمریزه شوند بعنوان مثال

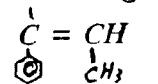
*Trimethyl 2,4,4 Pentene 1* را نام میبریم.



*Diphenyl 1/1 ethylene*



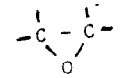
*Diphenyl Propene*



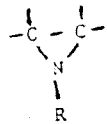
معذالک تمام این مونومرها شدیداً (*nucleophile*) هسته دوست بوده و در مطالعات مکانیزم

پلیمریزاسیون کاتیونی بسیار مورد مصرف قرار گرفته اند.

۱/۱/۲ - مونومرهای هتروسیکل

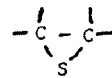


Oxiranes



aziridines

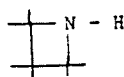
حلقه های ۳ اتمی



Thiiranes

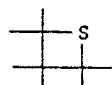


oxetanes



azetidines

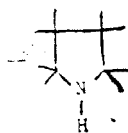
حلقه های ۴ اتمی



thietane

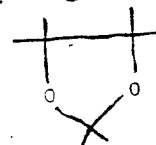


tetrahydrofuranes



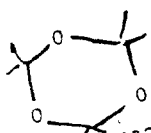
tetrahydropyranne

حلقه های ۵ اتمی



dioxolanes

حلقه های ۶ اتمی

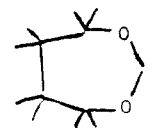


trioxanne

حلقه های ۷ اتمی



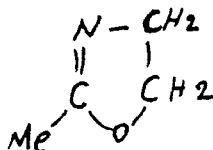
Oxepanes



dioxepanes 1/3

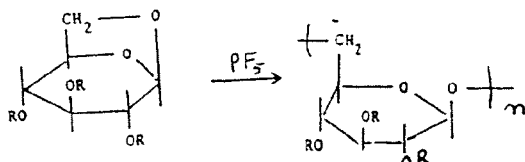
۱.۱.۳ مونومرهای ویژه

بعضی از مونومرها از طریق مکانیزم پلیمریزاسیون کاتیونی پیچیده تری پلیمریزه میشوند  
نظیر ایمینواترها (imino ethers cycliques) که معروفترینشان methyl - 2oxazoline میباشد.

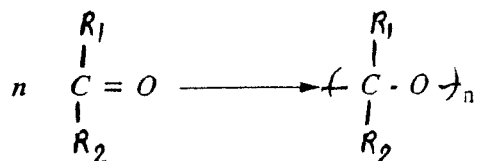


قندهای ایندر *anydrosucres* نظیر *anhydro - 1/6 triobenzyl - 2,3,4 B.D glycopyranose*

نظیر اترهای حلقوی عمل نموده و مطابق فرمول زیرین پلیمریزه میشود.



پیوندهای دوگانه کربن اکسیژن از نوع آلدئیدی نیز میتوانند از طریق کاتیونی پلیمریزه میشوند.



اگر  $R_1$  و  $R_2$  استخلافات بزرگی باشند بدلیل مزاحمت فضائی پلیمریزاسیون انجام نمی پذیرد.

## ۲-۱ شروع کننده های کاتیونی

شروع کننده های مختلف پلیمریزاسیون کاتیونی از نوع اسیدهای *Bronsted* هستند یعنی ترکیبات شیمیائی که میتوانند پروتن بدهند و یا اسیدهای *Lewis* یعنی مواد شیمیائی که دارای یک اربیتال خالی هستند میباشند این شروع کننده ها را که بطور کلی جذب کننده های الکترون هستند میتوان بصورت زیر طبقه بندی نمود.

۱- اسیدهای *Bronsted* یعنی تولیدکنندگان پروتن نظیر  $H_2SO_4$ ,  $HClO_2$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$  و تنها

همین اسیدهایی که با اندازه کافی قوی هستند قادرند پلیمریزاسیون مونومرها را شروع نمایند.

۲- اسیدهای *Lewis*: اسیدهای *Lewis* ترکیباتی شامل اتمهای باقشر الکترونی ناقصند و بعلت کمبود الکترون میتوانند یک زوج الکترونی را بخود جذب نمایند.

این نوع ترکیبات اساساً از نسوع کاتالیزورهای *Friedel crafts* نظیر

$BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$  میباشند نام کاتالیزور را در اغلب مواقع برای این

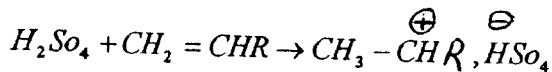
نوع پلیمریزاسیون بجای شروع کننده بکار میبریم زیرا کاتالیزور وارد فعل و انفعال نمیگردد.

۳- ترکیباتی که قادرند کاتیون فعال تولید نمایند.

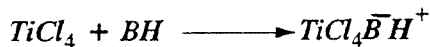
این ترکیبات عبارتند از  $\phi_3cccl$ ,  $I_2$ ,  $AgClO_4$ ,  $\phi_2CHCl$ ,  $\phi coCl$  و غیره.

## واکنش شروع :

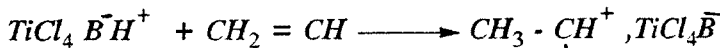
واکنش شروع به توسط اسیدهای پروتونی یا سایر ترکیبات تولیدکننده کاتیون محققاً از طریق چسبیدن کاتیون روی یک کربن و تشکیل یک زوج یون شامل یک کربوکاتیون روی کربن مجاور انجام میگیرد.



کربوکاتیون تشکیل شده بعداً میتواند به مونومرهای دیگر افزوده شود و کاتیونهای جدید ایجاد کند و رشد پلیمریزاسیون را ادامه دهد در موقع شروع واکنش بتوسط اسیدهای Lewis باید پذیرفت که این اسیدها فقط در صورتی فعال میشوند که همراه یک کوکاتالیزور باشند تا اسید کمپلکس تشکیل شود این کوکاتالیزور یک اسید Bronsted (BH) ضعیف است که میتواند با اسید Lewis ترکیب شود.

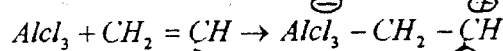


اسید کمپلکس تشکیل شده میتواند یک پروتن به مونومر واگذار کند و یک کربوکاتیون تشکیل دهد.

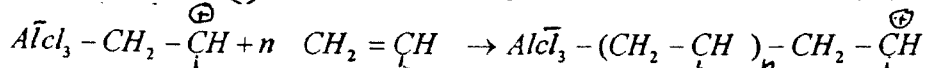


با وجودیکه لزوم حضور کاتالیزور در بسیاری از موارد مشخص گردیده است بعضی از نویسندگان معتقدند که کمابیش بعضی از پلیمریزاسیونها بدون حضور کوکاتالیزور انجام پذیرند و مکانیزم

زیرین را برای این نوع پلیمریزاسیونها میتوان در نظر گرفت

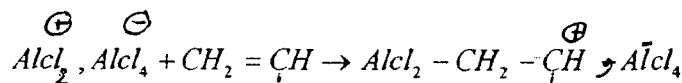


و بدنبال آن



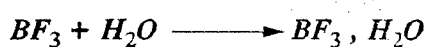
ولی این مکانیزم معقول نیست و میتوان یک واکنش autoionisation را از نوع  $AlCl_2^+, AlCl_4^-$

در نظر گرفت.



مداخله کوکاتالیزور را در پلیمریزاسیون مشکل میتوان ارزیابی نمود و لازم است نشان دهیم که مونومر در حضور کاتالیزور به تنهایی پلیمریزه نمیشود و اثبات این مسئله احتیاج به خالص کردن

بسیار دقیق مواد دارد که در تمام موارد ممکن نیست با وجود این مسئله دخالت کوکاتالیزور در بعضی نمونه ها با این طریق ثابت شده است مثلاً در پلیمریزاسیون ایزوبوتن بتوسط تری فلئوروبر (BF<sub>3</sub>) و تتراکلروتیتان TiCl<sub>4</sub> زمانیکه غلظت کوکاتالیزور خیلی ضعیف است پلیمریزاسیون با درجه تبدیل بسیار کمی متوقف میشود و زمانیکه کوکاتالیزور اضافه میکنیم پلیمریزاسیون دوباره شروع میشود در این دو مثال کوکاتالیزور آب است که با BF<sub>3</sub> کمپلکس اضافه ای میدهد.



ترکیبات دیگری نیز بعنوان کوکاتالیزور بکاررفته اند نظیر اسیدهای مختلف والکلها که میتوانند یک پروتن واگذار کنند اترها و حتی بعضی هالوژنهای *alcoyle* نیز با اسیدهای Lewis تولید کمپلکس میکنند ولی کاتیون آزاد شده بتوسط اسید کمپلکس دیگر پروتن نخواهد بود بلکه کربوکاتیون است.



شروع کننده ها بنا بر نوع مونومر دارای تأثیرات متفاوتی بر روی درجه پلیمریزاسیون میباشند که میتوان آنها را در دو گروه طبقه بندی نمود.

### ۱) مونومر ایزوبوتن

در پلیمریزاسیون ایزوبوتن کاتالیزورهای اسید قوی سرعت بسیار زیاد و درجه پلیمریزاسیون بالائی میدهند مثلاً زمانیکه آب را بعنوان کوکاتالیزور در نظر گرفته ایم از فعالیت کاتالیزورها بترتیب مقابل از چپ به راست کاسته میگردد.



ترتیب بالا براحتی نشان میدهد که هر اندازه شروع پلیمریزاسیون سریعتر باشد اسید کمپلکس استفاده شده نیز قویتر میباشد و از سوی دیگر پایداری زوج  $BF_3OH^-$ ,  $C^+$  بسیار بیشتر از  $TiCl_4OH^-$ ,  $C^+$  میباشد و بهمین دلیل قدرت جذب بسیار زیاد الکترون به توسط اتم بر واکنشهای پایان از هر نوع کاهش می یابد.

