

Effects of Molecular Iodine and 4-*tert*-Butylcatechol Radical Inhibitor on the Radical Polymerization of Styrene

Mojtaba Bozorg, Mahdi Abdollahi*, and Mohammad Ali Semsarzadeh

Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 7 February 2016, accepted: 12 March 2017

ABSTRACT

The presence of molecular iodine was studied in relation the molecular weight and molecular weight distribution of polystyrene, produced by radical polymerization. Radical polymerization of styrene initiated by 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) was performed at 70°C in the presence of molecular iodine. The synthesized polymers were characterized by gel permeation chromatography (GPC) and proton-nuclear magnetic resonance (¹H NMR) techniques. The results of these reactions including conversion data, number-average molecular weight and molecular weight distribution were compared with those obtained for styrene radical polymerization initiated by AIBN at the same temperature in the absence of molecular iodine. It was found that the presence of iodine had a profound effect on the molecular weight and its distribution in the produced polystyrene. This was attributed to the ability of iodine to control the polymerization of styrene initiated by AIBN via reverse iodine transfer polymerization (RITP) mechanism. The polymer produced by this method had a molecular weight of 10600 g/mol with a molecular weight polydispersity index of 1.3. Due to the importance of induction period in reverse iodine transfer radical polymerization, increasing the temperature to 120°C during the induction period resulted in shorter induction periods and the produced species led to better control of the molecular weight. Also, due to the role of iodine molecules as a radical inhibitor, the presence of a secondary radical inhibitor, i.e. 4-*tert*-butylcatechol, along with the iodine was investigated in radical polymerization of polystyrene initiated by AIBN. It was observed that the secondary radical inhibitor prevented the consumption of the iodine molecules by the radicals produced from decomposition of the AIBN initiator; therefore, alkyl halides were not produced during the induction period.

Keywords:

radical polymerization,
styrene,
inhibitor,
controlled polymerization,
reverse iodine transfer
polymerization

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Bozorg M., Abdollahi M., and Semsarzadeh M.A., Effects of Molecular Iodine and 4-*tert*-Butylcatechol Radical Inhibitor on the Radical Polymerization of Styrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 95-104, 2017.

اثر ید مولکولی و بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول بر پلیمرشدن رادیکالی استیرن

مجتبی بزرگ، مهدی عبداللهی*، محمدعلی سمسارزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۲۲

چکیده

اثر ید مولکولی بر وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلی‌استیرن تولید شده در پلیمرشدن رادیکالی استیرن بررسی شد. پلیمرشدن رادیکالی استیرن شروع شده با آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) در دمای 70°C و در مجاورت ید مولکول ید انجام شد. از آزمون‌های رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) و طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) برای شناسایی پلیمرها استفاده شد. نتایج این آزمون‌ها شامل تبدیل واکنش، وزن مولکولی متوسط و توزیع وزن مولکولی با نتایج به‌دست آمده برای پلیمرشدن رادیکالی استیرن شروع شده با آغازگر AIBN در دمای مشابه، در غیاب مولکول‌های ید مقایسه شد. نتایج نشان داد، ید اثر بسزایی بر وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر نهایی سنتز شده دارد و به‌خوبی قابلیت کنترل پلیمرشدن را با سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس دارد و به تولید پلیمری با وزن مولکولی 10600 g/mol و توزیع وزن مولکولی $1/3$ منجر شود. با توجه به اهمیت دوره القا در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، دوره القا با افزایش دما تا 120°C بسیار کوتاه‌تر شد و گونه‌های تشکیل شده طی این دوره به کنترل بهتر وزن مولکولی منجر شدند. همچنین، با توجه به اینکه مولکول‌های ید در ابتدا به‌عنوان بازدارنده رادیکالی عمل می‌کنند، نقش وجود بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول در کنار مولکول‌های ید در پلیمرشدن رادیکالی استیرن شروع شده با آغازگر AIBN بررسی شد. مشاهده شد، وجود بازدارنده رادیکالی، مانع از مصرف مولکول‌های ید به‌وسیله رادیکال‌های حاصل از تجزیه آغازگر شیمیایی و تشکیل آلکیل هالید طی دوره القا می‌شود.

واژه‌های کلیدی

پلیمرشدن رادیکالی،
استیرن،
بازدارنده،
پلیمرشدن کنترل شده،
پلیمرشدن انتقال ید معکوس.

