

## پلیمریزاسیون افزایشی و انواع آن

### تاریخچه پلیمریزاسیون افزایشی:

پلیمرهای افزایشی اولین بار در سال ۱۹۳۳ هنگامی که دانشمندان واکنش ترکیبات آلی تحت فشار و دمای بالا را انجام می دادند، کشف شدند. واکنش اتن با بنزآلدهید در همان زمان انجام گرفت. محصول این واکنش، جامد مومی سفید رنگی بود که این جامد همان پلی اتیلن است. پلی اتیلن اولین پلیمر گرمانرمی است که از طریق پلیمریزاسیون رشد-زنجیری سنتز شد.

### پلیمریزاسیون افزایشی (Addition polymerization):

واکنش های سنتز پلیمرها از دو روش پلیمریزاسیون تراکمی و پلیمریزاسیون افزایشی انجام می گیرد. در این مقاله سعی شد شرح مختصری از مکانیسم، ویژگی ها و انواع روش های پلیمریزاسیون افزایشی داده شود. در این نوع پلیمریزاسیون واحد تکرار شونده در پلیمر با مونومر یکسان است و طی واکنش هیچ جزئی از مولکول حذف نمی گردد. جهت انجام واکنش پلیمریزاسیون افزایشی مونومرها معمولا دارای پیوند دوگانه هستند. این پیوند توسط رادیکال آزاد، کاتیون و آنیون مورد حمله قرار می گیرد و یک مرکز فعال به وجود می آید. این مرکز فعال زنجیره در حال رشدی را به وجود می آورد که در مرحله انتشار مولکول های مونومر به زنجیره در حال رشد اضافه می شوند. در نهایت طی مرحله اختتام مرکز فعال به وسیله واکنش پایانی خنثی می گردد.

**مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون افزایشی:** پلیمریزاسیون افزایشی (زنجیری) شامل چهار مرحله آغاز، انتشار، انتقال و اختتام است که شرح مختصری از هر یک داده می شود:

- **مرحله آغاز (Initiation):** در این مرحله مراکز فعال با تجزیه آغازگرها و ایجاد رادیکال آزاد، کاتیون و آنیون بوجود می آیند و این مراکز فعال منجر به شروع واکنش پلیمریزاسیون می شوند.
- **مرحله انتشار (Propagation):** پس از اینکه مراکز فعال بوجود آمدند مولکول های مونومر یک به یک در این مرحله به انتهای زنجیره فعال اضافه می شوند و مرکز فعال جدید حاصل می شود. در واقع مونومرها به انتهای زنجیره فعال در حال رشد اضافه می شوند تا زنجیره بلندتری تشکیل شود.
- **مرحله انتقال (Transition):** در برخی واکنش های پلیمریزاسیون زنجیری این مرحله با انتقال یک رادیکال زنجیری در حال رشد به میانه یک زنجیره مولکولی دیگر انجام می گیرد. نتیجه این انتقال شاخه ای شدن زنجیره پلیمری و بنابراین کاهش دمای ذوب و استحکام مکانیکی پلیمر است.
- **مرحله اختتام (Termination):** در این مرحله که پایان واکنش پلیمریزاسیون است مراکز فعال با جفت شدن دو رادیکال با یکدیگر یا از طریق انتقال یک اتم بین زنجیره های فعال انجام می گیرد. محصول این مرحله درشت مولکول های خنثی هستند.



واکنش های انتقال زنجیر نیز ممکن است در طول واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی انجام گیرد. بدین ترتیب که رادیکال آزاد از انتهای زنجیر به میانه زنجیر دیگر انتقال پیدا می کند و حمله به باند دوگانه مونومر از وسط زنجیره در حال رشد صورت می گیرد. این مرحله که انتقال نام دارد منجر به شاخه ای شدن پلیمر می شود.

