

موسسه آموزشی



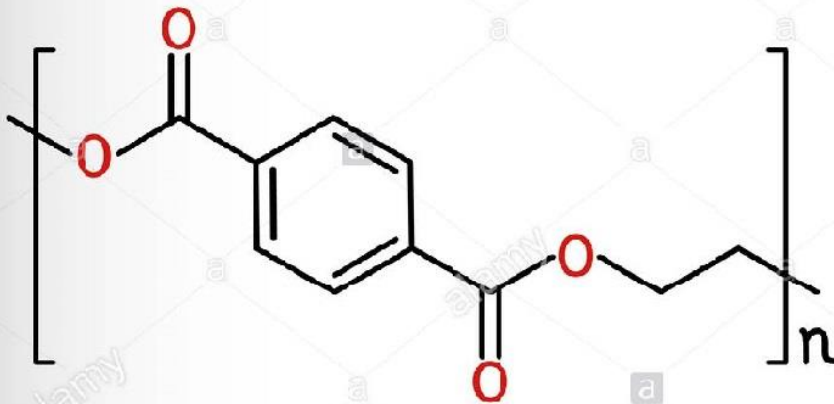
جهانل یایم ایران



شیمی پلیمر

Polyethylene terephthalate

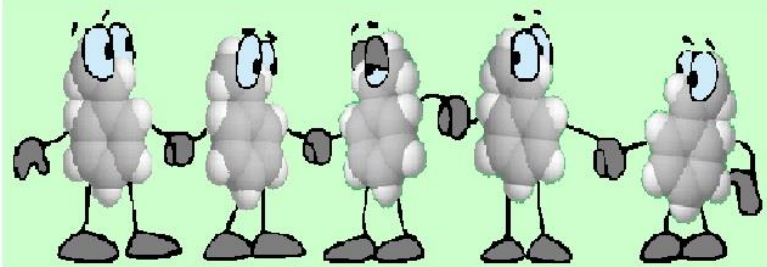
PET



نویسنده و مدرس:

دکتر ایمان صاحبی جویباری

رتبه یک کارشناسی ارشد و دکتری



مجموعه‌ی حاضر شامل DVD و کتابچه است که حاصل بیش از ده سال تلاش اینجانب و چکش کاری‌های بسیار و مباحثه با نخبه‌های کشور و صنعتی در زمینه مهندسی پلیمر بوده است که دستاورد آن رضایت دانشجویان و کسب رتبه‌های تک رقمی و دو رقمی و قبولی در بهترین دانشگاه‌های تهران و ایران می‌باشد؛ به لطف خداوند متعال سعی شده است در تهیه این مجموعه تا جایی که توانستیم از رفرنس‌های لاتین و فارسی کامل استفاده کردیم تا در ابتدا درک عمیق تر و بهتری از مفاهیم داشته باشیم و در ادامه به هدف خود دست یابیم.

## معرفی مولف

---

دکتر ایمان صاحبی جویباری در سه مقطع کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری در دانشگاه صنعتی امیرکبیر تحصیل کرده‌اند و در هر سه مقطع دارای معدل الف و جز استعدادهای درخشان آن دانشگاه و بنیاد ملی نخبگان می‌باشند و هم چنین در کنکور ارشد سال ۹۱ و کنکور دکتری سال ۹۳ رتبه یک را کسب کرده و هر ساله بیش از نیمی از رتبه‌های تک رقمی و دو رقمی مهندسی پلیمر در مقطع ارشد و دکتری از دانشجویان ایشان می‌باشند.

توجه فرمایید این کتابچه فقط راهنمایی برای بهتر فهمیدن ویدیوهای تهیه شده است و منبع اصلی ویدیو می‌باشد.

| شماره | اسم فایل                              |
|-------|---------------------------------------|
| ۱     | مقدمه اولیه پلیمر                     |
| ۲     | دسته بندی اولیه پلیمر                 |
| ۳     | مشخصات مواد                           |
| ۴     | دسته بندی پلیمریزاسیون مونومر-الیگومر |
| ۵     | مرحله‌ای                              |
| ۶     | زنجیره‌ای                             |
| ۷     | پلیمریزاسیون حلقه گشا                 |
| ۸     | نمودار رشد                            |
| ۹     | وزن مولکولی‌ها                        |
| ۱۰    | خواص پلیمری                           |
| ۱۱    | محیط توده‌ای و محلولی                 |
| ۱۲    | محیط امولسیون و سوسپانسیونی           |
| ۱۳    | رسوبی- پراکنشی- بین سطحی              |
| ۱۴    | راکتورهای پلیمریزاسیون                |
| ۱۵    | آرایش فضایی                           |
| ۱۶    | انواع پلیمر تک بعدی- دو بعدی- سه بعدی |

## اهمیت پلیمرها

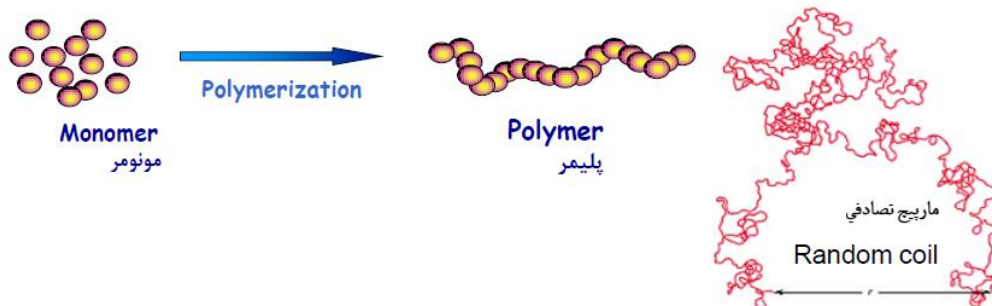
نحوه توسعه تمدن

عصر پلیمرها → عصر آهن → عصر برنز → عصر سنگ

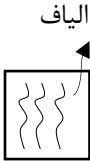
- ❖ گسترده‌گی کاربری
  - حیات (پروتئین، DNA و ...)
  - غذا (نشاسته، کربوهیدرات‌های پیچیده)
  - مسکن (چوب، بتون، لوله و ...)
  - زندگی روزمره (کاغذ، لباس، رنگ، تایر، چسب و ...)
  - صنایع حمل و نقل (زمینی، هوایی و دریایی)
- ❖ نیروی کار شاغل
- ❖ رشد سالانه
- ❖ نیازهای جدید و نوآوری های دائمی
- ❖ تجارت
- ❖ اهمیت بین رشته ای
- ❖ شیمی، فیزیک، صنایع غذایی، بیولوژی، مهندسی هوافضا و ...

## پلیمرها چگونه ساخته می شوند؟








پلیمر: جسمی که از بهم پیوستن واحدهای ساختمانی مشابه (مونومر) ایجاد شده باشد.



## دسته بندی اولیه پلیمر

- پلاستیک ← موادی که هم نرم و سخت هستند و قابل بازیافت باشند یعنی  $T_m$  دارند مثل لیوان PP و ظرف شامپو
- الاستومر ← موادی که انعطاف پذیر بوده و دارای اتصال عرضی شیمیایی می باشند قابل بازیافت نیستند یعنی  $T_m$  ندارند مثل کش پول
- ترموست ← موادی خیلی سفت و محکم که  $T_m$  ندارند و می سوزند مثل دسته قابلمه
- رنگ - رزین ← موادی با ظاهر ویسکوز مانند که دارای وزن مولکولی کمی هستند  $M > 300 \text{ gr}$ . این مواد شبیه عسل هستند.
- کامپوزیت ← هر ماده‌ی پلیمری که با مواد جامد ترکیب شود به آن کامپوزیت می گوییم.  

- ترموپلاستیک الاستومر ← موادی که فرآیند پذیری شبیه پلاستیک دارند ولی خواص شبیه الاستومر دارند  
(Tpu)
- فوم ← موادی که ساختار متخلخل دارند و چگالی آنها پایین است.

The plastics identification code

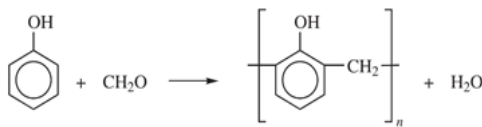
| Code  | Letter I.D. | Polymer Name                 |
|---|-------------|------------------------------|
|  | PETE        | Poly(ethylene terephthalate) |
|  | HDPE        | High-density polyethylene    |
|  | V           | Poly(vinyl chloride)         |
|  | LDPE        | Low-density polyethylene     |
|  | PP          | Polypropylene                |
|  | PS          | Polystyrene                  |
|  | Other       | Different polymers           |

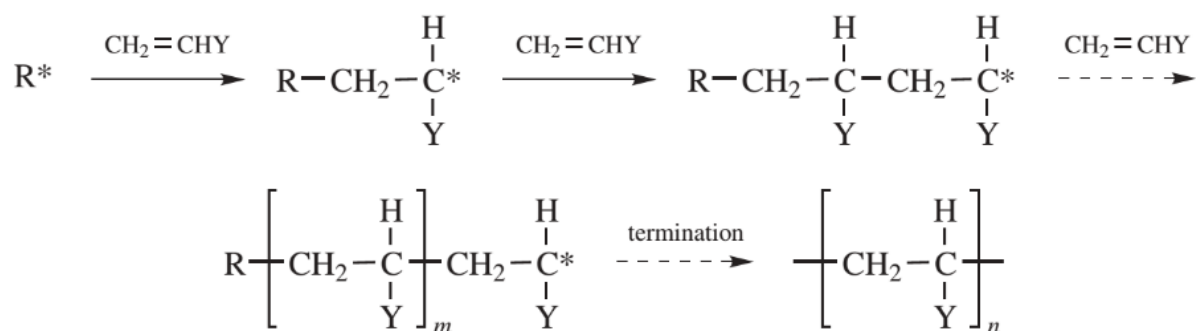
Source: From the *Plastic Container Code System*, The Plastic Bottle Information Bureau, Washington, DC.

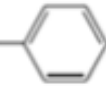
دسته بندی پلیمریزاسیون مونومر-الیگومر



| پلیمریزاسیون های مرحله ای   | پلیمریزاسیون های 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 می شوند که دارای مراکز فعال (مانند رادیکال آزاد و یا یون) باشند. |
| - مونومرها به سرعت در مراحل اولیه واکنش از بین می روند.   | - غلظت مونومر به طور یکنواخت در طول واکنش کاهش می یابد.                                      |
| - وزن مولکولی زنجیره های پلیمری همگی با هم به آهستگی در طول زمان افزایش می یابد.                  | - پلیمرهائی با وزن مولکولی بالا به سرعت به وجود می آیند.                                     |
| - سرعت واکنش آهسته و کند است.   | - سرعت واکنش بسیار زیاد می باشد.   |
| - برای به دست آوردن زنجیره هائی با درجه تبدیل بالا می   | - از ابتدای واکنش، زنجیره هائی با درجه تبدیل بالا بدست می                                    |

| Type                | Characteristic Linkage | Polymerization Reaction   |
|---------------------|------------------------|---|
| Polyamide           | -NH-CO-                | $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{NH}_2 + \text{ClCO}-\text{R}'-\text{COCl} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{NHCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{Cl} + \text{HCl}$ $\text{H}_2\text{N}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{NH}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Polyester           | -CO-O-                 | $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{HO}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{R}''\text{O}_2\text{C}-\text{R}'-\text{CO}_2\text{R}'' \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{R}'-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{R}''\text{OH}$ $\text{HO}-\text{R}-\text{CO}_2\text{H} \longrightarrow \text{H}\left\{\text{O}-\text{R}-\text{CO}\right\}_n\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ |
| Polyurethane        | -O-CO-NH-              | $\text{HO}-\text{R}-\text{OH} + \text{OCN}-\text{R}'-\text{NCO} \longrightarrow \left\{\text{O}-\text{R}-\text{OCO}-\text{NH}-\text{R}'-\text{NH}-\text{CO}\right\}_n$  |
| Phenol-formaldehyde | -Ar-CH <sub>2</sub> -  |   |

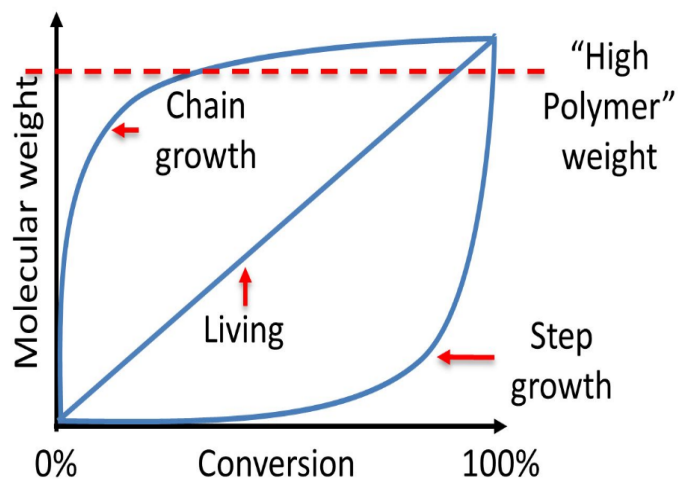


| Structure   | Name  | Where Used           |
|---|---|----------------------|
| $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{R}}{\text{CH}} \right)_n$   | "Vinyl" class   |                      |
| R = —H  | Polyethylene  | Plastic              |
| R = —CH <sub>3</sub>  | Polypropylene   | Rope                 |
| R =                          | Polystyrene   | Drinking cups        |
| R = —Cl   | Poly(vinyl chloride)                                    | "Vinyl," water pipes |
| R = $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$   | Poly(vinyl acetate)                                     | Latex paints         |
| R = —OH   | Poly(vinyl alcohol)                                     | Fiber                |
| $\left( \text{CH}_2 - \underset{\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{R}}{\overset{\text{X}}{\text{C}}} \right)_n$ | X = —H, acrylics<br>X = —CH <sub>3</sub> , methacrylics |                      |
| X = —H, R = —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>  | Poly(ethyl acrylate)                                    | Latex paints         |
| X = —CH <sub>3</sub> , R = —CH <sub>3</sub>   | Poly(methyl methacrylate)                               | Plexiglas®           |
| X = —CH <sub>3</sub> , R = —C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>   | Poly(ethyl methacrylate)                                | Adhesives            |

پلیمریزاسیون حلقه گشا

یادداشت ...





