اصول شیمی و تکنولوژی پلیمر

مدرس:
نفیسه بینش

فصل چهارم: پلیمریزاسیون یونی

۴-۱: مقدمه

۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

۴-۱: مقدمه

- فرآیند پلیمریزاسیون زنجیری علاوه بر امکان آغاز توسط رادیکال های آزاد می تواند توسط یون نیز آغاز شود.
- آنیون ها و کاتیون ها می توانند با حمله به پیوند دوگانه مونومر وینیلی، واکنش پلیمریزاسیون را شروع کنند.
- در صورتی که این واکنش توسط یک آنیون آغاز گردد و زنجیر در حال رشد دارای بار منفی باشد، پلیمریزاسیون آنیونی است.
- اگر این واکنش توسط یک کاتیون آغاز گردد و زنجیر در حال رشد دارای بار مثبت باشد، پلیمریزاسیون کاتیونی است.

۴-۱: مقدمه

- پلیمریزاسیون کاتیونی فقط محدود به مونومرهایی است که دارای اجزایی با قدرت از دست دادن الکترون هستند.
- پلیمریزاسیون آنیونی زمانی اتفاق می افتد که مونومر دارای گروههایی با قدرت کشندگی الکترون باشد.
- کاربرد تجاری این روش پلیمریزاسیون بر خلاف پلیمریزاسیون زنجیری رادیکالی که هر مونومر وینیلی می تواند با این مکانیزم به پلیمر تبدیل گردد محدود است.

۴-۱: مقدمه

- در پلیمریزاسیون یونی قطبیت حلال به شدت روی مکانیزم فرآیند تأثیر می گذارد.
- اگرچه حلال هایی با قطبیت بالا برای حل کردن یونها مناسب به نظر می رسند، اما بنابر دلایلی نمی توانند مورد استفاده قرار گیرند.
- حلال هایی با قطبیت بسیار بالا (مانند آب و الکل) با اغلب آغازگرهای یونی و اجزاء در حال رشد دیگر واکنش داده و آنها را از بین می برند.
- معمولاً پلیمریزاسیون یونی با استفاده از حلال هایی با قدرت قطبیت متوسط و یا کم انجام می شود.

۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

- مراحل اساسی تولید پلیمر با روش پلیمریزاسیون آنیونی:

۱- مرحله آغاز (Initiation)

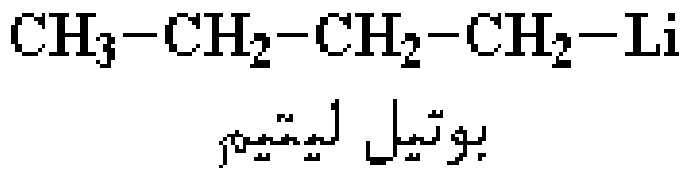
۲- مرحله انتشار (Propagation)

۳- مرحله اختتام (Termination)

۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

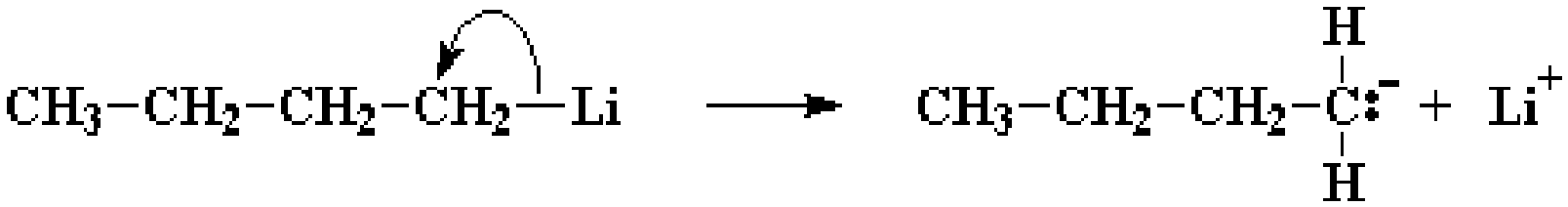
✓مرحله آغاز

- در پلیمریزاسیون آنیونی، فرآیند توسط یک شروع‌کننده آغاز می‌گردد، که آغازگر یک آنیون، یعنی یک یون با بار الکتریکی منفی، است.
- در پلیمریزاسیون وینیلی آنیونی، از آغازگرهای مختلف بسیار زیادی استفاده می‌شود، ولی متداول‌ترین آنها، مولکول کوچک ساده‌ای به نام بوتیل‌لیتیم است.



