

## Kinetic Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate with Polyvinyl Acetate Macroinitiator

Mohamad Reza Rostami Daronkola and Mohamad Ali Semsarzadeh\*

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 15 November 2010, accepted 29 August 2011

### ABSTRACT

In atom transfer radical polymerization (ATRP) of methyl acrylate (MA) with polyvinyl acetate macroinitiator in bulk at 90°C the plots of  $\ln [M]_0/[M]$  increased linearly with reaction time. The apparent propagation rate constant ( $k_p^{app}$ ) of the reaction was obtained from the linear curve and used to calculate the free macroradical concentration ( $[R^\circ]$ ) in polymerization medium. The  $[R^\circ]$  and also  $k_p^{app}$  values decreased with concentration of  $CuCl_2$  (deactivator). The slope and extrapolation values of the linear curve of  $(k_p^{app})^{-1}$  versus  $CuCl_2$  concentrations and kinetic equations were used to calculate  $k_a$  and  $k_d/k_t$  constants to be  $2.576 \times 10^{-4} M^{-1} \cdot s^{-1}$  and 222. The  $M_n$  values of block copolymers obtained by GPC were nearly in agreement with the theoretical values and increased linearly with conversion. Furthermore, PDI decreased with conversion due to the controlled/living behavior of the ATRP with PVAc macroinitiator. The  $k_p^{app}$  and  $[R^\circ]$  values increased with catalyst and macroinitiator concentrations and also decreased with monomer concentration. The polymerization medium undergone termination reactions were attributed to increases of the macroradical concentration. The ratio of  $k_t/K_{eq} = 4.313 \times 10^{20}$  was also calculated on the basis of Fischer equation. Furthermore, the  $M_n$  values of the block copolymers decreased with free macroradical concentration and the PDI values were also broadened due to termination reaction

### Key Words:

kinetic constants,  
atom transfer radical  
polymerization,  
block copolymers,  
molecular weight,  
macroinitiator

(\*To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [semsarzadeh@modares.ac.ir](mailto:semsarzadeh@modares.ac.ir)

# مطالعه سینتیکی پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و چهارم، شماره ۳،  
صفحه ۱۹۳-۱۸۱، ۱۳۹۰  
ISSN: 1016-3255

محمدرضا رستمی درونکلا، محمد علی سمسارزاده\*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۸۹/۸/۲۴، پذیرش: ۹۰/۶/۷

## چکیده

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات در محیط توده و دمای  $90^{\circ}\text{C}$  تغییرات تبدیل واکنش ( $\ln [M]_0/[M]$ ) به طور خطی با زمان افزایش یافت. مقدار ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری ( $k_p^{app}$ ) از شیب این تغییرات به دست آمد. این مقادیر برای محاسبه غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش استفاده شد. با افزایش غلظت کلرید مس II (غیرفعال کننده) مقادیر غلظت درشت رادیکال آزاد در محیط واکنش و ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری کاهش یافت. با استفاده از معادلات سینتیکی و منحنی تجربی معکوس ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری با غلظت کلرید مس II، مقادیر ثابت سرعت فعال شدن و نسبت ثابت سرعت غیرفعال شدن به آغاز به ترتیب  $2/576 \times 10^{-4}$  و  $222$  به دست آمد. وزن مولکولی متوسط عددی کوپلیمرهای قطعه‌ای حاصل با روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) با تبدیل واکنش به شکل خطی افزایش یافت که به طور تقریبی مشابه مقادیر نظری بود. افزون بر این، به دلیل رفتار کنترلی-زنده در فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم با درشت آغازگر پلی وینیل استات، با افزایش درصد تبدیل واکنش مقدار توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای کاهش یافت. با افزایش (دو برابر) غلظت درشت آغازگر، کاتالیزور کلرید مس I و کاهش (نصف) غلظت مونومر متیل آکریلات در محیط واکنش، ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری و غلظت درشت رادیکال آزاد در محیط واکنش افزایش یافت. با افزایش غلظت درشت رادیکال در محیط واکنش و در نتیجه وقوع واکنش‌های اختتام، نسبت ثابت سرعت اختتام به تعادلی ( $k_t/k_{eq}$ ) نیز برای مونومر متیل آکریلات مقدار  $4/313 \times 10^{20}$  به دست آمد. هم‌چنین، با افزایش غلظت درشت رادیکال آزاد و وقوع واکنش‌های اختتام، مقدار وزن مولکولی متوسط عددی کوپلیمرهای قطعه‌ای کاهش و توزیع وزن مولکولی آن پهن‌تر شدند.

## واژه‌های کلیدی

ثابت‌های سینتیکی،  
پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم،  
کوپلیمرهای قطعه‌ای،  
وزن مولکولی،  
درشت آغازگر

## مقدمه

امروزه سنتز انواع درشت مولکول‌ها با ریزساختار (توزیع واحدهای تکراری و نظم فضایی)، اندازه زنجیر، یکنواختی واحدهای تکراری، درصد ترکیب واحدها در زنجیر، عاملیت‌های موجود در واحدهای تکراری و انتهای زنجیر و توپولوژی کنترل شده و قابل پیش‌بینی برای اهداف کاربردی مختلف اهمیت زیادی دارد [۱]. بررسی سینتیکی و مدل‌سازی واکنش‌های پلیمر شدن کنترلی و شکل‌دهی پلیمرهای سنتز شده امکان طراحی شرایط مناسب را برای رسیدن به خواص از پیش معین شده و بهینه‌سازی فرایند ممکن می‌سازد. کارهای متنوعی با موضوع مهندسی درشت مولکول‌ها برای سنتز انواع پلیمرهای قطعه‌ای، شانه‌ای و ستاره‌ای انجام شده است [۴-۱]. هریک از این پلیمرها کاربردهای مختلفی در پوشش‌ها، چسب‌ها، مواد فعال سطحی، پراکنده‌سازها، روان‌سازها، ژل‌ها، افزودنی‌ها، الاستومرهای گرم‌انرم، الکترونیک و مواد قابل کاربرد در پزشکی دارند [۱]. برای مثال از کوپلیمرهای قطعه‌ای به عنوان مواد پوشش‌دهنده، امولسیون‌کننده، مواد فعال سطحی، امتزاج‌دهنده و چسب استفاده می‌شود [۵].

بررسی‌های متنوعی برای مطالعه سینتیکی و محاسبه ثابت‌ها در فرایند کنترلی - زنده پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم انجام شد [۶-۹]. معادلات سینتیکی به دست آمده در این فرایند بر مبنای واکنش‌های موجود به دست آمدند. با استفاده از این معادلات و داده‌های تجربی می‌توان ثابت‌های سینتیکی مورد نیاز را به دست آورد. برای تخمین ثابت‌های سرعت فعال شدن ( $k_p$ )، غیرفعال شدن ( $k_t$ ) و آغاز ( $k_p$ ) در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم از روش عمومی Matyjaszewski و همکاران [۶] استفاده می‌شود. چرخه کاتالیزوری در این فرایند شامل واکنش تعادلی میان کمپلکس فلز واسطه در دو تراز اکسایش مختلف است. نتیجه این تعادل کنترل رادیکال‌های آزاد و در نتیجه واکنش‌های انتشار کنترل شده برای زنجیر در حال رشد است. اجزای مختلف در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم شامل آغازگر یا درشت آغازگر، کاتالیزور در تراز اکسایش پایین و بالا که البته در تراز اکسایش بالا به عنوان غیرفعال کننده عمل می‌کند، لیگاند کمپلکس شونده با کاتالیزور و مونومرهای وینیلی هستند [۱۰، ۶]. در بخش نظری مراحل واکنش و نحوه تعیین ثابت‌های سینتیکی در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به تفصیل بیان می‌شود.

در پژوهش‌های مختلف دیده شده است که ارتباط نزدیکی میان نوع حلال، کاتالیزور و ساختار آغازگر با مقادیر ثابت سرعت فعال شدن وجود دارد [۱۱، ۶، ۹]. نتایج نشان می‌دهد، با تغییر ساختار آغازگر و با توجه به مقدار قابلیت پایدارکردن مرکز فعال حین فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، ثابت سرعت فعال شدن مقادیر متفاوتی دارد.

