



## مطالعه پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن با در نظر گرفتن اثر ژل به روش شبیه سازی مونت کارلو

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

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

دریافت: ۸۷/۷/۶، پذیرش: ۸۷/۱۲/۲۷

### چکیده

پلیمر شدن استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم در دمای  $105^{\circ}\text{C}$  انجام و با استفاده از روش شبیه سازی مونت کارلو بررسی شد. تغییرات درجه تبدیل، غلظت شروع کننده، وزن مولکولی و توزیع آن با پیش رفت واکنش و با در نظر گرفتن اثر ژل به دست آمد و انطباق مناسبی میان نتایج تجربی و شبیه سازی مشاهده شد. با توجه به نتایج، درجه تبدیل با در نظر گرفتن اثر ژل افزایش بیشتری نشان می دهد. هم چنین، غلظت آغازگر در زمان های اولیه واکنش به شدت کاهش یافته و به مقدار صفر نزدیک می شود و ثابت سرعت اختتام با در نظر گرفتن پدیده ژل و با افزایش درجه تبدیل کاهش می یابد. نمودار تغییرات متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی تا درجه تبدیل های نسبتاً زیاد نیز خطی است که بیان گر ماهیت زنده پلیمر شدن است. توزیع وزن مولکولی نیز با پیش رفت واکنش باریک تر می شود، به نحوی که شاخص پراکندگی از مقادیر بزرگ تر از ۲ شروع و در انتهای واکنش به حدود ۱/۳ می رسد. توزیع باریک وزن مولکولی حاصل از شبیه سازی، شاخص پراکندگی بسیار کم پلیمر حاصل را نشان می دهد.

### واژه های کلیدی

پلی استیرن، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، شبیه سازی مونت کارلو، اثر ژل، شاخص پراکندگی

\* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

[haddadi@aut.ac.ir](mailto:haddadi@aut.ac.ir)

## Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Its Gel Effect by Monte Carlo Simulation Method

M. Najafi, H. Roughani Mamaghani, M. Salami-Kalajahi, and V. Haddadi-Asl\*

Department of Polymer Engineering, Amirkabir University of Technology,

P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 27 September 2008, accepted 17 March 2009

### Abstract

Atom transfer radical polymerization (ATRP) of styrene was carried out at  $105^{\circ}\text{C}$  and a Monte Carlo simulation was employed to model the system. The variations of monomer conversion, the initiator concentration, average molecular weight, and molecular weight distribution were evaluated as the reaction proceeded. According to the results obtained, for similar reaction time, monomer conversion is higher when gel effect is taken into account. Also, the concentration of initiator suddenly drops at the initial stages of polymerization, and finally reaches zero. In addition, in the presence of gel effect, bimolecular termination rate constant decreases during the polymerization. Moreover, number- and weight-average molecular weights linearly rise as the polymerization progresses; this also is a confirmation to the living nature of the polymerization. Finally, the molecular weight distribution of polymers synthesized narrows at high monomer conversion. In effect, polydispersity index decreases from about 2 (at the onset of polymerization) to around 1.3 (towards the end of polymerization).

### Key Words

polystyrene, ATRP, Monte Carlo simulation, gel effect, polydispersity index

(\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [haddadi@aut.ac.ir](mailto:haddadi@aut.ac.ir)

## مقدمه

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده زنده (CRP) در دو دهه اخیر پیش رفت زیادی داشته است. پلیمرهای با عامل های مختلف (عاملیت انتهایی زنجیر یا عاملیت در طول زنجیر)، پلیمرهای با ترکیب درصد های متفاوت (هموپلیمرها، کوپلیمرهای تصادفی، قطعه ای، گرادایانی و پیوندی) و پلیمرهای با توپولوژی متفاوت (خطی، ستاره ای، شاخه ای و شانه ای) یا ترکیبی از این ساختارها با این روش قابل سنتز هستند [۹-۱۱]. با این روش، مونومرهای مختلفی مانند مونومرهای استیرنی، آکریلات ها، متاکریلات ها، آکریلونیتریل، آکریل آمیدها و آکریلیک اسیدها نیز قابل پلیمر شدن هستند [۱۳-۱۰].