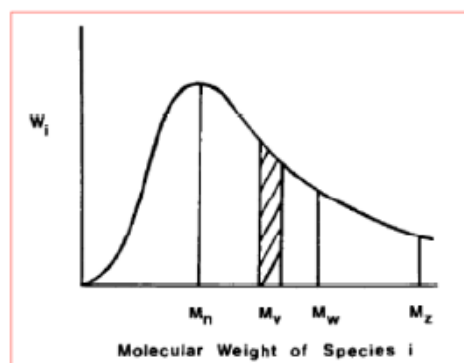
وزن مولکولی‌ها

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i w_i}{\sum_i (w_i / M_i)} = \frac{c}{\sum_i c_i / M_i}$$

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i \frac{c_i}{c} M_i$$

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} = \frac{\sum_i w_i M_i^2}{\sum_i w_i M_i} = \frac{\sum_i c_i M_i^2}{\sum_i c_i M_i}$$

$$M_v = \left[ \frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a}$$

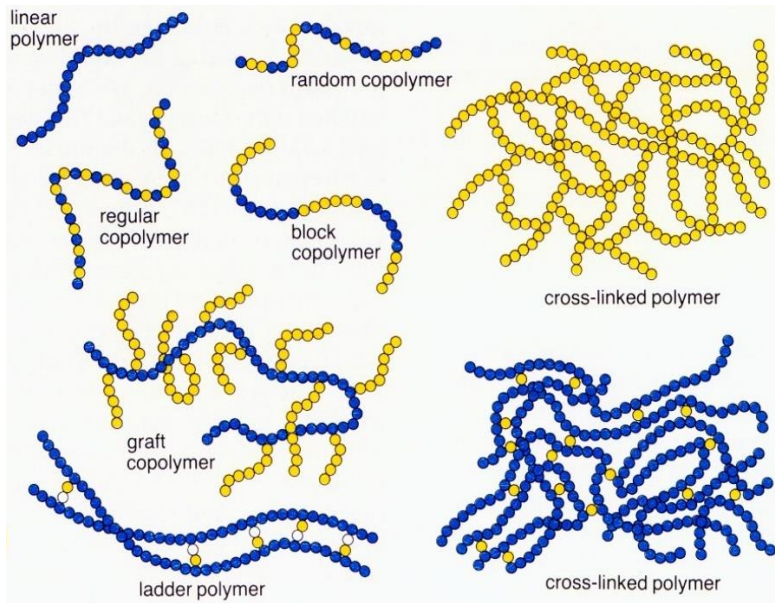


$$PDI = \frac{M_w}{M_n}$$

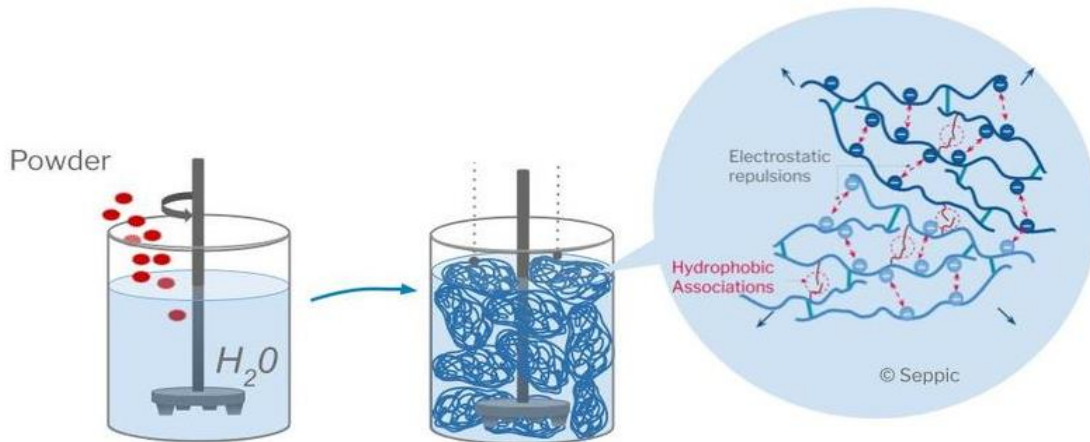
روشهای مطلق اندازه گیری (تفرق نور و اسومتری)، بر مبنای جنبه های تئوریک، شمارش مولکولها و وزن آنها

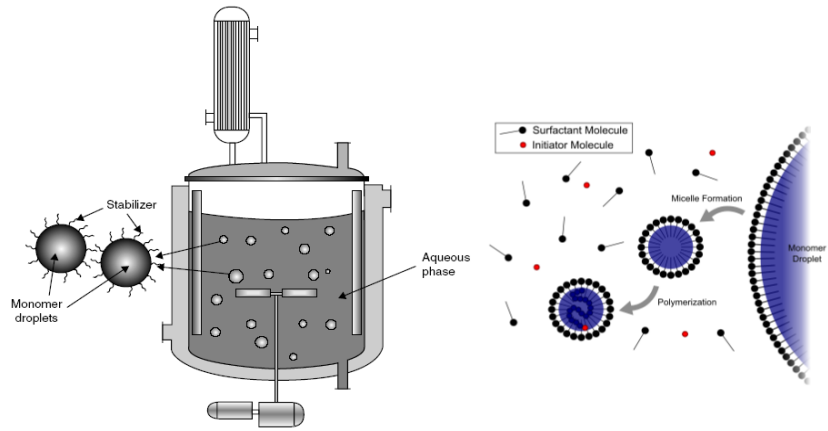
روشهای نسبی (گرانروی ذاتی و کروماتوگرافی ژل تراوایی)، منحنی کالیبراسیون مورد نیاز است.

## خواص پلیمری و شکل‌های مختلف پلیمری

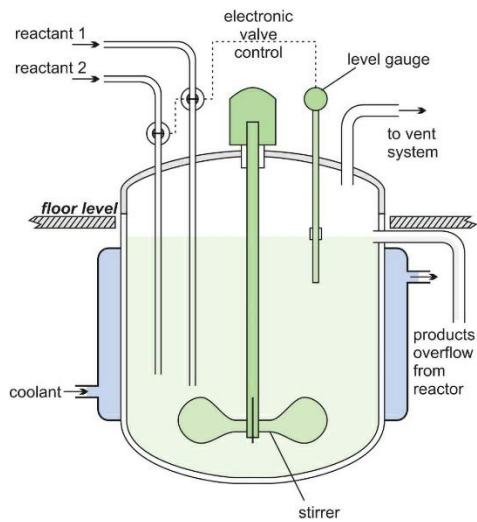


## محیط توده‌ای و محلولی



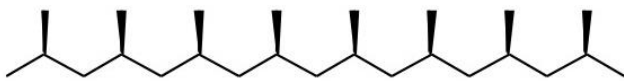


## راکتورهای پلیمریزاسیون

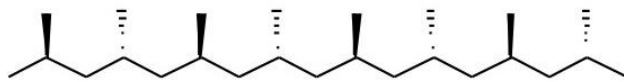


| راکتور          | حالت عملکرد | مکانیسم                 | تکنیک   | مثال                 |
|-----------------|-------------|-------------------------|---------|----------------------|
| راکتور همزن دار | ناپیوسته    | رادیکال آزاد            | تعلیقی  | پلی (وینیل کلراید)   |
| راکتور همزن دار | پیوسته      | پلیمریزاسیون منظم فضایی | محلولی  | LLDPE                |
| راکتور لوله ای  | پیوسته      | مرحله ای                | توده ای | پلی (اتیلن ترفتالات) |

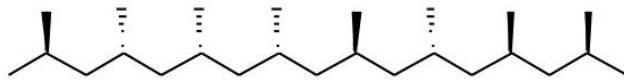
## آرایش فضایی



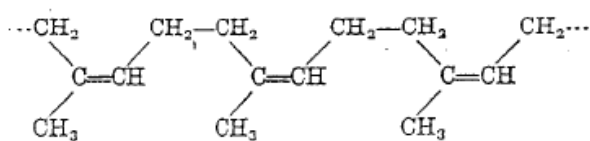
isotactic



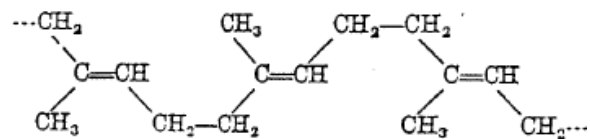
syndiotactic



atactic



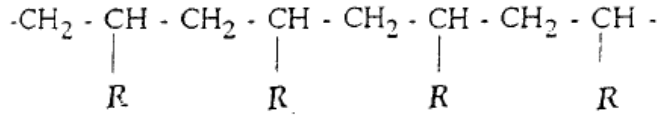
1/4 Cis (HEVEA) کائوچو با شکل ایزومری



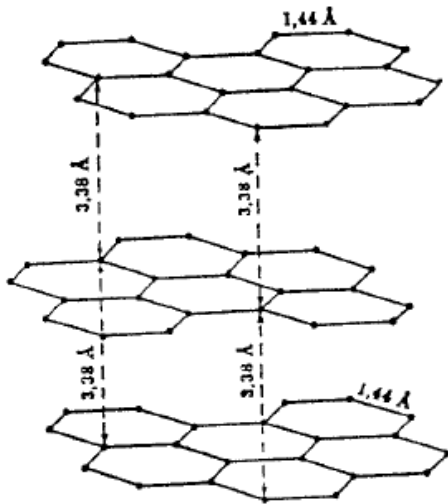
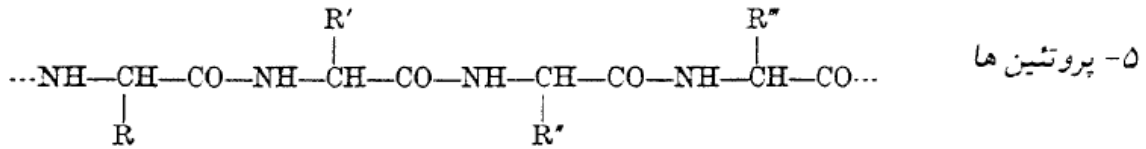
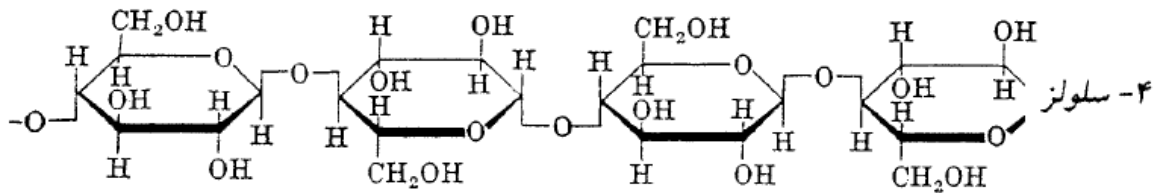
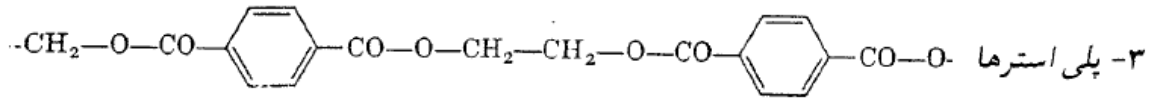
گوتاپریشا با شکل 1/4 trans

انواع پلیمر تک بعدی دو بعدی سه بعدی

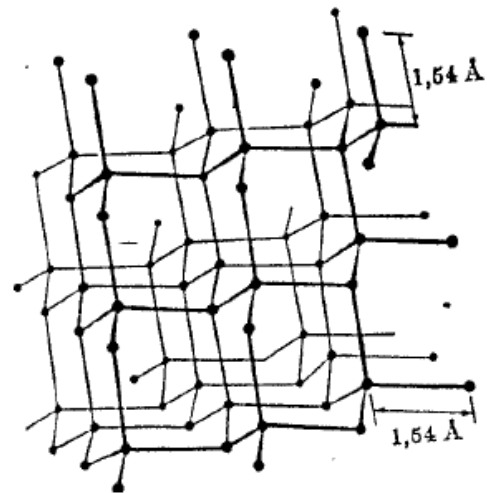
۱- ماکرومولکولهای پلی وینیلی



۲- پلی آمیدها  $- NH - (CH_2)_5 - CO - NH - (CH_2)_5 - CO -$



صفحات ماکرومولکولی گرافیت

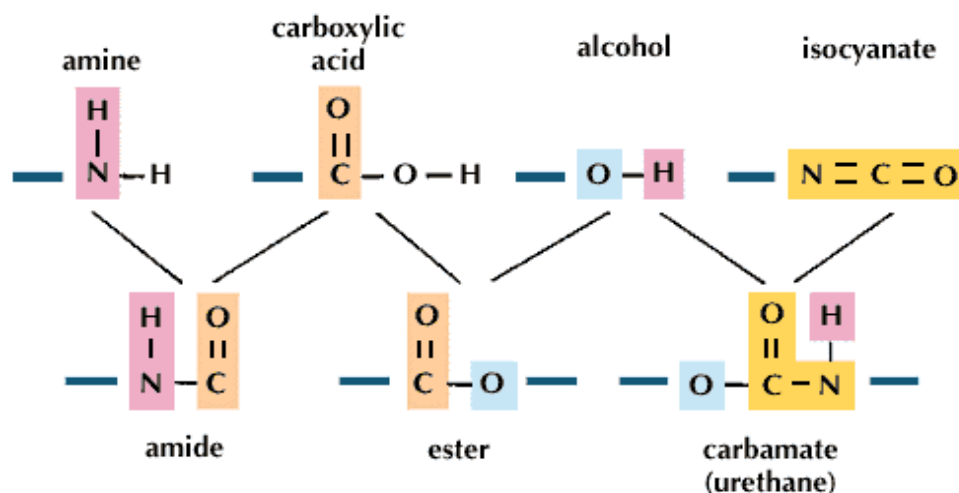


شبکه ماکرومولکولی سه بعدی الماس

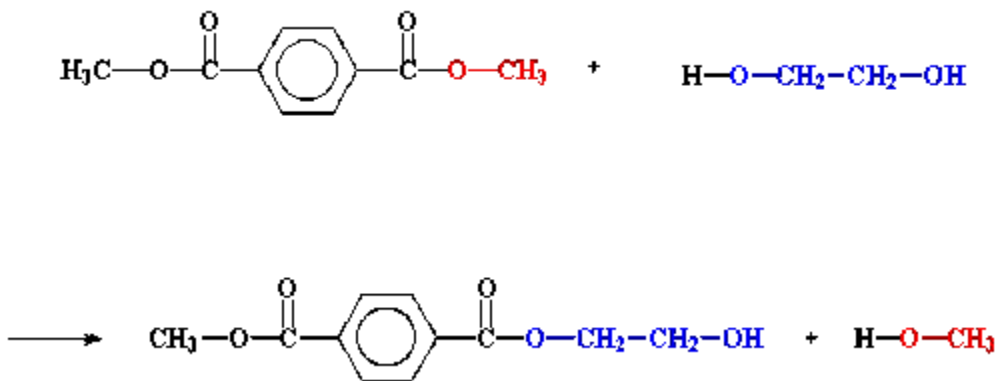
## فصل دوم

| شماره | اسم فایل                         |
|-------|----------------------------------|
| ۱     | پلیمریزاسیون مرحله‌ای            |
| ۲     | سنتز پلی استر                    |
| ۳     | سنتز پلی کربنات و پلی یورتان     |
| ۴     | سنتز پلی آمید                    |
| ۵     | شناسایی سنتز                     |
| ۶     | انواع اضافه شدن                  |
| ۷     | پلیمریزاسیون مرحله‌ای، ثابت سرعت |
| ۸     | فرمول با کاتالیزور استو          |
| ۹     | فرمول بدون کاتالیزور استو        |
| ۱۰    | مثال کاتالیزور استو (۱)          |
| ۱۱    | مثال کاتالیزور استو (۲)          |
| ۱۲    | کاتالیزور غیر استو               |
| ۱۳    | وزن مولکولی تراکمی               |
| ۱۴    | سیستم بسته                       |
| ۱۵    | مثال سیستم بسته                  |
| ۱۶    | فلوری                            |
| ۱۷    | واکنش ثانویه                     |
| ۱۸    | عاملیت بیشتر از ۲                |
| ۱۹    | مثال عاملیت                      |
| ۲۰    | چند سوال مرحله‌ای                |
| ۲۱    | کوپلیمریزاسیون مرحله‌ای          |

