

صلى الله عليه وسلم

محمد بن عبد الله

جمهوری اسلامی ایران  
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



۱۳۵۰

پایان نامه

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش آلی)

پلیمریزاسیون محلولی متیل متاکریلات با استفاده از پرتو گاما

توسط:

متین دخت ایلخانی

اساتید راهنما:

دکتر اکبر مبینی خالدي

دکتر نسرین شیخ

استاد مشاور:

دکتر ناصر فروغی فر

دانشگاه اراک

بهمن ۱۳۸۶

ع . ع . ع . ع

وزارت اطلاعات و امور مجلس  
تاسیس ۱۳۵۷

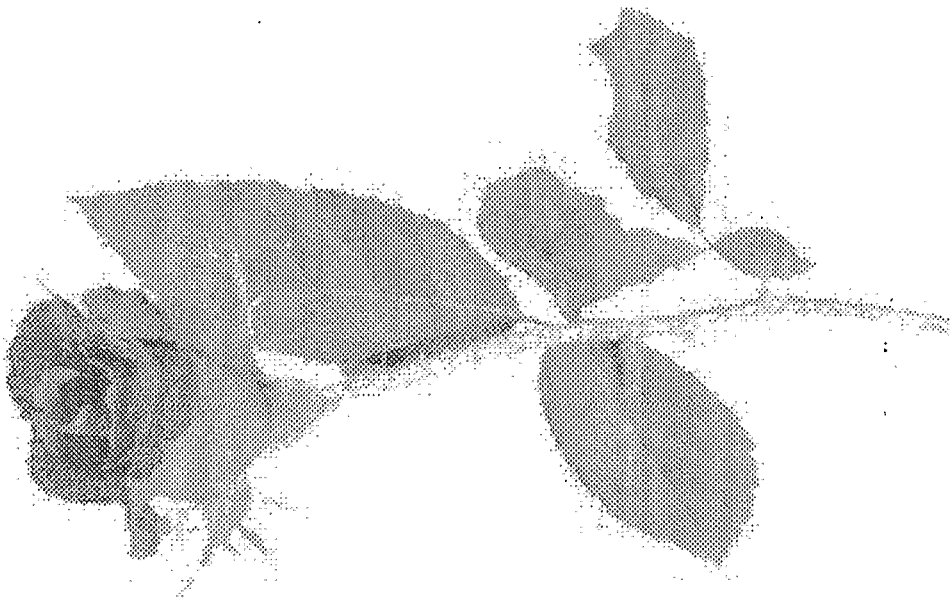
۱۳۸۷ / ۱۱ / ۲۱

دست نوشته‌ام و چکیده علم قطره‌سانم تقدیم به:

روح بلند پدر مهربانم که همواره آرزومند رشد و تعالی‌ام بود و به یقین دعای  
خیرش همواره ثمربخش موفقیت‌هایم است.

به مادر عزیزم که با نگاهی پر امید خستگی‌هایم را تحمل نموده و هموارکننده  
سنگلاخ‌های طریق علم و عملم بوده است. به پاس از خود گذشتگی‌ها، صبر و  
زحمات بی دریغش.

و به عمه نازنینم که تشویق‌هایش، مایه دلگرمی و سرعت بخش گام‌های لرزانم  
بوده است.



بسم ... الرحمن الرحيم

## پلیمریزاسیون محلولی متیل متاکریلات با استفاده از پرتو گاما

توسط:

متین دخت ایلخانی

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته:

شیمی (گرایش آلی)

دانشگاه اراک

اراک- ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه ~~تمیز~~ عالی (۱۹۶۴)

دکتر اکبر مبینی خالدي (استاد راهنما) ..... دانشیار.....

دکتر نسرین شیخ (استاد راهنما) ..... استادیار.....

دکتر ناصر فروغی فر (استاد مشاور) ..... استاد.....

دکتر سید عبدی اسکویی (مدعو خارجی) ..... استاد.....

دکتر علیرضا کریمی (مدعو داخلی) ..... استادیار.....

## سپاسگزاری

سپاس و ستایش ذات بی‌همتایی که با تمام وجود الطاف بی‌کرائش را در تمام مراحل زندگیم دریافته‌ام. نگارش پایان‌نامه حاضر جز با استعانت از درگاه حضرت حق و تلمذ در محضر اساتید گرامی هرگز مقدور نبود. لذا بر خود لازم می‌دانم از بزرگانی که هر یک به گونه‌ای مرا در تدوین آن یاری نموده‌اند، قدردانی نمایم. امید که مسیر زندگیم مبین قدرشناسی این حقیر باشد.