روش پلیمر شدن رادیکالی زنده مشتمل بر پلیمر شدن رادیکالی با واسطه نیتروکسید (NMP)، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)، پلیمر شدن انتقال تخریب (DT) و پلیمر شدن انتقال افزایش - جدایش بازگشت پذیر (RAFT) بر پایه فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال است [۱۴، ۱۵]. روش ATRP به دلیل سهولت انجام واکنش، قابلیت پلیمر شدن تعداد زیادی از مونومرها و وجود واکنش دهنده های صنعتی یکی از بهترین روش های پلیمر شدن رادیکالی زنده است. در روش ATRP کنترل پلیمر شدن از راه تعادل دینامیکی بین غلظت های زیاد مراکز غیرفعال و غلظت های کم مراکز فعال به وسیله انتقال اتم یا گروه حاصل می شود (واکنش ۱). در این روش فلز انتقالی  $Mt^{n+}$ ، 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 می شود. کمپلکس فلز انتقالی  $Mt^{n+}/L$  مسئول شکست همگن پیوند آلکیل هالید R-X است که کمپلکس هالید فلزی مشابه با درجه اکسایش بیشتر  $(Mt^{n+}+1X/L)$  و رادیکال آلی  $R^*$  (با ثابت سرعت  $k_{act}$ ) را تشکیل می دهد.  $R^*$  می تواند با مونومر وینیلی رشد کند ( $k_p$ )، 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 هالید، غیرفعال شود ( $k_{deact}$ ) [۱۶-۱۹]. چنین ماهیتی امکان عاملیت های انتهایی زنجیر و بدنه زنجیر را فراهم می سازد. با استفاده از این عاملیت ها امکان رشد سایر مونومرها در انتهایی زنجیر برای تولید کوپلیمرهای قطعه ای یا رشد مونومر بر بدنه زنجیر اصلی

برای تولید کوپلیمرهای شانه ای یا پیوندی فراهم می شود. به دلیل حساسیت زیاد واکنش های پلیمر شدن رادیکالی زنده به عوامل محیطی و فرایندی، کنترل داده های به دست آمده از روش های تجربی با استفاده از روش های شبیه سازی یا مدل سازی می تواند صحت داده ها را تأیید کند. یکی از روش های شبیه سازی متداول، روش شبیه سازی مونت کارلو است.

شبیه سازی مونت کارلو، روش مناسبی برای به دست آوردن سینتیک واکنش های پلیمر شدن و پدیده های رخ داده در آنهاست. با استفاده از این روش می توان پارامترهایی مانند متوسط های وزن مولکولی و شاخص پراکندگی را در طول واکنش بررسی کرد [۲۶-۲۰]. در این کار، برای شبیه سازی حجم کنترل مشخصی برابر  $L \cdot 10^{13}$  در نظر گرفته شده است که براساس آن تعداد سایر ترکیبات موجود در سامانه به دست می آید. هم چنین، فرض شده است که محیط واکنش در شبیه سازی همگن است:

$$V = \frac{N_M}{[M]N_{av}} \quad (1)$$

$$N_X = [X]N_{av}V \quad (2)$$

در این معادلات، V حجم کنترل،  $N_M$  تعداد مولکول های در نظر گرفته شده برای مونومر، [M] غلظت مونومر،  $N_{av}$  عدد آووگادرو،  $N_X$  تعداد مولکول های ترکیب X و [X] غلظت ترکیب X هستند.

در حالت نیاز، تعداد مولکول های سایر واکنش گرهان نیز به روش گفته شده محاسبه می شوند. به منظور محاسبه سرعت های آماری، ضرایب سرعت تجربی نیز با استفاده از معادلات ارائه شده به ضرایب آماری تبدیل می شوند:

واکنش های مرتبه اول

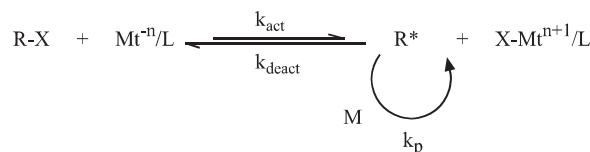
$$k^{MC} = k^{exp} \quad (3)$$

واکنش های مرتبه دوم بین اجزای متفاوت

$$k^{MC} = \frac{k^{exp}}{N_{av}V} \quad (4)$$

واکنش های مرتبه دوم بین اجزای یکسان

$$k^{MC} = \frac{2k^{exp}}{N_{av}V} \quad (5)$$



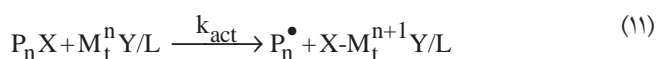
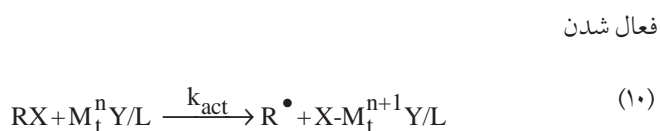
واکنش ۱ - پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم.

