

Using Kinetic Monte Carlo Simulation to Investigate the Role of Allylic and Acrylic Radicals in Furfuryl Acrylate Photopolymerization

Mehdi Zolfi Zinab, Negin Bayati, and Alireza Mahjub*

Department of Polymer and Color Engineering, Amirkabir University of Technology,
Tehran, 15875-4413, Iran

Received: 29 October 2025, accepted: 7 April 2026

ABSTRACT

Hypothesis: Complex photopolymerization kinetics of furfuryl acrylate could be governed by the competitive interactions between two distinct reactive sites, the acrylic vinyl group and the furan ring. The formation of stable allylic radicals from the furan ring lead to their significant accumulation within the system, causing a fundamental deviation from classical free-radical polymerization kinetics.

Methods: A Kinetic Monte Carlo simulation was developed for the first time to simulate the photopolymerization of furfuryl acrylate at a molecular scale. The simulation was initialized with a system of 10^{11} furfuryl acrylate (FA) molecules and incorporated a mechanism of 11 distinct reaction pathways. A custom C++ code, employing a Mersenne Twister random number generator for stochastic selection of reactions and time steps, were used to track the evolution of species concentrations, monomer conversion, and reaction probabilities over time.

Findings: The simulation results show excellent agreement with experimental data, confirming the accuracy of the simulation approach. One of the findings of this study was the identification of the pivotal role of stable allylic radicals and their gradual accumulation within the system. These radical species attained concentrations substantially exceeding those of acrylic radicals, thereby resulting in a deviation from classical polymerization kinetics. The intermolecular degradative chain transfer was identified as the most influential side reaction with a 30–39% probability, serving as the primary factor for the significant reduction in both molecular weight and polymerization rate. The ratio of the rate constant for intermolecular degradative chain transfer to propagation plays a significant role in controlling the final structure at different temperatures. This research not only provides a deep fundamental understanding of the polymerization mechanism of furanic monomers but also offers a computational framework for optimizing the synthesis of furfuryl acrylate-based polymers for advanced applications in areas such as biomaterials.

Keywords:

furfuryl acrylate,
photopolymerization,
Monte Carlo simulation,
reaction kinetics,
degradative chain transfer

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mahjub@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Zolfi Zinab M., Bayati N., and Mahjub A., Using Kinetic Monte Carlo Simulation to Investigate the Role of Allylic and Acrylic Radicals in Furfuryl Acrylate Photopolymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **38**, 327-340, 2025.

بررسی نقش رادیکال‌های آلیلی و آکریلی در پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات با استفاده از شبیه‌سازی مونت کارلو

مهدی زلفی زیناب، نگین بیاتی، علیرضا محبوب*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

دریافت: ۱۴۰۴/۸/۷، پذیرش: ۱۴۰۵/۱/۱۸

چکیده

فرضیه: سینتیک پیچیده پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات با برهم‌کنش‌های رقابتی بین دو مرکز فعال متمایز آن، یعنی گروه وینیلی آکریلی و حلقه فوران، کنترل می‌شود. تشکیل رادیکال‌های آلیلی پایدار از حلقه فوران به تجمع قابل توجه آن‌ها در سامانه منجر شده که این موضوع موجب انحراف بنیادی از سینتیک کلاسیک پلیمرشدن رادیکال آزاد می‌شود.

روش‌ها: روش مونت کارلو برای اولین بار برای شبیه‌سازی سینتیک پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات در مقیاس مولکولی استفاده شد. شبیه‌سازی در شدت‌های مختلف نور تابشی در سامانه متشکل از ۱۰^{۱۱} مولکول فورفوریل آکریلات انجام و سازوکاری شامل ۱۱ مسیر واکنشی مجزا را دربرگرفت. از برنامه‌نویسی در C++، با بهره‌گیری از یک مولد اعداد تصادفی Mersenne Twister برای انتخاب تصادفی واکنش‌ها و گام‌های زمانی، به‌منظور ردیابی روند تغییرات غلظت اجزای مختلف و احتمالات واکنش طی زمان استفاده شد.

یافته‌ها: نتایج شبیه‌سازی مطابقت خوبی با داده‌های تجربی نشان داد که دقت رویکرد شبیه‌سازی را تأیید می‌کند. یکی از یافته‌های این مطالعه، شناسایی نقش محوری رادیکال‌های آلیلی پایدار و تجمع تدریجی آن در سامانه بود که به غلظتی به مراتب بیشتر از رادیکال‌های آکریلی رسیدند و به انحراف از سینتیک کلاسیک پلیمرشدن منجر شد. انتقال زنجیر مخرب بین‌مولکولی به‌عنوان مؤثرترین واکنش جانبی با احتمالی در محدوده ۳۰-۳۹٪ شناسایی شد که به‌عنوان عامل اصلی کاهش قابل توجه وزن مولکولی و سرعت پلیمرشدن عمل می‌کند. نسبت ثابت سرعت انتقال مخرب بین‌مولکولی به ثابت سرعت رشد در دماهای مختلف نقش مهمی در کنترل ساختار نهایی ایفا می‌کند. این پژوهش نه تنها درک بنیادی عمیقی از سازوکار پلیمرشدن مونومرهای فورانی ارائه می‌دهد، بلکه چارچوب محاسباتی قدرتمندی را به‌منظور بهینه‌سازی سنتز پلیمرهای بر پایه فورفوریل آکریلات برای کاربردهای پیشرفته در حوزه‌هایی مانند زیست‌مواد فراهم می‌کند.

واژه‌های کلیدی

فورفوریل آکریلات،

پلیمرشدن نوری،

شبیه‌سازی مونت کارلو،

سینتیک واکنش،

انتقال زنجیر مخرب

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mahjub@aut.ac.ir

مقدمه

پلیمرشدن نوری، یا پلیمرشدن آغازشده با نور، طی سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از رویکردهای نوین در حوزه مهندسی پلیمر توجه فزاینده‌ای را جلب کرده است [۱،۲]. برخلاف فرایندهای گرمایی مرسوم، این روش معمولاً در دماهای کم 10°C تا 40°C انجام می‌شود و همین ویژگی احتمال وقوع واکنش‌های ناخواسته‌ای همچون انتقال زنجیر را به‌مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد [۳]. چنین مزیتی موجب شده است که پلیمرشدن نوری به‌ویژه در فرمول‌بندی‌های متنوع بر پایه آکریلات‌ها به‌طور گسترده مطالعه شود [۴،۵]. پلیمرشدن آکریلات‌ها در دماهای زیاد با چالش‌های جدی همراه است [۶،۷]. به‌طور خاص، در دماهای بیشتر از 120°C و غلظت‌های کم مونومر، واکنش‌های ثانویه همچون انتقال زنجیر درون مولکولی و شکست زنجیر بتا شدت می‌یابند و با تبدیل رادیکال‌های انتهایی به رادیکال‌های میانی پایدارتر، باعث کاهش سرعت کلی پلیمرشدن، ایجاد شاخه‌های کوتاه و بلند، تشکیل درشت‌مونومرها و در نهایت تغییرات نامطلوب در ریزساختار و خواص پلیمر می‌شوند [۶،۸]. بنابراین، انجام پلیمرشدن در دماهای کم به روش نوری، راهکار مؤثری برای جلوگیری از چنین واکنش‌های ناخواسته و بهبود کنترل ساختار پلیمر به‌شمار می‌آید. بر این اساس، پلیمرشدن نوری نه‌تنها به‌عنوان جایگزینی توانمند برای روش‌های گرمایی مطرح است، بلکه به‌دلیل کارایی زیاد، کنترل‌پذیری مناسب و سازگاری با طیف گسترده‌ای از مونومرها، به یکی از زمینه‌های پررونق پژوهشی تبدیل شده است.

فورفوریل آکریلات به‌عنوان یک مونومر نوظهور، به‌دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فرد خود توجه گسترده‌ای را در سال‌های اخیر جلب کرده است [۹،۱۰]. این ترکیب به‌ویژه به‌عنوان جایگزین مناسبی برای مونومرهای مرسوم، مانند متیل متاکریلات، در تولید برخی زیست‌مواد پلیمری مطرح شده است. ویژگی‌هایی همچون آنتالپی کم پلیمرشدن، جمع‌شدگی حجمی اندک و قابلیت ایجاد شبکه‌های پلیمری متراکم و پایدار، آن را به انتخاب جذابی در کاربردهای صنعتی و زیست‌پزشکی تبدیل کرده است. اهمیت سنتز و پلیمرشدن فورفوریل آکریلات در آن است که امکان دستیابی به خواص مهندسی‌شده و عملکردی را در محدوده گسترده‌ای از حوزه‌ها فراهم می‌سازد [۱۱]. با وجود این، ساختار شیمیایی این مونومر که شامل دو مرکز فعال، یعنی پیوند دوگانه وینیلی و حلقه فورانی است، افزون بر افزایش قابلیت واکنش‌پذیری، احتمال وقوع واکنش‌های جانبی متعدد را نیز افزایش می‌دهد و در نتیجه سازوکار کلی پلیمرشدن آن را به‌شدت پیچیده می‌سازد [۱۲]. در این راستا، پژوهشگران راهکارهای نوینی را برای بهینه‌سازی فرایند پلیمرشدن فورفوریل آکریلات بررسی کرده‌اند.