پژوهش دیگری توسط Matyjaszewski و همکاران در خصوص اثر کلرید مس II (غیرفعال کننده) روی ثابت سرعت فعال شدن ( $k_p$ ) واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد، اضافه کردن این جزء به سامانه پلیمر شدن موجب کاهش ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری می‌شود و ثابت سرعت تعادلی  $(K_{eq} = k_a/k_d)$  به این جزء وابسته است [۱۲].

ثابت‌های سینتیکی به دست آمده با معادلات سینتیکی نظری و داده‌های تجربی برای مدل‌سازی و شبیه‌سازی سینتیکی فرایندهای پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم قابل استفاده‌اند و تغییرات ثابت‌های سینتیکی روی مقادیر نظری تبدیل و وزن مولکولی اثر دارد [۱۳]. به تازگی بررسی‌های دیگری روی استفاده از اثر رادیکال پایا و استفاده از معادلات سینتیکی برای شبیه‌سازی روند رشد و توزیع اندازه زنجیرها و مقایسه آنها با داده‌های تجربی انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد، هرچه میان روابط موجود و فیزیک واکنش پلیمر شدن ارتباط نزدیک‌تری موجود باشد، میان داده‌های نظری و تجربی تطابق بیشتری وجود دارد [۱۵، ۱۴].

کارهای سینتیکی متنوعی برای بررسی اثر نوع و غلظت اجزای واکنش شامل کاتالیزور، آغازگر و مونومر روی داده‌های سینتیکی و محاسبه ثابت‌های سینتیکی، تغییرات وزن مولکولی و توزیع آن انجام شده است. اما، بررسی سینتیکی فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات و محاسبه ثابت‌های سرعت آغاز، فعال شدن، غیرفعال شدن و اختتام تاکنون گزارش نشده است. هدف از این پژوهش، استفاده از معادلات سینتیکی پایه و داده‌های تجربی برای محاسبه ثابت‌های سینتیکی در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات است. افزون بر این، بررسی اثر غلظت مونومر متیل آکریلات، کاتالیزور کلرید مس I، غیرفعال کننده کلرید مس II و درشت آغازگر پلی وینیل استات روی ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری و غلظت درشت رادیکال آزاد بررسی شده است. بررسی تغییرات وزن مولکولی و توزیع اندازه انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) انجام شده که تا کنون کاری مشابه این پژوهش دیده نشده است.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از مونومر متیل آکریلات با خلوص بیش از ۹۹ درصد

رادیکالی انتقال اتم در لوله‌های آزمایش انجام شد. در ابتدا کاتالیزور کلرید مس I (در صورت لزوم از کلرید مس II نیز استفاده شد) و هم‌زن مغناطیسی کوچک به لوله آزمایش اضافه شد و پس از بستن درپوش آن، سه مرتبه در چرخه آرگون - خلاء - آرگون قرار گرفت. مونومر متیل آکریلات، درشت آغازگر پلی وینیل استات، لیگاند  $N''N',N',N',N,N$  - پنتامیل دی‌اتیلن تری‌آمین پس از اکسیژن زدایی به وسیله جریان گاز نیتروژن با نسبت‌های از پیش معین شده به لوله آزمایش اضافه شد. برای اکسیژن زدایی بیشتر، مخلوط واکنش سه مرتبه در چرخه ابتدا سرمایش (انجماد) درون نیتروژن مایع، سپس برقراری خلاء با پمپ خلاء و در نهایت مایع شدن مجدد نمونه درون لوله آزمایش قرار گرفت. لوله‌های آزمایش پس از اکسیژن زدایی در جای مخصوصی درون حمام روغن با دمای واکنش قرار گرفتند. در زمان‌های مختلف، مخلوط واکنش از لوله آزمایش خارج و تا دمای محیط خنک شدند. نمونه‌های به دست آمده در حلال تتراهیدروفوران حل و پس از عبور دادن از ستون آلومینای خشتی برای جداسازی کاتالیزور، در دمای  $55^{\circ}\text{C}$  درون گرم‌خانه خلاء تا وزن ثابت نمونه‌ها خشک شدند تا حلال و مونومرهای واکنش نکرده خارج شوند. درصد تبدیل نمونه‌ها با استفاده از روش وزن‌سنجی و از نسبت وزن پلیمر خالص به وزن مونومر اولیه محاسبه شد [۱۸، ۱۹]. با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی مقادیر وزن مولکولی و توزیع کولپلمرهای قطعه‌ای ساخته شده به دست آمد.

## نتایج و بحث

### محاسبه ثابت‌های سینتیکی

در طرح ۱ سه مرحله موجود برای واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات کلردار ( $\text{PVAc}-\text{CCl}_3$ ) آمده است. با فرض صرف نظر کردن از واکنش‌های اختتام، تغییرات غلظت درشت آغازگر برحسب زمان در واکنش تعادلی و در مرحله انتشار به شکل معادله (۱) بیان می‌شود [۶]:

$$\frac{d[\text{PVAc}-\text{CCl}_3]}{dt} = -k_a[\text{CuCl}][\text{PVAc}-\text{CCl}_3] + k_d[\text{CuCl}_2][\text{R}^{\cdot}] \quad (1)$$

در شرایط پایا از غلظت درشت رادیکال‌های آزاد فعال و صرف نظر از واکنش‌های جانبی و اختتام، معادله (۱) به شکل معادله (۲) نوشته می‌شود [۶]:

استفاده شد. برای خالص‌سازی این مونومر از بازدارنده، مونومر مورد نظر از ستون آلومینای بازی عبور داده شده [۱۶] و برای حذف رطوبت ایجاد شده از کلسیم هیدرید استفاده شد. تلومر پلی وینیل استات کلردار ( $\text{PVAc}-\text{CCl}_3$ ) به عنوان درشت آغازگر [۱۷] از واکنش تلومر شدن مونومر وینیل استات در حلال یا تلوزن کلروفرم در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  ساخته شد. با تغییر غلظت تلوزن کلروفرم دو نوع درشت آغازگر برای این پژوهش با وزن‌های مولکولی  $2605$  و  $2432 \text{ g/mol}$  (به دست آمده با روش  $^1\text{H NMR}$ ) و توزیع وزن مولکولی  $1/97$  و  $1/77$  (به دست آمده با روش GPC) استفاده شد [۱۷]. کاتالیزور کلرید مس I و II با خلوص بیش از  $97$  و  $98$  درصد، حلال تتراهیدروفوران با خلوص بیش از  $99/8$  درصد و لیگاند  $N''N',N',N',N,N$  - پنتامیل دی‌اتیلن تری‌آمین با خلوص بیش از  $98$  درصد به همان شکل خریداری شده استفاده شدند. تمام مواد محصول شرکت Merck بودند.

## دستگاه‌ها و روش‌ها

### رنگ‌نگاری ژل تراوایی

برای بررسی مقادیر وزن مولکولی و توزیع کولپلمرهای قطعه‌ای سنتز شده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی استفاده شد. در این روش از دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوای مدل Agilent 1100، شناساگر ضریب شکست (RID A, Signal)، ستون‌هایی به شکل ژل (PL gel) از جنس پلی‌استیرن با کارایی در محدوده وزن مولکولی  $100000-1000$  g/mol و اندازه ذرات  $10 \mu\text{m}$  و حفره‌هایی با اندازه‌های  $500$ ،  $1000$  و  $10000 \text{ \AA}$ ، صافی با اندازه  $0/45 \mu\text{m}$  و حلال تتراهیدروفوران در دمای محیط استفاده شد. استانداردها انواع پلی‌استیرن با وزن مولکولی و حجم بازداری مشخص بودند. پس از عبور نمونه مجهول و بررسی محدوده زمان بازداری طیف به دست آمده، از روی منحنی کالیبره کردن با نقاطی در محدوده حجم بازداری نمونه مجهول، مقادیر وزن مولکولی و توزیع آن به دست آمد.

### واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات

واکنش پلیمر شدن متیل آکریلات با کاتالیزور کلرید مس I و لیگاند  $N''N',N',N',N,N$  - پنتامیل دی‌اتیلن تری‌آمین با درشت آغازگر پلی وینیل استات در محیط توده و در دمای  $90^{\circ}\text{C}$  انجام شد. در واکنش‌های انجام شده نسبت غلظت‌های مولی مونومر متیل آکریلات، درشت آغازگر، لیگاند و کاتالیزور  $100/1/2/1$  بود. در حالت استفاده از کلرید مس II، نسبت غلظت کلرید مس II به I در محدوده  $0/221$  - تغییر کرد. در این مطالعه، واکنش پلیمر شدن

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = k_p \times \frac{k_a [CuCl]_0 \times [PVAc - CCl_3]_0}{k_d [CuCl_2]_0} t \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-P}\right) = \frac{3}{2} k_p ([PVAc - CCl_3]_0 [CuCl]_0)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{k_a}{3k_d \times 2k_t}\right)^{\frac{1}{3}} t^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

همان طور که در معادله ماتایافسکی مشخص است، از شیب تغییرات خطی  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش، مقدار ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری به دست می آید که به شکل نظری در معادله (5) بیان می شود. در ادامه، با توجه به معادله (6) و مقادیر ثابت های سرعت انتشار و پلیمر شدن ظاهری، مقدار غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش ( $[R^\circ]$ ) به دست می آید:

$$k_p^{app} = k_p \times \frac{k_a [CuCl]_0 \times [PVAc - CCl_3]_0}{k_d [CuCl_2]_0} \quad (5)$$

$$k_p^{app} = k_p \times R^\circ \quad (6)$$

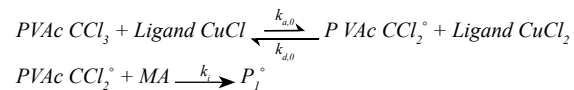
در معادله های گفته شده  $P$ ،  $k_p$  و  $k_t$  به ترتیب مقادیر تبدیل واکنش، ثابت سرعت اختتام و ثابت سرعت انتشار هستند. در معادله (3) در حالت مشخص بودن مقدار غلظت کاتالیزور فلز واسطه در تراز اکسایش بالاتر در محیط واکنش، مقدار ثابت تعادل به دست می آید [15]. از آن جا که مقدار ثابت سرعت فعال شدن طبق روش گفته شده مشخص است، مقادیر ثابت های سرعت غیرفعال شدن و آغاز نیز به دست می آیند.

### بررسی اثر غلظت کلرید مس II (غیرفعال کننده)

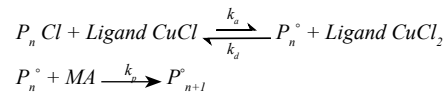
فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و در دمای  $90^\circ C$  با درشت آغازگر پلی وینیل استات و کاتالیزور و لیگانده کلرید مس I و  $N, N', N'', N''', N''''$  پنتامیل دی اتیلن تری آمین انجام شد. در جدول 1 شرایط واکنش های انجام یافته آمده است. در این بررسی، برای محاسبه ثابت سرعت فعال شدن تعداد 4 واکنش انجام شد و نسبت غلظت کاتالیزور کلرید مس II اضافه شده به کلرید مس I ( $[CuCl_2]_0/[CuCl]_0$ ) در محدوده  $0.221-0$  بود.

در شکل 1 تغییرات درصد تبدیل با زمان واکنش برای واکنش های 1 تا 4 آمده است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش غلظت کلرید مس II، با توجه به واکنش تعادلی موجود در طرح 1، واکنش در جهت معکوس و کم شدن غلظت رادیکال های آزاد فعال تولید شده به عنوان مراکز فعال در محیط واکنش پیش می رود. این مطلب موجب کاهش روند تغییرات درصد تبدیل با زمان واکنش می شود [20، 21].

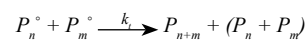
آغاز



انتشار



اختتام



طرح 1- ساز و کار پیشنهادی در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم با درشت آغازگر پلی وینیل استات [8].

$$\frac{1}{k_p^{app}} = -\frac{dt}{d \ln[PVAc - CCl_3]} = \frac{1}{k_a [CuCl]_0} + \frac{k_d [CuCl_2]_0}{k_a k_t [MA]_0 [CuCl]_0} \quad (2)$$

در این معادله ها  $k_a$ ،  $[CuCl]_0$ ،  $k_d$ ،  $[CuCl_2]_0$ ،  $[R^\circ]$ ،  $k_p^{app}$ ،  $k_t$ ،  $[MA]_0$  به ترتیب ثابت سرعت فعال شدن، غلظت کاتالیزور، ثابت سرعت غیرفعال شدن، غلظت کاتالیزور فلز واسطه در تراز اکسایش بالاتر (کلرید مس II یا غیرفعال کننده)، غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش، ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری، ثابت سرعت آغاز و غلظت اولیه مونومر متیل آکریلات است. از معادله به دست آمده می توان برای محاسبه ثابت های سینتیکی استفاده کرد. در شرایطی که سرعت پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر از درجه اول است و تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش به شکل خطی افزایش می یابد، مقدار ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری ( $k_p^{app}$ ) معادل شیب خطوط است. با رسم منحنی تغییرات معکوس ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری بر حسب غلظت کاتالیزور فلز واسطه در تراز اکسایش بالاتر، مقادیر شیب و عرض از مبدأ خط عبور داده شده به ترتیب معادل ثابت های سرعت فعال شدن و نسبت ثابت های سرعت غیرفعال شدن به آغاز است، معادله 2، [6]. برای محاسبه ثابت های سرعت غیرفعال شدن ( $k_d$ ) و آغاز ( $k_t$ ) لازم است، مقدار ثابت سرعت تعادلی ( $K_{eq} = k_a/k_d$ ) معلوم باشد. در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم کنترلی - زنده در حالت صرف نظر از واکنش های جانبی اختتام، معادله سینتیکی عمومی و تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  بر حسب زمان واکنش به شکل معادله (3) بیان می شود [20]. افزون بر این، معادله مزبور در حالتی که در واکنش پلیمر شدن وقوع واکنش های اختتام مهم باشد، به شکل معادله (4) نوشته می شود. این دو معادله به ترتیب معادلات ماتایافسکی و فیشر هستند [16].

جدول ۱- اثر غلظت کلرید مس II بر ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری و غلظت درشت رادیکال آزاد در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و دمای ۹۰°C (غلظت اجزای واکنش:  $[MA]_0/[PVAc-CCl_3]_0/[Ligand]_0/[CuCl]_0/[CuCl_2]_0 = 100/1/4/2/0/221$ ) و وزن مولکولی و توزیع آن برای درشت آغازگر ۲۶۰۵ g/mol و ۱/۹۷ است).

شماره واکنش	غلظت مونومر (mol/L)	$[CuCl_2]_0/[CuCl]_0$	زمان واکنش (min)	تبدیل (%)	ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری $k_p^{app} \times 10^{-5} (s^{-1})$	غلظت درشت رادیکال آزاد $[R^\bullet] \times 10^{-11} (M)$
۱	۷/۸۶۷	۰	۳۳۰	۵۵/۸	۴/۰۵۸	۸/۴۲
۲	۷/۸۶۳	۰/۰۷۳۶	۴۵۰	۵۴/۷	۳/۰۴۳	۶/۳۱۴
۳	۷/۸۵۹	۰/۱۴۷	۴۶۰	۵۰	۲/۴۵۵	۵/۰۹
۴	۷/۸۵۵	۰/۲۲۱	۴۶۰	۴۳/۷	۲/۰۴۷	۴/۲۴۶

۱- با توجه به معادله (۶)،  $k_p^{app} = k_p \times [R^\bullet]$ ، و مقدار مشخص ثابت سرعت انتشار  $48200 \text{ L/mol.s}$  [۲۵].

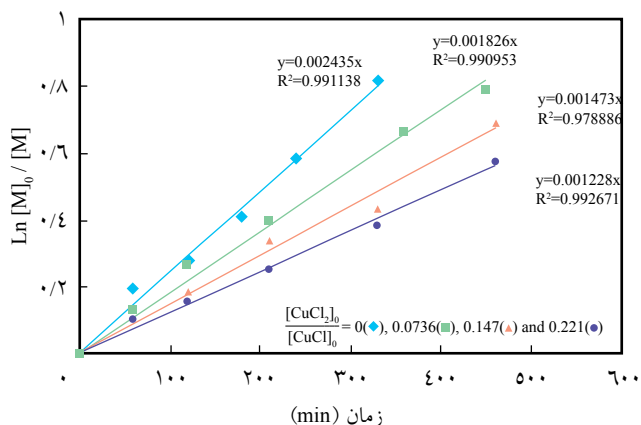
رادیکال‌های آزاد با توجه به واکنش تعادلی آمده در طرح ۱ باشد [۲۰،۲۱].

