دانشگاه صنعتی خواجه نصیر الدین طوسی
دانشکده مهندسی و علم مواد

اصول مهندسی پلیمر

جلسه چهارم
(واکنش های پلیمریزاسیون)

دکتر رضا اسلامی فارسانی

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه کاروترز

نخستین بار کاروترز (Carothers) محقق شرکت دوپونت، واکنش های پلیمریزاسیون را به ۲ نوع زیر طبقه بندی کرد:

۱- پلیمریزاسیون تراکمی (Condensation)

۲- پلیمریزاسیون افزایشی (Addition)

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه کاروترز

۱- پلیمریزاسیون تراکمی (Condensation)

اگر در فرآیند پلیمریزاسیون، بر اثر واکنش منومرها با هم، مولکول های کوچکی نظیر H_2O، NH_3 و ... خارج شوند، این نوع پلیمریزاسیون را تراکمی می‌نامند. به عبارت دیگر، در پلیمریزاسیون تراکمی، از واکنش دو منومر، یک محصول پلیمری و یک محصول جانبی تولید شده که در نهایت محصول جانبی از سیستم خارج می شود. پلیمریزاسیون گلوکز در تولید نشاسته و سلولز که منجر به خارج شدن آب می شود، مثالی از این نوع فرآیند است. در این نوع پلیمریزاسیون، کوچکترین جزء ساختمانی و تکرار شونده زنجیرهای پلیمری، منومر نیست، بلکه باقیمانده منومر است.

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه کاروترز

۲- پلیمریزاسیون افزایشی (Addition)

پلیمریزاسیون افزایشی، واکنشی است که در طی آن هیچ گونه محصول جانبی در سیستم تولید نمی شود. در این نوع پلیمریزاسیون معمولاً از ترکیباتی که پیوند دوگانه دارند، پلیمر می‌سازند، نظیر:

- تولید پلی اتیلن از اتیلن. در این واکنش، اتیلن در اثر حرارت به پلی اتیلن تبدیل می‌شود. برحسب شرایط، درجه پلیمریزاسیون یعنی همان n مولکول پلیمر را می‌توان کم یا زیاد کرد و در نتیجه جرم مولکولی های مختلفی داشت.

$$C_2H_4 \rightarrow (-C_2H_4-)_n$$

- تولید پلی وینیل کلراید (PVC) از پلیمریزاسیون کلرید وینیل ($CH_2=CHCl$).

$$CH_2=CHCl \rightarrow (-CH_2-CHCl)_n$$

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه فلوری

فلوری (Flory)، طبقه بندی کاروترز را اصلاح کرد و واکنش های پلیمریزاسیون را به ۲ نوع دیگر به شرح زیر طبقه بندی کرد:

۱- پلیمریزاسیون مرحله ای (Step Growth Polymerization): کلیه منومرها از ابتدای واکنش شروع به پلیمریزاسیون می کنند و همگی، مرحله به مرحله، ابتدا تبدیل به دیمر (دو منومر بهم چسبیده) و سپس تریمر (سه منومر بهم چسبیده)، تترامر (چهار منومر بهم چسبیده) و الی آخر می شوند.

۲- پلیمریزاسیون زنجیره ای (Chain Polymerization): تنها منومرهایی وارد واکنش می شوند و قابلیت تبدیل شدن به دیمر را دارند که بتوانند در ابتدای امر، فعال شوند. در مرحله بعدی نیز فقط همین دیمرهای فعال شده به سایر منومرها حمله می کنند و طول زنجیر خود را بسرعت افزایش می دهند. این پدیده در حالی اتفاق می افتد که در محیط واکنش، هنوز بسیاری از منومرهای عمل نکرده وجود دارند. اکثر پلیمرها با این روش تولید می شوند. منومرهای فعال مشابه مواد جوانه زا (که مکان جوانه زنی مناسب در فلزات در هنگام تبدیل از مذاب به جامد هستند)، می باشند.

واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای

در پلیمریزاسیون مرحله ای، هر دو منومری که دارای دو عامل فعال مختلف در دو سر خود باشند، قابلیت وارد شدن در واکنش را دارند.

منومرها بسرعت در مراحل اولیه واکنش از بین می روند و غلظت آنها بسرعت به صفر می رسد. وزن مولکولی زنجیره های پلیمری نیز همگی با هم و به آهستگی در طول زمان افزایش می یابد.

واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای

سرعت واکنش، آهسته و کند است. طولانی کردن زمان واکنش سبب افزایش وزن مولکولی می شود، لذا برای رسیدن به وزن مولکولی بسیار بالا نیاز به زمان طولانی است. برای بدست آوردن زنجیره هایی با درجه تبدیل بالا باید واکنش را تا بیش از ۹۰٪ ادامه داد.

در کلیه مراحل واکنش، انواع ذرات مولکولی، اعم از دیمرها تا پلیمرهای با درجه پلیمریزاسیون بالا با توزیع قابل محاسبه ای وجود دارند. واکنش مرحله ای به تولید محصولات ترموپلاستیک و ترموست منجر می شود.

واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای

در واکنش های مرحله ای، مولکول هایی با ساختار متفاوت، از مولکول های خطی ساده بدون شاخه تا شبکه های حجیم با اتصالات عرضی زیاد، بدست می آیند. ساختار نهایی به تعداد گروه های عاملی منومر مادر بستگی دارد. هر چه نسبت این تعداد بیشتر از ۲ باشد، انشعابات گسترده تر خواهد شد تا شبکه ای با اتصالات عرضی زیاد حاصل شود.

در پلیمریزاسیون مرحله ای، دو منومر با هم واکنش می کنند که این واکنش اکثراً به تولید یک دیمر و یک مولکول کوچک (محصول جانبی) اضافی منجر می شود. اکثر واکنش های پلیمریزاسیون مرحله ای را به دلیل این که محصول جانبی آن مولکول کوچک آب است، پلیمریزاسیون تراکمی نیز می نامند.

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه فلوری

واکنش های پلیمریزاسیون زنجیره ای

در پلیمریزاسیون های زنجیره ای وجود یک مرکز فعال برای شروع واکنش لازم و ضروری می باشد. به همین دلیل در این نوع واکنش ها حضور شروع کننده (آغازگر) عمدتاً ضروری است. نوع شروع کننده خصوصیات مرکز فعال را تعیین می کند. این مرکز فعال می تواند کاتیون، آنیون و ... باشد.

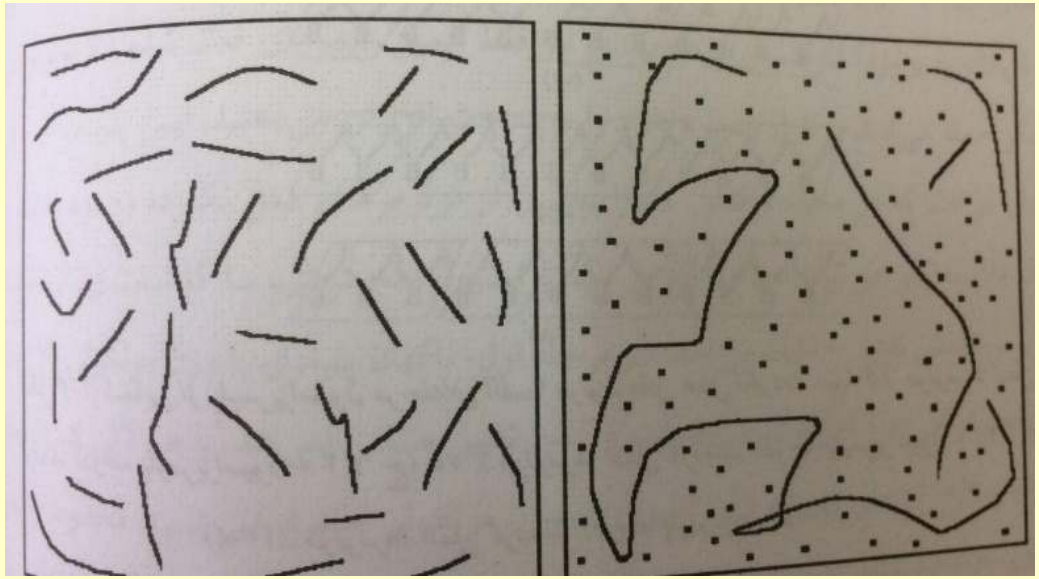
در واکنش زنجیره ای، غلظت منومر بطور یکنواخت در طول واکنش کاهش می یابد. در مرحله اول، پلیمری با وزن مولکولی بالا بسرعت بوجود می آید که این وزن مولکولی با پیشرفت واکنش تغییر چندانی نمی کند. با طولانی کردن زمان واکنش، بازده افزایش می یابد، ولی تغییری در وزن مولکولی حاصل نمی شود. مخلوط واکنش حاوی منومرها، پلیمر با وزن مولکولی بالا و غلظت کمی از زنجیره های در حال رشد است.

واکنش های پلیمریزاسیون زنجیره ای

در این نوع واکنش پلیمریزاسیون، سرعت واکنش بسیار زیاد است و از ابتدای واکنش، زنجیره هایی با درجه تبدیل بالا بدست می آیند.

واکنش های زنجیره ای تنها پلیمرهای خطی یا مولکول هایی با انشعابات کم را تولید می کنند و عموماً منجر به تولید محصولات ترموپلاستیک می شوند.