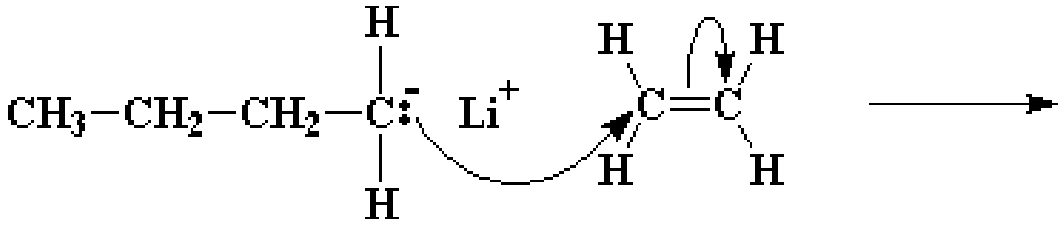
۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

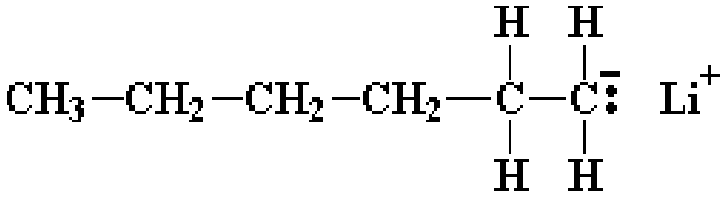
- همیشه مقدار کمی از بوتیل لیتیم تجزیه می‌شود و در اثر تجزیه، یک کاتیون لیتیم مثبت و یک آنیون بوتیل منفی به دست می‌آید.
- چنین آنیون‌هایی را که در آنها بار منفی روی اتم کربن است، کربانیون می‌نامیم.



۲-۴: پلیمریزاسیون آنیونی

- آنیون بوتیل به یکی از اتم‌های کربن پیوند دوگانه‌ی مونومر متصل می شود و بدین طریق، کربانیون جدیدی شکل می‌گیرد که بار منفی آن روی اتم کربن است.
- فرآیندی که در آن بوتیل لیتیم تفکیک می‌شود، و آنیون بوتیل با یک مونومر واکنش می‌دهد، شروع نامیده می‌شود.