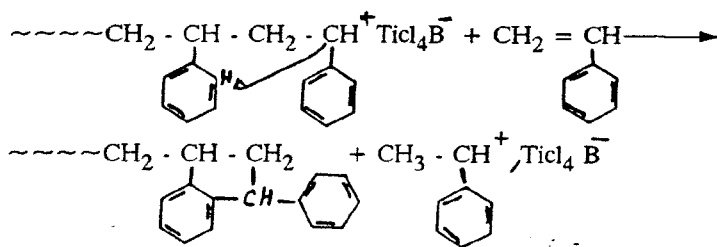
### ۲) مونومر استیرن

در پلیمریزاسیون استیرن همان پدیده نسبت به سرعتها مشاهده میگردد یعنی بهمان صورت واکنش شروع بسیار راحت و واکنشهای پایان حقیقی در زمانیکه اسیدها قوی هستند مشکل صورت



میگیرند ولی در زمانیکه اسیدها قویتر میشوند تغییرات جرم مولکولی معکوس است یعنی جرمهای مولکولی با افزایش قدرت اسیدی کاهش مییابند.

مطلب بالا را بعنوان یک نوع مخصوص از *transfert* به مونومر تفسیر کرده اند که در جریان آن یک واکنش فریدل، کرافت بر روی حلقه آروماتیک انجام میشود و هر چقدر که قدرت اسیدی بیشتر باشد این واکنش آسانتر انجام میشود.



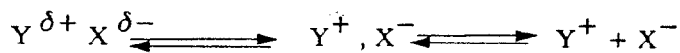
لازم به یادآوری است که در زمانیکه غلظت کوکاتالیزورها از حدی بالاتر رود بدلیل کمپلکس های پایدارتر مانند بازدارنده (*inhibitor*) عمل میکنند.

واکنشهای رشد:

طبیعت مراکز فعال

بعضی کربوکاتیونها مثل یون تری فنیل متیل باندازه کافی پایدار میباشند و میتوان از آنها برای مطالعه استفاده کرد.

انواع مختلفی را میتوان در محلول تشخیص داد یک کمپلکس غیر یونی (a) که میتواند به یون تبدیل شده و زوج یون (b) را بدهد و همچنین میتواند بیون آزاد تبدیل گردد. (C)



(a) Ionisation (b) dissociation (c)

ظهور نوع (b) به توسط حضور یک اسپکتر جذب الکترونی مشخص میشود که اجازه میدهد ثابت های یونیزاسیون را اندازه گیری کنیم به عنوان مثال ماکزیمی به اندازه  $3.5 A^0$  برای  $\text{C}_3\text{H}_3^+$ ،  $\text{Cl}^-$  در حلال نیترو متان ایستادگی کردند. سنسور یون آزاد (c) که از تفکیک یونی (*dissociation*) ایجاد میگردد باعث افزایش هدایت الکتریکی مخلوط میگردد. این روشها را بدلیل

مشکلات آزمایش میتوان بر روی مراکز فعال در حال رشد کاتیونی بکاربرد مثلاً مقدار کاتالیزور لازم برای شروع پلیمریزاسیون کاتیونی معمولاً بسیار بیشتر از مقداری است که بطور فعال در شروع پلیمریزاسیون وارد میشود و این مسئله باعث میشود که نتوانیم باسانی غلظت مراکز فعال را تعیین کنیم برای شرح این پدیده دو تئوری زیر را در نظر میگیریم.

(1°) بغیر از کمپلکسهائی که پلیمریزاسیون را شروع میکنند کمپلکسهای (مونومر - کاتالیزور) دیگری نیز ایجاد میشوند.

(2°) پدیده تجمع کاتالیزور بخصوص در محیطهای غیر قطبی و همچنین وابستگی شدید غلظت مراکز فعال به غلظت کوکاتالیزور در اغلب مواقع است که بطور دلخواه یا اتفاقی در محیط واکنشی وجود دارد.

#### واکنشهای پایان یا انتقال *transfert*

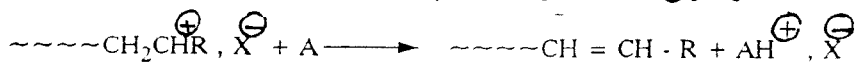
در پلیمریزاسیون رادیکالی واکنشهای پایان به توسط تأثیر بین مراکز فعال اتفاق میافتد ولی در پلیمریزاسیون یونی توقف رشد ماکرومولکولها یا به توسط دفع یک یون و یا بتوسط ترکیب با یک یون مخالف انجام میگردد در پلیمریزاسیون کاتیونی میتوان یک پروتن از دست داد و یا یک آنیون را جذب کرد این واکنشها ممکن است در داخل زوج یون در حال رشد اتفاق بیافتد (*termination unimoleculaire*) و یا یک ترکیب خارجی (*termination bimoleculaire*) پس میتوان چهار مورد زیرین در این نوع واکنشها را در نظر گرفت.

A از دست دادن پروتن

(1) واکنش پایان یک مولکولی

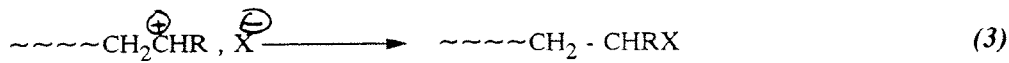


(2°) واکنش پایان دو مولکولی با یک قبول کننده پروتن A



بدست آوردن آنیون

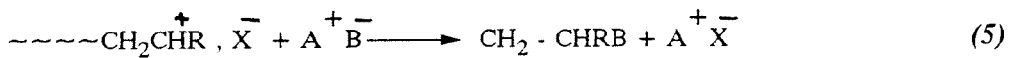
(۱°) واکنش پایان یک مولکولی با بدست آوردن یک باندا اشتراکی غیرفعال



و یا در مورد اسیدهای کمپلکس Lewis



(۲°) واکنش دو مولکولی با یک دهنده آنیون



واکنشهای *Transfert* در پلیمریزاسیون کاتیونی را نمیتوان همیشه از واکنش پایان سی نتیک تمیز داد

زیرا بعضی از انواع یونی که در جریان واکنش پایان ایجاد میشوند

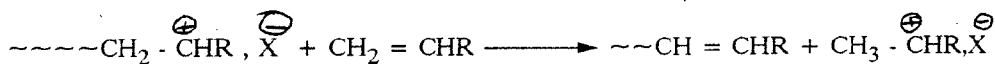
نظیر،  $(\overset{-}{\text{X}}, \text{H}^+, \text{AH}^+, \overset{-}{\text{X}}, \text{A}^+, \overset{-}{\text{X}})$  میتوانند بنوبه خود کم و بیش فعال باشند و اگر غیر فعال

باشند بطور واقعی یک پایان سی نتیک خواهیم داشت اما اگر بازم فعال باشند میگوئیم که توقف

رشد زنجیرها بتوسط *Transfert* خود بخود در واکنشهای یک مولکولی و بتوسط *Transfert* عادی

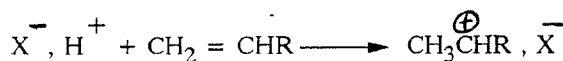
در واکنشهای دو مولکولی میباشد *Transfert* عادی دو مولکولی میتواند بتوسط واکنش با یک

مولکول مونومر و یا حلال انجام شود بعنوان مثال  $\text{A}(2^\circ)$



ولی نمی توان باسانی یک *Transfert* مستقیم به مونومر را با یک *Transfert* خود بخود از نوع  $\text{A}(1^\circ)$

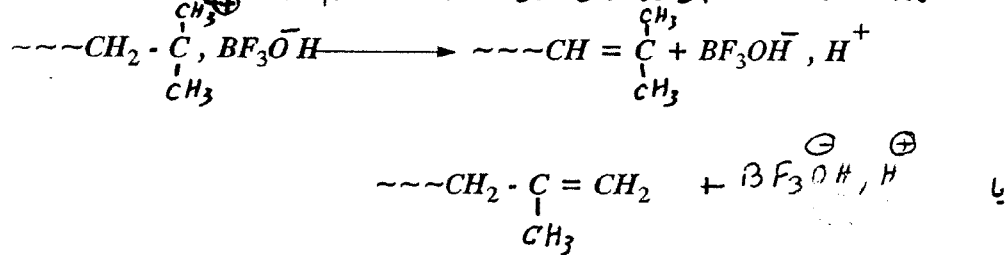
و یک شروع دوباره تشخیص داد



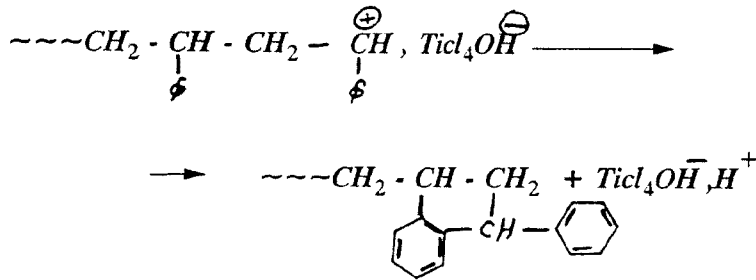
حال بشرح انواع واکنشهای پایان و *Transfert* نشان داده شده در بالا میپردازیم.

1° از دست دادن پروتن یک مولکولی

حضور باندهای دوگانه در پلی ایزوبوتن اولین بار بتوسط مکانیزم زیر توضیح داده شده است:



معذالک میتوان نشان داد که احتمال این واکنش بسیار ضعیف است و این واکنش بیشتر در مورد تشکیل یک پلیمر اشباع شده به توسط حلقوی شدن عملی میباشد.



از طرف دیگر هر چه کمپلکس اسیدی ضعیف تر باشد از دست دادن پروتن و ایجاد زوج یون  $\text{LBH}^+$  آسانتر میگردد. در پلیمریزاسیون استیرن مشاهده شده که زمانیکه قدرت اسیدی شروع

کننده کم میشود نسبت  $\frac{Kt}{Kp}$  افزایش مییابد.