مقادیر غلظت رادیکال آزاد فعال برای چهار واکنش گفته شده از مقادیر داده‌های سرعت پلیمر شدن ظاهری و ثابت سرعت انتشار برای مونومر متیل آکریلات در دمای ۹۰°C موجود در مرجع [۲۳] ( $k_p = 48200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) و با توجه به معادله (۶) به دست می‌آید. همان طور که در جدول ۱ دیده می‌شود، با افزایش غلظت کلرید مس II مقدار غلظت رادیکال آزاد فعال کاهش می‌یابد. با توجه به طرح ۱ با افزایش غلظت کلرید مس II واکنش تعادلی در جهت معکوس و کاهش غلظت درشت رادیکال آزاد پیش می‌رود.

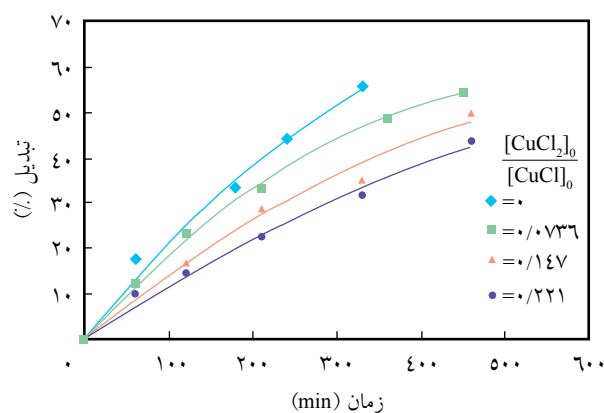
از داده‌های ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری واکنش‌های ۱ تا ۴ برای محاسبه مقدار ثابت سرعت فعال شدن استفاده می‌شود. با توجه به

با استفاده از معادله (۳) داده‌های تجربی تبدیل موجود در شکل ۱ به تغییرات خطی تبدیل در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در شکل ۲ تبدیل می‌شوند. در شکل ۲ تغییرات خطی  $\ln[M]_0/[M]$  برحسب زمان برای واکنش‌های ۱ تا ۴ آمده است. خطی بودن این تغییرات نشان دهنده ماهیت کترلی - زنده در این فرایند و درجه اول بودن تغییرات سرعت پلیمر شدن نسبت به غلظت مونومر متیل آکریلات است. بنابراین، غلظت رادیکال آزاد فعال در طول واکنش ثابت است و از واکنش‌های اختتام صرف نظر می‌شود [۲۰،۲۲].

در جدول ۲ مقادیر ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری برای واکنش‌های ۱ تا ۴ آمده است. با افزایش غلظت کلرید مس II مقادیر این ثابت‌ها کاهش می‌یابد. این نتیجه می‌تواند به علت کاهش غلظت



شکل ۲- تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات (شرایط مانند جدول ۱ است).



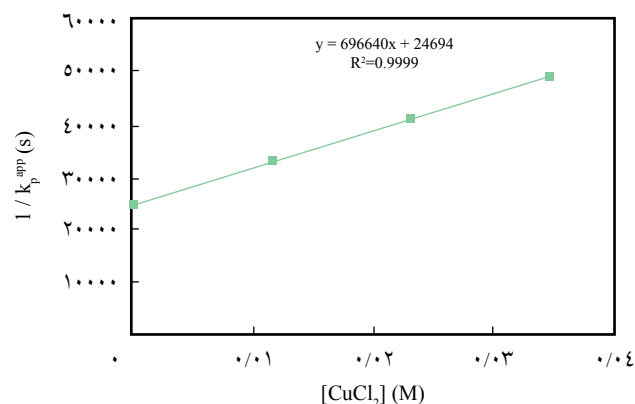
شکل ۱- تغییرات درصد تبدیل با زمان واکنش در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات (شرایط مانند جدول ۱ است).

آغازگرهای رایج با ویژگی ساختاری متیل آکریلات (متیل ۲- برمو پروپیونات)، متیل متاکریلات (اتیل ۲- برموایزوبوتیرات) و استیرین (۱- فنیل اتیل برمید) به ترتیب مقادیر ۰/۱۱، ۱/۷ و ۰/۱۲ به دست آمدند [۷]. این نتایج نشان می دهد، علاوه بر ویژگی ساختاری، اندازه آغازگر اثر قابل توجهی روی مقدار ثابت سرعت فعال شدن دارد.

در واکنش های ۲ تا ۴ از آن جا که مقدار غلظت کلرید مس II مشخص است، می توان مقدار ثابت سرعت تعادلی ( $K_{eq} = k_p/k_d$ ) را با توجه به معادله (۵) به دست آورد. با توجه به مقدار معلوم ثابت سرعت فعال شدن، مقدار ثابت سرعت غیرفعال شدن و آغاز نیز به دست می آیند. در جدول ۲ مقادیر ثابت های سینتیکی آمده است.

### بررسی وزن مولکولی و توزیع آن در کوپلیمرهای قطعه ای

تغییرات وزن مولکولی و توزیع آن برای کوپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات قطعه متیل آکریلات حاصل از واکنش های ۱ تا ۴ و برای واکنش ۳ به شکل سینتیکی بررسی شد. در جدول ۳ شرایط واکنش های ۱ تا ۴ و داده های مربوط به وزن مولکولی و توزیع آن با روش های نظری (محاسبه شده با معادله موجود در جدول ۳) و تجربی (رنگ نگاری ژل تراوایی) آمده است. همان طور که در داده های متوسط عددی وزن مولکولی نظری دیده می شود، با افزایش تبدیل از واکنش ۴ به واکنش ۱ مقدار متوسط عددی وزن مولکولی نظری افزایش می یابد. دلیل این امر ارتباط مستقیم میان درصد تبدیل و وزن مولکولی در این واکنش هاست. در بررسی مقادیر متوسط عددی وزن مولکولی تجربی به دست آمده با روش رنگ نگاری ژل تراوایی دیده شد که در تمام نمونه های حاصل از واکنش های ۱ تا ۴، مقدار وزن مولکولی درشت آغازگر افزایش می یابد که دلیل بر انجام شدن واکنش ها و رشد زنجیر از انتهای درشت آغازگر و در نتیجه ساخته شدن کوپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات با پلی متیل آکریلات



شکل ۳- تغییرات معکوس ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری با غلظت کلرید مس II در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات در محیط توده و در دمای ۹۰°C.

معادله (۲) آمده در بخش های پیشین، معکوس تغییرات ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری بر حسب تغییرات غلظت کلرید مس II در شکل ۳ رسم شده است. در این شکل با افزایش غلظت کلرید مس II، معکوس ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری افزایش می یابد [۲۰، ۲۱]. همان طور که ملاحظه می شود، تغییرات خطی و انحراف نقاط از خط راست قابل صرف نظر کردن است. با توجه به معادله (۲) و مقدار شیب و عرض از مبدأ خط راست در شکل ۳، ثابت های سینتیکی به دست می آیند. از آن جا که در معادله (۲) مقدار عرض از مبدأ معادل  $1/k_a[CuCl]_0$  است، بنابراین با مقدار معلوم غلظت کاتالیزور در محیط واکنش (۰/۱۵۷۲ mol/L)، مقدار ثابت سرعت فعال شدن ( $k_a = 0/0002576 M^{-1}s^{-1}$ ) به دست می آید. از شیب خط راست به دست آمده مقدار نسبت  $k_d/k_i$  نیز به دست می آید. از آن جا که غلظت مونومر در واکنش ها متفاوت است، این نسبت به مقدار جزئی تغییر می کند و عملاً مقدار آن ثابت و حدود ۲۲۲ است. در مقایسه مقدار ثابت سرعت فعال شدن با سامانه کاتالیزوری CuBr/PMDETA و

جدول ۲- ثابت های سینتیکی محاسبه شده در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و دمای ۹۰°C (شرایط مانند جدول ۱ است).