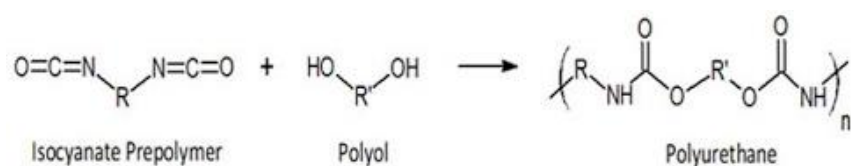
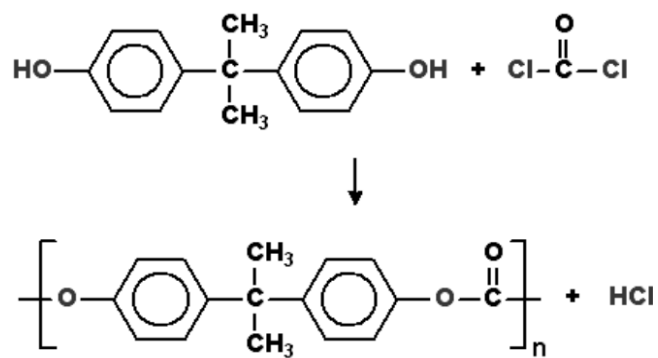
FUNCTIONAL GROUPS IN MONOMERS AND POLYMERS



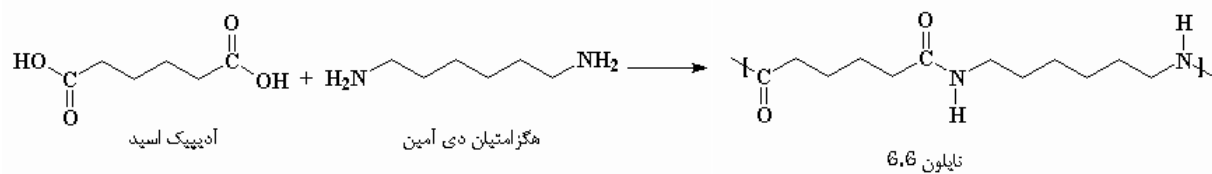
سنتز پلی استر



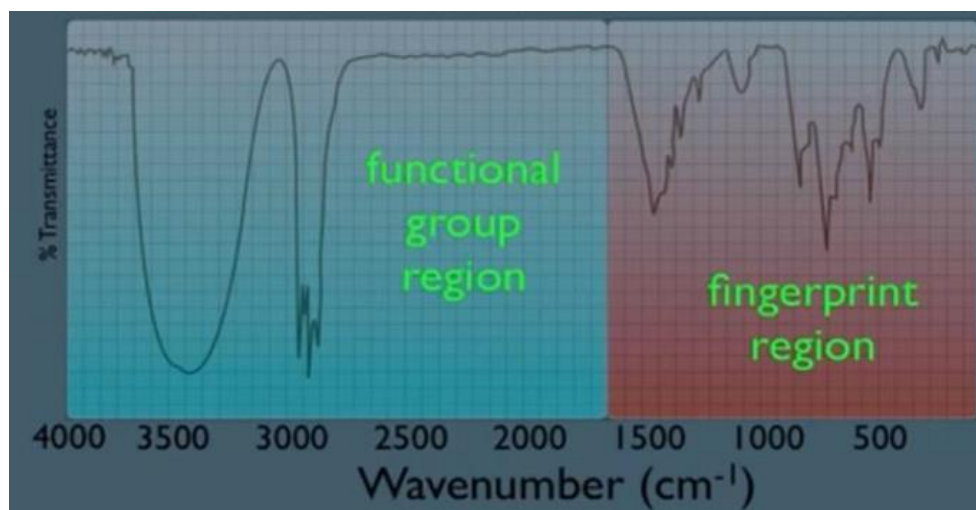
## سنتز پلی کربنات و سنتز پلی یورتان



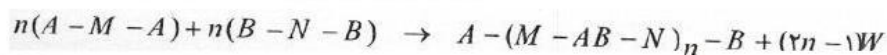
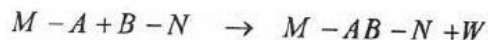
## سنتز پلی آمید



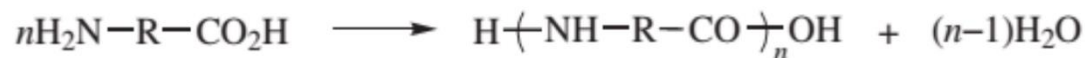
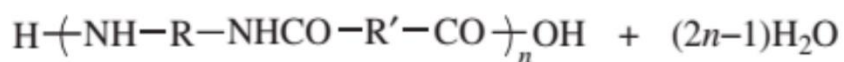
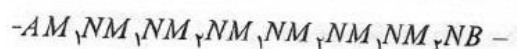




انواع اضافه شدن



در یک مخلوط سه گانه از  $A-M_1-A$  و  $A-M_2-A$  و  $B-N-B$  ممکن است مولکول‌هایی نظیر مولکول زیر تشکیل شوند.



Rate Constants for Esterification (25°C) in Homologous Compounds<sup>a</sup>

| Molecular Size (x) | $k \times 10^4$ for<br>$\text{H}(\text{CH}_2)_x\text{CO}_2\text{H}$ | $k \times 10^4$ for<br>$(\text{CH}_2)_x(\text{CO}_2\text{H})_2$ |
|--------------------|---|---|
| 1                  | 22.1  |   |
| 2                  | 15.3  | 6.0   |
| 3                  | 7.5   | 8.7   |
| 4                  | 7.5   | 8.4   |
| 5                  | 7.4   | 7.8   |
| 6                  |   | 7.3   |
| 8                  | 7.5   |   |
| 9                  | 7.4   |   |
| 11                 | 7.6   |   |
| 13                 | 7.5   |   |
| 15                 | 7.7   |   |
| 17                 | 7.7   |   |

<sup>a</sup>Rate constants are in units of  $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ .

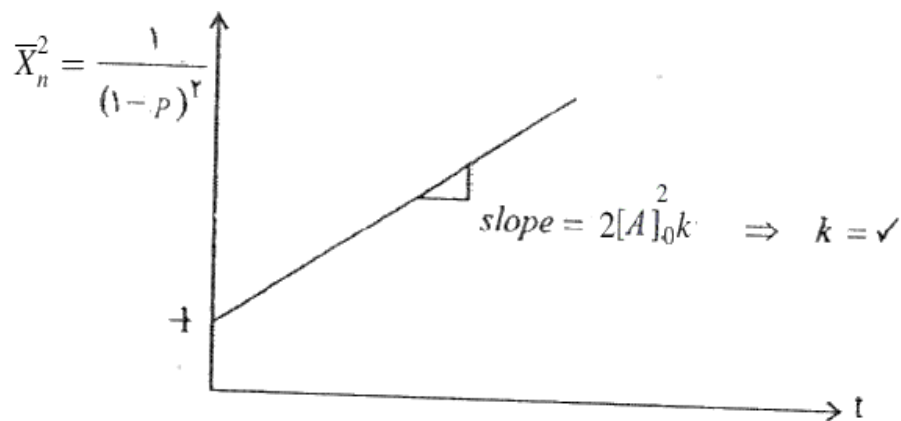
فرمول با کاتالیزور استو

$$P = \frac{\text{مقدار مونومر مصرفی}}{\text{مقدار مونومر اولیه}} = \frac{[A]_0 - [A]}{[A]}$$
 درجه تبدیل به شکل زیر تعریف می‌شود.

$$R_p = \frac{-d[A]}{dt} = k' [A]^r \quad \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^r} = \int_0^t k' dt \quad k' = k [\text{Catalyst}]$$

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k' t \quad \bar{X}_n = 1 + [A]_0 k' t$$

$$\bar{X}_n^2 = 1 + 2[A]_0 kt$$



نمایش معادله تغییرات کسر تبدیل با زمان در حالت خود کاتالیستی.

### مثال کاتالیزور استو (۱)

در یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای در حضور کاتالیزور خارجی، اگر غلظت هر دو مونومر دو عاملی A و B، ۱۰ مول بر لیتر باشد و محصول جانبی طی واکنش  $A + B \rightarrow AB + W$  تولید شود، غلظت محصول جانبی پس از ۱۵ ثانیه چند مول بر

لیتر خواهد بود؟  $(k' = 0.1 \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}})$

۱۵ (۴)

۶ (۳)

۵ (۲)

۴ (۱)

پلیمریزاسیون مرحله‌ای مونومر A-M-B در حضور کاتالیزور انجام می‌پذیرد؛ در شرایط مشابه با همین حالت و تنها با دو برابر کردن دما، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در زمان‌های مشابه با حالت اول، تقریباً چند برابر خواهد شد؟  $(\bar{X}_n \gg 1)$   
 $E_a$ ، انرژی فعال‌سازی برای واکنش عوامل با یکدیگر، R، ثابت جهانی گازها و  $T_1$ ، دما در حالت اول بر حسب کلوین است.

$$\exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right) \quad (۴)$$

$$\exp\left(\frac{E_a}{RT_1}\right) \quad (۳)$$

$$\exp\left(-\frac{E_a}{2RT_1}\right) \quad (۲)$$

$$\exp\left(\frac{E_a}{2RT_1}\right) \quad (۱)$$

## مثال کاتالیزور استو (۲)

در یک پلیمریزاسیون مرحله‌ای خطی در شرایط استوکیومتری و در غیاب کاتالیزور اسیدی، با غلظت اولیه‌ی  $\left(\frac{\text{mol}}{\text{lit}}\right)$  ۱۰ از هر کدام از واکنش‌دهنده‌ها، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون بعد از گذشت ۱۰ ساعت برابر ۱۰۰۰ می‌شود؛ در شرایط کاملاً مشابه با حالت قبل، با اضافه کردن مقداری کاتالیزور متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون در همان مدت زمان ۵ برابر می‌شود؛ غلظت کاتالیزور اضافه شده چقدر بوده است؟

۰٫۰۵ (۴)

۰٫۱ (۳)

۵۰ (۲)

۱۰۰ (۱)

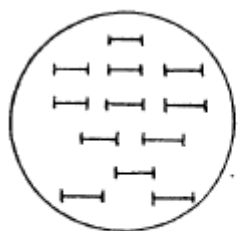
در فرآیند تولید نایلون از واکنش یک دی‌اسید و یک دی‌آمین اگر واکنش در غیاب کاتالیزور خارجی با نسبت مولی اولیه برابر ۱۰ مول بر لیتر انجام شود. دو دقیقه طول می‌کشد تا درجه پلیمریزاسیون به ۱۰ برسد؛  
 الف) ثابت سرعت واکنش را محاسبه کنید.  
 ب) ثابت سرعت را در غیاب کاتالیزور مقایسه کنید.

## کاتالیزور غیر استوکیومتری

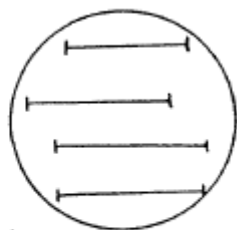
$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \left[ \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} \right] = kt$$

$$[A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$$

یادداشت ....



