

شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده

(بخش اول)

دکتر فرامرز افشار طارمی

مهندس علیرضا عظیمی نائوائی

دانشکده مهندسی شیمی (پتروشیمی، صنایع غذایی و پلیمر)

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده

از نخستین اعمالی که بشر برای استفاده بهتر از طبیعت و مواد موجود در آن آموخت، مخلوط کردن مواد با یکدیگر بود. به احتمال زیاد اولین انگیزه این کار، حس کنجکاوی بشر بود، اما بعد دریافت که از طریق اختلاط مواد با یکدیگر، می‌تواند به مواد جدیدی با خصوصیات دیگر دست یابد. اهمیت این کار به اندازه‌ای است که می‌توان آن را سرآغاز تمدن بشر نامید، درحقیقت پیدایش عصر مفرغ، که یکی از دوران‌های تمدن می‌باشد نتیجه مخلوط کردن فلزات با یکدیگر و تهیه آلیاژ آنها است.

امروزه نیز که مواد پلیمری به تدریج جایگزین بسیاری از مواد مهندسی و غیر مهندسی می‌گردد، امتزاج و اختلاط آنها با یکدیگر و دستیابی به کیفیات و خصوصیات بهتر یکی از مسائل مهم علمی و صنعتی به‌شمار می‌آید. اما در مورد مواد پلیمری، برخلاف آلیاژ فلزات مسأله سازگاری در هنگام تولید و جدایی فازها، کاهش کیفیت و خصوصیات فیزیکی و مکانیکی در طول مدت سرویس از اهمیت بسیاری برخوردار است. یکی از جدیدترین روش‌هایی که اخیراً برای تهیه آلیاژهای پلیمری شدیداً مورد بررسی قرار گرفته است، تهیه شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده (IPN, s) می‌باشد که در این مقاله که طی دو بخش منتشر می‌شود، به‌طور نسبتاً خلاصه اطلاعاتی در زمینه‌های مختلف آنها ارائه می‌شود.

مقدمه

تیم‌های اسپرلینگ و فریش انجام گرفته است. این دو تیم علاوه بر مطالعه جنبه‌های بسیار اساسی مخلوط کردن دو یا چند پلیمر، نشان دادند که این مواد دارای بعضی خواص جدید یا تقویت شده نیز می‌باشند. مانند سایر سیستم‌های چند جزئی، شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده نیز پدیده جدا شدن فاز را از خود نشان می‌دهند، که این پدیده ناشی از ناسازگاری متقابل و ذاتی پلیمرها می‌باشد، اما در آلیاژهای مکانیکی، یا در کوپلیمرهای بلندرنجیر اُپیوندی^{۱۰} ممکن است اندازه میدان‌ها^{۱۱} با زمان یا فشار اعمال شده تغییر کند، و در نتیجه باعث تغییرات نامطلوب و ناخواسته در خواص ماده شود. در شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده به محض این‌که عمل کراسلینگ شدن دو شبکه به‌انجام می‌رسد ساختمان ماده به نحوی ثابت می‌گردد که وقوع چنین پدیده‌ای امکان‌پذیر نیست.

نامگذاری IPN's

بعضی از اصطلاحاتی که در زمینه IPN مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از:

IPN = ۱

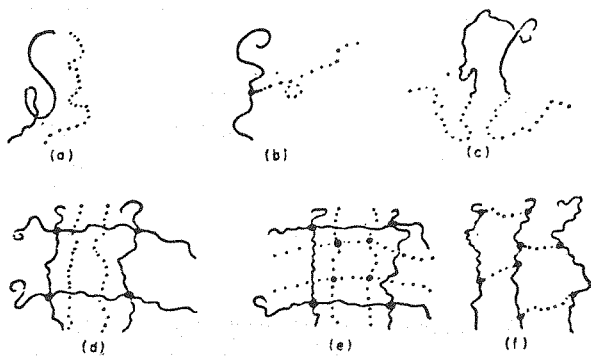
عبارت شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده^۱، به معنای وسیعش به هر ماده‌ای که شامل دو پلیمر شبکه‌ای باشد گفته می‌شود. سابقه IPN's به حدود سال ۱۹۴۱ برمی‌گردد که اشتودینگر^۲ و هیوچینسون^۳ اولین حق امتیاز^۴ را در انگلستان به‌ثبت رساندند، که این حق امتیاز درباره چگونگی تهیه صفحات پلاستیکی و صاف نوری می‌باشد. اما عبارت IPN's اولین بار در سال ۱۹۶۰ توسط میلار^۵ به‌کار برده شد. در همین سال‌ها دو دانشمند به‌نام‌های فریش^۶ و اسپرلینگ^۷ به‌طور جداگانه واز دو فرآیند مختلف به توپولوژی IPN دست یافتند. فریش تصور می‌کرد که IPN ماکرومولکول‌هایی از Catenane می‌باشند^۸، اما اسپرلینگ IPN را به‌عنوان روشی برای تهیه میدان‌های فازی که بسیار ریز تقسیم شده‌اند توسعه داد، بدون این‌که از مخلوط کردن مکانیکی استفاده کند.

شبکه‌های پلیمری درهم نفوذکننده یک روش جالب برای تهیه آلیاژهای پلیمری ترموست می‌باشد. اگرچه میلار اولین کسی بود که این‌گونه مواد را به‌طور جزئی مورد مطالعه قرار داد، اما کار اصلی در این زمینه توسط

روابط بین Grafts, Blends, IPNs

یک آلیاژ پلیمری را می‌توان به صورت مخلوطی از دو پلیمر که بین آنها هیچ‌گونه پیوند شیمیایی برقرار نیست تعریف نمود. یک کوپلیمر پیوندی^{۱۵} محصولی است که از پلیمری‌زاسیون منومر II در حضور کامل پلیمر I تهیه می‌شود، و در نتیجه به طور کم و بیش بین پلیمر حاصل از منومر II و پلیمر اولیه^{۱۶} I پیوندهایی برقرار می‌گردد. مطالعات میکروسکوپی الکترونی اخیر و شواهد کینتیکی نشان می‌دهند که در بسیاری از سیستم‌های کوپلیمر پیوندی تعداد پیوندهایی که ایجاد می‌شود نسبت به آن‌چه که قبلاً تصور می‌شده است بسیار کمتر می‌باشد، اما، با وجود این مهم هستند.

کوپلیمر پیوندی ممکن است به صورت یک ماده فعال سطحی غیرآبی^{۱۶} رفتار کند، که دو فاز را در سطح تماسشان به یکدیگر پیوند می‌دهد. از آن‌جا که اغلب IPN's ها از طریق پلیمری‌زاسیون یک پلیمر در حضور مستقیم دیگری تهیه می‌شوند، این‌جا نیز عموماً دارای کوپلیمرهای پیوندی خواهیم بود. با وجود این، این‌ها دسته خاصی از مواد را تشکیل می‌دهند که یک یا هر دو پلیمر دارای کراس‌لینک هستند. خصوصیات جالب IPN هنگامی ظاهر می‌شود که کراس‌لینک‌هایی که قصداً ایجاد شده‌اند بیشتر از پیوندهای کوپلیمری شوند که به طور تصادفی ایجاد می‌گردند. زمانی که چنین موقعیتی حکم فرما شد، تعداد کراس‌لینک‌ها بر تعداد پیوندهای کوپلیمری فزونی و ارجحیت یافته و مورفولوژی سیستم را کنترل می‌کنند، و در نتیجه اغلب رفتارهای فیزیکی و مکانیکی راتحت تاثیر خود قرار می‌دهند. با این همه، هنوز پیوندهای کوپلیمری وجود دارند و معمولاً در بهبود رفتارهای IPN به عنوان گروه جداگانه‌ای از مواد سهیم می‌باشند. در شکل (۱) رابطه بین آلیاژهای پلیمری، کوپلیمرهای پیوندی و IPN از نظر ساختمانی و پیوندهای بین دو سیستم پلیمری نشان داده شده است.



