

# سیستمهای پلیمری زنده: طراحی و کاربرد (بخش ۲)

## Living Polymeric Systems: Design and Application (Part II)

علی رحمت پورلیاسی، علی اکبر انتظامی  
دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر  
دریافت: ۷۴/۵/۱ پذیرش: ۷۴/۸/۱۷

در بخش اول این مقاله که در شماره پیشین این مجله به چاپ رسید درباره پلیمر شدن آنیونی زنده به طور مفصل بحث شد. در ادامه پلیمر شدن کاتیونی زنده بررسی می شود.

### پلیمر شدن کاتیونی زنده

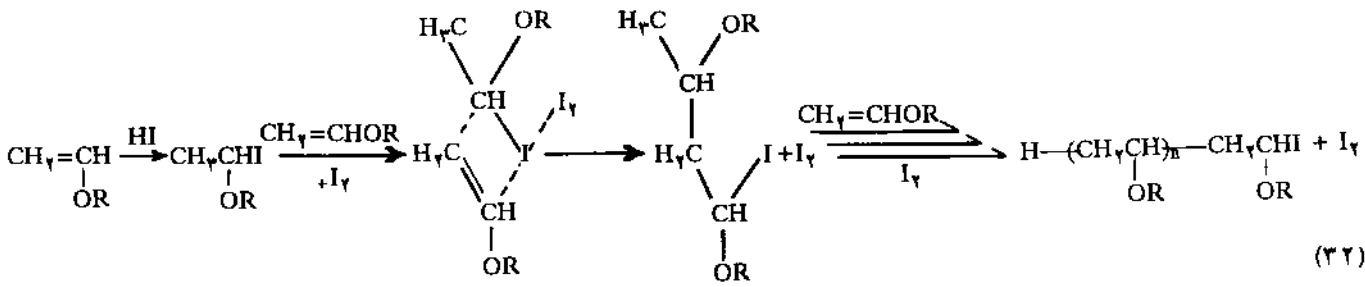
پلیمر شدنهایی که در غیاب واکنشهای انتقال زنجیر و پایان پیش می روند از مناسبترین زمینه های تحقیقاتی برای متخصصان سنتز پلیمرند. پلیمر شدنهای کربوکاتیونی زنده از دیدگاه نظری و عملی بسیار مورد توجه مراکز علمی و صنعتی قرار گرفته است. دلیل اهمیت این فرایندها نه تنها نبود واکنشهای پایان خود به خود و انتقال است، بلکه کاربرد این نوع فرایندها در سنتز پلیمرهای کاملاً شناخته شده با توزیع وزن مولکولی باریک است.

از نظر مکانیسم واکنش، دستیابی به پلیمر شدن کاتیونی زنده تنها در صورتی عملی است که بتوان اجزای کربوکاتیونی ذاتاً ناپایدار در حال رشد را که تمایل به انجام واکنشهای انتقال زنجیر، پایان و ایزومر شدن دارند پایدار کرد. پلیمر شدن کاتیونی زنده مونومرهای وینیلی از جمله واکنشهای پلیمر شدن جدیدی است که در اوایل دهه ۱۹۸۰ معرفی

شده و سنتز پلیمرهای با معماری کنترل شده را میسر ساخته است [۷۱]. پلیمر شدن کاتیونی زنده مشتمل بر دو گستره اصلی است که عبارتند از:

- ۱- پلیمر شدن زنده ترکیبات وینیل و آلکنیل (وینیل اترها، استیرنها، ایزوبوتیلن و غیره) با جزء تکثیر شونده کربوکاتیونی،
  - ۲- پلیمر شدن زنده حلقه گشای ناجور حلقه ها (اترها، حلقه ای، آمینها، اکسازولینها و غیره) با حد واسط انیوم (onium).
- پلیمر شدن کاتیونی زنده دسته اول به دلیل مشکلات یاد شده تنها با پایدار کردن کربوکاتیون در حال رشد عملی است و به دو روش انجام می شود:

الف- به کارگیری آنیونهای همراهی که خصالت هسته دوستی مناسب دارند،



شماری از ترکیبات وینیلی را فراهم کرد.

**سیستمهای آغازگر اسید پروتونی و اسید لوویس**

پلیمر شدن وینیل اترها با سیستم HI/I<sub>2</sub> نمونه‌ای از فرایندهای کاتیونی زنده بر اساس پایدار کردن کربوکاتیون با یک آنیون همراه است. همان‌طور که معادله ۳۲ نشان می‌دهد، مرحله اول شامل افزایش هیدروژن یدید به مونومر وینیل اتر برای تشکیل محصول افزایشی (۱:۱) است.

در بیشتر موارد پیوند کربن - ید محصول افزایشی تولید شده باید فعال شود، به گونه‌ای که جایگیری (insertion) مونومر وارد شونده در انتهای فعال شده ممکن گردد (مرحله انتشار). همان‌طور که از معادله ۳۲ پیداست، پیوند کربن - ید انتهایی و ید (I<sub>2</sub>) و گروه وینیل از مونومر وارد شونده واسطه حلقه‌ای شش عضوی را تشکیل می‌دهند و بدین ترتیب در هر مرحله انتشار یک پیوند کربن - ید انتهایی تشکیل می‌شود. پایداری ذاتی این پیوند از وقوع واکنشهای جانبی ناخواسته مانند پایان و انتقال زنجیر جلوگیری و موجبات طول عمر زیاد و ماهیت زنده انتهای انتشار یابنده را فراهم می‌کند [۷۴، ۷۱].

براین اساس I<sub>2</sub> و HI به ترتیب به عنوان فعال‌ساز آغازگر عمل می‌کنند. بدیهی است که می‌توان الکتروندوستهای دیگری به غیر از ید را نیز با HI به عنوان آغازگر برای فعال کردن پیوند کربن - ید مورد

جدول ۱ - نمونه‌هایی از کربوکاتیون در حال رشد و آنیون همراه برای پلیمر شدن کاتیونی زنده [۷۳].

	کربوکاتیون / آنیون همراه	
پایداری	N- وینیل کاربازول / I <sup>-</sup> / +	هسته دوستی
	وینیل اتر / I <sub>2</sub> <sup>+</sup> / I <sup>-</sup> ...	
	پارامتوکسی استیرن / I <sub>2</sub> <sup>+</sup> / I <sup>-</sup> ...	
	پارامتیل استیرن / ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> / +	

توضیح: آغازگرها برای پلیمر شدن کاتیونی زنده عبارتند از HI/I<sub>2</sub><sup>+</sup>، HI/I<sub>2</sub><sup>-</sup> و ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>/C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCIO<sub>4</sub><sup>+</sup>.

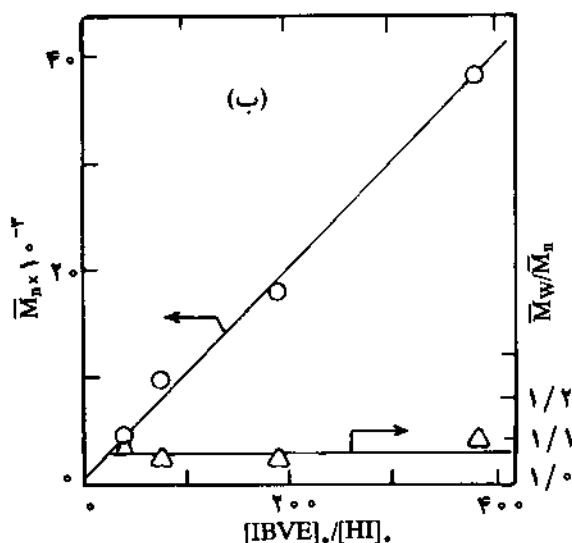
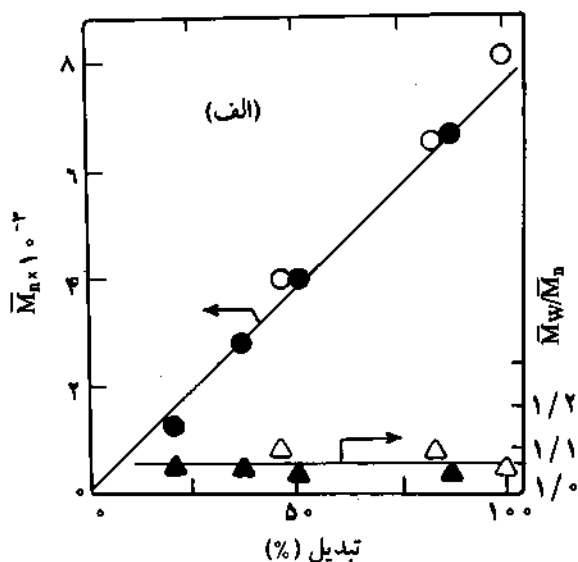
ب - افزایش بازهای لوویس ضعیف خارجی به سیستم پلیمر شدن. دسته دوم ابتدا در سال ۱۹۶۵ برای تتراهیدروفوران مورد بررسی قرار گرفت [۷۲].

آغازگرهای متداول پلیمر شدن کاتیونی زنده ترکیبات وینیلی اصولاً سیستمهای آغازگر براساس دو نگرش بالا که موجبات پلیمر شدن زنده را فراهم می‌کنند، طراحی می‌شوند. بدین ترتیب، پایداری کربوکاتیون در حال رشد و هسته دوستی آنیون همراه ضرورت پیدا می‌کند. به علاوه، کوردینانس یا حلال پوش کردن انتهای در حال رشد به وسیله باز اضافه شده، به دلیل ناپایداری ذاتی کربوکاتیونها به عنوان واسطه‌های در حال رشد، لازم می‌شود. در این قسمت بحث می‌شود که چه آغازگرهایی برای پلیمر شدن کاتیونی زنده مونومرهای وینیلی طراحی و انتخاب شوند تا بر اساس دو نگرش پیش گفته ماهیت زنده پلیمر شدن حفظ شود.

**اصول انتخاب آنیون همراه**

همان‌طور که اشاره شد، گونه‌های در حال انتشار را می‌توان با یک برهم‌کنش نسبتاً قوی بین کربوکاتیون در حال رشد و آنیون همراه آن پایدار کرد [۷۳]. به‌طور کلی چنانچه کربوکاتیون در حال رشد از پایداری نسبتاً زیادی برخوردار باشد، آنیون همراه با هسته دوستی زیاد برای پایدار کردن آن و حفظ ماهیت زنده پلیمر شدن مورد نیاز است و برعکس. مثلاً، N- وینیل کاربازول را نمی‌توان به تنهایی با I<sub>2</sub> پلیمر کرد، در حالی که به کارگیری HI به عنوان آغازگر با آنیون همراه I<sup>-</sup> به دلیل هسته دوستی قابل ملاحظه آنیون یدید موجب پلیمر شدن زنده آن می‌شود. جدول ۱ فهرستی از زوجهای آنیون همراه کربوکاتیون در حال رشد را نشان می‌دهد که در آن اجزا به ترتیب افزایش پایداری و هسته دوستی تنظیم شده‌اند [۷۴].

