

Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Bis(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-Amine/Copper Bromide: Kinetic Study

Farnoosh Karimi¹, Zahra Mohamadnia² and Ebrahim Ahmadi¹

1. Department of Chemistry, University of Zanjan, P.O. Box: 45195-313, Zanjan, Iran

2. Department of Chemistry, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), P.O. Box: 45195-1159, Zanjan, Iran

Received: 26 August 2017, accepted: 23 June 2018

ABSTRACT

Hypothesis: In controlled polymerization methods, atom transfer radical polymerization (ATRP) is one of the most successful methods for the polymerization of various monomers with the controlled pattern. Effect of some important parameters on kinetics of methyl methacrylate polymerization was investigated using ¹H NMR and GPC techniques.

Methods: In this work, tridentate ligand bis(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-amine (SNS) and the Cu(I)Br catalyst of this ligand were synthesized. The ligand and corresponding catalyst were characterized using ¹H NMR, UV-Vis and FTIR techniques. ATRP of methyl methacrylate was investigated in bulk state using the SNS/Cu(I)Br and ethyl-2-bromo-2-methyl propionate as initiator in different conditions. The polymerization kinetic was studied by ¹H NMR and gravimetric techniques. The kinetic curves of Ln([M]₀/[M]_t) versus time were plotted and the k_papp was obtained from the curves. The effect of temperature on the kinetics was studied by on-line ¹H NMR spectroscopy (75 and 90°C). The effect of the monomer to initiator ratio (500:1, 600:1, 700:1) was investigated at 90°C. In order to confirm the effect of other variables (temperature, catalyst and monomer concentration) on polymerization kinetics, we employed gravimetric method.

Finding: The linear correlation of Ln([M]₀/[M]_t) versus time and narrow molecular weight distribution (~1.2) revealed that the polymerization reaction process was according to the controlled/"living" radical polymerization. With increasing the temperature, the polymerization rate also increased, and the temperature of 90°C was used as the optimum in subsequent studies. The kinetic plots revealed that in bulk state due to the role of monomer as solvent, the polymerization rate decreased with increasing the monomer content, and subsequently reducing the concentration of the initiator. The effect of the ligand to Cu(I)Br ratio (1:1, 1.5:1, 2:1) on the polymerization kinetic was studied and the results showed increased polymerization rate due to the greater solubility of the catalyst at high ligand concentration.

Keywords:

methyl methacrylate,
atom transfer radical polymerization (ATRP),
polymerization kinetic,
¹H NMR,
gravimetric

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

Please cite this article using:

Karimi F., Mohamadnia Z. and Ahmadi E., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Bis(2-dodecylsulfanyl-ethyl)-Amine/Copper Bromide: Kinetic Study, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 143-154, 2018.

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با استفاده از

بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین-مس بر مید:

مطالعه سینتیکی

فرنوش کریمی^۱، زهرا محمدنیا^{۲*}، ابراهیم احمدی^۱

۱- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، بخش شیمی، صندوق پستی: ۳۱۳-۴۵۱۹۵

۲- زنجان، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، دانشکده شیمی، صندوق پستی: ۱۱۵۹-۴۵۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۶/۶/۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۲،

صفحه ۱۵۴-۱۴۳، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1571

چکیده

از میان روش‌های مختلف پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) از موفق‌ترین روش‌های پلیمر شدن مونومرها با الگوی کنترل شده است. اثر پارامترهای مهم بر سینتیک پلیمر شدن متیل متاکریلات با استفاده از $^1\text{H NMR}$ و GPC بررسی شد. در این پژوهش، لیگاند سه‌دندانه‌ای بیس (۲-دودسیل-سولفانیل-اتیل)-آمین و کاتالیزگر دارای لیگاند مزبور بر پایه مس (I) بر مید تهیه شد. برای شناسایی لیگاند و کاتالیزگر، از روش‌های مختلف مانند $^1\text{H NMR}$ ، FTIR و UV-Vis استفاده شد. در ادامه، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم مونومر متیل متاکریلات در حالت توده با استفاده از کاتالیزگر بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/مس (I) بر مید و آغازگر اتیل-۲-برمو-۲-متیل پروپیونات در شرایط مختلف انجام شد. سینتیک پلیمر شدن با روش‌های $^1\text{H NMR}$ و وزن‌سنجی بررسی شد. نمودارهای سینتیکی $\ln([M]_0/[M]_t)$ بر حسب زمان رسم و ثابت سرعت انتشار ظاهری از این منحنی‌ها استخراج شد. در ادامه، اثر دما بر سینتیک پلیمر شدن با روش $^1\text{H NMR}$ در دماهای مختلف (۷۵ و 90°C)، بررسی شد. اثر مقادیر مختلف مونومر نسبت به آغازگر (۱:۵۰۰، ۱:۶۰۰ و ۱:۷۰۰) در دمای 90°C بررسی شد. برای تأیید و بررسی اثر سایر متغیرها (دما، غلظت کاتالیزگر و مونومر) بر سینتیک پلیمر شدن از روش وزن‌سنجی نیز استفاده شد. رابطه خطی در نمودارهای سینتیکی به همراه شاخص پراکندگی باریک (حدود ۱/۲)، زنده بودن این روش پلیمر شدن را تأیید کرد. با افزایش دما، سرعت پلیمر شدن نیز افزایش یافت و دمای 90°C به عنوان دمای بهینه در بررسی‌های بعدی استفاده شد. رسم منحنی‌های سینتیکی نشان داد، در پلیمر شدن توده به دلیل نقش مونومر به عنوان حلال، با افزایش مقدار مونومر و در پی آن کاهش غلظت آغازگر، سرعت پلیمر شدن کاهش می‌یابد. در مرحله بعد، اثر لیگاند نسبت به مس (I) بر مید (۱:۱، ۱:۱/۵، ۱:۲) بر سینتیک پلیمر شدن بررسی و با استناد به منحنی‌های سینتیکی، سرعت با افزایش غلظت لیگاند و انحلال بیشتر کاتالیزگر در محیط، افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی

متیل متاکریلات،
پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم،
سینتیک پلیمر شدن،
 $^1\text{H NMR}$ ،
وزن‌سنجی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

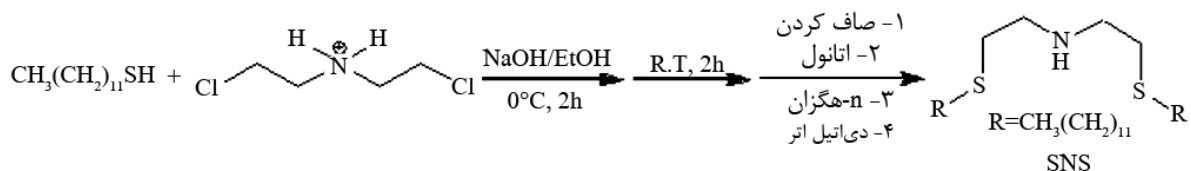
z.mohamadnia@iasbs.ac.ir

مقدمه

در طول چند سال گذشته، از زمان ارائه اولین گزارش در زمینه امکان کنترل واکنش پلیمرشدن رادیکال آزاد، فعالیت‌های پژوهشی مرتبط با آن به سرعت رشد پیدا کرده و در حال حاضر به یکی از زمینه‌های پژوهشی مهم در شیمی پلیمر تبدیل شده است. روش پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده امکان تهیه و تولید محدوده گسترده‌ای از محصولات پلیمری موجود و نیز مواد جدید با ساختارهای از پیش طراحی شده مانند کوپلیمرهای قطعه‌ای و پرشاخه را در شرایطی به مراتب آسان‌تر از روش پلیمرشدن یونی فراهم می‌کند. عبدالملکی و همکاران انواعی از پلیمرهای ستاره‌ای متیل متاکریلات را با روش پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده انجام دادند [۱]. پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم را اولین بار Matyjaszewski با استفاده از کمپلکس کوئوردیناسیونی مس (I)، ارائه کرد. در این روش، یک هالید به صورت برگشت پذیر از انتهای زنجیر پلیمری جدا می‌شد و بدین ترتیب، سازوکاری تعویض شونده بین موقعیت رشد فعال و غیرفعال فراهم شد (شکل ۱) [۲]. این فرایند با عنوان پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) معرفی شد. ATRP اساساً بر پایه واکنش آلی شناخته شده با نام افزایش رادیکالی انتقال اتم (ATRA) است [۳]. ATRA بر پایه تعویض هالوژن از آلکیل هالید به کمپلکس فلز واسطه است. رادیکال تولید شده در این فرایند با اضافه شدن به آلکن، رادیکال گذرای تولید می‌کند که در انتها اتم هالید به آن انتقال داده می‌شود. فلز مس [۴] و سایر فلزات واسطه با ساختار الکترونی dn مانند نیکل [۵،۶]، پالادیم [۷]، روتیم [۸] و آهن [۹] در فرایند ATRA استفاده شده‌اند. اما انعطاف پذیری و قیمت کم فلز مس، موجب کاربرد گسترده این فلز نسبت به سایر فلزات واسطه شده است. نقش عمده لیگاندها در واکنش ATRP، محلول کردن کاتالیزر هاست. در این میان، لیگاندهای نیتروژنی همراه با فلزاتی از قبیل مس و آهن [۱۰] بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. خضری و همکاران، از لیگاند سه‌دندانه‌ای پنتامتیل دی‌اتیلن تری‌آمین (PMDTA) به همراه Cu(II) برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌استیرن-سیلیکا استفاده کردند [۱۱]. لیگاندهای آمینی آلیفاتیک به دلیل قابلیت زیاد در کوئوردینه شدن به فلز مس، سرعت پلیمرشدن بیشتری دارند که به پایداری کمتر گونه‌های مس (I) منجر

