

بسم الله الرحمن الرحيم

پلیمریراسیون های کنترل شده /زنده

تألیف:

دکتر محمد نجفی

عضو هیئت علمی پژوهشکده رنگ و پلیمر

دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

دکتر مهدی سلامی کلجاهی

عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی پلیمر

دانشگاه صنعتی سهند تبریز

دکتر وحید حدادی اصل

استاد دانشکده مهندسی پلیمر

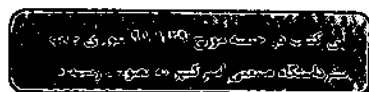
دانشگاه صنعتی امیرکبیر

(پلی تکنیک تهران)

سررتنامه	نجفی، محمد، ۱۳۵۹ -
عنوان و نام پدیدآور	پلیمریازسیونهای کنترل شده زنده / تألیف محمد نجفی، مهدی سلامی کلجاهی، وحید حدادی اصل.
مشخصات نشر	تهران : دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، ۱۳۹۱.
مشخصات ظاهری	۲۵۲ ص.
شابک	978-964-463-485-7 : ۹۰۰۰۰ ریال
وضعیت فهرست نویسی	فها
یادداشت	کتاب حاضر توسط ناشران متفاوت و در سالهای مختلف منتشر شده است.
یادداشت	وزنه نامه.
یادداشت	کتابنامه.
موضوع	پلیمریازسیون
موضوع	رادیگاههای آزاد (شیمی)
شناسه افزوده	سلامی کلجاهی، مهدی، ۱۳۶۳ -
شناسه افزوده	حدادی اصل، وحید، ۱۳۳۲ -
شناسه افزوده	دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
رده بندی کنگره	QD2A1/۸۷۲ ۱۳۹۱
رده بندی دهی	۵۳۷/۲۸
شماره کتابشناسی ملی	۶۸۲۳۴۹



انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر
(پلی تکنیک تهران)



عنوان کتاب	پلیمریازسیون های کنترل شده / زنده
تألیف	دکتر محمد نجفی - دکتر مهدی سلامی کلجاهی - دکتر وحید حدادی اصل
ناشر	انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
لیتوگرافی چاپ و صحافی	انتشارات دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)
چاپ اول	پاییز ۱۳۹۱
تیراژ	۱۰۰۰ نسخه
قیمت	۹۰۰۰ تومان
شابک	۹۷۸-۹۶۴-۴۶۳-۴۸۵-۷ : ۶۶۴۹۸۸۶۸ : تلفن مرکز پخش : ISBN : 978-964-463-485-7

آدرس : خیابان ولیعصر روبروی خیابان بزرگمهر ، فروشگاه کتاب مرکز نشر دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

حق چاپ برای ناشر محفوظ است

این کتاب برای جلوگیری از انتشار غیر مجاز رمزگذاری شده است

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. سبکی، 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 واکنشهای پلیمری و مهندسی واکنشهای پلیمری است. اطلاع از شیمی واکنشهای 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 واکنشهای شیمیایی، ترمودینامیک، پدیده‌های انتقال و بالاخره طراحی راکتورهای شیمیایی ضروری می‌نماید که مجموعه دانش‌های مذکور در قالب علم مهندسی واکنشهای پلیمری عنوان می‌گردد.

در میان واکنشهای پلیمریزاسیون، واکنشهای رادیکالی نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند که در این میان روش پلیمریزاسیون رادیکالی 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 واکنشهای پلیمری ذکرشده 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 به صورت 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 آقایان مهندس مهدی شهریاری کارشناس چاپ و نشر پژوهشگاه صنعت نفت و مهندس مصطفی خضالی رئیس روابط عمومی پژوهشگاه صنعت نفت که در طراحی، صفحه‌آرایی و طراحی جلد این کتاب رحمت زیادی متقبل شدند و آقایان مهندس حسین روغنی ممقانی و مهندس مهروز زرگریان که در تنظیم مطالب این کتاب کمک‌های شایانی کرده‌اند کمال تشکر و قدردانی را داریم.

