

مهندسی ماکرومولکولها به

روشهای پلیمر شدن ایونی

Macromolecular Engineering, by Anionic Methods

By: Paul Rempp, Emile Franta, Jean - E. Herz

Advances in Polymer Science 86

ترجمه: دکتر فرامرز افشار طارمی - مهندس پرتو جلاپور

مقدمه

توجه به ماکرومولکولهای دارای ساختارهای مشخص و توزیع وزن مولکولی باریک از نیاز به وجود نمونههای درجه بندی سرچشمه گرفت. پیشرفت بیشتر در این زمینه زمانی حاصل شد که روابط بین ساختار مولکولی و خواص ماکرومولکولها، چه در محلول و چه در توده (bulk)، تحت بررسیهای سیستماتیک قرار گرفت. تعدادی از پیشگامان چون اسمتز [1] (Smets) و بمفورد [2] (Bamford) روشهایی طراحی کردند که با پلیمر شدن رادیکال آزاد پلیمرهای عاملی (Functional) و کوپلیمرهای دبیته ای و پیوندی به دست آوردند. تحقیقات اولیه شوارک (Swarc) و همکارانش [3] در ۱۹۵۶ بر روی پلیمر شدنهای آنیونی با استفاده از حلالهای بی پروتون، محرک اصلی برای ایجاد مهندسی ماکرومولکول شد. مهندسی، ماکرومولکولی به صورت سنتز و شناسایی

واژه های کلیدی:

پلیمر شدن آنیونی - کوپلیمرهای دسته ای، پیوندی، پلیمرهای ستاره ای و

شانه ای - هموپلیمرهای سفارشی - انتشار، واکنش

سهم روشهای پلیمر شدن آنیونی «زنده» در مهندسی ماکرومولکولها قطعی شده است. سنتز پلیمرهای معین شده با ساختار کاملاً مشخص، ناهمگنی ترکیبی کم و توزیع وزن مولکولی باریک کار بردهای اصلی فرایندهای آنیونی هستند که شامل مراحل انتقال یا پایانی خود به خود نمی شوند. با وجود این لازم است که از محدودیتهای این روشهای کارآمد آگاه بود تا با مشکلات برخورد نمود. در صورت انتخاب سیستم مناسب و برگزیدن شرایط تجربی ماکرومولکولهای مدل گوناگونی را می توان به روش آنیونی با بازده خوب به دست آورد. تعیین دقیق مشخصات این پلیمرها برای تخمین بازده روشهای آنیونی ضروری است.

Key Words:

Anionic polymerization, Graft and block copolymers, Comb-like polymers, Tailor-made homopolymers, Propagation and depropagation

نمونه‌های پلیمری با ساختارهای مولکولی کاملاً مشخص، ناهمگونی کم از لحاظ ترکیب و توزیع وزن مولکولی باریک تعریف می‌شود. امکانات به دست آمده از این پلیمر شدنهای به اصطلاح «زنده» (Living) متعدد است [4-7] و بسیاری از آزمایشگاهها مشغول سنتز انواع ماکرومولکولهای الگو شده‌اند.

اطمینان زیاد به این روشها متأسفانه باعث شد که تعدادی از محققین از اجرای آزمایشهای کافی در زمینه شناسایی ساختار و پلی دیسپرسی (polydispersity) غافل بمانند که برخی اشتباهات را به بار آورد.

هدف ما در این مقاله این است که در مورد توانایی روشهای پلیمر شدن زنده آنیونی برای ایجاد پلیمرهای به قواره ساخته شده (Tailor-made) به طور دقیق بحث کنیم و تعدادی از نمونه‌های ساختار که با این روش بدست آمده و به قدر کافی شناسایی شده‌اند را مورد بررسی قرار دهیم.

مفاهیم کلی در پلیمر شدن زنده آنیونی

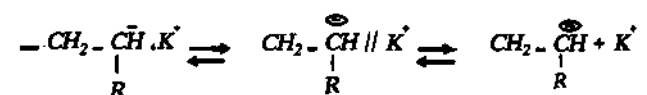
ویژگی اصلی پلیمر شدنهای آنیونی در حلالهای بی‌پروتون این است که تنها شامل دو واکنش آغازی و انتشار می‌باشند. در صورتی که سیستمها و شرایط واکنش مناسب انتخاب شوند واکنشهای انتقال خود به خود یا پایانی انجام نمی‌شوند.

در نتیجه، در صورتی که واکنش آغازی در مقایسه با واکنش انتشار سریع باشد کنترل وزن مولکولی به سادگی انجام می‌شود. درجه پلیمر شدن متوسط عددی توسط نسبت مولی مونومر مصرف شده به آغازگر به دست می‌آید.

$$DP_n = \Delta [M] / [I]$$

به علاوه شمای واکنش نشان می‌دهد که توزیع وزن مولکولی ماهی شکل Poisson-Like بسیار باریک است، همان طور که قبلاً توسط فلوری [8] (Flory)، گلد [9] (Gold) و شوارک [10] برپایه اصول نظری اثبات شده است.

با اینکه دو (یا چند) نوع گونه‌های فعال با سرعتهای بسیار متفاوت مونومر را اضافه می‌کند در صورتی که فرایندهای حلال پوشی (Solvation) / (Desolvation) حلال‌زدایی و تفکیک / تجمع یونی سریع باشند و پلی مولکولاریته باریک باقی می‌ماند.



یونهای آزاد زوج یونهای جدا شده توسط حلال زوج یونهای تماسی

این نتیجه اهمیت زیادی دارد چون بدین معناست که از روشهای جزء به جزء خسته کننده می‌توان اجتناب کرد. به عبارت دیگر انتظار

می‌رود که پلی مولکولاریته پلیمری که توسط روش پلی‌مر شدن زنده آنیونی تهیه می‌شود باریکتر از پلی مولکولاریته یک جزء بسیار خوب حاصل از نمونه‌ای باشد که با روشهای دیگر به دست آمده است.

نتیجه دیگری که از عدم حضور واکنشهای انتقال خود به خود و پایانی می‌گیریم این است که زنجیرهای پلیمر تشکیل شده زنده باقی [3] می‌مانند یا به عبارت دیگر آنها در انتهای زنجیر خود یک موضع (site) آلی - فلزی حمل می‌کنند که قادر به انجام واکنشهای بعدی است. سنتز کوپلیمر دسته‌ای را می‌توان مهمترین کار بُرد [12-14] دانست، هر چند تهیه پلیمرهای w عاملی برخی فرایندهای رشد زنجیرها و واکنشهای پیوند زنی نیز مستقیماً ناشی از طول عمر زیاد مواضع فعال هستند.

با وجود این لازم است امکانات پلیمر شدنهای آنیونی را برای تهیه پلیمرهای کاملاً مشخص مورد بررسی دقیق قرار داد. در اینجا مونومرهای مناسب برای چنین فرایندهایی بازده آغازگر و حلالهای به کار رفته را بررسی خواهیم کرد.

مونومرها

در جدول ۱ مونومرهای فهرست شده‌اند که می‌توانند بدون واکنشهای جانبی تحت پلیمر شدن زنده آنیونی قرار گیرند. یک محدودیت این است که تعدادی از مونومرهای مهم را نمی‌توان به روش آنیونی پلیمر کرد.

مونومرهای دوتریم دار (Deuterated)، (استیرن، بوتادی‌ان، اکسیران، هگزامتیل سیکلوتری سیلوکسان) نیز به [51] روش آنیونی پلیمر شده‌اند تا امکان بررسی صورتبندیهای مختلف زنجیر چه در محلول و چه در توده توسط روش پراکندگی نوترون بازویه کم وجود داشته باشد.

جدول ۱ - مونومرهای مناسب برای پلیمر شدن آنیونی

۱ - مونومرهای غیر اشباع

استیرن (و استیرنهای دوتریم‌دار)

استیرن با استخلاف α: α متیل استیرن (الف)

استیرنهای با استخلاف در حلقه: متوکسی استیرنها

متیل استیرنها

الکیل استیرنها (اتیل، بویتل...)

وینیل مزیتیلن

P کلرواستیرن، P برمواستیرن

P - دی متیل آمینواستیرن

N و N دی متیل - P - وینیل بنزویل آمین

P - تری متیل سیلیل استیرن

P - تری متیل ژرمانیل استیرن

دی وینیل بنزنها

دو عاملی:

دی ایزو پرو پنیل بنزنها (الف)

پیرولیدون
E- کاپرو لاکام

سیلوکسانها

هگزامتیل سیکلوتری سیلوکسان (D₆)
اکتامتیل سیکلو تتراسیلوکسان (D₈)

فسفاتهای حلقوی

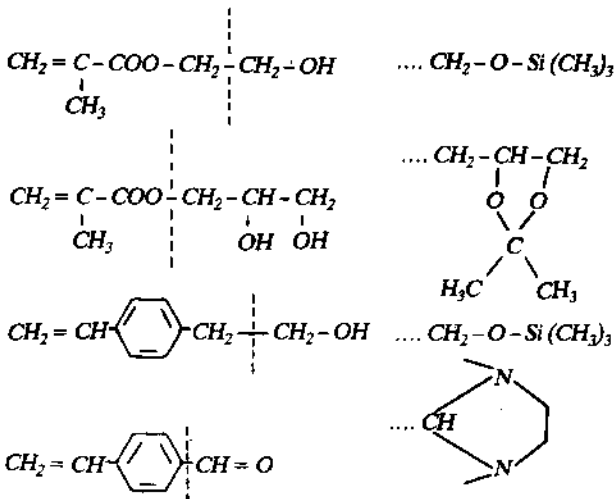
دی اکسافسفاتهای P - استخلافی

(ب) توسط پلیمریزاسیون آنیونی مونومرهای فعال شده
(ج) موضع فعال کربوکسیلات می باشد.

برای اینکه یک مونومر وینیلی بتواند پلیمر شدن آنیونی زنده انجام دهد باید یک استخلاف جاذب الکترون داشته باشد که باعث قطبی شدن (*polarization*) باند غیر اشباع شود. ولی این استخلاف نباید شامل هیدروژن اسیدی، یا گروههای الکترون خواه قوی باشد که باعث غیر فعال شدن یا واکنشهای جانبی می گردند. نمونههایی از چنین مونومرها عبارتند از: *p*- آمینواستیرن، استرهای اکریلی، کلروپرن، هیدروکسی اتیل متاکریلات (*HEMA*) فنیل استیلن و غیره.

در برخی موارد عوامل دهنده هیدروژن را می توان محافظت کرد، بدین معنی که هیدروکسی اتیل متاکریلات و گلیسیریل متاکریلات (16-17) می توانند به ترتیب به صورت سیلیل اتر یا استال، تحت پلیمر شدنهای آنیونی قرار گیرند. پس از پلیمر شدن عوامل *OH* با هیدرولیز اسید ضعیف بازیابی می شوند. به طریق مشابه، *p*- هیدروکسی اتیل استیرن پس از سیلیل دار شدن (*silylation*) و *p*- وینیل بنز آلدهید پس از اینکه گروه آلدهیدی آن توسط *N* و *N* دی متیل ایمیدازولیدین محافظت شد می توانند به روش آنیونی پلیمر شوند [18-19].

گروه حمایت کننده مونومر



سیستمهای زنده وجود برگشت پذیری میکرو نیز نشان می دهند (به عبارت دیگر واکنشهای انتشار / واانتشار)، ولی برای مقاصد عملی غلظت مونومر در تعادل معمولاً بسیار پائین است و درصد تبدیل کمی را

وینیل دی فنیل

وینیل تر فنیل

وینیل پیرن

پوتادیان

۳/۸ - سیکلو هگزادیان

پیریدین

فنیل پوتادیان

۲ (یا ۳) وینیل پیریدین

ایزوپروپیل پیریدین (الف)

ایزوپروپیل کینولین (الف)

دی آن های مزدوج

وینیل های آروماتیک

الف: میزان تبدیل به توسط تعادل بین انتشار *Propagation* و انعشار *Depropagation* محدود گشته که ناشی از درجه حرارت سقف پائین است.