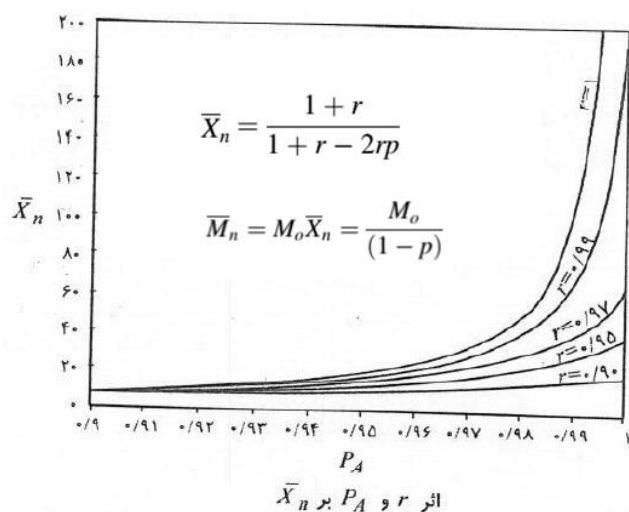
$$N_c = 12$$



$$N = 4$$

درجه پلیمریزاسیون :

$$\bar{X}_n = \frac{N_c}{N} \quad \bar{X}_n = \frac{12}{4} = 3$$



سیستم بسته



$$K = \frac{[-AB-][W]}{[A][B]} \quad \text{ثابت تعادل عبارتست از:}$$

$$K = \frac{(P_A[A])^r}{(1-P_A)(1-P_B)[A].[B]}$$

$$K = \frac{rP_A^r}{(1-P_A)(1-rP_A)}$$

$$(r=1) \quad K = \frac{P^r}{(1-P)^r}$$

$$\bar{X}_n = K^{\frac{1}{r}} + 1$$

## مثال سیستم بسته

از واکنش پلیمریزاسیون اسیدادیپیک (دو عاملی) و هگزامتیلن دی‌آمین (دو عاملی) نایلون ۶ و ۶ تولید می‌شود. یکی از راه‌های کنترل وزن مولکولی در این نوع پلیمریزاسیون استفاده از مونومرهای تک عاملی مانند اسید بنزوئیک است. محاسبه کنید اگر نسبت‌های اولیه مونومرهای دو عاملی برابر باشد (هر دو یک مول باشند):

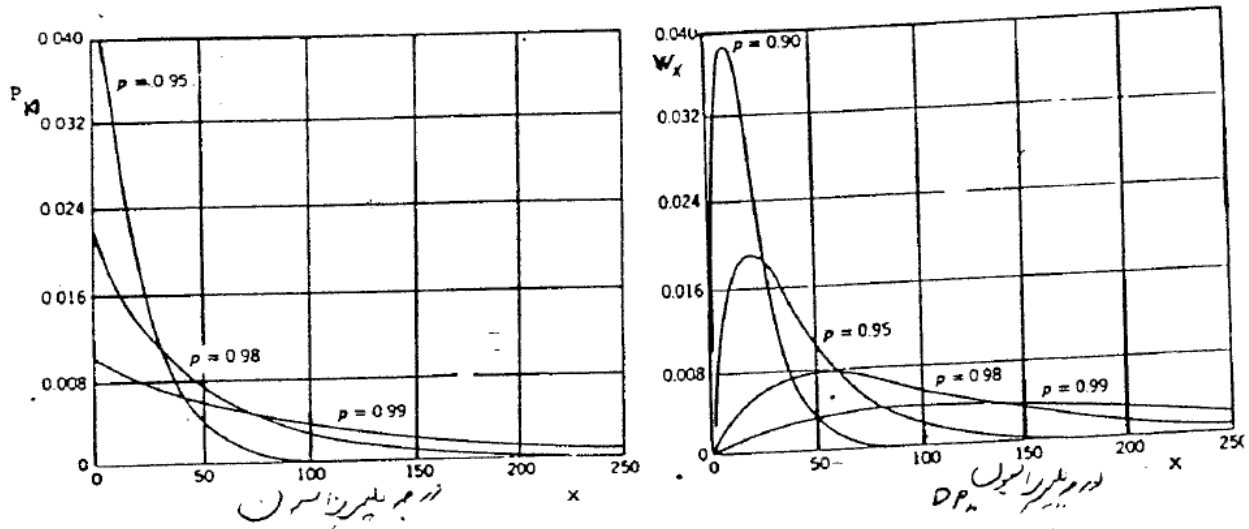
الف) برای دستیابی به متوسط عددی وزن مولکولی برابر با  $10^5$  در چه درصد تبدیلی باید واکنش را متوقف کرد؟

ب) افزایش چه میزان مونومر تک عاملی می‌تواند پلیمریزاسیون مذکور را در وزن مولکولی  $10^5$  متوقف کند؟

ج) در سیستم بسته چه کسری از مخلوط واکنش هنوز به شکل مونومر باقی می‌ماند؟  $M_n = 226 \text{ g/mol}$

در پلیمریزاسیون دو مونومر مختلف دو عاملی می‌توان از ابتدا سیستم را به صورت باز انجام داد که در این حالت حداکثر پنج درصد از یکی از مونومرها از سیستم خارج می‌شود ولیکن می‌توان از ابتدا سیستم را به صورت بسته نیز انجام داد در این حالت ثابت تعادل برابر  $1600$  خواهد بود محاسبه کنید که حداکثر درجه پلیمریزاسیون بدست آمده در کدام یک بیشتر است.

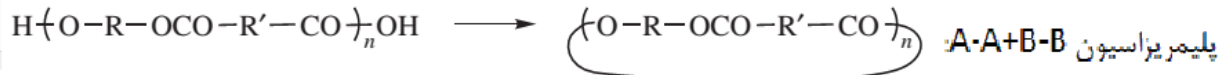
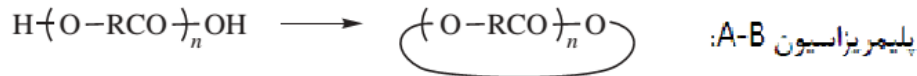
## فلوری



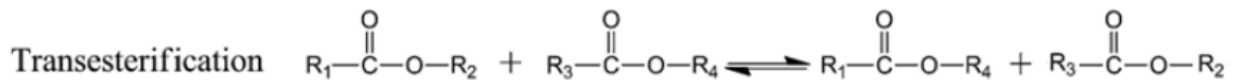
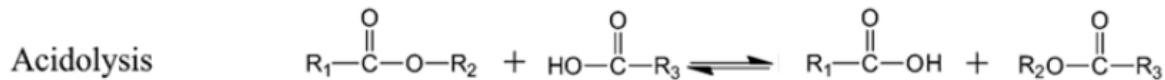
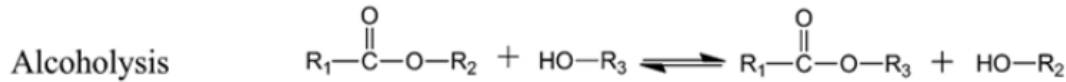
یادداشت ...

## واکنش ثانویه

واکنش‌های پلیمریزاسیون تراکمی در مباحثی که مطرح شده خلاصه نشده و افزایش دما به جهت تبخیر شدن کوچک مولکول و بالا بردن ثابت سرعت منجر به انجام واکنش‌های ثانویه که اثر نامطلوبی دارد، می‌گردد.

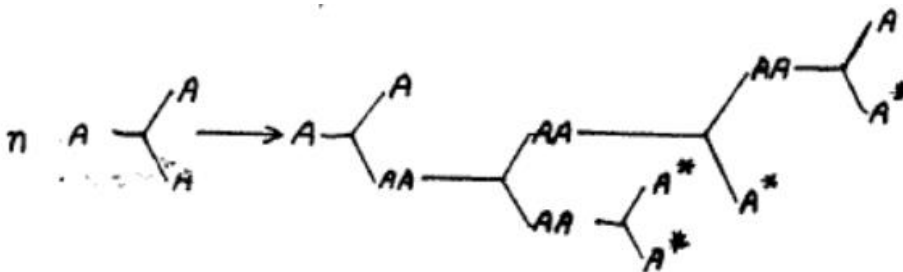


$$\frac{\text{Cyclization}}{\text{Linear polymerization}} = \frac{k_c[M]}{k_p[M]^2} = \frac{k_c}{k_p[M]}$$



## عاملیت بیشتر از ۲

تعداد عوامل متوسط  $\bar{P}_n$  بیشتر از ۲ باشد واکنش پلی‌کننداسیون ۳ بعدی می‌گردد. در این حالت رشد زنجیر محدود به یک جهت نمی‌شود و پلیمرهای بدست آمده بسیار پیچیده می‌باشد.  
یک مولکول سه عاملی را که با خودش ترکیب میشود در نظر میگیریم.



*Gel*: زکلافهای پلیمری سه بعدی تشکیل شده مخلوط واکنش از دو قسمت تشکیل شده است:

۱- ژل که در حلال غیر محلول است. ۲- سل که محلول باقیمانده است.

## مثال عاملیت

مسئله ( نایلون ۶،۶ از واکنش یک مول هگزامتیلن دی آمین و یک مول اسید آدی پیک محتوی ناخالصی بدست می آید. اگر یک مول اسید آدی پیک مورد مصرف دارای ۱٪ مولی ناخالصی اسید یک عاملی باشد، با استفاده از روش گروه های عاملی  $X_n$  پلیمر تولید شده را پیش بینی کنید؟

مسئله ( در تهیه نایلون ۶،۶ از یک مول هگزامتیلن دی آمین خالص و یک مول اسید آدی پیک خالص استفاده شده است. با استفاده از روش گروه های عاملی تعیین کنید چه مقدار منومر تک عاملی اسید استیک به واکنش اضافه کنیم تا متوسط عددی جرم مولکولی در ۵۰۰۰۰ حفظ گردد؟

## چند سوال مرحله‌ای

اگر برای تولید نایلون ۱۲  $(C_{12}H_{22}NO)_n$  ، ۸۰ مول از مونومرهای اولیه در یک راکتور ناپیوسته ریخته شوند، و پس از گذشت ۸ ساعت، فقط ۴ مول از مونومرها در سامانه باقی بمانند، در این سامانه  $\overline{M}_w$  کدام است؟

(۱) ۷۶۸۳      (۲) ۳۹۴۰      (۳) ۱۲۶۳      (۴) ۱۹۷

در یک پلیمریزاسیون مرحله ای شامل ۵ مول A-A ، ۴ مول B-B و ۲ مول B-M، حداکثر متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون قابل دستیابی چقدر است؟

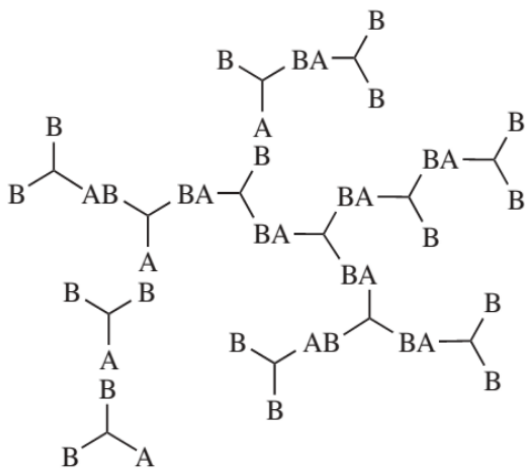
(۱) ∞      (۲) ۲۰      (۳) ۱۱      (۴) ۱۰



در واکنش پلیمریزاسیون مرحله‌ای مونومرهای  $A-M-A$  و  $B-M-B$  در شرایط استوکیومتری و در حضور کاتالیزور جزء وزنی متوسط زنجیرها از کدام رابطه قابل محاسبه است؟

$$\frac{(\bar{X}_n)^{i,i}}{(\bar{X}_n - 1)^{i+1}} \quad (f) \qquad \frac{(\bar{X}_n)^{i-1,i}}{(\bar{X}_n - 1)^{i+1}} \quad (g) \qquad \frac{(\bar{X}_n - 1)^{i-1,i}}{(\bar{X}_n)^{i+1}} \quad (r) \qquad \frac{(\bar{X}_n - 1)^{i,i}}{(\bar{X}_n)^{i+1}} \quad (1)$$

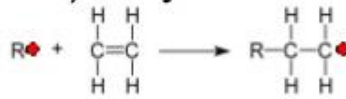
### کوپلیمریزاسیون مرحله‌ای



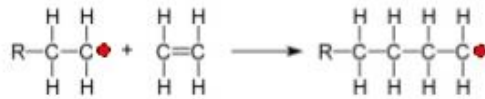
| شماره | اسم فایل                     |
|-------|------------------------------|
| ۱     | پلیمریزاسیون زنجیره‌ای       |
| ۲     | انواع شروع شیمیایی           |
| ۳     | شروع‌های دیگر                |
| ۴     | اثر قفس                      |
| ۵     | واکنش انتقال                 |
| ۶     | بازدارنده و تاخیر دهنده      |
| ۷     | واکنش پایان و اثر ژل         |
| ۸     | اثر شیشه‌ای شدن              |
| ۹     | پلیمرهای تجاری ۱             |
| ۱۰    | نیمه عمر شروع کننده          |
| ۱۱    | قوانین رشد و اختتام          |
| ۱۲    | درجه تبدیل                   |
| ۱۳    | طول سنتیکی زنجیر             |
| ۱۴    | واکنش‌های انتقال             |
| ۱۵    | محاسبه وزن مولکولی روش آماری |
| ۱۶    | اثر حجم                      |
| ۱۷    | اثر دما                      |
| ۱۸    | سوال ۱                       |
| ۱۹    | سوال ۲                       |
| ۲۰    | سوال ۳                       |

## Free Radical (Addition) Polymerization

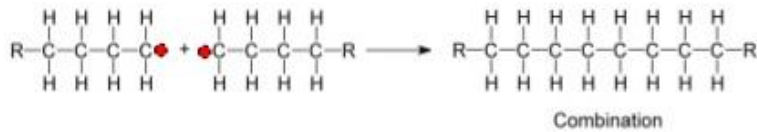
### - Initiation



### - Propagation

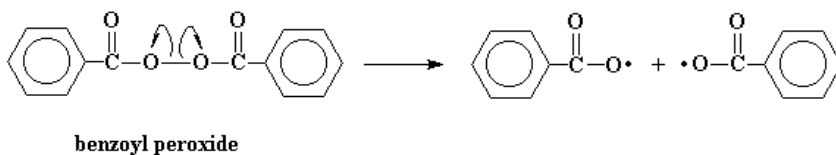
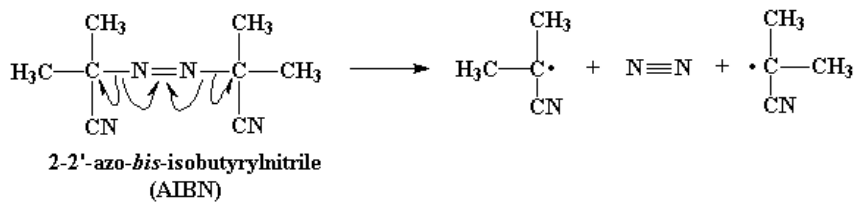


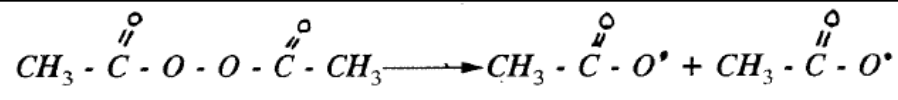
### - Termination



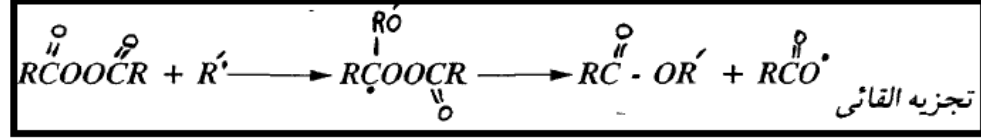
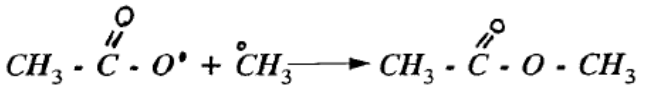
دو مونومر استایرن و دی‌ان‌های کائزوبک با همه مکانیسم‌ها قابل انجام هستند که علت این امر این است که هم قادرند الکترون دهند و هم الکترون کشنده باشند و هم پایدار کننده رادیکال هستند. مونومرهای وینیلی قادرند بر حسب میزان رزونانس و قطبیت اجزاء با مکانیسم‌های رادیکالی، آنیونی یا کاتیونی پلیمریزه شوند.