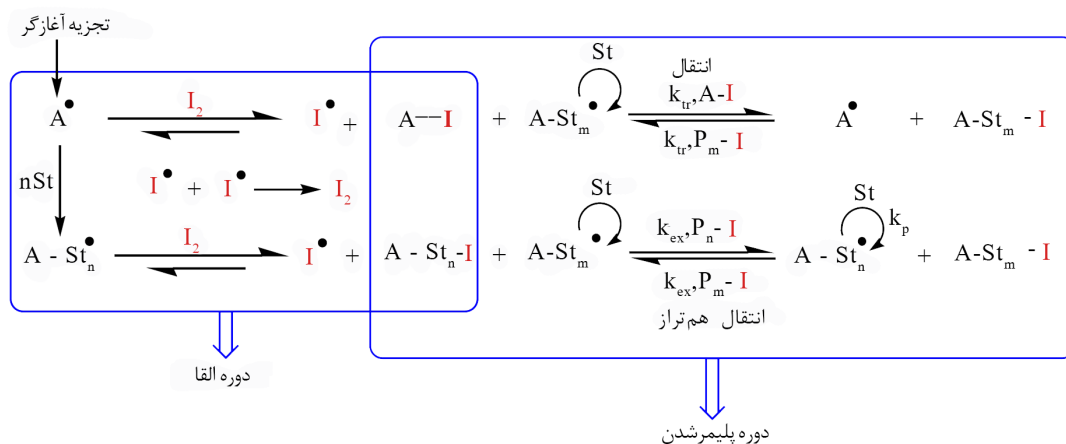
مقدمه

است [۱۰-۸]، به طور معمول، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس دارای دو دوره القا و پلیمرشدن است. در طول دوره اول، رادیکال اولیه حاصل از آغازگر (A^\bullet) به شکل مستقیم یا غیرمستقیم (پس از چند مرحله رشد) با مولکول ید واکنش می‌دهد تا تلومر ($A-St_n-I$) تشکیل شود. اگر ثابت سرعت واکنش با ید بزرگ باشد (بسیار بزرگ‌تر از ثابت سرعت انتشار)، که طبق گزارش‌های مقالات برای واکنش‌های دومولکولی بین ید و رادیکال‌های آلکیلی نیز چنین انتظار می‌رود [۱۱]، این مرحله تا مصرف کامل ید طول می‌کشد. در نتیجه برای نسبت‌های اولیه بزرگ مونومر به ید، تبدیل مونومر در طول مرحله اول اساساً قابل اغماض است. به همین دلیل این مرحله را دوره القا نام‌گذاری کرده‌اند [۹].

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، مولکول‌های ید ابتدا به‌عنوان بازدارنده رادیکالی عمل می‌کنند و مانع از پیشرفت واکنش پلیمرشدن می‌شوند (دوره القا). به همین دلیل، نقش ید به‌عنوان بازدارنده رادیکالی در پژوهش‌های گذشته ثابت شده است [۹]. بنابراین، نقش وجود بازدارنده رادیکالی دیگر در کنار ید و بررسی اثر آن بر دوره القا در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرین، از زمینه‌های بااهمیتی است که تاکنون بررسی نشده است. افزون بر این، ارائه روشی برای کاهش طول این دوره در حالی که اثر نامطلوبی روی کنترل پلیمرشدن نداشته باشد، نیز از موضوعات بسیار بااهمیت است. هدف از پژوهش حاضر، بررسی این موضوعات است. ابتدا، پلی‌استیرین با مشخصات کنترل شده به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس در دمای $70^\circ C$ سنتز شد و اثر غلظت مولکول ید بر وزن مولکولی متوسط پلی‌استیرین تولید شده بررسی شد. افزون بر این، اثر بی‌رنگ شدن محلول آزمون در دمای $120^\circ C$ بر طول دوره

پلیمرشدن رادیکال آزاد رایج، متداول‌ترین روش برای تولید پلیمرهاست [۱]. در این واکنش پلیمرشدن، کانون فعال رادیکال آزاد است، که معمولاً از تجزیه آغازگر به‌وجود می‌آید و به‌طور آبی رشد می‌کند. سرانجام رادیکال غیرفعال شده و به دنبال آن نسل جدیدی از رادیکال‌ها به‌وجود می‌آیند. واکنش شروع با استفاده از آغازگر شامل دو مرحله است، ابتدا تجزیه آغازگر که نتیجه آن پیدایش رادیکال آزاد در محیط است، این گونه‌ها به رادیکال‌های اولیه موسوم‌اند. سپس، این گونه‌ها با مولکول‌های مونومر واکنش داده و باعث تثبیت رادیکال‌ها بر مولکول‌های مونومر می‌شوند. این واکنش را واکنش آغاز می‌نامند. در روش پلیمرشدن رادیکال آزاد رایج به علت وجود واکنش‌های اختتام برگشت‌ناپذیر، پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پهن تولید می‌شوند. افزون بر این، امکان سنتز پلیمرهایی با ساختار و ترکیب‌های ویژه وجود ندارد. این در حالی است که با روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، می‌توان پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی باریک و ترکیب‌های ویژه سنتز کرد. پلیمرشدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) [۲]، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۳،۴]، پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر (RAFT)، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (ITP) [۵،۶] و پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس (RITP) [۷] از جمله مهم‌ترین روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده هستند.

پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس (RITP) روشی است که در آن مولکول‌های ید با رادیکال‌های تولید شده از تجزیه آغازگر شیمیایی واکنش می‌دهند و به تولید عامل‌های انتقال آلکیل یدید در محل واکنش منجر می‌شوند. همان‌طور که در **طرح ۱** نشان داده شده



طرح ۱- سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرین، A^\bullet رادیکال حاصل از تجزیه آغازگر، I_2 مولکول ید، St مونومر استیرین، n میانگین عددی درجه پلیمرشدن، k_{tr} ثابت سرعت تعویض زنجیر، k_p ثابت سرعت انتقال و k_p ثابت سرعت رشد است.

در حالی که مونومر داخل آمپول به هم می‌خورد، به آمپول واکنش اضافه شدند و درب ظرف با درپوش لاستیکی درزبندی شد. باید توجه داشت، برای جلوگیری از افزایش غلظت ید در یک نقطه، در حالی که مونومر استیرین در حال همزن بود، ذرات ریز ید به مونومر استیرین اضافه شد. تمرکز ذرات ید در یک ناحیه از مونومر به مصرف ناخواسته مونومر استیرین با سازوکار کاتیونی منجر می‌شود. در ادامه، محلول واکنش در حال همزدن به کمک همزن مغناطیسی، به وسیله دو سوزن مناسب به عنوان ورودی و خروجی گاز، به مدت ۳۰ min با گاز نیتروژن هوازداپی شد و در نهایت ظرف واکنش داخل حمام روغنی که از پیش دمای آن تنظیم شده بود، قرار داده شد. حین انجام آزمون‌ها برای بررسی پیشرفت واکنش، از محلول آزمون‌ها نمونه برداری شد. آزمایش SI2 دوبار تکرار شد. نتایج تبدیل به دست آمده نشان داد، آزمون‌ها با خطای در محدوده $\pm 2\%$ از تکرارپذیری خوبی برخوردار هستند.