از استاد عزیز و گرانقدر سرکار خانم دکتر شیخ‌که‌با وجود مشغله فراوان در سازمان، راهنمایی پایان‌نامه حاضر را تقبل فرمودند و در تمام مراحل کار با رهنمودهای ارزشمندشان در یافتن و پیمودن مسیر مرا یاری دادند، نهایت تشکر و قدر دانی را دارم.

همچنین سپاس بی‌پایان خود را نثار محضر استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر خالدی که در طول دوران تحصیل و تحقیق از راهنمایی‌های ارزنده‌ایشان بهره‌بردم، می‌نمایم و برای ایشان توفیق روز افزون از درگاه احدیت آرزومندم.

از استاد فرهیخته‌ام جناب آقای دکتر فروغی فر که توفیق شاگردی در محضر ایشان را داشتم به پاس زحمات مضاعفی که به هنگام سفر مطالعاتی جناب آقای دکتر خالدی متحمل شدند، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم.

از استاد فرزانه جناب آقای دکتر عبدی اسکویی که با حضورشان در جلسه دفاع افتخار بزرگی نصیبم ساختند نهایت تشکر و سپاس را دارم.

و نیز از استاد ارجمند جناب آقای دکتر کریمی که با قبول داوری منت بر من گذاشتند، بسیار سپاسگزارم.

از جناب آقای دکتر خلفی ریاست محترم پژوهشکده کاربرد پرتوها، که مساعدتهای ایشان موجبات انجام این پروژه را فراهم آورد، کمال تشکر را دارم.

در پایان نیز از پرسنل محترم آزمایشگاه پلیمر پژوهشکده کاربرد پرتوها، آقایان پیرزاده و پیر حیاتی به خاطر همکاری‌های صمیمانه‌شان قدردانی می‌کنم.

## چکیده

### پلیمریزاسیون محلولی متیل متاکریلات با استفاده از پرتو گاما

یکی از کاربردهای شیمی تابش در زمینه پلیمرها، پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی در معرض پرتوهای گاما است. این نوع پلیمریزاسیون در دمای بسیار پایین، بدون افزایش آغازگر و همچنین در مورد نمونه‌های جامد قابل انجام است.

در پایان نامه حاضر، پلیمریزاسیون پرتوی متیل متاکریلات در دو محیط توده و محلول انجام شده است. نمودار دز بر حسب درصد تبدیل نشان می‌دهد که سرعت واکنش به استفاده از حلال و نوع آن بستگی دارد.

ساختار پلیمرهای تهیه شده با تکنیک‌های طیف‌سنجی IR,  $^1\text{H NMR}$ ,  $^{13}\text{C NMR}$  بررسی شد و مشخص گردید که هر چهار محیط سنتز (توده‌ای و محلولی با حلالهای متفاوت) فقط پیکربندی (کانفیگوراسیون) سیندیوتاکتیک و اتاکتیک تولید می‌کنند. جرم مولکولی این پلیمرها نیز به روش کروماتوگرافی ژل تراوایی اندازه‌گیری شد و مشاهده گردید که همگی به علت اثر ژل، توزیع چند قله‌ای دارند.

همچنین خواص حرارتی پلیمرهای حاصله با به کارگیری دستگاه DSC مطالعه گردید و ملاحظه شد که از مقاومت گرمایی خوبی برخوردارند.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته
۱	۱ - ۱ - مقدمه
۲	۲ - ۱ - پرتوشیمی
۳	۳ - ۱ - پرتو گاما و منبع آن
۴	۴ - ۱ - دزیمتری
۵	۵ - ۱ - بازده تابشی
۵	۶ - ۱ - پلیمریزاسیون
۶	۷ - ۱ - تشخیص رشد پلیمریزاسیونهای زنجیری از پلیمریزاسیونهای مرحله‌ای
۶	۸ - ۱ - پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی
۸	۹ - ۱ - پلیمریزاسیون رادیکالی
۸	۱۰ - ۱ - پدیده‌های اصلی و فرعی در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد
۹	۱ - ۱۰ - ۱ - واکنشهای شروع
۱۰	۱ - ۱۰ - ۱ - شروع تشعشعی
۱۱	۲ - ۱۰ - ۱ - واکنشهای انتشار
۱۲	۱ - ۱۰ - ۲ - انواع اتصالات مونومرها در هوموپلیمرها
۱۲	۲ - ۱۰ - ۲ - نظم فضایی و یا استریوشیمی پلیمرها
۱۴	۳ - ۱۰ - ۱ - واکنشهای انتقال
۱۶	۱ - ۱۰ - ۳ - انتقال به مونومر
۱۶	۲ - ۱۰ - ۳ - انتقال به حلال
۱۶	۳ - ۱۰ - ۳ - انتقال به پلیمر

