



شیمی و تکنولوژی پلیمر

(رشته شیمی)

دکتر بخشعلی معصومی دکتر رباب محمدی

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 عظیم‌الشأن خداوند، فرود آمده، نام «قلم» به تجلیل یاد شده‌است: «إِقْرَأْ وَرَبُّكَ 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 جویای 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

نه	پیشگفتار
۱	فصل اول - تعاریف و مشخصات کلی پلیمرها
۱	هدف کلی
۱	هدف‌های یادگیری
۱	۱-۱ علم پلیمر
۲	۲-۱ تکنولوژی پلیمر
۲	۳-۱ تعریف پلیمر
۲	۴-۱ ساختار زنجیره‌ای پلیمرها
۲	۱-۴-۱ الیگومر
۳	۲-۴-۱ همو پلیمر
۳	۳-۴-۱ کوپلیمر
۴	۴-۴-۱ ترپلیمر
۴	۵-۱ ساختمان پلیمرها
۵	۶-۱ طبقه‌بندی پلیمرها از نظر حرارتی
۵	۱-۶-۱ پلیمرهای گرمانرم
۱۶	۲-۶-۱ پلیمرهای گرماسخت
۲۵	۳-۶-۱ الاستومرها
۲۷	۴-۶-۱ پلیمرهای گرما حساس
۲۸	۷-۱ جرم مولکولی پلیمرها
۳۱	۱-۷-۱ شاخص پراکندگی
۳۲	۲-۷-۱ جداسازی فراکسیون‌های مختلف جرم مولکولی
۳۴	۳-۷-۱ روش‌های اندازه‌گیری جرم مولکولی فراکسیون‌ها
۴۱	۸-۱ بررسی حالت فیزیکی جامد پلیمرها
۴۲	۹-۱ عوامل مؤثر در بلور شدن پلیمرها
۴۲	۱-۹-۱ ساختار شیمیایی و برهمکنش زنجیرهای پلیمری
۴۳	۲-۹-۱ نظم فضایی و یا استرئوشیمی پلیمرها

۴۳	۳-۹-۱ وجود اتصالات عرضی مکرر در ساختمان پلیمرها
۴۳	۴-۹-۱ سرعت سرد کردن پلیمر
۴۴	۵-۹-۱ کشش
۴۴	۶-۹-۱ دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) و دمای ذوب (T_m) پلیمرها
۵۰	۱۰-۱ انحلال پذیری
۵۱	۱۱-۱ انعطاف پذیری
۵۲	خودآزمایی فصل ۱

۶۹	فصل دوم - روش‌های آزمودن و شناسایی پلیمرها
۶۹	هدف کلی
۶۹	هدف‌های یادگیری
۷۰	۱-۲ خواص مکانیکی پلیمرها
۷۵	۲-۲ خواص ویسکوالاستیکی پلیمرها
۷۸	۱-۲-۲ مدل ماکسول برای ویسکوالاستیسیته پلیمرها
۷۹	۲-۲-۲ مدل ویگت برای ویسکوالاستیسیته پلیمرها
۸۰	۳-۲-۲ مدول الاستیسیته یا مدول ینگ (مدول کششی)
۸۱	۴-۲-۲ نمودار تنش - کرنش
۸۲	۵-۲-۲ روش‌های اندازه‌گیری خواص ویسکوالاستیکی پلیمرها
۸۵	۳-۲ آزمایش پلیمرها
۸۶	۱-۳-۲ آزمون‌های مکانیکی پلیمرها
۹۱	۲-۳-۲ خواص الکتریکی پلیمرها
۹۳	۳-۳-۲ خواص حرارتی پلیمرها
۹۶	۴-۳-۲ خواص شیمیایی پلیمرها (ASTM-D 543)
۹۷	خودآزمایی فصل ۲

۱۰۵	فصل سوم - روش‌های علمی و عملی تغییر شکل مواد پلیمری
۱۰۵	هدف کلی
۱۰۵	هدف‌های یادگیری
۱۰۶	۱-۳ اختلاط
۱۰۶	۱-۱-۳ انواع روش‌های اختلاط
۱۰۸	۲-۳ شیوه‌های تغییر شکل مواد
۱۰۸	۱-۲-۳ روش‌های تغییر شکل به طریقه قالب‌گیری
۱۱۹	۳-۳ فرایندهای رزن رانی (اکستروژن)
۱۲۳	۱-۳-۳ ساخت قطعات پلیمری به کمک اکسترودر
۱۲۷	خودآزمایی فصل ۳

۱۳۱	فصل چهارم - شیمی و نقش مواد افزودنی به پلیمرها
۱۳۱	هدف کلی
۱۳۱	هدف‌های یادگیری

۱۳۲	۱-۴ مواد افزودنی
۱۳۳	۲-۴ انواع مواد افزودنی
۱۳۳	۱-۲-۴ پرکننده‌ها
۱۳۵	۲-۲-۴ نرم‌کننده‌ها
۱۴۱	۳-۲-۴ روان‌کننده‌ها
۱۴۲	۴-۲-۴ مواد بازدارنده اشتعال
۱۴۵	۵-۲-۴ ضد اکسندرها
۱۴۶	۶-۲-۴ ضد الکتریسیته ساکن
۱۴۸	۷-۲-۴ رنگ‌کننده‌ها
۱۵۱	۸-۲-۴ پایدارکننده‌ها در برابر تابش اشعه ماورای بنفش
۱۵۲	۹-۲-۴ واکنشگرهای کوپل‌کننده
۱۵۳	۱۰-۲-۴ مواد پف‌کننده
۱۵۴	۱۱-۲-۴ آفت‌کش‌ها
۱۵۵	خودآزمایی‌های فصل ۴