شناسایی

درصد تبدیل مونومرها به روش وزن‌سنجی محاسبه شد. برای این کار از ترازوی با دقت چهار رقم اعشار برای وزن‌سنجی نمونه‌ها استفاده شد. همچنین، خشک کردن پلیمر درون گرم‌خانه خلأ انجام شد. برای اندازه‌گیری وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی با استفاده از دستگاه GPC مدل Agilent 1100، شناساگر ضریب شکست (RID A, Signal)، ستون‌هایی از جنس پلی‌استیرین شبکه‌ای شده با کارایی در محدوده وزن مولکولی 10^3 – 10^5 g/mol و اندازه ذرات $10 \mu\text{m}$ ، حفره‌هایی با ابعاد 10^4 ، 10^3 و 500 \AA ، صافی با اندازه $0.45 \mu\text{m}$ و حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان ۱ mL/min در دمای 25°C استفاده شد. بررسی ریزساختار پلیمر و نیز محاسبه درصد تبدیل مونومر در

القا و قابلیت گونه‌های تشکیل شده بر کنترل وزن مولکولی نیز بررسی شد. ریزساختار و وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلی‌استیرین سنتزی به روش RITP به ترتیب با استفاده از آزمون‌های طیف‌بینی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) و رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) تعیین شد. همچنین، وزن مولکولی با استفاده از روش نظری و روش NMR نیز محاسبه و با مقادیر به دست آمده از آزمون GPC مقایسه شد. در ادامه، با توجه به نقش بازدارندگی مولکول‌های ید در دوره القا، اثر وجود بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول در کنار نقش بازدارندگی ید نیز بررسی و سازوکار واکنش تبیین شد.

تجربی

مواد

مونومر استیرین (Merck)، خلوص ۹۹٪، پایدار شده با استفاده از بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول) ابتدا در خلأ تقطیر و سپس با استفاده از کلسیم هیدرید، خشک و در دمای کم (0°C) نگهداری شد. ید (Merck)، خلوص ۹۹/۹٪ و آغازگر AIBN بدون هرگونه خالص‌سازی استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

پلیمر شدن استیرین به روش‌های رادیکال آزاد رایج و رادیکالی انتقال ید معکوس

برای انجام واکنش پلیمر شدن، مقدار دقیق مواد با توجه به نسبت مولی مدنظر برای انجام واکنش وزن شد (جدول ۱). ابتدا مونومر استیرین به داخل آمپول شیشه‌ای دارای همزن مغناطیسی افزوده شد، پس از آن، ابتدا ید و سپس آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل،

جدول ۱- بررسی نقش ید در پلیمر شدن استیرین شروع شده با استفاده از آغازگر AIBN در دمای 70°C .

| PDI | $\bar{M}_{n, GPC}$ | X (%) | $[\text{St}]_0 : [\text{AIBN}]_0 : [\text{I}_2]_0$ | زمان (h) | آزمون |
|-----|--------------------|---------------|--|----------|----------------------|
| ۲/۳ | ۳۰۴۰۰ | ۸۲/۷ | ۲۰۰ : ۲ : ۰ | ۳/۵ | SI1 |
| ۱/۳ | ۱۰۶۰۰ | ۹۴/۷ | ۲۰۰ : ۲ : ۱ | ۱۲/۰ | SI2 |
| ۱/۴ | ۵۰۵۰ | ۶۶/۵ | ۲۰۰ : ۲ : ۱ | ۹/۱۶ | SI3-1 ^{الف} |
| ۱/۴ | ۸۵۰۰ | ۹۸/۰ | ۲۰۰ : ۲ : ۱ | ۲۱/۱۶ | SI3-2 |
| ۱/۴ | ۱۱۷۷۴ | ۶۷/۲ | ۲۰۰ : ۱ : ۰/۶ | ۷/۵ | SI4 |
| - | - | $\approx 0/0$ | ۲۰۰ : ۱ : ۰/۶ | ۷/۵ | SI5 ^ب |

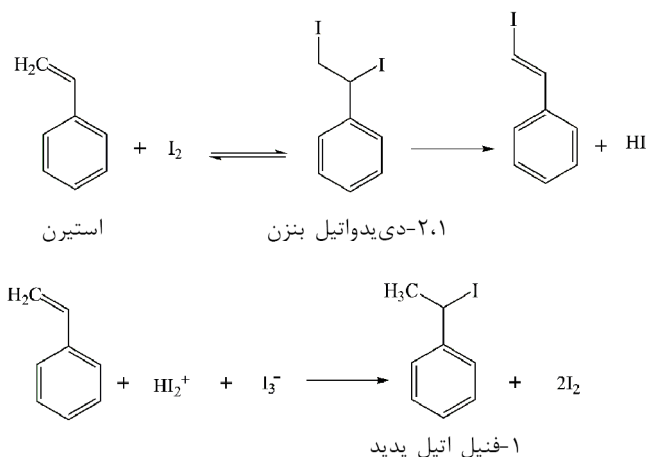
(الف) استیرین و ید در ابتدا تا نقطه‌بی‌رنگی (به مدت ۵/۱ h) در دمای 120°C نگه‌داشته شدند و سپس دمای مخلوط آزمون به 70°C کاهش یافت و آغازگر افزوده شد. (ب) در این واکنش از مونومر استیرین بدون حذف بازدارنده رادیکالی آن یعنی ۴-ترشیوبوتیل کتکول استفاده شد.

