

پلیمر شدن رادیکالی زنده

Living Radical Polymerization

موسی علیپور، علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی پلیمر

دریافت: ۷۴/۱۲/۸، پذیرش: ۷۵/۳/۲۳

چکیده

پلیمر شدن رادیکالی زنده مانند پلیمر شدن یونی زنده به سنتز پلیمرهایی با توزیع جرم مولکولی باریک منجر می شود. کنترل طراحی ساختار پلیمر با روشهای پلیمر شدن رادیکالی زنده به اندازه پلیمر شدن یونی زنده دقیق نیست، اما تنوع پلیمر شدنها و کوپلیمر شدنهای رادیکالی زنده در مقایسه با پلیمر شدنهای یونی زنده، این محدودیت را تا حدودی جبران می کند. مثلاً، پلیمر شدنهای رادیکالی زنده را می توان در گستره وسیعی از دما با بکارگیری حلالهای متنوع و مونومرهای گوناگون انجام داد.

واژه های کلیدی: پلیمر شدن رادیکالی زنده، پلیمر شدن لیه چینی، کروم (II) استات، اینفرتور، پلیمر شدن با انتقال اتم

Key Words: living radical polymerization, template polymerization, chromium(II) acetate, iniferter, atom transfer polymerization

مقدمه

پلیمر شدن رادیکالی مفیدترین روش برای تهیه پلیمرهای وینیلی در مقیاس صنعتی (۵۰ درصد کل پلاستیکهای تولید شده) است. این روش برای سنتز پلیمرهای وینیلی قابلیت های زیادی نسبت به پلیمر شدنهای یونی یا کوئوردیناسی دارد که ناشی از خصوصیات رادیکالهای آزاد واسطه است. با این حال، پلیمر شدنهای رادیکالی هنوز با تعدادی مسائل حل نشده مواجه است که کنترل ساختار پلیمر حاصل، یعنی کنترل واکنش پذیری مونومرهای عمل کننده و رادیکالها، از آن جمله اند. با توجه به مطالب یاد شده، طراحی ساختار پلیمرها با پارامترهای کنترل شده از قبیل وزن مولکولی و توزیع آن، ترتیب توابع، گروههای انتهایی و شاخه های جانبی با استفاده از روش پلیمر شدن رادیکالی مشکل است.

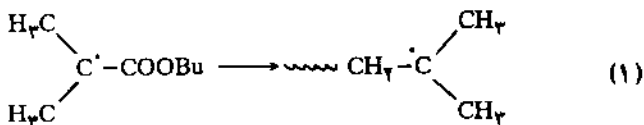
از زمان کشف پلیمر شدن آنیونی زنده توسط سوارک در سال ۱۹۶۵، سیستمهای پلیمر شدن زنده زیادی از قبیل پلیمر شدنهای کاتیونی، جا به جایی حلقه گشای سیکلو آلکنها، کوئوردیناسی، انتقال گروه و فناپذیر (immortal) ابداع و توسعه یافته اند. تلاشهایی

نیز برای کشف سیستم پلیمر شدن رادیکالی زنده انجام شده است. با این حال و از آنجا که رادیکال آزاد منتشر شونده در پلیمر شدن رادیکالی در سیستم همگن عمر بسیار کوتاهی دارد، حصول رادیکالهای منتشر شونده با عمر زیاد (زنده) ناممکن به نظر می رسد، مگر در حالتی که سیالیت بطور قابل ملاحظه ای کاهش داده شود [۱].

اخیراً، شیمی سنتز پلیمرها روی کنترل ساختار زنجیرهای پلیمر متمرکز شده است که شامل تهیه پلیمرهایی با ساختارهای جدید مانند ساختار حلقه ای، رشته ای و کوپلیمرهای دسته ای و ستاره ای است. سنتز پلیمرهای بهتر مستلزم شیمی گزینی، مکان گزینی و فضا گزینی بالاست. پلیمر شدنهای زنده در شرایطی که رشد زنجیر با واکنش شکستن همراه نباشد، از شیمی گزینی بالایی برخوردارند. احتمالاً، شیمی گزینی مهمترین پارامتر است، زیرا بر ابعاد درشت مولکول اثر می گذارد و همچنین گروههای انتهایی زنجیرهای پلیمر را محدود می کند و این پارامتر لازمه تشکیل کوپلیمرهای دسته ای است.

سیستمهای پلیمر شدنی حاوی رادیکالهای آزاد منتشر شونده

مونومر و از این رو، توانایی رشد برای مدت زمان معینی باقی می ماند. چنانچه رادیکالها در محیطی به حد کافی گرانبه تولید شوند، برای مدت طولانی فعال باقی می ماند. مثلا تابش دهی با کبالت ۶۰ برای تولید رادیکالهای آزاد در مخلوطهای بوتیل متاکریلات - روی کلرید یا متیل متاکریلات - فسفریک اسید در 190°C - بکار گرفته شده است [۳]. در این مورد روی کلرید به عنوان کمپلکس کننده عمل می کند و به محض حل شدن در بوتیل متاکریلات با گروههای استری مونومر پیوندهای کوئوردیناسی می دهد. رادیکالهایی که با روش رزونانس اسپین الکترون (ESR) آشکار سازی شده اند، رادیکالهای مونومری بوده و در 190°C - برای مدتهای طولانی پایدار مانده اند (معادله ۱).



