

A Comparative Study between FRP and ATRP of Styrene by Monte Carlo Simulation: Effect of Free Radical Mobility

M. Najafi^{1,2}, H. Roghani-Mamaqani¹, M. Salami-Kalajahi^{1,2}, and V. Haddadi-Asl^{1*}

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

2. Polymer Science and Technology Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI),
Postal Code: 1485733111, Tehran, Iran

Received 24 June 2010, accepted 27 November 2010

ABSTRACT

Styrene polymerization through FRP and ATRP methods was carried out at 110°C, while in-depth studies were performed by Monte Carlo simulation. The changes in monomer conversion, initiator concentration, average molecular weight, and polydispersity index were computed over the course of the polymerization. As the results indicate, compared to ATRP, the FRP reaches higher conversion in a similar reaction time. In addition, the concentration of initiator suddenly drops at the early stages of the ATRP and eventually amounts to zero; chain-length dependent termination rate constant also decreases as the polymerization progresses. However, in case of FRP, the concentration of initiator exponentially falls and termination rate constant rises during the reaction. Furthermore, the average molecular weight increases linearly in the course of ATRP, which testifies the living dynamism of the reaction. Finally, the molecular weight distribution of chains obtained by ATRP process is much narrower.

Key Words:

polystyrene,
ATRP,
Monte Carlo simulation,
chain-length effect,
molecular weight
distribution

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: : haddadi@aut.ac.ir

مقایسه پلیمر شدن رادیکال آزاد و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن با استفاده از روش مونت کارلو با در نظر گرفتن اثر تحرک زنجیر

محمد نجفی^{۱،۲}، حسین روغنی ممقانی^۱، مهدی سلامی کلجاهی^{۱،۲}، وحید حدادی اصل^{۱*}

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۱۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پلیمر، کدپستی ۱۴۸۵۷۳۳۱۱۱

دریافت: ۸۹/۴/۳، پذیرش: ۸۹/۹/۶

چکیده

پلیمر شدن استیرن با روش رادیکال آزاد (FRP) و هم‌چنین پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) در دمای 105°C انجام و با استفاده از روش شبیه‌سازی مونت‌کارلو بررسی شد. تغییرات درجه تبدیل، غلظت آغازگر، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی با پیش‌رفت واکنش ارزیابی شد. با توجه به نتایج، در یک زمان معین، FRP در مقایسه با ATRP به درجه تبدیل بیشتری می‌رسد. در ATRP، غلظت آغازگر در زمان‌های اولیه واکنش به شدت کاهش یافته و به مقدار صفر نزدیک می‌شود. هم‌چنین، مقادیر ثابت‌های سرعت اختتام وابسته به طول زنجیر با گذشت زمان واکنش کاهش می‌یابد. در حالی که در FRP، غلظت آغازگر به طور نمایی با زمان کاهش و ثابت سرعت اختتام با افزایش درجه تبدیل افزایش می‌یابد. در ATRP نمودار تغییرات وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی تا درجه تبدیل‌های نسبتاً زیاد خطی است که بیان‌گر ماهیت زنده پلیمر شدن است. توزیع وزن مولکولی پلیمر حاصل از ATRP بسیار باریک‌تر از پلیمر حاصل از روش FRP است.

واژه‌های کلیدی

پلی استیرن،
پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم،
شبیه‌سازی مونت کارلو،
اثر طول زنجیر،
توزیع وزن مولکولی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

PMDETA (mol) ۰/۰۰۲ که نقش لیگاند را دارد، به وسیله سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل پس از هم زدن به مدت ۱۵ min به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با لیگاند (CuBr/PMDETA) به محلولی همگن با رنگ سبز روشن تبدیل شد. سپس، ۰/۲۹۳۴ mL آغازگر اتیل آلفابروموازیوبوتیرات (mol) ۰/۰۰۲ به مخلوط واکنش اضافه شد. به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بیشتر 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 ۱۰۵°C واکنش شروع شد. با ازدیاد دما و افزایش غلظت کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بالا محیط واکنش به رنگ سبز پر رنگ و کدر تغییر می یابد.