شکل (۱)

نمودار شماتیک بعضی از ترکیبات ساده دوپلیمری: (a) یک مخلوط پلیمری (b) کوپلیمر پیوندی، (c) کوپلیمر دسته‌ای، (d) Semi-IPN، (e) IPN، (f) کوپلیمر گراس لینک شده AB. خطوط پر نشانه پلیمر I و خطوط نقطه چین نشانه پلیمر II می‌باشد. نقاط بزرگ شده که محل برخورد خطوط پر و نقطه چین می‌باشند نشانه محل‌های گراس لینک شده هستند.

مخفف عبارت

Interpenetrating Polymer Network

می‌باشد که یک عبارت کلی در این زمینه است. این اصطلاح در مورد نوعی از این مواد که از نظر زمانی به طور پی در پی^{۱۲} تهیه می‌شوند نیز به کار می‌رود.

IEN - ۲

مخفف عبارت

Interpenetrating Elastomeric Network

می‌باشد. این عبارت از ابتدا توسط فریش برای مشخص کردن موادی به کار گرفته شده است که از مخلوط کردن دولاتکس، لخته کردن آن‌ها، و کراس‌لینک نمودن هر شبکه با واکنشی متفاوت به دست می‌آیند.

SIN - ۳ مخفف عبارت

(Simultaneous Interpenetrating Network)

می‌باشد و به موادی اطلاق می‌شود که در آنها سنتزدوشبکه^{۱۷} پلیمری به طور هم‌زمان و از طریق دو مکانیزم مختلف، یعنی مثلاً با واکنش‌های اضافی و تراکمی، انجام می‌گیرد.

Semi-IPN - ۴

این اصطلاح در مورد موادی اطلاق می‌شود که به طور کلی یکی از پلیمرها کراس‌لینک شده و پلیمر دیگر خطی است.

Semi-2, Semi-1 - ۵

به نوعی از Semi-IPN گفته می‌شود که در آن به ترتیب، پلیمر I یا II جزء کراس‌لینک شده باشد.

۶- کامپوزیت فاصله‌دار^{۱۳}

اصطلاحی می‌باشد که توسط آلن^{۱۴} برای Semi-IPN به کار گرفته شد. او این اصطلاح را برای انواعی از Semi-IPN's به کار برد که در آن‌ها سنتز دوپلیمر به طور هم‌زمان انجام می‌گیرد، اما یکی خطی و دیگری کراس‌لینک شده می‌باشد.

Gradient IPN - ۷

نوعی از IPN است که دارای یک جزء ماکروسکوپی غیریک‌نواخت می‌باشد. این مواد بدین ترتیب به دست می‌آیند که معمولاً قبل از فرا رسیدن حالت تورم تعادلی بین منومر II و شبکه کراس‌لینک شده منومر I، پلیمری‌زاسیون دومین شبکه سریعاً شروع می‌شود (به قسمت روش‌های سنتز IPN مراجعه شود).

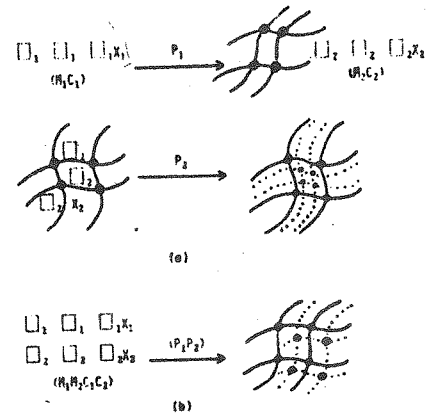
البته علاوه بر اصطلاحات فوق، اصطلاحات یا به عبارت بهتر علائم دیگری برای نشان دادن انواع IPN (از نظر نوع اجزاء، نحوه سنتز و...) رایج می‌باشد که در این‌جا از ذکر و عنوان کردن آن‌ها خودداری می‌شود، ولی فقط به عنوان آشنائی گفته می‌شود که در این مورد دو سیستم زیر رایج است:

1- Group Theory Notation

2- Rings and Binary Notation

این روش‌ها را اسپرلینگ برای مشخص کردن آلیاژها، کوپلیمرهای پیوندی و IPN's از یکدیگر ابداع نموده است.

شبکه‌های درهم نفوذکننده پلیمری را می‌توان به دو طریق به دست آورد: یکی از این روش‌ها فرآیند دو مرحله‌ای می‌باشد که در آن یک شبکه که در جای خودش پلیمریزه و کراسلینک شده است توسط اجزای شبکه دوم متورم می‌شود و سپس پلیمریزاسیون و کراسلینک شدن شبکه دوم انجام می‌گیرد، شکل (۲). برای مثال در نمونه‌ای از Sequential IPN's که توسط اسپرلینگ و فریدمن^{۱۷} اکتشف شده‌اند، ابتدا شبکه پلیمری I، پلی (اتیل اکریلات)، به‌طور هم‌زمان فتوپلیمریزه و توسط تترااتیلن‌گلیکول دی‌متیل‌اکریلات^{۱۸} کراسلینک می‌شود، سپس بخشی از منومر استایرن، ماده کراسلینک‌کننده، و فعال‌کننده به‌داخل شبکه پلیمری I نفوذ کرده و باعث متورم شدن آن می‌گردند تا یک حالت تعادلی فرار رسد و بعد از آن دومین فتوپلیمریزاسیون (یعنی پلیمریزاسیون و کراسلینک شدن شبکه دوم) انجام می‌گیرد.



شکل (۲)

مراحل سنتز IPNs (a) و SInS (b). برای نشان دادن مراحل مختلف از روش علامت‌گذاری تئوری مجموعه‌ها استفاده شده است.

هرگاه در فرآیند دو مرحله‌ای پلیمر کراسلینک شده I برای مدتی در مخلوط منومر II متورم شود، اما قبل از فرار رسیدن حالت تعادلی پلیمریزاسیون منومر III آغاز گردد محصول شامل یک گرادیان ترکیبی^{۱۹} خواهد بود و محصول را Gradient IPN's می‌نامند.

در روش دیگر که فرآیند یک مرحله‌ای می‌باشد، تمام منومرها مخلوط شده و هر دو شبکه کمابیش هم‌زمان با یکدیگر تشکیل می‌شوند، شکل (۲). تهیه IPN's به این روش مستلزم این است که پلیمریزاسیون دو سیستم از دو راه متفاوت، مثلاً پلیمریزاسیون افزایشی و تراکمی، انجام گیرد، زیرا در غیر این صورت بین دو سیستم پیوندهای شیمیایی زیادی برقرار شده و منجر به تولید موادی می‌گردد که کاملاً با IPN که تصور می‌شود فقط گره‌های فیزیکی که در آن وجود دارد، متفاوت خواهد بود. مواد تهیه شده به این روش به SIN معروف می‌باشند.

چون متورم شدن شبکه‌های پلیمری فرآیند نسبتاً طولانی است، به‌نظر می‌رسد که سنتز یک مرحله‌ای برای موارد استعمال صنعتی مناسب‌تر می‌باشد.

باشد، اما اشکال آن نسبت به روش دو مرحله‌ای محدودیت در نوع واکنش پلیمریزاسیون دو شبکه می‌باشد که در روش اول لازم نیست نوع پلیمریزاسیون دو شبکه حتماً متفاوت باشد اما در روش دوم چنین شرطی لازم است. البته لازم به یادآوری است که با انتخاب صحیح اجزای سیستم پلیمریزاسیون دو پلیمر این محدودیت قابل برطرف شدن است.

موارد کاربرد

به‌طور کلی IPN's و Semi-IPN's را می‌توان هر جایی که کوپلیمرهای پیوندی و آلیاژهای پلیمری مصرف می‌شوند به‌کار برد. در حقیقت، همان‌طوری که قبلاً نیز گفته شد، تعریف عملی IPN چنین است که یک کوپلیمر پیوندی می‌باشد که تعداد کراسلینک‌هایی که به‌طور عمدی در آن ایجاد شده است خیلی بیشتر از کراسلینک‌هایی می‌باشد که در کوپلیمرهای پیوندی به‌طور اتفاقی ایجاد می‌گردد. این کراسلینک‌ها نوع جدیدی از کنترل مورفولوژی دوفاز را به‌وجود می‌آورد که باعث کنترل خواص ماده می‌شود.

