

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه موهجستان

تحصیلات تکمیلی

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی شیمی

گرایش سینتیک و ترمودینامیک

عنوان:

# مطالعه تجربی تهیه ذرات پلیمری با توزیع اندازه یکنواخت با استفاده از قطرات خروجی از الکترواسپری

اساتید راهنما:

دکتر فرشاد فرشچی تبریزی

دکتر عبد الرضا صمیمی

تحقیق و نگارش:

یاسین کیخا

زمستان ۸۹

## بسمه تعالی

این پایان نامه با عنوان مطالعه تجربی تهیه ذرات پلیمری با توزیع اندازه یکنواخت با استفاده از قطرات خروجی از الکترواسپری قسمتی از برنامه آموزشی دوره کارشناسی ارشد مهندسی شیمی توسط دانشجو یاسین کیخا با راهنمایی استاتید پایان نامه فرشاد فرشچی تبریزی و عبدالرضا صمیمی تهیه شده است. استفاده از مطالب آن به منظور اهداف آموزشی با ذکر مرجع و اطلاع کتبی به حوزه تحصیلات تکمیلی دانشگاه سیستان و بلوچستان مجاز می باشد.

### یاسین کیخا

این پایان نامه ۸ واحد درسی شناخته می شود و در تاریخ ..... توسط هیئت داوران بررسی و درجه ..... به آن تعلق گرفت.

نام و نام خانوادگی	امضاء	تاریخ
دکتر فرشاد فرشچی تبریزی		
استاد راهنما:		
دکتر عبدالرضا صمیمی		
استاد راهنما:		
دکتر حسین آتشی		
داور ۱:		
دکتر داوود محبی		
داور ۲:		
نماینده تحصیلات تکمیلی:		



## تعهدنامه اصالت اثر

اینجانب یاسین کیخا تعهد می‌کنم که مطالب مندرج در این پایان‌نامه حاصل کار پژوهشی اینجانب است و به دستاوردهای پژوهشی دیگران که در این نوشته از آن استفاده شده است مطابق مقررات ارجاع گردیده است. این پایان‌نامه پیش از این برای احراز هیچ مدرک هم سطح یا بالاتر ارائه نشده است.

کلیه حقوق مادی و معنوی این اثر متعلق به دانشگاه سیستان و بلوچستان می‌باشد.

یاسین کیخا

امضاء

تقدیم بہ:

سوی دو چشمانم...

پدر و مادرم

و امید زندگیم...

ہمسفر مہربانم

## سپاسگزاری

به نتیجه رسیدن این پروژه مرهون تلاش ها و زحمات عزیزان بسیاری است. آن هایی که با کمک های مادی و معنوی، سختی های راه را هموار کرده و ما را در رسیدن به نتیجه مطلوب یاری کردند. پس ناسپاسی است اگر یادی از این عزیزان نکرده و شیرینی نتیجه این کار را با آن ها تقسیم نکنیم.

در ابتدا از استاد عزیزم جناب آقای دکتر فرشاد فرشچی تبریزی به جهت کمک های بی دریغ و بی وقفه در سرتاسر این پروژه تشکر و قدردانی می نمایم. حق استادی ایشان بر گردن من حقی است که ادای آن کاری بس دشوار و ناممکن بوده و از عهده بنده حقیر بر نمی آید. صبر و حوصله، هم فکری و هم اندیشی، و دقت و تیز بینی ایشان موجب باز شدن گره ها و حل شدن مشکلات بود.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر عبدالرضا صمیمی نیز به دلیل کمک های فکری تشکر ویژه دارم. ایشان همیشه با رویی باز پذیرای بنده بوده و با رهنمود هایی مؤثر مرا یاری نمودند. برای ایشان موفقیت روزافزون آرزو دارم.

همچنین از دوست عزیزم جناب آقای مهندس حسین زهدی تشکر فراوان دارم. ایشان در طول پروژه همکار و هم دوش بنده بوده و با امید بسیار پروژه را به مقصد نهایی خود رساندند. قدردانی از این دوست مهربان در واژه -ها ننگجیده و حق آن در این جملات کوتاه ادا نمی شود.