شده اند و برنامه ها روی یک رایانه سرور (Server) ساخت شرکت hp با مشخصات Pentium Intel Xeon (۴×۲/۳GHz) اجرا شده اند.

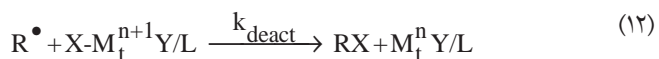
با توجه به عدم بررسی اثر ژل روی واکنش ATRP، در این کار پژوهشی سعی شده است، تنها اثر ژل روی درصد تبدیل، وزن مولکولی و سایر پارامترهای حاصل از واکنش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم بررسی شود.

### ساز و کار واکنش

ساز و کار استفاده شده در شبیه سازی واکنش ATRP استیرن شامل واکنش های زیر است:



غیرفعال شدن



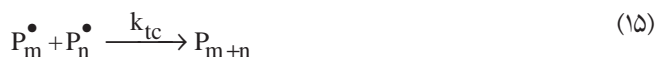
شروع گرمایی



انتشار



اختتام به روش ترکیب



انتقال به مونومر



منطق و نیاز به چنین تبدیلی به طور جامع و کامل توسط Gillespie بحث و بررسی شده است [۲۷، ۲۸]. اما باید اشاره شود که ضرایب سرعت آماری واحد معکوس زمان دارند و به همین سبب ضرایب سرعت تجربی برای واکنش های مرتبه دوم باید بر مقدار  $N_{av}V$  تقسیم شوند.

با تبدیل ضرایب سرعت تجربی و غلظت واکنش گرها، معادلات سرعت واکنش بین اجزای متفاوت از حاصل ضرب تعداد اجزای درگیر در ضرایب سرعت آماری به دست می آیند. به عنوان مثال، سرعت شروع واکنش پلیمرشدن رادیکال آزاد (a<sub>1</sub>) به شکل زیر است:

$$a_1 = k_i^{MC} N_I \quad (6)$$

به منظور تفکیک سرعت های تجربی از سرعت های آماری، معمولاً سرعت های آماری با حرف a نشان داده می شوند. به طور مشابه سرعت انتشار در پلیمرشدن رادیکال آزاد عبارتند از:

$$a_p = k_p^{MC} N_M N_R \quad (7)$$

اگر L واکنش در مدل ارائه شده وجود داشته باشد، احتمال انجام واکنش ۱ (P<sub>1</sub>) از معادله زیر به دست می آید:

$$P_1 = \frac{a_1}{\sum_{i=1} a_i} \quad (8)$$

در این معادله a<sub>1</sub> سرعت آماری واکنش ۱ است.

حال اگر r<sub>1</sub> عدد تصادفی باشد که به کمک برنامه رایانه ای تولید می شود، روش انتخاب واکنش به ترتیب زیر است:

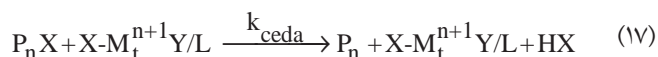
$$0 < r_1 \leq P_1 \Rightarrow \text{واکنش ۱} \quad (9)$$

$$P_{i-1} < r_1 \leq P_i \Rightarrow \text{واکنش i}$$

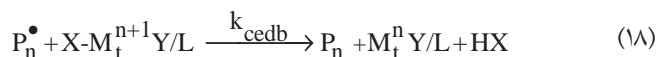
هم چنین، در طول انجام واکنش برای انتخاب زنجیر واکنش دهنده، تعداد زنجیرهای با طول یکسان از هر نوع مرکز فعال به عنوان یک گروه انتخاب می شود و احتمال شرکت هر گروه در واکنش با تقسیم تعداد آن بر کل تعداد زنجیرها به دست می آید. سپس، با انتخاب عدد تصادفی r<sub>2</sub> طبق معادله (۹) عمل می شود.

