

سنتز پلیمرهای عامل دار

Synthesis of Functionalized Polymers

شادپور ملک پور اسطلکی، داریوش حاجی حیدری

دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

چکیده

با توجه به کاربردهای وسیع شیمیایی، زیست شناختی و صنعتی پلیمرهای عامل دار و مزایای استفاده از این سیستمهای پلیمری، در این مقاله ضمن معرفی این نوع پلیمرها، روشها و فنون سنتز آنها بررسی می شود. به علاوه، کوپلیمرهای عامل دار و عامل دار کردن زیست پلیمرها و نگهدارنده های معدنی مورد بحث قرار می گیرد و مزایا و معایب این سیستمها و روشهای سنتز آنها مقایسه و ارزیابی می شود.

واژه های کلیدی: پلیمرهای عامل دار، فنون پلیمر شدن، پلیمر شدن افزایشی، زیست پلیمر عامل دار، نگهدارنده معدنی

Key Words: functionalized polymers, polymerization techniques, polyaddition, functionalized biopolymer, inorganic support

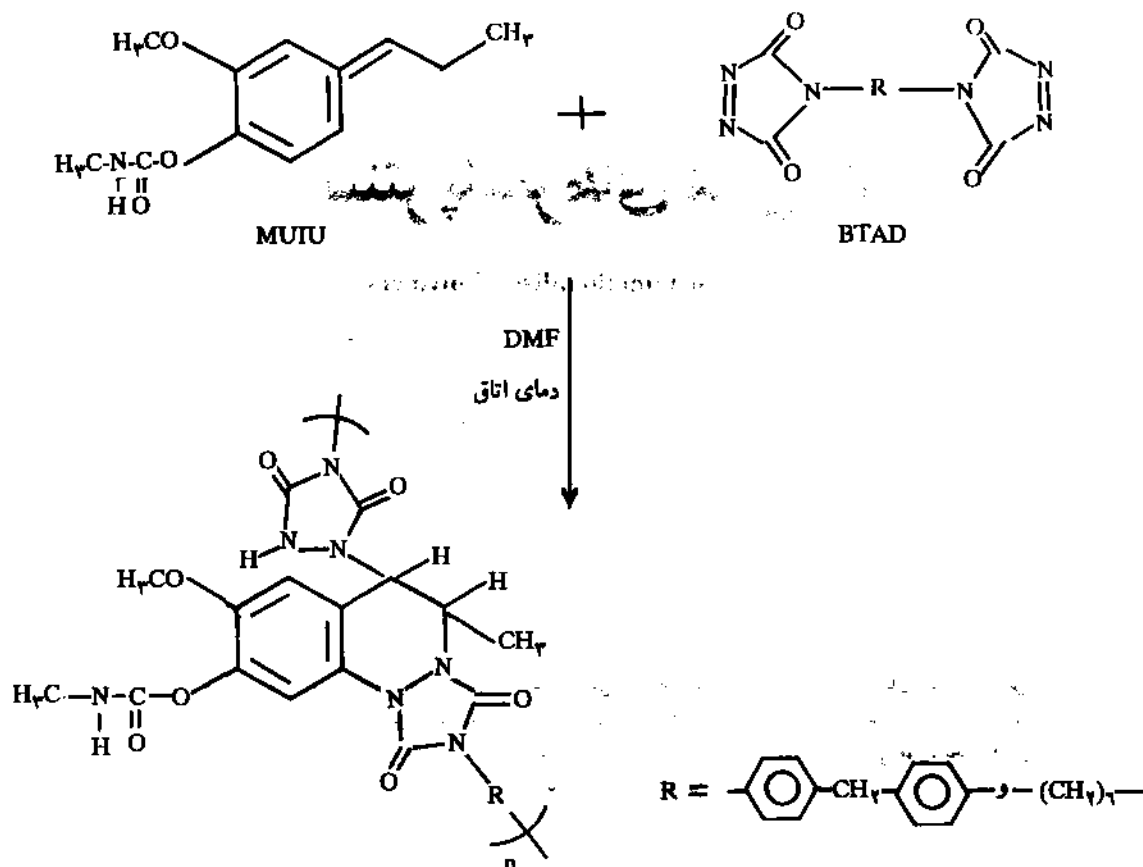
بحث

روشهای سنتز پلیمرهای عامل دار

به طور کلی می توان گفت که پلیمرهای عامل دار درشت مولکولهایی هستند که گروههای عاملی شیمیایی به آنها متصل شده است. این پلیمرها می توانند آلیفاتیک و یا آروماتیک باشند. تعداد زیادی از پلیمرهای طبیعی نیز عامل دار شده و به عنوان مواد واکنش پذیر مورد استفاده قرار می گیرند. پلیمرهای معدنی نیز پس از عامل دار شدن با گروههای واکنش پذیر در فرایندهایی که نیاز به شرایط سخت دارند مورد استفاده قرار می گیرند. در اصل، گروههای واکنش پذیر می توانند قسمتی از پیکره پلیمر باشند یا به عنوان گروه آویزان به صورت مستقیم یا از طریق گروه

مقدمه

در سالهای اخیر پیشرفتهای سریعی در زمینه سنتز و استفاده از مواد پلیمری عامل دار صورت گرفته است [۱-۳]. امکان به وجود آوردن سیستمهایی که خواص اجزای واکنش پذیر متداول را توأم با خصوصیات پلیمرهای با وزن مولکولی بالا همراه داشته باشند توجه زیادی را به خود جلب کرده است. استفاده موفقیت آمیز و گسترده از این پلیمرها با داشتن گروههای عاملی ویژه و واکنش پذیر، زمینه ساز رشد گسترده ای در کاربرد آنها به عنوان واکنشگرهای شیمیایی، کاتالیزورهای پلیمری و بستر پلیمری برای سنتز مواد آلی و جداسازی و همچنین کاربردهای زیست شناختی، دارویی و صنعتی این پلیمرها شده است.



شکل ۱ - ترکیب شدن بیس تری آزیولین دی اونها با مشتق متیل یورتان ایزویوزنول از طریق واکنش دیلز آلدرد و ان.

است. پلیمرهای عامل دار که به وسیله پلیمر کردن مونومرهای عامل دار به وجود می آیند، به طور عمده از دو روش واکنشهای تراکمی و افزایشی تهیه می شوند. اگرچه خصوصیات مکانیکی پلیمرهای تراکمی اغلب بهتر از پلیمرهای به دست آمده از پلیمر شدن افزایشی است، ولی وارد کردن گروههای عاملی به وسیله پلیمر شدن تراکمی که به مونومرهای مناسب احتیاج دارد، زیاد مورد توجه قرار نگرفته است.

در پلیمر شدن افزایشی رادیکال آزاد، فنون مختلفی برای ساخت پلیمرهای عامل دار مورد استفاده قرار می گیرد که هر یک مزایا و معایبی را در بردارد [۴]. فرایندهای پلیمر شدن تجارتمی نیز برای ساخت این پلیمرها وجود دارد [۵]. این فنون عبارتند از پلیمر شدن توده، پلیمر شدن محلول، پلیمر شدن تعلیقی [۶] و پلیمر شدن امولسیون [۷]. پلیمر به دست آمده می تواند هموپلیمر یا کوپلیمر باشد و

فاصله گذار (spacer group) به زنجیر جانبی پلیمر متصل شوند. با روشهای زیر می توان گروه عاملی واکنش پذیر را در زنجیر پلیمر وارد کرد:

الف - روش پلیمر شدن که طی آن گروه عاملی می تواند از طریق پلیمر یا کوپلیمر شدن مونومرهایی که شامل گروههای عاملی مورد نظرند در ضمن سنتز وارد آن شود.

ب - عامل دار کردن شیمیایی پلیمرهای سنتز شده

ج - تلفیق دو روش الف و ب

الف - روش پلیمر شدن

هدف از این روش به دست آوردن پلیمرهایی با ساختار و خصوصیات ویژه است. معمولا برای این کار شرایط واکنش ویژه ای مورد نیاز

مستقیماً یا پس از اصلاح مورد استفاده قرار گیرد.

پلیمرهای عامل دار علاوه بر پلیمر شدن افزایشی رادیکال آزاد از طریق واکنش دیلز آلدروان (ENE) نیز تهیه می‌شوند برای مثال ترکیب بیس تری آزولین دی اونها (BTAD) با مشتق متیل یورتان ایزوژنول (MUIU) از طریق واکنش دیلز آلدروان منجر به ساخت پلیمرهای جدیدی می‌شود که دارای گروه‌های عامل دار به ویژه N-H می‌باشند. این پلیمرها (شکل ۱) خاصیت اسیدی دارند و می‌توانند گروه‌های مختلف را به جای N-H آنها استخلاف کرد [۸].

پلیمرهای عامل دار را همچنین می‌توان از طریق واکنش استخلافی الکتروندوست آروماتیکها تهیه کرد، برای مثال مونومر N و N' و N' - ترامتیل - متا - فیلین دی آمین با بیس تری آزولین دی اونها از راه واکنش استخلافی الکتروندوست آروماتیکی پلیمرهایی تولید می‌کنند (شکل ۲) که هم عامل اسیدی و هم عامل بازی دارند [۹].