بدون شک نتایج بالا اهمیت پایداری کربوکاتیون در حال رشد و هسته دوستی آنیون همراه آن را در دستیابی به پلیمر شدن کاتیونی زنده اثبات می‌کند. بنابراین با انتخاب دقیق آنیونهای همراه یا آغازگرها براساس اصول پیش گفته می‌توان امکان پلیمر شدن کاتیونی زنده



شکل ۱ - مقادیر  $M_n$  و  $\frac{M_w}{M_n}$  برای پلی (IPVE) حاصل با سیستم آغازگر HI/ZnI<sub>۲</sub> متیلن کلرید در دمای ۴۰ °C - با مقادیر متغیر از ZnI<sub>۲</sub> و HI (با نسبت خوراک IBVE/HI). (الف) ZnI<sub>۲</sub>: [ZnI<sub>۲</sub>]<sub>۰</sub> = ۰/۲، [HI]<sub>۰</sub> = ۵mM، [M]<sub>۰</sub> = ۰/۳۸M (● و ▲) و (ب) HI: [ZnI<sub>۲</sub>]<sub>۰</sub> = ۰/۲mM، [HI]<sub>۰</sub> = ۱-۱۰mM، [M]<sub>۰</sub> = ۰/۳۸M و تبدیل = ۱۰۰% [۷۹].

استفاده قرار داد، بویژه در مورد اسیدهای لوویس که به تنهایی توانایی شروع پلیمر شدن را ندارند. در قسمت بعد برخی از آنها جهت اختصار مطرح می شود.

اثر اسیدهای پروتونی (HB)

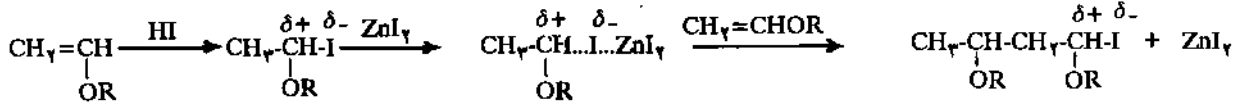
پلیمر شدن کاتیونی زنده ایزوبوتیل وینیل اتر (IBVE) با سیستم آغازگر HB/ZnCl<sub>۲</sub> بخوبی عملی است. اسید پروتونی در این آغازگر شامل RCO<sub>۲</sub>H و (R: OC<sub>۲</sub>H<sub>۵</sub>, C<sub>۲</sub>H<sub>۵</sub>, n-C<sub>۴</sub>H<sub>۹</sub>)R<sub>۲</sub>POOH, CH<sub>۳</sub>SO<sub>۳</sub>H, HI (R: CF<sub>۳</sub>, CCl<sub>۳</sub>, CHCl<sub>۲</sub>, CH<sub>۲</sub>Cl) است [۷۵-۷۷]. اشاره می شود که CF<sub>۳</sub>CO<sub>۲</sub>H به تنهایی توانایی پلیمر کردن زنده IBVE را ندارد، زیرا محصول افزایشی اولیه حاصل غیرفعال است. از آنجا که CF<sub>۳</sub>CO<sub>۲</sub><sup>-</sup> هسته دوستی تقریباً قوی است، ZnCl<sub>۲</sub> به عنوان اسید لوویس می تواند هسته دوستی آنیون را تضعیف کند. به عبارت دیگر، آنیون همراه (زوج CF<sub>۳</sub>CO<sub>۲</sub><sup>-</sup>.....ZnCl<sub>۲</sub>) باعث پایداری کربوکاتیون در حال رشد می شود و بدین ترتیب انتشار کاتیونی زنده عملی می گردد.

اثر اسیدهای لوویس

جزء سازنده اسید لوویس (MX<sub>n</sub>) در قالب سیستم آغازگر HB/MX<sub>n</sub>، هسته دوستی آنیون همراه (زوج B<sup>-</sup>.....MX<sub>n</sub>) را اصلاح می کند. مثلاً، پلیمر شدن IBVE با سیستم آغازگر CF<sub>۳</sub>CO<sub>۲</sub>H/MX<sub>n</sub> برای MX<sub>n</sub>=ZnCl<sub>۲</sub> زنده است، در حالی که پلیمر شدن IBVE با

زنده است. علی رغم یکسان بودن آنیون همراه در هر دو مورد، به نظر می رسد که اختلاف الکتروندوستی جزء سازنده اسید لوویس باعث این تفاوت در پلیمر شدن است. EtAlCl<sub>۲</sub> به دلیل الکتروندوستی بیشتر آنیون همراه (زوج EtAlCl<sub>۲</sub>..... CF<sub>۳</sub>CO<sub>۲</sub><sup>-</sup>) را تشکیل می دهد که چون هسته دوستی ضعیف است نمی تواند کربوکاتیون در حال رشد را پایدار کند [۷۸]. نتایج پلیمر شدن IBVE با هیدروژن یدید در حضور هالیدهای روی (ZnX<sub>۲</sub>; X = Cl, Br, I) و کلرید قلع (II)، نقش اسید لوویس را در حفظ ماهیت زنده گونه های در حال انتشار بیان می کند [۷۹]. حال برای بررسی ماهیت گونه های زنده در حال انتشار باید نقش هیدروژن یدید و ZnX<sub>۲</sub> در پلیمر شدن IBVE با آغازگر HI/ZnX<sub>۲</sub> مشخص شود. مثلاً شکل ۱ نتایج آزمایشهایی را نشان می دهد که در آن آثار غلظت دو جزء سازنده آغازگر بر وزن مولکولی ( $\bar{M}_w$ ) و توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر مطالعه شده است و می تواند جوابگوی سوال بالا باشد. در شرایطی که غلظت اولیه مونومر و هیدروژن یدید ثابت نگه داشته می شوند و غلظت ZnI<sub>۲</sub> تغییر می کند، مشاهده می شود که  $\bar{M}_n$  پلیمر به دست آمده در میزان تبدیل مساوی ثابت باقی می ماند و مستقل از غلظت هالید روی است (شکل ۱ الف). ولی، سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت ZnI<sub>۲</sub> به طور یکنواخت زیاد می شود. در مجموعه آزمایشهای انجام شده با مقادیر ثابت مونومر و ZnI<sub>۲</sub> و غلظتهای متغیر HI معلوم شده است که وزن مولکولی پلیمر حاصل

شکل ۱ (الف) و (ب) نشان می دهد که  $\bar{M}_n$  و  $\frac{M_w}{M_n}$  با مقادیر متغیر از ZnI<sub>۲</sub> و HI (با نسبت خوراک IBVE/HI) متناسباً با هم تغییر می کنند. در شکل ۱ (الف) و (ب) نتایج آزمایشهایی را نشان می دهد که در آن آثار غلظت دو جزء سازنده آغازگر بر وزن مولکولی ( $\bar{M}_w$ ) و توزیع وزن مولکولی (MWD) پلیمر مطالعه شده است و می تواند جوابگوی سوال بالا باشد. در شرایطی که غلظت اولیه مونومر و هیدروژن یدید ثابت نگه داشته می شوند و غلظت ZnI<sub>۲</sub> تغییر می کند، مشاهده می شود که  $\bar{M}_n$  پلیمر به دست آمده در میزان تبدیل مساوی ثابت باقی می ماند و مستقل از غلظت هالید روی است (شکل ۱ الف). ولی، سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت ZnI<sub>۲</sub> به طور یکنواخت زیاد می شود. در مجموعه آزمایشهای انجام شده با مقادیر ثابت مونومر و ZnI<sub>۲</sub> و غلظتهای متغیر HI معلوم شده است که وزن مولکولی پلیمر حاصل



(۳۲)

پلیمرهایی کفایت می‌کند. معادله ۳۴ ماهیت گونه‌های در حال انتشار را در مجاورت بازهای لوویس اضافه شده نشان می‌دهد. همان‌طور که از این معادله پیداست اثرهای اضافه شده از طریق کوردینانس کردن کربوکاتیون در حال رشد و تشکیل یون انیوم به اندازه کافی پایدار می‌شوند تا در خلال پلیمرشدن، زنده باقی بمانند.

پلیمرشدن با مولد پروتون به عنوان آغازگر (نقش استری اثر)

معلوم شده است علاوه بر اثرها، اضافه کردن استرهای کربوکسیلیک اسید مانند اتیل استات به سیستم  $\text{IBVE}/\text{EtAlCl}_2$  نیز موجبات پلیمر شدن زنده را فراهم می‌آورد. روشن است که مانند اثرهای با قدرت بازی کم، مقدار نسبتاً زیادی از استر مورد نیاز است. در غیاب استری اثر، با سیستم آغازگر  $\text{EtAlCl}_2$  و استیک اسید پلیمرشدن سریع روی می‌دهد، ولی پلیمرهای حاصل فاقد ماهیت زنده‌اند و توزیع وزن مولکولی پهن است. بنابراین، ترکیب آلی آلومینیم نقش فعال‌سازی دارد، استیک اسید به عنوان آغازگر عمل می‌کند و اتیل استات در واقع عامل زنده بودن فرایند است [۷۹].

با توجه به نتایج حاصل از این بررسی‌های مختصر، می‌توان نتیجه گرفت که نه تنها آنیونهای همراه مناسب، بلکه بازهای لوویس اضافه شده می‌توانند با پایدار کردن ذاتی گونه‌های کربوکاتیونی در حال انتشار و جلوگیری از پروزواکنشهای جانبی ناخواسته ماهیت زنده پلیمرشدن را حفظ کنند (جدول ۲).

بدین ترتیب امید می‌رود که در سایه پایدارسازی گونه‌های کربوکاتیونی در حال انتشار بر اساس دو نگرش پیش گفته چشم‌اندازهای تازه‌ای در طراحی درشت مولکولها به وسیله پلیمرشدنهای کاتیونی زنده گشوده شود.

وینیل اثرهای عامل‌دار

شماری از وینیل اثرهای استخلاف شده عاملی شناخته شده‌اند که در آنها

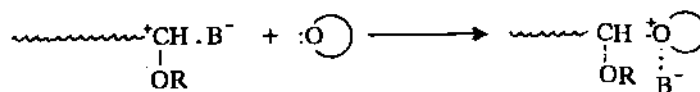
نسبت معکوس با غلظت هیدروژن یدید دارد (شکل ۱ ب). بر این اساس در پلیمرشدن زنده IBVE با سیستم آغازگر  $\text{HI}/\text{ZnI}_2$ ، هیدروژن یدید در نقش یک آغازگر و  $\text{ZnI}_2$  به عنوان یک فعال‌ساز عمل می‌کند. همان‌طور که معادله بالا نشان می‌دهد  $\text{ZnI}_2$  نیز مانند  $\text{I}_2$  پیوند C-I حاصل از محصول افزایشی اولیه تشکیل شده بین IBVE و HI را فعال می‌کند و در نتیجه آن انتشار زنده عملی می‌گردد (معادله ۳۳).

