

Effect of Reactant Concentration Variations on the Kinetics of Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylonitrile

H. Roghani-Mamaqani, V. Haddadi-Asl*, M. Najafi, and M. Salami-Kalajahi

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 28 October 2009, accepted 6 April 2010

ABSTRACT

Polyacrylonitrile synthesis, via atom transfer radical polymerization, is studied in various initiator concentrations, transitional metal catalyst and different concentrations of CuBr_2 . The variations of monomer conversion and the linearity of semi-logarithmic kinetic profile which is the evidence of living polymerization and constant radical concentration in the reaction medium, were revealed by gas chromatography technique (GC). Gel permeation chromatography (GPC) studies revealed that, the number average molecular weight increases linearly against monomer conversion, an indicative of living nature of the polymerization process. Additionally, the conversion, apparent rate constant and number average molecular weight increased with increased initiator concentration as well as the transitional metal complex concentration. However, addition of CuBr_2 lowered conversion, k_{app} , and the number average molecular weight of polyacrylonitrile. Molecular weight distribution of synthesized polymers broadened with increased initiator concentration and also transitional metal complex concentration. However, addition of CuBr_2 has resulted in narrower molecular weight distribution polyacrylonitrile. Moreover, all the samples experienced a drop in PDI value from nearly 2 to almost 1.1 as the reaction progressed.

Key Words:

ATRP
polyacrylonitrile,
reactant concentration,
kinetic, catalyst

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

بررسی اثر تغییرات غلظت واکنش دهنده‌ها بر سینتیک تهیه پلی آکریلونیتریل به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

حسین روغنی ممقانی، وحید حدادی اصل*، محمد نجفی، مهدی سلامی کلجاهی

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

دریافت: ۸۸۸/۶، پذیرش: ۸۹/۷۱۷

چکیده

روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم برای تهیه پلی آکریلونیتریل در غلظت‌های متفاوت آغازگر، کاتالیزور فلز انتقالی و CuBr_2 به کار گرفته شد. با استفاده از روش رنگ‌نگاری گازی (GC)، امکان بررسی تغییرات درجه تبدیل و نیز رسم نمودار سینتیکی فراهم شد. نمودار سینتیکی خطی حاصل، نشان از ماهیت زنده پلیمر شدن و مقدار غلظت ثابت رادیکال آزاد بود. هم‌چنین، نمودار تغییرات وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و شاخص پراکندگی با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) بررسی شد. نمودار خطی وزن مولکولی متوسط عددی نسبت به درجه تبدیل نیز بیانگر ماهیت زنده پلیمر شدن است. مقدار درصد تبدیل، k_{app} و هم‌چنین وزن مولکولی متوسط عددی با افزایش غلظت آغازگر و هم‌چنین افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی افزایش یافت. درحالی که افزایش CuBr_2 باعث کاهش مقدار درصد تبدیل، k_{app} و نیز وزن مولکولی متوسط عددی شد. توزیع وزن مولکولی با افزایش مقدار آغازگر و کاتالیزور فلز انتقالی پهن‌تر شد. درحالی که افزایش CuBr_2 باعث باریک شدن توزیع وزن مولکولی شد. هم‌چنین، در همه نمونه‌ها شاخص پراکندگی با پیش رفت واکنش باریک‌تر شده به نحوی که از مقادیر بزرگ‌تر از ۲ شروع و در انتهای واکنش به حدود ۱/۸ کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی

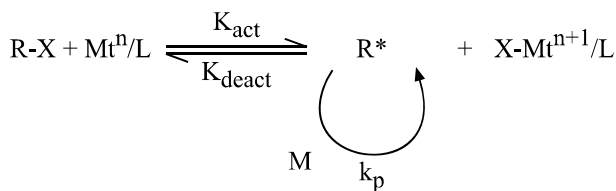
پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم،

پلی آکریلونیتریل،

غلظت واکنش دهنده،

سینتیک، کاتالیزور

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:



طرح ۱- پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم.

برای تهیه پلی‌آکریلونیتریل قابل استفاده در صنایع الیاف با کاربردهای مهم نیاز به پلی‌آکریلونیتریل با توزیع وزن مولکولی باریک است [۱۴]. بدین منظور، روش‌های آنیونی زنده و پلیمر شدن رادیکالی زنده نظیر ATRP بسیار کارا به نظر می‌رسند. روش آنیونی بسیار حساس به ناخالصی است و در مجاورت اکسیژن، رطوبت و سایر ناخالصی‌ها متوقف می‌شود، بنابراین روش ATRP می‌تواند روشی مناسب برای تهیه این پلیمر باشد.

استفاده از روش‌های رادیکالی زنده نظیر روش RAFT برای سنتز پلی‌آکریلونیتریل با ساختار معین توسط Liu و همکاران گزارش شده است [۱۵]. در این روش از ترکیبات انتقال زنجیر دی‌تیوسولفات استفاده شده است. Chen و همکاران تهیه پلی‌آکریلونیتریل با استفاده از روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم معکوس را مطالعه کردند [۱۶]. آنها با این روش توانستند از حساسیت ATRP به اکسیژن تا حد زیادی بکاهند. Dong و همکاران از فعال‌کننده‌های حاصل شده از راه انتقال الکترون در ATRP، پلی‌آکریلونیتریل تهیه کردند [۱۷]. آنها با این مقدار ناخالصی کاتالیزور فلز انتقالی در محصول نهایی را به حداقل رساندند. اما تاکنون، مطالعه جامعی برای بررسی اثر تغییرات مقدار واکنش دهنده‌ها بر سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم آکریلونیتریل انجام نشده است.

در این کار برای تهیه پلی‌آکریلونیتریل به روش ATRP و بررسی اثر تغییرات غلظت واکنش دهنده‌ها بر سینتیک و خواص مولکولی پلی‌آکریلونیتریل حاصل، روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به کار گرفته شد. اثر تغییرات غلظت آغازگر، تغییرات غلظت کاتالیزور فلز انتقالی در کمترین و بیشترین حالت اکسایشی بر خواصی نظیر درصد تبدیل، وزن مولکولی متوسط عددی، شاخص پراکندگی، توزیع وزن مولکولی و هم چنین ثابت سرعت رشد ظاهری پلیمر شدن مورد بررسی قرار گرفت.