یک ایراد IPN's ها، حداقل برای بعضی از کاربردها، ناشی از طبیعت ترموست بودن آن‌ها می‌باشد. با وجود این، فرمولاسیون‌هایی از نوع لاتکس، که از طریق IEN یا Core-shell اعمال می‌شود، یا تشکیل SIN، موجب گستردگی موارد استفاده این مواد می‌گردد. در جدول (۱) موارد کاربردی که تاکنون برای این دسته از مواد شناخته شده خلاصه گردیده است.

Mode of combination	Application
Natural leather-rubber	Improved leather
Anionic-cationic	Piezodialysis membranes
Anionic-cationic	Ion exchange resin
Plastic-rubber	Noise damping
Rubber-plastic semi-IPN	Impact-resistant plastic
Plastic-plastic	Optically smooth surfaces
Rubber-rubber	Pressure sensitive adhesive
Plastic-plastic	Compression molding composition
Plastic-rubber	Tough plastic
Water swellaible-nonwater swellaible	Soft contact lenses
Rubber-plastic	Impact modifier

جدول (۱) موارد استفاده واقعی و پیش‌بینی شده برای IPN's و مواد وابسته.

لازم به یادآوری است که برای موارد استفاده‌ای از قبیل چسب‌ها، پوشش‌ها، یا الاستومرهای محکم^{۲۰} محصولات ترموست لازم است.

بررسی PUR/PAC IPN's

بررسی مطالب علمی و حق امتیازات ثبت شده نشان می‌دهند که تاکنون بیش از دویست توپولوژی از IPN's و مواد وابسته به آن‌ها منتشر شده است. اما از این‌ها بعد ما بحث خود در مورد IPN's را بر روی سیستم PUR/PAC IPN's متمرکز می‌کنیم، زیرا پلی اورتان^{۲۱} و استرهای پلی‌اکریلیک^{۲۲} از جمله زوج‌های پلیمری می‌باشند که چون قبلاً به میزان وسیعی در صنعت پلاستیک مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند بیشتر اوقات برای تهیه IPN's با یکدیگر ترکیب می‌شوند.

چهار انگسترومی^{۲۸} خشک می‌شوند و سپس میزان آب آن‌ها با روش تیتراسیون کنترل می‌گردد. عمل خالص سازی دیگری بر روی مواد اولیه انجام نمی‌گیرد، به‌خصوص این‌که، بازدارنده موجود در منومرهای متاکریلیک را نیز خارج نمی‌کنند.

۲- نحوه سنتز:

در سنتز شبکه درهم نفوذکننده این دو پلیمر فقط روش تک مرحله‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. یک روش نمونه برای سنتز PUR/PAC IPN's به صورت زیر است:

مقادیر محاسبه شده مواد اولیه را مخلوط (به جز Oc Sn) و تحت آتمسفر گاز خشک نیتروژن برای چند دقیقه آن را به هم می‌زنیم. سپس Oc Sn اضافه می‌کنیم، چون Oc Sn به محض تماس با منومرهای PUR واکنش پلیمریزاسیون را شروع می‌کند. مخلوط را در یک قالب شیشه‌ای می‌ریزیم. ابتدا در درجه حرارت اتاق و شرایط استاندارد در عرض ۱۵ تا ۲۰ دقیقه بدون این‌که گرمای قابل ملاحظه‌ای آزاد شود شبکه PUR تشکیل می‌گردد. پس از سی دقیقه از شروع واکنش قالب را به یک آون با درجه حرارت 56°C منتقل می‌کنیم، در این جا کوپلیمر یزاسیون رادیکالی فاز PAC آغاز می‌شود. در آون باید یک جریان هوای قسوی برقرار باشد تا درجه حرارت بین 27°C تنظیم گردد. یک ترموکوپل به داخل قالب وارد می‌کنیم تا گرمای آزاد شده از واکنش را از طریق رسم منحنی نشان دهد. پس از این که مخلوط یک ساعت در 56°C باقی ماند درجه حرارت را تا 75°C افزایش داد و برای مدت دو ساعت در همین درجه حرارت نگه می‌داریم. سپس برای یک شب در 75°C و ۳ ساعت در 120°C آنیل می‌کنیم.

۳- بررسی عوامل موثر در سنتز:

ساختمان شبکه‌های پلیمری در هم نفوذکننده را خواص شیمیایی اجزاء سازنده و پارامترهایی از قبیل دانسیته کراسلینک و کینتیک پلیمریزاسیون هر یک از شبکه‌ها تعیین می‌کنند. ساختمان این مواد مستقیماً بر روی خواص مختلف ماده نهایی تاثیر می‌گذارد. بنابراین، یک کار اصلی در تهیه IPN's داشتن اطلاعات دقیق از تمام واکنش‌های اصلی و فرعی در خلال سنتز می‌باشد.

مخلوط‌های واکنش مورد بررسی قرار گرفته همواره ترکیب درصدوزنی زیر را دارا بوده‌اند:

(شامل مقادیر استوکیومتریکی از L75 و POPG و ۳۴٪ فاز PUR)

PUR/PAC IPN's (۶۶٪ فاز):	MAM (%۹۵)
	TRIM (%۵)
	AIBN (%۲)

میزان Oc Sn ۱/۴۵٪ بر اساس وزن کل مخلوط بوده است^{۲۹} اتیل استات که یک حلال خوب برای تمام مواد اولیه می‌باشد به عنوان مقایسه به جای MAM مورد استفاده قرار گرفته است^{۳۰}.

اکنون به ترتیب یکایک عوامل موثر در سنتز PUR/PAC IPN's را مورد بررسی قرار می‌دهیم:

از طرف دیگر منومرهای یک یا چند ظرفیتی، پری پلیمرها و کاتالیست‌های مختلف نیز بدون هیچ مسأله‌ای قابل استفاده می‌باشند.

تیمی متشکل از M. Damyani, G. Meyer, A. Morin و H. Djomo از دانشگاه لوییسیاستور فرانس را در آزمایشگاه خود تهیه کرده‌اند و اولین هدف آن‌ها بررسی مراحل مختلف سنتز و پارامترهای حاکم در تهیه این کامپوزیت‌ها بوده است و بیشتر مطالب این نوشته نیز از مقالات ارائه شده از طرف این تیم گرفته شده است. اکنون واکنش تهیه PUR/PAC IPN's را از جنبه‌های زیر مورد بررسی قرار می‌دهیم:

۱- مواد اولیه مصرفی:

نام و مشخصات مواد اولیه مصرفی در سنتز PUR/PAC IPN's در جدول (۲) گردآوری شده است. گاهی اوقات، برای اطمینان از مشخصات ارائه شده از سوی تولیدکنندگان مواد اولیه، آزمایشاتی بر روی آن‌ها انجام می‌گیرد. برای مثال میزان ایزوسیانات موجود در تری‌ایزوسیانات، L75، به طور متناوب از طریق تیتراسیون بادی - n - بوتیل آمین کنترل می‌شود. برای نمونه‌ای که به مدت شش ماه به طور سرباز پایدار مانده باشد باید مقدار ایزوسیانات ۳ NCO/Kg باشد. جرم ملکولی متوسط پلی‌اتر، POPG، در حدود ۲۱۰۰ می‌باشد که از طریق g.p.c اندازه‌گیری می‌شود و ضریب پلی‌دیسپرسیته^{۳۱} آن ۵/۵ است. میزان