مطالعات اخیر در این زمینه به‌طور عمده بر بهبود مسیرهای سنتز، توسعه کاتالیزگرهای نوین و ارزیابی مشخصات ساختاری پلیمرهای حاصل متمرکز بوده‌اند [۱۳-۱۶].

برای درک بهتر پلیمرشدن سامانه‌های پیچیده، استفاده از شبیه‌سازی و مدل‌سازی در مقیاس مولکولی به‌عنوان ابزاری قدرتمند و کلیدی در مهندسی واکنش‌های پلیمری اهمیت فراوانی یافته است. ترکیب دانش سینتیک واکنش‌ها با توان محاسباتی رایانه‌ها امکان توسعه مدل‌هایی را فراهم می‌کند که قابلیت توصیف جامع و دقیق فرایندهای چندمرحله‌ای و پیچیده پلیمرشدن را داشته باشند [۱۷]. در این زمینه، روش‌های آماری مبتنی بر احتمالات، به‌ویژه شبیه‌سازی مونت کارلو، به‌دلیل ماهیت به‌طور ذاتی آماری واکنش‌های رادیکالی، از کارآمدترین ابزارها به‌شمار می‌روند [۱۸-۲۰]. این روش‌ها امکان پیش‌بینی و تحلیل پارامترهای کلیدی مانند غلظت اجزای مختلف در واکنش، وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و توزیع آماری زنجیرها را در هر لحظه از واکنش فراهم می‌سازند. مطالعات اخیر نیز اهمیت به‌کارگیری شبیه‌سازی مونت کارلو در بررسی پلیمرشدن آکریلات‌ها را تأیید کرده‌اند. محبوب و همکاران [۸] شبیه‌سازی جامعی از پلیمرشدن محلولی بوتیل آکریلات را در شرایط مختلف دما و غلظت انجام داده و نشان دادند، این روش قابلیت شبیه‌سازی تغییرات وزن مولکولی، مقدار شاخه‌ای‌شدن و محتوای درشت‌مونومر را با تطابق خوبی با نتایج تجربی دارد. شبیه‌سازی‌های مبتنی بر مونت کارلو نه تنها قابلیت پیش‌بینی سینتیک و ریزساختار پلیمر را دارند، بلکه می‌توانند به‌عنوان ابزاری کارآمد برای طراحی ساختارهای هدفمند و بهینه‌سازی شرایط واکنش نیز استفاده شوند. بر همین اساس، در پژوهش حاضر پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات برای نخستین بار با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت کارلو بررسی شد. در این مطالعه، تغییرات غلظت گونه‌های مختلف به‌عنوان تابعی از زمان تابش نور تحلیل شده و اثر شدت نور جذب‌شده بر سینتیک فرایند ارزیابی شده است. همچنین واکنش‌های مختلف طی فرایند پلیمرشدن به‌تفصیل بررسی و تحلیل شده است. تحلیل داده‌های حاصل از شبیه‌سازی امکان بررسی دقیق تغییرات غلظت اجزا و رادیکال‌های ثانویه را فراهم ساخته است. یافته‌های این پژوهش نه تنها به ارائه درک عمیق‌تری از سازوکار پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات کمک می‌کند، بلکه می‌تواند در تعیین شرایط بهینه واکنش و طراحی پلیمرها با ساختارهای تعریف‌شده و مهندسی‌شده استفاده شود. افزون بر این، نتایج می‌تواند به‌عنوان چارچوب نظری برای توسعه سامانه‌های پلیمرشدن بر پایه مونومرهای فورانی در آینده به‌کار گرفته شود.

سازوکار پلیمرشدن با آغاز نوری

در این فرایند آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) تحت شکست جورکافت (homolytic) قرار گرفته و دو رادیکال اولیه تولید می‌کند که به عنوان رادیکال‌های اولیه در پلیمرشدن رادیکالی فورفوریل آکریلات (furfuryl acrylate, FA) عمل می‌کنند. این گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر با پیوند دوگانه وینیلی مونومر FA وارد واکنش شده و شروع فرایند پلیمرشدن را رقم می‌زنند. پس از آغاز، رشد زنجیر با افزوده شدن پی در پی مونومرهای FA از راه واکنش انتشار ادامه می‌یابد. این مسیر کلاسیک در پلیمرشدن وینیلی موجب افزایش تدریجی طول زنجیرهای پلیمری می‌شود. با وجود این، ساختار شیمیایی ویژه FA به دلیل وجود حلقه فورانی مزدوج، مسیرهای واکنشی جایگزین را نیز ممکن می‌سازد. در این حالت، درشت‌رادیکال آکریلاتی در حال رشد قادر است، وارد واکنش انتقال مخرب بین‌مولکولی شود؛ بدین صورت که به پیوند دوگانه حلقه فورانی در مونومر مجاور حمله می‌کند. این واکنش به تشکیل رادیکال پایدار فورانی منجر می‌شود که بر توزیع و پایداری رادیکال‌ها در محیط واکنش اثرگذار است. اگرچه این رادیکال فورانی پایدارتر است، اما همچنان می‌تواند با گروه وینیلی یک مونومر دیگر واکنش داده و مسیر رشد زنجیر را از سر بگیرد. این فرایند بازآرایی، دوباره درشت‌رادیکال آکریلاتی تولید می‌کند و مراکز فعال را به سامانه بازمی‌گرداند.

چندین مسیر پایش رقابتی نیز در طول پلیمرشدن فعال هستند. برای نمونه، ترکیب یک درشت‌رادیکال آکریلاتی در حال رشد با یک رادیکال فورانی به ایجاد محصولی از طریق پایش آلیلی-آکریلاتی منجر می‌شود. همچنین، رادیکال‌های اولیه می‌توانند رادیکال‌های فورانی را از مسیری موسوم به پایش اولیه آلیلی غیرفعال کنند. افزون بر این، پایش می‌تواند با ترکیب مستقیم یک درشت‌رادیکال آکریلاتی و یک رادیکال اولیه رخ دهد که به عنوان پایش اولیه آکریلاتی شناخته می‌شود. رادیکال‌های اولیه همچنین قادرند با بخش فورانی FA وارد واکنش‌های انتقال زنجیر مخرب شوند و رادیکال‌های آلیلی ایجاد کنند. این رادیکال‌های واسطه بسته به شرایط می‌توانند در مسیر رشد یا پایش قرار گیرند. از سوی دیگر، انتقال زنجیر به مونومر از مسیرهای مؤثر در تنظیم معماری مولکولی به شمار می‌آید. در این سازوکار، درشت‌رادیکال در حال رشد یک اتم هیدروژن را از مونومر جدا می‌کند یا به‌طور مستقیم به آن افزوده می‌شود. در هر دو حالت، یک مرکز فعال جدید ایجاد شده و مسیر رشد زنجیر ادامه می‌یابد.

در مجموع، مسیرهای واکنشی مزبور بیانگر واکنش‌پذیری چندوجهی فورفوریل آکریلات هستند که می‌تواند در واکنش‌های رادیکالی وینیلی و نیز آلیلی شرکت کند. برهم‌کنش میان رادیکال‌های

اولیه، آکریلاتی و فورانی به شکل‌گیری شبکه‌ای پیچیده اما تنظیم‌پذیر از واکنش‌ها منجر می‌شود. درک این رفتار واکنشی پیچیده برای تحلیل سینتیک سامانه و طراحی ساختار مواد پلیمری نوین با خواص مهندسی‌شده ضروری است. سازوکار واکنش‌های احتمالی در پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات در طرح‌واره ۱ نشان داده شده است [۱۶،۲۱،۲۲]. همچنین در جدول ۱ مقادیر ثابت‌های سرعت این واکنش‌ها فهرست شده است.

شدت نوری جذب‌شده به کمک آغازگر نوری (I_a (Einstein.L⁻¹.s⁻¹)) براساس معادله (۱) محاسبه شد [۲۳]. در این معادله، (I_0 (Einstein.L⁻¹.s⁻¹)) شدت نور تابشی؛ (ϵ (L.mol⁻¹.cm⁻¹)) ضریب جذب مولی آغازگر نوری؛ ($[I]$ (mol.L⁻¹)) غلظت آغازگر نوری و (l (cm)) مسیر عبور نور را نشان می‌دهند. شدت نور جذب‌شده به کمک آغازگر نوری در شدت‌های مختلف نور تابشی استفاده‌شده در شبیه‌سازی در جدول ۲ آمده است.

$$I_a = I_0(1 - 10^{-\epsilon[I]l}) \quad (1)$$

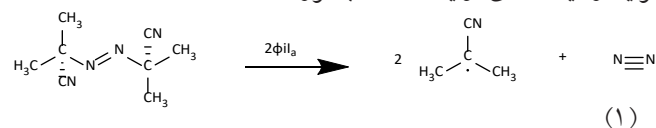
در مدل ما، تابش نور به‌طور مداوم و یکنواخت در نظر گرفته شده است. بنابراین، در طول کل فرایند شبیه‌سازی، مولکول‌های آغازگر به‌طور پیوسته در معرض تابش هستند و احتمال شکست جورکافت

جدول ۱- پارامترهای استفاده‌شده در شبیه‌سازی فرایند پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات [۲۱،۲۲].

