

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد شاهرود

دانشکده فنی مهندسی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

گرایش: پلیمر

عنوان:

استفاده از تکنیک نیتروکسید در تهیه پلیمرهای پر شاخه بر پایه وزن مولکولی  
پایین از استایرن

استاد راهنما:

دکتر صاحبعلی منافی

استاد مشاور:

دکتر علی اصغر روحانی

نگارش:

حسام الدین محمدی

تابستان ۱۳۹۳

## سپاسگزاری:

از کلیه استادان گرامی به خصوص استاد محترم جناب آقای صاحبعلی منافی و کلیه کسانی که مرا در نگارش این پایان نامه یاری کرده‌اند سپاسگزارم

## تقدیم به:

تقدیم به پدر و مادر گرامی ام که در کلیه مراحل زندگی پشتیبانم بوده اند.

## فهرست مطالب

|    |   |
|----|---|
| ۲  | فصل اول کلیات تحقیق   |
| ۳  | ۱- کلیات تحقیق  |
| ۳  | ۱-۱- مقدمه  |
| ۴  | ۱-۲- بیان مسئله   |
| ۴  | ۱-۳- اهمیت موضوع  |
| ۶  | ۱-۴- هدف پروژه  |
| ۶  | ۱-۵- فرضیه‌ها   |
| ۶  | ۱- سنتز کوپلیمر استایرن-پارامتیل استایرن به روش NMP انجام خواهد شد                                    |
| ۶  | ۲- کوپلیمر استایرن- پارامتیل استایرن با استفاده از معرف N - برموسوکسینیمید برم دار خواهد شد           |
| ۶  | ۳- پلیمر شدن پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استایرن-پارا متیل استایرن) انجام خواهد شد |
| ۷  | فصل دوم مروری بر ادبیات تحقیق یا پیشینه تحقیق   |
| ۸  | ۱-۲- ساختار پلیمرها   |
| ۸  | ۲-۲- درجه پلیمریزاسیون  |
| ۸  | ۳-۲- ساختار ابتدایی   |
| ۹  | ۴-۲- نسبت واکنش پذیری   |
| ۱۰ | ۵-۲- خواص کوپلیمرها   |
| ۱۰ | ۶-۲- انواع کوپلیمریزاسیون   |
| ۱۰ | ۱-۶-۲- کوپلیمرهای تصادفی یابی نظم   |
| ۱۰ | ۲-۶-۲- کوپلیمرهای متناوب  |
| ۱۰ | ۳-۶-۲- کوپلیمرهای دسته‌ای   |
| ۱۱ | ۴-۶-۲- کوپلیمرهای پیوندی  |
| ۱۱ | ۷-۲- هموپلیمرها   |
| ۱۱ | ۱-۷-۲- دومین ساختار   |
| ۱۲ | ۲-۷-۲- سومین ساختار   |
| ۱۲ | ۳-۷-۲- چهارمین ساختار   |
| ۱۲ | ۸-۲- پلیمریزاسیون   |