۱۵۹	فصل پنجم - اصول علمی و عملی روکش دادن
۱۵۹	هدف کلی
۱۵۹	هدف‌های یادگیری
۱۶۰	۱-۵ انواع روکش‌ها
۱۶۰	۲-۵ فرمولاسیون روکش
۱۶۱	۳-۵ افزودنی‌های یک روکش
۱۶۱	۱-۳-۵ خشک‌کننده‌ها
۱۶۱	۲-۳-۵ ضدپوسته‌ها
۱۶۲	۳-۳-۵ آفت‌کش‌ها
۱۶۲	۴-۳-۵ مواد بازدارنده خوردگی
۱۶۲	۵-۳-۵ نرم‌کننده‌ها
۱۶۲	۶-۳-۵ مواد فعال‌کننده سطحی
۱۶۳	۷-۳-۵ ضدکف‌ها
۱۶۳	۸-۳-۵ مواد تنظیم‌کننده pH
۱۶۳	۹-۳-۵ پایدارکننده‌های ذوب و انجماد
۱۶۳	۴-۵ شیوه‌های روکش کاری
۱۶۴	۱-۴-۵ روکش دادن به روش غیر فعال، واکنش‌ناپذیر و بدون استفاده از رقیق‌کننده
۱۶۴	۲-۴-۵ روکش دادن به روش واکنش‌پذیر و بدون استفاده از رقیق‌کننده
۱۶۶	۳-۴-۵ روکش دادن به روش واکنش‌ناپذیر و با استفاده از حلال
۱۶۶	۴-۴-۵ روکش دادن به روش واکنش‌پذیر با استفاده از رقیق کردن
۱۶۷	خودآزمایی فصل ۵

۱۶۹	منابع
-----	-------

پیشگفتار

سپاس فراوان خداوند متعال را که توفیق یافتیم نسبت به تألیف کتاب «شیمی و تکنولوژی پلیمرها» همت گماریم و به سهم خود در جهت نشر علوم و خدمت به جامعه علمی کشور گام کوچکی برداریم. در این کتاب سعی شده است جامع ترین مطالب در مورد موضوعات مختلف مربوط به شیمی و تکنولوژی پلیمری نظیر اصول علمی و عملی روکش دادن پلیمرها، نقش مواد افزودنی به پلیمرها، روش های علمی و عملی تغییر شکل پلیمرها و روش های آزمودن و شناسایی پلیمرها ارائه گردد. در ضمن مطالب در یک الگوریتم خاص همراه با مثال هایی آورده شده است تا مطالب ارائه شده را از حالت خشک و بی روح بیرون آورد. به علت سبک و روش جدید که در تهیه و تنظیم این کتاب به کار رفته و در تهیه آن به جنبه های خاص آموزشی توجه شده است، در کتاب حاضر نه تنها دانشجو و خواننده را در درک مفاهیم علمی در این زمینه خسته و گریزان نمی کند بلکه با تعاریف دقیق و واضح موضوعات آنها را به مباحث شیمی و تکنولوژی پلیمر علاقه مند می گرداند. موضوعات این کتاب برای سال های متمادی توسط خود مؤلفان در دانشگاه های مختلف برای دانشجویان دوره های کارشناسی و تحصیلات تکمیلی تدریس شده است. در تألیف این کتاب برنامه شیمی و تکنولوژی پلیمر مصوب شورای عالی برنامه ریزی کاملاً مدنظر بوده است و سعی زیادی در رعایت این برنامه و گنجاندن عناوین و مطالب مصوب این شورا به عمل آمده است. به علاوه با توجه به نظام آموزشی دانشگاه پیام نور، که متکی بر آموزش از راه دور با استفاده از کتاب های درسی خودآموز است، تا حد امکان اصول خودآموزنویسی رعایت

شده است. امید است مورد استفاده مدرسان محترم و دانشجویان عزیز قرار گیرد، بی‌تردید کتاب حاضر خالی از خطا و اشتباه نمی‌تواند باشد. بنابراین ضمن استقبال از پیشنهادهای صاحب نظران محترم و نکته‌سنج، امیدواریم که با همفکری و اشتراک مساعی و ارائه دیدگاه‌ها توسط اساتید محترم و دانشجویان عزیز بتوانیم نقایص احتمالی را در چاپ‌های بعدی رفع کنیم. در عین حال جا دارد از ویراستار، ارزیاب و داور محترم سپاسگزاری نماییم.

بخشعلی معصومی

رباب محمدی

فصل اول

تعاریف و مشخصات کلی پلیمرها

هدف کلی

در این فصل دانشجو با جرم مولکولی پلیمرها، روش‌های اندازه‌گیری جرم مولکولی و انواع پلیمرهای گرمانرم و گرماسخت آشنا می‌شود.

هدف‌های یادگیری

۱. پس از پایان این فصل دانشجو باید توانایی‌های زیر را کسب کرده باشد:
۱. ساختمان پلیمرها را توصیف کند.
۲. $\overline{M}_z$ ، $\overline{M}_w$ ، $\overline{M}_n$ و PID را با نوشتن رابطه‌ها و ذکر مثال تعریف کند.
۳. وزن مولکولی متوسط پلیمرها، فنون اسمز سنجی، پراکندگی نور، گرانروی و کروماتوگرافی تراوش ژلی را توضیح دهد.
۴. T_g و روش‌های تعیین آن و رفتار پلیمرها در این دما را با ذکر دلیل و مثال شرح دهد.
۵. پلیمرهای گرما نرم و گرما سخت را تعریف کند و پلیمرهای مربوط به هر کدام را شناسایی نماید.

۱-۱ علم پلیمر

علمی است که به مطالعه خصوصیات مولکول‌های خیلی بزرگ (عمدتاً دارای پیوند کووالانسی) می‌پردازد.