بدین ترتیب، آنیون یدید کوردینانس شده با روی ( $\text{I}^-\cdots\text{ZnI}_2$ ) کربوکاتیون وینیل اثر در حال رشد را پایدار می‌کند.

پایدار کردن کربوکاتیون در حال رشد به کمک باز لوویس

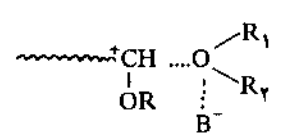
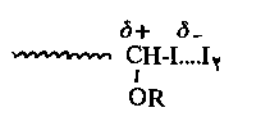
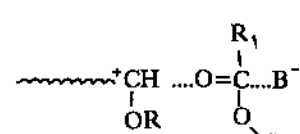
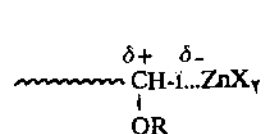
برعکس سیستمهای آغازگر براساس هیدروژن یدید، هالیدهای فلزی مانند  $\text{EtAlCl}_2$ ، آنیونهای همراه با هسته دوستی خیلی کم را به وجود می‌آورند. با به کارگیری بازهای پایدارکننده کاتیون در حال رشد حامل آنیون همراه، که هسته دوستی آن ضعیف است، می‌توان ماهیت زنده پلیمرشدن را حفظ کرد [۷۹].

معلوم شده است که پلیمرشدن در مجاورت دیوکسان و اثرهای دیگر مانند تتراهیدروفوران (THF) و دی‌اتیل اتر سبب پیدایش گونه‌های زنده در حال رشد با طول عمر زیاد در سیستمهای آغازگر حاوی  $\text{EtAlCl}_2$  می‌شود. مثلاً، افزایش باز لوویس ۱، ۴- دیوکسان به سیستم  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{EtAlCl}_2$  سبب می‌شود تا کربوکاتیون در حال رشد از راه کوردینانس شدن با باز اضافه شده پایدار شود و موجبات پلیمرشدن کاتیونی زنده IBVE فراهم آید. البته باید توجه داشت که میزان مصرف اثرهای موردنظر بستگی به قدرت بازی آنها دارد. یعنی هرچه قدرت بازی کمتر باشد، مقدار اتر بیشتری مورد نیاز است. مثلاً، ۷۰٪ حجمی دی‌اتیل اتر که بازی ضعیفتر از دیوکسان است برای دستیابی به پلیمرهایی با عمر زیاد مورد نیاز است، در حالی که قدرت بازی THF به اندازه‌ای است که تنها ۸/۰٪ حجمی آن برای تهیه چنین



(۳۴)

جدول ۲ - پلیمر شدن کاتیونی زنده بر اساس پایدار کردن کربوکاتیون در حال رشد.

به کمک باز اضافه شده	به کمک آنیون همراه
$EtAlCl_2/R_1OR_2$ 	$HI/I_2$ 
$EtAlCl_2/R_1COOR_2$ 	$HI/ZnX_2$ 

گروه‌هایی چون استرها و پلی‌اکسی اتیلنها به صورت آویزان وجود دارد. با اینکه وجود گروه‌های قطبی موجب وقوع واکنش‌های فرعی ناخواسته در پلیمر شدن‌های کاتیونی می‌شود، ولی به کارگیری سیستم‌های آغازگری چون  $HI/I_2$  و  $HI/ZnI_2$  تهیه پلی‌وینیل اترهای عامل‌دار را امکان‌پذیر می‌سازد. در ضمن، ماهیت زنده پلیمر شدن حفظ می‌گردد. در جدول ۳ شش گروه از وینیل اترهای عامل‌دار نشان داده شده است. عوامل آویزان عبارت‌اند از: استرهای سیر شده (I) [۸۴-۸۰]، استرهای سیر نشده (II) [۸۵]، اترها و پلی‌اکسی اتیلنها (III) [۸۸-۸۶]، تری آلکیل سیلوکسیل (IV) [۸۹] فتالیمید (V) [۹۰] و پرفلوئورو-آلکیل سولفونامید (VI) [۹۱].

پلیمر شدن زنده این مونومرها معمولاً در محیط غیرقطبی و در محدوده دمایی  $0^\circ C$  تا  $40^\circ C$  انجام می‌شود و پلیمرهای خطی با وزن مولکولی کنترل شده و MWD باریک به دست می‌آید. سینتیک و مشخصات دیگر پلیمر شدن مشابه آلکیل وینیل اترهاست.

#### تری آلکیل سیلیل وینیل اترها

این دسته از مونومرهای وینیلی برای توضیح پلیمر شدن با انتقال گروه GTP (group transfer polymerization) با جزئیات بیشتری مورد بحث قرار می‌گیرد. از تاثیر یک آلدئید یا پیش ماده آن به عنوان آغازگر پلیمر شدن زنده ترسیوبوتیل دی‌متیل سیلیل وینیل اتر و سیلیل وینیل اترهای مربوطه (آلکیل  $R=$  و  $CH_2=CH-OSiR_3$ ) در

مجاورت یک کاتالیزور اسیدلویس انجام می‌شود، معادله ۳۵ [۹۲]. آغازگرها عموماً از نوع آلدئیدند، مانند: بتزالدهید، ترفتالدهید و ۲-متیل پروپانال. علاوه بر آلدئیدها، از الکترون‌دوست‌هایی مانند بتزیل برومید و ۱،۴-بیس (برومومتیل) بنزن نیز به عنوان آغازگر می‌توان استفاده کرد. ترکیب آخر به عنوان آغازگر دو عاملی، رشد زنجیر پلیمر را در دو جهت ممکن می‌سازد.

این روش تهیه پلیمرهای زنده با وزن مولکولی کنترل شده به نام پلیمر شدن با انتقال گروه آلدول نامیده می‌شود. چون یک گروه آلدئید جدید در خلال واکنش تراکمی آلدول سیلیل وینیل اترها تشکیل می‌شود، از این رو افزایش پی‌درپی سیلیل وینیل اتر تشکیل پلیمر را به دنبال دارد. بدین ترتیب، مکانیسم پلیمر شدن با انتقال گروه آلدول شامل انتقال یک گروه سیلیل از مونومر به آغازگر است. به عبارت دیگر، محصول پلیمر شدن پلی‌وینیل الکل سیلیسیم‌دار شده خنثی با یک عامل آلدئیدی انتهایی ناشی از افزایش پی‌درپی آلدول است. [۹۳]. مثلاً از واکنش پلیمر با انتهای آلدئیدی و پلیمر وینیل الکل سیلیسیم‌دار و متیل متاکریلات با بهره کمی به دست می‌آید (معادله ۳۶).

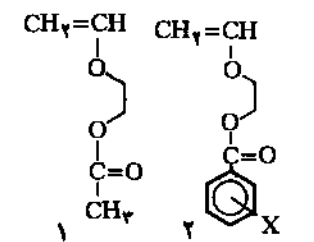
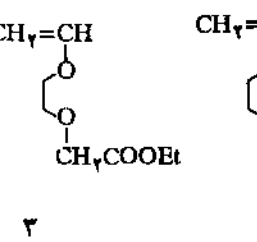
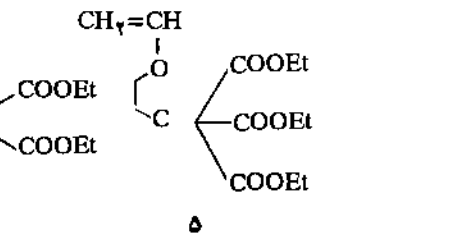
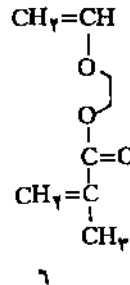
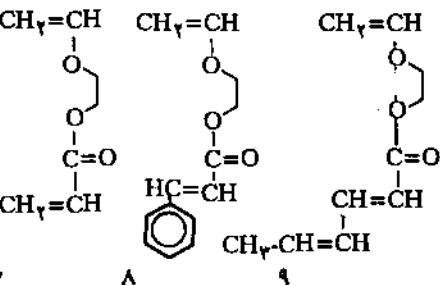
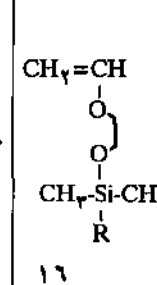
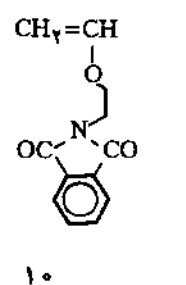
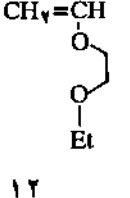
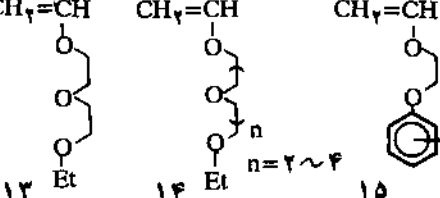
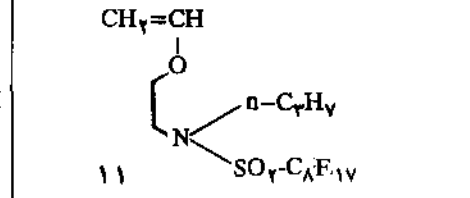
در پلیمر شدن GTP برخلاف پلیمر شدن سیلیل وینیل اترها، گروه سیلیل از آغازگر به مونومر منتقل می‌شود [۹۴]. معادله ۳۷ پلیمر شدن متیل متاکریلات با دی‌متیل کتن متیل تری متیل سیلیل استال را به عنوان آغازگر نشان می‌دهد که یکی از کاتالیزورهای به کار رفته برای پیشرفت پلیمر شدن یون بی‌فلوئورید است (معادله ۳۷).

پلیمرهای با گروه‌های عاملی انتهایی را می‌توان با روش GTP و با به کارگیری آغازگر دارای یک گروه عاملی محافظت شده تهیه کرد [۹۳].