2° از دست دادن پروتن دو مولکولی

در این واکنش یک قبول کننده الکترون دخالت میکند و باینترتیب میتوان موارد پایان حقیقی

را از Transfert های زنجیری تشخیص داد.

پایان حقیقی

حضور عوامل بازی در محیط باعث پایان میشود بعنوان مثال افزودن اترمتیلیک در پلیمریزاسیون

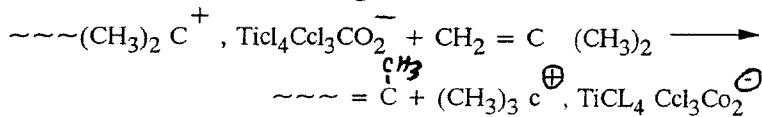
استیرن به توسط  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  باعث نزول درجه پلیمریزاسیون میگردد و به نظر میرسد که

کمپلکس Onium تولید میشود.

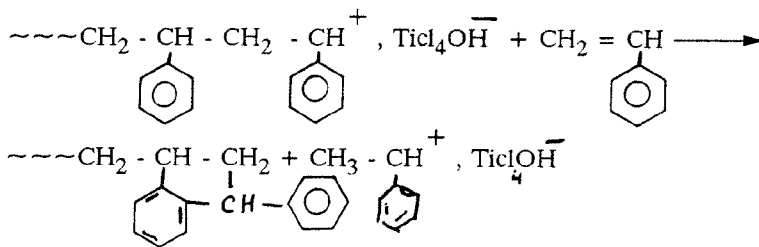
## واکنشهای Transfert

در اغلب مواقع غیاب ناخالصی بازی در محیط واکنشی مونومرها و یا حلال نقش قبول کننده پروتن را بعهده دارند که این عمل همان واکنش Transfert است.

Transfert به مونومر: در پلیمریزاسیون ایزوبوتن علت بوجود آمدن بانددوگانه انتهائی در زنجیر یک مکانیزم Transfert میباشد به عنوان مثال پلیمریزاسیون ایزوبوتن در درجه حرارت پائین (-100) به توسط کمپلکس  $TiCl_4 - CCl_3COOH$  به توسط یک Transfert قطع میشود



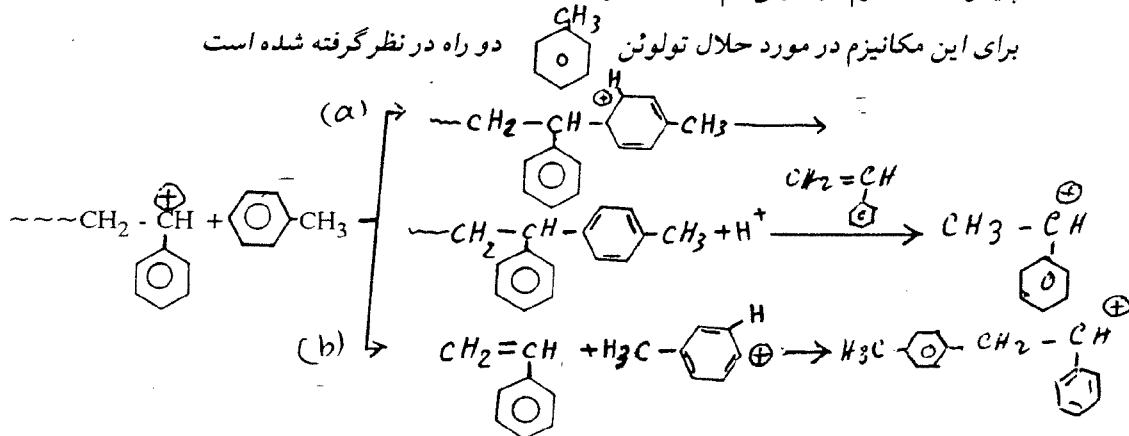
این مکانیزم زمانی که کاتالیزور  $HB F_3 O H^-$  میباشد نیز صحیح است در مونومرهای آروماتیک معمولاً تشکیل بانددوگانه در انتهای زنجیر وجود ندارد و Transfert به مونومر با حلقوی شدن همراه است.



## (2) انتقال به حلال

پلیمریزاسیون کاتیونی به توسط اسیدهای قوی در حلالهای آروماتیک همیشه با تنزل جرم مولکولی همراه است که بعلمت انتقال به حلال میباشد و وجود گروههای انتهائی مربوط به حلال در پلیمرهای با جرم مولکولی کم مشاهده گردیده است.

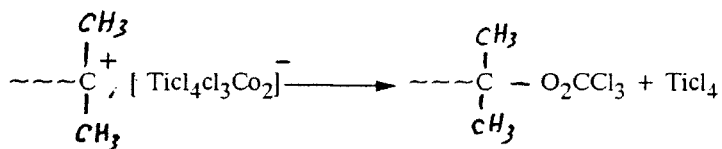
برای این مکانیزم در مورد حلال تولوئن  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  در راه در نظر گرفته شده است



در مورد اول (a) حلال به زنجیر در حال رشد چسبیده و سپس یک پروتن به مونومر انتقال میدهد در مورد دوم (b) یون هیدرور ایجاد شده به مونومر میچسبد و با تشکیل کربوکاتیون پلیمریزاسیون جدیدی را شروع میکند.

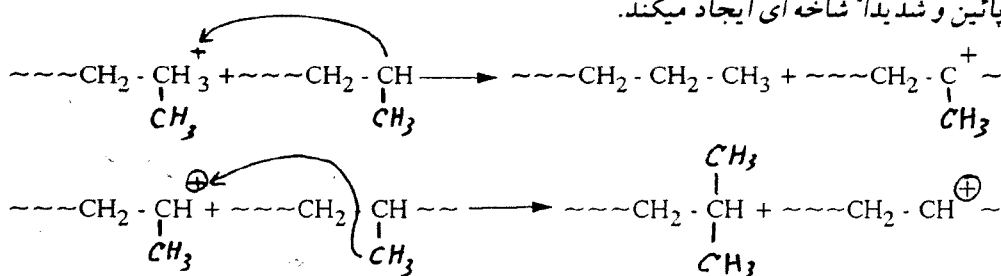
$B(1^\circ)$  بدست آوردن آنیون یک مولکولی

در بسیاری از موارد وجود عوامل کوکاتالیزور در پلیمر ثابت شده است. بعنوان مثال حضور گروههای OH در پلی ایزوبوتن پلیمریزه شده به توسط  $BF_3$  و  $SnCl_4$  ثابت شده و در پلیمریزاسیون این مونومر در سیستم ایزوبوتن  $CCl_3COOH - TiCl_4$  خواهیم داشت



### واکنشهای شاخه ای و ایزومری شدن

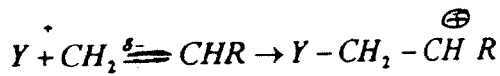
وجود واکنشهای شاخه ای شدن در تعداد زیادی پلیمر تهیه شده از طریق کاتیونی بروشهای مختلف ثابت شده است. بعنوان مثال پلیمریزاسیون کاتیونی پروپیلن Propylene پلیمرهایی با جرم مولکولی پائین و شدیداً شاخه ای ایجاد میکند.



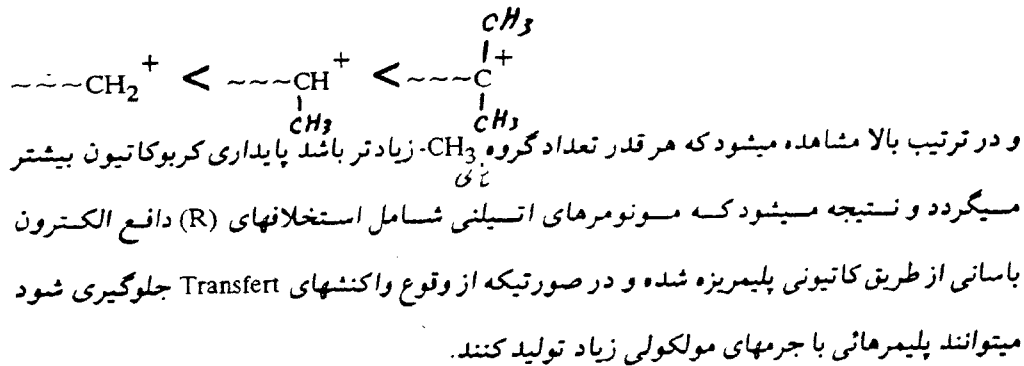
در دو رابطه بالا ثابت شده که احتمال انتقال  $CH_3^+$  از انتقال  $H^-$  زیادتر است

### تأثیر طبیعت مونومرها بر روی فعالیت پلیمریزاسیون کاتیونی

آسانی پلیمریزاسیون کاتیونی یک مونومر بستگی به میل کاتیونی باند دوگانه دارد که چسبیدن پروتونها یا کربوکاتیونها را بر حسب واکنش زیرین مساعد میکند.

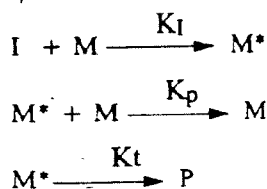


افزایش میل به پروتن بعلت حضور یک گروه (R) دافع الکترون است که بتند دوگانه را به طور منفی پلاریزه میکند و این گروه باعث افزایش همزمان سرعتهای شروع و رشد و در نتیجه سرعت مجموع پلیمریزاسیون میگردد از طرف دیگر وجود گروههای واضح الکترون مانند -CH<sub>3</sub> از مقدار بار مثبت روی کربن مرکزی میکاهد و بار را به اطراف یونها میراند و باعث پایدار شدن یونها میگردد و این اثر میتواند میزان پایداری یون کربونیم های آلیفاتیک زیر را توجیه کند.