می‌شوند. کاتالیزرهای محلول عموماً توزیع وزن مولکولی باریک‌تر و سرعت پلیمرشدن کمتری نسبت به سامانه‌های مشابه ناهمگن دارند [۱۲]. تاکنون از روش‌های متعددی مانند رسوب‌گیری و سوانگاری، تجزیه شیمیایی، روش‌های طیف‌سنجی مانند طیف‌سنجی زیرقرمز (IR)، فرابنفش-مرئی (UV-Vis) و رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) برای بررسی سینتیک واکنش‌های پلیمرشدن استفاده شده است. Gutowsky و همکاران اولین طیف $^1\text{H NMR}$ نمونه لاستیکی را در سال ۱۹۵۷ بررسی کردند [۱۳]. پس از آن، Nishioka و همکاران [۱۴]، Bovey و همکاران [۱۵] و Johnsen و همکاران [۱۶] در ۱۹۶۰ طیف‌های $^1\text{H NMR}$ پلیمرهای مختلف را مطالعه کردند. امروزه طیف‌سنجی NMR پر قدرت به مؤثرترین روش در شناسایی ساختار پلیمرها تبدیل شده است [۱۷]. بررسی سینتیک واکنش‌های پلیمرشدن با $^1\text{H NMR}$ به دو حالت برخط ($^1\text{H NMR}$ online) و برون خطی ($^1\text{H NMR}$ offline) انجام شدنی است. در روش برخط یا پیوسته پس از تنظیم محفظه دستگاه در دمای مدنظر، لوله دارای نمونه و حلال دوتریم‌دار در محفظه دستگاه قرار می‌گیرد. حدود ۱۰ min به نمونه اجازه داده می‌شود تا به تعادل دمایی برسد. اولین طیف ثبت شده در این زمان به عنوان طیف نشان‌دهنده تبدیل صفر مونومر در نظر گرفته می‌شود و پس از آن به طور برخط می‌توان درصد تبدیل مونومر به پلیمر را برحسب زمان به دست آورد. اما در روش برون خطی، در زمان‌های مدنظر از ظرف واکنش زیر جو نیتروژن نمونه‌گیری و پس از گاززدایی در ظرف‌های ویژه، از آن‌ها آزمون $^1\text{H NMR}$ به عمل می‌آید. با استفاده از این طیف‌ها درصد تبدیل مونومر به پلیمر برحسب زمان رسم می‌شود. دقت آزمون $^1\text{H NMR}$ برخط از برون خطی بیشتر است. در همین راستا، مطالعات سینتیکی زیادی در زمینه پلیمرشدن ATRP انجام شده است. Matyjaszewski و همکاران، سینتیک پلیمرشدن مونومرهای استیرن، بوتیل آکریلات و متیل متاکریلات در مجاورت کاتالیزگر تریس (۲-دی‌متیل‌آمینو) اتیل) آمین/Cu(I) را مطالعه و اثر پارامترهای مختلف مانند دما، غلظت لیگاند، غلظت Cu(0) و غلظت Cu(I)Br بر سینتیک پلیمرشدن مونومرها را با طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ بررسی کردند [۱۸].

Chun و همکاران، پلیمرشدن متیل متاکریلات (MMA) را با استفاده



شکل ۱- تهیه لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل) آمین (SNS).

هیدروکلرید از شرکت Merck تهیه شدند. گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹٪ از شرکت سهیل گاز خریداری و پیش از استفاده از غربال مولکولی عبور داده شد. سدیم هیدروکسید و مس (I) برمید از شرکت اکروس تهیه شدند. حلال‌های هگزان، تولوئن، دی‌کلرومتان، دی‌اتیل اتر، استونیتریل و متانول همگی پس از خشک‌شدن طبق روش‌های استاندارد استفاده شدند. برای خالص‌سازی و حذف بازدارنده، مونومر متیل متاکریلات تقطیر و پس از اتمام کار، ظرف دارای متیل متاکریلات خالص زیر جو نیتروژن در یخچال نگهداری شد [۲۱]. مس (I) برمید ۹۸٪ به مدت یک شبانه‌روز در استیک اسید همزده شد. سپس، صاف و رسوب حاصل با متانول و دی‌اتیل اتر خشک شست و شو داده شد. رسوب صاف شده، در خلأ خشک شد و در نهایت پودر سفیدرنگ مس (I) برمید خالص به دست آمد.

دستگاه‌ها

طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه Perkin-Elmer مدل B 580 ساخت آلمان، طیف‌سنج UV-Vis مدل Shimadzu UV-1650PC برای بررسی طیف کاتالیزورها، طیف‌سنج NMR مدل Bruker 400 MHz Ultrashield ساخته آلمان برای بررسی سینتیک پلیمر شدن و سوانگار ژل تراوا (GPC) مدل Agilent 1100 PS-Calibrated ساخته آمریکا به همراه آشکارساز ضریب شکست و ستون‌های PL gel با طول $10 \mu\text{m}$ برای تعیین وزن مولکولی و توزیع آن به کمک حلال تتراهیدروفوران با سرعت 1 mL/min به کار گرفته شدند.

روش‌ها

تهیه لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین

سدیم هیدروکسید (۲۵ mmol) در ۲۵ mL اتانول حل شد. سپس، دمای ظرف واکنش به 0°C رسانده و تیول مدنظر (۲۵ mmol) به آن اضافه شد. در ادامه، محلول دارای بیس (۲-کلرواتیل)-آمین هیدروکلرید (۸۳۳ mmol) در ۱۶ mL اتانول در دمای 0°C اضافه و به مدت ۲ h همزده شد. سپس به مدت یک شب در دمای محیط همزده شد. محلول حاصل صاف و مایع زیرصافی در خلأ خشک شد. به باقی‌مانده پترولیوم‌اتر یا هگزان اضافه شد تا مواد اولیه واکنش نداده جدا شوند. سپس، به باقی‌مانده، دی‌اتیل اتر خشک اضافه و مجدداً صاف و لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین (SNS) در خلأ خشک شد [۲۲].

تهیه کاتالیزگر بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین / مس (I) برمید (Cu(I)Br/SNS)

مقدار 0.166 g (۱ mol) از Cu(I)Br در ۲ mL استونیتریل خشک و

از کاتالیزگر بی‌پیریدین مس (I) برمید (bpy/Cu(I)Br) در مجاورت آغازگر کلرواستات سلولوز در حالت محلول مطالعه کردند. در این مطالعه، اثر پارامترها بر سینتیک پلیمر شدن، محاسبه و درصد تبدیل با آزمون $^1\text{H NMR}$ و جرم مولکولی با سوانگاری ژل تراوایی (GPC) بررسی شد [۱۹]. Zhang و همکاران، سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در مجاورت آغازگر اتیل ۲-برمو پروپیونات و کاتالیزگر پنتامتیل دی‌اتیل تری آمین-مس (I) برمید را در حلال یونی بررسی کردند. هدف از پژوهش آن‌ها، بررسی اثر پارامترها بر سینتیک پلیمر شدن به روش وزن‌سنجی و GPC بود [۲۰].