#### کاربردهای سنتزی

پلیمر شدن کاتیونی زنده نیز مانند فرایندهای آنیونی زنده کاربرد وسیعی در تهیه پلیمرهای با وزن مولکولی، عاملیت و ساختار کنترل شده دارند. در این قسمت تنها درباره پنج کاربرد بسیار مهم به اختصار بحث می‌شود که عبارت‌اند از: پلیمرهای تقریباً تک توزیعی، پلیمرهای عامل‌دار آویزان، پلیمرهای عامل‌دار انتهایی، پلیمرهای دسته‌ای و پیوندی، پلیمرهای ستاره‌ای شکل. اشاره می‌شود که روش‌های تهیه پلیمرهای تقریباً تک توزیعی به وسیله سیستم‌های کاتیونی زنده به طور خلاصه مورد بررسی قرار گرفت و معلوم شد که در صورت استفاده از سیستم آغازگر مناسب می‌توان به پلیمرهای با توزیع وزن مولکولی باریک دست یافت.

جدول ۳- وینیل اترهای عامل داری که با سیستم آغازگر HI/I<sub>2</sub> در پلیمر شدن کاتیونی زنده شرکت می کنند.

I				
II				
III				

و MWD پلیمرها مستقل از تبدیل به صورت خیلی باریک باقی می ماند ( $\frac{M_w}{M_n} = 1/1$ ). گروههای آویزان استر در پلیمرهای حاصل را می توان به آسانی از راه آبکافت (هیدرولیز) قلیایی به مونو، دی و تری کربوکسیلیک مربوطه تبدیل کرد. مسیر واکنش برای مشتق مالونات در معادله ۳۹ نشان داده شده است.

در اثر گرما و محیط اسیدی ملایم، محصول آبکافت (فرم دی اسید) کربوکسیل زدایی می شود و به فرم مونواسید مربوط تبدیل می گردد.

وینیل اترهای با گروه آویزان فتالیمید، ستزیلی آمین

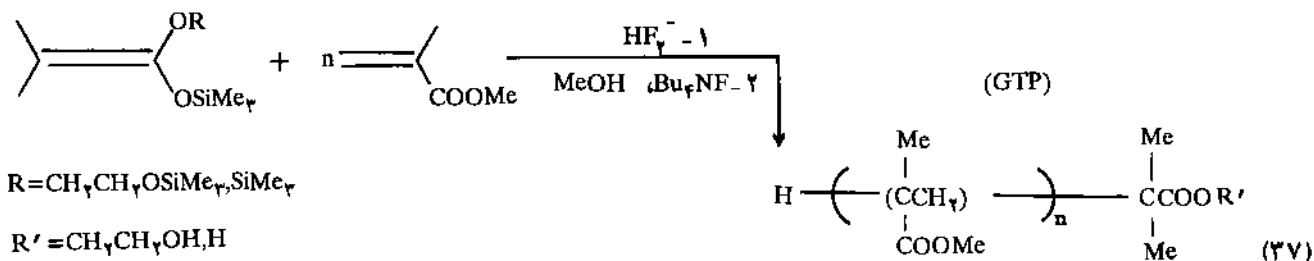
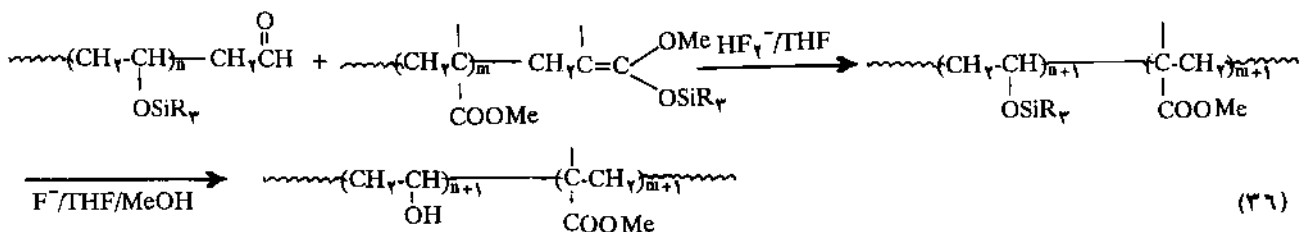
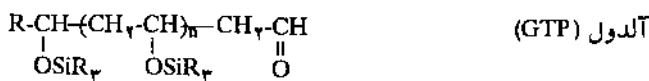
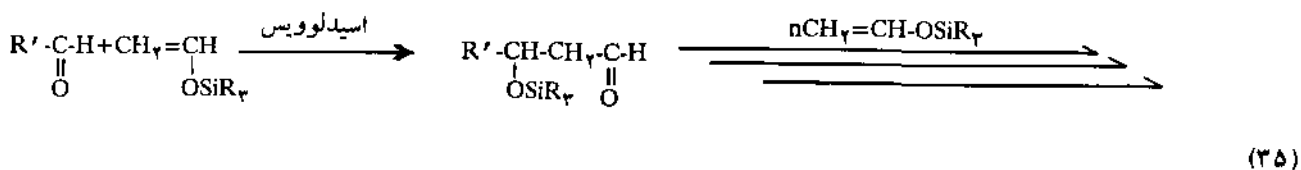
ستزی آمینهای پلیمری با پلیمر شدن کاتیونی محتمل به نظر نمی رسد، چون گروههای آمینو در مونومرها و پلیمرها باعث واکنشهای انتقال زنجیر، پایان و غیره می شوند. ولی، فتالیمید گروه محافظ مفیدی برای آمینهاست.  $\bar{M}_n$  پلیمر حاصل از واکنش ترکیب ۱۰ با آغازگر HI/I<sub>2</sub> در حلال دی کلرومتان و دمای C ۱۵- متناسب با میزان تبدیل مونومر است و بنابراین، زنده بودن انتهای در حال رشد این پلیمر تایید می شود. از واکنش پلیمر ۱۹ با هیدرازین یک آب در دیوکسان

پلیمرهای با آویز عامل دار

پلیمرهای با آویز عامل دار (pendant-functionalized polymers) را می توان از پلیمر شدن کاتیونی زنده وینیل اترهای عامل دار (جدول ۳) و به کارگیری آغازگر HI/I<sub>2</sub> براساس معادله ۳۸ تهیه کرد.

ماهیت زنده پلیمر شدن آغاز شده با HI/I<sub>2</sub> باید ناشی از پایداری گونه های در حال انتشاری باشد که پیوند انتهایی C-I دارند و با ید تجمع یافته اند [۹۵]. این پایداری به نوبه خود باعث می شود که انتهای در حال رشد نه تنها از بروز واکنشهای پایان و انتقال زنجیر بلکه از وقوع واکنشهای فرعی ناخواسته با گروههای قطبی موجود در مونومرها و پلیمرها نیز در امان باشد.

پلی وینیل اترهای با گروههای آویزان استر، ستزی اسیدهای پلی کربوکسیلیک، تک توزیعی همه مونومرهای دارای یک، دو یا سه عامل استری (جدول ۳) در حلال تولوئن و دمای C ۴۰- با آغازگر HI/I<sub>2</sub> به شیوه های زنده پلیمر می شوند. افزایش خطی  $\bar{M}_n$  پلیمرها با میزان تبدیل، ماهیت زنده پلیمر شدن را اثبات می کند. این افزایش خطی  $\bar{M}_n$  حتی بعد از افزایش مونومر ثانوی خوراکی به مخلوط واکنش کاملاً پلیمر شده، همچنان ادامه می یابد



پلی‌وینیل اترهای تک عاملی ممکن می‌سازد:

الف - پلیمرشدن زنده با استفاده از سیستم آغازگر عامل‌دار (معادله ۴۲)

ب - انتهاپوشی زنجیرهای پلیمر زنده آغاز شده با HI/I<sub>ν</sub> به وسیله یک هسته دوست عامل‌دار (Nu-X): معادله ۴۳.

با تلفیق دو روش بالا می‌توان پلیمرهای دو سر عامل‌دار (telechelic) را تهیه کرد [۹۶].

روش اول، یعنی به کارگیری آغازگر عامل‌دار مبتنی بر مکانیسم آغاز پلیمرشدن زنده با HI/I<sub>ν</sub> است. استخلاف X در آن، که جزء جدانشدنی پلیمر است، به عنوان عامل انتهایی عمل می‌کند. بدیهی است که اغلب مونومرهای عامل‌دار جدول ۳ را می‌توان به عنوان آغازگر عامل‌دار به کار برد. روش دوم (روش انتهاپوشی) نیز مبتنی بر افزایش انتخابی یک هسته دوست عامل‌دار (Nu-X) به انتهای در حال رشد یک پلیمر (۲۴) بدون حذف پروتون و وقوع واکنشهای

گروه‌های آویزان امید به گروه‌های آمین تبدیل می‌شوند. بدین ترتیب پلی‌وینیل اتری با گروه آویزان آمین آلیفاتیک نوع اول تشکیل می‌شود (معادله ۴۰).

وینیل اترهای با گروه آویزان تری آلکیل سیلیل، ستز پلی‌الکلهای تک توزیعی و وینیل اترهای سیلیسیم‌دار (۱۶) را نیز می‌توان با HI/I<sub>ν</sub> در حلال تولوئن و دمای ۰°C - ۴۰ - پلیمر کرد.  $\bar{M}_n$  پلیمرها متناسب با تبدیل افزایش می‌یابد و MWD این پلیمر نیز خیلی باریک باقی می‌ماند ( $\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1/1$ ). پلیمر ۲۱ پیش ماده مفیدی برای پلی‌الکل محلول در آب است (معادله ۴۱). با خارج کردن گروه‌های تری آلکیل سیلیل از پلیمر ۲۱ در اثر آبکافت، پلی‌الکل تک توزیعی به دست می‌آید.

پلیمرهای عامل‌دار انتهایی

پلیمرشدن کاتیونی زنده با استفاده از HI/I<sub>ν</sub> دو مسیر ویژه را برای تهیه





آغازگر پلیمر شدن زنده IBVE در متیلن کلرید و دمای  $15^{\circ}\text{C}$  - است و پلی (IBVE) پوشیده شده با گروه ایمید ۳۱ را به وجود می آورد (معادله ۴۶).

MWD پلیمر ۳۱ باریک بوده و عاملیت آن نزدیک به ۱ است. انتهای ایمیدی پلیمر ۳۱ را می توان با حذف گروه محافظ ایمید به وسیله آبکافت به عامل آمین آلیفاتیک نوع اول ۳۲ تبدیل کرد. در روش دوم از کربانیون نسبتا پایدار ۳۳ با یک استخلاف ایمیدی برای غیرفعال کردن پلی (IBVE) زنده (۲۴) استفاده می شود (معادله ۴۷) و در نتیجه پلیمر پوشیده شده با گروه ایمید (۳۴) تشکیل می شود که در پی آن به وسیله آبکافت به شکل پوشیده شده با آمین (۳۵) تبدیل می شود (معادله ۴۷).