- ۱۷ - ۱ - ۱۰ - ۴ - پدیده انتقال شیشه‌ای در پلیمرها
- ۱۷ - ۱ - ۱۰ - ۴ - عوامل موثر بر دمای انتقال شیشه‌ای
- ۱۸ - ۱ - ۱۰ - ۴ - ۲ - ارتباط دمای انتقال شیشه‌ای و دمای ذوب بلوری
- ۱۹ - ۱ - ۱۰ - ۵ - واکنشهای پایان
- ۱۹ - ۱ - ۱۰ - ۵ - ۱ - واکنش پایان به روش ترکیب
- ۲۰ - ۱ - ۱۰ - ۵ - ۲ - واکنش پایان به روش تسهیم نامتناسب
- ۲۱ - ۱ - ۱۰ - ۵ - ۳ - واکنش پایان یک مولکولی (اثر ژل)
- ۲۲ - ۱ - ۱۱ - روشهای مختلف پلیمریزاسیون رادیکالی
- ۲۳ - ۱ - ۱۲ - روشهای پلیمریزاسیون
- ۲۳ - ۱ - ۱۲ - ۱ - پلیمریزاسیون توده‌ای
- ۲۴ - ۱ - ۱۲ - ۲ - پلیمریزاسیون محلولی
- ۲۶ - ۱ - ۱۳ - متیل متاکریلات
- ۲۶ - ۱ - ۱۴ - پلی متیل متاکریلات و کاربردهای آن
- ۲۹ - ۱ - ۱۵ - طبقه بندی پلیمرها بر اساس واکنش در مقابل حرارت
- ۳۰ - ۱ - ۱۶ - انحلال پلیمرها
- فصل دوم: روش تحقیق
- ۳۱ - ۲ - ۱ - مواد اولیه
- ۳۱ - ۲ - ۱ - ۱ - متیل متاکریلات
- ۳۳ - ۲ - ۱ - ۲ - حلالها
- ۳۳ - ۲ - ۲ - آماده سازی نمونه ها برای تابش دهی
- ۳۴ - ۲ - ۳ - پرتودهی
- ۳۶ - ۲ - ۴ - استخراج پلیمر



۳۶	۲ - ۵ - خشک کردن پلیمر
۳۶	۲ - ۶ - محاسبه درصد تبدیل مونومر به پلیمر به دست آمده
۳۶	۲ - ۷ - درصد تبدیل برحسب دز
۳۷	۲ - ۸ - آنالیز پلیمرهای به دست آمده
۳۷	۲ - ۸ - ۱ - طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۳۷	۲ - ۸ - ۲ - طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
۳۷	۲ - ۸ - ۳ - انحلال پذیری
۳۷	۲ - ۸ - ۴ - تعیین جرم مولکولی
۳۸	۲ - ۸ - ۵ - رفتار حرارتی
	فصل سوم: نتایج و بحث
۳۹	۳ - ۱ - نمودار درصد تبدیل بر حسب دز
۴۱	۳ - ۲ - طیف سنجی مادون قرمز
۴۶	۳ - ۳ - طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
۴۷	۳ - ۳ - ۱ - نتایج حاصل از طیف $^1\text{H NMR}$
۵۴	۳ - ۳ - ۲ - نتایج حاصل از $^{13}\text{C NMR}$
۶۰	۳ - ۴ - نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوایی
۶۵	۳ - ۵ - بررسی رفتار حرارتی پلیمرهای ساخته شده
۷۳	۳ - ۶ - نتیجه گیری
۷۴	منابع انگلیسی
۷۶	مراجع فارسی