آلکیل متاکریلاتها = آلکیها = متیل MMA

n بوتیل، ۱ - بوتیل BuMA

اکتیل

لاریل

اکتادسیل

فنیل

دی متیل آمینواتیل

اتیلن دی متاکریلات

پوتیلن دی متاکریلات

متاکریلونیتریل

دو عاملی

آکریلونیتریل و

آلکیل سیانوآکریلاتها

متیلن مالونیک استرها و ویتیلیدن دی سیانید

(مونومرهای بالا به ترتیب افزایش الکترون خواهی فهرست شده اند)

۲ - بوتیل وینیل کتون

متفرقه

وینیل فروتن

وینیل تری متیل سیلان

اترهای تاجی وینیل بنزیل (مثل وینیل بنزو 15C5)

۲ - مونومرهای هتروسیکلی

اکسیرانها و مشتقات استخلافی

پروپیلن اکسید

پوتیلن اکسید

فنیل اکسیران

تری اتانها و ترکیبات وابسته به آنها

پروپیلن سولفید

پوتیلن سولفید

لاکتونها

B - پروپیل لاکتون (ج)

E - کاپرو لاکتون

گلیکولید.

می توان بدست آورد.

بهر حال تعدادی مونومرهای دو استخلافی $1/1$ وجود دارند، مانند α متیل استیرین [20-21]، ایزوپرنیل نفتالن [22]، ایزوپروپیل پیریدین [23] و ایزوپروپیل کینولین [24] که در آنها تعادل و انتشار اوانتشار باعث کاهش بهره و پهن شدن توزیع وزن مولکولی می شود. در چنین مواردی لازم است که در دماهای پائین عمل کرد (هرچند در آن صورت واکنش کاملاً کند است.) و همچنین مواضع را در مرحله ای که تا برقراری تعادل فاصله زیادی دارد، غیرفعال کنیم.

آغاز گرها

بازده شروع کننده را باید همراه با مونومر شرکت کننده بررسی کرد. بدین معنی که هسته دوستی آغازگر باید متناسب با الکترون خواهی مونومر باشد چرا که شروع واکنش باید سریع و کمی باشد [7]. اگر آغازگر هسته دوستی خیلی کمی داشته باشد، شروع واکنش ممکن است کند (و یا ناکامل) باشد که باعث پهن شدن توزیع وزن مولکولی و احتمالاً عدم کنترل وزن مولکولی می شود. اگر هسته دوستی آغازگر خیلی زیاد باشد، واکنشهای جانبی می تواند انجام شود، مانند مورد متیل متاکریلات که کرینیل استری مورد حمله قرار می گیرد [25].

جدول ۲ فهرستی از آغازگرهای آنیونی را نشان می دهد. برای هر مونومر مناسبترین آغازگر باید انتخاب شود تا شروع سریع حاصل شود و از واکنشهای جانبی پرهیز گردد (جدول ۳).

شرایط مشابه از نظر بازده آغازگر باید زمانی در نظر گرفته شود که از انتهای کربانیونی زنده، یک زنجیر پلیمر برای شروع پلیمر شدن یک مونومر دوم استفاده می شود. در نتیجه برای سنتز یک کوپلیمر دسته ای، مونومرها باید به ترتیب افزایش الکترون خواهی همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است اضافه شوند. سیستمهای نادری هستند که در آنها هر دو مونومر الکترون خواهی قابل مقایسه ای نشان می دهند که در آن صورت شروع پلیمر شدن می تواند با هر یک از دو مونومر باشد. A با B واکنش و B با A واکنش دهد [28-29]. حتی در آن صورت نیز معمولاً واکنشهای افزایش صلیبی (Cross-Addition) با سرعت یکسان انجام نمی شود. در نتیجه می بینیم که سنتز کوپلیمرهای چندسته ای (multiblock) با افزایش یک در میان A و B عملاً غیر ممکن است.

یک نتیجه مهم دیگر محدودیتهایی که در زمینه افزایش صلیبی وجود دارد این است که پلیمر شدن آنیونی برای سنتز کوپلیمرهای اتفاقی (Random) مناسب نیستند. اگر مخلوطی از دو مونومر قادر به انجام پلیمر شدن آنیونی را با یک آغازگر واکنش دهیم مونومری که الکترون خواهی بیشتری دارد پلیمر می شود، در حالیکه مونومر دیگر تقریباً بدون تغییر باقی می ماند [30] به عبارت دیگر مشخصه عمومی کوپلیمر شدن دو تایی آنیونی این است که یکی از نسبتهای فعالیت شیمیایی بسیار بالاست در حالی که نسبت دیگری نزدیک به صفر است.

گاهی اوقات آغازگرهای دو عاملی مورد نیازند، بعنوان مثال برای سنتز کوپلیمر سه دسته ای، شبکه ها یا ماکرومولکولهای دو عاملی ها و α و ω لازم است. هر گاه امکان آن باشد که پلیمر شدن را در یک حلال قطبی انجام دهیم هیچ مشکل عمده ای وجود نخواهد داشت، چون آغازگرهای دو عاملی با محدوده وسیعی از هسته دوستی موجود هستند (جدول ۲). در حلالهای غیر قطبی، با وجود تلاشهای زیادی که صورت گرفته است [3] مشکل تهیه آغازگرهای دو عاملی مؤثر هنوز کاملاً برطرف نشده است.

جدول ۲ - آغازگرهای پلیمر شدن آنیونی

۱ - مؤثر در حلالهای قطبی

شروع توسط انتقال الکترون (همه دو عاملی)
سدیم نفتینید (نفتالن سدیم) و همده های Li یا K
سدیم بی فنیل
کیتلای فلزات قلیایی
شروع توسط افزایش به مونومر تک عاملی

کومیل پتاسیم (یا سدیم)

بنزیل پتاسیم (سدیم یا لیتیم)

۱ - فنیل ۱ - پتاسیم اتان

دی فنیل متیل پتاسیم (سدیم یا لیتیم)

فلوئورنیل لیتیم (یا سدیم)

بوتیل لیتیم (نرمال یا نوع دوم (sec))

۱ - ۱ - دی فنیل هگزیل لیتیم

[آلکو کسیدها]

[هیدروکسیدهای قلیایی]

[سیانیدهای قلیایی]

دو عاملی

α متیل استیرین «تترامر» (پتاسیم یا سدیم)

تترافنیل دی سدیم بوتان (پتاسیم یا لیتیم)

۲ - مؤثر در حلالهای غیرقطبی

تک عاملی

بوتیل لیتیم

فنیل لیتیم

دی فنیل متیل لیتیم

دو عاملی

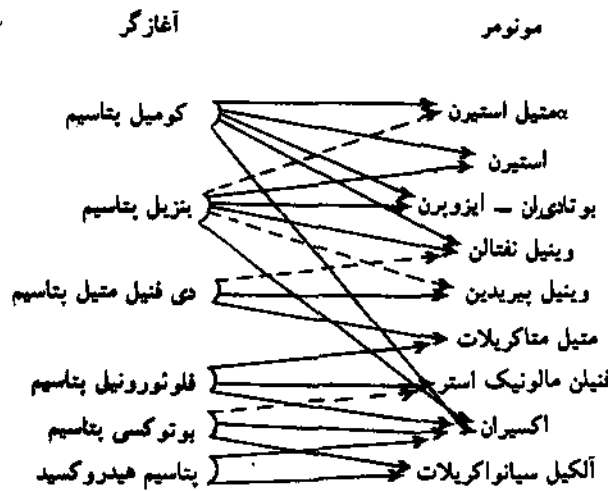
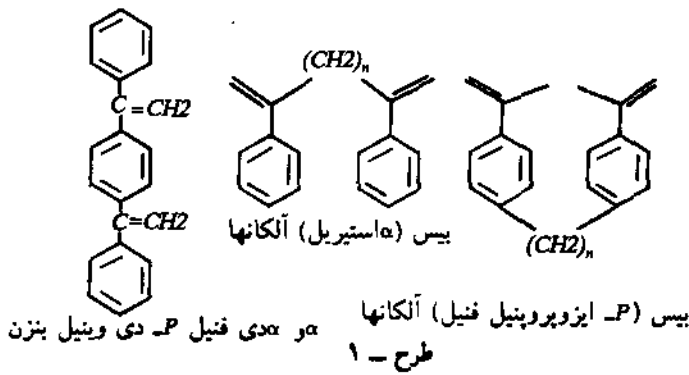
محصول دوافزایشی دی ایزوپروپیل بتزن بوتیل لیتیم

محصول دوافزایشی بیس (α - استیریل) فنیل بوتیل لیتیم

محصول دوافزایشی بیس (p - ایزوپروپیل فنیل) آلکان لیتیم

آغازگرهایی که در [] نشان داده شده اند فقط در مورد مونومرهائی که بشدت جاذب الکترون هستند مؤثر می باشند.

جدول ۳ - مثالهایی از سیستمهایی که در آنها هسته دوستی آغازگر با الکترون خواهی مونومر جور است.



→ شروع مناسب است (سریع و کمی، بدون واکنشهای جانبی)
 → - - - شروع ممکن است (لزوماً کمی نیست)
 بدون پیکان شروع غیر ممکن است.

حلالها و دما
 پلیمر شدنهای آنیونی را اصولاً می توان در هر حلال بی پروتون (به شرط آنکه حاوی عامل دوست نباشد) صرف نظر از قطبیت آن، انجام داد [62,37] ولی در عمل اگر قرار باشد که از واکنشهای جانبی پرهیز شود انتخاب حلال بسیار محدودتر است (جدول ۴). هگزا متیل فسفر آمید (HMPA) و دی متیل فرامید (DMF) حلالهایی هستند که خالص کردن آنها مشکل است و همراه با کرباینونهای با هسته دوستی بالا می توانند باعث واکنشهای تخریبی شوند. دی متیل سولفوکسید (DMSO) با مراکز فعال بازی پروتون از دست می دهد. بهترین حلالهای قطبی ترا هیدروفوران (THF) و دی متوکسی اتان (DME) هستند پلیمر شدنهای آنیونی با اثرهای تاجی نیز سازگارند و حجره مانندها (cryptands) نیز در برخی موارد به عنوان افزودنیهای فعال کننده بخصوص در حلالهای غیر قطبی برای پلیمر شدنهای با باز شدن حلقه مورد استفاده قرار می گیرد [38].

جدول ۴ - حلالهای مورد استفاده در پلیمر شدنهای آنیونی

متداولتر از همه:

- دی متوکسی اتان (DME)
- تترا هیدروفوران (THF)
- دی اکسان
- تترا هیدروپیران
- بنزن

تولون (که در برخی موارد به عنوان عامل انتقال عمل می کند)
 سیکلو هگزان
 هگزان (یا آلکانهای دیگر)

در موارد خاص

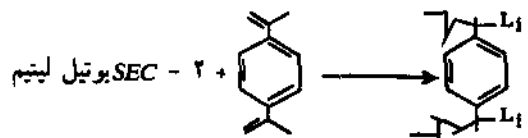
- دی متیل فرامید (DMF)
- هگزا متیل فسفرامید (HMPA)
- دی متیل سولفوکسید (DMSO)

مواد افزودنی (که در برخی موارد در حلالهای غیر قطبی به کار می روند)

- اثرهای تاجی مثلاً (۱۸C6 ۱۵C5)
- حجره مانندها مثلاً [221]

تجمع بین مواضع آلی فلز باعث انحلال ناپذیری (یا حتی عدم پایداری) بسیاری از آغازگرهای دو عاملی می شود. نتایج رضایت بخشی از افزایش دو جانبه بوتیل لیتیم نوع دوم (sec) و دی ایزوپروپیل بنزن (DIB) بدست آمده است [32-33]. این محصولات افزایشی در دماهایی تهیه می شوند که از انتشار جلوگیری شود (DIB در این مورد مانند همتیل استیرن عمل می کند). محصول افزایشی به صورت یک تعلیق خوب تشکیل می شود. این عمل زیان آور نیست چرا که بلافاصله پس از شروع، وقتی رشد زنجیر شروع شده است پلیمر شدن به صورت همگن به پیش می رود ولی در این محصولات اضافی مقدار کمی از الیگومرهای چند ظاملی وجود خواهد داشت [34-36] تلاشهایی در زمینه افزایش بوتیل لیتیم به آلکانهای بیس P- ایزوپروپیل نیز به مشکلاتی برخورد کرده است (طرح ۱)

آغازگر دو عاملی تشکیل شده از بوتیل لیتیم و مونومرهای با دو پیوند دو گانه



دی ایزوپروپیل بنزن

محصولات اضافی مشابهی را می توان با مواد زیر تشکیل داد.

