



# آزمایشگاه شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون

تالیف:

دکتر شهریار پاشایی<sup>۱</sup>  
مهندس سلیمان حسین زاده<sup>۲</sup>  
مهندس عاطفه علی مددی<sup>۳</sup>



انتشارات سخنوران

۱۳۹۴

- 
- ۱- هیأت علمی دانشگاه پیام نور ارومیه
  - ۲- هیأت علمی دانشگاه پیام نور ارومیه
  - ۳- کارشناس آزمایشگاه دانشکده مهندسی پلیمر دانشگاه صنعتی امیرکبیر

سرشناسه	: پاشایی، شهریار، ۱۳۵۳-
عنوان و نام پدیدآور	: آزمایشگاه شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون
مشخصات نشر	: تهران : سخنوران ، ۱۳۹۴.
مشخصات ظاهری	: ۹۷ ص.
شابک	: ۹۷۸-۶۰۰-۳۸۳-۰۹۳-۶
وضعیت فهرست نویسی	: فیپای مختصر
یادداشت	: فهرست نویسی کامل این اثر در نشانی: <a href="http://opac.nlai.ir">http://opac.nlai.ir</a> قابل دسترسی است.
شناسه افزوده	: حسین زاده، سلیمان، ۱۳۶۵-
شناسه افزوده	: علی مددی، عاطفه، ۱۳۶۱-
شماره کتابشناسی ملی	: ۳۸۰۴۶۵۲

کارگر شمالی، بعد از ادوارد براون، شماره ۱۴۰۷، طبقه اول

تلفن: ۶۶۴۷۶۳۰۶ - ۰۹۱۹۳۶۱۶۶۱۳

www.chapketab.ir - ۰۹۱۸۳۷۷۵۳۳۴

عنوان کتاب..... آزمایشگاه شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون

مؤلف..... شهریار پاشایی، سلیمان حسین زاده، عاطفه علی مددی

صفحه آرا..... زهرا اسفندیاری

ناشر..... سخنوران

شمارگان..... ۱۰۰۰ نسخه

نوبت چاپ..... اول ۱۳۹۴

قیمت..... ۵۰۰۰ تومان

ISBN: ۹۷۸-۶۰۰-۳۸۳-۰۹۳-۶



آزمایشگاه  
شیمی سینتیک و  
پلیمریزاسیون پلیمرها

تالیف:

دکتر شهریار پاشایی ( هیات علمی دانشگاه پیام نور ارومیه )  
مهندس سلیمان حسین زاده ( هیات علمی دانشگاه پیام نور ارومیه )  
مهندس عاطفه علی مددی ( کارشناس آزمایشگاه دانشکده مهندسی پلیمر  
دانشگاه صنعتی امیرکبیر )



انتشارات سخنوران

۱۳۹۴



## فهرست مطالب

پیشگفتار.....	۵
فصل اول: نکات ایمنی در آزمایشگاه .....	۷
مخاطرات فیزیکی .....	۷
مواد قابل اشتعال .....	۷
مواد خوردنده .....	۹
مواد اکسیدکننده .....	۹
مواد واکنش پذیر با آب .....	۱۰
مواد آتشگیر (Pyrophoric Materials) .....	۱۱
موادی که تولید پراکسید می کنند .....	۱۳
مایعات و گازهای سرمازا (Cryogenic) .....	۱۵
مواد منفجر شونده .....	۱۶
سموم «poisons» .....	۱۶
فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاهی .....	۱۹
فصل سوم: محیط های پلیمریزاسیون و شرایط انجام .....	۳۵
مقدمه .....	۳۵
آزمایش اول: پلیمریزاسیون بالک یا توده ای .....	۳۷

۴۳	آزمایش دوم: پلیمریزاسیون امولسیون
۵۰	آزمایش سوم: پلیمریزاسیون پراکنشی
۵۸	آزمایش چهارم: پلیمریزاسیون تعلیقی
۶۲	آزمایش پنجم: پلیمریزاسیون بین سطحی
۶۶	آزمایش ششم: پلیمریزاسیون محلولی (حلالی)
۷۰	آزمایش هفتم: پلیمریزاسیون کاتیونی
۷۵	آزمایش هشتم: رزین اوره - فرم آلدئید (UF)
۷۸	آزمایش نهم: تهیه پلی اتیلن تترا سولفاید
۸۱	آزمایش دهم: تهیه فوم سخت پلی اورتان
۸۴	منابع و مآخذ

## پیشگفتار

دروس آزمایشگاهی از مهمترین واحدهای درسی دانشجویان رشته های شیمی و مهندسی پلیمر محسوب می شود و در این میان آزمایشگاه های پلیمر در آموزش دانشجویان رشته های مرتبط با این رشته نقش به سزایی را ایفا می کنند، به طوری که یادگیری و داشتن مهارت کافی برای کار در آزمایشگاه های مهندسی پلیمر می تواند در تضمین آینده شغلی آنها بسیار موثر باشد.

در این کتاب کلیه مطالب موجود در قالب فصل بندی های جداگانه ارائه شده و تا حد امکان و به خصوص در آزمایش های فصل سوم که از اساسی ترین و مهمترین آزمایش های مربوط به آزمایشگاه شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون می باشند سعی شده است نکات مهم و کلیدی مربوط به انجام آزمایش ها ارائه شود و همچنین تمامی اشکال موجود، با دقتی زیاد و شخصاً توسط مولف طراحی شد تا این کتاب بتواند به عنوان یک مجموعه مفید برای دانشجویان محسوب شود.

فصل اول کتاب مربوط به آشنایی با محیط آزمایشگاهی و قوانین و نکات مربوط به آن بوده و فصل دوم مربوط به آشنایی با وسایل آزمایشگاهی بوده و فصل سوم هم درباره آزمایش ها و مطالب مرتبط با آنهاست که هر یک از این آزمایش ها شامل مقدمه، سوالات مطرح شده با مطالب گفته شده می باشد و البته لازم به ذکر است که در تئوری هر آزمایش، مطالبی در مورد ویژگی های روش پلیمریزاسیون مورد نظر آورده شده است.

قدم اول در تالیف کتاب که سخت ترین مرحله کار بود برداشته شد و امیدوار هستم که با همکاری همه اساتید و مسئولان محترم دانشگاه ها ، در آینده باز هم بهتر و کامل تر شود.

در خاتمه از همکاری و تلاش های صادقانه آقای مهندس یونس سعادت دوست و همکار گرامی که در تالیف این کتاب نقش داشتند و همچنین از آقای علیرضا حسین زاده و خانم زهرا قربانی که زحمت تایپ مطالب رو کشیدند تشکر می کنم.

سلیمان حسین زاده

بهار ۱۳۹۴





## فصل اول

### نکات ایمنی در آزمایشگاه

نظم و نظافت عمومی در آزمایشگاه یکی از مهمترین مظاهر ایمنی در آزمایشگاه است. آزمایشگاهی که با پسماندهای اضافی و وسایل غیرقابل استفاده در محیط آزمایشگاه پراکنده است، نه تنها از نظر ظاهر سبب آشفستگی و بههم ریختگی می‌شود، بلکه می‌تواند عامل مهمی در ایجاد حریق و آتش سوزی باشد. خارج کردن عوامل غیرقابل استفاده از آزمایشگاه ضمن اینکه بروز حوادث را کم می‌کند، فضای بیشتری را برای کار تحقیق و نگهداری وسایل لازم و ضروری فراهم می‌سازد. آزمایشگاه بطور مرتب باید نظافت شده و کف آن بوسیله تی نخی کشیده شود.

سطوح میزها و صندلی‌ها گردگیری و ضدعفونی شود. در صورتی که سطوح صندلی و میزها آغشته به پسماندهای واکنشگر شده است، باید به منظور جلوگیری از سرایت آن به سایر افراد، کاملاً تمیز و خشک گردد.

### خوردن و آشامیدن در آزمایشگاه

خوردن و آشامیدن در آزمایشگاه ممنوع است. همچنین نگهداری مواد غذایی در محل‌هایی که مواد شیمیایی خطرناک استفاده می‌شود نباید انجام شود. خوردن و آشامیدن در مکان مخصوص که به این منظور در نظر گرفته شده باید انجام شود.

### نکاتی که موقع استفاده از این مکان تمیز باید رعایت شود:

- خارج کردن دستکش بعد از کار با مواد شیمیایی و شستن دستها
- عدم انتقال وسایلی که در آزمایشگاه استفاده می‌شود به محیط تمیزی که برای خوردن و آشامیدن در نظر گرفته شده است، مانند خودکار، کتاب، دفترچه یادداشت و غیره
- خارج کردن روپوش آزمایشگاه هنگام خوردن و آشامیدن.

### مخاطرات فیزیکی

#### مواد قابل اشتعال

مواد قابل اشتعال ممکن است به شکل آئروسول (ذرات ریز مایع پخش شده در هوا)، گاز مایع یا جامد می باشند.

### گازهای قابل اشتعال توسط OSHA تعریف شده اند و عبارتند از:

- (A) گازی که در دما و فشار محیط، غلظت بالاتر از ۱۲ درصد حجمی آن با هوا تولید مخلوط قابل اشتعال می کند.
- (B) مایعات قابل اشتعال، به مایعاتی اطلاق می شود که دمای احتراق آن ها پائین تر از  $F^{\circ}$  ۱۰۰ ( $C^{\circ}$  ۳۷.۸) باشد.
- (C) جامدات قابل اشتعال موادی هستند به غیر از عوامل قابل انفجار و ترکیدن که در اثر اصطکاک، جذب رطوبت و تغییر خودبخودی ماهیت شیمیایی، به شدت آتش می گیرند و مسبب ایجاد مخاطرات جدی می شوند.
- (D) استفاده از اطلاعات موجود در MSDS (برگه اطلاعات ایمنی مواد شیمیایی) یک ماده شیمیایی بهترین مرجع برای تعیین قابل اشتعال بودن آن است. علاوه بر این، بر روی برچسب مواد قابل اشتعال این مطلب قید شده است.

### نکاتی که هنگام کار کردن با مواد قابل اشتعال باید رعایت شود:

#### مواد قابل احتراق را از مکانهای ذیل خارج کنید

- ❖ محیطی که از شعله مستقیم و سطوح بسیار داغ (Hot Plate) استفاده می شود .
- ❖ محیطی که دستگاههای مکانیکی و الکتریکی نامطمئن در حال کار کردن است. (بدلیل احتمال جرقه زدن)
- ❖ مواد قابل اشتعال باید در کابینت های مخصوص نگهداری این مواد قرار داشته باشند، این کابینت ها باید از منابع شعله و حرارت دور باشند، یا در یک مکان مخصوص که به همین منظور در نظر گرفته شده نگهداری شوند.
- ❖ به منظور پیشگیری از ایجاد الکتریسیته ساکن کف آزمایشگاه از جنسی باشد که تولید الکتریسیته نکند.

### مواد خورنده

مواد خورنده به موادی اطلاق می‌شود که در صورت تماس با نسوج و بافت‌های زنده به طریق شیمیایی باعث تخریب یا تغییر غیرقابل بازگشت در آنها می‌شود. نمونه‌های زیادی از این مواد در آزمایشگاه‌ها وجود دارند. از مثال‌های آشنای آن، اسیدهای قوی و بازهای قوی هستند. اکسیدکننده‌های قوی نیز می‌توانند سبب سوختگی و صدمه به چشم‌ها و پوست شوند.

شیشه‌هایی که مواد خورنده در آن نگهداری می‌شوند، باید در یک ظرف دیگر قرار داده شده و در مکانی نگهداری شود که هوای آن تهویه می‌شود. ظرف ثانویه می‌تواند از جنس پلاستیک یا مشابه آن باشد. ظرف ثانویه علاوه بر اینکه از نشست کردن و ریختن مواد خورنده جلوگیری می‌کند، سبب پیشگیری از خوردگی وسایل فلزی دیگر نیز می‌شود.

برگه اطلاعات ایمنی یک ماده شیمیایی (MSDS)، بهترین منبع برای تعیین خورنده بودن آن است. بعلاوه اینکه، بر روی برچسب مواد شیمیایی خورنده این موضوع قید شده است.

### مواد اکسیدکننده

اکسیدکننده‌ها عواملی هستند که سبب آتش‌سوزی می‌شوند یا به گسترش اشتعال سایر مواد کمک می‌کنند، در نتیجه یا آتش می‌گیرند و یا سبب آزاد شدن اکسیژن یا گازهای دیگر می‌شوند.

نمونه‌هایی از مواد اکسیدکننده عبارتند از:

- نمک‌های پرمنگنات مانند پرمنگنات پتاسیم ( $KMnO_4$ )
  - اسید نیتریک غلیظ ( $HNO_3$ )
  - نیترات آمونیوم ( $NH_4NO_3$ )
  - ترکیبات هیپوکلریت و هیپوهالید مانند وایتکسید و سایر هالوژنها
- با مراجعه به برگه اطلاعات ایمنی ماده شیمیایی (MSDS) ماده اکسیدکننده می‌توان صحیح‌ترین شیوه نگهداری را بکار برد.

### مواد واکنش پذیر با آب

مواد واکنش پذیر با آب آن دسته از موادی هستند که شدیداً با آب واکنش داده و ضمن ایجاد گرما، تولید گازهای قابل اشتعال یا سمی می‌کنند. بیشترین مواد واکنش‌پذیر با آب در آزمایشگاههای شیمی وجود دارد، اما تعدادی از هیدریدها و فلزات قلیایی مانند سدیم ممکن است در سایر آزمایشگاههای مراکز تحقیقات هم وجود داشته باشد.

### نمونه هایی از مواد واکنش پذیر با آب عبارتند از:

- کلسیم هیدرید
- لیتیم آلومینیوم هیدرید
- فلزات سدیم
- پتاسیم و لیتیم

اینگونه مواد باید در مکانی سرد و خشک نگهداری شوند. هرگز آنها را در زیر دستشویی نگهداری نکنید.

به منظور پیشگیری از واکنش فلزات قلیایی با بخار آب موجود در هوا، این فلزات باید در روغنهای معدنی (یا نفت) نگهداری شود. استفاده از اطلاعات موجود در برگه اطلاعات ایمنی (MSDS) مواد واکنش پذیر با آب بهترین منبع اطلاعاتی برای شیوه صحیح نگهداری و کار کردن با آنهاست.

### لیست نمونه مواد واکنش پذیر با آب

- فلزات قلیایی
- هیدریدهای فلزات قلیایی
- آمیدهای فلزات قلیایی
- آلکیل های فلزی مانند لیتیم آلکیل
- آلومینیوم آلکیل
- واکنشگرهای گرینیارد

### مواد آتشگیر (Pyrophoric Materials)

مواد آتشگیر به موادی اطلاق می‌شود که به طور خودبخود در هوا (دمای پائین تر از  $40^{\circ}\text{C}$ ) مشتعل می‌شوند. مواد آتشگیر عموماً با آب واکنش پذیر هستند و در صورت تماس با آب یا هوای مرطوب آتش خواهند گرفت. نگهداری و جابجا کردن مواد آتشگیر باید در ظرفی که فضای آن از گاز آرگون یا نیتروژن (به استثناء چند مورد) پر شده است انجام شود.

### روش ایمن نگهداری مواد آتشگیر

#### محلولهای آتش گیر

مقادیر کم محلولهای آتشگیر را در شیشه‌هایی که درپوش آن از جنس PTFE (Polytetrafluoroethylene) می‌باشد نگهداری می‌کنند. مقادیر زیادتر آن در سیلندرهای فلزی (مانند سیلندر گاز) نگهداری می‌شود که یک سوزن مخصوص به دریچه خروجی آن وصل می‌شود و بوسیله یک سرنگ کاملاً خشک، هوای داخل سیلندر با یک گاز بی اثر (آرگون یا نیتروژن) جایگزین می‌شود.

#### مواد جامد آتشگیر

جامدهای آتشگیر در جعبه‌های مخصوصی که بوسیله گاز بی اثر پر شده‌اند، نگهداری می‌شوند، این جعبه‌ها فوق‌العاده گران قیمت هستند. بنابراین بعضی از این مواد به شکل محلول فروخته می‌شوند و بعضی دیگر در ظروف حاوی روغن معدنی (پارافین و یا حلالهای هیدروکربنی سبک) نگهداری می‌شوند.

جامدهای آتشگیر خفیف (مانند لیتیم آلومینیوم هیدرید یا سدیم هیدرید) را می‌توان برای مدت زمان کوتاه در هوای معمولی جابجا کرد، اما برای نگهداری طولانی مدت باید در ظرفی که فضای آن با یک گاز خنثی (آرگون یا نیتروژن) پر شده است، نگهداری شود.

#### معدوم کردن مواد آتشگیر

معدوم کردن مقادیر کم مواد آتشگیر و ظروف خالی آن را باید با دقت فراوان و با سرد کردن باقیمانده این مواد انجام داد.

موادی که واکنش پذیری کمی دارند را در مقادیر زیادی از یک حلال بی اثر مانند هگزان رقیق کرده و ظرف آن را در حمام یخ قرار داده و قطره قطره به آن آب سرد اضافه کنید.

موادی که واکنش پذیری زیاد دارند، محلول رقیقی از آن را به آهستگی به یخ خشک اضافه کرده و با افزودن یک ماده که واکنش پذیری ملایمی با ماده آتشگیر دارد و همچنین در یخ خشک منجمد نمی‌شود (مانند دی اتیل اتر، استون، ایزوپروپیل الکل و متانولی که مقدار جزئی آب داشته باشد)، خنثی سازی انجام می‌شود.

### لیست مواد آتشگیر

#### مواد جامد

- ۱- ذرات ریز فلزاتی مانند: منیزیم - کلسیم - زیرکونیم - اورانیوم
- ۲- فلزات قلیایی (سدیم - پتاسیم)
- ۳- هیدریدهای فلزی یا غیرفلزی (دی بوران - سدیم هیدرید - لیتیم آلومینیوم هیدرید - اورانیوم تری هیدرید)
- ۴- واکنشگرهای گرینیار (RMg X)
- ۵- مشتقات آلکیل شده هیدریدهای فلزی و غیرفلزی (مانند دی اتیل آلومینیوم هیدرید - بوتیل لیتیم - تری متیل آلومینیوم)
- ۶- کربونیل های فلزی (مانند دی کبالت اکتاکربونیل - کربونیل نیکل)
- ۷- کاتالیزورهای هیدروژناسیون مانند رنه نیکل
- ۸- فسفر سفید یا زرد
- ۹- پلوتونیوم
- ۱۰- متان تلورول (CH<sub>۳</sub> TeH)

#### گازهای آتشگیر

- آرسین
- دی بوران
- فسفین
- سیلان
- مایعات آتشگیر
- هیدرازین
- ترکیبات ارگانومتالیک « Metalorganics »

### موادی که تولید پراکسید می کنند

مواد شیمیایی هستند که به مرور زمان یا در اثر تماس با هوا تولید کریستالهای پراکسید می کنند که به ضربه حساس هستند. عمومی ترین ترکیبات شیمیایی که تولید پراکسید می کنند عبارتند از: دی اتیل اتر و تتراهیدروفوران (THF). وقتی درب این مواد باز شد نمی توان از تولید پراکسید در آنها جلوگیری کرد، مگر اینکه بعد از آن در ظرفی نگهداری شوند که هوای داخل آن گاز بی اثر باشد ( که عملاً نشدنی است). به این دلیل توصیه می شود، تمام موادی که تولید پراکسید می کنند در هنگام دریافت کردن تاریخ زده شده و به شکل دوره ای میزان پراکسید تولید شده در آنها با استفاده از تست های مخصوص ارزیابی شود. به عنوان یک اقدام احتیاطی، فقط مقادیری از این مواد که در یک آزمایش در حال اجرا استفاده می شود در آزمایشگاه نگهداری کنید (نه بیشتر).

### طبقه بندی مواد شیمیایی که به مرور زمان تولید پراکسید می کنند

**گروه I** : ترکیبات غیراشباع، خصوصاً آنهایی که جرم مولکولی کمی دارند و ممکن است شدیداً پلیمریزه شده و بطور اتفاقی شروع به تولید پراکسید کنند. این ترکیبات را بیشتر از ۱۲ ماه نگهداری نکنید.

#### اسامی تعدادی از ترکیبات شیمیایی گروه I

تترا فلئورو اتیلن	آکریلیک اسید
وینیل استات	آکریلو نیتریل
وینیل استیلن	بوتادین
وینیل کلراید	کلروبوتادین (کلروپرن)
وینیل پیریدین	کلروتتری فلئورو اتیلن
وینیلیدین کلراید	متیل متا آکریلات
	استیرن

**گروه II:** این گروه شامل ترکیباتی هستند که در هنگام تلغیظ شدن (بوسیله تقطیر یا تبخیر) خطر تولید پراکسید دارند. مقدار پراکسید در این ترکیبات باید در صورت تلغیظ شدن یا رسیدن به یک غلظت مشخص اندازه گیری شود. این ترکیبات را بیشتر از ۱۲ ماه نگهداری نکنید.