|    |   |
|----|---|
| ۱۳ | ۹-۲- جرم مولکولی پلیمرها  |
| ۱۴ | ۱۰-۲- دسته بندی بسپارها   |
| ۱۵ | ۱۱-۲- استایرن   |
| ۱۶ | ۱۲-۲- پلی استایرن   |
| ۱۹ | ۱-۱۲-۲- انواع پلی استایرن   |
| ۲۱ | اطلاعات ایمنی در مورد این نوع پلی استایرن عبارتند از:   |
| ۲۱ | ۲-۱۲-۲- ساختار پلی استایرن  |
| ۲۲ | ۳-۱۲-۲- کوپلیمرهای پلی استایرن  |
| ۲۳ | ۱۳-۲- پیشینه تحقیق در مورد پلیمرهای پر شاخه   |
| ۲۷ | فصل سوم مواد و روشها  |
| ۲۸ | ۳- مقدمه  |
| ۲۸ | ۱-۳- مواد مورد نیاز   |
| ۲۸ | ۲-۳- دستگاه مورد نیاز   |
| ۲۸ | ۳-۳- روش پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکسید  |
| ۲۹ | ۴-۳- واکنش افزایشی رادیکال آزاد برای پلیمریزاسیون   |
| ۳۰ | ۵-۳- طیف FTIR   |
| ۳۴ | ۶-۳- طیف NMR  |
| ۳۷ | ۷-۳- رنگ نگاری ژل تراوایی   |
|    | ۱-۷-۳- بررسی اثر پدیده ژل بر تغییرات وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد استایرن |
| ۳۷ | فصل چهارم نتایج و بحث   |
| ۴۰ | ۴- مقدمه  |
| ۴۰ | ۴- مراحل سنتز پلیمر پر شاخه   |
| ۴۰ | ۱-۴- سنتز کوپلیمر استایرن - پارامتیل استایرن  |
| ۴۱ | ۲-۴- برم دار کردن کوپلیمر (استایرن-پارا متیل استایرن)   |
| ۴۲ | ۳-۴- پلیمر شدن پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استایرن-پارا متیل استایرن)                  |
| ۴۳ | ۵-۴- سنتز کوپلیمر استایرن-پارامتیل استایرن به روش NMP   |
| ۴۴ | ۶-۴- سنتز کوپلیمر (استایرن-پارامتیل استایرن) برم دار شده  |
| ۴۷ | ۷-۴- سنتز ترپلیمر پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استایرن-پارا متیل استایرن)               |

۴-۸- بررسی رنگ نگاری ژل تراوای تریپلیمر پیوندی پلی‌متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استایرن-پارا متیل

استایرن)..... ۴۹

نتیجه گیری ..... ۵۱

پیشنهادات: ..... ۵۲

منابع: ..... ۵۳

## فهرست جداول

عنوان

صفحه

۶۰

(جدول ۴-۱) نتایج حاصل از GPS



## فهرست شکلها

| صفحه | عنوان  |
|------|--|
| ۱۸   | (شکل ۱-۲) طبقه بندی مواد پلیمری.   |
| ۲۰   | (شکل ۲-۲) ساختمان کریستالی استایرن   |
| ۲۸   | (شکل ۳-۲) پلیمریزاسیون استایرن و ایجاد پلی استایرن.  |
| ۳۲   | (شکل ۴-۲) واکنش یک پراکسید آلی با هیدروژن برمید  |
| ۳۷   | (شکل ۱-۳) فرآیند پلیمر شدن چند شاخه ای   |
| ۴۱   | (شکل ۲-۳) نمایی از دستگاه اندازگیر طیف FTIR  |
| ۴۵   | (شکل ۳-۳) نمایی از دستگاه اندازگیر طیف NMR   |
| ۴۷   | (شکل ۴-۳) نمایی از دستگاه Permeability of the gel chromatography   |
| ۵۰   | (شکل ۱-۴) تهیه کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن) به روش NMP با استفاده از مونومرهای استایرن، متیل استایرن و آغازگرهای بنزوییل پراکسید و TEMPO.    |
| ۵۰   | (شکل ۲-۴) دستگاه بازروانی  |
| ۵۲   | (شکل ۳-۴) واکنش برم دار کردن کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن)  |
| ۵۳   | (شکل ۴-۴) واکنش پلیمر شدن پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده استایرن پارامتیل استایرن.  |
| ۵۴   | (شکل ۵-۴) GPC (الف) کوپلیمر (استایرن پارا متیل استایرن) و (ب) ترپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استایرن پارامتیل استایرن)               |
| ۵۶   | (شکل ۶-۴) FTIR (الف) کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن) و (ب) کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن) با گروه انتهایی برم دار شده.                    |
| ۵۷   | (شکل ۷-۴) طیف (H NMR ۱) (الف) کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن) و (ب) کوپلیمر برم دار شده.  |
| ۵۸   | (شکل ۸-۴) FTIR (الف) کوپلیمر برم دار شده (استایرن- پارا متیل استایرن)، (ب) ترپلیمر متیل متاکریلات پیوند شده روی کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن) |
| ۵۹   | (شکل ۹-۴) طیف H NMR ۱ ترپلیمر پیوندی پلی متیل متاکریلات روی کوپلیمر (استایرن- پارا متیل استایرن)   |