در مجموعه آزمایشهای دیگر مخلوطهای زیر تابش تا 90°C - گرم شده اند و پس از انجام پلیمر شدن رادیکالهای پلیمری منتشر شونده با ESR آشکار سازی شده اند. محصول این واکنشها پلیمرهایی با توزیع جرم مولکولی باریک ($M_w/M_n = 1/04 - 1/18$) اند و علائتهای ESR پلیمر از ثبات خوبی برخوردار است. همچنین معلوم شده است که وزنه های مولکولی با درصد تبدیل بطور خطی افزایش یافته اند که شواهد خوبی برای زنده بودن سیستم پلیمر شدن است. رفتار مشابهی در پلیمر شدن با سیستم MMA-H₃PO₃ بوسیله واکنش آغازی نورشیمیایی در دمای معمولی مشاهده شده است [۴]. روشهایی که در ادامه مورد بحث قرار می گیرند به نحوی با افزایش گرانبه محیط پلیمر شدن جهت انجام پلیمر شدن رادیکالی زنده ارتباط دارند.

پلیمر شدن رویگیری

هرگاه، مشتقات آکریل آمید مانند N-متیل آکریل آمید (NMAAm) و N-متیل متاکریل آمید (NMMAm) در حلالهای مناسب مانند بنزن، تراکلرید کربن و دیوکسان با آغازگرهای رادیکالی پلیمر شوند، پلیمرهای حاصل به صورت کره های کوچک دارای رادیکالهای زنده منتشر شونده در درون حلال پراکنده می شوند (که از آثار افزایش گرانبه است). در پلیمر شدن NMMAm در بنزن با آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) رادیکالهای سیانو پروپیل به دام می افتد و در حفاظ حلال با راندمان زیاد به رادیکالهای زنده پلی (NMMAm) تبدیل می شوند. این رادیکالهای پلیمری زنده به آسانی در دمای معمولی با مونومرهای وینیلی دیگر واکنش می دهند و رادیکالهای منتشر شونده پایدار از مونومر دوم ایجاد می کنند که در نهایت به کopolymerهای

دارای واسطه های با عمر کوتاهند و واکنشهای پایان رادیکال آزاد خیلی سریعند. میل رادیکالهای آزاد برای واکنش پایان، مسئله ای است برای شیمیدانهایی که به پیشرفت سیستمهای پلیمر شدن رادیکالی زنده علاقه مندند. با این حال، روشهای پیشرفته پلیمر شدن رادیکالی زنده مزایایی دارند که شامل سنتز پلیمرهای با توزیع جرم مولکولی باریک، کopolymerهای دسته ای و پلیمرهای دارای ساختار ستاره ای است.

پلیمر شدن زنده اغلب در واکنشهای زنجیری با انواع رشد دهنده های قطبی مانند یونها و ترکیبات آلی فلزی مشاهده می شود. در این سیستمها اجزای فعال با مونومرها واکنش می دهند و گاهی در واکنش پایان با ناخالصیها یا با پایان دهنده هایی، که عمدا افزوده شده اند، شرکت می کنند. پایانه های زنجیرها به دلیل دافعه های الکتروستاتیکی نمی توانند با هم واکنش دهند، اما رادیکالهای آزاد، که اجزای رشد دهنده در پلیمر شدن رادیکالی اند، به آسانی با یکدیگر در واکنش جفت شدن یا جابه جایی شرکت می کنند. بدین ترتیب، انجام پلیمر شدن رادیکالی زنده مشکل است، اما با تنظیم دقیق شرایط واکنش امکان تهیه پلیمرهای بهتر با مکانیسم رادیکالی وجود دارد [۲].

بحث

برای بهبود سیستمهای پلیمر شدن رادیکالی زنده عمدتا دو روش دنبال می شود. در روش اول از روشهای فیزیکی برای سمانعت از برخورد رادیکالها با یکدیگر استفاده می شود تا بدین وسیله از واکنش پایان جلوگیری شود. روش دوم، که گاهی پلیمر شدن رادیکالی شبه زنده نامیده می شود، شامل تکرار واکنش آغاز زنجیر پلیمر از راه گرماکافت یا نورکافت پیوندهای ضعیف موجود در ساختار زنجیر است. در این بازنگری، انجام پذیر کردن پلیمر شدن رادیکالی زنده به انواع روشها بحث می شود.

انتخاب محیط پلیمر شدن با گرانبه زیاد

سرعت واکنش پایان رادیکالها به گرانبه محیط بسیار حساس است. یعنی، از آنجا که رادیکالها معمولا بوسیله واکنش با رادیکالهای دیگر در واکنش پایان شرکت می کنند، هر عاملی (مانند گرانبه زیاد محیط) که به هم پیوستن رادیکالها را محدود کند سرعت واکنش پایان را کاهش خواهد داد. در نهایت، چنین عواملی منجر به رفتار پلیمر شدن زنده می شوند. به همین ترتیب، پس از جمع شدن مقادیر زیادی پلیمر در سیستم، اثر ژل یا اثر ترومسدورف (Trommsdorff) ظاهر می گردد که گرانبه محیط را افزایش می دهد و مانع از پخش خود به خود درشت رادیکالها می شود. در نتیجه، واکنش پایان مراکز فعال از راه به هم پیوستن و جا به جایی به تأخیر می افتد. ولی، دسترسی به مولکولهای

آکریلونیتریل به رادیکالهای زنده پلی استیرن می توان کopolymer را بدست آورد، ولی در حالت عکس یعنی افزایش استیرن به رادیکالهای پلی آکریلونیتریل کopolymerی حاصل نمی شود [۵].

پلیمر شدن له چینی یا پلیمر شدن با الگو

وجود پایانه های رادیکالی رشدکننده زنده در پلیمر شدن سدیم متیل متاکریلات در مجاورت نمک استات کیتوسان از راه تهیه کopolymerهای دسته ای با استیرن به عنوان کومونومر دوم به اثبات رسیده است. از نمک استات کیتوسان به عنوان الگو استفاده می شود و مونومرهای اسیدی با نیروهای کولنی به روی الگو ملحق و پلیمر می شوند.