۲-۱ تکنولوژی پلیمر

کاربرد تجربی علم پلیمر را تکنولوژی پلیمر می‌نامند.

۳-۱ تعریف پلیمر

پلیمرها، مولکول‌های بزرگی هستند که از اتصال تعداد زیادی مولکول‌های کوچک به نام مونمر تشکیل شده‌اند. مونمرها از طریق پیوندهای کووالانسی به هم متصل شده و زنجیرهای طولی را تشکیل می‌دهند. ممکن است حین انجام برخی از فرآیندهای پلیمریزاسیون، گروه‌هایی از واحدهای ساده مونمر حذف شوند، در این حالت واحد ساختمانی یا واحد تکرار شونده در پلیمر را باقی مانده مونمر می‌نامند.

شرط اساسی برای این که یک مولکول کوچک به عنوان مونمر یا واحد ساختاری تلقی گردد این است که در مونمر دو یا چند محل اتصال وجود داشته باشد تا بتواند با مونمرهای مجاور اتصال یافته و زنجیرهای طولی پلیمری را ایجاد نماید. اصطلاحاً به محل‌های اتصال مونمرها عاملیت^۱ گفته می‌شود. به مونمرهایی نظیر پلی‌هیدروکسی اسید ($\text{HO}-\text{R}-\text{COOH}$) و وینیل کلرید ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) مونمرهای دوعاملی گفته می‌شود. هیدروکسی اسید می‌تواند از طریق گروه‌های OH و COOH با سایر مولکول‌های هیدروکسی اسید متصل شده و پلیمر مربوطه را ایجاد نماید. از مونمرهای دوعاملی، پلیمرهای خطی ایجاد می‌شوند. هرگاه مونمر دارای سه یا چند محل اتصال باشد (مانند گلیسرول)، پلیمرهای شاخه‌ای حاصل می‌شوند. در این حالت حتی ایجاد پلیمرهای شبکه‌ای که دارای شاخه‌های جانبی و پیوندهای عرضی باشند، نیز دور از انتظار نیست.

۴-۱ ساختار زنجیره‌ای پلیمرها

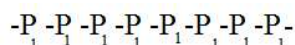
۱-۴-۱ الیگومر

در مقابل واژه پلیمر، واژه الیگومر وجود دارد. الیگومرها ساختارهای مشابه ماکرو مولکول‌ها را دارند ولی تعداد مونمرهای آنها حداکثر ۱۰ تاست و برخلاف پلیمرها،

حلالیت خوبی را در حلالهای مختلف نشان می‌دهند.

۱-۴-۲ همو پلیمر

هرگاه برای تشکیل مولکول پلیمر، تنها یک نوع منومر به کار رود آن را همو پلیمر یا به عبارت ساده‌تر پلیمر می‌نامند.



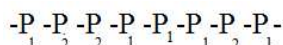
۱-۴-۳ کوپلیمر

هرگاه برای تشکیل مولکول پلیمر، دو نوع منومر مختلف به کار رفته باشد، آن را کوپلیمر می‌نامند.

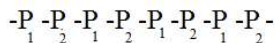
کوپلیمرها در مقایسه با همو پلیمرها خواص بهتر و بهبود یافته‌تری را دارا هستند. به عنوان مثال، خاصیت رنگ‌پذیری پلی آکریلونیتریل را می‌توان از طریق کوپلیمریزاسیون آن با وینیل پیریدین بهبود بخشید. کوپلیمریزاسیون پلی وینیل کلراید با مقدار متوسطی از وینیل استات، باعث افزایش حلالیت پلی وینیل کلراید می‌گردد. البته در تهیه کو پلیمرها همواره سعی می‌شود خواص مطلوب همو پلیمرهای اولیه حفظ گردد.

براساس نوع منومر، روش پلیمریزاسیون، شرایط و محیط واکنش، چهار حالت مختلف کوپلیمریزاسیون قابل انتظار است:

– کوپلیمریزاسیون تصادفی یا اتفاقی^۱: منومرها به صورت تصادفی و بدون هیچ نظمی به یکدیگر متصل می‌گردند.



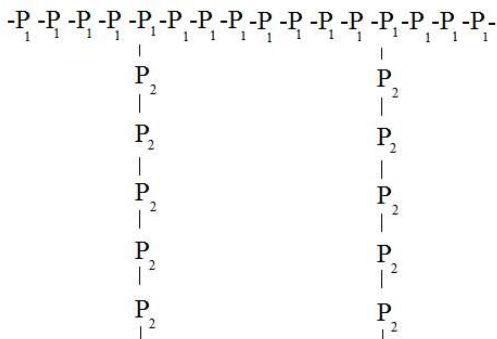
– کوپلیمریزاسیون تناوبی^۲: منومرها به صورت یک در میان در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند.



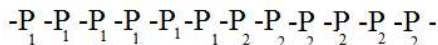
– کوپلیمریزاسیون پیوندی یا شاخه‌ای^۳: زنجیره‌های اصلی از یک نوع منومر

1. Random
2. Alternative
3. Graft

می‌باشند و منومرهای دیگر، زنجیره‌های فرعی را تشکیل می‌دهند.



- کوپلیمریزاسیون بلوکی یا دسته‌ای: زنجیره‌ها تناوبی بوده و دارای توالی طولانی‌تری می‌باشند.



۱-۴-۴ تریلیمر

هرگاه سه نوع مختلف منومر، عمل پلیمریزاسیون را انجام دهند نتیجه عمل، یک «ترپلیمر» خواهد بود. ترپلیمرها در مقایسه با همو پلیمرها و حتی کو پلیمرها خواص بهبود یافته تری را دارا هستند. به عنوان مثال، افزودن آکریلونیتریل به استایرن، باعث بهبود خواص کششی ماده و افزودن بوتادی ان به آن، باعث ازدیاد خاصیت الاستومری ترپلیمر حاصل می گردد.