در این پژوهش، لیگاند سه‌دندانه‌ای بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین و در ادامه کاتالیزگر لیگاند-مس (I) برمید تهیه شد. علت استفاده از این لیگاند، قیمت کم مواد لازم برای تهیه، کوئوردیناسیون بهتر لیگاند با مرکز فلزی مس، افزایش سرعت پلیمر شدن به دلیل سه‌دندانه‌ای بودن و انحلال‌پذیری بهتر کاتالیزگر در محیط واکنش است. سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم مونومر متیل متاکریلات در حالت توده با استفاده از کاتالیزگر بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین/مس (I) برمید و آغازگر اتیل ۲-برمو-۲-متیل پروپیونات در شرایط مختلف بررسی شد. با استفاده از آزمون $^1\text{H NMR}$ برخط، پلیمر شدن با نسبت‌های معین در حالت توده با استفاده از کاتالیزگرهای از پیش تهیه شده انجام شد. این واکنش در لوله NMR انجام شده و طیف‌های $^1\text{H NMR}$ در زمان‌های مختلف ثبت شدند. با استفاده از انتگرال هیدروژن‌های گروه‌های مختلف در محیط، مقادیر درجه تبدیل و $\ln([M]_0/[M]_t)$ محاسبه شدند. در ادامه، بررسی‌های سینتیکی با روش وزن‌سنجی انجام شد. اثر پارامترهای دما و غلظت بر سینتیک پلیمر شدن بررسی شد. منحنی‌های سینتیکی $\ln([M]_0/[M]_t)$ برحسب زمان رسم و از شیب این منحنی‌ها مقادیر ثابت سرعت انتشار محاسبه شد. گفتنی است، بررسی سینتیکی پلیمر شدن ATRP در مجاورت این لیگاند سه‌دندانه‌ای جدید به روش NMR برخط برای اولین بار انجام شده است.

تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش شامل سدیم، بنزوفنون، کلسیم هیدرید، اتیل ۲-برمو-۲-متیل پروپیونات (EBMP)، متیل متاکریلات، متانول، اتانول، نرمال-هگزان، آلومینیم اکسید، استون، دی‌اتیل اتر، استونیتریل، ۲-دکان تیول، فسفر پنتوکسید و بیس (۲-کلرو-اتیل)-آمین

دمای 75°C نیز انجام شد.

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات به روش وزن سنجی

مقدار 0.128 g (0.27 mmol) لیگاند SNS در 20 mL (188 mmol) متیل متاکریلات حل شد. سپس، در جو نیتروژن، 0.39 g (0.27 mmol) مس (I) برمید به آن اضافه و 5 min همزده شد. در ادامه، $40\text{ }\mu\text{L}$ (0.268 mmol) آغازگر EBMP در جو نیتروژن اضافه شد و درون حمام با دمای 90°C قرار گرفت. نمونه گیری در زمان های مدنظر انجام شد و نمونه ها درون حمام یخ قرار گرفتند. پس از اضافه کردن ضدحلال (متانول) و جدا کردن پلیمر از مونومر واکنش نداده، نمونه ها وزن شدند. برای بررسی های بیشتر با روش وزن سنجی، پلیمر شدن در دماهای 70°C و 85°C در نسبت های مختلف مونومر-آغازگر و مس (I) برمید-لیگاند نیز انجام شد.

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات به روش محلولی

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در حلال تتراهیدروفوران با نسبت حجمی ۱:۱ نسبت به مونومر انجام شد. مقدار 0.128 g (0.27 mmol) SNS در 20 mL (188 mmol) متیل متاکریلات حل پس از افزودن 0.39 g (0.27 mmol) مس (I) برمید در جو نیتروژن به مدت 5 min همزده شد. سپس، 20 mL حلال و $40\text{ }\mu\text{L}$ (0.268 mmol) آغازگر EBMP در جو نیتروژن اضافه و واکنش درون حمام با 90°C آغاز شد. در زمان های مدنظر نمونه ها خارج و درون حمام یخ قرار داده شدند. پس از اضافه کردن متانول به عنوان ضدحلال، پلیمر از مونومر واکنش نداده جدا، نمونه ها توزین و برای انجام آزمون وزن سنجی استفاده شدند.

نتایج و بحث

تهیه و شناسایی لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین (SNS)

لیگاند سه دندانه ای SNS طبق روش گزارش شده محمدنیا و همکاران [۲۲] تهیه و با روش های مختلف شناسایی شد. لیگاند SNS به حالت روغنی بی رنگ با بازده 88% تهیه شد (شکل ۱). طبق طیف FTIR لیگاند SNS، پیک جذب ضعیف در 3263 cm^{-1} نشانگر وجود عامل آمین (N-H) نوع دوم، پیک پهن در 2904 cm^{-1} مربوط به CH_2 و CH_3 کششی آلیفاتیک، پیک تیز در 1460 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های خمشی گروه های متیلن (CH_2) و پیک ضعیف در ناحیه 1376 cm^{-1} مربوط به ارتعاش های خمشی گروه CH_3 و پیک متوسط در ناحیه

خالص به مدت 10 min در دمای محیط همزده شد. به بالن 0.521 g لیگاند SNS اضافه و تا انحلال کامل آن، همزده شد. 0.521 g ($1/1\text{ mol}$) محلول لیگاند در 2 mL استونیتریل خشک قطره قطره با سرنگ میکرولیتری، زیر جو نیتروژن به محلول مس (I) برمید اضافه شد. مراحل تهیه کاتالیزگر با سوانگاری لایه نازک دنبال شد و پس از 2 h رسوب سفیدرنگ تشکیل شد. محلول صاف و برای خالص سازی سه مرتبه با دی اتیل اتر شسته شد تا لیگاند واکنش نداده خارج شود. در انتها کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS در خلأ خشک شد [۲۳].

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات به روش توده

بررسی پلیمر شدن متیل متاکریلات با $^1\text{H NMR}$ بر خط

ابتدا، محلول های مادر لیگاند، آغازگر و مس (I) برمید در جو خنثی نیتروژن داخل مونومر به عنوان حلال تهیه شدند. نسبت متیل متاکریلات: لیگاند: آغازگر: مس (I) برمید برابر با $188:0.27:0.268:0.27$ انتخاب شد. ظرف اول دارای $40\text{ }\mu\text{L}$ آغازگر EBMP در 5 mL مونومر متیل متاکریلات، ظرف دوم دارای 0.128 g لیگاند SNS در 10 mL متیل متاکریلات و ظرف سوم دارای 0.39 g مس (I) برمید در 5 mL متیل متاکریلات آماده شدند. با استفاده از سرنگ میکرولیتری، $500\text{ }\mu\text{L}$ محلول آغازگر-مونومر، $1000\text{ }\mu\text{L}$ محلول لیگاند-مونومر و $500\text{ }\mu\text{L}$ محلول مس (I) برمید-مونومر به شیشه پنی سیلین هوازادایی شده اضافه و همزده شد. مقدار $400\text{ }\mu\text{L}$ محلول تهیه شده به همراه $300\text{ }\mu\text{L}$ حلال بنزن دوتریم دار در جو نیتروژن به لوله NMR هوازادایی شده تزریق و لوله به دستگاه NMR منتقل شد. پس از حدود 5 min از وارد کردن نمونه درون محفظه دستگاه، دمای آن تا 90°C افزایش داده شد. این طیف به عنوان طیف نشان دهنده تبدیل صفر مونومر در نظر گرفته شد. در ادامه، طیف NMR نمونه ها هر 5 min ثبت و برای انجام کارهای سینتیکی استفاده شد.

بررسی پلیمر شدن متیل متاکریلات با آزمون سینتیکی $^1\text{H NMR}$ بر خط

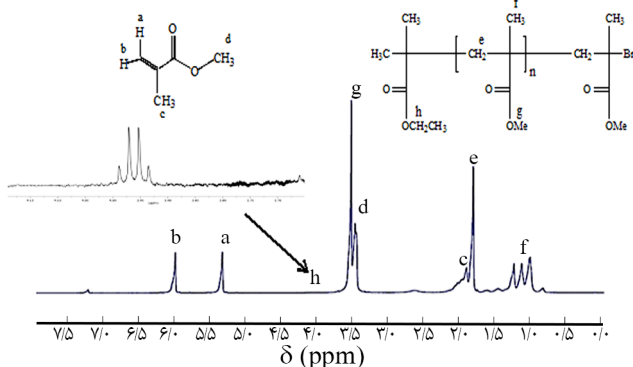
کاتالیزگر

در این بخش، واکنش در مجاورت کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS تهیه شده انجام شد. نسبت مولی $188:0.27:0.268$ برای متیل متاکریلات: کاتالیزگر: آغازگر برقرار بود. مقدار $40\text{ }\mu\text{L}$ آغازگر EBMP در جو نیتروژن به 10 mL مونومر متیل متاکریلات اضافه و همزده شد. مقدار 0.167 g کاتالیزگر و $400\text{ }\mu\text{L}$ محلول تهیه شده به همراه $300\text{ }\mu\text{L}$ حلال بنزن دوتریم دار در جو نیتروژن به لوله NMR گاززدایی شده تزریق و به دستگاه NMR منتقل شد. طیف نمونه ها هر 5 min ثبت و برای انجام کارهای سینتیکی استفاده شد. این روش پلیمر شدن در

