

واژه‌های کلیدی:

پلیمر شدن زنده
چند توزیعی
واکنش اختتام
پلیمرهای دسته‌ای
پلیمرهای شانه‌ای

پلیمره شدن زنده

مژگان میرزاطاهری^{*}، محبوبه بالارا^۲، محیا فرجی^۱، محسن جاهد^۱، مریم الهی^۱

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

۲ کرج، دانشگاه آزاد اسلامی

چکیده ...

در شیمی پلیمر، پلیمر شدن زنده نوعی پلیمر شدن اضافی است که در آن قابلیت اختتام زنجیرهای پلیمری در حال رشد، حذف شده است [۱]. واکنش اختتام و انتقال در این پلیمر شدن وجود ندارد و سرعت شروع بسیار بیشتر از سرعت انتشار است. در نتیجه، زنجیرهای پلیمری با سرعتی ثابت رشد می‌کنند و شاخص چند توزیعی باریکی دارند [۲]. پلیمر شدن زنده تا زمان مصرف کامل مونومرها ادامه می‌یابد. پلیمرهای زنده در انتهای زنجیر خود دارای گروه‌های فلز آلی هستند که توانایی واکنش‌های بیشتری دارند. متوسط عددی وزن مولکولی با تبدیل مونومر به صورت خطی افزایش می‌یابد. پلیمر شدن زنده روشی رایج برای تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای است. روش‌های اصلی پلیمر شدن زنده، شامل پلیمر شدن آنیونی زنده، کاتیونی زنده، حلقه گشا، رادیکال آزاد زنده و پلیمر شدن زیگلر-ناتا است که به اختصار در این مقاله توضیح داده می‌شود. ویژگی مهم این پلیمر شدن استفاده از حلال‌های بدون پروتئین است.

* پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

m.mirzataheri@ippi.ac.ir

۱ مقدمه

یون می‌شود [۷, ۸, ۹]. پلیمر شدن انتقال گروه زنده به عنوان پلیمر شدن زنده شناخته می‌شود. در این روش، از مونومرهای متاکریلات آلکیلی و شروع کننده‌هایی مثل سیلیل کتان استال استفاده می‌شود. این روش را در سال ۱۹۳۸ وبستر کشف کرد [۵, ۱۰].

مونومرهای استفاده شده در پلیمر شدن زیگلر-ناتای زنده، آلفا-ولفین‌ها هستند [۱۱] و سایت فعال شامل یک آلکیل متصل به فلز است. رشد زنجیرها بر اساس مکانیسم Cossee-Arlman است. در اولین روش، در سال ۱۹۷۹ پلیمر شدن پروپن در تولوئن با استفاده از دی اتیل آلومینیوم کلراید و کاتالیست وانادیم در دمای ۵۰- درجه سانتی‌گراد با چند توزیعی بین ۱/۴-۱/۰۵ توصیف شده است. سامانه زنده دیگر را مک کانویل در سال ۱۹۹۶ بر اساس تیتانیوم با استفاده از ۱-هگزان و تریس پنتا فلئوروبورون توصیف کرد. در این مقاله او نشان داده است که پلیمر شدن آنیونی می‌تواند در نبود واکنش اختتام انجام شود. عبارت پلیمرهای زنده را که اولین بار شوارک و همکارانش معرفی کرد، اکنون به طور گسترده در ادبیات پلیمر استفاده می‌شود و کمیته IUPAC-Macromdecutor آن را به رسمیت شناخته است. پلیمر شدن زنده، در ۵۰ سال اخیر رشد کرده، شرایط آن برای انواع آنیونی، کاتیونی، حلقه گشا و سامانه‌های رادیکال آزاد در سراسر جهان کشف شده است. از این پس، ترمی به نام پلیمرهای خوابیده، ساکت (Dormant) با سرعت پلیمر شدن کمتر معرفی می‌شود که با استفاده از شروع کننده‌هایی مانند آنیون آنترانس انجام می‌شوند. بین آنترانس و انتهای زنده آنیونی، کمپلکسی برگشت پذیر تشکیل می‌شود، که سبب خواهد شد انتشار آهسته‌تر شود، اما هنوز ویژگی پلیمر شدن زنده برقرار است زیرا پایداری بسیار سریع است. بنابراین، تمام انتهای زنده موقعیتی مساوی برای انتشار دارند. اصطلاح زنده علاوه بر کاربرد آن برای پلیمر شدن آنیونی درباره پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده نیز به کار می‌رود. مقالات زیادی درباره پلیمرهای زنده کنترل شده نوشته شده است.

۲ تجربی

پلیمر شدن زنده دستاوردهای زیر را به دنبال داشته است. پلیمرهای مونو دیسپرس شده - پلیمرهای دو سر عامل دار با گروه‌های انتهایی فعال از طریق اختتام با واکنش دهنده‌های مناسب تهیه می‌شوند. کوپلیمرهای دسته ای مثل ABA و

نخستین سامانه پلیمر شدن آنیونی، پلیمر شدن بوتادی ان با بوتیل لیتیم نرمال را زیگلر در سال ۱۹۲۹ انجام داد. مطالعات روی پلیمر شدن زنده در دانشگاه Forestry در نیویورک از سال ۱۹۵۵ آغاز شد. اولین نشریه درباره سرآغاز پلیمر شدن از طریق انتقال الکترون به مونومر با روش جدید پلیمرهای دسته‌ای را SZWARR و همکارانش منتشر کردند [۳].

در پلیمر شدن کاتیونی مونومرها عبارتند از: اترهای وینیلی، ایزوبوتیلن، استایرن و N-وینیل کربازول. شروع کننده‌ها، سامانه‌هایی دو دویسی هستند که یک اسید الکترون دوست و یک اسید لوئیس دارند. این روش تقریباً در سال ۱۹۸۰ با همکاری Higashimura و همکارانش توسعه پیدا کرد [۴, ۵].

پلیمر شدن حلقه گشا را اولین بار رابرت گراب در سال ۱۹۸۶ روی نوربورنن تعریف کرد. اغلب پلی استرها از طریق پلیمر شدن حلقه گشای (R.O.P) استرهای حلقوی تولید شده‌اند. فلزات گوناگونی از جمله Al, Zn, Ti, Sn, Mg و Ca به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند که به دلیل مشکلات مربوط به باقی ماندن این فلزات در پلیمرها، به کاتالیزورهای پایه آلی توجه زیادی شده است که زیست سازگار نیز هستند. از بین این نوع کاتالیزورها، به بوریک اسید، به علت حلال بودن عالی در آب، در دسترس بودن، قیمت ارزان و سازگاری آن با محیط زیست، توجه بسیاری شده است. در سال‌های اخیر مواد پلیمری حاوی بور نیز شهرت زیادی به‌عنوان مواد کاربردی به دست آورده‌اند؛ از جمله پلیمر شدن های کاتالیز شده با بوریک اسید می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۱]:

۱) جور پلیمر شدن استرهای حلقوی تری متیل کربنات (TMC)، ۵-والرلاکتان (VL) و ۴-کاپرولاکتان (CL) کاتالیز شده از طریق $B(OH)_3$ و مشتقات آن‌ها با استفاده از بنزیل الکل به‌عنوان آغازگر،

