

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

٩٥٨٧٥



دانشگاه تبریز

دانشکده شیمی

گروه شیمی آلی

پایان نامه:

برای دریافت درجه دکتري تخصصی (Ph.D) در رشته شیمی آلی

عنوان:

کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی PVC (پلی وینیل کلراید) و sPS

(پلی استایرن سندئو تاکتیک) با استفاده از پلیمریزاسیون زنده رادیکالی

Graft Copolymerization of Styrene onto PVC and sPS by Living Radical Polymerization

استاد راهنما:

جناب آقای دکتر علی اکبر انتظامی

اساتید مشاور:

جناب آقای دکتر کاظم دیندار صفا

جناب آقای دکتر حسن نمازی

پژوهشگر:

مجتبی عباسیان

تابستان ۸۶

۱۳۸۷ / ۲ / ۸

کتابخانه دانشگاه تبریز

۹۵۱۶۶

تقدیم به:

پدر بزرگوار و فداکارم

مادر عزیزتر از جانم

همسر مهربان و صبورم

و

برادر عزیزم و خواهران گرامی ام

"من لم يشكر الناس لم يشكر الله"

سپاس می گویم خدای مهربان را که انسان را خلق و به او تعلیم نطق و بیان کرد.

اکنون که در آستانه اتمام دانش آموزی در مقطع دکترای تخصصی از دانشگاه تبریز می باشم، برخورد واجب می دانم از محضر پربرکت استادان بزرگواری که در مدت ۱۱ سال (کارشناسی، کارشناسی ارشد و دکتری) خوشه چین خرمن دانش و معرفت شان بوده ام صمیمانه سپاسگذاری کنم.

- بیش و پیش از همه، از محضر استاد فاضل جناب آقای دکتر علی اکبر انتظامی - دیر زیاد آن بزرگ خداوند - که قبول زحمت کرده و راهنمایی های این رساله را بر عهده گرفتند و از آغاز تا اتمام این رساله، در تمام مراحل پشتیبان و راهنمایی دلسوز بودند و در نهایت با مهر دل خود، مهر تایید بر آن نهادند کمال تقدیر و تشکر خود را ابراز می دارم.

- از اساتید مشاور بزرگواریم جناب آقای دکتر کاظم دیندار صفا و جناب آقای دکتر حسن نمازی که در طی تمام دوران تحصیلم (کارشناسی، کارشناسی ارشد، دکتری) از راهنمایی های علمی و اخلاقی ایشان بهره مند شده ام کمال تشکر را دارم.

- اساتید ارجمند جناب آقای دکتر غفار خلفی از دانشگاه ارومیه و جناب آقای دکتر فرهنگ عباسی از دانشگاه صنعتی سهند تبریز که علاوه بر مشغله وافر، امر داوری پایاننامه را تقبل نموده اند، کمال تشکر را دارم.

- استاد ارجمند و بزرگواریم جناب آقای دکتر کاظم صفا مدیریت محترم شیمی آلی و همچنین استاد بزرگواری جناب آقای دکتر عزیز شهریسا مدیریت پیشین شیمی آلی کمال تشکر را دارم.

- اساتید ارجمند گروه شیمی آلی، مخصوصاً از آقای مهندس سعدنیا که از تجارب ارزنده ایشان در طی خدمت صادقانه شان در دانشکده شیمی، کمال استفاده را برده ام، تشکر نمایم.

- بر خود وظیفه می دانم که یاد تمامی رفتگان از دانشکده شیمی در طی مدت تحصیلم را گرامی بدارم، مخصوصاً یاد مرحوم جناب آقای مهندس زهزاد که زحمات زیادی را برای بنده متحمل شده اند.

- از کلیه اساتید دانشکده شیمی که در طی دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد و دکترا برای من زحمت کشیده اند کمال تشکر را دارم.

- ریاست محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر مجیدی و معاونت محترم پژوهشی جناب آقای دکتر نیایی و معاونت آموزشی محترم، جناب آقای دکتر خاندان و از کلیه کارمندان و کارکنان آموزشی دانشکده شیمی که در طی مدت ۱۱ سال زحمات زیادی را متحمل شده اند، کمال تشکر را دارم هستم.

- دوستان و همکاران گرامی در آزمایشگاه شیمی پلیمر: آقایان: دکتر معصومی، دکتر نجفی مقدم، سهراب رحمانی، علی قادری، مهدی آقاعلی پور، حسین احمدی، اکبر ورامش، رضا محمدی و خانم ها: زینب ساجدی، شبنم مهاجری، لیلا خسروی، پریسا شعاعی فر، نسرین یوسفی و هما غیبی و سایر دوستانم در دانشکده شیمی مخصوصا آقایان مهدی حسین زاده، قادر دربانی تشکر می نمایم.

- از آقایان دکتر اختر شناس، دکتر محسن عادل، دکتر نجفی مقدم و آقای دکتر رحمانی که در طی این دوره زحمات زیادی را در حق من متحمل شده اند، کمال تشکر را دارم.

- دانشجویان آزمایشگاه فوتوشیمی: خانم ها دکتر سرایی، قاسمی، رنجبر، زیرک، عصمتی و آقایان حسن زاده، لطفی، نظری، مخصوصا خانم دکتر سرایی به خاطر کمک های فراوان ایشان تشکر می نمایم.

- از خانم کبیری به جهت ثبت طیف های NMR، خانم سیستانی به جهت ثبت طیف های FT-IR و از مسئولین پژوهشگاه پلیمر ایران به جهت ثبت طیف های GPC، DSC کمال تشکر را دارم.