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۳	شکل (۱-۱) تفاوت بین پرتوشیمی و نورشیمی در جذب انرژی توسط ماده
۱۳	شکل (۱-۲) آرایشهای استریوشیمیایی ممکن برای پلیمرهایی شامل اتمهای کربن نامتقارن
۲۸	شکل (۱-۳) نمایی از مفصل لگن مصنوعی که با MMA به استخوان متصل می‌گردد
۳۲	شکل (۱-۲) طیف IR مونومر پس از تقطیر
۳۴	شکل (۲-۲) سیستم پرتودهی گاماسل ۲۲۰ ساخت کشور کانادا
۴۰	شکل (۱-۳) نمودار درصد تبدیل بر حسب دز برای نمونه‌های پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش توده‌ای و محلولی در حلالهای کربن تتراکلراید، ایزوپروپانل و تولوئن
۴۱	شکل (۲-۳) تفاوت طیفهای IR پلی متیل متاکریلات برای دو تاکتیسیتته متفاوت؛ A: ایزوتاکتیک، B: سیندیوتاکتیک
۴۲	شکل (۳-۳) طیف IR پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش توده‌ای
۴۳	شکل (۳-۴) طیف IR پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی و با حلال کربن تتراکلراید
۴۴	شکل (۳-۵) طیف IR پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی و با حلال ایزوپروپانل
۴۵	شکل (۳-۶) طیف IR پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی و با حلال تولوئن
۴۷	شکل (۳-۷) طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه پلی متیل متاکریلات به عنوان مرجع برای تاکتیسیتته های متفاوت؛ A: ایزوتاکتیک، B: سیندیوتاکتیک، C: اتاکتیک. حلال طیف: O - دی کلروبنزن

- شکل (۳ - ۸) طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش توده‌ای. حلال  
 طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۰
- شکل (۳ - ۹) طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی در حلال  
 کربن تتراکلراید. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۱
- شکل (۳ - ۱۰) طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی در حلال  
 ایزوپروپانل. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۲
- شکل (۳ - ۱۱) طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی در حلال  
 تولوئن. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۳
- شکل (۳ - ۱۲) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  نمونه پلی متیل متاکریلات به عنوان مرجع. حلال طیف: ۱،  
 ۲ و ۴ - تری کلرو بنزن ۵۵
- شکل (۳ - ۱۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  پلی متیل متاکریلات تهیه شده به روش توده‌ای. حلال  
 طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۶
- شکل (۳ - ۱۴) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  پلی متیل متاکریلات تهیه شده به روش محلولی در حلال  
 کربن تتراکلراید. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۷
- شکل (۳ - ۱۵) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  پلی متیل متاکریلات تهیه شده به روش محلولی در حلال  
 ایزوپروپانل. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۸
- شکل (۳ - ۱۶) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  پلی متیل متاکریلات تهیه شده به روش محلولی در حلال  
 تولوئن. حلال طیف:  $\text{CDCl}_3$  ۵۹
- شکل (۳ - ۱۷) elugram پلیمر با روش پلیمریزاسیون محلولی و با حلال ایزو پروپانل با  
 استفاده از حلال شویشی تتراهیدروفوران ۶۲
- شکل (۳ - ۱۸) elugram پلیمر با روش پلیمریزاسیون محلولی و با حلال کربن تتراکلراید با  
 استفاده از حلال شویشی تتراهیدروفوران ۶۳

شکل (۳ - ۱۹) elugram پلیمر با روش پلیمریزاسیون محلولی و با حلال تولوئن با استفاده از

حلال شویشی تتراهیدروفوران ۶۴

شکل (۳ - ۲۰) ترموگرام پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش توده‌ای و با سرعت افزایش

حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ۶۹

شکل (۳ - ۲۱) ترموگرام پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی، در حلال

ایزوپروپانل و با سرعت افزایش حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ۷۰

شکل (۳ - ۲۲) ترموگرام پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی، در حلال

ایزوپروپانل و با سرعت افزایش حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ۷۱

شکل (۳ - ۲۳) ترموگرام پلی متیل متاکریلات ساخته شده به روش محلولی، در حلال

ایزوپروپانل و با سرعت افزایش حرارت  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  ۷۲

## فصل اول

### مقدمه و مروری بر تحقیقات گذشته

#### ۱ - ۱ - مقدمه

امروزه پیشرفت تأسیسات هسته‌ای باعث توجه روز افزون به استفاده از تشعشعات یون‌ساز در زمینه‌های مختلف صنعتی از جمله صنایع پلیمری شده است. کاربرد اصلی تشعشعات یون‌ساز در عرصه پلیمرها از سالهای بعد از جنگ جهانی دوم، شروع شد زیرا در طی این سالها پیشرفتی در تولید مواد پلیمری جدید حاصل شده بود. از آن زمان تا کنون تحقیقات زیادی در زمینه‌های تهیه مواد پلیمری، اثرات تابش به پلیمرها و سترون سازی قطعات پلاستیکی برای کاربردهای پزشکی، صورت پذیرفته است.