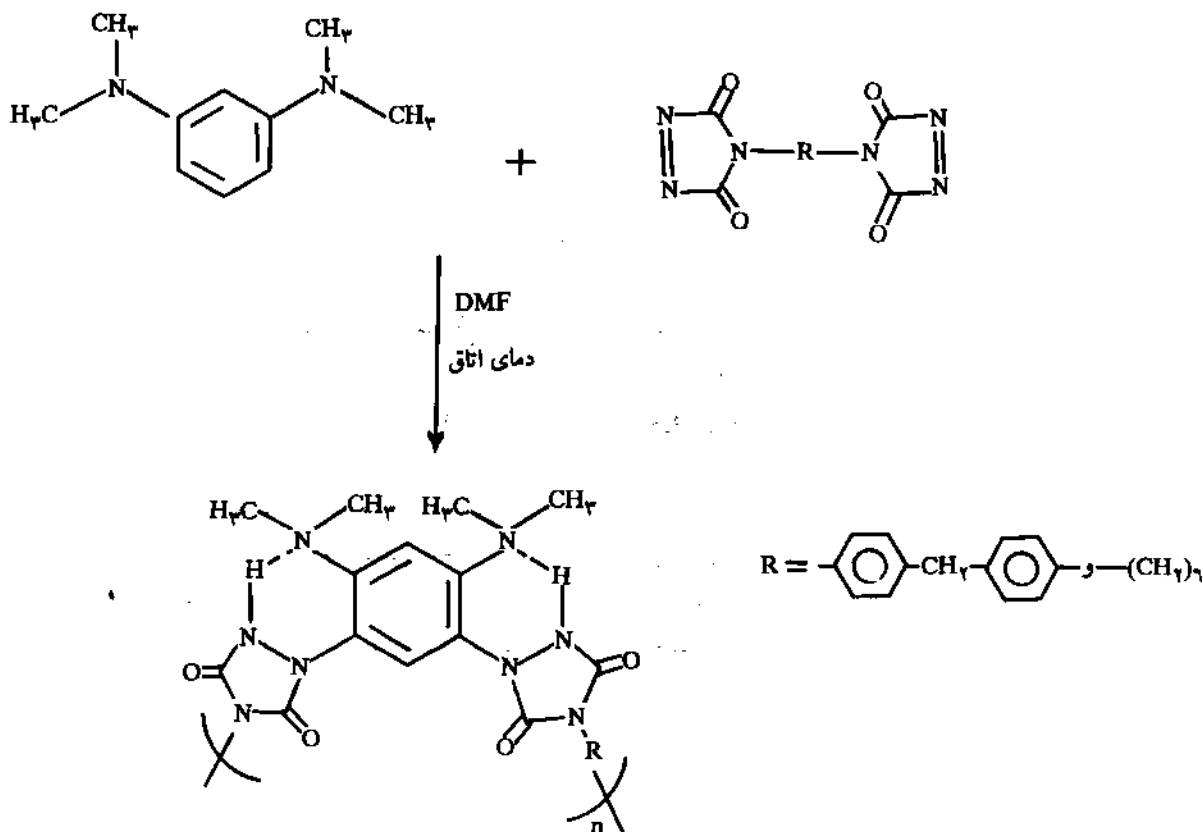
N - متیل پیرول با بیس تری آزولین دی اونها واکنش می‌دهد و پلیمرهای خطی تولید می‌کند. این پلیمرها از طریق واکنش استخلافی الکتروندوستی آروماتیکی به وجود می‌آیند (شکل ۳). پلیمرهای حاصل عامل اسیدی N-H دارند که این عامل را می‌توان توسط واکنشهای استخلافی با عوامل دیگر جایگزین کرد [۱۰].

کوپلیمر شدن

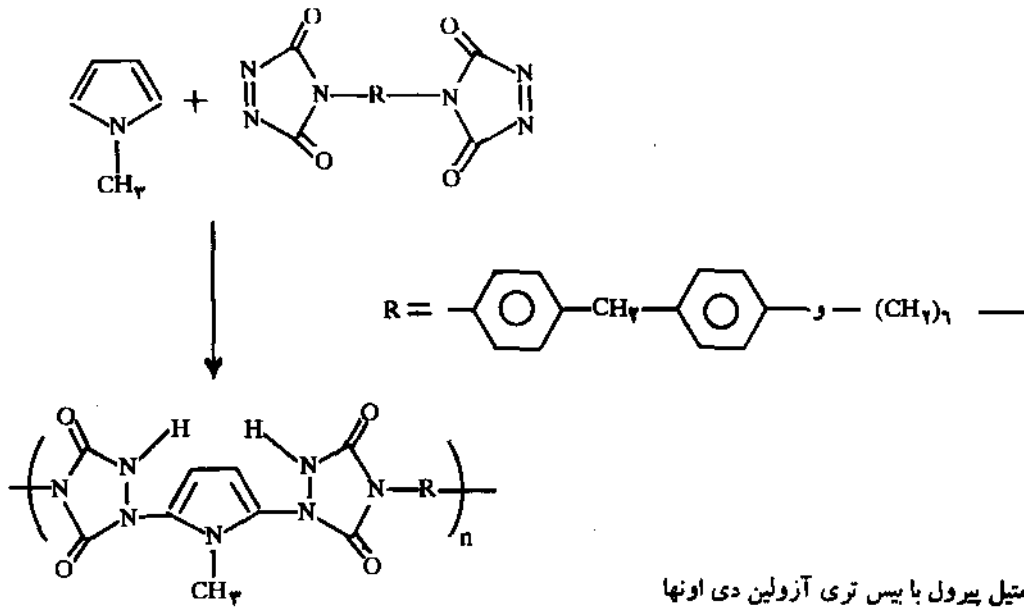
در روش پلیمر شدن برای دستیابی به محصولی با تلفیق مشخصی از خواص می‌توان ساختار شیمیایی پلیمر را به میزان زیادی تغییر داد. روش کوپلیمر شدن برای تغییر خواص پلیمر مورد استفاده قرار می‌گیرد. طبق این روش می‌توان با تغییر در ماهیت و مقادیر نسبی دو واحد مونومر در محصول کوپلیمر، محصولات مختلف بسیار زیادی را به دست آورد [۱۱].

به طور کلی برای تهیه پلیمرهای عامل دار، روش پلیمر شدن مزایای زیر را دربر دارد:

- ۱ - پلیمر به دست آمده همگن است، چون عامل دار شدن به طور یکپارچه انجام می‌شود.
- ۲ - ساختار گروه عاملی لازم را می‌توان با تجزیه کیفی مونومرها قبل از پلیمر شدن تعیین کرد.
- ۳ - میزان عامل دار شدن بستگی به کاربرد نگهدارنده دارد. در بعضی موارد مانند واکنشگرهای پلیمری، پلیمر تهیه شده باید دارای فلظنهای زیاده‌گروه عاملی باشد تا از به کارگیری مواد نگهدارنده به مقدار زیاد اجتناب شود. از سوی دیگر، در برخی موارد مانند سنتز پیتید در فاز جامد، میزان عامل دار کردن باید طوری باشد که در صورت گسترش زنجیر پلیمر حداقل تغییر در خصوصیات انحلال پذیری به



شکل ۲ - واکنش مونومر N و N' و N' - ترامتیل - متا - فیلین دی آمین با بیس تری آزولین دی اونها



شکل ۳- واکنش N- متیل پیروول با بیس تری آزولین دی اونها

به طور وسیع و به صورت تجارتي برای اصلاح خواص پلیمرها جهت کاربردهای مختلف صنعتی به کار می‌رود. این روش همچنین در زمینه شیمی نگهدارنده‌های پلیمری برای تهیه پلیمرهای واکنش پذیر مورد استفاده قرار می‌گیرد. با اصلاح شیمیایی پلیمرها می‌توان طبقه جدیدی از پلیمرها را ایجاد کرد که پیش از این ساخت آنها از طریق پلیمر شدن مستقیم مونومر به علت ناپایداری یا واکنش ناپذیری آن ممکن نبود. به علاوه، با این روش می‌توان ساختار و خواص فیزیکی پلیمرهای تجارتي را اصلاح کرد و آنها را برای کاربردهای ویژه مناسب ساخت.

برای مثال برای تهیه مستقیم پلی (N - آلکیل اتیلن ایمینها) به وسیله پلیمر شدن حلقه گشا (ring opening polymerization) کوششهای ناموفقی انجام گرفت، ولی اخیراً این محصولات به وسیله اصلاح شیمیایی پلی (N - اسیل اتیلن ایمینها) تهیه شده‌اند [۱۲].

به طور کلی، در این روش از دو نوع واکنش شیمیایی پلیمرها بهره می‌جویند:

۱- واکنش روی زنجیر اصلی شامل تخریب مولکولی است که به همراه آن وزن مولکولی کاهش می‌یابد یا در اثر آن واکنشهای بین مولکولی انجام می‌گیرد که در نتیجه ساختارهای سه بعدی به وجود می‌آید (وزن مولکولی افزایش می‌یابد) و کوپلیمرهای قطعه‌ای یا پیوندی سنتز می‌شود.

۲- واکنش روی واحدهای زنجیر جانبی بدون تاثیر بر وزن مولکولی که باعث تغییر ترکیب شیمیایی پلیمر می‌شود. ساده‌ترین و متداولترین روشی که برای تهیه پلیمرهای عامل دار با وزن مولکولی بالا به کار می‌رود، استفاده از پلیمرهایی است که از پیش تهیه شده و دارای گروههای واکنش پذیرند. معمولاً، این گروهها به وسیله گروههای عاملی

وجود آید از این رو، امکان کنترل غلظت و توزیع گروههای عاملی در میان نگهدارنده وجود دارد.

۴- نگهدارنده به وسیله مقادیر جزئی از سایر گروههای عاملی، که از تبدیلات شیمیایی قبلی به جا مانده‌اند، آلوده نمی‌شود.

معایب اصلی این روش شامل موارد زیر است:

۱- وارد کردن یک گروه عاملی در ضمن پلیمر شدن احتیاج به یک مونومر مناسب استخلاف شده دارد. با اینکه مونومرهای زیادی را می‌توان از منابع تجارتي تهیه کرد، ولی به طور عمده آنها را سنتز می‌کنند. در هر حال، سنتز مونومرها با گروههای عاملی مورد نظر غالباً مشکل است و عموماً طی سنتز چند مرحله‌ای با بازده کمی به دست می‌آیند.