### سینتیک پلیمریزاسیون کاتیونیک

بدلیل گوناگونی واکنشهای شروع رشد و پایان امکانات بسیار زیادی برای روابط سینتیک پلیمریزاسیونهای کاتیونی وجود دارد و از بین آنها مهمترینشان را مطالعه میکنیم. دو حالت کاملاً متفاوت را میتوان تشخیص داد حالت اول عبارتست از اینکه مراکز فعال دارای غلظت تقریباً ثابتی باشند و در حالت دوم این ثابت وجود ندارد حال یک واکنش پلیمریزاسیون را در نظر میگیریم.



اگر رابطه زیر برقرار باشد یک حالت ثابت در غلظت مراکز فعال ایجاد میگردد

$$\frac{dM^*}{dt} = v_i - v_t = K_i [I] [M] - K_t [M^*] = 0$$

حال اگر  $K_t$  باندازه کافی بزرگتر از  $K_1$  باشد و غلظت  $[M^*]$  نسبت به  $[M]$  کوچک باشد رابطه بالا ممکن می‌گردد.

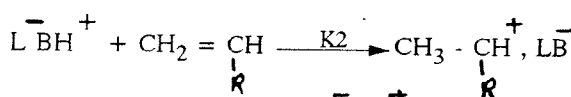
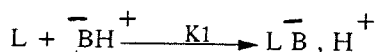
اگر  $[M^*]$  همانطور کوچک باقی بماند دلیل آن است که طول عمر هر یک از مرکز فعال بسیار کمتر از مدت زمان واکنش می‌باشد پس سرعت رشد نسبت به سرعت شروع بزرگتر می‌باشد (مساوی سرعت پایان) Benson نشان داده که برای بوجود آمدن یک حالت پایدار قبل از یک درجه تبدیل  $P$  نسبت  $\frac{V_I}{V_P}$  باید کمتر از  $0.2P$  باشد مثلاً برای مقدار  $P = 0.1$  می‌باید  $V_I < 0.02 V_P$  باشد.

در پلیمریزاسیون رادیکالی همیشه  $K_t \ll K_1$  است زیرا  $E_a \gg E_t$  می‌باشد این وضعیت می‌تواند در پلیمریزاسیون کاتیونی نیز وجود داشته باشد ولی در پلیمریزاسیون کاتیونی  $E_a$  ضعیف تر و  $E_t$  بزرگتر از پلیمریزاسیون رادیکالی می‌باشد و اگر  $K_1 > K_t$  باشد حالت پایدار ایجاد نمیشود و بهمین ترتیب اگر  $V_I > 0.02 V_P$  باشد نیز حالت پایدار ایجاد نمی‌گردد.

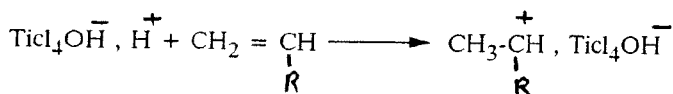
اکنون به شرح پلیمریزاسیون کاتیونی با ایجاد حالت پایدار می‌پردازیم.

در پلیمریزاسیون کاتیونی به ترتیب واکنشهای شروع رشد پایان و انتقال انجام می‌گیرند و پائین دلیل مراکز فعال با مکانیزم های متفاوت تشکیل می‌گردند و این مراکز تا زمانی که به توسط یک واکنش پایان از بین بروند فعال باقی میمانند. دو مرحله را در واکنش شروع میتوان تشخیص داد اول تشکیل کمپلکس فعال و بدنبال آن چسبیدن این کمپلکس روی مونومر که باعث تولید مراکز فعال می‌گردد برای تشکیل کمپلکس فعال احتیاج بیک کوکاتالیزور می‌باشد.

در اسیدهای Lewis (L) این کوکاتالیزور یک اسید Bronsted (BH) می‌باشد.



بعنوان مثال





$$V_I = K_I [L] [BH] [M] \quad (1)$$

و سرعت کلی شروع عبارتست از:

$$K_I = K_1 K_2$$

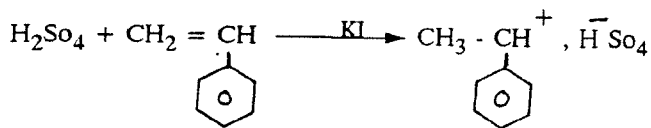
ثابت کلی شروع

در بعضی موارد مونومر میتواند نقش کوکاتالیزور را بعهده بگیرد (پلیمریزاسیون استیرن بتوسط

$\text{SnCl}_4$  در حلال  $\text{CCl}_4$  در این صورت را بطور بالا به شکل زیرین خواهد بود

$$V_I = K_I [L] [M]^2 \quad (2)$$

در موقعیکه شروع کننده اسید پروتونی است احتیاجی به کوکاتالیزور نداریم



و در نتیجه:

$$V_I = K_I [X^+H] [M] \quad (3)$$

در بعضی موارد میزان سرعت پلیمریزاسیون نسبت به غلظت مونومر ما را مجبور میکند که یک

واکنش شروع مستقل از غلظت مونومر را بپذیریم و این امر در زمانی صورت میگیرد که  $K_2 \gg K_1$

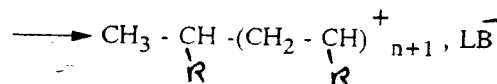
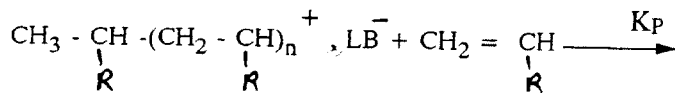
باشد و چون کمپلکس  $\text{H}^+ , \text{LB}^-$  عملاً بلافاصله روی مونومر می چسبند پس سرعت تشکیل مراکز

فعال بتوسط رابطه زیر بدست میاید.

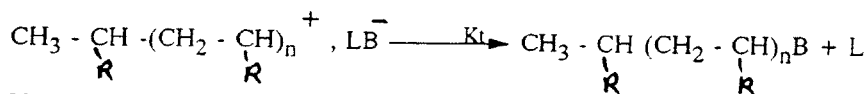
$$V_I = K_I [L] [B^+H^-] \quad (4)$$

و این مطلب در پلیمریزاسیون استیرن به توسط  $\text{SnCl}_4$  در نیتروبنزن صادق میباشد و در تمام موارد

واکنش رشد بصورت زیرین خواهد بود.



واکنش پایان از طرق مختلف صورت میگیرد.



$$V_P = K_P [M] [M_n^+] \quad (5)$$

$$V_t = V_I$$

در حالت پایدار

$$V_t = k_t [M_n^*] = V_I \quad (6)$$

بنابر مقادیر  $V_I$  که در قبل بدست آوردیم (4)، (2)، (1) خواهیم داشت

$$V_P = \frac{K_I K_P}{K_t} [L] [BH] [M] \quad \text{شروع یک مولکولی با استفاده از رابطه}$$

$$V_P = \frac{K_I K_P}{K_t} [L] [BH] [M]^2 \quad \text{شروع دو مولکولی با استفاده از رابطه ۱}$$

$$V_P = \frac{K_I K_P}{K_t} [L] [M]^3 \quad \text{مونومر کوکاتالیزور با استفاده از رابطه ۲}$$

ولی در تمام موارد  $V_I = V_t$  می باشد.

در غیاب انتقال درجه متوسط پلیمریزاسیون عبارتست از:

$$DP_n = \frac{V_p}{V_t} = \frac{K_p}{K_t} [M]$$

واکنشهای 10,7 بطور تجربی نیز تأیید شده اند (پلیمریزاسیون استیرن بتوسط  $SnCl_4$  در

محلول (1/2dichloro ethane) و در تراکلروکربن رابطه ۹ و در نیترو بنزن رابطه ۴ بکار میرود در

مواردی که انتقال به مونومر و حلال وجود دارد رابطه (۱۰) بصورت زیر خواهد بود.

$$DP_n = \frac{V_p}{V_t + V_{tr}} = \frac{K_p [M]}{K_t + K_{trm} [M] + K_{trs} [S]} \quad (11)$$

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{K_t}{K_p} \times \frac{1}{[M]} + \frac{K_{trm}}{K_p} + \frac{K_{trs} [S]}{K_p [M]} \quad (12)$$

در هر حال درجه پلیمریزاسیون مستقل از غلظت کاتالیزور و کوکاتالیزور است و این حالت

اغلب در پلیمریزاسیون کاتیونی مشاهده میگردد.

### پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزورهای کمپلکس فلزات واسطه

پلیمرهائی که به توسط این نوع ترکیبات شروع شده اند را پلیمریزاسیونهای coordination

میگوئیم، زیرا مراکز فعال با مونومر تشکیل یک کمپلکس اشتراکی میدهند و باین طریق در مدت

رشد پلیمر تشکیل ساختمان منظم فضائی مساعد میگردد معذالک تشکیل این نوع کمپلکسهای

coordination در شروع کننده های آنیونی و کاتیونی نیز ممکن میباشد بعنوان مثال پلیمریزاسیون

ایزوپرن توسط حد واسط organolithiens و یا ترهای وینیلک توسط کمپلکس فلوتور بر  $(BF_3)$ .

در این فصل شروع کننده هائی را مطالعه خواهیم نمود که محصول واکنش یک ترکیب فلز واسطه  $TiCl_4$  یک مشتق آلی فلزی  $Al(C_2H_5)_3$  میباشد این ترکیبات را کاتالیزورهای complex مینامیم، زیرا شروع کننده از دو ترکیبی تشکیل شده که بین خود و مونومر تشکیل کمپلکس میدهند این روش بسیار جالب میباشد و تاکنون در تهیه پلیمرهای منظم فضائی نتایج بسیار درخشانی داشته است ترکیبات فلز واسطه رادر اغلب مواقع هالوژنها تشکیل میدهند ولی میتوانند ترکیبات دیگری نظیر الکلاتها نیز باشند برای تولید این ترکیبات میتوان از فلزات واسطه گروههای VI, V, IV جدول تناوبی عناصر مندلیف استفاده نمود ولی فلزات Zirconium, Vanadium, Titane بیشترین مصرف را دارا میباشند ترکیبات آلی فلزی میتوانند مشتق فلزات گروههای I تا IV باشند.