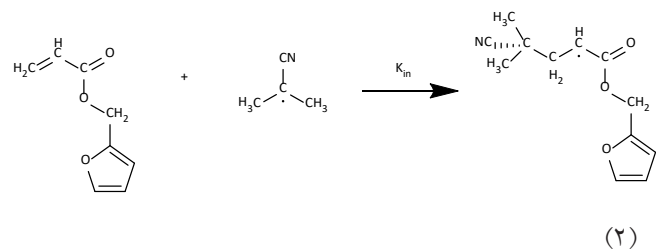
Table 1. Parameters used in the simulation of photopolymerization of furfuryl acrylate [21,22].

Parameters	Unit	Amount
K_p	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	2883
K_i	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	83
K_{tc}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	1.5354×10^5
K_{trm}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	12.71
K_{tp1}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	2.2×10^6
K_{trd1}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	5251
K_{tp2}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	1.4×10^5
K_{trd}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	5970
K_{is}	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	0.11
K_t	L.mol ⁻¹ .s ⁻¹	1.25×10^6
$[I]$	mol.L ⁻¹	1.5×10^2
T	K	313

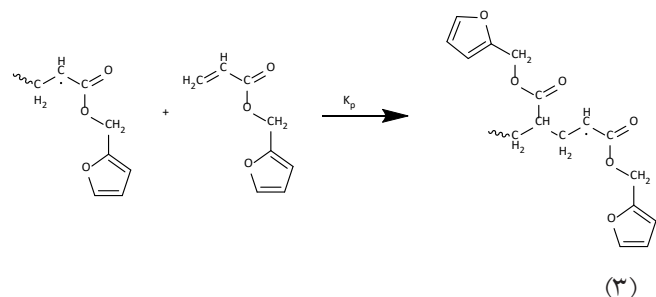
تولید رادیکال‌های اولیه القا شده با نور:



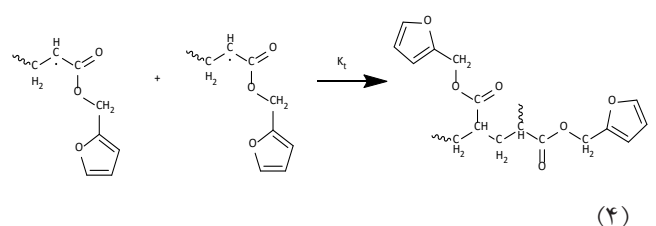
آغاز اولیه:



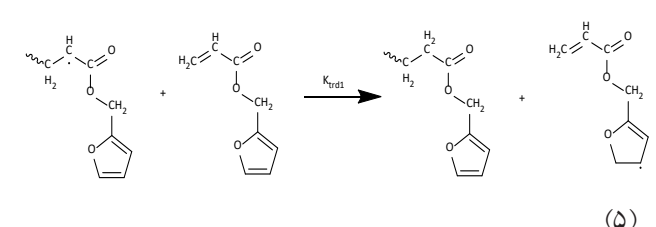
انتشار درشت رادیکال آکریلی:



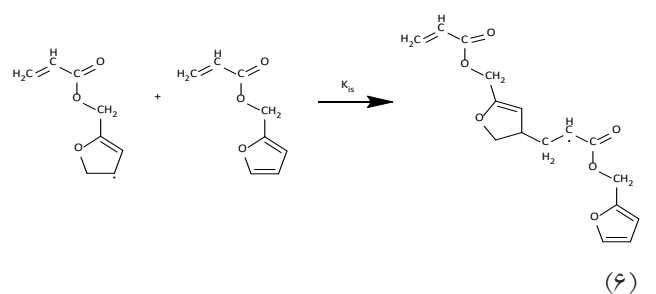
پایانش درشت رادیکال آکریلی:



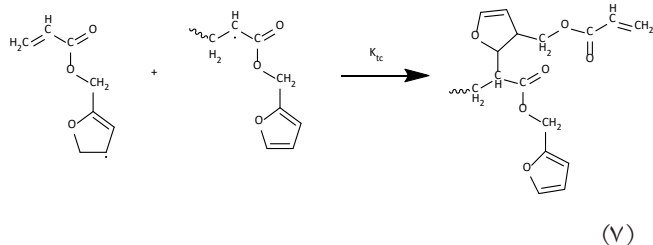
انتقال مخرب بین مولکولی:



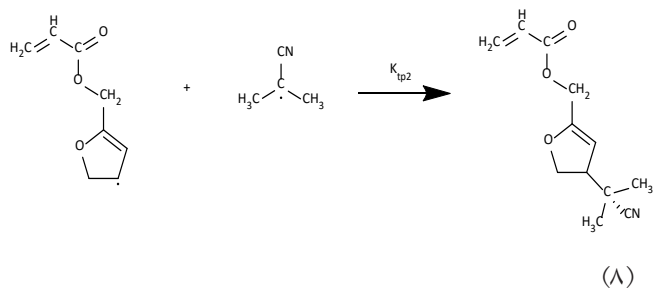
آغاز دوباره:



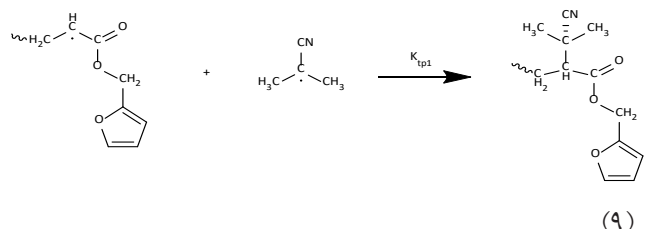
پایانش آللی-آکریلی:



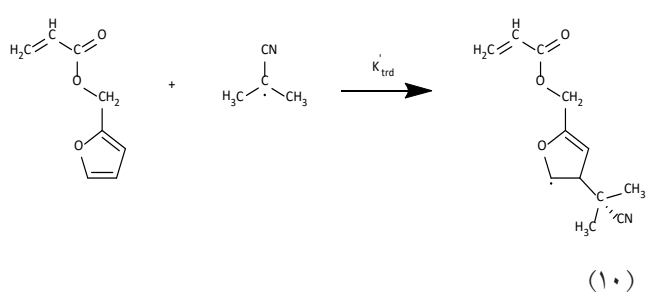
پایانش آللی اولیه:



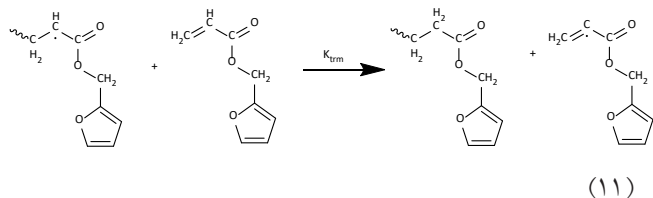
پایانش آکریلی اولیه:



انتقال مخرب اولیه:



انتقال به مونومر



طرحواره ۱- سازوکارهای واکنش‌های احتمالی در پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات.

Schem. 1. Possible reaction mechanisms in the photopolymerization of furfuryl acrylate.

جدول ۲- پارامترها و شدت نور جذب شده به وسیله آغازگر نوری در شدت‌های مختلف نور تابشی.

Table 2 . Parameters and the light intensity absorbed by the photoinitiator at different incident light intensities.

I_a (Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹)	I_0 (Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹)	ϵ (Einstein.L ⁻¹ .s ⁻¹)	l (cm)
1.94×10^{-7}	4.47×10^{-5}	9.75	0.06
1.79×10^{-6}	8.95×10^{-5}	9.75	0.06
2.54×10^{-6}	1.27×10^{-4}	9.75	0.06
3.58×10^{-6}	1.79×10^{-4}	9.75	0.06

آن‌ها در هر لحظه تعیین می‌شود. همچنین فرض شده است، غلظت‌ها در سرتاسر حجم واکنش یکنواخت هستند و اثرهای نفوذ و گرادیان غلظت نادیده گرفته شده‌اند. مدل ما یک برش نازک از نمونه را شبیه‌سازی می‌کند که در آن شدت نور در طول مسیر عبور یکنواخت فرض شده است. برای نمونه‌های ضخیم‌تر با گرادیان شدت نور، به یک مدل پیچیده‌تر نیاز است که از حیطه این پژوهش خارج است.

شبیه‌سازی پلیمرشدن نوری با روش مونت کارلو

شبیه‌سازی پلیمرشدن در مقیاس مولکولی به دلیل ماهیت آماری روش مونت کارلو، نیازمند محاسبات سنگین و دقیق است. انتخاب صحیح اندازه شبیه‌سازی برای اطمینان از دقت محاسباتی موضوعی حیاتی به‌شمار می‌آید. در این پژوهش، از تعداد 10^{11} مولکول فورفوریل آکریلات در شبیه‌سازی پلیمرشدن نوری استفاده شد و واکنش‌های مختلف در برنامه گنجانده شد. افزون بر این، ثابت‌های تصادفی برای هر واکنش محاسبه شدند. برای اطمینان از همبستگی منظم و یکنواختی در اعداد تصادفی تولیدشده، از یک مولد عدد تصادفی پیشرفته Mersenne Twister استفاده شد [۲۴]. کد شبیه‌سازی در محیط C++ توسعه یافت و محاسبات روی سامانه‌ای با پردازنده چهار هسته‌ای، ۶۴ بیتی، با بسامد ۲/۴ Hz و حافظه RAM معادل ۳۲ گیگابایت اجرا شد. زمان لازم برای انجام هر شبیه‌سازی با سامانه نام‌برده حدود ۲۵ min است.