### اسامی تعدادی از ترکیبات شیمیایی گروه II

دی اکسان (P-dioxane)	استال
تیلن گلیکول دی متیل اتر (glyme)	کومن (ایزو پروپیل بنزن)
فوران	سیکلو هگزن
متیل استیلن	سیکلو اوکتن
متل سیکلو پنتان	سیکلو پنتن
متیل-۱- بوتیل کتون	دی استیلن
تترا هیدرو فوران	دی سیکلو پنتا دی ان
تترا هیدرو نفتالین	دی اتیلن گلیکول دی متیل اتر (diglym)
وینیل اتر	دی اتیل اتر (ether)

**گروه III:** پراکسید تولید شده توسط این ترکیبات حتی بدون تلغیظ شدن ممکن است منفجر شود. این ترکیبات را بیشتر از سه ماه نگهداری نکنید.

ترکیبات غیر آلی	ترکیبات آلی
پتاسیم (فلزی)	دی ونبیل اتر
پتاسیم آمید	دی ونبیل استیلن
سدیم آمید	ایزو پروپیل اتر
	وینیلیدن کلراید



### مایعات و گازهای سرمازا (Cryogenic)

**ترکیبات سرمازا :** (Cryogenic) گازهایی هستند که در دماهای پائین به مایع یا جامد تبدیل شده اند. نمونه هایی از این ترکیبات سرمازا عبارتند از : هلیوم مایع، نیتروژن مایع، اکسیژن مایع و یخ خشک (دی اکسید کربن جامد).

خطراتی که بدلیل استفاده از ترکیبات سرمازا (Cryogenic) ممکن است رخ دهد عبارتند از :

- صدمات بافتی ( به شکل یخ زدن بافت به علت سرما)،
  - ایجاد خفگی بدلیل جانشین شدن این ترکیبات با اکسیژن موجود در هوا، احتمال انفجار بدلیل نوسانات فشار در ظرف نگهداری.
- خطر دیگری که هنگام استفاده از هیدروژن مایع، هلیوم مایع و بویژه نیتروژن وجود دارد تغلیظ شدن اکسیژن مایع است، که اگر اکسیژن مایع با مواد قابل اکسید شدن تماس پیدا کند، امکان انفجار وجود خواهد داشت.

### نکات ذیل هنگام استفاده از ترکیبات سرمازا (Cryogenic) باید رعایت شود:

- نگهداری و کار کردن با مواد سرمازا (Cryogenic) باید در مکانی که هوای آن به خوبی تهویه می شود انجام گردد. (از نگهداری و کارکردن با این مواد در فضاهای کوچک و درب بسته اجتناب کنید).
- به عنوان یک اقدام پیشگیرانه همیشه موقع جابجا کردن یا کار کردن با مواد سرمازا از دستکش مخصوص استفاده کنید.
- موقع تخلیه ماده سرمازا یا بازکردن درب ظرف آن باید ماسک محافظ صورت پوشیده شود.
- حمل و نقل مواد سرمازا (Cryogenic) باید به شیوه صحیح و تأیید شده انجام گیرد (مثلاً استفاده از ظروف دو جداره مخصوص) باید مراقبت نمود که شیوه کار باعث افزایش بیش از حد گاز و بالا رفتن فشار نشود.
- در صورت استفاده از بالابرهاى برقى برای انتقال مواد سرمازا باید درب ظروف مورد استفاده کاملاً سفت و محکم بوده و حداکثر ظرفیت آن یک لیتر (برای مواد مایع) یا یک کیلوگرم (برای مواد جامد) باشد.

### مواد منفجر شونده

ترکیب قابل انفجار ترکیبی است که در صورت قرار گرفتن در معرض ضربه ناگهانی، فشار یا دمای بالا، سبب آزاد کردن مقادیر زیادی حرارت و گاز با فشار زیاد به محیط می‌شود. در زیر نام موادی که در صورت ترکیب شدن با یکدیگر توانایی تولید ماده منفجرشونده را دارند آورده شده است. این واکنشگرها به شکل عمومی در آزمایشگاهها موجود است.

- استون + کلروفرم در حضور یک باز
- استون + مس ، نقره جیوه یا نمکهای آنها
- کربن دی سولفید + سدیم آزید
- کلر + یک الکل
- کلروفرم یا تتراکلرید کربن + پودر آلومینیوم یا منیزیم
- شارکول + عامل اکسید کننده
- دی اتیل اتر + کلر
- دی متیل سولفوکسید + یک آسیل هالید ،  $\text{SOCl}_2$  یا  $\text{POCl}_3$

### سموم «poisons»

سموم، ترکیباتی شیمیایی هستند که در صورت استنشاق، خوردن، تزریق یا جذب پوستی آنها در بدن، باعث صدمه به اندامهای هدف، مانند کبد، ریه یا اندام تناسلی می‌گردند.

### دانشجویان گرامی به نکات زیر توجه فرمائید:

- رعایت نظم، ایمنی و احتیاط در آزمایشگاه در درجه اول اهمیت قرار دارد.
- در حین اجرای آزمایش روپوش آزمایشگاه بپوشید.
- چنانچه با مواد خطرناک و سمی کار میکنید از عینک آزمایشگاه و دستکش لاتکس استفاده نمائید.
- به هیچ عنوان واکنش شیمیایی دیگری به جز آنچه از شما خواسته شده است، انجام ندهید.
- حین حرارت دادن لوله آزمایش، به هیچ وجه لبه آن را به سمت خود یا دیگران نگیرید.
- محصولات و ضایعات مواد شیمیایی را درون سینک و دستشویی نریزید بلکه آنها را به ظروف در نظر گرفته شده برای این منظور، منتقل کنید.

فصل اول: نکات ایمنی در آزمایشگاه ۱۷

- ظروف و وسایلی را که از آنها استفاده می کنید، در انتهای واکنش در زیر هود شسته و میز کار خود را مرتب نمائید.
- در صورت شکستن دماسنج جیوه ای، سریعاً متصدی آزمایشگاه را در جریان قرار داده و آزمایشگاه را ترک کنید.
- نمره نهایی آزمایشگاه هر شخص، ترکیبی از نظم فرد، حضور و گزارشهای ارائه شده و نمره امتحان کتبی او خواهد بود.



فصل دوم :

آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاهی

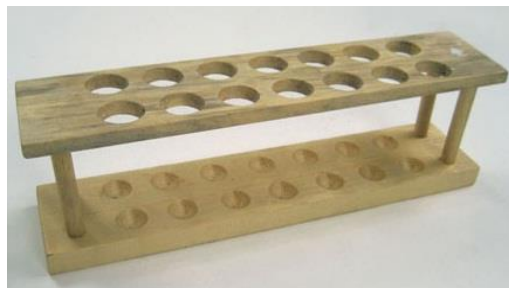
**لوله‌ی آزمایش :** لوله‌ای است برای نگه‌داری و گرم کردن محلول‌ها و مایعات و نباید در هنگام گرم کردن آن بیش از  $\frac{1}{3}$  ظرفیت آن را پر کرد. آن را ته‌گرد می‌سازند تا در برابر گرمای مستقیم آتش، نشکند.



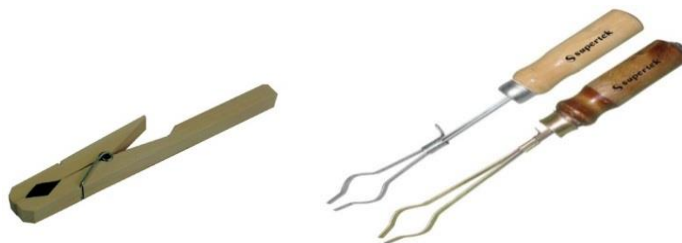
**برس لوله یا لوله شور:** نوعی برس که برای شستن و تمیز کردن دیواره‌ی درونی لوله‌ی آزمایش کاربرد دارد. برای شستن لوله‌ی آزمایش، برس را درون لوله‌ی آزمایش قرار می‌دهند و می‌چرخانند.



**جا لوله‌ی آزمایش:** وسیله‌ای چوبی، پلاستیکی یا فلزی که برای نگهداری لوله‌ی آزمایش کاربرد دارد.



**لوله گیر** : وسیله ای فلزی یا چوبی که برای نگهداری لوله آزمایش به هنگام گرم کردن (لوله گیر فلزی) و گرفتن آن (لوله گیر چوبی) به کار می رود.



**لیوان آزمایشگاهی یا بشر**: لیوان آزمایشگاهی که دارای دو نوع شیشه ای و پلاستیکی میباشد. از بشر برای برداشتن حجم معینی از مایعات و گرم کردن محلول ها ، تهیه محلول ها ، حل کردن مواد و انتقال محلول ها استفاده می گردد. بشر به اندازه های حجمی متفاوت موجود است. آن را روی سه پایه و توری نسوز قرار می دهند. برای تبخیر ، گرم کردن ، صاف کردن و غیره... کاربرد دارد. با توجه به حجم آن مشخص می شود (مانند: ۶۰۰ سی سی ، ۲۵۰ سی سی ، ۱۰۰۰ سی سی و ...)



فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۲۱

ارلن مایر: ظرفی مخروطی شکل است که برای گرم کردن محلول ها و مایعات و یا نگهداری آنها و همچنین برای همزدن مخلوط ها کاربرد دارد. (مانند: ۶۰۰ سی سی، ۲۵۰ سی سی، ۱۰۰۰ سی سی و ...)



قیف: وسیله ای شیشه ای، پلاستیکی و ... برای انتقال مایع ها از ظرفی به ظرف دیگر همچنین در صاف کردن و ... به کار می رود.



قیف جداکننده (دکانتور): از آن برای جدا کردن مایعاتی که مخلوط نشدنی اند همانند آب و نفت استفاده میشود.



شیشه‌ی ساعت : برای تبخیر سریع مایعات و محلول ها استفاده می‌گردد.



بوته ی چینی : وسیله ای فلزی یا چینی که برای سوزاندن و یا ذوب کردن مواد به کار می رود. آن را با انبر(یا پنس بوته) برداشته و روی سه پایه و مثلث نسوز قرار می دهند.



دسیکاتور (خشک کن) : از آن برای خشک کردن مواد و یا محفوظ ماندن از خطر جذب گازها استفاده میشود.





فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۲۳

**کپسول چینی:** از آن برای تبخیر سریع محلول ها و برای ذوب کردن مواد استفاده میشود.



**چراغ گازی (چراغ بونزن):** به یاد مخترع آن بونزن (شیمیدان آلمانی) نامگذاری شده است. دارای دریچه ی هوا است که هنگامی که از آن استفاده نمی کنیم باید دریچه ی هوا را ببندیم تا آتش ، زرد رنگ و سردتر شده و دیده شود.



**چراغ الکلی:** گاهی به جای چراغ گازی به کار می رود. پیش از استفاده حتما باید فتیله را تا حدی درآوریم تا بخارهای الکل بیرون رود و چراغ منفجر نشود.



**قاشقک (اسپاتول، کاردک) :** وسیله ای است چینی یا فلزی، مانند قاشق (با دو سر) که برای برداشتن مواد جامد از ظرفی و انتقال آن به ظرف دیگر کاربرد دارد.



**آبفشان (پیست):** ظرف محتوی آب مقطر است که برای شستشوی رسوب و یا اضافه کردن آب مقطر به کار می رود .



**همزن شیشه ای:** میله ی شیشه ای تو پر که برای مخلوط کردن محلولها و یکنواخت کردن گرمای یک محل به کار می رود.



فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۲۵

**هاون چینی:** برای له کردن و ساییدن مواد استفاده می شود. نباید دسته هاون را درون هاون بکوبیم.



**بورت:** یکی از وسایلی که برای اندازه گیری و برداشتن حجم معینی از مایعات به کار می رود. از متداول ترین انواع آن بورت شیردار است. براساس میلی لیتر درجه بندی میشود و صفر آن بالا، ۱۰۰ در پایین قرار دارد.



**بالن ته گرد:** از این وسیله برای جوشاندن و تقطیر مایعات، تهیه و تعیین چگالی گازها و ... استفاده میگردد. (مانند: ۶۰۰ سی سی، ۲۵۰ سی سی، ۱۰۰۰ سی سی و ...)



**بالن ته صاف:** بیشتر برای نگه داری مواد به کار می رود. کاربرد آن مانند ارلن است. (مانند: ۶۰۰ سی سی، ۲۵۰ سی سی، ۱۰۰۰ سی سی و ...)



**بالن تقطیر (بالن با لوله ی کناری):** در اصل نوعی بالن ته گرد با لوله کناری است که کاربرد آن مانند بالن ته گرد است و لوله جانبی آن برای خروج مواد گازی است.



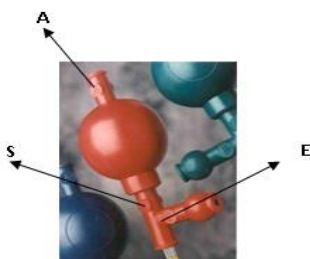
**بالن حجم سنجی (بالن ژوزه):** از این بالن برای رقیق کردن محلولها و یا تهیه ی محلول های استاندارد استفاده میشود. برروی گردن باریک آن خط نشانه ی حلقوی وجود دارد که گنجایش حجمی را مشخص می کنند. با توجه به حجم آن، مشخص می گردد.



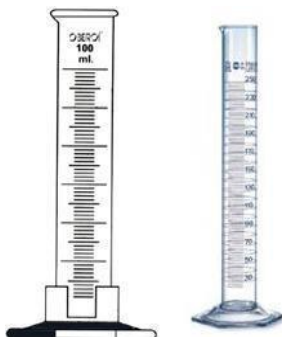
**پی پت :** برای برداشتن حجم معینی از مایعات به کار میرود ، صفر آن در بالاست. دارای دو نوع است : حباب دار و ساده. برای پر کردن آن بهتر است از پووار استفاده کرد.



**پی پت پمپ (پووار) :** از پووار برای مکش استفاده می شود اما در صورتیکه موادمسمی باشند قبل از استفاده از پووار باید از سالم بودن آن اطمینان حاصل کنیم و آنرا با آب امتحان کنیم. طرز استفاده: دکمه A برای خالی کردن هوای داخل پووار است. دکمه S برای مکش مواد سمی است. دکمه E برای خالی کردن مواد مکش شده است.



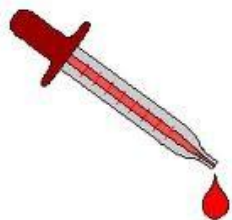
**استوانه ی مدرج :** استوانه ای است که پایه دارد و بر خلاف بورت و پیپت درجه بندی آن از پایین آغاز میشود. از آن برای اندازه گیری حجم معینی از محلول ها استفاده میشود. برای تعیین حجم اجسام جامد بی شکل نیز کاربرد دارد.



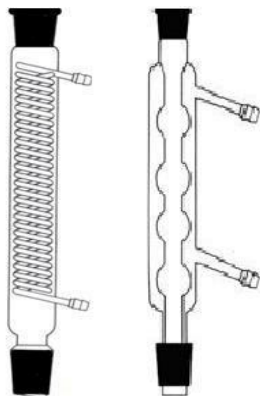
**گیلاس مدرج** : از آن برای برداشتن حجم معینی از مایعات برای پر کردن بورت و استوانه مدرج استفاده میشود.



**قطره چکان** : برای برداشتن مقدار دقیق و کمی از مایعات و محلول ها مثل شناساگرها و همچنین برای برداشتن محلول هایی که بخارهای سمی تولید میکنند و یا محلول هایی که هنگام ریختن ممکن است بر دست یا لباس بریزد استفاده میشود.



**مبرد (سرد کننده)** : برای سرد کردن بخار حاصل از تبخیر مایعات به کار می رود که بر روی دستگاه تقطیر بسته میشود.



فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۲۹

**مثلث نسوز** : مثلثی است فلزی که از سه قطعه روکش چینی نسوز ساخته شده است و از آن برای نگه داشتن بوتله چینی در هنگام گرم کردن استفاده میشود.



**سوهان** : از آن برای بریدن شیشه های توخالی و صاف کردن محل تیزی شیشه استفاده میشود. گیره ی حلقه ای : از آن برای قرار گرفتن قیف و گاهی به جای سه پایه برای نگه داری بالن و ... استفاده میشود.



**ظرف پتری (پلیت)** : برای نگه داری محلولها و نمونه های میکروبی به کار می رود.



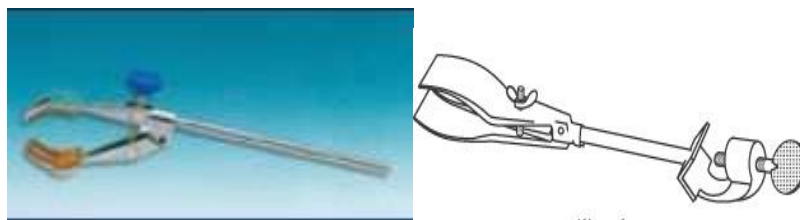
گیره ی کوره : به شکل قیچی است و برای برداشتن نمونه ها و بوته ی داغ از درون کوره به کار می رود.



میله و پایه : برای بالا نگه داشتن وسایل معمولا به همراه گیره به کار می رود.



گیره : از آن برای نگه داشتن بیشتر وسایل (مانند: ارلن، بالن و ...) بر روی میله و پایه استفاده می گردد.





فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۳۱

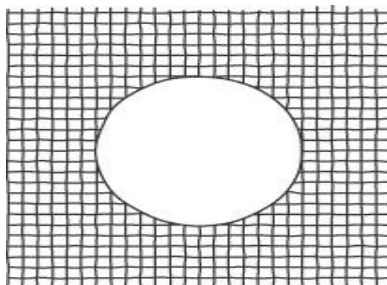
**گیره ی بورت:** از آن برای نگه داشتن بورت ، لوله آزمایش ، دماسنج و ... استفاده میشود.



**سه پایه:** برای قرار دادن ظرف های ته صاف (مانند: ارلن و بشر و...) به طور غیر مستقیم بر روی آتش کاربرد دارد. باید روی آن توری نسوز یا مثلث نسوز قرار داد.



**توری نسوز:** برای جلوگیری از تماس مستقیم آتش با ظرفی که می خواهیم آن را گرم کنیم (مانند بشر و ...) ، ظرف را روی توری نسوز می گذاریم. در وسط توری، ماده ی سفید رنگی به نام "آزبست" وجود دارد که نسوز است.



**پنس:** برای برداشتن و نگه داشتن مقدار کمی ماده ی جامد بر روی آتش و ... به کار می رود.



**هود آزمایشگاهی:** نوعی تهویه ی محفظه دار است. آزمایشهایی را که تولید گازهای سمی می کنند در آن انجام می دهند تا بخارهای سمی به وسیله ی تهویه ی آن، به هوای بیرون آزمایشگاه برود.



**کوره:** دستگاهی است که برای گرم کردن مواد به مدت طولانی به کار می رود.



فصل دوم: آشنایی با کاربرد و تصاویر وسایل آزمایشگاه ■ ۳۳

**درپوش:** لاستیکی یا چوب پنبه ای است و برای بستن سر لوله ی آزمایش، ارلن مایر، بالن و ... به کار می رود.

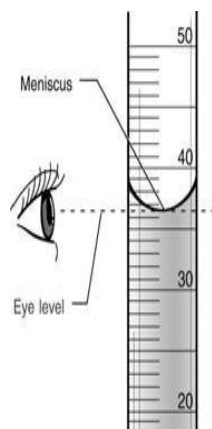


**لوله ی رابط:** لوله ای شیشه ایست که با گرم کردن روی آتش می توان آن را خم کرد. برای وصل کردن ظرفها ( ارلن، بالن و ... ) به کار میرود.

**کاغذ صافی:** نوعی کاغذ به شکل دایره است که برای جداکردن مواد جامد از مخلوط ها (مثلا جداکردن نشاسته از آب) به کار می رود. برای استفاده از کاغذ صافی باید آن را در قیف قرار داد.



نکته ی ۱: روش درست خواندن سطح مایع در پیپت ، استوانه مدرج ، لوله آزمایش و ... :



نکته ی ۲: واحد اندازه گیری حجم مواد مایع که بر روی وسایل آزمایشگاهی مانند پیپت و بورت و بشر و ... نوشته شده است یکسان بوده و به صورت میلی لیتر یا سی سی یا سانتی مترمکعب خوانده می شود.

## فصل سوم

### محیط های پلیمریزاسیون و شرایط انجام

#### مقدمه

امروزه پژوهش روی ساخت مواد جدیدی در مقیاس میکرو و نانومتری که قابلیت بهبود خواص مکانیکی، الکتریکی، نوری و ... در سایر مواد را داشته باشند، متمرکز شده است. ذرات پلیمری، آلیاژ ذرات پلیمری و کامپوزیت های پلیمری از جمله این مواد به شمار می روند. ذرات پلیمری با استفاده از روش های مختلفی ساخته می شوند. در برخی از آنها ترکیب و اندازه این مواد و همچنین خواص فیزیکی بحرانی آنها قابل کنترل است.