شماره واکنش	$[CuCl_2]_0/[CuCl]_0$	ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری $k_p^{app} \times 10^6 (s^{-1})$	ثابت سرعت تعادلی $K_{eq} \times 10^{10}$	$k_d/k_i$	ثابت سرعت غیرفعال شدن $k_d \times 10^6 (M^{-1}.s^{-1})$	ثابت سرعت آغاز $k_i \times 10^3 (M^{-1}.s^{-1})$
۱	۰	۴/۰۵۸		۲۲۱/۹۲۷		
۲	۰/۰۷۳۶	۳/۰۴۳	۵/۹۱۲	۲۲۱/۸۱۴	۴/۳۵۷	۱/۹۶۴
۳	۰/۱۴۷	۲/۴۵۵	۹/۵۲۶	۲۲۱/۶۷۳	۲/۷۰۴	۱/۲۲۰
۴	۰/۲۲۱	۲/۰۴۷	۱۱/۹۴۱	۲۲۱/۵۳۲	۲/۱۵۷	۰/۹۷۴

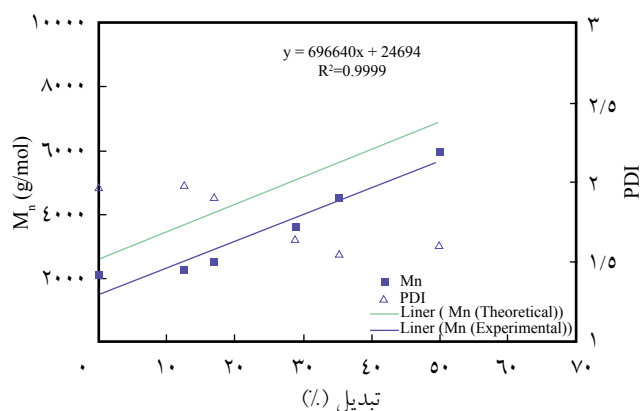
جدول ۳- بررسی وزن مولکولی و توزیع آن در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و دمای  $90^{\circ}\text{C}$  (شرایط مانند جدول ۱ است).

شماره واکنش	زمان واکنش (min)	تبدیل (%)	$[\text{CuCl}_2]_0 / [\text{CuCl}]_0$	وزن مولکولی متوسط عددی (g/mol)	
				نظری <sup>۱</sup>	تجربی <sup>۲</sup>
۱	۳۳۰	۵۵/۷۹	۰	۷۴۰۸	۵۹۵۰
۲	۴۵۰	۵۴/۷	۰/۰۷۳۶	۷۳۱۵	۶۴۳۰
۳	۴۶۰	۴۹/۹۸	۰/۱۴۷	۶۹۰۸	۵۹۷۰
۴	۴۶۰	۴۳/۷۳	۰/۲۲۱	۵۸۶۵	-

(۱) با توجه به معادله  $M_n = M_{n, \text{macroinitiator}} + \% \text{Conv.} \times M_0$  و  $M_0 = 86/09 \text{ g/mol}$  محاسبه شد و (۲) با استفاده از روش PS - GPC به دست آمده است.

موجود در کالیبره کردن ستون رنگ‌نگار ژل تراوایی و کوپلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده است [۱۷، ۱۹]. تغییرات توزیع وزن مولکولی نیز با درصد تبدیل و پیش‌رفت واکنش به شکل کاهشی است. این امر به دلیل وقوع واکنش تبدیلی در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم است [۱۰]. در ابتدای واکنش روند کاهشی برای توزیع وزن مولکولی جزئی است و این مطلب می‌تواند به علت واکنش آغاز سریع و در نتیجه وقوع واکنش‌های اختتام در این مرحله باشد [۲۴]. در انتهای واکنش و در تبدیل ۵۰ درصد و بیشتر دیده می‌شود که مقدار توزیع وزن مولکولی نسبت به نقطه قبل افزایش می‌یابد که این امر می‌تواند به دلیل واکنش‌های جانبی مانند اختتام باشد [۲۵].

در شکل ۵ نمودار رنگ‌نگاری ژل تراوایی برای کوپلیمرهای قطعه‌ای و درشت آغازگر پلی وینیل استات برای واکنش ۳ بر حسب تغییرات تبدیل واکنش آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با پیش‌رفت واکنش و افزایش مقدار متوسط عددی وزن مولکولی، پیک منحنی باریک‌تر می‌شود. پیک‌های کوچک موجود در نمونه



شکل ۴- تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی نظری و تجربی و توزیع آن با تبدیل واکنش ۳ (مقادیر نظری و تجربی  $M_n$  مانند جدول ۳ به دست آمده است).

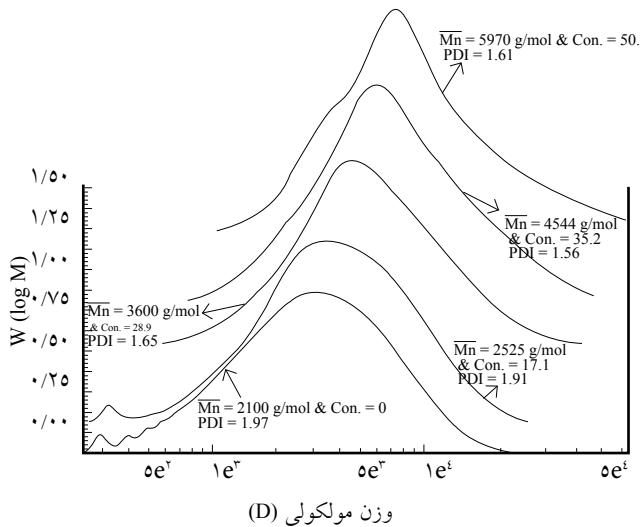
است. در ساخت این کوپلیمرهای قطعه‌ای با توجه به ماهیت تبدیلی فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم [۱۰]، توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای در مقایسه با درشت آغازگر مقداری کاهش یافت (از ۱/۹۷ به حدود ۱/۶۱). این کاهش جزئی به دلیل بیشتر بودن غلظت کاتالیزور در محیط واکنش و وقوع واکنش‌های اختتام است. این موضوع برای واکنش مشابه و با غلظت کاتالیزور کمتر (نصف) از مقدار ۱/۷۷ در درشت آغازگر به مقدار نزدیک به یک (۱/۲۶) در کوپلیمر قطعه‌ای افت پیدا کرد [۱۷].

با مقایسه داده‌های متوسط عددی وزن مولکولی نظری و تجربی در دو واکنش ۱ و ۲ با درصد تبدیل مشابه دیده می‌شود که از لحاظ نظری توافق خوبی میان داده‌ها وجود دارد. اما، در مقایسه داده‌های تجربی روند معکوس دیده می‌شود و مقدار مزبور در واکنش ۱ کمتر است.

دلیل این امر همان‌طور که گفته شد، کاهش غلظت رادیکال آزاد فعال با افزودن کلرید مس II در واکنش ۲ است [۲۰] (مقادیر غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در جدول ۱ آمده است). این امر موجب افزایش مقدار وزن مولکولی واکنش ۲ در درصد تبدیل مشابه از این دو واکنش می‌شود. این رفتار در مقایسه واکنش‌های ۱ و ۳ نیز دیده می‌شود، چرا که با افزایش غلظت کلرید مس II و کاهش غلظت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش بر خلاف کم بودن درصد تبدیل در واکنش ۳ مقدار متوسط عددی وزن مولکولی مشابه برای این دو واکنش دیده می‌شود.

در شکل ۴ تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی و توزیع آن به طور سینتیکی با درصد تبدیل واکنش برای واکنش ۳ آمده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، تغییرات خطی و افزایشی برای داده‌های نظری و تجربی متوسط عددی وزن مولکولی وجود دارد و شیب تغییرات نیز تقریباً مشابه و افزایشی است. دلیل تفاوت موجود از لحاظ مقدار، تفاوت در حجم هیدرودینامیکی میان پلی‌استیرین





شکل ۵- بررسی سینتیکی رنگ‌نگارهای ژل تراوایی برای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات قطعه متیل آکریلات حاصل از واکنش ۳ در تبدیل‌های مختلف پیش‌رفت واکنش (شرایط مانند جدول ۱ است).

در واکنش تبادل میان درشت آغازگر و کاتالیزور و در نتیجه افزایش غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش و افزایش مصرف متیل آکریلات است [۲۶].