محمد نجفی- مهدی سلامی کلجاهی

وحید حدادی اصل

بهار ۱۳۹۱

عنوان	صفحه
پیشگفتار	I
مقدمه	VII
فصل اول: واکنشهای پلیمریزاسیون زنجیری	۱
۱-۱- مقدمه	۱
۱-۲- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد معمولی	۳
۱-۳- پلیمریزاسیون یونی	۴
۱-۴- پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/زنده	۶
۱-۵- مراجع و منابع	۱۰
فصل دوم: پلیمریزاسیون آنیونی زنده	۱۳
۱-۲- مقدمه	۱۳
۱-۲-۲- پلیمریزاسیون آنیونی زنده	۱۴
۱-۲-۲-۱- معیارهای پلیمریزاسیون زنده	۱۸
۱-۲-۲-۲- مشخصات عمومی پلیمریزاسیون آنیونی زنده	۲۱
۱-۳-۲- شروع با معرفهای آلکیل لیتیم	۲۲
۱-۳-۲-۱- استفاده از شروع کننده‌های عامل دار	۲۳
۱-۳-۲-۲- واکنشهای انتشار	۲۶
۱-۳-۲-۳- اثر افزودنی‌های قطبی	۲۷
۱-۳-۲-۳-۲- اثر آلوکسایدها	۲۸
۱-۳-۲-۳-۳- اختتام و عامل دارسازی	۲۹
۱-۴-۲- سنتز پلیمرهای شامل دی‌ان‌ها مزدوج	۳۰
۱-۴-۲-۱- سنتز ایزوپرن	۳۱
۱-۴-۲-۲- پلیمریزاسیون ایزوپرن با روشهای مختلف	۳۱
۱-۴-۲-۳- مکانیسم پلیمریزاسیون آنیونی زنده دی‌ان	۳۵
۱-۵-۲-۵- سنتز پلیمرهای شامل سیلوکسان‌ها	۳۷
۱-۵-۲-۱- سنتز مونومرهای سیلوکسان	۳۷
۱-۵-۲-۲- پلیمریزاسیون سیلوکسان‌ها با روشهای پلیمریزاسیون غیرزنده	۳۸
۱-۵-۲-۳- پلیمریزاسیون آنیونی زنده سیلوکسان‌ها	۳۹

۴۲	۶-۲- سنتز پلیمرهای ستاره‌ای
۴۵	۶-۲-۱- سنتز پلیمرهای ستاره‌ای عامل‌دار
۴۶	۷-۲- سیستم‌های ماکرومولکولی شامل پیوند هیدروژنی چندگانه
۴۸	۷-۲-۱- ماهیت برهم‌کنش پیوند هیدروژنی
۴۹	۷-۲-۲- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی منفرد
۴۹	۷-۲-۱-۱- سیستم‌های مافوق مولکولی
۵۱	۷-۲-۲-۲- سیستم‌های پلیمری
۵۲	۷-۲-۲- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی دوگانه
۵۲	۷-۲-۱-۲- سیستم‌های مافوق مولکولی
۵۳	۷-۲-۲-۳- سیستم‌های پلیمری
۵۵	۷-۲-۴- سیستم‌های شامل پیوند هیدروژنی سه‌گانه
۵۵	۷-۲-۱-۴- سیستم‌های مافوق مولکولی
۵۸	۷-۲-۲-۴- سیستم‌های پلیمری
۵۸	۷-۲-۵- سیستم‌های شامل پیوندهای هیدروژنی چهارگانه و بیشتر
۵۸	۷-۲-۱-۵- سیستم‌های مافوق مولکولی
۶۱	۷-۲-۵-۲- سیستم‌های پلیمری
۶۲	۸-۲- مراجع و منابع
۸۷	فصل سوم: پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/زنده
۸۷	۳-۱- مقدمه
۸۸	۳-۲- مطالعه واکنشهای پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)
۹۴	۳-۲-۲- افزایش رادیکالی انتقال اتم کاتالیز شده با فلز واسطه (TMC ATRA)
۹۶	۳-۲-۲-۱- مکانیسم واکنش افزایش رادیکالی انتقال اتم
۱۰۸	۳-۲-۲-۲- مطالعه سینتیک افزایش رادیکالی انتقال اتم
۱۱۷	۳-۲-۳- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)
۱۱۸	۳-۲-۳-۱- مکانیسم ATRP
۱۲۲	۳-۲-۳-۲- اجزای ATRP
۱۲۲	۳-۲-۳-۳-۱- مونومرها
۱۲۲	۳-۲-۳-۳-۲- شروع‌کننده‌ها و تعویض هالوژن
۱۲۳	۳-۲-۳-۳-۳- حلال
۱۲۳	۳-۲-۳-۳-۴- کاتالیزور

