

# بررسی سینتیک پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات

## Kinetic Study of Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate

فاطمه جهان زاد، محمد مهدی کاظمی، فرامرز افشار طارمی

مرکز تحقیقات پلیمر، گروه علوم پلیمر

### چکیده

در این مقاله پلیمر شدن جرمی رادیکال آزاد متیل متاکریلات (MMA) در دماهای مختلف و در حضور غلظت‌های مختلفی از آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) با استفاده از روش پلیمر شدن آمول گزارش می‌شود و معادله آرنیوس ثابت سرعت کلی پلیمر شدن به کمک اطلاعات درجه تبدیل - زمان در ناحیه تبدیل پایین به دست می‌آید. به علاوه، اثر افزایش غلظت آغازگر و با دمای واکنش در تضعیف اثر ژل توسط زمان بدون بعد  $T$  و نیز چگونگی توزیع وزن مولکولی پلیمر نشان داده می‌شود. تناقض نتایج تجربی در مورد اثر غلظت آغازگر بر درجه تبدیل محدود کننده با ارائه توجیهی ساده و منطقی، با توجه به دامنه تغییرات غلظت آغازگر در پژوهش‌های مختلف، نیز مورد بحث قرار می‌گیرد.

واژه‌های کلیدی: متیل متاکریلات، اثر ژل، زمان بدون بعد، توزیع وزن مولکولی، درجه تبدیل محدود کننده

**Key Words:** methyl methacrylate, gel effect, dimensionless time, molecular weight distribution, limiting conversion

### مقدمه

در پلیمر شدن رادیکال آزاد مونومرهای وینیلی در برخی موارد پدیده غیرعادی افزایش سرعت پلیمر شدن و وزن مولکولی پلیمر با پیشرفت واکنش مشاهده شده است [۱]. این پدیده که سبب انحراف رفتار سیستم از سینتیک کلاسیک می‌شود توسط ترومسدورف [۲] کشف شد و به اثر ترومسدورف، اثر ژل یا اثر خودشتاب دهندگی (autoacceleration effect) معروف است. اثر ژل بستگی به ماهیت مونومر و رفتار محلول پلیمر در مونومر خود دارد [۳] و در یک گرانروی بحرانی [۴] با کاهش تحرک درشت رادیکالها و گره خوردگی آنها آغاز می‌شود. در این گرانروی بحرانی مکانیسم تعیین کننده سرعت مرحله پایانی از نفوذ قطعه‌ای (segmental diffusion) به نفوذ انتقالی (translational diffusion) تبدیل می‌شود [۵-۹]. با توجه به اینکه ثابت سرعت نفوذ انتقالی با پیشرفت واکنش به دلیل افزایش گرانروی محیط کاهش می‌یابد، بنابراین ظهور اثر ژل با کاهش ثابت سرعت مرحله پایانی همراه است

[۱-۳ و ۵-۹]. از آنجا که سرعت پلیمر شدن و میانگین عددی درجه پلیمر شدن هر دو نسبت عکس با جذر ثابت سرعت مرحله پایانی دارند، با بروز اثر ژل افزایش در سرعت واکنش و وزن مولکولی پلیمر مشاهده می‌شود [۱]. عبارت "پایان زیر کنترل نفوذ" (diffusion-controlled termination)، که برای توصیف مکانیسم واکنش‌های پایانی در ناحیه خودشتاب دهندگی به کار می‌رود، هر چند بسیار مصطلح است ولی زیاد دقیق نیست زیرا، به طور کلی مشخص شده است که ثابت سرعت مرحله پایانی از ابتدای واکنش پلیمر شدن زیر کنترل نفوذ است [۸ و ۹] و همان طور که اشاره شد، اثر ژل نتیجه تغییر فرایند نفوذی تعیین کننده سرعت مرحله پایانی از قطعه‌ای به انتقالی است [۹].

از آنجا که کاهش وزن مولکولی پلیمر در حقیقت گرانروی بحرانی برای شروع اثر ژل به درجات تبدیل بالاتری موقوف می‌شود، بنابراین هر عاملی که سبب کاهش وزن مولکولی پلیمر شود، مانند افزایش

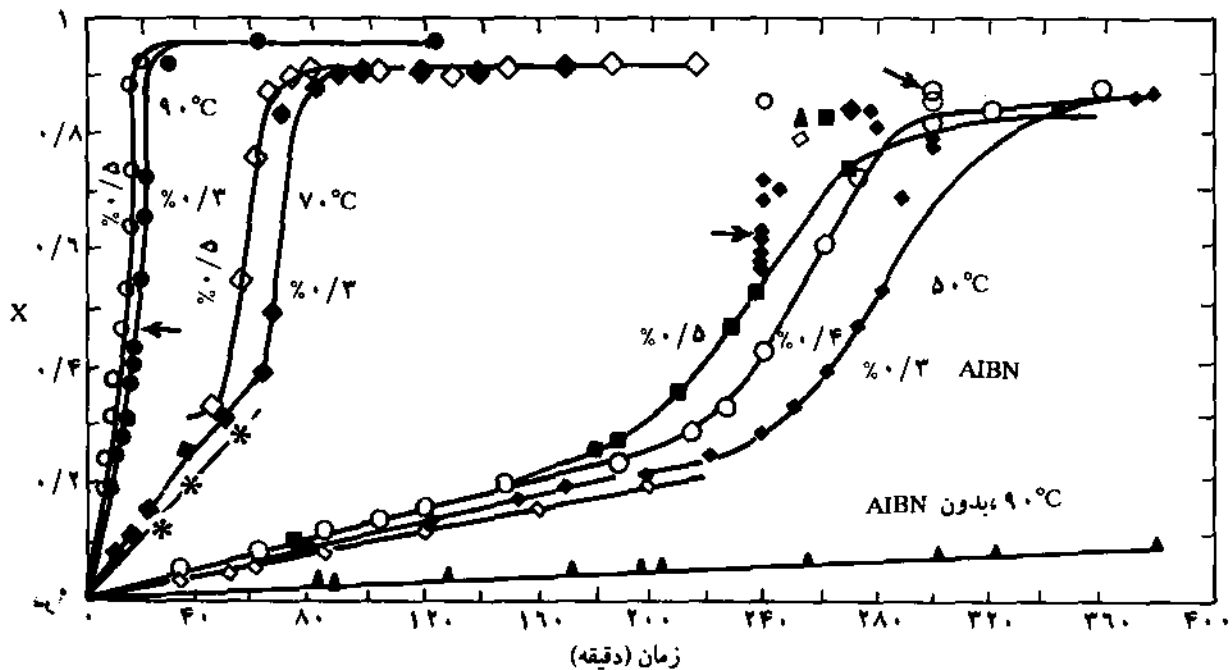
علوم تکنولوژی پلیمر  
سال ششم، شماره سوم

در پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات در ناحیه تبدیل بالا (high conversion region) بیش از ۷۰ درصد تبدیل، پدیده دیگری به نام اثر شیشه‌ای شدن سبب کاهش شدید ثابت سرعت مرحله انتشار و متوقف شدن واکنشهای پلیمر شدن می‌شود [۱]. این امر به دلیل رسیدن دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط واکنش به دمای واکنش و جامد شدن محیط واکنش است. زیرا، دماهای معمول پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات پایینتر از دمای انتقال شیشه‌ای پلی متیل متاکریلات است. به این ترتیب، همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده است، پیش از تبدیل کامل مونومر به پلیمر محیط جامد می‌شود [۱۶]. درجه تبدیل نهایی در چنین سیستمی درجه تبدیل محدودکننده نامیده می‌شود. با افزایش دمای واکنش و نزدیک شدن به دمای انتقال شیشه‌ای پلی متیل متاکریلات می‌توان واکنش را تا تبدیل بالاتر هدایت کرد و درجه تبدیل محدودکننده را افزایش داد (شکل ۱) [۱۷-۲۲].

در مقاله حاضر اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر سینتیک و وزن مولکولی پلیمر در پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات به کمک زمان بدون بعد  $\tau$  و نیز تعقیب تغییرات توزیع وزن مولکولی پلیمر مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین اثر عوامل یادشده بر درجه تبدیل محدودکننده مطالعه و تناقضهای موجود در زمینه اثر غلظت آغازگر بر درجه تبدیل محدودکننده مورد بحث قرار گرفته است.

دمای واکنش، افزایش غلظت آغازگر، پلیمر شدن در حضور یک حلال یا استفاده از یک عامل انتقال زنجیر (chain transfer agent) ظهور اثر ژل را به تعویق می‌اندازد و از شدت آن نیز می‌کاهد [۱].

پدیده خودشتاب دهندگی در پلیمر شدن برخی از مونومرهای وینیلی مانند استیرن اهمیت زیادی ندارد، ولی مثلاً در مورد متیل متاکریلات این پدیده به شکل بارزی مشاهده شده است [۹-۱۱]. پلیمر شدن رادیکال آزاد متیل متاکریلات اثر ژل بسیار قوی دارد که از حدود ۲۰ درصد تبدیل، در پایان ناحیه تبدیل پایین (low conversion region)، ظاهر می‌شود. در ناحیه تبدیل میانه (medium conversion region) ۲۰ تا ۷۰ درصد تبدیل، اثر ژل کنترل کننده رفتار سیستم است (شکل ۱)، به طوری که سرعت واکنش به دهها برابر مقدار اولیه آن و وزن مولکولی پلیمر به چندین برابر مقدار ابتدایی آن افزایش می‌یابد [۱]. مونومر متیل متاکریلات به دلیل داشتن چنین رفتاری همواره مورد توجه بوده است و بیش از چهار دهه است که پژوهشگران، برای شناخت و درک پدیده خودشتاب دهندگی، پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات را مورد بررسی قرار داده‌اند. نتیجه این پژوهشها ارائه نظریه های مولکولی گوناگون بر اساس حجم آزاد سیستم در حال واکنش [۱۰]، گره خوردگی و درهم رفتگی درشت رادیکالها [۱۱ و ۱۲] یا خزش (reptation) درشت رادیکالها [۱۳] برای توجیه رفتار سیستم در مواجهه با این پدیده بوده است. همچنین تعاریف مختلفی از نقطه شروع اثر ژل داده شده است [۱ و ۱۴ و ۱۵].



شکل ۱ - تغییرات درجه تبدیل - زمان در پلیمر شدن جرمی MMA [۱۷]

تجربی

نتایج و بحث

مواد

مونومر متیل متاکریلات (از شرکت مرک) دارای ۱۰۰ ppm هیدروکینون است که برای جداسازی بازدارنده ابتدا چند بار با محلول ۵٪ سود و بعد چندین بار با آب مقطر شستشو داده می‌شود. آن گاه، مونومر در حضور سدیم سولفات به مدت یک شبانه روز خشک می‌شود. آخرین مرحله، تقطیر مونومر در خلاء است که برش میانی جمع آوری و در محل تاریک و دمای ۱۴°C- در اتمسفر نیتروژن نگهداری می‌شود. آغازگر آزویس ایزوبوتیرو نیتریل (از شرکت مرک) سه بار در اتانول خالص متبلور می‌شود. بلورهای سوزنی شکل حاصل در آن خلاء در دمای محیط خشک و در دمای صفر درجه سانتیگراد نگهداری می‌شود.