- از هم اتاقی های عزیزم در طی این مدت آقایان: دکتر اختر شناس، دکتر معصومی، دکتر حسینی یزدی، دکتر سقط فروش، دکتر ولی پور، دکتر شهیدانی، آقای نظام پرست، مهندس موحدی و کلیه کسانی که در این مدت زحمت ما را قبول کرده اند، تشکر می نمایم.

نام خانوادگی دانشجو: عباسیان	نام: مجتبی
عنوان پایان نامه: کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی PVC (پلی وینیل کلراید) و sPS (پلی استایرن سندئو تاکتیک) با استفاده از پلیمریزاسیون زنده رادیکالی	
استاد راهنما: دکتر علی اکبر انتظامی	
اساتید مشاور: دکتر کاظم دیندار صفا ، دکتر حسن نمازی	
مقطع تحصیلی: دکتری تخصصی	رشته: شیمی
دانشگاه: تبریز	گرایش: شیمی آلی (پلیمر)
دانشکده: شیمی	تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۸۰ / ۴ / ۸۶ تعداد صفحه: ۱۴۵
کلید واژه‌ها: پلیمریزاسیون انتقال اتم (ATRP) ، پلیمریزاسیون کنترل شده با حدواسط نیتروکسید (NMRP) ، پلی وینیل کلراید ، پلی استایرن سندئو تاکتیک ، کاتالیزور های متالوسن ، پلی استایرن ، پلی متیل متاکریلات	
<p>چکیده:</p> <p>پلی وینیل کلراید و پلی استایرن سندئو تاکتیک ، دو تا از مهمترین پلیمر های جهانی هستند و هر ساله در جهان ، مقدار زیادی از این پلیمر ها ، بخاطر خواص مکانیکی و فیزیکی بسیار عالی شان تولید می شود. کوپلیمریزاسیون پیوندی پلی وینیل کلراید با منومر های متنوع از جمله استایرن ، برای بهبود پایداری حرارتی پلی وینیل کلراید مورد بررسی قرار گرفته است. در کار تحقیقی حاضر، کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش های پلیمریزاسیونی انتقال اتم (ATRP) و پلیمریزاسیون کنترل شده با حدواسط نیتروکسید (NMRP) انجام شده است. در این روش، PVC با تولوئن در شرایط واکنشی ملایم (تولوئن بعنوان معرف آریلاسیون ، $AlCl_3$ کمپلکس شده با نیتروبنزن بعنوان کاتالیزور و THF بعنوان رقیق کننده) متراکم شده است. از PVC آریله شده (PVC-Ph) بعنوان پلیمر آغازی و NBS بعنوان معرف برمه کننده برای ایجاد پلیمر برم دار استفاده شد. این پلیمر آریله شده و برومه شده ، بعنوان ماکروآغازگر برای سیستم پلیمریزاسیونی ATRP مورد استفاده قرار گرفت. این ماکروآغازگر ، می تواند پلیمریزاسیون استایرن را در حضور سیستم کاتالیزوری $CuCl/bpy$ و در حلال THF و در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد انجام دهد. از</p>	

طرف دیگر برای کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی PVC با استفاده از سیستم پلیمریزاسیونی NMRP، ۱- هیدروکسی تمپو (TEMPO-OH) با استفاده از احیای TEMPO با سدیم اسکوریات بدست آمد. این ترکیب نیتروکسیلی عامل دار با پلی وینیل کلراید آریله شده و بر مینه شده کوپل گردید تا ایجاد ماکروآغازگر (PVC-Ph-TEMPO) را بنماید. این ماکروآغازگر در حضور استایرن حرارت داده شد تا کوپلیمر پیوندی کنترل شده استایرن بر روی PVC حاصل گردد. در کار دیگری از این پروژه، کوپلیمر پلی استایرن سندیوتاکتیک عامل دار، شامل کوپلیمریزاسیون پیوندی پلی استایرن آتاکتیک بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک و کوپلیمریزاسیون پیوندی پلی متیل متاکریلات بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک انجام شده است. پلی استایرن سندیوتاکتیک نه تنها دارای پایداری شیمیایی بالایی می باشد بلکه کارایی مکانیکی این پلیمر در دماهای بالا، بخوبی افزایش پیدا کرده است. اما چنین پلیمری بصورت ذاتی ترد و شکننده است، پایداری ضعیفی دارد و مقاومت در مقابل پارگی ضعیفی را از خود نشان می دهند. چنین خصوصیتی این پلیمر و کاربرد های آنرا محدود کرده است. اخیرا سعی در بهبود خواص فیزیکی و فرایندپذیری پلیمر پلی استایرن سندیوتاکتیک شده است. ما نیز با استفاده از فرایند ATRP اقدام به بهبود پلی استایرن سیندیوتاکتیک کرده ایم. در این کار پژوهشی، ابتدا پلی استایرن سندیوتاکتیک با استفاده از کاتالیزور متالوسن نیمه ساندویچی تیتانوسن و متیل آلومینوکسان در شرایط هموزن سنتز شده است. سپس آلفا فنیل کلرواستیله کردن پلی استایرن سندیوتاکتیک در یک فرایند هتروژن با بکاربردن کربن دی سولفید بعنوان حدواسط دیسپرس کننده و آلفا فنیل کلرواستیل کلراید به عنوان معرف آسیله کننده و آلومینیوم کلراید بعنوان کاتالیزور انجام شده است. کوپلیمر پیوندی PS-g-SPS و PMM-g-SPS با استفاده از پلیمریزاسیون انتقال اتم (ATRP)، و با استفاده از پلی استایرن سندیوتاکتیک آریله شده بعنوان آغازگر و در حضور CuBr/bpy بعنوان کاتالیزور، تهیه شده است. ساختار پلیمر های بدست آمده، با استفاده از طیف سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، GPC، طیف سنجی اسپکتروسکوپی FT-IR و همچنین رفتار حرارتی پلیمر ها بوسیله DSC مورد بررسی قرار گرفته است.