۱-۵ ساختمان پلیمرها

پلیمرها از نظر ساختمانی به سه گروه عمده تقسیم‌بندی می‌شوند:

- پلیمرهای خطی
- پلیمرهای شاخه‌دار
- پلیمرهای شبکه‌ای

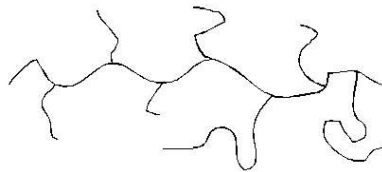
پلیمرهای خطی، پلیمرهایی هستند که به هنگام تشکیل زنجیرها در یک بعد فضا رشد می‌کنند. به عبارت دیگر، واحدهای تکرار شونده در یک زنجیر پلیمری یشت سر

تعاریف و مشخصات کلی پلیمرها ۵

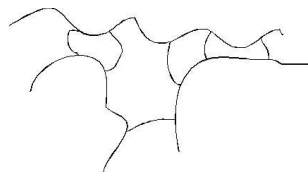
هم قرار می گیرند.



پلیمرهای شاخه دار، پلیمرهایی هستند که در زنجیره پلیمری، انشعابات دیده می شود.



اگر بین زنجیره های پلیمری، اتصالات عرضی به وجود آید محصول نهایی، پلیمر شبکه ای خواهد بود. پلیمرهای مشبک به هنگام رشد زنجیرها در سه بعد ایجاد می شوند که در آن زنجیره های پلیمری به وسیله پیوندهای کووالانسی به هم متصل هستند.



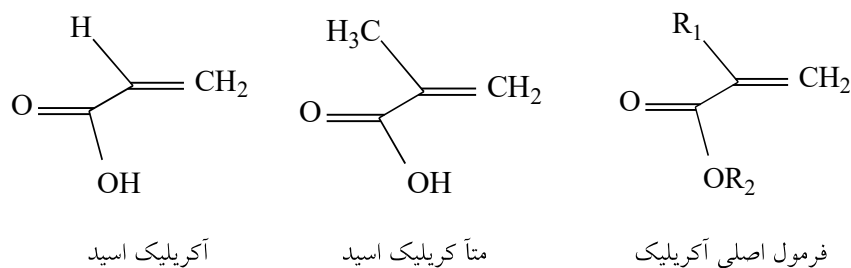
۱-۶ طبقه بندی پلیمرها از نظر حرارتی

۱-۶-۱ پلیمرهای گرمانرم^۱

به پلیمرهایی گفته می شود که در اثر فشار تغییر شکل می دهند و بعد از حذف نیروی خارجی، این تغییر شکل همچنان حفظ می شود. پس می توان گفت این پلیمرها خاصیت پلاستیکی دارند و پلاستومر نیز نامیده می شوند. این پلیمرها مولکول های خطی یا مولکول هایی با شاخه های کم می باشند و فاقد اتصالات عرضی هستند. از این رو، به طور مکرر در اثر حرارت نرم و ذوب و در اثر سرما، سفت و سخت می گردند. همچنین این مواد بسته به نوع ساختمان پلیمر در اغلب حلال های مرسوم آلی حل می گردند. در این پلیمرها، نیروهای بین مولکولی ضعیف بوده و حلال های آلی به

راحتی قادر به تضعیف این نیروها می‌باشند. در اینجا به چند پلیمر گرما نرم اشاره می‌شود.

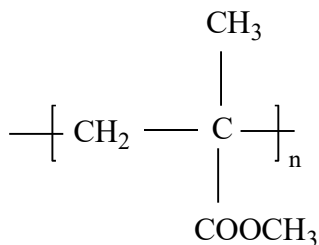
- **آکریلیک‌ها:** عبارت آکریلیک در برگیرنده آکریلیک و استرهای متاکریلیک، اسیدها و سایر مشتقات آن می‌باشد. شکل ۱-۱ فرمول اصلی آکریلیک را همراه با گروه‌های جانبی R_1 و R_2 نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱- ساختار شیمیایی آکریلیک با دو احتمال جابجایی

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با جایگزینی H به جای R_1 و R_2 آکریلیک اسید تولید می‌شود و جایگزینی متیل به جای H در آکریلیک اسید منجر به تولید متاکریلیک اسید می‌گردد.

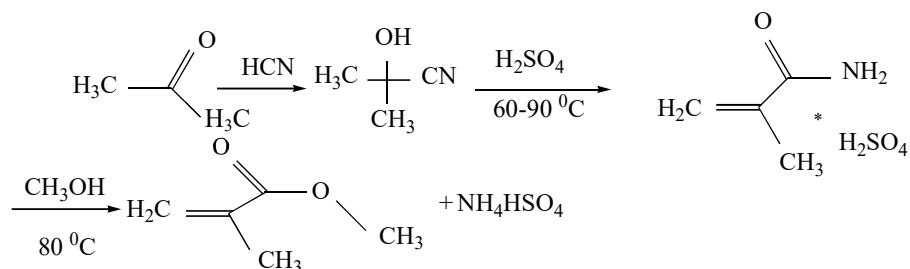
• پلی‌متیل متاکریلات



پلی‌متیل متاکریلات (PMMA) یک گرما نرم اتاکتیک، آمورف و شفاف می‌باشد. این ماده به علت شفافیت زیاد آن (۹۲ درصد) برای کاربردهای نوری استفاده می‌شود. کاربردهای عمده PMMA در تابلوها، شیشه ایمنی، پنجره، شیروانی، پنجره‌های هواپیما، لوازم برقی و لوله کشی است.