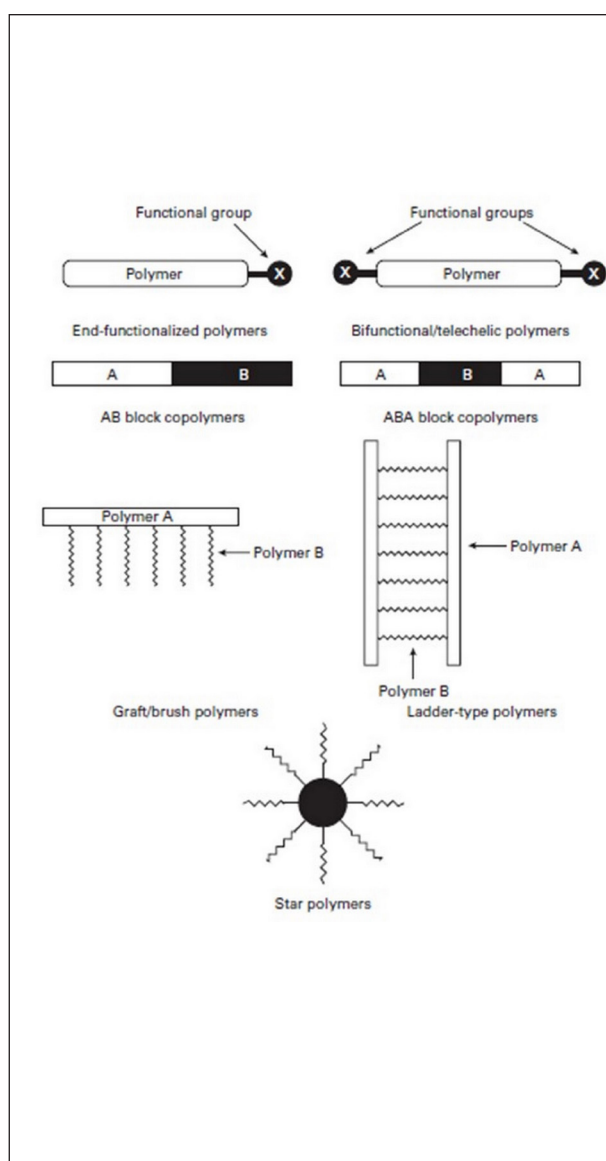
۲) سنتز پلیمرهای دی بلوک شامل PCL و PVL/PTMC از طریق پلیمر شدن پی در پی (طرح ۱)،

۳) پلیمر شدن کاتالیز شده CL با $B(OH)_3$.

در سال ۱۹۷۰ چندین روش جدید خلق شد که موجب بهبود و توسعه پلیمر شدن زنده با استفاده از رادیکال آزاد شد [۶]. پلیمر شدن رادیکال آزاد زنده شامل پلیمر شدن انتقال زنجیر فعال، پلیمر شدن رادیکال آزاد پایدار (SFRP)، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و پلیمر شدن انتقال

قرمز پلیمر زنده ناپدید شود. این مونومر با استفاده از sec-buli به صورت آنیونی پلیمریزه می‌شود [۱۵]. مولکول‌های حاصل پلی‌ماکرواستایرن به شکل شانه کامل هستند. هم‌چنین پلیمرهای شانه‌ای از طریق سرهم بندی تک لایه های ۴-برمو، ۴-مرکاپتوبی فینیل روی سطحی فعال تهیه می‌شوند (از طریق واکنش Br با sec-puli و استایرن گرافت شده با پلیمر شدن آنیونی زنده) (شکل ۱).

پلی استایرن شانه‌ای مشخصات زیر را دارد:
 درجه پلیمر شدن: ۳۸۰
 چگالی پیوندها روی سطح: ۳,۴ nm²/chain
 ضخامت تک لایه های پلیمر: ۱۸ نانومتر



شکل (۱) انواع ساختار و کو پلیمر ایجاد شده با روش‌های پلیمریزاسیون

AB یا ABC در یک شکل خالص، بدون هیچ‌گونه ناخالصی در هموپلیمرهای مربوط، ترکیب می‌شوند. پلیمرهای چند توزیعی (یا پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک) امروزه به صورت صنعتی در دسترس هستند. برای پژوهش‌های مختلف پلیمرهایی با اندازه‌های مشخص نیاز هست. پلیمرهای دو سر عامل دار، برای تهیه پلیمرهای دسته‌ای، چسباندن پلیمرها به سطوح و در مجموع در ساختمان ماکرومولکول‌ها استفاده می‌شوند. کوپلیمرهای دسته‌ای سبب شده است الاستومرهای گرمانرم مثل S/SBS- استایرن B-بوتادین) کشف شوند که پلیمرهای دارای گروه‌های شیمیایی با خواص مختلف هستند که نتیجه آن کاربردها و مونومری جدید است. محافظت انتهای زنده از اختتام، از طریق ممانعت فضایی و انتخاب صحیح واکنش‌گرها و حلال‌ها انجام می‌شود. عبارت کنترل شده بر زنده، تمام روش‌ها را در بر می‌گیرد.

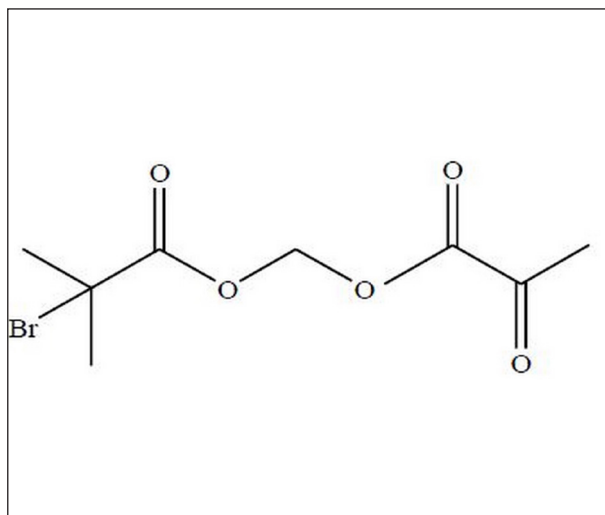
۲-۱ الاستومرهای گرمانرم

پلیمرهای Triblok (تری بلاک)، ABA از نوع BSB هستند. آن‌ها خواص غیرطبیعی از خود نشان نمی‌دهند؛ اگرچه در چند سال اخیر Gholde و همکارانش پلیمر SBS را که الاستومری برگشت پذیر از نظر حرارتی هستند توسعه داده‌اند. دسته‌های پلی استایرن به میکروفازهای پراکنده جدا از هم، تفکیک می‌شوند که به‌عنوان سایت‌های اتصال عرضی برای فاز پیوسته بوتادی آن هستند. برخلاف اتصالات عرضی گوگردی، در این لاستیک، اتصالات با حرارت دادن تا دمایی بالاتر از دمای نقطه ذوب پلی استایرن شروع به سیال شدن می‌کنند و رفتاری مانند گرمانرم از خود نشان می‌دهند و با سرد کردن تا دمای محیط به خواص الاستومری اولیه باز می‌گردند. این پلیمرها به‌عنوان محصولات تجاری با نام Kraton ساخته می‌شوند. با استفاده از پلیمر شدن زنده کاتیونی الاستومرهای گرمانرم Triblock Soft Barrier مثل PS-B-PIB-B-PS تهیه می‌شوند، اکنون این پلیمر به‌عنوان محصول تجاری با نام Ts-Polymer شناخته می‌شود که شرکت Kurary آن را می‌سازد [۱۲, ۱۳, ۱۴].

