



2010

دانشگاه سایام زور

استان خراسان رضوی

مرکز مشهد

گروه شیمی

پایان نامه برای دریافت درجه
کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

عنوان:

سنتر پلیمرهای آکریلیک پلی هدرال
به روش پلیمریزاسیون امولسیونی

اساتید راهنما: دکتر عبدالحسین مسعودی

دکتر هوشنج واحدی

تهیه کننده:

خشایار هماوندی

بهمن ۸۶

۹۸۱۰۷

تاریخ:
۱۳۷۶/۱۱/۲۸
شماره:
۵۹۴۰۷۸۱۱
پیوست:



جمهوری اسلامی ایران
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

بسمه تعالیٰ

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: سنتز پلیمرهای آکریلیک با ساختار پلی هدرال به روش پلیمریزاسیون
آمولسیونی

که توسط خشایار همواندی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی مرکز مشهد
تهیه و به هیات داوران ارائه گردیده است مورود تایید می باشد.

تاریخ دفاع: ۸۶/۱۱/۱۵ نمره: ۱۹/۵ تقدیر درجه: درجه ارزشیابی: ممتاز

اعضای هیات داوران:

نام و نام خانوادگی	هیات داوران	مرتبه علمی	اضاء
۱- عبدالحسین مسعودی	استاد راهنمای همکار	استاد دیار	<u>ممتاز</u>
۲- هوشنگ واحدی	استاد راهنمای همکار	استاد دیار	<u>ممتاز</u>
۳- جلیل لاری	استاد متقاضی	استاد دیار	<u>ممتاز</u>
۴- علیرضا اکبری	ناینده گروه آموزشی	استاد دیار	<u>ممتاز</u>

رونوشت:

- امتحانات
- تحصیلات تکمیلی
- پرونده دانشجو
- دانشجو

چکیده:

در اینجا تهیه ذرات پلی هدرال توسط پلیمریزاسیون امولسیونی متراکم مطرح است که در آن منomer آب دوست و منomer آب گریز به ترتیب در فاز ناپیوسته و در فاز ناپیوسته به طور همزمان ترکیب می شوند. در این سیستم ، سرعت پلیمریزاسیون منomer آکریل آمید در فاز پیوسته نسبت به بوتیل آکریلات در فاز ناپیوسته بالا می باشد و وجود آکریل آمید مانع از پخش منومرها در فاز پیوسته می باشد.

در اینجا برای ایجاد پیوندهای عرضی از منومرهای دی وینیل بنزن که آن هم آب گریز است استفاده می شود که با تغییر مقدار حجم آن به شکل ترکیبات پلی هدرال در می آید ، این پیوندهای عرضی علاوه بر سوق دادن ذرات به سمت ترکیبات پلی هدرال باعث افزایش سختی پلیمر نیز می شود ، از مقادیر سختی مربوطه یک روند افزایش سختی پلیمر مشاهده می شود . این افزایش پیوندهای عرضی باعث عدم انحلال پلیمر در حالات های مختلف از جمله DMF و DMSO می شود.

نمودارهای DSC افزایش مقدار پیوندهای عرضی را در رابطه با افزایش مصرف دی وینیل بنزن به خوبی نشان می دهند .

با توجه به عکسهای TEM روند رسیدن از حالت زنجیری به سمت پلی هدرال با افزایش کسر حجمی فاز ناپیوسته را به خوبی نشان داده می شود . در ضمن مورفولوژی ذرات را می توان با تغییر کسر حجمی فاز ناپیوسته کنترل کرد . تمامی این شواهد حکم بر ستز ذرات پلی هدرال می نماید .

تقدیم :

به پدر و مادر مهربانم :

وجوددم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهن، توانشان رفت تا به توانایی برسم و مویشان سپیدی گرفت تا رویم سپید بماند. آنانکه فروغ نگاهشان ، گرمی کلامشان و روشنی رویشان سرمایه های جاودانگی زندگیم هستند. در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می نهم و با دلی مالامال از عشق و محبت بر دستشان بوسه می زنم.

تقدیر و تشکر

بر خود واجب می دانم از زحمات بی دریغ و راهنمایی های صمیمانه

استاد راهنمای ارجمند

جناب آقای دکتر عبدالحسین مسعودی

تشکر و قدردانی نمایم . بزرگواری که در لحظات سخت پژوهش و
نامیدهای آن مرا یار و همراه بود ، باشد تا همچنان توفیق شاگردی
و سعادت کسب دانش و معرفت از محضرشان را داشته باشم .

همچنین از استاد محترم جناب آقای دکتر هوشنگ واحدی که همواره
مرا با رهنماهای خردمندانه یاری نمودنده اند ، کمال تقدیر و تشکر را
دارم .