۲- برای به دست آوردن پلیمرهای با وزن مولکولی بالا، مونومرهای با درصد خلوص بالا مورد نیازند.

۳- بعضی مونومرهای واکنش پذیر فاقد پایداری لازم‌اند و در ضمن پلیمر شدن مشکلاتی را به وجود می‌آورند.

۴- پلیمر شدن مونومرهای عامل دار و تبدیل آنها به پلیمرهای با وزن مولکولی بهینه و توزیع توالی مطلوب و همگنی ساختار کوپلیمر محصول گاهی با دشواری صورت می‌گیرد.

۵- از معایب دیگر این روش لزوم ارزیابی پارامترهای کوپلیمر شدن برای دستیابی به کوپلیمرهایی با بازده بالا، خواص فیزیکی خوب و شکل فیزیکی رضایتبخش است.

ب- عامل دار کردن پلیمرهای سنتز شده

تهیه پلیمرهای عامل دار به روش اصلاح شیمیایی روش مهمی است که

مورد نظر توسط واکنشهای شیمیایی جایگزین می‌شوند. در این روش معمولاً رزینهای تجارتهی موجود با کیفیت بالا مورد استفاده قرار می‌گیرند و گروههای عاملی مورد نظر نیز با استفاده از روشهای استاندارد سنتر مواد آلی روی آنها مستقر می‌شوند. سادگی اصلاح شیمیایی این رزینها و در حقیقت میزان موفقیت در کاربرد بعدی رزینهای اصلاح شده اساساً به خواص فیزیکی خود رزین بستگی دارد. روش اصلاح شیمیایی به دلیل سادگی و اطمینان از شکل فیزیکی خوب محصول مورد توجه است، ولی مشکلاتی را نیز در بر دارد و آن عدم امکان خالص سازی پلیمر بعد از اصلاح شیمیایی است. برای اجرای موفق این روش مشکلات و نکات زیر را باید مورد توجه قرار داد:

۱- واکنشها باید در شرایط ملایم انجام گیرند و بازده تمام واکنشها باید کمی باشد، زیرا هر گروه عاملی نامطلوبی که به وسیله واکنشهای جانبی ایجاد شود قسمتی از زنجیر پلیمر خواهد شد و به همین دلیل باید تا حد ممکن از انجام واکنشهای جانبی جلوگیری کرد.

۲- در پلیمرهایی که به این طریق به دست می‌آیند به ندرت تمام واحدهای تکراری عامل دار می‌شوند و ممکن است توزیع گروههای عاملی روی ماتریس پلیمر یکنواخت نباشد.

۳- باید مطمئن بود که در ضمن اصلاح شیمیایی تخریب پلیمر صورت نمی‌گیرد، به ویژه برای زنجیرهای پلیمری که به واکنشهای شیمیایی حساس می‌باشند.

۴- ممکن است واکنش پذیری گروههای عاملی متصل به زنجیر به دلیل محیط درشت مولکول نسبت به مولکولهای مشابه کاملاً متفاوت باشد. بنابراین، برای اینکه تبدیل به نحو رضایتبخشی انجام گیرد ممکن است شرایط واکنش سخت تری مورد نیاز باشد.

۵- معمولاً چگالی گروههای فعال به دست آمده کم است. به همین جهت، برای جلوگیری از این مسئله باید شرایط مناسب برای انجام واکنش فراهم کرد.

۶- ماهیت فیزیکی و شیمیایی این پلیمرها اغلب در اثر واکنشهای جانبی نامطلوب مانند تشکیل پیوندهای عرضی، هیدروهالوژن گیری و غیره تغییر می‌کند و باید از انجام این واکنشها جلوگیری کرد.

۷- واکنش پذیری گروه عاملی هنگامی که مستقیماً به زنجیر اصلی متصل است ممکن است به دلیل ممانعت فضایی گروههای جانبی همسایه کم شود که در این صورت فعالیت آن به طور عمده بستگی به انتخاب مناسب حلال متورم کننده یا تعلیق کننده دارد.

۸- اغلب با افزایش تعداد گروههای استخلافی ثابت سرعت واکنش کاهش پیدا می‌کند. به عبارت دیگر، واکنش استخلافی کلی نمی‌تواند کامل شود. این مسئله کم شدن واکنش پذیری در اثر انجام واکنشهای استخلافی روی پلیمر را می‌توان به وسیله ایجاد فضا بین گروهها با

گذاشتن گروههای فاصله گذار یا با استفاده از کوپلیمر برطرف ساخت. ۹- غالباً در محصول پلیمر نهایی قسمت زیادی از گروههای عاملی اصلاح شده‌اند، ولی به همراه آن مقداری ناخالصی به صورت گروههای واکنش نداده یا گروههای عاملی دیگری که در نتیجه واکنشهای جانبی ایجاد شده‌اند وجود دارد. به همین جهت مسئله خالص سازی آنها اهمیت پیدا می‌کند.

۱۰- در واقع، روشهای مختلف تهیه ممکن است منجر به توزیع مختلف گروههای عاملی شود، بنابراین در انتخاب روش باید دقت نمود.

۱۱- مشکلی که همیشه هنگام کار با پلیمرهای دارای پیوند عرضی پیش می‌آید شناسایی دشوار محصول پس از واکنش است، زیرا بسیاری از روشهای تجزیه برای مطالعه مواد انحلال ناپذیر مناسب نیستند.

با اینکه انواع پلیمرهای آلیفاتیک و آروماتیک آلی و همچنین پلیمرهای معدنی برای عامل دار کردن مورد استفاده قرار می‌گیرند، ولی متداولترین آنها به عنوان نگهدارنده، پلی استیرن است. به همین جهت، اخیراً در زمینه اصلاح شیمیایی پلیمرها بیشتر کارها روی اصلاح و قرار دادن گروههای عاملی مختلف روی پلی استیرن متمرکز شده است.

عامل دار کردن پلی استیرن

پلی استیرن و پلی استیرن کلرومتیل دار یا لیتیم دار روی حلقه، در اصلاح شیمیایی رزینهای استیرن جهت تهیه پلیمرهای عامل دار جدید به کار می‌روند. زیرا با استفاده از آنها می‌توان انواع وسیعی از گروههای الکتروندوست و هسته دوست را روی پلیمر متصل کرد.

برای مثال، می‌توان به واکنشگرهای ویتینگ (Wittig) متصل به پلی استیرنهای دارای پیوند عرضی اشاره کرد. شکل ۴ واکنش فسفینهای متصل به پایه پلیمری با بنزیل برومید و متیل یدید را نشان می‌دهد که منجر به تشکیل بنزیل دی فنیل پلی استیریل فسفونیوم برومید و متیل دی فنیل پلی استیریل فسفونیوم یدید با بازده ۸۶ تا ۹۶ درصد می‌شود [۱۳].

پلی (استیرن - g - آکریلو نیتریل) را می‌توان از پلی (پازا - لیتو استیرن)، که آن هم از واکنش پلی (پارایدو استیرن) با n - بوتیل لیتیم تولید می‌شود، از راه واکنشهای کوپلیمر کردن پیوندی، معادله ۱، به دست آورد [۱۴].

استفاده از پلیمرهای دیگر به دلیل کم بودن واکنش پذیری، تخریب مولکولی زنجیر پلیمر یا خواص فیزیکی نامطلوب با موفقیت زیادی همراه نبوده است. اصولاً پلی استیرن به عنوان یک نگهدارنده پلیمری مزایای زیادی نسبت به بقیه رزینها دارد که عبارت‌اند از:

- ۱- استخلاف پذیری: گروههای عاملی می‌توانند از طریق واکنش استخلافی الکتروندوست روی حلقه بنزنی استخلاف شوند.
- ۲- سازگاری: پلیمرهای استیرنی با بیشتر حلالهای آلی سازگاری

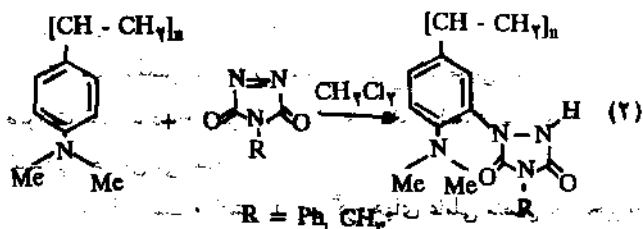
مقابل تخریب مولکولی و پاژگی زنجیر به وسیله اکثر واکنشگرهای شیمیایی مقاومت نشان می‌دهد.

۴- پایداری مکانیکی: پلیمرهای استیرنی از نظر مکانیکی پایداری کافی را برای حمل و نقل لازم در سترهای متوالی دارند.