تعاريف و مشخصات کلی یلیمرها ۷

برای تهیه منومر متیل متاکریلات، ابتدا استن با هیدروژن سیانید واکنش داده می‌شود. سیانوهیدرین حاصل با اسید سولفوریک ۹۸ درصد در یک ظرف سرد وارد واکنش می‌شود. از واکنش ترکیب حاصل با متانول، متیل متاکریلات حاصل می‌گردد.



متیل متاکریلات حاصل با استفاده از روش‌های جداسازی از سایر مواد موجود در مخلوط جدا می‌گردد. برای سنتز پلی متیل متاکریلات پلیمریزه شدن رادیکالی با استفاده از پراکسیدها در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در غیاب اکسیژن انجام می‌گیرد. دماهای انتقال شیشه‌ای چند پلی متاکریلات در جدول ۱-۱ نشان داده شده است و دلیلی است مبنی بر اینکه چرا پلی متیل متاکریلات محصول انتخابی است.

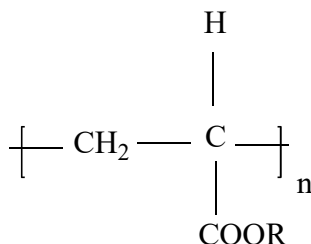
جدول ۱-۱ دماهای انتقال شیشه‌ای پلی متاکریلات‌ها

T _g (°C)	گروه استر
۱۰۵	متیل
۶۵	اتیل
۲۰	n- بوتیل
-۷۰	n- دسیل
-۹	n- هگزا دسیل

استر ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلیک اسید به عنوان منومر برای تولید صنعتی لنزهای چشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد و از کوپلیمریزاسیون آن با اتیلن گلیکول دی‌متاکریلات، پلیمر شبکه‌ای آب دوستی به نام «هیدروژل» ایجاد می‌شود. پلیمرهای هیدروژل زمانی که خشک باشند، شکننده و شیشه‌ای هستند ولی بعد از متورم شدن در

آب نرم و پلاستیک می‌شوند. مهم‌ترین خاصیت یک هیدروژل، میزان آب تعادلی و خاصیت تراوایی (نفوذپذیری) نسبت به اکسیژن است. نام‌های تجاری معروف PMMA، پلکسی گلاس، لاکیت و اکریلیت می‌باشند.

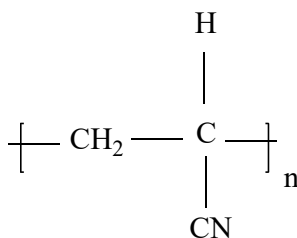
• پلی آکریلات‌ها



پلی آکریلات‌ها موادی شفاف، مقاوم در برابر مواد شیمیایی، عوامل جوی و دارای نقطه نرم شدن پایین می‌باشند که در فیلم‌ها، چسبها، کاغذسازی و نساجی استفاده می‌شوند. استرهای آکریلیک می‌توانند از واکنش اتیلن سیانوهیدرین با اسید سولفوریک و یک الکال حاصل گردند.

پلی آکریلات‌ها از طریق پلیمریزاسیون در حلال با آغازگرهای رادیکالی تهیه می‌شوند. خواص پلیمرهای استری آکریلیک به میزان بیشتری به نوع الکلی که آکریلات از آن تهیه می‌شود بستگی دارد. پلی آکریلات‌های حاوی زنجیر جانبی کوتاه در حلال‌های قطبی نسبتاً محلول هستند ولی با افزایش طول زنجیر جانبی، حلالیت در روغن‌ها و هیدروکربن‌ها افزایش می‌یابد. برای ایده‌آل کردن خواص پلی آکریلات‌ها، آنها را به صورت کوپلیمر تهیه می‌کنند. برای تشکیل الاستومرهای گرما سخت باید پلی اتیل آکریلات پیوند عرضی تشکیل دهد. منومرهای پلی آکریلات به عنوان نرم‌کننده برای پلیمرهای وینیلی استفاده می‌شوند.

- پلی آکریلو نیتریل و پلی متاکریلو نیتریل



تعاریف و مشخصات کلی پلیمرها ۹

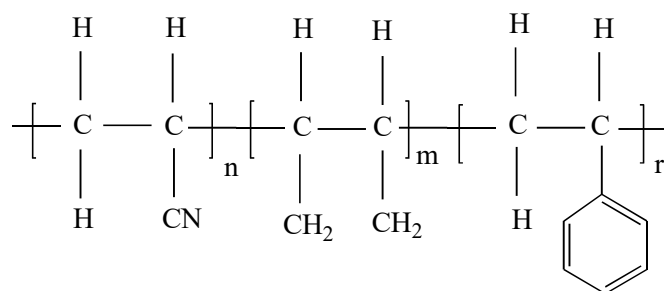
قبل از جنگ جهانی دوم، الاستومرها و الیاف تولید شده از مواد پلی آکریلونیتریل و پلی متاکریلونیتریل تنها جنبه آزمایشگاهی داشتند. از آن زمان به بعد آکریلونیتریل به عنوان جزء اصلی الیاف آکرلیک توسعه پیدا کرد. این پلیمرها کوپلیمریزه شده و کشیده می شوند تا زنجیرهای مولکولی جهت بگیرند.

الیاف مُد آکرلیک (mod acrylic) شامل ۳۵ تا ۸۵ درصد آکریلونیتریل و کومنومرهای نظیر وینیل کلراید می باشند تا باز دارندگی اشتعال را اصلاح کنند. اورلون (Orlon) و دینل (Dynel) به عنوان الیاف مداکریلیک دسته بندی می شوند.

الیاف آکرلیک مانند آکریلان (Acrilan)، کرسلان (Creslan) و زفران (Zefran) دارای بیش از ۸۵ درصد آکریلونیتریل می باشند.