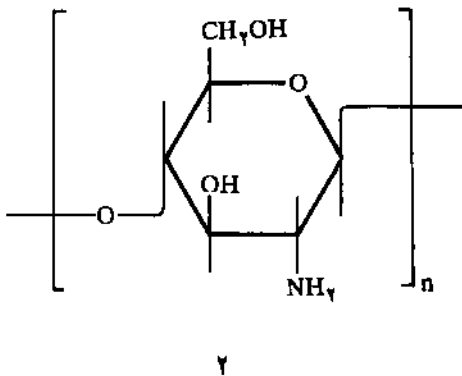
سدیم متیل متاکریلات در محلول نمک استات کیتوسان (ساختار ۱) و سوربیک اسید در محلول کیتوسان (ساختار ۲) پلیمر شدن رادیکالی با ساختار فضا منظم را امکان پذیر می سازند.

پلیمرهای تولید شده نور فعالند. همچنین، وزن مولکولی پلی متاکریلیک اسید تولید شده با پلیمر شدن رادیکالی زنده در مجاورت ترکیب ۱ با زیاد شدن درصد تبدیل افزایش می یابد و وابسته به وزن مولکولی ترکیب ۲ به عنوان الگو است [۷].

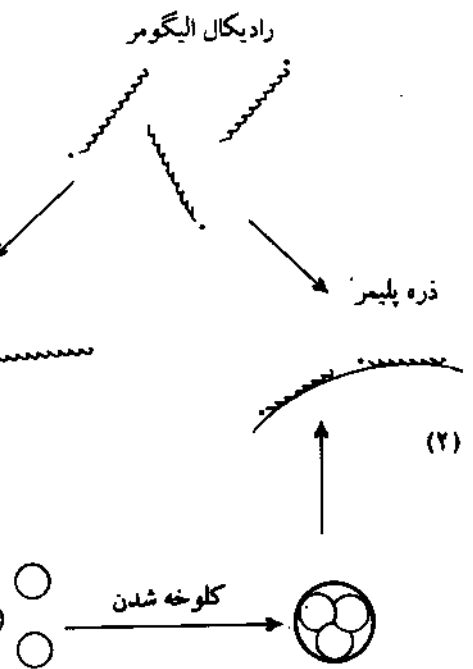
پلی (آکریلیک اسید) و پلی (متاکریلیک اسید) با تعداد زیادی از پلیمرها از جمله پلی (N-وینیل پیرولیدون)، پلی (اتیلن گلیکول)، پلی (وینیل پیریدین) و پلی اتیلن ایمین کمپلکس تشکیل می دهند. با ایجاد این کمپلکسها از رادیکالهای پلیمری رشد کننده و پلیمر کمپلکس شونده همراه، سیالیت و در نتیجه ثابتهای سرعت واکنش پایان کاهش می یابند و دستیابی به رفتار زنده بودن پلیمر امکان پذیر می شود. این کمپلکسهای پلیمر-پلیمر اغلب نامحلولند [۸].

پلیمرهایی با پیکره سخت

مقایسه ثابت سرعت واکنش پایان پلیمر شدن متیل متاکریلات، حدود 10^7 L/mol.s، با مقدار آن برای دی ایزوپروپیل فومارات، حدود 10^4 L/mol.s، نشان می دهد که احتمالاً پایین بودن مقدار آن برای



۲

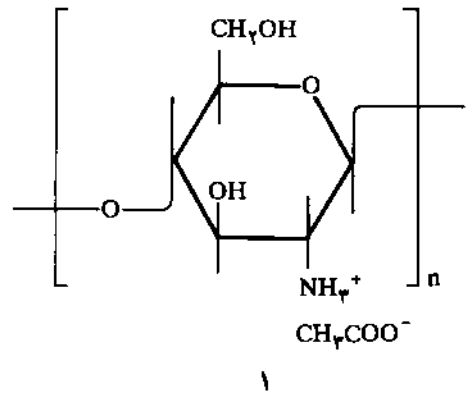


منجر می شوند. مراحل واکنش با ESR مطالعه شده است و مکانیسم پیشنهادی به صورت معادله ۲ است.

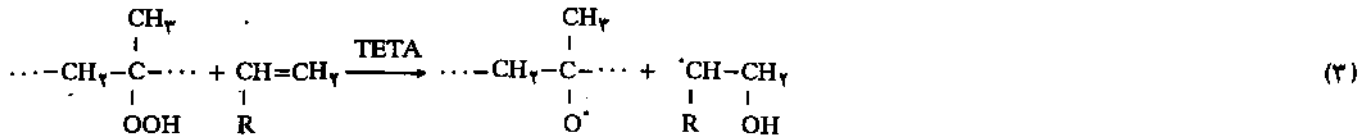
رادیکال پلی (NMMAM) در بنزن در یک لوله درزگیری شده زیر خلاء و دمای معمولی باقی می ماند، ولی به محض باز شدن لوله با اکسیژن هوا تولید رادیکال پروکسی می کند [۵].

سنتر کopolymerهای دسته ای با استفاده از اختلاف پارامترهای انحلال پذیری امکان پذیر است، اما اختلاف مطلق بین پارامترهای انحلال پذیری پلیمر و محیط پلیمر شدن حداقل باید برابر $1/8$ باشد. در این صورت پلیمر رسوبگیری شده یا ذرات پراکنده حاوی رادیکالها بدست می آید.