Materials	Description	Source	Code
Polyol	Poly(oxypropylene) glycol; M_n 2000; 1.05 OH/kg; density: 1.0 g/ml; viscosity: 370 cps	P.C.U.K. (P 1020)	POPG
Polyisocyanate	Trimethylol-1,1,1 propane/toluene diisocyanate adduct, containing 25 weight percent of ethyl acetate; 3.1 NCO/kg; density: 1.17 g/ml	BAYER (L 75)	L 75
PUR catalyst	Stannous octoate; 28.5 percent tin; density: 1.25 g/ml	GOLD-SCHMIDT (KOSMOS 29) FLUKA	OcSn
Acrylic monomer	Methylmethacrylate; stab.: hydroquinone 50 ppm	DEGUSSA (TRIM)	MMA
Acrylic crosslinker	Trimethylol-1,1,1 propane trimethacrylate; stab.: methylhydroquinone 100 ppm; density: 1.06 g/ml	DEGUSSA (TRIM)	TRIM
Initiator	Azo-bisisobutyronitrile	MERCK	AIBN

جدول (۲)

نام و مشخصات مواد اولیه مصرفی در سنتز انواع PUR/PAC IPN's

گروه هیدروکسیل^{۳۲} به روش فسفوناسیون^{۲۵} اندازه‌گیری می‌شود که OH/Kg ۱/۰۵ (یعنی ۱/۰۵) می‌باشد. کاتالیست Oc Sn را توسط یک ماده ضد اکسیدان محافظت می‌کنند. این کاتالیست حاوی ۲۹/۱۵٪ قلع می‌باشد.

منومرهای متاکریلیک، متیل متاکریلات^{۲۶} و تری متیلول پروپان تری-متاکریلات^{۲۷} و همچنین POPG به مدت سه هفته توسط یک الک مولکولی

الف - بررسی چگونگی تاثیر ترتیب افزودن مواد اولیه به مخلوط واکنش در این سنتز برای هر سیستم سه ماده اولیه در محیط واکنش وجود دارد، که بعضی از آنها کاملاً فعال هستند. بنابراین کل سیستم بسیار پیچیده می باشد و ممکن است بعضی از واکنش های فرعی ناخواسته انجام گیرد که به طور جدی مانع از تشکیل شبکه شوند و یا نحوه تشکیل آن را تغییر دهند. برای بررسی چگونگی تاثیر ترتیب افزودن مواد اولیه به مخلوط واکنش اولین سری از آزمایشات در درجه حرارت اتاق و بدون حذف نور انجام گرفت. برای این کار یک بار اجزاء سیستم آکریلیک را به سیستم PUR و بار دیگر اجزاء سیستم PUR را به سیستم آکریلیک افزوده اند که نتایج آن در جداول (۳) و (۴) خلاصه شده است.

PUR precursors containing	Appearance of turbidity (min)	Time to gel (min)	Aspect of gel
Ethyl acetate	none	12-15	transparent
MAM + TRIM	none	15	transparent
Ethyl acetate + AIBN	none	15	transparent
MAM + TRIM + AIBN	6-8	15-20	milky

Room temperature; for composition, see text

جدول (۳)

نتایج حاصل از افزودن اجزاء سیستم آکریلیک به سیستم PUR آزمایشها در درجه حرارت اتاق انجام گرفته است.

PAC precursors, containing	Appearance of turbidity (min)	Time to gel (min)	Aspect of reaction medium
No additive	none	>180*	transparent liquid
L 75	none	>180*	transparent liquid
POPG	180	>180*	milky liquid
OcSn	none	30	transparent gel
POPG + L 75	45	>180*	milky liquid
POPG + OcSn	20	42	milky gel
L 75 + OcSn	none	30	transparent gel

Room temperature; for composition, see text

جدول (۴)

نتایج حاصل از افزودن اجزاء سیستم PUR به سیستم PAC. آزمایشها در درجه حرارت اتاق انجام گرفته است. * حداکثر زمان مشاهده ۳ ساعت بوده است.

تمام اجزاء سیستم PAC وجود دارد. پس از شش دقیقه یک تیرگی سفید رنگ به طور دائمی در ژل ایجاد می شود. دلیل آن بدین ترتیب است که در زمانی که نور وجود دارد AIBN به عنوان یک ماده حساس در مقابل نور عمل کرده و ممکن است باعث شروع پلیمریزاسیون منومرهای متاکریلیک شود. این نتیجه دلالت بر این دارد که PMMA برخلاف منومرهایش، در یکی از منومرهای سیستم PUR حل نمی شود.

در دومین سری از آزمایشها، منومرهای مختلف PUR به طور بی - دربی به سیستم PAC یعنی AIBN + TRIM + MAM افزوده شد که نتایج آن در جدول (۴) خلاصه گردیده است. تفسیر نتایج جدول (۴) به قرار زیر است:

۱ - ایزوسیانات هیچ تاثیری بر سیستم PAC ندارد و محیط واکنش همچنان و بدون ژل شدن شفاف باقی می ماند.

۲ - حالت کدوری فقط زمانی فرا می رسد که POPG در سیستم وجود دارد، اما وقتی که مخلوط اولیه عاری از POPG است، فقط تشکیل ذرات پلیمری دیگر از قبیل PMMA ممکن است دلیل تیره شدن مخلوط باشد. ناسازگاری POPG و PMMA با اضافه کردن دیال به مخلوط PMMA تأیید گردیده، زیرا به محض افزودن دیال به محلول PMMA بلافاصله رسوب تشکیل شده است. مسلماً وزن مولکولی در این مسأله نقش دارد، برای مثال همان POPG با وزن مولکولی متوسط حدود ۴۰۰ رسوب نکرده است. مقایسه ثابت حلالیت مواد مختلف، جدول (۵) نشان می دهد که فقط ثابت های حلالیت PMMA و POPG اختلاف زیادی با یکدیگر دارند، در حالی که ثابت های حلالیت PUR و PMMA کاملاً نزدیک به یکدیگرند. بنابراین، کدر شدن مخلوط ناشی از دیسپرسیون کم POPG می باشد، یعنی زمانی که تعدادی از

Compound	Solubility parameters	
	As found	Literature
Ethylacetate	-	9.1
MMA	8.9	8.8-8.9
PMMA	9.2	9.1-9.5
POPG (P 1020)	7.7	-
PUR	9.4	9-10

جدول (۵)

پارامتر حلالیت ترکیبات مختلفی که در تهیه PUR/PAC IPN's مصرف شده است.

مولکول های دیال فرصت جمع شدن پیدا کرده و در محیط آکریلیک به صورت ذرات معلق جدا می شوند. این موضوع نشان می دهد که پلیمر - یزاسیون منومرهای متاکریلیک باید فقط زمانی شروع شود که POPG به طور کمابیش کامل به شبکه PUR تبدیل شده باشد. بنابراین، چگونگی تشکیل دومین شبکه شرط اساسی برای دستیابی به IPN's شفاف می - باشد. این موضوع بعداً به طور مفصل مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۳ - زمانی که L75 یا Oc Sn همراه با POPG می باشند مخلوط سریع تر کدر می شود، اما فقط در حالتی که POPG + Oc Sn

همان طوری که از نتایج خلاصه شده در جداول فوق مشاهده می شود در هر مورد تا قبل از شروع واکنش، افزایش بی دربی مواد اولیه مختلف به طرف واکنش موجب تیرگی یا رسوب نگردید، مخلوط نیز در خلال انتقال آن به قالب شفاف و هموزن باقی می ماند، به طوری که تا این زمان هیچ ناسازگاری وجود نداشته است.