فهرست

عنوان	صفحه
فصل اول: بررسی منابع	
مقدمه.....	۲
۱-۱- تاریخچه پلیمریزاسیون های رادیکالی زنده یا کنترل شده.....	۳
۱-۲- انواع پلیمریزاسیون های رادیکالی زنده یا کنترل شده.....	۷
۱-۲-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده با حدواسط نیتروکسید.....	۹
۲-۲-۱- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.....	۱۱
۱-۲-۲-۱- آغاز کننده ها در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.....	۱۳
۲-۲-۲-۱- سیستم های کاتالیستی بکار رفته در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال.....	۱۴
۳-۲-۲-۱- نقش حلال در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.....	۱۵
۴-۲-۲-۱- اثرات دما و زمان واکنش در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.....	۱۵
۳-۲-۱- انتقال به زنجیر افزایشی- جزء به جزء شدنی برگشت پذیر (RAFT).....	۱۶
۳-۱- سنتز کوپلیمر های جدید پیوندی، دسته ای، پرشاخه و دندرمی با استفاده از پلیمریزاسیون NMP و ATRP.....	۱۷
۴-۱- بهبود خواص پلیمر ها با استفاده از پلیمریزاسیون پیوندی رادیکالی زنده.....	۲۳
۵-۱- پلی وینیل کلراید.....	۲۷
۱-۵-۱- روش های پلیمریزاسیون رادیکالی VC.....	۲۹
۲-۵-۱- مشخصات و خصوصیات PVC.....	۳۱
۱-۲-۵-۱- آرایشمندی.....	۳۱
۲-۲-۵-۱- حالت بلورینگی (کریستالینیتی) و بی ریختی (آمورف).....	۳۲
۳-۲-۵-۱- پایداری حرارتی.....	۳۳

صفحه	عنوان
۳۴.....	۳-۵-۱- سنتز کوپلیمرهای پیوندی و دسته ای
۳۴.....	۱-۳-۵-۱- سنتز کوپلیمر های پیوندی
۳۷.....	۲-۳-۵-۱- سنتز کوپلیمر های دسته ای
۴۰.....	۶-۱- پلی استایرن سندئو تاکتیک
۴۰.....	۱-۶-۱- مشخصات و خواص پلی استایرن سندئو تاکتیک
۴۰.....	۶-۱-۲- کاتالیزور های متالوسن به کار رفته در پلیمریزاسیون سندئو تاکتیک استایرن
۴۱.....	۶-۱-۲-۱- نقش لیگند در کاتالیزورهای متالوسن نیمه ساندویچی
۴۲.....	۶-۱-۲-۲- نقش فلز مرکزی در کاتالیزورهای متالوسن
۴۳.....	۶-۱-۲-۳- کاربرد های پلی استایرن سندئو تاکتیک
۴۴.....	۶-۱-۲-۴- نقص های پلی استایرن سندئو تاکتیک و روش های بهبود خواص پلی استایرن سندئو تاکتیک
۴۶.....	۷-۱- هدف از کار پژوهشی حاضر

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۵۰.....	۱-۲- مواد و دستگاه‌های شناسایی و اندازه‌گیری
۵۱.....	۲-۲- خالص سازی
۵۲.....	۳-۲- سنتز TEMPO (تترا متیل پی پیریدین ان اکسی)
۵۲.....	۱-۳-۲- سنتز ۴-اگزو-۶،۶،۲،۲-تترامتیل پی پیریدین (تری استون آمین)
۵۳.....	۲-۳-۲- سنتز ۲،۲،۶،۶-تترامتیل پی پیریدین (TEMPO)
۵۴.....	۳-۳-۲- سنتز ۲،۲،۶،۶-تترامتیل پی پیریدین -N-اکسی (TEMPO)
۵۵.....	۴-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید

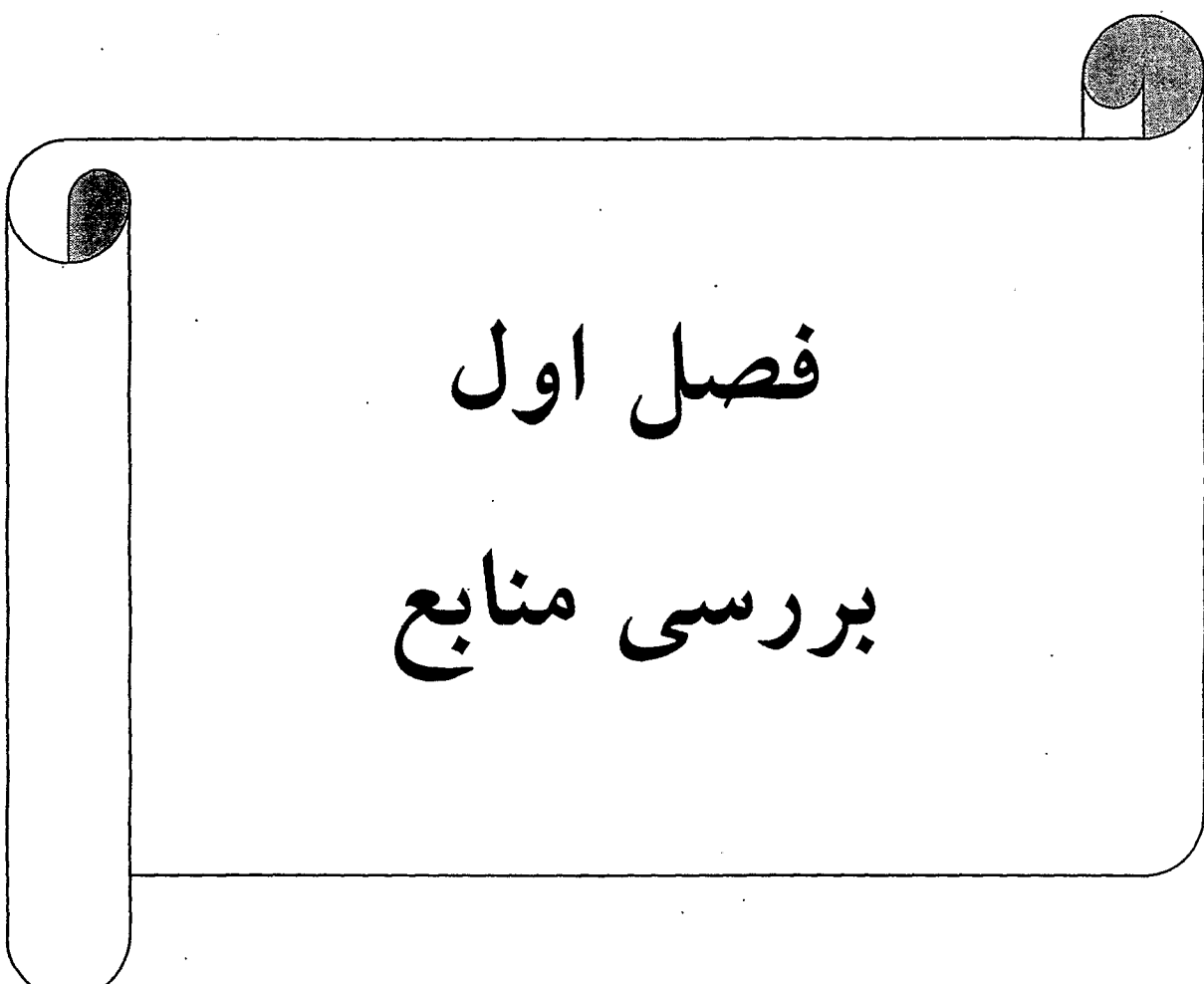
- ۱-۴-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش NMRP ۵۵
- ۱-۱-۴-۲- متراکم کردن PVC با تولوئن (انجام واکنش فریدل - کرافتس) ۵۵
- ۲-۱-۴-۲- برومیناسیون PVC آریله شده ۵۵
- ۳-۱-۴-۲- احیاء TEMPO به ۱- هیدروکسی- ۲، ۲، ۶، ۶ - تترامتیل پی پیریدین (TEMPO-OH) ۵۶
- ۴-۱-۴-۲- سنتز ماکروآغازگر PVC-Ph-TEMPO ۵۶
- ۵-۱-۴-۲- سنتز کوپلیمر پیوندی کنترل شده بر روی PVC با استفاده از TEMPO ۵۷
- ۶-۱-۴-۲- آزمایش شاهد برای بررسی زنده بودن کوپلیمر پیوندی PVC-Ph-Ps-TEMPO ۵۷
- ۲-۴-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش ATRP ۵۸
- ۵-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی استایرن سندپوتاکتیک ۵۹
- ۱-۵-۲- خشک کردن ظروف واکنش ۵۹
- ۲-۵-۲- خشک کردن حلال‌ها ۶۰
- ۱-۲-۵-۲- تتراهیدروفوران (THF) ۶۰
- ۲-۲-۵-۲- دی کلرومتان ۶۱
- ۳-۵-۲- خشک کردن مونومر ۶۱
- ۱-۳-۵-۲- استایرن ۶۱
- ۴-۵-۲- سنتز کاتالیزور ۱- متیل ایندیل تیتانیوم تری کلراید ۶۲
- ۱-۴-۵-۲- سنتز ۱- متیل ایندن (1-(Me)Ind) ۶۲
- ۲-۴-۵-۲- سنتز متیل ایندیل لیتیم (C₁₀H₉ Li) ۶۳

- ۲-۵-۳- ستنز ۱- (تری متیل سیلیل) - ۳- متیل ایندن (C10H9SiMe3)..... ۶۴
- ۲-۵-۴- ستنز ۱- (متیل ایندنیل) - تیتانیوم تری کلراید (1-(Me)IndTiCl3)..... ۶۵
- ۲-۵-۵- انجام واکنش فریدل - کرافتس بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک..... ۶۵
- ۲-۵-۶- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده استایرن و متیل متاکریلات بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک..... ۶۶
- ۲-۵-۷- آزمایش شاهد برای مشاهده توانایی و یا عدم توانایی ترکیبات PVC-Ph-Br و همچنین sPs-Ph-Br در کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن..... ۶۷