می‌کشد تا محیط واکنش بی‌رنگ شود، زمان القای تجربی ($t_{ind,exp}$) در نظر گرفته شد. زمان القای نظری ($t_{ind,theo}$) از معادله (۱) محاسبه شد که در آن $[I_2]_0$ ، غلظت اولیه ید، $[AIBN]_0$ غلظت اولیه آغازگر، k_d ثابت سرعت تخریب آغازگر ($k_d = 3/166 \times 10^{15} s^{-1}$) در دمای $70^\circ C$ و f ضریب کارایی آغازگر برابر با 0.7 است [۹]:

$$t_{ind,theo} = \frac{-\ln\left[1 - \left(\frac{[I_2]_0}{f \times [AIBN]_0}\right)\right]}{k_d} \quad (1)$$

زمان القا مستقل از وزن مولکولی نهایی یعنی مستقل از نسبت $[M]_0/(2 \times [I_2]_0)$ است. اما، برای مونومر استیرین زمان بازداشته تجربی کمتر از زمان بازدارنده نظری است. این موضوع به دلیل مصرف ید در واکنش بین استیرین و ید است که به‌طور برگشت‌پذیر به تولید $2,1$ -دی‌یدواتیل بنزن و $1,4$ -دی‌یدواتیل بنزن می‌شود [۹،۱۴]. در ادامه، $2,1$ -دی‌یدواتیل بنزن و به دنبال آن تشکیل 1 -فنیل اتیل یدید تشکیل می‌شود (طرح ۲) که می‌تواند به‌عنوان عامل انتقال زنجیر بر کنترل پلیمرشدن مؤثر باشد. 1 -فنیل اتیل یدید به‌عنوان عامل انتقال زنجیر متداول در واکنش‌های پلیمرشدن انتقال ید استیرین استفاده شده است [۱۵،۱۶].

پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (ITP)، نوعی از پلیمرشدن با سازوکار انتقال هم تراز (DT) است که به آلکیل یدید نیاز دارد. در این روش پلیمرشدن برخلاف روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس (RITP)، عامل انتقال زنجیر برگشت‌پذیر از همان ابتدای آزمون همراه با مونومر و آغازگر به محلول آزمون افزوده می‌شود و در محل واکنش تولید نمی‌شود [۱۶]. همچنین، مونومر استیرین می‌تواند در دماهای بیش از $100^\circ C$ پلیمرشدن را آغاز کند [۱۷]. بنابراین، در آزمون SI3



طرح ۲- سازوکار کلی برای تشکیل $2,1$ -دی‌یدواتیل بنزن و به دنبال آن تشکیل 1 -فنیل اتیل یدید.

برخی موارد برای تأیید نتایج حاصل از وزن‌سنجی، با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار با استفاده از طیف‌سنج Bruker MHz ۴۰۰ در دمای محیط انجام شد. تعداد پویش‌ها برابر ۳۲ و زمان تأخیر (D1) برابر ۱۵ s انتخاب شدند. غلظت محلول‌های استفاده شده حدود ۵٪ وزنی بود. در نتیجه طیف وضوح زیادی داشت.

نتایج و بحث

پلیمرشدن رادیکالی استیرین شروع شده با استفاده از آغازگر شیمیایی AIBN در دمای $70^\circ C$ با ید (آزمون SI1 در جدول ۱) و بدون ید (آزمون‌های SI2 و SI4 در جدول ۱) و بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول (آزمون SI5 در جدول ۱) انجام شد. در آزمون SI3 اثر بی‌رنگ‌شدن گرمایی محلول استیرین و ید در دمای $120^\circ C$ بر طول دوره القا و قابلیت گونه‌های تشکیل شده بر کنترل وزن مولکولی بررسی شد (جدول ۱). نتایج نشان داد، بدون وجود مولکول‌های ید با انجام پلیمرشدن رادیکال آزاد استیرین شروع شده با آغازگر شیمیایی AIBN، پلیمری با وزن مولکولی $30400 g/mol$ و توزیع وزن مولکولی $2/3$ به دست می‌آید (جدول ۱). توزیع وزن مولکولی $2/3$ به‌طور معمول، توزیعی پهن به‌شمار می‌رود که البته یکی از معایب روش پلیمرشدن رادیکال آزاد است [۱]. با افزودن مولکول‌های ید در آزمون SI2، پلیمری با وزن مولکولی $10600 g/mol$ و توزیع وزن مولکولی $1/3$ سنتز شد (جدول ۱). تولید پلیمر با توزیع وزن مولکولی باریک یکی از ویژگی‌های پیشرفت واکنش به صورت کنترل شده است.

آزمون‌های اولیه نشان داد، برای به‌دست آوردن تبدیل زیاد، پلیمرشدن باید در نسبت آغازگر به ید بزرگ‌تر از $1/5$ انجام شود. در کمتر از نسبت $1/5$ ، تبدیل واکنش بسیار محدود می‌شود و محیط واکنش، رنگی باقی می‌ماند (مایل به قرمز). این موضوع به دلیل کارایی کمتر از یک آغازگر است ($f < 1$) [۱۲،۱۳]. همچنین، به دلیل انجام واکنش‌های انتقال برگشت‌پذیر در دوره پلیمرشدن، همان‌طور که در طرح ۱ نشان داده شده است، تعدادی از رادیکال‌ها فعال و تعدادی دیگر به‌وسیله ید بسته شده‌اند، بنابراین برای انجام دوره پلیمرشدن به‌طور مطلوب، ضروری است که نسبت مولی آغازگر شیمیایی به ید بزرگ‌تر از $1/5$ باشد.

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، پایان دوره القا معادل با زمان بی‌رنگ‌شدن محلول واکنش است، بنابراین مدت زمانی که طول

ب) عامل‌های انتقال تولید شده در دمای 120°C واکنش‌های انتقال را به‌طور مؤثرتری انجام می‌دهند که باعث کنترل شدیدتر وزن مولکولی محصولات می‌شود.