در میان حلالهای غیر قطبی n -هگزان، سیکلو هگزان و بنزن بیش از همه مورد استفاده قرار می گیرند، زیرا این حلالها نسبت به مراکز فعال بی اثر هستند. مراکز آلی لیتیوم عموماً در حلالهای غیر قطبی مجتمع می شوند ولی بدلیل سرعت زیاد تجمع/تفکیک، این امر در وزن مولکولی و پلی مولکولاریته نمونهها تأثیر نمی گذارند. تولوئن در برخی موارد مورد استفاده قرار گرفته است ولی به ویژه در مورد مراکزی که بیش از همه هسته دوست هستند مانند مراکز پلی استیرین زنده ممکن است باعث واکنشهای انتقال شود و وقتی وزنه‌های مولکولی بالا مورد جستجو باشد کنترل وزن مولکولی غیر ممکن می شود در مرتبه $10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ است. سرعت پیشرفت در حلالهای قطبی نسبت به غیر قطبی بسیار بیشتر است. در مورد استیرین، برای مثال، ۹۹٪ تبدیل در ترا هیدرو فوران در 70°C طی چند دقیقه به دست می آید، در حالیکه در حلال غیر قطبی در 30°C ساعتها لازم است تا به بهره‌های مشابه برسیم.

هومو پلیمرهای سفارشی

در پلیمر شدنهای آنیونی انجام شده در حلالهای بی پروتون با یک آغازگر مناسب می توان وزن مولکولی را کنترل کرد (M_n توسط نسبت مولی مونومر به آغازگر مشخص می شود) و اندیسهای پلی مولکولاریته پائین داشت. زنجیرها خطی بوده و واحدهای مونومری به صورت سر-به-دم قرار دارند چنین پلیمرهایی معمولاً به عنوان نمونه‌های درجه بندی و برای بررسی روابط ساختار - خواص مورد مصرف قرار می گیرند. شناسائی توزیعهای وزن مولکولی باریک این هومو پلیمرها مشکلاتی بهمراه دارد. با افزایش M_n اندیس پلی مولکولاریته نظری (M_w/M_n) به واحد نزدیک می شود ولی اثبات آزمایشگاهی آن مشکل است. کروماتوگرافی روش ژل تراوایی (G.P.C) برای اثبات توزیع وزن مولکولی به کار رود، بدلیل پراکندگی محوری، اندیس پلی مولکولاریته محاسبه شده بیش از حد واقعی است. اگر M_w و M_n توسط روش پراکندگی نور و اسمومتری تعیین شوند، هر کدام با ۵٪ خطا نسبت M_w/M_n را نمی توان به دقت تعیین کرد.

سنتر هومو پلیمرهای سفارشی همیشه ساده نیست گاهی پیشرفت چنان سریع است که حتی در دماهای پائین باید معیارهایی برای شروع کمی و اختلاط مناسب برگزیده شوند (وینیل پریدین [40]، کاپرولاکتون [41]). همچنین مواردی وجود دارد که برای پرهیز از واکنشهای جانبی دماهای پائین مورد لزوم است [42-43] (الکیل متاکریلاتها). همان طور که قبلاً اشاره شد [20-24] تعادلهای انتشار اوا انتشار در چند مورد باید در نظر گرفته شود (ایزو پروپیل بنزن، ایزو پر وینیل پریدین و ایزو پر وینیل نفتالین) که لزوماً پلیمر شدن باید در یک دمای پائین، بسیار پائینتر از دمای «سقف» (ceiling) انجام شده و غیر فعال شدن باید در درصد تبدیل پائین انجام شود تا از پهن شدن توزیع وزن مولکولی جلوگیری گردد. برخی هومو پلیمرهای سفارشی می توانند به عنوان نقاط شروع

برای اصلاحهای شیمیائی جهت ایجاد نمونه‌های جدید به کار روند. پلی (هیدروکسی اتیل متاکریلات) و پلی (گلیسرین متاکریلات [16] همچنانکه قبلاً اشاره شد با هیدرولیز گروههای محافظ OH- که باعث ادامه پلیمر شدن آنیونی می شوند به دست می آیند. مثال دیگر هیدرولیز اسیدی پلی (پ-بوتیل - متاکریلات) است که واکنشی است که به سادگی تا کامل شدن ادامه می یابد و پلی (متاکریلیک اسید) با درجه مشخص از پلیمر شدن و توزیع وزن مولکولی باریک به دست می آید [44-45]

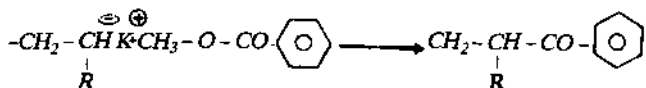
نظم فضایی

پلیمر شدن آنیونی زنده معمولاً باعث کنترل فضایی نمی شود و پلیمرها غیر منظم هستند. کنترل فضایی مستلزم جهت یابی مونومر وارد شونده نسبت به زوج یون در حال انتشار قبل از افزایش آن می باشد، در نتیجه حلال پوشی (solvation) زوجهای یونی یا تفکیک آنها به یونهای آزاد مانع کنترل فضایی می شود. در مقابل وقتی انتشار غیر همگن باشد (با تجمعها وجود داشته باشند) ممکن است تا حدی نظم فضایی ایجاد شود ولی تحت چنین شرایطی ممکن است عدم کنترل وزن مولکولی و پهن شدن وزن مولکولی حاصل شود. فقط در چند مورد خاص که در زیر ذکر می شود، پلیمر هم پلی مولکولاریته پائین و هم نظم فضایی بالا نشان می دهد: - پلیمر شدن استرهای متاکریلیک با آغازگرهای آلی فلزی لیتیوم انجام شده در تولوئن و در دمای پائین باعث مقداری کنترل فضایی (Stereocontrol) می شود [46-47].

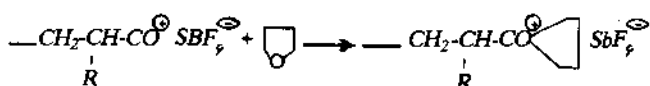
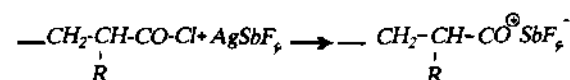
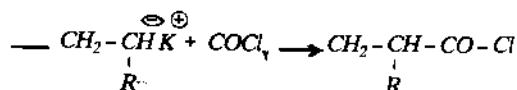
- دی اینها (بوتادی ان و ایزوپرن) می توانند پلیمرهایی با محتوای بالای [48-49] از واحدهای ۴/۱ ایجاد کنند، در صورتی که فرایند با بوتیل لیتیوم در حلالهای غیر قطبی شروع شود. مقادیر بسیار ناچیز از مواد افزودنی قطبی کنترل فضایی را کم می کند. پلیمر شدن آنیونی همراه با باز شدن حلقه، اکسیرانها یا تیورانها (thiranes) استخلافی شامل راسمیک شدن (racemization) نیست. در نتیجه بر اثر پلیمر شدن یک مونومر فعال نوری یک پلیمر تک آرایش (isotactic) به دست می آید. پلیمر شدن فضاگزین (stereoelective) مخلوط راسمیک توسط یک سیستم آغازگر شامل یک مرکز بی تقارن [50] بر امکان پذیر است، هر چند میزان فضاگزینی یا عبارتی نسبت سرعت انتشار برای دو انا تیومتر ۲ و ۳ معمولاً بسیار بالا نیست.

پلیمرهای w - عامل دار و ماکرو مونومرها

توجه به پلیمر شدنهای آنیونی تا حدی به دلیل فعالیت مراکز کربانیونی [47] زنده است که بدین ترتیب می توان به پلیمرهای با گروههای فعال در انتهای زنجیر دسترسی پیدا کرد. چنین نمونه‌هایی را به سختی می توان با روشهای دیگر به دست آورد. پلیمر شدن تراکمی نیز پلیمرهای w - عامل دار ایجاد می کند ولی در آنها نه کنترل دقیق وزن مولکولی وجود دارد و نه پلی مولکولاریته پائین. اخیراً کندی [51]

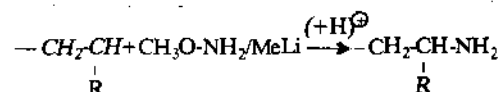


فسژن وقتی به میزان زیاد باشد تا از جفت شدن جلوگیری شود می تواند باعث ایجاد عوامل انتهایی اسید کلرید شود. اسید کلرید سپس می تواند با نقره هگزافلوروآنتیمونات واکنش دهد تا مواضع اکسوکربنیم *oxocarbenium* دهد. این یک «واکنش انتقال [60]» نوعی است که به طور کمی یک آغازگر کاتیونی از یک موضع زنده آنیونی به وجود می آید.



این نمک اکسوکاربنیم پلیمری، به سادگی پلیمر شدن کاتیونی با باز شدن حلقه اکسولان (THF) را برای تولید کوپلیمر دسته ای پلی استیرن-پلی THF شروع می کند. کنترل وزن مولکولی عملی بوده، پلی مولکولارزته باریک و ناهمگنی ترکیبی کم است [59]

آمین دار کردن پلی استیرن یا پلی ایزوپرن توسط یک واکنشگر دوتایی (متوکسی آمین / میتیل لیتیم) انجام می شود، ولی بهره ها کاملاً کمی نیست [67].



گروه های آلیل [56]، وینیل سیلان [62]، آسیل لاکتام [63]، فسفینک استر [64] و بسیاری از سایر عاملها به انتهای زنجیرها متصل شده اند. پلیمرهای متصل به رنگها یا گروه های فلئوئورسانس نیز [65] با بهره های خوبی تولید شده اند.

