



سنتز پلیمرها

(کارشناسی ارشد شیمی آلی)

دکتر قاسم رضائزادبردجی دکتر خدیجه دیده بان افشرد

امروزه کتاب‌خوانی و علم‌آموزی، نه تنها یک وظیفه‌ی ملی، که یک واجب دینی است.

مقام معظم رهبری

در عصر حاضر یکی از شاخصه‌های ارزیابی رشد، توسعه و پیشرفت فرهنگی هر کشوری میزان تولید کتاب، مطالعه و کتاب‌خوانی مردم آن مرز و بوم است. ایران اسلامی نیز از دیرباز تاکنون با داشتن تمدنی چندهزارساله و مراکز متعدد علمی، فرهنگی، کتابخانه‌های معتبر، علما و دانشمندان بزرگ با آثار ارزشمند تاریخی، سرآمد دولت‌ها و ملت‌های دیگر بوده و در عرصه‌ی فرهنگ و تمدن جهانی به‌سان خورشیدی تابناک همچنان می‌درخشد و با فرزندان نیک‌نهاد خویش هنرنمایی می‌کند. چه کسی است که در دنیا با دانشمندان فرزانه و نام‌آور ایرانی همچون ابوعلی سینا، ابوریحان بیرونی، فارابی، خوارزمی و ... همچنین شاعران برجسته‌ای نظیر فردوسی، سعدی، مولوی، حافظ و ... آشنا نباشد و در مقابل عظمت آنها سر تعظیم فرود نیاورد. تمامی این افتخارات ارزشمند، برگرفته از میزان عشق و علاقه فراوان ملت ما به فراگیری علم و دانش از طریق خواندن و مطالعه منابع و کتاب‌های گوناگون است. به شکرانه‌ی الهی، تاریخ و گذشته ما، همیشه درخشان و پربار است. ولی اکنون در این زمینه در چه جایگاهی قرار داریم؟ آمار و ارقام ارائه‌شده از سوی مجامع و سازمان‌های فرهنگی در مورد سرانه‌ی مطالعه‌ی هر ایرانی، برایمان چندان امیدوارکننده نمی‌باشد و رهبر معظم انقلاب اسلامی نیز از این وضعیت بارها اظهار گله و ناخشنودی نموده‌اند.

کتاب، دروازه‌ای به سوی گستره‌ی دانش و معرفت است و کتاب خوب، یکی از بهترین ابزارهای کمال بشری است. همه‌ی دستاوردهای بشر در سراسر عمر جهان تا آنجا که قابل کتابت بوده است، در میان دست‌نوشته‌هایی است که انسان‌ها پدید آورده و می‌آورند. در این مجموعه‌ی بی‌نظیر، تعالیم الهی، درس‌های پیامبران به بشر، و همچنین علوم مختلفی است که سعادت بشر بدون آگاهی از آنها امکان‌پذیر نیست. کسی که با دنیای زیبا و زندگی‌بخش کتاب ارتباط ندارد بی‌شک از مهم‌ترین دستاوردهای انسانی و نیز از بیشترین معارف الهی و بشری محروم است. با این دیدگاه، به‌روشنی می‌توان ارزش و مفهوم رمزی عمیق در این حقیقت تاریخی را دریافت که اولین خطاب خداوند متعال به پیامبر گرامی اسلام(ص) این است که «بخوان!» و در اولین

سوره‌ای که بر آن فرستاده‌ی عظیم‌الشان خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «اقْرَأْ وَ رَبُّكَ الْأَكْرَمُ. الَّذِي عَلَّمَ بِالْقَلَمِ» در اهمیت عنصر کتاب برای تکامل جامعه‌ی انسانی، همین بس که تمامی ادیان آسمانی و رجال بزرگ تاریخ بشری، از طریق کتاب جاودانه مانده‌اند.

دانشگاه پیام‌نور با گستره‌ی جغرافیایی ایران‌شمول خود با هدف آموزش برای همه، همه‌جا و همه‌وقت، به‌عنوان دانشگاهی کتاب‌محور در نظام آموزش عالی کشورمان، افتخار دارد جایگاه اندیشه‌سازی و خردورزی بخش عظیمی از جوانان جوای علم این مرز و بوم باشد. تلاش فراوانی در ایام طولانی فعالیت این دانشگاه انجام پذیرفته تا با بهره‌گیری از تجربه‌های گرانقدر استادان و صاحب‌نظران برجسته کشورمان، کتاب‌ها و منابع آموزشی درسی شاخص و خودآموز تولید شود. در آینده هم، این مهم با هدف ارتقای سطح علمی، روزآمدی و توجه بیشتر به نیازهای مخاطبان دانشگاه پیام‌نور با جدیت ادامه خواهد داشت. به‌طور قطع استفاده از نظرات استادان، صاحب‌نظران و دانشجویان محترم، ما را در انجام این وظیفه‌ی مهم و خطیر یاری‌رسان خواهد بود. پیشاپیش از تمامی عزیزانی که با نقد، تصحیح و پیشنهادهای خود ما را در انجام این وظیفه‌ی خطیر یاری می‌رسانند، سپاسگزاری می‌نماییم. لازم است از تمامی اندیشمندانی که تاکنون دانشگاه پیام‌نور را منزلگاه اندیشه‌سازی خود دانسته و ما را در تولید کتاب و محتوای آموزشی درسی یاری نموده‌اند، صمیمانه قدردانی گردد. موفقیت و بهروزی تمامی دانشجویان و دانش‌پژوهان عزیز آرزوی همیشگی ما است.

دانشگاه پیام‌نور

فهرست مطالب

پیشگفتار	یازده
فصل اول. مقدمه‌ای بر پلیمرها (تعاریف کلی و ساختار)	۱
هدف کلی	۱
هدف‌های یادگیری	۱
مقدمه	۲
۱-۱ اصطلاحات رایج در پلیمر	۳
۱-۱-۱ مونومرها	۳
۱-۱-۲ اولیگومرها	۵
۱-۱-۳ پلیمرها	۵
۲-۱ ساختار شیمیایی و نام‌گذاری درشت مولکول‌ها	۹
۳-۱ نظم در پلیمرها	۱۷
۱-۳-۱ پلیمرهای حل شده	۱۸
۲-۳-۱ درشت مولکول‌ها در حالت مذاب	۲۹
۳-۳-۱ درشت مولکول‌ها در حالت جامد	۳۳
۴-۳-۱ پلیمرهای کریستالی مایع (LCP)	۴۴
خودآزمایی تشریحی فصل اول	۴۹
فصل دوم: پلیمریزاسیون‌های حاوی پیوند دوگانه کربن-کربن (پلیمریزاسیون رشد زنجیری)	۵۷
هدف کلی	۵۷
هدف‌های یادگیری	۵۷
مقدمه: سنتز درشت مولکول‌ها از طریق پلیمرشدن رشد زنجیر	۵۸
۱-۲ هومو (جور) پلیمریزاسیون رادیکالی	۵۹
۱-۲-۱ پلیمرشدن با ترکیبات پراکسو به‌عنوان آغازگر	۶۹
۱-۲-۲ پلیمریزاسیون با ترکیبات آزو به‌عنوان آغازگر	۷۲
۱-۲-۳ پلیمریزاسیون با استفاده از سیستم‌های آغازگر اکسایش-کاهش	۷۴