با نگاه کلی به نتایج آزمون ۳ و مقایسه نتایج آن با آزمون ۲، می‌توان نتیجه گرفت، اگرچه بی‌رنگ شدن محلول استیرین و ید در دمای 120°C ، باعث کوتاه‌تر شدن دوره القا شود، ولی به دلیل کنترل شدیدتر وزن مولکولی در این آزمون، زنجیرهای پلیمر در مدت مشابه با آزمون ۲ رشد کمتری دارند. تبدیل مونومر افزون بر اینکه به روش وزن‌سنجی محاسبه شد، با استفاده از آزمون $^1\text{H NMR}$ برای نمونه خشک نشده نیز تعیین شد و مقادیری برابر با مقادیر به‌دست آمده به روش وزن‌سنجی به‌دست آمد. طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش حاوی پلی‌استیرین و استیرین واکنش نداده در حلال کلروفرم دوتریم‌دار، که به روش RITP در دمای 70°C سنتز شده بود (آزمون SI4) در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک‌های ظاهر شده در طیف به پروتون‌های مربوط تخصیص داده شدند. پیک تیز ظاهر شده در $2/4 \text{ ppm}$ مربوط به ناخالصی نامشخصی است که در سایر پژوهش‌ها نیز گزارش شده است [۹]. افزون بر پیک خیلی کوچک در $2/6 \text{ ppm}$ ، مقدار آن ناچیز و قابل اغماض است. درصدتبدیل مونومر ($X\%$) با استفاده از $^1\text{H NMR}$ از معادله (۲) تعیین شد:

$$X(\%) = \left(1 - \frac{5I_{a+b}}{2(I_{Ar-H} - I_c)}\right) \times 100 = \left(1 - \frac{5I_{a+b}}{2(I_{Ar-H} - (I_{a+b}/2))}\right) \times 100 \quad (2)$$

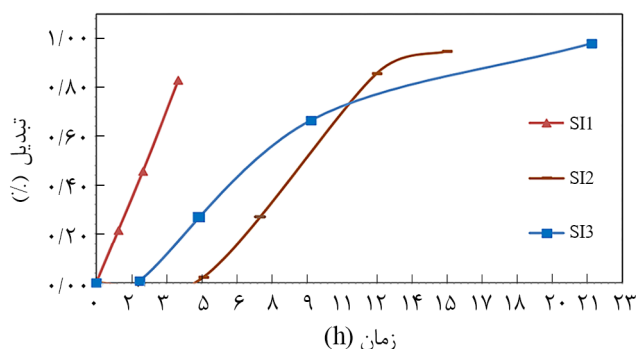
که I معادل انتگرال برای محاسبه سطح زیر پیک و زیرنویس تعیین‌کننده پیک مدنظر است. به‌طور مثال، I_{a+b} سطح زیر پیک‌های a و b را نشان می‌دهد. گفتنی است، در انتگرال‌گیری پیک‌های ناحیه آروماتیک، پیک مربوط به حلال کنار گذاشته شد (در شکل ۲، پیک‌ها به هیدورژن‌های مربوط تخصیص داده شده‌اند). با در دست داشتن تبدیل واکنش می‌توان وزن مولکولی نظری را از معادله (۳) محاسبه کرد:

$$M_{n,theo} = \frac{(m_{st} \times X)}{(2 \times n_{Iodine})} + M_{chainends} \quad (3)$$

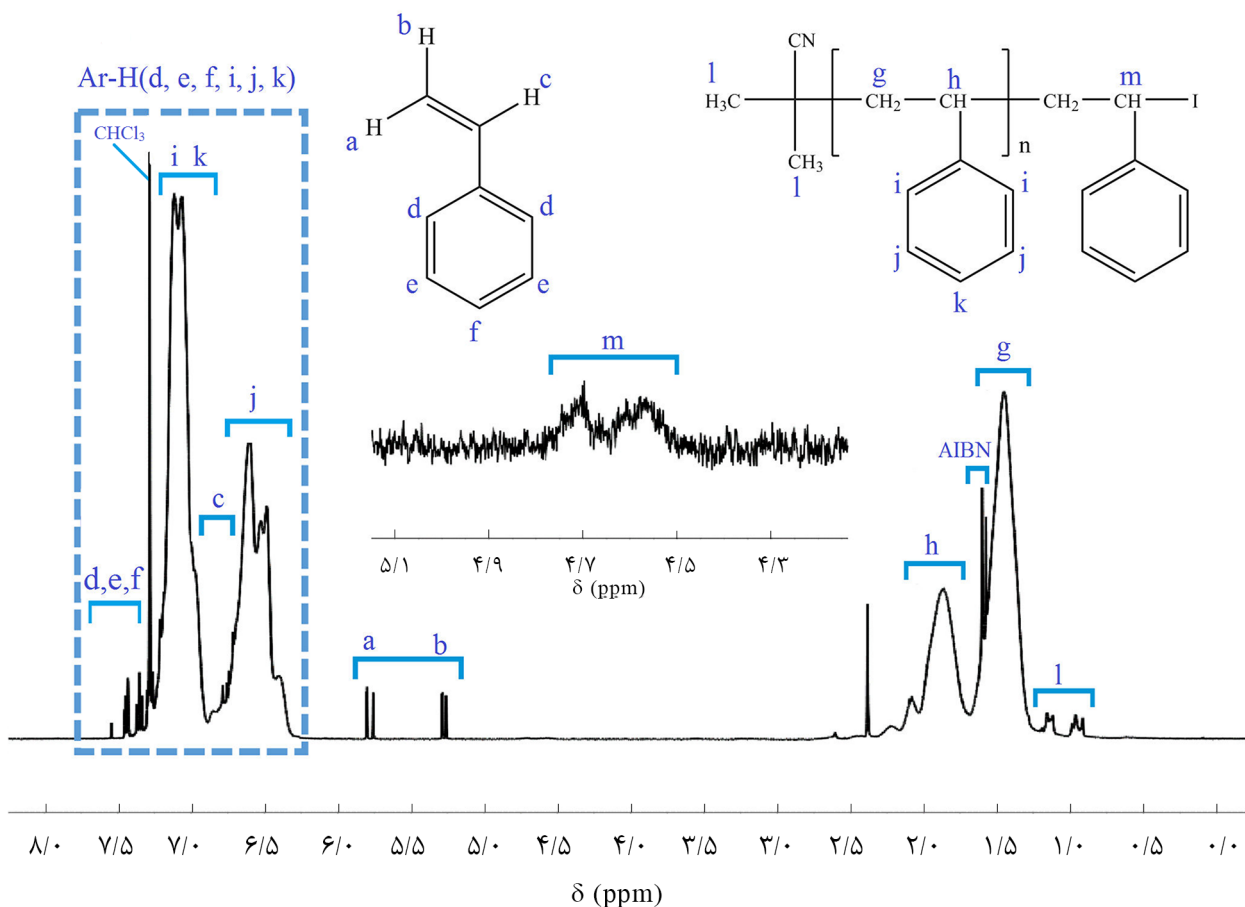
که X درصد تبدیل مونومر، m_{st} و n_{Iodine} به ترتیب وزن مونومر استیرین و مول مولکول‌های ید استفاده شده در دستور کار واکنش و $M_{Chainends}$ مجموع وزن مولکولی گروه‌های ابتدایی (سیانوایزوپروپیل) و انتهایی (اتم ید) زنجیر (۱۹۵ g/mol) است. نتایج پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرین (RITP) در دمای 70°C برای آزمون‌های SI2 و SI4 در جدول ۱ آمده است. مقادیر وزن مولکولی نظری محاسبه شده