و نیز از جناب آقای مهندس مهدی فدایی به دلیل کمک های فنی و فکری در ساخت و تعمیر قطعات، تشکر بسیار دارم. همچنین از آقای مهندس عباس فتحی زاده به خاطر در اختیار گذاشتن تجهیزات آزمایشگاهی قدردانی می نمایم.

و در پایان از تمامی دوستانی که در کنار ما بوده و ما را یاری نمودند تشکر می کنم.

## چکیده

در صنایعی که در آن‌ها از ذرات و دانه‌ها استفاده می‌شود، توزیع اندازه ذرات اهمیت بسزایی در خواص نهایی آن‌ها دارد. فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی، یکی از روش‌هایی است که برای تولید ذرات پلیمری بسیار به کار می‌رود. در این فرآیند، علی‌رغم مصرف زیاد انرژی، پراکنده شدن منومرها توسط همزن تیغه‌ای بگونه‌ای است که توزیع اندازه نهایی دانه‌ها غیریکنواخت و نامناسب می‌باشد. روش‌های متعددی برای حل این مشکل ارائه شده که در این میان استفاده از فرآیند پاشش الکتریکی به علت دقت و تنظیم اندازه ذرات محصول و مصرف انرژی الکتریکی پایین مورد توجه می‌باشد. تاکنون استفاده از این روش در تولید دانه‌های پلیمری معطوف به اسپری کردن محلول پلیمر بوده است. برای این روش معایبی همچون وجود ناخالصی در محصول پلیمر نهایی، افزایش هزینه جداسازی حلال مصرفی و محدودیت استفاده از آن برای همه پلیمرها را، می‌توان نام برد. اما در این پروژه روش جدیدی ارائه شده که در آن با استفاده از دستگاه الکترواسپری و اعمال میدان الکتریکی، فاز منومری به قطرات ریز با توزیع اندازه مناسب، اسپری می‌گردد. سپس با پلیمریزه کردن این قطرات، دانه‌های پلیمر با کیفیت و با توزیع اندازه مطلوب، تولید می‌گردد. انرژی مصرفی در این روش بسیار پایین است و با تغییر ولتاژ می‌توان میدان الکتریکی را به گونه‌ای تنظیم کرد که قطرات با اندازه مورد نظر تولید شوند.

**کلمات کلیدی:** پلیمریزاسیون تعلیقی، پاشش الکتریکی، توزیع اندازه ذرات

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه ای بر مکانیسم ها و فرآیند های پلیمریزاسیون .....
۲	۱-۱) مقدمه .....
۲	۲-۱) مکانیسم های پلیمریزاسیون .....
۷	۳-۱) فرآیند های پلیمریزاسیون .....
۷	۱-۳-۱) پلیمریزاسیون همگن .....
۷	- پلیمریزاسیون توده ای .....
۸	- پلیمریزاسیون محلولی .....
۹	۲-۳-۱) پلیمریزاسیون ناهمگن .....
۹	- پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۹	- پلیمریزاسیون رسوبی .....
۱۰	- پلیمریزاسیون پراکنشی .....
۱۰	- پلیمریزاسیون امولسیون .....
۱۲	فصل دوم: معرفی فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۱۳	۱-۲) مقدمه .....
۱۵	۲-۲) توزیع اندازه قطرات/ذرات .....
۱۵	۱-۲-۲) فرآیند شکستن قطره .....
۱۶	۲-۲-۲) فرآیند انعقاد قطره .....
۱۹	۳-۲) پایدار کننده ها .....
۲۳	۴-۲) انواع فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۲۳	۱-۴-۲) فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی مرواریدی .....
۲۴	۲-۴-۲) پلیمریزاسیون تعلیقی پودری .....