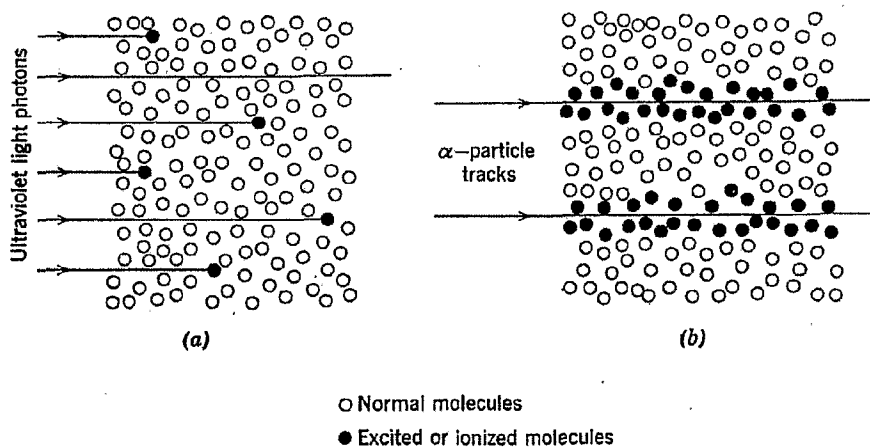
پلی متیل متاکریلات به علت شفافیت، سبک وزنی، سختی و پایداری حرارتی خوب کاربردهای فراوانی دارد. روشهای اولیه سنتز این پلیمر حرارتی و با استفاده از شروع کننده بوده‌اند که مشکلاتی از قبیل آلودگی سیستم توسط ناخالصی کاتالیزور، محدود بودن به درجه حرارتی خاص جهت انجام واکنش و افزایش خود به خودی درجه حرارت حین واکنش، ما را بر آن می‌دارد که از پرتو گاما برای سنتز این پلیمر استفاده نماییم.

تشعشعات با انرژی بالا در اثر برخورد با مواد، انرژی خود را به مولکولهای تحت تابش قرار گرفته منتقل می‌نمایند و باعث فعال شدن پیایی مولکولهای آن شده، در نهایت تولید رادیکال می‌نمایند. همین خاصیت است که باعث شروع واکنش پلیمریزاسیون مونومرها می‌گردد.

#### ۱ - ۲ - پرتوشیمی

پرتوشیمی مطالعه روی اثرات شیمیایی تولید شده در یک سیستم در اثر جذب پرتوهای یونیزه کننده است. در این تعریف پرتوهای یونیزه کننده نه تنها شامل تابش الکترومغناطیس با انرژی بالا مانند اشعه X و اشعه گاما است بلکه ذرات باردار با انرژی بالا مانند الکترونها، پروتونها، ذرات  $\alpha$  و  $\gamma$  را نیز شامل می‌شود. واکنشهای ناشی از فوتونهای با انرژی پایین، مانند ماوراء بنفش و مرئی، موضوع فتوشیمی را تشکیل می‌دهد که در اینجا مورد بحث قرار نمی‌گیرد [۱].

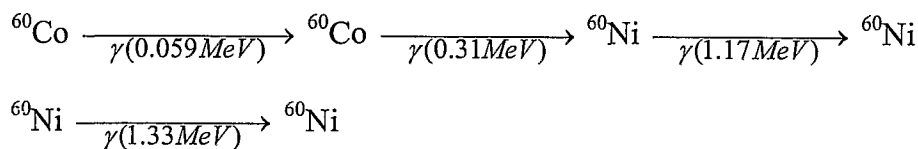
تفاوت عمده بین پرتوشیمی و نوروشیمی انرژی است که واکنش را آغاز می‌کند. انرژی ذرات و فوتونهای مورد استفاده در پرتوشیمی خیلی بزرگتر از انرژی فوتونهایی است که سبب واکنشهای فوتوشیمیایی می‌شوند. بنابراین در فوتوشیمی هر فوتون فقط یک مولکول را برانگیخته می‌کند و با استفاده از نور مونوکروماتیک، اغلب ممکن است که یک حالت برانگیخته مشخص منفرد در سیستم تولید کند. گونه‌های برانگیخته ذاتاً به طور یکنواخت در هر صفحه در راستای خط راست و در جهت شعاع نور توزیع می‌شوند. در شیمی پرتو، هر فوتون یا ذره می‌تواند (از طریق الکترونهای فرعی در مورد فوتونها) یونیزه شود یا تعداد زیادی از مولکولها را برانگیخته کند که در طول مسیرشان توزیع می‌شوند (شکل ۱-۱). ذرات و فوتونهای پرتو انرژی انتخاب کننده نیستند و ممکن است که با هر مولکولی که در مسیرشان باشد واکنش دهند در حالیکه آن را به هر حالت برانگیخته یا یونیزه شده ممکن ارتقا می‌دهند. سپس گونه‌های پرتو انرژی مختلف به منظور تولید مخلوط پیچیده‌ای از محصولات واکنش می‌دهند. در مقابل تعداد محصولات یک واکنش فوتوشیمیایی نسبتاً کم است [۲].