۲-۲ ماکرومونومر و پلیمرهای شانه‌ای

ماکرومونومرها از طریق اختتام پلیمر استایرن آنیونی زنده با ۴۴-کلرودی متیل سیلیل استایرن تهیه می‌شوند. این کار از طریق تیتراکردن دقیق ادامه می‌یابد تا زمانی که رنگ

(MMA)، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) نتایج را در سطح یک پلیمر شانه‌ای گرفت شده با ضخامت فیلم و الگوی مورد نیاز نشان داد. ضخامت کنترل شده، می‌تواند بین ۱۰ تا ۱۴۳ نانومتر با محدوده پیوندی در MWs از ۱۸ k تا ۲۹۰ k باشد. این عمل اجازه کنترل اندازه ترکیب‌های نانومقیاس را تا زیر ۲۰ نانومتر می‌دهد.



شکل (۳) ساختار مولکولی مونومر

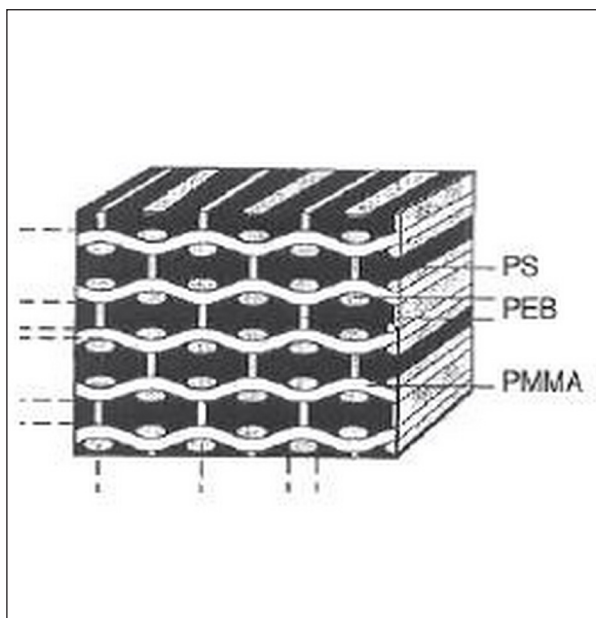
۲-۵ عامل دار کردن نانو لوله‌های کربن

۲-۵-۱ با استفاده از پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)

نانوساختار ترکیبی پوسته-هسته، که ترکیبی از نانولوله کربن (CNT) و پلی استایرن شانه‌ای است، با اتصال اولیه گروه‌های کربوکسیلیک به CNT از طریق واکنش با اسید نیتریک تهیه شد، به دنبال آن با انجام دادن واکنش با سولفوریک کلراید یک گروه کلراید نیز متصل می‌شود. واکنش‌های بعدی با گلیکول، یک گروه هیدروکسیل را نشان می‌دهد که با برومومیل پروپیونیل برومایدی، که به گروه آغازگر متصل است، واکنش می‌دهد. پنتامیل دی اتیلن تری آمین و استایرن (یا مونومرهای دیگر) که قبلاً معرفی شده‌اند، تحت شرایط پلیمر شدن زنده/کنترل شده پلیمر شدند. هم‌چنین با توجه به گفته‌های قبل، مونومر دوم پلیمرهای قطعه‌ای، می‌تواند به هسته CNT متصل شود. این کار نحوه استفاده از CNT را در بعضی کاربردها هم‌چون کامپوزیت‌ها و مواد نانساختار آسان می‌کند و بهبود می‌بخشد [۱۶].

۲-۳ ساختار شبه بافت در پلیمرهای تری بلاک

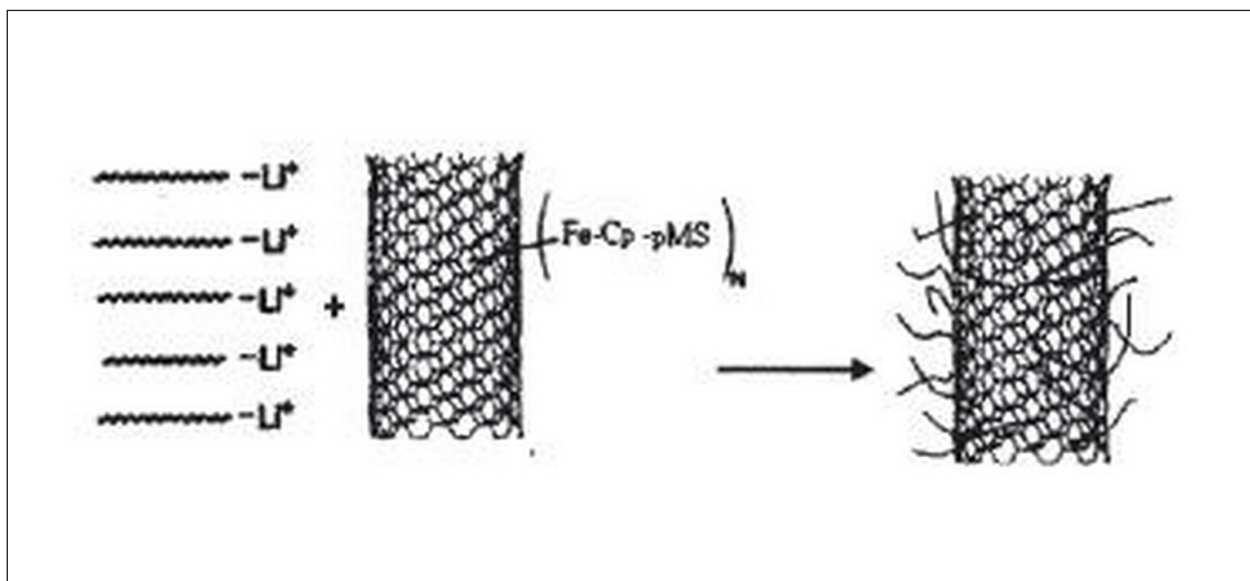
پلیمرهای دسته‌ای، ساختارهای ظاهری متفاوتی دارند که بسته به ساختار مولکولی و روش ریخته‌گری آنها دارد، یک مثال غیر معمول به شرح زیر است: پلیمر تری بلاک PS-B-PB-B-PMMA تهیه شده با پلیمر شدن زنده آنیونی، در ریخته‌گری فیلم ساختار ظاهری لایه لایه نشان می‌دهد. اگر چه بعد از هیدروژن دار کردن نسبی، دسته‌های پلی بوتادین به PS-B-P-(ETYLEN-CO-BUTYLEN) تبدیل می‌شوند، این پلیمر ساختار ظاهری شبه بافت در ریخته‌گری از کلروفرم نشان می‌دهد (شکل ۲).