۲۵	..... (۵-۲) مهندسی واکنش برای پلیمریزاسیون تعلیقی
۲۵	..... (۱-۵-۲) انتخاب راکتور برای پلیمریزاسیون تعلیقی
۲۶	..... (۱-۱-۵-۲) راکتور های همزن دار ناپیوسته
۲۷	..... (۲-۱-۵-۲) راکتور های همزن دار نیمه پیوسته
۲۸	..... (۳-۱-۵-۲) راکتور های پیوسته
۲۸	..... (۱-۳-۱-۵-۲) راکتور های CSTR
۲۹	..... (۲-۳-۱-۵-۲) راکتور های لوله ای
۳۰	..... - راکتور حلقه ای
۳۱	..... - راکتور های نوسانی موج گیر
۳۳	..... (۲-۵-۲) همزدن و انتقال حرارت در تعلیق
۳۴	..... (۳-۵-۲) محدودیت های افزایش مقیاس در پلیمریزاسیون تعلیقی
۳۶	..... (۵-۳) پلیمریزاسیون تعلیقی معکوس
۳۶	..... (۱-۵-۳) انواع آغازگر ها در پلیمریزاسیون تعلیقی معکوس
۳۷	..... (۲-۵-۳) اختلاط قطرات با آغازگر های اکسایش-کاهش
۳۸	<b>فصل سوم: بررسی روش های تولید ذرات هم اندازه در پلیمریزاسیون تعلیقی و معرفی روش الکترواسپری</b>
۳۹	..... (۱-۳) مقدمه
۴۰	..... (۲-۳) تهیه ذرات هم اندازه پلیمر بوسیله پلیمریزاسیون تعلیقی
۴۰	..... (۱-۲-۳) تولید دانه های هم اندازه بوسیله پراکنده سازی قطرات منومر
۴۰	..... (۱-۱-۲-۳) تکنیک های پلیمریزاسیون تک مرحله ای
۴۰	..... (۲-۱-۲-۳) تکنیک های پلیمریزاسیون دو مرحله ای
۴۱	..... - دیسک های چرخان
۴۱	..... - سیلندر های چرخان
۴۲	..... - دستگاه های مجهز به نازل های مرتعش، صفحات سوراخ دار و اورفیس دار
۴۸	..... - برج پر شده با دانه های شیشه ای

۴۹	..... غشاء جریان متقاطع
۵۱	..... تکنیک امولسیون سازی غشاء شیشه ای (شیشه متخلخل شیراسو)
۵۲	..... میکروکانال امولسیون ساز
۵۳	..... ۲-۲-۳) تولید دانه های هم اندازه بوسیله پراکنده سازی محلول پلیمر با استفاده از دستگاه الکترواسپری
۵۵	..... مزایای روش الکترواسپری
۵۵	..... بررسی حالت های مختلف قطره در فرآیند پاشش الکتریکی
۵۷	..... بررسی عوامل مؤثر بر پاشش الکتریکی قطرات
۵۸	..... کاربرد روش پاشش الکتریکی در صنایع پلیمری
۶۰	<b>فصل چهارم: بررسی نتایج مربوط به تهیه دانه های پلیمری به روش ترکیبی الکترواسپری- پلیمریزاسیون تعلیقی</b>
۶۱	..... ۱-۴) مقدمه
۶۲	..... ۲-۴) روش کار
۶۳	..... ۱-۲-۴) دستور العمل کلی آزمایشات
۶۵	..... ۲-۲-۴) بررسی پارامتر های موثر بر تولید ذرات پلیمر به روش پاشش الکتریکی منومر
۶۶	..... سرعت چرخش و نوع همزن
۶۹	..... نوع و غلظت پایدار کننده
۷۷	<b>فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات</b>
۷۸	..... ۱-۵) نتیجه گیری
۷۹	..... ۲-۵) پیشنهادات
۸۱	<b>پیوست ها</b>
۸۲	..... پیوست الف
۸۸	..... پیوست ب
۹۴	..... مراجع و منابع

## فهرست جدول ها

صفحه	عنوان جدول
۱۴	جدول ۱-۲. دستورالعملی برای پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن .....
۷۴	جدول ۱-۴. مقادیر مواد استفاده شده در آزمایشات .....
۷۶	جدول ۲-۴. نوع، خلوص و شرکت سازنده مواد به کار رفته در فرآیند پلیمریزاسیون .....
۸۲	جدول ۳-۴. ترکیبات به کار رفته جهت تست اثر نوع و غلظت پایدار کننده ها بر توزیع اندازه قطرات منومر ..
۸۹	جدول ب-۱. خواص و ویژگی های منومر استایرن .....
۹۰	جدول ب-۲. خواص و ویژگی های بنزوئیل پروکساید .....