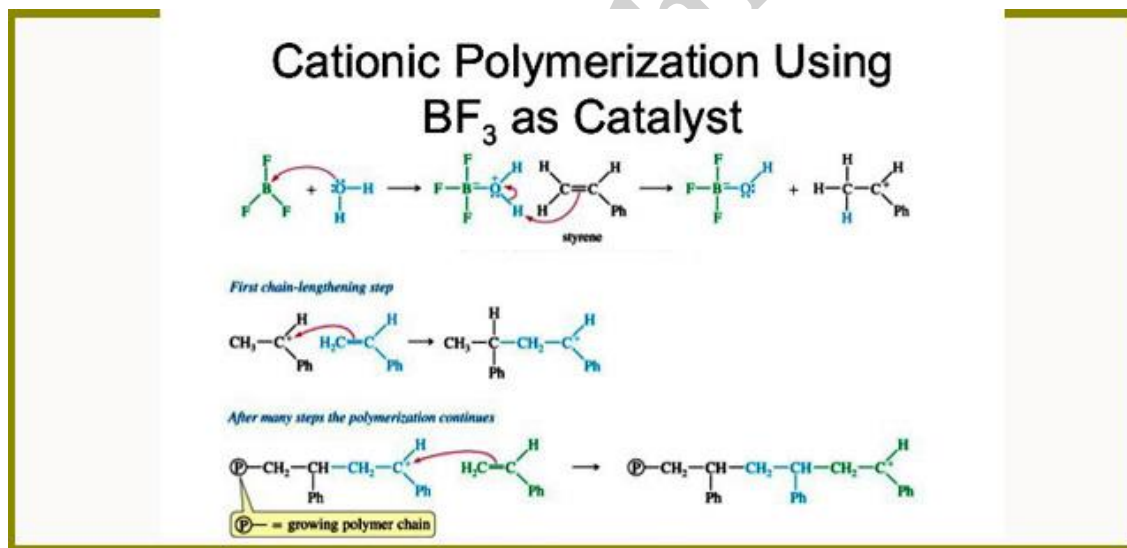
مونومرهایی که با استفاده از پلیمریزاسیون زنجیری پلیمریزه می شوند، استایرن، وینیل استات، متیل متاکریلات، اتیلن و غیره هستند. لازم به ذکر است که بدلیل انتقال در زنجیره در حال رشد، تولید پلی اتیلن خطی با استفاده از واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی امکان پذیر نیست و فقط پلی اتیلن شاخه ای را با این روش می توان تولید کرد. ویژگی بارز این دسته از پلیمرها انعطاف پذیری بالا می باشد. پلی اتیلن در صنایع غذایی جهت بسته بندی، بطری های نگهداری مایعات و پوشش مواد غذایی، تولید انواع قطعات پلاستیکی و اسباب بازی، تهیه لوله های پلی اتیلنی، روکش سیم های برق و مخابرات، تولید قطعات مختلف خودرو و غیره کاربرد دارد. در زیر برخی کاربردهای پلی اتیلن به نمایش گذاشته شده است.



کاربردهای پلی اتیلن

• واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی (Cationic polymerization):

یکی از روش های تولید پلیمر از مونومرهای وینیلی که دارای پیوند دو گانه کرین-کرین هستند، واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی است. این واکنش در دمای پایین انجام می شود. در بیشتر واکنش های پلیمریزاسیون کاتیونی سرعت واکنش با ازدیاد دما افزایش می یابد. پلیمریزاسیون کاتیونی از طریق عوامل الکتروفیل مانند هالو هیدریک اسیدها ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ , ...)، سولفوریک اسید، پرکلریک اسید و غیره آغاز می شود. اسیدهای لوئیس که پذیرنده الکترون هستند و نیز ترکیباتی که قادر به ایجاد یون کربونیوم هستند، می توانند واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی را شروع کنند. از جمله اسیدهای لوئیس که بدین منظور استفاده می شوند می توان به  $\text{I}_2$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$  و غیره اشاره کرد. آغازگرهای اسید لوئیس به یک دهنده پروتون مانند آب، الکل، اسیدهای آلی و غیره یا یک دهنده کاتیون مانند ترشیوبوتیل کلرید، تری فنیل متیل فلوراید و غیره به عنوان کمک آغازگر نیاز دارند. پس از ایجاد مرکز فعال توسط کاتیون، حمله باند دو گانه مونومر به این مرکز فعال بصورت مداوم انجام می شود تا زنجیره پلیمری طویل شود. در نهایت واکنش پلیمریزاسیون به کمک انتقال پروتون متوقف می شود. در زیر مثالی از واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی مونومر استایرن نشان داده شده است. لازم به ذکر است که سنتز تجاری پلی ایزوبوتیلن از طریق واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی انجام می گیرد.



شمایی از واکنش پلیمریزاسیون کاتیونی مونومر استایرن

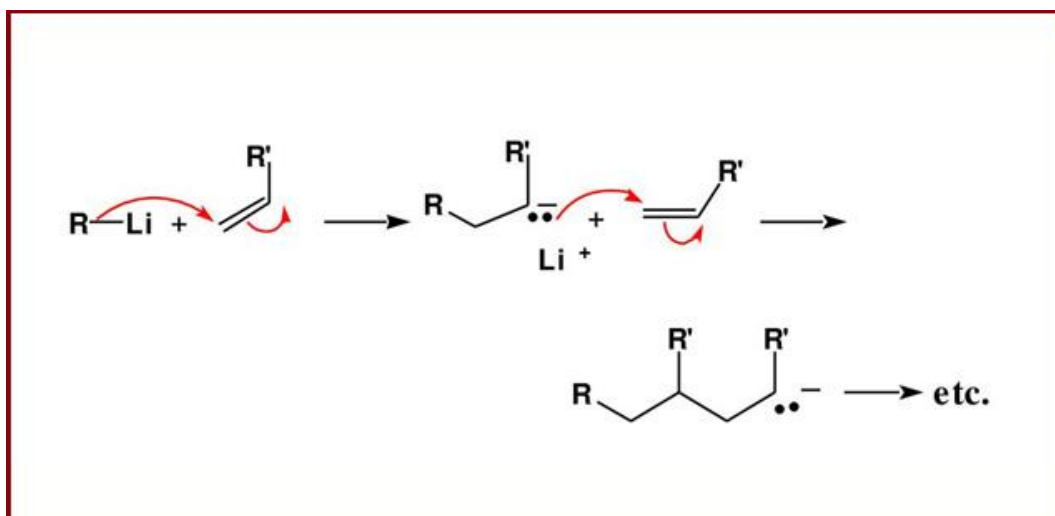
• واکنش پلیمریزاسیون آنیونی (Anionic polymerization):