تجربی

مواد

برمید مس (I) (CuBr, ۹۸٪) برای حذف هر نوع اکسنده محلول با استیک اسید شست و شو داده شده و پس از صاف شدن و شست و شو با اتانول

مقدمه

در سال‌های اخیر و با گسترش روش‌های پلیمر شدن و به وجود آمدن روش‌های پلیمر شدن زنده، امکان تهیه پلیمرهایی با ساختار مولکولی معین و هم چنین وزن مولکولی از پیش معین فراهم شده است [۱]. برای این منظور، روش‌های رادیکالی زنده نظیر پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۲،۳]، پلیمر شدن رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP) [۴]، پلیمر شدن انتقال افزایشی - جدایشی بازگشت پذیر (RAFT) [۵] به کار گرفته شده‌اند. از میان روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده، روش ATRP به دلیل حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها و هم چنین به دلیل آسان بودن شرایط کاری آن مانند دما و فشار بیشتر از سایر روش‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. با استفاده از روش ATRP پلیمرهای با عاملیت‌های مختلف (عاملیت‌های زنجیر یا عاملیت در طول زنجیر)، پلیمرهای با ترکیب درصدهای متفاوت (هموپلیمرها، کوپلیمرهای تصادفی، قطعه‌ای، گرادسانی و پیوندی) و پلیمرهای با توپولوژی متفاوت (خطی، ستاره‌ای، شاخه‌ای و شانه‌ای) یا ترکیبی از این ساختارها قابل سنتز هستند [۶]. هم چنین، مونومرهای مختلفی مانند مونومرهای استیرنی [۷]، آکریلات‌ها [۸]، متاکریلات‌ها [۹]، آکریل آمیدها [۱۰] و آکریلیک اسیدها [۱۱] با این روش قابل پلیمر شدن هستند.

در روش ATRP کنترل پلیمر شدن از راه تعادل دینامیکی بین غلظت‌های زیاد مراکز غیرفعال و غلظت‌های کم مراکز فعال به کمک انتقال اتم یا گروه حاصل می‌شود (طرح ۱). در این روش فلز انتقالی Mt^{n+1} ، که قابلیت به اشتراک گذاشتن الکترون با رادیکال هالید ناشی از شکستن آغازگر را دارد، به همراه لیگاند کمپلکس کننده L به عنوان کاتالیزور ATRP شناخته می‌شود. کمپلکس فلز انتقالی Mt^{n+1}/L مسئول شکست همگن پیوند آلکیل هالید (R-X) است که کمپلکس هالید فلزی مشابه با درجه اکسایش بیشتر $(Mt^{n+1}X/L)$ و رادیکال آلی R^* (با ثابت سرعت k_{act}) را تشکیل می‌دهد. R^* می‌تواند با مونومر وینیلی رشد کند (k_p) یا مانند پلیمر شدن رادیکال آزاد معمولی از راه تسهیم نامتناسب یا جفت شدن خاتمه یابد (k_t) یا به طور عکس در موازنه با $Mt^{n+1}X/L$ برای تشکیل زنجیر پلیمری غیرفعال با سر هالیدی، غیرفعال شود (k_{deact}) [۱۲،۱۳]. چنین ماهیتی امکان عاملیت‌های انتهای زنجیر و بدنه زنجیر را فراهم می‌کند. با استفاده از این عاملیت‌ها امکان رشد مونومرهای دیگر در انتهای زنجیر برای تولید کوپلیمرهای قطعه‌ای یا رشد مونومر بر بدنه زنجیر اصلی به منظور تولید کوپلیمرهای شانه‌ای یا پیوندی فراهم می‌شود [۱۳].

پلی‌آکریلونیتریل معمولاً با استفاده از روش رادیکالی تهیه می‌شود که امکان کنترل ساختار محصول و وزن مولکولی را ندارد. در حالی که

برای تعیین وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و توزیع آن از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC, Waters 2000 Agilent1100) با ردیاب بر اساس شاخص شکست استفاده شد. ستون‌های مورد استفاده به شکل متوالی به هم وصل شدند ($10 \mu\text{m}$, PLGel $5.0 \times 10^5 \text{ \AA}$, $1.0 \times 10^4 \text{ \AA}$, $1.0 \times 10^3 \text{ \AA}$). ماده مرجع پلی‌استیرین استاندارد بود و از حلال دی‌متیل‌فرمامید با سرعت جریان 1 mL/min در دمای 30°C استفاده شد. از آن جا که نمونه‌های خروجی از راکتور دارای مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس‌اند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون‌های دستگاه GPC و هم‌چنین جلوگیری از بروز خطای احتمالی، نیاز به خارج‌سازی یون مس از نمونه‌هاست. بنابراین، نمونه‌ها در حلال دی‌متیل‌فرمامید حل شده و از ستون سیلیکا و سپس آلومین خنثی عبور داده شدند. بدین ترتیب، یون مس جذب ستون شده و محلول پلی‌آکریلونیتریل در دی‌متیل‌فرمامید از ستون خارج شد.

نتایج و بحث

شکل ۱ - الف نمودار درصد تبدیل بر حسب زمان را در درصد‌های متفاوتی از کاتالیزور فلز انتقالی در دمای 70°C نشان می‌دهد. با توجه به نتایج، با کاهش غلظت مونومر در زمان‌های پایانی واکنش و کاهش احتمال دسترسی رادیکال‌ها به مونومر، روند افزایش درصد تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات نیز کاهش می‌یابد. با توجه به نتایج، ملاحظه می‌شود که با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی درصد تبدیل افزایش می‌یابد. علت این امر، جابه‌جایی تعادل واکنش پلیمرشدن رادیکالی انتقالی اتم به سمت راست با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی است که در نتیجه آن مقدار رادیکال آزاد در محیط واکنش افزایش یافته و در پی آن مصرف مونومر به وسیله تعداد زیاد رادیکال‌ها افزایش می‌یابد.

شکل ۱ - ب نتایج تغییرات $\text{Ln}(M_0/M)$ را با زمان نشان می‌دهد. با توجه به شکل مشاهده می‌شود، تغییرات $\text{Ln}(M_0/M)$ با زمان به شکل خطی است که این امر ماهیت زنده پلیمرشدن را تأیید می‌کند. خطی بودن این منحنی نشان‌دهنده سینتیک خطی نسبت به غلظت مونومر است. با توجه به نمودار، با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی، روند افزایش $\text{Ln}(M_0/M)$ با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات افزایش می‌یابد. علت این امر مصرف مقدار زیادی از مونومرها به وسیله غلظت زیاد رادیکال آزاد است.

چنان چه گفته شد، افزایش غلظت رادیکال آزاد به دلیل جابه‌جایی

و خشک‌سازی استفاده شد. اتیل‌آلفابروماید و بوتیرات (EBiB, 97%) و پنتامتیل‌دی‌اتیلن‌تری‌آمین (PMDETA, 99%) پس از خالص‌سازی با روش تقطیر استفاده شد. آکریلونیتریل (99%)، آنیسول (99%) و دی‌متیل‌فرمامید (DMF, 99%) نیز بدون عملیات جانبی خاصی مورد استفاده قرار گرفت. همه مواد اولیه محصول شرکت Aldrich بودند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه پلی‌آکریلونیتریل به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم

برای تهیه پلی‌آکریلونیتریل ابتدا 0.2869 g از 0.02 mol CuBr به عنوان کاتالیزور فلز انتقالی به راکتور شیشه‌ای دوجداره افزوده شد. سپس، ورودی‌های مواد راکتور به وسیله درپوش‌های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی انجام شود، زیرا طی انجام واکنش باید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود نداشته باشد. پس از آن، محیط واکنش سه مرتبه با گاز خنثی نیتروژن پر شد تا محیط عاری از اکسیژن شود. زیر جو نیتروژن $26/470 \text{ mL}$ مونومر آکریلونیتریل (0.4 mol) به همراه 1 mL آنیسول (استاندارد داخلی GC) به محیط واکنش اضافه شد. سپس، 0.417 mL از 0.02 mol PMDETA که نقش لیگاند را داراست به وسیله سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل پس از هم‌زدن به مدت 15 min به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با لیگاند (CuBr/PMDETA) به محلولی همگن با رنگ سبز روشن تبدیل شد. 0.293 mL آغازگر اتیل‌آلفابروماید و بوتیرات (0.02 mol) نیز به مخلوط واکنش اضافه شد. به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش زیاد با لیگاند موجود در محیط واکنش (CuBr₂/PMDETA) محلول همگن با رنگ سبز روشن به مخلوط همگن با رنگ سبز تیره درآمد. با رساندن دمای محیط واکنش به دمای مورد نظر واکنش شروع شد. با افزایش دما و ازدیاد غلظت کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش زیاد محیط واکنش کاملاً ناهمگن می‌شود. در زمان‌های معین پس از شروع واکنش برای تجزیه GC یا GPC از محیط واکنش نمونه برداری شد.