پلیمرهای دوسر عامل دار

به طور کلی پلیمرهای دوسر عامل دار شامل آن دسته از پلیمرهای با گروههای عاملی انتهایی می شوند که تهیه آنها با به کارگیری فنون پلیمر شدن کاتیونی زنده امکان پذیر است. همان طور که قبلا اشاره شد از تلفیق دو روش آغازگر عامل دار زنده و غیرفعال کردن پلیمر زنده حاصل با یک هسته دوست (Nu-X): عامل دار، با حفظ ماهیت زنده و بدون واکنشهای فرعی ناخواسته، پلیمرهای دوسر عامل دار با MWD باریک تهیه می شوند.

از ترکیب معادله های ۴۴ و ۴۵، پلیمر دوسر عامل دار IBVE با گروههای انتهایی مالونات یا کربوکسیلیک اسید سنتز می شود (معادله

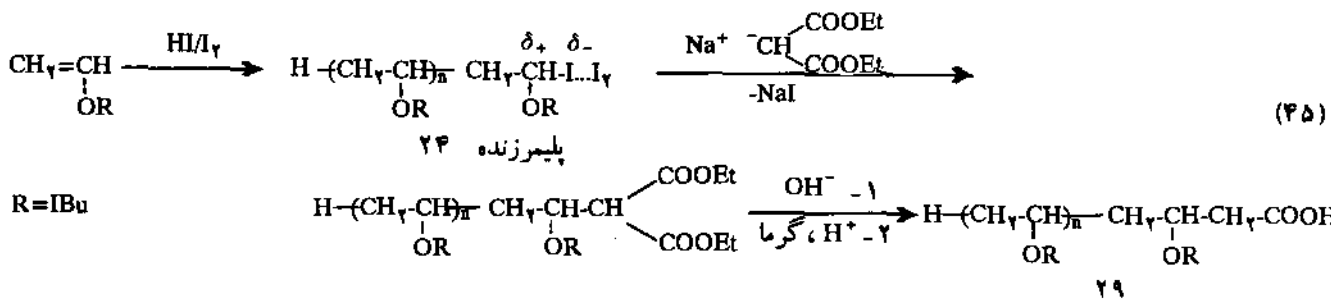
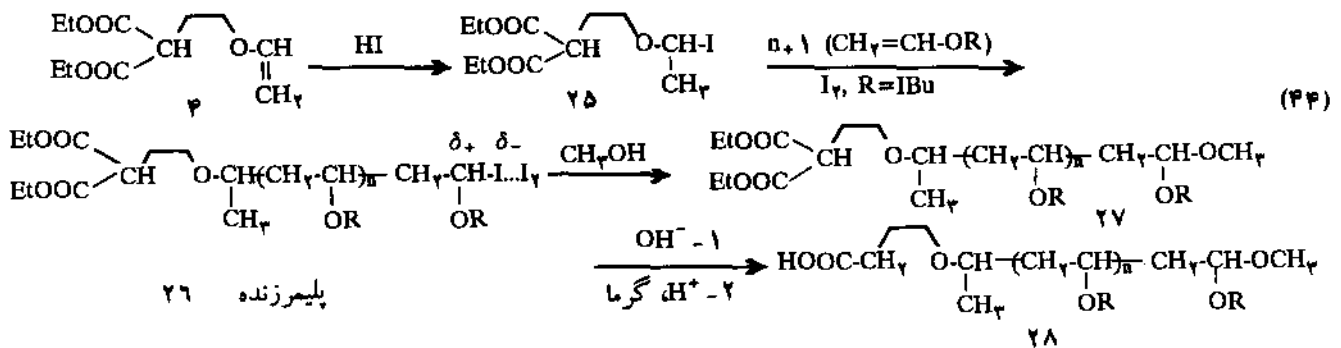
فرعی دیگر است. به عنوان مثال، تهیه پلی وینیل اتر با انتهای اسیدی یا بازی آمین را بر اساس دو روش بالا در نظر می گیریم.

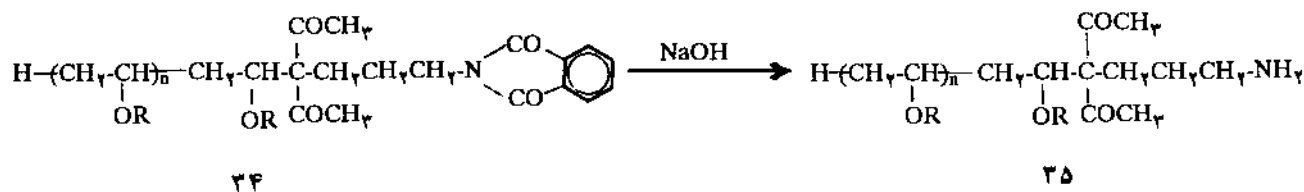
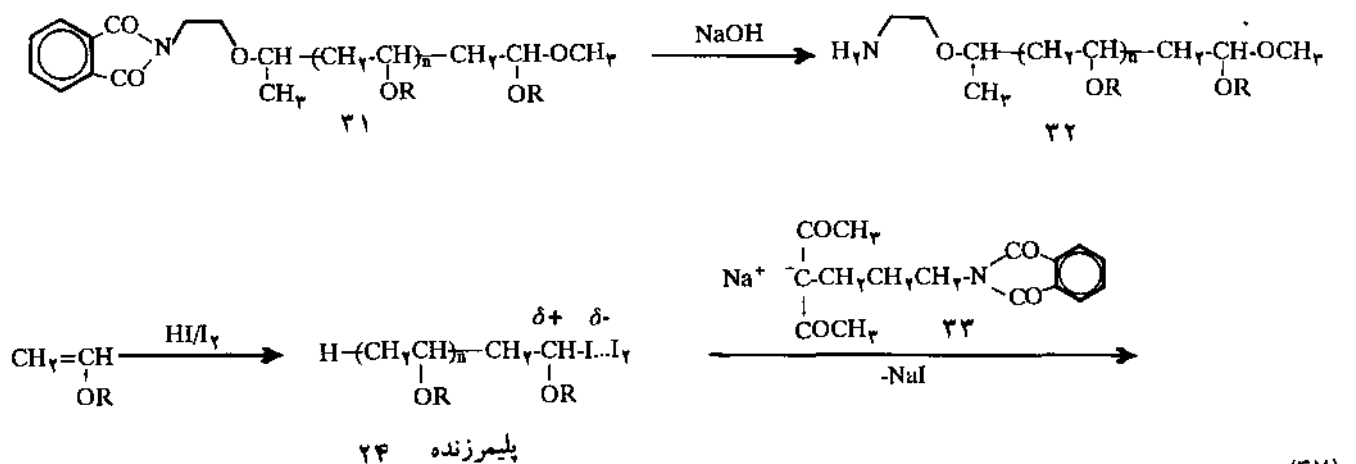
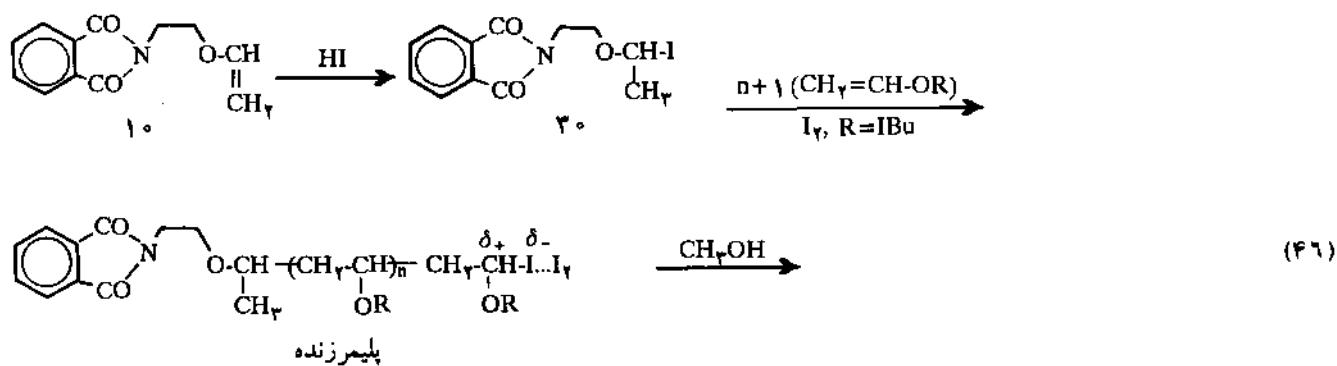
مالونات وینیل اتر (۴) به عنوان آغازگر با مقدار مولی برابر از هیدروژن دیدید در  $78^{\circ}\text{C}$  - بر اساس معادله ۴۴ واکنش می دهد و محصول افزایشی عامل دار ۲۵ حاصل پلیمر شدن IBVE در متیلن کلرید و دمای  $15^{\circ}\text{C}$  - را سبب می شود و پلیمر زنده ۲۶ به وجود می آید که در پی آن انتهای زنده این پلیمر با متانول غیرفعال می شود و پلیمر ۲۷ با عامل مالونات در انتهای  $\alpha$  ( $\alpha$ -end) تشکیل می گردد (معادله ۴۴).

MWD محصول خیلی باریک بوده و  $\bar{M}_n$  با تنظیم نسبت خوراک مونومر به پلیمر ۲۵ قابل کنترل است. آن گاه، گروه مالونات با عمل آبکافت به کربوکسیلیک اسید مربوطه تبدیل می شود. در مرحله آخر ترکیب در اثر گرما در محیط اسیدی کربوکسیل زدایی می شود و محصول ۲۸ به دست می آید.

در روش دوم با افزایش مقدار اضافی نمک سدیم استرمالونیک، به عنوان هسته دوست عامل دار، به محلول پلیمر زنده IBVE (۲۴) بر اساس معادله ۴۵ انتهای زنده غیرفعال می شود. گروه انتهای  $\omega$  ( $\omega$ -end) را نیز می توان به مونوکربوکسیلیک اسید مربوط تبدیل و محصول ۲۹ را تهیه کرد.

به روش مشابهی از واکنش وینیل اتر استخلاف شده ایمید ۱۰ با مقدار مولی مساوی از هیدروژن دیدید بر اساس معادله ۴۶ محصول افزایشی ۳۰ به طور کمی به دست می آید که به نوبه خود در مجاورت  $\text{I}_\gamma$





ماده به دست می آید.