۲۳۰ nm پس از کوئوردینه شدن لیگاند با فلز و تشکیل کمپلکس با مس (I) برمید به ۲۴۰ nm انتقال می‌یابد که دلیل آن انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT) است. انتقال (Cu(I))CuBr در ۲۳۰ nm ظاهر می‌شوند که در طیف به‌طور کامل مشهود است، اما (Cu(II))CuBr₂ پیک پهنی در ۶۵۰ nm تا ۸۰۰ nm نشان می‌دهد. با توجه به طیف UV-Vis مس برمید این پهن‌شدگی دیده نمی‌شود که نبود Cu(II) در کاتالیزگر را تأیید می‌کند. وجود Cu(II) باعث انتقال شیمیایی و پهن‌شدگی طیف‌های NMR می‌شود که شناسایی، ادامه کار و انجام پلیمر شدن را با مشکل روبه‌رو می‌کند. در طیف FTIR لیگاند SNS پیک تیز و ضعیف در ناحیه ۳۲۹۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش NH آمینی است که به دلیل کوئوردینه شدن فلز مس با NH لیگاند پهن‌شدگی و جابه‌جاشدن پیک به ۳۴۲۸ cm⁻¹ دیده می‌شود. اما در سایر پیک‌های مربوط به کاتالیزگر نسبت به لیگاند جابه‌جایی مختصری مشاهده شده است.

بررسی سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم و آماده‌سازی نمونه برای آزمون ¹H NMR برخط

شکل ۳ طیف ¹H NMR نمونه‌ای از پلی‌متیل متاکریلات تهیه‌شده با کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS را نشان می‌دهد. به دلیل پیوسته‌بودن این آزمون برخط، پیک‌های واحد تکرارشونده پلیمر، مونومر واکنش نداده، ابتدا و انتهای آغازگر و کاتالیزگر در طیف‌ها مشخص است. پیک‌های مربوط به مونومر متیل متاکریلات شامل، هیدروژن‌های گروه وینیلی (a, b) به ترتیب در ۵/۵ ppm و ۶ ppm، هیدروژن‌های گروه متوکسی (d) در ۳/۷ ppm و هیدروژن‌های گروه متیل (c) در ۱/۸۵ ppm ظاهر شده‌اند. در **شکل ۴** طیف‌های ¹H NMR برخط پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS با گذشت زمان نشان داده شده است. شدت کم پیک‌های مربوط به مونومر به دلیل کم‌شدن غلظت مونومر در انتهای پلیمر شدن است.



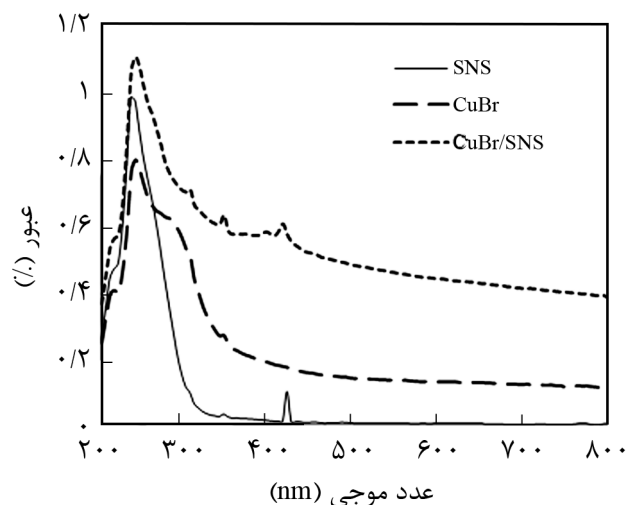
شکل ۳- طیف ¹H NMR برخط پلی‌متیل متاکریلات پس از ۱۵۰ min.

۱۰۸۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه C-N است. پیک در ناحیه ۶۰۰-۷۰۰ cm⁻¹ به پیوند C-S مربوط است که به علت ضعیف‌بودن و امکان تغییر مکان آن، در تعیین ساختار مولکولی ارزش کمی دارد.

طیف ¹H NMR لیگاند در کلروفرم دوتریم‌دار، هفت سیگنال را نشان می‌دهد. پیک سه‌تایی در ۰/۸۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های گروه CH₃ انتهایی است. پیک چندتایی در ناحیه ۱/۳۱-۱/۲۵ ppm مربوط به ۱۸ هیدروژن گروه SC₂H₄C₉H₁₈CH₃ است. پیک پهن در ۱/۳۵ ppm مربوط به هیدروژن گروه آمینی (N-H) است. پیک پنج‌تایی در ۱/۵۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های SCH₂CH₂C₁₀H₂₁ است. پیک‌های سه‌تایی به ترتیب در ۲/۵۲، ۲/۶۹ و ۲/۸۶ ppm مربوط به هیدروژن‌های گروه‌های SCH₂CH₂NH، SCH₂C₁₁H₂₃، SCH₂CH₂NH و NHCH₂ هستند. در طیف ¹³C NMR پیک‌های ۱۴/۹۵، ۲۳/۵۱، ۲۹/۳۵-۳۱/۰۲، ۳۲/۶۵-۳۳/۱۹، ۴۰/۰۳ و ۴۸/۹۹ به ترتیب مربوط به کربن‌های CH₃، CH₂CH₃، SC₂H₄C₇H₁₄، SC₂H₄C₇H₁₄C₃H₇، SCH₂CH₂NH و SCH₂CH₂NH هستند.

تهیه و شناسایی کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS

کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS در جو نیتروژن تهیه و برای خالص‌سازی سه مرتبه با دی‌اتیل اتر شسته شد تا لیگاند واکنش نداده از کاتالیزگر خارج شود [۲۳]. واکنش با سوانگاری لایه‌نازک دنبال شد. از واکنش لیگاند با Cu(I)Br، کاتالیزگر به شکل رسوب سفیدرنگ تشکیل شد. **شکل ۲** طیف UV-Vis کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS را نشان می‌دهد. با توجه به طیف UV-Vis برای لیگاند SNS انتقال ظاهر شده در



شکل ۲- طیف‌های UV-Vis کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS، لیگاند SNS و Cu(I)Br.

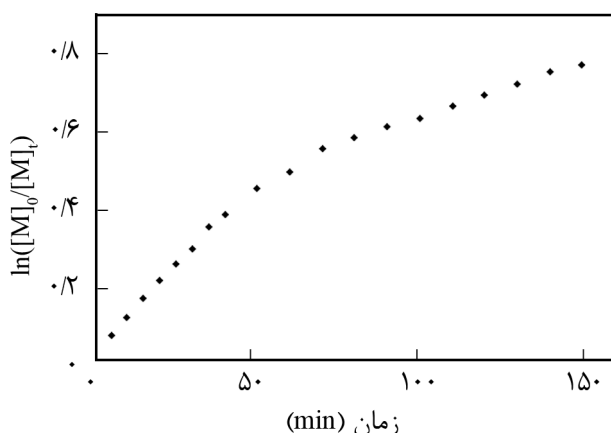
(۳)، نمودار لگاریتمی درجه تبدیل برحسب زمان $\ln([M]_0/[M]_t)$ (برحسب t)، نمودار سینتیکی مرتبه اول و دارای شیبی برابر با ثابت سرعت انتشار ظاهری ($k_p^{app} = k_p[P^*]$) است.

$$P = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0} = 1 - \frac{I_{Ho}}{I_{OCH_3(P)} + I_{OCH_3(M)}} = 1 - \frac{I_{5.8-5.5}}{I_{3.47-3.56}} \quad (1)$$