تهیه پلی استیرن به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد

برای تهیه پلی استیرن، ابتدا ۲۸/۵۷ mL مونومر استیرن (mol) ۰/۲۵ بدون خالص سازی اولیه به همراه ۰/۶۰۶ g بنزوییل پروکسید (mol) ۰/۰۰۲۵ وارد راکتور شیشه ای دوجداره شد. برای اجتناب از ورود اکسیژن به محیط واکنش ورودی های راکتور با درپوش های لاستیکی بسته شد. محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. با رساندن دما به ۱۰۵°C واکنش پلیمر شدن شروع شد. با گرفتن نمونه های متوالی تغییرات درصد تبدیل با زمان نیز به دست آمد.

تعیین مشخصات

برای تعیین مقدار درجه تبدیل و هم چنین رسم نمودار سینتیکی از روش رنگ نگاری گازی (GC, Agilent-6890N) استفاده شد. بدین ترتیب که نمونه هایی در زمان های متفاوت از محتویات راکتور گرفته شده و مقدار استیرن واکنش نداده (مونومر موجود در محیط) اندازه گیری شد. درجه تبدیل از تقسیم غلظت مونومر تبدیل شده به پلیمر بر غلظت اولیه مونومر به دست آمد.

برای تعیین وزن مولکولی متوسط عددی و وزنی و توزیع آن از روش رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC, Waters 2000 ALLIQNCE) استفاده شده است. بدین ترتیب که نمونه هایی در زمان های متفاوت از محتویات راکتور گرفته شد و وزن مولکولی و توزیع آن به دست آمد. از آن جا که نمونه های خروجی از راکتور دارای مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس اند، برای جلوگیری از آسیب دیدن ستون های دستگاه GPC نیاز به خارج سازی یون مس از نمونه هاست. بنابراین، نمونه ها در حلال تتراهیدروفوران حل شده و از ستون سیلیکا و سپس آلومین خنثی عبور داده شدند. بدین ترتیب، یون مس جذب ستون شده و محلول

رایانه ای برای شبیه سازی به کمک برنامه C++ نوشته شده اند و برنامه ها روی یک رایانه سرور ساخت شرکت hp با مشخصات Pentium Intel Xeon (۴×۲/۳ GHz) اجرا شده اند.

در این کار، افزون بر بررسی نتایج شبیه سازی مونت کارلو برای پلیمر شدن رادیکال آزاد و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم و بررسی علل تفاوت های موجود میان نتایج حاصل از این دو روش پلیمر شدن، به مطالعه اثر تحرک زنجیر بر ثابت سرعت احتتام در هر دو روش پلیمر شدن ارزیابی می شود. اصل زنده بودن در باره پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم با بررسی تغییرات غلظت واکنش دهنده ها با زمان نیز بررسی شده است.

تجربی

مواد

استیرن (>۹۹٪) از ستون پر شده با آلومینا عبور داده شده و پس از خشک کردن در مجاورت کلسیم هیدرید زیر فشار کاهش یافته تقطیر شد (۶۵°C در ۳۵ mmHg). بر مید مس (CuBr(I), ۹۸٪) برای حذف هر نوع اکسید کننده محلول با استیک اسید شست و شو و پس از صاف شدن و شست و شو با اتانول و خشک سازی استفاده شد.

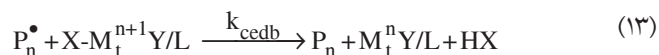
اتیل آلفابروموازیوبوتیرات (EBIB, ۹۷٪) و "N,N,N,N,N"-پنتامیل دی اتیلن تری آمین (PMDETA, ۹۹٪) پس از خالص سازی با روش تقطیر، بنزوییل پروکسید (۹۸٪) پس از تبلور مجدد از هگزان استفاده شدند. از آنیسول (۹۹٪) و تتراهیدروفوران (THF, ۹۹٪) نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شد. یادآور می شود، تمام مواد از شرکت Aldrich تهیه شدند.