قابل ذکر است، پایه شبیه سازی مورد قبول در روش مونت کارلو تولید اعداد تصادفی است. اعداد تصادفی باید دور تکرار طولانی داشته و آزمون های یکنواختی روی آنها انجام شده باشند. بنابراین در پژوهش حاضر، از الگوریتم بهبود یافته Mersenne Twister برای تولید اعداد تصادفی استفاده شده، که دور تکرار آن ۲<sup>۱۹۹۳۷</sup>-۱ است [۲۵، ۲۶]. برنامه های رایانه ای برای شبیه سازی به کمک برنامه ++C نوشته

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



تجزیه انتهای زنجیر نوع B (تجزیه رادیکال ها)



ثابت های سرعت به کار رفته در شبیه سازی ساز و کار و هم چنین مقادیر استفاده شده برای اجزای مختلف واکنش در **جدول ۱** آورده شده است. در طول پلیمر شدن گر انرژی سامانه به طور قابل توجهی افزایش می یابد. این امر به شدت ثابت سرعت واکنش را کاهش می دهد و آن را وابسته به پدیده نفوذ می کند. در این حالت ثابت سرعت واکنش از معادله (۱۴) محاسبه می شود:

$$k_{tc}^{gel} \left( \frac{L}{mol.s} \right) = k_{tc}^0 \times \exp[-2(Ax + Bx^2 + Cx^3)] \quad (19)$$

که در آن x، درجه تبدیل و مقدار  $k_{tc}^0$  در **جدول ۱** آورده شده است. هم چنین مقادیر A، B و C به کمک معادله (۱۵) محاسبه می شوند:

$$\begin{aligned} A &= 2.57 - 5.05 \times 10^{-3} T \\ B &= 9.56 - 1.76 \times 10^{-2} T \\ C &= -3.03 + 7.85 \times 10^{-3} T \end{aligned} \quad (20)$$

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

پارامتر	مقدار	مرجع
$k_{act}$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	۰/۴۵	[۲۹،۳۰]
$k_{therm}$ ( $L^2 mol^{-2} s^{-1}$ )	$2/19 \times 10^5 \exp(-13800/T)$	[۳۱]
$k_{deact}$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$7/1 \times 10^7$	[۳۰]
$k_p$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$4/255 \times 10^7 \exp(-3910/T)$	[۳۱]
$k_{tc}^0$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$3/82 \times 10^9 \exp(-958/T)$	[۳۱]
$k_{trM}$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$2/31 \times 10^6 \exp(-6377/T)$	[۳۱]
$k_{ceda}$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$7 \times 10^{-4}$	[۳۲]
$k_{cedb}$ ( $L mol^{-1} s^{-1}$ )	$7/63 \times 10^3$	[۳۲]
$[M]_0$ ( $mol L^{-1}$ )	۱	کار حاضر
$[RX]_0$ ( $mol L^{-1}$ )	۰/۰۱	کار حاضر
$[M_t^n Y/L]_0$ ( $mol L^{-1}$ )	۰/۰۱	کار حاضر

## تجربی

### مواد

استیرن (۹۹٪) از ستون پر شده با آلومین خنثی عبور داده شده و پس از خشک کردن در مجاورت کلسیم هیدرید زیر فشار کاهش یافته تقطیر شد ( $65^{\circ}C$  در  $35 \text{ mmHg}$ ). برای حذف هر نوع اکسیدکننده محلول، برمید مس ( $CuBr(I)$ ، ۹۸٪) با استیک اسید شست و شو داده شده و پس از صاف شدن و شست و شو با اتانول و خشک سازی استفاده شد. اتیل آلفا برمویزوبوتیرات (EBiB، ۹۷٪) و "N,N,N,N"-پنتامیل دی اتیلن تری آمین (PMDETA، ۹۹٪) پس از خالص سازی با روش تقطیر به کار گرفته شد. از آنیسول (۹۹٪) و تتراهیدروفوران (THF، ۹۹٪) نیز بدون عملیات جانبی خاصی استفاده شد. تمام مواد محصول شرکت Aldrich بودند.

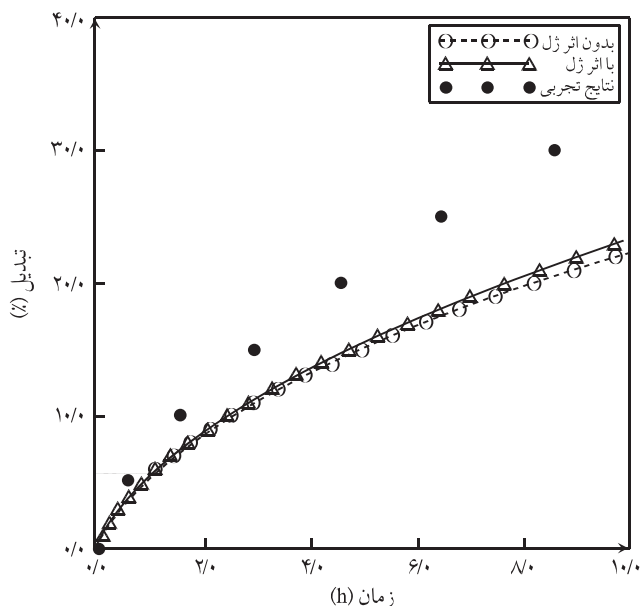
### دستگاه ها

برای تعیین مقدار درجه تبدیل و هم چنین رسم نمودار سینتیکی، رنگ نگار گازی Agilent-6890N و برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن رنگ نگار ژل تراوای Waters 2000 ALLIQNCE به کار گرفته شد.