List of Abbreviation and Tradenames

AA	Acrylamide
AIBN	Azobisisobutyronitrile
APS	Ammonium persoulfat
ABS	Acrylonitrile - Butadeien - Styrene
AMMA	Acrylonitrile methyl methacrylate
BA	Butyl acrylate
DMF	Dimethyl formamide
DVB	Divinyl benzene
EO	Ethylene oxide
HLB	Hydrophilic – lipophilic balance
MAA	Methacrylic acid
MEHQ	Methyl hydroquinone
MMA	Methyl methacrylate
PBMA	Poly(butyl methacrylate)
PMMA	Poly(methyl methacrylate)
PBA	Poly(butyl acrylate)
PVA	Poly(vinyl alchole)
PS	Polystyrene
SDS	Sodium dodecyl sulfate
SMBS	Sodium metha bisulfite
Span 20	Sorbitan monolaurate
Span 80	Sorbitan monooleate
ST	Styrene
THF	Tetrahydrofuran
Triton X-100	α -[4-(1,1,3,3- tetramethyl butyl) pheny[- w-Hydroxyl poly(oxy- 1,2- ethanediyl)
Tween 20	Polyxyethylene sorbitan monolaurate
SB	Styrene - Butadeien
HQ	Hydroquinon
CA	Cetyl alcohol
OA	Oleyl alcohol

فهرست مطالب

صفحه

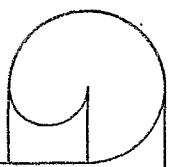
عنوان

۱	فصل یک: پلیمریزاسیون امولسیونی
۲	۱- مقدمه
۳	۱-۱- تاریخچه
۶	۱-۲- پلیمریزاسیون امولسیونی
۱۰	۱-۳- روش پلیمریزاسیون امولسیونی
۱۴	۱-۴- مزایا و معایب
۱۴	۱-۴-۱- مزایا امولسیونی
۱۵	۱-۴-۱-۱- معایب امولسیونی
۱۵	۱-۵- طرح سینتیکی اسمیت- اوارت
۱۷	۱-۶- تعادل بین قطرات منومر و ذرات پلیمر
۱۹	۱-۷- اثر وجود چندین رادیکال در پلیمر شدن امولسیونی
۲۲	۱-۸- پایداری امولسیون‌های غلیظ شامل منومر
۲۸	۱-۹- روش پلیمریزاسیون امولسیون متراکم بهبود یافته
۳۲	۱-۱۰- روش پلیمریزاسیون امولسیونی متراکم به سمت مخزن‌های مولکولی و اسفنجی
۳۳	۱-۱۱- کاربردهای دیگر امولسیون‌های غلیظ شده
۳۳	۱-۱۲- غشا کامپوزیت انتخابی
۳۳	۱-۱۳- پلیمرهای کامپوزیت هادی
۳۳	۱-۱۴- زیر لایه‌های پلیمری برای ساکن‌سازی آنزیم‌ها و سلول‌ها
۳۴	۱-۱۵- روش‌های شناسایی
۳۴	۱-۱۵-۱- غلظت یون هیدروژن pH
۳۵	۱-۱۵-۲- ویسکومنتری

۳۷ حجم کلی جامدات ۱۵-۳
۳۷ کشش سطحی ۱۵-۴
۳۸ لخته شدن ۱۵-۵
۴۰ فصل دو: ساختار پلی هدرآل ۱۵-۶
۴۸ ۱- مقدمه
۴۸ ۱-۱- تشکیل HIPE
۴۹ ۱-۲- ویژگی های HIPES
۴۹ ۱-۲-۱- شکل هندسی و شکل قطرات
۵۶ فصل سه: منومرهای آکریلیک و انواع پلیمر شدن های آکریلیک
۵۷ مقدمه
۵۷ ۱-۳- نیتریل ها
۵۹ ۲-۳- استرها
۶۳ ۳-۳- پلیمر شدن آکریلیک اسیدها و مواد منسوب
۶۴ ۴-۳- کمپلکس انتقال- بار و پلیمر شدن های کمپلکس دیگر
۶۵ ۵-۳- پلیمر شدن نمک های آکریلیک اسیدها
۶۶ ۶-۳- پلیمر شدن اکریل آمید و آمید های منسوب
۶۹ ۷-۳- پلیمر شدن آکریل آمید در محلول آبی
۶۹ ۸-۳- تهیه ژل های پلی آکریل آمید
۷۰ ۹-۳- پلیمر شدن های امولسیونی
۷۱ ۱۰-۳- پلیمر شدن اکریلونیتریل و منومرهای منسوب
۷۳ ۱۱-۳- پلیمر شدن در محلول
۷۴ ۱۲-۳- پلیمر شدن اکریلیک و متا اکریلیک استرها
۷۷ فصل چهار: بخش تجربی
۷۸ ۱-۴- مواد مورد استفاده