روش

در این پژوهش برای مطالعه سینتیک پلیمر شدن رادیکال آزاد متیل متاکریلات از روش پلیمر شدن آمپول استفاده شده است. به همین منظور آمپولهای پیرکس به قطر داخلی ۶/۸۲ mm و نسبت سطح به حجم ۰/۷mm<sup>-۱</sup> پس از ساخت و شستشوی کامل، با محلول تازه تهیه شده مونومر و آغازگر پر می‌شوند. در مرحله بعد آمپولها پس از سه دوره انجماد-بازشدن (freeze-thaw cycle) گاززدایی شده و سر آنها بسته می‌شود. آمپولهای آب بندی شده در حمام آبی که در دمای مورد نظر (با دقت ۰/۱°C ±) تنظیم شده است قرار می‌گیرند و در فواصل زمانی مناسب از حمام خارج شده و در نیتروژن مایع قرار داده می‌شوند تا واکنشهای پلیمر شدن متوقف شود. آن گاه، محتویات هر آمپول در حلال مناسب (استون دارای اندکی هیدروکینون) حل شده و پلیمر در حجم زیادی از غیر حلال non solvent، (متانول سرد به میزان ۲۰ برابر حجمی حلال) رسوب داده می‌شود (روش رسوبدهی). پلیمر حاصل پس از شستشو با متانول تازه در آن خلاء در دمای ۵۰°C خشک می‌شود. نسبت وزن پلیمر به وزن مونومر اولیه درجه تبدیل نمونه رامشخص می‌سازد (روش تجزیه وزنی). وزن مولکولی نمونه‌های پلیمر به کمک دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوی (مدل Waters 150-C) مجهز به چهار ستون استیراژل (Styragel) با اندازه تخلخل ۱۰۵، ۱۰۴، ۱۰۳ و ۱۰۶Å تعیین شده است. برای این کار تراهایدروفوران به عنوان فاز متحرک با دبی حجمی ۱/۵ میلی‌لیتر در دقیقه در دمای ۳۰°C در نظر گرفته شده و از محلولهای ۰/۲٪ پلی متیل متاکریلات در تراهایدروفوران برای ترریق به دستگاه استفاده شده است. درجه بندی دستگاه توسط ۹ نمونه پلی استیرین استاندارد با وزن مولکولی ۱۰<sup>۱</sup> x ۳ - ۱۰<sup>۲</sup> x ۴ انجام گرفته است.

تکرارپذیری

ابتدا برای بررسی تکرارپذیری، نتایج اندازه گیری تغییرات درجه تبدیل در طی واکنش که از تکرار دو آزمایش در شرایط مختلف بدست آمد مقایسه شد (شکل ۲). این بررسی حاکی از تکرارپذیری بسیار خوب نتایج است. البته، در ناحیه تبدیل میانه تکرارپذیری ضعیفی به چشم می‌خورد که به دلیل سرعت بسیار زیاد واکنش در این ناحیه و مشکل سرد کردن سریع مخلوط در حال واکنش است [۱۷].

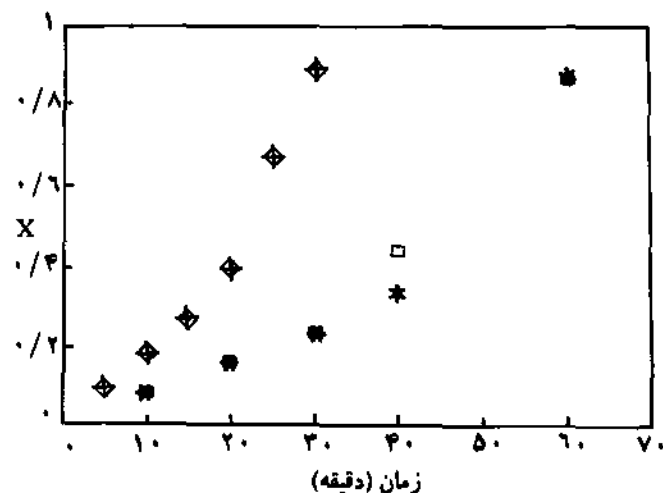
تعیین ثابت سرعت کلی پلیمر شدن

با در نظر گرفتن معادله تغییرات لحظه‌ای درجه تبدیل (رابطه ۱) و انتگرالگیری از طرفین این معادله با فرض ثابت بودن غلظت آغازگر، که در ناحیه تبدیل پایین قابل قبول است، رابطه ۳ به دست می‌آید. با رسم تغییرات عبارت سمت چپ این رابطه در برابر [I]<sub>0</sub><sup>۱/۲</sup>t ثابت سرعت کلی واکنش K از روی شیب خط حاصل به دست می‌آید [۵].

$$\frac{dx}{dt} = \left( \frac{Yfk_d[I]}{Kt} \right)^{1/2} Kp(1-x) \quad (1)$$

$$-\ln(1-x) = \left( \frac{Yfk_dkp^2}{Kt} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2}t \quad (2)$$

$$-\ln(1-x) = K[I]_0^{1/2}t \quad (3)$$



شکل ۲- بررسی تکرارپذیری نتایج آزمایش، پلیمر شدن جرمی MMA با ۰/۱۵ درصد وزنی AIBN (نسبت به مونومر) در ۹۰°C (○،+) و ۸۰°C (□،\*)

جدول ۱- مقادیر تجربی ثابت سرعت کلی پلیمر شدن جرمی MMA در مقایسه با مقادیر استخراج شده

دما (°C)	K (L/mol/min) <sup>1/2</sup> تجربی مرجع [۲۳]	E <sub>a</sub> (KJ/mol)	A ((L/mol/min) <sup>1/2</sup> )
۶۰	۰/۰۲۲۴	۰/۰۲۲۹	
۷۰	۰/۰۴۹۹	۰/۰۵۲۸	
۸۰	۰/۱۱۲۱	۰/۱۲۰۳	
۹۰	۰/۲۲۸۲	۰/۲۵۶۹	
		۷۷/۴۸	۲/۶۵ × ۱۰ <sup>۱۰</sup>

دمای واکنش، شیب نمودار درجه تبدیل-زمان یا به عبارت دیگر سرعت پلیمر شدن افزایش می‌یابد. افزایش غلظت آغازگر نیز همین اثر را بر سرعت پلیمر شدن دارد (شکل ۴-ب).