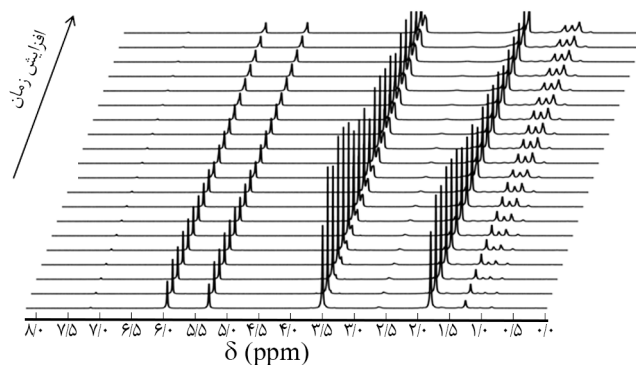
$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = -k_p[P^*][M] \quad (2)$$

$$\ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p[P^*]t \quad (3)$$

در این معادله، $[M]_0$ غلظت مونومر در زمان آغاز، $[M]_t$ غلظت مونومر در زمان t، $[P^*]$ غلظت رادیکال و k_p ثابت سرعت انتشار هستند. نمودار $\ln([M]_0/[M]_t)$ برحسب زمان در شکل ۵ مربوط به پلیمرشدن در دمای ۹۰°C نشان داده شده است. طبق انتظار برای سازوکار ATRP با پیشرفت واکنش تا ۸۰ min افزایش خطی در منحنی‌های سینتیکی لگاریتمی مشاهده می‌شود. اما، با گذشت زمان به دلیل نامساعد بودن شرایط واکنش پلیمرشدن از قبیل ورود گاز اکسیژن به داخل لوله NMR و گرانشدن محیط واکنش به دلیل بخارشدن حلال دوتریم‌دار و مصرف مونومر طی پلیمرشدن، سرعت واکنش کاهش می‌یابد و منحنی از حالت خطی خارج می‌شود. البته دلایل دیگری مانند انتقال زنجیر به مونومر و انتقال زنجیر به لیگانند نیز می‌تواند در انحراف نمودار از خط راست دخالت داشته باشد.



شکل ۵- نمودار سینتیکی لگاریتمی پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با استفاده از 1H NMR برخط در ۹۰°C به مدت ۱۵۰ min با نسبت مولی:

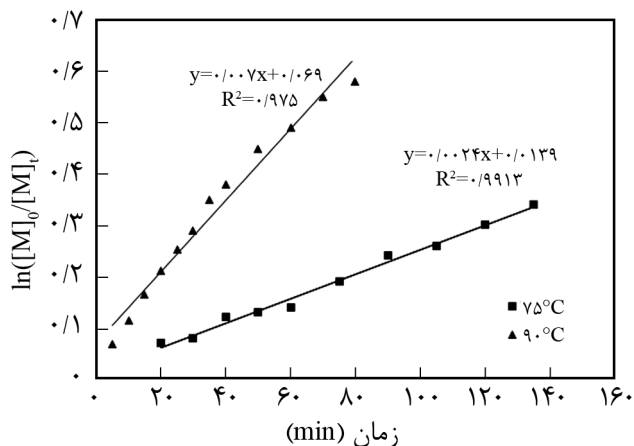


شکل ۴- طیف‌های 1H NMR برخط پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با گذشت زمان در دمای ۹۰°C با نسبت‌های مولی $[MMA]:[Cu(I)Br/SNS]:[EBMP]=[188]:[0.27]:[0.268]$.

همچنین، ضعف بودن پیک مربوط به هیدروژن‌های گروه استری (OCH_2) آغازگر نیز حاکی از کم شدن غلظت آغازگر به مونومر نسبت به ابتدای پلیمرشدن است.

از پیک‌های شاخص در واحدهای تکرار شونده می‌توان به پیک‌های مربوط به گروه متوکسی ($3.44-3.31$ ppm)، گروه متیل ($1.9-1.7$ ppm) و گروه متیل ($1.27-0.96$ ppm) اشاره کرد. از آنجا که در زنجیر پلیمری نسبت هیدروژن واحدهای تکرار شونده به آغازگر بسیار زیاد است، مشاهده پیک‌های هیدروژن گروه آغازگر سخت و به پوشش زیاد نیاز دارد. همچنین، به علت قرار گرفتن پیک‌های هیدروژن گروه آغازگر در محدوده پیک‌های متیل و متن واحدهای تکرار شونده و هم‌پوشانی با این گروه‌ها، شناسایی گروه متیل آغازگر امکان‌پذیر نیست. آغازگر افزون بر گروه متیل دارای گروه $O-CH_2$ اتری است که در ناحیه $3.4-4$ ppm به شکل چهارشاخه بسیار ضعیف مشخص است. طبق طیف 1H NMR با شروع پلیمرشدن و وارد شدن مونومر در زنجیر پلیمری، شدت پیک‌های مونومری کاهش و شدت پیک‌های پلیمری افزایش پیدا می‌کند.

طبق شکل ۴ با شروع پلیمرشدن و وارد شدن مونومر در زنجیر پلیمری و کاهش یافتن غلظت آن، شدت پیک‌های مربوط به گروه متوکسی ($3.44-3.31$ ppm)، متیل ($1.9-1.7$ ppm) و هیدروژن‌های متیلن (6.0 و 5.3 ppm) مونومر در حال کاهش یافتن هستند. در حالی که با گذشت زمان شدت پیک‌های مربوط به گروه متوکسی ($3.47-3.51$ ppm)، متیلن ($1.55-1.7$ ppm) و هیدروژن‌های متیل ($0.96-1.27$ ppm) پلیمر افزایش می‌یابد. برای بررسی روند درصد تبدیل پلیمر و سرعت پلیمرشدن از تغییرات انتگرالی پروتون‌های a, b, c و g استفاده شد. با استفاده از معادله‌های (۱) تا (۳) می‌توان مقدار درجه تبدیل (P) و نیز $\ln([M]_0/[M]_t)$ را به دست آورد. طبق معادله



شکل ۷- منحنی سینتیکی لگاریتمی پلی متیل متاکریلات در دماهای ۷۵°C و ۹۰°C با نسبت مولی:

$$[EBMP]_0 = [MMA]_0 : [Cu(I)Br]_0 : [SNS]_0 : [V_5O_5] : [1] : [1] : [1]$$

بررسی اثر دما بر سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به روش وزن سنجی
 پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS و در مجاورت آغازگر EBMP در دماهای مختلف (۷۰، ۸۵ و ۹۰°C) انجام شد. در این محیط، نسبت مولی [۱۸۸]:[۰/۲۷]:[۰/۲۶۸] برای [MMA]₀:[Cu(I)Br]₀:[SNS]₀:[EBMP]₀ برقرار بود. با توجه به شکل ۸، افزایش خطی در منحنی‌های سینتیکی ln([M]₀/[M]ₜ) بر حسب زمان دیده می‌شود. با افزایش دما به دلیل افزایش ثابت تعادل پلیمر شدن و در پی آن سرعت پلیمر شدن، شیب این نمودارها افزایش می‌یابد. ثابت سرعت ظاهری انتشار برای دماهای ۷۰، ۸۵ و ۹۰°C به ترتیب برابر ۲/۰۶ × ۱۰⁻²، ۶/۴۹ × ۱۰⁻² و ۷/۸۴ × ۱۰⁻² min⁻¹ به دست آمد. در شکل ۹ نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان برای دماهای مختلف رسم شده است. منحنی آرنیوس اثر دما بر ثابت سرعت انتشار ظاهری در شکل ۱۰ رسم شده است. بر اساس معادله آرنیوس (معادله ۴) و از رسم نمودار ln k_p^{app} بر حسب 1/T مقدار انرژی فعال سازی پلیمر شدن (E_a) برابر با ۲۱/۱۶ kJ/mol به دست آمد. T دمای پلیمر شدن (K) و R ثابت سرعت گازها (J/K mol) هستند.

$$k_p^{app} = e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4)$$

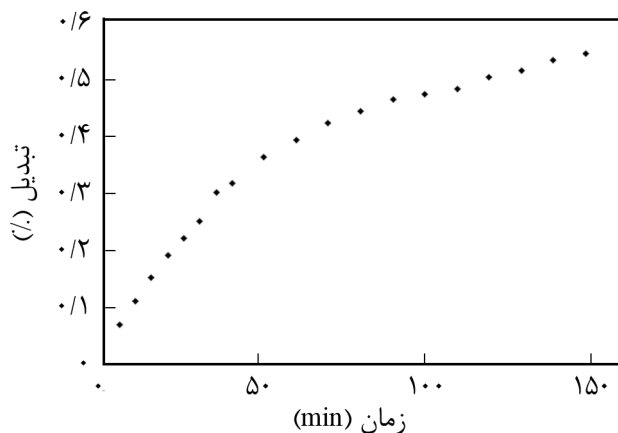
اثر نسبت مونومر - آغازگر بر سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به روش وزن سنجی

در این پژوهش، اثر نسبت مونومر-آغازگر نیز بر سینتیک پلیمر شدن متیل متاکریلات مطالعه شده است. اثر مقادیر مختلف مونومر نسبت به آغازگر (۱:۵۰۰، ۱:۶۰۰ و ۱:۷۰۰) در دمای ۹۰°C بررسی شد. طبق