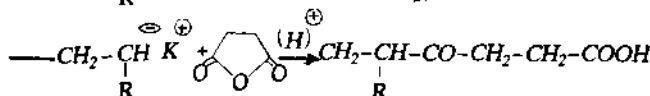
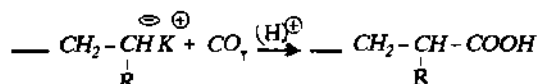
واکنش های گسترش زنجیر را می توان با واکنش پلیمرهای ω و α دی کربانیونی با واکنشگرهای دو عاملی مانند دی میتیل ترفالات، دی برمید P — زایلن [66] دی کلرو دی میتیل سیلان [67] و دیگر مواد مشابه [68] انجام داد. نمونه های حاصل پلی های تراکمی هستند که می توانند شامل دامنه نوسانات وسیعی در تعداد دسته های پلیمر باشند. با تخمین های اولیه دسته ها در اندازه مشابه اند. میزان گسترش زنجیر بستگی به استوکیومتری واکنش دارد. (که تنظیم دقیق استوکیومتری در واکنشهایی که شامل گونه های پلیمری همواره ساده نیست) کوپلیمرهای منظم جدید توسط فرایندهای گسترش زنجیر از الیگومرهای دی کربانیونی و ترکیبات الکترون دوست دو عاملی بدست آمده اند [68]

(kennedy) تکنیک انتقال شروع (*inifer*) را ابداع کرد که اساس آن انتقال انتخابی است تا پلیمرهای وینیلی بدست آمده از زوش کاتیونی با عوامل در انتهای زنجیر جفت شود. همچنین برخی پلیمر شدنهای کاتیونی با باز شدن حلقه [52] بدون پایان خود به خود نیز می تواند با غیرفعال کردن القایی پلیمرهای ω عامل دار بدهد. ولی پلیمر شدن آنیونی همچنان به عنوان فراگیرترین و پر مصرف ترین روش برای سنتز ماکرو مولکولهای ω عامل دار سفارشی باقی خواهد ماند. بهره عامل دار کردن باید بطور دقیق از طریق مقایسه وزن مولکولی متوسط عددی مؤثر M_n با مقدار محاسبه شده آن از محتوای عاملی نمونه بررسی شود. با این فرض که هر ماکرو مولکول یک عامل (دو عامل در صورتی که آغازگر دو عاملی مصرف شود) دارا می باشد، نمونه هایی با وزن مولکولی پایین ترجیح داده می شوند، زیرا در غیر این صورت تجزیه عاملی دقیق نخواهد بود (به علت رقیق شدن بیش از حد در داخل توده پلیمر؛ مترجم). در تمام نمونه های ذکر شده بهره های بالایی از عوامل به دست آمده است.

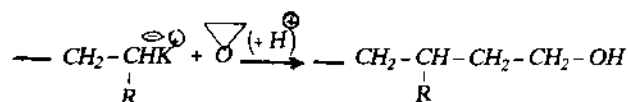
عامل دار کردن

مراکز کربانیونی با هسته دوستی بالا (مانند استیرن یا دی انها می توانند با تعدادی از الکترون دوستها واکنش دهند مانند:

— کرین دیوکسید [53-55]: اگر از CO_2 اضافی و حلالهای قطبی استفاده شود کریوکسیل دار کردن کمی و به دور از واکنشهای جانبی انجام می شود. در حلالهای غیر قطبی پدیده تجمع به نفع تشکیل کتون است [55]. روش دیگر برای حصول پلیمرهای ω — کریوکسیلی این است که مراکز زنده را با یک انیدرید حلقوی واکنش دهیم [56].



— اکسیران [57]: اگر شرایط به گونه ای انتخاب شود که از انتشار جلوگیری شود (دمای پایین، Li^+ یا Na^+ در این مورد یونهای مخالف بهتری از K^+ هستند) یک واحد اکسیران مستقل اضافه شده و پس از پروتون دار کردن پلیمری حاصل می شود که در انتهای زنجیر یک عامل الکی دارد.



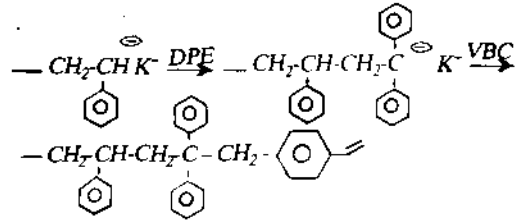
— استرها: اسید کلریدها، نیتریلها [56] با مواضع کربانیونی واکنش می دهند، در صورتی که هسته دوستی آنها به قدر کافی بالا باشد، تا عوامل کتونی انتهایی به دست آید. اگر از واکنشگر اضافی استفاده شود از حمله بیشتر مواضع کربانیونی به کتون جلوگیری می شود.

اخيراً معلوم شده است که روشهای ایجاد گروههای عاملی آنیونی را می توان برای سنتز ماکرومومرها به کار برد. ماکرومومرها یا مومومرهای ماکرومولکولی آن دسته از پلیمرهای خطی هستند که در انتهای زنجیر به یک پیوند غیر اشباع قسابل پلیمر شدن، معمولاً استیرین یا متاکریلیک استر [69-71] متصل اند. این گونه ها به نوبه خود دسترسی آسان به کوپلیمرهای پیوندی توسط کوپلیمر شدن رادیکالی با مومومرهای اکریلی یا وینیلی میسر می کنند.

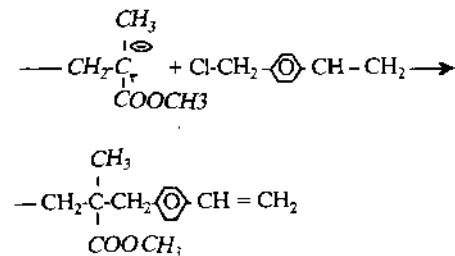
ماکرومومرها معمولاً وزنهائی مولکولی کم تا ۲۰۰۰۰ دارند که کنترل دقیق بهره ایجاد گروههای عاملی را ممکن می کنند. تعیین دقیق مشخصات نمونه و کنترل پلی مولکولاریته برای تعیین بازده سنتز لازم است.

تهیه ماکرومومرها معمولاً توسط غیر فعال کردن مواضع زنده با یک الکترون دوست غیر اشباع انجام می شود در اینجا نیز مشکل ایجاد گروههای عاملی به طور کمی و پرهیز از واکنشهای جانبی است. در اینجا درباره چند مثال توضیح داده میشود:

ماکرومومرهای پلی استیرین می توانند به وسیله واکنشهای پلی استیرین زنده با اکسیران ۱ یا ۱ - دی فنیل اتیلن (DPE)، برای کاهش هسته دوستی مراکز آنیونی، و سپس اتصال متاکریلویل کلرید یا P - وینیل بنزیل کلرید (VBC) به انتهای زنجیر [69, 72, 73] تهیه شوند. روش اخیر را می توان در مورد تعدادی از پلیمرهای زنده دیگر چون پلی وینیل پیریدین [76] پلی دیانها [69]، پلی وینیل نفتالن و غیره نیز بکار برد.

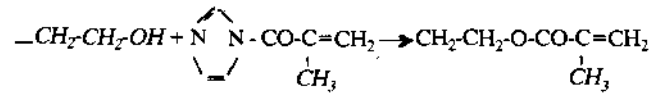


ماکرومومرهای پلی (آلکیل متاکریلات) توسط واکنش پلیمر زنده با VBC حاصل می شود. معلوم شده است که این روش به دور از هرگونه واکنشهای جانبی و کمی است، که این امر برخلاف هسته دوستی مراکز کربانیونی شرکت کننده است [72, 75]



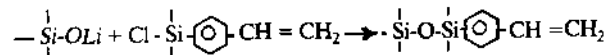
ماکرومومرهای پلی (اتیلن اکسید) [72, 76] نیز به روش مشابه ساخته می شوند، زیرا گروه انتهایی آلکوکسید به قدر کافی نسبت به

بنزلیک هالیدها واکنش پذیر است. با متاکریلویل کلرید (methacryloyl chloride) واکنشهای جانبی به وجود می آید. بهتر است که ابتدا PEO را پروتوندار کنیم و سپس آن را با متاکریلویل کلرید در حضور تری اتیلن آمین واکنش دهیم. همچنین می توان ω - هیدروکسی پلی (اتیلن اکسید) را با متاکریلویل ایسیدازول یا با متاکریلیک اسید در حضور دیسیکلو هگزیل کربودی ایسید (DCCI) واکنش داد [77]

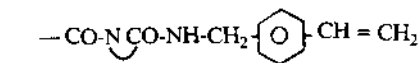
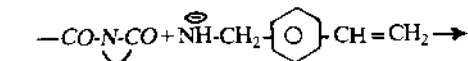


شرایط مشابهی در مورد پلی کاپرولاکتون با مواضع آلکوکسید زنده وجود دارد. باید دقت زیادی بعمل آورد [backbiting/reshuffling] [87] به حداقل کاهش یابد. این امر مستلزم شروع در دمای پائین و غیر فعال کردن پروتون القایی در درصد تبدیلهای حدود ۳۰٪ است مورد پلی (β - پروپیولاکتون) کاملاً متفاوت است چرا که مواضع فعال کربوکسیلاتها بوده و ایجاد عوامل توسط روش ذکر شده امکان پذیر نیست.

پلی (دی متیل سیلوکسان) که توسط پلیمر شدن آنیونی همراه با باز شدن حلقه هگزامتیل سیلوکسان (D₆) به دست می آید را نیز می توان دارای گروههای انتهایی وینیل بنزیل پرومید یا الکترون دوستهای دیگر مانند پارا (کلرودی متیل سیلیل) استیرین کرد [80].



ماکرومومرهای پلی آمید را می توان توسط واکنش عامل آسیل لاکتام انتهایی با یک هسته دوست غیر اشباع مانند آنسیون مشتق از پاراوینیل بنزیل آمین تهیه کرد [81] هسته دوستی این آنیون بیش از آنیون لاکتام است و واکنش مستقیم است.



در برخی موارد ماکرومومرها را می توان بوسیله یک آغازگر آنیونی [72, 83] به دست آورد ولی باید اطمینان حاصل کرد که غیر اشباع بودن باعث واکنشهای جانبی نشود. این شرایط معمولاً زمانی برقرار است که پلیمر شدن شامل مراکز اکسانونی، برای مثال اکسیران (یا حتی کاپرولاکتون) باشد. پتاسیم آلکوکسید پاراوینیل بنزیل الکل یک آغازگر نمونه است که باید در محیط واکنش تهیه شود تا از حضور الکل اضافی که به عنوان عامل انتقال عمل کند، جلوگیری شود.

حلقه‌ها تا نزدیک بهره کمی استفاده کرد. این امر مقایسهٔ ماکرومولکول‌های حلقه‌ای را با هم‌رده‌های خطی دارای درجه پلیمر شدن مشابه (یعنی پلیمر اولیه پس از غیر فعال شدن پروتونی)، که هر دو توزیع وزن مولکولی باریکی دارند، امکان‌پذیر می‌سازد.

حلقه‌ای شدن انتها به انتهای آنیونی [67,86] در چندین آزمایشگاه انجام شده است، گستره بهره‌های حلقه‌ای شدن از ۲۰ تا ۶۰٪ و وزنهای مولکولی به دست آمده تا ۳۰۰.۰۰۰ می‌باشد. بالاتر از این حد، جداسازی بین پلیمر تراکمی و حلقه‌ها فوق‌العاده مشکل می‌شود. حضور مقداری آلودگی خطی در پلیمر حلقه‌ای را نباید فراموش کرد.

تا به امروز حلقه‌های پلی‌استیرین تنها نمونه‌هایی هستند که به طریق آنیونی تهیه شده‌اند تا مورد مطالعه نظام‌دار قرار گیرند.

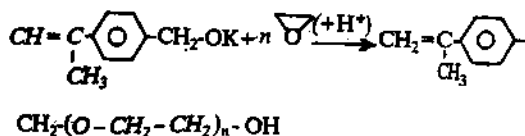
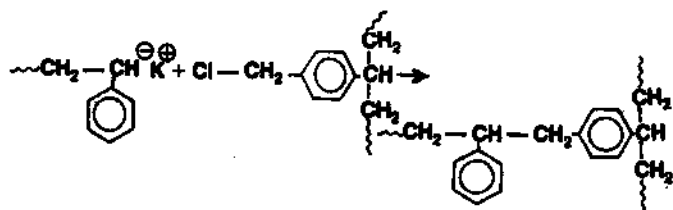
پلیمرهای شاخه‌ای سفارشی

دو نوع پلیمر شاخه‌ای کاملاً مشخص به طریق آنیونی یافتنی هستند که عبارت‌اند از پلیمرهای ستاره‌ای و شانه‌ای [87,88]. از چنین ماکرومولکول‌هایی به منظور بررسی اثر شاخه‌ای شدن روی خواص، چه در محلول و چه در توده، استفاده شود. ماکرومولکول‌های ستاره‌ای شامل تعداد مشخصی زنجیرهای مشابه می‌باشند که در یک انتها به یک گره مرکزی متصل شده‌اند. اندازه گره مرکزی باید در مقایسه با ابعاد کلی مولکولی کوچک باشد. پلیمرهای شانه‌ای از یک زنجیر اصلی خطی با طول مشخص تشکیل شده‌اند و به این زنجیر اصلی تعداد معینی شاخه با اندازه‌های کاملاً مشخص، که به صورت اتفاقی پراکنده شده‌اند، متصل است. آنها مشابه با کاپلیمرهای پیوندی هستند با این تفاوت که به‌جز اینکه زنجیر اصلی و شاخه‌ها ماهیت شیمیایی مشابهی دارند و نسبت به هم دافعه نشان نمی‌دهند.