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان شکل
۴	شکل ۱-۱. تغییرات وزن ملکولی بر حسب درصد تبدیل الف) پلیمریزاسیون زنجیره ای ب) پلیمریزاسیون مرحله ای .....
۵	شکل ۱-۲. مقدار منومر بر حسب درصد تبدیل الف) پلیمریزاسیون زنجیره ای ب) پلیمریزاسیون مرحله ای ...
۵	شکل ۱-۳. رشد زنجیر پلیمر در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد .....
۱۵	شکل ۱-۲. نمایی شماتیک از راکتور پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۱۶	شکل ۲-۲. مکانیسم های شکست قطره .....
۱۷	شکل ۲-۳. مکانیسم های انعقاد قطره .....
۱۸	شکل ۲-۴. مراحل سه گانه پلیمریزاسیون تعلیقی برای ذرات پلی وینیل کلراید .....
۲۰	شکل ۲-۵. وابستگی متوسط اندازه ذرات به سرعت همزن برای الف) غلظت های مختلف ب) درجه های مختلف هیدرولیز PVA .....
۲۱	شکل ۲-۶. تغییرات کشش سطحی n-بوتیل کلراید/آب نسبت به غلظت PVA در دمای ۲۰°C برای سه نوع PVA .....
۲۳	شکل ۲-۷. زاویه تماس بین ذرات ماده معدنی و منومر .....
۲۵	شکل ۲-۸. نمایش شماتیک تشکیل ذرات پلیمر درون قطرات وینیل کلراید .....
۲۷	شکل ۲-۹. نمایش شماتیک راکتور لوله ای همزن دار ناپیوسته .....
۲۹	شکل ۲-۱۰. راکتور های CSTR به کار رفته در فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۳۰	شکل ۲-۱۱. نمایی شماتیک از راکتور توروس استفاده شده برای پلیمریزاسیون تعلیقی .....
۳۱	شکل ۲-۱۲. نمایی شماتیک از راکتور حلقه ای زانویی .....
۳۲	شکل ۲-۱۳. نمایی از راکتور نوسانی موج گیر .....
۴۲	شکل ۳-۱. نمایی شماتیک از سیلندر چرخان .....
۴۳	شکل ۳-۲. نمایی شماتیک از روش به کار رفته برای تولید قطرات منومر با استفاده از صفحات سوراخ دار .....
۴۴	شکل ۳-۳. نمایی شماتیک از روش نوین به کار رفته برای تولید قطرات منومر هم اندازه .....
۴۶	شکل ۳-۴. نمایی شماتیک از دستگاه مجهز به محرک ارتعاشی .....