۷۶	۴-۱-۲ پلیمریزاسیون با استفاده از ترکیبات ناپایدار نوری به عنوان آغازگر
۷۷	۵-۱-۲ پلیمریزاسیون کمپلکس های میزبان - مهمان سیکلودکسترین در آب
۷۹	۶-۱-۲ پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده
۸۵	۲-۲ هوموپلیمریزاسیون (جوربسیارش) یونی
۸۷	۱-۲-۲ پلیمریزاسیون یونی مونومرهای دارای پیوندهای $C=C$
۹۶	۲-۲-۲ پلیمرشدن یونی از طریق پیوندهای $C=O$
۹۸	۳-۲ پلیمریزاسیون کاتالیز شده با فلزات
۹۹	۱-۳-۲ پلیمرشدن با کاتالیزورهای زیگلر - ناتا
۱۰۴	۲-۳-۲ پلیمرشدن با کاتالیزورهای متالوسن
۱۰۶	خودآزمایی تشریحی فصل دوم

۱۱۵	فصل سوم: پلیمریزاسیون حلقه گشا (مفاهیم پایه و پلیمریزاسیون اترهای حلقوی)
۱۱۵	هدف کلی
۱۱۵	هدف های یادگیری
۱۱۶	مقدمه: پلیمریزاسیون حلقه گشا
۱۱۶	۱-۳ ویژگی های کلی
۱۱۶	۱-۱-۳ قابلیت پلیمریزه شدن
۱۱۹	۲-۱-۳ سینتیک و مکانیزم پلیمریزاسیون
۱۲۱	۲-۳ اترهای حلقوی
۱۲۲	۳-۳ پلیمریزاسیون آنیونی اپوکسیدها
۱۲۲	۱-۳-۳ ویژگی های واکنش
۱۲۶	۲-۳-۳ واکنش های انتقال
۱۳۱	۴-۳ پلیمریزاسیون کاتیونی
۱۳۱	۱-۴-۳ مرحله انتشار
۱۳۳	۲-۴-۳ مرحله آغاز
۱۳۵	۳-۴-۳ فرایندهای انتقال و پایان
۱۴۱	۴-۴-۳ استال های حلقوی
۱۴۴	۵-۳ سینتیک پلیمریزاسیون حلقه گشای برگشت پذیر
۱۴۴	۱-۵-۳ سرعت پلیمریزاسیون
۱۴۷	۶-۳ مقادیر پارامترهای سینتیکی
۱۴۸	۱-۶-۳ درجه پلیمریزاسیون
۱۴۹	۷-۳ شاخص های انرژی
۱۴۹	۱-۷-۳ اثر دما بر سرعت و درجه پلیمریزاسیون
۱۵۲	۲-۷-۳ ترمودینامیک پلیمریزاسیون
۱۵۳	۸-۳ کاربردهای تجاری
۱۵۴	خودآزمایی تشریحی فصل سوم

فصل چهارم: پلیمریزاسیون حلقه‌گشا (پلیمریزاسیون لاکتام‌ها، کربوکسی- α -آمینواسید انیدریدها، لاکتون‌ها و هتروسیکل‌های نیتروژن‌دار)