پلیمرهای شانه‌ای

روشهای پیوندزنی آنیونی (پایین را ببینید) را می‌توان برای سنتز پلیمرهای شانه‌ای به کار برد. به عنوان مثال یک زنجیر اصلی پلی‌استیرین در شرایط متوسط به‌طور ناکامل کسرومیتیل‌دار شده و به عنوان یک غیرفعال‌کننده الکترون دوست برای یک پلی‌استیرین زنده مورد استفاده قرار گرفته است [89]. در این فرایند «پیوندزنی بر روی» (grafting onto) که به دقت شناسایی شده است شاخه‌ها به‌طور نامنظم در طول زنجیر اصلی توزیع می‌گردند [90].

سنتز پلیمرهای شانه‌ای با شاخه‌ای شدن منظم (در برابر شاخه‌ای شدن نامنظم) به روش زیر انجام شده است [91].



اگرچه این آغازگر مجتمع می‌شود ولی شروع ناهمگن مضر نیست، به شرط آنکه زنجیرهای در حال انتشار به محض اینکه به یک طول معین می‌رسند، به صورت پراکنده در آیند.

پلیمر شدن ماکرومولرها

پلیمر شدن رادیکالی آزاد ماکرومولرها تنها درجات پائینی از پلیمر شدن را حاصل می‌کند. این امر به دلیل طول عمر کوتاه رادیکالهای شرکت‌کننده و غلظت مولی کم پیوندهای غیراشباع موجود در محیط است.

طول عمر زیاد مراکز واکنش‌دهنده در پلیمر شدنهای زنده آنیونی امکانات سنتزی جدیدی را فراهم می‌آورد، در صورتی که ماکرومولرهای یک پیوند غیراشباع ویژه متصل باشند. در واقع برخی ماکرومولرها را می‌توان به روش آنیونی هوموپلیمر کرد [83, 84]. پلی‌ماکرومولرهای حاصل به میزان زیادی شاخه‌دار است به طوری که هر واحد از زنجیر اصلی یک پیوند حمل می‌کند. این مولکولها در مقایسه با هم ردیفهای خطی با وزن مولکولی مشابه از جرم مخصوص جزه (Segment) بسیار بالا و حجم هیدرودینامیکی پائینی برخوردارند [84].

در هر حال کاربرد اصلی ماکرومولرها دسترسی آسان به کاپلیمرهای پیوندی متوسط کاپلیمر شدن رادیکالی یک کومونومر وینیلی یا آکریلی است [60, 70, 71, 84, 85].

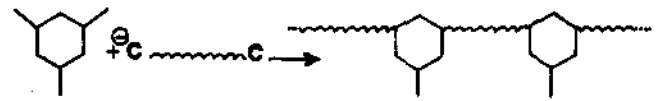
این فرایند «شاخه‌ای شدن یا پیوندی شدن» کنترل طول پیوند را ممکن ساخته و توزیع پیوند نامنظم و اتفاقی را به همراه می‌آورد.

ماکرومولکول‌های حلقه‌ای

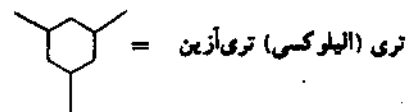
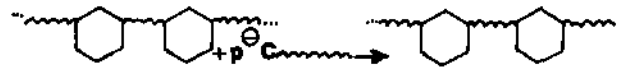
قبلاً توضیح داده شد که گسترش زنجیر زمانی انجام می‌شود که یک پلیمر زنده دو عاملی با یک الکترون دوست دو عاملی واکنش می‌دهد مانند دی‌برومو پارازیلن یا دی‌کلرو دی‌متیل سیلان. اگر این واکنش در غلظت کم انجام شود انتظار می‌رود که حلقه‌ای شدن انتها به انتها با گسترش زنجیر رقابت کند. این حلقه‌ای شدن شامل دو مرکز کربانیونی از یک ماکرومولکول زنده بوده و گسترش زنجیر یک فرایند جفت شدن بین مولکولی است. مقدار مولکول‌های حلقه‌ای تشکیل شده بستگی به غلظت مورد استفاده، وزن مولکولی پلیمر اولیه و کیفیت ترمودینامیکی حلال مورد استفاده دارد. محصول واکنش خام هم شامل حلقه‌ها و هم پلیمر تراکمی حاصل از جفت شدن بین مولکولی است. به دلیل اختلاف زیاد اوزان مولکولی دو گونه می‌توان از روشهای جزه به جزه کردن برای جداسازی

یک زنجیر پلی استیرین اولیه خطی، که در هر دو انتهایش مراکز کربانیونی وجود دارند، ابتدا با ۱ و ۱-دی فنیل اتیلن (برای کاهش هسته دوستی مراکز) واکنش داده و سپس با مقدار محاسبه شده‌ای از تری آللوکسی تری آزین واکنش می‌دهد تا زنجیر گسترش پیدا کند. هر باقیمانده تری آزین هنوز یک عامل آللوکسی دارد که می‌تواند در یک مرحله دیگر برای پیوندزنی پلی استیرین مونو کربانیونی زنده به کار رود.

اولین مرحله: پلیمر شدن تراکمی



مرحله دوم: پیوندزنی بر روی



زنجیر اولیه دی کربانیونی $\ominus C \sim \sim \sim \oplus C$

زنجیر اولیه مونو کربانیونی $\ominus C \sim \sim \sim$ طرح - ۲

وقتی تمام مراکز باقیمانده واکنش دادند پلی استیرین با پیوندهای دارای طول معین که در فواصل نسبتاً ثابت از یکدیگر قرار دارند حاصل می‌شود. در شرایطی که زنجیر اصلی توسط پلیمر شدن تراکمی گسترش می‌یابد در صورت نیاز به نمونه‌های با پلی مولکولاریته پایین، جزء به جزء کردن ضرورت پیدا می‌کند. توزیع منظم یا اتفاقی پیوندها اثر چندانی بر رفتار کوپلیمر پیوندی ندارد [91].

پلیمرهای ستاره‌ای

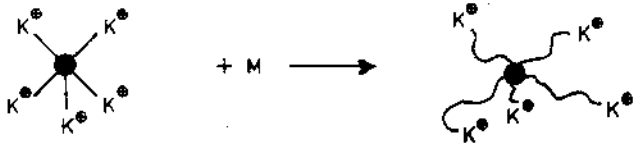
سنتز پلیمرهای ستاره‌ای سفارشی را می‌توان به چندراه انجام داد که عبارت‌اند از: به کارگیری آغازگرهای آلی - فلزی چند عاملی، واکنش دادن پلیمرهای زنده اولیه با واکنشگر چند عاملی برای ساختن هسته مرکزی، یا توسط کوپلیمر شدن دسته‌ای به به کار بردن مونومری با دو پیوند اشباع نشده (طرح - ۳)

۱) اولین روش نسبتاً ناموفق بود، زیرا بیشتر ترکیبات آلی فلزی چند عاملی نامحلول می‌باشند. گذشته از این راهی برای کنترل بازده آغازگر و اثبات اینکه شاخه‌های تشکیل شده از نظر اندازه مشابه یکدیگرند، وجود ندارد. این روش توسط بورشارد Burchard و ایشوی Eschwey [92] برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای با جرم مولکولی بسیار بالا به کار برده شد. گونه آغازگر، پلی دی وینیل بسزن پراکنده شده در سیکلو هگزان است. پژوهشهای جدیدی در جهت سنتز پلیمرهای ستاره‌ای حاصل عواملی در

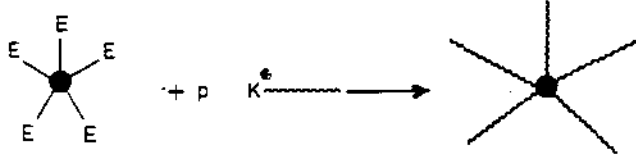
دو انتهای زنجیر آزاد در دست انجام است [93].

۲) دومین روش، مؤثرترین راه برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای کاملاً مشخص است. این روش متضمن تهیه پلیمرهای مونو کربانیونی اولیه است که می‌توان آنها را به موارد دقیق شناسایی کرد. در مرحله دوم این پلیمر با یک ترکیب چند عاملی الکترون دوست (که در طرح - ۴ نشان داده شده‌اند) در نسبتهای استوکیومتری و شرایطی که از واکنشهای جانبی اجتناب شود واکنش می‌دهد [94-96].

۱ - توسط آغازگر آلی - فلزی چند عاملی

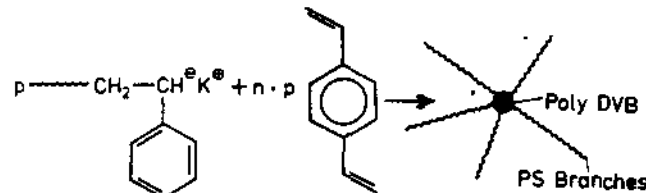


۲ - توسط یک ماده غیرفعال کننده چند عاملی



E = عامل الکترون دوست

۳ - توسط کوپلیمر زاسیون دسته‌ای آنیونیک دو مونومر، که دومین مونومر دارای دو پیوند غیر اشباع است.



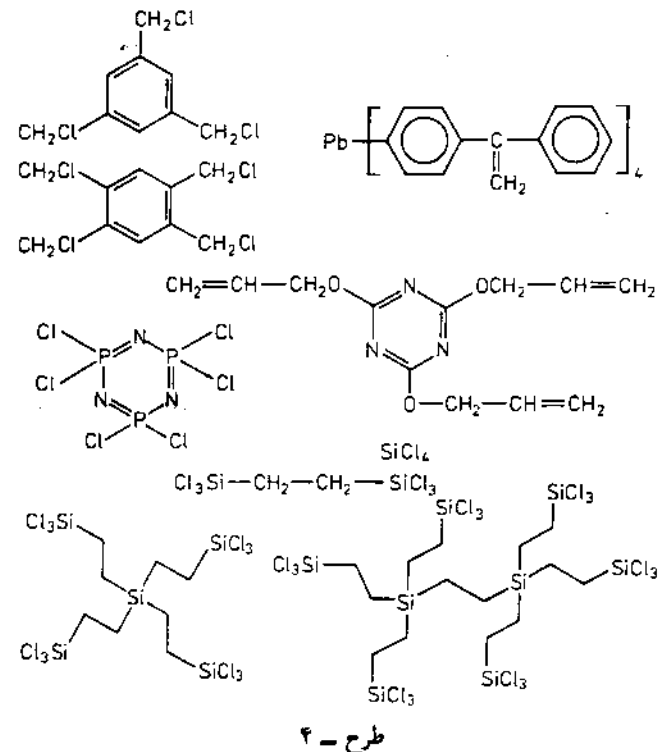
طرح - ۳

اندازه‌گیری وزن مولکولی دقیق برای تعیین کمی بودن واکنش ضروری است. این روش کاملاً مطلوب است و برای تهیه مولکولهای ستاره‌ای با حداکثر ۱۸ شاخه به کار برده شده است [96]. به هر حال در این قبیل موارد پلی مولکولاریته عملاً غیر قابل تشخیص است، زیرا حجم هیدرودینامیک این قبیل نمونه‌های ستاره‌ای از تعداد شاخه‌ها مستقل می‌باشد [97].