## چکیده

سنتز پلیمر پر شاخه توسط رادیکال های آزاد صورت می پذیرد. در این تحقیق ابتدا کوپلیمر استایرن-پارا متیل استایرن با استفاده از مخلوط استایرن، پارامتیل استایرن و tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl 2,2,6,6 با استفاده روش NMP تهیه شد و بعد از تایید طیفهای FTIR و NMR از سنتز کوپلیمر، در مرحله بعد، کوپلیمر حاصل با استفاده از معرف N - برموسوکسینیمید برم دار شد. سپس با اضافه نمودن متیل متا کریلات به کوپلیمر استایرن-پارامتیل استایرن برم دار شده، پلیمر پرشاخه دار تهیه میگردد و با استفاده از طیفهای FTIR و NMR سنتز پلیمر پر شاخه تایید شد. با استفاده از رنگ نگار ژل تراوای وزن مولکولی متوسط وزنی ( $M_w$ ) و وزن مولکولی متوسط عددی ( $M_n$ ) کوپلیمر استایرن-پارا متیل استایرن و پلیمر پرشاخه دار بدست می آید. وزن مولکولی متوسط وزنی ( $M_w$ ) و وزن مولکولی متوسط عددی ( $M_n$ ) کوپلیمر به دست آمده، به ترتیب  $15858 \text{ g/mol}$  و  $12911$  و توزیع وزن مولکولی آن (D)  $1/22$  است. وزن مولکولی متوسط وزنی ( $M_w$ ) و عددی ( $M_n$ ) پلیمر پر شاخه به دست آمده، به ترتیب  $21794$  و  $15810$  و توزیع وزن مولکولی آن (D)  $1/37$  است.

# فصل اول

## کلیات تحقیق

## ۱- کلیات تحقیق

### ۱-۱- مقدمه

بسیارها یا مواد پلیمری مولکول‌های بلندی هستند که از اتصال و به هم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی موسوم به مونومر تشکیل شده‌اند. البته برخلاف تصور، تمای این مواد ساخته دست بشر نیستند و بسیاری از آنها در طبیعت یافت می‌شوند و در حقیقت در اوایل قرن بیستم بود که توجه زیادی با ساخت مواد پلیمری مصنوعی جدید معطوف شد. پلیمرها ممکن است آلی<sup>۱</sup>، غیرآلی<sup>۲</sup> یا آلی/فلزی<sup>۳</sup> باشند. از دیدگاه نحوه ی به وجود آمدن ممکن است مصنوعی یا طبیعی باشند. پلیمرها از جمله ی مواد ضروری برای بسیاری از صنایع از جمله: چسب‌ها، مصالح ساختمانی، کاغذ، لباس، الیاف، پوشش‌ها، پلاستیک‌ها، سرامیک، بتون، کریستال مایع، مقاومت‌های نوری و ... هستند. پلیمرها در علوم ی همچون: تغذیه، مهندسی، بیولوژی، داروسازی، کامپیوتر، اکتشافات فضایی، بهداشت و محیط زیست اهمیت دارد. پلیمرهای غیرآلی که به صورت طبیعی وجود دارند شامل: الماس‌ها، گرافیت، آزبست (پنبه‌ی نسوز)، شن، عقیق، فلدسپار، میکا، کوارتز، تالک و ... می‌شوند. پلیمرهای آلی که به صورت طبیعی یافت می‌شود عبارت اند از: پلی ساکاریدها (پلی کربوهیدرات‌ها) نشاسته و سلولز، نوکلئیک اسیدها و پروتئین‌ها. پلیمرهای غیرآلی، مصنوعی عبارت اند از: نیتريد بور، بتون، بسیاری از ابر رسانه‌های دما بالا و شماری از شیشه‌ها. پلی سیلوکسین‌ها که به سیلوکسین نیز معروف اند. نمونه ای از پلیمرهای آلی/فلزی محسوب می‌شود که به صورت مصنوعی تهیه می‌گردد. پلیمرهای مصنوعی که برای در ساختار برخی وسایل استفاده می‌شود به طور قابل ملاحظه ای از فلزات سبک ترند. این مواد به کاهش میزان مصرف سوخت در وسایل نقلیه و سفینه‌های فضایی کمک می‌کند. زمانی که به نسبت برابر وزنی از پلیمر به جای فلز استفاده کنیم مواد پلیمری حتی از فلز نیز بهتر کار می‌کنند. مثلاً (در مورد کشش). مواد پلیمری با پیشرفت‌های انجام شده توانایی استفاده برای اهداف مهندسی به عنوان مثال: یراق آلات، بلبرینگ‌ها و غشاهای ساختاری را پیدا کرده اند [۱].