۱۵۷

هدف کلی

۱۵۷

هدف‌های یادگیری

۱۵۷

مقدمه

۱۵۷

۱-۴ لاکتام‌ها

۱۵۹

۱-۱-۴ پلیمریزاسیون کاتیونی

۱۵۹

۲-۱-۴ پلیمریزاسیون هیدرولیتیکی

۱۶۲

۳-۱-۴ پلیمریزاسیون آنیونی

۱۶۳

۴-۱-۴ افزایش N-آسیل لاکتام

۱۶۵

۵-۱-۴ واکنش پذیری

۱۶۸

۲-۴ کربوکسی- α -آمینواسید انیدریدها

۱۶۹

۱-۲-۴ پلیمریزاسیون به‌وسیله بازها

۱۶۹

۲-۲-۴ پلیمریزاسیون با استفاده از کمپلکس‌های فلزات واسطه

۱۷۱

۳-۴ لاکتون‌ها

۱۷۳

۱-۳-۴ پلیمریزاسیون آنیونی

۱۷۳

۲-۳-۴ پلیمریزاسیون کاتیونی

۱۷۴

۳-۳-۴ پلیمریزاسیون آنزیمی

۱۷۵

۳-۳-۴ استرهای حلقوی دیگر

۱۷۶

۴-۴ هتروسیکل‌های نیتروژن دار

۱۷۷

۱-۴-۴ آمین‌های حلقوی

۱۷۷

۲-۴-۴ هتروسیکل‌های نیتروژن دار دیگر

۱۷۹

۵-۴ هتروسیکل‌های گوگرد دار

۱۸۰

۶-۴ سیکلوآلکن‌ها

۱۸۲

۷-۴ دیگر هتروسیکل‌های اکسیژن‌دار

۱۸۶

۸-۴ پلیمریزاسیون‌های حلقه‌گشای دیگر

۱۸۸

۹-۴ پلیمرهای معدنی و شبه معدنی

۱۸۹

۱-۹-۴ سیکلوسیلوکسان‌ها

۱۸۹

۲-۹-۴ سیکلوتری‌فسفازن‌ها

۱۹۱

۳-۹-۴ متالوسنوفان‌ها

۱۹۳

۴-۹-۴ استرهای حلقوی فسفردار

۱۹۴

۵-۹-۴ پلیمرهای نیتريد گوگرد و گوگرد

۱۹۵

خودآزمایی تشریحی فصل چهارم

۱۹۶

فصل پنجم: پلیمریزاسیون‌های کنوردیناسیونی

۱۹۹

هدف کلی

۱۹۹

هدف‌های یادگیری

۱۹۹

مقدمه

۱۹۹

۲۰۲	۱-۵ تاریخچه کاتالیزورهای فضاویژه
۲۰۳	۲-۵ اولین نسل کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۴	۳-۵ نسل دوم کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۴	۴-۵ نسل سوم کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۵	۵-۵ نسل چهارم کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۵	۶-۵ نسل پنجم کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۶	۷-۵ متالوسن ها به عنوان نسل ششم کاتالیزورهای زیگلر- ناتا
۲۰۷	۱-۷-۵ کاتالیزورهای متالوسن
۲۳۸	خودآزمایی تشریحی فصل پنجم
۲۴۳	فصل ششم: پلیمریزاسیون رشد مرحله ای (تراکمی)
۲۴۳	هدف کلی
۲۴۳	هدف های یادگیری
۲۴۴	مقدمه
۲۴۵	۱-۶ مکانیسم و سینتیک واکنش های پلیمریزاسیون رشد مرحله ای
۲۵۰	۲-۶ واکنش های تبادلی و تعادل تراکم
۲۵۱	۳-۶ واکنش های ثانویه در پلیمریزاسیون رشد مرحله ای
۲۵۱	۱-۳-۶ واکنش های تبادلی
۲۵۳	۲-۳-۶ واکنش های حلقوی شدن
۲۵۴	۳-۳-۶ نکات مهم در پلیمریزاسیون رشد مرحله ای
۲۵۴	۴-۶ پلی استرها
۲۵۵	۱-۴-۶ روش های تهیه پلی استرها
۲۵۶	۵-۶ پلی کربنات ها
۲۵۸	۶-۶ پلی استرهای آلکیدی
۲۵۹	۷-۶ پلی آمیدها
۲۶۱	۱-۷-۶ پلی آمیدهای حاصل از ω - آمینو کربوکسیلیک اسیدها
۲۶۱	۲-۷-۶ پلی آمیدهای حاصل از دی آمین ها و دی کربوکسیلیک اسیدها
۲۶۲	۳-۷-۶ پلی آمیدهای حاصل از دی آمین ها و مشتقات دی کربوکسیلیک اسید
۲۶۲	۸-۶ رزین های فنول - فرمالدهید
۲۶۴	۹-۶ رزین های اوره- فرمالدهید و ملامین- فرمالدهید
۲۶۵	۱۰-۶ پلی آلکیلن سولفیدها
۲۶۶	۱۱-۶ پلی آریلن اترها
۲۶۷	۱۲-۶ پلی فنیلن اترها
۲۶۸	۱۳-۶ پلی آریلن سولفیدها
۲۶۹	۱۴-۶ پلی آریلن اترسولفون ها
۲۷۰	۱۵-۶ پلی آریلن اترکتون ها
۲۷۱	۱۶-۶ پلیمرهای حاوی حلقه های هتروسیکل در زنجیره اصلی
۲۷۲	۱۷-۶ پلی ایمیدها
۲۷۳	۱۸-۶ پلی بنزایمیدازول ها

۲۷۳	۱۹-۶ پلی سیلوکسان‌ها
۲۷۵	خودآزمایی تشریحی فصل ششم
۲۸۳	فصل هفتم: کوپلیمریزاسیون و اصول مرتبط
۲۸۳	هدف کلی
۲۸۳	هدف‌های یادگیری
۲۸۳	مقدمه
۲۸۴	۱-۷ انواع کوپلیمر
۲۸۵	۲-۷ نسبت اجزای سازنده کوپلیمر
۲۸۸	۳-۷ محدوده کاربرد معادله کوپلیمریزاسیون
۲۸۹	۴-۷ انواع رفتار کوپلیمرها
۲۸۹	۱-۴-۷ کوپلیمریزاسیون ایده‌آل ($r_1 r_2 = 1$)
۲۹۰	۲-۴-۷ کوپلیمریزاسیون تناوبی ($r_1 r_2 = 0$)
۲۹۱	۳-۴-۷ کوپلیمریزاسیون دسته‌ای ($r_1 > 1$ و $r_2 > 1$)
۲۹۱	۵-۷ واکنش‌های کوپلیمریزاسیون
۲۹۱	۱-۵-۷ کوپلیمریزاسیون رادیکالی
۲۹۷	۲-۵-۷ کوپلیمریزاسیون یونی
۲۹۷	۳-۵-۷ کوپلیمریزاسیون کاتیونی
۳۰۱	۴-۵-۷ کوپلیمریزاسیون آنیونی
۳۰۲	۶-۷ کوپلیمریزاسیون مرحله‌ای
۳۰۳	خودآزمایی تشریحی فصل هفتم
۳۰۹	فصل هشتم: تجزیه پلیمرها و کاربرد آنها در شناسایی ساختار
۳۰۹	هدف کلی
۳۰۹	هدف‌های یادگیری
۳۱۰	مقدمه
۳۱۰	۱-۸ تغییرات خواص پلیمرها در طی زمان
۳۱۰	۱-۱-۸ تخریب شیمیایی
۳۱۱	۲-۱-۸ تخریب حرارتی و اکسایشی
۳۱۱	۳-۱-۸ تخریب فیزیکی و مکانیکی
۳۱۱	۴-۱-۸ تخریب با امواج فرا صوت
۳۱۱	۵-۱-۸ تخریب هیدرولیتیکی (تخریب آبکافتی)
۳۱۲	۶-۱-۸ تخریب زیستی
۳۱۲	۷-۱-۸ تخریب با تابش
۳۱۲	۲-۸ تخریب حرارتی پلی اتیلن
۳۱۴	۳-۸ تخریب پلی کربنات
۳۱۶	۴-۸ فنون متداول در تجزیه پلیمرها و کاربرد آنها در شناسایی ساختار
۳۱۷	۱-۴-۸ روش آنالیز گرما وزن سنجی TGA

۳۱۸	۲-۴-۸ روش گرما وزن سنجی تفاضلی DTG
۳۱۹	۳-۴-۸ روش آنالیز گرمایی تفاضلی DTA
۳۱۹	۴-۴-۸ تکنیک گرماسنجی روبشی تفاضلی DSC
۳۲۱	۵-۴-۸ روش آشکار سازی گاز آغاز شده EGD
۳۲۲	۶-۴-۸ تحلیل گر گاز تکامل یافته EGA
۳۲۲	۵-۸ فنون مبنی بر تجزیه حرارتی (گرما کافت)
۳۲۳	۶-۸ استفاده از تکنیک‌های هم‌زمان و جفت‌شده در شناسایی پلیمرها
۳۲۴	خودآزمایی تشریحی فصل هشتم
۳۲۹	فصل نهم: سؤالات تشریحی به همراه پاسخ
۳۲۹	مسائل فصل اول
۳۳۲	پاسخ مسائل فصل اول
۳۳۵	مسائل فصل دوم
۳۳۷	پاسخ مسائل فصل دوم
۳۴۵	مسائل فصل‌های سوم و چهارم
۳۴۷	پاسخ مسائل فصل‌های سوم و چهارم
۳۴۹	مسائل فصل پنجم
۳۵۰	پاسخ مسائل فصل پنجم
۳۵۲	مسائل فصل ششم
۳۵۴	پاسخ مسائل فصل ششم
۳۵۸	مسائل فصل هفتم
۳۵۹	پاسخ مسائل فصل هفتم
۳۶۳	ضمائم
۳۶۳	ضمیمه ۱. فهرست علائم اختصاری رایج در پلیمرها
۳۶۴	ضمیمه ۲. فهرست علائم اختصاری پلیمرهای صنعتی مهم
۳۶۶	ضمیمه ۳. واحدهای SI مرسوم و تبدیل‌ها
۳۶۹	کتابنامه

پیشگفتار

حمد و سپاس بیکران خداوند بزرگ و بی‌همتا، که به ما توفیق داد تا کتاب حاضر را به رشته تحریر در بیاوریم و در مسیر پر افتخار علمی میهن عزیزمان، گامی هر چند کوچک برداریم. تمام تلاش ما براین بوده است تا کتابی با کیفیت مطلوب تهیه شود، ولی در ابتدا لازم می‌دانیم که اعتراف خود را نسبت به کاستی‌ها و نواقص کتاب موجود اعلام کنیم و بنابراین صمیمانه و با کمال افتخار دست تمامی همکاران محترم، صاحب‌نظران و دانشجویان عزیز را جهت اصلاح نمودن ایرادهای کتاب می‌فشاریم.

