

ضمیمه

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر  
سال هشتم، شماره اول، اردیبهشت ۱۳۷۴

# سیستم‌های پلیمری زنده: طراحی و کاربرد

Living Polymeric Systems: Design and Application

علی رحمت پور لیاسی، علی اکبر انتظامی  
دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر  
دریافت: ۷۳/۵/۱، پذیرش: ۷۳/۸/۱۷

## چکیده

با توجه به کاربردهای وسیع سیستم‌های پلیمری زنده در طراحی مولکولها و مزایای استفاده از آنها در تهیه پلیمرهای سفارشی با توزیع وزن مولکولی باریک، در این مقاله سیستم‌های یاد شده مورد بحث قرار می‌گیرند. در ضمن انواع فنون پلیمر شدن زنده، شرایط بهینه لازم برای دستیابی به پلیمرهایی با ماهیت زنده و توانایی هر یک از فنون یاد شده در معماری درشت مولکولها ارزیابی می‌شود و علاوه بر کاربردهای سنتزی، شرایط و تجهیزات ویژه برای اجرای این نوع فرایندها بررسی می‌شود.

## مقدمه

بدون شک در واکنش پلیمر شدن، طول زنجیر به کمک رویدادهای تصادفی تعیین می‌شود و به دلیل ماهیت تصادفی فرایند رشد، محصول نهایی شامل مخلوطی از زنجیرهاست که طولهای متفاوتی دارند. بدین ترتیب، کنترل متغیرهای عمده مؤثر بر خواص پلیمر (مثلا وزن مولکولی و توزیع آن) جهت بهبود خواص فیزیکی محصول پلیمری مورد نظر ضرورت پیدا می‌کند. با به کارگیری سیستم‌های پلیمری زنده

می‌توان به این هدف رسید. بنا به تعریف پلیمر شدن زنده نوع خاصی از واکنش پلیمر شدن است که در آن مراحل واکنش انتقال (I<sub>2</sub>) و پایانی (I<sub>1</sub>) وجود ندارد (K<sub>tr</sub>=0، K<sub>t</sub>=0). هنگامی که ثابت سرعت آغاز واکنش بیشتر از انتشار آن باشد (K<sub>i</sub>>K<sub>p</sub>)، توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل باریک است، زیرا قبل از اینکه زنجیرها مجال یابند تا طول لازم را به دست آورند، تقریباً تمام مواضع فعال ابتدایی ظاهر می‌شوند. بنابراین،

می‌شود که مونومر به طور کامل مصرف شود. متوسط عددی درجه پلیمر شدن ( $D_{pn}$ ) با نسبت مولی مونومر مصرف شده ( $M$ ) به آغازگر ( $I$ ) داده می‌شود:

$$D_{pn} = \frac{[M]}{[I]}$$

پراکندگی جرم مولکولی پلیمرهای تهیه شده به روش آنیونی زنده نسبت به سایر روشها باریکتر است. نتایج فوق بیانگر این است که توزیع وزن مولکولی شبه پویسان (poisson-like) می‌باشد، یعنی خیلی باریک است.

نتیجه دیگر فقدان واکنشهای انتقال و پایانی خود به خود این است که زنجیرهای پلیمر حاصل زنده باقی می‌مانند، یعنی در انتهای زنجیر یک مرکز آلی فلزی را حمل می‌کنند که قادر به ادامه واکنشهای بعدی است. به همین دلیل سنتز کوپلیمر دسته‌ای یکی از کاربردهای عمده این نوع پلیمر شدن است [۷، ۶]. بدین ترتیب با انتخاب مونومرهای مناسب و آغازگر مؤثر و حلال مطلوب می‌توان پلیمرهای دلخواه را تهیه کرد.

#### مونومرها

به‌طور کلی قابلیت پلیمر شدن مونومرها از دو دیدگاه مورد بررسی قرار می‌گیرد:

الف - واکنش‌پذیری پیوند دوگانه نسبت به مواضع فعال کربانیون،  
ب - عدم حضور مواضع واکنش‌پذیر در مونومر نسبت به گونه‌های کربانیونی که منجر به غیر فعال شدن مواضع اخیر می‌شود.

از دیدگاه اول، واکنش‌پذیری پیوند دوگانه مونومر را ساختار الکترونی آن معین می‌کند، یعنی برای اینکه مونومر وینیلی برای پلیمر شدن آنیونی زنده مناسب باشد باید استخلاف جاذب الکترونی روی پیوند دوگانه داشته باشد تا ضمن قطبی کردن آن خصلت الکتروندوستی این پیوند را افزایش دهد. اشاره می‌شود که همانند روشهای دیگر پلیمر شدن ممانعت فضایی استخلافها واکنش‌پذیری مونومرها را در این فرایند کاهش می‌دهد. همچنین، توانایی یک مونومر برای فرایندهای آنیونی زنده مستلزم این است که اتمها یا گروههای واکنش‌پذیر نسبت به گونه‌های فعال در حال رشد، که بازهای لوویس قوی هستند، وجود نداشته باشد. نمونه‌هایی از این مونومرها عبارت‌اند از: پارامینوآستیرن، استرهای آکریلیک و هیدروکسی اتیل متاکریلات. وقوع تعادل (واانتشار  $\rightleftharpoons$  انتشار) نیز در برخی از مونومرها مانند  $\alpha$ -متیل استیرن، ایزوپروپنیل نفتالین، ایزوپروپنیل پیریدینها و ایزوپروپنیل کینولینها سبب کاهش بهره و پهن شدن توزیع وزن مولکولی می‌شود. به عبارت دیگر، در دماهای پایینتر از سقف دما،  $T_c$ ، ceiling،

در پایان واکنش تمام زنجیرها جرم مولکولی یکسانی خواهند داشت. در واقع، توزیع وزن مولکولی پویسان (poisson) ماهیت زنده پلیمر شدن را اثبات می‌کند [۱].

استفاده موفقیت‌آمیز و گسترده از سیستمهای پلیمری زنده در طراحی مولکولها، زمینه ساز رشد وسیع پژوهش روی هوموپلیمرها و کوپلیمرهای پیوندی و دسته‌ای با معماری کنترل شده، بویژه از مونومرهای وینیلی، در مراکز تحقیقاتی و صنایع جهان شده است. سنتز پلیمرهای دارای وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی کنترل شده با فنون پلیمر شدن آنیونی زنده در نیمه دهه ۱۹۵۰ امکان‌پذیر شد [۲]. کشف پلیمر شدن انتقال گروه [۳] در اوایل دهه ۱۹۸۰ و سپس پلیمر شدن کربوکاتیونی و جا به جایی حلقه‌گشای زنده [۴] در نیمه این دهه، امکان گسترش قابل ملاحظه‌ای را در سنتز و تهیه سیستمهای درشت مولکولی سفارشی فراهم کرد. در همه این روشها یک عیب عمده وجود دارد و آن لزوم کار در شرایط ویژه و به کارگیری حلالها و معرفهای کاملاً خالص و خشک برای دستیابی به نتایج مطلوب و محصولات مورد نظر است. بدین ترتیب که استفاده از تجهیزات آزمایشگاهی کاملاً شیشه‌ای و راکتورهای مجهز به خلاء بالا برای اجرای این نوع پلیمر شدن ضرورت پیدا می‌کند.

#### بحث

در این بخش پلیمر شدن آنیونی به‌طور مختصر مورد بررسی قرار می‌گیرند.

#### پلیمر شدن آنیونی زنده

امروزه، اهمیت فنون پلیمر شدن آنیونی زنده در طراحی و مهندسی درشت مولکولها محرز شده است. سنتز پلیمرهای کاملاً شناخته شده با ساختار معلوم، ناهمگنی ترکیبی پایین و توزیع وزن مولکولی باریک از کاربردهای عمده فرایندهای آنیونی فاقد پایان خودبه‌خود و انتقال است. پلیمر شدن با این ویژگیها برای اولین بار توسط سووارک و همکارانش در حلالهای بی پروتون بررسی شده است [۵].