شکل (۲) توصیف ساختار ظاهری شبه بافت

۲-۴ ساختارهای نانومقیاس

ترکیبی از قالب گیری تماسی و پلیمر شدن رادیکال آزاد زنده برای کنترل اندازه و شیمی ساختارهای نانومقیاس استفاده شده است. روش نمونه برداری استاندارد، استفاده شده است که شامل ریخته‌گری یک رزین فوتوپلیمر روی یک قطعه سیلیکونی سخت می‌شود. رزین دربردارنده ۱۰ تا ۲۰ درصد از یک مونومر آغازگر (Initiator) است (شکل ۳) که به جزئی از نمونه تبدیل و به طور یکنواخت در سرتاسر رزین پخته و توزیع شده است، هم‌چنین با یک جزء، کسری بهینه روی سطح یا نزدیک آن واقع شده است تا برای پلیمر شدن پیوندی زنده در دسترس باشند [۱۳]. بعد از اضافه کردن کمک کاتالست CuBr و مونومر (s یا



شکل (۴) پلیمر گرافت شده روی CNT [۱۷]

که داخل هسته استوانه‌ای، PCMA و در پوسته بیرونی PS وجود دارد. سپس هسته داخلی با عمل فوتوشیمیایی شبکه‌ای می‌شود و برای این که نانوالیافی پایدار و کاملاً یک دست (ضخامت ۲۵ نانومتر و طول هزاران نانومتر) به دست آید، فرایند در THF انجام می‌شود. نانوسیم ها را نیز با استفاده از روش مشابهی می‌توان تشکیل داد، به این صورت که هسته داخلی با پلیمری رسانا جایگزین شود. در این حالت لایه خارجی به‌عنوان لایه پلاستیکی عایق عمل می‌کند.

۲-۷ پلیمرهای درختی تک توزیعی با MW بسیار بالا

از پلی هیدروکسی استایرن تک توزیعی شده (در دسترس به صورت تجاری، تهیه شده با پلیمر شدن آنیونی زنده) برای تهیه مولکول‌های درختی تک توزیعی شده استفاده شده است. گروه OH پلی هیدروکسی استایرن برای رسیدن به پلی استر با بنزیلیدین واکنش می‌دهد. مقداری از گروه‌های محافظت کننده با اسید آبکافت می‌شوند که در نتیجه آن در زنجیر پلیمر برای هر واحد، دو گروه OH وجود دارد. این عمل برای پنج بار تکرار می‌شود که ۳۲ گروه OH برای هر واحد اصلی نتیجه می‌شود. نتیجه آن یک مولکول درختی با وزن مولکولی خیلی بالا است. برای مثال: شروع با پلیمری به وزن مولکولی ۱۵۳ K و توزیع وزن مولکولی (MWD) ۱/۰۵، بعد از ۵ مرحله واکنش، W محاسبه شده ۴۷۶۰ K بود و MW اندازه‌گیری شده ۴۶۳۰ K با توزیع وزن مولکولی

۲-۵-۲ پلیمر شدن آنیونی (CNT-bound p-methylstyrene)

روش قبل شامل واکنش CNTs با اسید نیتریک و نتیجه آن کاهش اندازه لوله‌ها و نشان دادن نقص‌های ساختاری بود. به دنبال این روش، با تغییرات لیگاندی با فروسن که ساختار کلی گرافن CNT را تغییر نمی‌دهد فقط یک اصلاح شیمیایی کوچک، انجام می‌شود؛ سپس با متیل لیتیم و پاراکلوواستایرن لیتیم دار کردن پیوندهای فروسن انجام می‌شود. پس از آن پیوند دوگانه استایرن با یک پلی استایرن آنیونی زنده با MW معین، واکنش می‌دهد. در نتیجه، CNTs اصلاح شده را می‌توان در چند حلال رایج مخلوط کرد. در شکل ۴ ب واضح نشان داده است [۱۷].

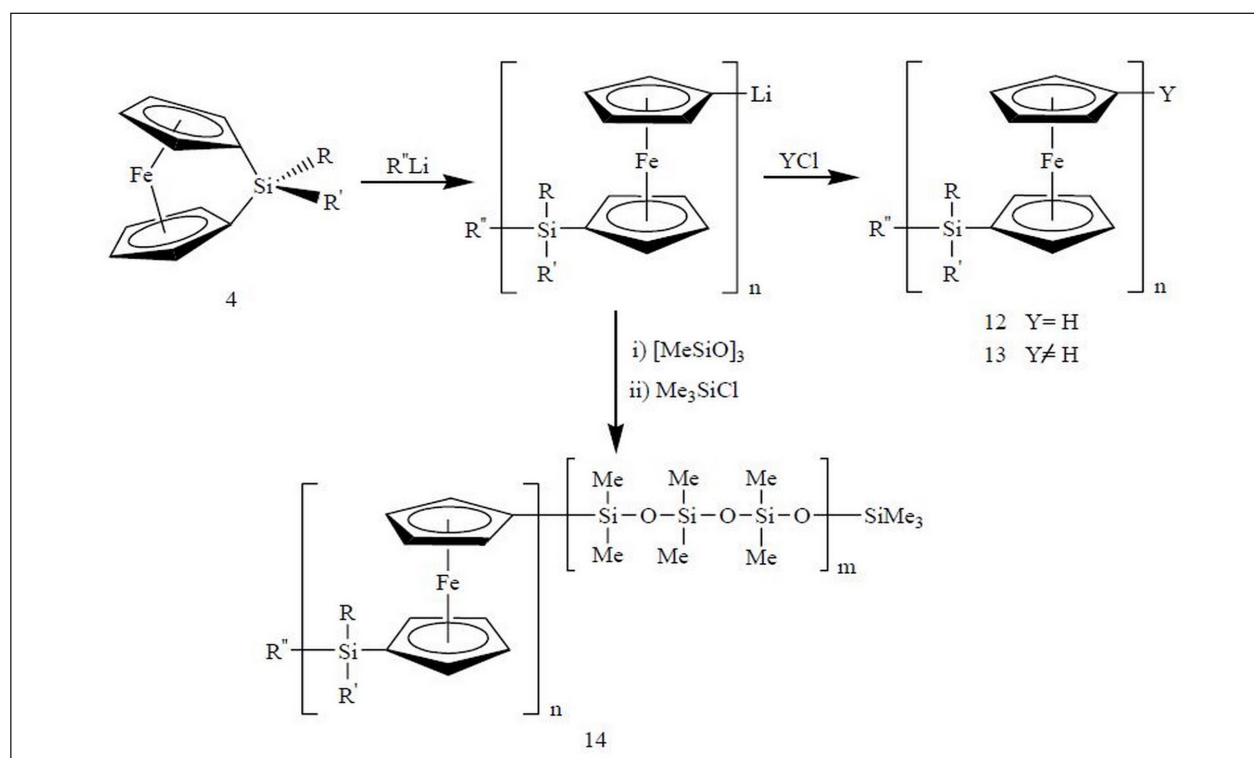
۲-۶ نانو الیاف‌های کوپلیمری بلاک (Diblock)