تعیین مشخصات

برای تعیین مقدار درجه تبدیل و هم‌چنین رسم نمودار سینتیکی از روش رنگ‌نگاری گازی (GC, Agilent-6890N) استفاده شد. بدین ترتیب که در زمان‌های متفاوت از محتویات راکتور نمونه برداری و با روش رنگ‌نگاری گازی مقدار آکریلونیتریل واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) اندازه‌گیری شد. مقدار درجه تبدیل از تقسیم غلظت مونومر تبدیل شده به پلیمر بر غلظت اولیه مونومر به دست آمد.

فراهم است [۱۸]:

$$\ln(M_0/M) = \frac{k_p K_{ATRP} [P_n - X][Cu^I]}{[Cu^{II}]} t = k_{app} [P_n^*] t \quad (1)$$

که در این معادله M و M_0 به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در لحظه t مونومر است. $[Cu^I]$ ، $[Cu^{II}]$ ، $[P_n - X]$ و $[P_n^*]$ به ترتیب غلظت فلز انتقالی در کمترین و بیشترین حالت اکسایشی و غلظت گونه غیرفعال کننده و فعال کننده است. k_p ثابت سرعت رشد و K_{ATRP} ثابت تعادل واکنش ATRP است. k_{app} ثابت سرعت ظاهری بوده و به دلیل ثابت بودن تعدادی از متغیرهای معادله و نیز بر اساس واکنش تعادل پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم تعریف می‌شود.

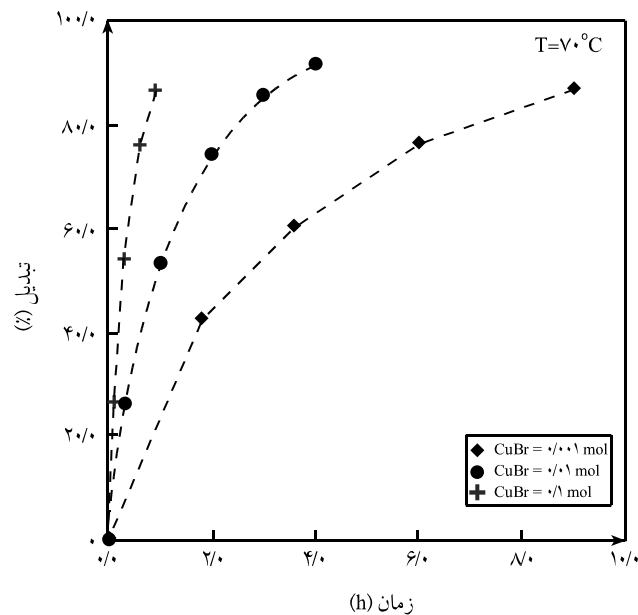
ثابت‌های سرعت ظاهری برای نمونه‌های تهیه شده در این کار در جدول ۱ آورده شده است. این ثابت سرعت محاسبه شده از روی شیب نمودار نیمه‌لگاریتمی تغییر غلظت مونومر می‌تواند بیانگر سرعت پلیمر شدن باشد. با توجه به این که مقدار غلظت رادیکال‌ها در پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم ثابت و در حدود 10^{-8} mol/L است، بنابراین k_{app} به طور مستقیم از روی شیب نمودار به دست می‌آید.

با توجه به داده‌های جدول ۱، با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی از مقدار $0/01$ به $0/1$ mol ثابت سرعت ظاهری از مقدار $0/586$ به $2/255$ s^{-1} می‌رسد. چنین افزایش زیاد ثابت سرعت ظاهری بیانگر افزایش سرعت مصرف مونومر است. بدیهی است که مقدار کاتالیزور زیاد باعث فعال شدن مقدار زیادی از نمونه‌های غیرفعال می‌شود، بنابراین غلظت رادیکال رشد کننده (گونه فعال) در محیط واکنش تا حدودی افزایش می‌یابد.

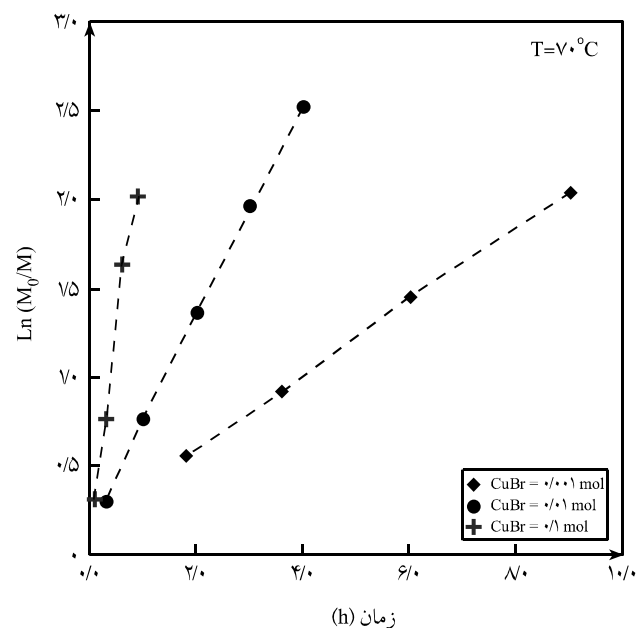
مقدار زیاد رادیکال قابلیت مصرف مقدار زیادی از مونومر را ایجاد می‌کند که همان سرعت زیاد پلیمر شدن است. بدیهی است، کاهش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی اثر عکس دارد. هم‌چنان که مشاهده می‌شود، در واکنش ATRP امکان کنترل سرعت واکنش با استفاده از

جدول ۱ - ثابت سرعت ظاهری در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی.