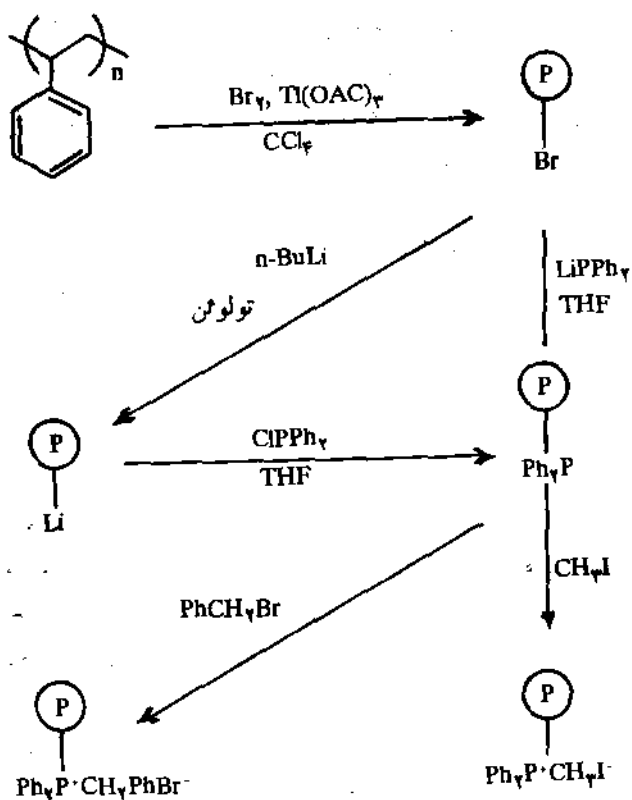
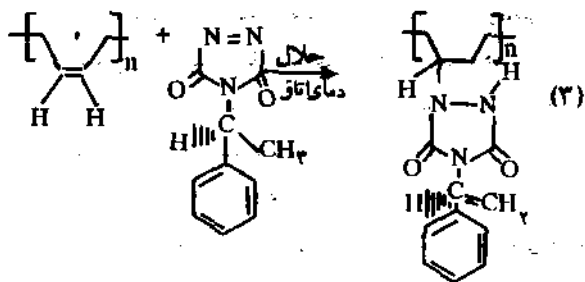
۵- پیوند عرضی: از آنجا که تعداد پیوندهای عرضی در پلیمر بر میزان تورم و ابعاد منافذ آن اثر می‌گذارد، به آسانی با تنظیم غلظت دی وینیل بتزن در ضمن می‌بایست می‌توان نوع و تعداد پیوندهای عرضی را تنظیم کرد.

۶- در دسترس بودن: پلی استیرن به صورت تجارتي در دسترس است.

از جمله واکنشهایی که منجر به تشکیل پلیمرهای عامل دار با پیکره پلی استیرن می‌شود می‌توان واکنش پلی (N,N - دی متیل آمینو) استیرن با ۴- متیل یا ۴- فنیل تری آزولین دی اونها را نام برد که باعث می‌شود گروههای یورازول به حلقه آویزان فنیل متصل شوند (معادله ۲). این پلیمرها هم خاصیت اسیدی و هم خاصیت بازی دارند [۱۵].



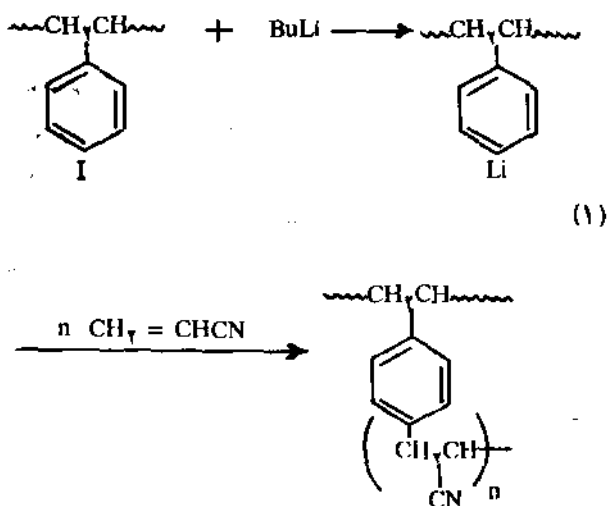
به روش عامل دار کردن شیمیایی پلیمرهای ستر شده آلی، پلی دی آنها را نیز می‌توان عامل دار کرد. برای مثال، واکنش تری آزولین دی اون کایرال (chiral) با پلی دی آنها منجر به ساخت پلیمرهای جدیدی می‌شود که عامل یورازول به صورت گروه آویزان روی زنجیر اصلی پلیمر قرار می‌گیرد (معادله ۳). این پلیمرهای به دست آمده نور فعال اند [۱۶].



شکل ۴- تشکیل واکنشگرهای بنزیل دی فنیل پلی استیریل فسفونیوم برومید و متیل دی فنیل پلی استیریل فسفونیوم یدید

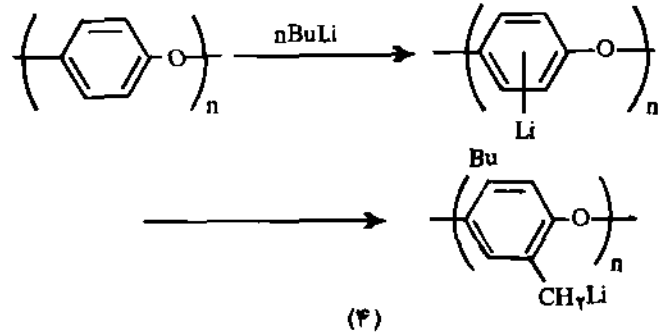
دارند و بنابراین، گروههای عاملی به سهولت در دسترس واکنشگرها و حلالها قرار می‌گیرند.

۳- پایداری شیمیایی: پیکره کرنی آلیفاتیک در برابر حمله بسیاری از واکنشگرها مقاوم است، از این رو زنجیر پلیمر در شرایط معمولی در

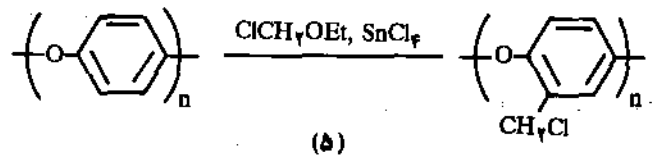


عامل دار کردن پلیمرهای تراکمی

پلیمرهای سنتز شده از طریق واکنشهای تراکمی را نیز می توان عامل دار نمود. خواص مکانیکی پلیمرهای تراکمی اغلب برتر از پلی استیرن است، ولی تلاش کمی در زمینه اصلاح شیمیایی پلیمرهای تراکمی با وارد کردن گروههای عاملی انجام گرفته است. برای مثال، پلی (۶۲) - دی متیل - ۱ و ۴ - فنیل اتر) به وسیله n - بوتیل لیتیم، لیتیم دار می شود که در ۲۰٪ از محصولات لیتیم روی حلقه و در ۸۰٪ روی گروه آلکیل مستقر شده است [۱۷]. معادله ۴ چگونگی انجام واکنش را نشان می دهد.



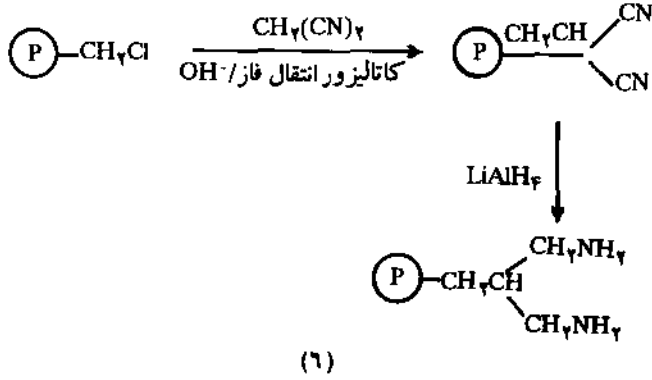
همچنین کلرومتیل دار شدن پلیمرهای دارای واحد تکراری اکسی فنیل به وسیله کلرومتیل اتیل اتر در دمای اتاق و در حضور SnCl₄ گزارش شده است [۱۸]. معادله ۵ چگونگی انجام واکنش را نشان می دهد.



اصلاح شیمیایی با استفاده از کاتالیزور انتقال فاز

بسیاری از واکنشهای عامل دار شدن پلیمرهای دارای پیوند عرضی بسیار کند است و در اثر ممانعت از نفوذ واکنشگرها در میان زل متورم و در بسیاری موارد ماهیت ناهمگن سیستم واکنش میزان عامل دار شدن کم است. این مشکلات را می توان با استفاده از حلالهای ویژه و کاتالیزور تا حدودی برطرف کرد. به تازگی کاتالیزور انتقال فاز در تهیه پلیمرهای خطی و پلیمرهای دارای پیوند عرضی عامل دار نقش ویژه ای ایفا کرده است [۲۱ - ۱۹]. برای مثال، با استفاده از کاتالیزور انتقال فاز پلیمرهایی با گروههای دی نیتریل و دی آمین سنتز شده اند [۲۲]. معادله ۶

چگونگی واکنش را نشان می دهد.