۷۹ دستگاه‌های مورد استفاده ۲-۴
۸۰ روش کار ۳-۴
۸۰ ۱- تهیه ذرات پلی‌هدرال ۳-۴
۸۰ ۲- خشک کردن پلیمر ۳-۴
۸۱ ۳- شستشو پلیمر ۳-۴
۸۱ ۴- عکس‌برداری TEM ۳-۴
۸۱ ۵- سختی پلیمر ۳-۴
۸۱ ۶- طیف FT-IR ۳-۴
۸۱ ۷- طیف DSC ۳-۴
۸۱ ۸- تبدیل منومر ۳-۴
۸۲ فصل پنجم: بحث و نتیجه‌گیری ۴-۵
۸۳ ۱- دستگاه‌های کاربردی ۴-۵
۸۳ ۲- FT-IR ۴-۵
۸۳ ۳- سختی پلیمر ۴-۵
۸۳ ۴- DSC ۴-۵
۸۳ ۵- TEM ۴-۵
۸۴ ۶- آزمایش‌های TEM ۴-۵
۸۴ ۱- آزمایش TEM برای نسبت $\frac{9}{1}$ ۴-۵
۸۴ ۲- آزمایش TEM برای نسبت $\frac{4}{1}$ ۴-۵
۸۴ ۳- آزمایش TEM برای نسبت $\frac{7}{3}$ ۴-۵
۸۵ ۴- آزمایش TEM برای نسبت $\frac{6}{4}$ ۴-۵
۸۵ ۵- بررسی مورفولوژی ۴-۵
۸۶ ۶- آزمایش FT-IR ۴-۵

۸۶	<u>۹</u>	-۱-۳-۵ آزمایش FT-IR برای نسبت
		<u>۱</u>	
۸۷	<u>۴</u>	-۲-۳-۵ آزمایش FT-IR برای نسبت
		<u>۱</u>	
۸۷	<u>۷</u>	-۳-۳-۵ آزمایش FT-IR برای نسبت
		<u>۳</u>	
۸۷	<u>۶</u>	-۴-۳-۵ آزمایش FT-IR برای نسبت
		<u>۴</u>	
۸۷		۵-۳-۵ بررسی از روی طیف‌های FT-IR
۹۲		۴-۵ آزمایش‌های DSC
۹۲	<u>۹</u>	-۱-۴-۵ آزمایش DSC برای نسبت
		<u>۱</u>	
۹۲	<u>۴</u>	-۲-۴-۵ آزمایش DSC برای نسبت
		<u>۱</u>	
۹۲	<u>۷</u>	-۳-۴-۵ آزمایش DSC برای نسبت
		<u>۳</u>	
۹۲	<u>۶</u>	-۴-۴-۵ آزمایش DSC برای نسبت
		<u>۴</u>	
۹۳		۵-۴-۵ بررسی از طریق طیف‌های DSC
۹۸		۵-۵ آزمایش سختی پلیمر
۹۹		۱-۵-۵ سختی پلیمرها
۹۹		۶-۵ مقدار تبدیل منومرها
۱۰۱		۷-۵ بررسی از روی فرمول شیمیایی
۱۰۱		نتیجه کلی
۱۰۲		فصل ششم: منابع



فصل اول

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۱- مقدمة :

پلیمریزاسیون امولسیونی

پلیمریزاسیون امولسیونی مرحله بعد در توسعه روش تعلیقی است و روشی مناسب با کاربردی گسترده می باشد. در این روش به قطرات منومر به کمک یک عامل امولسیون کننده (امولسیفایر) مانند سورفتانت های مصنوعی (عوامل فعال کننده سطحی) در آب پخش می شوند. سورفتانت ذرات ریزی به اندازه $10-100\text{ }\mu\text{m}$ که بسیار کوچکتر از قطرات ایجاد شده در اثر همزدن مکانیکی در پلیمریزاسیون تعلیقی هستند، ایجاد می نماید. این ذرات حاوی مقدار کمی از منومر هستند و باقی مانده منومرها بدون کمک سورفتانت ها در آب معلق می شوند. پلیمریزاسیون امولسیونی به کمک یک آغازگر محلول در آب مانند پتاسیم پرسولفات آغاز می شود. این ماده رادیکال های آزادی در محلول تولید می کنند که زنجیرهای در حال رشد در محلول ایجاد خواهند کرد.