### روش ها

#### تهیه پلی استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم

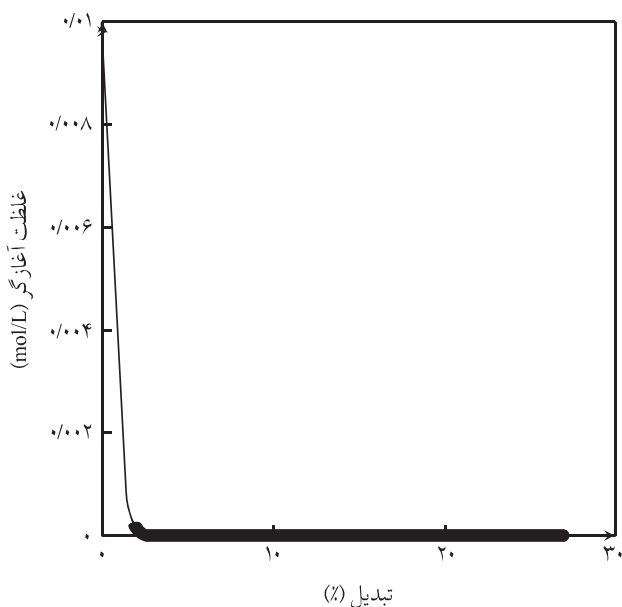
برای تهیه پلی استیرن ابتدا مقدار  $0.3146 \text{ g}$  از  $CuBr$  به عنوان کاتالیزور فلز انتقالی به راکتور شیشه ای دوجداره افزوده شد. سپس، ورودی های مواد راکتور به وسیله درپوش های لاستیکی بسته شد. این مرحله باید با دقت کافی همراه باشد، چون حین انجام واکنش نباید امکان ورود اکسیژن به محیط واکنش وجود داشته باشد. سپس، محیط واکنش سه مرتبه عاری از اکسیژن شده و با گاز خنثی نیتروژن پر شد. زیر جو نیتروژن  $50 \text{ mL}$  مونومر استیرن به همراه  $1 \text{ mL}$  آنیسول (استاندارد داخلی GC) به محیط واکنش اضافه شد. سپس،  $0.46 \text{ mL}$  از PMDETA که نقش لیگاند را داشت، به وسیله سرنگ به محیط واکنش اضافه شد. مخلوط حاصل پس از هم زدن به مدت  $15 \text{ min}$ ، به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با لیگاند ( $CuBr/PMDETA$ ) به محلولی همگن با رنگ سبز روشن تبدیل شد. پس از آن،  $3 \text{ mL}$  آغازگر اتیل آلفا برمویزوبوتیرات به مخلوط واکنش اضافه شد. به علت تشکیل کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بیشتر با لیگاند موجود در محیط واکنش ( $CuBr_2/PMDETA$ ) رنگ محلول همگن از سبز روشن به



شکل ۱- تغییرات درجه تبدیل با زمان.

در این شکل مشاهده می شود، غلظت آغازگر در ابتدای واکنش به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود. این امر نشان گر شروع رشد هم زمان اکثر زنجیرها در ابتدای واکنش و دلیلی بر ماهیت زنده پلیمر شدن است.

در شکل ۳ روند تغییرات ثابت سرعت اختتام با افزایش درجه تبدیل نشان داده شده است. مطابق نتایج، با افزایش درجه تبدیل به دلیل بروز پدیده ژل ثابت سرعت اختتام کاهش می یابد و باعث تغییر در سینتیک



شکل ۲- تغییرات غلظت آغازگر بر حسب درجه تبدیل.

مخلوط همگن به رنگ سبز تیره تغییر یافت. با رساندن دمای محیط واکنش به  $105^{\circ}\text{C}$  واکنش شروع شد. با افزایش دما و غلظت کمپلکس فلز انتقالی با درجه اکسایش بیشتر محیط واکنش کاملاً ناهمگن شد.