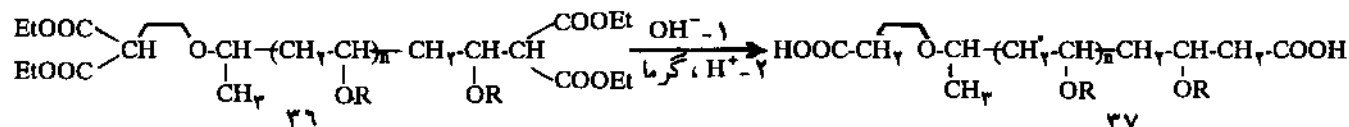
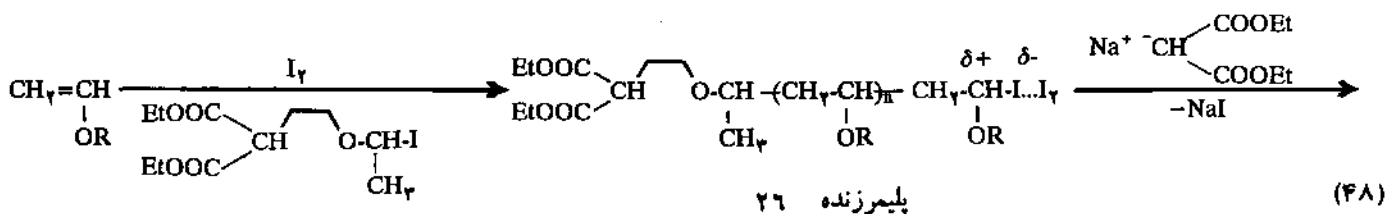
در این قسمت برای بررسی بیشتر پلیمر شدن کاتیونی زنده با سیستم آغازگر HI/I<sub>2</sub> در سنتز پلیمرهای تک توزیعی، کاربردهای این فرایند برای دستیابی به مونومرهای درشت مولکولی (درشت مونومری) ویژه ای بررسی می شود که یک گروه انتهایی مستعد پلیمر شدن متصل به زنجیر پلی وینیل اتر تک توزیعی دارند.

درشت مونومرها

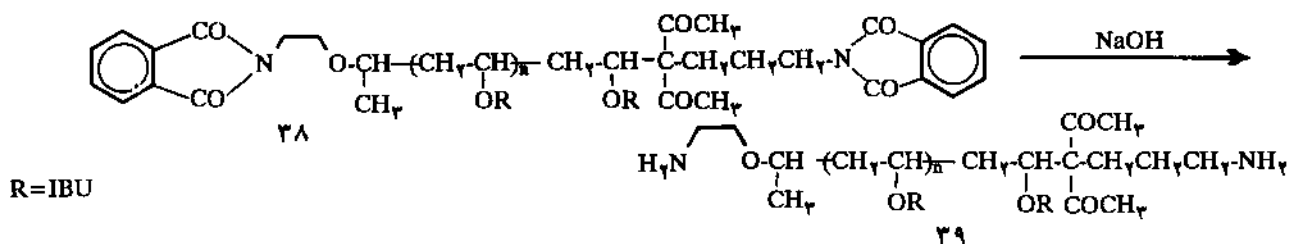
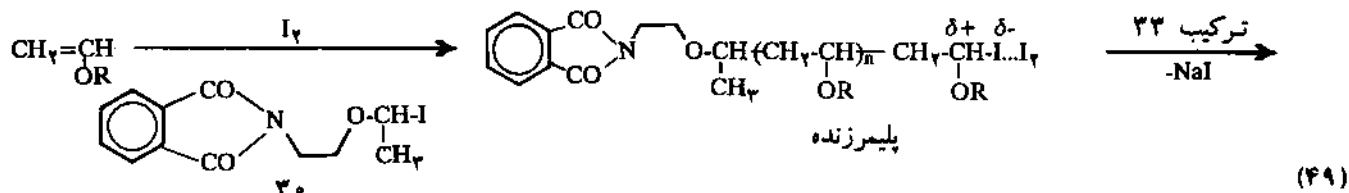
در شرایطی که گروه عاملی X در ترکیب ۲۳ (معادله ۴۲)، ترکیب ۲۴

(۴۸)، یعنی پلی (IBVE) زنده (۲۶) حاصل از سیستم آغازگر HI/I<sub>2</sub> با استرسدیم مالونیک غیر فعال می شود و پلیمر ۳۶ به دست می آید که در اثر آبکافت و کربوکسیل زدایی به پلیمر دوسر عامل دار ۳۷ تبدیل می شود.

همچنین با روشی مشابه با سنتز پلیمر دوسر عامل دار ۳۷ پلیمر شدن کاتیونی زنده IBVE با سیستم آغازگر HI/I<sub>2</sub> انجام می شود که در اثر غیر فعال کردن انتهایی زنده حاصل با ترکیب ۳۳ پلیمر دوسر عامل دار ۳۸ با انتهای ایمیدی به دست می آید (معادله ۴۹). شکل پوشیده شده با آمین آن (۳۹) با حذف گروههای ایمید محافظ پیش



R=IBU



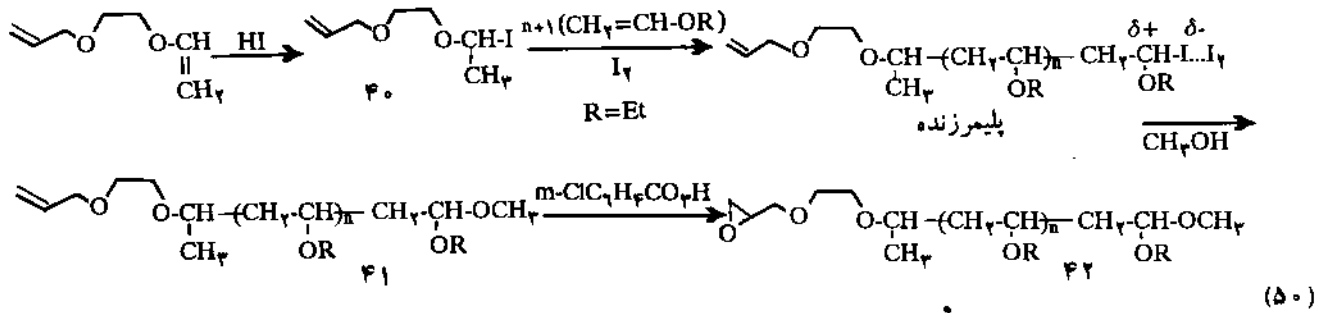
را به وجود می‌آورد. عامل آلیلی را می‌توان از طریق اکسایش با یک پراسید به عامل انتهایی اتر حلقه‌ای ۴۲ تبدیل کرد، یا به روش دیگر می‌توان از کربانیون ۴۳ برای غیرفعال کردن پلی‌وینیل‌اتر زنده ۲۴ آغاز شده با HI/I<sub>2</sub> استفاده کرد که در نتیجه ترکیب شدن انتخابی کربانیون ۴۳ با انتهای زنده، درشت مونومر ۴۴ به وجود می‌آید (معادله ۵۱). این درشت مونومر دارای انتهای وینیل اتر مستعد پلیمر شدن به روش کاتیونی است و پیکره پلی‌وینیل‌اتر دارای توزیع وزن مولکولی باریک است [۹۷].

پلیمرهای محلول در آب با MWD باریک

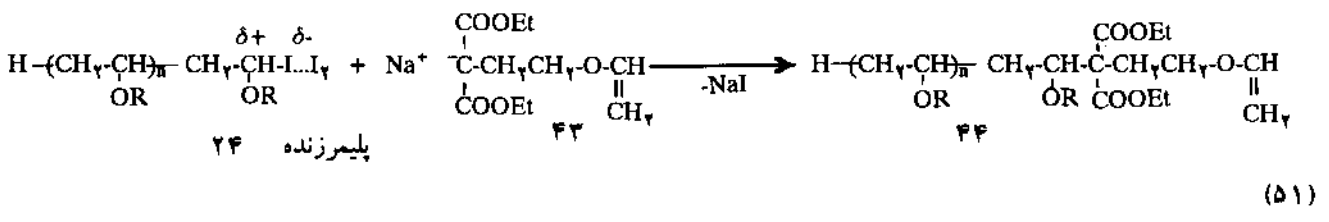
همان‌طور که اشاره شد، به کارگیری ترکیبی از HI/I<sub>2</sub> به عنوان آغازگر، علی‌رغم حضور گروه عاملی قطبی در برخی وینیل‌اترها عامل‌دار،

(معادله ۴۲) یا پیش‌ماده‌ای از این گروه مستعد پلیمر شدن، درشت مونومرهای حامل پیکره پلی‌وینیل‌اتر به دست می‌آید. نظر به زنده بودن فرایند پلیمر شدن، درشت مونومرهای حاصل وزن مولکولی کنترل شده (MWD باریک) و عاملیت انتهایی برابر ۱ دارند. تعداد زیادی از درشت مونومرهای پلی‌وینیل‌اتر دارای عوامل انتهایی نظیر گروه‌های متاکریلات، اپوکسید و وینیل‌اتر سنتز شده‌اند که به ترتیب با مکانیسم‌های رادیکالی (آنیونی)، حلقه‌گشا و کاتیونی استعداد پلیمر شدن دارند. به عنوان مثال، درشت مونومرهای حامل عوامل انتهایی آلیلی یا اپوکسیدی (گلیسیدیل اتر) را در نظر می‌گیریم (معادله ۵۰).

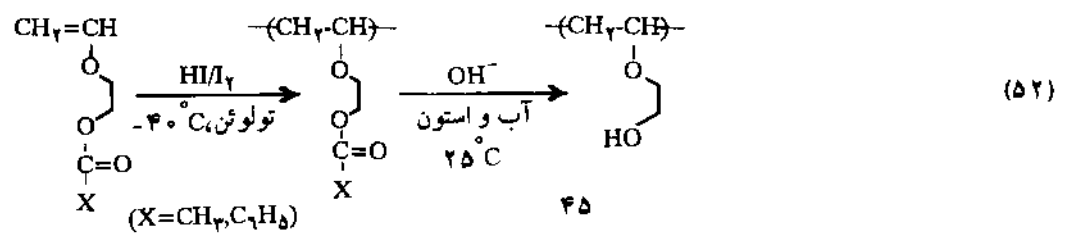
آغازگر عامل‌دار ۴۰ حاصل از ۲-آلیلوکسی اتیل‌وینیل‌اتر در غیاب واکنش‌های ناخواسته پلیمر شدن زنده اتیل‌وینیل‌اتر را در مجاورت ۴۱ در حلال تولوئن و دمای C ۴۰- موجب می‌شود و درشت مونومر ۴۱



(۵۰)



(۵۱)



(۵۲)

گردد، محصول این عمل (۴۷) پلیمر پیوندی دو محیط دوستی خواهد بود که دارای پیکره آبگریز پلی آلکیل وینیل اتر و پیوندهای پلی (هیدروکسیل وینیل اتر) آبدوست می باشد [۹۸]، معادله ۵۲.