الیاف آکرلیک به طور وسیعی در فروش لباس های زمستانی، پارچه های کشبافی تک لایه و دولایه، ژاکت پیراهن، نخ های صنعتی، لوازم پشمی و کرکی استفاده می شوند. این الیاف با دوام تر از کتان هستند و جایگزینی مناسب برای پشم در لباس های زمستانی محسوب می شوند. پلی آکریلونیتریل اصلاح نشده، به مقدار بسیار کمی گرما نرم می باشد و به دلیل مقاومت پیوندهای هیدروژنی در مقابل جاری شدن، قالب گیری آن دشوار می باشد. معمولاً کوپلیمرهایی از استایرن، اتیل آکریلات و متاکریلات ها را به صورت الیاف بی شکل (آمورف) رزن رانی می کنند ولی الیاف حاصل بسیار ضعیف می باشند. برای ایجاد درجه بالاتر بلورینگی، آن را می کشند. در این حالت به مولکول ها جهت داده شده و استحکام کششی به میزان قابل توجهی افزایش می یابد.

- تری پلیمر آکریلونیتریل - بوتان دی ان - استیرن (ABS)

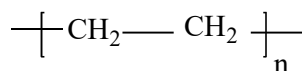


پلیمرهای ABS رزین های گرما نرم کدري هستند که از سه منومر مختلف تشکیل شده اند. خواص کلی آن ها به نسبت منومر، وزن مولکولی و سایر افزودنی ها

تغییر خواهد کرد. آکریلونیتریل به مقاومت گرمایی، استحکام بالا و مقاومت در برابر مواد شیمیایی کمک می‌کند. بوتادی‌ان به استحکام ضربه‌ای، چرم ماندی و حفظ خاصیت در دمای پایین کمک می‌کند. استایرن به براقیت، قابلیت فرایندپذیری و استحکام کمک می‌کند. از پلیمرهای ABS برای ساخت بدنه دستگاه‌ها، چمدان‌های سبک، بدنه دوربین، تزئینات داخل اتومبیل، جعبه ابزار، کابینت و بدنه رادیو استفاده می‌شود.

- **تری پلیمر آکریلونیتریل - پلی اتیلن کلردار - استایرن (ACS):** وجود کلر در این تری پلیمر باعث شده است که ACS خواصی نظیر بازدارندگی اشتعال، مقاومت در برابر شرایط جوی و دمای بالاتر را دارا بوده و کاربرد بیشتری از ABS داشته باشد. از پلیمر ACS در بدنه ابزارها، محفظه ماشین‌های اداری و نیز به عنوان اتصال‌دهنده‌های الکتریکی استفاده می‌کنند.

- **پلی اتیلن (PE)**



اتیلن و پروپیلن که از عملیات تصفیه نفت یا گاز طبیعی به دست می‌آیند ارزان‌ترین مواد اولیه برای تولید پلیمر محسوب می‌شوند. پلی اتیلن در اوایل تولید، هموپلیمری از اتیلن بود اما امروزه اکثر پلی اتیلن‌ها، کوپلیمرهای استیلن با یک تا ده درصد از α -الفین‌ها نظیر ۱-بوتن، ۴-متیل پنتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن هستند. برای تهیه پلیمر از اتیلن، ۴ روش وجود دارد.

● **فرایند در فشار بالا:** در این روش، پلیمرهای تجارتي اتیلن تحت فشار ۳۰۰۰-۱۰۰۰ اتمسفر و دمای ۸۰-۱۳۰ درجه سانتی‌گراد تولید می‌شوند. عموماً از یک آغازگر رادیکالی مانند بنزوئیل پراکسید یا اکسیژن استفاده می‌شود. این واکنش دارای دو ویژگی مهم است. اول اینکه واکنش خیلی گرم‌ااست و دوم اینکه به غلظت منومر بستگی دارد. اکثر پلیمرهایی که از این طریق ساخته می‌شوند از نوع پلی اتیلن با دانسیته پایین می‌باشند و معمولاً وزن مولکولی آنها نیز پایین است.

● **فرایند زیگلر:** در این فرایند از کاتالیزورهای زیگلر - ناتا که مخلوطی از تیتانیم کلرید و کلرودی‌اتیل آلومینیوم با نسبت‌های آلومینیوم/تیتانیم بین ۱:۱ و ۲:۱

هستند استفاده می‌شود. دمای واکنش غالباً ۵۰ تا ۷۰ درجه سانتی‌گراد است و زمان واکنش در محدوده یک تا ۴ ساعت می‌باشد. پلیمریزاسیون معمولاً زیر نقطه ذوب پلیمر با استفاده از حلال‌های هیدروکربنی به‌عنوان رقیق‌کننده بخوبی انجام می‌گیرد و پلیمر غیر محلول رسوب می‌کند پلیمرهای زیگلر دارای دانسیته متوسط $(\frac{g}{cm^3}) (5/945)$ می‌باشند. وزن مولکولی پلیمر را می‌توان با تغییر دادن نسبت Al-Ti در کاتالیزور، وارد نمودن هیدروژن به‌عنوان عامل انتقال زنجیر و نیز با تغییر دمای واکنش تغییر داد.

● **فرآیند فیلپس:** در این فرایند اتیلن را در یک هیدروکربن مایع مانند سیکلووهگزان حل می‌کنند. حلال از یک طرف، پلیمر تشکیل شده را حل می‌نماید و از طرف دیگر، به‌عنوان محیط انتقال حرارت عمل می‌نماید. از یک نوع کاتالیزور حاوی ۵ درصد اکسید کروم که بر روی بستر جامد سیلیکا قرار دارد، استفاده می‌شود پلیمرهای به‌دست آمده از این روش دارای بالاترین دانسیته می‌باشد. وزن مولکولی پلیمر به دما بستگی دارد. به‌طوری که با کاهش دما، وزن مولکولی پلیمر افزایش می‌یابد.