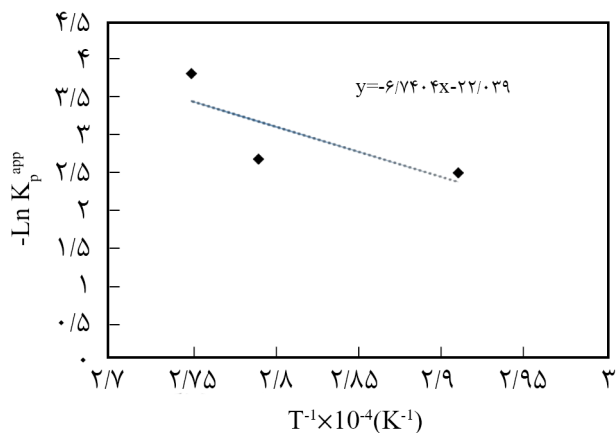
معادله خط راست تا زمان ۸۰ min رسم و شیب خط و عرض از مبدأ آن به ترتیب ۰/۷ × ۱۰⁻² و ۶/۹ × ۱۰⁻² به دست آمدند. بر اساس معادله ۳، شیب نمودار ln([M]₀/[M]ₜ) بر حسب زمان برابر با ثابت سرعت انتشار ظاهری (k_p^{app}) و در اینجا برابر ۰/۷ × ۱۰⁻² min⁻¹ است. در شکل ۶ منحنی درجه تبدیل بر حسب زمان در ۱۵۰ min مشاهده می‌شود.

بررسی اثر دما بر سینتیک پلیمر شدن با آزمون 1H NMR بر خط

برای بررسی اثر دمای واکنش بر سینتیک ATRP، پلیمر شدن متیل متاکریلات با کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS در مجاورت آغازگر EBMP افزون بر دمای ۹۰°C در دمای ۷۵°C در همان نسبت‌های مولی [MMA]₀:[Cu(I)Br/SNS]₀:[EBMP]₀ برای [۱۸۸]:[۰/۲۷]:[۰/۲۶۸] انجام شد. طبق شکل ۷، با افزایش دما شیب نمودار افزایش می‌یابد. زیرا، افزایش دما باعث افزایش ثابت تعادل و سرعت پلیمر شدن می‌شود. توجه به این نکته ضروری است، با افزایش دما کارایی آغازگر کم می‌شود که به دلیل تأمین انرژی تفکیک مربوط به C-Br غلظت رادیکال نیز در محیط افزایش می‌یابد و این موضوع باعث برخورد رادیکال‌ها و در نتیجه اختتام زنجیرهای در حال رشد می‌شود. همچنین، واکنش‌های جانبی با افزایش دما افزایش یافته که باعث اختتام پلیمر شدن و ثابت ماندن سرعت می‌شوند. در کل اثر این پدیده در انحراف از حالت خطی منحنی‌های سینتیکی دیده می‌شود. شیب‌های به دست آمده از منحنی‌های سینتیکی به ترتیب ۰/۲۴ × ۱۰⁻² و ۰/۷ × ۱۰⁻² min⁻¹ در دماهای ۷۵ و ۹۰°C برای ثابت سرعت ظاهری انتشار به دست آمده‌اند.



شکل ۶- درجه تبدیل بر حسب زمان برای پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در ۹۰°C و زمان ۱۵۰ min با نسبت مولی [MMA]₀:[Catalyst]₀:[EBMP]₀=[۱۸۸]:[۰/۲۷]:[۰/۲۶۸]



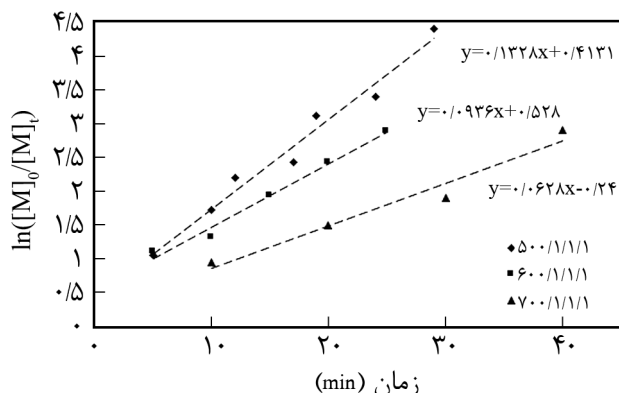
شکل ۱۰- اثر دمای پلیمرشدن بر k_p^{app} برای پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات با نسبت مولی:



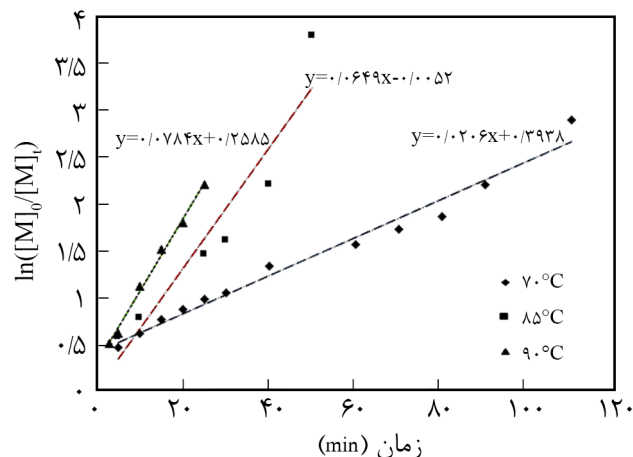
اثر نسبت‌های متفاوت Cu(I)Br/SNS بر سینتیک پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم به روش وزن سنجی

اثر نسبت لیگاند به کاتالیزگر بر سینتیک پلیمرشدن متیل متاکریلات بررسی شد. پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات به وسیله کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS در مجاورت آغازگر EBMP در دمای ۹۰°C در نسبت‌های مختلف Cu(I)Br/SNS انجام شد. در این محیط پلیمرشدن نسبت $[EBMP]_0 : [Cu(I)Br]_0 : [SNS]_0 : [MMA]_0$ $[1] : [1] : [1] : [1]$ ، $[1] : [1] : [1] : [1]$ ، $[1] : [1] : [1] : [1]$ و $[1] : [1] : [2] : [1]$ برقرار است. همان‌طور که از منحنی‌های سینتیکی استنباط می‌شود، واکنش‌ها وابستگی خطی را برای منحنی‌های سینتیکی $\ln([M]_0/[M]_t)$ برحسب زمان نشان می‌دهند.

منحنی‌های سینتیکی شکل ۱۳ در نسبت‌های $[1] : [1]$ ، $[1] : [1/5]$ و $[1] : [2]$ از $[Cu(I)Br] : [SNS]$ رسم شده است که بر اساس آن با



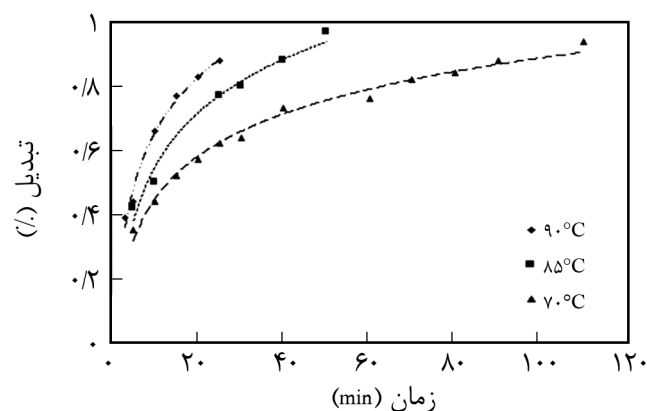
شکل ۱۱- منحنی‌های سینتیکی لگاریتمی پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در دمای ۹۰°C و نسبت‌های متفاوت مونومر-آغازگر.