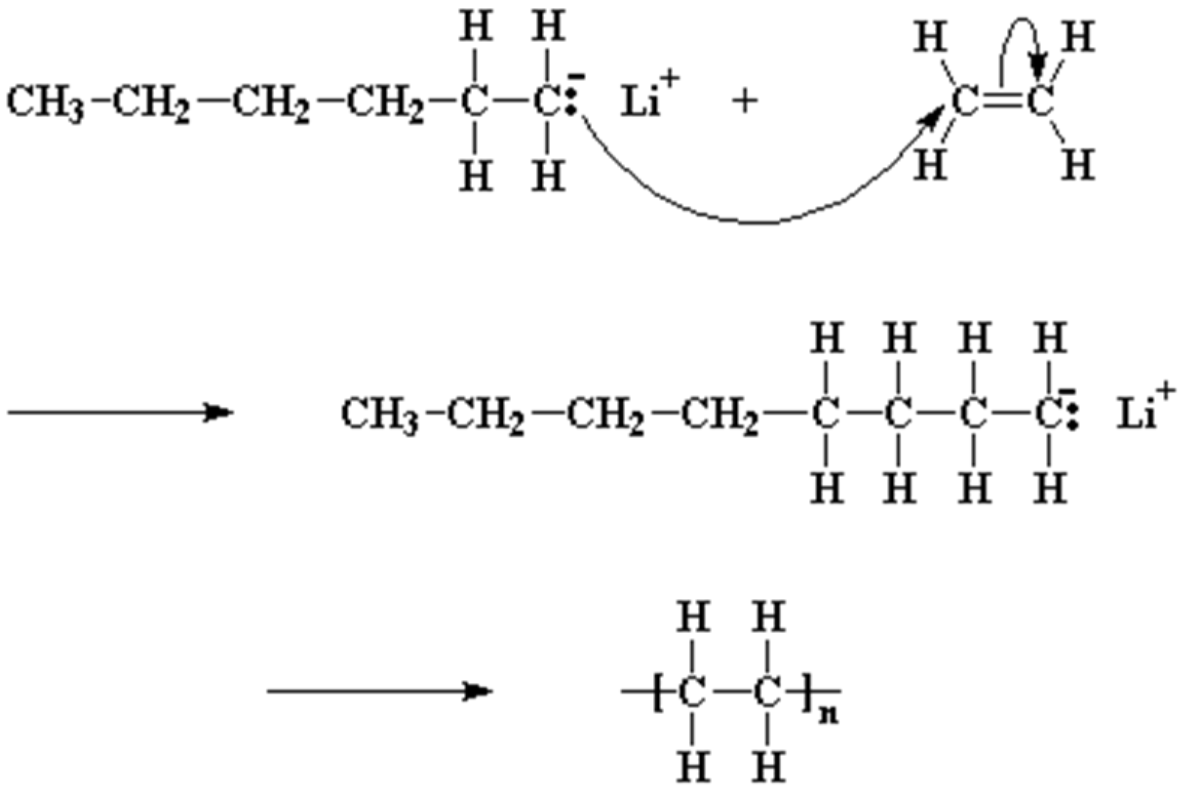




۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

- **مرحله انتشار**
- **کربانیون تشکیل شده درست به همان صورت که شروع‌کننده با مونومر واکنش داد، با یک مونومر دیگر وارد واکنش می‌شود و بدین صورت کربانیون دیگری تولید می‌گردد.**
- **این روند ادامه پیدا می‌کند، و هر بار مونومر دیگری به زنجیر در حال رشد اضافه می‌شود و آنیون جدیدی تولید می‌شود که به یک مونومر دیگر اجازه‌ی اتصال به زنجیر را می‌دهد.**
- **و به این ترتیب زنجیر پلیمری رشد می‌کند. به این روند اضافه شدن مونومرها، یکی پس از دیگری، انتشار گفته می‌شود.**

۲-۴: پلیمریزاسیون آنیونی



۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

✓ **مرحله اختتام: زنجیری که نمی میرد**

- **برخلاف روش پلیمریزاسیون رادیکالی، فرآیند رشد زنجیره متوقف نمی‌شود.**
- **در بسیاری از موارد تنها عاملی که از پیوستن مونومرها به زنجیر در حال رشد جلوگیری می‌کند، این است که در نهایت، مونومری در ظرف واکنش باقی نمی‌ماند که اضافه شود.**
- **حتی اگر کسی، پس از مدتی، مقدار دیگری مونومر در ظرف بریزد، آنها نیز به زنجیر متصل می‌شوند و زنجیر کمی دیگر رشد خواهد کرد.**
- **برای متوقف کردن ادامه‌ی واکنش، ماده‌ای مانند آب که با کربانیون واکنش می‌دهد، باید به پلیمر افزوده شود.**
- **چنین سیستم‌هایی پلیمراسیون آنیونی زنده نامیده می‌شوند.**

۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

- این ویژگی به ما اجازه می دهد تا ترکیبات جدیدی تهیه کنیم.
- به عنوان مثال بعضی زنجیرهای پلی‌استایرن بدین گونه تا چندین سال فعال باقی می‌مانند.
- حال که این ظرف پر از پلیمر تا سال‌ها فعال می‌ماند، و هر مونومر اضافه شده به ظرف به زنجیرهای زنده‌ی پلیمر می‌پیوندد، می توان به جای افزودن همان نوع مونومر به محلول حاوی پلیمر زنده، از مونومری متفاوت استفاده کنیم.
- نتیجه‌ی این کار پلیمری است که زنجیرهای آن شامل یک بخش بلند از یک نوع پلیمر، و بخش دومی از پلیمر دیگر می‌باشد.