در طول شبیه‌سازی، پارامترهای کلیدی از جمله غلظت اجزای مختلف و مقدار تبدیل مونومر و آغازگر به‌طور مستمر پایش و ثبت شدند. دمای واکنش در مقدار ۳۱۳ K ثابت نگه داشته شد. پلیمرشدن به‌صورت توده‌ای انجام شده و غلظت اولیه مونومر و آغازگر به‌ترتیب

$$V = \frac{N_m}{[M]N_{av}} \quad (2)$$

$$N_x = [X]N_{av}V \quad (3)$$

که در آن، V ، حجم شبیه‌سازی؛ N_m ، تعداد مونومرها؛ $[M]$ ، غلظت مونومرها؛ N_{av} ، عدد آووگادرو؛ N_x ، تعداد مولکول‌های گونه X و $[X]$ ، غلظت گونه X را نشان می‌دهد. در شبیه‌سازی‌های مونت کارلو که به‌طور عمده با تعداد گسسته‌ای از مولکول‌ها سروکار دارند، سرعت‌های واکنش ماکروسکوپی مرسوم با سرعت‌های واکنش تصادفی جایگزین می‌شوند. درباره خاص پلیمرشدن نوری بررسی شده، شامل ۱۱ واکنش متمایز است، احتمال وقوع واکنش I که با P_I نمایش داده می‌شود مطابق با معادله (۴) تعریف می‌شود:

$$P_I = \frac{a_I}{\sum_{I=1}^{I=11} a_I} \quad (4)$$

که در آن a_I سرعت واکنش تصادفی برای واکنش I است که معادله (۵) محاسبه می‌شود:

$$a_I = h * c \quad (5)$$

در این معادله، h ، نشان‌دهنده تعداد مواد واکنش‌دهنده و C ، ثابت سرعت تصادفی است که با ثابت سرعت واکنش معمولی k از معادله‌های (۶) و (۷) مرتبط است:

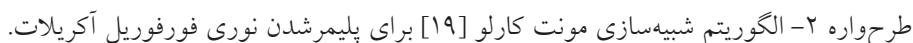
$$c = k \quad \text{واکنش مرتبه اول} \quad (6)$$

$$c = \frac{k}{vN_{av}} \quad \text{واکنش مرتبه دوم} \quad (7)$$

با در نظر گرفتن r_1 به‌عنوان عدد تصادفی تولیدشده در طول شبیه‌سازی، انتخاب واکنش برای وقوع براساس معادله‌ها (۸) و (۹) انجام می‌شود:

$$0 < r_1 \leq P_1 \quad \text{Reaction 1} \quad (8)$$

$$P_1 < r_1 < P_2 \leq P_3 \leq \dots \leq P_n \quad \text{Reaction l} \quad (9)$$



واکنش انتشار معمولی، انتظار می‌رود، یک رادیکال آکریلی (M_1^*) تولید شود. همچنین حلقه فوران می‌تواند در کربن واقع در موقعیت C-5 رادیکال ایجاد کند که به تشکیل رادیکال‌های نسبتاً پایدار از نوع آلیلی (M_2^*) منجر شود. این پدیده تمایل مونومرهای وینیل فورانی به خودبازدارندگی را طی پلیمرشدن رادیکال آزاد نشان می‌دهد. بنابراین، یک ویژگی کلیدی این سامانه‌ها آن است که بخش فورانی فورفوریل آکریلات به‌عنوان کاهنده سرعت برای رادیکال‌های آکریلی عمل می‌کند. ساختار مونومر فورفوریل آکریلات و رادیکال‌های آکریلی و آلیلی متناظر با آن در طرحواره ۳ نشان داده شده است.

در پلیمرشدن نوری، استفاده مؤثر از نور با شدت زیاد نقش کلیدی در تسریع فرایند ایفا می‌کند. این تابش برای تولید مستقیم غلظت‌های زیاد رادیکال‌های اولیه از آغازگر نوری ضروری است. با وجود این، یکی از پیامدهای قابل توجه افزایش غلظت رادیکال، پائین‌تر شدن رادیکال اولیه است؛ پدیده‌ای که در آن رشد درشت‌رادیکال به‌صورت زودرس متوقف می‌شود.

شکل ۱ تغییرات درصد تبدیل مونومر با زمان تابش را برای شدت نورهای تابیده شده مختلف (I_0) نشان می دهد. مقدار R^2 (مجذور ضریب همبستگی) برای مقایسه نتایج شبیه سازی و داده های تجربی در هر چهار شدت نور تابشی بزرگ تر از ۰/۹۹ است که بیانگر تطابق بالا و دقت قابل قبول شبیه سازی است. شیب نمودارها به طور مستقیم با سرعت پلیمر شدن متناسب است. افزایش پیوسته در سرعت پلیمر شدن، ناشی از افزایش هم زمان غلظت گونه های رادیکالی

در نهایت، یک عدد تصادفی اضافی (r_4) تولید می‌شود تا بازه زمانی بین دو واکنش متوالی تعیین شود، که این مقدار طبق معادله (۱۰) محاسبه می‌شود [۲۷]:

$$\tau = \frac{1}{\sum_{l=1}^{|I|=1} a_l} \ln \left(\frac{1}{r_4} \right) \quad (1 \cdot)$$

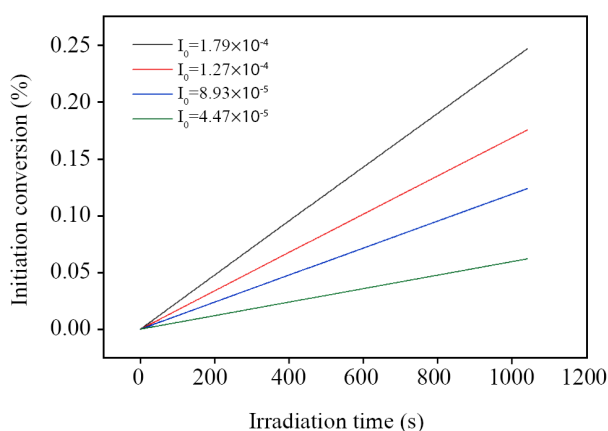
الگوریتم مونت کارلو استفاده شده [۱۹] در طرحواره ۲ ارائه شده است. در پژوهش پیشین در ارتباط با شبیه‌سازی مونت کارلو پلیمرشدن مونومرهای فورانی [۱۹]، از مونومری متفاوت یعنی فورفوریل متاکریلات استفاده شده است. در این شبیه‌سازی سعی شده است، با بررسی موردی سینتیک واکنش‌های اصلی، درک عمیق‌تری از سامانه نسبت به مطالعه پیشین ارائه شود. همچنین پارامترهای تجربی به‌دست‌آمده برای استفاده در شبیه‌سازی این پژوهش در شدت‌های نور مختلف، پس از مکاتبه با پژوهشگرانی که از داده‌های تجربی آن‌ها استفاده شده بود و ارسال اطلاعات آن برای ما میسر شد.

نتایج و بحث

مونومر فورفوریل آکریلات دارای دو موقعیت واکنش‌پذیر است که می‌توانند پلیمرشدن را انجام دهند. این ویژگی ناشی از وجود یک پیوند دوگانه وینیلی و یک حلقه فورانی در ساختار آن است. درباره

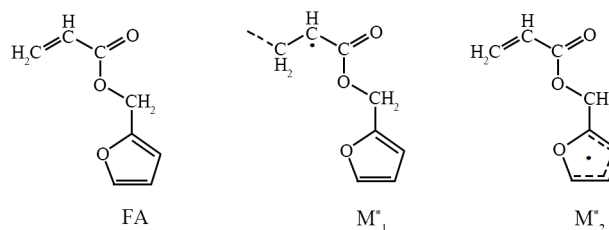
با سرعت ثابتی رخ می‌دهد و سرعت آن به‌طور مستقیم به‌شدت نور تابشی وابسته است. شکل نام‌برده را از حل معادلات تجزیه آغازگر نیز می‌توان به‌دست آورد. در ادامه این پژوهش نتایج برای شدت تابش 1.79×10^{-4} Einstein/L.s ارائه شده است. شکل‌های ۳ (a) و ۳ (b) تغییرات غلظت M_1^* و M_2^* را طی مدت تابش نشان می‌دهند. مورد قابل توجه، پایداری نسبی و تمایل کمتر گونه M_2^* برای انجام واکنش‌های پایانش است که به وجود رادیکال روی حلقه فوران نسبت داده می‌شود. این پایداری به‌طور عمده ناشی از پایداری رزونانسی و ممانعت فضایی است که به‌وسیله ساختار حلقه فوران ایجاد می‌شود. در نتیجه، M_2^* غلظت به‌مراتب بیشتری از M_1^* دارد که به‌دلیل تفاوت نوع رادیکال است. این تفاوت در پایداری رادیکال‌ها، به وجود بیشتر مولکول‌های M_2^* در طول واکنش منجر می‌شود. تفاوت بین این دو نوع رادیکال، هنگام تجزیه و تحلیل ثوابت سرعت مراحل مختلف واکنش، آشکارتر می‌شود. غلظت هر دو رادیکال M_1^* و M_2^* روندی افزایشی را در طول تابش نشان می‌دهند. این مشاهده حاکی از آن است که فرضیه حالت پایدار شبه‌پایا (QSSA) برای این سامانه قابل اعمال نیست. دلیل اصلی انحراف در نبود تعادل بین تولید و مصرف رادیکال‌ها نهفته است. فرایند شروع نوری، رادیکال‌ها را با سرعتی تولید می‌کند که از مصرف آن‌ها از واکنش‌های پایانش پیشی می‌گیرد. این نبود تعادل، نشان‌دهنده سامانه پویاست که در آن تولید رادیکال نقش بیشتری نسبت به آنچه قبلاً پیش‌بینی شده بود، ایفا کرده و بر سینتیک کلی فرایند پلیمرشدن اثر می‌گذارد.