غلظت (mol)	k_{app} (s^{-1})
0/01	0/206
0/1	0/586
0/1	2/255



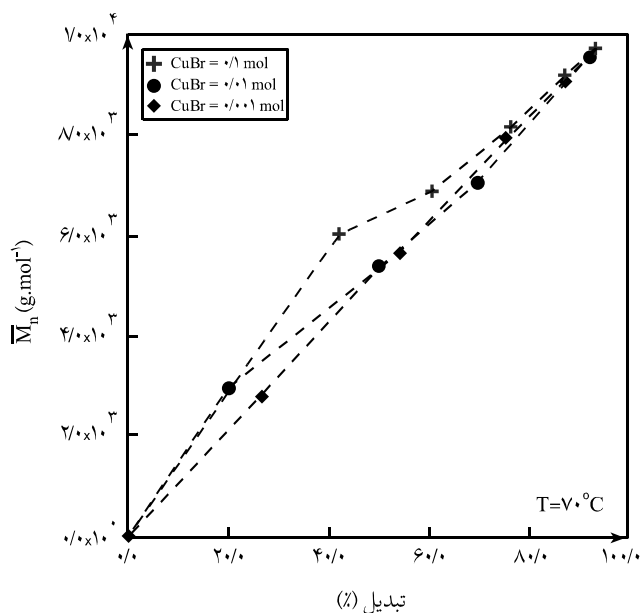
(الف)



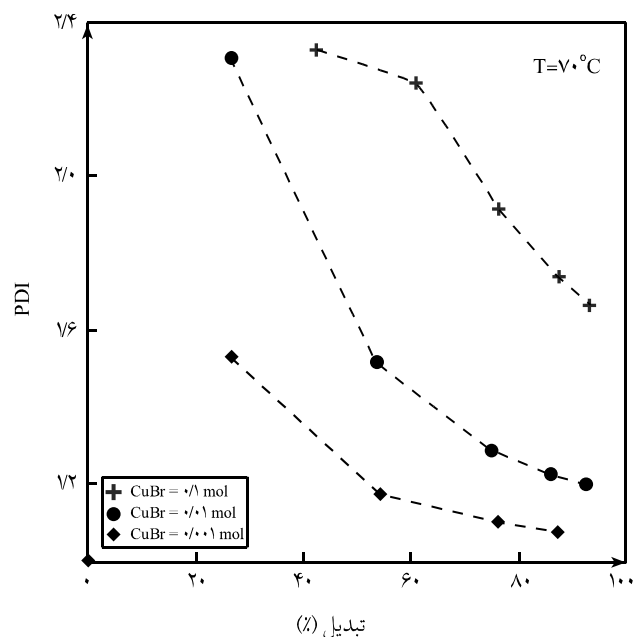
(ب)

شکل ۱ - نمودارهای: (الف) تغییرات درصد تبدیل با زمان و (ب) سینتیکی نیمه‌لگاریتمی در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی.

تعادل واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به سمت راست با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی است. امکان بررسی ثابت سرعت ظاهری واکنش (k_{app}) از روی شیب نمودار سینتیکی و هم‌چنین معادله (۱) نیز



(الف)



(ب)

شکل ۲- نمودار تغییرات: (الف) وزن مولکولی متوسط عددی و (ب) شاخص پراکندگی بر حسب درصد تبدیل در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی.

مشاهده می‌شود، زنجیرها در محدوده باریکی از درجه پلیمر شدن پراکنده شده‌اند و زنجیرهایی با درجه پلیمر شدن بسیار زیاد و کم در

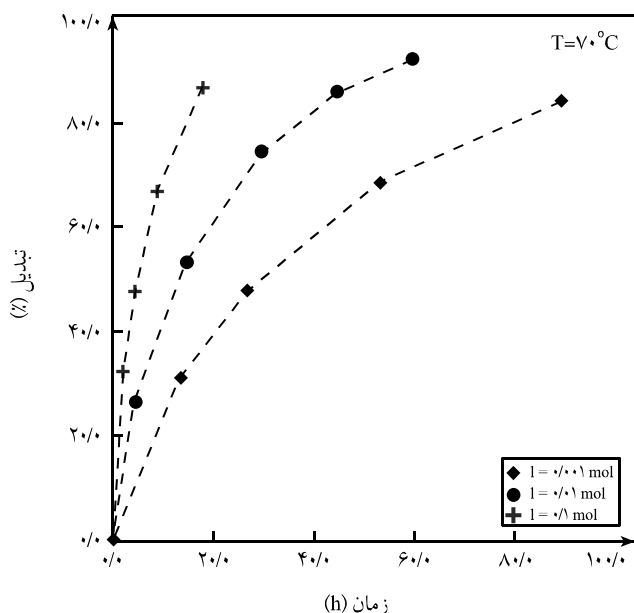
مقدار واکنش دهنده کاتالیزور به شکل کمی وجود دارد. در مقایسه روش‌های رادیکالی معمولی فاقد چنین امکانی هستند.

در شکل ۲- الف نمودار تغییرات وزن مولکولی متوسط عددی بر حسب درصد تبدیل در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی ارائه شده است. با توجه به داده‌های حاصل مشاهده می‌شود، وزن مولکولی متوسط عددی با افزایش درصد تبدیل روند صعودی و خطی دارد. نمودار خطی حاصل نشان‌دهنده ماهیت زنده پلیمر شدن است. در پلیمر شدن رادیکال آزاد، وزن مولکولی با نسبت سرعت واکنش انتشار به اختتام ارتباط مستقیم دارد. با گذشت زمان واکنش اثر طول زنجیر و در زمان‌های انتهایی واکنش اثر ژل نیز بر تغییرات نمودار اثر می‌گذارد. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی وزن مولکولی متوسط عددی نیز افزایش می‌یابد. با افزایش کاتالیزور فلز انتقالی، میزان واکنش تعادلی طبق اصل لوشاتلیه در جهت تعدیل تغییر اعمالی برآمده و در نتیجه به سمت راست تعادل پیش می‌رود. در نتیجه این تغییر رادیکال‌ها مدت زمان بیشتری را در حالت فعال سپری می‌کنند و در نتیجه طی هر مرحله فعال شدن مقدار بیشتری از مونومر را می‌توانند مصرف کنند. بنابراین، تغییر اعمالی باعث افزایش وزن مولکولی متوسط عددی می‌شود. از طرف دیگر، با افزایش احتمال واکنش‌های اختتام به شکل ترکیب رادیکالی در اثر ازدیاد غلظت رادیکال در محیط واکنش، وزن مولکولی باز هم می‌تواند افزایش یابد.