در جدول (۳) مخلوط هایی که حاوی منومرها و کاتالیست سیستم PUR همراه با اتیل استات (به عنوان محیط واکنش مرجع) یا اجزاء سیستم PAC می باشند نشان داده شده است. در تمام موارد ژلاسیون PUR معمولاً بین ۱۵ تا ۲۰ دقیقه اتفاق افتاده است، بنابراین در مقایسه با اتیل استات، منومرهای متاکریلیک تاثیر قابل توجهی بر روی کینتیک تشکیل شبکه PUR ندارند. تمام ژل ها شفاف هستند به جز در موردی که

است ژل تشکیل می‌شود

۴- با افزودن Oc Sn به مخلوط، سیستم PAC قادر است که در درجه حرارت اتاق ژل شود و در نتیجه به طور آشکار می‌توان گفت که کاتالیست PUR در فرآیند پلیمریزاسیون آکریلیک دخالت می‌کند. بنابراین باید تعیین کرد که آیا می‌توان برای تشکیل PUR/PAC IPN/ S کاتالیست‌های Oc Sn و AIBN را با هم به کار برد یا خیر.

می‌باشد که چگونگی تاثیر یکایک آنها به قرار زیر است:
الف - تاثیر میزان کاتالیست:

همان طوری که در جدول (۳) مشاهده شد، شبکه پلی‌اورتان به همان خوبی که در اتیل استات تشکیل می‌شود در منومرهای متاکریلیک نیز به وجود می‌آید. بنابراین برای بررسی کینتیک شبکه پلی‌اورتان، به خاطر جلوگیری از پلیمریزاسیون‌های فرعی منومرهای متاکریلیک، استفاده از حلال اتیل استات ارجحیت دارد و تاکنون ثابت شده است که نتایج حاصله برای زمانی که حلال واکنش مخلوطی از منومرهای متاکریلیک می‌باشد نیز قابل استفاده است. برای بررسی تاثیر میزان کاتالیست بر روی شبکه PUR زمان رسیدن به نقطه ژلاسیون، t_{gel} ، به صورت تابعی از درجه حرارت و غلظت کاتالیست مورد آزمایش قرار گرفته و نتایج حاصله در جدول (۷) خلاصه گردیده است. در شرایط آزمایشی حاضر مشاهده نشده که ژلاسیون PUR گراماز باشد، و این احتمالاً مربوط به رقیق شدن حلال است.

OcSn content (%)*	t_{gel} (min)			
	18°C	30°C	42°C	56°C
C_0	21	17	13	<9
$C_0/2$	26	-	-	9
$C_0/4$	45	23	15	10.5
$C_0/8$	185	-	-	15
$C_0/16$	365	-	-	21

جدول (۷)

زمان ژل شدن شبکه پلی‌اورتان در اتیل استات بر حسب تابعی از غلظت کاتالیست در درجه حرارت مختلف، $C_0 = 45\%$.

با استفاده از نتایج جدول (۷) منحنی نمایش تغییرات t_{gel} در مقابل تغییرات غلظت کاتالیست رسم شده است، شکل (۳) همان طوری که از روی شکل مشاهده می‌شود، اگر غلظت کاتالیست از مقدار معینی که تقریباً معادل $C_0/2$ می‌باشد بالاتر رود دیگر سرعت شبکه‌ای شدن سیستم افزایش نمی‌یابد. بنابراین به نظر می‌رسد که غلظت معمولی C_0 بسیار بالا باشد، اما این غلظت با توجه به نقش Oc Sn نسبت به منومرهای متاکریلیک تنظیم شده است. در حقیقت تأثیر متقابل Oc Sn و MAM ممکن است موجب شود تا غلظت واقعی کاتالیست اندازه‌ای تعیین گردد که از C_0 کمتر باشد.

اگر برای بعضی موارد استعمال خاص لازم باشد که تشکیل ژل در درجه حرارت اتاق سریع تر انجام گیرد، می‌توان باز هم از Oc Sn استفاده کرد، اما باید همراه با یک آمین نوع سوم باشد. با وجود این، سرعت بسیار زیاد برای تشکیل یک شبکه کامل مطلوب نیست، و به همین خاطر سعی زیادی برای کاهش زمان ژل شدن انجام نگرفته است. برای غلظت‌های کمتر از $C_0/2$ امکان این است که t_{gel} تغییراتی از ۲۵ دقیقه تا ۶ ساعت بنماید.

Composition of mixture	With light		Without light	
	Time to gel (min)	Aspect of reaction medium	Time to gel (min)	Aspect of reaction medium
MAM + TRIM	no gel	transparent liquid	no gel	transparent liquid
MAM + TRIM + AIBN	>180	transparent liquid	no gel	transparent liquid
MAM + TRIM + OcSn	80	transparent gel	no gel	transparent liquid
MAM + TRIM + OcSn + AIBN	30	transparent gel	60	transparent gel

جدول (۶)

تاثیر کاتالیست PUR (Oc Sn) بر روی سیستم آکریلیک در حضور نور و تاریکی. آزمایش در درجه حرارت اتاق انجام گرفته است و مقدار اجزاء مصرفی عبارتست از:

AIBN=2%, Oc Sn=2%, MAM=95%, TRIM=5%

جدول فوق نشان می‌دهد که کاتالیست قلع، حتی بدون AIBN قادر به انجام پلیمریزاسیون می‌باشد. در مجاورت نور در مدت حدوداً ۸۰ دقیقه یک ژل شفاف تشکیل می‌شود، اما زمانی که AIBN و Oc Sn با هم در مخلوط منومر هستند، تشکیل ژل‌های شفاف، حتی در تاریکی به میزان قابل توجهی تسریع می‌شود. با وجود این، در این حالت زمان ژل شدن شبکه PUR حدود ۶۰ دقیقه می‌باشد که با زمان تشکیل شبکه PUR که حدوداً ۱۵ الی ۲۰ دقیقه طول می‌کشد فاصله زیادی دارد و در نتیجه می‌توان گفت که برای از بین بردن مزاحمت کاتالیست Oc Sn بر روی پلیمریزاسیون شبکه PAC و ایجاد اختلال در سنتز می‌توان عمل را در تاریکی انجام داد.

بررسی کینتیک شبکه‌های PUR و PAC

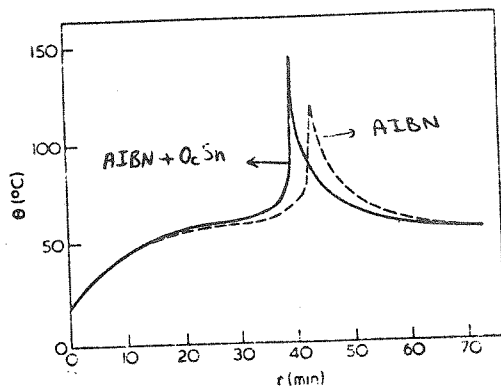
تهیه شبکه‌های PUR و PAC اغلب در کتاب‌ها به طور کامل شرح داده شده است، در نتیجه ما فقط جنبه‌هایی از سنتز آنها را که به عنوان جزئی از IPN/ S در ارتباط می‌باشد، مورد بررسی قرار می‌دهیم.
۱- شبکه پلی‌اورتان:

شبکه PUR الاستومری می‌باشد و از یک تری‌ایزوسیانات آروماتیک ارتباط یافته با یک پلی (اتر) گلیکول تشکیل شده است. عوامل موثر در تشکیل شبکه PUR میزان کاتالیست Oc Sn، گرما و غلظت PUR

وقتی که غلظت مونومرهای PUR در محیط واکنش بسیار کم است (یعنی صفر تا ۵٪) شبکه نمی‌تواند تشکیل شود. این مطلب توسط دیگران نیز عنوان گردیده و شامل کلیه موارد تشکیل ماکرومولکول‌های خطی یا پیوندی، یا حتی وجود مناطق کوچک ژل شده در محیط می‌شود. به عبارت دیگر در غلظت‌های صفر تا ۵٪ هیچ نوع پلیمریزاسیونی انجام نمی‌گیرد. سریع‌تر شدن ژلاسیون فقط مربوط به افزایش احتمال برخورد مولکول‌های ایزوسیانات و گلیکول می‌باشد. جدول (۸) همچنین نشان می‌دهد که جایگزین شدن اتیل استات توسط MAM بر روی زمان‌های ژلاسیون تأثیری ندارد، پس این امکان وجود دارد که نتایج حاصله فوق را در مورد سیستم PUR/PAC IPN's نیز صادق دانست و بدون هیچ دغدغه خاطر آن‌ها را به کار برد.