اشاره می شود که اختلاف مطلق بین پارامترهای انحلال پذیری پلیمر رسوبگیری شده و مونومر دوم باید کمتر از $3/6$ باشد تا پیوند خوردن موثر در مرحله دوم صورت گیرد [۶]. مثلاً، با افزودن



۱



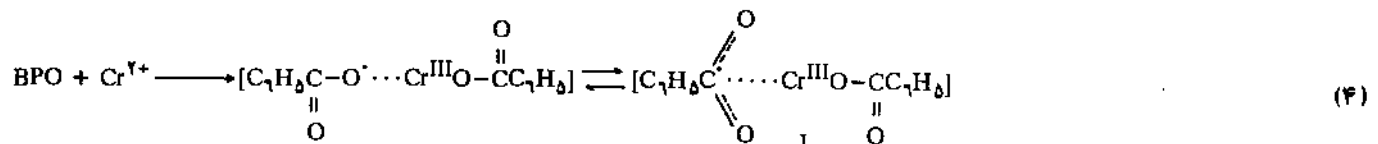
هیچ رادیکال با وزن مولکولی پایین که بتواند داخل ذرات پلیمری نفوذ کند وجود ندارد. بنابراین هیچ واکنش پایانی رخ نمی‌دهد و حتی پس از صاف کردن پلی‌پروپیلن، مرکز رادیکال زنده باقی می‌ماند [۱۱].
تهیه کوپلیمرهای سه دسته‌ای استیرن - ترشیوبوتیل استیرن - استیرن با این سیستم گزارش شده است [۱۲].

پلیمر شدن در ترکیبات دربرگیر

روش موثر دیگر برای جلوگیری از واکنش پایانی رادیکالها و حصول رفتار پلیمرشدنی زنده، هدایت پلیمر شدن در مجراهای ترکیبات دربرگیر (inclusion) است. دی‌انها و تعدادی از مونومرهای وینیلی با اوره، تیواوره، دیوکسی کولیک اسید و پرهیدروتری فنیلن ترکیبات دربرگیر ایجاد می‌کنند. تابش‌دهی با کبالت ۶۰ به این نوع ترکیبات موجب پلیمر شدن می‌شود. رادیکالهای پلیمری تشکیل شده در درون مجراها قادر به انتشار به درون رادیکالهای دیگر و شرکت در واکنش پایانی نیستند. مثلاً، کوپلیمرهای دسته‌ای بوتادی‌ان و ایزوپرن از راه تابش‌دهی با کبالت ۶۰ روی بلورهای پرهیدروتری فنیلن برای ایجاد رادیکالها تهیه شده‌اند. در اینجا، ابتدا بوتادی‌ان و سپس ایزوپرن به درون مجراها انتشار پیدا می‌کنند و پلیمر می‌شوند [۱۳].

بکارگیری کمپلکسهای رادیکالی

تصور انجام پلیمر شدن رادیکالی زنده با استفاده از سیستم کروم (II) استات به همراه بنزوتیل پروکسید از بررسی لی و همکارانش در سال ۱۹۷۴ با عنوان واکنش رادیکالهای پلیمری با کروم (II) استات منشا گرفت [۱۴]. در کارهای اولیه [۱۷-۱۴] به زنده بودن سیستم پلیمر شدن اشاره‌ای نشده، ولی در کارهای بعدی [۲۰-۱۸] بررسیها روی پلیمر شدن رادیکالی زنده با این سیستم انجام شده است. اساس روش ممانعت از واکنش پایان دو مولکولی از راه پوشاندن مرکز فعال بایک جزء مانند کاتیون یک فلز واسطه است. ابتدا کروم (II) استات با بنزوتیل پروکسید (BPO) در دمای زیر ۳۰°C برای مدت زمان مشخصی در اتمسفر بی‌اثر به صورت معادله ۴ واکنش می‌دهد.



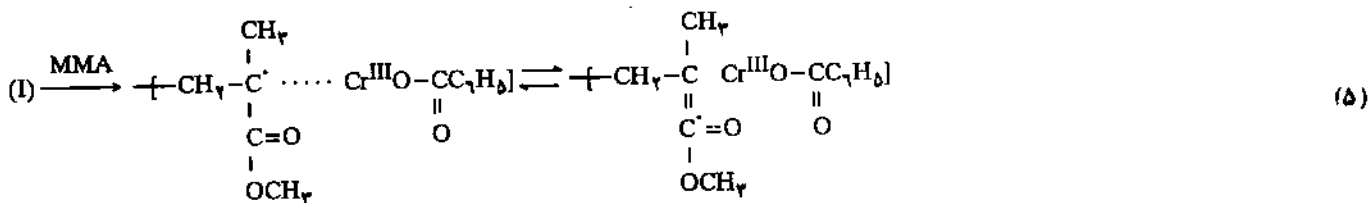
دی‌ایزوپروپیل فومارات، نتیجه سخت بودن زنجیرهای پلی(دی‌ایزوپروپیل فومارات) است. این خصالت، پلیمر شدن را تا حصول وزنهای مولکولی زیاد با وجود ممانعت فضایی قابل توجه پیش می‌برد. مطالعات ESR و پس پلیمر شدن مخلوطهای پلیمرشدنی دی‌ایزوپروپیل فومارات نشان می‌دهد که فعالیت رادیکال برای چندین ساعت حفظ می‌شود [۹].

پلیمر شدن امولسیون

پلی‌استیرن تک توزیعی با وزن مولکولی زیاد در سیستم امولسیون با بکارگیری پودر پلی‌پروپیلن تک‌آرایی اکسید شده، به عنوان آغازگر به همراه فعال‌کننده تری‌اتیلن تترامین تهیه شده است. سرعت پلیمر شدن با افزایش غلظت امولسیون کننده و تری‌اتیلن تترامین (تا حد معینی)، بطور خطی افزایش می‌یابد. وزن مولکولی پلی‌استیرن با افزایش درصد تبدیل و غلظت امولسیون کننده بطور خطی افزایش پیدا می‌کند، ولی با افزایش غلظت تری‌اتیلن تترامین کاهش می‌یابد. برای این پلیمر M_w/M_n بین ۱/۰۰۵ و ۱/۱۳۴ است [۱۰].

