

پلیمریزاسیون‌های کنترل شده/زنده

تألیف:

مهندس محمد نجفی

دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

مهندس مهدی سلامی کلجاهی

کارشناس ارشد مهندسی پلیمر

دکتر وحید حدادی اصل

دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

تابستان ۱۳۸۶

سرشناسه	: نجفی، محمد، ۱۳۵۹-
عنوان و پدیدآور	: پلیمریزاسیون های کنترل شده / زنده / تألیف: محمد نجفی، مهدی سلامی کلجاهی، وحید حدادی اصل.
مشخصات نشر	: تهران، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، روابط عمومی، ۱۳۸۶.
مشخصات ظاهری	: .vii، ۲۴۴ ص.
شابک	: ۹۷۸-۹۶۴-۰۴-۰۷۵۰-۹
وضعیت فهرست نویسی	: فپا
یادداشت	: کتابنامه: ص ۲۴۱-۲۱۷.
موضوع	: پلیمریزاسیون.
موضوع	: رادیکال های آزاد (شیمی).
شناسه افزوده	: سلامی کلجاهی، مهدی، ۱۳۶۳-
شناسه افزوده	: حدادی اصل، وحید، ۱۳۲۳-
شناسه افزوده	: شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی.
رده بندی کنگره	: QD۲۸۷/پ۸۵۴
رده بندی دیویی	: ۵۴۷/۲۸
شماره کتابشناسی ملی	: ۱۰۶۴۵۵۲

عنوان کتاب:	پلیمریزاسیون های کنترل شده / زنده
تألیف:	مهندس محمد نجفی - مهندس مهدی سلامی کلجاهی - دکتر وحید حدادی اصل
چاپ اول:	تابستان ۱۳۸۶
تیراژ:	۱۰۰۰ نسخه
قیمت:	۲۴۰۰ تومان
شابک:	۹۷۸-۹۶۴-۰۴-۰۷۵۰-۹
ناشر:	روابط عمومی شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی

امام زمان (عج):

«خداایا! بر علمای ما زهد و ورزیدن در دنیا و نصیحت کردن را تفضل فرما و بر
دانش‌پژوهان ما تلاش و اشتیاق به تحصیل، بر شنوندگان ما پیروزی و پندپذیری و
بر بیماراران مسلمین شفا و آمایش و بر مردگان ما مهربانی و رحمت و بر بزرگان
ما وقار و آرامش عنایت کن و بر جوانان ما بازگشت و توبه و بر زنان ما حیا و
عفت و بر ثروتمندان ما تواضع و مشاهده‌دستی و بر تهیدستان ما صبر و قناعت
ارزانی فرما.»

المصباح الکفعمی

پیشگفتار

امروزه باید به این نکته اذعان کرد که دانش پلیمری یکی از شاخه‌های علمی است که نسبت به رشته‌های علمی دیگر پیشرفت قابل ملاحظه‌ای کرده است. رشد سریع این علم به دلیل کاربردهای فراوان مواد پلیمری در بسیاری از ابعاد زندگانی بشر بوده است. شاید بتوان دنیای آینده را همچون مجسمه‌ای با مغزی از دانش کامپیوتری و بدنی از مواد پلیمری تجسم کرد. سیکی، ارزانی، مقاومت شیمیایی بالا و خواص فیزیکی - مکانیکی مناسب باعث شده است که پلیمرها جایگزین بسیار مناسبی برای فلزات و غیرفلزات باشند.

پلیمرها از زمان استخراج مواد اولیه تا زمان مصرف، مراحل طولانی را پشت سر می‌گذارند و اگرچه کلیه خواص محصول نهایی به چگونگی هر یک از مراحل تولید اولیه (صنایع بالادستی) وابسته است، سهم عمده‌ای از چگونگی رفتار پلیمرها مربوط به مراحل فرآیندهای شکل‌دهی و یا صنایع پایین‌دستی است.

بر این اساس، تولید مواد اولیه پلیمری محتاج دست‌یابی به دو علم پیوسته شیمی واکتشافی پلیمری و مهندسی واکتشافی پلیمری است. اطلاع از شیمی واکتشافی پلیمری اگرچه مبنای آگاهی و تسلط بر علم ساختار پلیمرهاست، منحصر به آزمایشگاه است و در بسیاری مواقع، به دلیل پیچیدگی رفتار پلیمرها، مواد تولیدی در آزمایشگاه در مقیاس صنعتی قابل تولید نیستند. برای تولید مواد پلیمری در مقیاس‌های مختلف صنعتی علاوه بر اطلاع از شیمی پلیمرها، تسلط بر علوم مختلفی منجمله سینتیک واکتشافی شیمیایی، ترمودینامیک، پدیده‌های انتقال و بالاخره طراحی راکتورهای شیمیایی ضروری می‌نماید که مجموعه دانش‌های مذکور در قالب علم مهندسی واکتشافی پلیمری عنوان می‌گردد.