پلیمرهای قطعه‌ای به دلیل خاصیت سرهم‌بندی خودکار، ساختارهایی تشکیل می‌دهند که می‌توان از آن‌ها برای ساخت نانوالیاف‌های پایدار استفاده کرد. پلیمرهای قطعه‌ای را می‌توان با مونومرهایی تهیه کرد که قابل شبکه‌ای شدن با نور هستند و آن را در قالب یک فیلم تهیه کرد تا هسته‌ای استوانه‌ای تشکیل دهد و سپس به آرایش پایدار شبکه‌ای برسد [۱۸]. برای مثال، یک پلیمر قطعه‌ای از پلی سینامویل اتیل متاآکریلات (PS-b-PCMA) است که پلیمر شدن آنیونی آن را تولید کرده [۱۳] و بعد از ریخته‌گری به صورت فیلم‌های منظم تشکیل شده است؛ به گونه‌ای

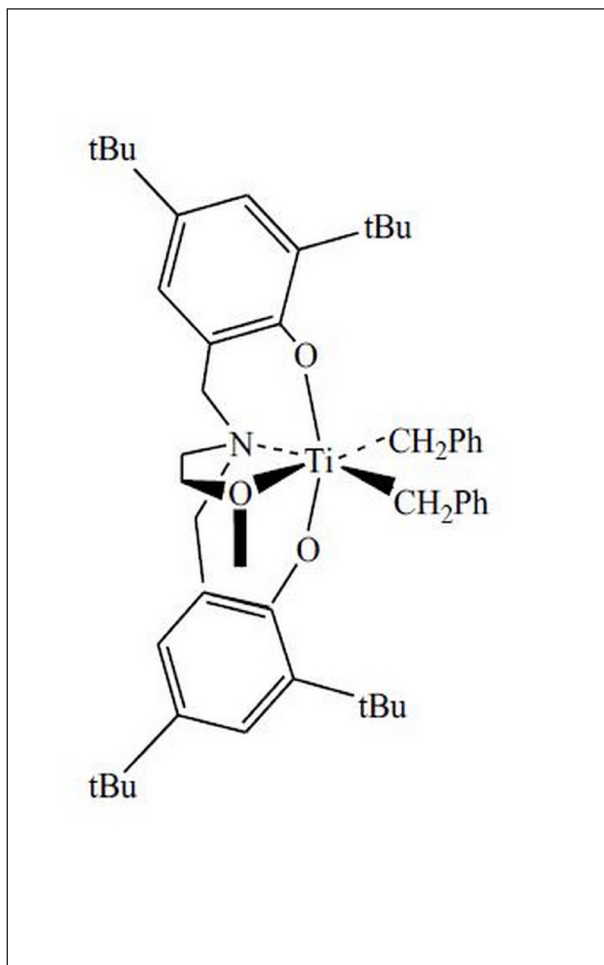
۲-۸ مواد پلیمری غیر آلی، سوپر مولکول عاملی

پلیمرهای غیر آلی این توانایی را دارند که ابعاد تازه ای را به پلیمرهای آلی معمولی اضافه کنند که به طور عمده بر اساس شیمی کربن است. بدین گونه که برای مثال در پلی سیلوکسانها با ساختمان Si-O یا پلی فسفازنها (Polyphosphazene) با ساختمان P-N و پلی سیلانها با Si-Si، زنجیر، قوی تر می شود و پایداری اکسایشی از پلیمرهایی که پایه C-C دارند و نیز انعطاف پذیری ساختاری آن بیشتر است. با وجود عنصرهای فلزی امکان دست یافتن به ساختارهای پایدار که الکترونهای جفت نشده دارند، ممکن می شود. این پلیمرها می توانند بلور مایع یا خواص الکترونیکی، مغناطیسی، نوری، اکسید و احیا و خواص کاتالیزوری از خود نشان دهند. هم چنین می توانند پیش ماده‌ی مواد سرامیکی باشند که ساختار معین و خوب و اصلاح شده ای با تجزیه نوری یا حرارتی دارند. هم چنین می توانند پایه بعضی ساختارهای سوپر مولکول با خواص درخور توجهی باشند که عبارتند از: ابر رسانایی در دمای بالا، رفتار نوری غیر خطی، خواص مغناطیسی و الکتروکرومیک (Electrochromic)

بود. شایان ذکر است که وقتی وزن مولکولی پلیمر درختی با SEC (اندازه ذرات خروجی تصادفی) اندازه گرفته شد، فقط وزن مولکولی ۶۶۶ K با توزیع وزن مولکولی ۱/۳ به دست آمد. دلیل آن، این است که Dendron، مانند یک آرایش هسته‌ای اتفاقی در محلول عمل نمی کند، چون مولکول بسیار پرازد حامی است و به چوب سخت نزدیک تر است. بنابراین، وقتی اندازه گیری های جرم مولکولی با SEC انجام شد، با روش پراکندگی اشعه لیزر چند زاویه ای (MALLS) به عنوان روش تحلیلی، ترکیب می شود و اندازه صحیح ۴۶۳۰ K به دست می آید. در حقیقت تصویرهای SFM از Dendron ها نشان می دهند که بیشتر مولکولها تکی کشیده شده اند. هم چنین نشان داده شده است که پلیمر ارائه شده، یک ژل فیزیکی حرارتی برگشت پذیر است و نوعی پلیمر، همانند یک چوب، سخت است. برخلاف ژل های منظم که در آن ها به دلیل پیوند هیدروژنی برهم کنش های دهنده-پذیرنده یا عامل های دیگر، باعث تشکیل شبکه سه بعدی می شود، در این باره سختی پیکره اصلی، به این دلیل است. بهترین ژل، در پلیمری ظاهر شد که شامل ۸ گروه OH برای هر واحد اصلی می شود و با گروه های Stearoyl استری شده بود [۱۹].



طرح (۲) کوپلیمر دسته‌ای Polyferrocyclophane و پلی دی متیل سیلوکسان [۲۰].



شکل (۵) پیش ماده (Amine-bisphenolate) برای پلیمر شدن آلفین [۲۲]

۲-۱۰ پلیمر شدن تابشی زنده

برای آغاز پلیمر شدن آنیونی زنده، انواع سازه‌های پروفین‌های استخراج شده با تعدادی از فلزها به‌عنوان اتم مرکزی و، تعدادی از مونومرها که شامل آلکن‌ها و اپوکسی‌ها می‌شود نیاز است. آن‌ها هم چنین پلیمر شدن متناوب اپوکسیدها و CO_2 یا فتالیک آن هیدریدها که پلی کربنات یا پلی استر با MWD باریک را می‌دهد، آغاز کردند. این کشف بسیار شگفت‌انگیز بود، که مجموعه‌ای از پلیمر شدن‌ها می‌توانند فقط با پرتوتابی با نور مرئی فراهم شوند در حالی که بقیه با نور شتاب می‌گیرند. برای مثال: TPP-ALMe (تترا فنیل پروفینیت آلومینیوم متیل)، MMA در متیلن کلراید در دمای 30°C پلیمره نمی‌شوند، با وجود این، پس از تابش نور مرئی ۴۵٪ از تبدیل در ۱۲ ساعت با ۱/۰۶-۱/۰۲