با نصف شدن غلظت متیل آکریلات از واکنش ۵ به ۶ دیده می‌شود که تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش افزایش می‌یابد. چرا که با کاهش غلظت مونومر، غلظت درشت رادیکال آزاد در محیط واکنش افزایش می‌یابد [۲۷]. با افزایش غلظت درشت آغازگر از واکنش ۱ به ۶ و به مقدار دو برابر، تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش افزایش می‌یابد. این مطلب به دلیل افزایش مراکز فعال در حال رشد در محیط واکنش است [۲۶، ۲۸].

جدول ۴- غلظت درشت رادیکال آزاد محاسبه شده در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و در دمای  $90^\circ\text{C}$  با درشت آغازگر پلی وینیل استات (مقدار وزن مولکولی درشت آغازگر واکنش ۵ مقدار  $2432 \text{ g/mol}$  و توزیع وزن مولکولی آن  $1/77$  و برای دو واکنش ۱ و ۶ مقادیر  $2605 \text{ g/mol}$  و  $1/97$  است).

شماره واکنش	زمان واکنش (min)	مونومر <sup>۱</sup>	درشت آغازگر <sup>۲</sup>	کاتالیزور <sup>۳</sup>	لیگاند <sup>۴</sup>	تبدیل (%)	ثابت سرعت پلیمر شدن ظاهری $k_p^{\text{app}} \times 10^{-5} (\text{s}^{-1})$	غلظت درشت رادیکال آزاد <sup>۱</sup> $[R^\circ] \times 10^{-9} (\text{M})$
۵	۶۰۰	۱۰۰	۱	۱	۲	۴۳	۱/۶۸	۰/۳۵
۱	۳۳۰	۱۰۰	۱	۲	۴	۵۵/۷۹	۴/۰۵	۰/۸۴
۶	۲۴۰	۱۰۰	۲	۲	۴	۵۴/۰۶	۵/۹۷	۱/۲۴

(۱) مونومر متیل آکریلات  $([MA]_0)$ ، (۲) درشت آغازگر پلی وینیل استات کلردار  $([PVAc-CCl_3]_0)$ ، (۳) کاتالیزور کلرید مس  $([CuCl_2])$ ، (۴) لیگاند  $([PMDETA]_0)$ ، ثابت سرعت انتشار مقدار  $8200 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  و معادله استفاده شده ۶،  $k_p^{\text{app}} = k_p \times [R^\circ]$  است [۲۵].

درشت آغازگر با پیش‌رفت واکنش ناپدید می‌شوند. این مشاهده به علت رشد زنجیرهای درشت آغازگر و وقوع واکنش‌های تبادل در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم است [۵، ۱۰]. در نمونه نهایی از کوپلیمر قطعه‌ای، علاوه بر پیک اصلی یک پیک کوچک دیگر در وزن مولکولی‌های حدود  $3000-4000 \text{ g/mol}$  دیده می‌شود. همان طور که در بررسی جدول ۴ گفته شد، این پیک می‌تواند به دلیل وقوع واکنش‌های جانبی اختتام زنجیرهای در حال رشد به دلیل بیشتر بودن غلظت کاتالیزور باشد.

### بررسی اثر غلظت مونومر متیل آکریلات، درشت آغازگر و کاتالیزور

در این بررسی فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم مونومر متیل آکریلات در محیط توده و در دمای  $90^\circ\text{C}$  انجام شد که شرایط واکنش‌ها در جدول ۴ آمده است. این واکنش‌ها برای بررسی اثر غلظت مونومر متیل آکریلات (واکنش‌های ۵ [۱۷] و ۶)، درشت آغازگر پلی وینیل استات (واکنش‌های ۱ و ۶) و کاتالیزور کلرید مس I (واکنش‌های ۱ و ۵ [۱۷]) انجام شدند.

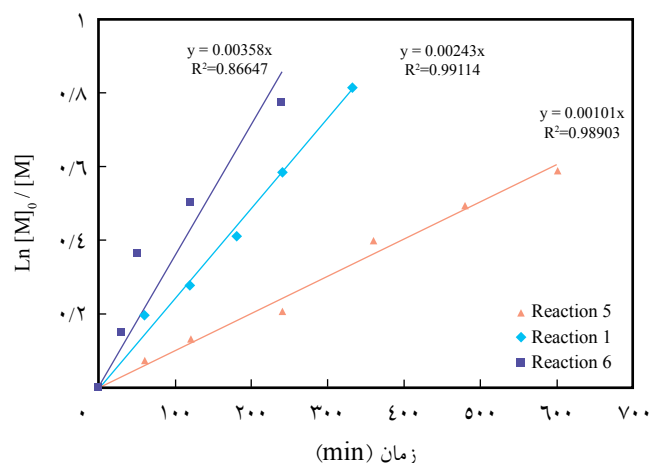
در شکل ۶، تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  برحسب زمان واکنش آمده است. تغییرات خطی (به جز واکنش ۶) برای واکنش‌ها، به دلیل پلیمر شدن از درجه اول نسبت به غلظت مونومر متیل آکریلات است [۲۶]. این مسئله به دلیل ثابت ماندن غلظت درشت رادیکال آزاد در طول واکنش است. بنابراین، از واکنش‌های اختتام صرف نظر می‌شود. همان طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت کاتالیزور از واکنش ۵ به واکنش ۱ به مقدار دو برابر، تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش افزایش قابل توجهی دارد. دلیل این امر افزایش مشارکت کاتالیزور

نقاط تجربی در این واکنش دارای دو شیب مختلف اند (شکل ۷). در ابتدا با شیب بیشتری (حدود ۳ برابر) واکنش انجام می شود و پس از آن شیب خط به علت واکنش های جانبی اختتام کاهش می یابد. در مجموع از داده های تجربی یک منحنی درجه دوم عبور می کند که دلالت بر انحراف از حالت خطی دارد [۲۰].

در شکل ۸ تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان برای واکنش ۶ آمده است. برای ۸-الف از نقاط تجربی یک خط با توجه به معادله ماتایافسکی (۳) عبور داده شد [۱۰، ۲۰] و برای ۸-ب یک خط با توجه به معادله فیشر (۴) عبور داده شده است [۲۰، ۲۹]. همان طور که دیده می شود، خط عبوری از نقاط تجربی با مدل فیشر مطابقت بیشتری دارد. دلیل این امر وقوع واکنش های اختتام در محیط واکنش است [۲۰].

از شیب خط عبوری از نقاط تجربی با توجه به معادله فیشر مقدار ثابت سرعت اختتام ( $k_t$ ) به دست می آید [۳۰]. در شکل ۸ با توجه به معادله فیشر مقدار شیب خط  $0.00135 s^{-1/2}$  به دست می آید. در این معادله مقدار ثابت سرعت انتشار در فرایند پلیمر شدن رادیکالی آزاد  $48200 M^{-1} s^{-1}$  است [۲۳].

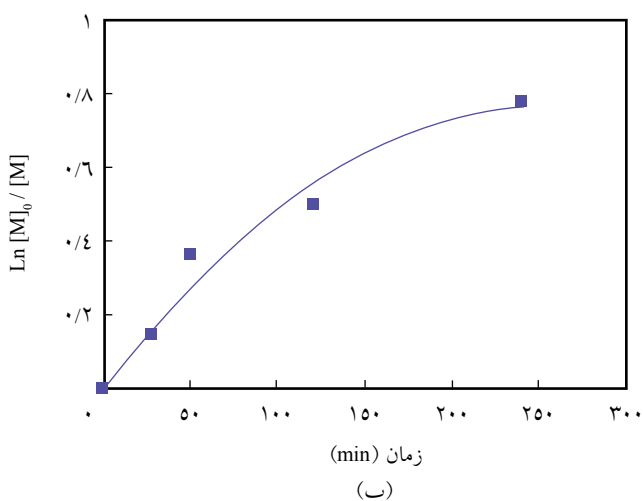
این مقدار با یک تقریب مناسب با فرض تشابه ماهیت رادیکالی در دو فرایند پلیمر شدن رادیکالی آزاد رایج و انتقال اتم آمده است. مقادیر غلظت کاتالیزور و درشت آغازگر در محیط واکنش  $0.1298 \text{ mol/L}$  است. بدین ترتیب، مقدار نسبت ثابت سرعت اختتام به تعادلی برای متیل آکریلات در محیط توده و در دمای  $90^\circ C$  معادل  $4.313 \times 10^{20}$  به دست می آید. این مقدار بسیار بزرگ تر از مقدار مشابه آن ( $10^{13} \times 1/31$ ) برای مونومر متیل متاکریلات با درشت آغازگر در محیط توده و در دمای  $80^\circ C$  است [۳۱] که به دلیل