فعالترین این فلزات، فلزات electropositifs با ابعاد کوچک نظیر Li, Be, Al میباشند

زمانیکه هالوژنور فلز با ظرفیت حداکثر باشد فعالیت آنها دوبرابر میگردد مثل  $TiCl_4$  یا  $VCl_4$  که به صورت احیا کننده عمل نموده و فلز با ظرفیت پائین تر ایجاد میکنند (مثلاً تحت شکل  $TiCl_3$ ) از طرف دیگر میتوانند با هالوژنور اخیر تجمع کرده و یک Complex از نوع Coordination تولید نمایند که قسمت فعال کاتالیزور است و میتوان آنها را در پلیمریزاسیون اتیلن در فشار پائین بکاربرد کاتالیزور اصلی از واکنش  $TiCl_4$  بر  $Al(C_2H_5)_3$  بدست آمده بود که رسوبی قهوه‌ای مایل به سیاه است که در آن Ti با ظرفیت  $Ti^{III}$  است که مشتقات آن نامحلول میباشند  $Natta$  شروع کننده های از این نوع را برای پلیمریزاسیون الفینها Olefines مورد استفاده قرار داد و نشان داد که میتوان پلیمرهائی شدیداً منظم فضائی و کریستالی بدست آورد این کشف باعث توسعه بسیار زیاد تحقیقات در این زمینه گردید و بدنبال آن انواع دیگر مونومرها به طریق مشابه پلیمریزه شدند در مورد استثنائی Olefines با امروزه مستقلاً از تری هالوژنورها نظیر  $TiCl_3$  همراه با ترکیب آلی فلزی استفاده مینمایند زیرا درصد پلیمر Atactique تشکیل شده بسیار ناچیز خواهد بود تمام کاتالیزورهای این خانواده را بنام کاتالیزورهای زیگلرنا تا مینامند.

## مشخصات عمومی پلیمریزاسیون توسط کاتالیزورهای Ziegler - Natta

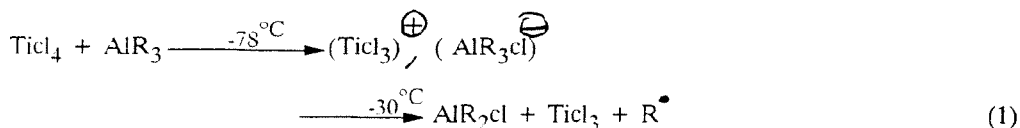
معمولاً این نوع پلیمریزاسیونها در فاز هتروژن انجام میپذیرند و شروع کننده در حلال که معمولاً یک هیدروکربور است نامحلول میباشد از طرف دیگر گاهی اوقات پلیمر نیز در مخلوط رسوب مینماید. کاتالیزورهای نامحلول تنها کاتالیزورهائی هستند که در پلیمریزاسیون مونوالفین ها میتوانند اتیلن را پلیمریزه نموده و پلیمرهای بادانسیته بالا تولید نمایند و کاتالیزورهای محلول دیگر میتوانند بوتادین را در فاز هموژن پلیمریزه نموده و تولید پلی بوتادین Cis 1-4 نمایند.

این پلیمریزاسیونها را میتوان در درجه حرارت عادی انجام داد ولی برای افزایش سرعت در درجات  $50^{\circ}\text{C}$  تا  $80^{\circ}\text{C}$  واکنش را انجام میدهند و در مواردی که مونومرها خیلی فعال باشند درجه حرارت کمتری از درجه حرارت معمولی را بکار میبرند.

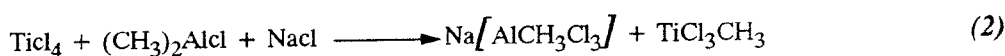
با وجودیکه از فرضیه واکنش رشد رادیکالی دفاع بسیار گردیده ولی اکنون پذیرفته اند که پلیمریزاسیون از نوع یونی میباشد و مکانیزم های بسیار زیادی برای آن پیشنهاد گردیده است. از جای دیگر ممکن است که طبیعت مراکز فعال برای مونومرهای مختلف و همچنین بنا بر نسبت مقدار هالوژنور فلز واسطه و مشتق آلی فلزی یکسان نباشد. معمولاً میپذیرند که نظم فضائی به دلیل تشکیل کمپلکس مونومر با فلز واسطه و ثابت شدن مونومر اتیلن در یک وضعیت معین است (فلز واسطه در قشر خارجی خود دارای اربیتالهایی است که آماده اند پیوندهای اضافی ایجاد نمایند). قبل از هر چیز به مطالعه واکنشهایی میپردازیم که بین دو ماده تشکیل دهنده شروع کننده ایجاد میگردند.

### ساختمان کاتالیزورها

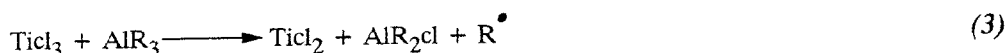
اغلب تحقیقات بر روی واکنشهای هالوژنورهای Titan بخصوص بر روی مشتقات آلی آلومینیم و روی انجام گردیده است. زمانیکه  $\text{TiCl}_4$  را با  $\text{AlR}_3$  در  $70^{\circ}\text{C}$  - ترکیب می نمائیم کمپلکس ناپایدار یونی قرمز رنگی در درجه حرارت بالاتر تشکیل میگردد.



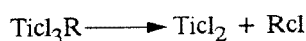
در مورد یکه R یک گروه اتیل باشد گاز اتان، اتیلن، بوتان و کمی پلی اتیلن تولید مینماید در توجیه مکانیزم این واکنش پیشنهاد شده که در موقع واکنش یک مشتق حد واسطه آلی تیتان با فرمول  $TiCl_3R$  ایجاد میگردد. البته در موقعیکه یک گروه اتیل باشد این ترکیب پایدار نبوده و نمیتوان آنرا از سایر ترکیبات جدا نمود. ولی موفق شده اند که  $TiCl_3CH_3$  را که خیلی پایدارتر است به توسط یک واکنش نزدیک تهیه نمایند.



واکنش (1) در حضور مقدار اضافی  $TiCl_4$  انجام میپذیرد و اگر مقدار اضافی  $AlR_3$  داشته باشیم میتواند مجدداً  $TiCl_3$  را به  $TiCl_2$  احیا نماید.

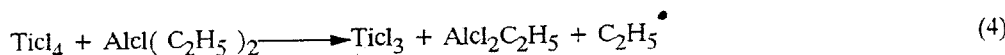


دی کلرورتیتان بنا بر واکنش زیر نیز میتواند تشکیل شود:



زیرا کمی  $RCl$  نیز بدست میاید.

کلورهای dialcylaluminiums تشکیل شده بنا بر رابطه (1)  $TiCl_3$  را احیا نمیکند ولی میتوانند بنا بر واکنش زیرین  $TiCl_4$  را احیا نمایند

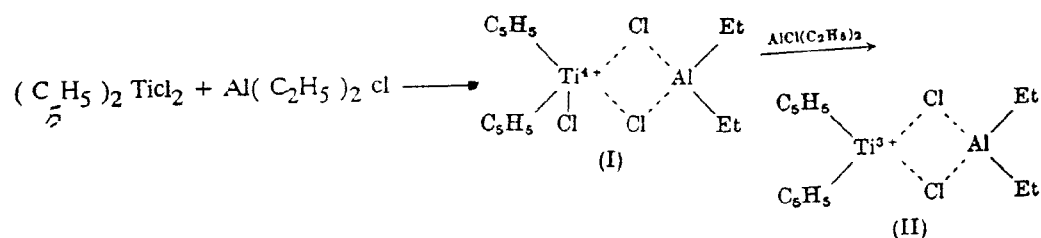


از طرف دیگر آنها را به جای  $AlR_3$  به فراوانی بکار میبرند آتشگیری آنها در مجاورت هوا کمتر است و در پلیمریزاسیون پروپیلن Stereospecificite بهتری را ارائه میدهد در فرمول (3) هر چقدر مقدار  $AlR_3$  افزایش یابد میزان دی کلرورتیتان نیز بهمان اندازه زیادتر میگردد ولی افراد مختلف تخمینهای گوناگونی ارائه داده اند برای نسبت  $\frac{Al}{Ti} \leq 1$  دی کلرور تشکیل نخواهد شد.

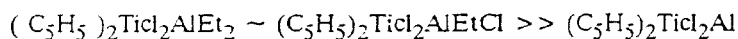
تجزیه محصولات واکنش بسیار مشکل است زیرا Alcylaluminiums ها و کلورهای Alcylaluminiums با هالوژنورهای تیتان تشکیل کمپلکس <sup>نامحلول</sup> داده اند و نمیتوان آنها را حتی با شستشوی مکرر با هیدروکربورها کاملاً جدا نمود. شستشوی با ترکیبات قطبی (نظیر اترها) میتوانند آنها را استخراج نمایند ولی مسلماً خواص کاتالیستی رسوب را تغییر میدهد ممکن نیست که بطریق دقیق ترکیب کاتالیزورهای نامحلول را مشخص کرد و این مسئله باعث میشود که تفسیر مکانیزم

واکنش مشکل شود. امروزه توانسته اند کاتالیزورهای محلولی از همین خانواده بدست آورند که این کاتالیزورها پلیمرهای Steroreguliars تولید نمیکنند در حالیکه خیلی خوب اتیلن را پلیمریزه مینمایند. به نظر میرسد که در این مورد یک فاز متبلور از هالوژنورهای فلزات واسطه یا ظرفیت ۲ یا ۳ برای Stereospecificite ضروری باشد.

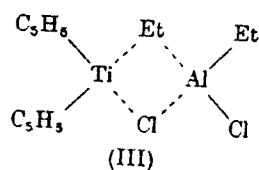
یکی از این کاتالیزورهای محلول که از واکنش dichlorure de bis(cyclopentadienyl) titane با chlorure diethyl aluminium بدست آمده است، یک کمپلکس افزایشی تشکیل میدهد و  $Ti^{4+}$  را با خود محبوس مینماید که بدنبال آن توسط مقدار اضافی  $AlEt_2Cl$  و  $AlEt_3$  احیاء میشود و یک کمپلکس ۳ ظرفیتی ایجاد مینماید.