[۲۰]. روش‌های رایج برای تولید پلیمرهای غیرآلی معمولاً به تولید موادی با MWs پایین و پراکندگی وزن مولکولی زیاد منتهی می‌شوند. مشخص شده است که با روش‌های پلیمر شدن کنترل شده/ زنده، می‌توان برای رسیدن به نتایج بهتر استفاده کرد. با استفاده از پلیمر شدن حلقه گشا به صورت حرارتی (ROP) می‌توان به طیف گسترده‌ای از پلی فروسن با خواص جالب رسید. با این حال، بهترین روش پلیمر شدن برای موادی که سیلیکون عامل اتصال است روش ROP (آنیونی زنده) با BuLi به عنوان شروع کننده در دمای محیط است. MWD (پراکندگی وزن مولکولی) پلیمر به دست آمده پایین بود. پلیمرهای Block پلی استایرن یا پلی دی متیل سیلوکسان (PDMS) مطابق (طرح ۲) تولید شدند. هم‌چنین پلیمرهای عامل دار شده به پایان رسیدند. خودآرایی پلیمرهای تری بلاک PFS-b-PFS از مایسل‌های استوانه‌ای استفاده شده است. تنوع ساختاری و رنج بسیار گسترده خواص پلیمرهای غیرآلی ممکن است به ساختار فوق مولکولی با کاربردهای گسترده منجر شود.

۲-۹ ساختار جدید پلی آلفین‌های با استفاده از پلیمر شدن زنده زیگلر ناتا

پلیمر شدن آلفین در اوایل سال ۱۹۵۰ به‌عنوان جریان اصلی در تحقیقات آلی-فلزی شناخته شد. هنگامی که زیگلر و ناتا کشف کردند که تیتانیوم کلراید در حضور ترکیبات آلومینیومی یک کاتالیزور مؤثر برای پلیمر شدن اتیلن و پروپیلن است، در سال ۱۹۷۹ اولین سامانه کاتالیزوری زیگلر ناتا به‌عنوان سامانه‌ی گزارش شد که نیازهای پلیمر شدن زنده را برآورده می‌کرد. کاتالیزور وانادیوم (استیل استنونات) با سه بخش فعال Et_2AlCl بود. این تا حدودی پلی پروپیلن را در دمای 78°C با ۱/۰۴- $\text{MWD} = 1/05$ تولید کرد. به صورت خطی با زمان تا ۱۰۰ K افزایش یافت. به تازگی گزارش شده است که کمپلکس فنولات تیتانیوم (شکل ۵) با $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ فعال شده است. این یک ابتکار عمل برای پلیمر شدن زنده هگزن بود، که MWs را تا ۱۶۰ K افزایش داد و در 56°C مقدار ۱/۰۷ را برای MWD داد. علاوه بر این، پلیمر Block هگزن و اکتان با افزودن متوالی مونومرها در دمای محیط به دست آمدند و $\text{MWD} = 1/2$ را نتیجه داد [۲۲].

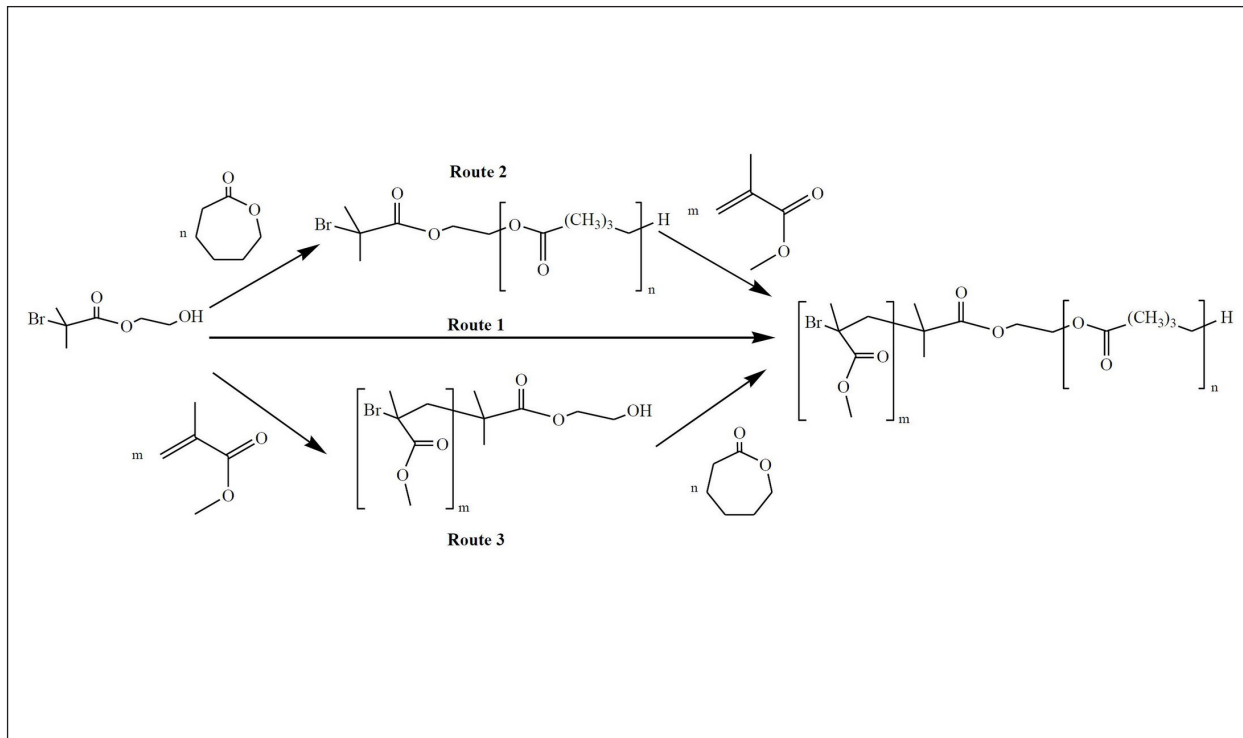
طبیعی است و مزایای استفاده از برخی از حلال های متعارف را دارد. این حلال می تواند فقط با کاهش فشار تبخیر، به راحتی تبخیر شود و هیچ ناخالصی را ترک نمی کند. در زیر مثالی از پلیمر بلاک را که با این روش تشکیل شده است مشاهده می کنید:

استفاده از CO_2 فوق بحرانی در 35°C و 10 MPa ، MMA با ATRP پلیمره می شود. از CuBr و هیپیریدین به عنوان کاتالیست استفاده شده است. CL، هم زمان با ROP با استفاده از آنزیم لپاز بی حرکت پلیمره می شود. پلیمر بلاک تشکیل شده، یک Mn در حدود 23 K و $1/26 = \text{MWD}$ دارد. بعد از آبکافت CL، PMMA بلاک باقی مانده یک MW برابر $1/08$ دارد. پدیده ای غیر عادی که در اینجا ذکر شده، این است که CL به عنوان یک مونومر، مانند یک کمک حلال و نرم کننده عمل می کند و مانع از رسوب PMMA می شود. این پدیده دیگری بوده، که باعث شده است پلیمر شدنی پلیمر زنده، پیشرفت های جدید و شگفت انگیز داشته باشد و به تولید مواد و سازه هایی منجر شود که پیش از این قابل درک نبودند.