از نظر شیمیایی، پلی استیرین یک هیدروکربن طویل زنجیر است که در آن مراکز متغیر کربنی به گروه‌های فنیل (نامی که به بنزن حلقه‌ای داده می‌شود) متصلند. پلی استایرن نه تنها به عنوان یک عایق الکتریسیته گران قیمت شناخته نشود، بلکه به عنوان یک پلاستیک گرمانرم، ارزان و با خواص خوب

<sup>1</sup>.organic

<sup>2</sup>.inorganic

<sup>3</sup>organometallic

معرفی شود. ساختمان پلیمری پلی استایرن دارای شبکه منظمی نبوده و به صورت آمورف (غیر کریستال) است و بدین جهت شفاف ترین نوع پلاستیک می باشد. اشیا ساخته شده از پلی استایرن شبیه شیشه بوده و ۹۰ درصد طیف مرئی را از خود عبور می دهند. این خاصیت باعث ابداع کاربردهای مفیدی برای این پلاستیک گردیده است. نوع معمولی پلی استایرن تحت فشار شکل اصلی خود را حفظ می کند ولی در مقابل ضربه شکننده می باشد. چون ساختمان پلی استایرن عاری از گروه هائی با خواص قطبی است بدین جهت این پلاستیک به صورت یک عایق الکتریسیته عمل می نماید و این خاصیت با تغییر درجه حرارت و فرکانس کاهش نمی یابد. به دلیل غیر قطبی بودن پلی استایرن، این ماده در مقابل محلول های رقیق اسیدی و بازی بخوبی مقاومت می نماید ولی در مقابل حلال های کلرینه و حلقوی آسیب پذیر است. اشیا ساخته شده از پلی استایرن در مدتی محدود تا ۹۰ درجه سانتی گراد بدون تغییر شکل باقی می ماند ولی چنانچه حرارت برای مدت طولانی وارد شود نبایستی از ۸۰-۸۵ درجه تجاوز نماید. بدین جهت می توان از آن بعنوان ظروف حمل مایعات گرم استفاده نمود. پلی استایرن در مقابل حرارت مستقیم و بالا قابل اشتعال بوده و در برخی کاربردها بایستی مواد جلوگیری کننده از اشتعال به آن افزوده گردد.

#### ۱-۲- بیان مسئله

سنتز پلیمرها با جرم مولکولی مشخص و کنترل شده بسیار مشکل می باشد و همیشه برای بدست آوردن پلیمری با جرم مولکولی کنترل شده، شیمی دان ها را وادار کرده که درصد بدست آوردن راه های برای کنترل سنتز پلیمرها باشند که با کنترل جرم مولکولی پلیمر، می توان پلیمری تهیه نمود که دارای خواص مکانیکی، پایداری حرارتی، خواص شیمیایی و ... مشخصی باشد در این تحقیق پلیمر پرشاخه با روش NMP تهیه شد. که روشی کنترل شده برای تهیه پلیمر پرشاخه با وزن مولکولی مشخص می باشد.