شکل ۴ تغییرات حجم واکنش طی فرایند پلیمرشدن نوری را



شکل ۲- نتایج شبیه‌سازی تغییرات درصد تبدیل آغازگر در طول زمان تحت شدت‌های مختلف نور تابشی در دمای ۳۱۳ K.

Fig. 2. Simulation results of the time course of initiator conversion under varying incident light intensities at 313 K.

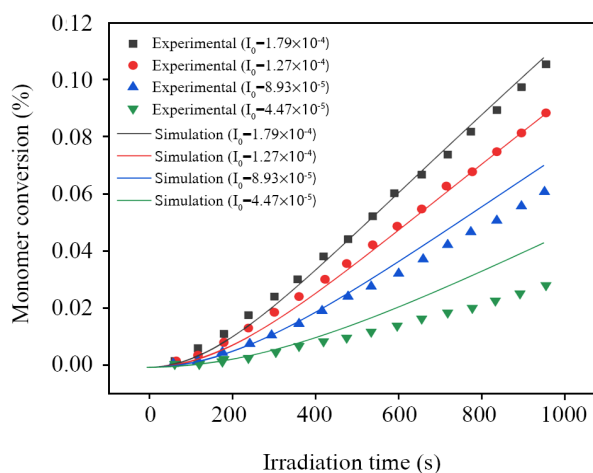


طرح‌واره ۳- ساختار فورفوریل آکریلات (FA)، رادیکال آریلی (M_1^*) و رادیکال آلیلی (M_2^*).

Scheme 3. Structure of furfuryl acrylate (FA), acrylic radical (M_1^*) and allylic radical (M_2^*).

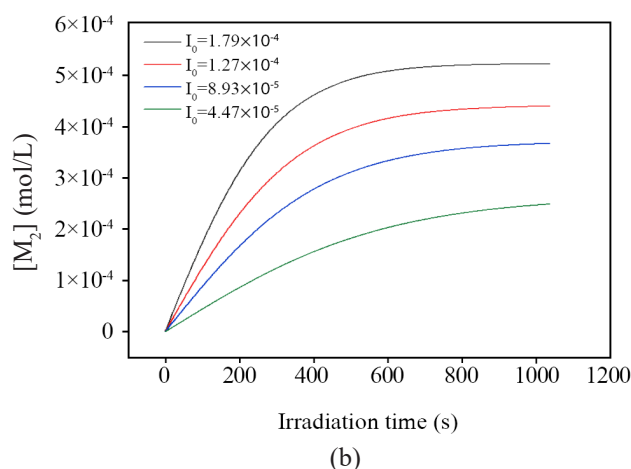
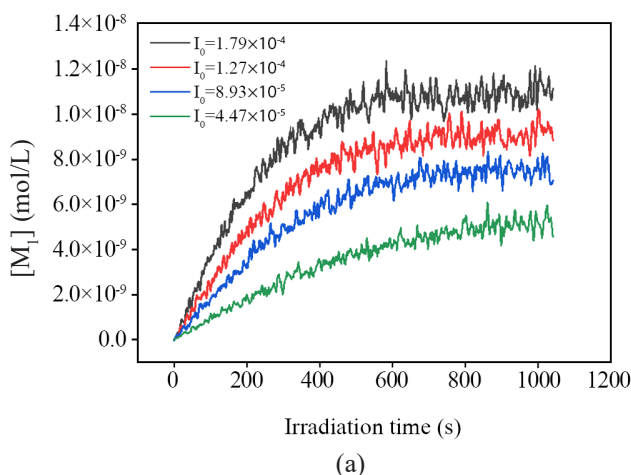
مختلف، از جمله رادیکال اولیه (R^*)، رادیکال آکریلی (M_1^*) و رادیکال آلیلی (M_2^*) است. این افزایش در غلظت رادیکال، به مقدار مصرف مونومر بیشتر منجر شده و در نتیجه بر بازده کلی فرایند پلیمرشدن نوری اثر می‌گذارد. افزایش پیوسته غلظت رادیکال‌ها نشانه ماهیت غیرکلاسیک این پلیمرشدن است.

شکل ۲ نشان می‌دهد، تجزیه آغازگر نوری در طول واکنش



شکل ۱- روند تغییرات درصد تبدیل مونومر با زمان تابش در دمای ۳۱۳ K برای شدت‌های مختلف نور تابشی (خطوط مقادیر شبیه‌سازی شده و نمادها داده‌های تجربی [۲۲] را نشان می‌دهند). داده‌های تجربی با کسب مجوز از مرجع ۲۲ استفاده شده است. حق تکثیر داده‌های تجربی متعلق John Wiley and Sons است.

Fig. 1. Time evolution of monomer conversion at 313 K under different light intensities (lines represent simulated values, and symbols denote the experimental data [22]). Experimental Data Reprinted with permission from Macromolecular Theory and Simulation 22. Copyright 2004 John Wiley and Sons.



شکل ۳- (a) تغییرات غلظت M_1^* با زمان تابش و (b) تغییرات غلظت M_2^* با زمان تابش.

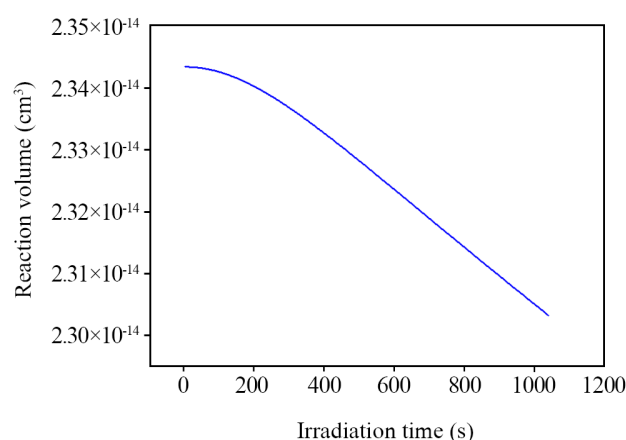
Fig. 3. (a) Variation of concentration M_1^* with irradiation time and (b) Variation of concentration M_2^* with irradiation time.

همچنین احتمال رخداد واکنش تجزیه آگارگر را در طول واکنش نشان می‌دهد. احتمالاً، در شکل‌های ۵ تا ۹، شانس نسبی وقوع یک واکنش خاص در هر لحظه از زمان را در مقایسه با تمام واکنش‌های ممکن دیگر نشان می‌دهد. تغییرات این احتمال نشان می‌دهد، کدام مسیرهای واکنشی در طول فرایند، مهم‌تر یا کم‌رنگ‌تر می‌شوند. با بررسی منحنی احتمال واکنش برحسب زمان، کاهش در احتمال وقوع واکنش تجزیه آگارگر آشکار می‌شود. این پدیده به دلیل افزایش وقوع واکنش‌های انتشار، انتقال مخرب بین مولکولی و شروع دوباره است. در طول واکنش، افزایش چشمگیری در وقوع واکنش‌های انتشار مشاهده می‌شود (شکل ۶). این پدیده ناشی از افزایش غلظت رادیکال آکریلی در طول واکنش است (شکل ۳). روند تغییرات زمانی تعداد دفعات وقوع واکنش‌های انتشار و سیر زمانی (M_1^*) (شکل ۳) مشابه یکدیگر هستند. در زمان‌های اولیه واکنش، افزایش قابل توجهی در احتمال وقوع واکنش‌های انتشار مشاهده می‌شود. با وجود این، پس از آن، احتمال واکنش انتشار تقریباً ثابت باقی می‌ماند.