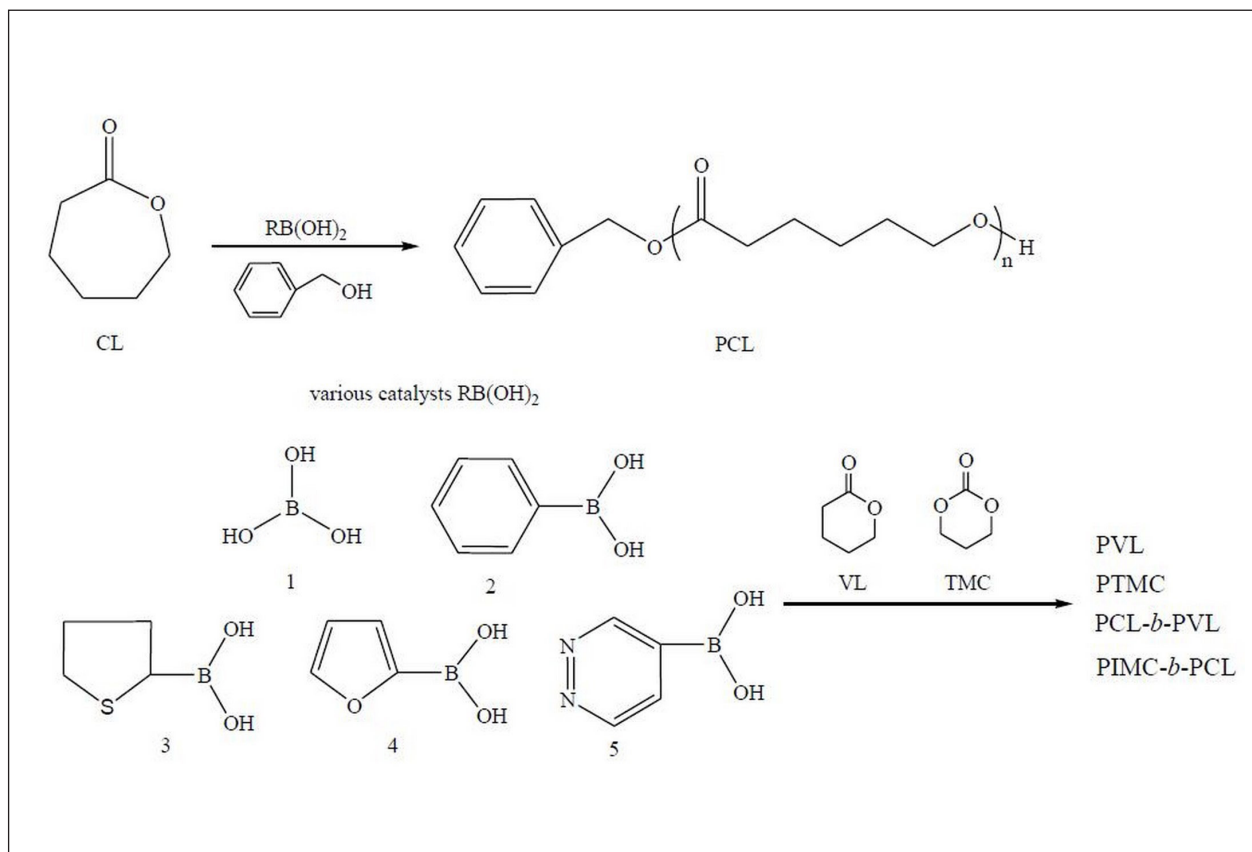
MWD = انجام شده است و یک پلیمر بلاک از MMA و BMA با MWD در حدود $1/1$ آماده شده است. علاوه بر این، با افزودن اسید لوئیس به مقدار 14% (نسبت به MMA) مانند متیل آلومینیوم تبدیل کامل در حدود 3 دقیقه مشاهده شد. بعد از تابش یک پلیمر با $1/09 = \text{MWD}$ به وجود آمد. این یک عامل شتاب دهنده در حدود 45000 است [۲۳].

۲-۱۱ انتشار دو انتهای یک زنجیر پلیمر با دو مونومر با روش متفاوت زنده / کنترلی ATRP و ROP

ε-کاپرولاکتان (CL) می تواند با ROP با استفاده از آنزیم لپاز پلیمره شود. MMA می تواند با ATRP پلیمره شود. هنگامی که یک آغازگر دو عاملی استفاده می شود، هر دو روش می تواند هم زمان از دو انتهای زنجیره انجام شود (طرح ۳). همان طور که در شکل دیده می شود دو واکنش پی در پی با اضافه کردن مونومر یکی پس از دیگری یا هم زمان انجام می شوند. پلیمرهای بلاک ساخته شده از هر دو روش یکسان هستند. واکنش در CO_2 فوق بحرانی، انجام می شود که حلالی خیلی جالب و غیر



طرح (۳) روش سنتزی برای تشکیل PCL-b-PMMA از آغازگر دو عاملی، روش (۱) پلیمر شدن تک مرحله ای ترکیب ATRP-MMA و ROP-CL، روش های دو مرحله ای: روش (۲) ROP-CL پیروی شده از ATRP-MMA، روش (۳) ATRP-MMA پیروی شده از ROP-CL



طرح (۱) طرح کلی پلیمر شدن حلقه گشای ϵ -کاپرولاکتون (CL) با استفاده از بنزیل الکل به عنوان آغازگر و اسیدهای مختلف اسید بوریک به عنوان کاتالیزور، هم چنین سنتز هموپلیمرها و کوپلیمرهای بلوک [۲۱]

آب گریزها، الکترواستاتیک ها و فعل و انفعالات دو قطبی به ساختار سه بعدی منجر می‌شوند. عمده‌ترین مسیر در سنتز پلی پپتیدها، پلیمر شدن α -آمینواسید-N-کربوکسیلان هیدرید (NCA) است که با استفاده از نوکلئوفیل (Nucleophile) و پایه‌های متفاوت انجام می‌شود. این روش مجموعه‌ای معایب اصلی دارد. اخیراً دیمانگ کشف کرده است که برخی از مجموعه‌های کبالت و نیکل به صورت پلیمر شدن زنده، NCAS را پلیمره می‌کنند و به عملکرد پلی پپتیدها با توزیع وزن مولکولی بسیار باریک و تبدیل بسیار بالا منجر می‌شوند. علاوه بر این پس از افزایش NCA های مختلف، یک کوپلی پپتید تشکیل می‌شود که ترکیب و توالی خوبی دارد. این نوع از سنتز پلیمرهای بلاک پلی پپتید، به خوبی تعریف شده، ممکن است به تولید پلیمرهایی با ساختار سه بعدی جالب و کاربردهای جدید منجر شود.