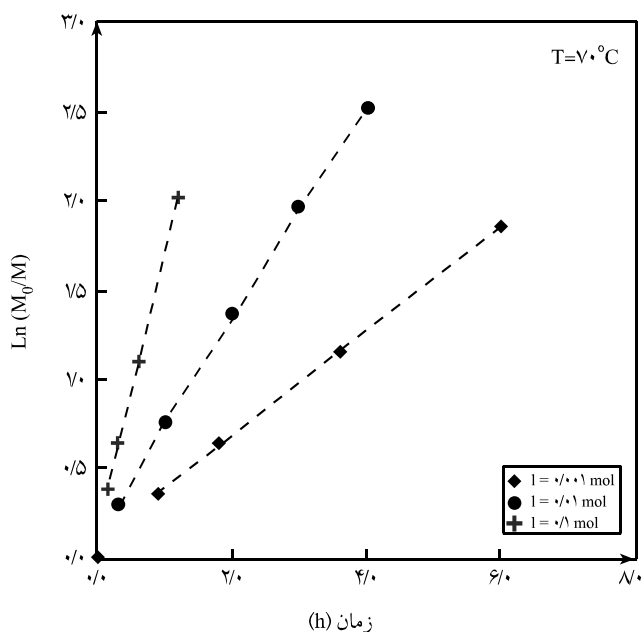
شکل ۲- ب نمودار تغییرات شاخص پراکندگی را با درصد تبدیل نشان می‌دهد. در ابتدای واکنش شاخص پراکندگی مقادیر بزرگ تری دارد که دلیل این امر می‌تواند عدم تجزیه کامل آغازگر در لحظات اولیه باشد. با گذشت زمان با توجه به فعال شدن نوبتی مراکز فعال، همه رادیکال‌های تولید شده امکان رشد پیدا می‌کنند. این امر سبب رشد هم‌زمان زنجیرها و در نتیجه رسیدن به درجه پلیمر شدن معینی می‌شود. در نتیجه شاخص پراکندگی با زمان کاهش یافته و مقدار آن به ۱ نزدیک می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی توزیع وزن مولکولی پهن‌تر می‌شود. علت چنین امری افزایش ماهیت غیرزنده پلیمر شدن با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی است. با افزایش غلظت کمپلکس فلز انتقالی واکنش تعادلی ATRP در جهت فعال شدن بیش از اندازه پیش‌رفته و در نتیجه تعداد رادیکال آزاد در محیط واکنش یا به عبارت دیگر مدت زمان فعال باقی ماندن رادیکال‌ها در محیط واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه، مقدار واکنش‌های اختتام به شکل ترکیب به دلیل غلظت زیاد رادیکال‌ها افزایش می‌یابد. نتیجه چنین امری افزایش شاخص پراکندگی است.

منحنی توزیع وزنی درجه پلیمر شدن در شکل ۳ آورده شده است.

زنجیره‌های در حال رشد است. نتایج ثابت سرعت ظاهری پلیمر شدن در غلظت‌های متفاوت آغازگر در جدول ۲ آورده شده است. با توجه به داده‌های جدول ۲، با افزایش مقدار آغازگر از مقدار ۰/۱ به



(الف)



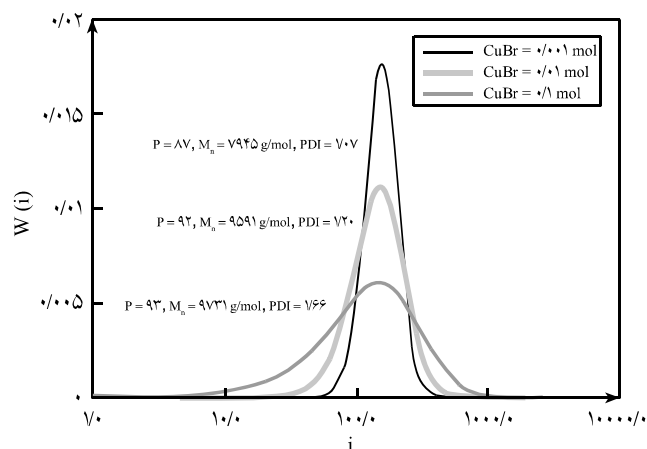
(ب)

شکل ۴ - نمودارهای: (الف) درجه تبدیل با زمان و (ب) سینتیکی نیمه لگاریتمی در غلظت‌های متفاوت آغازگر.

پلیمر نهایی دیده نمی‌شود. این امر بیان‌گر باریک بودن توزیع وزن مولکولی است که یکی از ویژگی‌های مهم پلیمر شدن رادیکالی زنده است. هم‌چنین، با توجه به تعادلی بودن واکنش، درجه پلیمر شدن زنجیره‌ها چندان زیاد نیست که این پدیده نیز از ویژگی‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده است. با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی نیز توزیع وزن مولکولی پهن‌تر می‌شود. همان‌طور که درباره نمودارهای وزن مولکولی نیز توضیح داده شد. علت چنين امری کاهش کنترل‌پذیری پلیمر شدن مزبور به دلیل افزایش غلظت رادیکال‌هاست.

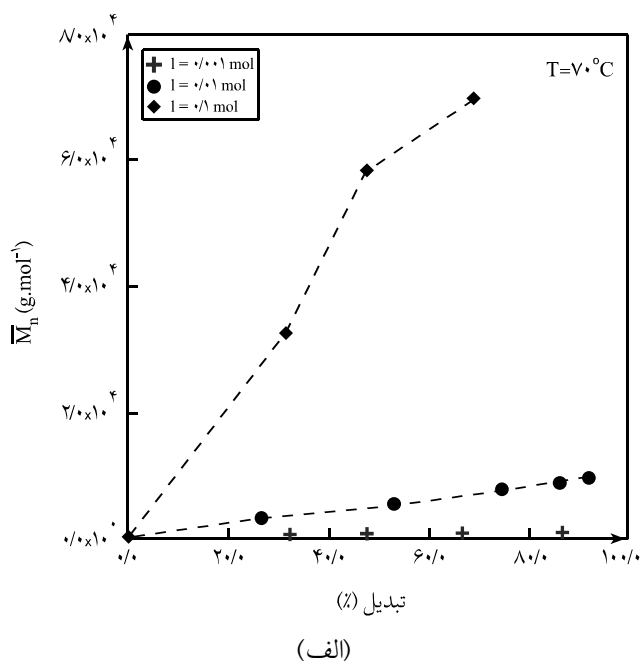
شکل ۴ - الف نمودار تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان را در درصدهای متفاوتی از آغازگر در دمای ۷۰°C نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار آغازگر، درصد تبدیل افزایش می‌یابد. علت چنين امری مصرف سریع مونومرهای موجود در محیط واکنش به وسیله غلظت زیاد زنجیره‌های در حال رشد است. با افزودن مقدار آغازگر تعادل ATRP در جهت تعدیل تغییر اعمالی بر می‌آید، بنابراین در جهت فعال‌سازی پیش‌رفت می‌کند و غلظت رادیکال رشدکننده در محیط واکنش افزایش می‌یابد. بدیهی است که افزایش غلظت رادیکال آزاد افزون بر مسائل اختتام باعث مصرف سریع مونومر موجود می‌شود. در پلیمر شدن رادیکالی معمولی با افزودن مقدار آغازگر عملاً فقط مقدار واکنش‌های اختتام افزایش می‌یابد و این مورد از مزایای ATRP و سایر روش‌های رادیکالی زنده می‌تواند محسوب شود.