- شکل ۳-۵. نمایی شماتیک از دستگاه اتمایزر منومر، بدون استفاده از همزن ..... ۴۷
- شکل ۳-۶. استفاده از برج پر شده با دانه های شیشه ای برای تولید قطرات منومر هم اندازه ..... ۴۹
- شکل ۳-۷. نمایی شماتیک از دستگاه غشاء جریان متقاطع ..... ۵۰
- شکل ۳-۸. نمایی شماتیک از غشاء امولسیون ساز به کار رفته برای تولید قطرات منومر یکنواخت ..... ۵۲
- شکل ۳-۹. نمایی شماتیک از میکروکانال امولسیون ساز ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۰. مقایسه بین الف- روش اسپری و ب- روش الکترواسپری ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۱. استفاده از نازل و اورفیس برای پراکنده ساختن محلول با استفاده از تکنیک های مختلف ..... ۵۴
- شکل ۳-۱۲. نحوه جدا شدن قطره در حالت قطره ای و تاثیر میدان الکتریکی بر این فرآیند ..... ۵۶
- شکل ۴-۱. نمایی شماتیک از پاشش الکتریکی منومر به درون بشر حاوی آب و پایدار کننده ..... ۶۴
- شکل ۴-۲. نمایی شماتیک از راکتور به کار رفته جهت پلیمریزاسیون قطرات تولید شده از دستگاه الکترواسپری ..... ۶۴
- شکل ۴-۳. سیستم به کار رفته برای تولید ذرات پلیمر هم اندازه به روش پاشش الکتریکی منومر ..... ۶۵
- شکل ۴-۴. توده ژل تشکیل شده حاوی ذرات کوچک پلیمری ..... ۶۷
- شکل ۴-۵. نمایش ذرات کروی پلی استایرن تولید شده پس از اتمام پلیمریزاسیون تعلیقی قطرات منومر (بدست آمده از دستگاه الکترواسپری) ..... ۶۸
- شکل ۴-۶. توزیع اندازه ذرات دانه های پلیمر تولید شده با الکترواسپری ..... ۶۸
- شکل ۴-۷. تولید ذرات با شکل نامناسب توسط پلیمریزاسیون تعلیقی معمولی ..... ۶۹
- شکل ۴-۸. قطرات منومر پایدار شده در الف) محلول حاوی TCP و ب) محلول حاوی PVA ..... ۷۱
- شکل ۴-۹. اثر نوع و غلظت پایدار کننده بر توزیع اندازه منومر ..... ۷۲
- شکل ۴-۱۰. قطرات استایرن پایدار شده توسط PVA با غلظت ۲ gr/l ..... ۷۳
- شکل ۴-۱۱. محصولات پلیمری بدست آمده از فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی با پایدار کننده PVA ..... ۷۴
- شکل ۴-۱۲. توده های پلیمری تولید شده از فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی استایرن، با پایدار کننده PVA ... ۷۴
- شکل ۴-۱۳. تولید دانه های پلی استایرن با توزیع اندازه مناسب با استفاده از دستگاه الکترواسپری ..... ۷۵
- شکل ۴-۱۴. مقایسه نمودار توزیع اندازه منومر و توزیع اندازه پلیمر در روش پاشش الکتریکی منومر ..... ۷۶
- شکل ۵-۱. ترکیبی از سیستم پاشش الکتریکی و دستگاه الکترواسپری ..... ۷۹
- شکل ۵-۲. استفاده از سیستم چند نازله برای مقیاس های صنعتی ..... ۸۰

- ۸۲ ..... شکل الف-۱. نازل ساخته شده از فولاد ضد زنگ با قطر داخلی ۱mm
- ۸۳ ..... شکل الف-۲. الکتروود حلقه ای به کار رفته در دستگاه الکترواسپری
- ۸۳ ..... شکل الف-۳. صفحات نگه دارنده پلی پروپیلن
- ۸۴ ..... شکل الف-۴. پمپ سرنگی به منظور پمپ کردن استایرن به نازل
- ۸۴ ..... شکل الف-۵. دستگاه تولید اختلاف پتانسیل بین نازل و الکتروود حلقوی
- ۸۵ ..... شکل الف-۶. راکتور دو جداره پلیمریزاسیون
- ۸۵ ..... شکل الف-۷. همزن لنگری استفاده شده در فرآیند پلیمریزاسیون تعلیقی
- ۸۶ ..... شکل الف-۸. بافل بکار رفته برای شکستن گردابه ها در راکتور پلیمریزاسیون
- ۸۶ ..... شکل الف-۹. موتور چرخاننده همزن لنگری
- ۸۷ ..... شکل الف-۱۰. دوربین CCD با چهار لنز مختلف
- ۸۸ ..... شکل ب-۱. ساختار شیمیایی ملکول استایرن
- ۸۹ ..... شکل ب-۲. تهیه استایرن به روش مرسوم
- ۹۰ ..... شکل ب-۳. ساختار شیمیایی ملکول بنزوئیل پروکساید
- ۹۱ ..... شکل ب-۴. میسل متشکل از ملکول های سدیم دودسیل سولفات
- ۹۲ ..... شکل ب-۵. نمایی از انحراف میسل از حالت کروی