### تعیین مشخصات

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

برای تعیین متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی و توزیع آن از روش رنگ نگاری ژل تراوایی (GPC) استفاده شده است. بدین ترتیب که نمونه هایی در زمان های متفاوت از محتویات راکتور برداشت و وزن مولکولی و توزیع آن معین شد. از آن جا که نمونه های خروجی از راکتور مقدار زیادی کمپلکس فلز انتقالی مس دارند، 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 پلی استیرن در تتراهیدروفوران از ستون خارج شد.

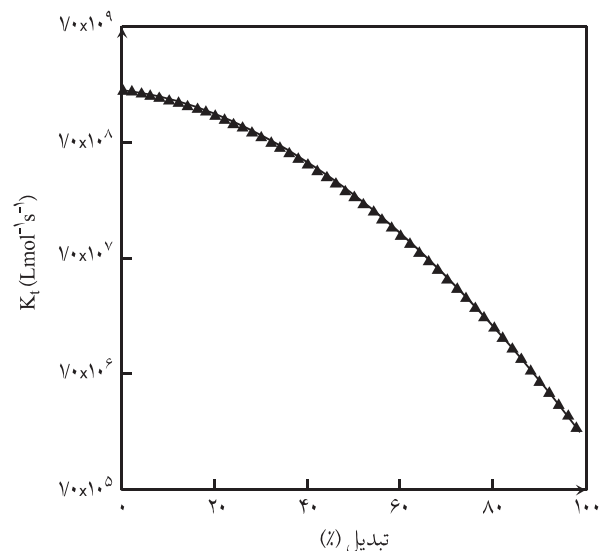
### نتایج و بحث

در شکل ۱ نتایج شبیه سازی و تجربی برای تغییرات درجه تبدیل با زمان آورده شده است. با توجه به شکل، با کاهش غلظت مونومر در زمان های پایانی و کاهش احتمال دسترسی رادیکال ها به مونومر، روند افزایش درجه تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات کاهش می یابد. مطابق نتایج، مقدار مونومر مصرف شده با در نظر گرفتن اثر ژل بیشتر از حالتی است که در شبیه سازی فرایند پلیمر شدن این پدیده در نظر گرفته نشده است. دلیل این امر کاهش شدید واکنش های اختتام و بروز پدیده خود شتاب دهی است که باعث مصرف سریع تر مونومر می شود. هم چنین، نتایج شبیه سازی دارای انحراف از داده های تجربی است که با در نظر گرفتن اثر ژل مقدار انحراف کمتر است. دلیل این امر، نادیده گرفتن اثر طول زنجیر در شبیه سازی است، زیرا با در نظر گرفتن اثر طول زنجیر، زنجیرهای با وزن مولکولی بیشتر قابلیت انجام واکنش اختتام کمتری دارند و می توانند در واکنش رشد شرکت کرده و درجه تبدیل را افزایش دهند.