به طور کلی برای ساخت این ذرات دو روش سنتزی و غیر سنتزی وجود دارد. از جمله روش های غیر سنتزی می توان به روش های ایجاد اروسل و قطره<sup>۱</sup> در محلول های بسیار رقیق پلیمری و یا اتم سازی گازی<sup>۲</sup> مذاب های پلیمری اشاره کرد. یکی از مهم ترین ویژگی های روش های غیر سنتزی تولید ذراتی با توزیع اندازه یکنواخت می باشد. علاوه بر این، روش های غیر سنتزی نظیر کشش<sup>۳</sup>، فشار<sup>۴</sup> و خودآرایی<sup>۵</sup> نیز برای تولید ذرات غیر کروی مورد استفاده قرار می گیرند. دسته دیگر از روش های تولید این ذرات روش های سنتزی می باشند. از جمله این روشها می توان به پلیمریزاسیون امولسیون<sup>۶</sup>، پلیمریزاسیون پراکنشی<sup>۷</sup>، روش محلولی، پلیمریزاسیون دانه ای<sup>۸</sup>، پلیمریزاسیون امولسیونی بدون امولسیفایر<sup>۹</sup>، پلیمریزاسیون مینی امولسیونی<sup>۱۰</sup>، پلیمریزاسیون

---

۱- Droplet and Aerosol

۲- Gas Atomization

۳- Stretching

۴-Compression

۵- Self Assembly

۶-Emulsion Polymerization

۷ Dispersion Polymerization

۸- Seeded Polymerization

۹ -Soap-Free Emulsion Polymerization

۱۰ -Miniemulsion Polymerization

میکروامولسیون<sup>۱</sup>، پلیمریزاسیون امولسیون معکوس<sup>۲</sup>، پلیمریزاسیون سوسپانسیون<sup>۳</sup> و روش تعلیقی اشاره کرد. در ادامه به صورت جداگانه به بررسی هر کدام از این روش‌ها پرداخته خواهد شد. در حالت کلی طبقه بندی برای سنتز به دو صورت نوع واکنش و نوع محیط می باشد.

### ۱- طبقه بندی بر حسب نوع واکنش پلیمر شدن

۱- پلیمر شدن با رشد مرحله ای

۲- پلیمر شدن با رشد زنجیری

### ۲ - طبقه بندی بر حسب نوع محیط پلیمریزاسیون

۱- همگن یا تک فازی }  
 ۱- پلیمریزاسیون توده ای  
 ۲- پلیمریزاسیون محلولی

۲- ناهمگن یا چند فازی }  
 ۱- پلیمریزاسیون تعلیقی }  
 ۱- پلیمریزاسیون تعلیقی مراریدی  
 ۲- پلیمریزاسیون تعلیقی پودری  
 ۳- پلیمریزاسیون تعلیقی توده ای  
 ۲- پلیمریزاسیون امولسیونی }  
 ۱- پلیمریزاسیون امولسیونی معکوس  
 ۲- پلیمریزاسیون مینی امولسیونی  
 ۳- پلیمریزاسیون میکرو امولسیونی  
 ۴- پلیمریزاسیون امولسیونی دانه دار  
 ۳- پلیمریزاسیون رسوبی (دوغابی)  
 ۴- پلیمریزاسیون پراکنشی  
 ۵- پلیمریزاسیون بین سطحی

۱-Microemulsion Polymerization

۲-Inverse Emulsions

۳-Suspension Polymerization

## آزمایش اول: پلیمریزاسیون بالک یا توده ای

### تئوری آزمایش:

بشر با تلاش برای دستیابی به مواد جدید، با استفاده از مواد آلی (عمدتاً هیدروکربنها) موجود در طبیعت به تولید مواد مصنوعی نایل شد. این مواد عمدتاً شامل عنصر کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن و گوگرد بوده و به نام مواد پلیمری معروف هستند. مواد پلیمری یا مصنوعی کاربردهای وسیعی، از جمله در ساخت وسایل خانگی، اسباب بازیها، بسته بندیها، کیف و چمدان، کفش، میز و صندلی، شلنگها و لوله‌های انتقال آب، مواد پوششی به عنوان رنگها، برای حفاظت از خوردگی و زینتی، لاستیکهای اتومبیل و بالاخره به عنوان پلیمرهای مهندسی با استحکام بالا حتی در دماهای نسبتاً بالا در ساخت اجزایی از ماشین آلات دارند.

به طور کلی فرایند پلیمریزاسیون می‌تواند به صورتهای مختلفی مانند افزایشی (زنجیره‌ای) و مرحله ای (تراکمی) انجام گیرد. در پلیمریزاسیون افزایشی، تعدادی از واحدهای تکراری به یکدیگر اضافه شده و مولکول بزرگتری را به نام پلیمر تولید می‌کنند. در این نوع پلیمریزاسیون ابتدا در مرحله اول رادیکال آزاد، با دادن انرژی (حرارتی و نوری) به مولکولهای اتیلین با پیوند دوگانه و شکست پیوند دوگانه، به وجود می‌آید. سپس رادیکالهای آزاد با اضافه شدن به واحدهای تکراری مراکز فعالی به نام آغازگر شکل می‌گیرند و هر یک از این مراکز به واحدهای تکراری دیگر اضافه شده و رشد پلیمر ادامه می‌یابد.

از نظر تئوری درجه پلیمریزاسیون افزایشی می‌تواند نامحدود باشد، که در این صورت مولکولهای زنجیره‌ای بسیار طولی از اتصال تعداد زیادی واحدهای تکراری به یکدیگر شکل می‌گیرد. اما عملاً رشد زنجیر به صورت نامحدود صورت نمی‌گیرد. هر چه قدر تعداد مراکز فعال یا آغازگرهای شکل گرفته بیشتر باشد، تعداد زنجیرها زیادتر و نتیجتاً طول زنجیرها کوچکتر میشود و بدین دلیل است که خواص پلیمرها تغییر می‌کند. البته سرعت رشد نیز در اندازه طول زنجیرها موثر است. هنگامی که واحدهای تکراری تمام و زنجیرها به یکدیگر متصل شوند، رشد خاتمه می‌یابد.

از دیگر روشهای پلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون مرحله ای است که در آن منومرها با یکدیگر واکنش شیمیایی داده و پلیمرهای خطی را به وجود می‌آورند. در بسیاری از واکنشهای پلیمریزاسیون مرحله ای مولکول کوچکی به عنوان محصول فرعی شکل می‌گیرد. این نوع واکنشها گاهی پلیمریزاسیون کندانسینی نیز نامیده می‌شوند.

### واکنشهای پلیمریزاسیون زنجیره ای

در پلیمریزاسیونهای زنجیره‌ای وجود یک مرکز فعال برای شروع واکنش لازم و ضروری می‌باشد. به همین دلیل در این نوع واکنشها حضور شروع کننده عمدتاً ضروری است. نوع شروع کننده خصوصیات مرکز فعال را تعیین می‌کند. این مرکز فعال می‌تواند رادیکال آزاد، کاتیون، آنیون و یا مراکز یونی ویژه مانند کاتالیزورهای کوردینانسیونی (مانند زیگلر - ناتا) باشد (هر چند به تازگی تصویر واحد قابل توجهی از آنچه که در محل کاتالیزور رخ می‌دهد ارائه شده است). برخلاف واکنشهای مرحله ای، که عموماً به دو یا سه دسته محدود (مانند پلیمریزاسیونهای خطی و یا حلقه‌ای) تقسیم بندی می‌شوند، پلیمریزاسیونهای زنجیره‌ای به چند گروه عمده به شرح ذیل تقسیم‌بندی می‌گردند.

جدول ۱- ویژگی‌های واکنش‌های پلیمریزاسیون

پلیمریزاسیون‌های مرحله ای	پلیمریزاسیون‌های زنجیره ای
هر دو مونومری که دارای دو عامل فعال مختلف در دو سر خود باشند قابلیت وارد شدن در واکنش را دارند.	فقط مونومرهایی وارد واکنش می‌شوند که دارای مراکز فعال (مانند رادیکال آزاد و یا یون) باشند
مونومرها به سرعت در مراحل اولیه واکنش از بین می‌روند.	غلظت مونومر به طور یکنواخت در طول واکنش کاهش می‌یابد.
وزن مولکولی زنجیره‌های پلیمری همگی با هم به آهستگی در طول زمان افزایش می‌یابد.	پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا به سرعت به وجود می‌آیند.
سرعت واکنش آهسته و کند است.	سرعت واکنش بسیار زیاد می‌باشد
برای به دست آوردن زنجیره‌هایی با درجه تبدیل بالا می‌بایستی واکنش را تا بیش از ۹۰٪ ادامه داد.	از ابتدای واکنش، زنجیره‌هایی با درجه تبدیل بالا بدست می‌آیند.
واکنش فقط می‌بایستی واکنش را تا بیش از ۹۰٪ ادامه داد.	واکنش در چند مرحله، شروع، انتشار و اختتام انجام می‌پذیرد.
واکنش فقط در یک مرحله صورت می‌پذیرد	عموماً منجر به تولید محصولات ترموپلاستیک می‌شوند.
منجر به تولید محصولات ترموپلاستیک و ترموست می‌شوند.	

### پلیمریزاسیون توده ای

پلیمریزاسیون جرمی و یا توده‌ای یک مونومر خالص ساده‌ترین فرآیند از این نوع است؛ این پلیمریزاسیون اغلب از طریق گرمایی به روش شروع خود به خود و یا با افزودن شروع کننده آغاز می‌شود. در حالت کلی اینگونه سیستمها، خوراک ورودی به راکتور شامل نمونه خالص و شروع‌کننده



می‌باشد. در این روش به مونومر رقیق نشده کاتالیزور می‌افزایند و این مخلوط در تمام دوره پلیمریزاسیون را طی می‌کند. در برخی مواقع، افزودنیهای بسیار محدودی مانند عوامل انتقال (که جهت کنترل وزن مولکولی به کار می‌روند) و کاتالیزور نیز به راکتور اضافه می‌شوند. در نتیجه پلیمریزاسیونهای توده‌ای دارای دو مزیت نسبت به پلیمریزاسیونهای دیگر می‌باشند. اول اینکه مواد افزودنی مانند حلال، امولسیفایر و عوامل تعلیق در اینگونه سیستمها مصرف ندارند. نکته دوم این است که به علت عدم مصرف مواد افزودنی فوق الذکر، ناخالصی در اینگونه سیستمها ناچیز بوده و همچنین به دستگاه های تخلیص کننده خاص احتیاجی نیست.

پلیمریزاسیونهای مذکور می‌توانند به صورت تک فازی (همگن) و یا چندفازی (ناهمگن) انجام پذیرند. این نکته وابسته به حلالیت مونومر و پلیمر در یکدیگر است. به عنوان مثال مونومرهای متیل متاکریلات، استایرن و وینیل استات در پلیمرهایشان قابل حل می‌باشند، که این امر منجر به تشکیل یک محیط تک فازی می‌گردد. در نقطه مقابل آکریلونیتریل و وینیل کلراید نمونه هایی از محیطهای پلیمریزاسیون چندفازی می‌باشند.

#### از معایب این روش :

۱. گر انرژی بالای محلول در پیشرفت های واکنش بالای ۹۵ درصد.
۲. چون دمای واکنش بالا می‌باشد باید از کاتالیزوری استفاده شود که مقاوم در برابر دما باشد. (هزینه ی بالا)
۳. هزینه ی خنک کردن محیط (دمای بالا به علت گرمازا بودن واکنش و حرارتی که ما به واکنش می‌دهیم)

#### از مزایای این روش:

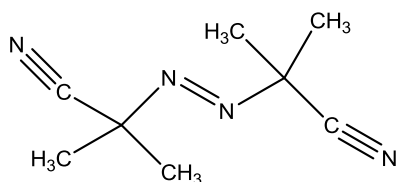
۱. غلظت منومرها آنقدر بالا است که واکنش جانبی در این روش نسبت به بقیه پلیمریزاسیونها پایین تر می‌باشد.
۲. از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است چون حلال ها در صنعت گران قیمت هستند و حال اینکه این روش حلال ندارد.
۳. پلیمری به ما میدهد با خلوص و شفافیت بالا و وزن ملکولی بالا (مهمترین مزیت)

در صنعت تنها در صورتی که واکنش زیاد اگزوترومیک نباشد از این روش استفاده می‌شود و قبل از رسیدن به مرحله نهایی که هنوز ویسکوزیته مخلوط زیاد بالا نرفته است، همراه با انتقال حرارت و حذف حباب‌های ایجاد شده پلیمر را جدا می‌کنند.

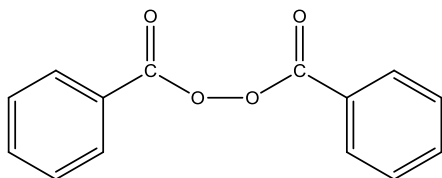
منومرهای وینیلی مثل استایرن و وینیل کلراید با استفاده از این روش پلیمریزه می‌کنند. در نهایت معایب این روش بیشتر از مزایای آن می‌باشد. پس به عنوان یک روش صنعتی به آن نگاه نمی‌کنند.

### آغازگرها:

۱: ترکیبات آلی دی آزو (ایزوبوتیرونیتریل)



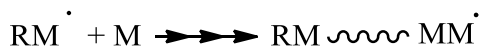
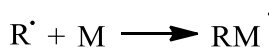
۲: ترکیبات پراکساید (دی بنزوئیک پراکساید)



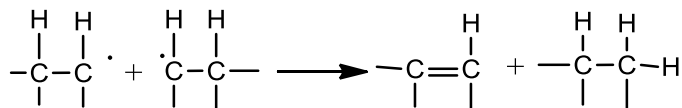
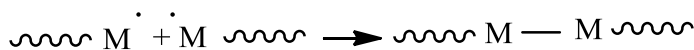
### مکانیسم رادیکالی ۳ مرحله دارد

۱. فاز شروع: تبدیل آغازگر به رادیکال - واکنش آغازگر با منومر  $R^0 \xrightarrow[\text{UV}]{\Delta} R^\cdot$  شروع کننده

۲. فاز انتشار: واکنش رادیکال‌های تولید شده با منومرهای موجود محیط



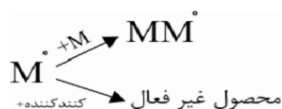
۳. فاز اختتام: برای بستن انتهای زنجیر در مرحله از یک رادیکال استفاده می‌کنیم.



### کند کننده‌ها و باز دارنده‌ها:

این مواد اگر به یک سیستم پلیمریزاسیون اضافه شوند روی سرعت پلیمریزاسیون تاثیر می‌گذارند و بسته به فعالیت شیمیایی این مواد سرعت پلیمریزاسیون به اندازه معینی کم شده و یا به صفر کاهش می‌یابد.

کند کننده‌ها: ترکیبات فنولی (دی فنیل آمین و ...)



باز دارنده‌ها: کلروفریک

### مواد لازم:

- ۱- استایرن تقطیر شده : مونومر وینیلی
- ۲- تتراکلرید کربن : کندکننده پلیمریزاسیون رادیکالی
- ۳- وینیل استات: مونومر وینیلی
- ۴- بنزوئیل پراکساید: شروع کننده
- ۵- تترا هیدرو فوران : حلال
- ۶- متانول : ضد حلال

### روش انجام آزمایش:

سه لوله آزمایش تمیز بردارید. در لوله اول، ۵ میلی لیتر استایرن عاری از بازدارنده، در لوله دوم ۵ میلی لیتر استایرن عاری از بازدارنده و ۵ میلی لیتر تتراکلرورکربن، در لوله آزمایش سوم، ۵ میلی لیتر وینیل استات عاری از بازدارنده و به هر سه لوله مقدار ۰.۱ گرم بنزوئیل پراکساید اضافه کنید پس از بستن درب لوله‌ها با درپوش لاستیکی یا چوب پنبه، و همرا با کمی تکان دادن آنها را درون

حمام آب با دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قرار دهید. در فواصل زمانی مختلف، ویسکوزیته محلول های درون لوله ها را با هم مقایسه و یادداشت کنید.

چنانچه ویسکوزیته لوله ای بسیار زیاد شد، به طوریکه به سختی از لوله سرازیر می شد، آن را به سرعت درون مخلوط آب و یخ قرار دهید. در غیر این صورت، پس از ۶۰ دقیقه، لوله ها را از حمام آب خارج کرده و در مخلوط آب و یخ قرار دهید. سپس محتوای لوله اول را به همراه ۱۰ میلی لیتر تترا هیدرو فوران درون ۱۰۰ میلی لیتر متانول رسوبگیری کنید. محتوای لوله شماره سوم را نیز در ۱۵۰ میلی لیتر متانول رسوب گیری کنید. رسوبها را درون آون گذاشته و پس از توزین راندمان را محاسبه کنید.

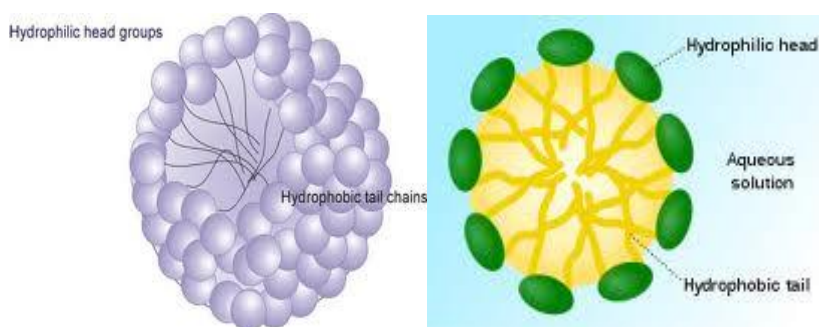
### گزارش:

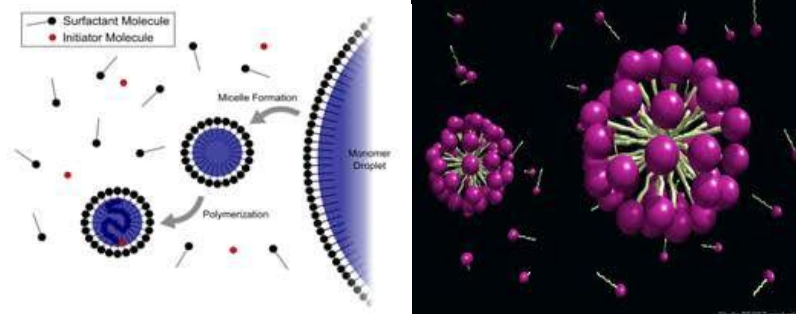
- ۱- وضعیت هر لوله را قبل از رسوب دادن در الکل گزارش کنید.
- ۲- علت وجود حباب در لوله شماره یک چیست؟
- ۳- بین لوله شماره اول با لوله دوم چه تفاوتی وجود دارد؟

## آزمایش دوم: پلیمریزاسیون امولسیون

### تئوری آزمایش

در یک پلیمریزاسیون امولسیون، مونومرها به صورت ذرات بسیار ریز (فاز ناپیوسته) در یک فاز پیوسته سیال، توسط عوامل پایدارکننده سطحی (به صورت معلق) از طریق واکنش رادیکال آزاد پلیمریزه می‌شوند. فاز پیوسته عموماً آب بوده و ذرات معلق کلونیدی در اندازه ای بسیار کمتر از یک میکرون می‌باشند (اندازه معمول ذرات بین ۱۵ نانومتر تا بالاتر از یک میکرون می‌باشد). کوچکی اندازه ذرات، یکی از مزایای عمده این نوع پلیمریزاسیون است. محصول دوغابی بدست آمده منعقد شده و به لاتکس تبدیل می‌شود. در این سیستم نیز از آب به عنوان حامل استفاده می‌شود. در اینجا نیز برخی عوامل معلق ساز بنام امولسیفایر (مانند یک شوینده سنتزی)، به سیستم افزوده می‌شود. امولسیفایر مایسلهایی ایجاد می‌کند و به این ترتیب قسمت عمده ای از مونومر را که به صورت قطره‌های کوچک پراکنده می‌شوند انحلال پذیر می‌کند. رادیکالهای شروع کننده که در آب حل می‌شوند؛ به درون مایسلهایی که مملو از مونومر هستند، نفوذ می‌کنند و پلیمریزاسیون شروع می‌شود. مایسلها مانند مکانهایی که در آنها مونومر به پلیمر تبدیل می‌شود عمل می‌کنند، زیرا مونومر به این محلها نفوذ کرده و در نتیجه قطره ها همانند مخزنی برای این منظور به حساب می‌آیند. با رشد ذرات پلیمری به صورت مکانهایی که در آنها پلیمریزاسیون ادامه پیدا می‌کند، مایسلها از هم باز و متفرق می‌شوند. سپس امولسیفایر روی سطوح این ذرات جذب می‌شود. در شکل ساختار مایسلها نشان داده شده است





شکل ۱. ساختار مایسلها

الف- **پلیمریزاسیون امولسیون معمولی**: در پلیمریزاسیون امولسیونی مونومر به عنوان فاز پراکنده روغنی در فاز پیوسته آب معلق می‌باشد. در این سیستم از امولسیفایر یا عامل فعال کننده سطح<sup>۱</sup> که یک سر آبدوست و یک سر آبگریز دارد استفاده می‌شود. هنگامی که غلظت امولسیفایر از غلظت مایسل بحرانی<sup>۲</sup> خود فراتر می‌رود، مولکول‌های اضافی امولسیفایر دور هم جمع شده و تشکیل خوشه‌های کوچک کلوئیدی بنام مایسلها را می‌دهند. مایسلها این قابلیت را دارند که جزیی از مونومر موجود در محیط را در خود حل کنند. رادیکال‌های شروع کننده که در آب حل می‌شوند به درون مایسل‌هایی مملو از مونومر نفوذ می‌کنند و پلیمریزاسیون شروع می‌شود. مایسلها مانند مکان‌هایی عمل می‌کنند که در آن‌ها مونومر تبدیل به پلیمر می‌شود. با رشد ذرات پلیمری به صورت مکان‌هایی که در آنجا پلیمریزاسیون ادامه پیدا می‌کند، مایسلها از هم باز و متفرق شده و مولکول‌های امولسیفایر سازنده آن‌ها روی سطوح ذرات پلیمری جذب می‌شود. از مزایای مهم پلیمریزاسیون امولسیونی می‌توان به ساده بودن کنترل دما و دستیابی سریع و راحت به اوزان مولکولی بالا اشاره کرد.