#### ۱-۳- اهمیت موضوع

در سالیان اخیر، مطالعه پلیمر شدن رادیکالی باعث ایجاد تحولاتی بزرگ در امکانات سنتزی و نیز در درک ساز و کار واکنشها می باشد. روش های پلیمر شدن رادیکالی متداول دارای نقصی بسیار مهم در تهیه پلیمرهای با ساختار مشخص می باشند که به تمایل طبیعی زنجیرهای در حال رشد برای انجام واکنشهای اختتام و انتقال مربوط می باشد. تهیه درشت مولکول هایی با ساختار مشخص و تعریف

شده، باید در شرایط پلیمر شدن زنده یا کنترل شده انجام شود. پلیمر شدن زنده پلیمر شدنی می‌باشد که متحمل مرحله اختتام نمی‌شود. از جمله پلیمر شدن‌های کنترل شده می‌توان به پلیمر شدن زنده رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) اشاره کرد [۶-۲].

در پلیمر شدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید، نیتروکسیدهایی مانند TEMPO<sup>۱</sup>، با بدنه اصلی پلیمر پیوند می‌دهند. پیوند نیتروکسیدی ایجاد شده با عواملی مانند نور یا گرما شکسته می‌شود و رادیکال‌های پایدار ایجاد میکند. این رادیکال‌های پایدار در مجاورت مونومرهای مانند استایرن پلیمر شدن کنترل شده را فراهم می‌آورند. این واکنش‌ها برگشت پذیرند و می‌توانند مجدداً رادیکال پلیمری ایجاد کنند [۷].

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم شیوه دیگری از پلیمر شدن زنده رادیکالی است که اساس آن بر پایه کاتالیزور است. بدین ترتیب که شکست برگشت‌پذیر پیوند کووالانسی در گونه‌های خوابیده (فعال غیرپویا) از راه فرایند اکسایش کاهش انجام می‌شود. انتقال اتم بین رادیکال‌های در حال رشد و کاتالیزور، مرحله کلیدی در کنترل پلیمر شدن می‌باشد. این فرایند، با استفاده از هالیدهای Ru، Cu، Fe و سایر مشتقات فلزات واسطه کاتالیز می‌شود [۸-۹]. کوپلیمرهای استایرن متیل متاکریلات به دلیل داشتن خواص فیزیکی مناسب و واکنش‌پذیری خوب، به طور گسترده در زمینه‌های معماری، خودروسازی، صنایع حمل و نقل فضایی و ریلی، صنایع رنگ، چسب، موم و روکش استفاده می‌شوند [۱۰].

---

<sup>1</sup> 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl

## ۱-۴-هدف پروژه

با استفاده از آغازگر TEMPO, در مجاورت آغازگر بنزوییل پراکسید و مخلوط مونومرهای استایرن و پارامتیل استایرن، درشت آغازگرهای پلی(استایرن-پارامتیل استایرن) با نسبت ۱ به ۱ از دو مونومر تهیه شد. در مرحله بعد، برم دار کردن کوپلیمر حاصل با استفاده از معرف برم دارکننده N - برموسوکسینیمید (NBS) انجام شد. با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و محل‌های فعال ایجاد شده روی پلیمر، کوپلیمر پیوندی متیل متاکریلات روی پلیمر مزبور سنتز شد و هدف تهیه پلیمرهای پر شاخه بر پایه وزن مولکولی پایین از استایرن می‌باشد.

## ۱-۵- فرضیه‌ها

- ۱- سنتز کوپلیمر استایرن-پارامتیل استایرن به روش NMP انجام خواهد شد.
- ۲- کوپلیمر استایرن-پارامتیل استایرن با استفاده از معرف N - برموسوکسینیمید برم دار خواهد شد.
- ۳- پلیمرشدن پیوندی متیل متاکریلات روی کوپلیمر برم دار شده (استایرن-پارا متیل استایرن) انجام خواهد شد.

## فصل دوم

# مروری بر ادبیات تحقیق یا پیشینه تحقیق



## ۲-۱- ساختار پلیمرها

ساختارهای پلیمری را می‌توان به وسیله‌ی ساختارهای ساده‌تر که در کل پلیمر تکرار می‌شوند، معرفی کرد. این ساختارهای شبیه به هم که در طی زنجیره‌ی پلیمری تکرار شده‌اند را واحد تکرار شونده گویند. این واحدهای تکرار شونده را مونومریتز گویند. مونومرها با هم واکنش داده و پلیمر را تولید می‌کنند به جز در پایان زنجیره‌های پلیمری، پلی‌پروپیلن از واحدهای کاملاً تکرار شونده و شبیه به هم تشکیل شده‌اند. در سال ۱۹۰۹ میلادی اولین پلیمر مصنوعی فرم آلدهید موسوم با بالکیت ساخته و پس از آن موادی چون نایلون، پلی‌اتیلن و اکریلیک به دنیا عرضه شد [۱۱].