نسبت اولیه مونومر استیرین به ید مشابه با آزمون SI2 در نظر گرفته شد، با این تفاوت که در این آزمون، ابتدا برای تولید آلکیل یدید، محلول ید و استیرین تا بی‌رنگ شدن در دمای 120°C نگه داشته شد. پس از آن، محلول بی‌رنگ شده استیرین و ید به دمای 70°C منتقل و آغازگر شیمیایی به آزمون اضافه شد. در آزمون SI2، زمان بی‌رنگ شدن نزدیک به ۴ h به‌طول انجامید. اما، در آزمون SI3 مشاهده شد، در زمان کمتر و پس از گذشت حدود $1/5 \text{ h}$ (معادل کمتر از نصف زمان بی‌رنگ شدن در آزمون SI2) محلول آزمون بی‌رنگ شد (شکل ۱). همچنین، با بررسی وزن مولکولی محصولات آزمون SI3 با افزایش تبدیل، مشاهده شد که آزمون کنترل شده پیش رفته است [۱۸]. با توجه به اینکه زمان بی‌رنگ شدن در پلیمر شدن انتقال ید معکوس به تولید عامل‌های انتقال زنجیر در آزمون نسبت داده می‌شود، می‌توان نتیجه گرفت، با بی‌رنگ شدن محلول آزمون SI3 در دمای 120°C نیز عامل‌های انتقال زنجیر تولید شده و توانسته‌اند پس از کاهش دمای آزمون به دمای 70°C (دمای رایج در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس) و افزودن آغازگر AIBN، رشد رادیکال‌های تولید شده را تحت کنترل خود قرار دهند.

با مقایسه وزن مولکولی پلیمر تولید شده در آزمون‌های SI2 و SI3 مشاهده می‌شود، در آزمون SI3 وزن مولکولی متوسط محصولات، پس از گذشت زمان مشابه، کمتر است که با توجه به استفاده از نسبت‌های مشابه مواد در این دو آزمون دلیل اصلی این تغییرات را می‌توان به تفاوت در شرایط بی‌رنگ شدن آزمون نسبت داد. با توجه به اینکه در آزمون SI3، وزن مولکولی محصولات تولید شده اندکی کمتر از محصولات تولید شده در آزمون SI2 است، می‌توان نتیجه گرفت، با بی‌رنگ شدن محلول در دمای 120°C موارد زیر محتمل است: الف) غلظت عامل‌های انتقال تولید شده در دمای 120°C برای آزمون SI3 بیشتر از عامل‌های انتقال تولید شده در آزمون SI2 است.



شکل ۱- نمودار تبدیل-زمان آزمون‌های پلیمر شدن استیرین شروع شده با آغازگر AIBN در دمای 70°C .



شکل ۲- طیف ^1H NMR مخلوط واکنش حاوی پلی استیرین و استیرین واکنش نداده در حلال کلروفرم دوتریم دار ($7/3$ ppm) سنتز شده به روش RITP در دمای 70°C (آزمون SI4).

به کمک آزمون ^1H NMR به دست آورد (معادله ۴):

$$M_{n, \text{NMR}} = \frac{[(I_{\text{Ar-H}} - 3(I_{\text{a+b}}))/5] \times M_{\text{st}}}{I_{\text{m}}} + M_{\text{chainends}} \quad (4)$$