برخلاف پلیمریزاسیون تعلیقی این روش از لحاظ مکانیکی پایدار است، به طوری که حتی در غیاب همزن نیز ذرات به سرعت به هم نمی‌چسبند. اختلاط در این نوع سیستم‌ها نسبت به

۱-Emulsifier

۲-Critical Micelle Cocentration

پلیمریزاسیون تعلیقی اهمیت کمتری دارد. نقش اختلاط درسیستم‌های مذکور بیشتر تسهیل انتقال حرارت است.

ب- **پلیمریزاسیون امولسیون بدون امولسیفایر:** در یک پلیمریزاسیون امولسیونی، سورفکتانتها وظایف مهمی مثل افزایش پایداری ذرات پلیمری، کنترل اندازه و توزیع اندازه ذرات، تنظیم کشش سطحی و خواص رئولوژیکی لاتکس برعهده دارند. با این وجود بزرگ‌ترین مشکل در پلیمریزاسیونهایی که در آنها سورفکتانت وجود دارد، خلوص پایین لاتکس نهایی است. متأسفانه جداسازی سورفکتانتها از لاتکس کاری بسیار دشوار می‌باشد. به همین دلیل پلیمریزاسیون امولسیونی بدون سورفکتانت ارائه شد.

در این نوع پلیمریزاسیون از شروع کننده‌ای استفاده می‌شود که خرده‌های آن بعد از تولید رادیکال نقش عامل فعال سطحی را بازی می‌کند و با از سورفکتانتی استفاده می‌شود که خود قابلیت شکست و تولید رادیکال آزاد داشته باشد. نکته حائز اهمیت تفاوت مکانیزم این روش با پلیمریزاسیون امولسیونی معمولی است. به خاطر عدم حضور سورفکتانت در این نوع پلیمریزاسیون، مایسل در محیط واکنش وجود ندارد. در نتیجه رادیکال‌های تولیدی به مونومرهای موجود در محیط برخورد می‌کنند و زنجیر پلیمری تشکیل می‌شود. در نهایت این زنجیرها به هم برخورد کرده، در هم فرو رفته و تشکیل ذره می‌دهند. مهم‌ترین مشکل این نوع پلیمریزاسیون مقرون به صرفه نبودن آن است

پ- **پلیمریزاسیون مینی امولسیونی:** این روش شامل سیستمی با قطرات مونومری در آب است که اندازه این قطرات بسیار کوچک‌تر از قطرات مونومری در روش پلیمریزاسیون تعلیقی معمولی است (۵۰ تا ۱۰۰۰ نانومتر). در این روش معمولاً مایسلها وجود ندارند، چرا که غلظت عامل فعال سطحی زیر غلظت مایسل بحرانی است. مهم‌ترین ویژگی این روش این است که مکان پلیمریزاسیون، قطرات مونومری می‌باشد؛ لذا اندازه ذرات نهایی پلیمر حاصل با اندازه قطرات مونومری برابر خواهد بود.

ت- **پلیمریزاسیون میکروامولسیونی:** این روش یک فرآیند پلیمریزاسیون امولسیونی با قطرات مونومری بسیار کوچک (۱۰ تا ۱۰۰ نانومتر) در آب است. در این روش مایسلها به صورت خود به

خود با مونومر متورم شده قطرات را می‌سازند. ذرات نهایی معمولاً دارای قطری در محدوده ۱۰ تا ۵۰ نانومتر می‌باشند.

ث- **پلیمریزاسیون امولسیون معکوس:** پلیمریزاسیونی است که در آن محیط پیوسته مونومر است و فاز آبی به عنوان فاز پراکنده می‌باشد. شروع کننده در این روش محلول در مونومر است. از این روش برای سنتز مونومرهای محلول در آب استفاده می‌شود. ذرات تولیدی با این روش قطری کمتر از ۱۰۰۰ نانومتر دارند.

### طرز تهیه وینیل استات از طریق امولسیونی

از نگاه صنعتی پلیمر شدن تعلیقی وینیل استات برای تولید گرانول پلی وینیل استات بالاترین اهمیت را دارد. اغلب این گرانول‌ها به پلی وینیل الکل با تنوع درجه آبکافت و با وزن مولکولی متفاوت تبدیل می‌گردند. در مقیاس آزمایشگاهی کوپلیمر شدن وینیل استات با مونومرهای دیگر شاید با توجه به راحتی عمل و راحتی به وجود آوردن محیط تعلیقی مناسب مزیت داشته باشد. پلیمر شدن صنعتی امولسیونی به صورت همو یا کوپلیمر شدن از اهمیت فراوانی برخوردار است علی‌الخصوص در توسعه چسب‌ها، رنگ‌ها، پوشش دهی کاغذ و تکمیل در نساجی.

اگرچه حدود یک سوم از منومر وینیل استات برای تولید لاتکس‌ها به صورت رنگ‌ها و چسب‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد اطلاعات منتشره در خصوص پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات محدود می‌باشد. پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات شاید در میان روش‌های پلیمر شدن با توجه به اینکه لاتکس‌های واقعی با سطح فعال‌های آنیونی و یا کاتیونی و یا سطح فعال‌های غیر یونی یا کلوئیدی حفاظتی و همراه با ترکیب دو یا بیشتر از این مواد و همچنین بدون امولسیون کننده‌ای، به وجود می‌آید منحصر به فرد است.

هنگام پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات بر خلاف پلیمر شدن استایرن ذرات امولسیونی تا ۸۰ درصد درجه تبدیل شکل خواهند گرفت. همچنین به نظر می‌رسد واکنش بستگی به سرعت همزن داشته باشد. افزایش سرعت همزن، کاهش سرعت واکنش را به همراه خواهد داشت. همچنین گزارش گردیده که اکثر غلظت آغازگرها (غلظت پر سولفات) با توجه به تولید اسید سولفوریک آزاد در واکنش پیچیده می‌گردد. این امر باعث آبکافت مقداری از منومر و تبدیل استالدئید می‌شود، که جدا از فعالیت انتقال زنجیر باعث تأخیر سرعت نیز می‌گردد. این مشاهدات اهمیت تنظیم PH در هنگام پلیمر شدن وینیل استات را متذکر می‌سازد. سرعت پلیمر شدن امولسیونی وینیل استات در



PH=۷ بیشترین مقدار خواهد بود این مقدار بیشتر از محدوده PH بین ۴ تا ۵ است که مناسب‌ترین محدوده برای کمترین مقدار آبکافت وینیل استر می‌باشد.

درجه حرارت پلیمریزاسیون معمولاً با توجه به نوع آغاز گر انتخاب می‌شود (که روی ساختمان محصول اثر می‌گذارد). در یک سیستم ایده آل امولسیون، افزایش درجه حرارت، باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون و کاهش درجه پلیمریزاسیون می‌شود. چنانچه تغییری در درجه حرارت پلیمریزاسیون پیش آید، موارد زیر بایستی بررسی شود:

- ناپایداری امولسیون و انعقاد آن و یا تغییر در ویسکوزیته
- تشکیل پلیمر شبکه ای یا شاخه ای یا ایجاد ژل
- تغییر در ساختمان پلیمر و توزیع وزن مولکولی
- تأثیر روی قدرت عامل انتقال زنجیر (در صورت وجود)

فاکتور دیگری که شاید به اندازه کافی به عملیات نظری پلیمر شدن امولسیون وینیل استات رو آنها بحث نشده این است که در مطالعات دیلاتومتر پلیمر شدن امولسیون، جمع شدگی و یا انقباض منومر در یک سیستم آبی به مقدار ۰/۴ الی ۰/۷ درصد بوده در صورتی که در پلیمر شدن توده‌ای انقباض در حدود ۲۶ الی ۲۸ درصد است. این تفاوت به دلیل حل شدن منومر در محیط آبی می‌باشد. اگر چنین باشد غیر قابل توجیه نخواهد بود که در شرایط تعلیقی و امولسیون نه تنها منومر وینیل استات بلکه منومر های جدید، با ترکیب متفاوت و اساساً با خصوصیات شیمیایی متفاوت دخیل هستند (هیدرات های وینیل استات).

در تولید پلیمرهای امولسیونی علی الخصوص در رابطه با سیستم های کوپلیمری روش‌های زیادی برای افزودن منومر به سیستم واکنش کننده وجود دارد.

ممکن است تمامی منومر یکجا به فاز آبی اضافه گردد. یا اینکه منومرها به صورت آهسته و مرحله‌ای به محیط افزوده شوند و نهایتاً منومرها ممکن است به تدریج و پیوسته اضافه شوند. دو روش اولیه باعث تولید کوپلیمر کمابیش ناهمگن و روش اضافه کردن ممتد باعث تولید کوپلیمر همگن می‌گردد. بهترین خصوصیات چسبندگی از کوپلیمرهای همگن به دست می‌آید، خصوصیات دیگر پلیمر به مقدار زیادی با درجه همگنی متغیر خواهد بود. البته روش های دیگر وجود دارند که اضافه کردن تدریجی محلول آغازگر، سطح فعال های اضافی، نرم کننده ها و غیره را توصیه می‌کنند.

تغییرات در بسیاری از فنون پلیمر شدن امولسیون‌ی کمک خواهد نمود تا لاتکس‌های پلی وینیل استات با مشخصات ویژه‌ای که مورد نیاز برای کاری خاص باشد تهیه گردد. اغلب پلیمر شدن‌های امولسیون‌ی در رآکتورهای معمولی دارای همزن صورت می‌گیرد. دستورالعمل‌های وجود دارد که طبق آنها تمامی منومر یکباره به داخل رآکتور افزوده شده، دستورالعمل‌هایی که منومر به تدریج اضافه می‌شود. احتمالاً با افزایش تدریجی محلول‌های سطح فعال، محلول‌های آغازگر و عوامل اصلاح‌کننده دیگر، دستورالعمل‌هایی دال بر استفاده آغازگرهای اکسایشی-کاهش‌ی یا آغازگرهای حرارتی و دستورالعمل‌هایی برای استفاده منومرهایی که پیش امولسیون شده‌اند نیز موجود می‌باشد.

### خواص

پلی وینیل استات شکننده بوده و برای رفع این اشکال به آن تا ۱۵ درصد از مواد نرم‌کننده مانند دی بوتیل فتالات اضافه می‌شود. این پلیمر در دمایی حدود ۲۸ درجه سانتیگراد نرم شده و حالت شکنندگی خود را از دست می‌دهد. پلی وینیل استات در اغلب حلال‌ها به خصوص در هیدرو کربن‌های آروماتیک مانند بنزن و تولوئن، در هیدروکربن‌های کلردار مانند کلروفرم، تتراکلروکربن و دی کلرواتیل، در الکل‌ها مانند متانول و اتانول، در اترها مانند استات اتیل و استات بوتیل و کتون‌ها مانند استون و متیل ایزو بوتیل کتون حل می‌شود. اسیدها و قلیایی‌ها روی پلی وینیل استات موثر بوده و سبب هیدرولیز آن می‌شوند.

### کاربرد

مهمترین کاربرد پلی وینیل استات در صنایع رنگ، چسب و ورنی‌ها می‌باشد.

### مواد و وسایل مورد نیاز:

۱. وینیل استات تقطیر شده و پلی وینیل الکل
۲. پرسولفات آمونیوم
۳. استات سدیم
۴. بالن سه دهانه مجهز به مبرد و قیف چکاننده و هم زن مغناطیسی
۵. حمام آب

### روش انجام آزمایش:

در یک بالن سه دهانه، ۹۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۳ گرم پلی وینیل الکل ریخته و آن را به حالت سرد مدتی به هم بزنید. سپس آن را در حمام آب قرار دهید و درجه حرارت آن  $90^{\circ}\text{C}$  برسانید. پس از آنکه پلی وینیل الکل در آب حل شد، صبر کنید تا کف روی آن از بین برود، به این ترتیب امولسیفایر آماده شده است.

۱. ۰ گرم استات سدیم و ۰.۲ گرم پرسولفات آمونیوم را دقیقاً وزن کرده در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل کنید و در دکانتور بریزید و آن را روی دهانه بالن قرار دهید. ۲۵ میلی لیتر وینیل استات را در دکانتور دیگری بریزید و روی دهانه بالن قرار دهید. مبرد را نیز روی دهانه دیگر قرار دهید، حال پس از تغذیه مقدار کمی منومر به درون بالن، دمای حمام را به  $90^{\circ}\text{C}$  برسانید، تغذیه شروع کننده را نیز قطره قطره شروع کنید. به همین ترتیب همزمان با تغذیه آرام منومر، محلول شروع کننده را نیز به درون بالن تزریق کنید. این عمل بایستی حدود ۲ ساعت طول بکشد. پس از تمام شدن منومر حدود ۱۵ دقیقه امولسیون را به هم بزنید. پس از باز کردن سیستم پلیمریزاسیون آن را سرد کنید. پس از آنکه درجه حرارت به حدود  $40^{\circ}\text{C}$  رسید، پلیمر آماده است. pH مخلوط را اندازه‌گیری کنید.

### تعیین درصد پلیمر خشک:

تعدادی فویل آلومینیوم به ابعاد حدود ۵ سانتیمتر بریده و پس از یادداشت وزن دقیق آن حدود ۱ گرم لاتکس روی آن قرار داده و دوباره دقیقاً وزن کنید تا وزن لاتکس معلوم گردد. سپس آن را به مدت ۲ ساعت در درجه حرارت  $40^{\circ}\text{C}$  در اتوکلاو خشک کنید و بعد آن را وزن کنید تا وزن دقیق پلیمر خشک به دست آید. با معلوم بودن وزن لاتکس و وزن پلیمر خشک، درصد پلیمر خشک در لاتکس محاسبه می‌گردد.

### گزارش:

۱. مزایا و معایب پلیمریزاسیون امولسیونی چیست؟
۲. کاربرد لاتکس‌های حاصله از این روش چیست؟
۳. آیا می‌توانید راهی برای پلیمریزه کردن منومرهای آبدوست به روش امولسیونی ارائه دهید؟

## آزمایش سوم: پلیمریزاسیون پراکنشی

### تئوری آزمایش

پلیمریزاسیون پراکنشی با یک سیستم هموزن آغاز می‌شود که در آن همه اجزا (مونومر، آغازگر و پایدارکننده) با محیط واکنش سازگار هستند. این نوع از پلیمریزاسیون دارای فاز پیوسته‌ای است که در آن مونومر محلول و پلیمر حاصله نامحلول است. در این نوع پلیمریزاسیون، چون محصول پلیمریزاسیون ذرات پلیمری پایدار شده به وسیله جذب سطحی پایدارکننده فضایی می‌باشد، پایدارکننده باید دارای رفتار دوقطبی<sup>۱</sup> باشد. یعنی یک سر آبدوست و یک سر آبگریز داشته باشد.

### فرمولاسیون اجزای سازنده اصلی

حداقل مواد مورد نیاز برای پلیمریزاسیون پراکنشی عبارتند از: مونومر، حلال/غیر حلال، آغازگر و پایدارکننده فضایی<sup>۲</sup>.

**الف - مونومرها:** مونومرها محلول در مخلوط واکنش، اما پلیمرشان نامحلول می‌باشد.

**ب - پایدارکننده‌ها:** چون حلال‌های به کار برده شده دارای ثابت دی الکتریک پایین هستند در پلیمریزاسیون پراکنشی از سیستم‌های پایدارساز الکترواستاتیکی<sup>۳</sup> استفاده نمی‌شود و پایدارکننده فضایی مورد استفاده قرار می‌گیرد. پایدارکننده فضایی جزء پایدارکننده‌هایی است که دارای دو سر آبدوست و آبگریز می‌باشد که آن‌ها را برای استفاده به سه دسته همو پلیمرها، کو پلیمرهای بلوکی و پیوندی و ماکرو مونومرها طبقه بندی می‌کنند.

**پ - حلال‌ها:** برای پلیمریزاسیون پراکنشی از دو حلال قطبی و غیر قطبی استفاده می‌شود.

### مکانیسم پلیمریزاسیون پراکنشی

---

۱-Amphipathic

۲-Steric Stabilizer

۳-Electrostatic Stabilization

پلیمریزاسیون پراکنشی فرایند ناهمگن پیچیده‌ای است که در اغلب زمان‌های واکنش به استثنا زمان آغاز پلیمریزاسیون در دو منطقه فازی، محلولی و ذرات انجام می‌گیرد. و فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی پلیمریزاسیون پراکنشی شامل سه مرحله است.

الف : واکنش‌های پلیمریزاسیون (در دو فاز)

ب : هسته‌زایی، پایداری و رشد ذرات پلیمری

پ : برهمکنش بین دو فاز (قسمتی از رادیکال‌ها، مونومر، آغازگر، حلال و پایدار کننده بین دو فاز)

**الف- واکنش‌های پلیمریزاسیون:** پلیمریزاسیون در فاز محلولی تا وقتی که زنجیرهای پلیمری طویل تشکیل نشده باشند از مکانسیم پلیمریزاسیون محلولی پیروی می‌کند. از آنجا که محیط واکنش برای پلیمرهای حاصله حلال ضعیفی می‌باشد، زنجیرهای الیگومری در آغاز واکنش، تعداد کمی از واحدهای مونومر، طویل شده و تا یک طول آستانه رشد می‌کنند. این طول، طول بحرانی زنجیر برای هسته‌زایی نامیده می‌شود و به حلالیت زنجیرهای پلیمری در محیط بستگی دارد.

**ب- هسته‌زایی ذرات، پایداری و رشد آن‌ها:** در تشکیل ذرات در پلیمریزاسیون پراکنشی سه مکانسیم هسته‌زایی خود به خودی<sup>۱</sup>، هسته‌زایی به صورت تجمع یافتن<sup>۲</sup> و هسته‌زایی مایسلی پیشنهاد شده است. اگرچه پراکنده ساز مورد استفاده در پلیمریزاسیون پراکنشی توانایی تشکیل مایسل را دارد ولی دلایل کمی برای پذیرش نقش مایسل‌ها در تشکیل هسته ذرات وجود دارند، چون مونومر به طور کامل در محیط محلول است. ذرات به وسیله جذب پایدارکننده‌های غیر یونی بر سطحشان پایدار می‌شوند. این مکانسیم پایداری به پایداری فضایی معروف است. چون واکنش انتقال زنجیر در پایدار کننده پلیمری تشکیل یک پلیمر پیوندی<sup>۳</sup> را می‌دهد و این پلیمر پیوندی می‌تواند به عنوان یک پایدارکننده به وسیله لنگر شدن به سطح ذرات برای فراهم کردن پایداری

---

۱-Self-Nucleation

۲-Aggregative-Nucleation

۳- Graft Polymer

فضایی عمل کند. در پلیمریزاسیون پراکنشی از پلی‌وینیل پیرولیدون<sup>۱</sup> (PVP) به عنوان پایدار کننده استفاده می‌شود. مرحله هسته‌زایی در پلیمریزاسیون پراکنشی در زمان‌های آغاز واکنش رخ می‌دهد و بعد از آن در یک دوره طولانی مرحله رشد ذرات را داریم که در این مرحله برای ثابت نگه داشتن مقدار ذرات مونومر مصرف می‌شود. این شرایط، شرایط ضروری برای ایجاد مونودیسپرسیته در ذرات نهایی در پلیمریزاسیون پراکنشی است. محصول رشد ذرات به وسیله پلیمریزاسیون درون ذرات است و همچنین پلیمر (الیگومرهای محلول و ذرات ناپایدار) تشکیل شده در محیط است.

پ- **برهمکنش بین دوفاز:** برهمکنش بین پلیمر و محیط پیوسته شامل دو مرحله است.

۱- جذب پایدار کننده محلول در محیط بر سطح ذرات

۲- وارد شدن رادیکال‌ها

جذب پایدار کننده محلول در محیط بر سطح ذرات از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند. آغازگر محلول نیز رادیکال‌ها را در محیط آزاد می‌کند. این رادیکال‌ها می‌توانند درون ذرات وارد شده و منبع رادیکال‌های درون ذرات شوند.