شکل ۸- پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در دماهای مختلف ۷۰، ۸۵، ۹۰°C با نسبت مولی:

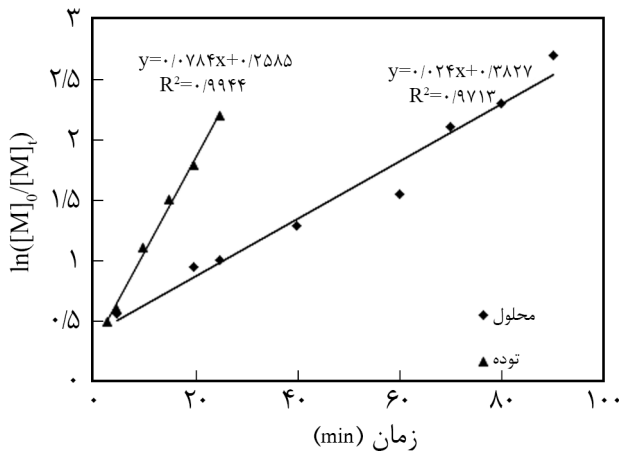


منحنی‌های سینتیکی، وابستگی خطی $\ln([M]_0/[M]_t)$ برحسب زمان مشاهده می‌شود. منحنی‌های سینتیکی نشان می‌دهد، در پلیمرشدن توده به دلیل نقش مونومر به‌عنوان حلال، با افزایش مقدار مونومر و در پی آن کاهش غلظت آغازگر، سرعت پلیمرشدن کاهش می‌یابد. با توجه به شکل ۱۱ ثابت‌های سرعت ظاهری انتشار در نسبت‌های ۱:۵۰۰، ۱:۶۰۰ و ۱:۷۰۰ آغازگر به مونومر به ترتیب برابر $1.3/28 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ، $9/36 \times 10^{-2}$ و $6/28 \times 10^{-2}$ منحنی درجه تبدیل برحسب زمان نیز برای این نسبت‌ها در شکل ۱۲ رسم شده است.



شکل ۹- تنوع درجه‌های تبدیل پلی متیل متاکریلات در دماهای ۷۰، ۸۵ و ۹۰°C با نسبت مولی:

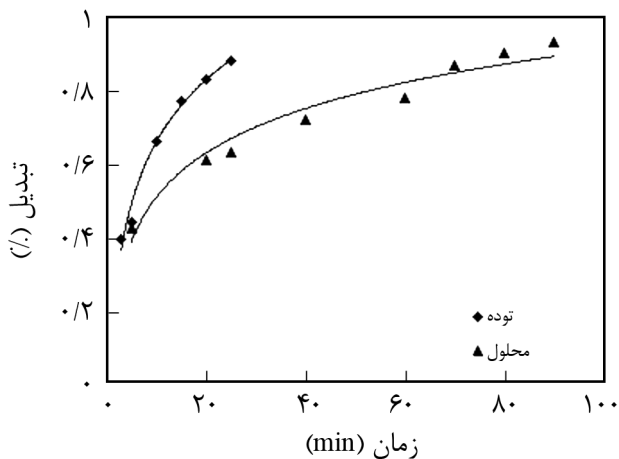




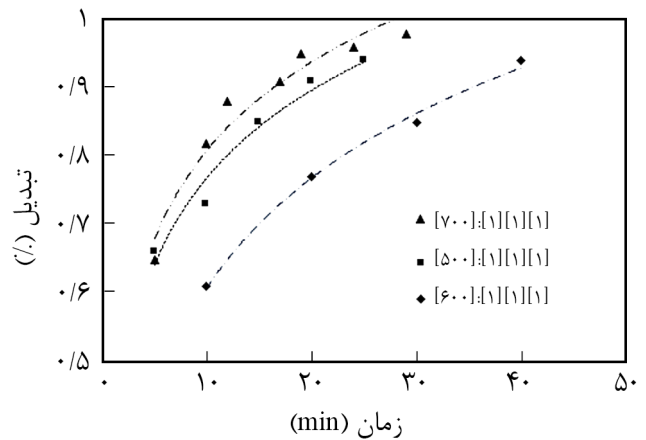
شکل ۱۴- مقایسه پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در حالت توده و محلول در دمای ۹۰°C و حلال تتراهیدروفوران (نسبت مساوی مونومر به حلال و



با نسبت $[MMA]_0:[CuBr]_0:[SNS]_0:[EBMP]=[700]:[1]:[1]:[1]$ و نسبت حجمی $[1]:[1]$ از حلال THF به مونومر نشان داد، پلیمر شدن در حالت محلول سرعت کمتری نسبت به حالت توده دارد (شکل ۱۴). کم بودن سرعت پلیمر شدن محلول را می توان به کم بودن غلظت سامانه آغازی ارتباط داد. از منحنی های سینتیکی $\ln([M]_0/[M]_t)$ بر حسب زمان شیب های $7/84 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ و $2/4 \times 10^{-2}$ به ترتیب برای حالت محلول و توده به دست آمد. نمودارهای تبدیل نیز در شکل ۱۵



شکل ۱۵- تنوع درجه های تبدیل پلی متیل متاکریلات در دو حالت توده و محلول در دمای ۹۰°C و حلال تتراهیدروفوران (نسبت مساوی مونومر به حلال و

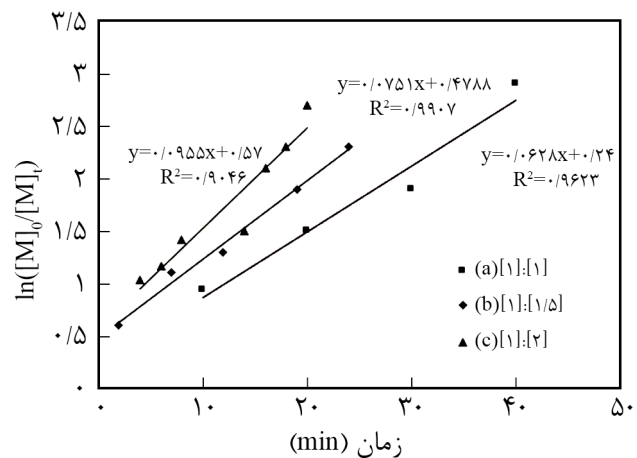


شکل ۱۲- تنوع تبدیل های پلی متیل متاکریلات در نسبت های متفاوت مونومر به آغازگر $[MMA]:[Cu(I)Br]:[SNS]:[EMP]$

افزایش غلظت لیگاند، سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد. با افزایش بیشتر غلظت لیگاند به دلیل محدود بودن کره کوئوردیناسیونی مرکز فعال $Cu(I)$ سرعت پلیمر شدن کاهش پیدا می کند. زمانی که نسبت مس-لیگاند ۱ باشد به دلیل کم بودن مقدار لیگاند در محیط واکنش، حل شدن مس (I) بر مید به مدت زمان بیشتری نیاز دارد. اما با افزایش غلظت لیگاند در محیط، سرعت حل شدن و در پی آن سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد. اما در غلظت های بیشتر به دلیل اشباع شدن کره کوئوردیناسیونی، مقدار اضافی لیگاند مانع از انتقال اتم Br شده و باعث کاهش سرعت پلیمر شدن می شود.

اثر حلال بر سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در حالت محلولی

نتایج پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل متاکریلات در حالت محلول



شکل ۱۳- منحنی های سینتیکی پلی متیل متاکریلات در نسبت های متفاوت $[Cu(I)Br]/[SNS]$ و دمای ۹۰°C در همه نمودارها $[MMA]_0:[EBMP]_0=[700]:[1]$