وجود رادیکالهای پلیمری زنده در پلیمر شدن امولسیون با آغازگر ناهمگن درشت مولکول، یعنی پلی‌پروپیلن اکسید شده، از راه تهیه کوپلیمرهای دسته‌ای استیرن با متیل متاکریلات به اثبات رسیده است. تبدیل تا ۱۰۰ درصد می‌رسد و بهره کوپلیمر دسته‌ای خالص بدست آمده در حدود ۹۰ درصد است. مکانیسم ارائه شده برای این نوع پلیمر شدن به صورت معادله ۳ است.

رادیکال آلکوکسی تشکیل شده روی پلی‌پروپیلن بلافاصله از راه انتقال هیدروژن از بین می‌رود و رادیکال مونومری جذب شده روی سطح پلی‌پروپیلن واکنش انتشار را آغاز می‌کند (مرحله اول پلیمر شدن که خیلی سریع است). بعد از اینکه رادیکال به حد کافی رشد کرد از سطح پلی‌پروپیلن جدا می‌شود و یک ذره پلیمری در امولسیون ایجاد می‌گردد. مونومر بطور پیوسته از راه فاز آبی وارد این ذره می‌شود و تکثیر ادامه پیدا می‌کند (مرحله دوم پلیمر شدن که نسبت به مرحله اول کندتر است). در این سیستم پس از آغاز سریع در سطح پلی‌پروپیلن،



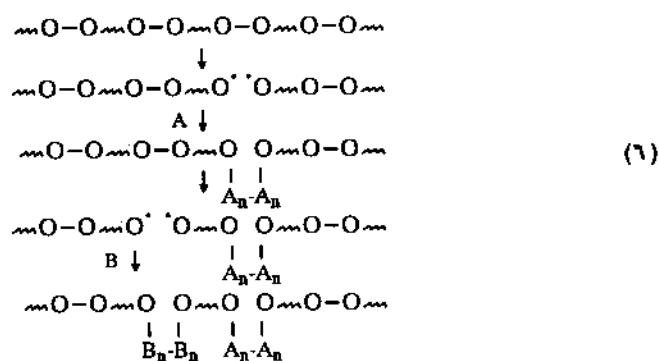
خود دارند. این پیوند می تواند بوسیله گرما (نوع گرمایی) یا نور (نوع نورشیمیایی) با طول موج مشخص جورکافت (homolytic cleavage) شود و مراکز رادیکالی ایجاد شده، واکنش انتشار را ادامه دهند. همچنین، این ترکیبات میل زیادی برای واکنش انتقال زنجیر به آغازگر یا واکنش پایانی رادیکالی اولیه دارند. در واقع واکنش انتقال و پایانی زنجیر بوسیله خود اینفرتر انجام می شود. اینفرترها به انواع مختلف طبقه بندی می شوند: اینفرترهای یک، دو، سه یا چند عاملی، گرمایی یا نوری، مونومری، پلیمری یا ژل-پلیمری.

مدل ارائه شده برای انجام پلیمر شدن رادیکالی شبه زنده با اینفرترها در معادله ۷ آمده است. در این شکل C-B پیوند ضعیف قابل گسستن بوسیله گرما یا نور است. انواع اینفرترهای گرمایی و نوری بکار رفته در جدول ۱ آمده اند.

پلیمر شدن با پلاسما

بررسیهای انجام شده در زمینه پلیمر شدن و کوپلیمر شدن با استفاده از پلاسما نشان می دهد که امکان وجود درشت رادیکالهای زنده در این سیستمهای پلیمر شدنی وجود دارد. وجود این درشت رادیکالها هم در سیستمهای همگن و هم ناهمگن از راه آزمایش به اثبات رسیده است و کاربرد آنها به عنوان آغازگرهای درشت مولکولی در فرایندهای پلیمر شدن توضیح داده شده است [۳۷]. در مطالعه دیگری داده های آزمایشگاهی ونظری وجود درشت رادیکالهای آماری را (MMA-co-ST) با نسبت ۵۰:۵۰ تایید کرده است [۳۸].

همچنین، برای پلیمر شدنهایی که به آهستگی در دمای معمولی و در تاریکی پس از قرار گرفتن مونومرها در معرض تابش ریزموج به



رادیکال بنزوئیلوکسی، که از طریق واکنش BPO با Cr^{2+} ایجاد می شود، در میدان لیگاند Cr(III) قرار داشته و روی مرکز فلزی تثبیت شده است. این رادیکال آزاد بوسیله رزونانس با گروه کربونیل (I) پایدار می شود. مرحله انتشار از طریق جایگیری مونومر در بین رادیکال بنزوئیلوکسی و کمپلکس Cr^{3+} (معادله ۵) انجام می شود [۱۸].