۴-۲: پلیمریزاسیون آنیونی

- چنین پلیمرهایی، کوپلیمرهای قطعه ای (بلوکی) نامیده می‌شوند.
- به عنوان مثال، محلولی از زنجیرهای زنده‌ی پلی‌استایرن با مونومر بوتادین وارد واکنش می‌شوند تا یک کوپلیمر قطعه‌ای استایرن-بوتادین به وجود آورند.
- با به کار بردن چند ترفند دیگر می‌توانیم کوپلیمر سه قطعه‌ای استایرن-بوتادین-استایرن را بدست آوریم.

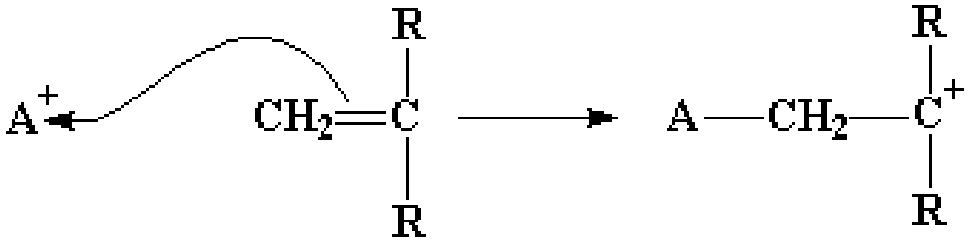
۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

- پلیمریزاسیون کاتیونی نیز یک روش برای تولید پلیمرها از مونومرهایی است که دارای پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن (وینیلی) می‌باشند.
- استفاده‌ی تجاری عمده‌ی این روش در تولید پلی‌ایزوبوتیلن است.
- این روش پلیمریزاسیون نیز دارای سه مرحله آغاز، انتشار و اختتام می باشد.

۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

✓ مرحله آغاز:

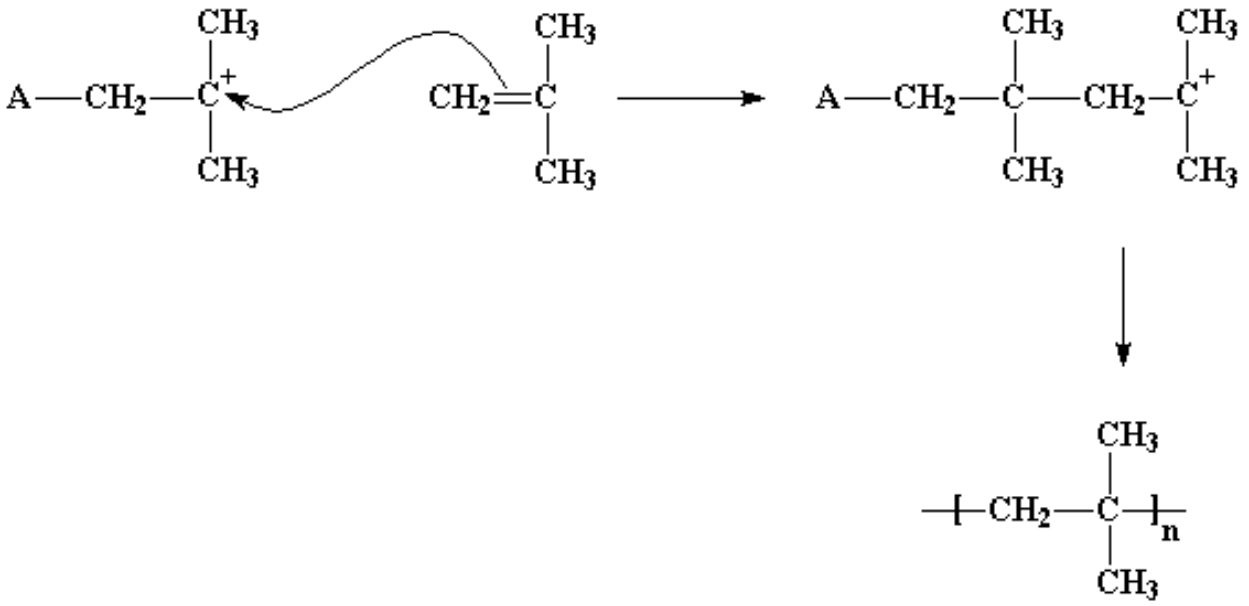
- در پلیمریزاسیون کاتیونی، آغازگر یک کاتیون است .
- یک زوج الکترون، دارای بار منفی، از پیوند دوگانه ی کربن-کربن به سمت این کاتیون جذب می شود و پیوند دوگانه ی کربن-کربن را ترک می کند تا یک پیوند یگانه با آغازگر تشکیل بدهد.
- این امر باعث کمبود الکترون در یکی از کربن‌های پیوند دوگانه ی قبلی می شود و آن را دارای بار مثبت می کند. به این کاتیون جدید کربوکاتیون گفته می شود.



۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

✓ مرحله انتشار

- این کربوکاتیون، دقیقاً به همان روشی که شروع‌کننده با مولکول مونومر اولیه واکنش داد با یک مولکول مونومر دیگر واکنش می دهد. این روند ادامه پیدا می کند تا مولکولی با وزن مولکولی بالا به دست آید.

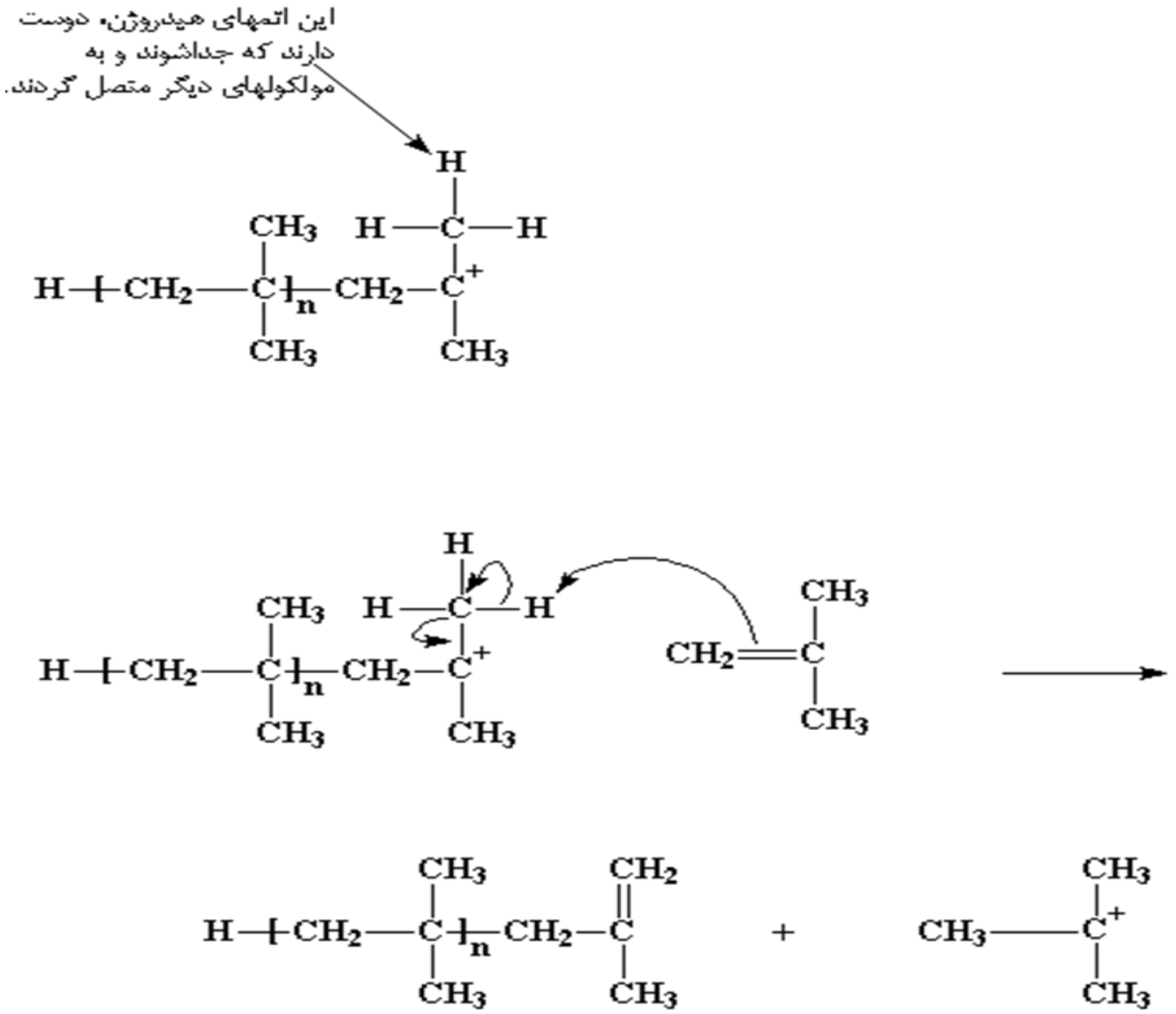


۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

✓ مرحله اختتام

- مرحله اختتام در این روش پلیمریزاسیون شبیه به مکانیسم رادیکالی است.
- زنجیر در حال رشد پلی‌ایزوبوتیلن را در نظر بگیرید. گروه‌های متیل متصل به اتم کربنِ کاتیونی، قابلیت از داست دادن یک اتم هیدروژن را دارند.
- در هنگام نزدیک شدن این زنجیره در حال رشد به مونومر ممکن است هیدروژن خود را به مونومر داده و یک بار منفی روی این گروه ایجاد شود که پس از بازآرایی یک مولکول خنثی خواهیم داشت.