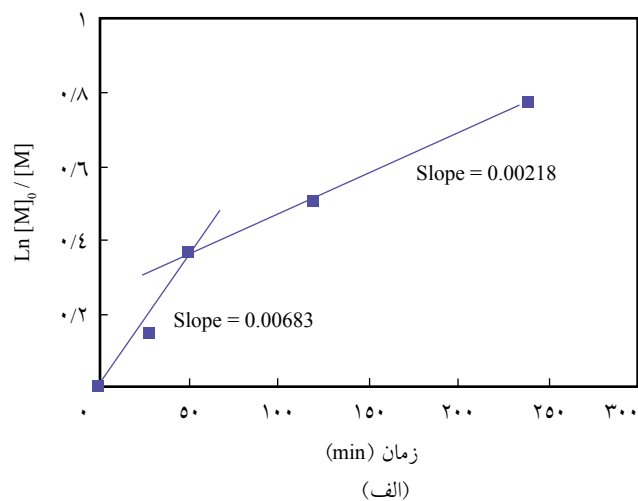
شکل ۶- تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات (شرایط مانند جدول ۴ است).

مقدار غلظت درشت رادیکال آزاد فعال حین واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم ثابت است. با توجه به معادله ۶، با غلظت کاتالیزور، درشت آغازگر و ثابت سرعت تعادلی رابطه مستقیم دارد. با استفاده از مقادیر ثابت های سرعت پلیمر شدن ظاهری برای سه واکنش گفته شده (از شکل ۶) و ثابت سرعت انتشار  $48200 M^{-1} s^{-1}$  [۲۳] مقادیر غلظت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش محاسبه و در جدول ۴ خلاصه شد. همان طور که ملاحظه می شود، کاهش غلظت مونومر متیل آکریلات، افزایش غلظت کاتالیزور و افزایش غلظت درشت آغازگر اثر مستقیم روی این مقادیر دارند.

در شکل ۶ دیده می شود، تغییرات خطی  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش برای واکنش ۶ انحراف بسیار زیادی از نقاط تجربی دارد.

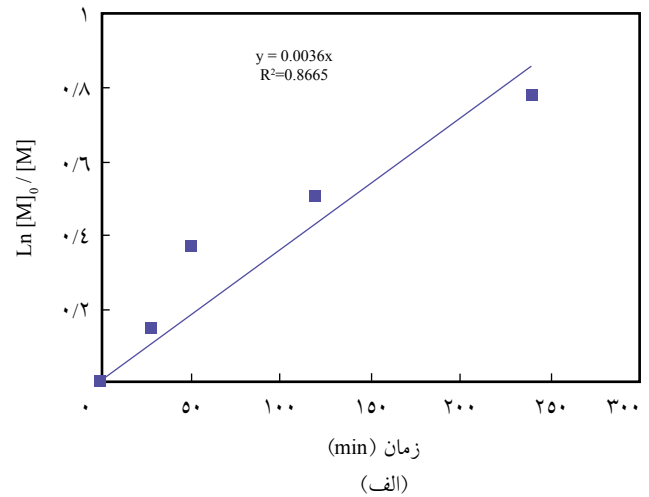
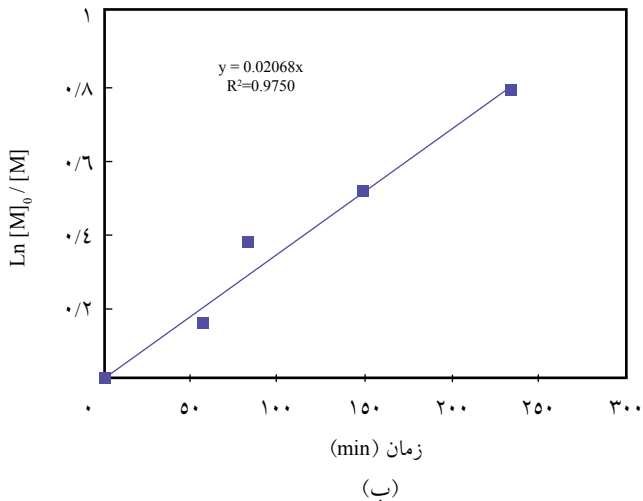


(ب)



(الف)

شکل ۷- تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان برای واکنش ۶: (الف) عبور دو خط راست از نقاط با شیب های مختلف و (ب) عبور منحنی از نقاط تجربی.



شکل ۸- تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان برای واکنش ۶: عبور خط راست از نقاط تجربی با توجه به معادله ماتایافسکی (۳) و (ب) عبور خط راست از نقاط تجربی با توجه به معادله فیشر (۴).

تجربی از واکنش ۱ به ۶ کاهش می‌یابد که دلیل آن بیشتر بودن غلظت آغازگر در واکنش ۶ است.

در حالت کلی، برای دو واکنش ۱ و ۶ که غلظت درشت رادیکال آزاد فعال آن به دلیل بیشتر بودن غلظت کاتالیزور و درشت آغازگر بیشتر از واکنش ۵ است، وقوع واکنش‌های جانبی اختتام بیشتر است. این مسئله و تغییرات غیرخطی سرعت پلیمر شدن موجب پهن تر شدن توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده می‌شود [۲۲، ۲۵]. تفاوت در مقادیر وزن مولکولی متوسط عددی نظری و اختتام در معادله نظری موجود برای محاسبه مقدار وزن مولکولی است. افزون بر این، به دلیل تفاوت در حجم هیدرودینامیکی پلی‌استیرن به عنوان استاندارد در کالیبره کردن ستون‌ها در روش رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی و حجم هیدرودینامیکی کوپلیمرهای قطعه‌ای سنتز شده است [۱۹].

ارتباط زیاد میان ساختار و فعالیت و در نتیجه ثابت‌های سینتیکی اختتام و تعادلی در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم است [۸، ۱۱].

در جدول ۵ تغییرات متوسط عددی وزن مولکولی به دست آمده به دو روش نظری با رابطه موجود در این جدول و روش تجربی حاصل از رنگ‌نگاری ژل‌تراوایی برای نمونه‌های ۱، ۵ و ۶ آمده است. همان طور که دیده می‌شود، به علت ماهیت تبدیلی فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، مقادیر توزیع وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده در مقایسه با درشت آغازگر کاهش می‌یابد [۱۰].

به علت رشد خطی زنجیرهای در حال واکنش، مقدار وزن مولکولی کوپلیمرهای قطعه‌ای نسبت به درشت آغازگر بیشتر شده است [۱۰]. در مقایسه دو واکنش ۱ و ۶ دیده می‌شود، در مقدار تقریباً ثابت از درصد تبدیل واکنش، مقدار متوسط عددی وزن مولکولی نظری و

جدول ۵- اثر غلظت اجزای واکنش بر مقادیر وزن مولکولی و توزیع آن در فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات در محیط توده و دمای  $90^\circ\text{C}$  (در واکنش ۵ غلظت مواد واکنش دهنده  $[MA]_0/[PVAc-CCl_3]_0/[CuCl]_0/[Ligand]_0 = 10/1/1/2$  است. به نسبت واکنش ۵، در واکنش ۱ غلظت کاتالیزور و لیگاند دو برابر و در واکنش ۶ غلظت مونومر نصف شدند).

شماره واکنش	زمان واکنش (min)	وزن مولکولی و توزیع درشت آغازگر (g/mol)	تبدیل (%)	متوسط عددی وزن مولکولی <sup>۱</sup> (g/mol)	متوسط عددی وزن مولکولی <sup>۲</sup> (g/mol)	توزیع وزن مولکولی <sup>۲</sup>
۵	۶۰۰	۱/۸۲ و ۲۴۳۲	۴۳	۶۱۳۴	۳۷۸۸	۱/۲۶
۱	۳۳۰	۱/۹۷ و ۲۶۰۵	۵۵/۷۹	۷۴۰۸	۵۹۵۰	۱/۶۵
۶	۲۴۰	۱/۹۷ و ۲۶۰۵	۵۴/۰۶	۴۹۳۲	۳۲۳۴	۱/۷۶

(۱) و (۲) - مقادیر مانند زیرنویس جدول ۱ به دست آمده‌اند.