شکل (۱-۱) تفاوت بین پرتوشیمی و نورشیمی در جذب انرژی توسط ماده

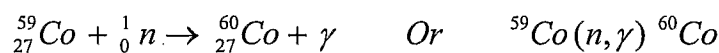
### ۱-۳ - پرتو گاما و منبع آن

ایزوتوپ رادیواکتیو کبالت ۶۰ بیشترین استفاده را در منابع تابش اشعه گاما دارد. دلیل آن تهیه ساده و همچنین نیمه عمر طولانی آن (۵/۴۷۲ سال) است [۳]. شدت تشعشع گامای کبالت ۶۰ در اثر عبور از ۴۳/۲ Cm سرب به ۰/۱ مقدار اولیه کاهش می‌یابد. اشعه گاما تشعشع الکترومغناطیسی گسیل شده از هسته ایزوتوپهای رادیواکتیو طبیعی یا مصنوعی است. تابش گامای حاصل از هسته‌های خاص معمولاً چند فرکانس مجزا گسیل می‌کنند. اما بعضی از ایزوتوپها طیف بسیار ساده‌ای از تابش گاما را تولید می‌کنند. برای مثال کبالت ۶۰ دو خط تیز با شدت مساوی را در ۱/۱۷ MeV و ۱/۳۳ تولید می‌کند. شمای فروپاشی کبالت ۶۰ به صورت زیر است [۴]:



${}^{60}\text{Co}$  تنها رادیوایزوتوپ مهم در مقیاسهای مورد نیاز در حد مگاگوری است [۵]. این رادیونوکلئید بوسیله واکنش روی هدف  ${}^{59}\text{Co}$  در راکتورهای هسته‌ای تولید می‌گردد. واکنش مذکور گیراندازی تابشی نامیده شده و برای تولید بیش از نصف رادیو ایزوتوپهایی که کاربرد

متداول دارند مورد استفاده قرار می‌گیرد. محصول این واکنش، ایزوتوپی از جنس هسته هدف است که عدد جرمی آن یک واحد بالاتر از هسته هدف می‌باشد. گیراندازی نوترون به همراه گسیل فوتون  $\gamma$  است.



ماده رادیواکتیو تولیدشده ناشر پرتو گاما در محفظه‌های سربی جمع‌آوری شده و برای مقاصد تجاری و تحقیقاتی به فروش می‌رسد. نمونه‌ای از این دستگاهها که به Gammacell معروفند، در سازمان انرژی اتمی موجود است که ساخت کشور کانادا می‌باشد.

#### ۱ - ۴ - دزیمتری

پرتوها فقط وقتی روی مواد زنده و غیرزنده اثر می‌گذارند که خود جذب ماده شوند؛ یعنی انرژی خود را به ماده منتقل کنند. بالغ بر  $10^{10} \times 6/6 \text{ Cm}^{-2}\text{Sec}^{-1}$  نوترینو حاصل از خورشید (بطور دقیق الکترونوترینو) بر سطح زمین ریزش می‌کنند، که به دلیل اندرکنش بسیار کم با ماده ( $\sigma_{\text{جذب}} < 10^{-40} \text{ Cm}^{-2}$ ) هیچگونه پدیده‌ای را حتی در سیستم‌های بیولوژیکی سبب نمی‌شوند [۶]. مطالعات کمی در شیمی تابش، نیاز به آشنایی با انرژی انتقالی به وسیله تابش فرودی به محیط تحت بررسی دارد.

آهنگ جذب انرژی در موادی که در معرض پرتوهای یونیزه کننده قرار گیرند، متفاوت خواهد بود. بنابراین وجود یک استاندارد برای جذب انرژی پرتوهای یونیزه کننده ضروری است. این کمیت، دز جذب شده (absorbed dose) در ماده است که میزان انرژی جذب شده از تابش یونیزه کننده در یکای جرم ماده را تعیین می‌کند [۷]. یکای اولیه برای این مفهوم، راد [Rad] (حروف متوالی عبارت "دز جذب شده تابش") برابر با  $100 \text{ erg/g}$  ( $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$ ) بود.

یکای جدید آن گری (Gy) است که در سیستم SI به صورت زیر تعریف می‌گردد:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J.Kg}^{-1}$$



نرخ دز جذب شده (absorbed dose rate)، دز جذب شده در واحد زمان است که برحسب واحد راد یا گری بر واحد زمان بیان می‌گردد [۸].