با توجه به کاربردهای بسیار متنوع پلیمرها، حجم گسترده‌ای از تحقیقات علمی در سال‌های اخیر معطوف به علم پلیمر یا علم درشت مولکول‌ها شده است. این تحقیقات بیشتر در حوزه‌ی سنتز این مواد و همچنین کاربرد آنها است. در کتاب حاضر تلاش شده است تا تصویری کلی و قابل درک از پلیمرها، سنتز و خواص آنها برای دانشجویان گرامی فراهم آید. بنابراین در فصل اول، تعاریف مقدماتی در زمینه‌ی پلیمرها، انواع پیوندهای موجود در پلیمرها، نحوه‌ی اتصال مونومرها به یکدیگر، رفتار آنها در محیط‌های مختلف (مانند حلال‌های متفاوت، حالت جامد، مذاب و کریستالی)، پلیمرهای کریستال مایع، مفاهیم عمومی و مهم مثل T_g ، هوموپلیمر، کوپلیمر، مونومر، الیگومر، آرایش و دسته‌بندی پلیمرها معرفی شده است. سپس در فصل دوم به تشریح اصول کلی حاکم بر پلیمریزاسیون رشد زنجیری و انواع آن مانند رادیکالی، کاتیونی و آنیونی پرداخته شده و در فصل‌های چهارم و پنجم، قواعد کلی پلیمریزاسیون حلقه‌گشا در ترکیبات حلقوی متنوعی مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. در فصل پنجم

مفهوم پلیمریزاسیون کئوردیناسیونی، تاریخچه و انواع آنها بررسی شده است. در فصل ششم، پلیمریزاسیون تراکمی و مفاهیم اصلی آن در شیمی پلیمر معرفی شده و به تفاوت‌های آن با سایر روش‌های پلیمریزاسیون اشاره شده است. در فصل هفتم کوپلیمریزاسیون تراکمی و اصول مرتبط با آن و همچنین انواع کوپلیمریزاسیون رادیکالی، کاتیونی و آنیونی معرفی شده است و در فصل هشتم انواع روش‌های تخریب و تجزیه‌ی پلیمرها و کاربرد آنها در شناسایی ساختار پلیمرها ارائه شده است. در نهایت در فصل نهم، برای عمق‌دادن به مطالب مطرح شده در هر فصل، مسائل متنوع‌تری نسبت به خودآزمایی‌های موجود در هر فصل بیان شده است و راه حل آنها نیز به‌طور مختصر توضیح داده شده است.

در پایان، از تمامی عزیزانی که ما را در تهیه این کتاب به هر نحوی یاری رساندند، به ویژه استاد محترم جناب آقای دکتر میرشکرایی که مسئولیت ویرایش علمی کتاب را بر عهده داشته‌اند. همچنین از کارشناسان محترم مدیریت تدوین، سرکار خانم خواجه‌پور، سرکار خانم مبارکی و سرکار خانم حاجی انزهائی کمال تشکر و قدردانی را داریم.

قاسم رضانژاد

خدیدجه دیده‌بان

فصل اول

مقدمه‌ای بر پلیمرها (تعاریف کلی و ساختار)

هدف کلی

در این فصل دانشجو با تعاریف و مفاهیم اصلی در شیمی پلیمر و تفاوت آنها با مولکول‌های کوچک آشنا خواهد شد. اصطلاحات عمومی از قبیل مونومر و الیگومر را فرا می‌گیرد و در مورد ساختار پلیمرها در حالت‌های مختلف مانند محلول، مذاب و حالت جامد اطلاعاتی کسب خواهد کرد.

هدف‌های یادگیری

دانشجو در انتهای این فصل، باید توانایی‌های زیر را کسب کرده باشد:

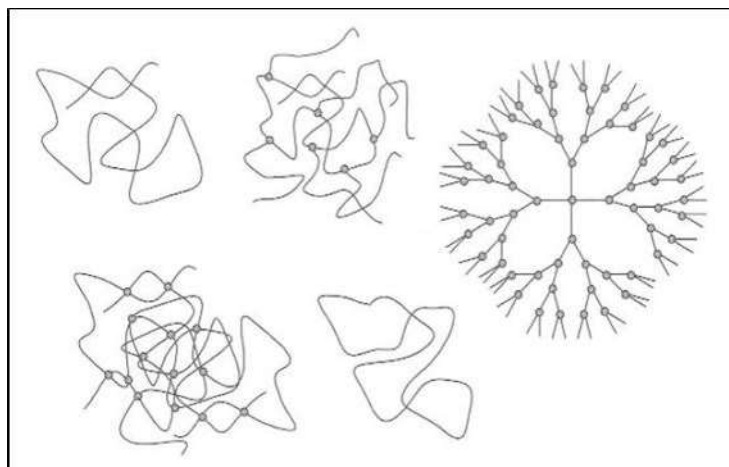
۱. تعریف پلیمر را بداند و نوع پیوندهای موجود در پلیمرها و نحوه اتصال مونومرها به یکدیگر را تشریح کند.
۲. رفتار پلیمرها را در محیط‌های مختلف از قبیل حلال‌های متفاوت، حالت جامد، مذاب و کریستالی تشریح کند.
۳. پلیمرهای کریستال مایع را بشناسد و علل رفتار آنها را بر اساس ساختار شیمیایی تشریح کند.

۴. مفاهیم عمومی و مهم در پلیمرها از قبیل T_g ، هوموپلیمر، کوپلیمر، مونومر، الیگومر و آرایش را درک کند.

۵. دسته‌بندی پلیمرها بر اساس معیارهای مختلف را بداند و با نام‌گذاری آنها آشنا باشد.

مقدمه

علم پلیمر یا علم درشت مولکول‌ها سطح گسترده‌ای از تحقیقات مربوط به شیمی مواد دارای وزن مولکولی بالا را شامل می‌شود. چنین موادی برای کاربردهای گوناگونی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بیشتر موارد این ترکیبات می‌توانند به صورت حلقوی، شاخه‌دار، دارای پیوند عرضی و شبکه‌ای نمایش داده شوند (شکل ۱-۱). به خاطر جرم مولکولی بالا، درشت مولکول‌ها ویژگی‌های خاصی را از خود نشان می‌دهند که برای مواد مختلف دیگر مشاهده نشده است. خواص حرارتی این امکان را به پلیمرها می‌دهد تا برای تولید کالاهای زیادی از طریق قالب‌گیری^۱ یا تزریق^۲ مورد استفاده قرار گیرند. طبیعت نیز قبل از اختراع پلاستیک توسط انسان، از میلیون‌ها سال پیش از قابلیت‌های بالای این ترکیبات استفاده کرده است.