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳-۱- بررسی ستنز ۶،۶،۲،۲ - تترامتیل پی پیریدین - ۱- اکسی (TEMPO)..... ۷۰
- ۳-۱-۱- بررسی ستنز ۴- اگزو- ۶،۶،۲،۲ - تترامتیل پی پیریدین (تری استون آمین)..... ۷۰
- ۳-۱-۲- بررسی احیای ۴- اگزو- ۶،۶،۲،۲ - تترامتیل پی پیریدین..... ۷۲
- ۳-۱-۳- بررسی اکسایش ۶،۶،۲،۲ - تترامتیل پی پیریدین..... ۷۴
- ۳-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید..... ۷۶
- ۳-۲-۱- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش NMRP..... ۷۶
- ۳-۲-۱-۱- متراکم کردن PVC با تولوئن (انجام واکنش فریدل - کرافتس)..... ۷۶
- ۳-۲-۱-۲- بررسی برومیناسیون PVC آریله شده..... ۸۱
- ۳-۲-۱-۳- بررسی ستنز کوپلیمر پیوندی کنترل شده بر روی PVC با استفاده از روش NMRP..... ۸۲
- ۳-۲-۲- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش ATRP..... ۸۹

- ۸۹.....انواع کوپلیمرهای پیوندی ۱-۲-۲-۳
- ۲-۲-۲-۳- بررسی سنتز کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن بر روی پلی وینیل کلراید با استفاده از روش ATRP..... ۹۰
- ۳-۳- کوپلیمریزاسیون پیوندی کنترل شده بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک..... ۹۶
- ۱-۳-۳- بررسی پلیمریزاسیون سندیوتاکتیک پلی استایرن..... ۹۶
- ۱-۱-۳-۳- بررسی مکانیسم پلیمریزاسیون سندیوتاکتیک استایرن بوسیله کاتالیزور نیم‌ساندویچی تیتانوسن..... ۹۶
- ۱-۱-۱-۳-۳- واکنش‌های آغازی و سایت‌های فعال..... ۹۶
- ۲-۱-۱-۳-۳- نحوه افزایش مونومر بر مرکز فعال..... ۹۷
- ۳-۱-۱-۳-۳- واکنش انتشار: β ۹۹
- ۴-۱-۱-۳-۳- واکنش اختتام و انتقال زنجیر..... ۱۰۱
- ۲-۱-۳-۳- مکانیسم فعالسازی کاتالیزور نیم‌ساندویچی تیتانیوم بوسیله کوکاتالیست MAO..... ۱۰۲
- ۲-۳-۳- انتخاب نوع کاتالیزور..... ۱۰۵
- ۳-۳-۳- بررسی سنتز کاتالیزور $1-(Me)IndTiCl_3$ ۱۰۶
- ۴-۳-۳- بررسی پلیمریزاسیون هموزن استایرن با کاتالیزور $1-(Me)IndTiCl_3$ ۱۱۰
- ۴-۳-۳- ۱- بررسی اثر نسبت مولی Al/Ti..... ۱۱۰
- ۵-۳-۳- بررسی انجام واکنش فریدل-کرافتس بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک..... ۱۱۱
- ۶-۳-۳- بررسی انجام واکنش کوپلیمریزاسیون پیوندی استایرن و متیل متاکریلات بر روی پلی استایرن سندیوتاکتیک..... ۱۱۸
- ۴-۳- نتیجه‌گیری..... ۱۲۷
- ۵-۳- پیشنهادات..... ۱۳۱
- منابع..... ۱۳۴

A decorative scroll graphic with a black outline and a grey shaded interior. The scroll is unrolled in the center, with the top and bottom edges curled up. The text is centered within the unrolled portion.

فصل اول

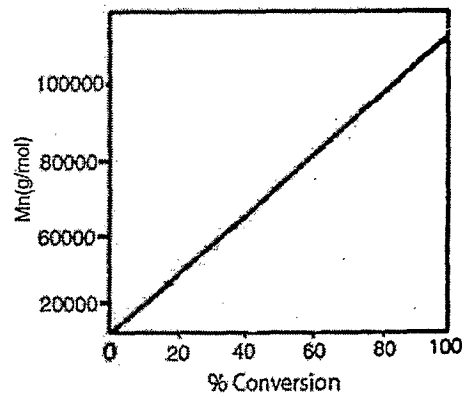
بررسی منابع

مقدمه

پلیمریزاسیون رادیکال آزاد نقش برجسته‌ای در تهیه صنعتی گستره وسیعی از مواد پلیمری داراست. در نگاه اولیه ممکن است پلیمریزاسیون رادیکالی به عنوان یک تکنولوژی کامل با تولید سالیانه میلیون ها تن از هموپلیمرها و کوپلیمرهای وینیلی به نظر برسند. این شناخت بر پایه این حقیقت است که پلیمریزاسیونهای رادیکالی به طور وسیعی در صنعت و آزمایشگاه برای سنتز مواد پلیمری به کار می روند. این گستردگی سنتز بخاطر خصوصیاتی همچون آسانی سنتز، سازگاری با گروههای عاملی مختلف، تمایل به آب و محیط های پروتیک می باشد. این مزایا، توسعه تکنیک های امولسیون و سوسپانسیونی را که بر اساس سادگی تنظیمات آزمایش و قابلیت تجاری شدن پلیمریزاسیون رادیکالی امکان پذیر ساخته است.

بنابراین شگفت انگیز است که در سالیان اخیر، مطالعه پلیمریزاسیون رادیکالی باعث ایجاد یک تحول و تغییری عظیم، هم در امکانات سنتزی (از دیدگاه سادگی واکنش ها) و هم در درک مکانیسم واکنش ها شده است. یکی از نیروهای پیش برنده این روناس عظیم، رشد تقاضا برای عامل دارکردن مواد، همچون تلاش برای تهیه موادی با ساختار مشخص مانند ساختار های بلوکی به کار رفته در کاربرد های نانو تکنولوژی است. روش های پلیمریزاسیون رادیکالی مرسوم دارای یک نقص بسیار مهم در تهیه پلیمرهایی با ساختار تعریف شده هستند و آن به تمایل طبیعی زنجیر های در حال رشد برای انجام واکنش های اختتام و انتقال برمی گردد. بدین ترتیب کنترل محدودی بر روی وزن مولکولی و طراحی پلیمر های بدست آمده خواهیم داشت [۱].