مشاهده اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر اثر ژل به وسیله منحنی درجه تبدیل-زمان بسیار مشکل است. تولینگ و تیرل [۱۵] با تعریف زمان بدون بعد  $\tau$  روش جدیدی برای تعیین نقطه شروع اثر ژل و همچنین نمایش اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر این پدیده ابداع کرده‌اند. با انتگرالگیری از معادله تغییرات لحظه‌ای درجه تبدیل (رابطه ۱) به کمک زمان بدون بعد  $\tau$  (رابطه ۵)، و صرف نظر کردن از تغییرات غلظت آغازگر، معادله جدیدی به دست می‌آید (رابطه ۶) که نشان دهنده رفتار کلاسیک درجه تبدیل-زمان در پلیمر شدن رادیکال آزاد است.

$$\tau = \left( \frac{2fk_d[I]_0}{K_t} \right)^{1/2} K_p t \quad (5)$$

$$x = 1 - e^{-\tau} \quad (6)$$

در شکل ۵ تغییرات درجه تبدیل-زمان بدون بعد برای پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات در دماهای مختلف دیده می‌شود. در این شکلها محل جدایی نقاط تجربی از منحنی نمایش رابطه ۶، در حقیقت نقطه شروع اثر ژل است. در این شکل تأخیر در بروز اثر ژل با افزایش دما کاملاً مشهود است. همچنین شدت اثر ژل، که با توجه به شیب تغییرات درجه تبدیل-زمان بدون بعد در ناحیه تبدیل میانه سنجیده می‌شود، با افزایش دما افت پیدا می‌کند.

در شکل ۶ تغییرات درجه تبدیل-زمان بدون بعد در شرایط مختلف آزمایش همراه با منحنی نمایش رابطه ۶ دیده می‌شود. در این شکل نقطه

در این روابط  $x$  درجه تبدیل مونومر به پلیمر،  $t$  زمان واکنش،  $[I]$  غلظت آغازگر ( $[I]_0$  غلظت آغازگر در ابتدای واکنش)،  $k_p$  و  $k_t$  به ترتیب ثابت سرعت مراحل آغازی، انتشار و پایانی هستند.

شکل ۳ نمایش رابطه ۳ برای اطلاعات تجربی به دست آمده از پلیمر شدن جرمی MMA در حضور AIBN در دماهای مختلف است. در جدول ۱ مقادیر تجربی ثابت سرعت کلی واکنش با مقادیر استخراج شده از مراجع مقایسه شده است که نشان دهنده انطباق بسیار خوب آنهاست.

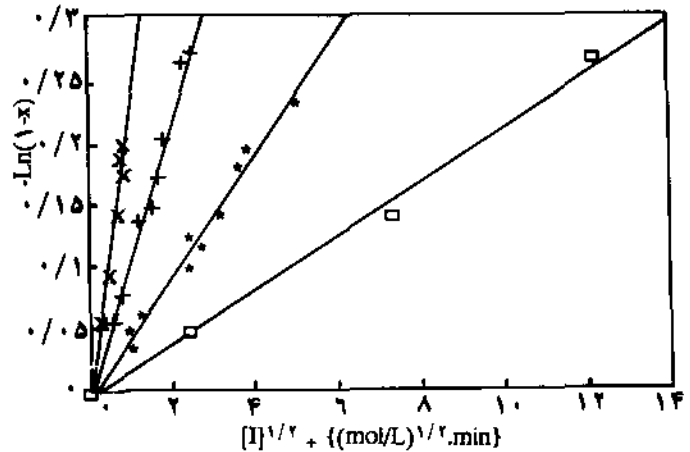
ضرایب معادله آرنیوس ثابت سرعت کلی پلیمر شدن (معادله ۴) به کمک مقادیر ثابت سرعت کلی پلیمر شدن در چهار دمای مختلف (۷۰، ۶۰، ۸۰ و ۹۰°C) تعیین شد (جدول ۱).

$$K = A \exp(-E_a/RT) \quad (4)$$

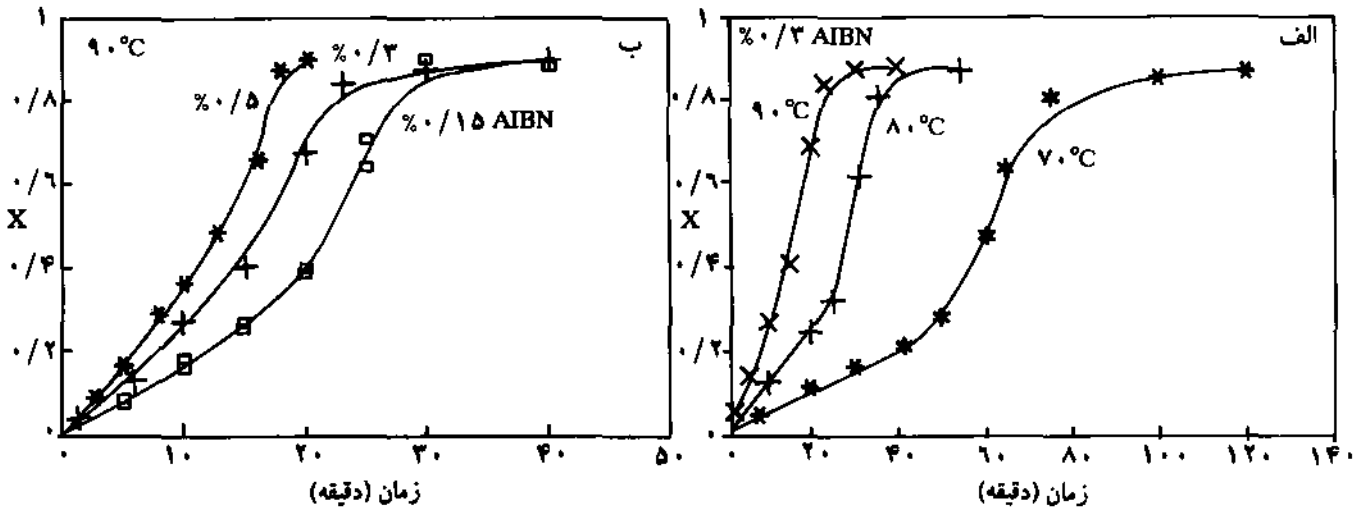
در معادله فوق  $A$  ضریب برخورد و  $E_a$  انرژی فعالسازی است.

#### اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر سینتیک واکنش

برای بررسی اثر دو عامل دمای واکنش و غلظت آغازگر، پلیمر شدن جرمی MMA در دمای ثابت و در حضور غلظت مختلف AIBN (۰/۳، ۰/۱۵ و ۰/۵ درصد وزنی نسبت به مونومر) و همچنین در غلظت ثابت AIBN و در دماهای متفاوت (۷۰، ۸۰ و ۹۰°C) انجام شد. در شکل ۴ اطلاعات درجه تبدیل-زمان به دست آمده در شرایط مختلف نشان داده شده است. همان طور که از شکل ۴-الف پیداست با افزایش



شکل ۳- تعیین ثابت سرعت کلی واکنش به کمک معادله ۵، پلیمر شدن جرمی MMA با ۰/۱۵ تا ۰/۵ درصد وزنی AIBN در ۹۰°C (x)، ۷۰°C (۰) و ۸۰°C (۰).



شکل ۴ - تغییرات درجه تبدیل-زمان در پلیمر شدن جرمی MMA در دماهای مختلف (الف) و غلظتهای مختلف AIBN (ب)

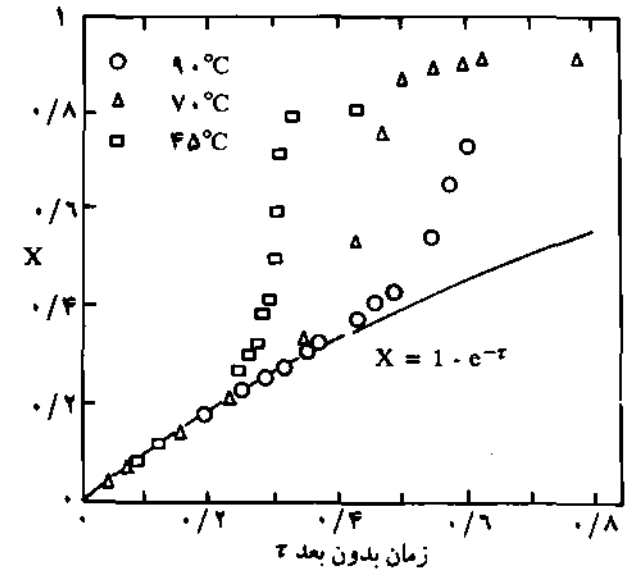
مؤثر باشد، ولی نتایج تجربی متناقض است. درحالی که، صرفنظر از نتایج پژوهش حاضر، کارهای سایر پژوهشگران [۱۷-۱۹] پیش بینی نظری را در این مورد رد می‌کند (به عنوان مثال شکل ۱ رابینیند)، نتایج کار ووندربلیش و اشتیکلر [۲۲] این پیش بینی را تأیید می‌کند (شکل ۷). در اینجا نکته قابل توجه این است که در این پژوهش و کارهای دیگری [۱۷-۱۹] که در این زمینه نتایج مشابهی را به همراه داشته است، نسبت حداکثر به حداقل غلظت آغازگر به کار برده شده از ده برابر تجاوز نمی‌کند (حدود ۰/۱ تا ۱ درصدوزنی AIBN نسبت به MMA) در حالی که ووندربلیش و اشتیکلر [۲۲] دامنه وسیعی از غلظت آغازگر را، با صد برابر اختلاف بین کوچکترین و بزرگترین غلظت (۰/۱ تا ۱ درصدوزنی AIBN نسبت به MMA)، به کار برده و موفق شدند افزایش درجه تبدیل محدود کننده با افزایش غلظت آغازگر را مشاهده کنند. به این ترتیب به نظر می‌رسد دامنه معمول تغییرات غلظت آغازگر، با توجه به دقت دستگاهها و روشهای اندازه گیری درجه تبدیل، برای تشخیص اثر آن بر درجه تبدیل نهایی کوچک است.

**اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر وزن مولکولی پلیمر**

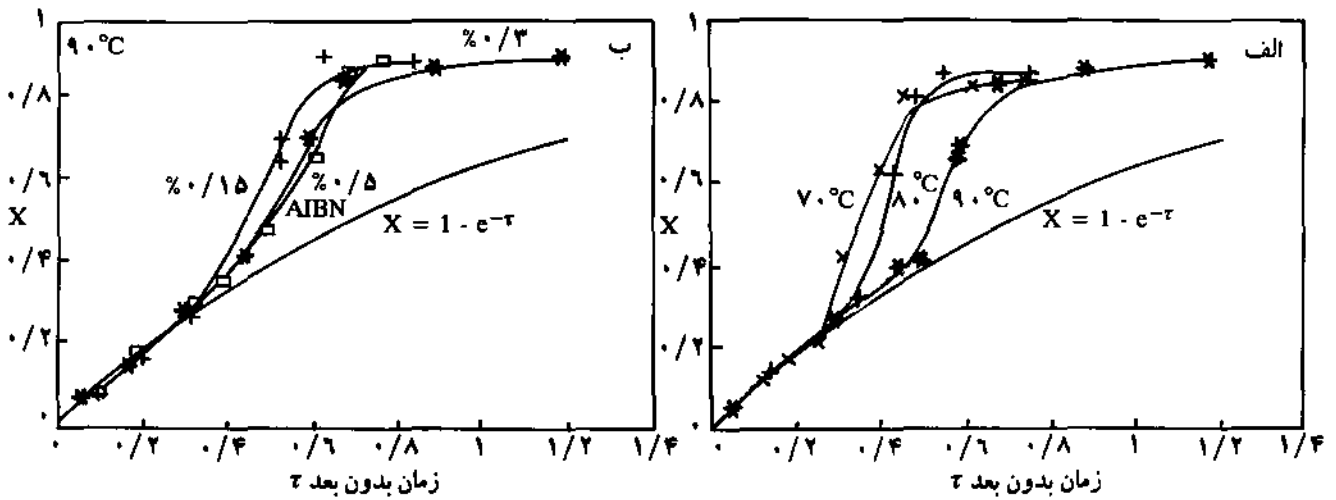
در جدول ۲ میانگینهای عددی و وزنی وزن مولکولی پلیمر (در ابتدای واکنش) در شرایط مختلف، از نظر دمای واکنش و غلظت آغازگر، گردآوری شده است. همان طور که پیش بینی می‌شود با افزایش دمای واکنش و همچنین غلظت آغازگر وزن مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد. در شکل ۸ نمونه‌ای از تغییرات میانگینهای عددی و وزنی وزن مولکولی پلیمر با پیشرفت واکنش مشاهده می‌شود. همان طور که از این شکل پیداست میانگینهای وزن مولکولی به دلیل وقوع اثر ژل با پیشرفت

جدایی نمودارها از منحنی  $x = 1 - e^{-\tau}$  در حقیقت نقطه شروع اثر ژل است که با توجه به آن تأخیر در بروز اثر ژل و کاهش شدت آن با افزایش دمای واکنش و غلظت آغازگر مشهود است.

باتوجه به شکل ۶ می‌توان دریافت که با افزایش دمای واکنش درجه تبدیل محدود کننده نیز افزایش می‌یابد، در صورتی که افزایش غلظت آغازگر چنین اثری ندارد. هر چند که از دیدگاه نظری افزایش غلظت آغازگر نیز سبب کاهش وزن مولکولی پلیمر و در نتیجه کاهش دمای انتقال شیشه‌ای آن می‌شود و می‌تواند در افزایش درجه تبدیل محدود کننده



شکل ۵ - تغییرات درجه تبدیل-زمان بدون بعد، پلیمر شدن جرمی MMA در دماهای مختلف [۱۵]



شکل ۶ - تغییرات درجه تبدیل-زمان بدون بعد در پلیمر شدن جرمی MMA در دماهای مختلف (الف) و غلظت‌های مختلف AIBN (ب)

جدول ۲ - وزن مولکولی اولیه پلیمر در پلیمر شدن جرمی MMA در شرایط مختلف

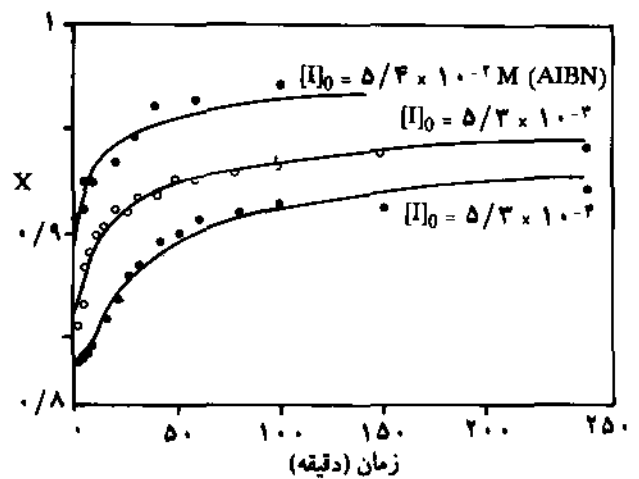
شماره نمونه	دما (°C)	AIBN (درصد وزنی)	$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$
F1	۶۰	۰/۳	۱۳۱۴۶۱	۴۴۳۳۸۰
F۳۷	۷۰	۰/۳	۱۰۸۴۴۸	۳۰۰۷۱۶
F۱۳	۸۰	۰/۳	۸۴۹۵۶	۱۸۲۷۵۹
F۶۱	۹۰	۰/۳	۵۷۳۲۱	۱۱۱۵۶۵
H۱۵	۹۰	۰/۱۵	۷۱۵۷۸	۱۲۴۹۹۱
F۶۱	۹۰	۰/۳	۵۷۳۲۱	۱۱۱۵۶۵
H۴	۹۰	۰/۵	۳۹۹۵۱	۶۲۳۳۴

\* میانگین عددی وزن مولکولی پلیمر

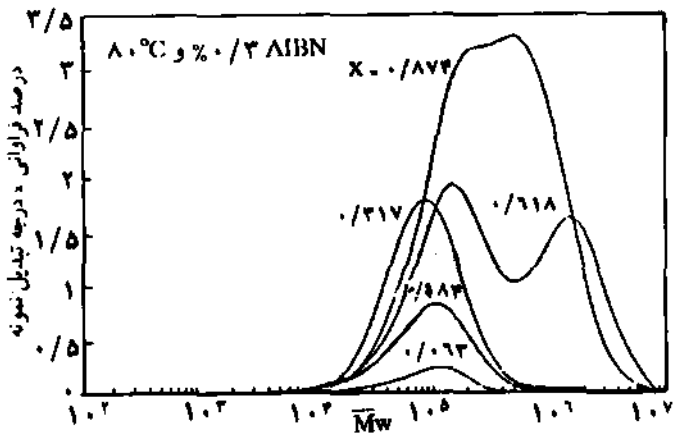
\*\* میانگین وزنی وزن مولکولی پلیمر

جالب توجه است که اثر دمای واکنش و غلظت آغازگر بر اثر ژل را می‌توان به کمک مقایسه تغییرات توزیع وزن مولکولی در شرایط مختلف دریافت. با افزایش دمای واکنش و غلظت آغازگر اثر ژل تضعیف شده و از اهمیت قله دوم نسبت به قله اول (توزیع اولیه) کاسته می‌شود (شکل ۱۰).