● **فرایند استاندارد اوپل:** در این روش از کاتالیزورهای متالوسن استفاده می‌شود که پلیمرهایی با نظم بالا و توزیع وزن مولکولی باریک را تولید می‌کنند. پلی‌اتیلن تشکیل شده از زنجیرهای هیدروکربنی آلیفاتیک از نوع $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-$ ترموپلاستیک نام دارد. انعطاف‌پذیری پیوندهای $-C-C-$ سبب می‌شود که T_g آن پایین باشد. در پلی‌اتیلن، با افزایش دانسیته خواصی نظیر سختی، نقطه نرم شدن، درصد کریستالی، مقاومت کشش و مقاومت خزشی پلیمر افزایش می‌یابد ولی قابلیت ارتجاع، افزایش طول و شفافیت پلیمر کم می‌شود. پلی‌اتیلن با دانسیته کم برای بسته‌بندی پوشاک نظیر پیراهن و ژاکت، پتو و ملافه استفاده می‌شود. فیلم‌های با دانسیته بزرگ در مواردی که مقاومت حرارتی بیشتری مورد نیاز است مانند بسته‌بندی مواد غذایی مصرف می‌گردند. از طریق ایجاد پیوند عرضی در پلی‌اتیلن، می‌توان ماده گرما نرم را به گرما سخت تبدیل نمود. این گونه پیوندهای عرضی به‌وسیله عوامل شیمیایی (نظیر پراکسیدها) و یا تشعشع ایجاد می‌گردند. پلیمرهای حاصل به‌عنوان دی‌الکتریک در کوئل‌های الکتریکی به‌کار می‌روند.

● **پلی اتیلن با دانسیته بسیار کم (ULDPE):** این پلی اتیلن خطی و غیر قطبی یک کوپلیمر و یا تری پلیمر حاوی α -الفین یا ترکیبی از α -الفینهاست و برای تهیه دستکش های یک بار مصرف، شلنگ جاروبرقی و لوله های تحت فشار استفاده می شود.

● **پلی اتیلن خطی با دانسیته کم (LLDPE):** LLDPE یک پلیمر نرم تر با مدول پایین تر است که دارای شاخه های جانبی اندک می باشد. این پلیمر قابل ارتجاع بوده و در مقابل شکستگی ناشی از تنش مقاومت بهتری دارد. LLDPE در مقابل سوراخ شدن و پارگی مقاوم است که برای بسته بندی یخ، زباله، پوشاک و تهیه کیسه ها استفاده می شود.

● **پلی اتیلن با وزن مولکولی بالا - دانسیته بالا (HMW-HDPE):** HMW - HDPE پلیمرهای خطی با جرم مولکولی بین ۲۰۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰۰ می باشند. جرم مولکولی بالا باعث سختی، ضربه پذیری، مقاومت شیمیایی و مقاومت سایشی بالا می شود این پلیمر در ساخت لوله های صنعتی، مخازن ذخیره گاز و ظروف حمل و نقل استفاده می شود.

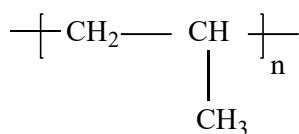
● **پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار زیاد (UHMWPE):** پلی اتیلن هایی با جرم مولکولی ۳ تا ۶ میلیون می باشند که مقاومت سایشی بالا و ضریب اصطکاک کم دارند، از نظر شیمیایی بی اثر می باشند. این پلیمرها ذوب نمی گردند و در ساخت قطعات پمپ ها و لبه های برفروب استفاده می شوند.

خواص انواع پلی اتیلن در جدول ۱-۲ خلاصه شده است.

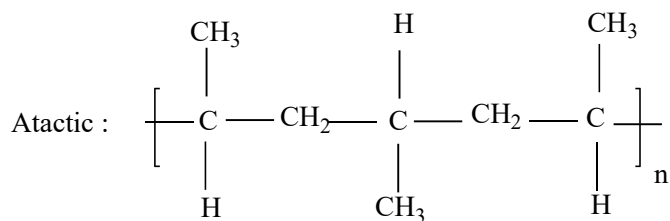
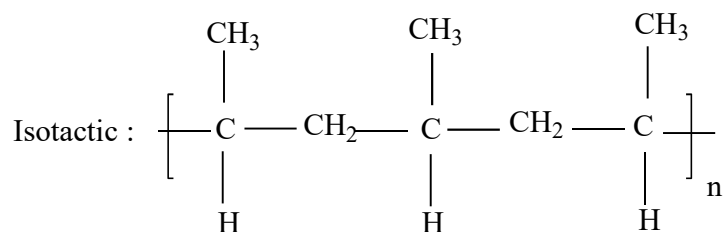
جدول ۱-۲ خواص انواع پلی اتیلن

پلی اتیلن	دانسیته $(\frac{g}{cm^3})$	بلورینگی
LLDPE	۰/۸۸۰ ~ ۰/۹۱۵	پایین
LLDPE	۰/۹۱۸ ~ ۰/۹۴۰	بالا
HMW - HDPE	۰/۹۴۴ ~ ۰/۹۴۵	بالا
HMW - HDPE	۰/۹۵۵ ~ ۰/۹۵۷	بالا

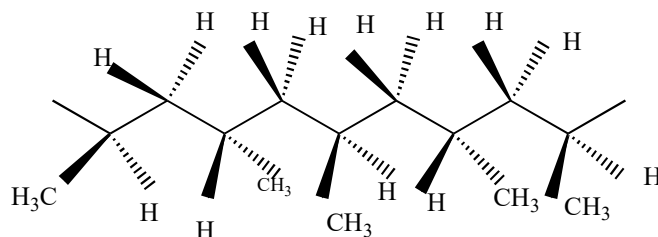
- پلی پروپیلین (PP)