۳) سومین راه ساختن پلیمرهای ستاره‌ای به کارگیری پلیمرهای زنده اولیه به عنوان آغازگر برای پلیمر کردن مقادیر کمی از مونومرهای دی وینیلی (دی وینیل بنزن، اتیلن دی متاکریلات و غیره) است. در اثر پلیمر شدن، هسته‌های کوچکی از پلیمرهای شبکه‌ای محکم تشکیل می‌گردد. هر یک از این هسته‌ها به P زنجیر پلیمر اولیه، که در شروع تشکیل آنها شرکت داشته‌اند، متصل می‌باشد [98-100]. تحت این شرایط تعداد P به

مقدار ترکیب دی وینیل اضافه شده و غلظت کلی محیط بستگی دارد. هسته‌های زنده کوچک توسط شاخه‌های حلال پوشیده اطراف آنها محافظت می‌شوند و ژل شدن (شامل «ترکیب و امتزاج» مولکولهای منفرد) پیش نمی‌آید، حتی اگر مقادیر زیادی DVB اضافه شود. محافظت هسته مرکزی توسط شاخه‌های اطراف آن کاملاً مؤثر است (پلیمرهای «جوجه تینی»).

تعداد شاخه‌های مولکولی ستاره‌ای که به این ترتیب ساخته می‌شوند را نمی‌توان به دقت پیش‌بینی کرد. اندازه‌گیری وزن مولکولی دقیق برای تعیین تعداد متوسط شاخه‌ها (معمولاً بین ۴ تا ۱۵) ضروری می‌باشد. برخی از مواد غیرفعال کننده الکترون دوست چند عاملی برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای پلی مولکولاریته این محصولات تقریباً به طور انحصاری ناشی از تغییرات در تعداد شاخه‌هاست [101]. مقادیر ناچیز GPC پیکهای باریک تیزی نشان می‌دهد زیرا حجم هیدرودینامیک مستقل از تعداد شاخه‌ها، P است مشروط بر آنکه P بیشتر از ۵ باشد، تنه‌راه ارزیابی پلی مولکولاریته اندازه‌گیری جداگانه M_n و M_w می‌باشد.



شامل تعداد مشخصی از زنجیرهای کشسان با اندازه کنترل شده از همه مناسبتر است [110-105]. پلیمر شدن آنیونی با استفاده از یک آغازگر دو عاملی، زنجیرهای اولیه مناسبی را ایجاد می‌کند که وزن مولکولی دلخواه دارند و بهر دو انتهایشان مراکز زنده متصل است. آن گاه ایجاد پیوندهای عرضی با یکی از دو روش پیش گفته اخیر برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای امکان‌پذیر می‌شود. بدین ترتیب که می‌توان برای پلیمر کردن مقدار اندکی از یک مونومر دی وینیلی، یا یک غیرفعال کننده الکترون دوست چند عاملی به مقدار استوکیومتری اضافه کرد یا از یک پلیمر اولیه دی کربانیونی زنده به عنوان آغازگر استفاده نمود [105, 106]. مجدداً هر کدام از این نقاط شاخه‌ای (هسته‌ها) تشکیل شده به انتهای P زنجیر که در ایجاد پلیمر شدن آن شرکت کرده‌اند، متصل خواهد شد. یک شکل آزمایشگاهی از سرعت‌های بالای پلیمر شدن آنیونی ناشی می‌شود. به همین جهت هم زدن مؤثر و دمای پایین لازم است تا «عامل اتصال عرضی» قبل از زله شدن به طور همگن در محیط واکنش توزیع شود. شبکه‌های با نقاط شاخه‌ای نشاندار شده نیز توسط روشهای آنیونی سنتز شده‌اند. پیوندهای عرضی شامل واحدهای فروسین (Ferrocene) [107] یا سرب می‌باشند که به ترتیب از وینیل فروسین یا تراکس [۴ (۱) - فنیل وینیل] فنیل [پلومبان ایجاد شده‌اند [94].

شبکه‌های ایجاد شده توسط فرایندهای اتصال انتهایی آنیونی لزوماً خالی از عیب نیستند [106]. همواره یک مقدار زنجیرهای آویزان وجود دارد که در کشسانی شبکه شرکت ندارند، و همچنین از تشکیل حلقه‌ها و اتصالات دوگانه نیز نمی‌توان جلوگیری کرد. احتمال ایجاد چنین معایبی با افزایش غلظت محیط واکنش، کاهش می‌یابد. در مقابل وقتی غلظت بسیار بالا باشد در شبکه ممکن است درهم آمیختگیهای محبوس نیز به وجود آید که به عنوان پیوندهای عرضی اضافی عمل می‌کنند. نکته دیگر اینکه در اثر واکنش، زنجیرهای ماده اولیه خطی (که به طور مستقل شناسایی می‌شوند) به صورت زنجیرهای شبکه‌ای کشسان در می‌آیند، ولی تعداد آنها ممکن است به دلیل نقصها و عیبهای موجود کمتر از تعداد قابل انتظار باشد.

سنتز کوپلیمر دسته‌ای

سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای کاملاً مشخص با وزن مولکولی کنترل شده، که ناهمگن ترکیبی پایین و توزیع وزن مولکولی باریک دارند، توسط روشهای پلیمر شدن آنیونی موفقیت بزرگی به حساب می‌آید [6, 7, 14, 111, 112, 113]. در مورد دسته‌های با ماهیت شیمیایی مختلف معمولاً جدایی میکروفازی انجام می‌گیرد و در نتیجه فازهای مزومورفی (mesomorphic) به وجود می‌آید. در نتیجه کوپلیمرهای دسته‌ای خواص بی نظیری را نشان می‌دهند که باعث کاربردها (برای الاستومرهای گرماترم) و مطالعات بشماری شده است.

چندین روش برای سنتز آنها بررسی شده‌اند که عبارت‌اند از

مولکولهای ستاره‌ای شامل شاخه‌های تشکیل شده از دو دسته (کو پلیمر) نیز با این روش تهیه شده‌اند [102, 103]. اخیراً نشان داده شده است که این قبیل کوپلیمرهای ستاره - دسته‌ای، به دلیل جدایی ناشی از عدم سازگاری بین دسته‌های غیر مشابه شیمیایی، ساختارهای بسیار جالب معروف به الماس مضاعف در توده نشان می‌دهند.

شبکه‌های مُدل

روشهای اتصال انتهایی (end-linking) برای سنتز شبکه‌های

AB, BAB	۱	استیرن	α - متیل استیرن
AB, BAB	۱	متیل متاکریلات	α - متیل استیرن
AB, BAB	۱	اکسیرن	α - متیل استیرن
AB	۱	استیرن	هی متیل استیرن
AB, BAB	۱	استیرنهای استخلاف شده	استیرن
AB, BAB	۱	تری متیل سیلیل استیرن	استیرن
AB	۱	پاراکلرواستیرن	استیرن
AB, BAB, ABA	۲ یا ۱	ایزوپرن	استیرن (الف)
AB, BAB, ABA	۲ یا ۱	پوتالی ان	استیرن (الف)
AB	۱	فنیل پوتالی ان	استیرن
AB, BAB	۱	دینیل پیریدین	استیرن
AB, BAB	۱	آکریل متاکریلات	استیرن
AB, BAB	۲ یا ۱	تی پان	استیرن
AB, BAB, ABA	۲ یا ۱	اکسیرن	استیرن
AB, BAB	۱	کایرولاکتون	استیرن
AB, ABA, (AB) _n	۲ یا ۱	هی متیل سیلوکسان (D)	استیرن (ب)
AB, BAB	۳	پیرولیدین	استیرن
AB, BAB	۳	کاپرولاکتام	استیرن
AB, BAB, (AB) _n	۳ یا ۲	اکسیرن (THP)	استیرن
AB, ABA, BAB	۱	پوتالی ان	اوزوپرن
AB, BAB	۱	دینیل پیریدین	ایزوپرن
AB, BAB	۱	آکریل متاکریلات	پایزوپرن
AB, BAB	۱	اکسیرن	ایزوپرن
AB, BAB	۲ یا ۱	دینیل نفتالین	پوتالی ان
AB, ABA, BAB	۲ یا ۱	پوتالی ان	دینیل نفتالین (ج)
AB, BAB	۱	متیل متاکریلات	دینیل نفتالین
AB, BAB	۱	اکسیرن	دینیل پیریدین
AB, BAB, ABA	۱	آکریل متاکریلات	متیل متاکریلات
AB, BAB	۱	اکسیرن	متیل متاکریلات
AB	۲ یا ۱	کایرولاکتون	اکسیرن
AB	۳	کاپرولاکتام	اکسیرن

(الف): یا متیل استیرنها (α یا P)

(ب): یا α متیل استیرن یا وینیل مزیتیلن

(ج): یا ایزوپروپیل نفتالین

(ب) - با واکنش دادن یک کوپلیمر دو دسته‌ای زنده (به دست آمده از روش پیش گفته) با یک ماده جفت کننده دو عاملی مانند فسژن، یا دی کلرودی متیل سیلان در مقادیر استوکیومتری [119, 120]. این روش وقتی ترجیح داده می‌شود که دسته مرکزی را نتوانیم ابتدا بسازیم. مقداری کوپلیمر دو دسته‌ای ممکن است در نمونه‌ها باقی بمانند. بهره‌های جفت شدن بالا به دست آمده است.

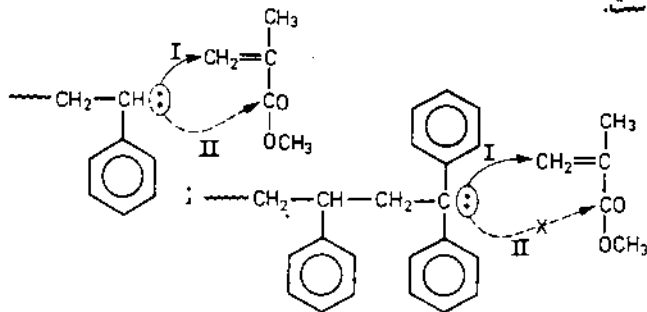
واکنشهای شامل پلیمرهای ω - عامل‌دار

پلیمر شدنهای آنیونی برای سنتز پلیمرهای با عاملهای فعال در انتهای زنجیر ایده‌آل می‌باشد. کوپلیمرهای دسته‌ای می‌توانند نتیجه واکنش بین گروههای مناسب از دو پلیمر عامل‌دار اولیه مختلف باشند. در

افزایش پی در پی مونومرها به یک محلول آغازگر، واکنش بین پلیمرهای ω - عامل دار. اخیراً روشهای «انتقال و تبدیل مراکز» نیز مورد استفاده قرار گرفته‌اند. هر کدام از این روشها معایب و مزایایی را در بردارند.

افزایش پی در پی مونومرها:

افزایش پی در پی مونومرها بدیهیترین روش است [6, 7, 26, 27].
 [114]. وقتی اولین مونومر پلیمر شد، نمونه زنده حاصل به‌عنوان یک آغازگر پلیمری برای پلیمر شدن مونومر دوم به کار می‌رود. مونومرها باید به ترتیب افزایش الکترون خواهی اضافه شوند تا شروع سریع و مؤثری داشته باشیم [26, 114]. این شرط تا حدی محدود کننده است و تعداد سیستمهای مونومری که بدین ترتیب بتوان از آنها استفاده کرد، کم است (جدول ۵). به علاوه وقتی مونومر دوم یک عامل الکترون دوست داشته باشد (برای مثال استر) که بتواند منجر به واکنشهای جانبی شود، لازم است که ابتدا هسته دوستی مرکز زنده را پایین آورد. این کار توسط افزایش واسطه ۱، ۱ - دی فنیل اتیلن به‌بترین نحو انجام می‌شود [25].
 آنیونهای دی فنیل متیل پایدار شده در واکنشهای جانبی با عوامل استری شرکت نمی‌کنند، در حالی که شروع عمل پلیمر شدن هنوز کمی و سریع است.