با پیشرفت پلیمریزاسیون امولسیونی، همانند روش پلیمریزاسیون تعلیقی و برخلاف روش های توده ای یا محلولی، افزایشی در ویسکوزیته مشاهده نمی شود. پلیمر حاصل، امولسیون حقیقی نیست ولی بصورت یک لاتکس در آمده است. ذرات لاتکس با آب برهmekش نشان نمی دهند، بنابراین ویسکوزیته تا بالاتر از ۶۰ درصد ماده جامد تغییر قابل توجهی نمی کند.

از پلیمریزاسیون امولسیونی در تولید صنعتی الاستومرها مصنوعی و همچنین تولید لاتکس های صنعتی، از نوع بکار رفته در رنگها استفاده می شود. این رنگ ها به غلط به رنگ های امولسیونی معروفند. در الاستومرها مصنوعی، لاتکس با تغییرات PH آب شکسته شده و سبب لخته شدن سریع ذرات و رسوب کردن آنها می شود.

۱-۱. تاریخچه

زمانی که ژاپنی ها در جنگ جهانی دوم دسترسی به منابع لاستیک شرق را محدود کردند، آمریکا از دسترسی به یک ماده مهم صنعتی محروم شد. موقیت برنامه های بررسی لاستیک در تولید و توسعه جایگزین مصنوعی مناسب برای این فرآورده ها به میزان نیاز و ساخت تجهیزات مربوطه، مرهون فعالیت چشم گیر شیمیدانان مراکز تحقیقاتی بود. به گفته کارشناسان این رشتہ این کار در حد پروژه ساخت بمب اتمی (پروژه مانهاتن و تولید پنی سیلین) بوده است.^[۱] لاستیک کوپلیمر استایرن - بوتادی ان (SBR) ^۱ یا لاستیک استایرن بوتادی ان (GR-S) در حال حاضر بعنوان مهمترین لاستیک مصنوعی مصرف می شود. سالانه مقادیر زیادی از این لاستیک به همراه طیف وسیعی از پلیمرهای دیگر به شیوه پلیمریزاسیون امولسیونی که در زمان جنگ توسعه یافته است تولید می شود.^[۱] شکل (۱-۱) شماتیک کلی از این نوع فرآیندها را نمایش می دهد.

مشابه راکتورهای به کار رفته در فرآیند سوسپانسیونی، راکتورهای بکار گرفته شده در این واحدها از نوع استیل یا با پوشش شیشه ای^۲ می باشد . ولی برخلاف آن قرایند سوسپانسونی ، پلیمریزاسیون امولسیونی از نظر ترمودینامیکی پایدار است. بنابراین می توان به صورت پیوسته نیز عمل نمود. در فرآیندهای جدیدتر اغلب از چند تانک همزده شده پیوسته به صورت سری استفاده می شود.^[۱]

محصول این فرآیندها به صورت ذرات پلیمری شیرابه یا لاتکس با اندازه هایی از ۰/۱۵ mm تا ۰/۰۵ mm است که توسط صابون(نمک اسید چرب) پایدار شده اند. اگر لازم باشد پلیمر با مواد دیگری مخلوط گردد در بیشتر موارد مستر بچینگ^۳ این عمل را به یکنواخت ترین و بهترین شکل انجام می دهد.^[۱]

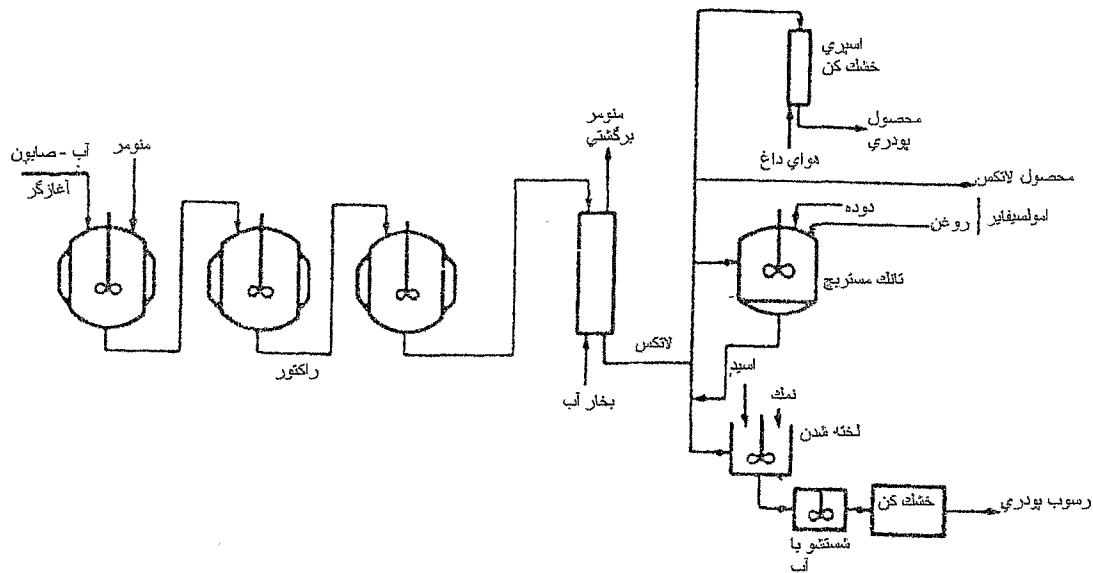
در صنعت لاستیک، امولسیون دوده و روغن را به شیرابه لاستیک مخلوط می نمایند که پس از انعقاد ترکیب، توزیع یکنواخت و کاملی از افزودنی ها در لاستیک حاصل می شود. احتمال وجود اثرات حاصل از منورهای بر جامانده در خواص ساختمانی پلیمرها که در این روش به حداقل رسیده است اهمیت استفاده از این فرایند را دوچندان می کند.