### تأثیر تغییرات واکنش بر اندازه ذرات

توانایی کنترل اندازه ذرات و توزیع اندازه از ویژگی‌های بارز پلیمریزاسیون پراکنشی است. ریزکره‌های مونودیسپرس معمولاً مورد توجه قرار دارند و برای کاربردهای مختلفی مانند فرمولاسیون پوشش‌های سطحی، توزیع‌های دوقله‌ای یا گسترده و یا برای رسیدن به خواص رئولوژیکی خاص مطلوب تولید می‌شوند. از این رو دانشمندان تلاش‌های بسیاری برای کنترل اندازه و توزیع اندازه ذرات از طریق کنترل پارامترهای واکنش مانند غلظت شروع کننده، غلظت مونومر، غلظت پایدار کننده و کمک پایدار کننده، قطبیت محیط پلیمریزاسیون، زمان و دما انجام داده‌اند. که در ادامه به بررسی تعدادی از این عوامل پرداخته می‌شود.

**الف- تاثیر کمک پایدارکننده ها:**<sup>۱</sup> ترکیباتی با جرم مولکولی پایین وجود دارند که به عنوان ماده فعال سطحی آنیونی یا کاتیونی عمل می کنند. ماکرو مونومرهایی مانند ۱- وینیل-۱- متیل- سیلا-۱۴- دندان از این قبیل هستند. که از اینها برای تشکیل ریزکره های مونودیسپرس در برخی سیستمها استفاده می شود. متیل تری کاپریل آمونیوم کلراید<sup>۲</sup> هنگامی که غلظت پایدارکننده پایین باشد به عنوان کمک پایدارکننده برای PMMA عمل می کند، که برای PVP غلظت های پایین تر از ۲٪ کل مخلوط است. الموگ و همکارانش<sup>۳</sup> پیشنهاد کردند که در محیط های با ثابت دی الکتریک بالا مانند متانول، با محدود کردن یونیزاسیون کمک پایدار کننده در فاز هسته زای، دفع الکترواستاتیکی ایجاد می شود که باعث محدود کردن تجمع<sup>۴</sup> می گردد.

**ب- تاثیر دما و شکل هندسی واکنشگر:**<sup>۵</sup> دمای بالاتر باعث کاهش جرم مولی، تقویت دوره هسته زایی، بزرگ تر شدن ذرات و گسترده شدن توزیع اندازه ذرات می شود. چون تاثیر افزایش دما در مقیاس های بزرگ تر بیشتر مشهود است، افزایش دمای واکنش را به صورت گام به گام انجام می دهند تا حرارت قابل کنترل باشد. پلیمریزاسیون پراکنشی به خاطر دارا بودن فرایند هم زدن و اهمیت شکل هندسی واکنشگر (محیط واکنش) با پلیمریزاسیون های امولسیونی و سوسپانسیونی متفاوت است و به همین دلیل است که در آن اندازه نهایی ذرات تولیدی تابع حلالیت هسته های کنترل شده و فرایند رشد آنهاست، چون با افزایش دمای واکنش اندازه ذرات نیز افزایش می یابد.

**پ- تاثیر غلظت مونومر و حلال:** در پلیمریزاسیون پراکنشی معمولا با افزایش غلظت مونومر، اندازه ذرات افزایش می یابد، که در حلال های هیدروکربنی و مشهود است. در اغلب موارد مونومر حلال خوبی برای پلیمرش می باشد، در این حالت در غلظت های بالای مونومر، پلیمر با جرم مولی

---

۱- Co-Stabilizer

۲- Methyl Capryl Aammonium Chloride

۳- Almog

۴- Aggregation

۵- Reactor Geometry

بالا بدست می‌آید. هسته اصلی در نتیجه پلیمریزاسیون با سرعت ثابت یا پایدار تشکیل می‌شود و در حضور مونومر با یکنواختی بالا قادر به رشد قابل ملاحظه می‌شود. در مورد کمک حلال‌ها نقش مونومر پیچیده می‌شود و در پلیمریزاسیون پراکنشی فازحلالی باید شامل حلال اضافی و مونومر واکنش نداده باشد. این همان تفاوت بارز بین پلیمریزاسیون پراکنشی و امولسیون است، که در طی اولی محیط پراکنش در جریان واکنش تغییر می‌کند. بسیاری از پراکنش‌ها در حلال‌های قطبی به همین طریق رخ می‌دهند و این می‌تواند هسته‌زایی ذرات و بازده پایدارکننده را تحت تاثیر قرار دهد.

**ت-تاثیر غلظت آغازگر:** تاثیر غلظت آغازگر در پلیمریزاسیون پراکنشی در بسیاری از سیستم‌ها نشان می‌دهد که افزایش غلظت آغازگر موجب افزایش اندازه ذرات می‌شود. تونسل و همکارانش<sup>۱</sup> کشف کردند که این افزایش هنگامی رخ می‌دهد که استایرن با استفاده از آغازگر آزوبیس (ایزو بوتیرونیترات) (AIBN) در محلول‌های آبی پروپان-۲-ال، بوتان-۱-ال یا بوتان-۲-ال، پلیمریزه شود. همچنین اندازه ذرات نیز با افزایش غلظت پایدارکننده، کاهش می‌یابد. از آنجایی که آغازگر بیانگر تعداد رادیکال‌های آزاد می‌باشد پس با افزایش غلظت آغازکننده تعداد رادیکال‌های آزاد افزایش یافته، در نتیجه تعداد هسته‌های اولیه زیاد خواهد شد و قطر ذرات تشکیل شده نیز بزرگ‌تر می‌شود ولی فقط در یک غلظت خاصی از شروع کننده است که ذرات تشکیل شده هم اندازه‌اند.

**ت-تاثیر قطبیت محیط:** با افزایش قطبیت محیط اندازه ذرات کاهش می‌یابد، که این بخاطر افزایش حلالیت پایدارکننده پیوند شده و طول زنجیر بحرانی الیگومر است. از طرفی دیگر با کاهش قطبیت محیط و افزایش حلالیت الیگومرهای تولید شده مرحله هسته‌زایی طولانی می‌شود که به همین دلیل توزیع اندازه ذرات پهن‌تر خواهد شد.

**ج-تاثیر غلظت پایدارکننده:** با کاهش غلظت پایدارکننده متوسط اندازه ذرات افزایش می‌یابد اما توزیع اندازه پهن‌تر می‌شود. علت این پدیده این است که با کاهش غلظت پایدارکننده اولاً تعداد هسته‌های اولیه کاهش می‌یابد که در نتیجه آن اندازه ذرات بیشتر خواهد شد و ثانیاً پایداری ذرات کاهش می‌یابد که این پدیده باعث تولید ذراتی با توزیع اندازه پهن خواهد شد.

---

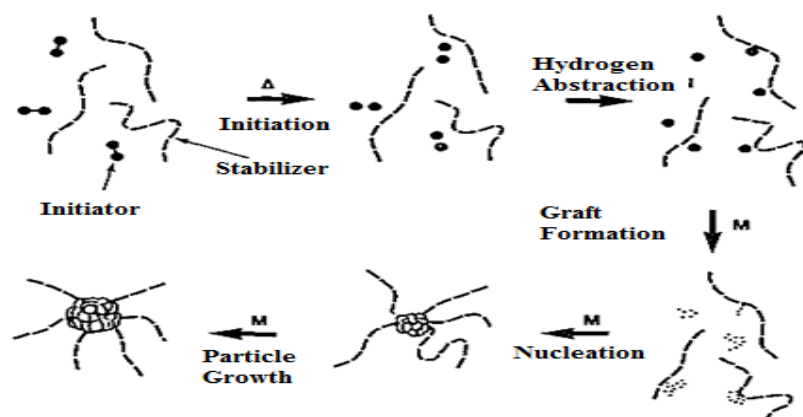
<sup>۱</sup>-Tuncel



چ- زمان پلیمریزاسیون: با گذشت زمان اندازه ذرات افزایش پیدا می‌کند. توزیع اندازه ذرات نیز در طول واکنش پلیمریزاسیون یکنواخت‌تر می‌شود. البته توزیع اندازه یکنواخت زمانی حاصل خواهد شد که در مرحله رشد ذرات هسته‌زایی رخ ندهد و ذرات با چسبیدن به یکدیگر تشکیل کلوخه ندهند.

### مکانیسم تشکیل ذرات

واکنش با همه اجزا در محیط همگن شروع می‌شود. با شروع پلیمریزاسیون الیگومرها ظاهر شده و تا مقدار طول بحرانی زنجیر رشد می‌کنند و هسته اصلی را در محلول تشکیل می‌دهند. دوره هسته‌زایی معمولاً کوتاه است و منحنی حجم ذرات در برابر میزان تبدیل همواره افزایشی است. هسته‌سازی ممکن است به تنهایی و یا به صورت دسته جمعی رخ دهد. مکانیسم‌های مختلفی برای رشد ذرات پیشنهاد شده است که در آن‌ها فرمولاسیون وابسته به بزرگ‌تر یا کوچک‌تر شدن ذرات است. پین و همکارانش پیشنهاد کردند که رشد برای ذرات کوچک‌تر به وسیله الیگومرهای گرفتار شده در ذرات صورت می‌گیرد ولی برای ذرات بزرگ‌تر هسته‌زایی و رشد همزمان در فاز حلال رخ می‌دهد که در نتیجه آن ذرات توسط رشد پیوسته پلیمر رشد می‌کنند. شکل ۲ به سادگی این مکانیسم را در پلیمریزاسیون پراکنشی نشان می‌دهد.



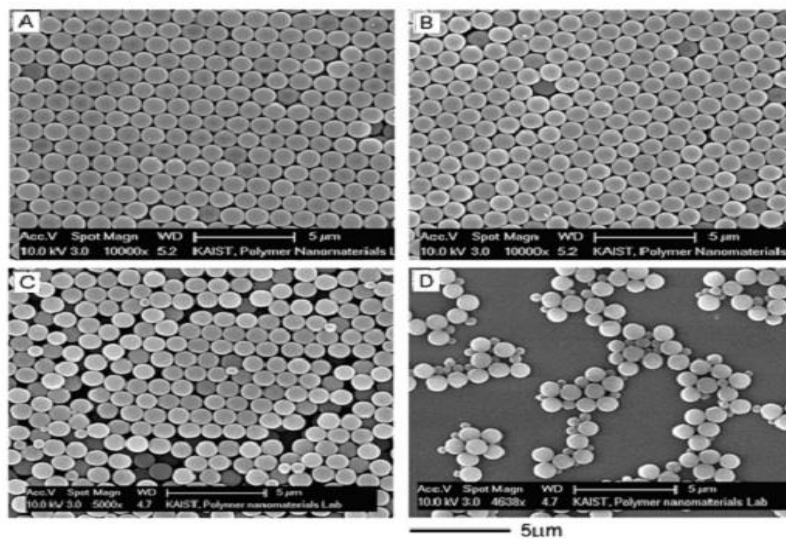
شکل ۲- تصویر شماتیک مکانیسم تشکیل ذرات در پلیمریزاسیون پراکنشی

مکانیسم پلیمریزاسیون پراکنشی مانند پلیمریزاسیون رسوبی است. در اغلب سیستم‌های پلیمریزاسیون پراکنشی مونومر، شروع کننده و پایدارکننده در حلال حل می‌شوند. با افزایش دما به دمای واکنش، پلیمریزاسیون به صورت محلولی انجام می‌شود تا الیگومرهای رادیکالی حاصل شود.

این الیگومرها رسوب می‌کنند تا هسته‌های اولیه تشکیل دهند. در حضور مولکول‌های پایدارکننده، این هسته‌ها از طریق برهم‌کنش‌های فضایی پایدار می‌شوند. تفاوتی که مکانیسم پلیمریزاسیون پراکنشی با پلیمریزاسیون رسوبی دارد این است که در پراکنشی پایدارکننده باعث می‌شود که کلوخه‌سازی ذرات رسوب کرده کنترل شود. چون مونومرها از فاز محلولی جذب ذرات پلیمری می‌شوند، در نتیجه واکنش پلیمریزاسیون عمدتاً درون این ذرات انجام می‌گیرد. کنترل کلوخه‌سازی توسط پایدارکننده‌ها سبب می‌شود که دسترسی مونومر به فاز ذرات پلیمری و انتقال حرارت از ذرات پلیمری به حلال راحت‌تر شود. هنگام واکنش پلیمریزاسیون درون ذرات متورم شده پلیمری، ویسکوزیته درون ذرات افزایش و به علت کاهش در ثابت سرعت اختتام (که با پدیده نفوذ کنترل می‌شود) سرعت واکنش به شدت افزایش می‌یابد که این دلیل سرعت بالای این نوع پلیمریزاسیون نسبت به پلیمریزاسیون محلولی و رسوبی می‌باشد. این افزایش سرعت پلیمریزاسیون دقیقاً مطابق با افزایش سرعت پلیمریزاسیون توده‌ای در شرایط مشابه است.

### روش انجام آزمایش

ابتدا مقادیر ۱۲ گرم اتانول را در یک وایل ۵۰ میلی لیتر ریخته سپس مقدار ۰.۳۹ گرم پلی وینیل پیرولیدون به عنوان پایدارکننده فضایی به درون وایل اضافه گردد بعد به ترتیب مقادیر ۱.۳۵ ، ۱.۹۵ ، ۰.۴۹ گرم آب ، استایرن و آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل به وایل اضافه گردد، در اثر این افزایش مخلوط همگن تشکیل خواهد شد. سپس درب وایل را سیل کرده و بر روی سیستم تامبل یا بن‌ماری شیکردار در محیط حمام آب با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت همزدن ۴۰ rpm قرار دهید تا پلیمریزاسیون انجام پذیرد. بعد از انجام پلیمریزاسیون ذرات مونوسایز را با استفاده از متانول شستشو دهید. می‌توان با استفاده از میکروسکوپ نوری مجهز به دوربین چشمی ذرات کروی سنتز شده را مشاهده کرد.



شکل ۳- ذرات کروی تولید شده با روش پلیمریزاسیون پراکنشی

### گزارش:

۱. مزایا و معایب پلیمریزاسیون پراکنشی چیست؟
۲. کاربرد لاتکس ها و ذرات حاصله از این روش چیست؟
۳. آیا می توانید راهی برای پلیمریزه کردن منومرهای آبرگریز به روش پراکنشی ارائه دهید؟

## آزمایش چهارم: پلیمریزاسیون تعلیقی

### تئوری آزمایش

در حقیقت این روش، برای جبران نقایص پلیمریزاسیون توده‌ای به کار می‌رود. این روش، بسیار شبیه به پلیمریزاسیون محلولی است، با این تفاوت که مونومر به جای حل شدن در یک مایع بی اثر (مانند آب) به صورت معلق در آن درمی‌آید. انتقال حرارت و کاهش ویسکوزیته همانند پلیمریزاسیون محلولی است، همچنین همزدن مکانیکی و حضور عوامل معلق کننده برای معلق نگاه داشتن مونومر، ضروری می‌باشد. این روش، روشی مؤثر است زیرا تعداد زیادی از قطرات ریز با این روش پلیمریزه می‌شوند.

در اینجا قابل ذکر است که پلیمریزاسیون، زمانی که پلیمر در مخلوط مونومری که از آن تشکیل شده نامحلول باشد، چندفازی خواهد بود. این مورد یک امر نسبتاً عادی است و منجر به پلیمریزاسیون رسوبی، دوغابی و یا گازی می‌شود. پلی وینیل کلراید نمونه‌ای از این مورد است. اگر پلیمر در مونومرهای خودش قابل حل شدن باشد، برای دستیابی به پلیمریزاسیون در فاز پراکنده، لازم است یک غیرحلال (نوعاً آب) به همراه عوامل مناسب فعال سطحی، به آن افزوده شود. برای جداسازی و خالص سازی این مواد خارجی به مراحل اضافی در پایین دست نیاز می‌باشد که ممکن است هر گونه صرفه جویی در هزینه‌های طراحی راکتور را بی‌اثر نماید. بنابراین برای سیستمهایی که پلیمر در مونومر خود حل می‌شود، انجام پلیمریزاسیون توده‌ای از مونومر خالص و رقیق نشده معمولاً ارجحیت دارد. همانگونه که ذکر گردید، در پلیمریزاسیون تعلیقی، از یک یا چند مونومر غیرقابل حل در آب و شروع کننده قابل حل در مونومر و مقدار کمی پایدار کننده استفاده می‌شود که توسط یک همزن قوی در یک فاز آبی پیوسته پراکنده می‌شود. در پلیمریزاسیون تعلیقی، مونومر، بجای حل شدن، در یک مایع بی اثر (معمولاً آب) پلیمریزه می‌شوند. در ابتدای واکنش قطرات مونومر حاوی شروع کننده معمولاً در فاز پیوسته (آب) پخش می‌شوند و در طول واکنش قطرات به ذرات چسبنده و ویسکوزی حاوی مونومر- پلیمر تبدیل شده و نهایتاً ذرات پلیمری سخت و کروی با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰۰ میکرون به دست می‌آیند.

هنگامی که مونومر به خوبی در آب حل می‌شود، واکنش شروع در فاز آبی و با استفاده از شروع کننده‌هایی که در آب حل می‌شوند، رخ می‌دهد و سپس همانگونه که ذکر گردید، در قطره‌های مونومر معلق، یک واکنش پلیمریزاسیون توده‌ای رخ می‌دهد. شروع کننده مورد استفاده باید در

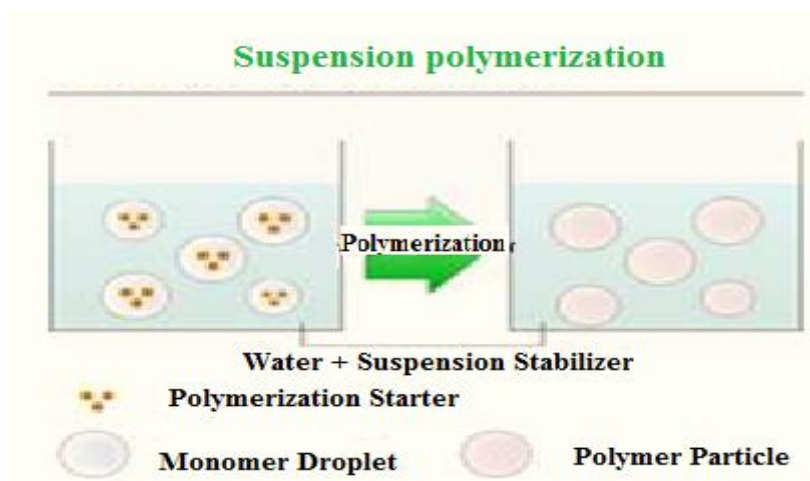
قطره های مونومر حل شود. عوامل معلق کننده مانند ژلاتین، متیل سلولوز و سایر پلیمرهای انحلال پذیر در آب، به منظور حفظ مونومر در حالت تعلیق به کار می روند. به عنوان مثال آکریلونیتریل که تا حدود ۸٪ در آب حل می شود، به وسیله پتاسیم پرسولفات پلیمریزه می شود. واکنش شروع در محلول رخ می دهد، اما پلیمر جامد به سرعت جدا می شود و به نظر می رسد که پلیمریزاسیون در فاز جامد ادامه یابد که همانگونه که قبلاً ذکر گردید، اصطلاحاً آن را پلیمریزاسیون دوغابی می خوانند.

اختلاط مکانیکی محتویات ظرف به منظور حفظ حالت تعلیق، ضروری است. برای پلیمرهایی که در مونومرهای خود حل می شوند، وقفه در عمل همزدن یا همزدن بیش از حد یا کمتر از میزان لازم ممکن است سبب تجمع قطره ها در حین پلیمریزاسیون گردد. در طی عملیات پلیمریزاسیون، قطره ها به طور ناکامل پلیمریزه می شوند و حالت چسبندگی دارند. به همین جهت پلیمریزاسیون تعلیقی برای پلیمرهایی مانند الاستومرها، که ذاتاً چسبنده هستند، روش مناسبی نیست، زیرا خواه ناخواه این مواد ضمن پلیمریزاسیون به هم می چسبند. اگر مقدار عامل معلق ساز کم باشد، حتی پلیمرهایی مانند پلی وینیل کلراید که در مونومر خود حل نمی شوند نیز به یکدیگر خواهند چسبید. پس از پایان پلیمریزاسیون، لازم است که پلیمر کاملاً شستشو داده شده و خشک شود تا حتی مقادیر بسیار کم پایدار کننده تعلیق یا محصول میانی واکنش که معمولاً آب است نیز در آن باقی نماند. چون فاز پیوسته به عنوان عامل انتقال حرارت عمل می نماید، در نتیجه کنترل حرارت سیستم نسبت به پلیمریزاسیون توده ای ساده تر است. ویسکوزیته واکنش توسط محیط مورد استفاده یا همان فاز پیوسته (که معمولاً آب می باشد) تعیین گردیده و لذا ویسکوزیته عملاً در طی واکنش ثابت باقی می ماند. بنابراین کنترل دمای راکتور در مقایسه با پلیمریزاسیونهای دیگر بسیار آسانتر است. همانگونه که قبلاً ذکر گردید، مهمترین مشکل در اینگونه پلیمریزاسیونها چسبندگی ذرات به یکدیگر است. جهت جلوگیری از چسبندگی ذرات مونومر - پلیمر، از عوامل پایدار کننده سطحی و همزن و اختلاط مناسب استفاده می گردد. بدین دلیل که اکثر پلیمرها نسبت به مونومرهای خود دارای دانسیته بیشتری می باشند، اختلاط باید بگونه ای انتخاب گردد که در ابتدای واکنش، مونومرها را از سطح فاز پیوسته به داخل کشیده و توسط اختلاط در فاز آبی پراکنده گرداند و در پایان واکنش، نیز از رسوب و ته نشینی ذرات جامد پلیمری ممانعت کرده و (توسط اختلاط) آنها را نیز به طور یکنواخت در داخل فاز پیوسته پراکنده سازد. در اینگونه سیستمها کنترل توزیع و اندازه ذرات یک موضوع پیچیده می باشد.