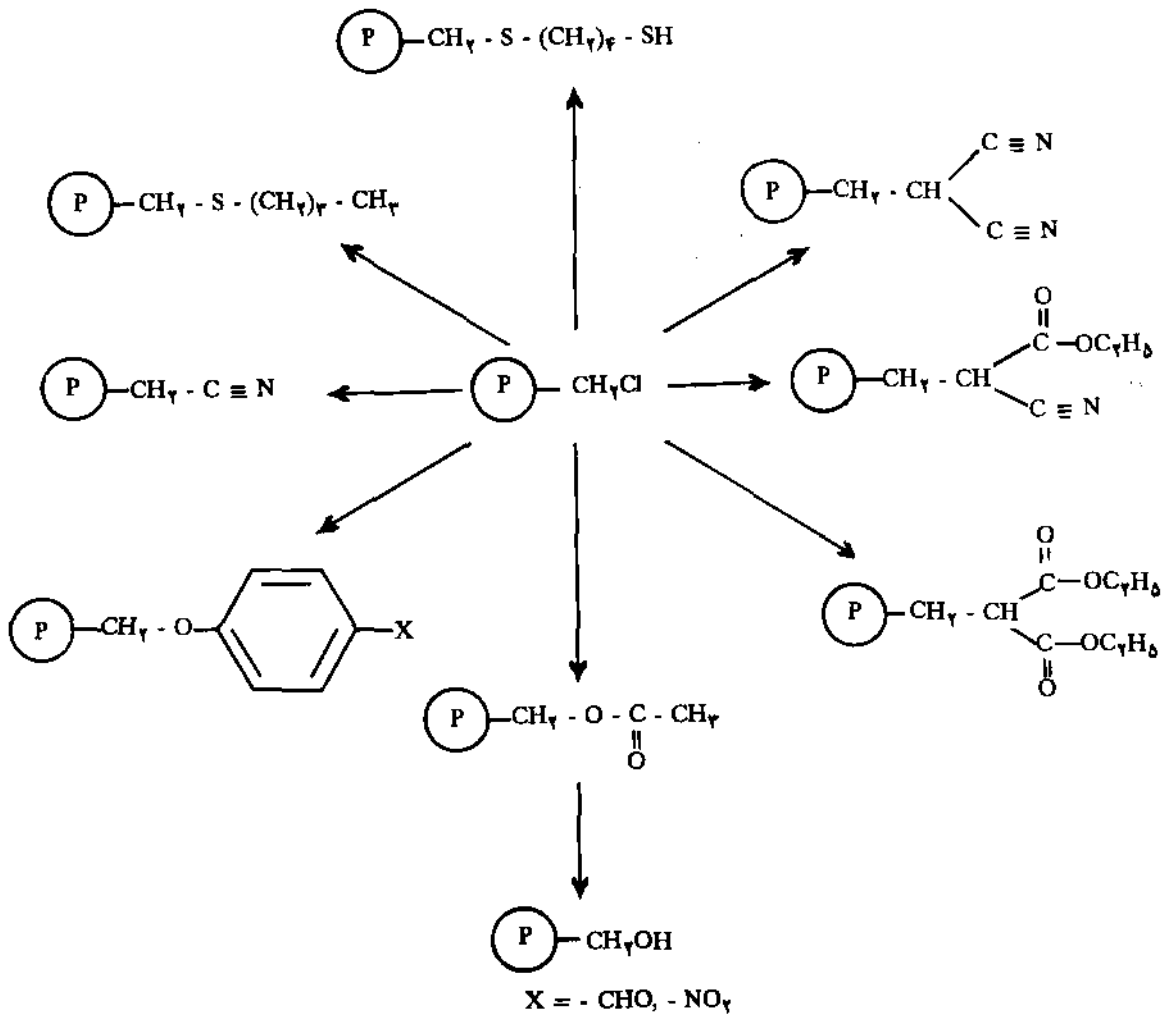
این رزینها به طور وسیعی در تهیه عوامل کمپلکس دهنده پلیمری که به صورت انتخابی به یونهای فلزی مختلف متصل می شوند مورد استفاده قرار می گیرند.

همچنین، کاربرد کاتالیزور انتقال فاز در اصلاح شیمیایی رزینهای پلی استیرن دارای پیوند عرضی گزارش شده است [۲۳]. با استفاده از یک سیستم سه فازی شامل دو فاز مایع یعنی عامل متورم کننده آلی و محلول آبی هسته دوست و یک رزین جامد در حضور یک کاتالیزور انتقال فاز توانسته اند از طریق واکنشهای استخلافی هسته دوست روی کلرومتیل پلی استیرن گروههای عاملی جدیدی را روی استیرن وارد کنند (شکل ۵). گروههای عاملی مورد استفاده عبارتند از: استیل، هیدروکسی متیل، سیانومتیل، دی نیتریل، مونو نیتریل مونواستر، دی استر، تیول.

عامل دار کردن از راه پیوند زدن

با استفاده از روشهای مناسب، فن پیوند زدن به طور موفقیت آمیزی جهت اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرد.

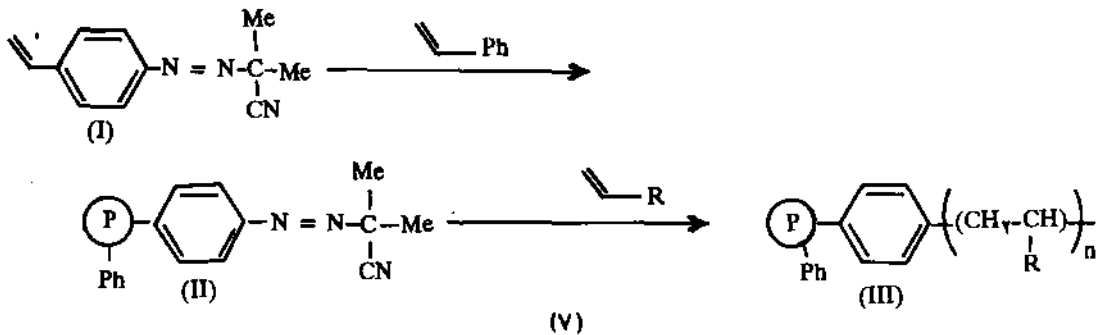
۱ - پیوند زدن به روش انتقال زنجیر رادیکالی: در زنجیرهای پلیمری که اتمهای تغییر پذیر (labile) دارند و به آسانی در اثر حمله رادیکال آزاد کننده می شوند، اثر انتقال زنجیر بسیار آشکارتر است. گرما یا نور دادن به مخلوطی از پلیمر خطی که در یک مونومر مناسب و آغازگر حل شده است باعث انتقال بین زنجیر پلیمر و رادیکال به وجود آمده از آغازگر می شود. یک پلیمر رادیکالی نیز می تواند پلیمر شدن مونومر را آغاز کند ولی میزان پیوند زدن با این روش معمولاً کم است و بستگی به مقدار ثابت انتقال زنجیر پلیمر دارد که معمولاً کوچک است. بنابراین، در این روش پیوند زدن زنجیر، مخلوطی از پلیمر خطی و کوپلیمر پیوندی ایجاد می شود.



شکل ۵- تشکیل گروههای عاملی جدید روی کلرومیل پلی استیرین از طریق واکنشهای استخلافی هسته دوست.

۲- پیوند زدن توسط آغازگر پلیمری: این روش شامل تولید آغازگرهای رادیکالی، پروکسیدی یا گروههای آزویی در زنجیر پلیمر است که به دنبال آن پلیمر شدن مونومری که قرار است پیوند زده شود انجام میگیرد و کوپلیمر پیوندی ایجاد می شود. برای مثال، گرما دادن یا انجام واکنش مربوطه را نشان می دهد.

نور کافت آغازگر پلیمری II، که از کوپلیمر شدن استیرین با ۲- (۴- وینیل - فنیل آزو) - ۲- متیل مالونیتریل I به دست می آید، در حضور مونومر وینیل دیگر، پلیمر پیوندی III را به وجود می آورد [۲۴]. معادله ۷ واکنش مربوطه را نشان می دهد.

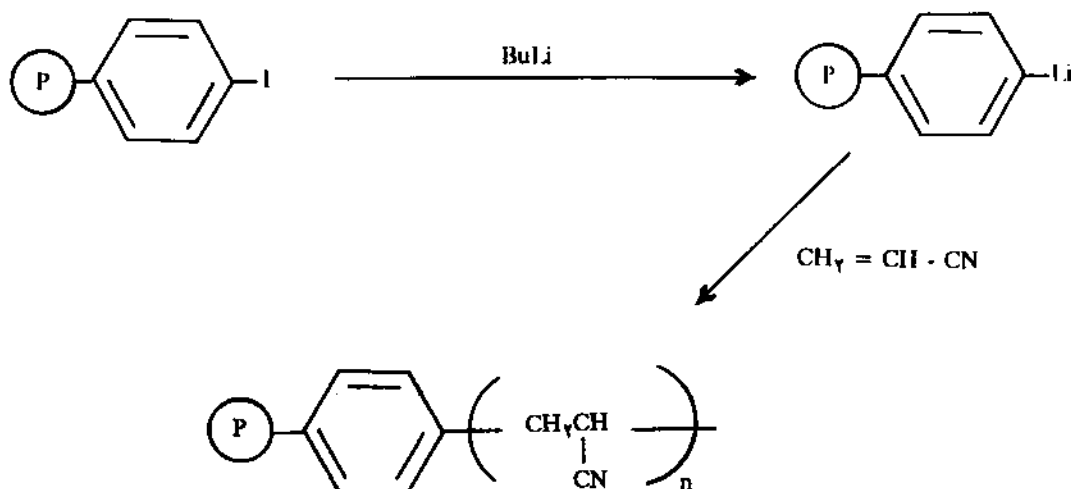


آغازگرهای آنیونی نیز در این روش مورد استفاده قرار می‌گیرند (معادله

می‌شوند:

الف - استیرن - دی وینیل بتزن را در قالبهای به شکل ورقه

(۸)



(۸)

۳- پیوند زدن از راه واکنش شیمیایی: در این روش پلیمرهایی که در

انتهای زنجیر گروههای عاملی دارند به پلیمرهای دیگر که گروههای عاملی واکنش پذیر در امتداد زنجیر دارند متصل می‌شوند.

واکنش پذیر، روی آن واکنش شیمیایی انجام می‌دهند [۲۶].

۴- پیوند زدن از راه تابش دهی: روش مناسب و یک مرحله‌ای برای اصلاح شیمیایی پلیمر، پیوند زدن از راه تابش دهی است. این روش به ویژه برای ایجاد خاصیت نمگیری در پلیمرهای آبگریز با استفاده از مونومرهای آبدوست به کار گرفته می‌شود. برای مثال، پارا - استیریل دی فنیل فسفین به پلی (وینیل کلرید)، پلی پروپیلن و پلی استیرن دارای پیوند عرضی، پیوند زده شده است. در این فرایند میزان تابش به اندازه‌ای است که بر خواص کوپلیمر به دست آمده تأثیری نگذارد [۲۵].

ب - مونومرهای عامل دار را با دی وینیل بتزن به شکل ورقه نازک کوپلیمر می‌کنند.