تهیه ماکرومولکول هایی با ساختار مشخص و تعریف شده، بایستی تحت شرایط پلیمریزاسیون کنترل شده و یا زنده انجام گیرد. پلیمریزاسیون زنده پلیمریزاسیونی است که متحمل مرحله پایان یا اختتام نمی شود. برای این سیستم ها، نمودار رشد وزن مولکولی نسبت به تبدیل خطی می باشد که باعث کاهش پلی چند توزیعی یا پخش جرم مولکولی می شود (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱) نمودار توزیع جرم مولکولی نسبت به درصد تبدیل در یک واکنش پلیمریزاسیون زنده

مرکز انتشار، در ۱۰۰٪ تبدیل، هنوز زنده است و این خصوصیت، اجازه سنتز کوپلیمر های بلوکی یا دسته ای، پیوندی و ستاره ای را فراهم می‌سازد.

تا سال های اخیر، پلیمریزاسیون های آنیونی و کاتیونی، تنها تکنیک های زنده بودند که برای طراحی پلیمر هایی با ساختار تعریف شده مورد استفاده قرار می گرفتند. اگر چه این تکنیک ها برای تولید موادی با پلی دیسپرسیتهی پایین، وزن های مولکولی کنترل شده و انتهای زنجیر با گروههای عاملی مشخص، مناسب هستند، اما برای پلیمریزاسیون گستره وسیعی از منومر های وینیلی عامل دار مفید نمی باشند و این بخاطر ناسازگاری مرکز انتشار پلیمریزاسیون (آنیون یا کاتیون) با بسیاری از گروههای عاملی و خانواده های منومری است. همچنین این تکنیک ها، نیازمند شرایط واکنشی سخت، همچون استفاده از واکنش دهنده هایی با درصد خلوص بالا، حذف کلی آب و اکسیژن و... می باشند.

ضرورت غلبه بر این محدودیت ها، تلاش شیمیدان های پلیمر را برای توسعه روش های پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد به عنوان سیستم های زنده، مضاعف کرده است.

۱-۱- تاریخچه پلیمریزاسیون های رادیکالی زنده یا کنترل شده

اولین تلاش مستدل برای توسعه تکنیک های پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد زنده توسط اوتسو^۱ در سال ۱۹۸۲ انجام گرفت که ایشان استفاده از اینیفرتر^۲ را معرفی کردند [۲]. اینیفرتر به عنوان شروع

1 - Otsu

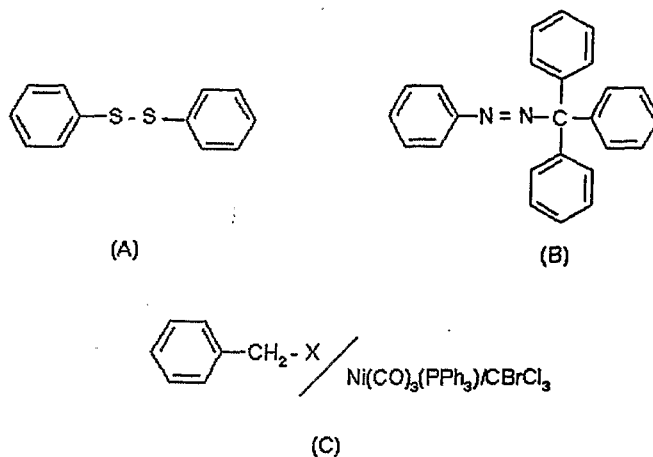
2 - Initiator- Transfer Agent- Termination

کننده‌های تعریف می‌شود که در عین حال که شروع کننده است عامل اختتام و عامل انتقال هم به حساب می‌آید [۲].

اینفرترها را بر اساس نحوه شروع مرحله آغازی به سه دسته زیر تقسیم بندی می‌کنند:

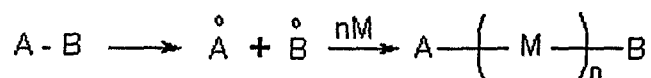
۱- اینفرتترهای نوری^۱ (مانند دی سولفیدها) ۲- اینفرتترهای گرمایی^۲ (مانند فنیل آزو تری فنیل متان (Phenylazotriphenylmethane)، مشتقات تترافنیل اتان، دی سولفیدها ۳- اینفرتترهای ردوکسی^۳ (مانند کمپلکس‌های نیکل و مس)

که نمونه‌هایی از هر کدام از اینفرتترها در شکل ۱-۲ آورده شده است.