در شکل ۴ - ب نتایج تجربی برای تغییرات $\ln(M_0/M)$ با زمان آورده شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت آغازگر، روند افزایش $\ln(M_0/M)$ با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات افزایش می‌یابد. علت این امر مصرف مقدار زیادی از مونومرها به وسیله غلظت زیاد

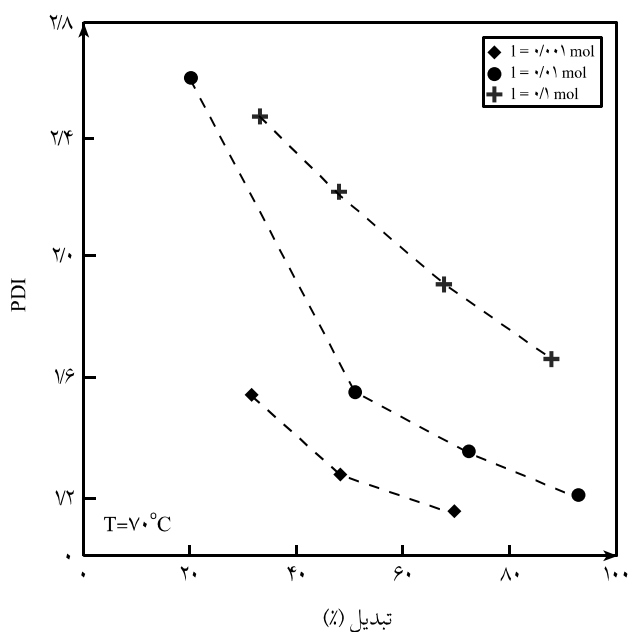


شکل ۳ - تغییرات توزیع وزن مولکولی در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی.

دمای 70°C نشان می‌دهد. وجود CuBr_2 موجب کاهش درصد تبدیل می‌شود. علت چنین امری جابه‌جایی تعادل واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم به سمت غیرفعال شدن است. افزایش CuBr_2 باعث افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی در سمت راست



(الف)



(ب)

شکل ۵- نمودارهای: (الف) وزن مولکولی متوسط عددی و (ب) شاخص پراکندگی بر حسب درصد تبدیل در غلظت‌های متفاوت آغازگر.

0.1 mol ثابت سرعت ظاهری از مقدار 0.586 به 7480 s^{-1} می‌رسد. افزایش ثابت سرعت ظاهری بیان‌گر افزایش سرعت مصرف مونومر است. مقدار زیاد آغازگر باعث افزایش مقدار نمونه‌های غیرفعال می‌شود و بنابراین غلظت رادیکال رشدکننده در محیط واکنش زیاد می‌شود. مقدار زیاد رادیکال منجر به سرعت زیاد پلیمر شدن می‌شود.

در شکل ۵ - الف تغییرات وزن مولکولی متوسط عددی بر حسب درصد تبدیل در مقادیر متفاوت آغازگر ارائه شده است. ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت آغازگر باعث کاهش وزن مولکولی متوسط عددی می‌شود. دلیل چنین امری این است که با افزایش غلظت آغازگر، نسبت متوسط مونومر به آن کاهش یافته و در نتیجه وزن مولکولی متوسط عددی کاهش می‌یابد.

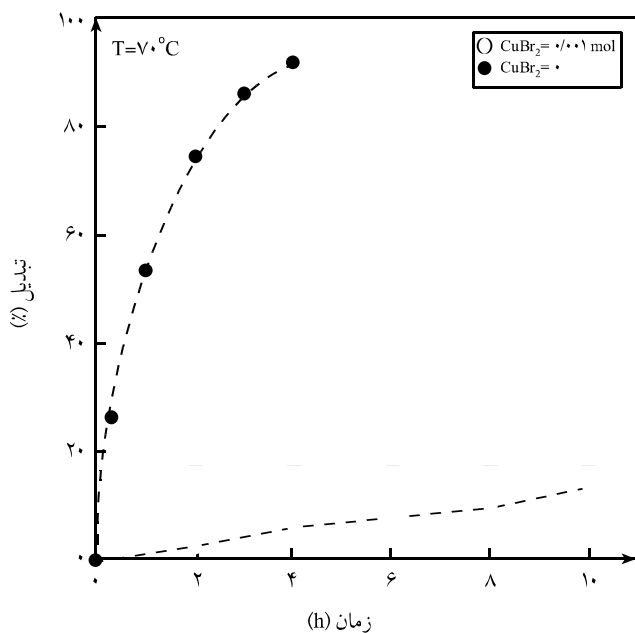
شکل ۵ - ب منحنی تغییرات شاخص پراکندگی را با افزایش درصد تبدیل در غلظت‌های متفاوتی از آغازگر آلکیل هالید نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت آغازگر، مقدار زنجیرهای رشدکننده و امکان واکنش‌های اختتام افزایش یافته است. بنابراین، توزیع وزن مولکولی پهن‌تر می‌شود که در نتیجه شاخص پراکندگی افزایش می‌یابد. افزون بر این، وقتی غلظت آغازگر زیاد است، مقدار ناهمگنی در شروع زنجیر (شروع هم‌زمان در شکستن آلکیل هالید) بیشتر است و در زمان‌های آغاز واکنش نمونه دارای مقدار بیشتری آغازگر، شاخص پراکندگی بیشتری است.

منحنی توزیع وزنی درجه پلیمر شدن در غلظت‌های متفاوت آغازگر در شکل ۶ آورده شده است. با توجه به تعادلی بودن واکنش، درجه پلیمر شدن زنجیرها چندان زیاد نیست که این پدیده نیز از ویژگی‌های پلیمر شدن رادیکالی زنده است. ملاحظه می‌شود، با افزایش غلظت آغازگر توزیع وزن مولکولی پهن‌تر شده و هم‌چنین پیک قله به سمت وزن‌های مولکولی کمتر حرکت می‌کند که علت این امر افزایش مقدار زنجیرهای رشدکننده با افزایش مقدار آغازگر است. هم‌چنین، با افزایش این زنجیرها امکان واکنش اختتام نیز افزایش می‌یابد.

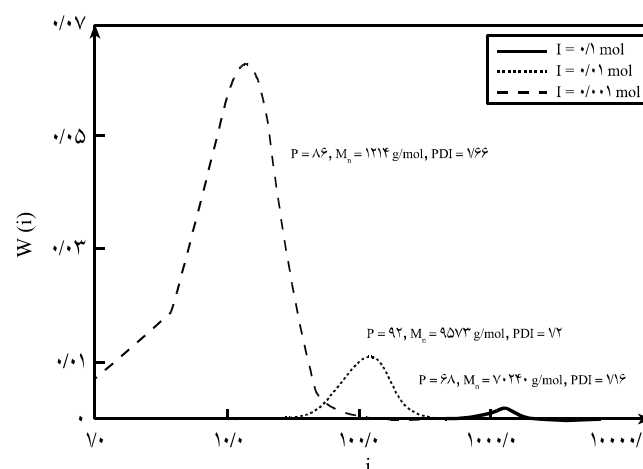
شکل ۷ - الف نمودار تغییرات درصد تبدیل بر حسب زمان را با کاتالیزور فلز انتقالی و بدون آن در بیشترین حالت اکسایشی (CuBr_2) در

جدول ۲ - ثابت سرعت ظاهری در غلظت‌های متفاوت آغازگر.