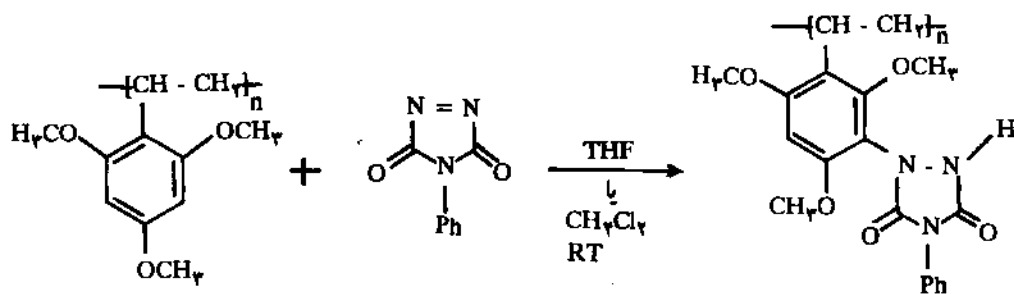
ج - پلیمر عامل دار پودر شده را از طریق مکانیکی به ورقه یا سایر ماتریسهای قابل قالبگیری وارد می‌کنند.

عامل دار کردن غشا

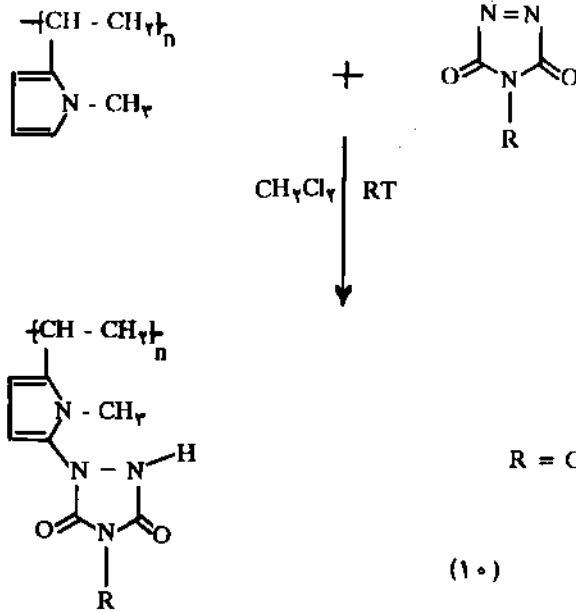
ج - تلفیق دوروش اف و ب

همان طور که اشاره شد گروههای عاملی می‌توانند از طریق پلیمر یا کوپلیمر شدن مونومرهای شامل گروههای عاملی مورد نظر در ضمن سنتز پلیمر وارد آن شوند. از سوی دیگر، با اصلاح شیمیایی پلیمرهای به دست آمده می‌توان گروههای عاملی جدیدی را روی گروههای عاملی قبلی یا به بستر پلیمر اضافه کرد. برای مثال، پلی (۲، ۴، ۶ - تری متوکسی استیرن) سنتز شده را اگر با ۴ - فنیل تری آزولین دی‌اون واکنش دهند،

غشاهای عامل دار به عنوان مواد واکنش پذیر به چند روش ساخته



(۹)



واکنشهای شیمیایی به گروههای، عاملی جدید متنوعی تبدیل کرد که به نوبه خود می توانند در واکنشهای بعدی شرکت کنند. به علاوه، می توان ساختارهای شیمیایی گوناگونی را با اصلاح شیمیایی پلی ساکاریدها توسط واکنشهای استری، اتری و اکسید کردن یا پیوند زدن به دست آورد.

عامل دار کردن نگهدارنده های معدنی

یکی از کاربردهای بسیار جالب توجه در زمینه نگهدارنده های پلیمری، اتصال مولکولهای واکنش پذیر روی سیلیکای اصلاح شده است. سیلیکای اصلاح شده برخلاف پلیمرهای سنتزی و پلی ساکاریدی سخت است و متورم نمی شود و اصلاح شیمیایی آن معمولاً از راه گروههای هیدروکسیل موجود روی سطح آن انجام می گیرد. چند مشکل که در استفاده از پلیمرهای آلی وجود داشته و می توان با استفاده از نگهدارنده های معدنی اصلاح شده بر آنها فایز آمد به شرح زیر می باشد:

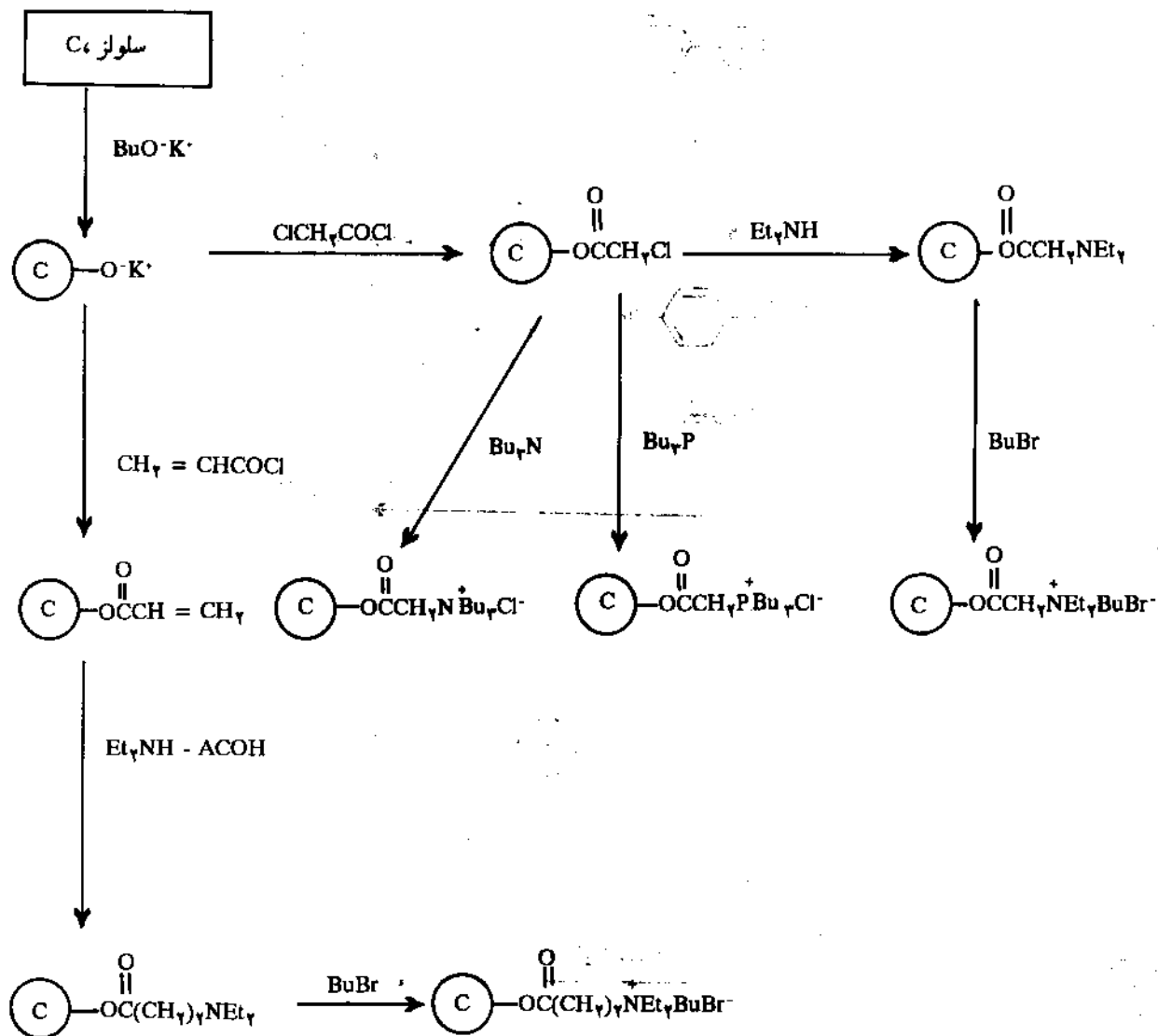
- ۱- سرعت تمام واکنشها به طور نامطلوبی توسط عامل نفوذ کنترل می شود، زیرا گروههای عاملی به طور یکنواخت در درون رزین پلیمر آلی توزیع شده اند.
- ۲- استفاده از حلالهای مختلف در ضمن واکنش و در مراحل شستشو باعث متورم شدن ذرات رزین به درجات مختلف می شود و بنابراین، روی سرعت واکنش، بازده و خلوص محصول اثر می گذارد.
- ۳- متورم شدن متغیر ذرات پلیمر به وسیله حلالهای مختلف، در سنتز فاز جامد لازم است، ولی مشکلاتی در خود کار کردن

گروه یورازول به حلقه بنزنی از طریق استخلاف الکترون دوست آروماتیک متصل می شود (معادله ۹). این پلیمر را می توان به راحتی به نمک سدیم آن تبدیل کرد [۱۵].
پلیمر عامل دار پلی (N - متیل - ۲ - وینیل پیرول) نیز از طریق واکنش استخلاف الکترون دوست آروماتیک که در معادله ۱۰ نشان داده شده است عامل دار می شود [۱۵].

نگهدارنده های پلی ساکاریدی که از سلولز ساخته می شوند به عنوان محیطهایی برای ژل - صافی و کروماتوگرافی مشهورند. بعضی از این نگهدارنده ها عامل دار شده و به طور وسیعی در کروماتوگرافی میل ترکیبی (affinity chromatography) [۲۷]، تثبیت آنزیم [۲۸] و تبادلگرهای یونی مورد استفاده قرار می گیرند. کاربرد دیگر این گونه نگهدارنده ها در سنتز ترکیبات آلی است. برای مثال، با اتصال به آنیونهای اکسند و کاهنده به عنوان واکنشگرهای اکسایشی - کاهش عمل می کنند. کاربرد دیگر این نگهدارنده ها در تثبیت بوریک اسید برای استفاده در سنتز اولیگونوکلوئید در فاز جامد است. این مواد به عنوان نگهدارنده کمپلکسهای عناصر واسطه برای کاربرد آنها به عنوان کاتالیزورهای هیدروژن دار کردن و همچنین با اتصال به اترهای تاجی به عنوان کمپلکس دهنده با فلزات قلیایی مصرف دارند.