## نتیجه گیری

با پیشرفت واکنش رشد زنجیرها خطی است و مقدار توزیع وزن مولکولی کاهش می‌یابد. توافق خوبی نیز میان تغییرات داده‌های نظری و تجربی وجود دارد.

با افزایش غلظت درشت آغازگر و کاتالیزور کلرید مس I به مقدار ۲ برابر و هم‌چنین با نصف شدن غلظت مونومر متیل آکریلات در محیط واکنش، ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری و غلظت درشت رادیکال آزاد در محیط واکنش افزایش یافت. به دلیل رفتار غیرخطی تغییرات  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان واکنش به واسطه افزایش غلظت درشت آغازگر، با استفاده از معادله فیشر نسبت ثابت سرعت احتتام به تعادلی  $(k_p/k_{tr})$  برابر  $10^2 \times 4/313$  برای مونومر متیل آکریلات در محیط توده و در دمای  $90^\circ\text{C}$  به دست آمد. با افزایش غلظت درشت آغازگر، مقدار وزن مولکولی متوسط عددی کوپلیمرهای قطعه‌ای حاصل کاهش و توزیع وزن مولکولی آنها پهن تر می‌شود.

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات با درشت آغازگر پلی وینیل استات در محیط توده و در دمای  $90^\circ\text{C}$  مقادیر تغییرات تبدیل  $\ln[M]_0/[M]$  با زمان خطی و افزایشی است که نشان‌دهنده ماهیت کنترلی - زنده این واکنش است. مقادیر ثابت‌های سرعت پلیمرشدن ظاهری (شیب تغییرات مزبور) و غلظت درشت رادیکال آزاد فعال در محیط واکنش با افزایش غلظت غیرفعال کننده کلرید مس II کاهش یافت. با استفاده از منحنی تغییرات معکوس ثابت سرعت پلیمرشدن ظاهری با غلظت غیرفعال کننده مقادیر ثابت سرعت فعال شدن و نسبت ثابت‌های  $k_p/k_t$  به ترتیب  $2/576 \times 10^4 \text{ L/mol.s}$  و ۲۲۲ محاسبه شد. نتایج سینتیکی وزن مولکولی متوسط عددی و توزیع آن نشان داد که به دلیل ماهیت کنترلی - زنده موجود در واکنش‌ها،

## مراجع

1. Matyjaszewski K., *Macromolecular Engineering: From Rational Design through Precise Macromolecular Synthesis and Processing to Targeted Macroscopic Material Properties*, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858-875, 2005.
2. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., *Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives*, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
3. Hadjichristidis N., Iatrou H., Pitsikalis M., and Mays J., *Macromolecular Architectures by Living and Controlled/Living Polymerizations*, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068-1132, 2006.
4. Lynda N.A., Meulerb A.J., and Hillmyer M.A., *Polydispersity and Block Copolymer Self-assembly*, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 875-893, 2008.
5. Matyjaszewski K., *Controlled/Living Radical Polymerization Progress in ATAP, NMP and RAFT*, ACS Symp., Ser. 768, Washington, DC, 427-440, 2000.
6. Pintauer T., Zhou P., and Matyjaszewski K., *General Method for Determination of the Activation, Deactivation, and Initiation Rate Constants in Transition Metal Catalyzed Atom Transfer Radical Processes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8196-8197, 2002.
7. Matyjaszewski K., Paik H.J., Zhou P., and Diamanti S.J., *Determination of Activation and Deactivation Rate Constants of Model Compounds in Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromolecules*, **34**, 5125-5131, 2001.
8. Tang W. and Matyjaszewski K., *Effect of Ligand Structure on Activation Rate Constants in ATRP*, *Macromolecules*, **39**, 4953-4959, 2006.
9. Tang W., Tsarevsky N.V., and Matyjaszewski K., *Determination of Equilibrium Constants for Atom Transfer Radical Polymerization*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 1598-1604, 2006.
10. Matyjaszewski K. and Xia J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
11. Matyjaszewski K., *Structural Reactivity Correlation in Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromol. Symp.*, **182**, 209-224, 2002.
12. Matyjaszewski K., Nanda A.K., and Tang W., *Effect of  $[\text{Cu}^{II}]$  on the Rate of Activation in ATRP*, *Macromolecules*, **38**, 2015-2018, 2005.
13. Zhu S., *Modeling of Molecular Weight Development in Atom Transfer Radical Polymerization*, *Macromol. Theory Simul.*, **8**, 29-37, 1999.
14. Johnston Hall G. and Monteiro M.J., *Kinetic Simulations of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) in Light of Chain Length Dependent Termination*, *Macromol. Theory*

- Simul.*, **19**, 387-393, 2011.
15. D'hooge D.R., Reyniers M.F., and Marin G.B., Methodology for Kinetic Modeling of Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. React. Eng.*, **3**, 185-209, 2009.
  16. Coca S. and Matyjaszewski K., Block Copolymers by Transformation of "Living" Carbocationic into "Living" Radical Polymerization, *Macromolecules*, **30**, 2808-2810, 1997.
  17. Semsarzadeh M.A. and Rostami Daronkola M.R., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate with PVAc-CCl<sub>3</sub> Macroinitiator and a Novel Synthesis of Block Terpolymers of PVAc-*b*-Poly(MA-*co*-MMA), *Iran. Polym. J.*, **15**, 829-839, 2006.
  18. Semsarzadeh M.A. and Mirzaei A., Telomerization of Vinyl Acetate with Chloroform and Block Copolymerization of Vinyl Acetate and Methyl Acrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **12**, 67-75, 2003.
  19. Destarac M., Pees B., and Boutevin B., Radical Telomerization of Vinyl Acetate with Chloroform. Applications to the Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*block*-polystyrene Copolymers by Consecutive Telomerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1189-1199, 2000.
  20. Zhang H., Klumperman B., Ming W., Fischer H., and Van der Linde R., Effect of Cu(II) on the Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **34**, 6169-6173, 2001.
  21. Pintauer T., Zhou P., and Matyjaszewski K., General Method for Determination of the Activation, Deactivation, and Initiation Rate Constants in Transition Metal Catalyzed Atom Transfer Radical Processes, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 8196-8197, 2002.
  22. Zhang H. and Van Der Linde R., Atom Transfer Radical Polymerization of *n*-butyl Acrylate Catalyzed by CuBr/N(*n*-hexyl) 2-Pyridylmethanimine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 3549-3561, 2002.
  23. Berger K.C. and Brandrup G., *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> ed., New York, Wiley InterScience, II/70 and II/162, 1989.
  24. Li H., Chen S., Zhang X., Lu Y., and Hu Y., Study on the Polymerizations of Methyl Methacrylate and Styrene Initiated with Chlorotrimethylsilane and CuCl/N,N,N',N",N" Pentamethyldiethyltri-amine, *Eur. Polym. J.*, **41**, 2874-2879, 2005.
  25. Raghunadh V., Baskaran D., and Sivaram S., Efficiency of Ligands in Atom Transfer Radical Polymerization of Lauryl Methacrylate and Block Copolymerization with Methyl Methacrylate, *Polymer*, **45**, 3149-3155, 2004.
  26. Davis K.A., Paik H.J., and Matyjaszewski K., Kinetic Investigation of the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate, *Macromolecules*, **32**, 1767-1776, 1999.
  27. Reining B., Keul H., and Hocker H., Amphiphilic Block-*co*-Polymers Comprising Poly(ethylene oxide) and Poly(styrene) Blocks: Synthesis and Surface Morphology, *Polymer*, **43**, 7145-7154, 2002.
  28. Liu S. and Mishra M.K., Atom Transfer Radical Polymerization of Menthyl acrylate, *Macromolecules*, **40**, 867-871, 2007.
  29. Fischer H., The Persistent Radical Effect: A Principle for Selective Radical Reactions and Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3581-3610, 2001.
  30. Shipp D.A. and Yu X., Kinetic Analysis of Styrene Atom Transfer Radical Polymerization: Extraction of Radical Radical Termination Rate Coefficients, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5548-5558, 2004.
  31. Rostami Daronkola M.R. and Semsarzadeh M.A., Study of Macroinitiator Efficiency and Microstructure-thermal Properties in the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Polym. Res.*, **16**, 47-56, 2008.