عموماً در پلیمریزاسیونهای توده‌ای با توجه به عدم امکان کنترل دما و عدم دستیابی به تبدیل ۵۰٪، از پلیمریزاسیونهای تعلیقی، به عنوان مرحله دوم این سیستمها، استفاده می‌شود. پلیمریزاسیونهای تعلیقی وینیل کلراید و پلی استایرن در مقیاسهای بزرگ از نمونه‌های بارز این گونه سیستمها می‌باشند. به عنوان مثال، اگرچه برای تهیه پلی استایرن از روشهای مختلف پلیمریزاسیون می‌توان استفاده نمود، ولیکن در صنایع، بیشتر از روش پلیمریزاسیون تعلیقی و یا از روش پلیمریزاسیون توده‌ای استفاده می‌شود. همچنین در صنعت، اغلب پلی وینیل کلراید را از طریق تعلیقی تولید می‌کنند. این روش از نظر مسائل انتقال حرارت در راکتور نسبت به روش توده‌ای و از نظر مسائل بازیابی حلال نسبت به روش امولسیون ارجح است. از محصول به دست آمده از طریق پلیمریزاسیون تعلیقی متیل متاکریلات نیز اغلب برای تولید قطعات از طریق تزریق استفاده می‌شود. با توجه به این که قطرات مونومر در پلیمریزاسیون تعلیقی به اندازه کافی بزرگ بوده و شامل تعداد زیادی رادیکال آزاد می‌باشند، مکانیسم سینتیکی مانند پلیمریزاسیون توده‌ای است زیرا در واقع هر قطره به عنوان یک راکتور توده‌ای عمل می‌کند.

اگرچه روش پلیمریزاسیون تعلیقی از نظر تبادل حرارت در راکتور نسبت به روش توده‌ای و از نظر نداشتن مسائل بازیابی حلال نسبت به روش پلیمریزاسیون محلولی مزیت دارد، ولیکن نمی‌توان از آن در تکنیکهای مداوم استفاده نمود.

در پایان واکنش معمولاً محصول به صورت دانه‌های ریزی به دست می‌آید که پس از پایان واکنش دانه‌های پلیمری توسط سانتریفوژ جدا و خشک می‌شوند.



شکل ۴. نمایی از سیستم پلیمریزاسیون تعلیقی

## روش انجام آزمایش

### مواد و وسایل موردنیاز:

- |                                 |                 |
|---------------------------------|-----------------|
| ۱. محلول سدیم فسفات (w/v) ۱۰٪   | ۶- استایرن      |
| ۲. محلول کلسیم کلراید (w/v) ۱۰٪ | ۷- آمونیاک غلیظ |
| ۳. بنزوئیل پراکساید             | ۸- دکانتور      |
| ۴. بالون سه دهانه               | ۹- میرد         |
| ۵. ترمومتر                      | ۱۰- حمام آب گرم |

## روش انجام آزمایش

درون یک بالون سه دهانه ۴۴ میلی لیتر آب مقطر، ۰/۷۵ میلی لیتر محلول سدیم فسفات، ۰/۵ میلی لیتر محلول آمونیاک غلیظ ریخته و بالون بر روی استیرر قرار داده و مخلوط را با سرعت ثابتی طی ۱۰ دقیقه هم بزیند.

درون یک دکانتور ۶ میلی لیتر آب مقطر و ۱/۵ میلی لیتر محلول کلسیم کلراید ریخته و طی ۳۰ دقیقه به بالون اضافه کنید. این عمل باعث تشکیل کلسیم فسفات می شود که برای پخش منومر در محیط به کار می رود. پس از اضافه کردن این مخلوط حمام آب را با آب  $90^{\circ}\text{C}$  پر کنید و حرارت حمام و سرعت استیرر را تا انتهای واکنش ثابت نگه دارید. در دکانتور دیگری ۱۰ میلی لیتر استایرن و ۰/۴ گرم بنزوئیل پراکساید اضافه کرده و پس از حل شدن آغازگر، این مخلوط را طی ۱۰ دقیقه به بالون اضافه کنید. پس از ۱ ساعت پلی استایرن حاصله را روی قیف بوختر صاف کنید و پس از شستشو با آب یا اسید کلریدریک ۲٪ در آون خشک کنید.

### سوالات:

۱. علت همراه بودن منومر با ماده ای به نام پایدارکننده چیست؟
۲. مزایای پلیمریزاسیون سوسپانسیونی را بنویسید.
۳. نوع مواد پایدارکننده در پلیمریزاسیون سوسپانسیونی را بنویسید.
۴. عوامل موثر در اندازه دانه های پلیمری حاصل در این روش چیست؟

## آزمایش پنجم: پلیمریزاسیون بین سطحی

### تئوری آزمایش

برای تهیه پلی استرها و پلی آمیدها می توان در بسیاری از موارد از واکنش Schotten-Baumann استفاده کرد. در این واکنش به جای دی اسید یا دی استر، از دی آسید کلراید استفاده می شود. ثابت سرعت این واکنش ها چند ده برابر واکنش های مشابه دی اسید یا دی استر می باشد. به علاوه، در دمای پایین تری نیز انجام پذیر می باشند. برای انجام این واکنش ها، در دمای پایین، از تکنیک پلیمریزاسیون بین سطحی استفاده می شود. به این شکل که مونومرها در فصل مشترک دو فاز آلی و آبی با یکدیگر واکنش می دهند. مثلاً در تهیه پلی آمید، هگزا اتیلن دی آمین را در آب حل کرده، به آن محلول آدیپویل کلراید در یک حلال آلی مانند  $(CCl_4)$  را اضافه می کنیم. فاز آلی بر روی فاز آبی قرار می گیرد. مونومرها خود را به سطح مشترک دو مایع رسانده، در فاز مخالف نفوذ می کنند. دو مونومر با یکدیگر واکنش داده و پلیمر تشکیل می شود. اما این پلیمر دچار جدایی فازی می شود (رسوب می کند) و به شکل یک لایه، بین دو فاز در می آید. چنانچه خواص مکانیکی پلیمر حاصل قوی باشد، می توان آن را مانند نخ به دور یک میله جمع کرد و از داخل محلول بیرون کشید. اما اگر پلیمر خواص مکانیکی مناسبی نداشته باشد، با باقی ماندن در محل، از سرعت نفوذ و انتقال مونومرها کاسته و در نتیجه سرعت پلیمریزاسیون نیز کاهش می یابد. چرا که در این روش، سرعت واکنش را سرعت نفوذ تعیین می کند، یعنی نفوذ مونومرها کندتر از واکنش گروه های عاملی می باشد.

### پلیمریزاسیون بین سطحی

این روش از لحاظ مکانیسم با روش های توده ای پلیمریزاسیون مرحله ای، چند تفاوت اساسی دارد

- مونومرها تنها با انتهای زنجیرها واکنش می دهند. از آنجا که سرعت واکنش گروه های عاملی از سرعت نفوذ مونومرها بیش تر می باشد، قبل از آنکه دی اسید کلراید و دی آمین فرصت پیدا کنند در فصل مشترک نفوذ کرده و با یکدیگر واکنش دهند تا زنجیر جدید ایجاد کنند، با همان زنجیرهای موجود واکنش می دهند. در نتیجه پلیمر حاصل جرم مولکولی بیش تری نسبت به روش های معمول دارد.



- نیازی به وجود نسبت استوکیومتری بین واکنش دهنده ها نمی باشد. چراکه site واکنش، فصل مشترک دو فاز می باشد و در آن موضع نسبت استوکیومتری خود بخود وجود دارد.
- در تبدیل درصد های کم نیز جرم مولکولی های بالا به دست می آید. با هم زدن و افزایش سطح مشترک، می توان درصد تبدیل را افزایش داد.

برای آنکه فرایند به خوبی انجام شود، می بایست چند نکته را در نظر گرفت. در فاز آبی باید یک باز غیر آلی وجود داشته باشد تا HCl تشکیل شده را خنثی کند. در غیر این صورت HCl با دی آمین واکنش داده و با تشکیل آمین کلراید، سرعت واکنش کاهش می یابد. مساله دیگر هیدرولیز اسید کلراید می باشد (در اثر نفوذ آب در فاز آلی یا نفوذ اسید کلراید در فاز آبی). در آن صورت چون دی اسید تشکیل شده در دماهای پایین واکنش نمی دهد، سرعت واکنش کاهش می یابد و زنجیرهای با جرم مولکولی کم به دست می آید. هیدرولیز در اثر سرعت کم واکنش یا غلظت بالای باز رخ می دهد. هرچه سرعت واکنش کمتر باشد، چون فرصت بیش تری برای نفوذ اجزا وجود دارد، هیدرولیز افزایش می یابد. طوری که در مورد دی ال ها از پلیمریزاسیون بین سطحی استفاده نمی شود، به دلیل کوچک بودن ثابت سرعت واکنش دی ال با دی آسید کلراید. اما در مورد دی آمین ها ثابت سرعت خیلی بیش تر می باشد، به طوری که تقریباً هیدرولیزی مشاهده نمی شود. انتخاب حلال آلی در کنترل جرم مولکولی بسیار مهم می باشد، چراکه به نظر می رسد در اکثر سیستم ها واکنش در وجه حلال آلی فصل مشترک رخ می دهد. و این امر به دلیل تمایل بیش تر دی آمین برای نفوذ در حلال آلی می باشد، در مقایسه با تمایل دی آسید کلراید برای نفوذ در فاز آبی. حلالی مطلوبست که تنها مولکول های با اجرام بالا را رسوب دهد و مولکول های سبک تر را در خود نگه دارد، مانند کلروفرم. در غیر این صورت تنها جرم های مولکولی کم به دست می آیند. به نوعی می توان گفت که انتخاب حلال آلی بر روی توزیع جرم مولکولی تاثیر می گذارد. از طرفی حلال آلی می تواند بر روی ویژگی های نفوذ سیستم واکنش تاثیر بگذارد و از این طریق بر پلیمریزاسیون اثر گذارد. در اینجا حلالی مطلوبست که پلیمر رسوب کرده در سطح بین دو فاز را، متورم کند. در آن صورت میزان نفوذ مونومرها برای رسیدن به محل واکنش، حداکثر خواهد شد. البته این تورم نباید سبب افت خواص مکانیکی پلیمر شود، تا حدی که دیگر نتوان آن را به طور پیوسته از بین دو سطح بیرون کشید.

در مورد پلیمریزاسیون بین سطحی یک نکته جالب وجود دارد و آن اینست که مشاهده شده نسبت مولی مناسب از واکنش دهنده برای حصول بالا ترین بازده یا جرم مولکولی همواره نسبت

۱:۱ نمی‌باشد و معمولاً برحسب نوع حلال آلی فرق می‌کند. هرچه تمایل مونومر محلول در آب برای نفوذ در فاز آلی کم تر باشد، نسبت مولی آن در مخلوط باید بیش تر باشد. نسبت مولی بهینه جایی است که سرعت نفوذ دو مونومر در آن نسبت با هم برابر می‌شوند.

روش پلیمریزاسیون بین سطحی مزایای زیادی دارد:

- نیازی به رعایت نسبت های استوکیومتری نیست.
- واکنش ها سریع می‌باشند.
- به واسطه دمای پایین واکنش ها، می توان ترکیباتی را در این روش به کار برد که در روش های معمول به دلیل ناپایدار بودن در دماهای بالا، قابل استفاده نیستند.

این روش برای تهیه شمار زیادی از پلیمرها استفاده شده است، از جمله: پلی آمید، پلی استر، پلی یورتان، پلی سولفون آمید، پلی کربنات، و پلی اوره. البته این روش عیب هایی نیز دارد که کاربرد آن را محدود ساخته است. گران بودن دی اسید کلرایدها، و حجم زیاد حلال مورد استفاده، از جمله این معایب می‌باشد. بنابراین کاربرد تجاری این روش محدود می‌شود به برخی از پلی کربنات ها، پلی سولفیدهای آلیفاتیک، و پلی آمیدهای آروماتیک.

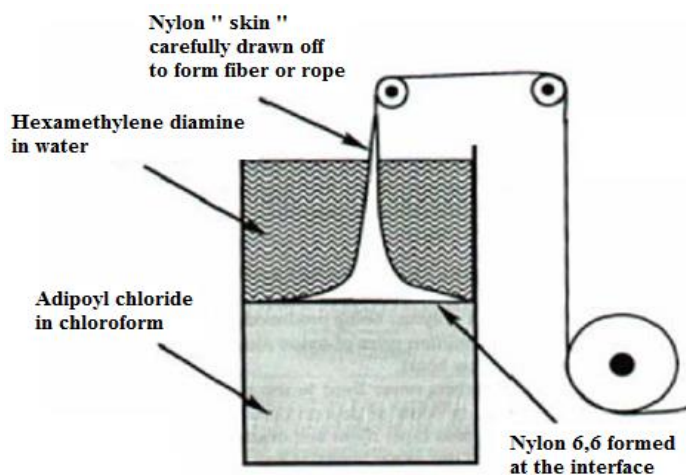


شکل ۵. نخ نایلون - ۶ و ۶

### روش انجام آزمایش

۱/۱ گرم هگزامتیلن دی آمین را در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری ریخته و ۲۵ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه کنید. در یک بشر دیگر ۰/۴ میلی لیتر آدپوئیل کلراید و ۲۵ میلی لیتر تترا کلروکربن ریخته و به آرامی محلول آبی را روی محلول آلی بریزید. پلیمر در سطح مشترک بین دو فاز تشکیل

می‌شود که برای سهولت کار می‌توانید از یک همزن شیشه‌ای برای پیچاندن نایلون استفاده کنید. سپس محلول فوق را به آرامی درون ظرف مواد زائد بریزید.



شکل ۶: طرز تهیه نایلون ۶-۶ به روش پلیمریزاسیون بین سطحی

### سوالات:

۱. به نظر شما رعایت استوکیومتری دقیق در پلیمریزاسیون بین سطحی لازم است یا نه؟ چرا؟
۲. چرا از یک باز نیز در واکنش استفاده می‌شود؟ آیا می‌توان باز را به محلول آدیپوئیل کلرید اضافه کرد؟
۳. با توجه به آنچه در مقدمه آزمایش گفته شد، برای افزایش جرم مولکولی پلیمر در این آزمایشچه پیشنهادی دارید؟
۴. بازده پلیمریزاسیون را محاسبه و درباره آن بحث کنید.

## آزمایش ششم: پلیمریزاسیون محلولی (حلالی)

### تئوری آزمایش

برای رفع مشکلات موجود در پلیمریزاسیون توده ای، از روش پلیمریزاسیون محلولی استفاده می‌شود. در این روش، مونومر و پلیمر هر دو در یک حلال، محلول بوده و به علت وجود محیط حلالی، ویسکوزیته مخلوط نسبت به پلیمریزاسیون توده‌ای کمتر است که در نتیجه نه تنها اختلاط بهتر انجام گرفته و کارایی شروع کننده افزایش می‌یابد، بلکه مسائلی مانند انتقال حرارت کم و بوجود آمدن پدیده ژل در این سیستمها ناچیز است. به همین دلیل می‌توان در اینگونه سیستمها به مقادیر تبدیل بالاتری رسید. به عبارت دیگر، از روشهای غلبه بر مشکلات موجود در پلیمریزاسیون توده‌ای، حل کردن مونومر در یک حلال مناسب است. از آنجا که در این روش، در مقایسه با پلیمریزاسیون توده ای، کنترل دمایی با سهولت بیشتری انجام می‌شود، مشکلات مربوط به گرمازا بودن واکنش، رفع خواهد شد. به عبارت دیگر در این روش بدین دلیل که مونومر با یک مایع بی اثر رقیق می‌شود، کنترل دمای واکنش بسیار آسانتر خواهد شد. گرمای حاصل از واکنش را می‌توان با بازگرداندن و یا رفلکس حلال، از محیط واکنش خارج نمود.

البته، معایبی نیز برای پلیمریزاسیون محلولی وجود دارد. عاری کردن محصول از ذرات بسیار ریز حلال در خاتمه عمل، با مشکل همراه است. انتخاب حلال کاملاً بی اثر، به آسانی امکان پذیر نیست، بدین معنا که همواره انتقال زنجیر به حلال و محدود شدن وزن مولکولی محصول وجود خواهد داشت. این نکته، دارای اهمیت زیادی بوده و دلیل کاربرد کم روش محلولی در تولید پلیمرهای مهم اقتصادی است. همچنین دمای پلیمریزاسیون به نقطه جوش حلال محدود می‌شود و در بسیاری از موارد این مسئله منجر به طولانی شدن زمان انجام کامل واکنش می‌گردد. به عبارت دیگر دمای واکنش از نقطه جوش حلال به کار رفته بالاتر نخواهد رفت و این امر سرعت واکنش را محدود می‌کند.

در صورتی که حلال به درستی انتخاب شود، محصول واکنش، محلول پلیمری خواهد بود که برای قالبگیری یا ریسندگی قابل استفاده است. اما اغلب حلالها اثر زیان آوری بر پلیمریزاسیون دارند، زیرا ممکن است بصورت یک عامل انتقال زنجیر عمل کرده و در نتیجه وزن مولکولی پلیمر را کاهش دهند. همچنین خارج کردن آخرین بقایای حلال نیز دشوار است.

در اینگونه پلیمریزاسیونها نیز، دو حالت تک فازی و چند فازی وجود دارد. اگرچه پلیمریزاسیونهای محلولی ابتدا به صورت تک فازی آغاز می‌شوند، ولیکن در سیستمهای چند فازی، پلیمر در مونومر خود (یا در محلول مونومر - حلال) نامحلول شده و به سرعت با رسوب پلیمر، فاز دوم شروع می‌شود. به همین دلیل برخی اوقات سیستمهای پلیمریزاسیون محلولی چند فازی را سیستمهای پلیمریزاسیون ته نشینی و یا رسوبی نیز می‌نامند. به عنوان مثال در پلیمریزاسیون فشار بالای پلی اتیلن در حضور شروع کننده اکسیژن، کلیه شرکت کنندگان در واکنش در محیط محلول می‌باشند، در صورتیکه در تولید پلی اتیلن خطی در فشار معمولی در راکتورهای بستر ثابت، کاتالیست یا (شروع کننده) کرومیم سیلیکا آلومینیم در محیط نامحلول است. همچنین در پلیمریزاسیون اتیلن با محلول تعلیقی کاتالیست در درجه حرارتهای کم در سیستمهای بستر سیال و فاز گازی، نه تنها شروع کننده، بلکه پلیمر حاصله نیز در سیستم غیرقابل حل است. این در حالی است که در پلیمریزاسیون پلی آکریلونیتریل، که توسط محلول آکریلونیتریل در حضور شروع کننده پرسولفات در ۸۰ صورت می‌پذیرد، فقط پلیمر حاصله در سیستم نامحلول است.

در روش پلیمریزاسیون محلولی، سینتیک کلی واکنش به صورت مجموع سینتیک واکنشهای موجود در هر دو فاز غنی از مونومر و فاز غنی از پلیمر در نظر گرفته می‌شود که البته معمولاً در فاز غنی از پلیمر (که بوسیله مونومر متورم می‌شود) قدرت نفوذ مولکولها در یکدیگر کنترل کننده واکنش است. اگرچه سینتیک پلیمریزاسیونهای محلولی، مشابه با پلیمریزاسیونهای توده‌ای است، ولیکن در سه نکته اختلاف دارند. اختلاف اول در کاهش سرعت در پلیمریزاسیونهای محلولی می‌باشد. این مسئله به دلیل کاهش غلظت اولیه مونومر و همچنین کاهش شدید پدیده ژل در اینگونه پلیمریزاسیونهاست. نکته دوم کاهش وزن مولکولی پلیمر تولیدی (به علت کاهش غلظت اولیه مونومر، کاهش اثر ژل و وجود واکنش انتقال زنجیر به حلال) است. سومین اختلاف نیز افزایش درصد نهایی تبدیلی به پلیمریزاسیون محلولی است. این نکته نیز به دلیل تضعیف اثر شیشه می‌باشد. به هر حال اساسی ترین مشکل در استفاده از اینگونه سیستمهای پلیمریزاسیون، جداسازی و بازیابی حلال از محصول می‌باشد.

