



# اصول شیمی و تکنولوژی پلیمر

مدرس:  
نقیسه ینش

# فصل سوم: پلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد

۳-۱: مقدمه

۳-۲: مکانیسم پلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد

## ۳-۱: مقدمه

- پلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد یکی از رایج ترین روشهای صنعتی تولید پلیمر است.
- از این روش برای تهیه پلیمرها از مونومرهای وینیلی (دارای پیوندهای دوگانه  $C=C$ ) استفاده می شود.
- پلی اتیلن، پلی استایرن، و پلی وینیل کلرید پلیمرهای مهم تجاری هستند که توسط این روش تهیه می شوند.
- پلیمرهایی از قبیل پلی متیل متاکریلات، پلی وینیل استات، و پلی اکریلونیتریل را نیز می توان با چنین فرآیندهایی تولید کرد.

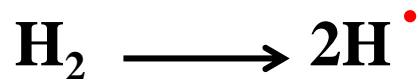
## ۳-۱: مقدمه

• تعریف رادیکال آزاد:

✓ مولکول، اتم، یا یونی که در لایه الکترونی خود الکترون جفت نشده داشته باشد.

✓ در نتیجه رادیکال آزاد تمایل بسیار شدیدی برای جفت شدن با یک الکترون دیگر را دارند.

✓ به عنوان مثال می توان مولکول هیدروژن را با صرف انرژی به دو رادیکال آزاد هیدروژن تبدیل کرد.



## ۳-۲: مکانیسم

• مراحل اساسی تولید پلیمر با روش پلیمریزاسیون زنجیری رادیکال آزاد:

۱- مرحله آغاز (Initiation)

۲- مرحله انتشار (Propagation)

۳- مرحله اختتام (Termination)

۴- مرحله انتقال زنجیره (Chain transfer)

## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

- این مرحله ای با ماده ای تحت عنوان آغازگر شروع می شود.
- این مرحله خود شامل دو مرحله است:

الف) تولید رادیکال آزاد از آغازگر

ب) اتصال رادیکال آزاد به مونومر

## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

الف) تولید رادیکال آزاد از آغازگر

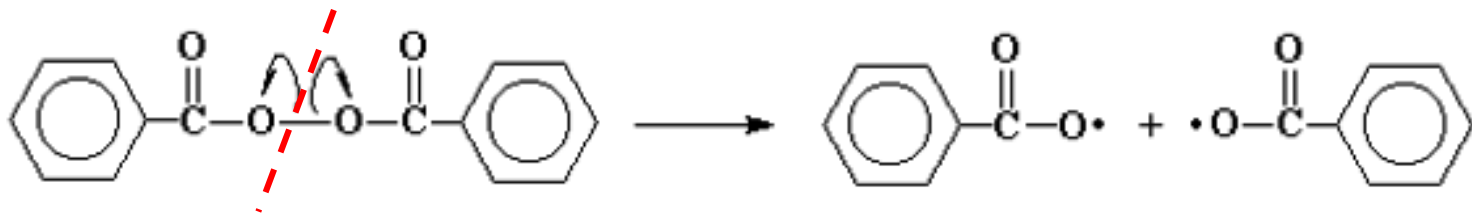


- روشهای متداول برای شکستن پیوندها و تشکیل رادیکال آزاد:
  - ✓ تجزیه حرارتی
  - ✓ تجزیه فتوشیمیایی
  - ✓ استفاده از تشعشع بالا
  - ✓ واکنشهای اکسایش-کاهش

## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

• آغازگرهای مرسوم عبارتند از:

✓ بنزوئیل پروکسید

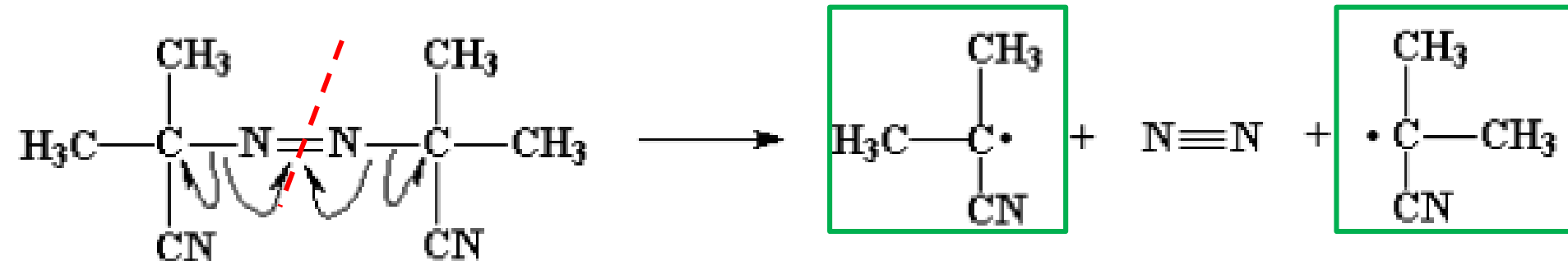




## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

• آغازگرهای مرسوم عبارتند از:

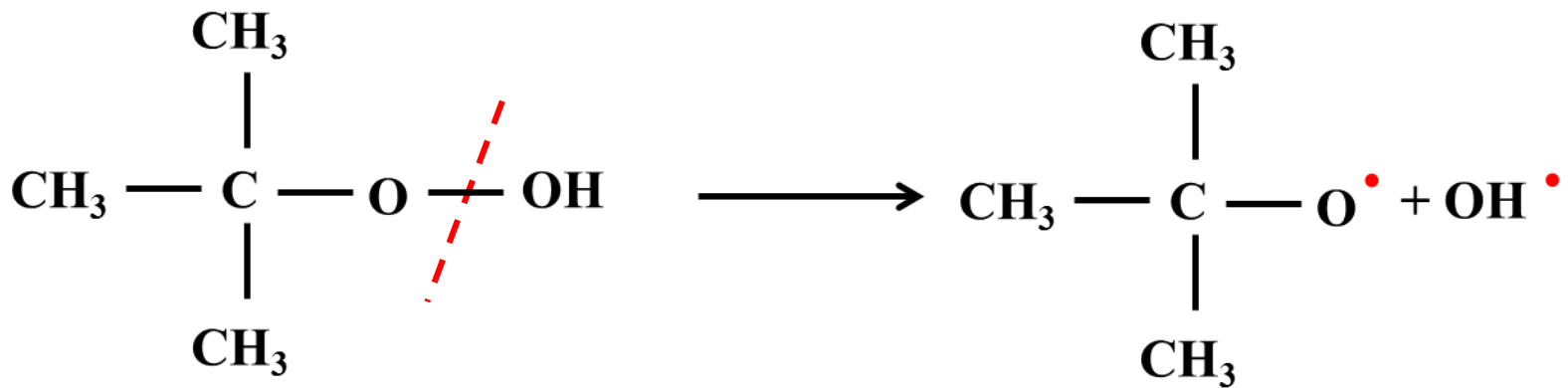
✓ آزو بیس ایزو بوتیرونیتریل (AIBN)



## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

• آغازگرهای مرسوم عبارتند از:

✓ تری‌بوتیل هیدروپروکسید



## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

(ب) اتصال رادیکال آزاد به مونومر



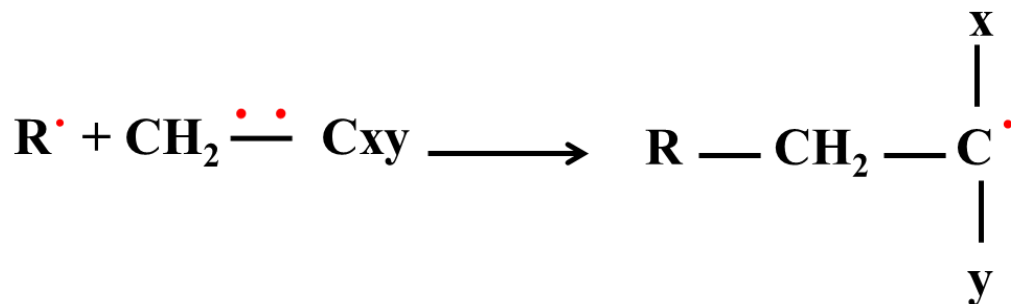
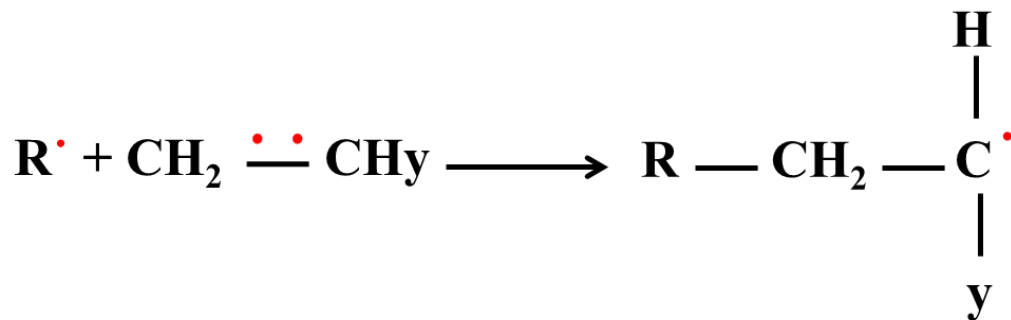
• M یک مونومر وینیلی است که می تواند یکی از دو ساختار زیر را داشته باشد:



• الکترون جفت نشده  $R^{\bullet}$  به محض رسیدن به نزدیکی جفت الکترون مونومر وینیلی، یکی از الکترون ها را برای خود می رباید.

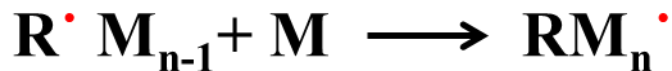
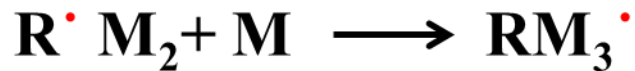
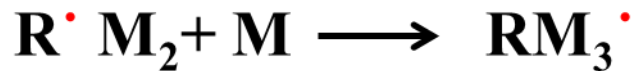
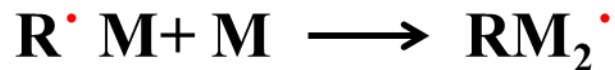
## ۳-۲-۱: مرحله آغاز

- این جفت الکترون جدید باعث شکل گیری یک پیوند شیمیایی جدید بین جزء شروع کننده R و یکی از کربنهای پیوند دوگانه در مولکول مونومر می گردد.
- الکترون تنها مانده باند دوگانه خود را به کربن غیر متصل به R چسبانده و در نتیجه یک رادیکال آزاد جدید خواهیم داشت.



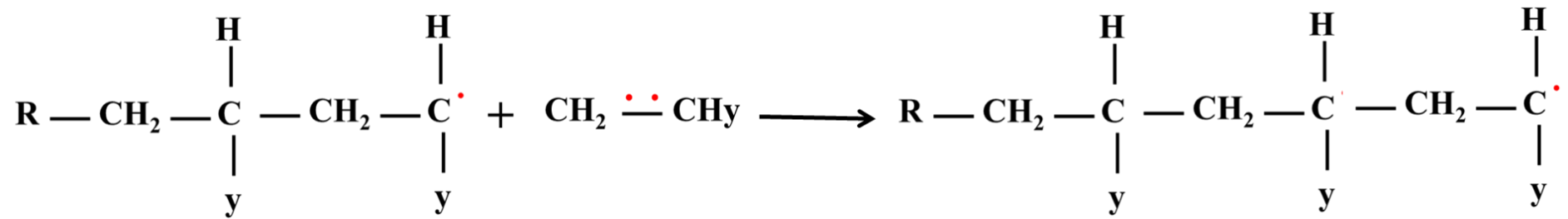
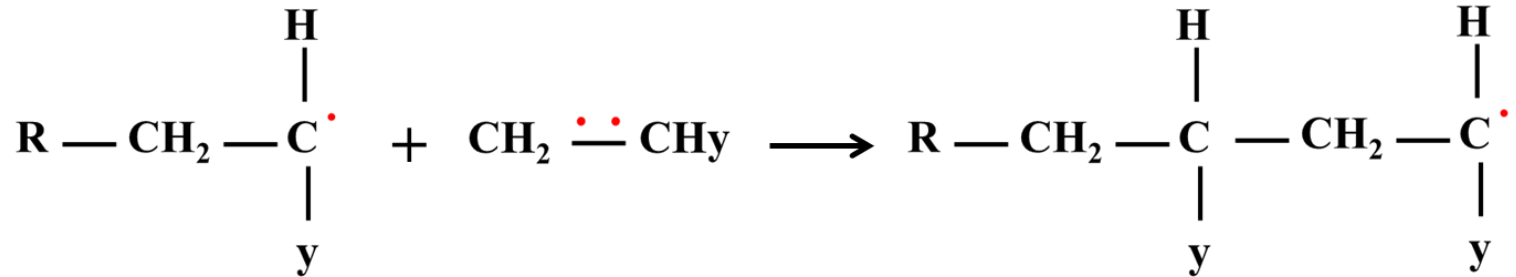
## ۳-۲-۲: مرحله انتشار

- رادیکال آزاد تولید شده در مرحله قبلی تحت عنوان  $\text{RM}^\bullet$  به صورت متوالی و با سرعت زیاد به مونومرها اضافه می شود.



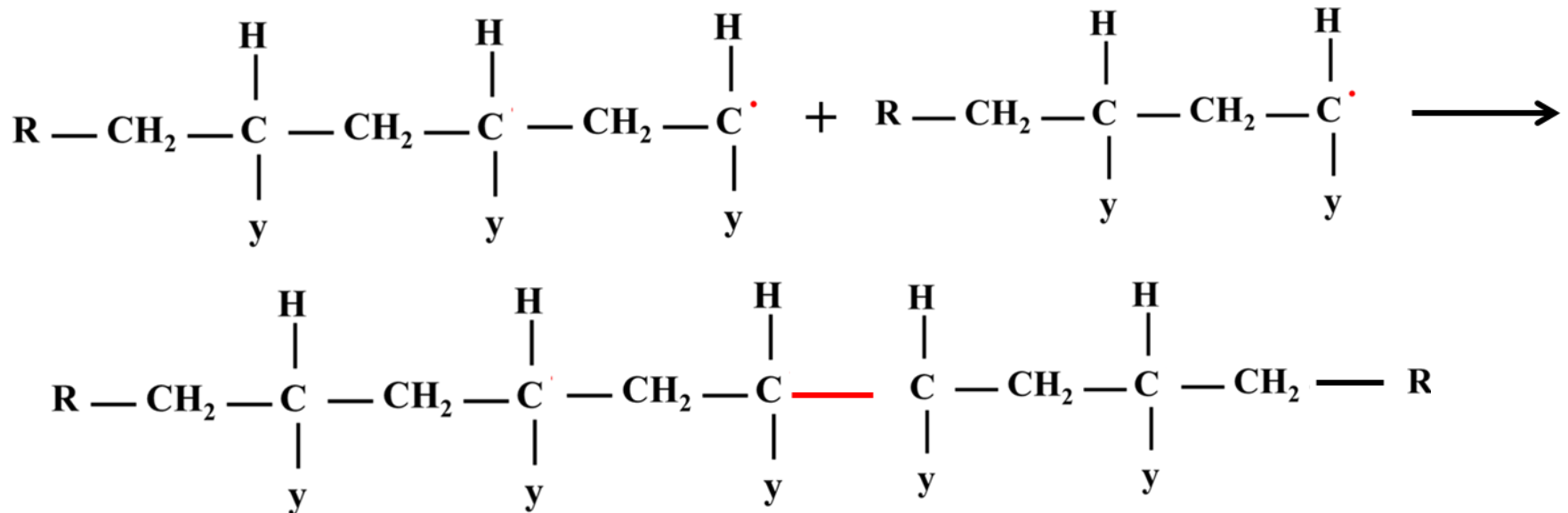
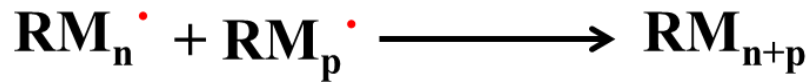
- تا زمانی که اختتام صورت نگیرد مرحله رشد زنجیر ادامه می یابد.