## انواع شروع





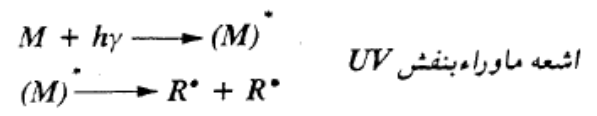
اثر قفس

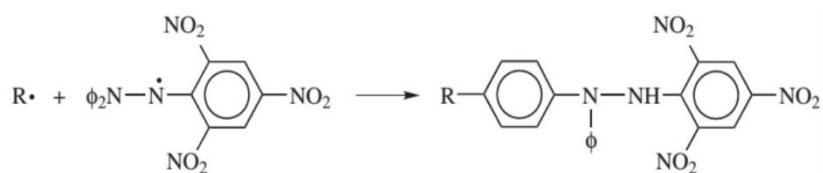
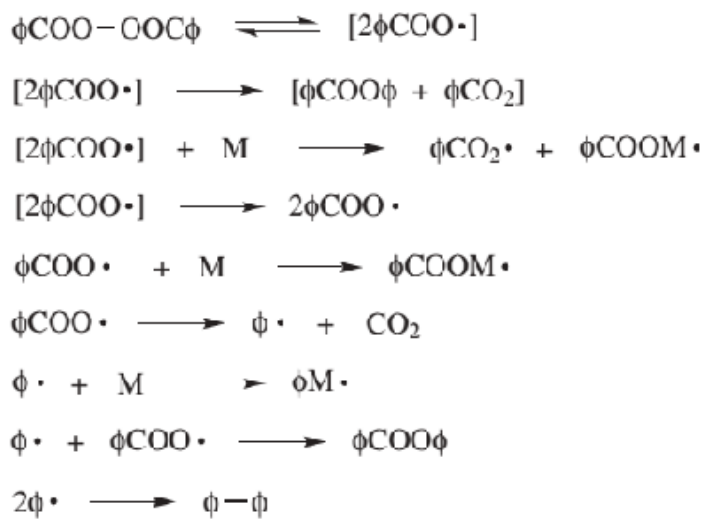
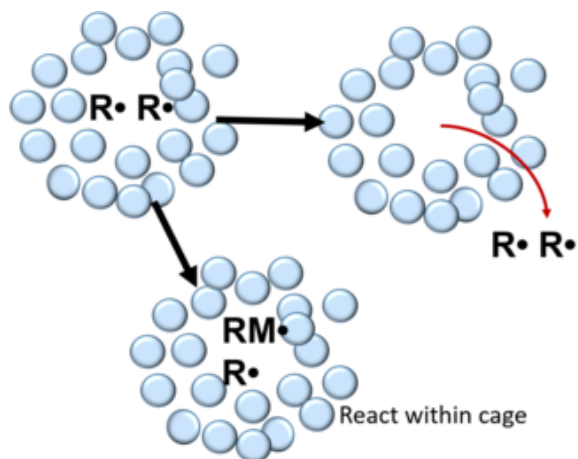


- ۱- ترکیبی از پراکسیدها و یک عامل کاهنده: به عنوان مثال، واکنش پراکسید هیدروژن با آهن فرو:
- $$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow HO^- + HO^\bullet + Fe^{3+}$$
- ۲- ترکیبی از احیا کننده‌های غیر آلی و اکسید کننده‌های غیر آلی:  $O_3S-O-O-SO_3^- + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + SO_4^{2-} + SO_4^-$
- ۳- سیستم شامل یک جفت ترکیب آلی و غیر آلی: شامل عواما، اکسید کننده‌ای بهمانند  $Ce^{4+}$ ،  $V^{5+}$ ،  $Cr^{6+}$  و  $Mn^{3+}$ : به عنوان مثال: اکسیداسون الکل، توسط  $Ce^{4+}$ :
- $$R-CH_2-OH + Ce^{4+} \xrightarrow{k_1} Ce^{3+} + H^+ + R-\dot{C}H-OH$$
- ۴- در برخی سیستم‌ها، مونومر خود به عنوان یک جز از سیستم ردکس عمل می‌کند - سیستم اکریل آمید و تیوسولفات.

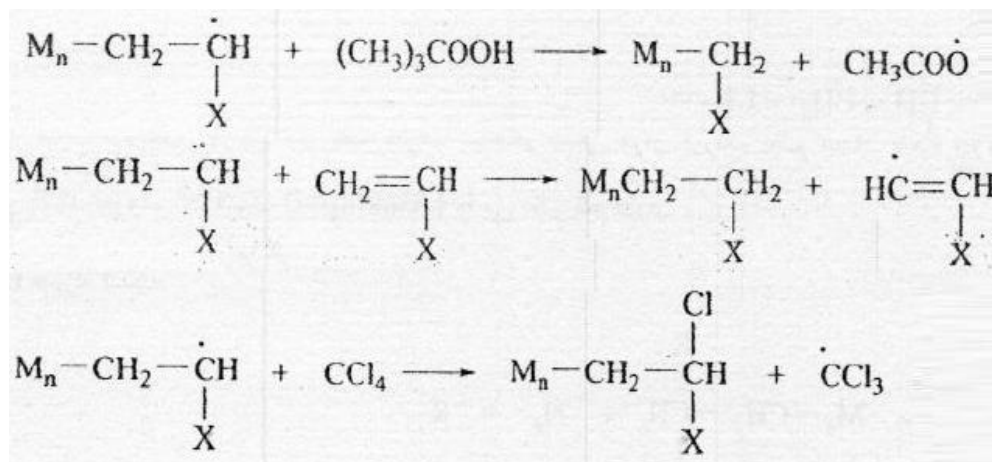
### شروع‌های دیگر

- ۱- اشعه  $\beta$  (الکترونها)
- ۲- اشعه  $\alpha$  ( $He^{2+}$ ) رادیوشیمی
- ۳- اشعه الکترومگنتیک
- اشعه X }  
اشعه  $\gamma$  }

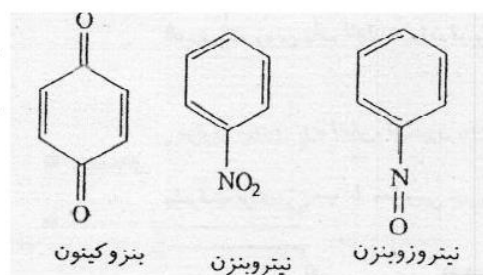
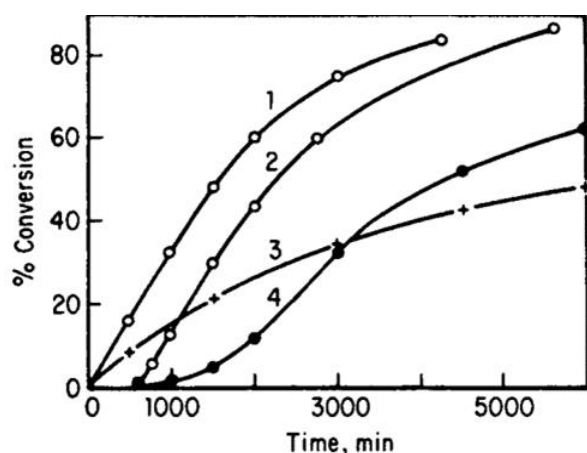




نکته:

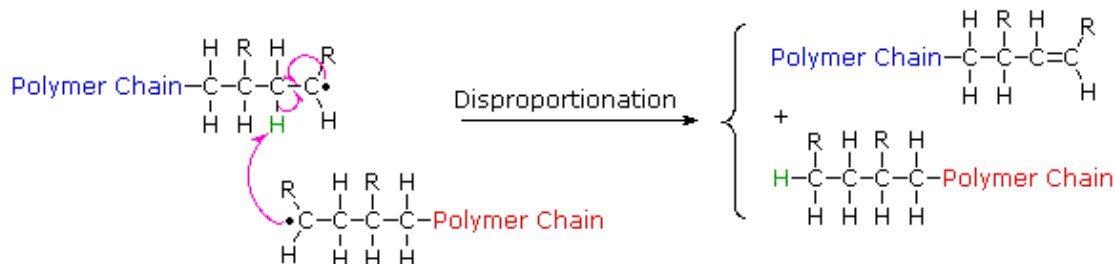
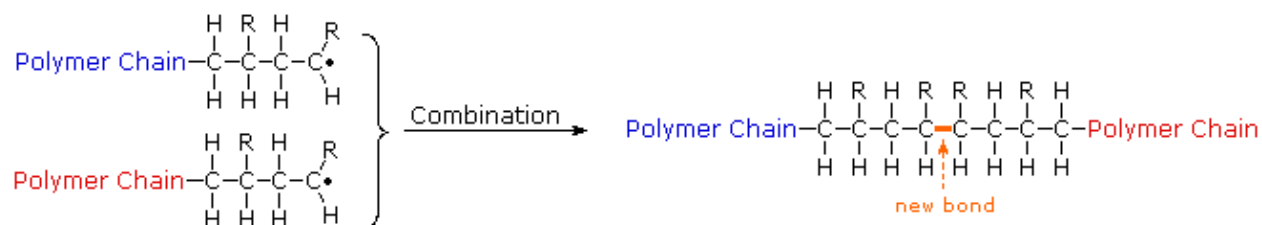


بازدارنده و تاخیر دهنده



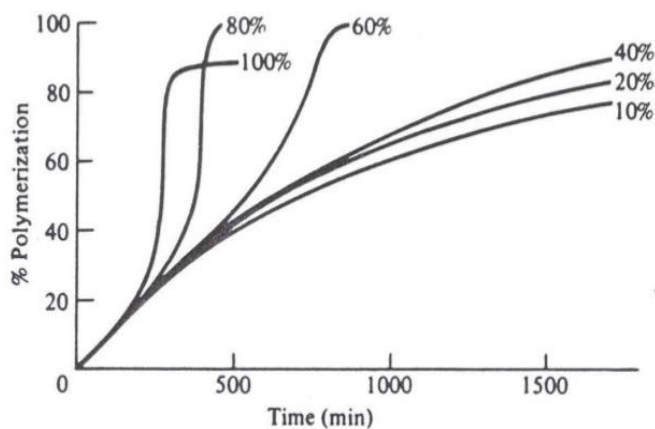
Inhibition and retardation in the thermal, polymerization of styrene at 100°C.

## واکنش پایان و اثر ژل

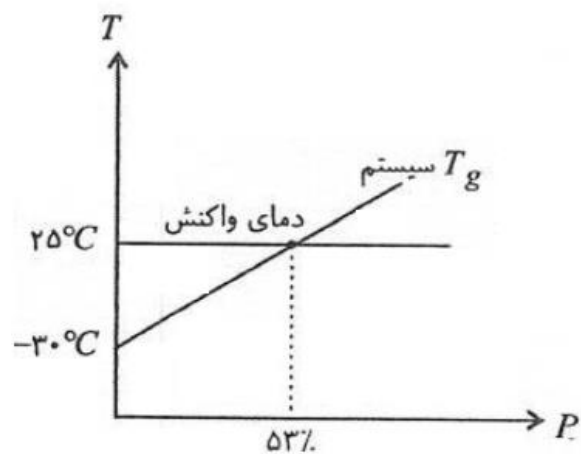


### نکاتی در خصوص اثر ژل

- ۱- اثر ژل تأخیر چندانی بر سرعت شروع واکنشهای پلیمریزاسیون رادیکالی نداشته و تنها اندکی  $f$  را جابجا می‌نماید.
- ۲- در زمان وقوع اثر ژل فرضیه‌ای حالت پایدار (S.S) به دلیل عدم تعادل میان نرخ تولید و از بین رفتن رادیکالها برقرار نمی‌باشد.
- ۳- همزمان با وقوع اثر ژل گرمای زیادی تولید شده، عمل انتقال حرارت به سختی صورت گرفته و امکان انفجار سیستم وجود دارد.
- ۴- به استثنای واکنش در درجات تبدیل بالا، اثر ژل باعث افزایش درجه‌ی پلیمریزاسیون ( $\overline{DP}_n$ ) می‌گردد:



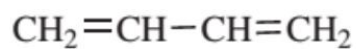
Polymerization of methyl methacrylate at 50°C in the presence of benzoyl peroxide at various concentrations of monomer in benzene.<sup>1</sup>



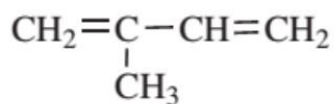
مثال:

در یک پلیمریزاسیون رادیکالی توده‌ای در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  اگر  $T_g$  مونومر  $-30^{\circ}\text{C}$  و  $T_g$  پلیمر  $100^{\circ}\text{C}$  باشد، در چه درجه تبدیلی پدیده شیشه‌ای شدن رخ می‌دهد؟