#### ۱ - ۵ - بازده تابشی

در گذشته بازده شیمیایی برحسب بازده یونی یعنی نسبت  $\frac{M}{N}$  بیان می‌شد که در آن  $M$  تعداد مولکولهای تغییر یافته و  $N$  تعداد یونهای تولید شده در سیستم می‌باشد. اما در سالهای اخیر که علاقه شیمیدانهای پرتو به سیستم‌های مایع متمرکز شده و در این سیستم‌ها تعیین مستقیم یونها ممکن نیست این نظریه اعتبار خود را از دست داده است و به جای آن به اتفاق جهانی تغییرات شیمیایی که به خاطر مقدار معینی از انرژی رخ می‌دهد، به عنوان روشی برای بیان بازده پذیرفته شده که منجر به تعریف مقدار  $G$  گردیده است. استفاده از نماد  $G$  برای بیان بازده رادپوشیمیایی اولین بار توسط Burton مطرح شد. این محقق مقدار  $G$  را برای یک سیستم در معرض تابش به صورت تعداد رویدادهای شیمیایی که به ازای هر  $100\text{eV}$  انرژی جذب شده صورت می‌پذیرد، تعریف می‌کند. بنابراین  $G(\text{CH}_3^\bullet)$  نمادی برای تعداد کل رادیکالهای متیل تولید شده به ازاء  $100\text{eV}$  است و اگر در پراکنش از منفی استفاده شود بیانگر آن است که این مواد به ازاء  $100\text{eV}$  انرژی از بین رفته است [۸]. (محصولات واکنش)

#### ۱ - ۶ - پلیمریزاسیون

واکنشهای پلیمریزاسیون اولین بار توسط Carothers محقق معروف شرکت Dupont براساس استوکیومتری واکنشها به دو روش تراکمی و افزایشی طبقه بندی گردید. پلیمریزاسیون تراکمی معمولاً شامل یک محصول کوچک جانبی (نظیر آب) می‌باشد. به عبارت دیگر از واکنش دو مونومر یک محصول پلیمری و یک محصول کوچک جانبی تولید می‌شود که در نهایت محصول جانبی نیز از سیستم خارج می‌گردد. در نقطه مقابل، در واکنشهای افزایشی هیچگونه محصول جانبی در سیستم تولید نمی‌گردد. در سال ۱۹۵۲، Flory طبقه بندی فوق

را اصلاح کرده و واکنشهای پلیمریزاسیون را به دو گروه واکنشهای پلیمریزاسیون مرحله‌ای و زنجیره‌ای دسته بندی نمود. این طبقه‌بندی بر اساس این نظریه بود که در پلیمریزاسیون مرحله‌ای کلیه مونومرها از ابتدای واکنش، شروع به پلیمریزاسیون کرده و همگی مرحله به مرحله، ابتدا تبدیل به دimer و سپس trimer و تترامر می‌شوند. در پلیمریزاسیون افزایشی تنها مونومرهایی قابلیت تبدیل شدن به دimer را دارند که بتوانند در ابتدا به رادیکال تبدیل شوند. در مرحله بعدی نیز فقط همین دimerهای رادیکالی به مونومرهای دیگر حمله کرده و طول زنجیر خود را افزایش می‌دهند و سریعاً به زنجیره‌های بلندی تبدیل می‌گردند. این پدیده در حالی اتفاق می‌افتد که در محیط واکنش بسیاری از مونومرهای عمل نکرده موجود باشند.

#### ۱-۷- تشخیص رشد پلیمریزاسیونهای زنجیری از پلیمریزاسیونهای مرحله‌ای

این تشخیص در اغلب موارد آسان است و به دفعات دیده شده است که باید از راه سینتیک واکنش آنها را شناسایی کرد. چون پلیمرشدنهای مرحله‌ای دارای واکنشهای سینتیک بسیار کند بوده و اغلب با واکنشهای تعادلی همراه می‌باشند واکنشهای مرحله‌ای تعداد زیادی ماکرومولکول با جرمهای مولکولی کوچک و واکنشهای زنجیری تعداد کمی ماکرومولکول با جرم مولکولی بزرگ می‌دهند. با بررسی ساختمان مولکولی آنها توسط NMR و IR و آنالیز عناصر اولیه مشاهده می‌کنیم که هر دو ماکرومولکول مشابهند. ولی در خواص آنها یعنی (نقطه ذوب، حلالیت، ویسکوزیته در حال مذاب و GPC کروماتوگرافی ژل تراوایی) اختلاف بسیار زیادی مشاهده می‌شود که مربوط به وزن مولکولی آن دو و در نتیجه روش تهیه ماکرومولکول می‌باشد.