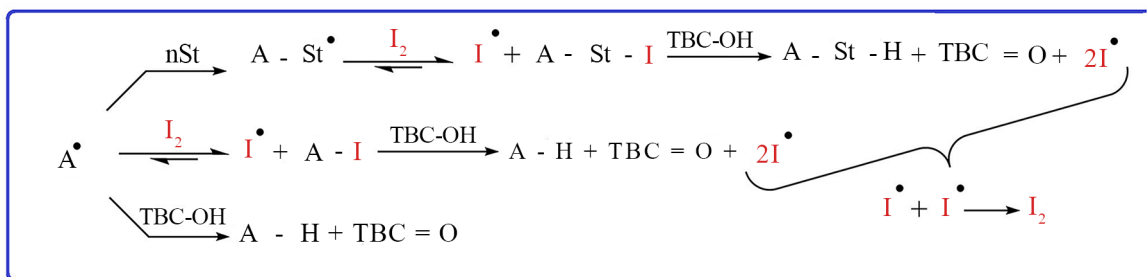
که در اینجا نیز I معادل انتگرال برای محاسبه سطح زیر پیک و زیر نویس تعیین کننده پیک مدنظر (در شکل ۲، پیک‌ها به هیدروژن‌های مربوط تخصیص داده شده‌اند)، M_{St} وزن مولکولی مونومر استیرین ($104/15 \text{ g/mol}$) و $M_{\text{chainends}}$ وزن مولکولی گروه‌های عاملی قرار گرفته در ابتدا و انتهای زنجیر (195 g/mol) است. در صورت

با نتایج حاصل از آزمون GPC مطابقت خوبی دارند. مقادیر PDI نمونه‌های پلی استیرین نیز در محدوده قابل قبول برای پلیمر شدن با مشخصه کنترل شده به دست آمد.

باریک شدن توزیع وزن مولکولی برای پلیمر شدن انتقال ید معکوس استیرین را می‌توان به تشکیل ۱-فنیل اتیل دیدی طی دوره القا و انجام واکنش‌های انتقال برگشت پذیر با این عامل انتقال نسبت داد. افزون بر این، پلیمر شدن استیرین به آهستگی انجام می‌شود که می‌تواند به مقادیر کم PDI منجر شود [۹]. همچنین با فرض اینکه همه زنجیرهای پلیمر دارای انتهای ω یددار هستند، می‌توان وزن مولکولی پلیمر را

جدول ۲- نتایج حاصل از محاسبات نظری وزن مولکولی و زمان القا در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرین و مقایسه آن‌ها با نتایج تجربی.

| شماره آزمون | $[\text{St}]_0 : [\text{AIBN}]_0 : [\text{I}_2]_0$ | $\bar{M}_{n, \text{GPC}}$ | PDI | $\bar{M}_{n, \text{theo}}$ | $\bar{M}_{n, \text{NMR}}$ | $t_{\text{ind, exp}}$ | $t_{\text{ind, theo}}$ |
|-------------|--|---------------------------|-----|----------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|
| SI2 | ۲۰۰ : ۲ : ۱ | ۱۰۶۰۰ | ۱/۳ | ۱۰۱۰۰ | ۱۰۷۴۳ | ۴/۶ | ۹/۴ |
| SI4 | ۲۰۰ : ۱ : ۰/۶ | ۱۱۷۷۴ | ۱/۴ | ۱۱۸۵۹ | ۱۱۸۵۱ | ۵/۴ | ۱۴/۶ |



دوره بازدارندگی

طرح ۳- دوره بازدارندگی در پلیمر شدن استیرن شروع شده با AIBN در مجاورت مولکول‌های ید و بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیوبوتیل کتکول، $A \cdot$ رادیکال حاصل از تجزیه آغازگر، I_2 مولکول ید، St مونومر استیرن، TBC-OH پیوند هیدروکسیل ترشیوبوتیل کتکول، TBC=O گروه کربونیل تشکیل شده در ترشیوبوتیل کتکول و n میانگین عددی درجه پلیمر شدن است.

اولیه خود باقی ماند) و اینکه تبدیل واکنش تقریباً صفر است، می‌توان نتیجه گرفت، وجود بازدارنده رادیکالی TBC به‌طور دائم رادیکال فعال تولید شده حاصل از تجزیه آغازگر را غیرفعال می‌کند و سرعت این واکنش بیشتر از سرعت واکنش مولکول ید با مراکز فعال رادیکالی است. با افزودن بازدارنده رادیکالی TBC در انتهای واکنش، با توجه به اینکه انتهای ید زنجیرهای پلیمر در حال انجام واکنش‌های انتقال برگشت‌پذیر هستند، با جداسدن آن از انتهای زنجیر در مجاوزت بازدارنده رادیکالی TBC، رادیکال انتهای زنجیر به‌وسیله این بازدارنده به‌طور دائم غیرفعال می‌شود. یکی از کاربردهای این موضوع می‌تواند از بین بردن ید انتهایی در زنجیرهای پلیمری عامل‌دار با انتهای ω یددار تولید شده در پلیمر شدن RITP استیرن باشد. به‌نظر می‌رسد، سایر بازدارنده‌های رادیکالی دائمی که برخلاف مولکول‌های ید پیوند برگشت‌ناپذیر و دائمی را با رادیکال آزاد برقرار می‌کنند، می‌توانند در رقابت با مولکول‌های ید اثر مشابهی داشته باشند.

نتیجه‌گیری

پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرن با مشخصات کنترل شده با وجود ید به‌عنوان مولد عامل انتقال زنجیر و ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) به‌عنوان آغازگر در دمای $70^\circ C$ با موفقیت انجام شد. مشاهده شد، زمان دوره القای تجربی بسیار کوتاه‌تر از مقدار نظری آن است که به تشکیل ۱،۲-دی‌یدواتیل بنزن حاصل از واکنش تعادلی بین استیرن و ید مربوط است. با محاسبه وزن مولکولی نظری و مقایسه آن با وزن مولکولی به‌دست آمده از آزمون رنگ‌نگاری ژل تراوایی، مشاهده شد، تطابق خوبی بین

نزدیک‌بودن مقادیر وزن مولکولی محاسبه شده معادله (۴) و وزن مولکولی حاصل از آزمون GPC، می‌توان نتیجه گرفت، اغلب زنجیرهای پلیمری دارای انتهای ω یددار هستند. همان‌طور که در **جدول ۲** مشاهده می‌شود، وزن مولکولی محاسبه شده از آزمون 1H NMR مقداری بسیار نزدیک به وزن مولکولی به‌دست آمده از آزمون GPC است که نشان می‌دهد، این فرض که تقریباً انتهای همه زنجیرهای پلیمر دارای انتهای ω یددار هستند، فرض صحیحی است و تنها بخش اندکی از زنجیرهای پلیمر تولید شده در واکنش بدون انتهای ω یددار هستند. همچنین، به دلیل توزیع وزن مولکولی باریک به‌دست آمده در واکنش SI4 (جدول ۲) می‌توان نتیجه گرفت، پلیمر شدن به‌طور کنترل شده و با سازوکار رادیکالی انتقال ید معکوس پیش رفته است.