#### مفاهیم عمومی

ویژگی بارز این نوع فرایند زنده در حلالهای بی‌پروتون این است که از دو واکنش آغاز و انتشار تشکیل می‌شود. بدیهی است که در صورت انتخاب سیستمهای مناسب و شرایط مطلوب واکنش، فرایندهای انتقال و پایان خودبه‌خود روی نمی‌دهد. در این صورت کنترل وزن مولکولی و دستیابی به آن آسان می‌شود، مشروط بر اینکه مرحله آغاز واکنش نسبت به انتشار آن سریع باشد. همچنین، به دلیل نبود مرحله پایان در فرایندهای آنیونی زنده، رشد زنجیر سینتیکی فقط موقعی متوقف

(temperature) تبدیل مونومر به پلیمر منجر به افزایش انرژی آزاد می‌شود [۱۱-۸]. در این صورت، توزیع وزن مولکولی باریک خواهد بود.

#### آغازگرها

به‌طور کلی کارایی آغازگر را باید نسبت به مونومر مورد نظر ارزیابی کرد. از آنجا که واکنش آغازی باید سریع و کمی باشد، در نتیجه هسته دوستی آغازگر باید با الکتروندوستی مونومر قابل مقایسه باشد. بدیهی است اگر هسته دوستی آغازگر خیلی کم باشد، واکنش کند یا ناقص انجام می‌گیرد. در این صورت، توزیع وزن مولکولی پهن می‌شود و کنترل وزن مولکولی، که از اهداف عمده فرایندهای آنیونی زنده است، ناممکن می‌شود. از آنجا که در صورت کند بودن مرحله آغازی همه زنجیرها با هم و در یک زمان واحد شکل نمی‌گیرند (در نقطه تریق کاتالیزور)، در این صورت پراکندگی جرم مولکولی شدیداً وابسته به سرعت مرحله آغازی می‌شود (در پلیمر شدن زنده واقعی  $K_t = K_p = 0$  و  $K_t \gg K_p$  است). از سویی اگر هسته دوستی آغازگر خیلی زیاد باشد، امکان وقوع واکنشهای جانبی وجود دارد. این مشکل در مورد متیل متاکریلات (MMA) دیده می‌شود که در آن گروه کربونیل استر مورد حمله واقع می‌شود. پس برای داشتن آغازی سریع و احتراز از واکنشهای جانبی باید برای هر مونومر مناسبترین آغازگر را انتخاب کرد.

#### حلالها و دما

واکنش پذیری مواضع فعال نسبت به مونومرها کاملاً متغیر است و به ساختار جفت یون مربوط می‌شود. واکنش پذیری مواضع فعال به طور عمده تحت تاثیر فاصله بین کربانیون و کاتیون همراه قرار می‌گیرد که به نوبه خود به ساختار الکترونی کربانیون، ماهیت یون همراه، حلال و دما وابسته است. بدین ترتیب، پلیمر شدنهای آنیونی زنده را می‌توان در اصل در هر حلال بی‌پروتونی، مشروط بر اینکه فاقد عوامل الکتروندوست باشد، انجام داد. ولی در عمل به علت بروز واکنشهای جانبی ناخواسته در انتخاب حلال مشکلاتی وجود دارد. مثلاً، هگزامتیل فسفر آمید (HMPA) و دی متیل فراماید (DMF) با مواضع کربو آنیونی دارای هسته دوستی زیاد، منجر به واکنشهای تخریب می‌شوند [۱۲].

بهترین حلالهای قطبی تتراهیدروفوران (THF) و دی متوکسی اتان (DME) هستند. البته، اتراهای تاجی نیز در این فرایندها زنده و همچنین حجره مانندها در چند مورد به عنوان افزودنی فعال کننده (بوئژه در حلالهای ناقطبی برای پلیمر شدنهای حلقه گشا) به کار برده شده‌اند. از بین حلالهای ناقطبی، n-هگزان، سیکلو هگزان و بنزن کاربرد زیادی دارند، زیرا این حلالهای ناقطبی نسبت به گونه‌های فعال بی‌اثرند [۱۳، ۱۴].

اثر دما تنها با شناخت انرژی فعالساز واکنش انتشار توجیه نمی‌شود، زیرا ثابت دی الکتریک حلال با دما تغییر می‌کند. بدین ترتیب که ثابت دی الکتریک حلالها با کاهش دما افزایش می‌یابد. این امر در تفکیک جفت یونها مؤثر است و واکنشهای آغازی و انتشار را پیش می‌راند (برای تتراهیدروفوران ثابت دی الکتریک از  $7/4$  در  $25^\circ\text{C}$  به  $12$  در  $75^\circ\text{C}$  تغییر می‌کند). از این رو، انتظار می‌رود که سرعت پلیمر شدن در محیط قطبی و دمای پایین افزایش یابد.

#### هوموپلیمرهای ساخته شده سفارشی و آرایشمندی آنها

چنانچه پلیمر شدنهای آنیونی در حلالهای بی‌پروتون با یک آغازگر موثر انجام شوند، کنترل وزن مولکولی (که  $M_n$  از روی نسبت مولی مونومر به آغازگر معین می‌شود) و به دست آوردن شاخص پراکندگی جرم مولکولی پایین ممکن می‌شود. در این شرایط زنجیرها خطی هستند و واحدهای مونومری به صورت سر به دم در طول زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند. چنین پلیمرهایی به طور عمده برای درجه بندی نمونه‌ها و بررسی رابطه بین خواص و ساختار آنها به کار می‌روند. البته، همیشه ستر هوموپلیمرهای بشرساخته ساده نیست. گاهی انتشار سریع در دماهای پایین و در مواردی نیز لزوم استفاده از دماهای پایین برای احتراز از وقوع واکنشهای جانبی ناخواسته و پهن شدن توزیع وزن مولکولی مانع دستیابی به پلیمرهای بشرساخته می‌شود [۱۵، ۱۶].

در پلیمر شدن آنیونی زنده عموماً کنترل فضایی وجود ندارد و پلیمرهای حاصل از این روش بی‌نظم هستند. کنترل فضایی از جهتگیری مونومر وارد شونده نسبت به جفت یون رشد کننده، قبل از آنکه به آن اضافه شود، ناشی می‌شود. ولی در عمل، حلالپوشی جفت یون یا تفکیک آن به یونهای آزاد مانع از کنترل فضایی می‌شود. بر عکس، زمانی که انتشار ناهمگن باشد تا حدودی آرایشمندی حاصل می‌شود که به پدیده تجمع نسبت داده می‌شود. ولی در چنین شرایطی ممکن است که کنترل وزن مولکولی از دست برود و پهن شدن توزیع وزن مولکولی روی دهد. تنها در چند مورد خاص، پلیمر پراکندگی جرم مولکولی کم و آرایشمندی زیاد نشان می‌دهد که عبارت‌اند از: پلیمر شدن استرهای متاکریلیک و دی‌انها (بوتادیان و ایزوپرن) [۱۷، ۱۸].

پلیمر شدن حلقه گشای آنیونی اکسیرانهای استخلاف شده یا تیرانها (thiranes) همراه با راسمیک شدن نیست، از این رو انتظار می‌رود که از پلیمر شدن یک مونومر فعال نوری، پلیمر بی‌نظم به دست آید.