دستگاه ها و روش ها

تهیه پلی استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

برای تهیه پلی استیرن ابتدا ۰/۲۸۶۹ g CuBr (mol) ۰/۰۰۲ به عنوان کاتالیزور فلز انتقالی به راکتور شیشه ای دوجداره افزوده شد. سپس، ورودی های راکتور با درپوش های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی همراه باشد، چون حین انجام واکنش نباید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود داشته باشد. سپس، محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. زیر جو نیتروژن ۲۳/۰۴ mL مونومر استیرن (mol) ۰/۲ به همراه ۰/۵ mL آنیسول (استاندارد داخلی GC) به محیط واکنش اضافه شد. سپس، ۰/۴۱۷ mL از

پلی استیرین در تتراهیدروفوران از ستون خارج شد.



ساز و کار استفاده شده در شبیه سازی واکنش پلیمر شدن رادیکالی معمولی استیرین شامل واکنش های زیر است:

نتایج و بحث

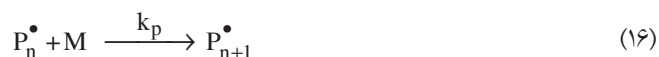
تجزیه آغازگر



شروع گرمایی



واکنش رشد زنجیر



واکنش انتقال به مونومر



واکنش اختتام به روش ترکیب



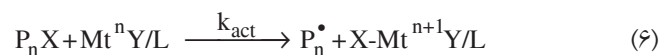
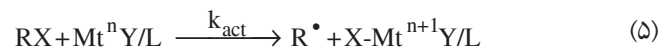
ثابت های سرعت استفاده شده در شبیه سازی ساز و کار و هم چنین مقادیر استفاده شده برای اجزای مختلف واکنش در جدول ۱ آورده شده است.

پرواضح است که در واکنش های اختتام دومولکولی با افزایش طول زنجیر های واکنش دهنده فعالیت آنها کاهش می یابد. بنابراین، مدلی نیاز است تا بتواند مقدار ثابت سرعت اختتام بین دو رادیکال با طول های i و j ($k_{tc}^{i,j}$) را محاسبه کند. اختتام میان رادیکال هایی با طول کوتاه به کمک معادله (۱۹) محاسبه می شود [۱۷]:

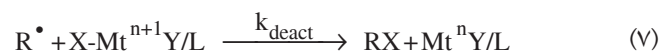
$$k_{tc}^{i,j} = k_{tc}^0 \times i^{-e_s}; \quad i \leq j \quad (19)$$

که در آن مقدار k_{tc}^0 در جدول ۱ آمده است. i و j به ترتیب طول زنجیر و طول زنجیر بحرانی برای زنجیر هایی با طول کوتاه اند. مقدار e_s نیز ۰/۵

سازوکار استفاده شده در شبیه سازی واکنش ATRP استیرین شامل واکنش های زیر است:
فعال شدن



غیرفعال شدن



آغاز گرمایی



انتشار



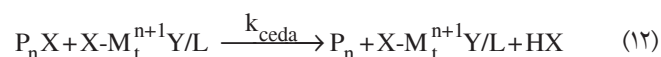
اختتام به روش ترکیب



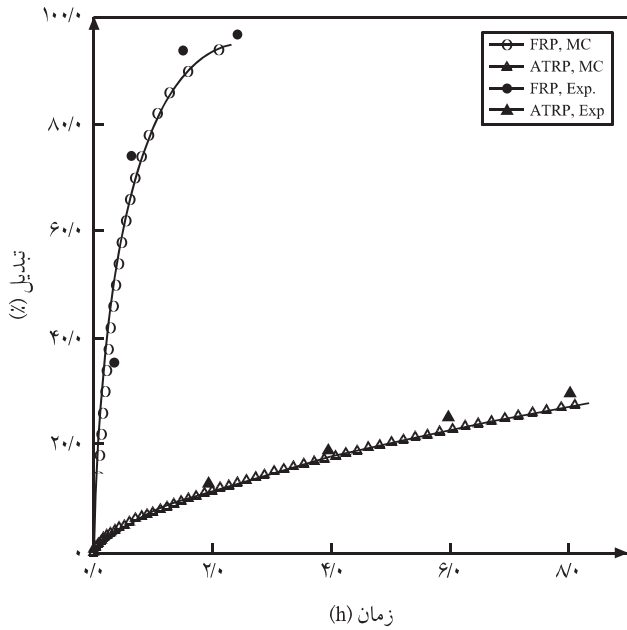
انتقال به مونومر



تجزیه انتهای زنجیر نوع A (تجزیه زنجیر های غیرفعال (dormant))