غلظت (mol)	$k_{app} (\text{s}^{-1})$
0.001	0.298
0.01	0.586
0.1	7480



(الف)



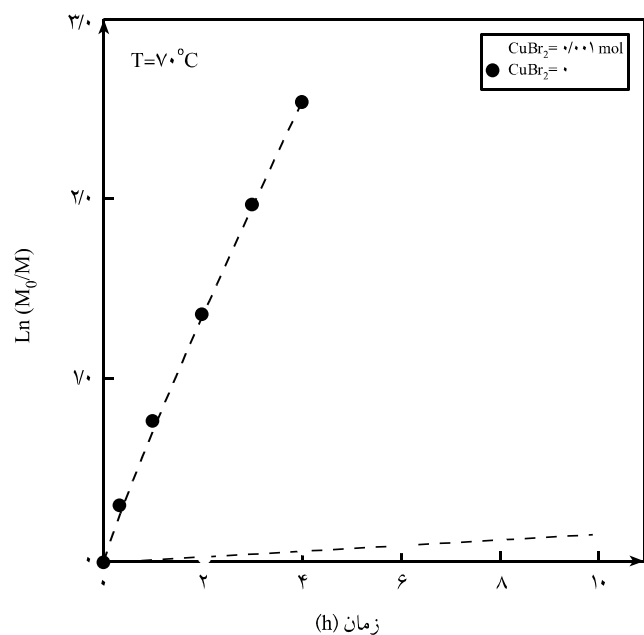
شکل ۶- تغییرات توزیع وزن مولکولی در غلظت‌های متفاوت آغازگر.

واکنش تعادلی ATRP شده و واکنش تعادل در جهت تعدیل تغییر مزبور برآمده و واکنش را در جهت مصرف کاتالیزور فلز انتقالی در حالت اکسایشی بیشتر هدایت می‌کند. در نتیجه مقدار رادیکال آزاد در محیط واکنش کاهش یافته و در نتیجه آن مصرف مونومر به وسیله مقدار کم رادیکال‌های آزاد کاهش می‌یابد.

شکل ۷- ب نتایج تغییرات $\ln(M_0/M)$ را با زمان نشان می‌دهد. با توجه به نمودار، با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی، روند افزایش $\ln(M_0/M)$ با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات کاهش می‌یابد. علت این امر مصرف مقدار کمی از مونومرها به وسیله غلظت کم رادیکال آزاد است. چنان‌چه گفته شد، کاهش غلظت رادیکال آزاد به دلیل جابه‌جایی تعادل واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقالی به سمت چپ با کاهش مقدار $CuBr_2$ است. نتایج ثابت سرعت ظاهری پلیمر شدن در غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی در جدول ۳ آورده شده است.

با توجه به داده‌های جدول ۳، با افزایش مقدار کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی به مقدار 0.001 مقدار ثابت سرعت ظاهری از مقدار 0.586 به 0.13 s^{-1} می‌رسد. کاهش ثابت سرعت ظاهری بیان‌گر کاهش سرعت مصرف مونومر و بنابراین کاهش سرعت پلیمر شدن در اثر کاهش درشت رادیکال‌ها در حالت فعال است.

در شکل ۸- الف تغییرات وزن مولکولی متوسط عددی با درجه تبدیل ارائه شده است. با توجه به داده‌های حاصل مشاهده می‌شود، به دلیل غلظت بسیار کم رادیکال آزاد در مجاورت $CuBr_2$ زمان بسیار زیادی برای رسیدن به درصد‌های تبدیل زیاد نیاز است. ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی در کل اثر چندانی



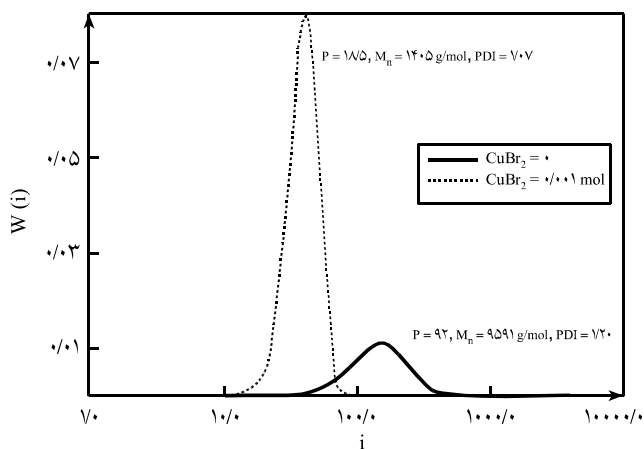
(ب)

شکل ۷- نمودارهای: (الف) درصد تبدیل با زمان و (ب) سینتیکی نیمه لگاریتمی با کاتالیزور فلز انتقالی و بدون آن ($CuBr_2$).

روی وزن مولکولی متوسط عددی نشان نمی‌دهد. این عامل افزوده شده فقط باعث کاهش میزان واکنش‌های فعال‌سازی شده و مقدار کنترل بر پلیمر شدن با کاهش مقدار رادیکال آزاد افزایش می‌یابد. انتظار می‌رود،

جدول ۳ - ثابت سرعت ظاهری با CuBr_2 و بدون آن.

غلظت (mol)	k_{app} (s^{-1})
۰	۰/۵۸۶
۰/۰۰۱	۰/۰۱۳



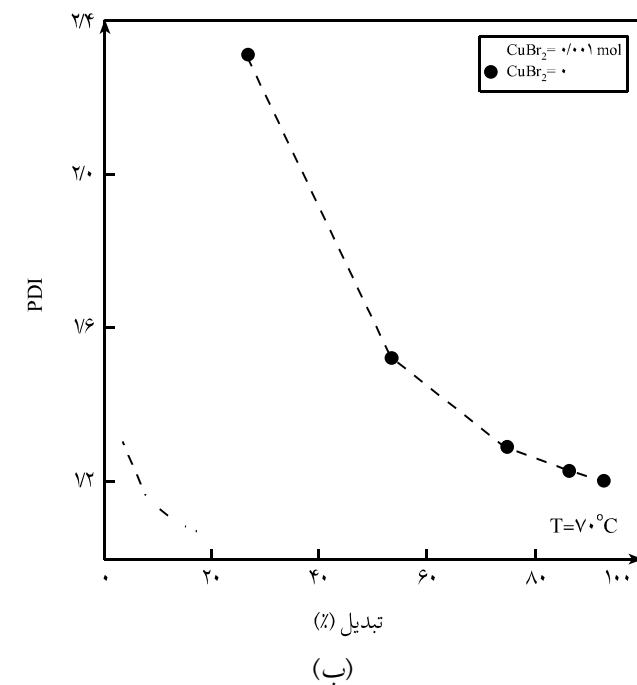
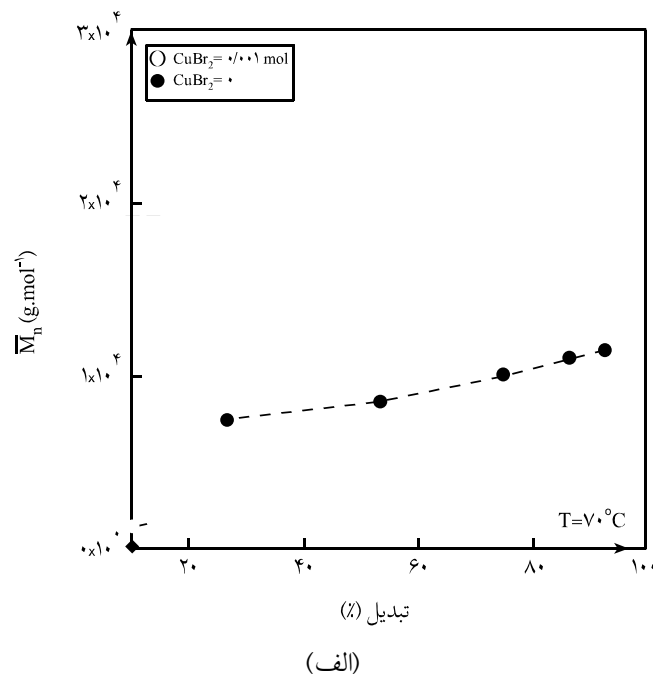
شکل ۹ - تغییرات توزیع وزن مولکولی با CuBr_2 و بدون آن.