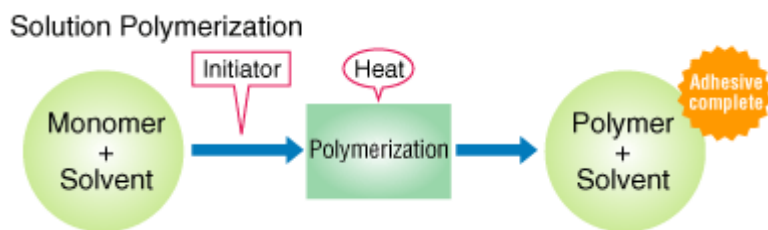
### پلیمریزاسیون محلولی در صنعت

پلیمریزاسیون استایرن به روش توده‌ای در پلیمریزاسیون حلالی، روش کلی بدین صورت است که مونومر در یک حلال مناسب حل شده و در نتیجه انتقال حرارت ناشی از واکنش پلیمریزاسیون به

سهولت انجام می‌شود. پلیمر تشکیل شده را می‌توان از محلول بازیابی نمود. در این روش ابتدا منومر استایرن و حلال در محفظه‌ای مخلوط شده و سپس در راکتور اول از بالا پمپاژ می‌گردد. قسمت بالای راکتور حرارت داده می‌شود تا واکنش پلیمریزاسیون شروع گردد ولی از آنجا که این واکنش گرمازا می‌باشد، مواد به راکتوری که در آن مارپیچ‌های خنک‌کننده‌ای تعبیه گردیده، وارد می‌شود. در این راکتور درجه حرارت پلیمریزاسیون کنترل شده و تنظیم می‌گردد تا قدری مرحله انتشار پلیمر آهسته گردد. این مواد دوباره در راکتور دیگری حرارت داده می‌شوند تا واکنش پلیمریزاسیون مجدداً فعال شود. مواد حاصل از این واکنش را وارد محفظه دیگری می‌نمایند تا حلال، منومر باقی مانده و پلیمرهای با وزن مولکولی پایین تر از پلیمر جدا شوند. پلیمر حاصله پس از عبور از اکسترودر، تحت عملیات شستشو قرار می‌گیرد، سپس خرد شده و به آن مواد روان‌کننده جهت مصارف بعدی اضافه می‌گردد.



شکل ۷. نمونه‌ای از سیستم پلیمریزاسیون



شکل ۸. نمونه‌ای از سیستم پلیمریزاسیون محلولی

### روش انجام آزمایش:

ابتدا مقادیر ۲۵ میلی لیتر استایرن تقطیر شده و ۰/۵ گرم بنزوئیل پراکساید را درون بالون سه دهانه ریخته و پس از حل شدن آغازگر، مقدار ۱۰ میلی لیتر تولوئن به بالون اضافه کنید. همزمان حمام  $75^{\circ}\text{C}$  را آماده کرده و سیستم رفلکس را بر روی بالون اعمال کنید. استیرر را روشن کرده و در فواصل زمانی ۴۰، ۶۰ و ۸۰ دقیقه از شروع واکنش استیرر را خاموش کرده و هر بار مقادیر ۲/۵ میلی لیتر از نمونه را برداشته و در ۲۵ میلی لیتر متانول رسوب دهید. رسوب حاصله در الکل را توسط قیف شیشه ای جدا کرده و در حرارت  $50^{\circ}\text{C}$  در آون خشک کنید، سپس آن را وزن کرده و منحنی پیشرفت واکنش بر حسب زمان را رسم کنید.

### سوالات:

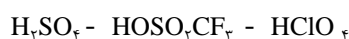
۱. طرق مختلف تجزیه شروع کننده های رادیکالی را با ذکر فرمولهای مربوطه شرح دهید.
۲. سینتیک مراحل مختلف پلیمریزاسیون را بنویسید.
۳. روشهای مختلف اختتام پلیمریزاسیون را با ذکر فرمول بنویسید.
۴. مکانیسم عمل کندکننده و بازدارنده را شرح داده و از هر کدام نمونه ای ذکر کنید.
۵. به چه دلیل از پلیمریزاسیون رادیکالی در حلال، کمتر در صنعت استفاده می شود.

## آزمایش هفتم: پلیمریزاسیون کاتیونی

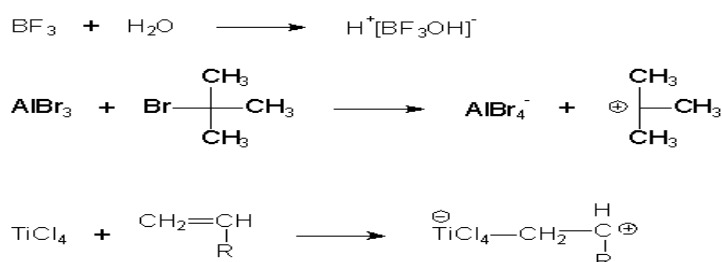
### تئوری آزمایش

پلیمریزاسیون کاتیونی فرایندی است که سر فعال رشد مولکول پلیمر یک یون مثبت است. سیستم این نوع واکنشها معمولاً به صورت هتروژن بوده و از یک منومر آلی و یک کاتالیست غیرآلی و یک کوکاتالیست با غلظت کم استفاده می‌شود. این نوع پلیمریزاسیون فقط در مورد منومرهایی که دارای استخلاف الکترون دهنده باشند قابل اجراء است. در پلیمریزاسیون یونی سرعت عمل و وزن مولکولی پلیمر به دست آمده بسیار زیاد است. به طور کلی شروع کننده های کاتیونی به سه دسته تقسیم بندی می‌شوند:

#### ۱. اسیدهای پروتونه با COUNTERION های غیر فعال

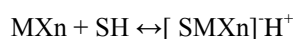


#### ۲. اسید لوئیس + اجزاء فعال دیگر



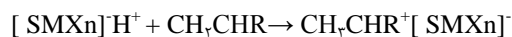
#### ۳. ترکیباتی که قادر به ایجاد کاتیون باشند نظیر t-BuClO<sub>4</sub>, I<sub>2</sub>

کاتالیزورهایی که به صورت اسید لوئیس هستند (MX<sub>n</sub>) به تنهایی فعال نیستند و برای فعال شدن نیاز به ماده دیگری به نام کوکاتالیست دارند. این ماده معمولاً به صورت باز لوئیس پروتون داری است که بتواند با اسید لوئیس تولید کمپلکس کند. این کمپلکس یک پروتون به منومر می‌دهد و تولید یک کربانیوم (کربوکاتیون) می‌کند.





منابع و مآخذ ■ ۷۱



کوکاتالیست هایی که به صورت باز لوئیس هستند، حتماً لازم نیست که به صورت یک ترکیب پروتون دار باشند، بلکه می توانند به صورت هالوژنور آلکیل باشند.

هالوژنورهای فلزی و کوکاتالیستهای مختلف در مورد منومرهای مختلف تاثیرات متفاوتی دارند، مثلاً HCL کوکاتالیست موثری برای  $AlCl_3$  در پلیمریزاسیون اتیلن است، در حالی که در پلیمریزاسیون استیرن با کاتالیست  $SnCl_4 \cdot H_2O$  به صورت یک بازدارنده عمل می کند و در پلیمریزاسیون ایزوبوتن با  $TiCl_4$  یا دی ایزوبوتن با  $BF_3$  هیچ اثری ندارد.

فعالیت این مواد علاوه بر نوع منومر به نوع حلال نیز بستگی دارد، مثلاً اگر پلیمریزاسیون استایرن در نیتروبنزن یا ۱ و ۲ دی کلرواتان با کاتالیست  $SnCl_4$  انجام شود، هالوژنور آلکیل به عنوان کوکاتالیست موثر خواهد بود، در حالی که چنانچه پلیمریزاسیون در تتراکلرورکربن انجام شود، موثر نخواهد بود. فعالیت کاتالیست-کوکاتالیست در شروع پلیمریزاسیون کاتیونی بستگی به حلالیت محیط دارد.

در مورد پلیمریزاسیون استایرن در حلالهای مختلف برای فعالیت هالوژنورهای فلزی می توان ترتیب زیر را نوشت:

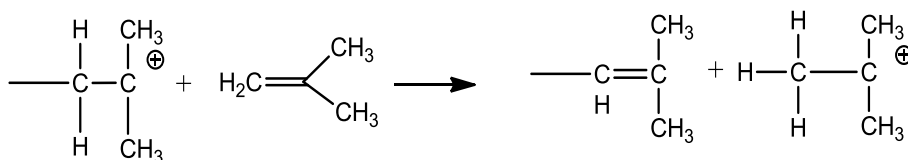


در این روش استفاده از حلالهایی با ثابت دی الکتریک بالا غلظت یون آزاد را افزایش داده و در نتیجه سرعت پلیمریزاسیون زیادتر می شود. مثلاً با استفاده از متیلن کلراید با ثابت دی الکتریک  $E=9.72$  سرعت عمل بسیار زیاد است.

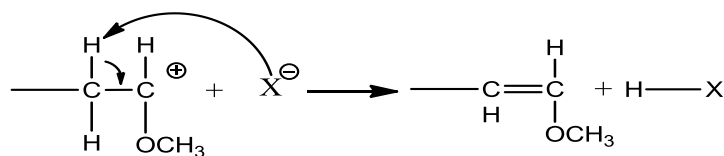
اغلب واکنشهای پلیمریزاسیون کاتیونی منومرهای اولفینی سینتیک ساده ای برای اختتام ندارند و این مرحله ممکن است به طرق مختلف انجام شود.

### واکنش های انتقال زنجیر:

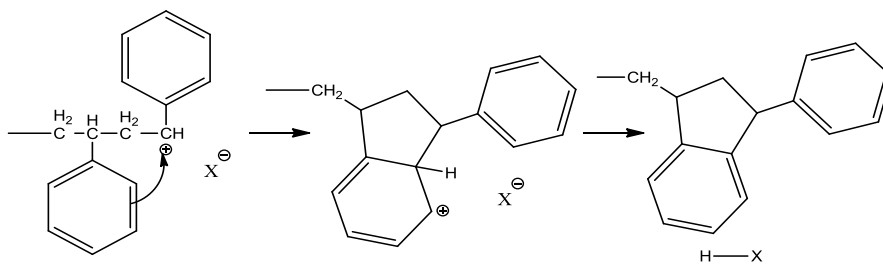
#### Chain transfer to monomer



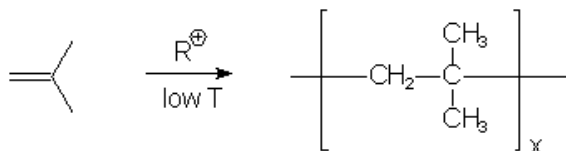
#### Spontaneous ejection of HX



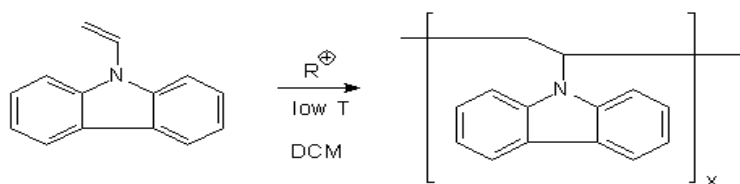
#### Backbiting



نمونه هایی از پلیمرهای کاتیونی تجاری



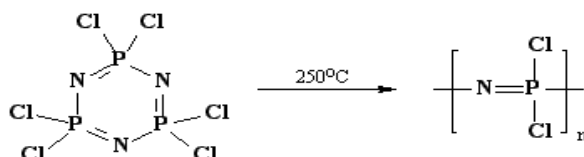
**Polyisobutylene**  
**Butyl rubber**



**poly(*N*-vinylcarbazole)**  
**PVK**  
**photoconducting polymer**

پلی دی کلورفسفازن یک حد واسط اساسی برای سنتز بیشتر پلی فسفازنهاست. جانشینی ماکرومولکولی این پلیمر منجر به پلیمرهایی با خواص گوناگونی میشود ، مانند آبدوستی، آبگریزی ، فعالیت نوری، بیو همسازی و غیره .متد پیشرفته و عمومی تر برای سنتز این حد واسط ماکرومولکولی پلیمریزاسیون حلقه باز حرارتی hexachlorocyclotriphosphazene در نقطه ذوب ۲۵۰ درجه سانتیگراد می باشد.

این فرایند منجر می شود به پلیمرهای با وزن مولکولی بالا ( $M_w > 1,000,000$ )، اما پراکندگی گسترده وقتیکه فرایند حرارتی اکزه کنترلهای دقیق برای درجه پلیمریزاسیون را نمی دهد، کنترل این مورد با استفاده از شروع کننده هایی مانند  $OP(OPh)_3/BCl_3$  بدست می آید.



### روش انجام آزمایش

برای تهیه کاتالیست موردنیاز در این روش در یک بالون ۵۰ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی لیتر تتراکلورکربن و ۴ میلی لیتر تتراکلوروقلع بریزید. به این ترتیب محلول کاتالیست آماده است. ۲۰ میلی لیتر تتراکلورکربن، ۲۵ میلی لیتر نیتروبنزن، ۶.۵ میلی لیتر استایرن تازه تقطیر شده را در یک بالون ۱۰۰ میلی لیتری ریخته، درب آن را ببندید. سپس ۴ میلی لیتر از کاتالیست آماده شده در ابتدای عمل را توسط پی پت وارد بالون محتوی منومر کنید. در صورت گرم شدن بالون را در آب یخ وارد کنید. زیرا درجه حرارت بالا سرعت واکنش را کم می‌کند. با گذشت یک ساعت محتویات بالون را در ۵۰۰ میلی لیتر متانول به آرامی رسوب دهید و پلیمر حاصله را صاف کرده و سپس با متانول شستشو دهید. سپس پلیمر را در آون گذاشته، خشک کنید و سپس وزن کنید.

### سوالات:

۱. سینتیک واکنشها را به طور کامل شرح دهید.
۲. طریقه عمل یکی از آغازگرهای گروه سوم را با فرمول نشان دهید.
۳. مکانیسم عمل آغازگرهای گروه اول را شرح دهید.
۴. اسیدهای لوئیس جزء چه دسته از کاتالیزورها هستند؟ مکانیسم عمل را در مورد  $\text{BF}_3$  و  $\text{SnCl}_4$  شرح دهید.
۵. مکانیسم مرحله انتشار و بزرگی ثابت انتشار بستگی به چه عواملی دارد.
۶. طرق مختلف مرحله اختتام را شرح دهید.

## آزمایش هشتم: رزین اوره - فرم آلدئید (UF)

### خواص فرمالدئید

فرمالدئید با اینکه در دمای اتاق به صورت گاز است، اما در آب به خوبی حل می‌شود. فرمالدئید معمولاً به صورت محلول آبی ۳۷ درصد به نام فرمالین عرضه می‌شود. فرمالدئید در آب، پلیمریزه شده، شامل مونومرهای کوچک HCHO متصل به هم است. معمولاً فرمالین دارای درصد اندکی متانول برای محدود کردن پلیمریزاسیون است. فرمالدئید خواصی مانند سایر آلدئیدها دارد. با این تفاوت که معمولاً واکنش پذیرتر از سایر آلدئیدها است.

فرمالدئید یک الکتروفیل قوی است. بنابراین در واکنشهای جانشینی الکتروفیلی آروماتیک با ترکیبات آروماتیک شرکت می‌کند. همچنین می‌تواند با آلکنها وارد واکنش افزایشی الکتروفیلی شود. در حضور کاتالیزورهای بازی یک واکنش خود اکسایش - کاهش (واکنش کانیزارو) انجام داده، متانول و نمک اسید فرمیک تولید می‌کند. فرمالدئید بطور برگشت پذیر پلیمریزه شده و تولید تریمر حلقه‌ای ۵ و ۲ و ۱ تری اکسان یا پلیمر خطی پلی اکسی متیلن می‌کند. تشکیل این پلیمرها باعث می‌شود که رفتار گاز فرمالدئید بطور اساسی از قانون گازهای ایده‌آل انحراف داشته باشد، بخصوص در فشار بالا یا دمای پائین، فرمالدئید به آسانی با اکسیژن جَو اکسید شده و تشکیل اسیدفرمیک می‌دهد. برای جلوگیری از این واکنش، محلول فرمالدئید باید در بطریهائی با دربهای مهر و موم شده نگهداری شود.

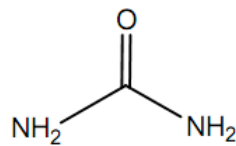
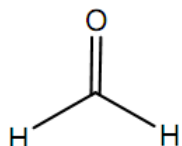
### رزین اوره - فرم آلدئید: (UF)

بعد از کارهای تحقیقاتی اولیه توسط دانشمندان آلمانی Holger در سال ۱۸۸۴ و John در سال ۱۹۱۸ که منجر به کشف و تهیه مواد پلیمری از واکنش بین اوره و فرم آلدئید شد، در سال ۱۹۸۲ رزین اوره - فرم آلدئید به صورت پودر و مناسب برای قالب گیری و همچنین برای ساخت چسبها و مصرف در صنایع نساجی از طرف کمپانی آلمانی فاربن Industrise Farben و کمپانی انگلیسی توتال Total تهیه و به بازار عرضه شد. خواص این رزین عبارتند از مقاومت حرارتی تا  $90^{\circ}\text{C}$ ، مقاومت الکتریکی عالی، مقاومت در برابر ترک خوردگی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی. علاوه بر این این مواد هیچگونه رنگ بو یا طعمی را به مواد غذایی و آشامیدنی منتقل نمیکنند از این رو از این رزین ها در ساخت وسایل منزل و بهداشتی نظیر ظروف غذا، اسباب بازی، سوئیچ، کلید و پریز، سربیس لامپ، لوازم دستشویی و ... استفاده می‌شود.



شکل ۸. نمونه ای از پودر رزین اوره فرمالدهید

در اولین مرحله از واکنش بین اوره و فرم آلدئید، گروههای آمین اوره، ابتدا هیدروکسی متیله شده و در طی واکنشهای چند تراکمی بعدی زنجیر پلیمری حاصل می‌گردد. با بکارگیری فرم آلدئید مازاد این زنجیرها به یکدیگر متصل شده و شبکه سه بعدی را تشکیل می‌دهند، که یک رزین ترموست به ما میدهد که غیرقابل حل و غیرقابل ذوب می‌باشد.



### روش کار تهیه رزین اوره- فرمالدئید

به منظور تهیه رزین اوره - فرم آلدئید (UF) می‌توان یکی از دو روش زیر را بکار برد:  
 الف) درون یک لوله آزمایش ۰/۵ گرم اوره بریزید و تقریباً ۱ میلی لیتر اسید کلریدریک غلیظ و ۵ میلی لیتر آب اضافه کنید. پس از اینکه اوره بر اثر تکان دادن لوله حل شد، ۱۵ قطره محلول آبی فرمالین به آن اضافه کنید. رزین اوره - فرم آلدئید به صورت رسوب سفید رنگی تشکیل خواهد شد. اگر رسوبی مشاهده نشد، مخلوط را با یک میله شیشه‌ای خراش دهید تا رسوب تشکیل گردد.  
 ب) محلول اشباع شده‌ای از اوره در آب تهیه نمایید (بدین ترتیب که به اندازه چند نوک اسپاتول اوره بداخل آب در لوله آزمایش ریخته شود). ۲ میلی لیتر از محلول اشباع شده اوره را با ۲ میلی لیتر

فرمالین و سه قطره اسید سولفوریک غلیظ در یک لوله آزمایش مخلوط کنید . پس از چند دقیقه جامدات ریز و سفید رنگی تشکیل می‌گردد

### واحد تولید پودر رزین اوره فرمالدئید

در این واحد ابتدا رزین مخصوص پودر توسط یک دستگاه منو پمپ به سیستم Automizer که از نوع چرخشی بوده و دیسک آن حدوداً با سرعت ۹۰۰۰ دور بر دقیقه می‌چرخد منتقل می‌شود. رزین مایع با عبور از دیسک دوار اسپری شده و در برخورد با هوای داغ با دمای حدود  $170^{\circ}\text{C}$  که توسط کوره ایجاد می‌شود رطوبتش گرفته و به پودر تبدیل می‌گردد. پودر توسط هوای سرد و خشک تولید شده ، خنک گردیده و به دستگاه بسته بندی منتقل می‌گردد. کلیه تجهیزات واحد تولید در رزین اوره فرمالدئید، ساخت کشور آلمان بوده و توسط یک سیستم خودکار PLC کنترل می‌گردد . شرایط تولید پودر در حین فرآیند تولید به صورت مستمر توسط اپراتورهای مجرب و کارآموده اندازه گیری می‌گردد.