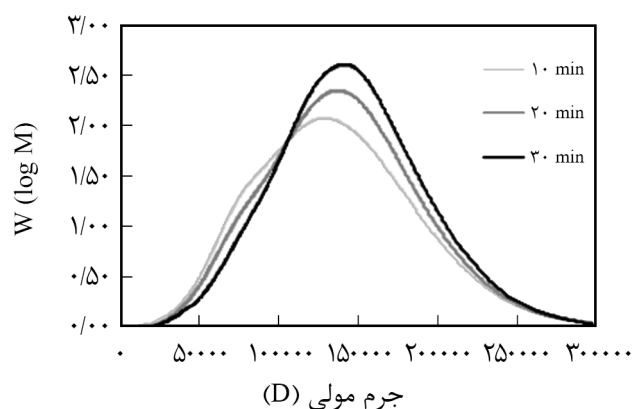
شده در سوانگاری GPC در ناحیه وزن‌های مولکولی کم، نشان‌دهنده اختتام پیوسته رادیکال‌های پلیمری طی پلیمرشدن است.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، ابتدا لیگاند بیس (۲-دودسیل سولفانیل-اتیل)-آمین (SNS) تهیه و سپس از آن برای ساخت کاتالیزگر Cu(I)Br/SNS استفاده شد. از کاتالیزگر تهیه شده در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) مونومر متیل متاکریلات در مجاورت آغازگر EBMP استفاده شد. در مرحله اول با استفاده از آزمون برخط $^1\text{H NMR}$ ، پلیمرشدن با نسبت‌های معین و با استفاده از کاتالیزگرهای از پیش تهیه شده انجام شد. این واکنش در لوله NMR انجام و طیف $^1\text{H NMR}$ در زمان‌های مختلف ثبت شد. سینتیک پلیمرشدن با استفاده از داده‌های به دست آمده بررسی شد. با استفاده از انتگرال هیدروژن‌های گروه متوکسی مونومر و پلیمر و هیدروژن‌های گروه متیلن مونومر باقی‌مانده در محیط، مقادیر درجه تبدیل و $\ln([M]_0/[M]_t)$ محاسبه شد. منحنی‌های سینتیکی $\ln([M]_0/[M]_t)$ برحسب زمان در دماهای مختلف نشان داد، با افزایش دما به دلیل افزایش انرژی سینتیکی و افزایش غلظت رادیکال در محیط، سرعت پلیمرشدن افزایش پیدا می‌کند. همچنین از شیب این منحنی‌ها، مقادیر ثابت سرعت انتشار ظاهری اندازه‌گیری شد. در ادامه، اثر سایر پارامترها بر سینتیک پلیمرشدن با روش وزن‌سنجی بررسی شد. ابتدا اثر پارامتر دما (۷۰، ۸۵ و 90°C) بر سینتیک بررسی و ملاحظه شد، با افزایش دما سرعت پلیمرشدن افزایش می‌یابد. دمای 90°C به‌عنوان دمای بهینه در بررسی‌های بعدی استفاده شد. بررسی اثر غلظت‌های مختلف مونومر (۱:۵۰۰، ۱:۶۰۰ و ۱:۷۰۰ نسبت به غلظت آغازگر) در دمای 90°C انجام و پس از رسم منحنی‌های سینتیکی مشاهده شد، با افزایش غلظت مونومر به دلیل کاهش کارایی آغازگر، سرعت پلیمرشدن نیز کاهش می‌یابد. اثر غلظت‌های مختلف از لیگاند (۱:۱، ۱:۱/۵، ۱:۲ نسبت به مس(I) برمید) بر سینتیک پلیمرشدن بررسی و با استناد به منحنی‌های سینتیکی، با افزایش غلظت لیگاند و انحلال بیشتر کاتالیزگر در محیط، سرعت افزایش یافت.

مراجع

1. Heshmat-Azad S. and Abdolmaleki A., A New Star Polymethylmethacrylates by Atom Transfer Radical



جدول ۱- تغییرات متوسط‌های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی وزن مولکولی برای پلیمرشدن متیل متاکریلات در دمای 90°C با استفاده از کاتالیزگر SNS/CuBr(I).

Entry	Time (min)	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	M_w/M_n
۱	۱۰	۱۱۵۰۲۰	۹۱۴۴۹	۱/۲۵
۲	۲۰	۱۲۲۰۳۰	۱۰۱۱۶۰	۱/۲۵
۳	۳۰	۱۲۸۳۴۰	۱۰۸۷۳۰	۱/۸

نشان می‌دهند، درصد نهایی تبدیلی در حالت محلول با وجود سرعت کمتر، بیشتر است و دلیل این موضوع حلال واکنش، گرانش و محیط در حالت توده و اختتام سریع‌تر است.

بررسی وزن مولکولی و توزیع آن به‌طور پیوسته با زمان

شکل ۱۶ و جدول ۱، متوسط عددی توزیع وزن مولکولی (M_n) و شاخص پراکندگی (PDI) پلیمر را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. جرم مولی پلیمر به‌طور خطی با درجه تبدیل افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده ماهیت کنترل‌شده پلیمرشدن است. افزون بر این، شاخص پراکندگی کوچک (حدود ۱/۲) و کاهش آن با درجه تبدیل گواه دیگری بر ماهیت کنترل‌شده پلیمرشدن است. کشیدگی مشاهده

Polymerization, *Organic Chem. Curr. Res.*, **3**, 1-4, 2014.

2. Greszta D., Mardare D., and Matyjaszewski K., Living

- Radical Polymerization. I. Possibilities and Limitations, *Macromolecules*, **27**, 638-644, 1994.
3. Pintauer T. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) and Addition (ATRA) and Applications, *Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, 1851-1894, 2012.
 4. Tsarevsky N., Braunecker W., Tang W., Brooks S., and Matyjaszewski K., Copper-based ATRP Catalysts of Very High Activity Derived from Dimethyl Cross-Bridged Cyclam, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **257**, 2132-140, 2006.
 5. Duquesne E., Habimana J., Degée P., and Dubois P., Nickel-Catalyzed Supported ATRP of Methyl Methacrylate Using Cross-Linked Polystyrene Triphenylphosphine as Ligand, *Macromolecules*, **38**, 9999-10006, 2005.
 6. O'Reilly R., Shaver M., and Gibson V., Nickel (II) α -diimine Catalysts for the Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Inorg. Chim. Acta*, **359**, 4417-4420, 2006.
 7. Lecomte P., Drapier I., Dubois Ph., Teyssié Ph., and Jérôme R., Controlled Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in the Presence of Palladium Acetate, Triphenylphosphine, and Carbon Tetrachloride, *Macromolecules*, **30**, 7631-7633, 1997.
 8. Farah A. and Pietro W., Atom Transfer Radical Polymerization of N-(ω' -alkylcarbazolyl)Methacrylates via the Use of Novel Heteroleptic Ru (II) Polypyridyl Initiator, *Inorg. Chim. Acta*, **357**, 3813-3824, 2004.
 9. Wang G., Lu M., Wu H., and Zhong M., Fe-mediated ARGET Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Ionic Liquid-Based Microemulsion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3077-3083, 2013.
 10. Kwak Y. and Matyjaszewski K., ARGET ATRP of Methyl Methacrylate in the Presence of Nitrogen-Based Ligands as Reducing Agents, *Polym. Int.*, **58**, 242-247, 2009.
 11. Fareghi A.R., Najafi Moghaddam P., Entezami A.A., and Ensafi Avval M., Modification of Hydrophilic Cellulose Fibers by Monolayer Growth of Polystyrene Chains Using ATRP, *Iran. Polym. J.*, **22**, 361-367, 2013.
 12. Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives, *Macromolecules*, **45**, 4015-4039, 2012.
 13. Gutowsky H.S., Saika A., Takesa M., and Woessner D.E., Proton Magnetic Resonance Studies on Natural Rubber. II. Line Shape and T1 Measurment, *J. Chem. Phys.*, **27**, 534-542, 1957.
 14. Nishioka A., Watanabe H., Yamaguchi I., and Shimizu H., High Resolution NMR Spectra of Isotactic and Syndiotactic Polymethyl Methacrylate in Chloroform Solution, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **45**, 232-234, 1960.
 15. Bovey F.A. and Tiers G.V.D., Polymer NSR spectroscopy. II. The High Resolution Spectra of Methyl Methacrylate Polymers Prepared with Free Radical and Anionic Initiator, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **34**, 711-720, 1996.
 16. Johnsen U. and Tessmar K., Hochaufgelöste Kernresonanzspektren von eutaktischen Polymethylmethacrylaten, *Colloid Polym. Sci.*, **168**, 160-161, 1960.
 17. Escher F.N. and Galland G.B., ¹³Carbon Nuclear Magnetic Resonance of Ethylenepropylene-1-Hexene Terpolymers, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **42**, 2474-2482, 2004.
 18. Queffelec J., Gaynor S.G., and Matyjaszewski K., Optimization of Atom Transfer Radical Polymerization Using Cu(I)/Tris(2-(dimethylamino)ethyl)Amine as a Catalyst, *Macromolecules*, **33**, 8629-8639, 2000.
 19. Lin C.X., Zhan H.Y., Liu M.H., Fu S.Y., and Lucia L., Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Cellulose-Chloroacetate in BMIMCl. *Chem. Res. Chin. Univ.*, **29**, 159-165, 2013.
 20. Zhang H., Zhang Y., Liu W., and Wang H., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate in Ionic Liquids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 244-252, 2008.
 21. Bury K., Neugebauer D., and Biela T., Methacrylate Copolymers with Hydroxyl Terminated Caprolactone Chains via ATRP. A Route to Grafted Copolymers, *React. Funct. Polym.*, **71**, 616-624, 2011.
 22. Ahmadi E., Mohamadnia Z., and Nekomanesh Haghighi M., High Productive Ethylene Trimerization Catalyst Based on CrCl₃/SNS Ligands, *Catal. Lett.*, **141**, 1191-1198, 2011.
 23. Turner S.A., Remillard Z.D., Gijima D.T., Gao E., Pike R.D., and Goh C., Syntheses and Structures of Closely Related Copper (I) Complexes of Tridentate (2-Pyridylmethyl)imine and (2-Pyridylmethyl)Amine Ligands and Their Use in Mediating Atom Transfer Radical Polymerizations, *Inorg. Chem.*, **51**, 1771, 2012.