**پلیمرهای ستاره‌ای شکل سه پر**

پلیمرهای دسته‌ای دو محیط دوست سه پر (tri-armed star polymers)، ترکیبات ۴۸ و ۴۹، از ایزوبوتیل وینیل اتر (IBVE) و ۲- هیدروکسی اتیل وینیل اتر (HOVE) سنتز شده‌اند (معادله ۵۴). سنتز این پلیمرها براساس پلیمرشدن کاتیونی زنده متوالی IBVE و ۲- استوکسی وینیل اتر (ACOVE) با سیستم آغازگر سه عاملی است. این سیستم از گروه تریس (تری فلوروآستات) و اتیل آلومینیم دی کلرید (EtAlCl<sub>2</sub>) همراه با مقدار اضافی ۱ و ۴- دیوکسان، به عنوان باز لوویس پایدار کننده کربوکاتیون، تشکیل شده است [۹۹].

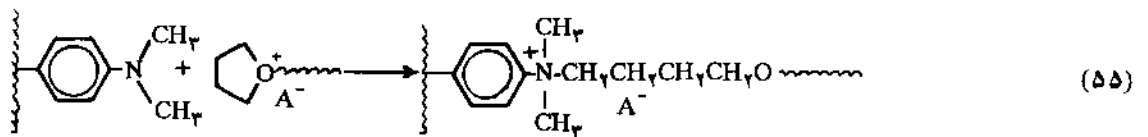
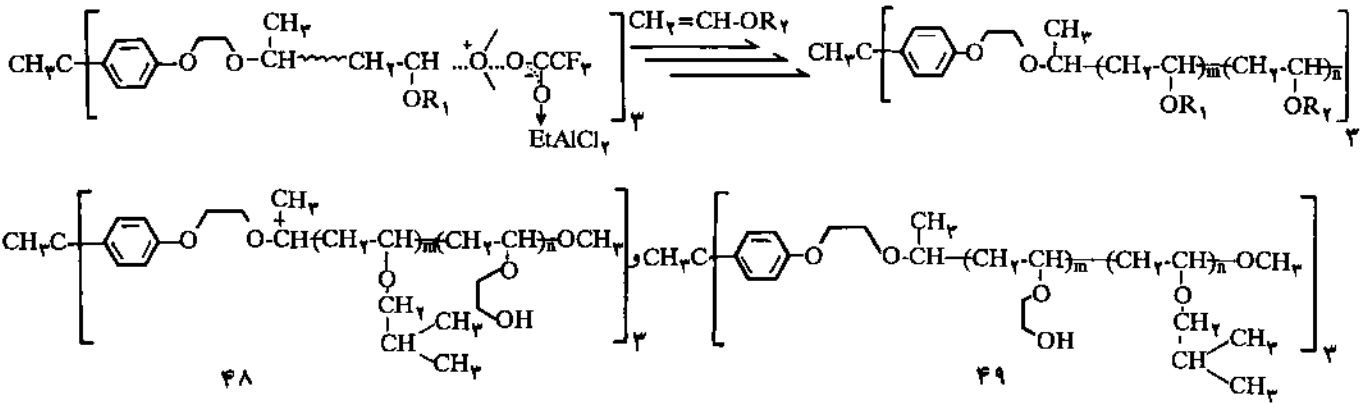
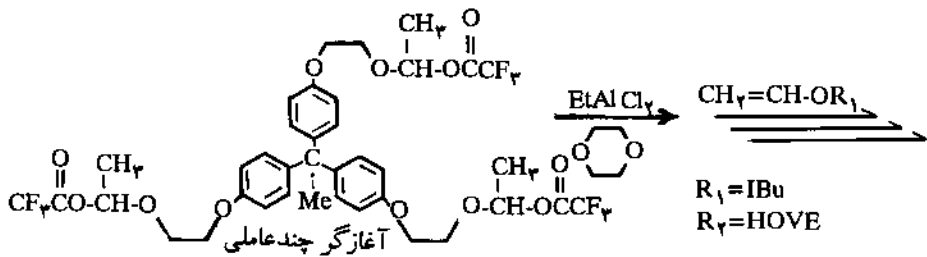
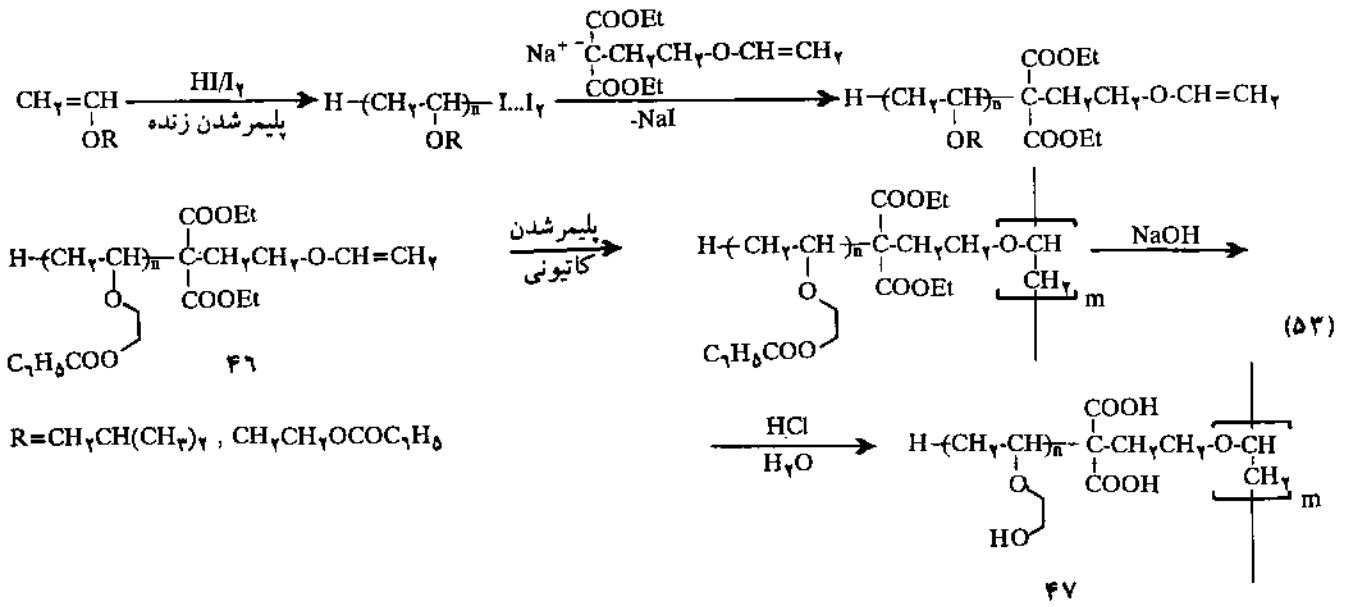
سرانجام، آبکافت گروههای آویزان استر در بخشهای پلی

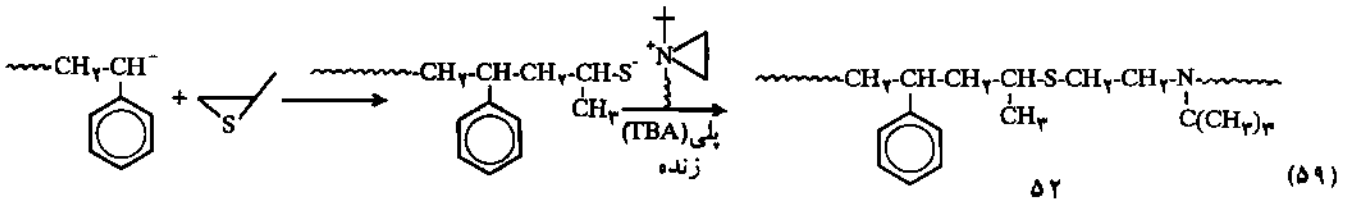
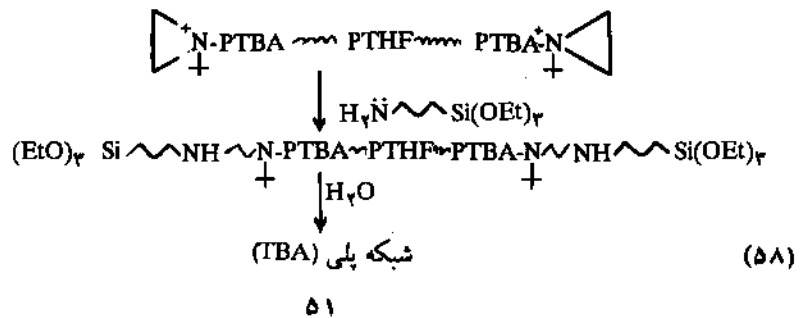
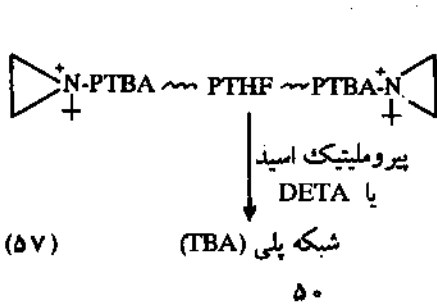
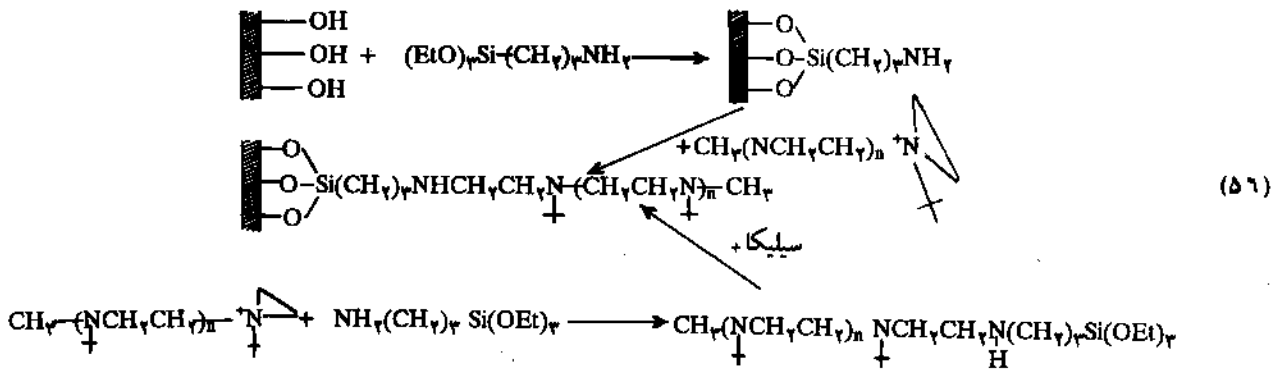
مشکل وقوع واکنشهای ناخواسته (انتقال زنجیر، پایان و مشابه آن) و در نتیجه عدم دستیابی به پلیمرهای با MWD باریک را مرتفع می‌سازد. در این قسمت به عنوان نمونه سنتز پلی (۲- هیدروکسی اتیل وینیل اتر) را در نظر می‌گیریم. پلی وینیل اترهای با گروههای استری سیر شده آویزان، پلیمر ترکیب ۱ و ۲، را می‌توان به آسانی در محیط بازی آبکافت کرد که در نتیجه آن پلی (۲- هیدروکسی اتیل وینیل اتر) به دست می‌آید (ترکیب ۴۵ در معادله ۵۲).