شکل ۲ تغییرات غلظت آغازگر را با زمان نشان می دهد. همان طور که

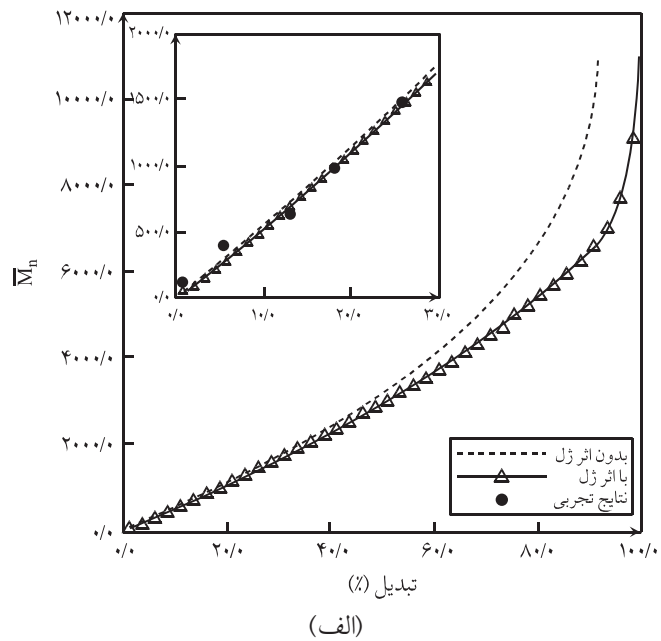
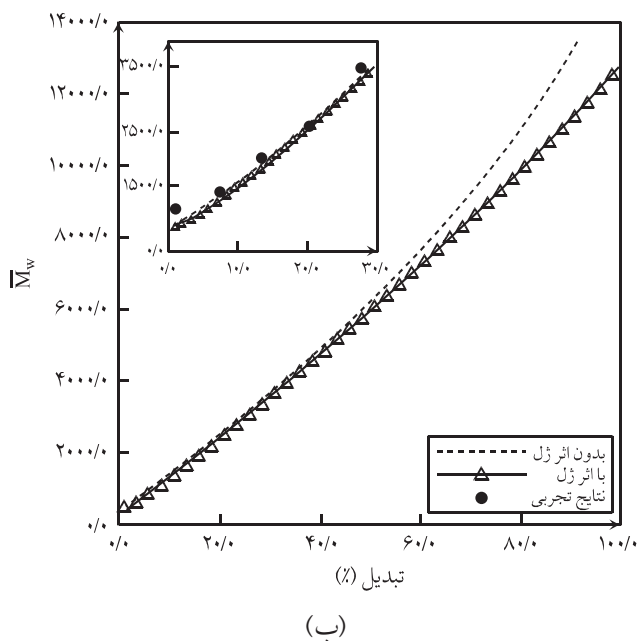
از نوع ترکیب، که طی آن دو زنجیر در حال رشد با برخورد و چسبیدن به یک دیگر اختتام می‌یابند، نیز باعث افزایش ناگهانی درجه پلیمر شدن می‌شوند. هم‌چنین، وزن مولکولی پلیمر تولیدشده با در نظر گرفتن پدیده ژل کاهش می‌یابد که این امر در مقایسه با پلیمر شدن رادیکال آزاد روند عکس دارد. در درجه‌های تبدیل کم با توجه به این که در سامانه پلیمر شدن پدیده ژل وجود ندارد، منحنی وزن مولکولی با و بدون در نظر گرفتن اثر ژل بر هم منطبق است و انطباق مناسبی نیز با داده‌های تجربی دارند. هم‌چنین، نمودار تقریباً خطی متوسط عددی وزن مولکولی با درجه تبدیل تا درجه‌های تبدیل نسبتاً زیاد نشان از ماهیت زنده پلیمر شدن دارد و رشد هم‌زمان زنجیرهای پلیمری را از راه فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال نشان می‌دهد. با توجه به نتایج مشاهده می‌شود، متوسط وزن مولکولی در حالتی که اثر ژل در نظر گرفته نشده، بیشتر است 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.

**شکل ۵** - الف منحنی تغییرات شاخص پراکندگی را با درجه تبدیل نشان می‌دهد. در درجه‌های تبدیل کم شاخص پراکندگی مقادیر بزرگ‌تری دارد که دلیل این امر می‌تواند عدم تجزیه کامل آغازگر در لحظات اولیه باشد. با گذشت زمان با توجه به فعال شدن نوبتی مراکز

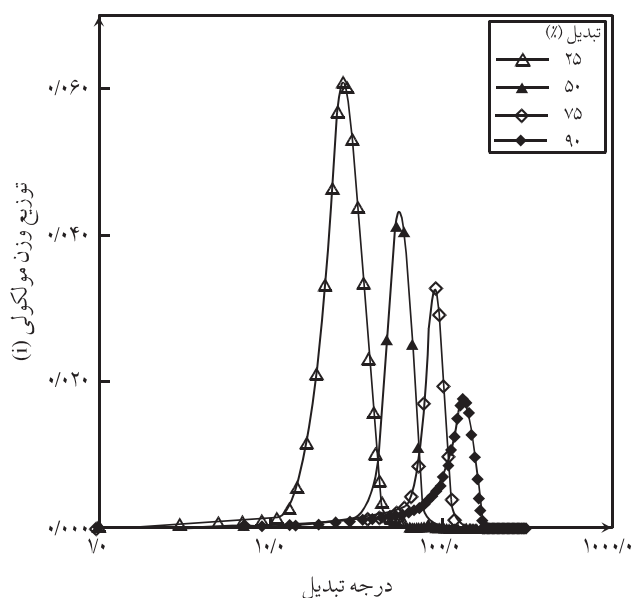


شکل ۳ - تغییرات ثابت سرعت اختتام با در نظر گرفتن اثر ژل.