۱- Government Rubber – Styrene (G-R-S)

2. Glass – lined
3- Master Batching

کوچک بودن فوق العاده ذرات لا تکس باعث کاهش عمق نفوذ می گردد. در نتیجه خارج نمودن مولکول های زاید از پلیمر توسط بخار در روش های دیگر به راحتی انجام می گیرد و منور باقی مانده در پلیمر به حد ناچیزی خواهد

رسید.[۱]



شکل(۱-۱) مراحل پلیمریزاسیون امولسیونی

برای بسیاری از کاربردها لازم است تا پلیمر جامد از لاتکس جدا شود و راحت ترین روش این کار استفاده از خشک کن پاششی است. ولی اگر صابون موجود در محلول خارج نشود، پلیمر حاصل شده ناخالص و کم ارزش خواهد بود.

الف) با اضافه کردن موادی چون استون که پلیمر حلایلت جزئی در آن دارد می توان لاتکس را بصورت یک فاز جداسازی نمود. این عمل باعث چسبناک شدن ذرات باقی مانده می شود که امکان ایجاد دلمه نیز وجود دارد.[۱]

با استفاده از یک اسید نظیر اسید سولفوریک، لاتکس را منعقد نموده و صابون آن به صورت ترکیب هیدروژن نامحلول جداسازی می گردد.[۱]

ب) افزودن نمک الکترولیت باعث شکستن دو لایه پایداری ذرات و سبب چسبیدن ذرات به یکدیگر برادر جذب الکتروستاتیک می گردد.[۱]

در روش الف برخی از مواد نامحلول جذب سطح دانه می شود ولی با وجود این برای بیشتر کاربردها کفاشت می نماید و اشکالی ایجاد نمی شود. مثل اسیدهای چرب که بعنوان روان ساز در تولید تایر استفاده می شوند، تکه های پلیمر منعقد شده شسته شده، خشک می شوند و بسته به نوع کاربردشان بسته بندی یا تحت فرایند بعد قرار می گیرند.

پلیمریزاسیون امولسیونی صنعتی تقریباً به افرایش رادیکال آزاد منومر مایع و نامحلول در آب منحصر می شود. همچنین

امکان عمل به صورت عکس وجود دارد(منومر آب دوست در محیط پیوسته آب گریز) [۱]

مزیت های این روش به اختصار عبارتند از: [۱]

۱- سهولت کنترل؛ ویسکوزیته در این حالت خیلی کمتر از حالتی است که از محلول کامل استفاده می شود. وجود آب ظرفیت حرارتی را بالا می برد و امکان جریان گردش مواد داخل راکتور وجود دارد.

۲- استفاده از صابون به مقدار زیاد همراه با مقادیر کم منومر باعث بالا رفتن شدت پلیمریزاسیون با پلیمری با طول زنجیر بلندتر می گردد.

۳- محصول لاتکس در بیشتر موارد به تنها بی ارزشمند است یا می توان برای تولید ترکیبات یکنواخت از روش مستر بچینگ از آن بهره جست.

۴- کوچکی ذرات لاتکس، باقی ماندن ذرات منومر را به حداقل می رساند.

اشکالات موجود در این روش

۱- دسترسی به پلیمر خالص خالی از اشکال نیست. سطح زیاد موجود به دلیل ریز بودن ذرات باعث ایجاد فضای مناسب جذب ناخالصی ها می گردد.

۲- تولید پلیمر جامد نیازمند استفاده از تکنولوژی گران قیمتی است.