۱۲۴.....	۵-۲-۳-۲-۳-۲ لیگاند
۱۲۶.....	۶-۲-۳-۲-۳-۲ افزودنی‌ها
۱۲۶.....	۳-۳-۲-۳-۲ مطالعه سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۱۳۳.....	۴-۳-۲-۳-۲ جداسازی مس از فرآیند ATRP
۱۳۴.....	۱-۴-۳-۲-۳-۲ نگاهی کلی به سیستم‌های کاتالیزوری
۱۳۶.....	۱-۱-۴-۳-۲-۳-۲ دانه‌های پلی‌استایرن شبکه‌ای شده به‌عنوان پایه‌های کاتالیزور
۱۳۷.....	۲-۱-۴-۳-۲-۳-۲ پلیمرهای محلول به‌عنوان پایه‌های کاتالیزوری
۱۴۱.....	۳-۱-۴-۳-۲-۳-۲ شرایط دو فاز فلوئوری به منظور حذف کاتالیزور
۱۴۱.....	۴-۱-۴-۳-۲-۳-۲ ته‌نشینی برای سنتز آلی فاز جامد
۱۴۲.....	۲-۴-۳-۲-۳-۲ طراحی کاتالیزور به منظور استخراج مس از ATRP
۱۴۲.....	۲-۴-۳-۲-۳-۲ کاتالیزورها یا پایه جامد به منظور استخراج مس از ATRP
۱۴۸.....	۲-۲-۴-۳-۲-۳-۲ کاتالیزورهای نگهداری شده محلول برای حذف مس در ATRP
۱۵۱.....	۳-۲-۴-۳-۲-۳-۲ سایر روش‌ها برای حذف مس در ATRP
۱۵۲.....	۵-۳-۲-۳-۲ نتایج ATRP
۱۵۴.....	۳-۳-۲-۳-۲ پلیمریزاسیون کنترل شده/زنده از طریق روش RAFT
۱۵۹.....	۱-۳-۳-۳-۲ شواهدی بر تأیید مکانیسم RAFT
۱۶۰.....	۲-۳-۳-۳-۲ نیمه‌های متفاوت RAFT
۱۶۲.....	۳-۳-۳-۳-۲ انتخاب عوامل RAFT
۱۶۲.....	۴-۳-۳-۳-۲ گروه Z در عوامل RAFT
۱۶۴.....	۵-۳-۳-۳-۲ گروه‌های R در عوامل RAFT
۱۶۴.....	۶-۳-۳-۳-۲ سنتز عوامل RAFT
۱۶۵.....	۷-۳-۳-۳-۲ رفتار سینتیکی RAFT
۱۶۵.....	۸-۳-۳-۳-۲ دوره القاء در پلیمریزاسیون RAFT
۱۶۸.....	۹-۳-۳-۳-۲ تأخیر در پلیمریزاسیون RAFT
۱۷۰.....	۱۰-۳-۳-۳-۲ کنترل وزن مولکولی RAFT
۱۷۱.....	۱۱-۳-۳-۳-۲ شرایط پلیمریزاسیون RAFT
۱۷۲.....	۱۲-۳-۳-۳-۲ واکنش RAFT در محیط آبی ناهمگن
۱۷۲.....	۱۳-۳-۳-۳-۲ مینی‌امولسیون RAFT
۱۷۳.....	۱۴-۳-۳-۳-۲ سنتز ساختارهای مولکولی پیچیده به روش RAFT
۱۷۳.....	۱-۱۴-۳-۳-۳-۲ سنتز کوپلیمرهای قطعه‌ای
۱۷۴.....	۲-۱۴-۳-۳-۳-۲ پلیمرهای ستاره‌ای

عنوان	صفحه
۳-۳-۱۴-۳- کوپلیمرهای گرادایانی	۱۷۶
۳-۳-۱۴-۴- برسه‌های پلیمری	۱۷۶
۳-۳-۱۵- واکنش RAFT در محیط‌های آبی همگن	۱۷۷
۳-۳-۱۶- محدودیت‌های فرآیند RAFT	۱۸۱
۳-۳-۱۷- خواص محلول آبی کوپلیمرهای قطعه‌ای حساس به دما	۱۸۲
۳-۴-۴- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد پایدار با واسطه نیتروکسید (NMP)	۱۸۳
۳-۲-۱- مکانیسم پلیمریزاسیون NMP	۱۸۴
۳-۴-۲- مزایا و معایب پلیمریزاسیون NMP	۱۹۲
۳-۴-۳- واکنش‌های جانبی در SFRP	۱۹۳
۳-۴-۴- افزایش سرعت در پلیمریزاسیون رادیکال آزاد پایدار NMP	۱۹۵
۳-۵- پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه تلوریوم	۱۹۶
۳-۶- مقایسه ATRP، RAFT، NMP و TERP	۲۰۲
۳-۷- مراجع و منابع	۲۰۵
واژه‌نامه	۲۳۷

مقدمه

پس از اقدامات اولیه اشتادینگر^۱، کاروتز^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 به‌عنوان 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 به‌عنوان مثال می‌توان به پلی‌استایرن اشاره نمود، که شناخته‌ترین کاربرد عمومی آن استفاده در فوم‌های عایق‌کننده مانند لیوان چای یا ظروف یکبار مصرف غذا 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.

¹ Staudinger

² Carothers

³ Flory

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 زنجیرهای پلیمری و توزیع وزن مولکولی این زنجیرها بود. پس از تقسیم‌بندی اشاره شده توسط کاروترز و شوارک، فلوری براساس مکانیسم پلیمریزاسیون (و نه ساختار پلیمر به دست آمده)، تقسیم‌بندی جدیدی را ارائه کرد که می‌توان با آن اکثر سیستم‌های پلیمریزاسیون را به پلیمریزاسیون مرحله‌ای- رشدکننده^۲ و زنجیری- رشدکننده^۳ تقسیم‌بندی کرد.

^۱ Szwarc

^۲ Step-growth

^۳ Chain-growth