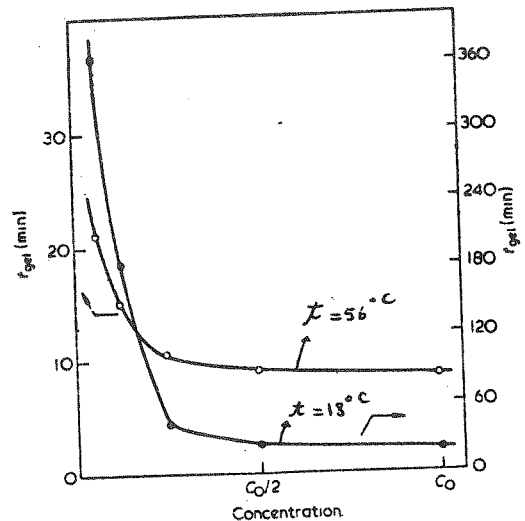
۲- شبکه پلی متاکریلیک:

شبکه سخت PAC از پلیمریزاسیون رادیکالی متیل متاکریلات و تری-متاکریلات با شروع‌کننده AIBN ساخته شده است. پلیمریزاسیون رادیکالی بیشتر در محلول‌هایی با غلظت‌های بالا و یا بر روی توده مونومر به آهستگی شروع می‌شود، اما در یک تبدیل درصد معین، که معمولاً پائین می‌باشد، واکنش خودبه‌خود شتاب یافته و منجر به افزایش ناگهانی درجه حرارت و ژلاسیون سریع محیط واکنش می‌گردد. در شکل (۴) نمونه‌ای از منحنی زمان - درجه حرارت برای پلیمریزاسیون فاز آکریلیک داده شده است. معمولاً عمل سخت شدن کامل درست نزدیک به نقطه ژلاسیون و t_{max} اتفاق می‌افتد. t_{max} زمان معادل با نقطه ماکزیم منحنی زمان - درجه حرارت، که اوج گرمازا بودن واکنش را نشان می‌دهد، می‌باشد و چون بسیار دقیق‌تر از t_{gel} می‌باشد به جای آن در نظر گرفته شده است.



شکل (۴)

منحنی‌های زمان در مقابل درجه حرارت برای کوپلیمریزاسیون توده‌ای شبکه پلی متاکریلیک. منحنی خط چین مربوط به کوپلیمریزاسیون است که بدون کاتالیست O₂Sn انجام گرفته و دیگری مربوط به کوپلیمریزاسیونی که با کاتالیست انجام گرفته است. سطح زیر منحنی خط چین ۱/۰۴ و دیگری یک می‌باشد که براساس خط پایه $t = 56^\circ\text{C}$ و با واحد اختیاری محاسبه شده است.



شکل (۳)

زمان ژل شدن شبکه پلی اورتان در اتیل استات در مقابل غلظت کاتالیست در درجات حرارت مختلف

ب - اثر گرما:

عمل کاتالیتیکی با گرم کردن نیز تسریع می‌شود، اما دوباره در غلظت‌های بالا حالت اشباع مشاهده می‌گردد (به نتایج جدول ۷ توجه شود). به طوری که تسریع واکنش برای Co/4 قطعی‌تر از Co می‌باشد. زمان ژلاسیون برای Co در 18°C با زمان ژل شدن برای Co/16 در 56°C یکسان است. این نتایج نشان می‌دهند که با غلظت عادی Sn قبل از گرم کردن قالب به منظور شروع پلیمریزاسیون فاز متاکریلیک، ژلاسیون جزء PUR فرا می‌رسد.

ج - تأثیر غلظت PUR:

تیتراسیون‌های بی‌دربی گروه‌های ایزوسیانات باقی مانده، تا لحظه‌ای که ویسکوزیته محیط مانع از تجزیه بیشتر نگردد، نشان می‌دهد که ۹٪ از گروه‌های ایزوسیانات اولیه ناپدید شده است، و این عدد برابر با مقدار محاسبه شده از طریق تئوری می‌باشد. جدول (۸) تغییرات زمان ژلاسیون را با مقدار PUR نشان می‌دهد.

PUR content (%)	t_{gel} (min)		
	Ethyl acetate (18°C)	Ethyl acetate (56°C)	MAM (18°C)
5	∞	∞	∞
15	100	16	100
34	21	9	22

جدول (۸)

زمان ژل شدن شبکه PUR در ازا غلظت‌های مختلف PUR در اتیل استات و متیل متاکریلات.

چنین فرض شده است که سه پارامتر بر روی رفتار کینتیکی تشکیل شبکه‌های PAC تاثیر می‌گذارد:

- ۱- تاثیر Oc Sn
- ۲- رقت محلول
- ۳- میزان ماده کراس‌لینک‌کننده

الف - نقش Oc Sn:

تاثیر شتاب‌دهندگی Oc Sn بر روی تشکیل شبکه PUR که قبلاً مورد بحث قرار گرفته بود، اکنون در اینجا به تفصیل بررسی می‌شود. دو مخلوط از منومرهای متاکریلیک، یعنی MAM+TRIM تهیه می‌کنیم. یکی از مخلوط‌ها فقط AIBN (۲٪) دارد، اما دیگری علاوه بر AIBN دارای Oc Sn (۴۵٪) نیز می‌باشد. هر دو قالسب را به‌طور عادی تا 56°C ، درجه حرارتی که تغییر ناچیز گرمای آزاد شده در این درجه حرارت نشان‌دهنده شروع پلیمریزاسیون رادیکالی می‌باشد، حرارت می‌دهیم. برای دو مخلوط منحنی نمایش تغییرات درجه حرارت - زمان رسم و از روی آن t_{max} برای هر مخلوط اندازه‌گیری شده است، شکل (۴). نتایج به‌دست آمده در جدول (۹) خلاصه گردیده است.

POPG (%) in PAC network	t_{max} (min)	
	AIBN	AIBN + OcSn
0	24	20
0*	21	20
5	25	19
30	53	17

جدول (۹)

زمان رسیدن به نقطه اوج واکنش گرمازا برای شبکه‌های پلی متاکریلات در مقابل غلظت‌های مختلف POPG. در این آزمایش‌ها ۲٪ AIBN و ۴۵٪ Oc Sn می‌باشد.

در شکل (۴) و نتایج جدول (۹) می‌توان دید که در مخلوطی که Oc Sn وجود ندارد سرعت واکنش پائین‌تر است. با وجود این، از محاسبه سطح زیر منحنی‌های زمان - درجه حرارت و صرف نظر کردن از خطاهای آزمایش مشخص است که گرمای آزاد شده، در هر دو مورد یکسان می‌باشد. بنابراین Oc Sn بر روی تبدیل منومر به پلیمر تاثیر نمی‌گذارد، و تاثیرش فقط بر روی سرعت پلیمریزاسیون سیستم آکریلیک است (یعنی فقط بر روی مرحله تعیین‌کننده سرعت موثر است).

آن طوری که از گزارش‌های علمی موجود برمی‌آید تاکنون تاثیر Oc Sn در پلیمریزاسیون رادیکالی مورد بررسی قرار نگرفته است. در آزمایشات انجام گرفته دو تاثیر متفاوت در مورد Oc Sn مشاهده شده است:

- ۱- کاتالیست PUR قادر به انجام پلیمریزاسیون منومرهای آکریلیک می‌باشد.
- ۲- زمانی که شروع‌کننده مناسب، AIBN، در محیط وجود داشته باشد پلیمریزاسیون رادیکالی تسریع می‌شود. هر دو واکنش هنوز تحت

امتحان می‌باشند، و فقط جزئیاتی در رابطه با تشکیل PUR/PAC IPN's در زیر گزارش شده است.