کاتالیزورهای مشابه دیگری از همین خانواده تهیه کرده اند که فعالیت کاتالیستی آنها برای پلیمریزاسیون اتیلن به ترتیب زیر کاهش می یابد.



این مسئله فرضیه ای را که گفته است مراکز فعال نتیجه حضور گروههای آلی وابسته به توسط ظرفیتهای جزئی میباشند را تأیید می نمایند، شکل فعال II بالا بصورت III خواهد بود.



### مکانیزم های عمومی پلیمریزاسیون توسط کاتالیزورهای کمپلکس

شروع و رشد

تاکنون مکانیزم معتبری برای هیچیک از موارد پلیمریزاسیون از این نوع تأیید نگردیده است. از طرف دیگر معلوم گردیده که یک مکانیزم واحد وجود نداشته بلکه تعداد زیادی مکانیزم

وجود دارد که بر طبیعت کاتالیزور و همچنین مونومر وابسته اند. بعضی از انواع کاتالیزور با نوعی از مونومر ها میتوانند از طریق یک مکانیزم آنیونی عمل نمایند و با نوعی دیگر از طریق یک مکانیزم کاتیونی فرایندهای بیشماری را در این مورد پیشنهاد کرده اند ولی اغلب آنها به چهار تصویر اصلی وابسته میباشند که هر کدام مربوط به موادی است که در مخلوط کمپلکس شناسائی شده اند:

(۱) پلیمریزاسیون رادیکالی شروع شده توسط رادیکالهای  $R^\circ$

(۲) پلیمریزاسیون آنیونی، که زنجیر در حال رشد به اتم آلومینیم متصل است.

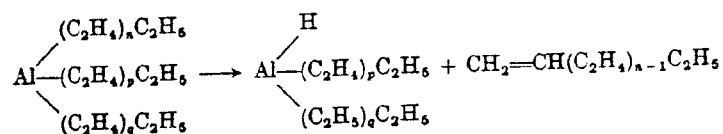
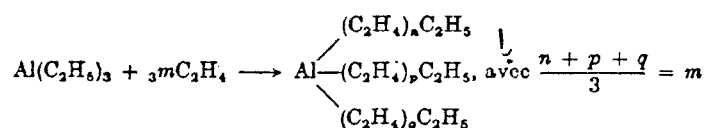
(۳) پلیمریزاسیون آنیونی که زنجیر در حال رشد به اتم تیتان متصل است.

(۴) پلیمریزاسیون کاتیونی.

#### (۱) پلیمریزاسیون رادیکالی

ترکیب آلی تیتان از نوع  $TiCl_3R$  تجزیه شده و به  $TiCl_3$  و رادیکال  $R^\circ$  تبدیل میشود که رادیکال در سطح  $TiCl_3$  به صورت جذب شده باقی میماند و به دنبال آن پلیمریزاسیون مونومر را شروع مینماید و مولکولها در سطح کاتالیزور هتروژن آرایش میگیرند و  $Ste. eo\text{specificite}$  باین طریق توجیه میگردد و با استفاده از این مکانیزم توانسته اند نشان دهند که *triisopropylate de phenyltitan* یک شروع کننده رادیکالی پلیمریزاسیون (غیر منظم فضائی) استیرن میباشد معذالک آزمایشات دیگری که انجام شده در رد این فرضیه میباشند بعنوان مثال واکنشهای پایان از طریق برخورد مراکز فعال صورت نمیگیرد و استفاده از حلالهایی که بعنوان عوامل بسیار شدید *Transfert* شناخته شده اند باعث کاهش جرم مولکولی نمیگردند معذالک ممکن است از این واکنشها در مواردیکه رادیکالها متصل به سطح کاتالیزور میباشند جلوگیری شود. یک اتم فلزی شامل یک الکترون میتواند یک مولکول مونومر را تثبیت نموده و یک اتصال آلی فلزی تشکیل دهد که در یک انتهایش یک بانده مضاعف در طرف دیگرش یک الکترون باشد (تشکیل یون رادیکال) این رادیکال آزاد نبوده و بلکه به سطح کاتالیزور متصل است و لی قادر است که مولکول مونومر دیگری را که قبلاً به توسط این سطح جذب شده تثبیت نماید. در واکنش رادیکال بر روی سطح کاتالیزور جابجا خواهد گردید.

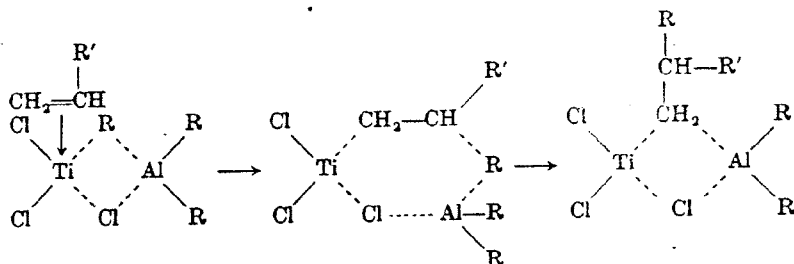
۲) پلیمریزاسیون آنیونی زنجیر در حال رشد متصل به aluminium این مکانیزم را میتوان بعنوان مکانیزم عمومی پلیمریزاسیون اتیلن در زمانی که فقط Acoylaluminium بکاربرده شده معرفی نمود در مورد اخیر که توسط Ziegler مورد مطالعه قرار گرفته است، اتیلن بین مولکول آلومینیم و گروههای alcoyles نفوذ می نماید ولی جرمهای مولکولی Oligomers های تشکیل شده ضعیف بوده و به دنبال واکنشهای پایان مهم واکنش به طرف تشکیل هیدروکربور آلومینیم سوق داده میشود.



واکنش افزایشی (۵) زمانی انجام میشود که شرایط ۱۰۰ اتمسفر فشار و درجه حرارت ۱۰۰°C داشته باشیم و سرعت تثبیت اتیلن متناسب با جذر غلظت  $\text{AlR}_3$  میباشد و نشان میدهد که تنها  $\text{AlR}_3$  آزاد غیر مجتمع در واکنش فعال میباشد و به نظر میرسد که دی مرها غیر فعال باشند در مورد مکانیزم شروع کاتالیزورهای کمپلکس فرض بر این است که مونومر با تیتان از طریق Coordination واکنش را شروع مینماید و بدنبال آن یک جابجائی (Reangement) انجام گردیده و یک کمپلکس جدید آلی فلزی که در آن زنجیر در حال رشد همواره متصل به آلومینیم است ایجاد میگردد. در این مورد میتوان گفت که واکنش شروع مشابه یک حمله کاتیونی باند مضاعف به توسط تیتان بوده و رشد از نوع آنیونی است زیرا زنجیر در حال رشد به آلومینیم متصل است و بعنوان مثال تصویر زیر یک



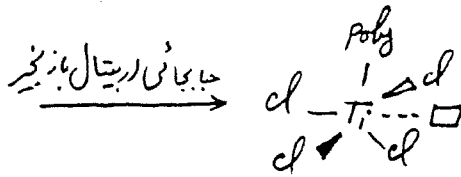
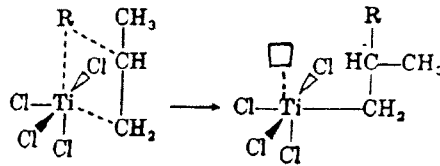
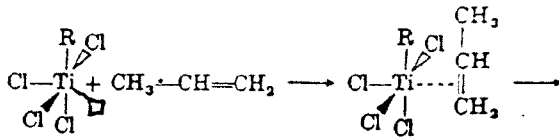
کمپلکس بی متالیک را نشان می‌دهد که در آن اتصالات بصورت اشتراکی جزئی می‌باشند.



### ۳) پلیمریزاسیون آنیونی زنجیر در حال رشد متصل به تیتان

مهمترین دلیل در تأیید فرضیه اتصال به زنجیر در حال رشد به تیتان به جای آلومینیم بر پایه مطالعات روی کوپلیمریزاسیون ethylene , Propylene بنا شده زمانیکه طبیعت ترکیب آلی فلزی را تغییر می‌دهیم ( $AlR_3$  ,  $ZnR_2$  ,  $CH_3TiCl_3$ ) در حالیکه فقط از یک نوع مشتق فلز واسطه  $TiCl_4$  یا  $VCl_4$  استفاده نمائیم نسبت های فعالیت مونومرها یکسان باقی میماند در صورتیکه اگر طبیعت ترکیب فلز واسطه را تغییر دهیم ( $TiCl_4$  ,  $VCl_4$  ,  $VOCl_3$  ,  $ZnCl_2$ ) ولی ترکیب آلی فلزی را ثابت نگهداریم نسبت های فعالیت Reactivity Ratio تغییر مینماید. این نتایج نشان می‌دهد که فلز واسطه نقش اصلی را در این مورد به عهده دارد بنابراین مکانیزم پیشنهادی  $alcoylaluminum$  ,  $Coll$  و  $Cosses$  مستقیماً دخالت نموده و تنها برای تخریب ناخالصی ها و تشکیل مجدد مراکز فعال از نوع  $alcoyltitan$  دخالت مینماید پلیمریزاسیون در سطح تری کلرورتیتان روی یک اتم تیتان که یک گروه Cl آن توسط یک گروه  $alcoyle$  جانشین شده و دارای

اریتال خالی است انجام می‌گردد.