چون پیش پلیمرهای مصرفی توزیع وزن مولکولی خیلی باریکی دارند، بنابراین پلی الکل محلول در آب با پیکره وینیل اتر نیز MWD باریکی خواهد داشت.

**کوپلیمر پیوندی دو محیط دوست**

چنانچه گروههای آویزان استر موجود در درشت مونومر ۴۶، پس از پلیمرشدن کاتیونی انتهای وینیل اتر، تحت تاثیر آبکافت بازی قرار





کوپلیمرهای پیوندی استفاده می‌شود. این روش مستلزم افزایش یک پلیمر کاتیونی زنده به پلیمر دارای چندین موضع هسته دوست است. مثلاً، پلی (THF) زنده را می‌توان به پلی (N) و N-دی متیل آمینواستیرن پیوند زد [۱۰۰]، (معادله ۵۵). همچنین با به کارگیری این فن مونیر و گوتالز، پلی (TBA) را به سیلیکا پیوند زده‌اند [۱۰۱]. اغلب از دو روش استفاده می‌شود که در روش اول، ابتدا سیلیکا با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان واکنش می‌دهد و در پی آن با پلی (ترسیوبوتیل آزیربیدین) وارد واکنش می‌شود. در روش دوم، ابتدا پلی (TBA) با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان واکنش می‌دهد و در پی آن با سیلیکا وارد واکنش می‌شود (معادله ۵۶).

#### شبکه‌های مدل

در سالهای اخیر پژوهش در زمینه سنتز و بررسی شبکه‌های مدل (model networks) پلیمری، توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

حاصل منجر به پلیمرهای ستاره‌ای شکل سه پر دو محیط دوست (IBVE-ACOVE) می‌شود.

#### پلیمر شدن کاتیونی حلقه‌گشای زنده

بدون شک پلیمر شدن کربوکاتیونی آلکنها پیچیده‌تر از ترکیبات مشابه ناجور حلقه آنهاست، زیرا واکنش پذیری کربوکاتیونها به مراتب بیشتر از یونهای انیوم است. به همین دلیل پلیمر شدن کربوکاتیونی آلکنها در کسری از ثانیه کامل می‌شود و فنون ویژه‌ای برای دنبال کردن غلظت مونومر و مواضع فعال مورد نیاز است.

در این قسمت به‌طور خلاصه چند کاربرد این فرایند زنده تشریح می‌شود.

#### تهیه کوپلیمر پیوندی

اغلب از روش پیوند خوردگی بر عوامل هسته دوست برای تهیه

دسته‌ای و پیوندی به کار برد،

$$\left(\frac{M_w}{M_n} \leq 1.1\right) \text{ و - توزیع وزن مولکولی باریک}$$

#### مراجع

- 71 Miyamoto M., Sawamoto M. and Higashimura T. *Macromolecules*; **17**, 265, 2228, 1984.
- 72 Ivin K.J. and Saegusa T. (Eds.); *Ring Opening Polymerization*; Elsevier Applied Science Publishers, London, 1 & 2, 1984.
- 73 Higashimura T. and Sawamoto M.; *Adv. Polym. Sci.*; **62**, 49, 1984.
- 74 Sawamoto M., Funjmorori J. and Higashimura T. *Macromolecules*; **20**, 916, 1987; Tanizaki A., Swamoto M. and Higashimura T.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **24** 87, 1986.
- 75 Sawamoto M., Okamoto C. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **20**, 2693, 1987; Kojima K., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **22**, 1552, 1990.
- 76 Kamigaito M., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Polym. Prepr. Jpn., Engl. Ed.*; **39**, 2, 1990.
- 77 Sawamoto N., Kamigaito M. and Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **20**, 407, 1988.
- 78 Kishimoto Y., Aoshima S. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **22**, 3877, 1989.
- 79 Higashimura T., Aoshima S. and Sawamoto M.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **13 & 14**, 457, 1988.
- 80 Sawamoto M., Okamoto C. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **20**, 2693, 1987.
- 81 Higashimura T., Aoshima S. and Sawamoto M.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **3**, 99, 1986.
- 82 Takeuchi E., Hashimoto T. and Higashimura T.; *J. Polym. Sci., Polym. Prepr. Jpn.*; **36**, 228, 1987.
- 83 Higashimura T., Enoki T. and Sawamoto M.; *Polym. J.*; **19**, 515, 1987.
- 84 Minada M., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **17**, 107, 1987.
- 85 Aoshima S., Hasegawa O. and Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **13**, 22, 1985; *Ibid*, **14**, 417, 1985.
- 86 Nakamura T., Aoshima S. and Higashimura T.; *Polym.*

این مواد از راه ایجاد اتصال در انتهای زنجیرهای پلیمری دو یا چند عاملی که به یک عامل مولد پیوند عرضی چند عاملی ختم می‌شوند تهیه شده‌اند. ستر شبکه‌های پلی‌آمین با به کارگیری پلی (۱- ترسیو بوتیل آزیریدین) یا پلی (TBA)ی زنده نمونه‌ای از کارهای انجام شده در این زمینه است [۱۰۲]. عمدتاً در تهیه این مواد از دوروش استفاده می‌شود. در روش اول از واکنش پلی TBA با مقدار مولی برابر از پروپیلنیک اسید یا دی اتیلن تری‌آمین (DETA) شبکه‌های مربوط (۵۰) به دست می‌آید (معادله ۵۷). در روش دوم از واکنش پلی (TBA) زنده با ۳- آمینو پروپیل تری‌اتوکسی سیلان و در پی آن آبکافت مشتق پلی (TBA) تشکیل شده، شبکه پلی‌آمین (۵۱) حاصل می‌شود (معادله ۵۸).

#### کوپلیمر دسته‌ای

در بیشتر موارد اصلاح مواضع فعال زنده، به منظور کاهش هسته دوستی آنها، برای ستر کوپلیمرهای دسته‌ای ضروری به نظر می‌رسد. مثلاً، از اصلاح آنیون پلی استیریل با پروپیلن سولفید و تبدیل آن به آنیون تیولات با خصلت هسته دوستی کمتر و سپس واکنش با پلی (TBA)ی زنده (معادله ۵۹) کوپلیمر دسته‌ای پلی استیرین و پلی (TBA) یا ترکیب ۵۲ به دست می‌آید [۱۰۳].

افزون بر این، ستر پلیمرهای ستاره‌ای شکل و درشت مونومرها نیز به آسانی با روش پلیمر شدن کربوکاتیونی حلقه‌گشای زنده قابل دستیابی است [۱۰۴، ۱۰۲].

#### نتیجه‌گیری

هدف از ارائه مقاله حاضر نشان دادن اهمیت این موضوع است که چگونه فنون پلیمر شدن زنده به طور موفقیت آمیزی در ستر شماری از گونه‌های پلیمری بشر ساخته مانند هوموپلیمرهای با وزن مولکولی کنترل شده، کوپلیمرهای پیوندی و دسته‌ای، پلیمرهای ستاره‌ای و شانهای شکل، درشت مونومرها و غیره به کار گرفته شده‌اند. هرچند در انتخاب شرایط بهینه برای اجرای پلیمر شدن به منظور جلوگیری از وقوع واکنشهای ناخواسته و برقراری آغازی سریع و کمی باید دقت کرد. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که قابلیت فنون پلیمر شدن زنده مرهون ویژگیهای زیر است:

الف - آغاز خودبه خودی،

ب - ثابت سرعت پایان و انتقال زنجیر صفر ( $K_t \gg K_p, K_i, K_{tr} = 0$ ),

ج - کنترل وزن مولکولی پلیمرها با نسبت خوراک مونومر به آغازگر،

د - رابطه خطی بین وزن مولکولی و میزان تبدیل مونومر،

ه - واکنش پذیری گروههای انتهایی در حال رشد زنجیرهای پلیمر که آنها را می‌توان برای ستر پلیمرهای دوسر عامل دار، کوپلیمرهای

- 95 Higashimura T., Miyamoto M. and Sawamoto M.; *Macromolecules*; **18**, 611, 1985.
- 96 Sawamoto M., Enoki T. and Higashimura T.; *Macromolecules*; **20**,1, 11987.
- 97 Ebara K., Kitaoka M., Aoshima S. and Higashimura T.; *Polym. Prepr. Jpn.*; **35**, 1312, 1986.
- 98 Sawamoto M., Enoki T. and Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **16**, 117, 1986.
- 99 Shohi H., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Polym. Bull.*; **25**, 529, 1991.
- 100 Dondas A. et al.; *Makromol. Chem.*; **179**, 5449, 1987.
- 101 Munir A., Goethals E.J.; *IUPAC Symposium*; Strasbourg, **1**, 299, 1981.
- 102 Vande Velde M. and Goethals E.J.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **6**, 271, 1986.
- 103 Goethals E.J., Munir A. and Bossaer P., *Pure & Applied Chem*; **53**, 1753, 1981.
- 104 Sierra-Vargues J.; et al.; *Polym. Bull.*; **3**, 83, 1980.
- Bull.*; **14**, 515, 1985.
- 87 Higashimura T., Nakamura T. and Aoshima S.; *Polym. Bull.*; **17**, 389, 1987.
- 88 Choi W.O., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Polym. J.*; **19**, 889, 1987.
- 89 Ebara K., Aoshima S. and Higashimura T.; *Polym. J.*; **19**, 889, 1987.
- 90 Hashimoto T., Ibuki H., Sawamoto M. and Higashimura T.; *J. Polym.Sci.*; **A26**, 3361, 1988; *ibid*; *Polym. Prepr. Jpn.*; **35**, 1316, 1986.
- 91 Choi W.O., Sawamoto M. and Higashimura T.; *Polym. J.*; **20**, 201, 1988.
- 92 Sogah D.Y. and Webster O.W.; *Macromolecules*; **19**, 1775, 1986.
- 93 Andrews G.D. and Vatvars A.; *Macromolecules*; **14**, 1603, 1981.
- 94 Webster O.W., Hertler W.R., Sogah D.Y., Farnham W.B. and Rajan Babu T.V.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**, 5706, 1983.