#### پلیمرهای (n)-عامل دار و درشت مونومرها

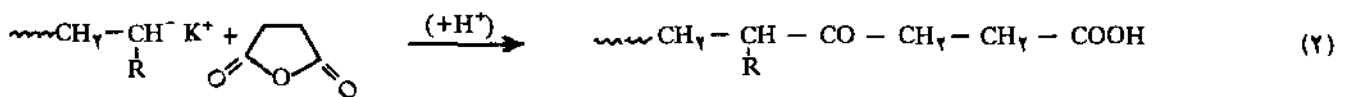
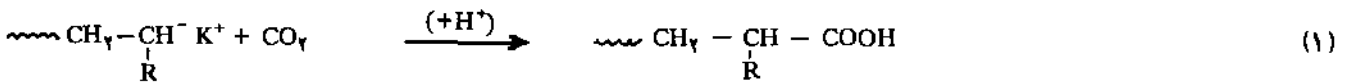
اهمیت پلیمر شدنهای آنیونی تا حدودی به دلیل واکنش پذیری مواضع کربانیونی زنده است. دستیابی به پلیمرهای دارای عامل در انتهای زنجیر

عوامل آمیدی،  $\omega$ - بنزیلی،  $\omega$ - آللیلی و  $\omega$ - هیدروکسی به کار می‌روند. آلیل و وینیل سیلان، آسیل لاکتام، استر فسفونیک و بسیاری از عوامل دیگر به انتهای زنجیر متصل شده‌اند [۲۶، ۲۵، ۲۱]. به علاوه، پلیمرهایی ساخته شده‌اند که رنگها یا گروههای فلوئورسان روی آنها پیوند شده‌اند [۲۷].

و- از واکنش پلیمرهای  $\omega$ - دی کربانیونی با واکنشگرهای دو عاملی از قبیل فسژن، دی اتیل سوکسینات و دی برم پارازایلن، به نسبت استوکیومتری، جفت شدن اتفاق می‌افتد که از جمله واکنشهای گسترش زنجیرند. میزان بسط زنجیر شدیداً به استوکیومتری واکنش بستگی دارد [۲۸، ۲۹].

#### درشت مونومرها

فون عامل دار کردن آنیونی را می‌توان برای سنتز درشت مونومرها به کار برد. به طور کلی، درشت مونومرها به زنجیرهای پلیمری کوتاهی گفته می‌شود که در یک انتهای آنها گروه سیر نشده مستعد پلیمر شدن وجود دارد و متداولترین آنها استیرین یا استرمتاکریلیک است



[۳۰، ۳۱]. این بخش سیر نشده را می‌توان به وسیله یک آغازگر سیر نشده یا با غیرفعال کردن مواضع آنیونی زنده به وسیله یک ترکیب الکتروندوست سیر نشده ایجاد کرد. البته، روش دوم بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در بحث حاضر به طور خلاصه نتایج حاصل از سنتز تعدادی از این درشت مونومرها تشریح می‌شود.

#### درشت مونومرهای پلی استیرین

از واکنش پلی استیرین زنده با اکسیران یا ۱۰۱- دی فیل اتیلن (DPE) برای کاهش هسته دوستی مواضع آنیونی زنده و سپس استهپوشی (end capping) زنجیر، که سیر نشده است، با متاکریلوئیل کلرید یا پاراوینیل بنزیل کلرید (VBC) درشت مونومرهای پلی استیرین به دست می‌آید. معادله ۹ [۳۲]. روش یاد شده را می‌توان برای تعدادی از پلیمرهای زنده دیگر مانند پلی وینیل پیریدین، پلی دی انها و پلی وینیل نفتالین به کار برد [۳۳، ۳۴].

#### درشت مونومرهای پلی اکریل متاکریلات

این درشت مونومرها از واکنش پلیمر زنده با پاراوینیل بنزیل کلرید به

با روشهای دیگر مشکل است. فرایندهای پلیمر شدن تراکمی منجر به پلیمرهای  $\omega$ - عامل دار می‌شود، ولی پراکندگی جرم مولکولی کم و کنترل دقیق وزن مولکولی ممکن نیست. در این میان، پلیمر شدن آنیونی زنده مناسبترین روشی است که به طور گسترده برای سنتز درشت مولکولهای  $\omega$ - عامل دار سفارشی به کار می‌رود.

#### عامل دار کردن

مواضع آلی فلزی موجود در انتهای زنجیر را می‌توان برای سنتز پلیمرهای  $\omega$ - عامل دار به کار برد. در این قسمت به طور مختصر نمونه‌هایی از پلیمرهای مدل  $\omega$ - عامل دار بررسی می‌شود که از واکنش مواضع کربانیونی بسیار هسته دوست یک پلیمر زنده آنیونی با یک ترکیب مناسب به دست می‌آیند:

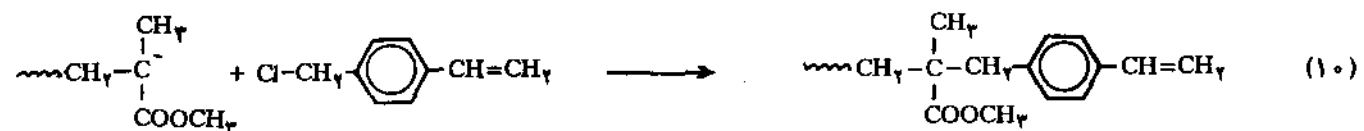
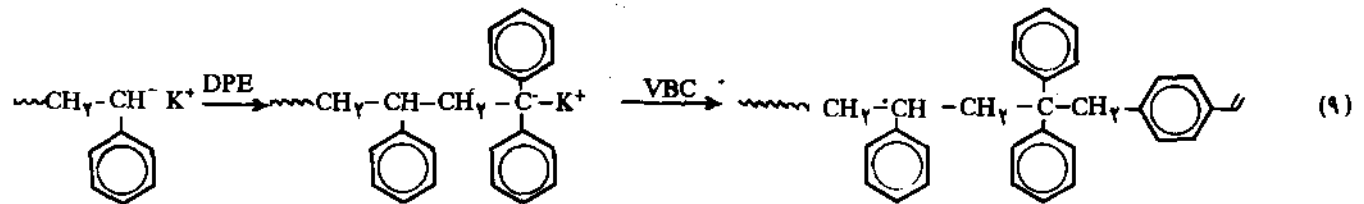
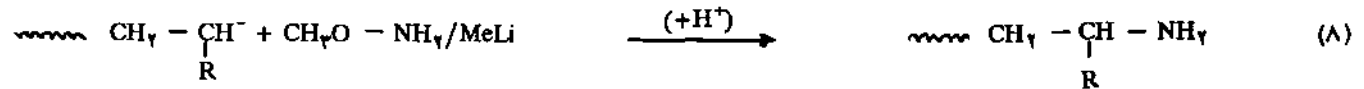
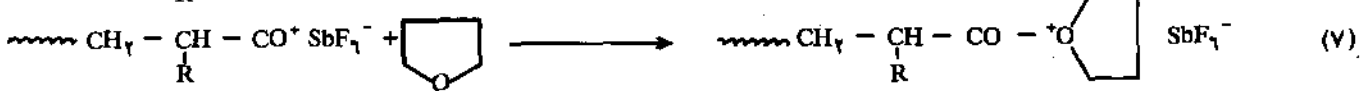
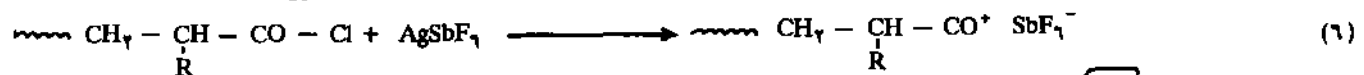
الف- پلیمرهایی که در انتهای آنها عوامل کربوکسیلیک وجود دارد را می‌توان با حمله هسته دوستی مواضع کربانیونی زنده به کربن دیوکسید یا ایندیرید حلقه‌های تهیه کرد (معادله‌های ۱ و ۲). در هر دو حالت واکنش سریع و کمی است [۲۱-۱۹].

ب- پلیمرهای دارای گروههای هیدروکسیل تثبیت شده در انتهای زنجیر را می‌توان از واکنش پلیمر زنده با اکسیران به دست آورد. بدیهی است این کار زمانی عملی است که شرایطی چون دمای پایین و یونهای همراه مناسب برای پرهیز از انتشار وجود داشته باشد (معادله ۳).

ج- مواضع کربانیونی واقع در انتهای زنجیر نیز می‌تواند با عواملی چون استرها، آسیل کلریدها و نیتریلها واکنش دهند، مشروط بر اینکه هسته دوستی آنها به قدری زیاد باشد که عوامل کنونی انتهایی را ایجاد کنند (معادله ۴).