شکل ۱-۱. ساختمان کلی درشت مولکول‌ها

برای مثال سلولز ماده‌ای است که به دلیل مقاومت در برابر فشار، باعث پایداری تنه و برگ درختان و گیاهان در برابر طوفان‌های شدید می‌شود. همچنین تبدیل یک مولکول کوچک به یک مولکول بزرگ با وزن مولکولی بالا باعث تغییر چشمگیر در انحلال‌پذیری آن می‌شود. بدین ترتیب طبیعت با استفاده از این مزایا، از تبدیل قند به نشاسته یا گلیکوژن برای ذخیره انرژی استفاده می‌کند. مزایا و کاربرد فیبرها و فیلم‌های (غشاهای) نازک پلیمری نیز در طبیعت بسیار گسترده است. به عنوان مثال، عنکبوت‌ها برای شکار حشرات، کرم ابریشم برای ساختن پیله، نرم‌تنان برای دیواره‌های بیرونی بدن خود و پرندگان در پرهایشان از این ترکیبات استفاده می‌کنند. علاوه بر این طبیعت نیز برای ثبت و ذخیره اطلاعات بنیادی حیات موجودات (ژنتیک)، از درشت مولکول‌های DNA استفاده می‌کند. این معدود مثال‌ها، تنها قسمتی از شواهد و مدارکی است که نشان می‌دهد قبل از اینکه انسان کاربردهای مواد پلاستیکی را کشف کند، طبیعت از مدت‌ها قبل، از زنجیره‌های مولکولی بلند برای کاربردهای مختلف استفاده کرده است. در سالیان دور، ما قادر نبودیم که درشت مولکول‌ها را برای استفاده‌هایی از قبیل حفاظت، پوشش، الیاف و... تولید کنیم. امروزه ما از مواد پلیمری مانند پنبه، چرم و چوب، که توسط طبیعت تولید می‌شوند، استفاده می‌کنیم و یا حتی در مواردی قادر به تولید آنها نیز هستیم. همچنین با صنعتی‌شدن در قرن ۱۹، که عاملی برای کاهش تولید مواد طبیعی تجدیدپذیر بود، شیمی‌دان‌ها درشت مولکول‌های مصنوعی بر پایه کربن (نفت، گاز و زغال سنگ) را تولید کردند. این محصولات گام‌به‌گام به دلیل قیمت و وزن کم و همچنین فرایند تولید آسان، جای خود را در بازار جهانی پیدا کرده‌اند.

۱-۱ اصطلاحات رایج در پلیمر

قبل از بحث درباره تولید، توصیف، فرایند و شیمی درشت مولکول‌ها، آشنایی با چند اصطلاح مهم ضروری است.

۱-۱-۱ مونومرها

در یک واکنش شیمیایی بین دو مولکول، ساختار محصول به راحتی بر اساس گروه‌های عاملی فعال مواد اولیه قابل تشخیص است. ترکیب آلی با یک گروه عاملی (که بتواند

یک اتصال در واکنش مربوط ایجاد کند) را تک‌عاملی می‌نامند. برای دو، سه یا چند گروه عاملی، از پیشوندهای بی^۱، تری^۲ یا اولیگو^۳ استفاده می‌شود، اما درجه‌ی عامل‌داربودن یک ترکیب، به نوع واکنش مورد بحث بستگی دارد. برای مثال، یک گروه آمین نوع اول، در واکنش تشکیل آمید به‌صورت تک‌عاملی است، درحالی‌که در واکنش با آلکیل‌هالیدها می‌تواند به‌صورت سه عاملی عمل کند. همچنین ترکیبات سیرنشده با یک درجه غیراشباعی مانند اپوکسیدها و استرهای حلقوی، در واکنش افزایشی خود با ترکیبات تک‌عاملی به‌صورت تک‌عاملی در نظر گرفته می‌شوند، درحالی‌که در پلیمریزاسیون رشد زنجیری^۴ به‌صورت دو عاملی عمل می‌کنند. بدین ترتیب مولکول‌های مناسب برای تشکیل درشت‌مولکول‌ها باید حداقل دو عاملی باشند. به این مولکول‌ها مونومر گفته می‌شود. به عبارت دیگر، مونومرها (تک‌پارها) مولکول‌های ساده‌ای هستند که از بسپارش (پلیمریزاسیون) آنها، بسپارها (پلیمرها) تشکیل می‌شوند. به‌عنوان نمونه، آلکن‌ها مونومرهایی دو عاملی هستند که می‌توانند با مکانیسم‌های مختلف به پلیمرهای غول‌پیکر تبدیل شوند (جدول ۱-۱). درشت‌مولکول‌های خطی از جفت‌شدن مولکول‌های دو عاملی با یکدیگر یا با مولکول‌های دو عاملی دیگر تشکیل می‌شوند، اما تهیه پلیمرهای شاخه‌ای یا شبکه‌ای شده^۵ نیاز به مشارکت ترکیبات سه یا چند عاملی دارد.

جدول ۱-۱. ساختار مونومر آلکنی، واحد تکرارشونده^۶ و پلیمر حاصل

Polymer	Repeating Units	Monomer
Polyethylene	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Poly(vinyl chloride)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Polypropylene	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

1. bi
2. tri
3. oligo
4. chain growth polymerization
5. crosslinked polymers
6. repeating units

۱-۱-۲ اولیگومرها

عضوهای متوسط از سری‌های پلیمری با درجه‌ی بسپارش کم از قبیل دی‌مرها، تری‌مرها و غیره با نام اولیگومر شناخته می‌شوند. آنها می‌توانند خطی یا حلقوی باشند و در بیشتر موارد به‌عنوان محصولات جانبی در واکنش‌های پلیمریزاسیون ایجاد شوند. برای تهیه اولیگومرهای خطی با دو گروه انتهایی فعال^۱، روش‌های مخصوص گسترش یافته‌است.

۱-۱-۳ پلیمرها

همان‌طور که قبلاً بیان شد، درشت مولکول‌های مرسوم یا پلیمرها حاوی صدها پیوند کووالانسی بین اتم‌ها هستند و دارای جرم مولکولی بالاتر از 1000 g/mol هستند. درجه‌ی پلیمرشدن^۲ (P) و وزن مولکولی^۳ (M) از مهم‌ترین مشخصه‌های مواد درشت مولکولی هستند، چرا که همه ویژگی‌های مهم پلیمرها در حالت توده‌ای و یا محلول، به این مشخصه‌ها ارتباط دارد. درجه‌ی پلیمرشدن نشان می‌دهد که چه تعداد واحد مونومر با یکدیگر پیوند داده‌اند تا یک زنجیر پلیمر تشکیل شود. وزن مولکولی یک هوموپلیمر^۴ توسط معادله زیر به دست می‌آید (معادله ۱-۱):

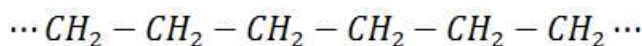
$$M = P \cdot M_{ru} \quad (1-1)$$

در این فرمول، M_{ru} جرم مولی واحد مونومر تکرارشونده است. درحالی‌که مواد خالص با وزن مولکولی کم شامل مولکول‌هایی با اندازه و ساختار یکسان هستند، مواد درشت مولکول (پلیمرها) شامل مخلوطی از مولکول‌هایی با ساختار مشابه، ولی با درجه‌ی پلیمرشدن و وزن مولکولی متفاوت هستند و به همین دلیل به آنها بس پاشیده^۵ (پلی دیسپرس) گفته می‌شود. نتیجه این بس پاشیدگی این است که مقادیر P و M به‌صورت میانگین بیان شوند (P و M میانگین). پلیمرها به‌دلیل ساختار خاص و جرم مولکولی بالا، ویژگی‌های متفاوتی نسبت به موادی با وزن مولکولی پایین دارند. این ادعا برای پلی‌اتیلن (مولکول زیر) به اثبات رسیده است (شکل ۱-۲).