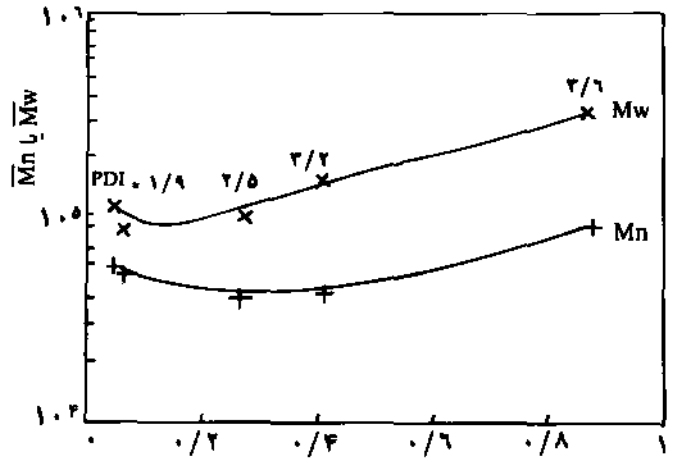
واکنش افزایش می‌یابد. افزایش شاخص چند توزیمی (PDI) در ناحیه تبدیل میانه و همزمان با ظهور اثر ژل به دلیل تشکیل توزیع جدیدی از وزن مولکولهای بسیار زیاد در محیط واکنش است. ظهور این توزیع جدید را می‌توان با تعقیب تغییرات توزیع وزن مولکولی در طی واکنش اثبات کرد. شکل ۹ تغییرات توزیع تجمعی وزن مولکولی پلیمر را با پیشرفت واکنش در یکی از شرایط آزمایش شده نشان می‌دهد. همان طور که از این شکل پیداست با تشکیل توزیع جدید وزن مولکولی نمودار توزیع وزن مولکولی پلیمر دو قله‌ای شده و همگام با پیشرفت واکنش بر اهمیت توزیع جدید وزن مولکولی افزوده می‌شود. دو قله‌ای شدن توزیع وزن مولکولی در پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات قبلاً نیز توسط بالکه و هامیلک [۱۷] مشاهده و گزارش شده است.



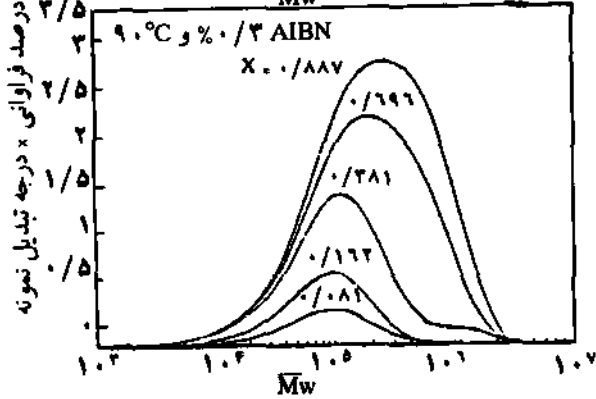
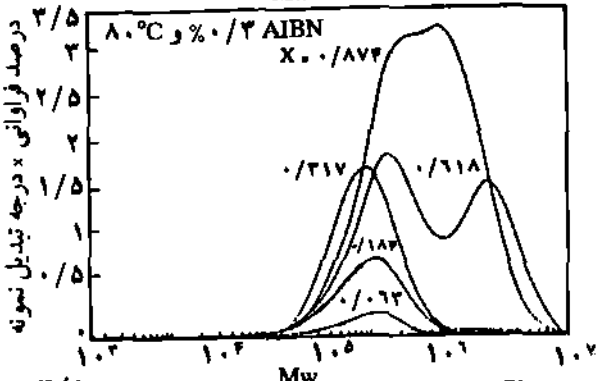
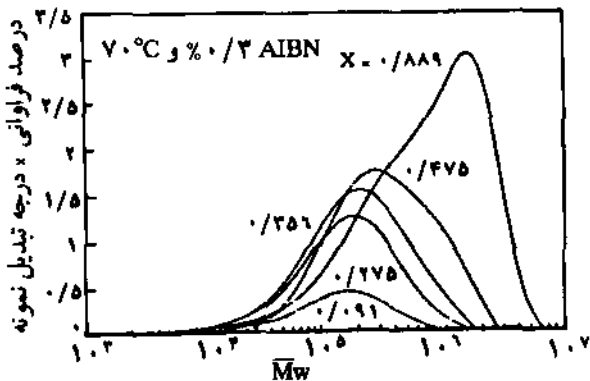
شکل ۷ - اثر غلظت آغازگر بر درجه تبدیل محدودکننده [۲۲]