د- وقتی که فسژن به مقدار اضافی برای جلوگیری از جفت شدن مصرف شود، احتمال ایجاد عوامل آسیل کلرید در انتهای زنجیر وجود دارد. از واکنش این عوامل با هگزافلوروآنتیمونات نقره، مواضع اکسوکربونیوم به وجود می‌آید. این واکنش نمونه‌ای از تغییر شکل مواضع فعال است که طی آن یک آغازگر کاتیونی از مرکز آنیونی زنده به طور کمی ناشی می‌شود [۲۳-۲۱]. واکنشهای ۵ تا ۷ از آن جمله‌اند.

ه- برای آمین دار کردن پلی استیرین و پلی ایزوپرن زنده، علی‌رغم کمی نبودن بهره واکنش تلاشهایی صورت گرفته است، معادله ۸ [۲۴]. ایزوسیاناتها، هالیدهای بنزیلی و آللیلی و لاکتونها به ترتیب برای تثبیت



متاکریلوئیل کلرید در مجاورت مقدار کمی تری‌اتیل‌آمین واکنش دهد. همچنین می‌توان  $\omega$ -هیدورکسی پلی‌اتیلن اکسید را با متاکریل‌ایمیدازول یا متاکریلیک اسید در مجاورت دی‌سیکلو هگزیل کربودی‌ایمید (DCCI) واکنش داد، معادله ۱۱ [۳۶، ۳۷، ۳۲].

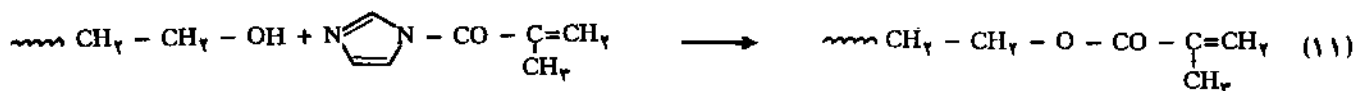
#### درشت مونومرهای پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان

این درشت مونومر از پلیمر شدن آنیونی حلقه‌گشای زنده هگزامتیل سیکلوتری‌سیلوکسان با پوشاندن انتهای زنجیر آن با وینیل بتزیل برومید یا الکتروندوستهای دیگری چون پارا (کلرودی‌متیل سیلیل) استیرن

دست می‌آید (معادله ۱۰). این روش کمی و عاری از واکنشهای جانبی ناخواسته است [۲۵].

#### درشت مونومرهای پلی‌اتیلن اکسید

این درشت مونومر نیز به روش مشابهی ساخته می‌شود و به دلیل واکنش‌پذیری نسبتاً زیاد گروه انتهایی آلکوکسید نسبت به هالیدهای بتزیلی، غیر فعال کردن پلیمر زنده با الکتروندوست سیر نشده‌ای چون متاکریلوئیل کلرید همراه با واکنشهای جانبی ناخواسته است. از این رو، بهتر است که ابتدا پلی‌اتیلن اکسید (PEO) پروتون‌دار شود و سپس با



(معادله ۱۲) به دست می آید [۳۸].

شانه‌ای شکل [۴۱]. درشت مولکولهای ستاره‌ای شکل دارای تعداد معینی از زنجیرهای مشابه می‌باشند که در یک انتها به یک هسته مرکزی (central nodule) پیوند می‌شوند. اندازه زنجیرها باید نسبت به ابعاد مولکول نهایی کوچک باشد. پلیمرهای شانه‌ای شکل دارای پیکره‌ای خطی با طول مشخص می‌باشند که تعداد معلومی از شاخه‌ها روی آن به‌طور تصادفی توزیع شده‌اند.

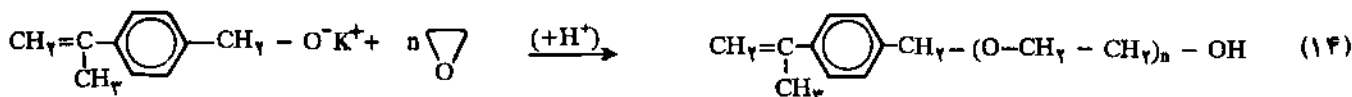
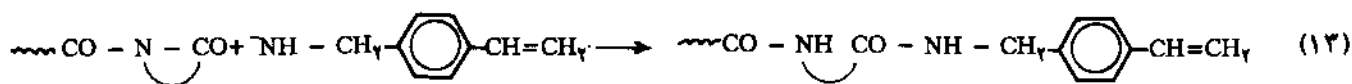
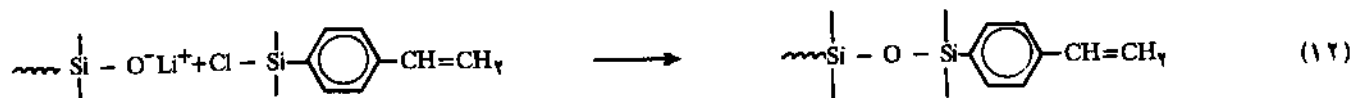
درشت مونومرهای پلی آمید

این درشت مونومر را می‌توان از واکنش عامل آسیل لاکتام با هسته دوست سیر نشده‌ای مانند آنیون حاصل از پاراوینیل بنزیل آمین تهیه کرد، معادله ۱۳ [۳۹].

در مواردی نیز دیده شده است که درشت مونومرها را می‌توان با یک آغازگر آنیونی مانند پتاسیم آلکوکسید پاراوینیل بنزیل آلکیل سیر نشده تهیه کرد (معادله ۱۴)، مشروط بر آنکه پلیمر شدن شامل مراکز اکسو آنیونی باشد [۴۰].

پلیمرهای شانه‌ای شکل

روشهای پیوند زدن آنیونی که توضیح کامل آن در بخش بعدی می‌آید را می‌توان برای سنتز پلیمرهای شانه‌ای شکل به کار برد. به عنوان مثال،



پیکره پلی استیرن به‌طور جزئی کلرومتیل دار شده را می‌توان به عنوان یک غیر فعال کننده الکتروندوست برای پلی استیرن زنده مورد استفاده قرار داد (معادله ۱۵) که در این صورت شاخه‌ها به‌طور تصادفی در طول پیکره توزیع می‌شود [۴۲].

درشت مولکولهای حلقه‌ای

قبلاً اشاره شد که واکنش پلیمری زنده دو عاملی (دی کربانیونی) با الکتروندوستی دو عاملی مانند دی برم پاراژایلن یا دی کلرودی متیل سیلان بسط زنجیر را به دنبال دارد. چنانچه این واکنش در رقت زیاد صورت گیرد، حلقه‌ای شدن دم به دم اتفاق می‌افتد که با بسط زنجیر رقابت می‌کند. اگر پلیمری زنده دو عاملی بوده ولی در غلظت زیاد باشد، فرایند جفت شدن بین مولکولی رخ می‌دهد. نسبت مولکولهای حلقه‌ای تشکیل شده بستگی به غلظت به کار رفته، وزن مولکولی پیش ماده و کیفیت ترمودینامیکی حلال مصرفی دارد.

چنانچه پلیمرهای شانه‌ای شکل با توزیع شاخه‌ها به‌طور منظم مد نظر باشد، به شیوه زیر عمل می‌شود. ابتدا پیش ماده پلی استیرن خطی را، که در هر دو انتهای آن مراکز کربو آنیونی تثبیت شده است، برای کاهش هسته دوستی مراکز آنیونی با ۱ و ۱- دی فنیل اتیلن واکنش داده، سپس با یک مقدار معلوم از تری آلیل اکسی تری آزرین برای دستیابی به بسط زنجیر وارد واکنش می‌شود (معادله ۱۶). اکنون هر کدام از باقیمانده تری آزرین تنها یک عامل آلیل اکسی را حمل می‌کند که در مرحله دوم برای پیوند زدن پلی استیرن زنده مونوکربانیونی می‌توان به کار برد، معادله ۱۷ [۴۳].