1. telechelics
2. degree of polymerization
3. molecular weight

۴. پلیمری که تنها از یک نوع مونومر به وجود آمده باشد را هوموپلیمر (جورپلیمر) گویند.

5. polydisperse



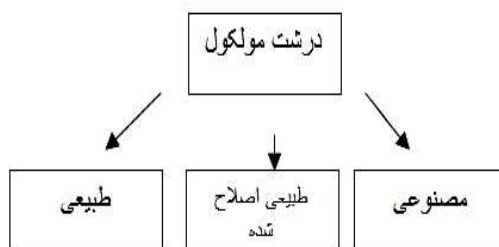
شکل ۱-۲. ساختار شیمیایی پلیمر پلی اتیلن

زمانی که زنجیرها دارای وزن مولکولی در حدود چند هزار هستند، دارای شکلی شبیه به موم هستند، اما پلی اتیلن‌های با جرم مولی حدود صد هزار، ویژگی‌های مکانیکی فوق‌العاده‌ای را نشان می‌دهند. این مواد می‌توانند به صورت لوله، فیلم (غشا)^۱ و محصولات کاربردی دیگری قالب‌گیری شوند. زمانی که جرم مولی به حدود چند میلیون افزایش پیدا می‌کند، باعث دستیابی به یک محصول با قدرت تحمل فشار بالا همراه با خاصیت ضد خراش و ساییدگی می‌شود. همین امر سبب افزایش کاربرد آن در مصارف مختلف می‌شود. درشت مولکول‌ها طبق معیارهای مختلفی دسته‌بندی می‌شوند (شکل‌های ۱-۳ تا ۱-۶). یکی از این معیارها طبیعی بودن یا مصنوعی بودن پلیمر است. سلولز، نشاسته، ابریشم، پشم، لاستیک طبیعی، پروتئین (پلی‌پپتیدها)، پلی‌استرها (پلی‌هیدروکسی بوتیرات) و نوکلئیک اسیدها (DNA و RNA) همگی از پلیمرهای طبیعی و پلی‌اتیلن، پلی‌استایرن و پلی‌اورتان نمونه‌هایی از پلیمرهای مصنوعی یا سنتزی^۲ هستند. زمانی که پلیمرهای طبیعی توسط تبدیلات شیمیایی اصلاح می‌شوند، محصول به دست آمده، پلیمر طبیعی اصلاح‌شده^۳ نامیده می‌شود (به عنوان مثال تبدیل سلولز به سلولز استات). معیار دیگر، ترکیب شیمیایی درشت مولکول‌ها است. زمانی که ماده‌ی پلیمری حاوی کربن، هیدروژن، اکسیژن، نیتروژن، هالوژن و فسفر باشد، به آن آلی گفته می‌شود (مثل پلی‌آکریل‌آمید). زمانی که به زنجیر اصلی کربنی، اتم‌های فلزی اضافه شود و یا زنجیر اصلی فاقد کربن باشد، ولی گروه‌های جانبی آن آلی باشد (از قبیل پلی‌سیلوکسان، پلی‌سیلان و پلی‌فسفازن)، به آن پلیمر آلی فلزی^۴ یا هیبریدی^۵ می‌گویند. سرانجام اگر زنجیر پلیمری هیچ اتم کربنی در خود نداشته باشد، به آن معدنی^۶ می‌گویند (پلی‌بوراژیلن^۷).

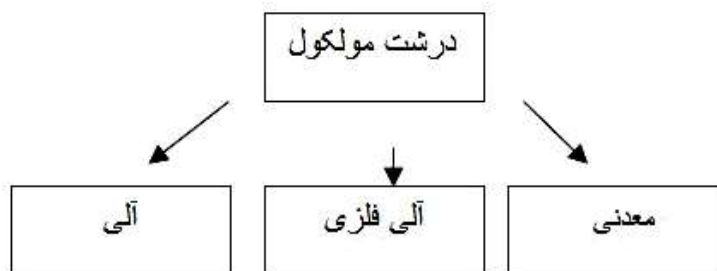
-
1. film
 2. synthetic
 3. modified natural polymers
 4. organometallic
 5. hybridic
 6. inorganic
 7. polyborazylenes

مقدمه‌ای بر پلیمرها (تعاریف کلی و ساختار) ۷

در همین حال درشت مولکول‌ها ممکن است بر این اساس که زنجیرشان دارای یک نوع اتم (جور زنجیر^۱) یا چند نوع اتم (ناجور زنجیر^۲) باشند، دسته‌بندی شوند. براساس معماری (ساختار)^۳ زنجیرها نیز پلیمرها به دسته‌های خطی^۴، شاخه‌دار^۵، شانه‌ای^۶، شبکه‌ای شده^۷، درختی^۸ و ستاره‌ای^۹ تقسیم می‌شوند.



شکل ۱-۳. تقسیم‌بندی درشت مولکول‌ها (I): بر اساس طبیعی بودن یا مصنوعی بودن



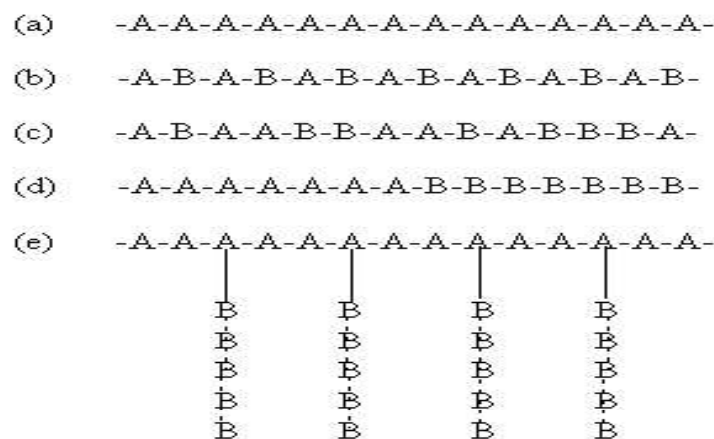
شکل ۱-۴. تقسیم‌بندی درشت مولکول‌ها (II): بر اساس ترکیب شیمیایی



شکل ۱-۵. تقسیم‌بندی درشت مولکول‌ها (III): بر اساس معماری (ساختار)

1. isochain
2. heterochains
3. architecture
4. linear
5. branched
6. comb-like
7. crosslinked
8. dendritic
9. star-like

به علاوه پلیمرها اغلب بر اساس تعداد مونومرهای مختلف که از آنها تهیه شده‌اند، نیز دسته‌بندی می‌شوند (شکل ۶-۱). زمانی که پلیمر از یک نوع مونومر تشکیل شده باشد، به آن هوموپلیمر^۱ گفته می‌شود. اگر دو یا سه یا چند نوع مونومر در سنتز پلیمر حضور داشته باشند، محصول کوپلیمر^۲ نام‌گذاری می‌شود (کوپلیمرهای دوتایی^۳، سه‌تایی^۴ و...). به علاوه، ترتیب قرارگرفتن مونومرهای مختلف در زنجیر کوپلیمر نیز می‌تواند باعث تشخیص پلیمرها از یکدیگر شود (شکل ۶-۱).