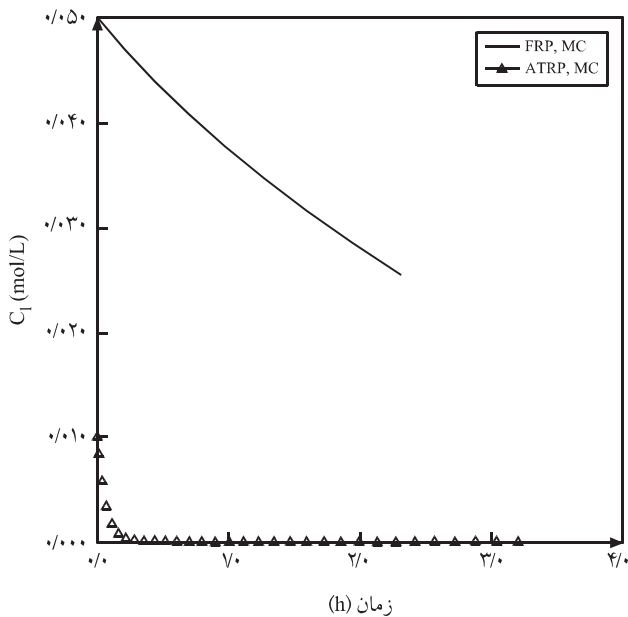
تجزیه انتهای زنجیر نوع B (تجزیه رادیکال ها)



شکل ۱ - تغییرات درجه تبدیل با زمان.

نشان گر شروع رشد هم زمان اکثر زنجیرها در ابتدای واکنش و دلیلی بر ماهیت زنده پلیمر شدن است. اما، در واکنش FRP آغازگر به طور تدریجی و نمایی تجزیه می شود.

شکل ۳، تغییرات متوسط ثابت سرعت اختتام را با افزایش درجه تبدیل نشان می دهد. با توجه به شکل، با در نظر گرفتن اثر طول زنجیر متوسط ثابت سرعت اختتام در واکنش ATRP کاهش و در واکنش



شکل ۲ - تغییرات غلظت آغازگر بر حسب زمان.

جدول ۱ - ثابت های سرعت استفاده شده برای ساز و کار ATRP استیرن.

مرجع	مقدار	پارامتر
[۱۴،۱۵]	۰/۴۵	k_{act} (L/mol.s)
[۱۶]	$۲/۱۹ \times 10^5 \exp(-۱۳۸۰۰/T)$	k_{therm} (L ² /mol.s)
[۱۵]	۷۱×10^۷	k_{deact} (L/mol.s)
[۱۶]	$۴/۲۵۵ \times 10^۷ \exp(-۳۹۱۰/T)$	k_p (L/mol.s)
[۱۶]	$۳/۸۲ \times 10^۹ \exp(-۹۵/T)$	k_{tc}^0 (L/mol.s)
[۱۶]	$۲/۳۱ \times 10^۶ \exp(-۶۳۷۷/T)$	k_{trM} (L/mol.s)
[۱۳]	۷۰×10^{-۴}	k_{ceda} (L/mol.s)
[۱۳]	$۱/۶۳ \times 10^۳$	k_{cedb} (L/mol.s)
این کار	۱	$[M]_0$ (mol/L); ATRP
این کار	۰/۰۱	$[RX]_0$ (mol/L); ATRP
این کار	۰/۰۱	$[M_t^n Y/L]_0$ (mol/L); ATRP
این کار	۵	$[M]_0$ (mol/L)
این کار	۰/۰۵	$[I]_0$ (mol/L)
$R=۷۹۸۷$ cal/molK		