در میان واکتشافی پلیمریزاسیون، واکتشافی رادیکالی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند که در این میان روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل‌شده/ "زنده" امکان سنتز و تولید دامنه وسیعی از محصولات پلیمری موجود و همچنین مواد جدید با ساختارهای از پیش طراحی شده در شرایط فرآیندی به مراتب آسانتر نسبت به روشهای دیگر پلیمریزاسیون را فراهم می‌کند. بر این اساس اگرچه واکتشافی پلیمری ذکر شده پیچیدگی و وسعت بسیار زیادی دارند ولیکن کتاب حاضر سرآغازی بر دست‌یابی به دانش مذکور است و به همین جهت برای ساده‌سازی متن کوشش بسیار شده است. اگرچه هدف تدوین کتابی برای محققین علوم، تکنولوژی و مهندسی شیمی، پلیمر و شیمی کاربردی بوده، سعی فراوان شده است که مطالب به‌صورت روان نوشته شوند و، جهت استفاده مهندسان صنایع مختلف پلیمری، به یکدیگر وابسته نباشند. به هر حال امکان وجود غلطها و اشکالات در کلیه زمینه‌ها وجود دارد که امید است خوانندگان محترم در این زمینه همیاری نمایند تا در چاپهای بعدی اشکالات مذکور رفع گردند.

در ادامه از خداوند بزرگ، سپاسگزار بذل عنایتش در طول چندین سال پرداختن به این نوشتار هستیم و از جناب آقای مهندس رضا حیدری نژاد کارشناس ارشد شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی که در طراحی، صفحه آرایی و انتشار این کتاب زحمات زیادی متقبل شدند و آقایان مهندس شهروز زرگریان و مهندس محمد حسین احمدی که در تنظیم مطالب این کتاب کمک‌های شایانی کرده‌اند کمال تشکر و قدردانی را داریم.

محمد نجفی - مهدی سلامی کلجاهی

وحید حدادی اصل

تابستان ۱۳۸۶

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
I	پیشگفتار
VII	مقدمه
1	فصل اول: واکنشهای پلیمریزاسیون زنجیره‌ای
1-1	1-1- مقدمه
3	1-2- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد معمولی
5	1-3- پلیمریزاسیون یونی
6	1-4- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل شده/ "زنده"
10	1-5- مراجع و منابع
13	فصل دوم: پلیمریزاسیون آنیونی زنده
13-1	1-1- مقدمه
15	1-2-2- پلیمریزاسیون آنیونی زنده
19	1-2-2- معیارهای پلیمریزاسیون زنده
22	1-3-2- مشخصات عمومی پلیمریزاسیون آنیونی زنده
23	1-3-2- شروع با معرف‌های آلکیل‌لیتم
24	1-3-2-1- استفاده از شروع‌کننده‌های عامل‌دار
27	1-3-2-2- واکنشهای انتشار
28	1-3-2-3-1- اثر افزودنی‌های قطبی
29	1-3-2-3-2- اثر آکو کسایدها
31	1-3-2-3-3- اختتام و عامل‌دارسازی
32	1-4-2- سنتز پلیمرهای شامل دی‌ان‌ها مزدوج
33	1-4-2-1- سنتز ایزوپرن
34	1-4-2-2- پلیمریزاسیون ایزوپرن با روشهای مختلف