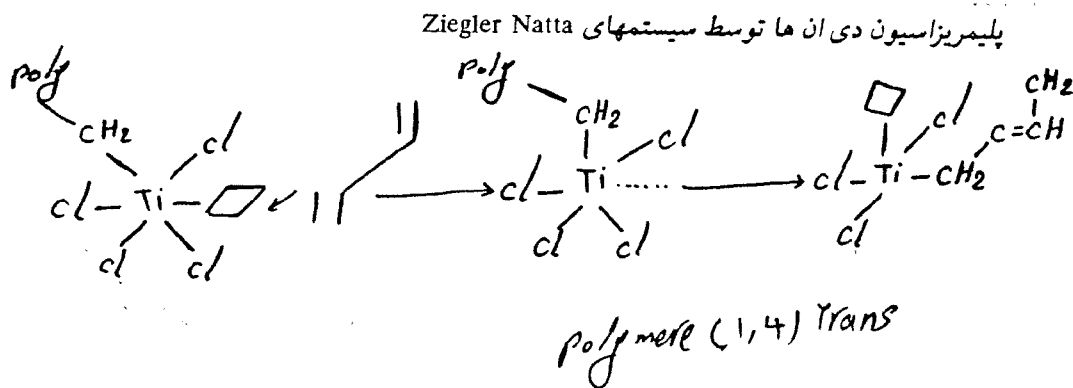
در ابتدا یک اتصال Ti-بین‌الین و تیتان تشکیل می‌گردد که با تشکیل این اتصال، اتصالات Ti-poly ضعیف شده و این مسئله باعث مهاجرت پیمر می‌گردد یک alcoxyltitane جدید تشکیل می‌گردد ولی به علت پایداری جای خود را با اریتال خالی تعویض نموده و به حالت پدیدار اولیه برمیگردد در حالیکه یک واحد مونومریان افزوده گردیده است تکرار این عمل رشد پلیمریزاسیون isotactique می‌باشد.

#### (۴) پلیمریزاسیون کاتیونی

پلیمریزاسیون مونومرهای دارای گروه‌های دافع شدید الکترون که براحتی از طریق کاتیونی پلیمریزه می‌گردند بنا بر یک مکانیزم کاتیونی توسط کاتالیزورهای کمپلکس انجام می‌گردد به عنوان مثال پلیمریزاسیون Stereospecific برای رینیک که با استفاده از کاتالیزورهای کمپلکس

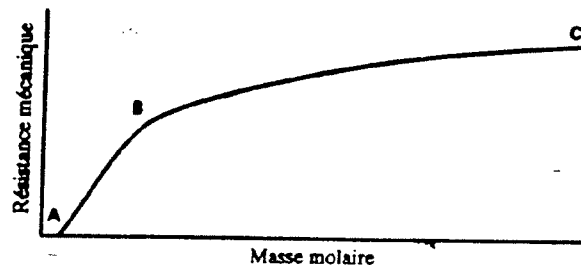
محلول انجام پذیرفته در نظر میگیریم (که میتوانیم با استفاده از بعضی کاتالیزورهای کاتیونی کلاسیک نظیر  $\text{Li}^+$  eterate de fluorure de Bore<sup>Ti</sup> آنها را پلیمریزه نمائیم) پلیمریزاسیون اترایزوبوتیل وینیلیک به کمک کاتالیزورهای محلولی نظیر  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2\text{AlCl}_2$  و یا نامحلول نظیر  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_4$  به انجام رسیده ولی پلیمرهای کریستالی فقط در درجات حرارت پائین مثلاً  $-78^\circ\text{C}$  تشکیل گردیده اند لازم به اشاره است که در این شرایط کاتالیزور  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 + \text{TiCl}_3$  که مورد الفینها بسیار فعال است هیچگونه پلیمری نمی دهد این مسئله نشان میدهد که مکانیزم واکنش احتمالاً اختلاف بسیار زیادی با مکانیزم پلیمریزاسیون Olefines ها دارد.

از جای دیگر کلرورهای  $\text{AlCl}_2\text{C}_2\text{H}_5$  ,  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  نیز در دماهای پائین تولید پلیمرهای کریستالی می کنند و ممکن است مکانیزم مشابه ای با کاتالیزورهای بالا در جریان باشد.



## وزن ملکولی:

وزن ملکولی یک پلیمر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا می کند. جالب و مفید بودن خواص مکانیکی که منحصرآ مربوط به مواد پلیمری است، نتیجه وزن ملکولی بسیار بالای آنهاست. مهمترین خواص مکانیکی یک پلیمر به وزن ملکولی وابسته است و به میزان قابل توجهی با آن تغییر می کند، همچنان که در شکل ۱-۳ دیده می شود. معمولآ یک حداقل وزن ملکولی (A) در حد هزار و یا بیشتر جهت به دست آوردن استحکام مکانیکی قابل توجه در پلیمر لازم است. در بالاتر از (A) - استحکام خیلی سریع با افزایش وزن ملکولی زیاد شده تا اینکه به نقطه بحرانی (B) می رسد. در بالاتر از (B) استحکام مکانیکی خیلی کند افزایش می یابد و در نهایت به یک میزان حدی می رسد (C). نقطه بحرانی عموماً مطابق با، حداقل وزن ملکولی است که طی آن استحکام پلیمر به یک میزان قابل استفاده و مفید می رسد. در اکثر کاربردهای عملی پلیمرها لزوم وزن ملکولی بالاتر جهت دستیابی به استحکام بالاتر امری ضروری است. حداقل وزن ملکولی مفید (B) معمولآ حدود ۵۰۰۰ تا ۱۰،۰۰۰ می باشد که برای پلیمرهای گوناگون متفاوت است. مقادیر وزن مولکولی در (الف) و (ج) نیز برای پلیمرهای گوناگون یکسان نیست. نمودار ۱-۳، با کاهش در میزان نیروهای بین ملکولی عموماً به سمت راست جا به جا می شود. زنجیرهای پلیمری با نیروهای بین مولکولی قویتر، برای مثال، پلی آمیدها و پلی استرها، نسبت به پلیمرهای حاوی نیروهای بین مولکولی ضعیفتر، نظیر پلی اتیلن، در وزنه‌های مولکولی پایینتر استحکام کافی جهت مفید واقع شدن را به دست می آورند.



شکل ۱-۳ وابستگی استحکام مکانیکی به وزن مولکولی پلیمر

خواص دیگری غیر از استحکام نیز شدیداً تحت تاثیر وزن مولکولی قرار می گیرند. ولی رابطه کمی این خواص با وزن مولکولی متفاوت است. خواص مختلف پلیمرها، معمولاً دروزنهای مولکولی مختلف به مقادیر بهینه شان میرسند. علاوه براین، بعضی از خواص با افزایش وزن مولکولی به یک ارزش حداکثر رسیده، سپس با افزایش بیشتر وزن مولکولی کاهش می یابند. مثالی از این مورد، قابلیت فرایند و شکل دادن پلیمرها به صورت قطعات قابل استفاده ( مثل، فیلم، ورقه، لوله، لیف) است. قابلیت شکل پذیری پلیمرها بعد از یک وزن مولکولی معین به علت افزایش گرانیروی و مشکل شدن جریان مذاب، شروع به کاهش می کند. بدین ترتیب، دیدگاه عملی پلیمر مستلزم پیشرفت فرایند تا رسیدن به یک حد مطلوب از وزن مولکولی است. این وزن جهت رسیدن به مقاومت مورد نیاز در یک کاربرد خاص، بدون تغییر و تبدیل در دیگر خواص باید به حد کافی بالا باشد. سنتز یک پلیمر با وزن مولکولی تا حد امکان بالا، لزوماً هدف پلیمر نیست و به جای آن اغلب رسیدن به یک وزن مولکولی بالا ولی در حد مطلوب مد نظر است. سودمندی پلیمر به شدت تنزل خواهد کرد مگر آنکه فرایند رابنوان جهت حصول وزن مولکولی مشخص به انجام رسانند. کنترل وزن مولکولی جهت کاربردهای عملی یک فرایند پلیمر از موارد بسیار اساسی است.

هنگامی که صحبت از وزن مولکولی یک پلیمر می شود، برداشتی کاملاً متفاوت با آنچه که برای ترکیبات کوچک اندازه اعمال می شود، خواهیم داشت. تفاوت پلیمرها با این ترکیبات کوچک اندازه در پلی دیسپرسیته و ناهمگنی وزن مولکولی آنهاست. حتی اگر سنتز یک پلیمر جدای از هر گونه آلودگی و ناخالصی باشد، هنوز هم یک ماده خالص آن چنان که به طور معمول مورد نظر است، محسوب نمی شود. پلیمرها در خالصترین شکل خود مخلوطی از مولکولها با وزنهای مولکولی مختلف هستند. دلیل پلی دیسپرسیته پلیمرها، ناشی از تغییرات آماری موجود در فرایند پلیمر می باشد. پس هنگامی که از وزن مولکولی یک پلیمر صحبت می شود، در واقع وزن مولکولی متوسط در نظر گرفته می شود. با این وجود، استفاده از وزن مولکولی متوسط و توزیع دقیق وزنهای مولکولی مختلف در یک پلیمر به منظور شناسایی کامل آن، امری ضروری است. کنترل

وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی اغلب جهت حصول و بهبود خواص فیزیکی مورد نیاز در یک محصول پلیمری لازم است.

روشهای مختلفی برای اندازه گیری تجربی وزن مولکولی متوسط یک نمونه پلیمری در دست است. در این روشها، اصول بر روی خواص جمعی چون پراکندگی نور، گرانروی، مرکز گریزی سریع و ته نشینی استوار است [ ۶-۸ ]. روشهای متفاوت، وزنهاى مولکولى متوسط مشابهی را حاصل نمى نمایند. علت تفاوت در وزنهاى مولکولى متوسط این است که خواص اندازه گیری شده به طور متفاوت در جهت مولکولهای پلیمر با اندازه های مختلف متمایل می شوند. در برخی روشها، تمایل به سمت مولکولهای بزرگتر و در برخی دیگر به سمت مولکولهای کوچکتر است. نتیجه این است که وزنهاى مولکولى متوسط به دست آمده، در جهت مولکولهای با اندازه بزرگ یا کوچک قرار خواهند گرفت. از مهمترین وزنهاى مولکولى متوسط که تعیین شده اند، موارد زیر را می توان نام برد.