## فهرست علائم

نشانه	علامت
ملکول منومر یا منومر ها	<b>M</b>
پلی استایرن	<b>PS</b>
پلی استایرن انبساط پذیر	<b>EPS</b>
پلی استایرن ضربه پذیر	<b>HIPS</b>
پلی (استایرن-آکریلونیتریل)	<b>SAN</b>
پلی (آکریلونیتریل-بوتادین-استایرن)	<b>ABS</b>
پلی متیل متاکریلات	<b>PMMA</b>
پلی وینیل استات	<b>PVAc</b>
پلی وینیل الکل	<b>PVA</b>
هیدروکسی پروپیل متیل سلولز	<b>HPMC</b>
منومر وینیل کلراید	<b>VCM</b>
بنزوئیل پروکساید	<b>BPO</b>
سدیم دو دسیل سولفات	<b>SDS</b>
تری کلسیم فسفات	<b>TCP</b>
پلی وینیل کلراید	<b>PVC</b>
پلی اتیلن	<b>PE</b>
ملکول آغازگر	<b>I</b>
رادیکال آزاد	<b>R<sup>·</sup></b>
رادیکالی با <b>i</b> واحد منومری	<b>RM<sub>i</sub><sup>·</sup></b>
زنجیر در حال رشد با <b>i</b> واحد منومری	<b>R<sub>i</sub></b>
ملکول پلیمر با <b>i</b> واحد منومری	<b>P<sub>i</sub></b>
ملکول کوچکی که می تواند منومر، حلال، آغازگر و حتی پلیمر باشد.	<b>X</b>

توزیع وزن ملکولی	<b>MWD</b>
دانسیته سیال	<b><math>\rho</math></b> (kgm <sup>-3</sup> )
حجم	<b>V</b> (m <sup>3</sup> )
توزیع اندازه ذرات	<b>PSD</b>
توزیع اندازه قطرات	<b>DSD</b>
سرعت همزن	<b>N</b> (rpm)
قطر قطره، قطر سوراخ محرک ارتعاشی	<b>d</b> (m), (cm)
دوربین های شارژ همزمان	<b>CCD</b>
دور بر دقیقه	<b>rpm</b>
ارتفاع	<b>H</b> (m)
راکتور تانکی همزن دار پیوسته	<b>CSTR</b>
راکتور نوسانی بافل دار	<b>OBR</b>
فاصله از ته راکتور	<b>G</b> (m)
قطر تانک	<b>T</b> (m)
قطر همزن	<b>D</b> (m)
عدد رینولدز	<b>Re</b>
عدد استروهل	<b>St</b>
ویسکوزیته دینامیکی	<b><math>\mu</math></b> (Pa·s)
سرعت چرخش	<b><math>\Omega</math></b> (rad s <sup>-1</sup> )
فرکانس ارتعاشی	<b>f</b> (HZ)
سرعت متوسط جت منومر	<b>v</b> (cms <sup>-1</sup> )
غشاء شیشه ای متخلخل شیراسو	<b>SPG</b>
نازل چرخان	<b>RN</b>



## فصل اول

مقدمه ای بر مکانیسم ها و فرآیندهای

پلیمریزاسیون

کشف پلیمر و استفاده از آن در صنایع مختلف، انقلابی را در جهت تولید محصولات جدید ایجاد نمود. اهمیت مواد پلیمری دانشمندان را برآن داشت تا روش های مختلفی برای سنتز و تولید این مواد ابداع نمایند.