اسیل دار کردن گروههای هیدروکسیل پلی ساکاریدها با اکریلوئیل کلرید و به دنبال آن مشتق سازی برای وارد کردن کاتالیزورهای انتقال فاز روی پیکره سلولز در شکل ۶ نشان داده شده است [۲۹].

گروههای هیدروکسیل پلی ساکاریدها را می توان توسط



شکل ۶ - وارد کردن کاتالیزورهای انتقال فاز روی پیکره سلولز

(automation) فرایند ایجاد می کند، بنابراین باید از روشهای ناپوسته (batch) استفاده کرد.

اگرچه از خصوصیات نگهدارنده های معدنی اصلاح شده مانند قرار گرفتن گروههای فعال در سطح، پایداری ابعادی و شیمیایی، سهولت صاف کردن و امکان به کارگیری در عملیات پیوسته برای غلیه بر این مشکلات استفاده می شود، ولی اضافه بر آن نگهدارنده های معدنی مزایای دیگری نسبت به نگهدارنده های آلی در بردارند که به چند مورد اشاره می شود:

۱- در سنتزهای چند مرحله ای، این مواد از هرگونه مکانیسم تبادل یونی قبل یا بعد از مرحله جفت شدن جلوگیری می کنند.

۲- استحکام مکانیکی زیادی دارند.

۳- پایداری گرمایی آنها قابل توجه است.

۴- از آنها در عملیات فشار قوی می توان استفاده کرد.

۵- در حلالها و اسیدها پایداری دارند.

۶- در مقابل حمله میکروبی مقاومند.

۷- در بسیاری از روشها تجهیزات ویژه لازم نیست.

با وجود این مزایا، مشکل اصلی در استفاده از سیلیکای اصلاح

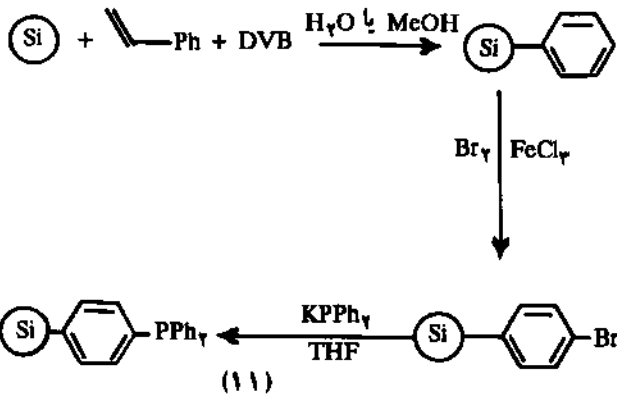
شده به عنوان نگهدارنده در سنتر آلی این است که پیوند Si-Z-C

(Z=O,N) کاملاً قطبی است و بنابراین، این ماده در مقابل حمله تمام

واکنشگرهایی که گروههای هیدروکسیل آزاد دارند، به ویژه آب، بسیار

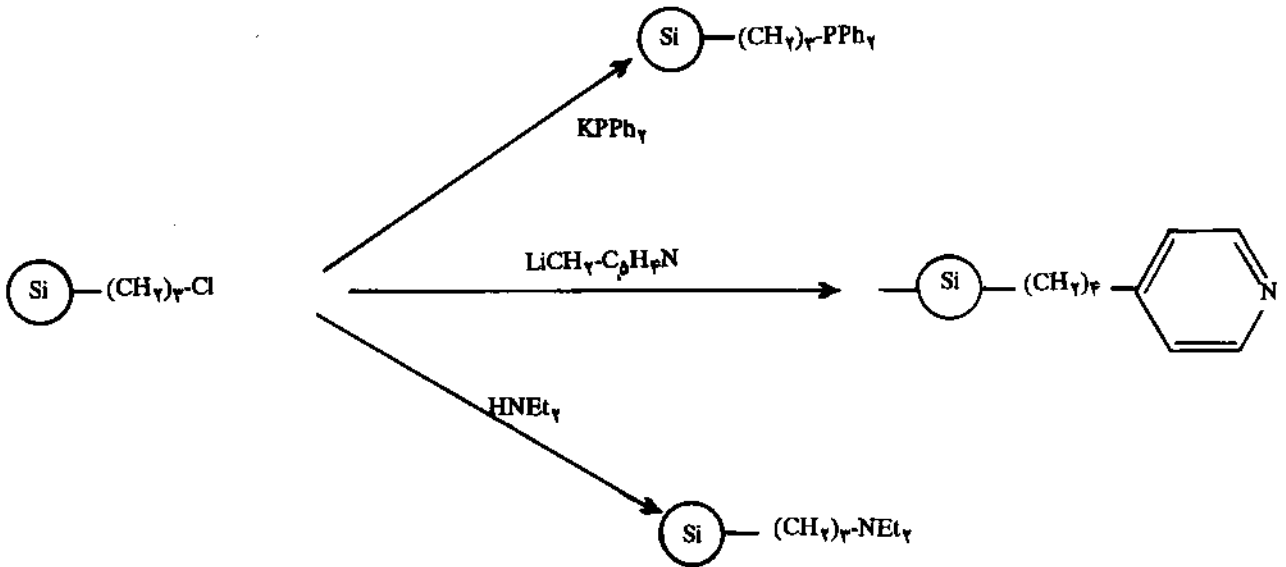
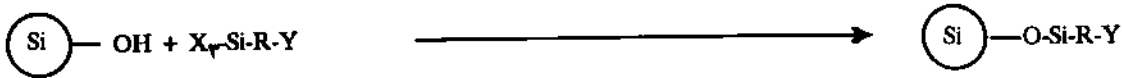
حساس است و در نتیجه مولکول ستر شده از سطح سیلیکات برداشته

می شود. این مشکل را می توان با وارد کردن زنجیر آلیفاتیک کوتاه بین



پلیمر معدنی پلی فینیل سیلوکسان به وسیله هیدرولیز PhSiCl_3 و

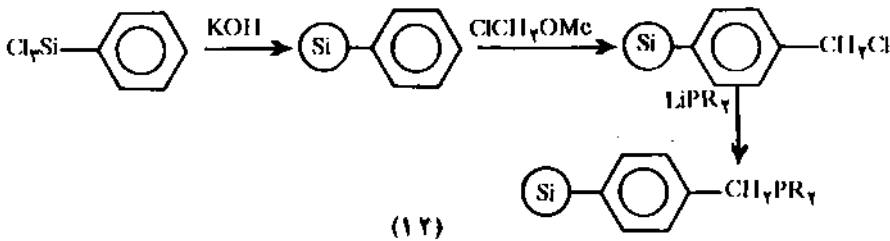
شبکه سیلیکات سه بعدی و گروه عاملی برطرف کرد. یک روش بسیار مفید برای اصلاح شیمیایی سیلیکا، استفاده از واکنش گروههای سطحی سیلانول با ارگانوسیلانها با فرمول $\text{X}_\gamma\text{-Si-R-Y}$ است که در اثر آن پیوند بین گروههای عاملی و ذرات سیلیکا به مقدار قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. سیلان به دست آمده یا دارای گروه عاملی مورد نظر است و یا می‌توان اصلاح سازی بعدی را روی آن انجام داد (شکل ۷). Y گروه آلی و واکنش پذیر مانند آمینو، مرکاپتو، فسفینو، وینیل و اپوکسی است که از طریق یک زنجیر آلکیل یا آریل به اتم سیلیسیم پیوند می‌شود. X نشان دهنده یک گروه قابل هیدرولیز شدن مانند NH ، Cl ، OR یا OCOR است.



شکل ۷- واکنش گروه سیلانول با ارگانو سیلانها و اصلاح سازیهای بعدی روی این گونه پلیمرها

سپس عامل دار کردن شیمیایی آن به دست می‌آید. در این روش ابتدا پس از تشکیل پیش پلیمر با وزن مولکولی کم، در حضور کاتالیزور KOH ، پیش پلیمر به یک پلیمر نردبانی (ladder) تبدیل می‌شود. سپس، پلیمر با مقدار اضافی کلرومتیل متیل اتر و کاتالیزور ZnCl_2 کلرومتیل دار می‌شود و فسفین دار شدن نیز به وسیله واکنش با LiPR_γ در تراهدروفران انجام می‌گیرد [۳۱]. معادله ۱۲ واکنش مربوطه را نشان می‌دهد.

نوع دیگری از گروههای عاملی با پایه سیلیکایی به وسیله پوشش دهی سیلیکاژل با پلی استیرن و عامل دار کردن بعدی آن تهیه می‌شود. برای مثال، کوپلیمرهای استیرن و دی وینیل بتزن در حضور آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل و سیلیکاژل تهیه می‌شود. محصول به دست آمده عامل دار شده و سپس با KPPh_γ واکنش می‌دهد که بدین ترتیب سیلیکاژل پوشش دار با پلی استیرن فسفین دار به دست می‌آید [۳۰]. معادله ۱۱ واکنش مربوطه را نشان می‌دهد.



علاوه بر کاربردهای ویژه سیلیکای اصلاح شده در نقش مواد پایه برای کروماتوگرافی و تثبیت مواد واکنش پذیر زیست شناختی، این مواد همچنین به عنوان کاتالیزور یا واکنشگر در سنتز ترکیبات آلی، پیتیدها، اولیگونوکلئوتیدها [۳۲] و تثبیت کاتالیزورهای فلزات واسطه [۳۳] مورد استفاده قرار می گیرند.