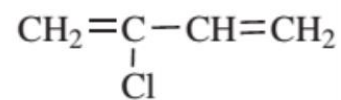
پلیمرهای تجاری ۱



1,3-Butadiene



Isoprene



Chloroprene



Half-Lives of Initiators

| Initiator                     | Half-Life at |       |       |         |        |        |
|-------------------------------|--------------|-------|-------|---------|--------|--------|
|                               | 50°C         | 70°C  | 85°C  | 100°C   | 130°C  | 175°C  |
| Azobisisobutyronitrile        | 74 h         | 4.8 h | —     | 7.2 min | —      | —      |
| Benzoyl peroxide              | —            | 7.3 h | 1.4 h | 20 min  | —      | —      |
| Acetyl peroxide               | 158 h        | 8.1 h | 1.1 h | —       | —      | —      |
| <i>t</i> -Butyl peracetate    | —            | —     | 88 h  | 13 h    | 18 min | —      |
| Cumyl peroxide                | —            | —     | —     | —       | 1.7 h  | —      |
| <i>t</i> -Butyl peroxide      | —            | —     | —     | 218 h   | 6.4 h  | —      |
| <i>t</i> -Butyl hydroperoxide | —            | —     | —     | 338 h   | —      | 4.81 h |

$$\frac{-d[I]}{dt} = k_d[I] \quad [I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad t_{1/2} = \frac{0.693}{k_d} \quad R_i = 2fk_d[I]$$

قوانین رشد و اختتام

$$R_p = k_p[M] \left( \frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2}$$

$$\frac{d[M^*]}{dt} = \bullet \quad \frac{d[M^*]}{dt} = R_i - R_t \quad R_i - R_t = \bullet \Rightarrow R_i = R_t$$

## درجه تبدیل

درجه تبدیل پلیمر ( $P$ ) عبارت از کسری از مول‌های مونومری است که در طی واکنش به مصرف رسیده است:

$$P = \frac{[M]_0 - [M]}{[M]_0}$$

$$P = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$$

$$\frac{-d[M]}{[M]} = k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} dt \quad \Rightarrow \quad \int_{[M]_0}^{[M]} \frac{-d[M]}{[M]} = \int_0^t k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} dt$$

$$\ln \frac{[M]}{[M]_0} = -k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} t \quad \Rightarrow \quad \frac{[M]}{[M]_0} = \exp \left( -k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} t \right)$$

$$P = 1 - \exp \left( -k_p \left( \frac{f k_d [I]}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} t \right) = 1 - \exp \left( -k_p \left( \frac{R_i}{k_t} \right)^{\frac{1}{r}} t \right) \quad \text{با جایگذاری در معادله درجه تبدیل}$$

$$[I] = [I]_0 \exp(-k_d t) \quad P = 1 - \exp \left[ \left( -\frac{f k_p [I]_0}{k_t k_d} \right)^{\frac{1}{r}} \left( 1 - \exp \left( -\frac{1}{r} k_d t \right) \right) \right]$$

## طول سنتیکی زنجیر

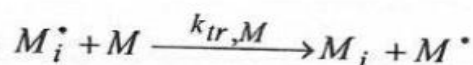
$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{k_p [M]}{k_t [M^*]} = \frac{k_p [M]}{\left( \frac{f k_d k_t [I]}{k_p} \right)^{\frac{1}{r}}} = \frac{(k_p [M])^r}{k_t R_p}$$

طول عمر ماکرورادیکال ...

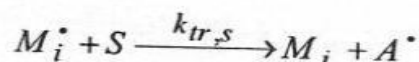


$XA$  مونومر ( $M$ )، حلال ( $S$ )، شروع کننده ( $I$ ) و یا عامل مخصوص انتقال زنجیره ( $T$ ) باشد

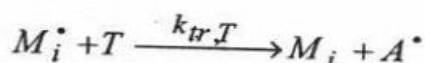
$$R_{tr,M} = \frac{-d[M]}{dt} = k_{tr,M}[M^*][M]$$



$$R_{tr,S} = \frac{-d[S]}{dt} = k_{tr,S}[M^*][S]$$



$$R_{tr,T} = \frac{-d[T]}{dt} = k_{tr,T}[M^*][T]$$



$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_i + R_{tr}}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{R_i + R_{tr}}{R_p}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t[M^*]}{k_p[M]} + \frac{k_{tr,M}}{k_p} + \frac{k_{tr,I}}{k_p} \left( \frac{[I]}{[M]} \right) + \frac{k_{tr,S}}{k_p} \left( \frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$C_M = \frac{k_{tr,M}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به مونومر} \quad C_S = \frac{k_{tr,S}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به حلال}$$

$$C_I = \frac{k_{tr,I}}{k_p} \quad \text{ثابت انتقال به شروع کننده}$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t[M^*]}{k_p[M]} + C_M + C_I \left( \frac{[I]}{[M]} \right) + C_S \left( \frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_{tc}[M^*]}{k_p[M]} + \frac{k_{td}[M^*]}{k_p[M]} + C_M + C_I \left( \frac{[I]}{[M]} \right) + C_S \left( \frac{[S]}{[M]} \right)$$

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_t R_p}{k_p^r [M]^r} + C_M + C_S \left( \frac{[S]}{[M]} \right) + C_I \left( \frac{k_t R_p^r}{r k_p^r f k_d [M]^r} \right)$$

$$\begin{aligned}
 x_i &= p^{(i-1)}(1-P) & \bar{X}_n &= \sum x_i i = \frac{1}{1-P} \\
 w_i &= \frac{i}{\bar{X}_n} x_i = i(P^{i-1})(1-P)^r & \bar{X}_w &= \sum w_i i = \frac{1+P}{1-P} \\
 \bar{M}_n &= \frac{M_0}{1-P} & \bar{M}_w &= \frac{M_0(1+P)}{1-P} & PDI &= \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1+P
 \end{aligned}$$

اگر احتمال انجام واکنش انتشار یک رادیکال را برابر

$$P = \frac{k_p[M]}{k_p[M] + k_S[S] + k_{tr,M}[M] + k_t[M^*]}$$

$$\frac{1}{P} = 1 + \frac{1}{v}$$

در غیاب واکنش‌های انتقال و اختتام به روش ترکیب،  
احتمال واکنش یک واحد مونومری با طول زنجیره سینتیکو

$$x_i = (i-1)(1-P)^r P^{(i-r)} \quad w_i = \frac{i}{\bar{X}_n} x_i = \frac{1}{r} i(i-1)(1-P)^r P^{(i-r)}$$

$$\bar{X}_n = \sum x_i i = \frac{r}{1-P} \quad \bar{X}_w = \frac{1}{\bar{X}_n} \sum x_i i^r = \frac{r+P}{1-P} \quad PDI = \frac{\bar{X}_w}{\bar{X}_n} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{r+P}{r}$$

اثر حجم (مقدار اپسلون باید مثبت باشد)

در پلیمریزاسیون‌های رادیکالی یک پیوند دوگانه شکسته و یک پیوند کوالانسی جدید تشکیل می‌شود بنابراین با کاهش حجم مواجه هستیم. در این صورت ضریب تغییر حجم عبارتست از:

$$\varepsilon = \frac{v'_m - v'_p}{v'_m} \quad \varepsilon = \frac{d_p - d_m}{d_p} \quad \varepsilon \text{ معمولاً بین } 0/1 \text{ تا } 0/2 \text{ است.}$$

$$V = V_0(1 - \varepsilon P)$$

$$P = \frac{[M]_0 V_0 - [M] V}{[M] V_0} \Rightarrow [M] = [M]_0 \frac{(1-P)}{(1-\varepsilon P)}$$

سرعت مصرف شروع کننده برابری است با:

$$\frac{1}{V} \frac{d([I]V)}{dt} = -k_d [I] \Rightarrow [I] = \frac{[I]_0 e^{-k_d t}}{(1-\varepsilon P)}$$

در یک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی توده‌ای و در حضور شروع‌کننده حرارتی، محصول پلیمری نسبت به مونومر اولیه ۱۰ درصد چگال‌تر است. نیمه عمر غلظتی شروع‌کننده هنگامی که ۲۰٪ از مونومرها همچنان در مخلوط واکنش حضور دارند، کدام است؟

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{56}\right)}{k_d} \quad (۴) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{59}\right)}{k_d} \quad (۳) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{54}\right)}{k_d} \quad (۲) \quad t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln\left(\frac{110}{51}\right)}{k_d} \quad (۱)$$

اثر دما

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}} (\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M] \quad \ln(R_p) = \ln\left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) + \ln(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M]$$

$$\ln\left(k_p \left(\frac{k_d}{k_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) = \ln\left(A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) - \frac{E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t}{RT} \quad E_R = E_p + \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t$$

$$\ln(R_p) = \ln\left(A_p \left(\frac{A_d}{A_t}\right)^{\frac{1}{2}}\right) - \frac{E_R}{RT} + \ln(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}} [M] \Rightarrow \ln R_p = \ln C - \frac{E_R}{RT}$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{R_{p,T_2}}{R_{p,T_1}}\right) = -\frac{E_R}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$\bar{X}_n = \nu = \frac{k_p [M]}{(\gamma f k_d [I])^{\frac{1}{2}}} \quad \ln(\bar{X}_n) = \ln\left(\frac{A_p}{(A_d A_t)^{\frac{1}{2}}}\right) - \frac{E_p - \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t}{RT} + \ln\left(\frac{[M]}{(\gamma f [I])^{\frac{1}{2}}}\right)$$

$$E_{\bar{X}_n} = E_p - \frac{1}{2}E_d - \frac{1}{2}E_t \quad \ln(\bar{X}_n) = \ln c - \frac{E_{\bar{X}_n}}{RT} \quad \ln\left(\frac{\bar{X}_{n,T_2}}{\bar{X}_{n,T_1}}\right) = -\frac{E_{\bar{X}_n}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

مقادیر  $E_p$  و  $E_t$  برای بیشتر مونومرها به ترتیب در محدوده ۲۰-۴۰ و ۸-۲۰ کیلوژول/مول هست  
 $E_d$  برای بیشتر شروع‌کننده‌های رایج استفاده شده ۱۵۰-۱۲۰ کیلوژول/مول هست

## سوال ۱

در پلیمریزاسیون توده‌ای رادیکالی، غلظت رادیکال‌های در حال رشد، با فرض برقراری تقریب حالت شبه پایدار، QSSA، در حضور ممانعت کننده، توسط کدام یک از روابط زیر به دست می‌آید؟ ( $k_z$  و  $[Z]$  به ترتیب ثابت سرعت ممانعت و غلظت ممانعت کننده هستند.)

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{2k_t} \quad (2) \qquad [M^*] = \frac{-k_z[Z] - \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{2k_t} \quad (1)$$

$$[M^*] = \frac{-k_z[Z] + \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 8R_i k_t}}{4k_t} \quad (4) \qquad [M^*] = \frac{-k_z[Z] - \sqrt{k_z^2[Z]^2 + 4R_i k_t}}{2k_t} \quad (3)$$

در واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی یک مونومر وینیلی، غلظت اولیه مونومر  $8 \left( \frac{\text{mol}}{\text{lit}} \right)$  و متوسط عمر رادیکال‌ها ۲ ثانیه است. اگر ثابت سرعت رشد  $500 \left( \frac{\text{lit}}{\text{mol} \cdot \text{sec}} \right)$  باشد، با فرض برقراری تقریب حالت شبه پایدار و نیز فرضیه‌ی زنجیره‌ی بلند، طول زنجیره سینتیکی در لحظات اولیه‌ی واکنش چه مقدار است؟

- (۱) ۲۰۰۰ (۲) ۴۰۰۰ (۳) ۸۰۰۰ (۴) ۱۶۰۰۰

## سوال ۲

در پلیمریزاسیون رادیکالی یک مونومر وینیلی با غلظت ۵ مولار (با فرض ثابت ماندن غلظت) اگر شرایط پایا باشد، تغییر در دما رخ ندهد و هیچ گونه واکنش انتقالی نیز وجود نداشته باشد، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۲۵۶ می‌شود. در کاربردی خاص نیاز است تا درجه پلیمریزاسیون ۱۲۸ شود. بدین منظور با فرض اینکه ثابت انتقال ۲ باشد ولیکن سایر شرایط ثابت باشد، چه میزان عامل انتقال لازم است؟

- (۱) ۰٫۰۱۹ (۲) ۰٫۰۳۹  
(۳)  $1,56 \times 10^{-3}$  (۴)  $9,76 \times 10^{-3}$

در یک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد اگر احتمال رشد یک ماکرو رادیکال ۹۹٪ و نسبت ثابت سرعت اختتام به طریق ترکیب به ثابت سرعت اختتام به طریق تسهیم نامتناسب، ۲ باشد، متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون تقریباً کدام است؟

- (۱) ۶۶  
 (۲) ۹۹  
 (۳) ۱۴۹  
 (۴) ۱۶۵

### سوال ۳

در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد یک مونومر خاص در حضور شروع کننده‌ای خاص، غلظت مونومر و شروع کننده باید به چه صورت تغییر کند تا متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۲ برابر و سرعت واکنش ۳ برابر شود؟

$$\begin{aligned} (۱) \quad [I]_2 &= \frac{2}{3}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = 6[M]_1 & (۲) \quad [I]_2 &= \frac{2}{3}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = 6[M]_1 \\ (۳) \quad [I]_2 &= \frac{2}{3}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = \sqrt{6}[M]_1 & (۴) \quad [I]_2 &= \sqrt{\frac{2}{3}}[I]_1 \text{ و } [M]_2 = \sqrt{6}[M]_1 \end{aligned}$$

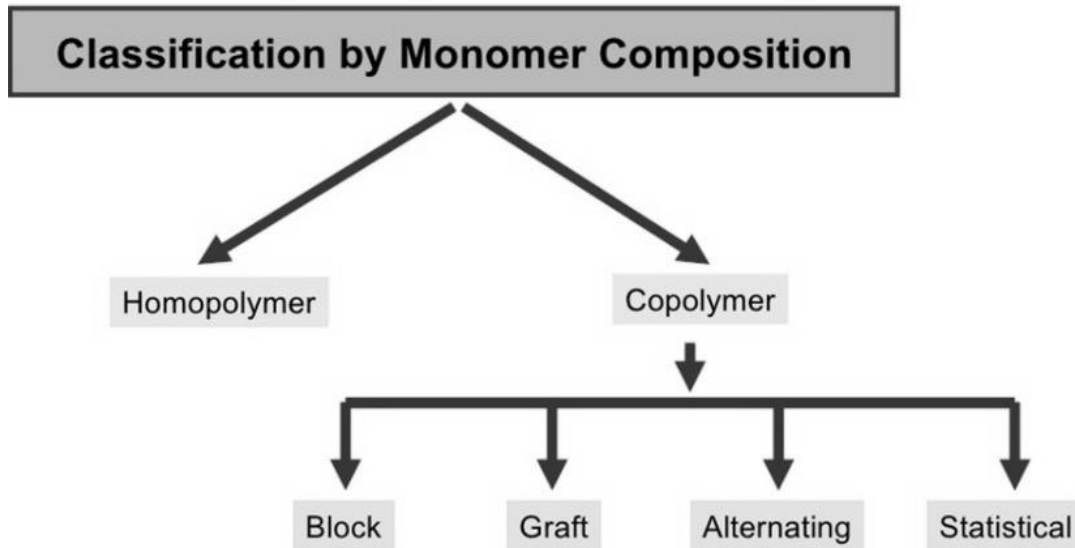
در صورتی که در یک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی ناپیوسته با شروع کننده‌ی حرارتی، رابطه‌ی غلظت رادیکال آزاد و شروع کننده به صورت  $[M^*] = 1.2 \times 10^{-4} [I]^{\frac{1}{2}}$  بوده و نیز  $k_t = 10^8 k_d$  باشد، چند درصد رادیکال‌ها ضمن واکنش تجزیه‌ی حرارتی به صورت غیرفعال باقی می‌مانند؟ (فرضیه‌ی تقریب حالت شبه پایدار برقرار است.)