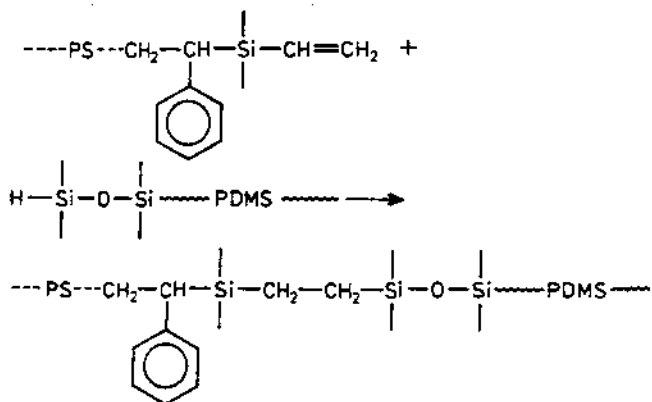


پلی مولکولاریته دسته‌ها نسبتاً باریک است، در صورتی که شرایط بالا تحقق پیدا کند. در نتیجه تغییرات در ترکیب درون یک نمونه کم است [115]. آزمایشهای شناسایی دقیق نشان دادند که کنترل وزن مولکولی و پلی مولکولاریته دستیافتنی است [85, 116]. این روش برای سنتز کوپلیمرهای سه دسته‌ای ABC نیز به کار رفته است [117].

کوپلیمرهای سه دسته‌ای ABA (همچنین کوپلیمرهای چند دسته‌ای) را با افزایش پی در پی مونومر A، مونومر B و مجدداً مونومر A نمی‌توان ساخت. بجز چند مورد که الکترون خواهی هر دو مونومر تقریباً مشابه می‌باشد [27, 28, 118]. ولی دو روش برای رفع این مشکل وجود دارد که عبارتند از:

(الف). با استفاده از یک آغازگر دو عاملی. دسته B مرکزی ابتدا ساخته می‌شود. سپس مونومر A اضافه می‌گردد تا دسته‌های خارجی را بسازند. که از مزایای روش فوق است ولی محدودیت آن این است که الکترون خواهی A باید بیش از B باشد. این روش معمولاً برای سیستمهای استیرن - متیل متاکریلات [25]. استیرن - اکسیرن [13] و بسیاری دیگر به کار می‌رود [113].

واکنش در سطح مشترک انجام می‌شود ولی نسبتاً سریع است.



روش دیگر برای تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای شامل دسته‌های PDMS است [124, 125] که در انتهای زنجیرهای مزبور عوامل اپوکسید متصل کرده و این عوامل را با یک پلیمر وینیلی یا دی‌انی حاوی عوامل انتهایی COOH - واکنش می‌دهیم. افزایش پی در پی مونومرها نیز مورد استفاده قرار گرفته است که پلیمر شدن با باز شدن حلقه تری مر حلقه‌ای (D) توسط مرکز آنیونی یک پلیمر زنده، شروع می‌شود [126].

کوپلیمرهای دسته‌ای شامل دو پلیمر اولیه که به عوامل مشابه متصل باشند (عموماً الکل)، در دو مرحله و با استفاده از یک عامل جفت کننده بسیار فعال مانند یک دی ایزوسیانات ساخته می‌شوند [127, 128]. در مرحله اول، یکی از پلیمرهای اولیه بر اثر واکنش با عامل جفت کننده به عوامل ایزوسیانات متصل می‌شود. در مرحله دوم این عوامل با گروههای هیدروکسی انتهایی دومین پلیمر اولیه، واکنش می‌دهند.

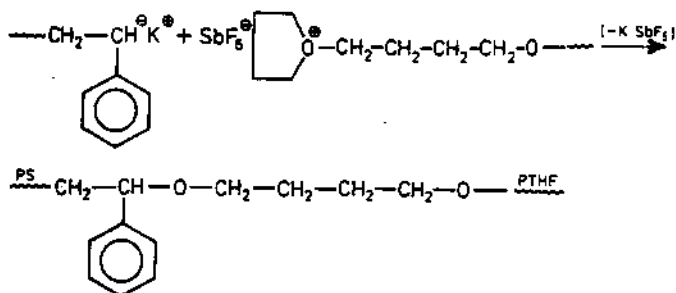
روشهای تبدیل مراکز فعال

این روشها در سالهای اخیر مورد مطالعه وسیع قرار گرفته‌اند که از پژوهشهای ریچاردز (Richards) ناشی شده است [60, 129]. این روشهای متنوع بر اساس این اصل بنا شده‌اند که یک پلیمر زنده آن چنان واکنش می‌دهد که یک مرکز جدید (یا یک عامل قادر به تولید مرکز جدید) در انتهای زنجیر تشکیل می‌گردد. سپس یک مونومر دیگر وارد شده و پلیمر می‌شود تا یک کوپلیمر دسته‌ای به دست آید. واکنشهای گوناگون بسیاری مورد بررسی قرار گرفته‌اند که انواع مختلف تبدیل مراکز آنیونی به رادیکال آزاد، [130, 131] آنیونی به کاتیونی [59, 132]، آنیونی به زیگلر-ناتا [133] را در بر می‌گیرند.

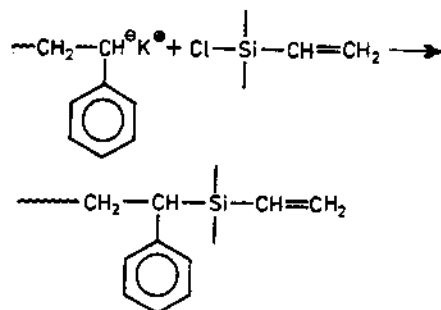
عیب این روشها این است که تبدیل همیشه کمی نیست، در نتیجه کنترل دقیق وزن مولکولی و پلی مولکولاریته دسته دوم اغلب غیرممکن است. یک مثال از تبدیل مرکز آنیونی به کاتیونی قبلاً توضیح داده شده که عبارت از غیرفعال شدن پلی استیرین زنده با فسژن اضافی و به دنبال آن واکنش عامل اسید کلرید حاصل با نقره هگزافلورور و آنتیموانات برای ایجاد یک نمک اکسوکرینیم است. این نمک موجب آغاز پلیمر شدن

بعضی موارد مراکز کرباتیونی خود عوامل فعال هستند و در موارد دیگر پلیمرهای عامل دار (که به روش آنیونی یا روشهای دیگر به دست آمده‌اند) می‌توانند با عوامل جفت کننده با جرم مولکولی پایین واکنش دهند. اینجا چند مثال ارائه می‌شود:

کوپلیمرهای دسته‌ای پلی استیرین - پلی تتراهیدروفوران مورد جالب توجهی از جفت شدن پلیمرهای عاملی است. در این مورد غیرفعال شدن متقابل پلی استیرین آنیونی زنده و پلی اکسولان کاتیونی زنده به طور کمی روی می‌دهد و کوپلیمرهای دسته‌ای پلی استیرین - پلی اکسولان ایجاد می‌شود [121, 122]. از آنجا که هر کدام از نمونه‌های پلیمری اولیه می‌تواند یک یا دو عاملی باشد، کوپلیمرهای دو دسته‌ای، سه دسته‌ای یا چند دسته‌ای را می‌توان به دست آورد.

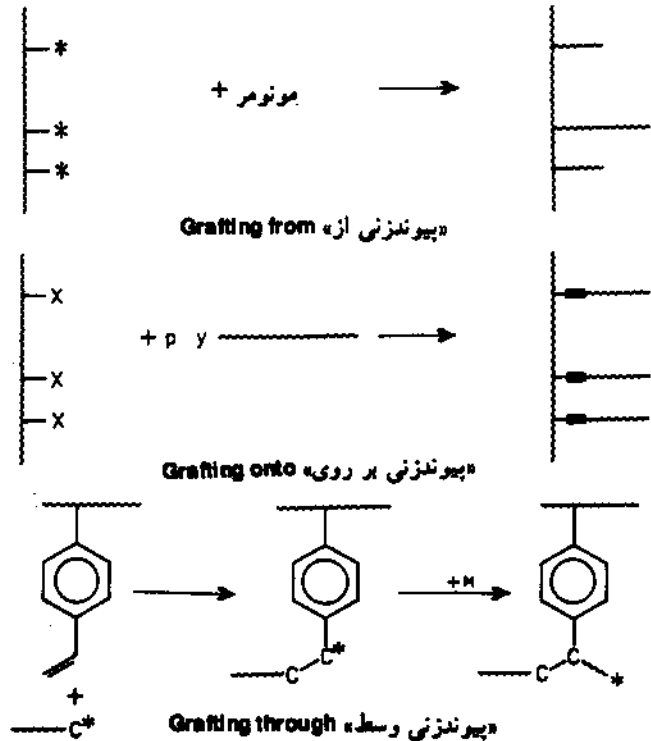


کوپلیمرهای سه دسته‌ای (با چند دسته‌ای) پلی استیرین - پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) را می‌توان از راه هیدروسلیبل دار کردن ساخت که شامل یک پلی استیرین، که در انتهایش یک وینیل سیلان متصل شده، و یک PDMS است که در دو انتهایش گروههای Si-H چسبیده‌اند. پلی استیرین پیش گفته را می‌توان توسط واکنش کلرودی متیل وینیل سیلان با پلی استیرین زنده در یک دمای بسیار پایین، برای جلوگیری از واکنشهای جانبی، به دست آورد. [62]



PDMS دو عاملی ω و α را می‌توان با پلیمر شدن کاتیونی اکتامتیل سیکلوتترا سیلوکسان (D₄) در حضور مقدار مشخصی از تترامتیل دی سیلوکسان، که به عنوان یک عامل انتقال عاملی عمل می‌کند، به دست آورد. واکنش سلیبل دار شدن در محلول تولوئن در ۹۰°C در حضور کاتالیزور پلاتین اجرا می‌شود. از آنجا که مخلوط شامل دو پلیمر ناسازگار است، مخلوط در شروع عمل ناهمگن است ولی به محض اینکه کوپلیمر دسته‌ای تشکیل می‌شود، مخلوط به تدریج همگن می‌گردد. قابل توجه است که هر چند

بر روی عوامل الکترون دوست واقع در زنجیر اصلی، که به طور مستقل ساخته و شناسایی شده اند، می باشد. طول پیوندها را می توان (از نسبت مولی $\frac{[M]}{[I]}$) تعیین کرد و پلی مولکولارینه آنها پایین است. بدین ترتیب کوپلیمرهای پیوندی را می توان به دقت شناسایی کرد. این کوپلیمرها ناهمگنی ترکیبی پایین دارند و یک توزیع وزن مولکولی، که منعکس کننده توزیع زنجیر اصلی است، نشان می دهند [141, 142].



طرح - ۵

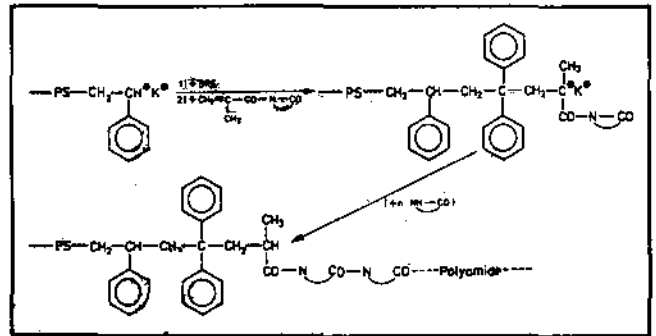
عوامل الکترون دوستی که اکثراً در فرایندهای «پیوندنی بر روی» استفاده می شوند عبارتند از استر [141, 144]، بنزلیک هالید [145, 146] و اکسیران [147]. عوامل دیگر مانند نیتریل و انیدرید را نیز می توان مصرف کرد. زنجیر اصلی یک هوموپلیمر مانند (PMMA) یا یک کوپلیمر شامل واحدهای عامل دار یا بدون عامل می باشد. چنین نمونه هایی را می توان توسط کوپلیمر شدن رادیکال آزاد (مانند کوپلیمر استیرن - آکریلونیتریل) یا توسط اصلاح شیمیایی جزئی یک هوموپلیمر (مانند کلرومتیل دار کردن پلی استیرن) به دست آورد. در هر مورد، توزیع عوامل الکترون دوست در طول زنجیر اصلی باید اتفاقی باشد.

