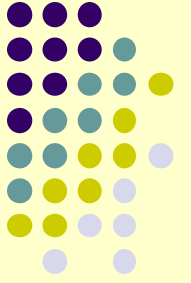


رسالة محمد

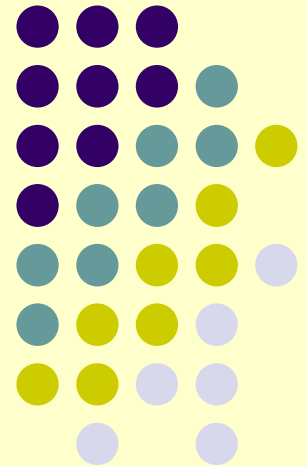




پلیمرها

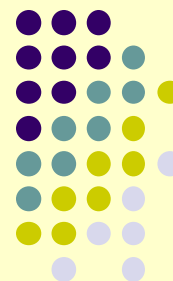
جلسه پنجم (روش های پلیمریزاسیون)

دکتر رضا اسلامی فارسانی



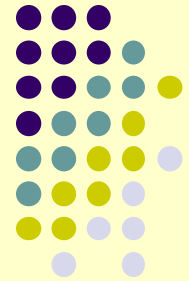


روش های پلیمریزاسیون



روش های پلیمریزاسیون براساس نوع محیط واکنش به ۷ دسته اصلی تقسیم می شوند. برای تولید انواع مواد پلیمری، فرآیندهای (واکنش های) پلیمریزاسیون (شامل دو نوع زنجیره ای و مرحله ای)، در قالب یکی از ۷ روش مذکور و یا تلفیقی از دو یا چند روش انجام می شوند.

- ۱- توده ای (*Bulk*)
- ۲- محلولی (*Solution*)
- ۳- تعلیقی (*Suspension*)
- ۴- امولسیون (*Emulsion*)
- ۵- رسوبی (*Precipitation*)
- ۶- پراکنشی (*Dispersion*)
- ۷- بین سطحی (*Interfacial*)



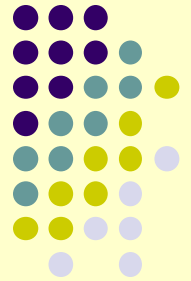
پلیمریزاسیون توده ای (جرمی)

پلیمریزاسیون توده ای یک منومر خالص ساده ترین فرآیند از این نوع است. این پلیمریزاسیون اغلب از طریق **گرمایی** به روش شروع خود به خود و یا با افزودن **شروع کننده (آغازگر)** آغاز می شود. در حالت کلی در این گونه سیستم ها، خوراک ورودی به راکتور شامل نمونه خالص و شروع کننده می باشد. در این روش به منومر رقیق نشده کاتالیزور می افزایند و این مخلوط تمام دوره پلیمریزاسیون را طی می کند.

در برخی مواقع، افزودنی های بسیار محدودی مانند عوامل انتقال (که جهت کنترل وزن مولکولی بکار می روند) و کاتالیزور نیز به راکتور اضافه می شوند. در نتیجه **پلیمریزاسیون های توده ای دارای دو مزیت نسبت به پلیمریزاسیون های دیگر می باشند.** اول این که مواد افزودنی مانند حلال، امولسیفایر و عوامل تعلیق در این گونه سیستم ها مصرف ندارند. نکته دوم این است که به علت عدم مصرف مواد افزودنی فوق الذکر، ناخالصی در این سیستم ها ناچیز بوده و همچنین به دستگاه های تخلیص کننده خاص احتیاجی نیست.



پلیمریزاسیون توده ای (جرمی)

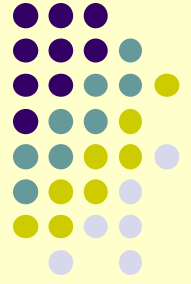


پلیمریزاسیون های توده ای بیشتر در مورد واکنش های **مرحله ای** کاربرد دارند، اما برای زنجیره ای نیز استفاده می شود که البته مشکلاتی نیز دارد. به دلیل **گرمازا بودن واکنش های زنجیره ای، افزایش ویسکوزیته و ممانعت از خروج گرما،** گرمایی بیش از حد در برخی قسمت های محلول ایجاد شده و سبب ذغال شدن و تخریب آن می شود. لذا این روش در بسیاری موارد برای تهیه آزمایشگاهی برخی پلیمرها استفاده شده و **کاربرد صنعتی آن محدود است.**

در مجموع به علت ویسکوزیته بالا، **پدیده ژل شدن** روی داده و اختلاط و پمپ کردن مخلوط مشکل شده و در نتیجه دست یابی به درجات تبدیل بالا به روش پلیمریزاسیون توده ای مشکل است. پلی اتیلن، پلی استایرن و پلی متیل متاکریلات، نمونه هایی از پلیمرهای تولیدی به این روش هستند.