نتیجه گیری

پلیمرهای عامل دار خواص اجزای واکنش پذیر متداول را توأم با خصوصیات پلیمرهای با وزن مولکولی بالا در بردارند. این پلیمرها را می توان به روش پلیمر یا کوپلیمر کردن مونومرهایی که دارای گروههای عاملی مورد نظرند، اصلاح شیمیایی پلیمرهای سنتز شده ای که عامل دار نیستند یا تلفیقی از دو روش فوق تهیه کرد. علاوه بر پلیمرهای آلی، زیست پلیمرها و نگهدارنده های معدنی را نیز می توان عامل دار کرد و با توجه به مزایای استفاده از این پلیمرهای عامل دار از آنها در کاربردهای شیمیایی، زیست شناختی و صنعتی استفاده کرد.

مراجع

Ed., 19, 843, 1981.

8 Mallakpour S.E., Butler G.B., "Advance in Polymer Synthesis", Culbertson B.M. and Mc Grath J.E. (Eds.), Polymer Science and Technology Series, Plenum, New York, 31, 1-25, 1985.

9 Mallakpour S.E., Butler G.B., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 27, 217, 1989.

10 Mallakpour S.E., Butler G.B., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 25, 2781, 1987.

11 Ham E. (ed), "Copolymerization", Wiley, New York, 1964.

12 Kawakami Y., Sugiura T., Mizutani Y., Yamashita Y., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 18, 3009, 1980.

13 Bernard M., Ford W.T., *J.Org.Chem.*, 84, 326, 1983.

14 Huglin M.B., *Polymer.*, 5, 135, 1964.

15 Mallakpour S.E., Butler G.B., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 27, 125, 1989.

16 شادپور ملک پور اسطلکی، علوم و تکنولوژی پلیمر، سال چهارم، شماره سوم ۱۳۷۰ (۱۸۱).

17 Chalk A.J., Hay A.S., *J.Polym.Sci.*, B-6, 105, 1968.

18 Daly W.H., Chotiwana S., Nielsen R.; *Polym.Prepr., Am. Chem.Soc., Div.Polym.Chem.*; 20, 1, 835, 1979.

19 Mathias L.J., *J.Macromol.Sci.Chem.*, A-15, 853, 1981.

20 Roeske R.M., Gesellchen P.D., *Tetrahedron Lett.*, 3369, 1976.

21 Farrall M.J., Frechet J.M.J., *J.Am.Chem.Soc.*, 100, 7998, 1978.

22 Frechet J.M.J., Desmet M., Farrall M.J., *Tetrahedron Lett.*, 137, 1979.

23 Frechet J.M.J., Desmet M., Farrall M.J., *J.Org.Chem.*, 44, 1774, 1979.

24 Kerber R., Nuyken O., Steinhausen R., *Makromol.Chem.*, 177, 1357, 1976.

1 Akelah A., *React.Polym.*, 8, 273, 1988.

2 Karimian K., Mohanazadeh F., *Iran.J.Chem. & Chem.Eng.*, 12, 1, 45, 1993.

3 Watanabe S., Kato M., Kosakai S., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, 22, 2801, 1984.

4 Moore J.A. (ed), "Macromolecular Synthesis", Coll., 1, Wiley Interscience, New York, 1977.

5 Sandler S.R., Karo W., "Polymer Synthesis", 1 and 2, Academic Press, New York, 1974.

6 Barrett K.E.J. (ed), "Dispersion Polymerization in Organic Media", Wiley, New York, 1975.

7 Ogura K., Kondo S., Tsuda K., *J.Polym.Sci.Polym.Chem.*

- 30 Arai H., *J.Catal.*, **51**, 135, 1978.
- 31 Bartholin M., Conan J., Guyot A., *J.Mol.Catal.*, **2**, 307, 1977.
- 32 Smith A.K., Basset J.M., Maitlis P.M., *J.Mol.Catal.*, **2**, 223, 1977.
- 33 Bailey D.C., Langer S.H., *Chem.Rev.*, **81**, 109, 1981.
- 25 Garnett J.L., Levot R., Long M.A., *J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.*, **19**, 23, 1981.
- 26 Quynn R.G., Sprague B.S., *J.Polym.Sci.*, **A-2**, 8, 1970.
- 27 Anonymous, *Chem.Eng.News.*, **49**, 86, 1971.
- 28 Suckling C., *J.Chem.Soc.Rev.*, **6**, 215, 1977.
- 29 Akelah A., Sherrington D.C., *J.Appl.Polym.Sci.*, **26**, 3377, 1981.

بازار پلاستیکهای بسته بندی اروپا

صنعت بسته بندی در سال ۱۹۹۰ بیش از ۱۴ میلیون تن مصرف پلاستیک داشته است و با وجود نگرانیهای زیست محیطی، پیش بینی می شود که در سال ۱۹۹۶ مقدار مصرفی به ۱۲/۹ میلیون تن برسد. بنابر گزارش تازه فراست و سولیوان، ناشران پژوهشهای بازار بین المللی، اقدامات زیست محیطی مانند حرکت فروشندگان جزء در آلمان، هلند و دانمارک در مورد تحریم بسته بندیهای PVC، اغلب عاطفی است تا واقعی.

بنابر گزارش یاد شده، "این واقعیت که مردم احساس می کنند بسته بندیهای مواد غذایی بیش از حد، و مشکل آفرین شده است با تقاضای آنها در این مورد که محتویات بسته بندیها باید تا حد ممکن تازه و فاسد نشدنی باقی بمانند، توازن می یابد. با وجود این، فشارهای زیست محیطی منجر به میلی از مقررات شده است که می تواند فشار زیادی بر صنعت بسته بندی و سایر صنایع داشته باشد.

طبق این گزارش، پلاستیکهای تخریب پذیر هنوز هم بهترین راه حل برای این مشکل زیست محیطی است. ولی، بحثهایی وجود دارد که افزایش اجزای تخریب پذیر فرصت بازبازی ضایعات بعد از مصرف را کاهش می دهد.

بازار اروپا برای پلاستیکهای مصرف شده در بسته بندی در سال ۱۹۹۰ حدود ۱۱/۴ بیلیون دلار تخمین زده شد که با وجود فشارهای زیست محیطی پیش بینی می شود تا آخر دوره مورد مطالعه در سال ۱۹۹۵ به ۱۶ بیلیون دلار برسد. انتظار می رود رشد تقاضای کل از دهه ۱۹۸۰ کمتر باشد که بازتاب روندی به سوی کاهش بسته بندیها و ظروف باز پرشدنی است.

در این گزارش بازار ۱۷ کشور اروپایی برای نوع پلیمر اصلی در شش صنعت مصرف کننده نهایی کلیدی مطالعه می شود. به گفته فراست و سولیوان "صنایع غذایی، مصرف کننده نهایی عمده را تشکیل می دهد و به عبارت کلی در برابر رکود اقتصادی مقاوم است و صنعت توزیع در مقام بعدی قرار دارد."

صنعت تولید نوشابه نیز که در برابر رکود مقاومت دارد در مقام سومین مصرف کننده نهایی باقی خواهد ماند، علی رغم اینکه افزایش کاربرد ظروف باز پرشدنی رشد بسته بندی را محدود می کند. صنایع دارویی، بهداشتی و آرایشی نیز با وجود رکود اقتصادی رشد می کند. اگرچه بازار مشترک اروپا با مشکلاتی نظیر ضد عرفهای غلظتی (roll-on) بسته بندی شده در پلی اتیلن که به ناچار در برخی کشورها در ظرفهای شیشه ای بسته بندی می شوند مواجه گردد.

در این گزارش آمده است "PET، با موقعیت خوب، پتانسیل رشد قابل توجهی در بسته بندی برای این صنایع دارد. ولی، بیشتر مصرف کنندگان نهایی شاهد ادامه روند سالهای آخر ۱۹۸۰ در بسته بندی خانگی و کالاهای مصرفی خواهند بود که طی آن پودرهای پاک کننده از بسته های مقوایی (کارتون) به پلاستیکهای قالبگیری شده دمشی منتقل شدند. مایعات پاک کننده از ظرفهای قالبگیری شده دمشی به بسته بندیهای کیسه در جعبه (bag-in-box) انتقال یافته اند، در حالی که روغنهای موتور هنوز در حال انتقال از ظرفهای فلزی به پلاستیکی می باشند.

PET از بزرگترین پتانسیل رشد به ویژه در بازار نوشابه های کربن دار برخوردار است و انتظار می رود که رشد آن از ۵۴۰/۲ بیلیون دلار در ۱۹۹۰ به ۱/۱ بیلیون دلار در ۱۹۹۵ برسد. در طول همین دوره، رشد PP (پلی پروپیلن) از رقم ۱/۲ بیلیون در ۱۹۹۰ متجاوز خواهد شد و LLDPE/LDPE نیز شاهد رشد سریعی، به ویژه در بخش فیلم، از کل ۴/۴۸ بیلیون دلار در ۱۹۹۱ خواهد بود. فیلم پلی پروپیلن جهت یافته (OPP) رشدی بیش از حد متوسط، به ویژه در OPP پوشیده شده با PVdC، خواهد داشت که دارای خواص مناسبی برای بسته بندی غذاست. در عملیات قالبگیری دمشی، HDPE و PET هر دو احتمالاً از فرایندهای بازگردانی سود خواهند برد، ولی رشد بطریهای HDPE ممکن است با گرایش به سایر شکلهای بسته بندی نظیر کیسه در جعبه محدود شود.

فیلم همچنان متداولترین نوع پلیمر مصرفی در بسته بندی خواهد بود که طی دوره مورد مطالعه در حد ناچیزی جای خود را به قالبگیری تزریقی و دمشی می دهد. در این دوره بازنگری، آلمان با بزرگترین بازار بین المللی، ایتالیا و کشورهای بلژیک، هلند و لوکزامبورگ همگی جای خود را به کشورهایی چون فرانسه، انگلیس و شبه جزیره اسپانیا و پرتغال خواهند داد.