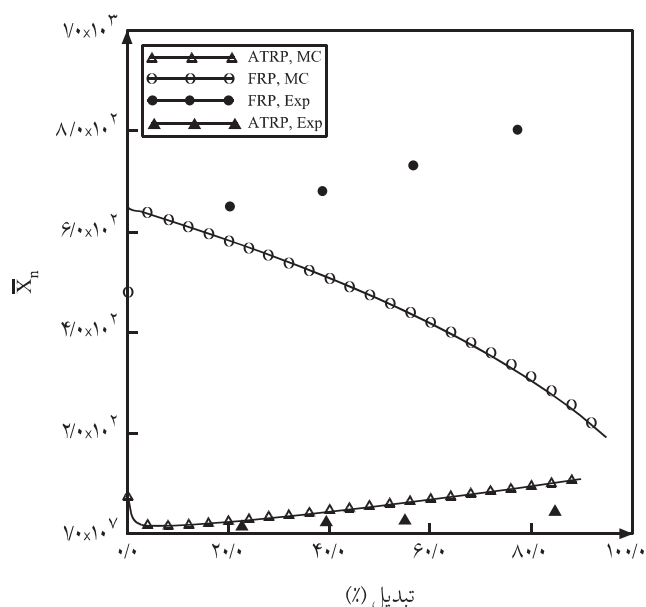
گزارش شده است [۱۷]. برای زنجیرهای با طول بیشتر نیز از معادله (۲۰) استفاده می شود:

$$k_{tc}^{i,i} = k_{tc}^0 \times (i_c)^{-e_s + e_L} \times i^{-e_L}; i > i_c \quad (20)$$

که مقدار e_L ۰/۱۶ و i_c ۱۰۰ است.

در شکل ۱، نتایج شبیه سازی و تجربی برای تغییرات درجه تبدیل با زمان برای پلیمر شدن رادیکالی و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم نشان داده شده است. با توجه به نتایج، سازگاری مناسبی میان داده های تجربی با نتایج شبیه سازی مشاهده می شود. هم چنین، به دلیل ماهیت تعادلی واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، مقدار درصد تبدیل در این فرایند در مقایسه با پلیمر شدن رادیکال آزاد به طور محسوسی کمتر است. با کاهش غلظت مونومر در زمان های پایانی و کاهش احتمال دسترسی رادیکال ها به مونومر نیز، روند افزایش درصد تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات نیز کاهش می یابد. منحنی درصد تبدیل واکنش ATRP نسبت به واکنش FRP از شیب تغییرات کمتری برخوردار است که این امر نشان از ماهیت زنده واکنش ATRP دارد.

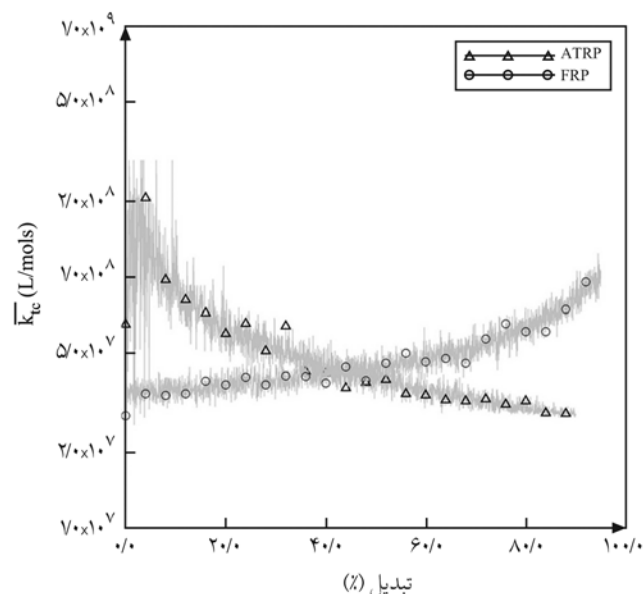
شکل ۲، تغییرات غلظت آغازگر را با زمان نشان می دهد. همان طور که از شکل برمی آید، غلظت آغازگر در ابتدای واکنش در واکنش ATRP به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود. این امر



شکل ۴ - تغییرات متوسط عددی درجه پلیمر شدن بر حسب درصد تبدیل.