برای مطالعه تاثیر Oc Sn به‌تنهایی، محلول دو درصدی از آن در MAM (در حدود 10^{-3} مول Oc Sn در یک مول MAM) تهیه کرده‌ایم. این محلول در متانول، که Oc Sn در آن غیرقابل حل است، رسوب می‌کند. اما ده دقیقه بعد از تهیه محلول، مقدار رسوب کاهش می‌یابد تا این‌که بعد از بیش از پنج دقیقه کاملاً ناپدید می‌شود. قابل تذکر است که وقتی MAM جایگزین اتیل استات می‌شود، همواره رسوب ایجاد می‌گردد و این نشان می‌دهد که پیوند دوگانه MAM در این مسأله نقش دارد، زیرا چنین اثری بدون جزئیات گزارش گردیده، اما گفته شده است که برای چنین موضوعی وجود گروه هیدروکسیل ضروری می‌باشد، که در این آزمایش‌ها چنین موردی وجود ندارد. معیناً، نتیجه اصلی این است که تاثیر متقابل بین Oc Sn و MAM آهسته می‌باشد، به‌خصوص زمانی که مقداری از کاتالیست صرف تشکیل PUR می‌شود و غلظت کاتالیست فقط به آن اندازه است که بتواند موجب زل شدن PUR در عرض ۱۵ تا ۲۰ دقیقه گردد، که مساوی زمان زل شدن در اتیل استات می‌باشد. همچنین این آزمایش نشان می‌دهد که ذرات تشکیل شده بین MAM و Oc Sn واقعا عامل شروع پلیمریزاسیون رادیکالی نمی‌باشند، زیرا حتی وقتی که زمان تماس بین MAM و Oc Sn تا چندین ساعت طولانی می‌شود هیچ پلیمری از PMMA به‌دست نمی‌آید.

قابل ذکر است که موقعیت شرح داده شده در فوق هرگز در سیستم مورد بحث، که همواره دارای AIBN می‌باشد، پیش نمی‌آید. Oc Sn یک کاتالیست می‌باشد و در نتیجه ممکن است انتظار داشته باشیم که در پایان کاتالیز واکنش تشکیل PUR به‌صورت اولیه خودش وجود داشته باشد. تاکنون، تحقیقات انجام شده بر روی اثر شتاب‌دهندگی Oc Sn منجر به حذف چندین فرضیه ممکن شده است که ما بدون هیچ‌گونه تفسیری آنها را گزارش می‌کنیم.

سرعت تجزیه AIBN در حضور Oc Sn افزایش نمی‌یابد، مواد کاتالیستی جدید اعم از یونی یا رادیکالی به‌وجود نمی‌آید، Oc Sn مولکول‌های شروع‌کننده موجود در منومرهای متاکریلیک را خنثی نمی‌کند و از این طریق زمان القاء را کاهش می‌دهد. واکنش احتمالی دیگری که مورد آزمایش قرار گرفته است این می‌باشد که همواره وقتی غلظت لحظه‌ای رادیکال‌های آزاد نسبت به غلظت Oc Sn کم باشد کاتایون Sn می‌تواند به‌عنوان پایدارکننده رادیکال‌ها عمل نماید. در این‌گونه موارد، سرعت غیرفعال شدن از طریق انتقال کاهش یافته، و در نتیجه سرعت مرحله انتشار و خاتمه هر دو افزایش می‌یابد. نتیجه هرچه که باشد، مهم این است که Oc Sn هیچ تاثیری به‌جز افزایش سرعت ندارد، و در نتیجه در سیستم اختلالی به‌وجود نمی‌آورد.

ب - تاثیر رقیق‌سازی محلول:

برای بررسی تاثیر رقیق‌سازی محلول بر روی رفتار کینتیکی تشکیل شبکه‌های PAC مخلوطی از منومرهای متاکریلیک را با مقادیر مختلفی از POPG که در شبکه PUR استفاده می‌شود رقیق کرده و برای هر

رادیکال‌ها در محیط واکنش بیشتر می‌شود. همان‌طوری که قبلاً در مورد شبکه‌های PUR خاطر نشان کردیم، در مورد شبکه‌های PAC نیز سرعت بسیار زیاد پلیمریزاسیون مطلوب نیست، زیرا منجر به تولید مواد شکننده با سطوح نامنظم می‌شود و از نقطه نظر مولکولی ساختمان‌هایی به وجود می‌آید که دارای تعداد زیادی انشعابات فرعی می‌باشند. بنابراین با بیش از هفت درصد TRIM یا دو درصد AIBN، IPN's تهیه شده است.

پیوند بین شبکه‌ای در IPN's PUR/PAC

معمولاً در سیستمی که رادیکال وجود دارد واکنش‌های انتقالی اجتناب ناپذیر است. با این همه، در تهیه IPN's فقط واکنش‌هایی که منجر به پیوند یافتن جزء PUR می‌شوند اهمیت می‌باشند، زیرا این‌گونه واکنش‌ها خواص ماده را سخت تحت تاثیر قرار می‌دهند.

فرض کنید تمام مواد اولیه سیستم PUR در تشکیل شبکه مصرف شده باشند، در این صورت ذرات رادیکالی متاکریلیک رشد کننده در یک محیط واکنشی وجود دارند که حاوی گروه‌های اورتان و اکسی پروپیلن، با فرمول زیر می‌باشند:



در هر دو گروه یک هیدروژن تغییرپذیر تغییرپذیر ۳۲ یافت می‌شود که ممکن است توسط رادیکال‌های آزاد جدا گردد. واکنش‌های انتقالی ممکن را که موجب اتصال دو شبکه می‌شوند می‌توان به صورت زیر نشان داد:

step 1: transfer by hydrogen abstraction
 $Ac^* + T \rightarrow Ac + T^*$

step 2: action of the new radical, T^*
 (a) $T^* + Ac \rightarrow T \sim Ac^*$
 (b) $T^* + Ac^* \rightarrow T \sim Ac$

Ac = منومر یا پلیمر آکریلیک
 T = ذرات حاوی اکسی پروپیلن و یا گروه‌های اورتان
 T^*, Ac^* = ذرات فعال شده آنها

وقتی واقعا واکنش‌هایی شبیه واکنش‌های فوق اتفاق می‌افتد یک پیوند شیمیایی بین PUR و PAC به وجود می‌آید.

به منظور تخمین اهمیت این‌گونه واکنش‌های پیوندی از POPG اداکت ۳۳ w, α - فنیل اورتان (POPUR) تهیه شده است. این ماده هر دو گروه‌های اکسی پروپیلن و اورتان را که در PUR یافت می‌شود در خود دارد. در شرایط آزمایش فوق، مخلوط منومرهای متاکریلیک همراه با مقادیر مختلفی از POPUR پلیمریزه و مواد حاصله را پس از

مخلوط t_{max} را اندازه‌گیری می‌کنیم. نتایج حاصله در جدول (۹) خلاصه شده است. زمانی که رقت محلول صفر است (یعنی هیچ POPG وجود ندارد) سرعت سیستمی که Sn Oc دارد تقریباً ۲۰٪ بیشتر از سرعت سیستمی است که فقط AIBN دارد. جالب است بررسی کنیم که آیا معمولاً وقتی که بازدارنده از منومرهای متاکریلیک جدا نشده است منومرهای پایدار نشده به شکل دیگری رفتار می‌کنند یا نه. به نظر می‌رسد که وقتی که فقط AIBN وجود دارد اثر کندکنندگی به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، اما وقتی که هم AIBN و هم Sn Oc وجود دارند هیچ اثری مشاهده نمی‌شود. آزمایش نشان می‌دهد که Sn Oc تاثیر خنثی - کننده بر روی مولکول‌های بازدارنده ندارد، و همین عامل موجب شتاب پلیمریزاسیون آکریلیک خواهد بود. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که خارج کردن بازدارنده از سیستم موجود ضروری نیست.