- (۱) ۷۲  
 (۲) ۶۴  
 (۳) ۳۶  
 (۴) ۲۸

## فصل چهارم

| شماره | اسم فایل                           |
|-------|------------------------------------|
| ۱     | کوپلیمریزاسیون                     |
| ۲     | واکنش کوپلیمریزاسیون               |
| ۳     | انواع کوپلیمریزاسیون               |
| ۴     | نمودار کوپلیمریزاسیون              |
| ۵     | نقطه آزوتروپ                       |
| ۶     | عوامل موثر بر نسبت فعالیت مونومرها |
| ۷     | مثال ۱                             |
| ۸     | کاربرد کوپلیمریزاسیون              |





**Homopolymer**

Consist of only one type of constitutional repeating unit (A)

AAAAAAAAAAAAAAAA

**copolymer**

Consists of two or more constitutional repeating units (A.B )

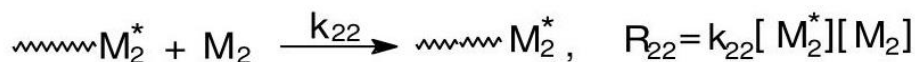
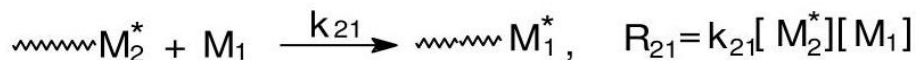
➤Radical copolymerization

Regular copolymer 

Random copolymer 

Block copolymer 

Graft copolymer 



$$-\frac{d[M_1]}{dt} = R_{11} + R_{21} = k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = R_{12} + R_{22} = k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]$$



$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{-d[M_1]/dt}{-d[M_2]/dt} = \frac{k_{11}[M_1^*][M_1] + k_{21}[M_2^*][M_1]}{k_{12}[M_1^*][M_2] + k_{22}[M_2^*][M_2]}$$

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}, \quad r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \leftarrow \text{monomer reactivity ratio}$$

### Another form of Mayo-Lewis Equation

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]}, \quad F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]}, \quad F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + 2 f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

## Ideal Copolymerization

where  $r_1 \cdot r_2 = 1 \rightarrow r_2 = \frac{1}{r_1}$        $F_1 = \frac{r_1 f_1}{r_1 f_1 + f_2}$        $\frac{k_{11}}{k_{12}} \cdot \frac{k_{22}}{k_{21}} = 1$

حالت اول ( $r_1 = r_2 = 1$ ): رشد کاملاً اتفاقی  $F_1 = f_1$ . کوپلیمر اتفاقی  
 حالت دوم ( $r_1 = r_2 = \infty$ ): عدم تمایل به کوپلیمریزاسیون. مخلوطی از دو هموپلیمر ۱ و ۲  
 حالت سوم ( $r_1 = r_2 = 0$ ): عدم تمایل به هموپلیمریزاسیون ( $F_1 = 0/5$ ) نسبت مونومرها در کوپلیمر مستقل از ترکیب خوراک  
 ورودی است. ایجاد کوپلیمر یک در میان  
 حالت چهارم ( $r_1 = 0, r_2 = \infty$ ) تمایلی به هموپلیمریزاسیون ندارد، در صورت زیاد بودن  $M_2$  یک کوپلیمر متناوب ایجاد می‌شود  
 برای مقادیر زیاد  $M_1$  شکل منحنی به مقدار  $M_1$  وابسته است اگر  $r_1 > 1$  آرتوتروپ نخواهد داشت و اگر  $r_1 < 1$  باشد آرتوتروپ  
 تشکیل و تمایل به تناوب زیاد می‌شود.  
 حالت پنجم ( $r_1 r_2 = 1$ ) رادیکال‌های  $R_1^*$  و  $R_2^*$  با مونومر  $M_1$  و  $M_2$  با احتمال برابر و یکسانی واکنش خواهند کرد.  
 کوپلیمریزاسیون‌های ایده‌آل یا کامل تولید کوپلیمر اتفاقی می‌کند. منحنی ترکیب نسبت به قطر فرعی متقارن است.  
 حالت ششم ( $r_1 > 1, r_2 < 1$ ) یا ( $r_1 < 1, r_2 > 1$ ) تولید کوپلیمر اتفاقی  
 حالت هفتم ( $r_1 < 1, r_2 < 1$ ) عبور منحنی از نقطه آرتوتروپ (ناپایدار)  
 حالت هشتم ( $r_1 > 1, r_2 > 1$ ) معمولاً تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای. عبور منحنی ترکیب آرتوتروپ (بایدار)

## نقطه آرتوتروپ

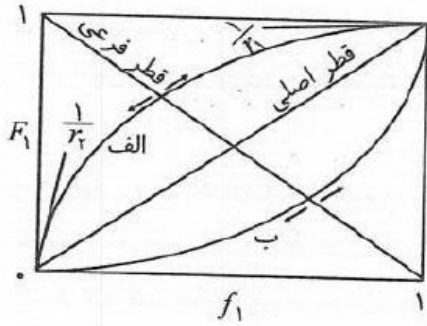
At these crossover points the copolymer and feed compositions are the same and copolymerization occurs without a change in the feed composition

Such copolymerizations are termed **Azeotropic copolymerizations**.

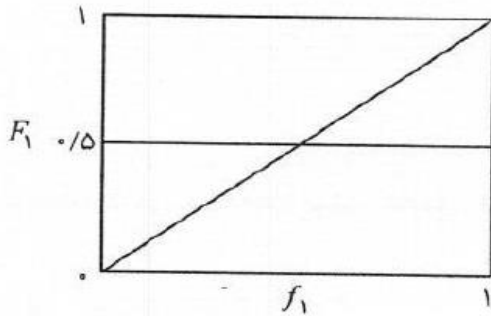
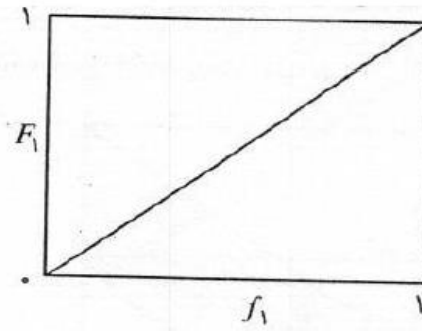
### Condition of Azeotropic copolymerization

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = f_1 \quad \frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad \text{and} \quad \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{(r_2 - 1)}{(r_1 - 1)}$$

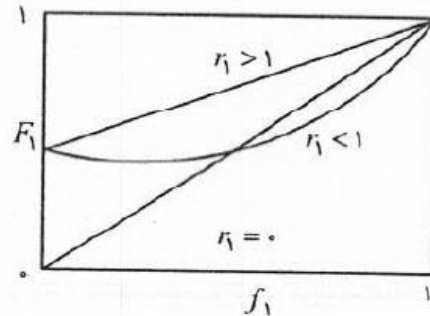
$$f_1 = \frac{r_2 - 1}{r_2 + r_1 - 2} = \frac{1 - r_2}{2 - r_1 - r_2}$$



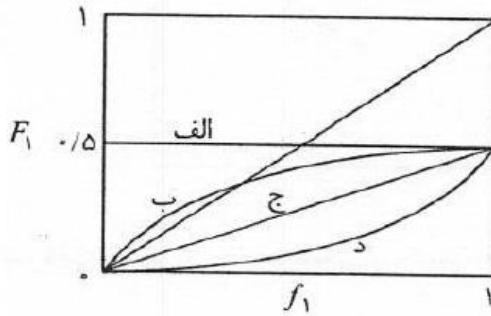
منحنی ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر



کوپلیمر تناوبی در حالت  $r_1 = r_2 = 0$

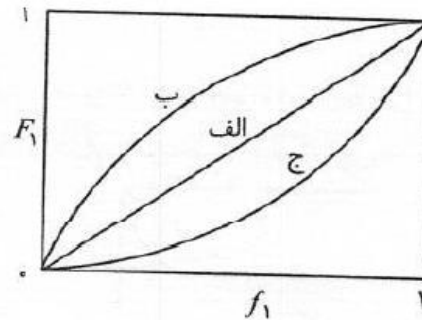


ترکیب لحظه‌ای کوپلیمرها در حالت  $r_2 = 0$



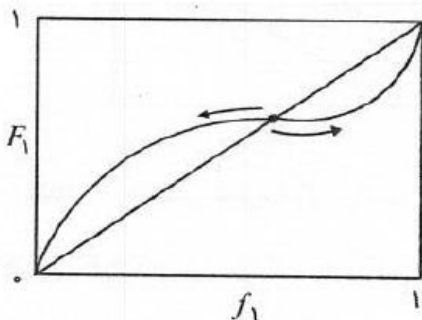
منحنی تغییرات  $F_1 - f_1$  در حالت  $r_1 = 0$

الف)  $r_2 = 0$ ، ب)  $r_2 = 0.2$ ، ج)  $r_2 = 1$ ، د)  $r_2 = 0.5$



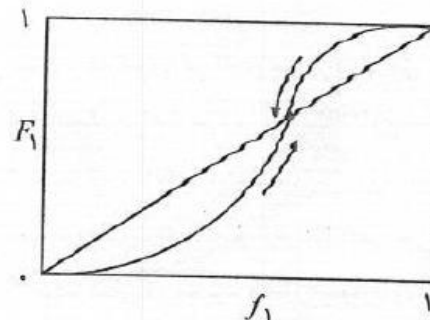
منحنی تغییرات  $F_1 - f_1$  در حالتی که  $r_1 r_2 = 1$

الف)  $r_1 = r_2 = 1$ ، ب)  $r_1 = 2$  و  $r_2 = 0.5$ ، ج)  $r_1 = 0.5$  و  $r_2 = 2$



منحنی تغییرات  $F_1 = f_1$  در حالتی که  $r_1 < 1$  و  $r_2 < 1$

(کوپلیمر تناوبی  $r_1 = 0.5$  و  $r_2 = 0.2$ )



در کوپلیمر قطعه ای  $r_1 = 3$  و  $r_2 = 2$

تعیین نسبت فعالیت مونومرها به دو روش مبتنی بر مباحث شیمیایی و محاسبات تئوری مبتنی بر مباحث ریاضی تقسیم می‌شوند. در میان معادلات تجربی معادله آلفری - پرایس اعتبار بیشتری دارد. این معادلات اغلب در کوپلیمریزاسیون‌های چند جزئی کارایی ندارند. ولی در کوپلیمریزاسیون‌های دوجزئی دقت لازم را دارند.

### روش آلفری پرایس

در این روش هر مونومر با میزان رزونانس یا پایداری ( $Q$ ) و قطبیت ( $e$ ) آن شناخته می‌شود. ضرایب  $Q_1$  و  $Q_2$  به ترتیب رزونانس مونومرهای  $M_1$  و  $M_2$  و  $e_1$  و  $e_2$  به ترتیب ضرابی هستند که بر روی قطبیت مونومرهای  $M_1$  و  $M_2$  تأثیر می‌گذارند. این معادلات عبارتند از:

$$\begin{aligned} k_{11} &= P_1 Q_1 \exp(-e_1^2) & r_1 &= \frac{Q_1}{Q_2} \exp[-e_1(e_1 - e_2)] \\ k_{22} &= P_2 Q_2 \exp(-e_2^2) & r_2 &= \frac{Q_2}{Q_1} \exp[-e_2(e_2 - e_1)] \\ k_{12} &= P_1 Q_2 \exp(-e_1 e_2) & r_1 r_2 &= \exp[-(e_2 - e_1)^2] \\ k_{21} &= P_2 Q_1 \exp(-e_2 e_1) \end{aligned}$$

$P_1$  و  $P_2$  به ترتیب پایداری رزونانسی رادیکالهای  $R_1^*$  و  $R_2^*$  که فعالیت کلی رادیکالهای مذکور را مشخص می‌کند. نسبت فعالیت مونومرها بر اساس روابط زیر محاسبه می‌شوند.

### روش مایلوئیس

این روش یکی از ساده ترین روش‌های موجود است. بر اساس معادله ترکیب کوپلیمر می‌توان نوشت:

$$r_2 = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left[ \frac{d[M_1]}{d[M_2]} (1 + r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]}) - 1 \right]$$

یا به عبارت دیگر می‌توان نوشت:

$$r_2 = \left( \frac{f_1}{1-f_1} \right) \left( \frac{1-2F_1}{F_1} \right) + \left( \frac{f_1^2}{(1-f_1)^2} \right) \left( \frac{1-F_1}{F_1} \right) r_1$$

در این روش از مقادیر تجربی  $F_1$  و  $f_1$  استفاده می‌شود. از هر آزمایشی یک خط مستقیم بدست خواهد آمد و بهترین محل تقاطع بین همه خطوط مقادیر  $r_1$  و  $r_2$  خواهد بود.

### روش فایضن - راس

$$r_2 = \left( \frac{f_1}{1-f_1} \right) \left( \frac{1-2F_1}{F_1} \right) + \left( \frac{f_1^2}{(1-f_1)^2} \right) \left( \frac{1-F_1}{F_1} \right) r_1 - G + Hr_1$$

مقادیر  $G$  و  $H$  را می‌توان بر حسب مقادیر تجربی  $f_1$  و  $F_1$  محاسبه کرد. در این روش هر آزمایش یک نقطه  $G$  و  $H$  ارائه می‌دهد که با رسم  $H$  بر حسب  $G$  شیب خط راستی که از میان خطوط مذکور می‌گذرد  $r_1$  و عرض از مبدا  $r_2$  خواهد بود.