در حالتی که اثر طول زنجیر در نظر گرفته شده است وزن مولکولی زیادتری به دست می‌آید. دلیل این امر کاهش واکنش‌های اختتام در اثر کاهش ثابت سرعت اختتام با پیش رفت واکنش است. در FRP مشاهده می‌شود، با افزایش درصد تبدیل وزن مولکولی حاصل از شبیه‌سازی کاهش می‌یابد، در حالی که نتایج تجربی عکس این پدیده را نشان می‌دهند. علت این امر، صرف نظر کردن از وقوع پدیده ژل است. چون این پدیده باعث بروز خودشتاب‌دهی در واکنش انتشار می‌شود و مقدار رشد زنجیرها را افزایش می‌دهد. هم‌چنین در نتایج شبیه‌سازی به دلیل در نظر گرفتن اثر طول زنجیر درجه پلیمر شدن کاهش می‌یابد که دلیل این امر افزایش ثابت سرعت اختتام است (شکل ۳).

نتایج شبیه‌سازی و داده‌های تجربی برای شاخص پراکندگی در شکل ۵ - الف نشان داده شده است. درباره واکنش ATRP با توجه به نتایج، با پیش رفت واکنش به دلیل ماهیت زنده واکنش، شاخص پراکندگی محصول کاهش می‌یابد و به مقدار در حدود ۱ نزدیک می‌شود. داده‌های شبیه‌سازی نیز انطباق مناسبی با نتایج تجربی نشان می‌دهند. در واکنش FRP نیز شاخص پراکندگی در تمام زمان‌های واکنش مقداری در حدود ۷۵ دارد. نتایج شبیه‌سازی در این مورد نیز تا درصد‌های زیاد از درجه تبدیل با نتایج تجربی هم‌خوانی دارد. در درصد تبدیل زیاد به دلیل در نظر نگرفتن اثر ژل در شبیه‌سازی، نتایج هم‌خوانی مناسبی نشان نمی‌دهند. علت این امر، عدم امکان رشد زیاد زنجیرها و امکان یکنواخت شدن طول آنها به دلیل در نظر نگرفتن اثر ژل در شبیه‌سازی است.

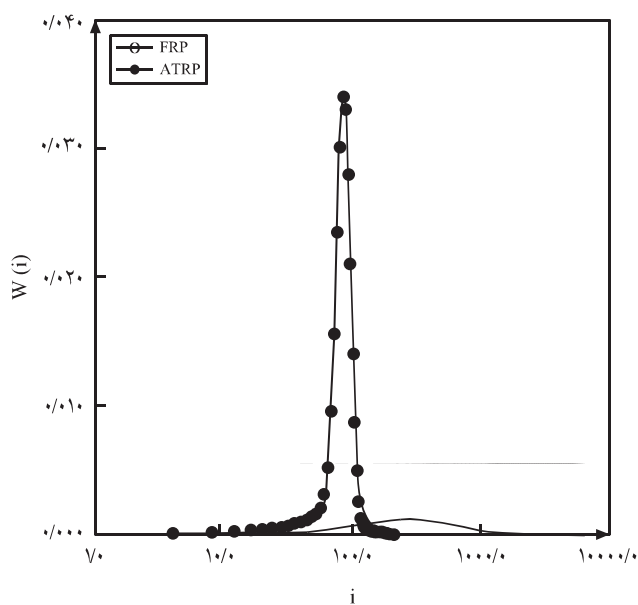


شکل ۳ - تغییرات ثابت سرعت اختتام بر حسب درصد تبدیل.