واکنش دیگر شامل پایان رادیکال آکریلی با رادیکال آللی است. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است، تعداد دفعات وقوع این واکنش با گذشت زمان افزایش می‌یابد. این روند را می‌توان به افزایش غلظت رادیکال‌های آکریلی و آللی در طول پلیمرشدن نسبت داد. ثابت سرعت این واکنش تقریباً یک مرتبه بزرگی کمتر از ثابت سرعت پایان آکریلی-آکریلی است. این موضوع ناشی از پایداری بیشتر رادیکال‌های آللی در مقایسه با رادیکال‌های آکریلی است. اما احتمال وقوع این واکنش به دلیل غلظت به مراتب بیشتر رادیکال‌های آللی در مقایسه با رادیکال‌های آکریلی، از احتمال خاتمه آکریلی-

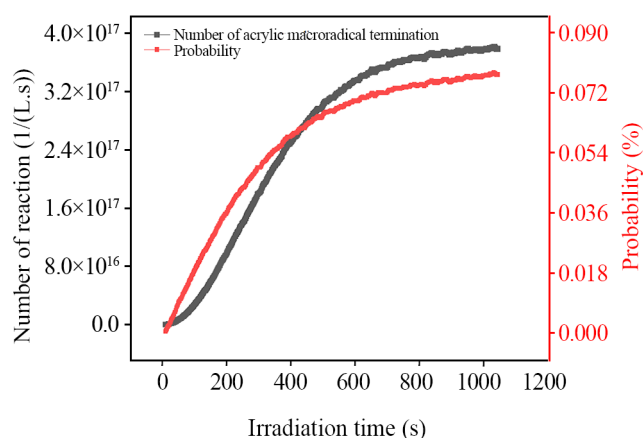
نشان می‌دهد. با پیشرفت واکنش، نیروهای بین مولکولی و اندروالسی با پیوندهای کووالانسی قوی‌تری جایگزین می‌شوند که معمولاً طول پیوند کوتاه‌تری دارند. این گذار از برهم‌کنش‌های ضعیف با برد بلند به پیوندهای قوی با برد کوتاه، به انقباض در حجم سامانه می‌انجامد که ناشی از چیدمان مولکولی متراکم‌تر در زنجیر پلیمری است. بنابراین، حجم واکنش در طول زمان بازتابی از سرعت و مقدار پلیمرشدن و تغییرات مولکولی رخ داده درون سامانه است.

در واکنش اول آغازگر با سرعت ثابتی تجزیه می‌شود که ناشی از ثابت بودن دمای واکنش و شدت نور تابیده شده است. در نتیجه، میانگین تعداد واکنش‌های تجزیه آگارگر طی واکنش تقریباً ثابت باقی می‌ماند (شکل ۵). رادیکال‌های اولیه تولیدشده، به وسیله مونومر و سایر گونه‌های رادیکالی در محیط واکنش مصرف می‌شوند. شکل ۵



شکل ۴- تغییرات حجم واکنش با زمان تابش.

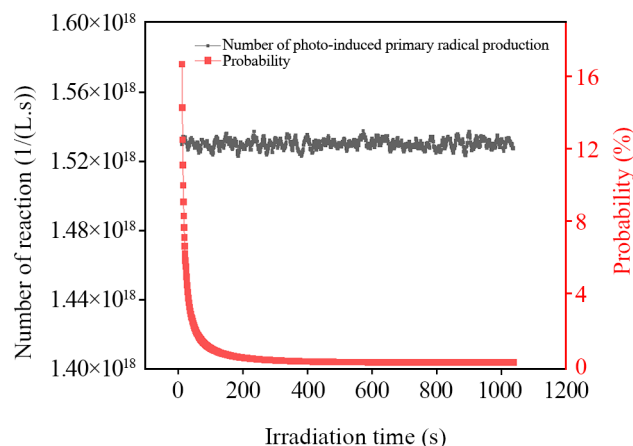
Fig. 4. Changes in reaction volume with irradiation time.



شکل ۷- تعداد واکنش‌های پایانش درشت‌رادیکال آکریلی-آلیلی در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

Fig. 7. Number of termination reactions of acrylic and allylic macroradicals per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.

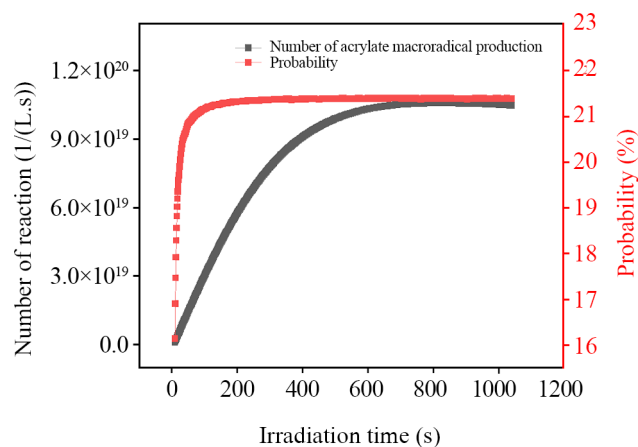
اهمیت کمتری دارد. علت این موضوع به دو عامل اصلی بازمی‌گردد: غلظت به‌مراتب کمتر رادیکال‌های آکریلاتی در مقایسه با رادیکال‌های آلیلی و نیز غلظت محدود رادیکال‌های اولیه در محیط واکنش. در نتیجه، این مسیر نقش چندانی در سینتیک کلی پلیمرشدن ایفا نمی‌کند و سهم آن در کنترل طول زنجیر و وزن مولکولی نهایی پلیمر بسیار کم است. غلظت رادیکال‌های آکریلی کم است و همین درصد کم از واکنش‌های پایانش اثر قابل توجهی بر تعداد رادیکال‌های آکریلی دارد. واکنش دیگر، انتقال مخرب بین مولکولی است. تعداد و احتمال این انتقال با پیشرفت زمان واکنش افزایش می‌یابد (شکل ۸). وقوع این واکنش با غلظت رادیکال آکریلی متناسب است. احتمال وقوع واکنش انتقال مخرب بین مولکولی قابل توجه است که نشان‌دهنده اهمیت این واکنش در پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات است. این واکنش، یک واکنش شکست زنجیر است که به کاهش متوسط وزن مولکولی منجر شده و بخش قابل توجهی از زنجیرها به‌صورت اولیگومری باقی می‌مانند. احتمال بیشتر این واکنش ناشی از پایداری رادیکال آلیلی به‌دلیل وجود ممانعت فضایی و پایداری رزونانسی است. در نتیجه، مقدار نسبت k_{tr}/k_p زیاد و حدود $1/82$ است که به کاهش قابل توجه در متوسط وزن مولکولی منجر می‌شود. افزون بر این، ثابت سرعت شروع مجدد برابر $0/11$ بوده که به‌طور محسوسی از ثابت سرعت انتشار $k_p=2883$ کمتر است و به کاهش قابل ملاحظه



شکل ۵- تعداد واکنش‌های تولید رادیکال اولیه ناشی از تابش نور در هر لیتر از محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال رخداد آن در مقایسه با سایر واکنش در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

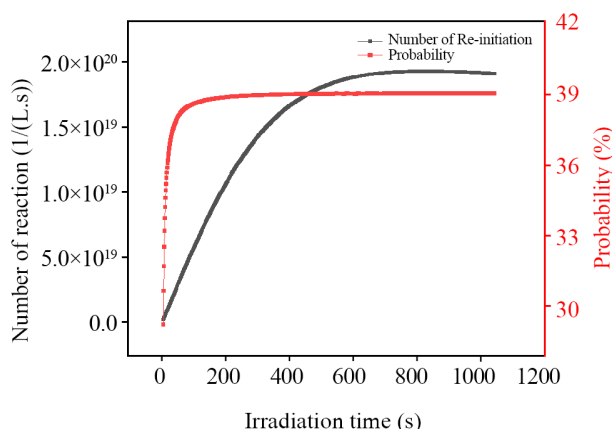
Fig. 5. Number of primary radical-generation events induced by light irradiation per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence relative to other reactions over time at a constant irradiation intensity.

آکریلی بیشتر است. واکنش پایانش میان رادیکال آکریلاتی و رادیکال اولیه نیز در مسیرهای واکنشی سامانه وجود دارد. با وجود این احتمال وقوع این واکنش بسیار ناچیز بوده و نسبت به سایر مسیرهای پایانش



شکل ۶- تعداد واکنش‌های انتشار درشت‌رادیکال آکریلی در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

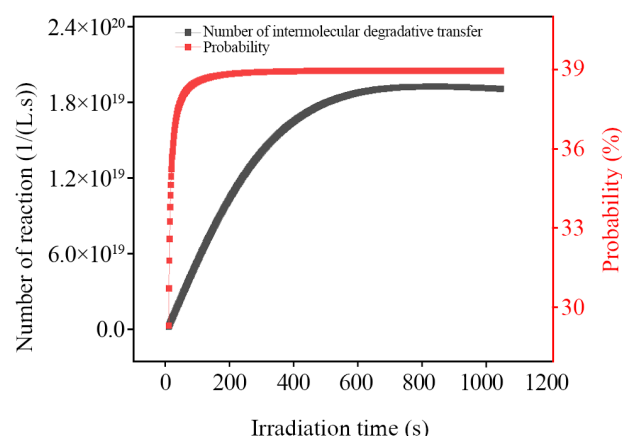
Fig. 6. Number of acrylate macroradical propagation reactions per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.



شکل ۹- تعداد واکنش‌های شروع دوباره رادیکال‌های آلیلی در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها طی زمان در شدت نور تابشی ثابت.

Fig. 9. Number of re-initiation reactions of allylic radicals per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.

شکل ۸- تعداد واکنش‌های انتقال مخرب بین مولکولی در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.