واکنش های پلیمریزاسیون از دیدگاه فلوری



پلیمریزاسیون زنجیره ای پلیمریزاسیون مرحله ای

مقایسه پلیمریزاسیون مرحله ای و زنجیره ای

پلیمریزاسیون های زنجیره ای	پلیمریزاسیون های مرحله ای
فقط منومرهایی وارد واکنش می شوند که دارای مراکز فعال (مانند رادیکال آزاد و یا یون) باشند.	هر دو منومری که دارای دو عامل فعال مختلف در دو سر خود باشند قابلیت وارد شدن در واکنش را دارند.
غلظت منومر بطور یکنواخت در طول واکنش کاهش می یابد.	منومرها بسرعت در مراحل اولیه واکنش از بین می روند.
پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا بسرعت به وجود می آیند.	وزن مولکولی زنجیره های پلیمری همگی با هم به آهستگی در طول زمان افزایش می یابد.
سرعت واکنش بسیار زیاد می باشد.	سرعت واکنش آهسته و کند است.
از ابتدای واکنش، زنجیره هایی با درجه تبدیل بالا بدست می آیند.	برای بدست آوردن زنجیره هایی با درجه تبدیل بالا باید واکنش را تا بیش از ۹۰٪ ادامه داد.
واکنش فقط در یک مرحله صورت می پذیرد.	واکنش در چند مرحله، شروع و انتشار یافته و خاتمه می پذیرد.
عموماً منجر به تولید محصولات ترموپلاستیک می شوند.	منجر به تولید محصولات ترموپلاستیک و ترموست می شوند.

اتصال عرضی و شبکه ای شدن در پلیمریزاسیون

پیوندهای کووالانسی بوجود آمده بین زنجیره های مولکولی به اتصالات عرضی معروف هستند. این پیوندها بر خواص شیمیایی و مکانیکی مواد موثر بوده و پلیمر نهایی را شبکه ای می کنند. همچنین اتصالات عرضی مذکور بر رفتار حرارتی پلیمر تاثیرگذار است.

پلیمرهای فاقد اتصال عرضی عموماً در دماهای بالا، ذوب و جاری می شوند که همان ترموپلاستیک ها هستند. این مواد در دمای بسیار بالاتر از دمای ذوب به صورت غیرقابل برگشت تجزیه می شوند. اما نوع دارای اتصال عرضی (ترموست ها) به دلیل محدودیت در حرکت مولکولی ذوب نمی شوند.

اتصال عرضی و شبکه ای شدن در پلیمریزاسیون

انحلال دو گروه پلیمر ترموست و ترموپلاست نیز متفاوت است. پلیمرهای فاقد اتصالات عرضی عموماً در حلالی مناسب حل می شوند، اما پلیمرهای دارای این اتصالات در حلال نمی شوند بلکه پلیمرهای مشبک با توجه به دانسیته اتصالات عرضی مقدار قابل توجهی حلال را مصرف کرده و نرم و متورم می شوند.

تورم ناشی از حضور حلال در مواد دارای اتصالات عرضی نسبتاً کم، برگشت پذیر است. به عبارتی، در شرایط مناسب، حلال وارد شده به ساختار از آن خارج می شود و پلیمر به وضعیت اولیه خود باز می گردد.

اتصال عرضی و شبکه ای شدن در پلیمریزاسیون

خواص مکانیکی پلیمرها نیز به اتصالات عرضی آنها وابسته است. ترکیبات فاقد این اتصالات یا با تعداد اتصال کم، در دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای، نرم و انعطاف پذیر بوده، ولی در دمای پایین تر از دمای مذکور، ترد هستند. برای مواد با اتصالات عرضی زیاد، پلیمر بسیار شکننده بوده و برخلاف ترموپلاستیک ها این شکنندگی با حرارت دیدن تغییر نمی کند.

پلیمرهای با اتصالات عرضی زیاد، شبکه های متراکم و سه بعدی از پیوندهای کووالانسی داشته و به علت تحرک کم مولکول ها، تحمل آنها در برابر تنش بسیار کم است و در اثر اعمال نیروی مشخص با حداقل تغییرشکل تخریب می شوند. این حالت شکنندگی در حالت اعمال حرارت نیز مشاهده می شود و برای آنها برخلاف پلیمرهای خطی شکننده، دمایی که تحرک مولکولی به صورت ناگهانی زیاد شود، وجود ندارد.

اتصال عرضی و شبکه ای شدن در پلیمریزاسیون

فرآیند شبکه ای شدن در پلیمرها در دو مرحله، در هنگام پلیمریزاسیون و یا به صورت مرحله ای جداگانه و پس از تشکیل زنجیرهای مولکولی صورت می پذیرد. این دو حالت به شرح زیر هستند:

۱- در مواردی در فرآیند پلیمریزاسیون مرحله ای برای تولید پلیمر، اتصالات عرضی در حین پلیمریزاسیون بین زنجیره ها تشکیل شده و پلیمر تولیدی دارای ساختار شبکه ای خواهد بود.

۲- در مواردی پلیمر ترموست داشته که در حین انجام فرآیند برای تولید قطعه توسط آن در اثر حرارت دهی بین زنجیره های آن اتصال عرضی برقرار شده و لذا ساختار شبکه ای در پلیمر ایجاد می شود. به عبارت دیگر در این حالت، اتصالات عرضی پس از پلیمریزاسیون ایجاد می شوند.

در حالت ۱ لازم است منومر دارای بیش از دو عامل باشد و در حالت ۲ برای بهینه کردن خواص فرآیند، ایجاد اتصالات عرضی انجام می شود که نام این فرآیند، پخت است.