شکل ۶-۱. ساختار کوپلیمرها: (a) هوموپلیمر، (b) متناوب^۵، (c) اتفاقی (تصادفی)^۶، (d) دسته‌ای^۷ و (e) پیوندی^۸

از دیدگاه عملی و کاربردی، مواد پلیمری را طبق این که کجا و چگونه قابل استفاده هستند، دسته‌بندی می‌کنند. یکی از تقسیمات رایج این است که پلیمرها را به دو دسته پلیمرهای ساختاری^۹ و پلیمرهای کاربردی^{۱۰} تقسیم می‌کنند. پلیمرهای ساختاری به دلیل ویژگی‌های مکانیکی، گرمایی و شیمیایی خوبشان، دارای کاربردهای بیشتری هستند. از این رو از آنها در ساخت مواد جدید و یا به عنوان جایگزین فلزات، سرامیک

1. homopolymer
2. copolymer
3. binary
4. ternary
5. alternating
6. statistic
7. block
8. graft-copolymer
9. structural polymers
10. functional polymers

و چوب در ساخت فوم‌ها، پلاستیک‌ها، فیلم‌ها (غشا) و رنگ‌ها استفاده می‌شود. در مقابل پلیمرهای عامل‌دار دارای خصوصیات کاملاً متفاوتی مثل ویژگی‌های الکتریکی، نوری و بیولوژیکی پیشرفته هستند. از این دسته از پلیمرها می‌توان به پلیمرهای مزدوج‌شده نیمه‌رسانا^۱ و یا پلیمرهای حساس به محرک^۲ اشاره کرد.

همچنین می‌توان پلیمرها را براساس خواص فیزیکی به ترموپلاستیک (ترموپلاست یا گرمانرم)، الاستومر (لاستیک) و ترموست (گرماسخت) تقسیم نمود. پلیمرهایی که بر اثر نیروی خارجی مثل فشار تغییر شکل می‌دهند و بعد از حذف نیروی خارجی، تغییر شکل باقی می‌ماند، به ترموپلاستیک‌ها تعلق دارند. این پلیمرها با افزایش دما نرم می‌شوند تا به حالت مذاب برسند و بعد از حذف دما، جامد می‌شوند. الاستومرها در اثر نیروی خارجی تغییر شکل می‌دهند، ولی بعد از حذف نیرو، تقریباً به حالت اولیه برمی‌گردند. این پلیمرها در اثر گرما نرم می‌شوند، ولی بر عکس ترموپلاستیک‌ها ذوب نمی‌شوند. این در حالی است که ترموست‌ها در اثر حرارت نه تنها نرم نمی‌شوند، بلکه سخت‌تر نیز می‌شوند و در دمای بالاتر تجزیه می‌شوند. این پلیمرها اساساً ساختار شبکه‌ای دارند و دارای پیوندهای عرضی هستند. ترموپلاست‌ها و الاستومرها پلیمرهای یک بعدی هستند و بنابراین در حلال‌های مرسوم و بسته به نوع ساختار پلیمر حل می‌شوند. این در حالی است که پلیمرهای ترموست در هیچ حلالی حل نمی‌شوند، مگر در حالتی که تعداد شبکه‌ها و زنجیرهای به هم پیوسته کم باشند. دلیل این امر این است که الاستومرها و ترموپلاست‌ها یک بعدی هستند و نیروی بین مولکولی بین زنجیرها ضعیف است، ولی در ترموست‌ها، بین زنجیرها پیوند قوی کووالانسی وجود دارد.

۲-۱ ساختار شیمیایی و نام‌گذاری درشت مولکول‌ها

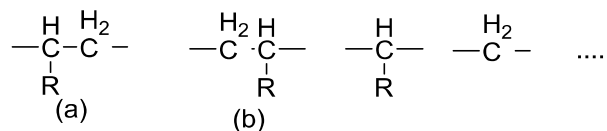
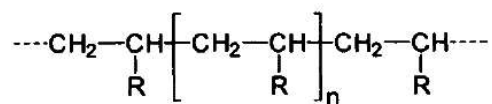
قوانین لازم برای نام‌گذاری درشت مولکول‌ها توسط آیوپاک^۳ تنظیم شده‌است. برخی از این قوانین انتخاب‌شده در زیر آمده است.

1. semiconducting conjugated polymers

2. stimuli-responsive polymers

3. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

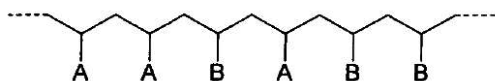
یک پلیمر به عنوان ماده‌ای تعریف می‌شود که دارای واحدهای تکرارشونده از یک یا چند اتم خاص یا گروهی از اتم‌ها باشد. این واحدهای تکرارشونده به عنوان واحدهای اساسی^۱ تعریف می‌شوند. یک پلیمر منظم^۲ دارای ترتیب خاصی از این واحدهای اساسی است که به صورت منظم تکرار می‌شوند، اما در پلیمر نامنظم^۳ این ترتیب وجود ندارد. کوچک‌ترین واحد اساسی، که از طریق تکرار منجر به یک پلیمر منظم می‌شود، واحد اساسی تکرارشونده^۴ نام دارد. برای مثال در زنجیر پلیمر زیر، واحدهای زیر وجود دارند:



اما فقط (a) و (b) واحدهای اساسی تکرارشونده هستند که پلیمر را به طور دقیق و کامل توصیف می‌کنند. پلی‌آمیدی که از هگزامتیلن دی‌آمین و آدیپیک اسید تهیه می‌شود، دارای واحدهای اساسی تکرارشونده $\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-$ و $\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$ است، اما کامل‌ترین واحد، ساختار زیر است:



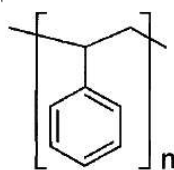
در مقابل یک کوپلیمر تصادفی (اتفاقی) به صورت زیر توصیف می‌شود:



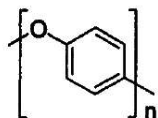
این شکل نشان می‌دهد که این زنجیر به وسیله یک واحد اساسی تکرارشونده قابل توصیف نیست، پس یک پلیمر نامنظم است.