## ۲-۲- درجه پلیمریزاسیون

تعداد واحدهای تکرار شونده در یک مولکول بزرگ درجه بسپارش یا درجه پلیمریزاسیون نامیده می‌شود. بسپارهایی که فقط از یک نوع واحد تکرار شونده تشکیل شده‌اند، جور بسپار و آنهایی که از چند نوع واحد تکرار شونده تشکیل شده‌اند، هم بسپار نامیده می‌شوند. گاهی لفظ تریپلیمر نیز برای محصولات حاصل از بسپارش سه تک‌پار به کار می‌رود. در عین حال، در مورد محصولات که با بیش از سه تک‌پار بسپارش شده‌اند، لفظ ناجور بسپار رایج است. بیشتر مواد اساسی همچون پروتئین، چوب، کتین، لاستیک خام (کائوچو) و رزین‌ها بسپار هستند. بسیاری از مواد مصنوعی همچون پلاستیک‌ها، الیاف مصنوعی (نایلون، ریون و...)، چسب‌ها، شیشه و چینی مواد پلیمری هستند. عدد واحدها در یک زنجیره‌ی پلیمری درجه‌ی پلیمریزاسیون<sup>۱</sup> نامیده می‌شود که با DP نمایش داده می‌شود [۱۲].

## ۲-۳- ساختار ابتدایی

ترتیب واحدهای تکرار شونده در یک پلیمر ساختار ابتدایی نامیده می‌شود. عوامل واکنش دهنده‌ی نامتقارن، به عنوان مثال جانشینی مونومرهای، صرفاً تولیداتی به صورت سر به ته می‌دهد، که عامل جانشینی R، بر روی کربن‌های یکی در میان (متناوب) قرار می‌گیرد.

<sup>1</sup> degree of polymerization

هراتم کربن دارای عامل R، مرکز چیرال با احتمال ژئومتری مختلف است. (هراتم در مولکول با ۴ اتم واکنش می‌دهد). آرایش‌های جایی که جانشین بر روی کربن چیرال به صورت رندوم است ساختارهای اتاکتیک نامیده می‌شود. ساختارهایی که در اطراف کربن چیرال هستند. هندسه ی یکسانی دارند که به آنها ایزوتاکتیک یا استروریولر گویند. پلیمرها می‌توانند خطی یا شاخه ای با مقدار طول شاخه ی متفاوت باشند. که اکثر پلیمرها شامل تعدادی شاخه میشوند. کوپلیمرها از دو نوع مختلف مونومر مشتق شده اند. که ممکن است به صورت نمادهای A و B نمایش داده بشوند. براین اساس ساختارهای مختلفی در کوپلیمرها رخ می‌دهد که هر ساختار خواص خاص خود را دارد. این تنوع در نحوه ی قرارگیری مونومرهای مختلف در کوپلیمر شامل: یکی در میان، راندوم، بلوک و گرافت می‌شود.

کوپلیمرها، پلیمرهایی هستند که از پلیمریزاسیون دو یا چند مونومر مختلف و مناسب با یکدیگر بوجود می‌آیند که از این راه می‌توان پلیمر را با ساختمانهای متفاوتی بوجود آورد. در کوپلیمریزاسیون دو مونومر A, B، زنجیرهای پلیمر می‌توانند مونومر A یا مونومر B را در انتهای رشد کننده خود داشته باشند. در نتیجه، چهار واکنش امکان پذیر است، واکنش زنجیر دارای انتهای A با مونومر A یا B و واکنش زنجیر دارای انتهای B با مونومر A یا B هر یک از واکنش‌ها ثابت سرعت مشخصی دارند. از روی نسبت داده شده مولکولهای مونومر می‌توان نسبت واحدهای مونومرهای بکار رفته در یک پلیمر را بدست آورد [۱۳].