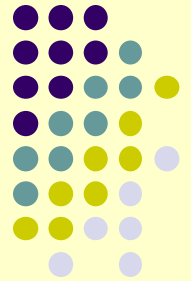
پلیمریزاسیون توده ای (جرمی)



پلیمریزاسیون توده ای می تواند به صورت **تک فازی** (همگن) و **یا چندفازی** (ناهمگن) انجام پذیرند. این نکته وابسته به حلالیت منومر و پلیمر در یکدیگر است. به عنوان مثال منومرهای متیل متاکریلات، استایرن و وینیل استات در پلیمرهایشان قابل حل می باشند که این امر منجر به تشکیل یک محیط تک فازی می گردد. در نقطه مقابل آکریلونیتریل و وینیل کلراید نمونه هایی از محیط های پلیمریزاسیون چندفازی می باشند.

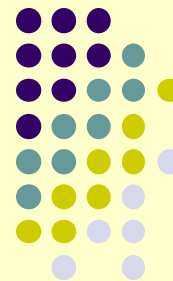


پلیمریزاسیون محلولی



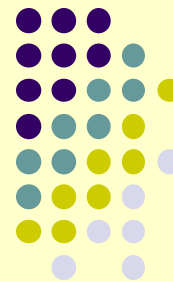
در این روش، **منومر** و **پلیمر** هر دو در **یک حلال**، محلول بوده و به علت وجود محیط حلالی، ویسکوزیته مخلوط نسبت به پلیمریزاسیون توده ای کمتر است که در نتیجه نه تنها اختلاط بهتر انجام گرفته و کارآیی شروع کننده افزایش می یابد، بلکه مسائلی مانند **انتقال حرارت کم** و بوجود آمدن **پدیده ژل** در این سیستم ها ناچیز است. به همین دلیل می توان در این گونه سیستم ها به مقادیر **تبدیل بالاتری** رسید.

در روش پلیمریزاسیون محلولی، عاری کردن محصول از ذرات بسیار ریز حلال در خاتمه عمل، با مشکل همراه است. از طرفی انتخاب حلال کاملاً بی اثر، به آسانی امکان پذیر نیست، بدین معنا که همواره انتقال زنجیر به حلال و محدود شدن وزن مولکولی محصول خواهد داشت. این نکته، دارای اهمیت زیادی بوده و دلیل کاربرد کم روش محلولی در تولید پلیمرهای مهم اقتصادی است. همچنین دمای پلیمریزاسیون به نقطه جوش حلال محدود می شود و این امر سرعت واکنش را محدود کرده که در بسیاری از موارد این مسئله منجر به طولانی شدن زمان انجام کامل واکنش می گردد. در مجموع مشکل اساسی در این روش، جداسازی و بازیابی حلال از محلول است.



در روش پلیمریزاسیون محلولی نیز دو حالت **تک فازی** و **چند فازی** وجود دارد. اگر چه پلیمریزاسیون های محلولی ابتدا به صورت تک فازی آغاز می شوند، ولیکن در سیستم های چند فازی، پلیمر در منومر خود (یا در محلول منومر - حلال) نامحلول شده و به سرعت با رسوب پلیمر، فاز دوم شروع می شود. به همین دلیل برخی اوقات سیستم های پلیمریزاسیون محلولی چند فازی را سیستم های پلیمریزاسیون ته نشینی و یا رسوبی نیز می نامند.

در روش پلیمریزاسیون محلولی، **سینتیک کلی** واکنش به صورت مجموع سینتیک واکنش های موجود در هر دو فاز غنی از منومر و فاز غنی از پلیمر در نظر گرفته می شود که البته معمولاً در فاز غنی از پلیمر (که بوسیله منومر متورم می شود)، قدرت نفوذ مولکول ها در یکدیگر کنترل کننده واکنش است.

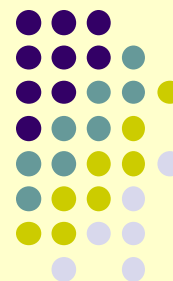


این روش، بسیار شبیه به پلیمریزاسیون محلولی است، با این تفاوت که منومر بجای حل شدن در یک مایع بی اثر (مانند آب) بصورت معلق در آن در می آید. **انتقال حرارت و کاهش ویسکوزیته** همانند پلیمریزاسیون محلولی است، همچنین هم زدن مکانیکی و حضور عوامل معلق کننده برای معلق نگاه داشتن منومر نیز ضروری می باشد. این روش، **روشی مؤثر است زیرا تعداد زیادی از قطرات ریز با این روش پلیمریزه می شوند.**

در پلیمریزاسیون تعلیقی، از یک یا چند منومر غیرقابل حل در آب و شروع کننده قابل حل در منومر و مقدار کمی پایدار کننده استفاده می شود که با همزن در یک فاز آبی پیوسته پراکنده می شوند. در پلیمریزاسیون تعلیقی، منومر، بجای حل شدن، در یک مایع بی اثر (معمولاً آب) پلیمریزه می شود.