#### ۱-۸ - پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی

پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی واکنشی زنجیره‌ای است به طوریکه در پی هر یونیزه یا تحریک شدن ساده ممکن است مقدار زیادی تغییرات شیمیایی اتفاق افتد.

مراحل مختلف این پلیمریزاسیون به شرح زیر می‌باشد: شروع زنجیره، رشد زنجیره، انتقال زنجیره و پایان زنجیره. فرض اینکه تشعشات فقط به عنوان شروع کننده واکنش عمل نموده و در ادامه واکنش مستقل از آنها پیش رود، به خصوص در نرخ دزهای خیلی زیاد فرض درستی نیست. به علاوه تعداد زنجیره‌های رشد یافته‌ای که می‌توانند با یکدیگر واکنش نمایند وابسته به شدت تشعشع است، بنابراین تشعشات اهمیت قابل ملاحظه‌ای در تمام مراحل پلیمریزاسیون دارا می‌باشد. اگرچه تشعشع در ابتدا باعث تحریک مولکولها و ایجاد یون می‌گردد ولی رادیکالها می‌توانند به طور غیرمستقیم از مولکولهای تحریک شده یا یونها حاصل گشته و اغلب واکنشهای پلیمریزاسیون با مکانیزم رادیکالی پیش روند. به علاوه پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی تحت حالات فیزیکی مختلف مونومرها در فاز مایع، گاز و جامد قابل انجام است.

به طور کلی پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی در مقایسه با تکنیکهای شیمیایی عادی دارای مزیت‌هایی می‌باشد که به چند مورد آنها اشاره می‌گردد.

در روشهای شیمیایی عادی کاتالیزور مورد استفاده ممکن است در پلیمر نهایی باقی مانده و به عنوان ناخالصی در ادامه واکنشهای ناخواسته‌ای را سبب گردد. ولی با استفاده از تشعشع به دلیل عدم حضور کاتالیزور چنین ناخالصی‌هایی در پلیمر نهایی ایجاد نمی‌شود. دیگر اینکه برای شروع پلیمریزاسیون با کاتالیزور شیمیایی شرایط درجه حرارتی خاص مورد نظر است در حالیکه در پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی مرحله شروع تقریباً مستقل از درجه حرارت است و می‌توان درجه حرارتی را برای واکنش برگزید که برای مرحله رشد مناسب باشد. به علاوه در طی پلیمریزاسیون شیمیایی با پیشرفت واکنش درجه حرارت افزایش یافته، در نتیجه سرعت تفکیک کاتالیزور شیمیایی بیشتر می‌شود. در حالیکه در پلیمریزاسیون رادیوشیمیایی این افزایش درجه حرارت اثر کمی بر روی مرحله شروع داشته (تعداد رادیکالهای اولیه وابسته به شدت تشعشع است) و بنابراین امکان کنترل دقیق‌تری روی واکنش وجود دارد [۳].

از آنجایی که اغلب پلیمریزاسیونهای رادیوشیمیایی با مکانیزم رادیکالی پیش می‌روند ابتدا شرح مختصری در مورد پلیمریزاسیون رادیکالی داده شده است.

### ۹-۱ - پلیمریزاسیون رادیکالی

واکنشهای پلیمریزاسیون رادیکال آزاد متداولترین روش تولید مواد پلیمری اند. این واکنشها در حضور مونومرهای دارای پیوند دوگانه اتفاق می افتند (مانند مولکولهای وینیلی، دی وینیلی و ۳-۱ دی ان).

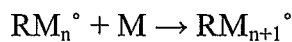
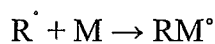
### ۱۰-۱ - پدیده های اصلی و فرعی در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد

واکنشهای رادیکال آزاد سه نوع پدیده و یا واکنش اصلی و چند پدیده فرعی دارند. پدیده های اصلی عبارتند از:

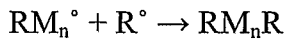
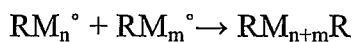
واکنشهای شروع: در این واکنشها به صورت پیوسته رادیکال آزاد تولید می شود.



واکنشهای انتشار: در این واکنشها با افزودن مونومرها به مراکز رادیکالی، زنجیره های پلیمری رشد می کنند.



واکنشهای پایان: واکنشهای پایان بین دو مونومر رادیکالی و یا زنجیره ماکرومولکولی اتفاق می افتند که باعث پایان رشد زنجیره پلیمری می شوند.



پدیده های فرعی شامل انواع زیراند: