

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تهران  
دانشکده شیمی

دستور کار آزمایشگاه

# مبانی شیمی پلیمر

تهیه و تنظیم:

دکتر نادر طاهری قزوینی

مجتبی عنایتی نوک

## دانشجویان گرامی به نکات زیر توجه فرمائید:

- رعایت نظم، ایمنی و احتیاط در آزمایشگاه در درجه اول اهمیت قرار دارد.
- در حین اجرای آزمایش روپوش آزمایشگاه بپوشید.
- چنانچه با مواد خطرناک و سمی کار می کنید از عینک آزمایشگاه و دستکش لاتکس استفاده نمائید.
- به هیچ عنوان واکنش شیمیایی دیگری به جز آنچه از شما خواسته شده است، انجام ندهید.
- حین حرارت دادن لوله آزمایش، به هیچ وجه لبه آن را به سمت خود یا دیگران نگیرید.
- محصولات و ضایعات مواد شیمیایی را درون سینک و دستشویی نریزید بلکه آن ها را به ظروف در نظر گرفته شده برای این منظور، منتقل کنید.
- ظروف و وسایلی را که از آن ها استفاده می کنید، در انتهای واکنش شسته و میز کار خود را مرتب نمائید.
- برای گزارش کار، لازم نیست مراحل انجام آزمایش را بنویسید. تنها کافی است به سئوالات داده شده در قسمت گزارش هر آزمایش، پاسخ دهید و آن را در جلسه بعدی به مسئول آزمایشگاه تحویل دهید.
- نمره نهایی آزمایشگاه هر شخص، ترکیبی از نظم فرد، حضور و گزارش های ارائه شده او خواهد بود.

## آزمایش شماره یک:

### شبکه ای کردن پلی وینیل الکل با سدیم بورات

هدف این آزمایش بررسی تغییر در خواص فیزیکی پلیمر در اثر شبکه ای کردن آن است علاوه بر این اثر مقدار عامل شبکه ای کننده در خواص پلیمر نیز بررسی می شود.

پلی وینیل الکل مصارف زیادی دارد مثلاً به عنوان عامل امولسیون کننده در پلیمریزاسیون امولسیون به کار می رود و به صورت ورقه یا فیلم برای ساخت کیسه های حاوی صابون که می توانند مستقیماً درون ماشین لباسشویی انداخته شوند، و یا کیسه های نگهداری لباسهای کتان و ملحفه های بیمارستانی که در اتاقهای عمل استفاده می شوند.

### مواد و وسایل لازم:

- ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۴ درصد پلی وینیل الکل در آب.
- ۱۰ میلی لیتر محلول ۴ درصد سدیم بورات (بوراکس) در آب.
- لیوان های پلی استایرنی، هم زن چوبی و رنگ خوراکی (دلخواه).
- دستکش لاتکس.

### موارد ایمنی:

روپوش آزمایشگاه و عینک ایمنی بایستی پوشیده شوند. هم بوراکس و هم پلی وینیل الکل باعث سوزش چشم می شوند، بنابراین دست ها پس از پایان آزمایش بایستی شسته شوند.

### روش کار:

۱۰۰ میلی لیتر از محلول ۴ درصد پلی وینیل الکل را در لیوان پلی استایرنی بریزید و در صورت تمایل مقداری رنگ خوراکی به آن بیفزائید، سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول شبکه ای کننده سدیم بورات به آن افزوده و سریعاً توسط هم زن آنها را هم بزنید و مشاهدات خود را با پیشرفت واکنش یادداشت کنید. در عرض چند دقیقه توده پلیمر شبکه ای شده (لجن) شکل می گیرد. این توده سمی نیست و می توانید به

راحتی آنرا با دست خود ورز دهید اما هر بار پس از انجام اینکار دست های خود را با آب و صابون بشوئید. مقداری از این توده را در دست گرفته و به آهستگی فشرده سازید. همین کار را این بار به طور سریع انجام داده و مشاهدات خود را بنویسید.

مقداری از محلول پلی وینیل الکل را روی شیشه ساعت ریخته و در کناری قرار دهید و پس از یک-روز (یا جلسه بعد) وضعیت آنرا بررسی کنید.

### گزارش:

- ۱- وضعیت پلی وینیل الکل قبل و بعد از اضافه کردن بوراکس چگونه است؟
- ۲- نتیجه فشرده کردن تند و آهسته توده ژله ای چیست؟
- ۳- حالت پلی وینیل الکل پس از یکروز ماندن روی شیشه ساعت را توضیح دهید.
- ۴- کدام خواص فیزیکی با افزودن سدیم بورات به محلول پلی وینیل الکل تغییر می کند؟
- ۵- فکر می کنید با افزودن مقادیر بیشتر سدیم بورات به پلی وینیل الکل چه رخ می دهد.
- ۶- با توجه به مشاهده پلی وینیل الکل باقی مانده روی شیشه ساعت درباره اثر آب روی کشسانی پلیمر توضیح دهید.
- ۷- فرمول پلی وینیل الکل و مونومر آنرا بنویسید، درباره منومر این پلیمر چه فکر می کنید؟
- ۸- نحوه شبکه ای شدن پلی وینیل الکل بوسیله سدیم بورات را با فرمول نشان دهید.

## آزمایش شماره دو:

### شبکه ای کردن یک پلیمر به منظور تولید الاستومر شبیه به خمیر بازی

هدف این آزمایش بررسی تغییر در خواص فیزیکی پلیمر در اثر شبکه ای کردن آن است علاوه بر این اثر مقدار عامل شبکه ای کننده نیز بررسی می شود.

اگر ماده ای مانند فنر، پس از پیچاندن، کشیدن یا فشردن به شکل اولیه اش برگردد، بسیار شبیه به گونه ای پلیمر موسوم به الاستومر (کشسان) خواهد بود. الاستومر خواص کشسانی دارد یعنی پس از تغییر شکل (دفورمه شدن) شکل و اندازه اولیه خود را بازیابی می کند.

لاتکس مایعی که در این آزمایش استفاده خواهید کرد دارای گویچه های کوچکی از هیدروکربنهای (یا پلی وینیل استات) معلق در آب است که به عنوان چسب استفاده می شود. با متصل کردن این گویچه ها بوسیله سدیم بورات که یک عامل ایجاد پیوند های عرضی است، الاستومر مورد نظر ما به دست می آید که در خمیر بازی کودکان کاربرد دارد. این الاستومر بوسیله پیوند های بسیار ضعیف بین مولکولی کنار هم نگه داشته شده است که انطاف پذیری پیوند و چرخش حول زنجیره پلیمر شبکه ای را فراهم می کند. اگر پیوند های عرضی در پلیمری دائمی باشند، پلیمر ترموست خواهد بود حتی اگر بالای دمای انتقال شیشه ای خود باشد. ولی اگر پیوند های عرضی غیر دائمی باشند پلیمر می تواند ترموپلاست یا الاستومر باشد.

### مواد و وسایل لازم:

- محلول ۵۵ درصد چسب چوب در آب.
- محلول ۴ درصد بوراکس.
- لیوانهای پلی استایرنی، هم زن، رنگ خوراکی و دستکش لاتکس.

### موارد ایمنی:

پوشیدن عینک ایمنی و روپوش آزمایشگاه توصیه می شود. بوراکس در حالت جامد و محلول باعث سوزش چشم می شود بنابراین دست ها پس از ورز دادن الاستومر بایستی شسته شوند.

## روش کار :

۲۰ میلی لیتر از محلول چسب چوب را درون لیوان پلی استایرنی بریزید و ۱۰ میلی لیتر از محلول بوراکس همراه با هم زدن مداوم، به آن بیفزائید. مخلوط را سریعاً هم بزنید. پس از چند دقیقه الاستومر را از لیوان خارج کرده و با دست ورز دهید. از چسبیدن قطعات کوچک مخلوط به دستکش خود نگران نشوید زیرا این قطعات به زودی با توده اصلی مخلوط می‌شوند. ورز دادن را تا جایی انجام دهید که پایداری مطلوب برای توده الاستومری به دست آید.

با استفاده از یک خط کش توده کروی را از ارتفاع ۳۰ سانتیمتری انداخته و ارتفاع بازگشت آنرا اندازه گیری کنید.

الاستومر را به آهستگی کشیده و به حالت اولیه برگردانید. سپس همین کار را با سرعت انجام داده و نتایج را یادداشت کنید.

الاستومر را روی مطالب چاپ شده یک روزنامه قرار داده و آنرا محکم به روزنامه فشار دهید سپس آنرا برداشته و نتیجه را ببینید. دستها را در پایان کار با آب و صابون بشوئید.

این توده شکل گرفته را درون پلاستیک گذاشته و با خود به خانه (یا خوابگاه) ببرید. در خانه الاستومر خود را به مدت ۱۰ دقیقه درون یخچال گذاشته و دوباره ارتفاع بازگشت آن را پس از سقوط از ارتفاع ۳۰ سانتی متری اندازه گیری کنید. حال الاستومر را در فاصله ۱۵ سانتی متری یک لامپ برق روشن به مدت ۵ دقیقه قرار داده و مجدداً این ارتفاع را اندازه گیری نمائید.

## گزارش:

- ۱- ارتفاع بازگشت الاستومر را گزارش دهید.
- ۲- نتیجه کشش سریع و آهسته الاستومر چیست؟
- ۳- نتیجه قرار دادن الاستومر روی روزنامه چه بوده است؟
- ۴- تفاوت ارتفاع بازگشت الاستومر در دماهای متفاوت چیست؟
- ۵- چگونه خواص فیزیکی چسب (مخلوط آبی) با افزودن سدیم بورات تغییر می‌کند.
- ۶- فکر می‌کنید اثر افزودن مقدار بیشتری از سدیم بورات به مخلوط چه باشد؟

۷- چطور می توان نتیجه گیری کرد که کدام الاستومر بیشتر خاصیت کشسان دارد؟

۸- چرا با وجود اینکه گاز درون تایر ماشین در تابستان ها گرم تر است، تایر اتومبیل در تابستان، پنچر

به نظر می رسد؟

۹- چرا جهش یک توپ بسکتبال در یک روز سرد زمستان در درون و بیرون سالن ورزشی متفاوت

است؟

۱۰- چرا برخی اوقات در زمستان، با شروع حرکت ماشین، تایر به سختی و همراه با ضربه حرکت

می کند و تنها پس از طی مسافتی، به حالت اولیه باز می گردد؟

آزمایش شماره سه:

## اندازه گیری چگالی پلیمر ها به روش غوطه وری

یکی از پارامتر های مهم در شناسایی یک پلیمر نامعلوم، چگالی آن است. در واقع، دانستن چگالی یک نمونه مجهول، قدم بزرگی در شناسایی آن است (البته با در نظر گرفتن اثر افزودنی های پلیمری). یک روش معمول برای تعیین دانسیته پلیمر ها، روش غوطه وری است. این روش بر دو اصل استوار است:

۱- چنانچه یک جسم جامد در یک سیال ناسازگار با آن (سیالی که با جسم هیچ برهمکنشی نداشته باشد) قرار گیرد و چگالی جسم جامد با سیال برابر باشد، جسم جامد در سیال غوطه ور خواهد شد (بی وزن به نظر می رسد).

۲- وقتی دو مایع قابل امتزاج با چگالی های متفاوت با هم مخلوط شوند، به طوری که حجم مخلوط برابر جمع جبری حجم هر یک از آنها باشد (یعنی اختلاط باعث کاهش حجم کل نشود؛ مخلوط ایده آل)، در این حال چگالی مخلوط برابر است با مجموع حاصلضرب چگالی هر مایع در کسر حجمی آن:

$$d_m = \Phi_1 d_1 + \Phi_2 d_2$$

که در آن  $d_1$  دانسیته مایع اول،  $d_2$  دانسیته مایع دوم،  $d_m$  دانسیته مخلوط و  $\Phi_1$  و  $\Phi_2$  کسر حجمی مایع اول و دوم است که طبق روابط مقابل محاسبه می شود:

$$\Phi_2 = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \quad \text{و} \quad \Phi_1 = \frac{V_1}{V_1 + V_2}$$

در جدول صفحه بعد دانسیته برخی مایعات که در این روش استفاده می شوند آورده شده است.

### وسایل و مواد مورد نیاز:

- بشر و لوله آزمایش
- قطره چکان یا پپیت
- ترازو

- حلال های آلی (بسته به نمونه پلیمر می توانند متفاوت باشند اما برای هر نمونه دو حلال کافیست)



ردیف	سیال	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )	جرم مولکولی (g/mol)
۱	نرمال هپتان C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	۰/۶۸	۱۰۰
۲	متانول CH <sub>3</sub> OH	۰/۸۰	۳۲
۳	استن CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	۰/۷۹	۵۸
۴	ایزوپروپانول CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	۰/۷۹	۶۰
۵	آب H <sub>2</sub> O	۱/۰۰	۱۸
۶	اسید فرمیک HCOOH	۱/۲۰	۴۶
۷	متیلن کلرید CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	۱/۳۳	۸۵
۸	کلروفرم CHCl <sub>3</sub>	۱/۴۷	۱۱۲
۹	تتراکلرید کربن CCl <sub>4</sub>	۱/۶۰	۱۵۴
۱۰	اتیلن بروماید C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>2</sub>	۲/۱۷	۱۸۸

### روش کار :

قطعه کوچکی پلیمری را که در اختیارتان قرار گرفته را وزن کنید (می توان از یک گرانول استفاده کرد) و آنرا درون یک لوله آزمایش خشک که قبلاً وزن کرده اید قرار دهید سپس مقداری از مایعی که وزن مخصوص آن از پلیمر کمتر باشد به لوله آزمایش اضافه کنید در این حال پلیمر در ته لوله خواهد ماند. وزن کل حلال و پلیمر را دوباره اندازه گیری کنید. حال از مایعی که دانسیته اش بیشتر از پلیمر است، اندک-اندک اضافه کنید و اینکار را آنقدر انجام دهید تا پلیمر ته نشین شده آرام آرام بالا آمده و در وسط لوله معلق بماند. طبیعی است که در این حالت دانسیته پلیمر با دانسیته مخلوط دو مایع ( $d_m$  در معادلات بالا) برابر است. حال مجدداً وزن کل سیستم را اندازه گیری نمایید. چون وزن هر یک از حلالها و دانسیته آنها مشخص است حجم هر یک را می توان با معادلات زیر محاسبه کرد. ( $g_1$  و  $g_2$  وزن مایع اول و دوم است).

$$V_1 = \frac{g_1}{d_1} \quad \text{و} \quad V_2 = \frac{g_2}{d_2}$$

وزن مخصوص مخلوط نیز به کمک معادلات ارائه شده محاسبه می شود.

**توجه:** به علت اثر کشش سطحی، گاهی با آنکه دانسیته یک جسم جامد از مایع بیشتر است به ته لوله نمی‌رود از این رو بهتر است پس از اضافه کردن مایع، لوله خوب تکان داده شود و یا اینکه قطعه پلیمر قبلاً با حلال خیس شود.

### گزارش:

- ۱- دانسیته نمونه پلیمر دریافت شده را محاسبه و گزارش کنید.
- ۲- چه روش یا روش‌های دیگری برای تعیین دانسیته پلیمرها وجود دارد؟
- ۳- آیا بین دانسیته پلیمر و ساختار آن ارتباطی وجود دارد؟ به عبارت دیگر آیا می‌توان با داشتن دانسیته یک پلیمر راجع به ساختار آن نظر داد؟

آزمایش شماره چهار:

### تهیه یک آمینو پلاست؛ رزین اوره - فرمالدهید

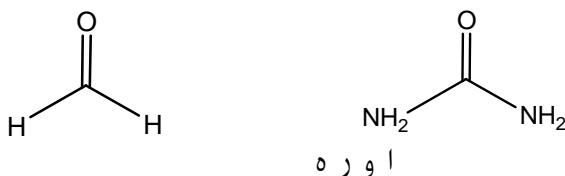
آمینو پلاست ها رزین هایی هستند که که از واکنش آمین ها یا آمید ها با آلدهید ها بدست می آیند. مهم-ترین نوع این پلیمر ها که اهمیت تجاری زیادی پیدا کرده اند عبارتند از رزین اوره- فرمالدهید و رزین ملامین- فرمالدهید. محصولات نهایی که از پلیمریزاسیون منومر های فوق حاصل می شود، ساختمان سه- بعدی دارند یعنی ترموست و در نتیجه غیر قابل حل و ذوب هستند. تهیه این پلیمر ها اغلب شامل دو مرحله می شود، در مرحله اول رزین با وزن مولکولی کم تهیه می شود و در مرحله (یا مراحل) بعد واکنش تا ایجاد یک ساختمان شبکه ای پیش می رود.

رزین های اوره-فرمالدهید بدلیل پائین بودن قیمت اوره به عنوان ماده اولیه، ارزان تهیه می شوند. خواص این رزین عبارتند از مقاومت حرارتی تا  $90^{\circ}\text{C}$ ، مقاومت الکتریکی عالی، مقاومت در برابر ترک- خوردگی، مقاومت در برابر مواد شیمیایی. علاوه بر این این مواد هیچگونه رنگ بو یا طعمی را به مواد غذایی و آشامیدنی منتقل نمی کنند از این رو از این رزین ها در ساخت وسایل منزل و بهداشتی نظیر ظروف غذا، اسباب بازی، سوئیچ، کلید و پرز، سرپیچ لامپ، لوازم دستشویی و ... استفاده می شود.

مولکول های فرمالدهید قدرت پلیمریزه شدن با یکدیگر را دارند بنابراین این آلدهید در صنعت به صورت محلول آبی ۳۷ تا ۴۰ درصد تهیه و به فروش می رسد. در غلظت های بالاتر این ماده در آب پلیمریزه می شود و رسوب می کند و در نتیجه غلظت آن در محلول کاهش می یابد.

اوره به صورت کریستال های سفید رنگ با نقطه ذوب  $132/6^{\circ}\text{C}$  وجود دارد و در آب به خوبی

حل می شود.



## وسایل و مواد مورد نیاز:

- لوله آزمایش و کاغذ pH

- اسید سولفوریک

- اوره

- فرمالدهید

## روش کار:

در یک لوله آزمایش ۵ g اوره و ۶ ml فرمالدهید را مخلوط کنید و لوله را تکان دهید تا اوره کاملاً حل شود سپس pH محلول را با سه یا چهار قطره اسید سولفوریک ۰/۵ N نرمال به ۴ برسانید و زمان لازم برای تشکیل رسوب در لوله آزمایش را اندازه گیری کنید. مقداری از این رسوب را بیرون آورده و حلالیت آن را در آب بررسی کنید.

## گزارش:

- ۱- زمان تشکیل پلیمر و حلالیت آن در آب را گزارش دهید.
- ۲- واکنش تشکیل پلیمر را با فرمول بنویسید.
- ۳- چرا محیط واکنش را اسیدی می کنیم؟
- ۴- برای تهیه رزین ملامین-فرمالدهید از چه منومر هایی استفاده می شود؟
- ۵- اگر هدف تهیه یک پیش پلیمر غیر شبکه ای از اوره-فرمالدهید باشد (که در صنعت نیز رایج است)، چگونه می توان آنرا انجام داد؟

## تهیه فوم سخت پلی اورتان

پخش توده ای از حبابهای گاز در یک محیط مایع و یا جامد، فوم نامیده می شود. فوم جامد را اسفنج یا ابر نیز می نامند. در واقع فوم ها توزیعی از گازها در مایعات یا جامدات هستند. فوم ها موارد کاربرد بسیاری دارند از جمله در ساختمان ها به عنوان عایق حرارت و صدا، عایق بندی لوله های انتقال سیالات، بسته بندی قطعات و لوازم الکتریکی. علاوه بر این فوم ها به دلیل دانسیته بسیار پائین شان در ساخت و ساز مورد توجه هستند.

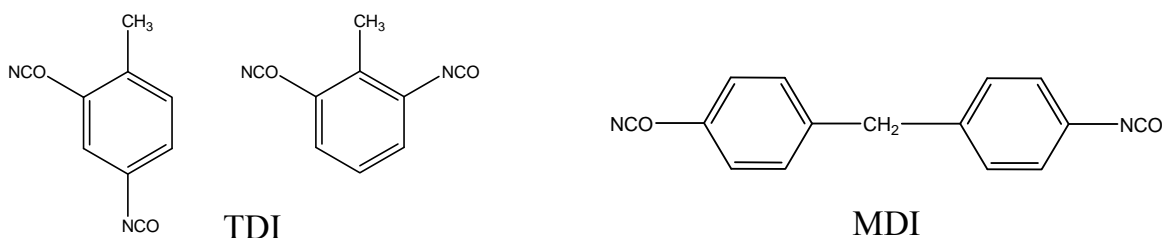
تقریباً از تمام پلیمرها امکان تهیه فوم وجود دارد، ولی بدلیل سهولت در امر تولید، سادگی دستگاههای مورد نیاز و مرغوبیت کیفی فوم های تهیه شده، فوم های پلی اورتان بر سایر فوم های تهیه شده از دیگر پلیمرها برتری داشته و مورد استفاده بیشتری دارند.

مواد اصلی یا منومرهای سازنده فوم های پلی اورتان عبارتند از: دی یا پلی ایزوسیانات ها و دی یا پلی آل ها. این مواد همراه با عامل تولید گاز و به کمک کاتالیزور مناسب که واکنش را در دمای اتاق پیش می برد، با هم واکنش می دهند. علاوه بر این، مواد دیگری نیز به فرمولاسیون فوم اضافه می شود که برخی از آنها عبارتند از: عوامل کاهش دهنده کشش سطحی، پر کننده ها، حلال ها، مقاوم کننده در برابر شعله و برخی مواد دیگر که بسته به کاربرد به فوم اضافه می شوند.

ایزوسیانات های مورد استفاده در تولید فوم های پلی اورتان معمولاً از دو نوع زیر هستند:

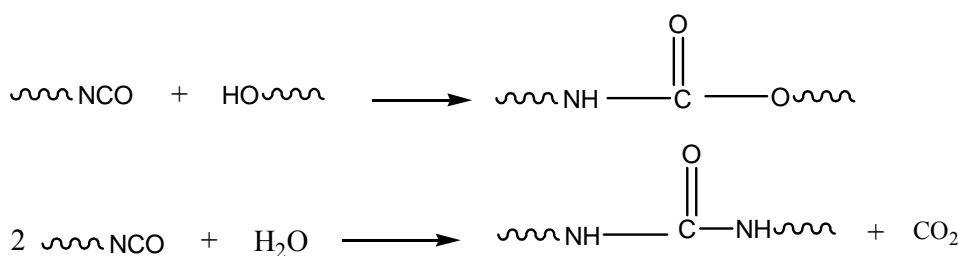
۱- تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) که مایعی بیرنگ با نقطه جوش  $130^{\circ}\text{C}$  است و مخلوطی است از ایزومرهای ۴۰۲ تولوئن دی ایزوسیانات (۸۰٪) و ۶۰۲ تولوئن دی ایزوسیانات (۲۰٪). TDI در حجم بالا برای تولید فوم های نرم بکار می رود. فشار بخار TDI در دمای محیط حدود  $10^{-2} \times 2/3$  mmHg است و تنفس آن باعث تنگی نفس می شود.

۲- ۴ و ۴' دی فنیل متان دی ایزوسیانات (MDI) که در تهیه فوم های سخت به کار می رود. این منومر در  $25^{\circ}\text{C}$  فشار بخاری در حد  $10^{-5}$  mmHg دارد و تحریک کنندگی آن کمتر از TDI است. به طور کلی هنگام کار با این مواد لازم است از تهویه مناسب استفاده شده و واکنش در زیر هود انجام گیرد.



از ترکیبات هیدروکسیل دار مورد استفاده در تهیه فوم ها می توان پلی استر های با انتهای الکلی، پلی-اترها و پلیمرهای هیدروکربنی با انتهای هیدروکسیل را نام برد.

حین فرایند تولید فوم، دو دسته واکنش رخ می دهد: واکنش بین گروه های ایزوسیانات و هیدروکسیل در منومرها و واکنش بین گروه های ایزوسیانات و آب (اگر آب به عنوان عامل فوم زا استفاده شده باشد):



کاتالیزورهایی که در تهیه پلی اورتان ها به کار می روند، در ایجاد خصوصیات مانند قدرت و استحکام زیاد، قابلیت فشردگی مینی مم (در مورد فوم های نرم) و افزایش مقاومت در برابر عوامل محیطی و مواد شیمیایی نقش بسزایی دارند. این کاتالیزورها عمدتاً آمین های نوع سوم و کاتالیزورهای آلی فلزی هستند. از آمینهای نوع سوم مانند تترا متیل اتیلن دی آمین و دی متیل اتانول آمین برای واکنش بین آب و گروه ایزوسیانات و از کاتالیزورهای آلی فلزی مانند ترکیبات کبالت برای واکنش بین گروه های ایزوسیانات و هیدروکسیل استفاده می شود.

### وسایل و مواد مورد نیاز :

- منومر MDI
- پلی آل مخصوص فوم سخت
- سیلیکون، کاتالیست آمین و کبالت
- فویل آلومینیوم، هم زن و ظرف پلاستیکی مناسب

## روش کار:

ظرف پلاستیکی مخصوص تهیه فوم را با فویل آلومینیوم پوشانید و ۲۳ g پلی اُل و ۰/۲ g کاتالیست آمین در آن ریخته و آنرا به خوبی هم بزنید (بهتر است از همزن مکانیکی استفاده شود). در یک بشر کوچک، مقدار ۱ g سیلیکون و ۰/۱ g کاتالیست قلع و ۳/۴ ml آب مقطر ریخته و با میله شیشه ای خوب به هم بزنید. علاوه بر این در یک مزور مقدار ۲۵ g از منومر MDI بریزید و محتویات آنرا همراه با محتویات بشر به طور همزمان درون ظرف پلاستیکی بریزید و مخلوط را به سرعت هم بزنید. هم زدن را وقتی که مخلوط شروع به پف کردن نمود، قطع کرده و صبر کنید تا فوم کاملاً منبسط شود. زمانهای زیر را اندازه گیری کنید:

۱- زمان  $T_C$  یا Cream Time که شروع آن از وقتی است که مواد را مخلوط می کنید تا زمانیکه مخلوط شروع به بالا آمدن می کند و به صورت خمیر در می آید.

۲- زمان  $T_E$  یا Expansion Time (زمان منبسط شدن) که شروع آن از زمانی است که مواد مخلوط می شوند تا زمانیکه حداکثر انبساط حاصل شود.

۳- زمان  $T_{CU}$  یا Curing Time (زمان سخت شدن) که شروع آن از زمانی است که مواد مخلوط می شوند تا زمانی که فوم سخت می شود.

## گزارش:

۱- زمانهای اندازه گیری شده حین پلیمریزاسیون را گزارش کنید.

۲- واکنش های رخ داده را برای یک زنجیر پلی اورتان دارای پیوند های عرضی بنویسید.

۳- نقش آب و سیلیکون در تشکیل فوم چیست؟

## آزمایش شماره شش:

### پلیمریزاسیون توده (Bulk) متیل متاکریلات

پلیمریزاسیون توده یکی از ساده ترین روش های پلیمریزاسیون است زیرا در این روش محیط پلیمریزاسیون تنها شامل منومر و مقدار کمی آغازگر است. به دلیل نبود حلال و غلظت حداکثری منومر، پلیمریزاسیون توده شدیداً حرارت زاست و مشکلات مربوط به تعدیل دما و اثر آن روی کیفیت محصول وجود دارد. مهم ترین مزیت روش پلیمریزاسیون توده، خالص بودن پلیمر به دست آمده است. در صنعت تنها زمانی از این روش استفاده می شود که واکنش زیاد گرمازا نباشد و قبل از رسیدن به مرحله نهایی که هنوز ویسکوزیته مخلوط زیاد بالا نرفته است همراه با انتقال حرارت و حذف جابجایی ایجاد شده، پلیمر را جدا می کنند. پلی استایرن، پلی وینیل کلراید و پلی متیل متاکریلات را گاهی در صنعت به این روش پلیمریزه می کنند. همینطور کوپلیمریزاسیون رادیکالی نیز به این روش امکان پذیر است.

### وسایل و مواد مورد نیاز:

- متیل متاکریلات جدا شده از بازدارنده و دارای بازدارنده

- تولوئن

- بنزوئیل پراکساید

- حمام آب  $75^{\circ}\text{C}$

- لوله آزمایش

### روش کار:

ابتدا بازدارنده موجود در متیل متاکریلات (هیدروکونیون) را بوسیله شستشو با محلول  $0.1\text{ N}$  سدیم هیدرکسید حذف کنید. برای این منظور متیل متاکریلات را در قیف دکانتور ریخته و هم حجم آن محلول سدیم هیدرکسید  $0.1\text{ N}$  به آن اضافه کرده و درب دکانتور را بسته و آنرا چند دقیقه به شدت تکان دهید و محلول آبی زیری را دور بریزید. اینکار را ۳ بار تکرار کنید و نهایتاً متیل متاکریلات را با آب مقطر بشوئید.



سه لوله آزمایش تمیز بردارید. در لوله اول، ۵ میلی لیتر متیل متاکریلات عاری از بازدارنده، در لوله دوم، ۵ میلی لیتر متیل متاکریلات دارای بازدارنده و در لوله سوم، ۲/۵ میلی لیتر متیل متاکریلات عاری از بازدارنده و ۲/۵ میلی لیتر تولوئن بریزید. به هر یک از لوله ها ۰/۱ g آغازگر اضافه کرده پس از بستن درب لوله ها با درپوش لاستیکی یا چوب پنبه، و همراه با کمی تکان دادن آنها را درون حمام آب با دمای  $75^{\circ}\text{C}$  قرار دهید. در فواصل زمانی مختلف، ویسکوزیته محلول های درون لوله ها را با هم مقایسه و یادداشت کنید. چنانچه ویسکوزیته لوله ای بسیار زیاد شد، به طوری که به سختی از لوله سرازیر می شد، آن را به سرعت درون مخلوط آب و یخ قرار دهید. در غیر این صورت، پس از ۶۰ دقیقه، لوله ها را از حمام آب خارج کرده و در مخلوط آب و یخ قرار دهید. سپس محتوای لوله ها را در مقدار کمی اتانول یا متانول رسوب دهید و حلالیت آنرا بررسی کنید.

### گزارش:

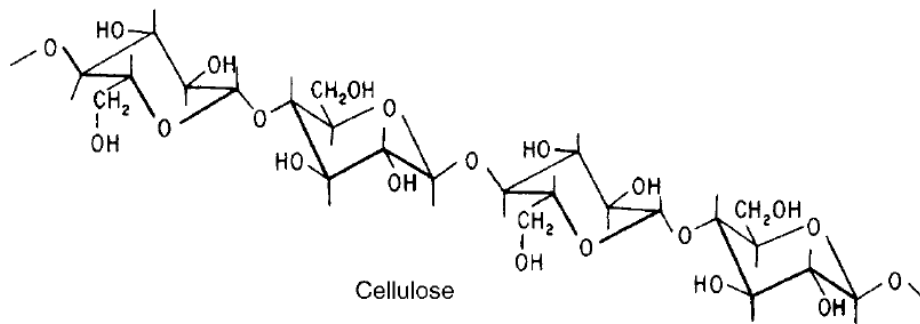
۱- وضعیت هر لوله را قبل از رسوب دادن در الکل گزارش کنید.

۲- علت وجود حباب در لوله شماره یک چیست؟

۳- بین لوله شماره اول با لوله دوم چه تفاوتی وجود دارد؟

### تهیه نیترو سلولز به کمک پنبه

سلولز ساده‌ترین پلیمر طبیعی و در واقع فراوانترین آنهاست. چوب حاوی ۵۰٪ سلولز است و جدا کردن آن از دیگر اجزاء مشکلاتی در بر دارد ولی الیاف گیاهی درصد سلولز بالاتری دارند مثلاً کتان ۸۵ تا ۹۰ درصد سلولز دارد علاوه بر این در الیاف گیاهی سلولز جرم مولکولی بالاتری نیز دارد. مثلاً برای کتان درجه پلیمریزاسیون برابر ۱۵۰۰۰ است در حالیکه این مقدار برای سلولز چوب معادل ۱۰۰۰۰ است. مولکولهای سلولز از اتصال کربن‌های ۱ و ۴ در D-گلوکز به وسیله اتصال  $\beta$  ایجاد شده اند.



سلولز طبیعی، پلیمری خطی و بسیار بلوری است و حاوی تعداد زیادی پیوند های هیدروژنی درون و برون مولکولی است. نتیجه این ویژگی های ساختاری این است که سلولز در حلالهای معمولی حل نشود و قبل از ذوب، تخریب شود. گروه های OH روی حلقه گلوکزی در سلولز، سایت های فعالی هستند که می-توان به وسیله آنها سلولز را عامل دار کرد. سلولز استات (مورد استفاده در پوشاک) یا سلولز نیترات (مورد استفاده در مواد منفجره و پیشران ها) دو نوع از اینگونه عاملدار کردن هستند. در این آزمایش دو نوع سلولز نیترات با درصد های متفاوت گروه نیترو سنتز و برخی خواص آنها بررسی خواهد شد.

### وسایل و مواد مورد نیاز :

- اسید نیتریک و اسید سولفوریک غلیظ

- پنبه استریل

- بشر و هم زن شیشه ای

- برخی حلال های معمول

## روش کار:

دو بشر بردارید و در هر یک ۰/۱ g پنبهٔ مچاله شده قرار دهید. به بشر اول مخلوطی از ۴ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۲ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ و به بشر دوم مخلوطی از ۲ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ و ۲ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ بیفزائید و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط قرار دهید و گاه گاه آن را هم بزنید. سپس اضافی اسید را در هر بشر جدا کرده و تودهٔ حاصله را با آب کافی شستشو دهید تا جاییکه pH آن به pH آب شستشو برسد. سپس آنها را به مدت ۴۵ دقیقه در درجه حرارت  $70^{\circ}\text{C}$  قرار دهید و به منظور خشک شدن کامل آنرا پودر کرده و مجدداً به مدت دو ساعت در درجه حرارت  $95^{\circ}\text{C}$  درجه قرار دهید (خشک کردن نهایی در مجاورت پنتا اکسید فسفر در فشار کم و در حرارت  $100^{\circ}\text{C}$  امکان پذیر است). حال پنبهٔ نیترا ته آماده است و می توانید آنرا برای آزمایشات شناسایی مورد استفاده قرار دهید. مقداری از پودرهای به دست آمده را با احتیاط و به وسیلهٔ یک کبریت بسوزانید و مشاهدات خود را گزارش دهید. همینطور حلالیت آنرا در چند حلال مانند تولوئن، استن، آب و تتراکلرید کربن بررسی نمایید.

نمونه ای در حدود ۰/۰۲ گرم از پنبه نیترا ته در یک میلی لیتر استن حل کنید و چند قطره محلول تازه دی فنیل آمین در اسید سولفوریک غلیظ (۰/۰۵ W/V) را بدان بیفزائید. رنگ آبی تیره که در اثر افزایش محلول اضافی دی فنیل آمین به رنگ قهوه ای در می آید وجود نیترا ت سلولز را تأیید می کند.

## گزارش:

- نیترا ت سلولز به دست آمده از دو بشر با یکدیگر چه تفاوتی در آتش گیری و حلالیت دارند؟

- چه تفاوتی در ساختار این دو محصول وجود دارد که توجیه کننده تفاوت های بالاست؟

## آزمایش شماره هشت:

## پلیمریزاسیون تعلیقی (Suspension) متیل متاکریلات

اغلب پلیمرها در صنعت به روش پلیمریزاسیون تعلیقی تولید می شوند. در این روش، منومر یا منومرها در فاز مایعی که در آن غیر محلول هستند به صورت قطرات ریز و معلق درآمده و سپس پلیمریزه می شوند. فاز مایع به گونه ای انتخاب می شود که پلیمر حاصل از واکنش در آن غیر محلول باشد بنابراین پلیمر به محض تشکیل به صورت دانه های کروی رسوب می کند. به همین دلیل این روش را گاهی روش پلیمریزاسیون مرواریدی (pearl) یا دانه ای (bead) نیز می گویند. پلیمریزاسیون تعلیقی از روشهای ابتدایی پلیمریزاسیون توده اقتباس شده است. در پلیمریزاسیون توده ضعف عمده عدم انتقال حرارت مطلوب سیستم است که به ناهمگونی ترکیب و پراکندگی زیاد وزن مولکولی منجر می شود. در پلیمریزاسیون تعلیقی عمل پلیمریزاسیون توده در قطرات کوچک منومر که هر یک مانند یک راکتور کوچک عمل می کنند، انجام می شود و حرارت ایجاد شده علاوه بر اینکه مقدار کوچکی دارد، به وسیله آب به خوبی منتقل می شود. همینطور پلیمر ایجاد شده به سرعت رسوب می کند که جداسازی را آسان می کند. برای جلوگیری از چسبیدن قطرات ریز منومر در فاز پیوسته آبی، برخی پلیمرهای محلول در آب مانند پلی وینیل الکل به فاز پیوسته اضافه می شود و برای پایداری تعلیق از ترکیبات معدنی غیر محلول در آب مانند سولفات باریم، هیدرکسید منیزیوم و هیدرکسید آلومینیم استفاده می شود.

امروزه بسیاری از پلیمرها و کوپلیمرهای منومرهای استیرن، دی وینیل بنزن، استرهای متاکریلیک، استرهای اسید آکریلیک، وینیل استات، تترا فلورو اتیلن و ... را با این روش تولید می کنند. تهیه پلیمر با استفاده از این روش به دلیل ناخالصی بسیار کم در پلیمر، نسبت به روش امولسیون برتری دارد. قطر ذرات پلیمری تولید شده با این روش بین ۰/۰۰۱ تا ۰/۵ سانتی متر است که اندازه و شکل آنها بستگی به نوع و شدت به هم زدن و عوامل دیگر دارد. پایدار کننده های تعلیق که معمولاً به کار می روند شامل فسفات های قلیایی خاکی، کربنات ها، سیلیکات ها، نشاسته و ژلاتین و برخی مواد پلیمری می باشد. همینطور با اضافه کردن حدود ۰/۵٪ روغن معدنی با نقطه جوش بالا که باعث کاهش جذب آب در دانه های پلیمری می شود می توان دانه های شفاف به دست آورد.

## وسایل و مواد مورد نیاز :

- متیل متاکریلات
- بنزوئیل پراکسید
- سدیم فسفات آبدار و کلسیم کلرید
- آمونیاک (۰/۸۸۰)
- بالن سه دهانه مجهز به مبرد، قیف جدا کننده و دماسنج

## روش کار :

قبل از شروع آزمایش لازم است منومر متیل متاکریلات از پایدار کننده جدا شود. این عمل را به وسیله شستشو با محلول سود طبق روش آمده در آزمایش شماره شش انجام دهید. در بالن سه دهانه، مقدار ۰/۳۶ گرم سدیم فسفات آبدار را با ۱۲۵ میلی لیتر آب مقطر و ۵ میلی لیتر آمونیاک (۰/۸۸۰) مخلوط کرده و به هم بزنید. با استفاده از قیف چکاننده و در حال هم زدن آرام، محلول ۱/۵ گرم کلسیم کلرید در ۷۰ میلی لیتر آب را اندک اندک به آن بیفزایید به طوریکه این کار ۳۰ دقیقه طول بکشد. این عمل باعث تشکیل فسفات کلسیم می شود که برای پخش منومر در محیط به کار می رود. پس از انجام این کار، بالن را در حمام آب  $70^{\circ}\text{C}$  قرار دهید و دما و سرعت چرخش هم زن را تا انتهای واکنش ثابت نگه دارید. به  $100^{\circ}\text{C}$  گرم متیل متاکریلات عاری از بازدارنده، ۰/۵ گرم بنزوئیل پراکسید افزوده و حل کنید. حال این مخلوط را توسط قیف چکاننده طی ۱۵ دقیقه و قطره قطره به محتویات بالن اضافه کنید به طوریکه تعلیقی پایدار از قطرات ریز منومر به دست آید. پس از ۲ ساعت پلی متیل متاکریلات حاصل را روی قیف بوختر صاف کنید و پس از شستشو با آب یا اسید کلرید ۲٪ در آون با دمای  $40^{\circ}\text{C}$  خشک نمایید.

## گزارش:

- ۱- چرا به عوامل پایدار کننده تعلیق نیازمندیم؟
- ۲- به نظر شما توزیع وزن مولکولی در پلیمرهای به دست آمده از این روش چگونه است و چرا؟
- ۳- چرا آغازگر درون منومر حل شده و لازم است این مخلوط قطره قطره به فاز پیوسته اضافه شود؟

## آزمایش شماره نه:

### تهیه یک رزین پلی استر غیر اشباع و پخت و قالب گیری آن

رزین های پلی استر غیر اشباع موادی ویسکوز و عموماً به رنگ زرد کم رنگ هستند که درجه پلیمریزاسیون پائینی دارند (وزن مولکولی حدود ۲۰۰۰). این مواد از تراکم یک گلیکول با یک دی اسید سیر شده و سیر نشده تولید می شوند. اسید سیر نشده موضع لازم برای شبکه ای سازی را فراهم می کند و اسید سیر شده مواضع شبکه سازی را کاهش داده و قاعدتاً با کاهش دانسیته اتصالات عرضی از شکنندگی محصول نهایی هم می کاهد. در عمل رزین پلی استر که بسته به ترکیب، به شکل یک مایع بسیار گرانبه و تا یک جامد شکننده موجود است، با یک رقیق کننده واکنش پذیر مانند استایرن مخلوط می شود، این کار علاوه بر کاهش قیمت رزین، واکنش پذیری آن را نیز افزایش می دهد. این سیستم با یک پخت کننده مخلوط شده و شبکه ای شدن به کمک استایرن (عامل شبکه ای کردن) و پیوند های غیر اشباع موجود در زنجیره پلی استر، صورت می گیرد.

سیستم های پخت رزین های پلی استر غیر اشباع بسیار متنوع هستند به طوری که می توان زمان پخت معادل چند دقیقه تا چند ساعت را داشت و می توان ترتیبی داد تا پخت در دمای محیط یا دمای بالا انجام گیرد. از آنجا که شبکه ای سازی از طریق یک مکانیزم افزایشی بر روی پیوند های دوگانه در پلی استر و رقیق کننده فعال اتفاق می افتد، هیچ ماده فراری در طول پخت ایجاد نمی شود (در مقایسه با رزین های آمینو و فنولی) و بنابراین می توان پخت را بدون اعمال فشار انجام داد.

ساخت سازه های بزرگ مثل قایق و بدنه خودروها به کمک رزین پلی استر بسیار مفید است چرا که پخت رزین در دمای اتاق امکان پذیر است. علاوه بر این رزین های پلی استر غیر اشباع، دارای کاربرد های زیادی در صنایع رنگ و روکش نیز هستند.

در بسیاری از موارد از یک فاز تقویت کننده (معمولاً الیاف شیشه) نیز استفاده می شود که خواص مکانیکی محصول را به شدت ارتقاء می دهد (محصول در این حالت یک کامپوزیت خواهد بود).

### وسایل و مواد مورد نیاز:

- پروپیلن گلیکول یا اتیلن گلیکول

- فتالیک انیدرید

- مالئیک انیدرید

- تولوئن

- استایرن، پودر میکا، بنزوئیل پراکساید، استئارات روی، دی متیل فتالات

- ترمومتر، مبرد و لوله جانبی جمع آوری آب (تله دین-استارک)

- بالن سه دهانه مجهز به مبرد، کیف جدا کننده و دماسنج

## روش کار:

مقدار ۲۵ گرم پروپیلن گلیکول (یا ۲۲ گرم اتیلن گلیکول) و ۳۰ گرم انیدرید فتالیک را در بالن ۲۵۰ میلی-لیتری مجهز به ترمومتر، رفلاکس و لوله جانبی جمع آوری آب (مجهز به سرد کننده) وارد کرده و توسط یک شعله کوچک یا گرم کن الکتریکی به ملایمت گرم نمائید تا محلول شفاف حاصل شود. واکنش را در شرایط مذکور تا خروج ۵ میلی لیتر آب ادامه دهید. در اینحال ۵۰ میلی لیتر تولوئن را توسط سرد کننده مستقیماً وارد بالن کرده و به آرامی گرم نمائید (بهتر است چند سنگ جوش نیز درون بالن بیاندازید) و اگر در این شرایط آبی خارج نمی شود مدت ۴۰ دقیقه دیگر آن را گرم و رفلاکس نموده و آنگاه بالن را سرد کنید و ۴۹ گرم انیدرید مالئیک را در آن وارد کرده و آنقدر به عمل گرم کردن ادامه دهید تا دیگر آب خارج نشود (حدود ۵ میلی لیتر آب خارج می شود). عدد اسیدی پلی استر غیر اشباع باید در حدود ۲۰ و یا کمتر باشد تا شرایط مناسب برای انحلال در منومر استایرن (یا دی آلایل فتالات) را داشته باشد. در خاتمه تولوئن را تقطیر نموده و باقیمانده آن را تحت خلاء خارج نمائید. رزین حاصل رزین پلی استر غیر اشباع (آلکید) مناسب برای قالب گیری یا پوشش می باشد.

## قالب گیری:

۱۰ گرم از رزین پلی استر غیر اشباع را با ۳/۵ میلی لیتر منومر استایرن، ۱۰ گرم پودر میکا (یا کربنات کلسیم)، ۱/۳۵ گرم بنزوئیل پراکساید، ۲ گرم استئارات روی و ۱ میلی لیتر دی متیل فتالات مخلوط کنید (بهتر است قبل از افزایش دی متیل فتالات عمل مخلوط کردن را در دمای ۹۰ تا ۱۰۰ °C انجام دهید). نهایتاً

مخلوط حاصل را در قالب ریخته و گرم کنید تا سفت و سخت گردد. قالب را می توانید با فویل آلومینیوم و به شکل دلخواه بسازید.

### تهیه فیلم پلی استر:

حدود ۵ گرم از پلی استر غیر اشباع حاصل را با ۱/۷ میلی لیتر منومر استایرن رقیق نمائید و آنگاه حدود ۰/۵ میلی لیتر از محلول ۵۰٪ بنزوئیل پراکساید در دی متیل فتالات را همراه با ۰/۵ میلی لیتر محلول ۱ درصد کبالت نفتات در استایرن (یا اتر نفت) به آن بیفزائید و خوب به هم بزنید و در خاتمه آن را در سطح یک شیشه، چوب یا کاغذ بریزید و بگذارید در دمای ۲۰ تا ۳۰ °C بماند تا فیلم پلیمر روی آن ها ایجاد شود.

پلی استر غیر اشباع حل شده در منومر استایرن به صورت آماده به همراه کاتالیست پخت محیطی (در دمای اتاق) موجود بوده و به فروش می رسد. کاتالیزور پخت محیطی معمولاً سیکلو هگزانون پراکساید در دی بوتیل فتالات (به صورت خمیر) می باشد. در صورت استفاده از این رزین بایستی آنرا با ۵٪ وزنی کاتالیست مخلوط کرده و خوب به هم بزنید و سپس آنرا قالب گیری نمائید.

### گزارش:

- ۱- واکنش های رخ داده طی سنتز و شبکه ای شدن (پخت) رزین پلی استر غیر اشباع را بنویسید. نقش منومر استایرن در مرحله پخت چیست؟
- ۲- چرا در طی مراحل سنتز پلی استر غیر اشباع از مالئیک انیدرید استفاده می شود؟
- ۳- به نظر شما پخت محیطی (در دمای اتاق) چه مزایا و معایبی نسبت به پخت حرارتی (دمای ۷۰ تا ۱۵۰ °C) دارد؟ (با توجه به اینکه در پخت محیطی علاوه بر کاتالیزور از ترکیبات شتاب دهنده نظیر نفتات یا اکتتات کبالت، صابون های قلع، ترکیبات آمونیوم و ... نیز استفاده می شود)



### تهیه پلی وینیل استات به روش پلیمریزاسیون امولسیون

پلیمریزاسیون امولسیون معمول‌ترین روش تهیه پلیمرها در صنعت است. در این روش منومر با یک مایع غیر-محلول در آن به صورت امولسیون در می‌آید و محیط واکنش معمولاً آب است. محصول نهایی در پلیمریزاسیون امولسیون، لاتکس است و مهمترین کاربرد آن در رنگ‌های پلاستیک می باشد. امولسیون پلیمرها در آب را که از پلیمریزاسیون امولسیون منومرها به دست می‌آید، لاتکس می‌گویند. مثلاً چسب چوب، لاتکس پلی وینیل استات در آب است که به همین روش پلیمریزه شده است. باید توجه داشت که تمام منومرها را نمی‌توان با این روش پلیمریزه کرد مثلاً پروپیلن و ایزوبوتیلن تاکنون به این روش پلیمریزه نشده‌اند. یکی از مهمترین منومرهای مورد استفاده در این روش، وینیل استات است که پلیمرهای آن در صنعت کاربردهای زیادی دارند. از آنجا که محیط واکنش آب است منومرهایی که در آب حل می‌شوند، با این روش پلیمریزه نمی‌شوند.

یک سیستم ایده آل امولسیون شامل آب، منومر نامحلول در آب، امولسیفایر (عامل امولسیون کننده)، و یک آغازگر رادیکالی محلول در آب می باشد. اصل کلی، تهیه توزیعی از منومر در آب است که بستگی به حضور امولسیفایر دارد. امولسیفایرها معمولاً مولکولهایی دوگانه دوست هستند به این معنی که در ساختار خود دارای گروه های آب دوست و آب گریز می باشند (مانند صابون). بر اثر انحلال مقادیر کافی امولسیفایر در آب، مولکول های امولسیفایر اجتماعی به نام میسل تشکیل می دهند. میسل کره ای توخالی مجتمع از صدها مولکول امولسیفایر با قطر متوسط  $50 \text{ \AA}$  است که از سمت سر آب دوست خود به هم نزدیک شده‌اند و دم آب گریز خود را به سمت درون کره جا داده‌اند. بنابراین هسته این میسل ها آب گریز می باشد به این معنی که با اضافه کردن منومر، مولکول های منومر درون میسل ها قرار می گیرند. در دمای مناسب، آغازگر محلول در آب از غشاء میسل عبور کرده و درون میسل پلیمریزاسون را به راه می اندازد و با ورود منظم منومر به درون میسل، ذره پلیمر رشد می کند.

امولسیون‌ها از نظر ترمودینامیکی ناپایدار هستند و اضافه کردن امولسیفایر به منظور پایدار ساختن آن‌ها است. این ترکیبات از نظر سطحی فعال بوده و در مرز بین منومر و آب به عنوان یک غشاء محافظ قرار می‌گیرند. وجود این دیواره محافظ باعث پایداری امولسیون شده و از انعقاد و تخریب آن جلوگیری می‌کند.

درجه حرارت پلیمریزاسیون معمولاً با توجه به نوع آغازگر انتخاب می شود (که روی ساختمان محصول اثر می گذارد). در یک سیستم ایده آل امولسیون، افزایش درجه حرارت، باعث افزایش سرعت پلیمریزاسیون و کاهش درجه پلیمریزاسیون می شود. چنانچه تغییری در درجه حرارت پلیمریزاسیون پیش آید، موارد زیر بایستی بررسی شود:

- ناپایداری امولسیون و انعقاد آن و یا تغییر در ویسکوزیته

- تشکیل پلیمر شبکه ای یا شاخه ای یا ایجاد ژل

- تغییر در ساختمان پلیمر و توزیع وزن مولکولی

- تأثیر روی قدرت عامل انتقال زنجیر (در صورت وجود)

علاوه بر تأثیر افزایش دما، افزایش سرعت به هم زدن مخلوط نیز باعث افزایش سرعت واکنش و کاهش درجه پلیمریزاسیون می شود زیرا سرعت به هم زدن روی پدیده های سرعت نفوذ منومر و انتقال جرم و پخش (Dispersion) اثر می گذارد.

یکی از مهم ترین عوامل در پلیمریزاسیون امولسیونی، انتخاب نوع امولسیفایر است که این ماده اولاً باید امولسیون و لاتکس پایداری بین منومر و فاز آب تولید کند و ثانیاً نباید در واکنش شروع و انتشار مزاحمتی ایجاد کند. امولسیفایر ها بر اساس طبیعت گروه های آب دوست و فعالیت سطحی به چهار دسته تقسیم می شوند: (۱) آنیونی (۲) کاتیونی (۳) آمفوتریک (۴) غیر یونی

چنانچه پلیمریزاسیون در غلظت نامناسب از امولسیفایر و یا در محدوده خارج از pH حساسیت امولسیفایر انجام شود، لاتکس حاصل ناپایدار خواهد بود. در مورد اخیر معمولاً مقداری بافر نظیر فسفات ها، آمینو اسیدها و پلی آمیدها در حین پلیمریزاسیون یا بعد از آن به لاتکس اضافه می شود.

## مواد و وسایل مورد نیاز

۱- وینیل استات تقطیر شده و پلی وینیل الکل

۲- پرسولفات آمونیوم

۳- استات سدیم

۴- بالن سه دهانه مجهز به میرد و قیف چکاننده و هم زن مغناطیسی

۵- حمام آب

## روش کار:

در یک بالن سه دهانه، ۹۵ میلی لیتر آب مقطر و ۳ گرم پلی وینیل الکل ریخته و آن را به حالت سرد مدتی به هم بزنید. سپس آن را در حمام آب قرار دهید و درجه حرارت آن را به  $90^{\circ}\text{C}$  برسانید. پس از آنکه پلی-وینیل الکل در آب حل شد صبر کنید تا کف روی آن از بین برود، به این ترتیب امولسیفایر آماده شده است.

۰/۲ گرم پرسولفات آمونیوم و ۰/۱ گرم استات سدیم را دقیقاً وزن کرده در ۵ میلی لیتر آب مقطر حل کنید و در قیف چکاننده بریزید و آن را روی دهانه بالن قرار دهید. ۲۵ میلی لیتر وینیل استات را در قیف چکاننده دیگری بریزید و روی دهانه بالن قرار دهید. مبرد را نیز روی دهانه دیگر قرار دهید. بالن را در حمام قرار داده و درجه حرارت حمام را به  $80^{\circ}\text{C}$  برسانید. حال پس از تغذیه مقدار کمی منومر به درون بالن، تغذیه شروع کننده را نیز قطره قطره شروع کنید. به همین ترتیب همزمان با تغذیه آرام منومر، محلول شروع کننده را نیز به درون بالن تزریق کنید. این عمل بایستی حدود ۲ ساعت طول بکشد. پس از تمام شدن منومر حدود ۱۵ دقیقه امولسیون را به هم بزنید و سپس آن را سرد کنید. پس از آنکه درجه حرارت به حدود  $40^{\circ}\text{C}$  رسید، پلیمر آماده است. پس از باز کردن سیستم پلیمریزاسیون، pH مخلوط را اندازه گیری کنید.

## تعیین درصد پلیمر خشک:

تعدادی فویل آلومینیوم به ابعاد حدود ۵ سانتی متر بریده و پس از یادداشت وزن دقیق آن حدود ۱ گرم لاتکس روی آن قرار داده و دوباره دقیقاً وزن کنید تا وزن لاتکس معلوم گردد. سپس آن را به مدت ۲ ساعت در درجه حرارت  $90^{\circ}\text{C}$  در اتوکلاو خشک کنید و بعد آن را وزن کنید تا وزن دقیق پلیمر خشک به دست آید. با معلوم بودن وزن لاتکس و وزن پلیمر خشک، درصد پلیمر خشک در لاتکس محاسبه می گردد.

$$\text{درصد پلیمر خشک} = \frac{\text{وزن پلیمر خشک شده}}{\text{وزن لاتکس}} \times 100$$

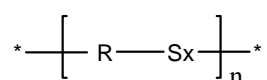
## گزارش:

- ۱- مزایا و معایب پلیمریزاسیون امولسیون چیست؟
- ۲- کاربرد لاتکس های حاصله از این روش چیست؟
- ۳- آیا می توانید راهی برای پلیمریزه کردن منومرهای آب دوست به روش امولسیونی ارائه دهید؟

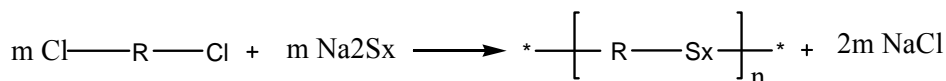
## آزمایش شماره یازده:

## تهیه پلی (اتیلن تترا سولفاید)

الاستومرهای پلی سولفور از پلیمرهایی هستند که در ساختمان خود دارای اتم گوگرد بوده و از لحاظ صنعتی حائز اهمیت می باشند. الکیل پلی سولفورها می توانند به راه های مختلفی پخت (شبکه ای) شده و محصولاتی با خصوصیات لاستیکی بدهند. ساختمان اصلی این پلیمرهای را می توان به صورت زیر نشان داد که در آن X می تواند بین ۲ تا ۴ باشد:



الاستومرهای پلی سولفور نسبت به سایر الاستومرها مورد استفاده کمتری دارند و تنها در مواردی خاص نظیر نیاز به مقاومت زیاد در مقابل حلال ها و روغن ها از این پلیمرها استفاده می شود. برای تهیه پلیمرهای آلکیل پلی سولفور از واکنش بین سولفور سدیم با دی کلورهای الکیل استفاده می شود:



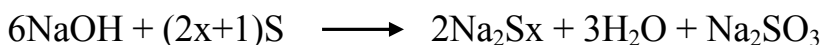
روش های مختلف تهیه پلی سولفورهای سدیم با فرمول کلی  $\text{Na}_2\text{S}_x$  (x از ۲ تا ۶) عبارتند از:

۱- واکنش سولفور سدیم خشک با گوگرد مذاب،

۲- واکنش سولفور سدیم با گوگرد در محیط آبی یا الکلی،

۳- واکنش محلول سود در آب با گوگرد

در بین این روش ها، آخرین روش بیشتر از دیگر روش ها در صنعت مورد استفاده قرار می گیرد.



در تهیه الاستومرهای پلی سولفور علاوه بر پلی سولفور سدیم از دی کلورهای آلکیل نیز استفاده می شود که در بین آنها، بیس (۲-کلرو اتیل) فرمل را می توان به عنوان اصلی ترین دی کلور آلکیل نام برد که حداقل در ۹۰ درصد موارد از آن استفاده می شود. اتیلن دی کلراید نیز نمونه دیگری از این مواد است که بیشتر در مورد الاستومرهای با درصد گوگرد بالا که مقاومت زیادی در برابر حلال ها و روغن ها دارند به کار می رود.

به طور کلی الاستومر های پلی سولفور از یک واکنش پلیمریزاسیون تراکمی (Polycondasation) در یک محیط تعلیقی تهیه می شوند.

### مواد و وسایل مورد نیاز

- ۱- سود و گوگرد
- ۲- اتیلن دی کلراید
- ۳- بالن دو دهانه مجهز به مبرد و قیف شیر دار
- ۴- هم زن مغناطیسی
- ۵- حمام آب

### روش کار:

در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۲۰ ml آب مقطر ریخته و آن را کمی گرم کرده و ۲/۴ g سود به آن اضافه کنید و به هم بزنید تا سود کاملاً حل شود. آنگاه ۲/۵۶ g گوگرد را به محلول سود در آب اضافه کرده و هم بزنید و صبر کنید تا گوگرد کاملاً حل شود. به این ترتیب محلول تترا سولفور سدیم آماده است. در یک حمام  $60^{\circ}\text{C}$  یک بالن دو دهانه مجهز به مبرد و قیف شیر دار و هم زن مغناطیسی قرار دهید. محلول تترا سولفور سدیم را که تا  $60^{\circ}\text{C}$  خنک شده است، در بالن بریزید. آنگاه در حالی که محتویات بالن به شدت به هم زده می شود، ۱۲/۵ ml اتیلن دی کلراید را طی ۱۲ دقیقه، از قیف شیردار به بالن اضافه کنید. بعد از تمام شدن اتیلن دی کلراید، مخلوط را به مدت یک ساعت در حمام  $80^{\circ}\text{C} - 70^{\circ}\text{C}$  نگه دارید و پس از این مدت پلیمر ار از ظرف خارج کرده و چندین دفعه با آب گرم بشوئید سپس آن را خشک کرده و وزن کنید.

### گزارش:

- ۱- فرمول دقیق ساختاری الاستومر تشکیل شده را با اشاره به تعداد گوگرد واحد تکراری، بنویسید.
- ۲- بازده پلیمریزاسیون را محاسبه کنید.
- ۳- چند کاربرد عملی از الاستومر های پلی سولفور را بنویسید.

## آزمایش شماره دوازده:

### تهیه نایلون ۶۶ به روش پلیمریزاسیون بین سطحی

پلیمریزاسیون بین سطحی یک روش برای انجام پلیمریزاسیون تراکمی در درجه حرارت پائین و در سطح مشترک بین دو فاز مایع غیر قابل امتزاج است. این روش برای تولید پلی آمیدها، پلی کربنات ها، پلی-اوره ها و برخی پلیمرهای دیگر قابل اجرا است. پلیمریزاسیون بین سطحی به ویژه برای پلیمرهایی که با روش های معمول پلیمریزاسیون تراکمی، نیاز به درجه حرارت بالا دارند، به طوری که پلیمر در آن درجه حرارت ناپایدار است، مناسب و مفید است. علاوه بر این، از آنجا که منومرها با زنجیرهای در حال رشد در سطح مشترک بسیار سریع تر واکنش می دهند تا اینکه خود بتوانند با نفوذ در فیلم پلیمر، یک زنجیر تازه را تشکیل دهند، پلیمریزاسیون بین سطحی برخی ویژگی های پلیمریزاسیون زنجیری را دارد و به همین دلیل جرم مولکولی بسیار بالا خواهد بود.

از مزایای این روش می توان موارد زیر را نام برد:

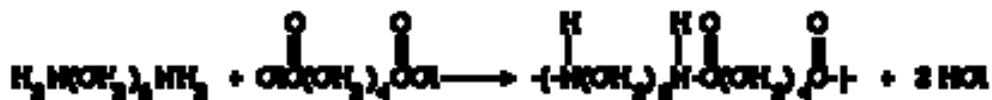
- واکنش طی چند دقیقه انجام می شود.

- واکنش برگشت ناپذیر است.

- درجه حرارت پائین واکنش، مانع از انجام واکنش های جانبی و ناخواسته می شود.

از معایب این روش نیز قیمت بالای منومرها و مقدار زیاد حلال های مصرفی است که کاربرد های صنعتی این روش را محدود می کند.

یک مثال مناسب برای این روش، تهیه نایلون ۶۶ است که با استفاده از یک محلول آبی هگزا متیلن-دی آمین و یک محلول آلی از آدیپوئیل کلراید انجام می شود که غیر قابل امتزاج با یکدیگر هستند (واثری روی پلیمر نهایی ندارند). این دو محلول در مجاورت یکدیگر قرار می گیرند و پلیمریزاسیون در سطح مشترک این دو فاز انجام می شود.



## وسایل و مواد مورد نیاز :

- هگزامتیلن دی آمین

- آدیپوئیل کلراید

- بشر ۲۰۰ میلی لیتری و میله شیشه ای

- تراکلرید کربن و هیدروکسید سدیم (سود)

## روش کار :

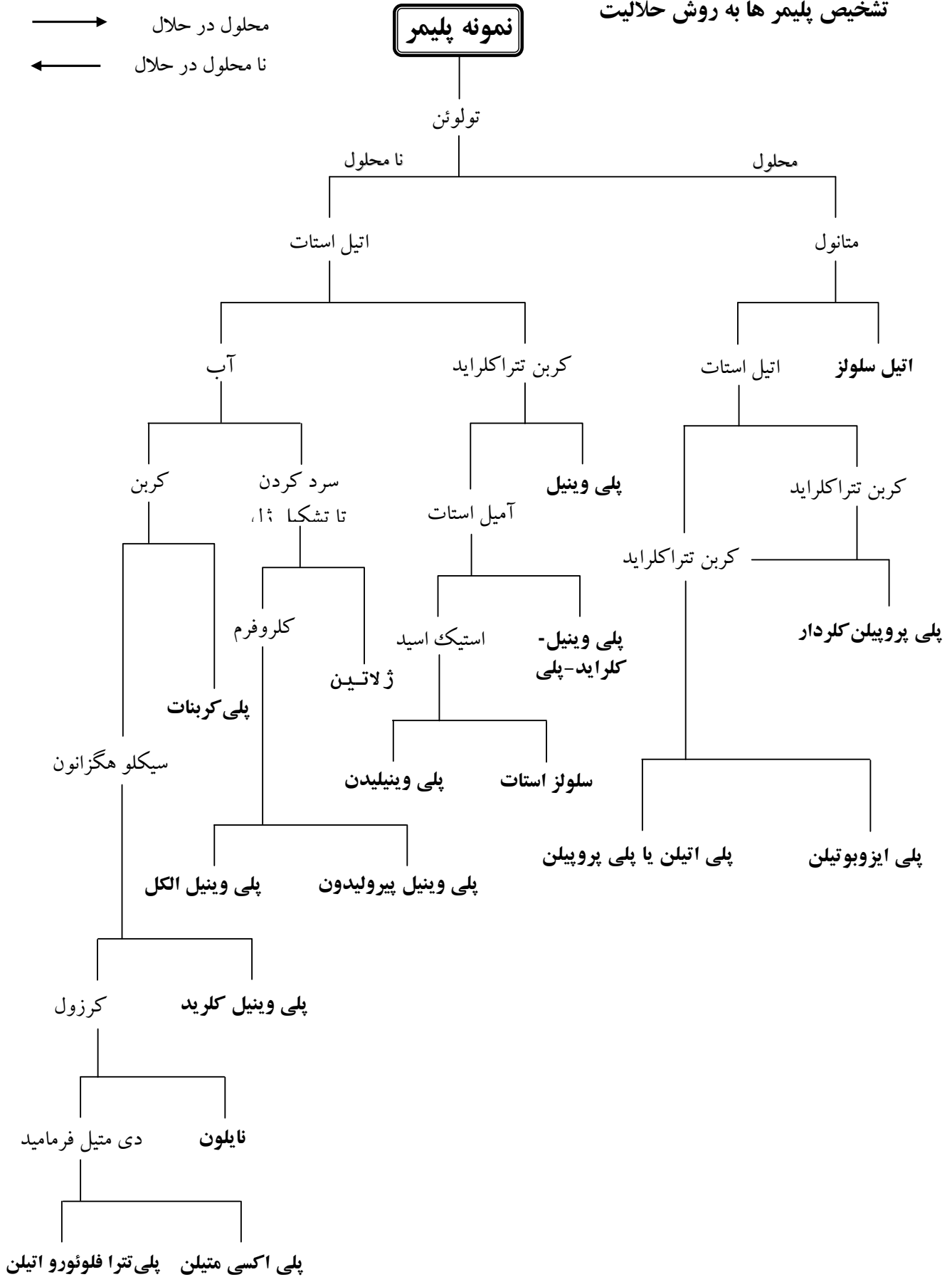
در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری، ۲/۲ g هگزامتیلن دی آمین را در ۵۰ ml آب مقطر حل کنید و به آن ۰/۵ گرم سود بیفزائید و خوب هم بزنید تا حل شود. در یک بشر ۲۰۰ میلی لیتری دیگر، ۰/۸ g آدیپوئیل کلراید را در ۵۰ ml تراکلرید کربن حل کنید و سپس به آرامی محلول آبی را روی آن بریزید. پلیمر به سرعت در سطح بین دو فاز ایجاد می شود. به کمک یک پنس یا اسپاتول فیلم پلیمر ایجاد شده را بلند کرده و دور یک میله شیشه ای بیچید و پلیمر را با پیچاندن میله، به صورت پیوسته از سطح مشترک جمع کنید. پس از اتمام واکنش، پلیمر را با آب شسته و در آون با دمای  $80^{\circ}\text{C}$  خشک کرده و سپس وزن کنید.

## گزارش:

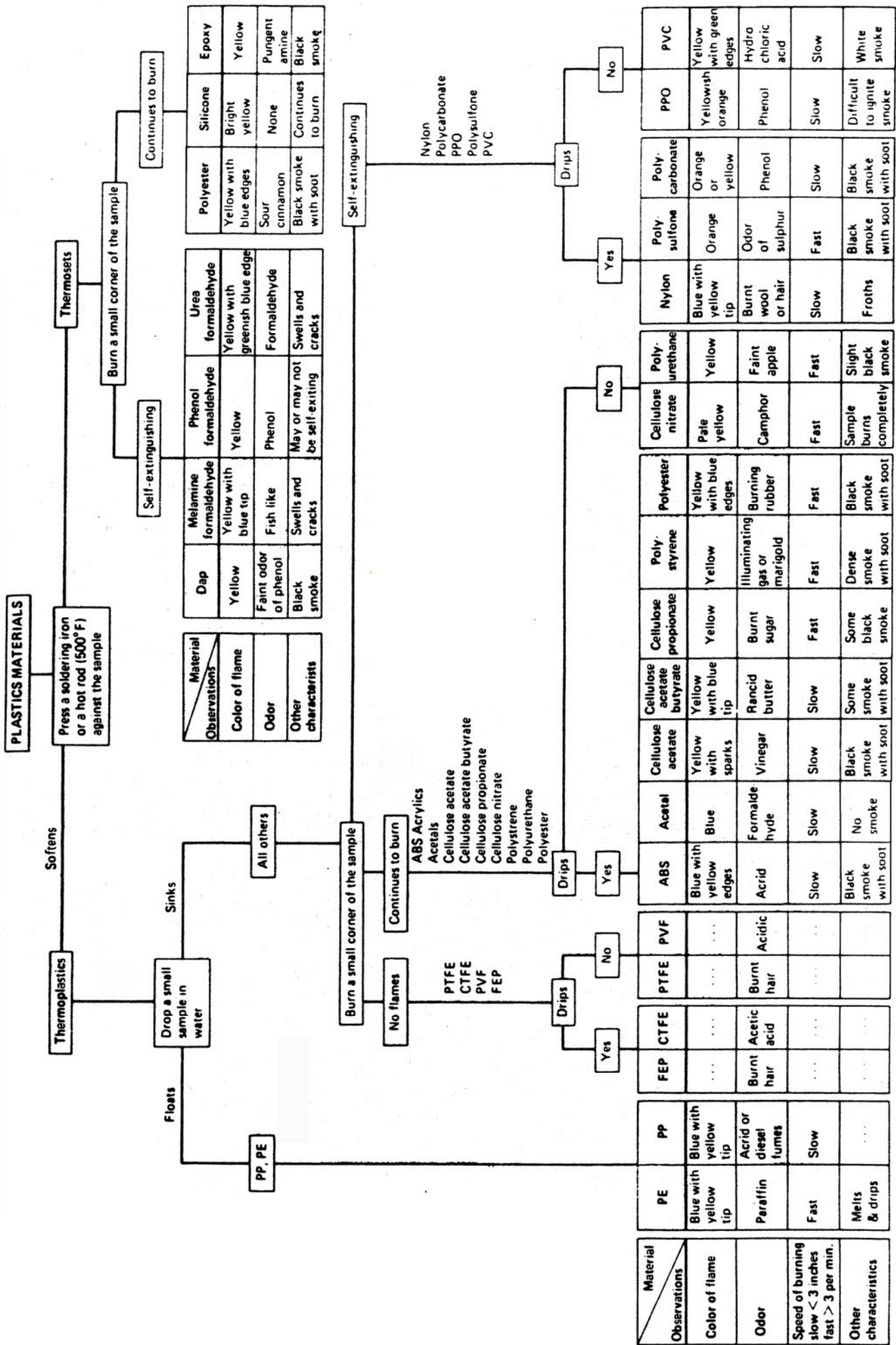
- ۱- به نظر شما رعایت استوکیومتری دقیق در پلیمریزاسیون بین سطحی لازم است یا نه؟ چرا؟
- ۲- چرا از یک باز نیز در واکنش استفاده می شود؟ آیا می توان باز را به محلول آدیپوئیل کلراید اضافه کرد؟
- ۳- با توجه به آنچه در مقدمه آزمایش گفته شد، برای افزایش جرم مولکولی پلیمر در این آزمایش چه پیشنهادی دارید؟
- ۴- بازده پلیمریزاسیون را محاسبه و درباره آن بحث کنید.

### تشخیص پلیمرها به روش حلالیت

→ محلول در حلال  
 ← نا محلول در حلال







Plastic identification guide.

در تهیه این دستور کار، از منابع زیر استفاده شده است:

- *Polymer laboratory experiments on internet.*

- *عملیات آزمایشگاهی شیمی پلیمرها*، دکتر ناصر شریفی، دانشگاه تهران، دانشکده شیمی.

- *آزمایشگاه مبانی پلیمر*، دکتر فرامرز افشار طارمی، دانشگاه امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر.

- *آزمایشگاه شیمی فیزیک پلیمرها*، دکتر ناصر محمدی، دانشگاه امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر.

- *Polymer chemistry, an introduction, M. P. Stevens, Oxford University Press, 1999.*