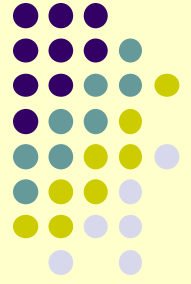


پلیمریزاسیون تعلیقی



در ابتدای واکنش، قطرات منومر حاوی شروع کننده معمولاً در فاز پیوسته (آب) پخش می شوند و در طول واکنش قطرات به ذرات چسبنده و ویسکوزی حاوی منومر - پلیمر تبدیل شده و نهایتاً ذرات پلیمری سخت و کروی با ابعاد ۵۰ تا ۱۰۰۰ میکرون بدست می آیند.

هنگامی که منومر بخوبی در آب معلق می شود، واکنش شروع در فاز آبی و با استفاده از شروع کننده هایی که در آب حل می شوند، رخ می دهد و سپس، در قطره های منومر معلق، یک واکنش پلیمریزاسیون توده ای روی می دهد. شروع کننده مورد استفاده باید در قطره های منومر حل شود. عوامل معلق کننده مانند ژلاتین، متیل سلولوز و سایر پلیمرهای انحلال پذیر در آب، به منظور حفظ منومر در حالت تعلیق بکار می روند. به عنوان مثال آکریلونیتریل که تا حدود ۰.۸٪ در آب حل می شود، بوسیله پتاسیم پرسولفات پلیمریزه می شود. واکنش شروع در محلول رخ می دهد، اما پلیمر جامد به سرعت جدا می شود و به نظر می رسد که پلیمریزاسیون در فاز جامد ادامه یابد که اصطلاحاً آن را پلیمریزاسیون دوغابی می نامند.

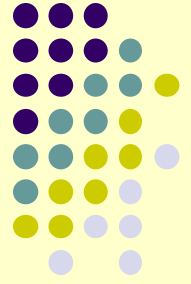


مهمترین مشکل در این گونه پلیمریزاسیون ها، **چسبندگی ذرات به یکدیگر** است. جهت جلوگیری از چسبندگی ذرات منومر- پلیمر، از **عوامل پایدارکننده سطحی** و **هم زدن** و اختلاط مناسب استفاده می شود. بدین دلیل که اکثر پلیمرها نسبت به منومرهای خود دارای دانسیته بیشتری می باشند، اختلاط باید بگونه ای انتخاب شود که در ابتدای واکنش، منومرها را از سطح فاز پیوسته به داخل کشیده و توسط اختلاط در فاز آبی پراکنده گرداند و در پایان واکنش، نیز از رسوب و ته نشینی ذرات جامد پلیمری ممانعت کرده و توسط اختلاط آنها را نیز بطور یکنواخت در داخل فاز پیوسته پراکنده سازد. در روش تعلیقی، معمولاً **محصول** به صورت **دانه های ریزی** است که پس از پایان واکنش این دانه های پلیمری توسط **سانتریفوژ** جدا و خشک می شوند.

در مواردی در پلیمریزاسیون توده ای به علت عدم دست یابی به درصد تبدیل ۵۰٪ از روش پلیمریزاسیون تعلیقی به عنوان مرحله دوم این سیستم استفاده می شود. روش تعلیقی از نظر **تبادل حرارت** در راکتور نسبت به روش توده ای و از نظر **نداشتن مسائل بازیابی** حلال نسبت به روش پلیمریزاسیون محلولی برتری دارد.

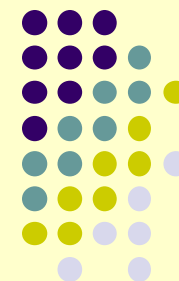


پلیمریزاسیون امولسیون



در یک پلیمریزاسیون امولسیونی، **منومرها** به صورت **ذرات بسیار ریز** (فاز ناپیوسته) در یک **فاز پیوسته** سیال، توسط عوامل پایدارکننده سطحی (به صورت معلق) پلیمریزه می شوند. فاز پیوسته عموماً آب بوده و ذرات معلق کلوئیدی در اندازه ای بسیار کمتر از **یک میکرون** می باشند (اندازه معمول ذرات بین ۱۵ نانومتر تا یک میکرون می باشد).

کوچکی اندازه ذرات، کنترل دمای ساده و رسیدن به وزن مولکولی بالا از مزایای روش امولسیونی است. در این روش، محصول دوغابی بدست آمده، منعقد و یا لخته شده و سپس ذرات پلیمر توسط فیلتر، جدا و خشک می شوند.