آغاز مجدد زنجیرهای پلیمری

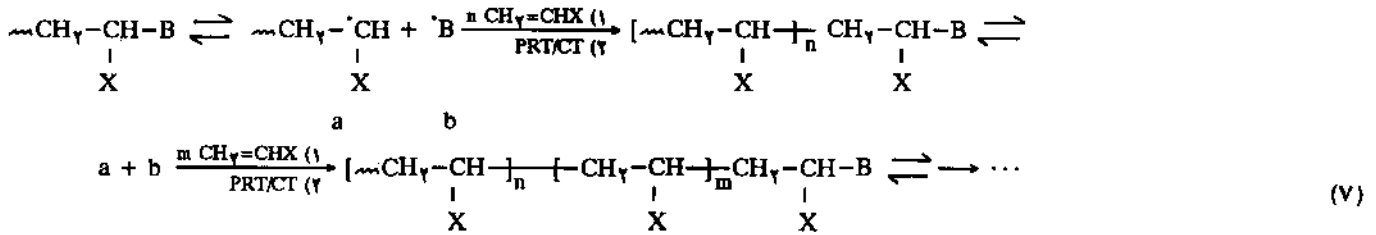
در این روش به جای جلوگیری از واکنشهای پایان به عنوان وسیله ای برای دستیابی به رفتار پلیمر شدن رادیکالی زنده، مرحله پایان را بصورت اجتناب ناپذیر می پذیرند و تلاش می کنند تا آغاز مجدد زنجیرهای پلیمری از طریق گرمایی یا نورشیمیایی انجام گیرد. دو روش برای این کار وجود دارد: یکی استفاده از آغازگرهای چندعاملی و دومی پلیمر شدن رادیکالی شبه زنده با استفاده از اینفرترهای گرمایی و نوری است که بحث آن خواهد آمد.

آغازگرهای چندعاملی

آغازگرهای چند عاملی دو نوعند: محصولات پلیمر شدن تراکمی حاوی پیوندهای پروکسیدی یا آزو مولکولهای آلی دارای پیوندهای پروکسید یا آزو به تعداد دو یا بیشتر یا مخلوطی از پیوندهای پروکسید و آزو [۲۵-۲۶]. این آغازگرها اکثرا برای سنتز کوپلیمرهای دسته ای بکار می روند. زمانی که یک آغازگر چند عاملی در پلیمر شدن بکار می رود، تمام خصوصیات پلیمر شدن زنده از قبیل افزایش خطی وزن مولکولی متوسط با درصد تبدیل، باریک بودن توزیع جرم مولکولی، امکان بدست آوردن محصولات با وزن مولکولی زیاد و سنتز کوپلیمرهای دو دسته ای و چند دسته ای عملی می شود. پلیمری با چند محل مستعد برای آغاز پلیمر شدن مونومرهای A و B به صورت زیر عمل می کند و پلیمری با توزیع جرم مولکولی باریک تولید می شود (معادله ۶).

پلیمر شدن رادیکالی شبه زنده

در این روش از ترکیباتی موسوم به اینفرتر استفاده می شود. اینفرتر مخفف واژه های (initiator, transfer agent, terminator) است که بر تریب از چپ به راست به معنای آغازگر، عامل انتقال و پایان دهنده است. اینفرترها را، که نخستین بار اوتسو در سال ۱۹۸۲ مطرح کرد [۲۶]، شامل آن دسته ترکیباتند که یک پیوند نسبتا ضعیف در ساختار



PRT: پایان رادیکال اولیه

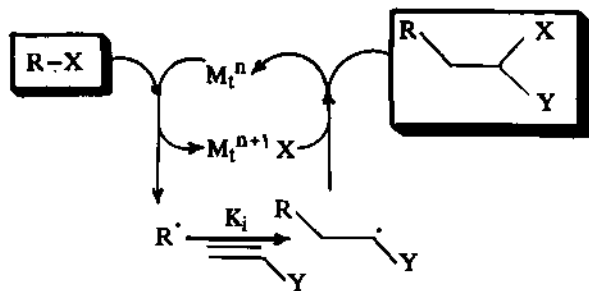
CT: انتقال زنجیر

پلیمر شدن با سایر روشها

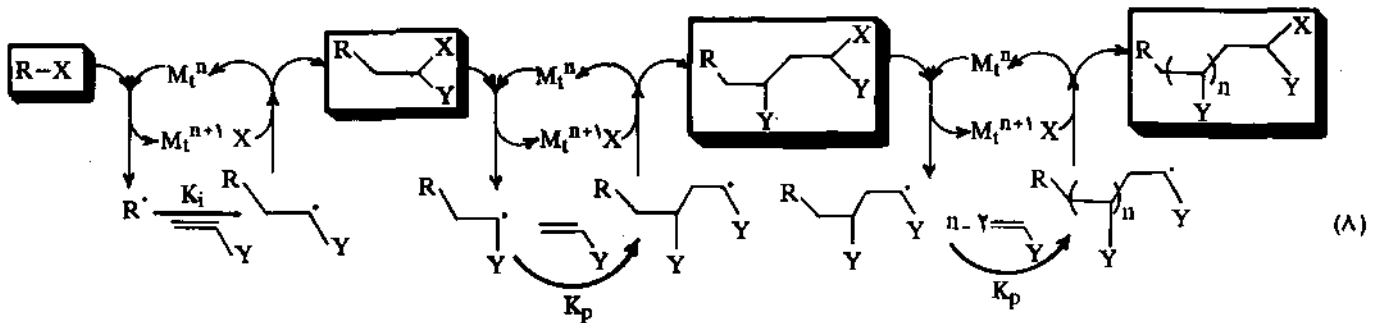
پلیمر شدن با کمپلکسهای آلی کبالت - پورفیرین

مشقات آلی فلزی تترامزینیل پورفیرین کبالت، پلیمر شدن آکریلاتها را برای تهیه جورپلیمرها و کوپلیمرهای دسته‌ای آغاز و کنترل می‌کنند. افزایش خطی وزن مولکولی توسط با تبدیل مونومر و همچنین شاخصهای

مدت کوتاه (۶۰s - ۳۰) انجام می‌شوند، به پلیمر شدن رادیکالی زنده نسبت داده شده‌اند [۳۹-۴۲]. درصد تبدیل و وزن مولکولی در مدت زمانهای حدود ۴۵ روز به آزامی افزایش می‌یابد و درصدهای تبدیل معمولاً کم است. این فرایند برای تهیه انواعی از کوپلیمرهای دسته‌ای و آماری بکار گرفته شده است.