در قرن نوزدهم میلادی بوسیله پلیمرهای بدست آمده از طبیعت همچون سلولز و نشاسته، محصولات مفیدی تولید گردید. این کارها اغلب براساس کشفیات تجربی استوار بود. برای مثال، در سال ۱۸۳۹ گودیر<sup>۱</sup> به صورت اتفاقی وولکانش سولفوری لاستیک طبیعی<sup>۲</sup> را کشف کرد که این منجر به افزایش فروش اتومبیل های فورد<sup>۳</sup> گشت. وولکانش سولفوری در واقع روشی برای بهبود خواص فیزیکی لاستیک است. در این روش لاستیک طبیعی را به همراه سولفور حرارت می دهند که این منجر به افزایش دوام و قابلیت انعطاف لاستیک می شود. در آن زمان هیچ پلیمری به صورت سنتز شده تولید نمی شد. در ابتدای قرن بیستم (۱۹۲۰) اولین توصیف تجربی از ماکرومولکول ها بوسیله استادینگر<sup>۴</sup> انجام گرفت. در همان زمان روش های جدیدی برای تعیین خصوصیات ویژه این مواد ارائه گردید. در سال ۱۹۳۰، محققان بسیاری با استفاده از شیمی پلیمر های مختلف، مدل هایی برای توزیع اندازه زنجیر های پلیمری تولید شده در راکتور ناپیوسته پیشنهاد کردند اما متدلوژی خاصی در سال ۱۹۴۰ توسعه پیدا کرد که منجر به مدل های پیچیده و فراگیر شد که تعدادی از آن مدل ها امروزه هنوز مورد استفاده قرار می گیرند [۱].

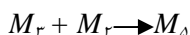
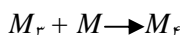
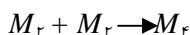
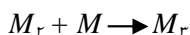
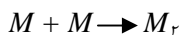
## (۲-۱) مکانیسم های پلیمریزاسیون

اولین بار کاروترز<sup>۵</sup> (محقق معروف شرکت دوپانت<sup>۶</sup>) واکنش های پلیمریزاسیون را براساس استوکیومتری واکنش ها به دو روش تراکمی<sup>۷</sup> و افزایشی<sup>۸</sup> طبقه بندی کرد. پلیمریزاسیون تراکمی اکثراً شامل به دست آمدن و یا تقطیر یک محصول کوچک جانبی (نظیر آب) از منومر هایی است که در طی واکنش، یک محصول پلیمری تولید می کنند. به عبارت دیگر از واکنش دو منومر، یک محصول پلیمری و یک محصول کوچک جانبی تولید

<sup>۱</sup> Goodyear  
<sup>۲</sup> sulfur vulcanization of natural rubber  
<sup>۳</sup> Ford  
<sup>۴</sup> Staudinger  
<sup>۵</sup> Carothers  
<sup>۶</sup> Dupont  
<sup>۷</sup> Condensation  
<sup>۸</sup> Addition

می شود که در نهایت محصول جانبی نیز از سیستم خارج می شود. در نقطه مقابل، در واکنش های افزایشی هیچ گونه محصول جانبی در سیستم تولید نمی شود. در سال ۱۹۵۲ میلادی، فلوری طبقه بندی فوق را اصلاح و واکنش های پلیمریزاسیون را به دو گروه واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای<sup>۱</sup> و زنجیره ای<sup>۲</sup> تقسیم بندی کرد.

در پلیمریزاسیون مرحله ای، رشد زنجیر پلیمر به آهستگی از منومر به دیمر (دو منومر به هم چسبیده)، تریمر (سه منومر به هم چسبیده) و ... پیشرفت می کند، تا هنگامی که اندازه نهایی پلیمر در درجه تبدیل های بالای منومر بدست بیاید [۱].