۳۸	۲-۴-۳- مکانیسم پلیمریزاسیون آنیونی زنده دی‌ان
۳۹	۲-۵-۵- سنتز پلیمرهای شامل سیلوکسان‌ها
۴۰	۲-۵-۱- سنتز مونومرهای سیلوکسان
۴۱	۲-۵-۲- پلیمریزاسیون سیلوکسان‌ها با روشهای پلیمریزاسیون غیرزنده
۴۲	۲-۵-۳- پلیمریزاسیون آنیونی زنده سیلوکسان‌ها
۴۵	۲-۶-۶- سنتز پلیمرهای ستاره‌ای
۴۹	۲-۶-۱- سنتز پلیمرهای ستاره‌ای عامل‌دار
۵۰	۲-۷-۷- سیستم‌های ماکرومولکولی شامل پیوند هیدروژنی چندگانه
۵۲	۲-۷-۱- ماهیت برهم‌کنش پیوند هیدروژنی
۵۴	۲-۷-۲- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی منفرد
۵۴	۲-۷-۱-۲- سیستم‌های مافوق مولکولی
۵۶	۲-۷-۲-۲- سیستم‌های پلیمری
۵۷	۲-۷-۳- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی دوگانه
۵۷	۲-۷-۱-۳- سیستم‌های مافوق مولکولی
۵۸	۲-۷-۲-۳- سیستم‌های پلیمری
۶۰	۲-۷-۴- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی سه‌گانه
۶۰	۲-۷-۱-۴- سیستم‌های مافوق مولکولی
۶۳	۲-۷-۲-۴- سیستم‌های پلیمری
۶۴	۲-۷-۵- سیستم‌های شامل پیوندهای هیدروژنی چهارگانه و بیشتر
۶۴	۲-۷-۱-۵- سیستم‌های مافوق مولکولی
۶۶	۲-۷-۲-۵- سیستم‌های پلیمری
۶۸	۲-۸- مراجع و منابع
۸۹	فصل سوم: پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل‌شده/ "زنده"
۸۹	۳-۱- مقدمه

۲-۳- مطالعه واکنشهای پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP).....	۹۰
۲-۲-۳- افزایش رادیکالی انتقال اتم کاتالیزشده با فلز واسطه (TMC ATRA).....	۹۶
۱-۲-۲-۳- مکانیسم واکنش افزایش رادیکالی انتقال اتم.....	۹۸
۲-۲-۲-۳- مطالعه سینتیک افزایش رادیکالی انتقال اتم.....	۱۱۲
۳-۲-۳- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP).....	۱۲۱
۱-۳-۲-۳- مکانیسم ATRP.....	۱۲۳
۲-۳-۲-۳- اجزای ATRP.....	۱۲۶
۱-۲-۳-۲-۳- مونومرها.....	۱۲۶
۲-۲-۳-۲-۳- شروع کننده ها و تعویض هالوژن.....	۱۲۷
۳-۲-۳-۲-۳- حلال.....	۱۲۸
۴-۲-۳-۲-۳- کاتالیزور.....	۱۲۸
۵-۲-۳-۲-۳- لیگاند.....	۱۲۹
۶-۲-۳-۲-۳- افزودنی ها.....	۱۳۱
۳-۳-۲-۳- مطالعه سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.....	۱۳۲
۴-۳-۲-۳- جداسازی مس از فرآیند ATRP.....	۱۳۹
۱-۴-۳-۲-۳- نگاهی کلی به سیستم های کاتالیزوری.....	۱۴۰
۲-۴-۳-۲-۳- طراحی کاتالیزور به منظور استخراج مس از ATRP.....	۱۴۹
۵-۳-۲-۳- نتایج ATRP.....	۱۶۱
۳-۳- پلیمریزاسیون کنترل شده/ "زنده" از طریق روش RAFT.....	۱۶۳
۱-۳-۳- شواهدی بر تائید مکانیسم RAFT.....	۱۶۸
۲-۳-۳- نیمه های متفاوت RAFT.....	۱۶۹
۳-۳-۳- انتخاب عوامل RAFT.....	۱۷۱
۴-۳-۳- گروه Z در عوامل RAFT.....	۱۷۱
۵-۳-۳- گروه های R در عوامل RAFT.....	۱۷۳
۶-۳-۳- سنتز عوامل RAFT.....	۱۷۴