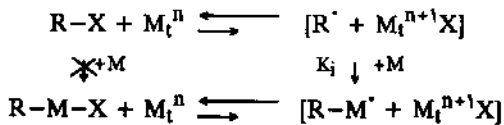


(الف) افزایش رادیکالی با انتقال اتم (ATRP)

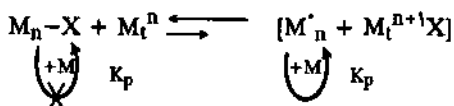


(ب)

واکنش آغازی



انتشار



(ب) پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم (ATRP)

مرجع	نوع	نام	اینیفرتر
۲۸	نوری	دی فنیل دی سولفید	Ph-S-S-Ph
۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۱	نوری	تترا اتیل تیورام دی سولفید (TD)	$\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۲۷، ۲۸، ۳۰، ۳۱	نوری	بنزیل دی اتیل دی تیوکاربامات (BDC)	$\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}$
۲۸	نوری	۲- فنیل اتیل دی اتیل دی تیوکاربامات (PEDC)	$\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Ph}$
۲۷، ۳۰	نوری	پارازا بیلین دی اتیل دی تیوکاربامات (XDC)	$\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{Ph}-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۲۷، ۳۱	نوری	تتراکسیس (دی اتیل دی تیوکاربامیل) بنزن (DDC)*	$\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$ $\text{Et}_4\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}-\text{CH}_2-\text{Ph}-\text{CH}_2-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۳۱	نوری	۱- (دی اتیل دی تیوکاربامیل) اتیل بنزن (StDC)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})(\text{Ph})-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۳۱	نوری	اتیل ۲- (دی اتیل دی تیوکاربامیل) ایزوبوتیرات (MMADC)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})(\text{COOEt})-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۳۱	نوری	اتیل ۲- (دی اتیل دی تیوکاربامیل) پروپونات (MADC)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})(\text{COOEt})-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۳۱	نوری	۱- (دی اتیل دی تیوکاربامیل) اتیل استات (VAcDC)	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{H})(\text{OCOMe})-\text{S}-\text{C}(=\text{S})-\text{NEt}_4$
۲۲، ۲۴، ۳۵	گرمایی	تترافنیل سوکسینودی نیتریل (TPSN)	$\text{Ph}-\text{C}(\text{CN})-\text{C}(\text{CN})-\text{Ph}$
۲۲	گرمایی	فنیل آزوتری فنیل متان (PAT)	$\text{Ph}-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{Ph})_2$
۲۴	گرمایی	تترا (پارامتوکسی فنیل) سوکسینودی نیتریل (TMPSN)	$\text{R}-\text{C}(\text{CN})-\text{C}(\text{CN})-\text{R}$
۲۴	گرمایی	پنتافنیل اتان (PPE)	$\text{Ph}-\text{C}(\text{H})(\text{Ph})-\text{C}(\text{H})(\text{Ph})-\text{Ph}$
۳۶	گرمایی	تترامتیلین دی سولفید (TMDS)	$\text{S}-\text{S}$

* برای سنتز پلیمرهای ستاره‌ای بکار می‌رود.

پراکندگی کوچک (۱/۳-۱/۱) بیانگر فرایند پلیمر شدن رادیکالی زنده موثر است [۴۳].

پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم

تعمیم افزایش رادیکالی با انتقال اتم (atom transfer radical addition، ATRA) به پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم (ATRP) روش تازه و موثری را برای انجام پلیمر شدن رادیکالی زنده کنترل شده فراهم آورده است.

با بکار بردن یک آلکیل هالید ساده $R-X$ ($X = Cl, Br$) به عنوان آغازگر و یک جزء فلز واسطه کمپلکس شده با لیگاند(های) مناسب M_n^{II}/L_nX یعنی $2/CuX$ ، $2'$ - بی پیریدین) به عنوان کاتالیزور، پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم مونومرهای وینیلی مانند استیرن و متاکریلاتها از طریق زنده انجام می شود و پلیمرهایی با درجه پلیمر شدن $M_n \approx 10^5$ و شاخصهای پراکندگی کم $1/5 < \bar{M}_w/\bar{M}_n < 1/1$ تولید می کند. شرکت واسطه های رادیکالی از راه تجزیه گروه های انتهایی و شیمی فضایی پلیمر شدن تایید می شود. مکانیسم پیشنهادی به صورت معادله ۸ است [۴۴].

در معادله ۸ الف افزایش رادیکالی RX از راه افزایش رادیکالی با انتقال اتم نشان داده شده است. ابتدا کمپلکس فلز واسطه، یعنی M_n^{II} اتم X را از آلکیل هالید $R-X$ می گیرد و R^{\cdot} ایجاد می شود که به نوبه خود به پیوند دوگانه افزوده شده و یک مرکز رادیکالی جدید ایجاد می کند. این رادیکال جدید از $M_n^{II}X$ یک X دریافت می کند و در نتیجه یک مولکول RX به صورت رادیکالی به پیوند دوگانه افزوده می شود. در بخش ب معادله ۸ پلیمر شدن رادیکالی با انتقال اتم نشان داده شده است که تعمیم قسمت الف برای انجام واکنش پلیمر شدن $\sim P^{\cdot}$ مونومر است.

پلیمر شدن با رادیکالهای زنده α -فلوئوروآکریل آمید

سینتیک جور پلیمر شدن α -فلوئوروآکریل آمید (FAA) در حلال DMSO با بکارگیری آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر بررسی و سرعت پلیمر شدن چنین بیان شده است:

$$R_p = [AIBN]^{1/2} [FAA]^{1/2}$$

این وابستگی غیر عادی R_p به غلظت آغازگر بر اساس مکانیسم پایان تک مولکولی تفسیر می شود. وجود رادیکالهای زنده منتشر شونده با رزونانس اسپین الکترون مشاهده و معلوم شده است که غلظت آنها بطور خطی با زمان افزایش می یابد [۴۵].