۱۲-۲ کوپلی پپتیدهای بلاک

پروتئین‌های طبیعی کوپلیمرهای پلی پپتیدی هستند که یک دنباله دقیق از آمینواسیدها در زنجیره دارند و علاوه بر این، MWD آن‌ها ۱/۰۰ است. آن‌ها با کاتالیست‌هایی با نام ریبوزوم (Ribosome) تولید شده‌اند. این ریبوزوم‌ها پلیمر شدن پی در پی آمینواسیدها را مطابق با چاپ آبی ژنتیکی انجام می‌دهند که در MRNA کدگذاری شده است. این یک سامانه بسیار پیچیده با توانایی شگفت انگیز برای ساخت دقیق و کنترل شده ترکیبی و متوالی مونومرهای آمینواسید است. منافع زیادی در توسعه روش‌های مصنوعی برای تهیه پروتئین طبیعی و پلیمرهای پلی پپتیدی دیگر وجود دارد. علاوه بر این که نقش این پلیمرها در سامانه‌های زیستی پلی پپتید دارای مزیت است، بیشتر پلیمرهای مصنوعی که قادرند در ساختار ثانویه در حلال خودآرایی کنند، به دلیل پیوند هیدروژنی،

نتیجه گیری

افزودن مونومرهای مختلف به صورت نوبتی باعث تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای می‌شود. ویژگی‌های مهم این پلیمر شدن استفاده از حلال‌های بدون پروتئین است. مرحله شروع، سریع‌تر از مرحله انتشار است. واکنش‌های اختتام و انتقال خودبه‌خودی رخ نمی‌دهند. به این دلیل زنجیره‌های پلیمری به صورت زنده باقی می‌مانند. پلیمرهای زنده در انتهای زنجیر خود دارای گروه‌های فلز آلی هستند که توانایی واکنش‌های بیشتر را دارند. توزیع وزن مولکولی در پلیمر شدن آنیونی زنده شبیه توزیع پواسون است (خیلی باریک است). کوپلیمرهای دسته‌ای (Block) اصلی‌ترین کاربرد این روش هستند.

اصطلاح زنده علاوه بر پلیمر شدن آنیونی، درباره پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده نیز به کار می‌رود. پلیمر شدن زنده به پلیمر شدنی گفته می‌شود که در آن مراکز فعال بعد از اتمام واکنش باقی بمانند و با افزودن مونومر به محیط، درجه پلیمر شدن افزایش یابد. پلیمر شدن تا زمان مصرف کامل مونومر ادامه می‌یابد. متوسط عددی وزن مولکولی با تبدیل مونومر به صورت خطی افزایش می‌یابد. منحنی وزن مولکولی در برابر درجه تبدیل، حضور واکنش اختتام را نشان نمی‌دهد. هم‌چنین تعداد زنجیره‌های پلیمری در حال رشد، در طول پلیمر شدن ثابت می‌ماند.

مراجع

- Moad G, Rizzardo E., Thang S. H., "Radical Addition-Fragmentation Chemistry in Polymer Synthesis", *Polymer*, **49**, 1079-1131, 2008.
- Macromolecular Division Commission on Macromolecular Nomenclature, "Glossary of Basic Terms In Polymer Science", *Pure & Appl. Chem*, **68**, 2287-2311., 1996.
- Szwarc M., Levy M., Milkovich R., "Polymerization Initiated by Electron Transfer to Monomer. a New Method of Formation of Block Polymers", *J. Am. Chem. Soc.*, **78** (11), 2656-2657., 1956.
- Levy M., "the Impact of the Concept of "Living Polymers" on Material Science", *Wiley Online Library*, **18** (9), 681-684, 2007.
- Kennedy J. P., "Living Cationic Polymerization of Olefins. How Did the Discovery Come About?", *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 2285-2293, 1999.
- Penczek S., "Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **38** (11), 1919-1933, 2000.
- Zhang H., "Controlled/"Living" Radical Precipitation Polymerization: a Versatile Polymerization Technique for Advanced Functional Polymers", *European Polymer Journal*, **49**, 579-600, 2013.
- Goto a and Fukuda T, "Kinetics of Living Radical Polymerization", *Prog. Polym. Sci*, **29**, 329-385., 2004.
- Braunecker W. A., Matyjaszewski K., "Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives", *Prog. Polym. Sci*, **32**, 93-146, 2007.
- Webster O. W., Hertler W. R., Sogah D. Y., Farnham W. B., Rajanbabu T. V., "Group-Transfer Polymerization. 1. a New Concept for Addition Polymerization With Organosilicon Initiators", *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 5706-5708, 1983.

11. Deming T. J., "Living Polymerization of A-Amino Acid-N-Carboxyanhydride", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **38** (17), 3011-3018, 2000.
12. Yilgör I., Mcgrath J. E., Van Beylen M, Bywater S, Smets G, Rempp P, Franta E, Herz J.E, Hallpap P, Bölke M, and Heublein G., Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization, (*Advances In Polymer Science, Volume*), Springer, **86**, 255 Pp, 1998.
13. Harwood L. M., Moody C. J., Polymer Chemistry, Oxford University Press Inc., New York, 248 Pp, 2004.
14. Coca S., and Matyjaszewski K., "Block Copolymers by Transformation of "Living" Carbocationic Into "Living" Radical Polymerization", *Macromolecules*, **30** (9), 2808-2810, 1997.
15. Deng H., Kanaoka S., Sawamoto M, And Higashimura T., "Synthesis of Star-Shaped Poly(P-Alkoxy Styrenes) by Living Cationic Polymerization", *Macromolecules*, **29** (5), 1772-1777, 1996.
16. Kong H., Gao C., and Yan D, "Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Atom Transfer Radical Polymerization and Defunctionalization of the Products", *Macromolecules*, **37** (11), 4022-4030, 2004.
17. I-Chun Liu., Hsuan-Ming Huang., Ching-Yu Chang., Hung-Chieh Tsai., Chuan-Hsiao Hsu., and Raymond Chien-Chao Tsiang., "Preparing a Styrenic Polymer Composite Containing Well-Dispersed Carbon Nanotubes: Anionic Polymerization of a Nanotube-Bound P-Methylstyrene", *Macromolecules*, **37**, 283-287, 2004.
18. Liu G., Qiao L., and Guo A., "Diblock Copolymer Nanofibers", *Macromolecules*, **29** (16), 5508-5510, 1996.
19. Yoshida M., Fresco Z. M., Ohnishi S, and Frechet J. M. J., "Efficient Divergent Synthesis of Dendronized Polymers With Extremely High Molecular Weight: Structural Characterization by SEC-MALLS and SFM and Novel Organic Gelation Behavior", *Macromolecules*, **38** (2), 334-344, 2005.
20. Manners I., "Polymer Science With Transition Metals and Main Group Elements: Towards Functional, Supramolecular Inorganic Polymeric Materials", *J. Poly. Sci. Part A: Polymer Chemistry*, **40**, 179-191, 2002.
21. Ren Y, Wei Z., Leng X., Wang Y., and Li Y., "Boric Acid as Biocatalyst for Living Ring-Opening Polymerization of E-Caprolactone", *Polymer*, **78**, 51-58, 2015.
22. Keaton R. J., "Living Ziegler-Natta Polymerization", Department of Chemistry and Biochemistry University of Maryland, College Park, MD 20770.
23. Yamago S, Nakamura Y., "Recent Progress in the Use of Photoirradiation in Living Radical Polymerization", *Polymer*, **54**, 981-994, 2013.