۳- آب موجود در سیستم واکنش، بهره تولید را نسبت به حجم کاهش می دهد.

۱-۲ پلیمریزاسیون امولسیونی

پلیمریزه شدن امولسیونی فرایند غیرممکن و یا غیریکنواخت است که دارای اهمیت تکنولوژیکی زیادی برای تهیه ذرات خیلی کوچک معمولاً به قطر $0/05$ تا 5 میلی میکرون است. آغازگر آن محلول در فاز آبی می باشد. قطرات به کمک عوامل فعال کننده(امولسیفایرها) و بهم زدن شدید ذرات بصورت ذرات معلق پایدار می شوند و تولید امولسیون واقعی کنند. مکانیزم این نوع پلیمریزه شدن خیلی پیچیده تر به نظر می رسد و تاکنون بطور کامل مشخص نشده است.

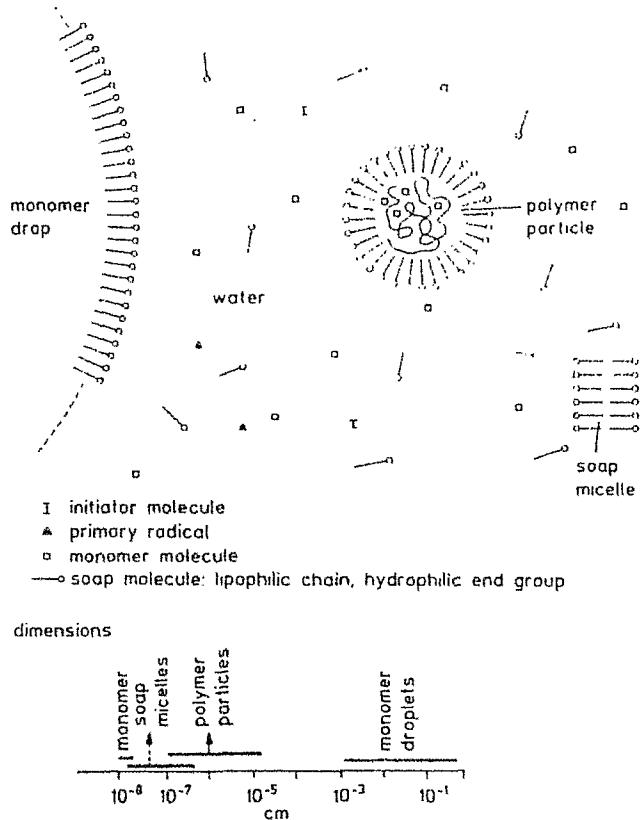
بهر حال پلیمریزه شدن امولسیونی که در زیر توصیف می شود بر اساس مکانیسم احتمالی می باشد.[۲]

از بهترین خصوصیات این فرایند، حضور عوامل سطحی است با استفاده از مواد صابون می باشد. وقتی که مقادیر کمی از این مواد را به آب اضافه می کنند، آنها به سطح آمده و کشش سطحی را پایین می آورند. اگر غلظت این مواد از یک حد بیشتر باشد، بطوریکه سطح را اشباع کند، مولکول های صابون در داخل محلول تجمع کرده و ذراتی به نام میسل ها را به وجود می آورد. مولکول های صابون معمولاً مرکب از زنجیرهای کوتاه هیدروکربنی تا حدود 30 اتم کربن با یک گروه آب دوست در یک اندازه می باشند. وقتی که منomer نامحلول در آب به سیستم اضافه می شود، مقدار کمی از منومرهای وارد میسلها می شوند. چون مولکول منومر و بخش هیدروکربنی مولکول های صابون آب گریز می باشند، حضور منومر سبب می شود که میسلها تقریباً دو برابر اندازه خویش شوند. اکثر مولکول های منومر بصورت قطراتی به اندازه یک میکرون و معلق در فاز آبی وجود دارند. مقدار خیلی کمی از منومرهای ممکن است بصورت مولکول ها حل شده در فاز آبکی وجود داشته باشد.[۲]

در این روش از آغازگرهای محلول در آب مانند سیستم اکسایش-کاهش آغازگرهای پرسولفات استفاده می کنند. برای مثال پرسولفات پتاسیم در آب به یونهای مربوطه تبدیل می شود و یون پرسولفات در درجه حرارت

50°C به یون رادیکال سولفات تبدیل می شود.[۲]