شکل ۱-۲: الف: اینفرتترهای نوری، ب: اینفرتترهای گرمایی، ج: اینفرتترهای ردوکسی

در تقسیم بندی دیگری که بر اساس ساختار و نوع پیوند موجود در آنها انجام می‌گیرد، اینفرتترها به دو دسته مهم A-B و B-B تقسیم بندی می‌شوند. در نوع A-B، پیوندها با استفاده از حرارت و یا روش‌های فوتوشیمیایی به رادیکال‌های مختلف شکسته می‌شوند (معادله ۱):

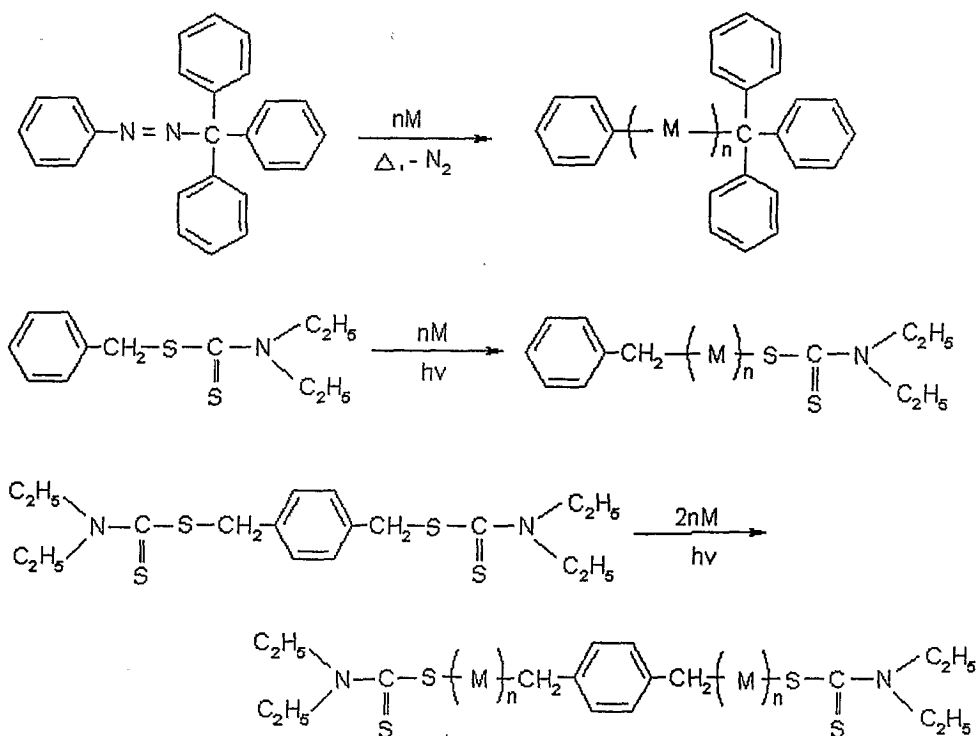


معادله ۱.

- 1 - Photo Iniferter
- 2 - Thermal Iniferter
- 3 - Redox Iniferter

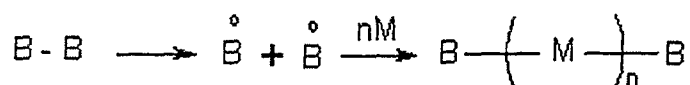
در اینجا رادیکال A° ، رادیکال فعالی است که فقط در مرحله آغاز پلیمریزاسیون شرکت می نماید و رادیکال B° رادیکال غیر فعال و یا کم فعالی است که نمی تواند در مرحله آغاز پلیمریزاسیون مشارکت نماید و به عنوان رادیکال خاتمه دهنده آغازین عمل می کند. فنیل آزوتری فنیل متان که اغلب به عنوان منبع رادیکال های فنیل استفاده می شود، بنزین ان و ان-دی اتیل دی تیو کاربامات- (Benzyl *N,N* diethyldithiocarbamate) و پارا زایلن بیس (ان و ان - دی اتیل دی تیو کاربامات) (*p*-xylylene bis (*N,N*-diethyldithiocarbamate)) در رده اینفرتتر های نوع A-B قرار می گیرند [۳ و ۲].

این اینفرتترها با استفاده از حرارت و یا فوتوشیمیایی از محل پیوندهای ضعیف شکسته می شوند و سپس مولکول های منومر در بدنه زنجیر جایگزین می شود و عمل انتشار صورت می گیرد و به همراه این عمل، رادیکال اختتام کننده آغازین و عمل انتقال به زنجیر برای ایجاد پلیمر انجام می گیرد. این پلیمر ها در آینده ممکن است به عنوان اینفرتتر های پلیمری عمل کنند (شکل ۱-۲-۱).



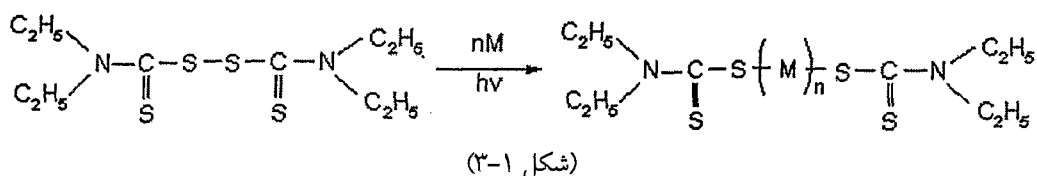
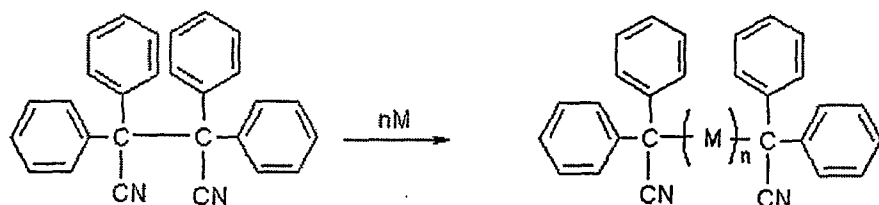
(شکل ۱-۲-۱: نحوه عمل اینفرتترها)

از طرف دیگر، اینفرتتر های نوع B-B به دو رادیکال یکسان مطابق معادله ۲ شکسته می شوند:



معادله ۲.