### روش یرزیوف - راسکین

یکی از مشکلات روشهای خطی فوق عدم وجود رفتار یکسان و متقارن برای هر دو مونومر است. به عبارت دیگر نسبت فعالیت مونومرها نقش متفاوتی در این معادلات ندارد و تعویض  $M_1$  و  $M_2$  تغییراتی در مقادیر  $r_1$  و  $r_2$  ایجاد خواهد کرد. در این روش این مشکل تا حدودی رفع شده و دو پارامتر جدید  $x$  و  $k$  به شکل زیر تعریف شده‌اند.

$$\begin{aligned} k &= \frac{[M_1] d[M_1]}{[M_2] d[M_2]} & k r_2 + k x &= x r_1 + 1 \\ x &= \frac{[M_1]}{[M_2]} & \sqrt{kx} - \frac{1}{\sqrt{kx}} &= r_1 \sqrt{\frac{x}{k}} - r_2 \sqrt{\frac{k}{x}} \end{aligned}$$

### روش کلن - تادوس

در این روش نیز برای رفع مشکل عدم وجود رفتار یکسان و متقارن برای هر دو مونومر در روشهای خطی موجود از چند پارامتر جدید استفاده شده است:

## عوامل موثر بر نسبت فعالیت مونومر

(۱) عوامل خارجی

(۲) عامل داخلی

### مثال ۱

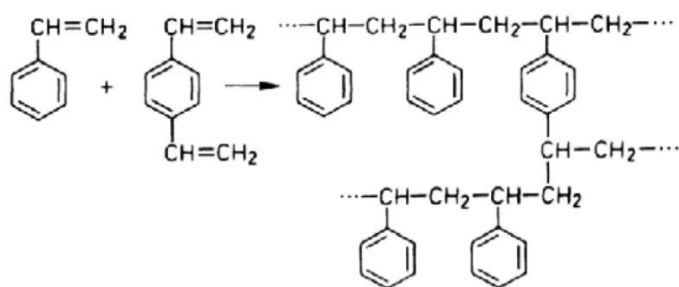
در یک واکنش کوپلیمریزاسیون ایده آل دو جزیی یکی مولار، در صورتی که ثابت سرعت انتشار ضریب به همگون برای مونومر اول ۲ باشد، میزان کسر مولی لحظه‌ای مونومر دوم در ساختار کوپلیمر حاصل در ابتدای واکنش کدام است؟

$\frac{1}{4}$  (۴)       $\frac{1}{3}$  (۳)       $\frac{2}{3}$  (۲)       $\frac{3}{4}$  (۱)

در یک سیستم کوپلیمریزاسیون رادیکالی دو جزیی، هر دو کومونومر به مقدار برابر در کوپلیمر حضور دارند. چنانچه نسبت فعالیت مونومر اول به دوم برابر با ۹ باشد، نسبت مونومر اول به دوم در خوراک ورودی چه مقدار بوده است؟

$\frac{1}{9}$  (۱)       $\frac{1}{3}$  (۲)      ۳ (۳)      ۹ (۴)

### کاربرد کوپلیمریزاسیون



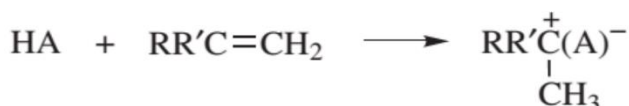
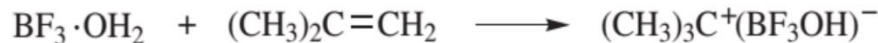
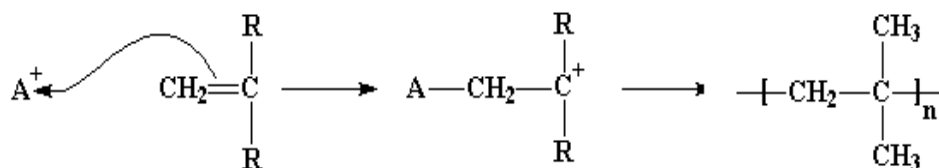
## فصل پنجم

| شماره | اسم فایل                   |
|-------|----------------------------|
| ۱     | پلیمریزاسیون کاتیونی       |
| ۲     | روابط پلیمریزاسیون کاتیونی |
| ۳     | پلیمریزاسیون آنیونی        |
| ۴     | روابط پلیمریزاسیون آنیونی  |
| ۵     | کاتالیست                   |
| ۶     | کاتالیست زیگلر-ناتا        |

## پلیمریزاسیون کاتیونی

پلیمریزاسیون وینیلی کاتیونی یک روش برای تولید پلیمرها از مولکول‌های کوچک و مونومرهایی است که دارای پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن می‌باشند. استفاده‌ی تجاری عمده‌ی این روش در تولید پلی‌ایزوبوتیلن است.

در پلیمریزاسیون وینیلی کاتیونی، شروع کننده یک کاتیون- یون دارای بار الکتریکی مثبت- است که در شکل‌ها با نماد  $A^+$  نشان داده شده است. یک زوج الکترون، دارای بار منفی، از پیوند دوگانه ی کربن-کربن به سمت این کاتیون جذب می شود و پیوند دوگانه ی کربن-کربن را ترک می کند تا همان طور که در شکل نشان داده شده، یک پیوند یگانه با شروع کننده تشکیل بدهد. این امر باعث کمبود الکترون در یکی از کربن‌های پیوند دوگانه ی قبلی می شود و آن را دارای بار مثبت می کند. این کاتیون جدید، دقیقاً به همان روشی که شروع کننده با مولکول مونومر اولیه واکنش داد با یک مولکول مونومر دیگر واکنش می دهد. این روند ادامه پیدا می کند تا مولکولی با وزن مولکولی بالا به دست آید.



### انواع شروع

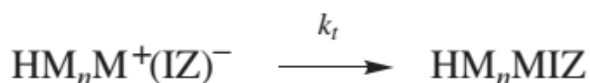
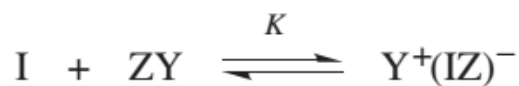
۱- اسیدهای *Bronsted* یعنی تولیدکنندگان پروتن نظیر  $HCl$ ,  $H_3Po_4$ ,  $HClO_2$ ,  $H_2So_4$  و تنها همین اسیدهایی که با اندازه کافی قوی هستند قادرند پلیمریزاسیون مونومرها را شروع نمایند.

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

این نوع ترکیبات اساساً از نوع کاتالیزورهای *Friedel crafts* نظیر  $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SbCl_5$ ,  $FeCl_3$  میباشند

شرایط.....





$$R_i = Kk_i[I][ZY][M]$$

$$R_p = k_p[YM^+(IZ)^-][M]$$

$$R_t = k_t[YM^+(IZ)^-]$$

$$R_p = \frac{R_i k_p [M]}{k_t} = \frac{K k_i k_p [I][ZY][M]^2}{k_t}$$

$$E_R = E_i + E_p - E_t$$

$$\bar{X}_n = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M]}{k_t}$$

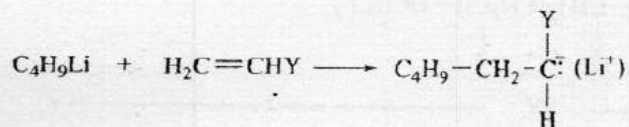
$$E_{\bar{X}_n} = E_p - E_t$$

## پلیمریزاسیون آنیونی

تمام آغازگرهای هسته دوست (Nucleophilic) می‌توانند به عنوان شروع کننده سیستم‌های آنیونی مورد استفاده قرار گیرند. دو گروه عمده این آغازگرها عبارتند از:

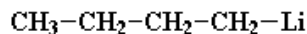
۱- بازها: شامل  $OH^-$  و  $CH_3O^-$ ،  $NH_2^-$

۲- ترکیبات ارگانومتالیک: به مانند ترکیبات  $C_4H_9Li$  و  $\emptyset MgBr$ . ترکیبات آلکیل لیتیم مفیدترین گروه آغازگری هستند که در مقیاس صنعتی برای پلیمریزاسیون‌هایی به مانند، او-۲ بوتادین و ایزوپرن استفاده می‌شوند. شروع توسط افزایش آلکیل فلزی به مونومر صورت می‌پذیرد:



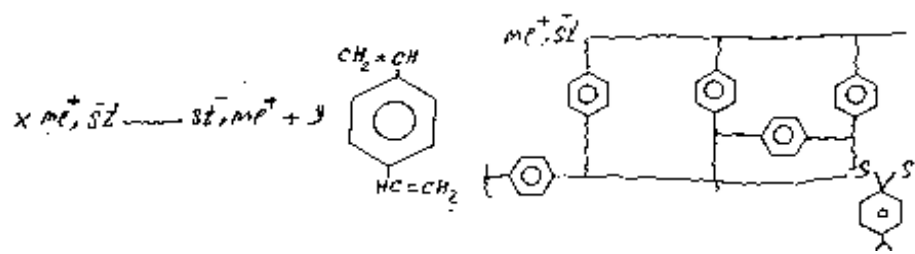
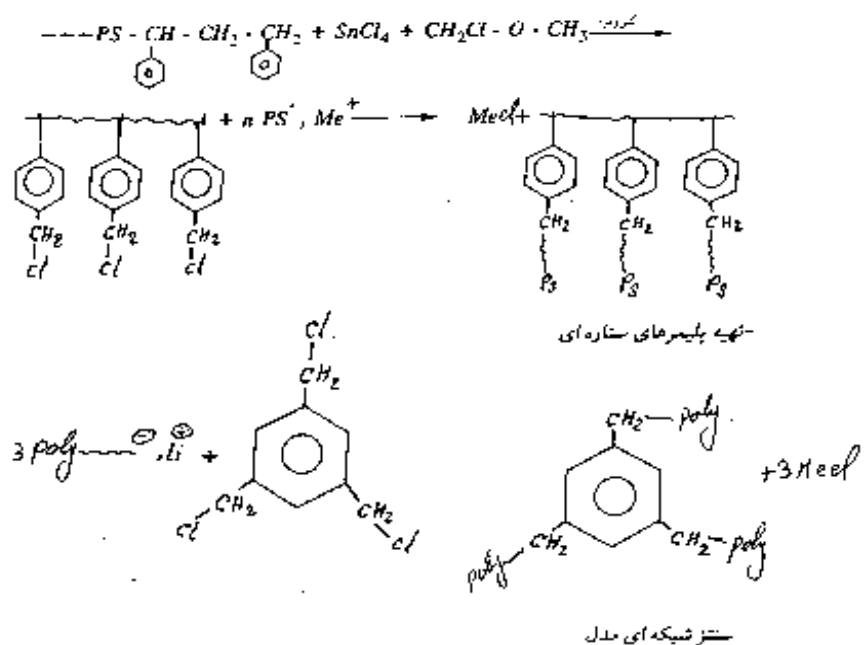
پلیمریزاسیون وینیلی آنیونی، روشی برای تهیهی پلیمرها از مولکولهای کوچکی است که دارای پیوند دوگانهی کربن-کربن میباشند. این روش، نوعی از پلیمریزاسیون وینیلی است. در پلیمریزاسیون آنیونی، فرآیند توسط یک شروعکننده آغاز می‌گردد، که در این مورد، شروعکننده یک آنیون، یعنی یک یون با بار الکتریکی منفی، است.

در پلیمریزاسیون وینیلی آنیونی، از شروعکنندههای مختلف بسیار زیادی استفاده می‌شود، ولی متداولترین آنها، مولکول کوچک سادهای به نام بوتیل لیتیم است.



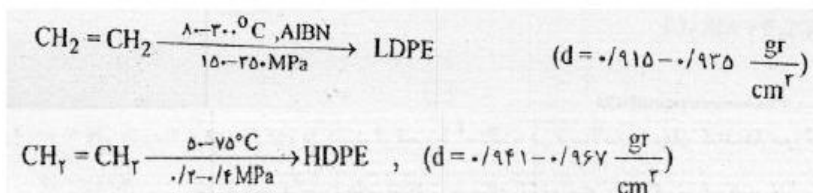
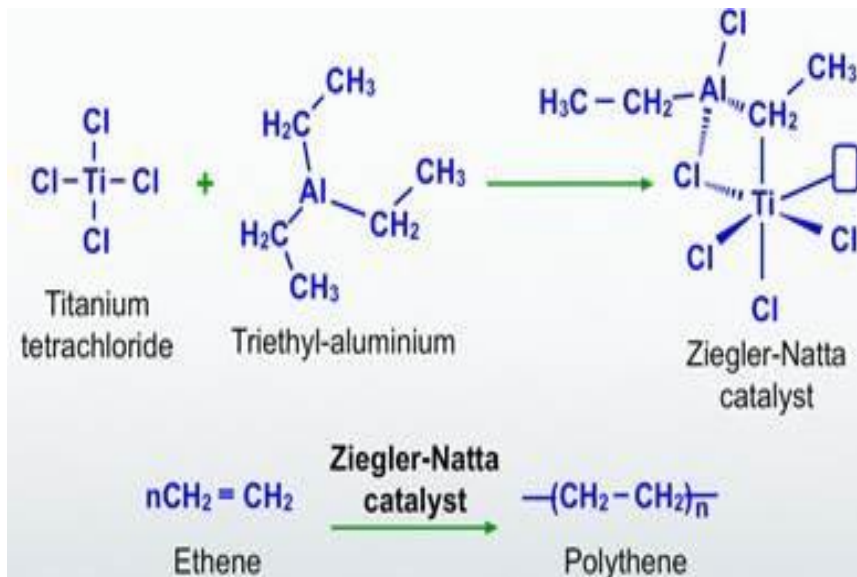
بوتیل لیتیم

همیشه مقدار کمی از بوتیل لیتیم تجزیه می‌شود و در اثر تجزیه، یک کاتیون لیتیم مثبت و یک آنیون بوتیل منفی به دست می‌آید. چنین آنیونهایی را که در آنها بار منفی روی اتم کربن است، کربانیون می‌نامیم.



$$R_p = k_p^{app} [M^-][M]$$

کاتالیست زیگلر-ناتا



### A Mechanism for Ziegler-Natta Catalysis