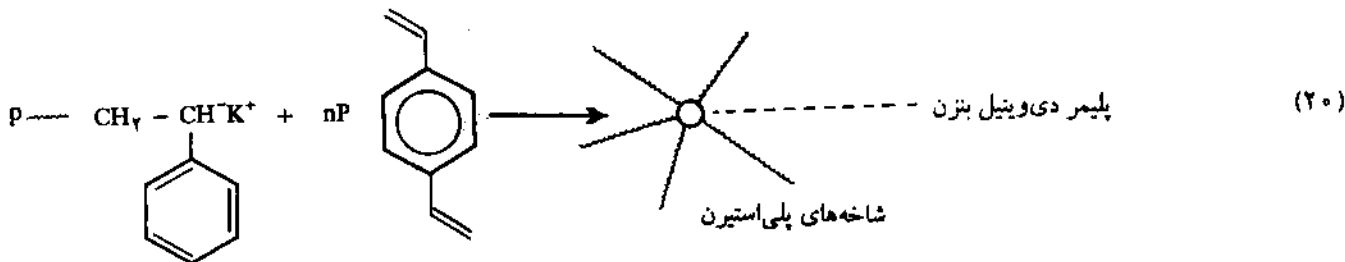
پلیمرهای شاخه‌دار سفارشی

دو نوع از پلیمرهای شاخه‌دار کاملاً شناخته شده را می‌توان از طریق آنیونی تهیه کرد که عبارت‌اند از: پلیمرهای ستاره‌ای شکل و پلیمرهای



برای پلیمر شدن مونومر دوم به کار می‌رود. نکته مهم اینکه مونومر دوم باید الکتروندوستی بیشتری نسبت به مونومر اول داشته باشد. به عبارت

ج - از کوپلیمر شدن دسته‌ای دو مونومر، که یکی از آنها دو مرکز سیر نشده دارد.



دیگر برای آغاز سریع و کمی واکنش، مونومرها باید به ترتیب افزایش الکتروندوستی به محیط واکنش اضافه شوند. بدیهی است چنانچه واکنش آغازی دوم سریع و کمی باشد، توزیع وزن مولکولی پویسان دسته‌ها مشاهده خواهد شد [۵۴-۵۷]. در برخی موارد برای احتراز از وقوع واکنشهای جانبی ناخواسته، هسته دوستی مراکز زنده را با افزایش واسطه‌هایی چون DPE یا حتی اکسیژن کاهش می‌دهند و بدین ترتیب، واکنش پذیری آنها از کربانیونهای دی ان،  $\alpha$ - متیل استیرن و استیرن، علی رغم آغازی سریع و کمی، کمتر می‌شود. به عنوان مثال سنتز کوپلیمر دسته‌ای استیرن-متیل متاکریلات بررسی می‌شود که در آن با افزایش واسطه‌ای چون DPE، از انجام واکنش جانبی و تبدیل به عوامل استری ممانعت به عمل می‌آید (معادله ۲۱).

موفقیت روش اول تاکنون خیلی کم بوده است، زیرا اکثر ترکیبات آلی فلزی چند عاملی نامحلول‌اند. روش دوم موثرترین روش سنتز این نوع پلیمرهاست که شامل تهیه یک پیش پلیمر مونوکربانیونی زنده است که با الکتروندوستی چند عاملی به نسبت استوکیومتری واکنش می‌دهد [۴۴]. در روش سوم یک پیش ماده پلیمری زنده، به عنوان آغازگر، برای پلیمر شدن مقدار کمی از یک مونومر دی‌وینیلی مناسب مانند دی‌وینیل بنزن، دی‌وینیل اتیلن و دی‌وینیل متاکریلات به کار می‌رود. با پلیمر شدن هسته‌های کوچکی از پلیمر با پیوندهای عرضی ایجاد می‌شوند. در صورت وقوع پدیده ژل شدن، یعنی جوش خوردن مولکولهای مجزا، محصول یک پلیمر خار پستی خواهد بود [۴۵-۴۷].

این روش همچنین برای سنتز کوپلیمرهای سه دسته‌ای نوع ABC به کار برده شده است، معادله ۲۲ [۵۶، ۵۸].

#### شبکه‌های مدل

به استثنای مواردی که دو مونومر الکتروندوستی تقریباً یکسانی داشته‌اند، غالباً این نوع کوپلیمرها را نمی‌توان همانند کوپلیمرهای چنددسته‌ای با افزایش پی در پی مونومرها تهیه کرد. دو روش برای رفع این مشکل وجود دارد.

روش ایجاد اتصال انتهایی (end-linking) مناسبترین روش سنتز شبکه‌هاست. بیشتر شبکه‌ها از پیوند شدن انتهایی یک کاهنده فعالیت الکتروندوست چند عاملی یا یک پیش ماده کربانیونی زنده با یک مونومر دی‌وینیلی، به نسبت استوکیومتری، تهیه می‌شوند [۵۱-۴۸].

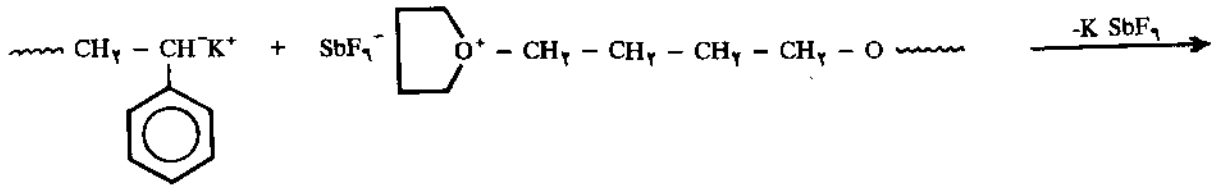
در روش اول، یک آغازگر دو عاملی به کار گرفته می‌شود، بدین ترتیب که ابتدا دسته مرکزی B ساخته شده و در مرحله بعد مونومر A اضافه می‌شود تا دسته بیرونی تشکیل گردد. به عنوان مثال کوپلیمر ABA را در نظر می‌گیریم که دسته مرکزی آن را ۴- وینیل بنزالدهید و دسته بیرونی آن را  $\alpha$ - متیل استیرن تشکیل می‌دهد [۵۹]. برای تهیه پلی ۴- وینیل بنزالدهید از پلیمر شدن آنیونی زنده مونومر محافظت شده ۱ و ۳- دی متیل ۲- (۴- وینیل فنیل) ایمیدازولین استفاده می‌شود که در پی آن با خروج کامل گروه محافظ ایمیدازولین، پلیمر دارای گروه آلدهید به دست می‌آید. منحنی نشان می‌دهد که پیک ناشی از پلیمر بعد از افزایش  $\alpha$ - متیل استیرن به سمت وزن مولکولی زیاد تغییر مکان می‌دهد و حتی بعد از افزایش مونومر دوم توزیع وزن مولکولی باریک دارد (معادله‌های ۲۳ و ۲۴).

#### افزایش پی در پی مونومرها

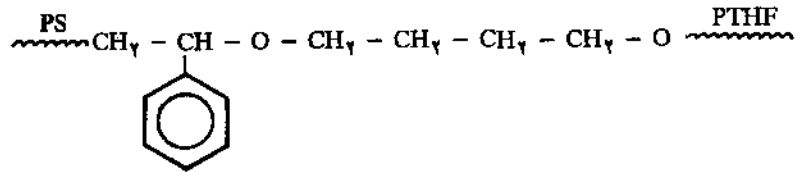
روش افزایش پی در پی مونومرها بسیار رایج است. در این روش، ابتدا مونومر اول پلیمر می‌شود و ترکیب زنده حاصل به عنوان یک آغازگر







(۲۵)



(poly oxolane) کاتیونی زنده به طور کمی اتفاق می افتد.

فنون تغییر شکل مواضع فعال

طی سالهای اخیر درباره فنون تغییر شکل مواضع فعال به طور جامع مطالعه شده است. اساس کار چنین است که ابتدا پلیمر زنده به نحوی واکنش می دهد که یک موضع فعال یا جدید (یا یک عامل قادر به ایجاد یک موضع فعال جدید) در انتهای زنجیر آن تشکیل شود. پس از آن مونومر دوم مورد استفاده قرار می گیرد تا پلیمر شده و یک کوپلیمر دسته ای ایجاد کند. از معایب این روش می توان به کمی نبودن تغییر شکل مواضع فعال اشاره کرد که اغلب باعث عدم کنترل وزن مولکولی می شود.