در محیطی که AIBN وجود داشته باشد با افزایش رقت t_{max} نیز افزایش می‌یابد و دلیل آن را می‌توان کاهش احتمال برخورد ذرات دانست، اما اثر عقیم‌سازی رادیکال‌ها توسط POPG را نیز نمی‌توان در این موضوع نادیده گرفت. در حضور Sn Oc تاثیر رقیق‌سازی بر روی سرعت پلیمریزاسیون ناچیز است. در این مورد ممکن است Sn Oc شبیه واکنشی که به عنوان مکانیزم احتمالی برای کاتالیز تشکیل PUR توسط ترکیبات اورگانومتالیک مطرح گردید، با گروه هیدروکسیل POPG تاثیر متقابل داشته باشد. کمپلکس تشکیل شده Sn Oc/POPG ممکن است نسبت به POPG رادیکال‌های کمتری را انتقال دهد، در نتیجه غلظت متوسط آنها در محیط واکنش بالاتر از آن مقداری خواهد بود که باعث شتاب پلیمریزاسیون می‌گردد. این مسأله هنوز تحت آزمایش با حلال‌هایی که خاصیت انتقال ندارند می‌باشد، اما باید در نظر داشت که حتی در غیاب POPG نیز افزایش سرعت واکنش مشاهده شده است و در نتیجه می‌توان گفت که ممکن است چندین فاکتور در این پدیده موثر باشد.

ج - تاثیر مقدار ماده کراس‌لینک‌کننده آکریلیک

تأثیر درصد‌های مختلف از TRIM بر روی t_{max} در چندین غلظت از AIBN در جدول (۱۰) نشان داده شده است.

AIBN (%)	Time (min)		
	2% TRIM	5% TRIM	7% TRIM
1	65	57	51
1.5	41	37	36
2	31	24	21

جدول (۱۰)

تأثیر درصد‌های مختلف از TRIM بر روی t_{max} در چندین غلظت AIBN در کوپلیمریزاسیون توده‌ای MAM+TRIM. (زمان‌های اندازه‌گیری شده بر حسب دقیقه می‌باشد.)

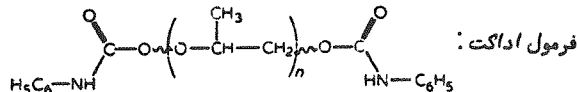
با افزایش مقدار TRIM نقاط بسیار فعال، یعنی پیوندهای دو گانه، نیز افزایش یافته و در نتیجه سرعت پلیمریزاسیون زیاد می‌شود. آشکار است که وارد کردن AIBN بیشتر همین اثر را دارد، زیرا غلظت

استخراج با حلال توسط اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) تجزیه می‌کنیم. در نتیجه این امکان وجود دارد که با تخمین درصد POPUR که واقعا استخراج شده است میزان واکنش‌هایی را که منجر به پیوند بین سیستمی می‌گردند را ارزیابی کرد. جدول (۱۱) مقادیر متوسط به دست آمده از حداقل سه استخراج برای هر نمونه نشان داده شده است.

POPUR (%) in PAC	Optical density of sol	POPUR extracted POPUR total (%)	POPUR (%) in PAC after extraction	Max. number of graftings per gram of PAC
20	0.24	92.5	1.8	7×10^{-6}
10	0.12	91.3	1.0	4×10^{-6}
5	0.07	90.0	0.5	2×10^{-6}

جدول (۱۱)

نتایج حاصل از آزمایش‌های استخراج POPUR پلیمریزه نشده و تخمین تعداد پیوندهای ایجاد شده بین سیستمی.



همان طوری که مشاهده می‌شود تمام این مقادیر که همگی در حوش 10^{-6} می‌باشند، مقادیر بسیار بائین هستند، به طوری که حتی وقتی که پیوند بین سیستمی برقرار می‌شود تاثیر آن از نقطه نظر ماکروسکوپی قابل صرف نظر کردن است و هنگام بحث در مورد روابط بین ساختمان کامپوزیت و خواص آن این عامل را در نظر نخواهیم گرفت.

پاورقی

نتایج حاصل از مطالعه سنتز PUR/PAC IPN's سیستمی که حاوی تمام مواد اولیه لازم برای تشکیل دو شبکه پلیمری متفاوت در یک محیط واکنشی می‌باشد حتماً یک سیستم کاملاً پیچیده است. قبل از انجام مطالعه بر روی ساختمان مولکولی یا خواص این گونه سیستم‌ها، باید واکنش‌های ناخواسته ممکن را مورد بررسی قرار داد، زیرا این گونه واکنش‌ها می‌توانند باعث ایجاد اختلال و یا جلوگیری از تشکیل یک یا هر دو شبکه شوند. از مطالعاتی که تاکنون بر روی جنبه‌های مختلف سنتز PUR/PAC IPN's انجام دادیم دریافتیم که هنگام تشکیل PUR/PAC IPN's چندین اثر غیرمنتظره رخ می‌دهد که عبارتند از:

- ۱- ناسازگاری PMMA و POPG که موجب اختلال در تهیه IPN's و غیر شفاف شدن محصول می‌گردد. در نتیجه باید شبکه PUR سریع و قبل از شروع پلیمریزاسیون نمونه‌های متاکریلیک انجام گیرد.
- ۲- نور از محیط واکنش حذف گردد.
- ۳- ممکن است پلیمریزاسیون سیستم PAC با کاتالیست PUR شروع و در حضور AIBN تسریع شود.
- ۴- حساسیت نسبی کینتیک PAC به رقیق‌سازی مخلوط و میزان بازدارنده، زمانی که $0 < \text{Sn} < 1$ در محیط واکنش وجود دارد.
- ۵- تشکیل شبکه PUR موجب اختلال در محیط واکنش آکریلیک نمی‌گردد.
- ۶- تاثیر احتمالی پیوندهای بین شبکه‌ای بر روی خواص IPN's قابل صرف نظر کردن است.

بقیه در شماره آینده

1. Interpenetrating Polymer Networks (IPN's)

2. Staudinger

3. Hutchinsen

4. Patent

5. Millar

6. Frish

7. Sperling

8 - Catenane از ساختمان‌های حلقوی درهم قفل شده تشکیل

گردیده است که به طور فیزیکی شبیه حلقه‌های زنجیر به یکدیگر متصل شده‌اند.

9. Block

10. Graft

11 - Clemain Size ، منظور فاصله واحدهای پلیمری و

حوزه تاثیر آنهاست.

12. Time-Sequential

13. Interstitial composites

14. Allen Domain

15. Graft Copolymer

16. Nonaqueous surface active agent

17. Friedman

18. T E G D M

19. Composition gradient

20. Toughened Elastomers

21. PUR

22. PAC

23. Polydispersity Index

24. OH

25. Phosgenation

26. M A M

27. T R I M

28. 4 \AA^0 molecular sieve

۲۹- یعنی تنها بر اساس میزان PUR نمی‌باشد.

۳۰- در بخش‌های بعدی دلیل انتخاب اتیل استات به جای M A M

به عنوان حلال گفته خواهد شد.

۳۱- به خاطر جلوگیری از تاثیر آن بر روی شبکه PUR.

32- Labile

33- Adduct

1. H.H. Willard, L.L. Merritt, Jr. and J.A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis," 5th Ed., D. Van Nostrand Co., New York, 1974.
2. W.W. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis," 2nd Ed., John Wiley and Sons, New York, 1974.
3. E.S. Watson, M.J. O'Neill, J. Justin and N. Brenner, Anal. Chem. 36, 1233 (1964).
4. M.J. O'Neill, Anal. Chem. 36, 1238 (1964).
5. A.P. Gray, in "Analytical Calorimetry," R.F. Porter and J.M. Johnson, Eds., Plenum, New York, 1968.
6. J.H. Flynn, in Thermal Anal., D.J. David, 3, 247 (1971):
7. E.A. Collins, J. Bares and F.W. Billmeyer, Jr., Experiments in Polymer Science, John Wiley and Sons, New York, 1973.
8. J.H.M. Mooy, H.J. De Jong, M. Glasbeck and J.D.W. Van Voorst, Chem. Phys. Lett. 18(1), 51 (1973).