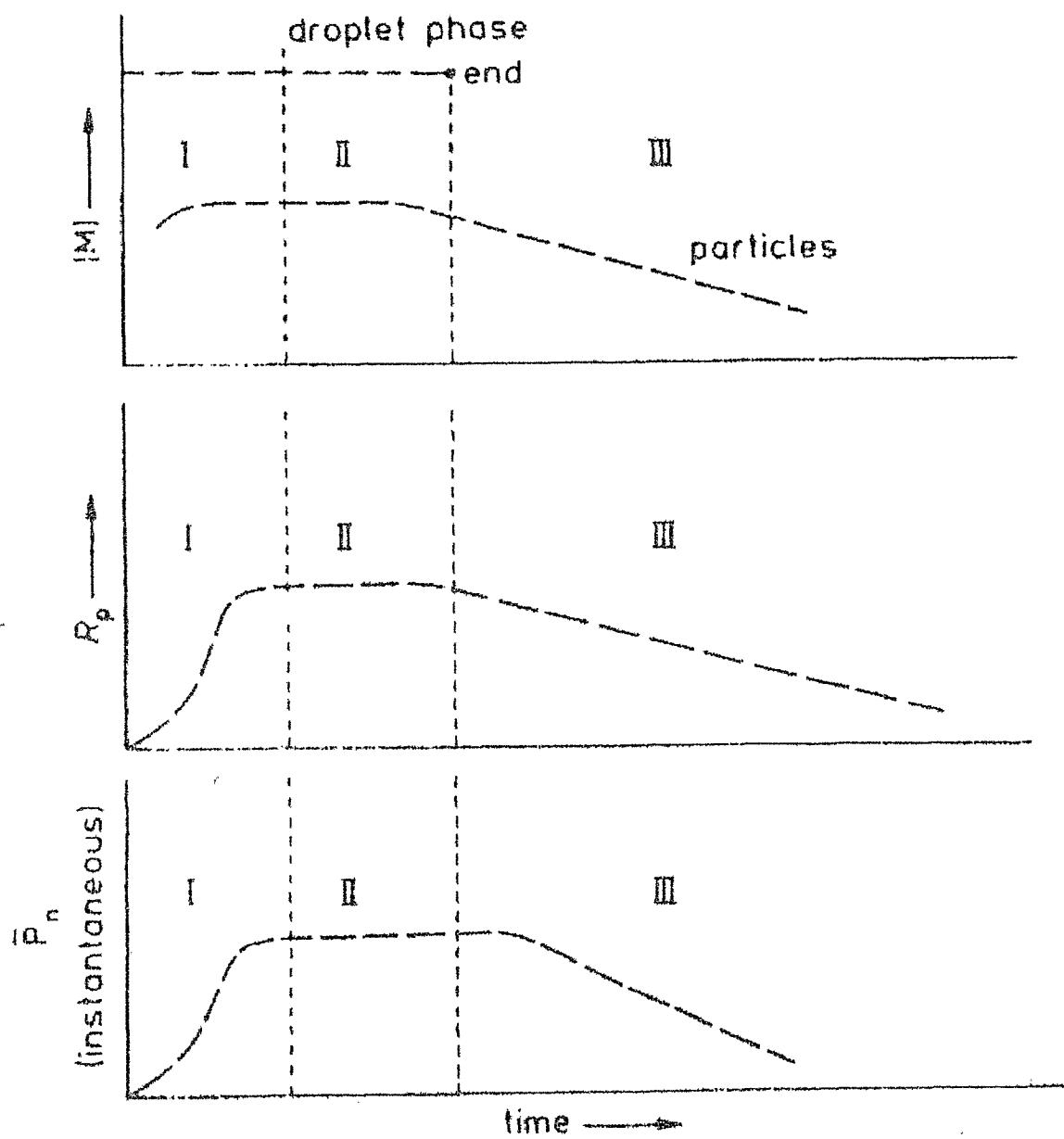




شکل ۱-۲ محیط واکنش پلیمر شدن امولسیونی

رادیکال ایجاد شده در فاز آبکی به بعضی از مولکول های منومر حمله کرده و رادیکال های نوع صابون را تشکیل می دهند، که دارای دو انتهای شامل گروه های آب دوست و آب گریز هستند. این رادیکال ها جذب مایسل ها می شوند و با وارد شدن در آنها پلیمریزاسیون را آغاز می کنند. همزمان با تبدیل منومرها به پلیمرها در مایسل ها غلظت منومرها کاهش یافته و قطرات منومر معلق در آب به داخل مایسل ها نفوذ می کنند. در این مرحله سرعت واکنش سریعاً زیاد می شود و اندازه ذرات مایسل ها افزایش می یابد. بدین ترتیب ذرات بزرگتر می شوند و با جذب ماده امولسیون کننده پایدار می گردند. تقریباً تمامی ماده امولسیون کننده امولسیون کننده موجود در مراحل اولیه واکنش صرف پایدار نمودن ذرات پلیمر در حال رشد و قطرات منومر می شود. وقتی این پدیده اتفاق می افتد، سرعت پلیمریزه شدن ثابت می گردد. این دو مرحله واکنش را با مراحل I و II بطور نموداری نظیر شکل (۳-۱) نشان می دهنند.^[۲]

در ضمن مرحله II مایسل وجود ندارد و ذرات پلیمر به قطر A ۳۰۰ در حال بزرگ شدن می باشد، بدون اینکه تعداد آنها زیاد شوند. در انتهای مرحله II تامین منومر از قطرات به پایان می رسد و سرعت پلیمریزه شدن با به مصرف رسیدن آخرین مولکول های منومر کاهش می یابد.