-
1. constitutional units
 2. regular polymer
 3. irregular polymer
 4. constitutional repeating unit

نام‌گذاری اصولی (نظام‌مند) پلیمرهای تک‌ رشته‌ای منظم^۱ توسط نام‌گذاری واحدهای اساسی تکرارشونده به‌عنوان یک گروه با دو ظرفیت آزاد که از قوانین نام‌گذاری شیمی آلی تبعیت می‌کنند، شروع می‌شود. سپس نام پلیمر با اضافه کردن پیشوند پلی^۲ به دست می‌آید. جهت و ترتیب واحدهای اساسی تکرارشونده نیز طبق قواعد نام‌گذاری پلیمر توسط قوانین تعریف می‌شود. واحدهای جایگزین بر اساس کاهش اولویت از چپ به راست مرتب می‌شوند. به‌عنوان نمونه می‌توان از نام‌گذاری‌های زیر نام برد.



پلی (۱- فنیل اتیلن) = پلی استایرن

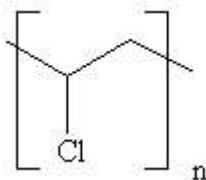


پلی (اکسی - ۱ و ۴- فنیلن) = پلی (فنیلن اکسید)



پلی (هگزا متیلن آدی پامید) (یا پلی آمید ۶۶، نایلون ۶۶)

نام‌های آیوپاک برای پلیمرها اغلب پیچیده و طولانی هستند. بنابراین، در کنار نام‌های سیستماتیک، برخی نام‌های دیگر نیز استفاده می‌شود. در بیشتر موارد نام مونومر پایه در ترکیب با پیشوند پلی می‌آید. پلی استایرن به‌عنوان یک مثال آورده شده است. علامت پرانتز برای نام پلیمر زمانی استفاده می‌شود که نام مونومر حاوی بیش از یک کلمه باشد. به‌عنوان مثال می‌توان از پلی (وینیل کلرید) نام برد.

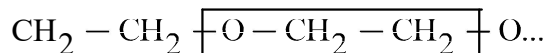
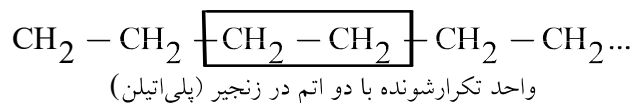
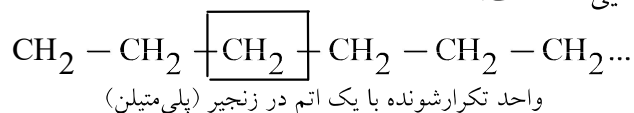


پلی (وینیل کلرید)

1. regular single-stranded polymers

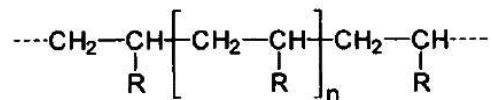
2. poly

در پلیمرهای وینیلی مثل پلی (وینیل کلرید)، واحد تکرارشونده دارای دو اتم در زنجیر است، اما واحدهای تکرارشونده با یک اتم در زنجیر، سه اتم در زنجیر و یا حتی بیشتر نیز شناسایی شده است.



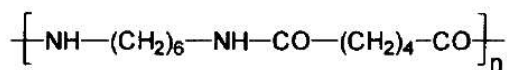
واحد تکرارشونده با سه اتم در زنجیر [پلی (اتیلن اکسید)]

واحد اساسی تکرارشونده می تواند شامل یک مونومر باشد (واحد اساسی تکراری هوموپلیمرهای ترکیبات اکریلی و وینیلی با مونومر یکسان است). همچنین، واحد اساسی تکرارشونده می تواند شامل چند مونومر باشد. این مورد در کوپلیمرهای متناوب و در تعدادی از ماکرومولکول هایی که از پلیمریزاسیون رشد مرحله ای^۱ به دست می آیند، قابل مشاهده است. در مثال زیر:



واحد اساسی تکرارشونده شامل یک واحد مونومر است.

یا در مثال زیر،



واحد اساسی تکرارشونده شامل دو واحد مونومر است.

به طور کلی پلیمرها را می توان بر اساس منشأ پلیمر و ساختار (روش غیرآیوپاک و آیوپاک) نام گذاری کرد. در نام گذاری پلیمرها بر اساس منشأ، از لفظ « پلی + مونومر » (در صورتی که مونومر ساده باشد) و یا « پلی + (مونومر) » (هنگامی که مونومر استخلاف دار، یا طولانی و یا چند کلمه ای باشد) استفاده می شود. این نام گذاری برای پلیمرهای افزایشی و

حلقه‌گشا استفاده می‌شوند. پلی‌اتیلن (از منشأ مونومر اتیلن)، پلی‌ایزوبوتیلن (از منشأ مونومر ایزوبوتیلن)، پلی‌متیل متاکریلات از منشأ مونومر متیل متاکریلات و پلی‌وینیل استات از منشأ مونومر وینیل استات مثال‌هایی از این نوع نام‌گذاری هستند.

در این مورد باید دقت شود که مبنای یک کلمه‌ای یا چندکلمه‌ای بودن مونومر، نوشتار انگلیسی آن می‌باشد. در سیستم نام‌گذاری بر اساس ساختار به روش آیوپاک، واحد اساسی تکرارشونده^۱ (CRU) مشخص می‌شود. CRU کوچک‌ترین واحد تکراری ممکن در پلیمر است. در این حالت نام پلیمر شامل CRU در داخل پرانتز یا گروه به همراه پیشوند پلی است (پلی‌CRU) یا پلی‌[CRU]. به‌عنوان مثال، در مورد

متیلن CRU واحد $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \dots$ می‌باشد و بنابراین نام آن پلی (متیلن) است. در مورد پلیمر $\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \\ \text{Ph} \end{array} \right]_n$ ، نام آن براساس CRU، پلی (۱-فنیل اتیلن) است، درحالی‌که نام آن براساس منشأ پلی‌استایرن است. نام‌گذاری براساس ساختار به روش غیرآیوپاک مختص پلیمرهای تراکمی است که از دو مونومر متفاوت سنتز شده‌اند. بعد از پیشوند پلی، در داخل پرانتز نام گروه ساختار وابسته به ترکیب مادر، آورده می‌شود. به‌عنوان مثال، ترکیب مادر می‌تواند استر، آمید یا اورتان باشد. به‌عنوان مثال، پلیمر $\left[\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$ به‌صورت پلی (اتیلن ترفتالات) نام‌گذاری می‌شود که لفظ «ات» مختص خانواده استرها است.

درشت مولکول‌هایی که دارای واحد اساسی تکرارشونده‌ی یکسان هستند، می‌توانند در نتیجه‌ی ایزومری شدن با هم تفاوت داشته باشند.

برای مثال پلیمرهای خطی، شاخه‌دار و شبکه‌ای شده، که از مونومرهای یکسان تشکیل شده‌اند، به‌عنوان ایزومرهای ساختاری^۲ تلقی می‌شوند. نوع دیگری از ایزومرهای ساختاری در پلیمرشدن زنجیری^۳ مونومرهای وینیلی و وینیلیدنی اتفاق می‌افتد. در اینجا مونومر امکان دو جهت‌گیری برای افزایش به انتهای زنجیر در حال رشد را دارد. بنابراین، دو ترتیب از واحدهای

1. Constitutional repeating unit (CRU)

2. structural isomers

3. chain polymerization