پلیمریزاسیون آنیونی نوعی واکنش پلیمریزاسیون زنجیری است که شامل واکنش مونومرهای وینیلی با گروه های الکترون گاتیو می باشد. آغازگر این واکنش معمولا عوامل انتقال الکترون یا آنیون های قوی (یون با بار منفی) هستند. انتقال یک الکترون از مولکول دهنده به مونومر وینیلی منجر به تشکیل کربانیون (رادیکال آنیون) می شود. الکترون دهنده ها (بازهای لوئیس یا نوکلئوفیل ها) معمولا فلزات

قلیایی همچون سدیم و لیتیم هستند. دیگر آغازگرهای نوکلئوفیلی قوی شامل فلز کوالانسی یا یونی آمیدها، آلکوکسیدها، هیدروکسیدها، آمین ها، فسفین ها، سیانیدها و نیز ترکیبات آلی فلزی از قبیل ترکیبات آلکیل لیتیم (مانند بوتیل لیتیم-رایج ترین آغازگر برای واکنش پلیمریزاسیون آنیونی) و معرف گرینارد هستند. واکنش شروع پلیمریزاسیون با استفاده از افزایش نوکلئوفیل خنثی یا نوکلئوفیل با بار منفی به مونومر صورت می گیرد. پس از تشکیل کربانیون، این یون به مولکول مونومر دیگر حمله می کند و واکنش به همین صورت ادامه دارد تا زنجیره در حال رشد طولیل شود و پلیمر با وزن مولکولی بالا سنتز شود. در نهایت باید ترکیبی مانند آب که توانایی واکنش با کربانیون را داشته باشد، اضافه شود تا پلیمریزاسیون متوقف گردد. در غیر اینصورت مادامی که مونومر حضور داشته باشد واکنش پلیمریزاسیون پیش خواهد رفت. بنابراین پلیمریزاسیون آنیونی نوعی واکنش پلیمریزاسیون زنده است.

مونومرهایی که از طریق واکنش پلیمریزاسیون آنیونی پلیمریزه می شوند استایرن، دی ان، آکریلات، متاکریلات، آلدهید، اپوکسید، آکریلونیتریل، سیانو آکریلات و غیره هستند.

لازم به ذکر است که پلیمریزاسیون آنیونی تنها زمانی در صنعت استفاده می شود که مونومرها با فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی پلیمریزه نشده باشند و یا هنگامیکه پلیمر با ساختار منظم نیاز است از این روش استفاده می کنند. زیرا کنترل واکنش پلیمریزاسیون آنیونی نسبت به رادیکالی آزاد بسیار دشوارتر است.



**مکانیسم واکنش پلیمریزاسیون آنیونی با استفاده از ترکیبات آلی لیتیم**

## نتیجه گیری:

پلیمریزاسیون افزایشی روشی کارآمد برای پلیمریزه کردن مونومرهایی از قبیل استایرن، دی ان، آکریلات، متاکریلات، آلدهید، اپوکسید، آکریلونیتریل، سیانو آکریلات، اتیلن و غیره است. این دسته از پلیمرها را پلیمرهای افزایشی می نامند. در واقع از واکنش افزایشی بین مونومرهای حاوی باند دوگانه تشکیل می شوند. پلیمریزاسیون زنجیری ویژگی هایی دارد که در زیر به طور خلاصه به آن ها اشاره می شود:

- پلیمریزاسیون زنجیری اغلب برای سنتز پلیمرهای پرشاخه و پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا بکار می رود.
- در این نوع پلیمریزاسیون یک مرکز فعال به وجود می آید و مونومرها می توانند در مدت زمان کوتاهی با یکدیگر ترکیب شوند و ماکرومولکول هایی با وزن مولکولی بالا حاصل شود.
- در پلیمریزاسیون زنجیری محصولات جانبی با وزن مولکولی پایین وجود ندارد.
- در این روش پلیمریزاسیون فقط مونومرها با زنجیرهای در حال رشد واکنش می دهند.
- در واکنش پلیمریزاسیون افزایشی دو زنجیر در حال رشد نمی توانند همانند آنچه در پلیمریزاسیون مرحله ای اتفاق می افتد به هم متصل شوند.
- در این نوع پلیمریزاسیون واحد تکرار شونده در پلیمر با مونومر یکسان است.
- در طول واکنش پلیمریزاسیون هیچ جزئی از مولکول حذف نمی گردد.
- از اینکه در وبسایت آبنیل شیمی با یکی دیگر از مقالات دانستی های پلیمر همراه ما بودید، سپاسگزاریم.

در باره نویسنده:

عاطفه حقیقی کارشناس ارشد شیمی آلی