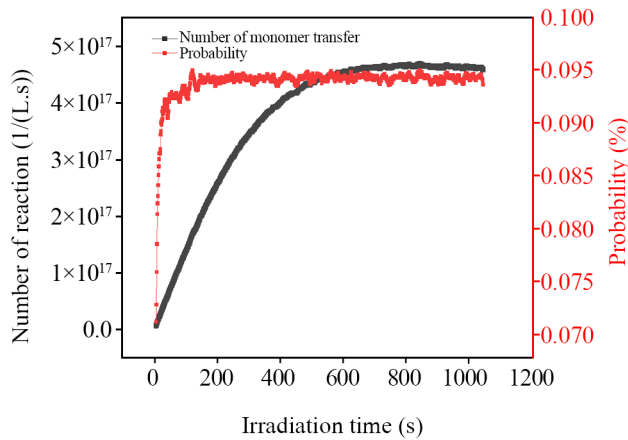
شکل ۸- تعداد واکنش‌های انتقال مخرب بین مولکولی در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

Fig. 8. Number of intermolecular degradative chain-transfer reactions per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.

در سرعت پلیمرشدن منجر می‌شود. در نتیجه این واکنش، متوسط وزن مولکولی و سرعت پلیمرشدن به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابند. از این‌رو، این واکنش انتقال، انتقال زنجیر مخرب نامیده می‌شود. وقوع این واکنش اجتناب‌ناپذیر است. برای افزایش متوسط وزن مولکولی، یکی از راهکارها این است که انرژی‌های فعال‌سازی واکنش انتشار و انتقال مخرب بین مولکولی با هم مقایسه شده و یک دمای واکنش مناسب انتخاب شود که در آن نسبت k_{td}/k_p مقدار کمتری داشته باشد.

واکنش بعدی به شروع دوباره رادیکال‌های آلیلی مربوط است (شکل ۹). این واکنش، ثابت سرعت کمی دارد که می‌توان آن را به پایداری نسبتاً زیاد رادیکال‌های آلیلی نسبت داد. با وجود این، احتمال وقوع شروع دوباره رادیکال‌های آلیلی از احتمال وقوع واکنش انتشار بیشتر است. این موضوع ناشی از تولید و انباشت رادیکال‌های آلیلی به دلیل واکنش‌پذیری کم آن‌هاست. نسبت k_p/k_{ts} تقریباً برابر با ۲۶۰۰۰ است. با وجود این، غلظت رادیکال‌های آلیلی تقریباً ۵۰۰۰۰ برابر بیشتر از غلظت رادیکال‌های آکریلی است. بنابراین، احتمال شروع دوباره رادیکال آلیلی از احتمال انتشار رادیکال آکریلی بیشتر است. واکنش بعدی به ایجاد رادیکال آلیلی از طریق حمله رادیکال اولیه به حلقه فورانی مونومر مربوط می‌شود. مطابق شکل ۱۰، تعداد دفعات وقوع این واکنش در هر لیتر از مخلوط واکنش در طول زمان تقریباً ثابت است. نکته قابل توجه آن است که احتمال این واکنش به‌طور معناداری بیشتر از شروع اولیه است. دلیل این موضوع نسبت زیاد

در شکل ۱۱ روند تغییرات واکنش انتقال زنجیر به مونومر و احتمال وقوع آن طی زمان نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با پیشرفت واکنش تعداد و احتمال این مسیر به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد که این موضوع به‌طور مستقیم ناشی از افزایش غلظت رادیکال‌های آکریلاتی در سامانه است. بنابراین، این واکنش به‌عنوان یکی از مسیرهای جانبی می‌تواند در خواص نهایی پلیمر اثرگذار باشد. باید توجه داشت، واکنش‌های رشد درشت‌رادیکال آکریلاتی، انتقال مخرب بین مولکولی و انتقال زنجیر به مونومر، دارای واکنش‌دهنده‌های یکسان هستند و بخش عمده‌ای از واکنش‌های رخ داده در فرایند پلیمرشدن نوری را تشکیل می‌دهند. این واکنش‌ها اثر شایان توجهی بر فرایند پلیمرشدن نوری دارند. احتمال وقوع واکنش‌های رشد درشت‌رادیکال آکریلاتی، انتقال مخرب بین مولکولی و انتقال زنجیر به مونومر طی واکنش به‌ترتیب ۱۵-۲۲٪، ۳۹-۳۰٪ و ۰-۱٪ است. انرژی‌های فعال‌سازی برای مسیرهای واکنشی مختلف متفاوت است، بنابراین دما به یک پارامتر کنترل‌کننده تبدیل می‌شود. در واقع، دما کلید تغییر گزینش‌پذیری مسیر واکنش



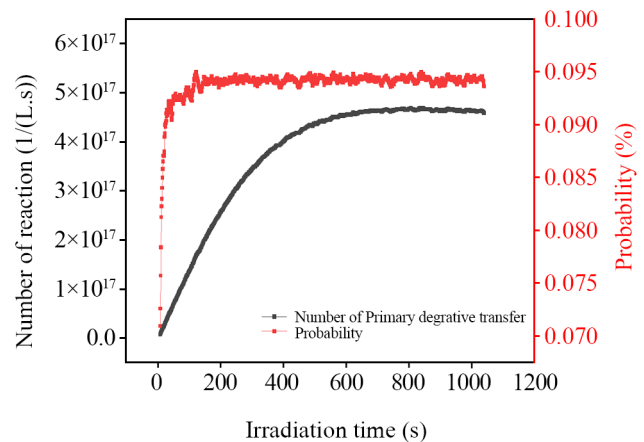
شکل ۱۱- تعداد واکنش‌های انتقال زنجیر به مونومر در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

Fig. 11. Number of chain-transfer-to-monomer reactions per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.

پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات را فراهم می‌سازد. با ردیابی رفتار مولکول‌ها و گونه‌های رادیکالی طی زمان، این شبیه‌سازی قادر است، سازوکارهای بنیادی و برهم‌کنش‌های رقابتی را آشکار کند که در آزمایش‌های تجربی به‌سادگی قابل مشاهده و تفکیک نیستند. چنین درکی از سازوکار، نه تنها علت انحراف از سینتیک کلاسیک را تبیین می‌کند، بلکه چارچوب پیش‌بینی‌کننده برای بهینه‌سازی شرایط فرایند و دستیابی به پلیمرهایی با خواص مطلوب را در اختیار پژوهشگران قرار می‌دهد.

نتیجه‌گیری

پژوهش حاضر برای اولین بار با بهره‌گیری از روش شبیه‌سازی مونت کارلو، درک عمیق‌تری از سینتیک پیچیده پلیمرشدن نوری فورفوریل آکریلات ارائه کرد. شبیه‌سازی موفقیت‌آمیز ۱۱ مسیر واکنشی مجزا نشان داد، برهم‌کنش رقابتی بین دو مرکز فعال مونومر، پیوند دوگانه وینیلی و حلقه فورانی، سینتیک و ریزساختار پلیمر نهایی را تعیین می‌کند. یک یافته کلیدی، تجمع چشمگیر رادیکال‌های آلیلی بود که به غلظتی به‌مراتب بیشتر از رادیکال‌های آکریلی رسیدند و در نتیجه سینتیک کلاسیک واکنش را دگرگون ساخته و احتمال وقوع واکنش‌های پایانش مرتبط با گونه آلیلی را افزایش داد. همچنین،



شکل ۱۰- تعداد واکنش‌های انتقال مخرب اولیه در هر لیتر محیط واکنش در هر ثانیه و احتمال وقوع آن‌ها در طول زمان در شدت نور تابشی ثابت.

Fig. 10. Number of primary degradative chain-transfer reactions per liter of reaction medium per second, and their probability of occurrence over time at a constant irradiation intensity.

است، زیرا هر ثابت سرعت طبق معادله آرنیوس وابستگی دمایی متفاوتی دارد. با مقایسه انرژی‌های فعال‌سازی این واکنش‌ها، به‌ویژه واکنش رشد درشت‌رادیکال آکریلاتی و انتقال مخرب بین‌مولکولی، می‌توان مقدار انجام این واکنش‌ها را با تنظیم دمای واکنش کنترل کرد. واکنش رشد درشت‌رادیکال آکریلاتی به افزایش متوسط وزن مولکول منجر می‌شود و بر سرعت پلیمرشدن اثری ندارد. انتقال مخرب بین‌مولکولی به‌طور قابل توجهی متوسط وزن مولکولی و نیز سرعت پلیمرشدن را کاهش می‌دهد. در حالی که واکنش انتقال زنجیر به مونومر به کاهش وزن مولکولی منجر می‌شود، اما اثر آن بر سرعت پلیمرشدن ناچیز است. همچنین با توجه به غلظت زیاد رادیکال‌ها در این سامانه، افزایش درصد تبدیل واکنش به ایجاد شاخه‌های جانبی و شبکه‌ای شدن در سامانه منجر می‌شود. بنابراین، برای پیش‌بینی دقیق جرم مولکولی نیاز به استفاده از مدل‌های پیشرفته‌تر است. برای شبیه‌سازی و مدل‌سازی پلیمرشدن سامانه‌های آکریلاتی مانند بوتیل آکریلات در سال‌های اخیر مقالات زیادی توسط پژوهشگران برجسته بین‌المللی در نشریات معتبر چاپ شده و پژوهشگران هنوز قادر به پیش‌بینی دقیق پارامترهای مختلف به‌صورت هم‌زمان در قالب یک شبیه‌سازی نیستند. شبیه‌سازی کامل سامانه اخیر پیچیده‌تر بوده و به مطالعات تکمیلی نیاز است تا بتوان سامانه را به‌صورت جامع شبیه‌سازی کرد.