تهیه کوپلیمر دسته ای پلی استیرن - پلی تتراهیدروفوران نمونه ای از تغییر شکل مواضع فعال از آنیونی به کاتیونی است که در آن پس از واکنش پلی استیرن زنده کربانیونی با مقدار اضافی فسژن، عامل آسیل کلرید در انتهای زنجیر تشکیل می شود. بعد از خروج فسژن اضافی، پلیمر با هگزافلورواتیمونات در THF واکنش می دهد، به طوری که دسته پلی (THF) با یک اتصال استری به دسته پلی استیرن متصل می شود [۶۲، ۶۵]. مورد خاص دیگر، کوپلیمرهای دسته ای شامل دسته پلی آمید است که از پلیمر شدن حلقه گشای لاکتام به دست می آید. کوپلیمر پلی استیرن - پلی آمید نمونه ای از این نوع است [۶۳] که شامل چندین تغییر شکل است. در انتهای زنجیر پیش ماده پلی استیرن زنده عامل آسیل لاکتام تثبیت شده است که می تواند نقش پیش برنده را برای پلیمر شدن مونومر فعال شده لاکتام داشته باشد و از این طریق پروتون دار شدن تا حدودی به وسیله خود لاکتام انجام می شود. در نتیجه این مراکز برای پلیمر شدن لاکتام (پیرولیدون یا کاپرولاکتام) به کار می روند (معادله ۲۶).

کوپلیمرهای پیوندی

فنون پلیمر آنیونی زنده را همچنین می توان برای سنتز کوپلیمرهای

پیوندی به کار برد [۴۱]. قابل توجه است که هیچ اختلاف عمده ای بین سنتز کوپلیمر دسته ای و پیوندی وجود ندارد، بجز در محل قرار گرفتن عوامل یا مراکزی که واکنش می دهند. اغلب طبقه بندی کندی، همان طور که در معادله های ۲۷، ۲۸، و ۲۹ آمده است، در این مورد به کار می رود [۶۴].

روشهای پیوند خوردگی از مواضع فلزدار

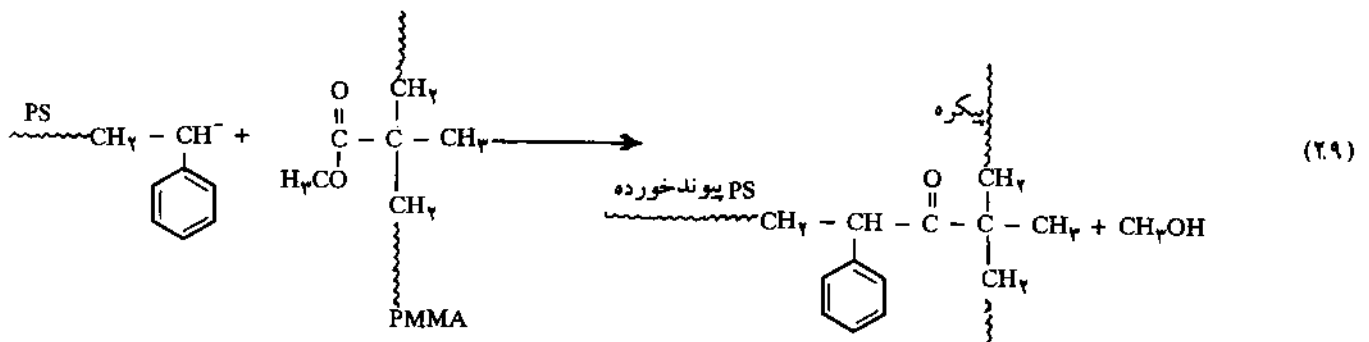
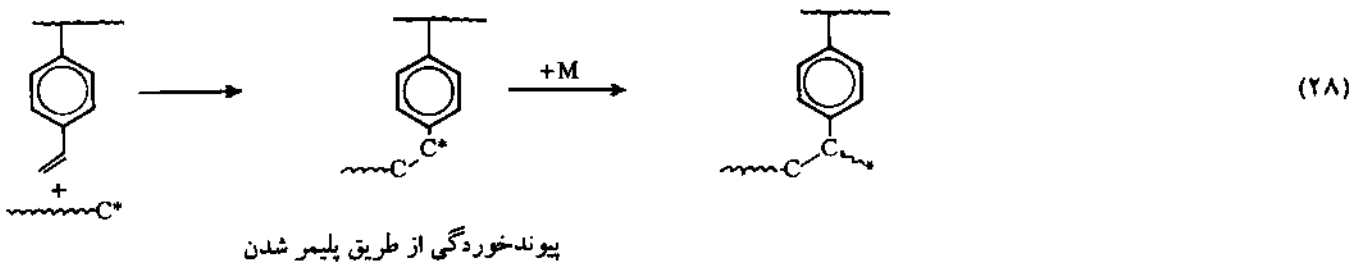
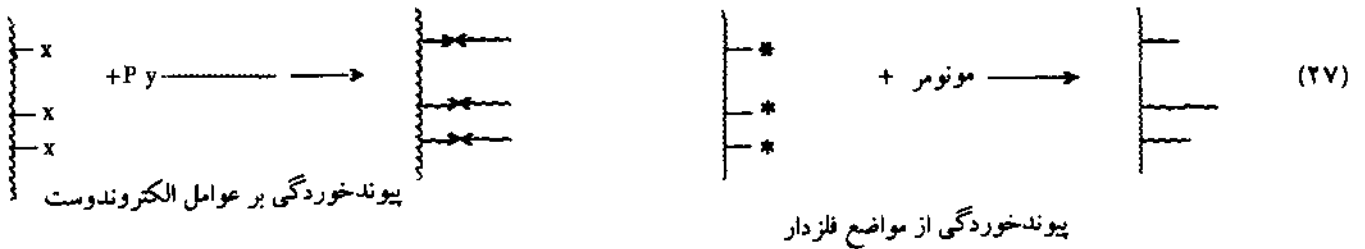
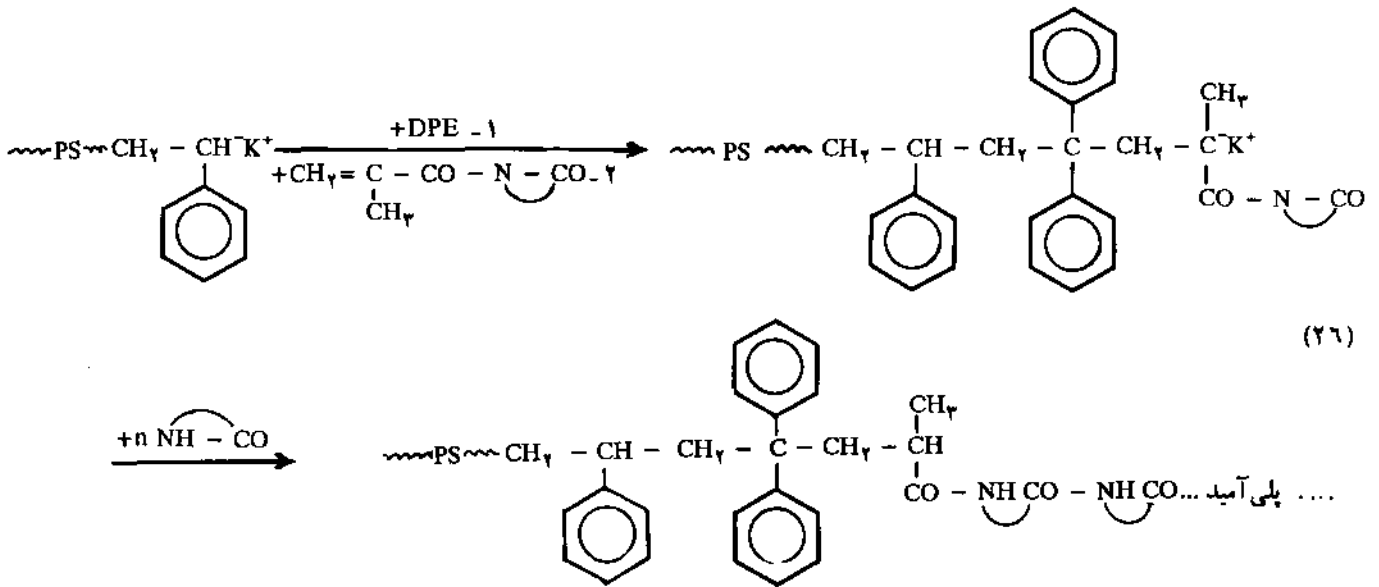
روش پیوند خوردگی از (grafting from) مواضع فلزدار مشتمل بر ایجاد این مواضع در پیکره پلیمر و در پی آن به کارگیری آنها برای شروع پلیمر شدن مونومر دوم است. به عبارت دیگر، مراکز کربانیونی حاصل از واکنش فلزدار کردن روی پیکره پلیمر با عوامل فلزدار کننده ای چون بوتیل لیتیم برای پلیمر شدن مونومر مورد استفاده قرار می گیرد. نمونه هایی از این فرایندها گزارش شده اند [۶۶، ۶۵، ۶۲]. هر چند به دلیل اینکه برخی از مواضع ممکن است برای مونومر وارد شونده قابل دسترس نباشند، کنترل تعداد و طول شاخه ها میسر نیست. از این رو، روش مناسبی برای طراحی و مهندسی درشت مولکولها نیست.