۱ وزن مولکولی متوسط عددی  $\bar{M}_n$  که با اندازه گیری خواص جمعی چون نزول نقطه انجماد (سرمانمایى)، صعود نقطه جوش ( غلیان سنجی ) ، فشار اسمزی و کاهش فشار بخار تعیین می شود.  $\bar{M}_n$  به عنوان وزن کلی w تمام ملکولهای موجود در نمونه پلیمر، تقسیم بر تعداد کل مولهای حاضر تعریف میشود. بنابراین وزن مولکولی متوسط عددی به صورت زیر بیان میشود.

$$\bar{M}_n = \frac{W}{\sum N_x} = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (15-1)$$

علامت جمع ( $\sum$ ) تمامی مولکولهای پلیمر با اندازه های مختلف از  $x = 1$  تا  $x = \infty$  را در بر می گیرد و

$N_x$  تعداد مولهایی است که وزن آنها  $M_x$  می باشد. معادله ۱-۱۵ به صورت زیر هم نوشته می شود.

$$\bar{M}_n = \sum N_x M_x \quad (16-1)$$

که در آن  $N_x$  کسر مولی ( یا کسر عددی ) مولکولهایی با اندازه  $M_x$

۱ وزن مولکولی متوسط وزنی  $\bar{M}_n$ ، که با استفاده از روش اندازه گیری پراکندگی نور تعیین می شود، طبق تعریف عبارت است از :

$$\bar{M}_x = \sum w_x M_x \quad (17-1)$$

که در آن  $w_x$  جزء وزنی مولکولهایی است که وزن آنها  $M_x$  است،  $M_w$  را می توان به صورت دیگری هم تعریف کرد.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum c_x M_x}{\sum c_x} = \frac{\sum c_x M_x}{c} = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (18-1)$$

که در آن  $c_x$  غلظت وزنی مولکولهای  $M_x$  و  $c$  غلظت وزنی کلی، تمامی مولکولهای پلیمر است، روابط زیر را هم میتوان نوشت :

$$w_x = \frac{c_x}{c} \quad (19-1)$$

$$c_x = N_x M_x \quad (20-1)$$

$$c = \sum c_x = \sum N_x M_x \quad (21-1)$$

۱ وزن مولکولی متوسط گرانیوی  $\bar{M}_v$  از طریق اندازه گیری گرانیوی به دست می آید و به صورت زیر تعریف میشود.

$$\bar{M}_v = [\sum w_x M_x^a]^{1/a} = \left[ \frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (22-1)$$

که در آن  $a$  یک ثابت است. وقتی  $a$  برابر یک باشد مقادیر وزن مولکولی متوسط وزنی و گرانیوی یکسان خواهند بود. ولی از آنجا که مقدار  $a$  معمولاً بین ۰/۵ تا ۰/۹ تغییر می کند، مقدار  $\bar{M}_n$  همیشه کمتر از  $\bar{M}_w$  خواهد بود.

جهت شناسائی منطقی یک نمونه پلیمر معمولاً به بیش از یک وزن مولکولی متوسط احتیاج است.

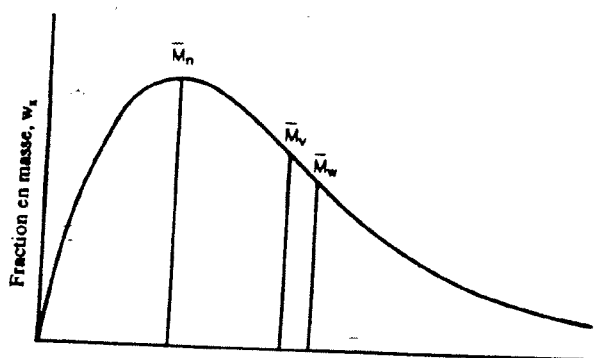
ولی در ارتباط با یک محصول ( ماده ای که از مولکولهایی با وزنها ی مولکولی یکسان تشکیل شده باشد)

نیازی به این کار نیست، و برای هر سه مورد، وزن مولکولی یکسان است. اما وضعیت برای پلیمری که هر سه وزن مولکولی در آن متفاوت می باشد پیچیده تر است. و این در صورتی است که مقدار  $a$  در رابطه ۱-۲۲ کمتر از واحد باشد، که معمولاً این حالت برقرار است. توجه دقیق در معادلات ۱ - ۱۵ تا ۱-۲۲ نشان می دهد که وزنهای مولکولی متوسط عددی، گرانی و وزنی با همین ترتیب، به طور تصاعدی در جهت کسرهای وزنهای مولکولی بالاتر در یک نمونه پلیمر متمایل میشوند. برای یک پلیمر پلی دیسپرس

$$\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$$

با گسترده شدن توزیع وزن مولکولی، اختلاف بین مقادیر وزنهای مولکولی متوسط افزایش خواهد یافت. برای یک نمونه پلیمر توزیع وزن مولکولی با آنچه که در شکل ۱-۴ دیده میشود، مطابقت دارد. موقعیتهای تقریبی وزنهای مولکولی متوسط مختلف بر روی این منحنی توزیع نشان داده شده است.

جهت اکثر مقاصد عملی، معمولاً اندازه گیری  $\bar{M}_n$  و یکی از مقادیر  $\bar{M}_w$  یا  $\bar{M}_v$  برای تشخیص وزن مولکولی یک نمونه پلیمر لازم است. از آنجا که دو مقدار  $\bar{M}_w$  و  $\bar{M}_v$  معمولاً خیلی نزدیک به هم هستند (در حدود ۱۰ - ۲۰٪) از  $\bar{M}_v$  عموماً به عنوان یک تقریب نزدیک به  $\bar{M}_w$  استفاده میشود. بدین ترتیب در بیشتر موارد علاقمند به مقادیر  $\bar{M}_w, \bar{M}_n$  در یک نمونه پلیمر هستیم. در جهت کسرهای با مقادیر پایینتر وزن مولکولی، در حالی که  $\bar{M}_w$



شکل ۱-۴ توزیع وزنهای مولکولی در یک نمونه پلیمر



به سمت کسرهای با مقادیر وزن مولکولی بالاتر متمایل است. نسبت دو مقدار وزن مولکولی متوسط  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  به پهنای منحنی توزیع بستگی دارد (شکل ۱-۴)، کمیت اخیر اغلب جهت سنجش پلی دیسپرسیته در یک پلیمر مفید است. مقدار  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  برای یک پلیمر کاملاً مونودیسپرس برابر یک است. این نسبت برای تمامی پلیمرها، بیش از یک می باشد و با افزایش میزان پلی دیسپرسیته افزایش می یابد.

مشخص نمودن یک پلیمر تنها توسط  $\bar{M}_n$  و بدون توجه به پلی دیسپرسیته بی نهایت اشتباه آمیز است چراکه اغلب خواص پلیمرها همچون استحکام و گرانیوی مذاب، اساساً با اندازه وزن مولکولهای سازنده توده پلیمر معین میشوند. خواص پلیمرها بیشتر به مولکولهای بزرگ موجود در یک نمونه پلیمر وابسته میباشند تا کوچکترها. بعنوان مثال مخلوطی فرضی از یک پلیمر را در نظر بگیرید که شامل ۹۵٪ وزنی مولکولهای با وزن مولکولی ۱۰/۰۰۰ و ۵٪ از مولکولهای با وزن مولکولی ۱۰۰ می باشد (کسرهای با وزن مولکولی پایین می تواند مونومر، پلیمر با وزن مولکولی کم یا ناخالصی باشند). برای  $\bar{M}_n$  و  $\bar{M}_w$  طبق معادلات ۱-۱۵ و ۱-۱۷ به ترتیب مقادیر ۱۶۸۰ و ۹۵۰۵ را به دست می آوریم. استفاده از مقدار ۱۶۸۰ مربوط به  $\bar{M}_n$ ، خواص این پلیمر را به طور نادرستی بیان خواهد نمود. اساساً خواص این پلیمر با مولکولهای با وزن مولکولی ۱۰۰۰۰ که ۹۵٪ وزن مخلوط را تشکیل می دهند تعیین میشود. وزن مولکولی متوسط وزنی، شاخص بهتری جهت خواص مورد انتظار در یک پلیمر است. مقدار  $\bar{M}_n$  تنها در جهت تعیین میزان پلی دیسپرسیته در یک نمونه پلیمر با اندازه گیری نسبت  $\bar{M}_w / \bar{M}_n$  مفید خواهد بود.

علاوه بر وزنهاى مولکولى متوسط مختلف در یک نمونه پلیمر شناخت توزیع دقیق وزنهاى مولکولى مطلوب و ضروری است. همانطور که قبلاً اشاره شد، معمولاً گستره ای از وزن مولکولی برای یک پلیمر وجود دارد که در آن خاصیت مشخصی از پلیمر جهت کاربردی خاص، بهینه میشود. حال اگر نمونه پلیمر، بیشترین درصد مولکولهایش در آن گستره واقع شده باشد، پلیمر مقدار بهینه خاصیت مورد نظر را خواهد داشت. از آنجا که نمونه های پلیمر با وزنهاى مولکولى متوسط مشابه، ممکن است از توزیع وزن مولکولى متفاوتی برخوردار باشند، اطلاعات مربوط به توزیع، انتخاب مناسب تری از یک پلیمر جهت عملکرد بهینه به دست می دهد. به

منظور تعیین توزیع وزن مولکولی در یک نمونه پلیمر از روشهای گوناگون و متنوع جزیه جز کردن استفاده میشود. روش های استخراج جزیه جز رسوب دادن جزیه جز و کروماتوگرافی ژل تراوا ( ۶ و ۹ ) اساساً بر پایه جزیه جز کردن یک نمونه پلیمر با استفاده از خواصی چون انحلال پذیری و نفوذ پذیری که با وزن مولکولی تغییر می کند استوار است.