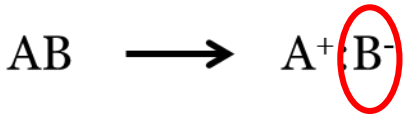
۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

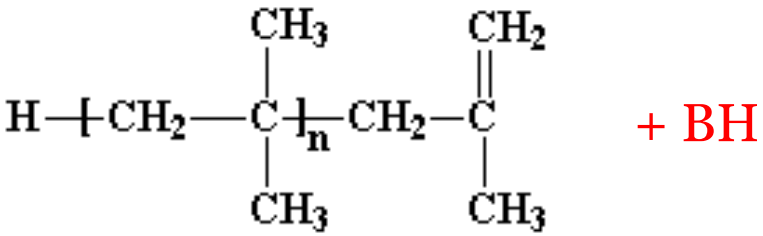


۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی

- نتیجه این فرآیند تولید یک کاتیون جدید است که می تواند آغاز گر یک زنجیره پلیمری جدید باشد. در واقع همانند پلیمریزاسیون رادیکالی، انتقال زنجیره رخ می دهد.
- هنگامی که شروع کننده‌ی کاتیونی عمل می‌کند و یک زنجیر کاتیونی در حال رشد به وجود می‌آورد، آنیونِ قدیمی مربوط به کاتیونِ شروع‌کننده، به آنیونی برای کاتیون پلیمری درحال رشد، تبدیل می‌شود.
- این آنیون هم می تواند یکی از هیدروژن های گروه متیل متصل به کربوکاتیون را از آن جدا کرده و هم به خود اتم کربن کربوکاتیون متصل شود.
- در نهایت دو مولکول خنثی بر جای می مانند و پلیمریزاسیون اختتام می یابد.

۴-۳: پلیمریزاسیون کاتیونی





یا