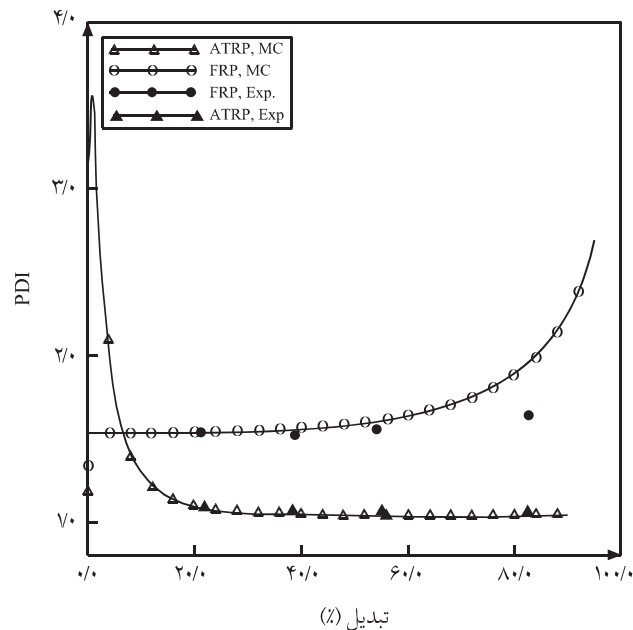
FRP افزایش می‌یابد. در واکنش ATRP، تمام زنجیرها به طور هم‌زمان رشد می‌کنند و با افزایش درصد تبدیل به طور هم‌زمان تحرک زنجیرهای پلیمری با افزایش طول زنجیر رشدکننده کاهش می‌یابد. در اثر کاهش تحرک امکان برخورد زنجیرها با یک‌دیگر کمتر و امکان واکنش اختتام کاهش می‌یابد. در حالی که در واکنش FRP در هر لحظه از واکنش زنجیرهای پلیمری شروع و رشد می‌کنند و در نتیجه با افزایش طول زنجیرهای موجود و کاهش تحرک آنها، زنجیرهای با طول کمتر که دارای فراوانی بیشتری اند، امکان اختتام بیشتری پیدا می‌کنند و در نتیجه متوسط ثابت سرعت اختتام افزایش می‌یابد.

شکل ۴ نتایج به دست آمده برای متوسط عددی درجه پلیمر شدن را بر حسب درصد تبدیل نشان می‌دهد. در واکنش ATRP مقدار درجه پلیمر شدن به دست آمده با شبیه‌سازی اندکی بیشتر از نتایج تجربی است. علت این امر عدم در نظر گرفتن اثر ژل در شبیه‌سازی است. زیرا در این نوع واکنش، اثر ژل باعث کاهش درجه پلیمر شدن می‌شود که دلیل آن سرعت انتشار کم در پلیمر شدن رادیکالی زنده است. هم‌چنین، در پلیمر شدن رادیکالی زنده به علت وجود واکنش‌های اختتام از نوع ترکیب، وزن مولکولی زیاد هنگامی به دست می‌آید که مقدار واکنش اختتام در محیط بیشتر باشد و این امر هنگامی اتفاق می‌افتد که اثر ژل رخ ندهد.

نتایج تغییرات وزن مولکولی بر حسب درصد تبدیل خطی است که این امر تأییدکننده زنده بودن پلیمر شدن است. هم‌چنین نتایج نشان می‌دهد،



(ب)



(الف)

شکل ۵ - (الف) تغییرات شاخص پراکندگی با درصد تبدیل و (ب) توزیع وزنی درجه پلیمر شدن.

شکل ۵ - ب نتایج شبیه سازی برای توزیع وزنی درجه پلیمر شدن را نشان می دهد. با توجه به نتایج، واکنش ATRP دارای توزیع وزنی بسیار باریکی نسبت به واکنش FRP است که دلیل آن ماهیت تعادلی و زنده واکنش ATRP است. هم چنین، در ATRP به دلیل ماهیت تعادلی واکنش، درجه پلیمر شدن که در آن قله پیک اتفاق می افتد، نسبت به FRP کمتر است.