## ۳-۲-۲: مرحله انتشار



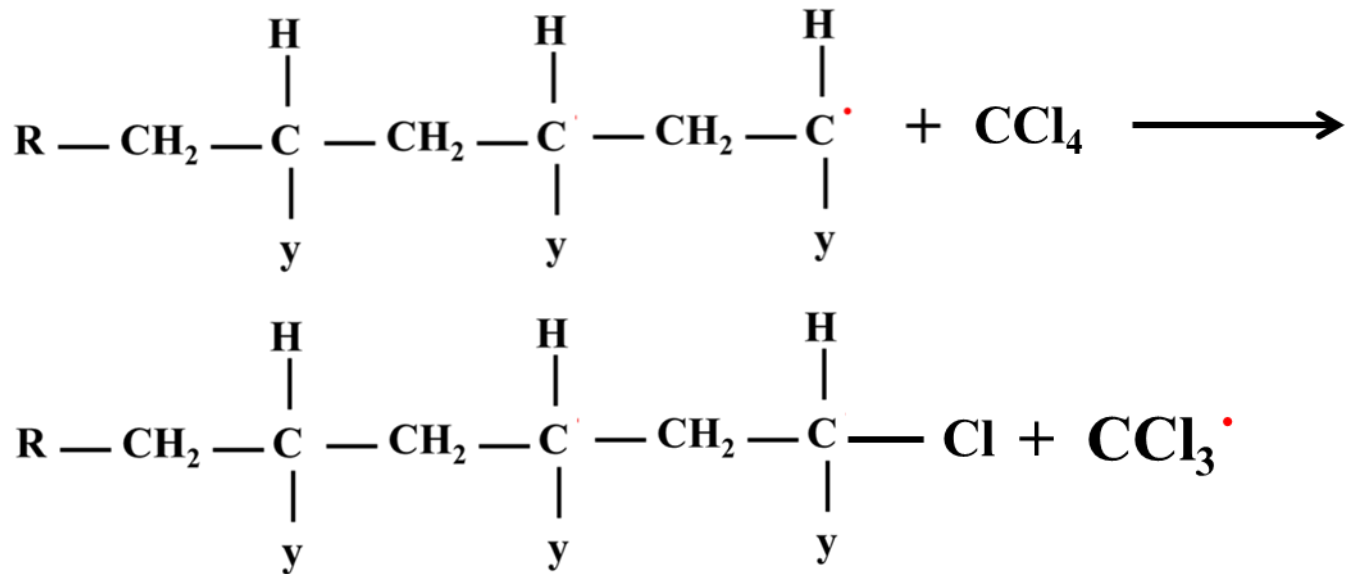
## ۳-۲-۳: مرحله اختتام

- رادیکالهای ناپایدار بالاخره راهی برای جفت شدن بدون تولید رادیکال پیدا خواهند کرد.
- ساده ترین راه اتصال دو زنجیر در حال رشد به یکدیگر است