این مطالعه نشان می‌دهد، شبیه‌سازی مونت کارلو به‌عنوان ابزار قدرتمند محاسباتی، امکان درک عمیق‌تر و کمی از سینتیک پیچیده

می‌سازد. قابلیت فورفوریل آکریلات در تشکیل ساختار پلیمری پایدار، همراه با بینش‌های به‌دست‌آمده از این مطالعه، راه را برای توسعه بیشتر نسل جدید از مواد پیشرفته هموار کرده و چارچوبی برای درک بنیادی پلیمرشدن مونومرهای چندعاملی فورانی فراهم می‌کند.

شبیه‌سازی‌ها نشان داد، واکنش انتقال زنجیر مخرب بین مولکولی عاملی تعیین‌کننده در فرایند پلیمرشدن این مونومر است. این مدل تأییدشده با داده‌های تجربی، افزون بر قابلیت پیش‌بینی و بهینه‌سازی شرایط فرایند، امکان مهندسی هدفمند خواص پلیمر نهایی را نیز فراهم

علائم اختصاری

k_p (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش رشد درشت‌رادیکال آکریلی
k_i (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش شروع اولیه
k_{tc} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش پایان‌ش آلیلی-آکریلی
k_{tm} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش انتقال زنجیر به مونومر
k_{tp1} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش انتقال مخرب بین مولکولی
k_{tp2} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش پایان‌ش میان رادیکال آلیلی و رادیکال اولیه
k_{td} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش انتقال مخرب اولیه
k_{is} (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش شروع دوباره رادیکال‌های آلیلی
k_t (L ³ /mol.s)	ثابت سرعت واکنش پایان‌ش درشت‌رادیکال‌های آکریلی
[I] (mol)	غلظت آغازگر نوری
I_a (Einstein/L.s)	شدت نور جذب‌شده به‌وسیله آغازگر نوری
I_0	شدت نور تابشی

l (cm)	طول مسیر عبور نور
V (cm ³)	حجم محیط شبیه‌سازی
N_M	تعداد مونومرها
N_{av}	عدد آووگادرو
N_x	تعداد مولکول‌های گونه X
P_i	احتمال وقوع واکنش I
a_i	سرعت واکنش تصادفی برای واکنش I
r_i	عدد تصادفی تولیدشده در طول شبیه‌سازی
h	تعداد مواد واکنش‌دهنده
c	ثابت سرعت تصادفی
T (K)	دما
t (s)	زمان

مراجع

1. He X., Zang L., Xin Y., and Zou Y., An Overview of Photopolymerization and Its Diverse Applications, *Appl. Res.*, **2**, e202300030, 2023.
2. Zhang F., Zhu L., Li Z., Wang S., Shi J., Tang W., Li N., and Yang J., The Recent Development of Vat Photopolymerization: A Review, *Addit. Manuf.*, **48**, 102423, 2021.
3. Lang M., Hirner S., Wiesbrock F., and Fuchs P., A Review on Modeling Cure Kinetics and Mechanisms of Photopolymerization, *Polymer*, **14**, 2074, 2022.
4. Subervie D., Le Quémener F., Canterel R., Dugas P.Y., Boyron O., Lalevée J., Bourgeat-Lami E., Lansalot M., and Lacôte E., Visible-Light Emulsion Photopolymerization of Acrylates and Methacrylates: Mechanistic Insights and Introduction of a Simplified Sulfur-Based Photoinitiating System, *Macromolecules*, **54**, 2124-2133, 2021.
5. Vaezipour M., Shabgard M.R., and Kazemi M., Investigating the Influence of Process Parameters in Digital light Processing Method on the Fatigue Behavior of Acrylate Dental Materials, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **36**, 683-694, 2024.
6. Hamidi A., Mahjub A., and Makki H., Exploring the Kinetics of Solution Polymerization of Butyl Acrylate for Tailoring a Microstructure at Elevated Temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 14064-14073, 2024.
7. Dai M., Xiao M., Xiao P., and Nie J., Solid State Photopolymerization of Acrylic Acid at Low Temperature, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 738-742, 2011.
8. Mahjub A. and Makki H., Monte Carlo Simulation of Solution Polymerization of Butyl Acrylate Over a Wide Range of Temperatures, *Comput. Mater. Sci.*, **205**, 111230, 2022.
9. Gandini A. and Lacerda T.M., Furan Polymers: State of the Art

- and Perspectives, *Macromol. Mater. Eng.*, **307**, 2100902, 2022.
10. Stouten J., Vanpoucke D.E.P., Van Assche G., and Bernaerts K.V., UV-Curable Biobased Polyacrylates Based on a Multifunctional Monomer Derived From Furfural, *Macromolecules*, **53**, 1388–1404, 2020.
 11. Gandini A. and Lacerda T.M., Monomers and Macromolecular Materials from Renewable Resources: State of the Art and Perspectives, *Molecules*, **27**, 159, 2021.
 12. Lange J., Davidenko N., and Sastre R., Kinetic Study of the Thermopolymerization of Furfuryl Methacrylate in Bulk by Mathematical Modeling. Part A: Simulation of Experimental Data and Sensitivity Analysis of Kinetic Parameters, *Macromol. Theory Simul.*, **18**, 511–527, 2009.
 13. Du C., Zhong L., Gao J., Zhong S., Liao H., Gao H., and Wu Q., Living (Co)Polymerization of Ethylene and Bio-based Furfuryl Acrylate Using Dibenzobarrelene Derived α -Diimine Palladium Catalysts, *Polym. Chem.*, **10**, 2029–2038, 2019.
 14. Fuentes Estevez G., Hernandez J.F., and López G.J., A New Statistical Point of View to Choose a Better Linear Model for Reactivity and Microstructure Analysis in HEMA/Furfuryl Acrylate Copolymerization Process, *Adv. Mater. Lett.*, **4**, 534–542, 2013.
 15. NQ J. and Akhmedov V., Synthesis and Properties of Furan-Containing , *Khim. Tekhnol.*, **241**, 120, 2024.
 16. Lange J., Lozano A., and García-Yoldi I., Reactivity Study of Elementary Steps in the Polymerization Mechanism of Acrylfuranic Compounds by Frontier Molecular Orbital Theory, *Macromol. Theory Simul.*, **20**, 850–866, 2011.
 17. Altun-Çiftçioglu G.A., Ersoy-Meriçboyu A., and Henderson C.L., Stochastic Modeling and Simulation of Photopolymerization Process, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 1710–1719, 2011.
 18. Mahjub A., Mohammadi H., Salami-Kalajahi M., and Angaji M.T., Simulation of Reversible Chain Transfer Catalyzed Polymerization (RTCP): Effect of Different Iodide-Based Catalysts, *J. Polym. Res.* **19**, 9740, 2012.
 19. Mahjub A., Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Monte Carlo Simulation of Photo-Initiated Bulk Polymerization of Furfuryl Methacrylate, *Iran. Polym. J.*, **20**, 205–211, 2011.
 20. Najafi M., Roughani Mamaghani H., Salami-Kalajahi M., and Haddadi-Asl V., Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Its Gel Effect by Monte Carlo Simulation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **22**, 11–19, 2009.
 21. Lange J., Lozano A.E., and García-Yoldi I., Kinetic Study of the Thermopolymerization of Furfuryl Methacrylate (FM) by Mathematical Modeling. 2–Moments of Molecular Size Distribution of the Primary Chains in the Networks, *Macromol. Theory Simul.*, **21**, 241–249, 2012.
 22. Lange J., Davidenko N., Rieumont J., and Sastre R., Mathematical Modeling of the Bulk Photopolymerization of Furfuryl Acrylate, *Macromol. Theory Simul.*, **13**, 641–654, 2004.
 23. Lange J., Rieumont J., Davidenko N., and Sastre R., Photoinitiated Bulk Polymerization of Furfuryl Methacrylate. Experimental and Kinetic Modelling Results Obtained at Different Temperatures, *Polymer*, **39**, 2537–2542, 1998.
 24. Matsumoto M. and Nishimura T., Mersenne Twister: A 623-Dimensionally Equidistributed Uniform Pseudo-Random Number Generator, *ACM Trans. Model. Comput. Simul. (TOMACS)*, **8**, 3–30, 1998.
 25. Mahjub A., Salami-Kalajahi M., Haddadi-Asl V., and Roghani-Mamaqani H., Monte-Carlo Simulation of Ester Exchange Reactions in PET/PEN Blends, *Macromol. Theory Simul.*, **22**, 207–216, 2013.
 26. Mahjub A., Monte Carlo Simulation of the Dispersion Polymerization of Styrene, *RSC Adv.*, **6**, 48973–48984, 2016.
 27. Gillespie D.T., A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Coupled Chemical Reactions, *J. Comput. Phys.*, **22**, 403–434, 1976.