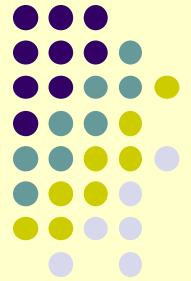


در روش رسوبی، واکنش در یک سیستم همگن که تمام اجزای آن نظیر منومر و شروع کننده در حلال حل شده اند، آغاز می شود، ولی به محض تشکیل پلیمر، حلال واکنش برای پلیمر به یک ضد حلال تبدیل شده و باعث رسوب زنجیره های پلیمری می شود. لذا روش مذکور، روشی غیرهمگن است. این روش تا حدی مشابه روش تعلیقی است که هر ذره به عنوان راکتور عمل کرده و می تواند واکنش پلیمریزاسیون را درون خود انجام دهد. *PVC* و پلی اکریلونیتریل به روش رسوبی تولید می شوند.

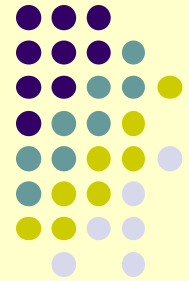
کنترل گرمای تولید شده در حین واکنش و کنترل مورفولوژی ذرات پلیمری از مزایای روش است. سایر مزایای آن مشابه روش تعلیقی است. البته در روش تعلیقی، قطرات منومر مستقیماً به پلیمر تبدیل شده، اما در روش رسوبی نظیر روش امولسیون، دو مرحله هسته گذاری و رشد داریم.



پلیمریزاسیون پراکنشی



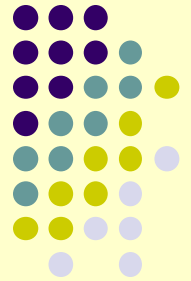
در روش پراکنشی، منومر در یک فاز آلی (حلال) حل می شود، ولی زنجیره های پلیمری تشکیل شده در حلال نامحلول هستند و به صورت ذرات معلق پایدار (کلوخه) در می آیند. با جذب پایدارکننده های پلیمری یا مولکول های پراکنده کننده بر روی سطح ذرات معلق، کلوخه ها پایدار می شوند. این فرآیند شبیه روش رسوبی است، با این تفاوت که در آن از رسوب ذرات چلوگیری شده و اندازه ذرات قابل کنترل است. در روش پراکنشی، سیستم، دوغابی شکل باقی می ماند و با افزایش درجه تبدیل، مقدار حجمی فاز پراکنده شده افزایش می یابد.



پلیمریزاسیون بین سطحی

در این روش، منومرهایی که در ساخت پلیمر محصول شرکت دارند، در دو محلول، که در یکدیگر نامحلول می باشند، حل شده و در سطوح فیما بین، واکنش پلیمریزاسیون صورت می پذیرد. محصول حاصل از این روش با خارج کردن پیوسته سطح مشترک بدست می آید. این روش، بسیار شبیه پلیمریزاسیون های محلولی بوده و به همین علت نیز در بسیاری مواقع در گروه پلیمریزاسیون های محلولی طبقه بندی می شود.

در تهیه آزمایشگاهی نوعی نایلون (نایلون ۶۶) این عمل با پلیمریزاسیون در سطح مشترک انجام می گیرد. هگزامتیلن دی آمین در آب و آدیپیل کلراید در حلال کلردار (مانند تتراکلرومتان) حل می شوند. دو مایع به یک ظرف منتقل شده و دو لایه غیرقابل امتزاج تشکیل می شود. البته در سطح مشترک، امتزاج کمی وجود داشته و نایلون ۶۶ با وزن مولکولی مناسب تولید می شود.



انتهای واکنش	شروع واکنش	محیط	انواع روش های پلیمریزاسیون
تک فاز (منومر باقیمانده + پلیمر)	تک فاز (منومر + شروع کننده)	توده ای	همگن
تک فاز (منومر باقیمانده + پلیمر + حلال)	تک فاز (منومر + شروع کننده + حلال)	محلولی	
دو فاز فاز پیوسته (حلال) فاز پراکنده (پلیمر)	تک فاز (منومر + شروع کننده + حلال)	رسوبی	نیمه همگن
دو فاز فاز پیوسته (حلال) فاز پراکنده (پلیمر + پایدار کننده)	تک فاز (منومر + شروع کننده + حلال + پایدار کننده)	پراکنشی	
دو فاز فاز پیوسته (آب) فاز پراکنده (پلیمر + عامل فعال سطحی)	دو فاز فاز پیوسته (آب + شروع کننده + عامل فعال سطحی) فاز پراکنده (منومر)	امولسیون	غیر همگن
دو فاز فاز پیوسته (آب) فاز پراکنده (پلیمر + عامل فعال سطحی)	دو فاز فاز پیوسته (آب + عامل فعال سطحی) فاز پراکنده (منومر + شروع کننده)	تعلیقی	