## ۳-۲-۴: مرحله انتقال زنجیره

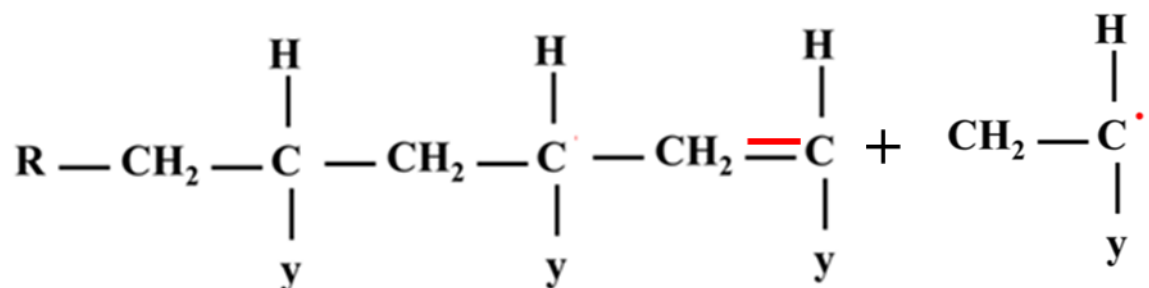
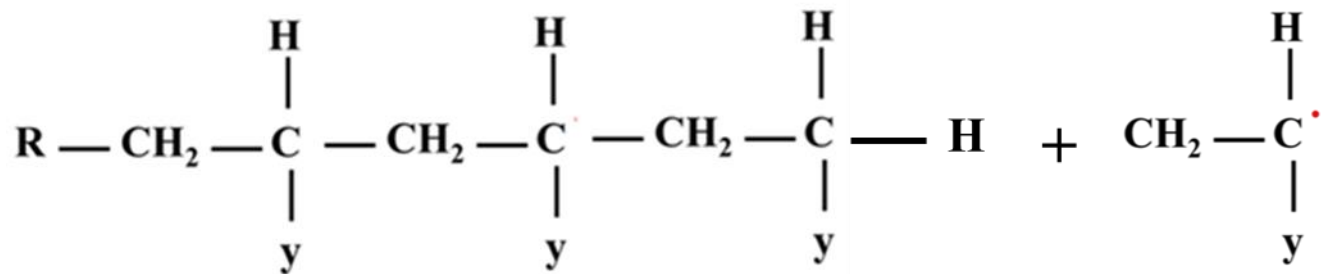
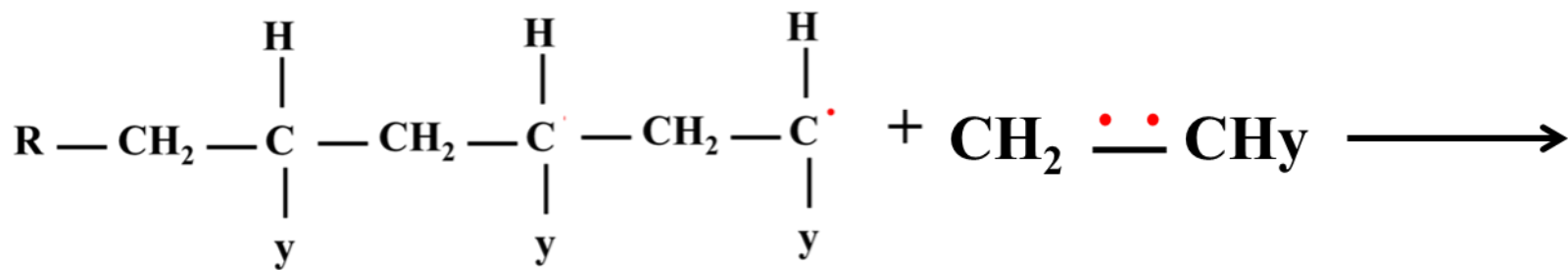
- در این مرحله واکنش پذیری زنجیره پلیمر به یکی از اجزای سیستم مانند مونومر، حلال، آغازگر و ناخالصیها انتقال می یابد
- مثال: انتقال زنجیره به حلال  $\text{CCl}_4$





## ۳-۲-۴: مرحله انتقال زنجیره

• مثال: انتقال زنجیر به مونومر



یا