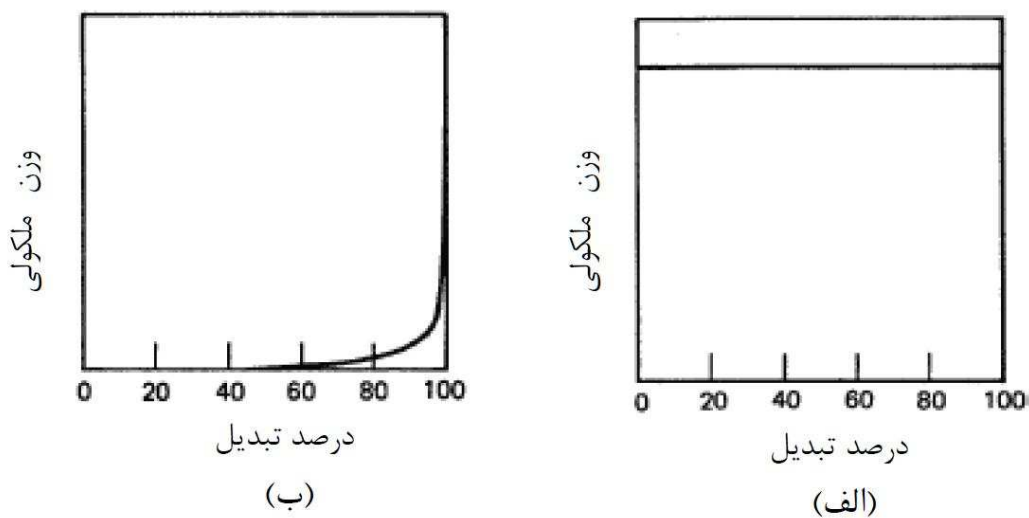
که  $M$  ملکول منومر یا منومرها است. پایان واکنش رسیدن به ملکول های بزرگ حاوی تعداد زیادی از ملکول های منومر خواهد بود. در طول فرآیند پلیمریزاسیون مرحله ای، احتمال واکنش هر دو نوع ملکول با یکدیگر وجود دارد که این وضعیت کاملاً متفاوت با پلیمریزاسیون زنجیره ای است [۲].

در پلیمریزاسیون زنجیره ای، منومرها فقط می توانند به زنجیر های فعال متصل شوند. منومر های شامل پیوند های دوگانه کربن-کربن (مانند اتیلن، پروپیلن، استایرن، وینیل کلراید، بوتادین، استر های متا آکریلیک اسید) برای این کار مناسب می باشند. زنجیر بوسیله یک کاتالیست یا یک آغازگر<sup>۳</sup> فعال می شود. پلیمریزاسیون از طریق رشد مرکز فعال توسط اضافه شدن متوالی تعداد زیادی از منومرها طی یک واکنش زنجیره ای صورت می گیرد [۳].

---

step-growth<sup>۱</sup>  
chain-growth<sup>۲</sup>  
Initiator<sup>۳</sup>

در فرآیند پلیمریزاسیون زنجیره ای، منومر به سرعت مصرف می شود و در نتیجه به سرعت بر طول زنجیر پلیمر افزوده شده و وزن ملکولی<sup>۱</sup> آن بالا می رود. در حالی که در یک پلیمریزاسیون مرحله ای، منومر به صورت الیگومر<sup>۲</sup> در آمده و علیرغم مصرف سریع منومر، وزن ملکولی پلیمر افزایش چندانی پیدا نمی کند (شکل ۱-۱). از بحث بالا نباید نتیجه گرفت که سرعت پلیمریزاسیون زنجیره ای بیش از مرحله ای است. سرعت کل ناپدید شدن ملکول های منومر (سرعت پلیمریزاسیون) در پلیمریزاسیون مرحله ای می تواند بیشتر از سرعت کل ناپدید شدن ملکول های منومر در پلیمریزاسیون زنجیره ای باشد. همانطور که در شکل ۱-۲ مشاهده می شود، اغلب در طول پلیمریزاسیون شیب خطوط منومر-درصد تبدیل برای پلیمریزاسیون مرحله ای بیشتر از پلیمریزاسیون زنجیره ای است و این یعنی سرعت مصرف منومر در طی واکنش پلیمریزاسیون برای فرآیند مرحله ای بیشتر از فرآیند زنجیره ای است. اختلاف فرآیند ها، در زمان مورد نیاز برای رشد هر ملکول پلیمر است [۲].



شکل ۱-۱. تغییرات وزن ملکولی بر حسب درصد تبدیل. الف) پلیمریزاسیون زنجیره ای، ب) پلیمریزاسیون مرحله ای [۲]

molecular weight<sup>۱</sup>  
oligomer<sup>۲</sup>