#### ۲-۴- نسبت واکنش پذیری

کوپلیمریزاسیون عبارتست از پلیمریزاسیون دو یا چند نوع مونومر و ایجاد مولکولهایی با بیش از یک نوع واحد ساختمانی، که آنها را کوپلیمر می‌نامند. مقدار نسبت های واکنش پذیری در تعیین ترکیب کوپلیمر دارای اهمیت زیادی است. اگر نسبت واکنش پذیری از ۱ بزرگتر باشد، رادیکال ترجیحا با زنجیری که دارای واحد انتهایی مشابه با آن است، واکنش می‌دهد یعنی رادیکال A با رادیکال A ولی اگر نسبت واکنش پذیری کوچکتر از ۱ باشد، مونومر با زنجیرهایی که در انتها دارای نوع دیگری مونومر هستند واکنش می‌دهد. در موارد خاص که نسبت واکنش پذیری برابر ۱ باشد، واکنش به عنوان کوپلیمریزاسیون ایده آل شناخته می‌شود، چون کوپلیمر به صورت کاملا تصادفی تشکیل شده و ترکیب آن همانند ترکیب مخلوط واکنشی است که پلیمریزاسیون در آن انجام می‌شود. هنگامی که به دو نسبت واکنش پذیری، صفر باشد، مونومرها به هیچ وجه با زنجیرهای پلیمر در حال رشد که دارای واحد انتهایی مشابه آنها باشد، وارد واکنش نمی‌شوند. در نتیجه کوپلیمریزاسیون متناوب انجام می‌گیرد [۱۴].

## ۲-۵- خواص کوپلیمرها

اگر مونومرهای A و B با هم واکنش بدهند و یک کوپلیمر را بوجود بیاورند این کوپلیمر اغلب خواص کاملاً متفاوتی نسبت به مخلوط فیزیکی دو هموپلیمر جداگانه B و A خواهد داشت. خواص یک کوپلیمر به روشنی بستگی به نحوه توزیع واحدهای B و A در زنجیرهای کوپلیمر دارد. توزیع مونومرها نباید الزاماً برابر نسبت غلظت مونومرهای B, A موجود مخلوط اولیه باشد. بطور کلی در یک کوپلیمر متشکل از مونومر A و B، در صورتیکه مونومر A فعالتر باشد کوپلیمری که در مراحل اولیه تشکیل می‌شود از A نسبت به B غنی‌تر خواهد بود ولی در مراحل بعدی واکنش از آنجا که غلظت مونومر A کم می‌شود کوپلیمر تشکیل شده بیشتر شامل B خواهد بود. این مسئله که ترکیب کوپلیمر در ضمن پلیمریزاسیون تغییر پیدا می‌کند را می‌توان با افزایش تدریجی مونومر فعالتر تا حدودی کاهش داد. از مزیت های کوپلیمریزاسیون این است که کیفیتهای خوب و دلخواهی که هر یک از هموپلیمرها دارند می‌توانند با هم در یک کوپلیمر جمع شده و خواص مورد دلخواه را به یک کوپلیمر بدهند [۱۴].

## ۲-۶- انواع کوپلیمریزاسیون

کوپلیمرها انواع مختلفی دارند و لیکن می‌توان آنها را به چهار نوع مجزا از کوپلیمرها به صورت تصادفی، تناوبی، دسته ای و پیوندی دسته بندی نمود.

### ۲-۶-۱- کوپلیمرهای تصادفی یابی نظم

این کوپلیمرها بوسیله پلیمریزاسیون مخلوط مناسبی از مونومرهای مختلف که به طور تصادفی در زنجیره های پلیمر مرتب شده اند، تهیه می‌شوند.

### ۲-۶-۲- کوپلیمرهای متناوب

در این کوپلیمرها، واحدهای تکراری مختلف بصورت متناوب درون زنجیر پلیمری قرار گرفته اند. در واقع هنگامی که نسبت واکنش پذیری دو مونومر B و A صفر باشد، مونومرها به هیچ وجه با زنجیرهای پلیمر در حال رشد که دارای واحد انتهایی مشابه با آنها باشد، وارد واکنش نمی‌شوند. در نتیجه کوپلیمریزاسیون متناوب انجام می‌گیرد.