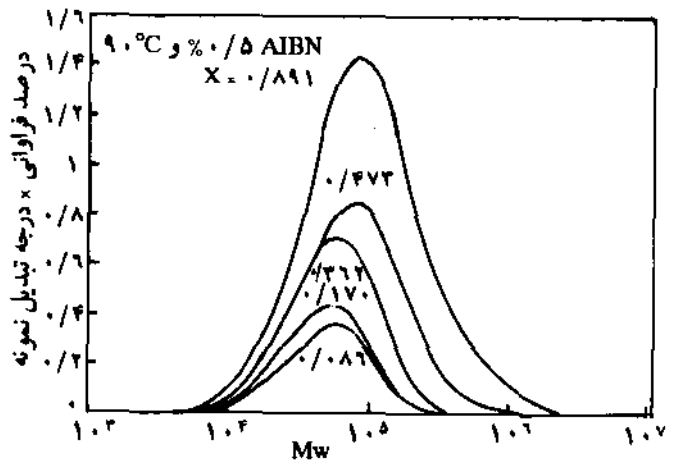
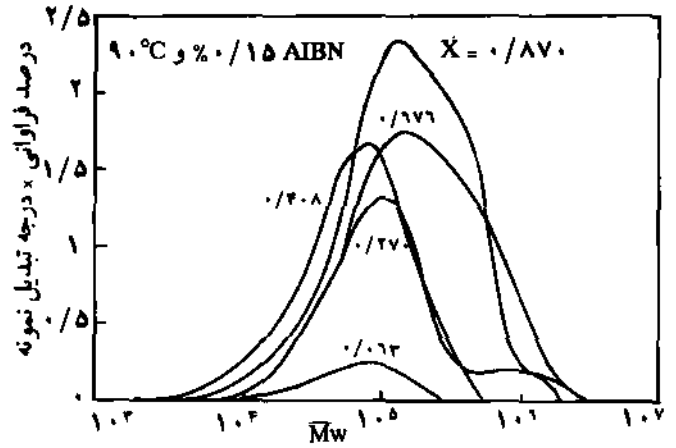
شکل ۹- تغییرات توزیع وزن مولکولی در پلیمر شدن جرمی MMA با ۰/۳ درصد وزنی AIBN در ۸°C



شکل ۸- تغییرات میانگین عددی (Mn) و وزنی (Mw) و وزن مولکولی با درجه تبدیل (X) در پلیمر شدن جرمی MMA با ۰/۳ درصد وزنی AIBN در ۹°C



شکل ۱۰- تغییرات توزیع وزن مولکولی در پلیمر شدن جرمی MMA در شرایط مختلفی از دمای واکنش و غلظت AIBN



## نتیجه گیری

- 8 Vccravalli, M. and Rosen, S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* Ed., **28**, 775, (1990).
- 9 Buback, M., Gilbert, R.G., Russel, G.T., Moad, G., O'Driscoll, K.F., Shen, J., and Winnik, M.A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **30**, 851, (1992).
- 10 Marten, F.L. and Hamielec, A.E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **27**, 489, (1982).
- 11 Cardenas, J.N. and O'Driscoll, K.F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **14**, 883, (1976).
- 12 Soh, S.K. and Sundberg, D.C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **20**, 1299, (1982).
- 13 De Gennes, P.G. "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, NY, (1979).
- 14 Dionisio, J., M., Mahabadi, H.K. and O'Driscoll, K.F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1891, (1979).
- 15 Tulig, T.J. and Tirrell, M., *Macromolecules*, **15**, 459, (1982).
- 16 Hori, K., Mita, I. and Kambe, H., *J. Polym. Sci., A-1*, **6**, 2663, (1968).
- 17 Balke, S.T. and Hamielec, A.E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 906, (1973).
- 18 Armitage, P.D., Hill, S., Johnson, A.F., Mykytiuk, J. and Turner, J.M.C., *Polymer*, **29**, 2221, (1988).
- 19 Giannetti, E., Mazzocchi, R., Fiore, L. and Visani, F., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **24**, 2517, (1986).
- 20 Stickler, M., Panke, D. and Hamielec, A.E., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 2243, (1984).
- 21 Abuin, E. and Lissi, E.A., *J. Macromol. Sci., Chem.*, **A11** (2), 287, (1977).
- 22 Wunderlich, W. and Stickler, M., *Polym. Sci. Tech.*, **31**, 505, (1985).
- 23 Chiu, W.Y., Carratt, G.M. and Soong, D.S., *Macromolecules*, **16**, 348, (1983).

در پلیمر شدن جرمی متیل متاکریلات در تبدیل حدود ۲۰٪ اثر ژل ظاهر شده و سبب افزایش سرعت واکنش و وزن مولکولی پلیمر می شود. به کمک زمان بدون بعد  $\tau$  می توان مشاهده کرد که افزایش دمای واکنش و / یا غلظت آغازگر نه تنها نقطه شروع اثر ژل را به تعویق می اندازد، بلکه از شدت بروز این پدیده نیز می کاهد. این مطلب را می توان به کمک بررسی تغییرات توزیع وزن مولکولی پلیمر با پیشرفت واکنش نیز دریافت.

با افزایش دمای واکنش درجه تبدیل محدود کننده افزایش می یابد. عدم تطبیق نتایج نظری و تجربی در مورد اثر غلظت آغازگر بر درجه تبدیل محدود کننده [۱۷-۱۹] به دلیل دامنه کوچک تغییرات غلظت آغازگر در کارهای انجام شده است. در حالی که با بزرگ کردن دامنه این تغییرات [۲۲]، می توان صحت پیش بینی نظری در این زمینه را به اثبات رساند.

## فردانی

بدین وسیله از مسئولان محترم آزمایشگاه شیمی پلیمر مرکز تحقیقات پلیمر که امکان انجام این پژوهش را فراهم کردند و همچنین از خانم مؤگان زندی برای تهیه کروماتوگرامهای GPC سپاسگزاری می شود.

## مراجع

- 1 Odian, G. "Principles of Polymerization", Chapter 3, Wiley, NY, (1985).
- 2 Trommsdorff, E., Kohle, H. and Lagally, P., *Makromol. Chem.*, **1**, 169, (1948).
- 3 Shen, J.-C., Wang, G.-b., Yang, M.-L. and Zheng, Y.-G., *Polym. Iner.*, **28**, 75, (1992).
- 4 Dvornic, P. and Jacovic, M., *Polym. Eng. Sci.*, **21**, 792, (1981).
- 5 Benson, S.W. and North, A.M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1339, (1959).
- 6 Hughes, J. and North, A.M., *Trans. Farad. Soc.*, **60**, 960, (1964).
- 7 Mahabadi, H.K. and O'Driscoll, K.F., *Macromolecules*, **10**, 55, (1977).