در این حالت رادیکال B° فعالیت کمتری دارد چراکه هم به عنوان رادیکال آغازکننده و هم به عنوان رادیکال اختتام کننده آغازین عمل می‌نماید. اینفرترهای نوع B-B شامل: تترافنیل سوکسینودی نیتریل (Tetraethylthiuram disulfide) و تتراتیل تیورام دی سولفید (Tetraphenylsuccinodinitrile) می‌باشند و این اینفرترها، پلیمرهایی دارای تکه‌های اینفرتری در دو انتهای زنجیر را ایجاد می‌نمایند (شکل ۱-۳).



اینفرترهای نوع A-B خیلی کاربردی تر از اینفرترهای نوع B-B برای سنتز پلیمرهایی با ساختار کنترل شده می‌باشند و علت این مساله فعال بودن رادیکال‌های A° تولید شده برای پلیمریزاسیون می‌باشد و رادیکال‌های B° تولیدی دارای فعالیت کم بوده و برای اختتام فرایند پلیمریزاسیون به کار می‌رود درحالی‌که در حالت دوم رادیکال‌های B° تولیدی، دارای فعالیت یکسان و کم برای انجام پلیمریزاسیون هستند [۴].

۱-۲- انواع پلیمریزاسیون های رادیکالی زنده یا کنترل شده

تمامی روش های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده (کنترل شده) از قانون: تعادل مابین رادیکال های در حال رشد و گونه های خوابیده^۱ مطابقت و پیروی می کنند. چندین روش برای کنترل پلیمریزاسیون رادیکال آزاد وجود دارد که در تمامی این روش ها، کنترل بر روی پلیمریزاسیون رادیکال آزاد با استفاده از توقف واکنش های شکستگی زنجیر و انجام واکنش های آغاز پلیمریزاسیون بصورت کمی، انجام پذیر است. دو شرط اساسی برای کنترل دقیق بر روی جرم مولکولی لازم است و آن چند توزیعی یا پخش شدگی جرم مولکولی و عاملیت انتهایی^۲ است. بخاطر انجام اجتناب ناپذیر واکنش های اختتام در طی هر واکنش پلیمریزاسیون، بکار بردن پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل شده و پلیمریزاسیون رادیکالی زنده کنترل شده بیشتر از پلیمریزاسیون زنده برای چنین واکنش های پلیمریزاسیونی متداول هستند.

پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده ممکن است در چهار حالت متفاوت تقسیم بندی شود (شکل ۱-۴). حالت اول با استفاده از پلیمریزاسیون حدواسط شده نیتروکسیدی در حضور نیتروکسید های تجاری شده قابل دسترس مانند TEMPO، مشتقات TEMPO و یا DTBN و نیتروکسیدهای ماریچی بزرگ [۵]، رادیکال های تری آزولین [۶]، برخی از رادیکال های آلی حجیم، ترکیباتی با پیوند های C-S ناپایدارنوری [۷] و گونه های آلی فلزی [۸و۹] به وضوح شرح داده شده است. اساس حالت دوم بر پایه کاتالیزور است به این ترتیب که شکست برگشت پذیر پیوند کووالانسی در گونه های خوابیده از طریق یک فرایند اکسیداسیون- احیاء انجام می گیرد. انتقال اتم مابین رادیکال های در حال رشد و کاتالیست، مرحله کلیدی در کنترل پلیمریزاسیون می باشد. این فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم^۳ (ATRP) نامیده می شود و این نوع پلیمریزاسیون با استفاده از Ru، Cu، Fe و سایر مشتقات فلزات واسطه کاتالیست می شود [۱۰-۱۳]. فرایند توضیح داده شده در

1 - Dormant species

2 - End functionality

3- Atom Transfer Radical Polymerization

حالت ۳، شامل تشکیل برگشت پذیر رادیکال های پایدار^۱ (PR) بوسیله واکنش رادیکال های در حال رشد با گونه های شامل یک تعداد زوج از الکترون هاست. رادیکال های پایدار با استفاده از منومر، اختتام و انتشار نمی یابند. ممکن است وظیفه گرفتن رادیکال برگشت پذیر، بوسیله فسفات ها [۱۴] و یا آلکن های فعال غیر قابل پلیمر [۱۵ و ۱۶] انجام گیرد. اساس حالت ۴، یک فرایند مبادله ختثای ترمودینامیکی مابین یک رادیکال در حال رشد با غلظت بسیار پایین و گونه های خوابیده با غلظت بسیار بالاست (حداقل به بزرگی ۳ یا ۴ برابر). این فرایند انتقال انحطاطی، ممکن است با استفاده از آلکیل یدید ها [۱۷] استر های متاکریلات غیر اشباع [۱۸] و یا تیواستر ها [۱۹] بکار برده شود.

در حالات ۱ تا ۳، تعادل شدیداً بطرف گونه های خوابیده (نه انتشار یابنده) است و سرعت پلیمریزاسیون وابسته به غلظت گونه های حدواسط در پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده می باشد. حالت ۴ خیلی متفاوت است: در این حالت هیچ رادیکال پایداری وجود ندارد. ثابت تعادل K یکسان است ($k_c = k_d = k_{exch}$) و سرعت ها، بایستی با سیستم های رادیکالی متداول، با درجه واکنش $1/2$ برای آغازگر، مطابقت نمایند. در هر سیستم، سرعت پلیمریزاسیون، جرم مولکولی و پراکندگی جرم مولکولی وابستگی خاصی با درصد تبدیل و غلظت اجزای تشکیل دهنده دارد (شکل ۱-۴) [۲۰].

1 - Persistent radicals (PR)