با توجه به نقش بازدارندگی ید در دوره القا، اثر وجود هم‌زمان بازدارنده رادیکالی ید و ۴-ترشیوبوتیل کتکول (TBC) موجود در مونومر استیرن بر پلیمر شدن RITP استیرن در آزمون SI5 (جدول ۱) بررسی شد. در این آزمون مشاهده شد، به دلیل مصرف رادیکال‌های ایجاد شده در اثر تجزیه آغازگر شیمیایی به‌وسیله بازدارنده رادیکالی TBC، با وجود گذشت زمان طولانی تقریباً ۷ h، محلول واکنش همچنان رنگی باقی ماند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، وجود بازدارنده رادیکالی TBC باعث غیرفعال شدن مراکز فعال رادیکالی می‌شود و تا زمانی که بازدارنده رادیکالی TBC در محیط واکنش وجود داشته باشد، مولکول‌های ید مصرف نمی‌شوند. **طرح ۳** نمای مصرف رادیکال‌ها به‌وسیله بازدارنده رادیکالی TBC و عدم مصرف ید را نشان می‌دهد.

بنابراین با توجه به اینکه در مجاورت بازدارنده رادیکالی TBC، مولکول‌های ید مصرف نمی‌شوند (محلول واکنش همچنان به رنگ

نسبت‌های مواد اولیه مشابه با سازوکار رادیکالی انتقال ید معکوس در مجاورت بازدارنده رادیکالی ۴-ترشیو بوتیل کتکول مشاهده شد که بازدارنده رادیکالی به‌طور دائم، رادیکال فعال حاصل از تجزیه آغازگر شیمیایی (AIBN) را غیرفعال می‌کند و سرعت این واکنش بیشتر از سرعت واکنش مولکول ید با مراکز فعال رادیکالی است. بنابراین به‌نظر می‌آید، با افزودن بازدارنده رادیکالی دائمی در انتهای واکنش به محلول واکنش، می‌توان انتهای ω یددار (فعال) زنجیرهای پلیمری را به‌طور برگشت‌ناپذیر غیرفعال کرد.

مقادیر به‌دست آمده وجود دارد. نتایج محاسبه وزن مولکولی با داده‌های NMR نشان داد، تقریباً همه زنجیرهای پلیمر سنتز شده دارای انتهای ω یددار هستند. با افزایش دمای محلول استیرن و ید تا دمای 120°C بدون افزودن آغازگر شیمیایی، مصرف مولکول‌های ید به‌وسیله رادیکال‌های تولید شده از شروع گرمایی استیرن در دوره القا تسریع و به کوتاه‌تر شدن این دوره منجر شد. همچنین، گونه‌های تشکیل شده طی این دوره باعث شدند که افزایش وزن مولکولی تحت کنترل شدیدتری قرار گیرد. با انجام پلیمرشدن با

مراجع

1. Matyjaszewski K. and Davis T.P., *Handbook of Radical Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 187-261, 2002.
2. Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3661-3688, 2001.
3. Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
4. Barner-Kowollik C., *Handbook of RAFT Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 51-149, 2008.
5. Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
6. Valade D., Boyer C., Ameduri B., and Boutevin B., Poly(vinylidene fluoride)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP) Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP, *Macromolecules*, **39**, 8639-8651, 2006.
7. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **38**, 6299-6309, 2005.
8. Shiman D., Kostyuk S., Gaponik L., and Kaputskii F., Controlled Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Molecular Iodine, *Russian J. Appl. Chem.*, **83**, 2028-2034, 2010.
9. Wright T., Chirowodza H., and Pasch H., NMR Studies on the Mechanism of Reverse Iodine Transfer Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **45**, 2995-3003, 2012.
10. Abdollahi M. and Farrokhi M., Mechanism and Kinetics of Iodine Transfer Radical Polymerization, *Polymerization (Persian)*, **4**, 44-65, 2014.
11. David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Use of Iodocompounds in Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **106**, 3936-3962, 2006.
12. Botcher H., Hallensleben M.L., Wurm H., Bauer J., and Behrens P., Organic/Inorganic Hybrids by 'Living'/Controlled ATRP Grafting from Layered Silicates, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1351-1354, 2002.
13. Hwu J.M., Ko T.H., Yang W.T., Lin J.C., Jiang G.J., Xie W., and Pan W.P., Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 101-109, 2004.
14. Tonnar J., Severac R., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Controlled Radical Polymerization of Styrene by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP), 236th ACS National Meeting, 68-69, 2008.
15. Gaynor S.G., Wang J.S., and Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization by Degenerative transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent, *Macromolecules*, **28**, 8051-8056, 1995.
16. Matyjaszewski K., Gaynor S., and Wang J.S., Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, **28**, 2093-2095, 1995.
17. Khuong K.S., Jones W.H., Pryor W.A., and Houk K., The Mechanism of the Self-initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 1265-1277, 2005.

18. Farrokhi M. and Abdollahi M., Synthesis and Characterization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate Copolymers by Reverse

Iodine Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 61-72, 2015.