در سال ۱۹۵۴، ناتا با پیگیری کار زیگلر دریافت که برخی از کاتالیزورهای زیگلر قادرند پلیمرهایی با وزن مولکولی زیاد از پروپیلین و سایر اولفین‌ها تولید نمایند. ناتا در هنگام آزمایش با کاتالیزور زیگلر **تیتانیوم موجود** در $Al(C_2H_5)_3 + TiCl_4$ را با تیتانیوم تری کلرید تعویض نمود که این عمل منجر به تولید تجاری پلی پروپیلین گردید. فرمی از پلی پروپیلین به ایزوتاکتیک معروف است که دانسیته مشابه با پلی اتیلن دارد ولی دارای نقطه نرم شوندگی بالاتر و سختی بیشتر است. شکل دیگر آن پروپیلین اتاکتیک است که ارتجاعی، شفاف و بی شکل بوده، و استحکام پایینی دارد. فرم‌های سیندیوتاکتیک که در مقابل ضربه مقاومت کمتری از اتاکتیک دارند به میزان کم تشکیل می‌شوند. شکل ۱-۲ این آرایش‌ها را نشان می‌دهد.



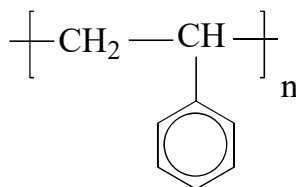
Syndiotactic :



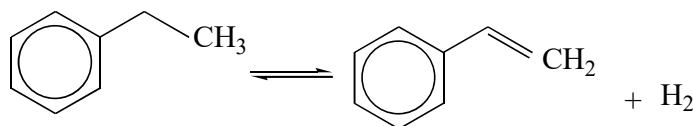
شکل ۱-۲ آرایش استرئوتاکتیک پلی پروپیلن

یکی از خواص اصلی پلی پروپیلن این است که دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن در حدود صفر درجه سانتی گراد است و پلیمر در این دما شکننده می‌باشد. از این پلیمر در اجزای ماشین ظرفشویی، ابزار بیمارستانی قابل استریل‌شدن و تولید کف پوش استفاده می‌شود.

- پلی استایرن (PS)



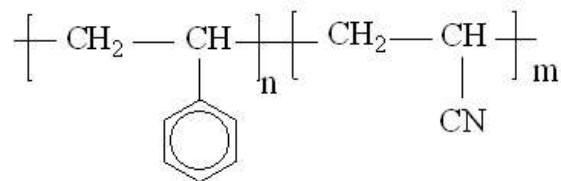
پلی استایرن یک گرما نرم آمورف و اتاکتیک می‌باشد که ارزان، محکم، سخت و شفاف بوده، مقاومت الکتریکی و رطوبتی خوبی دارد. خواص فیزیکی آن بستگی به توزیع جرم مولکولی، فرایند و افزودنی‌ها دارد. خانواده پلیمرهای استایرن شامل استایرن، کوپلیمرهای استایرن با دیگر منومرهای وینیلی و مشتقات استایرن می‌باشد. منومر استایرن (وینیل بنزن) از اتیل بنزن ساخته می‌شود. اتیل بنزن حاصل با عبور از روی اکسید آهن یا اکسید منیزیم در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به استایرن تبدیل می‌شود.



از پلی استایرن در تولید اسباب‌بازی، لیوان‌ها، درپوش‌ها و ظروف یکبار مصرف

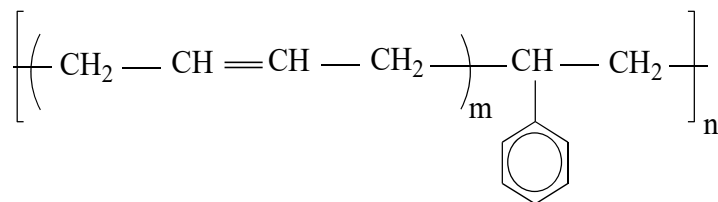
استفاده می‌شود. خواص پلی استایرن با تهیه پلیمرهای آن و سایر روش‌های بهینه‌سازی تغییر می‌کند که در اینجا به چند مورد اشاره می‌گردد:

• کو پلیمر آکریلونیتریل - استایرن (SAN)



SAN کوپلیمرهایی با مقاومت عالی در برابر مواد شیمیایی و شفاف می‌باشند که خواص آنها از طریق مقدار آکریلونیتریل و وزن مولکولی کنترل می‌شود. حلال‌های مرسوم SAN، متیل اتیل کتون، تری کلرواتیلن و متیلن کلرید می‌باشد. این پلیمر سخت و مقاوم به حرارت در قسمت‌های مختلف تلفن، سرنگ‌ها، عدسی‌ها و اجزای مختلف یخچال استفاده می‌شود.

• الاستیک استایرن - بوتادی ان (SBR)



کوپلیمر تصادفی استایرن - بوتادی ان (SBR) متداول‌ترین لاستیک سنتزی مورد استفاده است. واحدهای بوتادی ان تقریباً ۲۰ درصد دارای پیکربندی ۱ و ۲ و ۲۰ درصد پیکربندی ۱ و ۴ - سیس و ۶۰ درصد پیکربندی ۱ و ۴ - ترانس می‌باشند. امولسیون‌کننده‌های مورد استفاده در تولید SBR، صابون‌های اسید چرب (سیترات سدیم) هستند که با پتاسیم پر اکسی دی سولفات (فرآیند لاستیک داغ) و یا پارا متان هیدرو پراکسید (فرآیند لاستیک سرد) واکنش پلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند. جدول ۱-۳ ترکیب ساختار دی ان را در فرآورش‌های لاستیک داغ و سرد نشان می‌دهد.