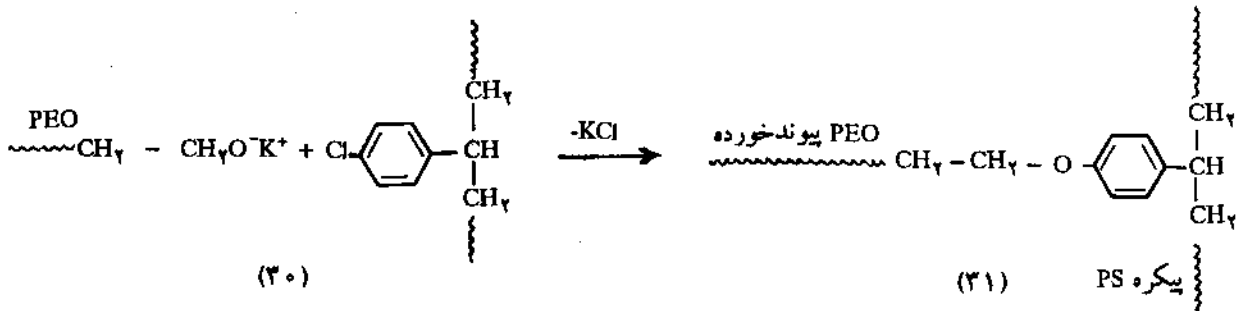
روشهای پیوند خوردگی بر عوامل الکتروندوست

به طور کلی روشهای پیوند خوردگی بر (grafting onto) عوامل الکتروندوست مشتمل بر واکنش عوامل x موجود در انتهای زنجیر گونه های پلیمری با گروه های مخالف y است که به طور تصادفی روی پیکره پلیمر دیگر توزیع شده اند. به عبارت دیگر، واکنش یک پلیمر زنده آنیونی با عوامل الکتروندوست واقع در پیکره زنجیر پلیمر دیگر است. واکنش پلیمرهای زنده آنیونی پلی استیرن، پلی بوتادی ان و پلی وینیل پیریدین با عوامل الکتروندوست واقع در پیکره پلیمر مانند استر، انیدرید، نیتریل و بنزین هالید گزارش شده است [۶۹-۶۷].

سیستمهایی که روی آنها مطالعه زیادی شده است عبارت اند از:

پیوند زدن پلی استیرن روی پیکره متیل - متاکریلات و پیوند پلی اتیلن اکسید روی پیکره پلی استیرنی که به طور جزئی کلرومتیل دار شده





- 1986; Novak B.M., Risse W. and Grubbs R.H., *Adv. Polym. Sci.*, **102**, 47, 1992.
- 5 Szwarc M., *Nature*, **178**, 1168, 1956; Szwarc M., Levy M. and Milkovich R., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 778, 1956.
- 6 Levy M., Szwarc M. and Milkovich R., *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 2656, 1956.
- 7 Richards D.H. and Szwarc M., *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1644, 1959.
- 8 Worsfold D.J. and Bywater S., *J. Polym. Sci.*, **26**, 299, 1957; *Can. J. Chem.*, **36**, 1141, 1958.
- 9 Engel D. and Schulz R.C., *Makromol. Chem.*, **183**, 3279, 1981.
- 10 Ades D., Fontanille M., Leonard J. and Thomas M., *Eur. Polym. J.*, **19**, 305, 1983.
- 11 Freund B. and Cantow H.J., *Polym. Bull.*, **14**, 73, 1981.
- 12 Freyss D., Rempp P. and Benoit H., *Polym. Lett.*, **2**, 217, 1964.
- 13 Schmitt B.J. and Schulz G.V., *Eur. Polym. J.*, **11**, 2119, 1975.
- 14 Bauer F.M. and Mc Cormick H.W., *J. Polym. Sci.*, **A1**, 1749, 1963.
- 15 Szwarc M., *Adv. Polym. Sci.*, **12**, 127, 1966; *ibid.*, **49**, 1, 1983.
- 16 Tardi M. and Sigwalt P., *Eur. Polym. J.*, **8**, 137, 151, 1972.
- 17 Sosnowski S., Slomkowski S., Penczek S. and Reibel L., *Makromol. Chem.*, **184**, 2159, 1983.
- 18 Guzman G.M. and Bello A., *Makromol. Chem.*, **107**, 46, 1967.
- 19 Hatada K., Furomoto M., Umemura Y. and Yuki H., *Polym. J.*, **12**, 243, 1980; Worsfold D.J., *Adv. Polym. Sci.*,

است. در مورد دوم کوپلیمر پیوندی دو محیط دوست به دست می آید که پیوندهای آبدوست پلی اتیلن اکسید به پیکره آبگریز پلی استیرین متصل است (معادله های ۳۰ و ۳۱).

با این روش پلیمرهای کاملاً شناخته شده به دست می آید، چون پیکره پلیمر و زنجیرهای پیونده شده را می توان به طور مستقل شناسایی کرد و طول پیوندها را می توان از روی نسبت مولی  $\frac{[M]}{[I]}$  معین کرد.

روشهای پیوند خوردگی از طریق پلیمر شدن

روشهای پیوند خوردگی از طریق (grafting through) پلیمر شدن مشتمل بر پلیمر شدن یک مونومر در مجاورت پیکره پلیمری حامل مواضع سیر نشده است که به طور تصادفی روی آن توزیع شده اند [۷۰]. مشکل عمده این فن تشکیل پلی بین مولکولهای پیکره پلیمر است.

ادامه دارد...