غلظت آغازگر در ابتدای واکنش در واکنش ATRP به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود، اما در باره واکنش FRP آغازگر به طور تدریجی و نمایی تجزیه می شود. با در نظر گرفتن اثر طول زنجیر متوسط ثابت سرعت اختتام در واکنش ATRP کاهش و در واکنش FRP افزایش می یابد. در واکنش ATRP مقدار درجه پلیمر شدن به دست آمده با شبیه سازی اندکی بیشتر از نتایج تجربی است. در FRP با افزایش درصد تبدیل وزن مولکولی حاصل از شبیه سازی کاهش می یابد، در حالی که نتایج تجربی عکس این پدیده را نشان می دهند. در باره واکنش ATRP با پیش رفت واکنش به دلیل ماهیت زنده واکنش شاخص پراکندگی محصول کاهش می یابد و به مقداری در حدود ۱ نزدیک می شود. در واکنش FRP شاخص پراکندگی در تمام زمان های واکنش مقداری در حدود ۷۵ دارد. واکنش ATRP دارای توزیع وزنی بسیار باریکی نسبت به واکنش FRP است. هم چنین، در ATRP به دلیل ماهیت تعادلی واکنش، درجه پلیمر شدن که در آن قله پیک اتفاق می افتد، نسبت به FRP کمتر است.

مراجع

- 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.

3. Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
4. Matyjaszewski K., Controlling Polymer Structures by Atom Transfer Radical Polymerization and other Controlled/Living Radical Polymerizations, *Macromol. Symp.*, **195**, 25-31, 2003.
5. Kwak Y. and Matyjaszewski K., Photoirradiated Atom Transfer Radical Polymerization with an Alkyl Dithiocarbamate at Ambient Temperature, *Macromolecules*, **43**, 5180-5183, 2010.
6. Tsarevsky N.V., Sumerlin B.S., and Matyjaszewski K., Step-growth "Click" Coupling of Telechelic Polymers Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 3558-3561, 2005.
7. Zhenghong L., Zhikai C., and Yaotang S., Monte Carlo Simulation of Propylene Polymerization (I) Effects of Impurity on Propylene Polymerization, *Chin. J. Chem. Eng.*, **14**, 194-199, 2006.
8. Al-Harathi M., Soares J., and Simon C., Dynamic Monte Carlo Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 993-1003, 2006.
9. Najafi M., Mohammadi Y., and Haddadi-Asl V., Application of Monte Carlo Simulation Method in Investigation of Peculiar Free Radical Copolymerization Reactions: Systems with both Reactivity Ratios Greater than Unity ($r_A > 1$ and $r_B > 1$), *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4138-4147, 2007.
10. Najafi M., Salami-kalajahi M., and Haddadi-Asl V., Quantitative Evaluation of Arrangement of Monomers in Linear Binary Copolymers Using a Monte Carlo Simulation Method, *Chin. J. Polym. Sci.*, **27**, 195-208, 2009.
11. Mohammadi Y., Najafi M., and Haddadi-Asl V., Comprehensive Study of Free Radical Copolymerization Using Monte Carlo Simulation Method, I: Both Reactivity Ratios Less than Unity ($r_A < 1$ and $r_B < 1$), *Macromol. Theory Simul.*, **14**, 325-336, 2005.
12. Salami-Kalajahi M., Najafi M., and Haddadi-Asl V., Application of Monte Carlo Simulation Method to Polymerization Kinetics over Ziegler-Natta Catalysts, *Int. J. Chem. Kinet.*, **40**, 1-12, 2008.
13. Kwark Y.J., and Novak B.M., Determination of the Kinetic Parameters of Atom Transfer Radical Polymerizations, *Macromolecules*, **37**, 9395-9401, 2004.
14. 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.
15. Ohno K., Goto A., Fukuda T., Xia J., and Matyjaszewski K., Kinetic Study on the Activation Process in an Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **31**, 2699-2701, 1998.
16. Fu Y., Hutchinson R.A., and Cunningham M.F., Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization, *Macromol. React. Eng.*, **1**, 243-252, 2007.
17. Smith G.B., Russell G.T., and Heuts J.P.A., Termination in Dilute-Solution Free-Radical Polymerization: A Composite Model, *Macromol. Theory Simul.*, **12**, 299-314, 2003.