با افزایش بیش از حد این عامل واکنش پلیمر شدن عملاً متوقف شود. شکل ۸ - ب منحنی تغییرات شاخص پراکندگی را با درصد تبدیل نشان می‌دهد. ملاحظه می‌شود، وجود کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی (CuBr_2) موجب می‌شود تا توزیع وزن مولکولی باریک‌تر شود. علت چنین امری افزایش ماهیت زنده پلیمر شدن با افزایش غلظت کاتالیزور فلز انتقالی است. چرا که طبق اصل لوشاتلیه به علت افزایش غلظت CuBr_2 در سمت راست تعادل ATRP واکنش به سمت چپ و تولید هر چه بیشتر فعال کننده و کاهش رادیکال آزاد پیش می‌رود.

منحنی توزیع وزنی درجه پلیمر شدن در شکل ۹ آورده شده است. ملاحظه می‌شود، وجود کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایش، موجب می‌شود توزیع وزن مولکولی باریک‌تر شود. علت چنین امری افزایش کنترل پذیری پلیمر شدن است. در ضمن به علت کاهش سرعت واکنش فعال سازی در محیط واکنش، مقدار واکنش‌های اختتام و هم چنین وزن مولکولی متوسط کاهش می‌یابد.

نتیجه گیری

روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم برای تهیه پلی‌آکریلونیتریل در غلظت‌های متفاوت آغازگر، غلظت‌های متفاوت کاتالیزور فلز انتقالی و غلظت‌های متفاوت CuBr_2 به کار گرفته شد. با توجه به نتایج، تغییرات $\ln(M_0/M)$ با زمان به شکل خطی است که این امر ماهیت زنده پلیمر شدن را تأیید می‌کند. وزن مولکولی متوسط عددی با افزایش درصد تبدیل روند صعودی و خطی دارد. شاخص پراکندگی که در



شکل ۸ - نمودار: (الف) وزن مولکولی متوسط عددی و (ب) شاخص پراکندگی بر حسب درصد تبدیل با CuBr_2 و بدون آن.

افزایش غلظت آغازگر توزیع وزن مولکولی پهن تر شده و هم‌چنین پیک قله به سمت وزن‌های مولکولی کمتر حرکت می‌کند که علت این امر افزایش مقدار زنجیرهای رشدکننده با افزایش مقدار آغازگر است. وجود CuBr_2 موجب کاهش درصد تبدیل می‌شود، هم‌چنین روند افزایش $\text{Ln}(M_0/M)$ با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات افزایش می‌یابد. افزایش غلظت فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی در کل اثر چندانی روی وزن مولکولی متوسط عددی نشان نمی‌دهد. این عامل افزوده شده فقط باعث کاهش مقدار واکنش‌های فعال‌سازی شده و مقدار کنترل بر پلیمرشدن با کاهش تعداد رادیکال آزاد افزایش می‌یابد. کاتالیزور فلز انتقالی در بیشترین حالت اکسایشی (CuBr_2) موجب باریک‌تر شدن توزیع وزن مولکولی می‌شود.

مراجع

- Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
- Wang S. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization, Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-Metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 5614-5615, 1995.
- Kato M., Kamigaito M., Sawamoto M., and Higashimura T., Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine) Ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization, *Macromolecules*, **28**, 1721-1723, 1995.
- Benoit D., Chaplinski V., Braslau R., and Hawker J., Development of a Universal Alkoxyamine for Living Free Radical Polymerizations, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3904-3920, 1999.
- Moad G., Chiefari J., Chong Y.K., Krstina J., Mayadunne R., Postma A., Rizzardo E., and Thang S., Living Free Radical Polymerization with Reversible Addition - Fragmentation Chain Transfer (the life of RAFT), *Polym. Int.*, **49**, 993-1001, 2000.
- Jakubowski W. and Matyjaszewski K., Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 4139-4146, 2005.
- Jakubowski W., Min K., and Matyjaszewski K., Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **39**, 39-45, 2006.
- Biedron T. and Kubisa P., Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylates in an Ionic Liquid: Synthesis of Block Copolymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **40**, 2799-2809, 2002.
- Brar A.S. and Saini T., Atom Transfer Radical Copolymerization of Acrylonitrile and Ethyl Methacrylate at Ambient Temperature, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1975-1984, 2006.
- Jewrajka S.K. and Mandal B.M., Living Radical Polymerization. II. Improved Atom Transfer Radical Polymerization of Acrylamide in Aqueous Glycerol Media with a Novel Pentamethyldiethylenetriamine-based Soluble Copper (I) Complex Catalyst System, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2483-2494, 2004.
- Colombani O., Ruppel M., Schubert F., Zettl H., Pergushov D.V., and Müller A., Synthesis of Poly(n-butyl acrylate)-block-Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers by ATRP and Their Micellization in Water, *Macromolecules*, **40**, 4338-4350, 2007.
- Patten T. and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization and the Synthesis of Polymeric Materials, *Adv. Mater.*, **10**, 901-915, 1998.
- Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
- Wiles K.B., Bhanu V.A., Pasquale A.J., Long T.E., and McGrath J.E., Monomer Reactivity Ratios for Acrylonitrile-methyl Acrylate Free-Radical Copolymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 2994-3001, 2004.
- Liu X., Zhang G., Li B., Bai Y., Pan D., and Li Y., Well-defined

- Higher-Molecular-Weight Polyacrylonitrile via RAFT Technique in the Presence of Disulfide Compounds as a Source of Chain Transfer Agent, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1200-1208, 2008.
16. Chen H., Chunnuan J., Chunhua W., and Rongjun Q., A Copper-based Reverse Atom-Transfer Radical Polymerization Process for the Living Radical Polymerization of Polyacrylonitrile, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 226-231, 2006.
17. Dong H., Tang W., and Matyjaszewski K., Well-defined High-Molecular-Weight Polyacrylonitrile via Activators Regenerated by Electron Transfer ATRP, *Macromolecules*, **40**, 2974-2977, 2007.
18. Tang W. and Matyjaszewski K., Kinetic Modeling of Normal ATRP, Normal ATRP with [CuII]0, Reverse ATRP and SR&NI ATRP, *Macromol. Theory Simul.*, **17**, 359-375, 2008.