سیستمهایی که به طور مفصل مورد بررسی قرار گرفته اند مربوط به پیوندهای پلی استیرن روی یک زنجیر اصلی پلی (متیل متاکریلات) [141, 142] و پیوندهای پلی (اتیلن اکسید) روی یک زنجیر اصلی پلی استیرن می باشند که به طور جزئی کلرومتیل دار شده است [145]. پیوندنی در محلول رقیق اجرا می شود. این عمل به طور اتفاقی روی می دهد به شرطی که «درجه پیوندنی» کمتر از ۱۰٪ باشد، یعنی کمتر از ۱ واحد از ۱۰ واحد مونومر زنجیر اصلی تحت عمل پیوندنی قرار گرفته باشد.

تراهیدروفوران می شود [59]. این مورد روش دیگری برای سنتز کوپلیمرهای استیرن - تراهیدروفوران می باشد.

سنتز کوپلیمر دسته های پلی استیرن - پلی آمید [63] نیز شامل نوعی تبدیل مرکز فعال است. پلی استیرن اولیه در انتهای زنجیر به عاملی متصل است که می تواند به عنوان یک جلو برنده برای پلیمر شدن «مونومر فعال شده» لاکتام عمل کند. بهترین روش واکنش پلی استیرن زنده (یا پلی دی ان) ابتدا با ۱-دی فنیل اتیلن برای کاهش هسته دوستی و سپس با متاکریلویل پیرولیدون می باشد.

پروتون دار کردن توسط خود لاکتام انجام می شود. سپس هر زنجیر پلیمری به یک عامل آسید لاکتام در انتهای زنجیر متصل می گردد. از این مراکز برای پلیمر شدن لاکتام (پیرولیدون یا کاپرولاکتام) بعداً استفاده خواهد شد.



بهره کوپلیمر دسته های کمی است ولی شناسایی دقیق نمونه ها در مواقعی که دسته های لاکتام بلند است مشکل می شود که علت آن بلورینگی بالا و در نتیجه انحلال پذیری پایین می باشد.

کوپلیمرهای پیوندی

روشهای پلیمر شدن آنیونی را می توان برای سنتز کوپلیمرهای پیوندی نیز [6,9,87,111] به کار برد. در اینجا از طبقه بندی کندی (Kennedy) [134] به ترتیبی که در طرح ۵ نشان داده شده استفاده می شود. روشهای «پیوندنی از» (grafting from) شامل تولید مراکز فلز دار روی زنجیر اصلی پلیمر و سپس استفاده از این مراکز برای آغاز پلیمر شدن یک مونومر دیگر می باشد. چند مثال از این نوع فرایندهای پیوندی تا به حال توصیف شده اند [135,139]. ولی هیچ کنترلی در مورد تعداد و طول پیوندها وجود ندارد، چرا که برخی مراکز ممکن است در دسترس مونومر اضافه شده نباشد. از آنجا که شناسایی دقیق تک تک پیوندها ممکن نیست، این روش در واقع برای مهندسی ما کرومولکولها مناسب نیست.

روشهای «پیوندنی وسط» (grafting through) شامل پلیمر شدن یک مونومر در حضور یک زنجیر اصلی پلیمری حاوی پیوندهای اشباع نشده که به طور نامنظم توزیع شده اند، نیز به کار گرفته شده اند [140]. عیب اصلی امکان تشکیل پل بین مولکولهای زنجیر اصلی است. روش «پیوندنی بر روی» بر اساس واکنش یک پلیمر آنیونی زنده

- [7] Szwarc M (1968) *Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes*. Interscience Publ., New York
- [8] Flory PJ (1940) *J. Amer. Chem. Soc.* 62: 1561
- [9] Gold L (1958) *J. Chem. Phys.* 28: 91
- [10] Brown WB, Szwarc M (1958) *Trans. Faraday Soc.* 54: 1
- [11] Figini RV (1967) *Makromol. Chem* 107: 170
- [12] Levy M, Szwarc M, Milkovich R (1956) *J. Amer. Chem. Soc.* 78: 2656
- [13] Richards DH, Szwarc M (1959) *Trans. Faraday Soc.* 55: 1644
- [14] Noshay A, McGrath J (1977) *Block Copolymers*. Academic Press, New York
- [15] Lapp A, Beinert G, Picot C (1984) *Makromol. Chem.* 185: 453
- [16] Beinert G, Hild G, Rempp P (1974) *ibid.* 175: 2069
- [17] Hirao A, Kato H, Yamaguchi Y, Nakahama S (1986) *Macromolecules* 19: 1294
- [18] Hirao A, Takenaka K, Yamaguchi Y, Nakahama S (1983) *Polymer Comm.* 24: 339
- [19] Hirao A, Ishino Y, Nakahama S (1986) *Makromol Chem.* 187: 141
- [20] Worsfold DJ, Bywater S (1957) *J. Polym. Sci.* 26: 299, (1958) *Canad. J. Chem.* 36: 1141
- [21] Ivin KJ, Leonard J (1970) *Europ. Polym. J.* 6: 331
- [22] Engel D, Schulz RC (1981) *Makromol. Chem.* 183: 3279
- [23] Ades D, Fontanille M, Leonard J, Thomas M (1983) *Europ. Polym. J.* 19: 305
- [24] Freund B, Cantow HJ (1981) *Polym. Bull.* 14: 73
- [25] Freyss D, Rempp P, Benoit H (1964) *Polymer Letters* 2: 217
- [26] Franta E, Rempp P, (1962) *Comptes Rendus Acad. Scie.* 254: 674
- [27] Shima M, Bhattacharyya D, Smid J, Szwarc M (1963) *K. Amer. Chem. Soc.* 85: 1306
- [28] Aillaud H, Gallot Y, Skoulios A (1970) *Makromol.* 140: 179; Seow P, Lingelser JP, Gallot Y (1982) *ibid.* 158: 107
- [29] Bresler SE, Pyrkov LM, Frenkel S, Laius L, Klenin S (1962) *Vysokomol. Soed* 4: 569
- [30] O'Driscoll KF, Tobolsky AV (1958) *J. Polym. Sci.* 31: 123; (1959) 37: 363; Overberger CG, Yamamoto N (1965) *Polym. Letters* 3: 569
- [31] Bandermann F, Speikamp H, Weigel L (1985) *Makromol. Chem.* 186: 2017
- [32] Lutz P, Franta E, Rempp P (1982) *Polymer* 23: 1951
- [33] Cameron G, Buchan GM (1979) *ibid.* 20: 1129
- [34] Beinert G, Zilliox JG, Herz J (1985) *Makromol. Chem.* 186: 1351
- [35] Guvot P, Favier JC, Fontanille M, Sigwalt P (1982) *Polymer* 23: 73
- [36] Leitz E, Höcker H (1983) *Makromol. Chem.* 184: 1893
- [37] Schmitt BJ, Schulz GV (1975) *Europ. Polym. J.* 11: 2119
- [38] Boileau S (1984) *Ring Opening Polymerization in: McGrath J (ed) ACS Polymer Series 286: 23*
- [39] Bauer FM, McCormick HW (1963) *J. Polym. Sci. A 1: 1749*
- [40] Tardi M, Sigwalt P (1972) *Europ. Polym. J.* 8: 137, 151
- [41] Sosnowski S, Slomkowski S, Penczek S, Reibel L (1983) *Makromol. Chem.* 184: 2159
- [42] Glusker D, Stiles E, Yonkoskie B (1961) *J. Polym. Sci.* 49: 297
- [43] Wiles DM, Bywater S (1965) *Trans. Faraday Soc.* 61: 150
- [44] Allen RD, Huang T, Mohanty D, Huang S, Qin H, McGrath JE (1983) *Polym. Preprints* 24(2): 41
- [45] Muller A, Jeuck H, Johann C, Kitz P (1986) *ibid.* 25 (1): 153
- [46] Guzman GM, Bello A (1967) *Makromol. Chem.* 107: 46
- [47] Hatada K, Furomoto M, Umemura Y, Yuki H (1980) *Polym. J.* 12: 343
- [48] Worsfold DJ (1965) *Adv. Polym. Sci.* 14: 1
- [49] Morton M (1983) *Anionic Polymerization Principle and Practice*. Academic Press, New York
- [50] Spassky N, Leborgne A, Sapulchre M (1981) *Pure Appl. Chem.* 53: 1735

نتیجه اتفاقی بودن واکنش پیوندزنی، ناهمگنی ترکیبی بسایین نمونه‌های تشکیل شده است [142].

روش مشابهی را می‌توان برای تهیه پلیمرهای شانه‌ای کاملاً مشخص به کاربرد؛ پلی‌استیرین زنده را می‌توان بر روی پلی‌استیرین، که به طور جزئی کلرومتیل دار شده، [89-146] یا بر روی یک کوپلیمر اتفاقی از استیرین و متیل متاکریلات شامل کمتر از ۱۰٪ از مونومر اخیر پیوندزد [148].

کوپلیمرهای پیوندی را می‌توان توسط کوپلیمر شدن رادیکال آزاد یک ماکرومونومر با یک کومونومر آکریلی یا وینیلی آن چنان که قبلاً اشاره شد، تهیه کرد. [69, 71].

نتیجه:

هدف از این بازنگری نشان دادن کاربرد موفقیت آمیز روشهای پلیمر شدن آنیونی در سنتز انواع مختلفی از نمونه‌های پلیمری سفارشی است این نمونه‌ها عبارت‌اند از: هموپلیمرهای با وزن مولکولی کنترل شده، پلیمرهای w - عامل دار شامل ماکرومونومرها، ماکرومولکولهای حلقه‌ای، پلیمرهای ستاره‌ای و شبکه‌های الگو، کوپلیمرهای دسته‌ای و پیوندی.

با وجود این لازم است که در هر مورد پاسخ این سوالات به طور دقیق مشخص شود که آیا سیستم برای پلیمر شدن آنیونی مناسب است، آیا هیچ گونه واکنش جانبی انجام می‌شود، آیا شروع واکنش سریع و کمی است و آیا شرایط سنتز مناسب است. شناسایی دقیق پلیمر برای تعیین بازده، روش تهیه ضرورت دارد. هر چند روشهای پلیمر شدن آنیونی در مهندسی ماکرومولکولی فوق‌العاده مؤثر و مفید است، ولی چاره هر دردی نیست و باید آنها را با احتیاط و دقت زیاد به کار برد.



REFERENCES

- [1] Smets, G, van Beylen M (1963) *Makromol. Chem.* 63: 140
- [2] Bamford CH et al. (1954) *Nature* 176: 778
- [3] Szwarc M (1956) *Nature* 178: 1168
Szwarc M, Levy M, Milkovich R (1956) *J. Amer. Chem. Soc.* 76: 778
- [4] Szwarc M (1966) *Adv. Polym. Sci.* 12: 127; (1983) 49: 1
- [5] Morton M, Fetters LJ (1967) *Macromol. Rev.* 2: 71
- [6] Bywater S, (1965) *Adv. Polym. Sci.* 4: 66; Jenkins A (ed) (1974) *Progress in Polymer Sci.* 4: 27