### ۲-۶-۳- کوپلیمرهای دسته‌ای

این کوپلیمرها بوسیله پلیمریزاسیون واحدهای هموپلیمر با جرم مولکولی کم بصورت دسته- دسته که با یکدیگر واکنش داده و کوپلیمر را تشکیل می‌دهند، تهیه می‌شوند. آرایش یک کوپلیمر دسته‌ای متشکل از مونومرهای B و A عبارتست از AAAA-BBB-AAAA.... کوپلیمرهای دسته ای را می‌توان با روشهای مختلفی تهیه کرد. یکی از این روشها با مکانیسم آنیونی انجام می‌شود که در مرحله اول یک

نوع از مونومرها بصورت آنیونی پلیمر می‌شوند و واکنش تا آنجا ادامه پیدا می‌کند که مونومرها به مصرف برسند پس به پلیمر زنده بدست آمده مونومر دیگر اضافه می‌شود که این مونومر نیز به زنجیر اضافه می‌گردد و قسمت دوم زنجیر را بوجود می‌آورد و این فرآیند را می‌توان در صورت لزوم به همیتن ترتیب تکرار کرد. کوپلیمرهای دسته‌ای که از نظر تجارتي دارای اهمیت هستند شامل کوپلیمرهای قسمتی فنیل اتن- بوتان- ۱ و ۳- دین می‌باشند که از جمله لاستیکهای گرمانرم بشمار می‌روند] [۱۵.

#### ۲-۶-۴- کوپلیمرهای پیوندی

در این کوپلیمرها، یک شاخه اصلی هموپلیمر با تعدادی شاخه جانبی وجود دارد که هر شاخه جانبی، هموپلیمر مونومر دیگری می‌باشد که روی شاخه اصلی پیوند زده شده است. کوپلیمرهای پیوندی را می‌توان با آغاز کردن پلیمریزاسیون مونومری مانند B بصورت رادیکال آزاد در حضور هموپلیمری از مونومر A تهیه کرد. رادیکالهای آزادی که بوجود می‌آیند باعث برداشته شدن اتمهایی در امتداد زنجیر پلی (A) می‌شوند. و به این طریق محلهای رادیکالی را بر روی زنجیر بوجود می‌آورند که پس از این محلها پلی (B) می‌تواند رشد پیدا کند. نمونه ای از یک کوپلیمر مهم صنعتی، کوپلیمری است که از حدود ۸۵ درصد کلرید پلی‌وینیل و ۱۵ درصد استات پلی‌وینیل تشکیل شده است و به عنوان ماده پایه در اکثر ثباتهای وینیلی بکار می‌رود. از دیگر کوپلیمرهای پیوندی که از اهمیت صنعتی برخوردارند می‌توان پروپن نیتریل ۱ و ۳ - بوتادین و فنیل اتن را نام برد [۱۵].

#### ۲-۷- هموپلیمرها

ساده ترین انواع پلیمرها، هموپلیمرها هستند که از زنجیره های پلیمری متشکل از واحدهای تکراری منفرد تشکیل شده‌اند. بدین معنی که اگر A یک واحد تکراری باشد، یک زنجیره هموپلیمری، ترتیبی به صورت AAA... در زنجیره مولکولی پلیمر خواهد داشت. به عبارت دیگر می‌توان برای هموپلیمرها فرمول عمومی  $A_n$  را در نظر گرفت. از جمله هموپلیمرها می‌توان پلیمرهایی مثل پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن، پلی‌استایرن و پلی‌وینیل کلراید یا PVC را نام برد که دارای سه ساختار زیر می‌باشد [۱۶].

#### ۲-۷-۱- دومین ساختار

ساختار ثانویه به شکل محلی پلیمر برمی‌گردد. که معمولاً برآیند و حاصل پیوند هیدروژنی است. بیشتر زنجیره‌های پلیمرهای خطی انعطاف‌پذیر تا نیمه انعطاف‌پذیر منجر به ایجاد دو ساختار مارپیچ و