شکل ۱-۳ نمودار نشان دهنده سه مرحله پلیمر شدن امولسیونی

(I) افزایش میسل ها (II) انجام میسل ها و باقی ماندن فاز قطره (III) تمام شدن فاز قطره

$$Pn = \text{درجه پلیمر شدن}$$

$$R_p = \text{سرعت گلی پلیمر شدن}$$

$$[M] = \text{غلظت منomer در قطره و ذرات}$$

تصور می شود که ستیک پلیمریزه شدن تقریباً پیچیده باشد. با وجود این امکان بحسب آوردن معادله ای ساده

برای سرعت پلیمریزه شدن در مرحله I و II وجود دارد. در طول این مدت غلظت نسبی رادیکال های در ذرات در حال

رشد طوری است که هر ذره در یک زمان معین حداقل دارای تنها یک رادیکال فعال می باشد. اولین رادیکالی که وارد مایسل می شود، پلیمریزه شدن را شروع خواهد کرد و با وارد شدن دومین رادیکال، بلا فاصله واکنش پایانی انجام خواهد گرفت. تنها وقتی پلیمریزه شدن شروع می شود که یک رادیکال سوم وارد مایسل گردد که از این واکنش با نام پلیمر شدن «قرمز روشن - سبز روشن» [۴] یاد می شود. بطور متوسط فاصله زمانی به دام انداختن رادیکال ها بین ۱۰۰-۱۰۰۰ ثانیه می باشد(که توسط غلظت آغازگر و غلظت صابون تنظیم می شود) بنابراین تفاوت قرمز روشن یا سبز روشن از یک تا ۱۰۰ ثانیه طول می کشد[۴]. هر ذره بطور متوسط تنها یک رادیکال فعال برای نیمی از کل زمان پلیمریزه شدن می باشد. معادله سرعت در زیر ارائه شده است.

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M_i^{\bullet}] \quad (1-1)$$

$\sum [Mi^O]$ غلظت زنجیرهای در حال رشد است، اگر هر ذره تنها برای نیمی از زمان واکنش دارای یک زنجیر در حال رشد باشد و اگر N ذره در واحد حجم وجود داشته باشد:

$$\sum [Mi^O] = \frac{N}{2}, \quad -\frac{d[M]}{dt} = kp \frac{[M]N}{2} \quad (2-1)$$

این معادله که می توان آن را در ضمن مراحل I و II بکار برد، نشان می دهد که سرعت پلیمریزه شدن مستقل از هر دو ثابت سرعت واکنش های پایانی و آغازین می باشد. پلیمریزه شدن امولسیونی یک روش مفید و مهم برای سنتز بسیاری از پلیمرهای است، چون در این روش می توان جرم مولکولی پلیمر را بدون تاثیر گذاشتن بر روی سرعت واکنش کنترل کرد. کاهش غلظت رادیکال بدین معناست که آنها با سرعت کمتر وارد ذرات می شوند؛ یعنی واکنش پایانی کمتر اتفاق می افتد و در نتیجه طول متوسط زنجیرهای پلیمر افزایش می یابد، از طرف دیگر سرعت پلیمریزه شدن عملاً تغییری نکرده است. اغلب درجه پلیمریزه شدن در سیستم امولسیونی خیلی بالاست و بعضی وقتها طول متوسط زنجیر را با اضافه کردن عوامل انتقال زنجیر کاهش می دهند. پلیمریزه شدن امولسیونی به مقیاس وسیع در صنایع برای سنتز بسیاری از پلیمرهای وینیلی و دی ان ها و برای کوپلیمریزاسیون بکار می رود. پلیمر تولید شده نیز بصورت ذرات معلق در یک محلول یا شیرابه است که به آن لاتکس می گویند و از آن مستقیماً در ساختن چسب ها، رنگ های نساجی و غیره استفاده می شود. همچنین با اضافه کردن مواد شیمیایی به لاتکس می توان پلیمر را بصورت ذرات جامد منعقد کرد و رسوب

[۴].