۷-۳-۳	رفتار سیتیکی RAFT	۱۷۶
۸-۳-۳	دوره القاء در پلیمریزاسیون RAFT	۱۷۶
۹-۳-۳	تاخیر در پلیمریزاسیون RAFT	۱۷۸
۱۰-۳-۳	کنترل وزن مولکولی RAFT	۱۸۰
۱۱-۳-۳	شرایط پلیمریزاسیون RAFT	۱۸۲
۱۲-۳-۳	واکنش RAFT در محیط آبی ناهمگن	۱۸۲
۱۳-۳-۳	مینی امولسیون RAFT	۱۸۳
۱۴-۳-۳	سنتز ساختارهای مولکولی پیچیده به روش RAFT	۱۸۳
۱-۱۴-۳-۳	سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای	۱۸۳
۲-۱۴-۳-۳	پلیمرهای ستاره‌ای	۱۸۵
۳-۱۴-۳-۳	کوپلیمرهای گرادینانی	۱۸۷
۴-۱۴-۳-۳	برسهای پلیمری	۱۸۷
۱۵-۳-۳	واکنش RAFT در محیط‌های آبی همگن	۱۸۸
۱۶-۳-۳	محدودیت‌های فرآیند RAFT	۱۹۳
۱۷-۳-۳	خواص محلول آبی کوپلیمرهای قطعه‌ای حساس به دما	۱۹۴
۴-۳	پلیمریزاسیون رادیکال آزاد پایدار با واسطه نیتروکسید (NMP)	۱۹۵
۱-۴-۳	مکانیسم پلیمریزاسیون NMP	۱۹۵
۲-۴-۳	مزایا و معایب پلیمریزاسیون NMP	۲۰۵
۳-۴-۳	واکنشهای جانبی در SFRP	۲۰۶
۴-۴-۳	افزایش سرعت در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد پایدار NMP	۲۰۸
۵-۳	پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه تلوریوم	۲۰۹
۶-۳	مقایسه ATRP، RAFT، NMP و TERP	۲۱۶
۷-۳	مراجع و منابع	۲۱۹

مقدمه

پس از اقدامات اولیه اشتادینگر^۱، کاروترز^۲، فلوری^۳ و سایر دانشمندان بعد از جنگ جهانی اول، علم مواد دستخوش رشد عظیمی گشته است. کارهای اولیه عمدتاً بر توسعه پلیمرهای مدرن از مونومرهای جدید که خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد را به ارمغان می‌آوردند متمرکز گردید. کاربرد این پلیمرهای جدید براساس خواص شیمیایی، فیزیکی، مکانیکی و بیولوژیکی آنها، که وابسته به درجه بلورینگی، درجه شبکه‌ای شدن و دمای شیشه‌ای شدن و ذوب بود، تعریف می‌گردید. به این ترتیب، یک پلیمر می‌توانست متعلق به یکی از گروه‌های الیاف، پلاستیک‌های نرم، پلاستیک‌های سخت یا الاستومرها باشد که این تقسیم‌بندی به عنوان مهمترین مشخصه هر پلیمر نیز به حساب می‌آمد.

اگرچه امروزه تنوع محصولات پلیمری سنتزی بسیار بالا می‌باشد اما پیشرفت‌های اخیر به جای استفاده از طراحی‌های بسیار هزینه‌بر جهت تولید یک ماده جدید، روند اصلاح مواد موجود را در بر گرفته است. در این راستا به عنوان مثال می‌توان به پلی‌استایرن اشاره نمود، که شناخته‌ترین کاربرد عمومی آن استفاده در فومهای عایق‌کننده مانند لیوان چای یا ظروف یکبار مصرف غذا

¹ Staudinger

² Carothers

³ Flory

می‌باشد، به‌طوری‌که از زمان کشف آن در جنگ جهانی دوم به‌عنوان یک جزء از لاستیک‌های سنتزی تا به حال تغییر بسیاری را برای کاربردهای گوناگون پذیرفته است.

کاروترز پلیمرها را براساس مکانیسم سنتز به دو خانواده پلیمرهای تراکمی و افزایشی تقسیم‌بندی کرد. در سال ۱۹۵۶ شوارک^۱ خانواده سومی را تحت نام پلیمرهای افزایشی آنیونی به این گروه اضافه کرد. اختلاف اساسی این سه مکانیسم برای تولید پلیمرها در زمان لازم برای رشد جداگانه زنجیره‌های پلیمری و توزیع وزن مولکولی این زنجیره‌ها بود. پس از تقسیم‌بندی اشاره شده توسط کاروترز و شوارک، فلوری براساس مکانیسم پلیمریزاسیون (و نه ساختار پلیمر به‌دست آمده)، تقسیم‌بندی جدیدی را ارائه کرد که می‌توان با آن اکثر سیستم‌های پلیمریزاسیون را به پلیمریزاسیون مرحله‌ای - رشد کننده^۲ و زنجیره‌ای - رشد کننده^۳ تقسیم‌بندی کرد.

^۱ Szwarc

^۲ Step-growth

^۳ Chain-growth