## مراجع

- 1 Szwarc M., *Adv. Polym. Sci.*, **49**, 1983; Penczek S., Kubisa P. and Szyma R., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 77, 1991; Webster O.W., *Science*, 887, 1991.
- 2 Szwarc M., *Living Polymers and Electron Transfer Processes: Carbanions*, Interscience, New York, 1968; Rempp P., Franta E. and Herz J.E., *Adv. Polym. Sci.*, **86**, 145, 1988; Muller A.H.E., *Comprehensive Polymer Science*, Allen G. and Bevington J.C. (Eds.), Pergamon, Oxford, **3**, 387, 1988.
- 3 Webster O.W., Hertler W.R., Sogah D.Y., Farnham W.B. and Rajanbabu T.V., *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706, 1983; Sogah D.Y. and Webster O.W., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 927, 1983.
- 4 Grubbs R.H. and Gillion L.R., *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 733,

- 235, 1982; *Eur. Polym. J.*, **20**, 855, 1982.
- 37 Gnanou Y. and Rempp P., *Makromol. Chem.*, **188**, 2111, 1987.
- 38 Kawakami Y., Miik Y., Tsuda T., Murthy R.A. and Yamashita Y., *Polym. J.*, **14**, 913, 1982.
- 39 Hashimoto K., Sumitomo H. and Kawasumi M., *Polym. J.*, **17**, 679, 1045, 1985.
- 40 Masson P., Beinert G., Franta E. and Rempp P., *Polym. Bull.*, **7**, 17, 1982.
- 41 Rempp P. and Franta E., *Pure Appl. Chem.*, **30**, 229, 1972; Bauer B.J. and Fetters L.J., *Rubb. Chem. Tech.*, **51**, 405, 1978.
- 42 Candau F. and Franta E., *Makromol. Chem.*, **149**, 41, 1971; Ishizuk, Fukutomi T. and Kakur T., *Polym. J.*, **7**, 228, 1975; Rempp P. and Decker D., *J. Polym. Sci.*, **C16**, 4027, 1968.
- 43 Strazielle C. and Herz J., *Eur. Polym. J.*, **13**, 223, 1977.
- 44 Beinert G. and Herz J., *Makromol. Chem.*, **181**, 59, 1980; Hadjichristidis N., Guyot A. and Fetters L.J., *Macromolecules*, **11**, 889, 1978; Hadjichristidis M. and Fetters L.J., *ibid.*, **13**, 191, 1980.
- 45 Worsfold D.J., Zilliox J.G. and Rempp P., *Can. J. Chem.*, **47**, 3379, 1969.
- 46 Zilliox J.G., Rempp P. and Parrod J., *J. Polym. Sci.*, **C22**, 43, 1968; Bauer B.J. and Fetters L.J., *Macromolecules*, **13**, 1027, 1980.
- 47 Thomas E.L., Alward D.B., Kinnings D.J., Martin D.C., Handlin D.L. and Fetters L.J., *Macromolecules*, **19**, 1288, 2197, 1986.
- 48 Weiss P., Herz J. and Rempp P., *Makromol. Chem.*, **141**, 145, 1971; Lutz P., Herz J. and Rempp P., *ibid.*, **184**, 803, 1983.
- 49 Rempp P. and Herz J., *Angew. Makromol. Chem.*, **76 - 77**, 373, 1979.
- 50 Belkebir-Martin A., Beinert G., Herz J. and Mthis A., *Eur. Polym. J.*, **12**, 243, 1975.
- 51 Friedmann G., Herz J. and Brossas J., *Polym. Bull.*, **6**, 251, 1982; Myers K.O., Bye M.L. and Merrill E.W., *Macromolecules*, **13**, 1045, 1980.
- 4,1, 1965.
- 20 Wyman D.P., Allen V.R. and Altares T., *J. Polym. Sci.*, **A2**, 4545, 1964; Trotman J. and Szwarc M., *Makromol. Chem.*, **37**, 39, 1960.
- 21 Quirk R.P. and Chen W.C., *Makromol. Chem.*, **183**, 2071, 1982.
- 22 Rempp P. and Loucheux M.H., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1497, 1958.
- 23 Finaz G., Gallo Y., Rempp P. and Parrod J., *J. Polym. Sci.*, **58**, 1363, 1962.
- 24 Franta E., Reibel L., Lehmann J. and Penczek S., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **56**, 139, 1976; Richards D.H., *Brit. Polym. J.*, **12**, 89, 1980.
- 25 Quirk R. P., Chen W.P. and Chen L.P., *Polym. Preprints*, **24**, 2, 461, 1983; *ibid.*, **25**, 1, 144, 1984.
- 26 Chaumont P.H., Herz J. and Rempp P., *Eur. Polym. J.*, **15**, 537, 1979.
- 27 Schmitt M., Franta E., Rempp P. and Froelich D., *Makromol. Chem.*, **182**, 1695, 1981.
- 28 Clouet G. and Brossas J., *Eur. Polym. J.*, **17**, 407, 1981; Beinert G. and Winnik M., *Can. J. Chem.*, **64**, 1743, 1986.
- 29 Geiser D. and Hocker H., *Macromolecules*, **13**, 653, 1980; Roovers J. and Toporowski M., *ibid.*, **16**, 843, 1983.
- 30 Richards D.H. and Scilly N., *Brit. Polym. J.*, **2**, 227, 1970; *ibid.*, **3**, 101, 1971.
- 31 Schulz G.O. and Milkovich R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4773, 1982; *ibid.*, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **22**, 3795, 1984.
- 32 Rempp P. and Franta E., *Adv. Polym. Sci.*, **58**, 1, 1984; Yamashita Y., *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 193, 1981.
- 33 Rempp P., Lutz P., Masson P. and Franta E., *Macromol. Chem. Suppl.*, **8**, 3, 1984; Asami R., Takaki M. and Hanahata H., *Macromolecules*, **16**, 628, 1983.
- 34 Rao P.R., Masson P., Lutz P., Beinert G. and Rempp P., *Polym. Bull.*, **11**, 15, 1984.
- 35 Anderson B.C., Andrews G.D., Arthur P., Jacobson H., Melby L., Playtis A. and Sharkey W., *Macromolecules*, **14**, 1599, 1981.
- 36 Hamaide P., Revillon A. and Guyot A., *Polym. Bull.*, **6**,

- 68, 806, 1978.
- 62 Burgess F.G., Cunliffe A.V., Mc Callan J. and Richards D.H., *Polymer*, **18**, 726, 1977.
- 63 Schmitt M., Franta E., Rempp P. and Froelich D., *Makromol. Chem.*, **182**, 1695, 1981.
- 64 Kennedy J.P. and Marechal E., *Carbocationic Polymerization*, J. Wiley&Sons, New York, 411, 1982.
- 65 Chalk A.J. and Hay A.S., *J. Polym. Sci.*, **A1**, 691, 1357, 1969; Huglin M.B., *Polymer*, **5**, 135, 1964.
- 66 Rembaum A., Moacanin J. and Haack R., *J. Macromol. Sci.*, **1**, 657, 673, 1966.
- 67 Gallot Y., Rempp P. and Parrod J., *Polym. Lett.*, **1**, 329, 1963; Gallot Y., Grubisic Z., Rempp P. and Benoit H., *J. Polym. Sci.*, **C22**, 527, 1968.
- 68 Ishizuk, Funkutomi T. and Kakurai T., *Polym. J.*, **7**, 438, 1975.
- 69 Candau F., Afshar-Taromi F. and Rempp P., *Polymer*, **18**, 1253, 1977; Pannel J. *ibid.*, **12**, 558, 1971; *ibid.*, 13,2, 1972.
- 70 Lutz P., Beinert G. and Rempp P., *Makromol. Chem.*, **183**, 2787, 1982.
- 52 Rempp P., Franta E. and Herz J., *Anionic Polymerization*, Mc Grath J. E. (Ed.), ACS Symposium Series, **166**, 59, 1981.
- 53 Morton M. and Fetters L.J., *Macromol. Rev.*, **2**, 71, 1967.
- 54 Sigwalt P., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **423**, 1964; Shima M., Bhattacharyya D., Smi J. and Szwarc M., *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 1306, 1963.
- 55 Bajaj P., Varshneysk and Misra A., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 295, 1980.
- 56 Clemens Auschra and Reimundstadler, *Polym. Bull.*, **30**, 257, 1993.
- 57 Freyss D., Rempp P. and Benoit H., *Poly. Lett.*, **2**, 217, 1964.
- 58 Benson R.S., WUQ, Ray A.R. and Lyman D.J., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **23**, 399, 1985.
- 59 Hirao A., Ishino Y. and Nakahama S., *Makromol. Chem.*, **187**, 141, 1986.
- 60 Morton M., Kammaereck R.F. and Fetters L.J., *Macromolecules*, **4**, 11, 1971.
- 61 Richards D.H., Kingston S.B. and Souel T., *Polymer*, **19**,