پودر رزین اوره فرمالدئید که با نام تجاری سامینو ۸۰۰ تولید و به بازارهای خارجی و داخلی عرضه می‌گردد در صنایع نئوپان سازی و تخته چندلایه کاربرد دارد. این پودر در هنگام استفاده طبق فرمول این شرکت مجدداً به رزین مایع تبدیل می‌شود. از مزایای این پودر به قابلیت ماندگاری و حمل و نقل آسان می‌توان اشاره نمود. پودر تولید شده در پاکت های ۲۵ کیلویی که ضد رطوبت بوده بسته بندی و به بازار عرضه می‌گردد.

### گزارش:

۱. زمان تشکیل پلیمر و حلالیت آن در آب را گزارش دهید.
۲. واکنش تشکیل پلیمر را با فرمول بنویسید.
۳. چرا محیط واکنش را اسیدی می‌کنیم؟
۴. برای تهیه رزین ملامین- فرمالدهید از چه منومرهایی استفاده می‌شود؟
۵. اگر هدف تهیه یک پیش پلیمر غیر شبکه ای از اوره- فرمالدهید باشد که در صنعت نیز رایج است چگونه می‌توان آنرا انجام داد؟

## آزمایش نهم: تهیه پلی اتیلن ترا سولفاید

### تئوری آزمایش

پلیمرهایی که در مولکول آنها، گروههای عاملی فعال یافت می‌شود، می‌توانند در واکنش‌های شیمیایی شرکت نمایند. این نوع واکنش‌های شیمیایی، خصوصیات پلیمر را در جهت دلخواه تغییر داده و امکان سنتز پلیمرهای جدید را فراهم سازند. کائوچوی طبیعی در شیره درختی به نام هوا (Hevea) وجود دارد و از پلیمر شدن هیدروکربنی به نام ایزوپرن بوجود می‌آید. تیوکل، لاستیکی سنتزی است که با افزودن گوگرد به انتهای زنجیرهایش، استحکام و خواص ویژه‌ای به خود می‌گیرد و خصلت ارتجاعی بیشتری پیدا می‌کند. تیوکل، پلیمری از اتیلن دی‌کلراید است که به آن گوگرد اضافه شده و فرمول نهایی بصورت  $C_2H_4S_x$  درآمده است. این ترکیب، حدود ۸۲٪ گوگرد است و چون وزن مولکولی بالاست، ساختمان احتمالاً زنجیری است و با گروه اتیلن مشخص و دست نخورده در تهیه این پلیمرها، از هیدروکسید سدیم استفاده می‌شود که با عمل جوشاندن تغلیظ می‌شود. این هیدروکسید غلیظ شده، نصف گوگرد افزوده شده را جذب می‌کند و ماده‌ای پودری شکل را بوجود می‌آورد. لذا هر چهار گروه اتم گوگرد دو به دو به طریق متفاوتی از هم متصل شده‌اند. مقدار درصد بالای گوگرد در ترکیب، ناشی از سولفید سدیم تولیدی در اثر ترکیب هیدروکسید سدیم با گوگرد است.

اسیدی شدن محلول،  $SH_2$  و دی‌تیول اتیلن آزاد می‌کند. منشا تشکیل پلیمر، پیوند دی‌سولفید در آن است:



دو اتم گوگردی که توسط سدیم هیدروکسید جذب شده، در پلیمر اولیه در محلول جامد نخواهد بود و توسط استن و جوشاندن قابل استخراج نیست. بعلاوه دو اتم گوگرد می‌توانند با دو اتم گوگرد موجود در زنجیر کئوردینه شوند و بدین ترتیب قابل استخراج گردد. از طرفی چون مقادیر کمی از تتراسولفید سدیم باقی می‌ماند، احتمال تشکیل گروههای نهایی در مرکاپتان نیز می‌رود.

روشهای مختلف تهیه پلی سولفورهای سدیم با فرمول کلی  $Na_2S_x$

۱. واکنش سولفور سدیم خشک با گوگرد مذاب،

۲. واکنش سولفور سدیم با گوگرد در محیط آبی یا الکلی،

۳. واکنش محلول سود در آب با گوگرد



در بین این روش ها، آخرین روش بیشتر از دیگر روش ها در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد.



در تهیه الاستومرهای پلی سولفور علاوه بر پلی سولفور سدیم از دی کلوروهای آلکیل نیز استفاده میشود که در بین آنها، بیس (۲- کلرو اتیل فرمل) را میتوان به عنوان اصلی ترین دی کلورو آلکیل نام برد که حداقل در ۹۰ درصد موارد از آن استفاده می شود. اتیلن دی کلراید نیز نمونه دیگری از این مواد است که بیشتر در مورد الاستومرهای با درصد گوگرد بالا که مقاومت زیادی در برابر حلالها و روغنها دارند به کار می رود. به طور کلی الاستومرهای پلی سولفور از یک واکنش پلیمریزاسیون تراکمی در یک محیط تعلیقی تهیه می شوند (Polycondensation).



شکل ۹. نمونه ای از واشرهای الاستومری

#### مواد و وسایل مورد نیاز:

۱. سود و گوگرد
۲. اتیلن دی کلراید
۳. بالن دو دهانه مجهز به مبرد و قیف شیر دار
۴. هم زن مغناطیسی
۵. حمام آب

#### روش انجام آزمایش

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲۰ می لیتر آب مقطر ریخته، آن را گرم کنید، سپس ۲/۴ گرم سود به آن اضافه کنید تا سود کاملاً حل شود.

۲/۵۶ گرم گوگرد را به محلول سود در آب اضافه کرده و تا زمانی که رنگ محلول زرشکی شود، آنرا هم بزنید. در یک حمام  $60^{\circ}\text{C}$  یک بالون دو دهانه مجهز به کندانسور و دکانتور و همزن قرار دهید. محلول تتراسولفورسدیم را که خنک شده است در بالون بریزید،  $12/5$  میلی لیتر اتیلن دی کلراید را ضمن  $12$  دقیقه در حالیکه محتویات بالون به شدت به هم می خورد به آن اضافه کنید. بعد از تمام شدن اتیلن دی کلراید مخلوط را به مدت  $1$  ساعت در حمام  $70^{\circ}\text{C}$  نگه دارید، پس از این مدت پلیمر را از ظرف خارج کرده و به دفعات مختلف با آب گرم بشویید، سپس آن را خشک کرده و وزن کنید و راندمان عمل را محاسبه کنید.

### گزارش

- ۱- فرمول دقیق ساختاری الاستومر تشکیل شده را با اشاره به تعداد گوگرد واحد تکراری، بنویسید.
- ۲- بازده پلیمریزاسیون را محاسبه کنید.
- ۳- چند کاربرد عملی از الاستومرهای پلی سولفور را بنویسید.

## آزمایش دهم: تهیه فوم سخت پلی اورتان

### تئوری آزمایش

پخش توده‌ای از حبابهای گاز در یک محیط مایع و یا جامد، فوم نامیده می‌شود. فوم جامد را اسفنج یا ابر نیز می‌نامند. در واقع فوم‌ها توزیعی از گازها در مایعات یا جامدات هستند. فومها موارد کاربرد بسیاری دارند از جمله در ساختمانها به عنوان عایق حرارت و صدا، عایق‌بندی لوله‌های انتقال سیالات، بسته بندی قطعات و لوازم الکتریکی، علاوه بر این فوم‌ها به دلیل دانسیته بسیار پائین‌شان در ساخت و ساز مورد توجه هستند.

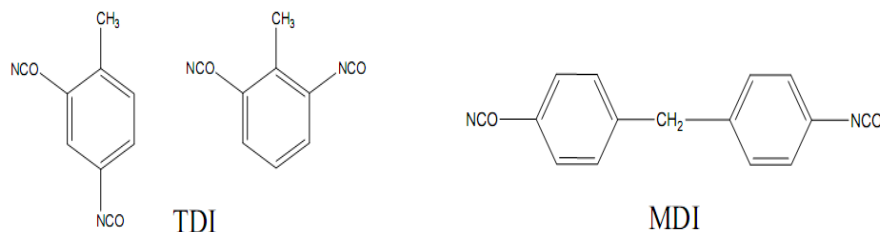
تقریباً از تمام پلیمرها امکان تهیه فوم وجود دارد، ولی بدلیل سهولت در امر تولید، سادگی دستگاههای مورد نیاز و مرغوبیت کیفی فومهای تهیه شده، فومهای پلی اورتان بر سایر فومهای تهیه شده از دیگر پلیمرها برتری داشته و مورد استفاده بیشتری دارند.

مواد اصلی یا منومرهای سازنده فومهای پلی اورتان عبارتند از: دی یا پلی ایزوسیانات ها و دی یا پلی آل ها. این مواد همراه با عامل تولید گاز و به کمک کاتالیزور مناسب که واکنش را در دمای اتاق پیش می‌برد، با هم واکنش می‌دهند. علاوه بر این، مواد دیگری نیز به فرمولاسیون فوم اضافه می‌شود که برخی از آنها عبارتند از: عوامل کاهش دهنده کشش سطحی، پرکننده‌ها، حلال‌ها، مقاوم کننده در برابر شعله و برخی مواد دیگر که بسته به کاربرد به فوم اضافه می‌شوند.

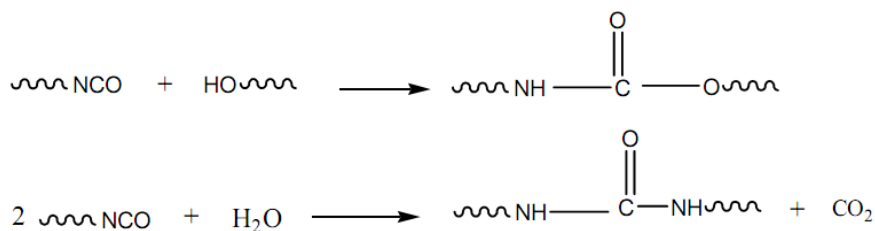
ایزوسیانات های مورد استفاده در تولید فومهای پلی اورتان معمولاً از دو نوع زیر هستند:

۱- تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) که مایعی بیرنگ با نقطه جوش  $130^{\circ}\text{C}$  است و مخلوطی است از ایزومرهای ۲ و ۴ تولوئن دی ایزوسیانات (۸۰٪) و ۲ و ۶ تولوئن دی ایزوسیانات (۲۰٪). TDI در حجم بالا برای تولید فومهای نرم بکار می‌رود. فشار بخار TDI در دمای محیط حدود  $2-10 \times 10^{-3}$  mmHg است و تنفس آن باعث تنگی نفس می‌شود.

۲- دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) که در تهیه فومهای سخت به کار می‌رود. این منومر در  $25^{\circ}\text{C}$  فشار بخاری در حد به  $5-10$  mmHg دارد و تحریک کنندگی آن کمتر از TDI است. به طور کلی هنگام کار با این مواد لازم است از تهویه مناسب استفاده شده و واکنش در زیر هود انجام گیرد.



از ترکیبات هیدروکسیل دار مورد استفاده در تهیه فوم ها می توان پلی استر های با انتهای پلی الکلی اترها و پلیمرهای هیدروکربنی با انتهای هیدروکسیل را نام برد. حین فرایند تولید فوم، دو دسته واکنش رخ می دهد، واکنش بین گروههای ایزوسیانات و هیدروکسیل در منومرها و واکنش بین گروههای ایزوسیانات و آب (اگر آب به عنوان عامل فوم زا استفاده شده باشد)



کاتالیزورهایی که در تهیه پلی اورتان ها به کار می روند، در ایجاد خصوصیتی مانند قدرت و استحکام زیاد، قابلیت فشرده‌گی مینیمم (در مورد فوم‌های نرم) و افزایش مقاومت در برابر عوامل محیطی و مواد شیمیایی نقش بسزایی دارند. این کاتالیزورها عمدتاً آمین‌های نوع سوم و کاتالیزورهای آلی فلزی هستند. از آمینهای نوع سوم مانند تترا متیل اتیلن دی آمین و دی متیل اتانول آمین برای واکنش بین آب و گروه ایزوسیانات و از کاتالیزورهای آلی فلزی مانند ترکیبات کبالت برای واکنش بین گروه های ایزوسیانات و هیدروکسیل استفاده می‌شود.

### وسایل و مواد مورد نیاز:

- MDI منومر
- پلی آل مخصوص فوم سخت
- سیلیکون، کاتالیست آمین و کبالت
- فویل آلومینیوم، هم زن و ظرف پلاستیکی مناسب.

### روش آزمایش

ظرف پلاستیکی مخصوص تهیه فوم را با فویل آلومینیوم بپوشانید و ۲۳ g پلی آل و ۲/۰ g کاتالیست آمین در آن ریخته و آنرا به خوبی هم بزنید (بهتر است از همزن مکانیکی استفاده شود). در یک بشر کوچک، مقدار ۱ g سیلیکون و ۰/۱ g کاتالیست قلع و ۳/۴ میلی لیتر آب مقطر ریخته و با میله شیشه ای خوب به هم بزنید. علاوه بر این در یک مزور مقدار ۲۵ g از منومر MDI بریزید و محتویات آنرا همراه با محتویات بشر به طور همزمان درون ظرف پلاستیکی بریزید و مخلوط را به سرعت هم بزنید. هم زدن را وقتی که مخلوط شروع به پف کردن نمود، قطع کرده و صبر کنید تا فوم کاملاً منبسط شود. زمانهای زیر را اندازه گیری کنید:

۱. زمان TC یا Cream Time که شروع آن از وقتی است که مواد را مخلوط می کنید تا زمانیکه مخلوط شروع به بالا آمدن می کند و به صورت خمیر در می آید.
۲. زمان TE یا Expansion Time (زمان منبسط شدن) شروع آن زمانی است که مواد مخلوط می شوند تا زمانیکه حداکثر انبساط حاصل شود
۳. زمان TCU یا Curing Time (زمان سخت شدن) که شروع آن از زمانی است که مواد مخلوط می شوند تا زمانی که فوم سخت می شود.



(a)



(c)



(b)



(d)

### سوالات:

۱. زمانهای اندازه گیری شده حین پلیمریزاسیون را گزارش کنید.
۲. واکنش های رخ داده را برای یک زنجیر پلی اورتان دارای پیوند های عرضی بنویسید.
۳. نقش آب و سیلیکون در تشکیل فوم چیست؟

## منابع و مآخذ:

- (۱) آزمایشگاه مبانی شیمی پلیمر: دکتر فرامرز افشار طارمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر
- (۲) آزمایشگاه شیمی فیزیک پلیمرها: دکتر ناصر محمدی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر
- (۳) آزمایشگاه مبانی شیمی پلیمر: دکتر نادر طاهر قزوینی، دانشگاه تهران، دانشکده شیمی
- (۴) آزمایشگاه شیمی و سینتیک پلیمریزاسیون: دکتر مهسا امامی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

- [۵] Zhipeng, Song. Seeded Dispersion Polymerization. ProQuest LLC, ۲۰۱۰
- [۶] Okubo, Masayoshi. Polymer Particles. Springer, ۲۰۰۴
- [۷] A.Lovell, Peter; S.El-Aasser, Mohamed. emulsion polymerization and emulsion polymers. John Wiley & Sons Ltd, ۱۹۹۷
- [۸] Chern, Chorng-Shyan. Principles and Applications of Emulsion Polymerization. John Wiley & Sons, Inc, ۲۰۰۸
- [۹] Singh Nalwa, Hari. Polymeric Nanostructures and Their Applications. American Scientific Publishers, ۲۰۰۷
- [۱۰] C.M, Tseng.; M, S.El-Aaasser.; J.W, Vanderhoff. Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol. John Wiley & Sons, Inc, ۱۹۸۶
- [۱۱] Almg, Y.; Reich, Sh.; Levy, M.; "Monodisperse Polymeric Spheres in the Micron Size Range by a Single Step Process". The British polymer Journal, ۱۹۸۲.
- [۱۲] Zhang, X.; Shen, Sh.; Fan, L.; "Uniform Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization in Different Dispersion Medium". Polymer Bulletin ۶۱, ۲۰۰۸: PP ۱۹-۲۶.
- [۱۳] Hong, J.; KookHong, Ch.; EunShim, S.; "Synthesis of polystyrene microspheres by dispersion polymerization using poly(vinylalcohol) as asteric stabilizer in aqueous alcohol media ". Colloids and Surfaces A:Physicochem.Eng.Aspects ۳۰۲, ۲۰۰۷: PP ۲۲۵-
- [۱۴] Tung Ha, S.; Park, O.; "Size Control of Highly Monodisperse Polystyrene Particles by Modified Dispersion Polymerization". Macromolecular Research, ۱۸, ۲۰۱۰:
- [۱۵] Bamnolker, H.; Margel, Sh.; "Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents : Effect of Reaction Parameters on Microsphere Surface Composition and

Surface Properties, Size and Size Distribution, and Molecular Weight". Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry, Vol. :١, ١٩٩٤: PP ١٨٥٧-١٨٧١.

[١٤] J. PAINE, A.; " Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents "Journal of Colloid and Interface Science,. ١٣٨, ١٩٩٠: PP ١٥٨-١٤٩

[١٧] Shin Yun, D.; Lee, H.; Jang, H.; Whan Yoo, J.; "Controlling Size and Distribution for Nano-sized Polystyrene Spheres "Bull. Korean Chem. Soc, Vol. ٣١, No.

[١٨] E. J. Barrett, K.; "Dispersion Polymerisation in Organic Media". The British polymer Journal.,٥, ١٩٧٣: PP ٢٥٩-٢٧١.

[١٩] K. Ober, Ch.; P. Lok, K.; L. Hair, M.; "Monodispersed, Micron-Sized Polystyrene Particles by Dispersion Polymerization". Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, ٢٣, ١٩٨٥: PP ١٠٣-١٠٨.

[٢٠] James Paine, A.; Luymes, W.; McNulty, J.; "Dispersion Polymerization of Styrene in Polar Solvents: Influence of Reaction Parameters on Particle Size and Molecular Weight in Poly(N-vinylpyrrolidone)-Stabilized Reaction". Macromolecules,

[٢١] Zhang, J.; Chen, Z.; Wang, Z.; Zhang, W.; Ming, N., "Preparation of Monodisperse Polystyrene Spheres in aqueous Alcohol system". Materials Letters, ٥٧,

[٢٢] P. Lok, K.; K. Ober, Ch.; " Particle size control in dispersion polymerization of polystyrene " Canadian Journal of Chemistry, ٦٣, ١٩٨٥: PP ٢٠٩-٢١٤.

[٢٣] Chen, C.-W.; Chen, C.-Y.; " Preparation of Monodisperse Polystyrene Microspheres: effect of reaction parameters on particle formation, and optical performances of its diffusive agent application" ColloidPolymSci, ٢٨٧, ٢٠٠٩: PP ١٣٧٧-.

[٢٤] Liu, Q.; Wang, L.; Xiao, A.; Yu, H.; Tan, Q.; Ding, J.; Yu, C.; " Controllable Preparation of Monodisperse Polystyrene Microsphere with Different Sizes by Dispersion Polymerization" Macromol.Symp, ٢٤١, ٢٠٠٨: PP ١١٣-١٢٠.

[٢٥] Okubo, M.; Takekoh, R.; Izumi, J.; Yamashita, T.; "Morphology of Micron-sized Monodispersed Poly(butyl methacrylate) / Polystyrene Composite Particles Produced by Seeded Dispersion Polymerization" . Colloid Polym Sci ٢٧٧, ١٩٩٩: PP ٩٧٢-

[٢٦] Okubo, M.; Takekoh , R.; Izumi , J.; "Production of Micron-sized Monodispersed Core/shell Composite Polymer Particles by Seeded Dispersion Polymerization" . Colloid Polym Sci ٢٧٧, ١٩٩٩: PP ٨٧٥-٨٨٠.

[٢٧] S.El-Aasser, Mohamed; Sudol, E.David; L.Dimonie, Victoria; Wang, Danni.; "Seeded Dispersion Polymerization". Inc.J Appl Polym Sci ٨٤, ٢٠٠٢: PP ٢٧١٠-٢٧٢٠.

تولید مواد اولیه پلیمری محتاج دستیابی به علم پیوسته شیمی واکنش های پلیمری و مهندسی این واکنشها می باشد . اطلاع و آگاهی شیمی واکنش های پلیمری که مبنای کل ساختمان پلیمرهاست این علم که مرتبط با روش های مختلف ساخت انواع پلیمرها می باشد اخیرا توجه زیادی به خود معطوف کرده اند . از آنجا که خواص مواد سنتزی به نحو مطلوبی تغییر می کند، پلیمریزاسیون پنجره جدیدی به دنیای مواد باز نموده است که محصول آن امکان ساخت مواد با کاربردهایی چون بهبود دهنده های ضربه، خواص بیومدیکال، سیستمهای رهایش دارو، میکروآکتورها، میکروالکترونیک است.

با توجه به وجود انواع پلیمرها و دسته بندی های مختلف برای آنها برای یک مهندس پلیمر لازم است که انواع روشهای تهیه پلیمرها به صورت سنتزی را فرا بگیرد . در این کتاب سعی شده است انواع پلیمر ها با روش های مختلف پلیمریزاسیون شامل تعلیقی، محلولی، رسوبی، امولسیون، پراکنشی ، بین سطحی ، کاتیونی و همچنین روش ساخت رزین اوره – فرم آلدهی و فوم پلی اورتان پرداخته شده است.