نتیجه گیری

پلیمر شدن رادیکالی در صنعت روش رایجی برای تهیه بیشتر پلیمرهاست. استفاده از آغازگرهای رادیکالی متداول و شرایط ملایم منجر به تولید پلیمرهایی با شاخه های جانبی و توزیع جرم مولکولی پهن می شود. پلیمرهای حاصل نیاز صنایع مختلف را برآورده می کنند، ولی بکارگیری چنین پلیمرهایی برای منظوره های خاص امکان پذیر نیست. از این رو، پلیمر شدن رادیکالی که بتواند توزیع جرم مولکولی باریک و جرم مولکولی مشخصی را تولید کند برای تهیه پلیمرهای استاندارد بسیار اهمیت دارد. روشهای پلیمر شدن رادیکالی زنده با مراکز فعال با طول عمر زیاد می توانند دستیابی به چنین پلیمرهایی را میسر سازند. بررسی و تحقیق در زمینه روشهای یادشده که به نتایج برخی از آنها در این مقاله اشاره شد همچنان ادامه دارد.

مراجع

- 1 Otsu T., Matsumoto A. and Yoshioka M.; *Indian J. Tech.*; **31**, 172, 1993.
- 2 Greszta D., Mardare D. and Matyjaszewski K.; *Macromolecules*; **27**, 638, 1994.
- 3 Kabanov V. A.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*; **50**, 71, 1975.
- 4 Garina E. S. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **16**, 2199, 1978.
- 5 Sato T. and Otsu T.; *Adv. Polym. Sci.*; **71**, 43, 1985.
- 6 Seymour R. B. and Stahl G. A.; *J. Macromol. Sci. Chem.*; **A15**, 815, 1981.
- 7 Kataoka S. and Ando T.; *Polymer*; **25**, 507, 1984.
- 8 Tan Y. Y. and Challa G.; *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*; **10/11**, 215, 1987.
- 9 Ibid; Otsu T., 235.
- 10 Mikulasova D., Chrastova V. and Citovicky P.; *Eur. Polym. J.*; **10**, 551, 1974.
- 11 Horie K. and Mikulasova D.; *Makromol. Chem.*; **175**, 2091, 1974.
- 12 Bigdeli E. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **16**, 469, 1978.
- 13 Farina M. and Silvestro D.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **1976**, 842, 1976.
- 14 Lee M. and Minoura Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*; **71**, 1649, 1975.

- 30 Otsu T. and Kuriyama A.; *Polym. Bull.*; **11**, 135, 1984.
- 31 Otsu T. et al.; *Eur. Polym. J.*; **31**, 1, 67, 1995.
- 32 Otsu T., Matsumoto A. and Tazaki T.; *Mem. Fac. Eng., Osaka City Univ.*; **27**, 137, 1986.
- 33 Otsu T. and Tazaki T.; *Polym. Bull.*; **16**, 277, 1986.
- 34 Otsu T., Matsumoto A. and Tazaki T.; *Polym. Bull.*; **17**, 323, 1987.
- 35 Tazaki T. and Otsu T.; *Polym. Bull.*; **17**, 127, 1987.
- 36 End K., Murata K. and Otsu T.; *Macromolecules*; **25**, 20, 5554, 1992.
- 37 Simionescu C. I. et al.; *Polym. Bull.*; **5**, 61, 1981.
- 38 Simionescu B. C. et al.; *Polym. Bull.*; **6**, 415, 1982.
- 39 Johnson D. R. et al.; *Macromolecules*; **14**, 118, 1981.
- 40 Paul C. W., Bell A. T. and Soong D. S.; *Macromolecules*; **19**, 1431, 1986.
- 41 Simionescu C. I. and Simionescu B. C.; *Pure Appl. Chem.*; **56**, 427, 1984.
- 42 Simionescu C. I. and Simionescu B. C.; *Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*; **29**, 2, 75, 1988.
- 43 Wayland B. B., Poszmik G. and Mukerjee S. L.; *J. Am. Chem. Soc.*; **116**, 7943, 1994.
- 44 Wang J. S. and Matyjaszewski K.; *Macromolecules*; **28**, 7901, 1995.
- 45 Ueda M., Shouji S. and Ogata T.; *Macromolecules*; **17**, 2800, 1984.
- 15 Lee M., Minoura Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **13**, 315, 1975.
- 16 Lee M. and Minoura Y.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **13**, 1427, 1975.
- 17 Lee M. and Minoura Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*; **74**, 1726, 1978.
- 18 Lee M., Morigami T. and Minoura Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*; **74**, 1738, 1978.
- 19 Lee M., Utsumi K. and Minoura Y.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*; **75**, 1821, 1979.
- 20 Lee M. et al.; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*; **20**, 457, 1982.
- 21 Simionescu C. I. et al.; *Prog. Polym. Sci.*; **12**, 1, 1986.
- 22 Heitz W. et al.; *Makromol. Chem. Suppl.*; **6**, 47, 1984.
- 23 Haese F. D. et al.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **7**, 165, 1986.
- 24 Piirma I. and Chou L. P. H.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **24**, 2051, 1979.
- 25 Gunesin B. Z. and Piirma I.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **26**, 3103, 1981.
- 26 Otsu T. and Yoshida M.; *Makromol. Chem., Rapid Commun.*; **3**, 127, 1982.
- 27 Otsu T. et al.; *Eur. Polym. J.*; **25**, 7/8, 643, 1989.
- 28 Otsu T., Yoshida M. and Kuriyama A.; *Polym. Bull.*; **7**, 45, 1982.
- 29 Otsu T. and Yoshida M.; *Polym. Bull.*; **7**, 197, 1982.