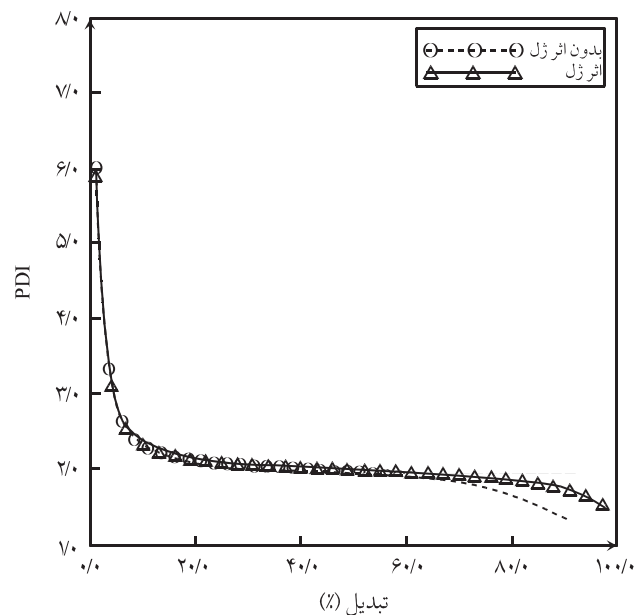
واکنش می‌شود که این امر در **شکل** های ۳ و ۴ کاملاً مشهود است. در **شکل** ۴ تغییرات متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی با درجه تبدیل ارائه شده است. با توجه به داده‌های شبیه‌سازی مشاهده می‌شود، متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی با درجه تبدیل روند صعودی دارد که در درجه تبدیل‌های کم شیب تغییرات نسبت به درجه تبدیل‌های زیاد کمتر است. دلیل این امر می‌تواند، کاهش شدید واکنش‌های اختتام به دلیل وقوع اثر ژل در درجه تبدیل‌های زیاد باشد. واکنش‌های اختتام



شکل ۴ - نمودار تغییرات: (الف) متوسط عددی و (ب) متوسط وزنی وزن مولکولی با درصد تبدیل.



(ب)



(الف)

شکل ۵ - نمودار تغییرات: (الف) شاخص پراکندگی با درجه تبدیل و (ب) توزیع وزن مولکولی پلیمر در درجه های تبدیل مختلف.

فعال، همه رادیکال های تولید شده امکان رشد پیدا می کنند که این امر سبب رشد هم زمان زنجیرها و در نتیجه رسیدن به درجه پلیمر شدن معینی می شود. در نتیجه، شاخص پراکندگی با افزایش درجه تبدیل کاهش یافته و مقدار آن به ۱ نزدیک می شود. هم چنین مشاهده می شود، در درجه های تبدیل بیشتر شاخص پراکندگی بدون در نظر گرفتن اثر ژل کمتر است که این امر با توجه به تغییرات متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی (شکل ۴) قابل توجیه است.

منحنی توزیع وزنی درجه پلیمر شدن در شکل ۵ - ب و در درجه های تبدیل مختلف آورده شده است. مشاهده می شود زنجیرها در محدوده باریکی از درجه پلیمر شدن پراکنده شده اند و زنجیرهایی با درجه پلیمر شدن بسیار زیاد و کم در پلیمر نهایی دیده نمی شود. این امر بیان گر باریک بودن توزیع وزن مولکولی است که یکی از ویژگی های مهم پلیمر شدن رادیکالی زنده است. هم چنین، با توجه به تعادلی بودن واکنش، درجه پلیمر شدن زنجیرها چندان زیاد نیست که این پدیده نیز از ویژگی های پلیمر شدن رادیکالی زنده است. هم چنین، با افزایش درجه تبدیل و با رشد زنجیرها بیک منحنی به وزن های مولکولی بیشتر منتقل می شود.

مونت کارلو شبیه سازی شد. با کاهش غلظت مونومر در زمان های پایانی و کاهش احتمال دسترسی رادیکال ها به مونومر، روند افزایش درجه تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات کاهش می یابد. در این حال، مقدار مونومر مصرف شده با در نظر گرفتن اثر ژل بیشتر از حالتی است که در شبیه سازی فرایند پلیمر شدن این پدیده در نظر گرفته نشده است. هم چنین، غلظت آغازگر در ابتدای واکنش به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود و با افزایش درجه تبدیل به دلیل بروز پدیده ژل ثابت سرعت اختتام کاهش می یابد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی با درجه تبدیل روند صعودی دارد که در درجه های تبدیل کم شیب تغییرات نسبت به درجه های تبدیل بیشتر کمتر است. هم چنین، وزن مولکولی پلیمر تولید شده با در نظر گرفتن پدیده ژل کاهش می یابد که این امر در مقایسه با پلیمر شدن رادیکال آزاد روند عکس دارد. در درجه های تبدیل کم با توجه به این که در سامانه پلیمر شدن پدیده ژل وجود ندارد، منحنی های وزن مولکولی با و بدون در نظر گرفتن اثر ژل بر هم منطبق اند و انطباق مناسبی نیز با داده های تجربی دارند. هم چنین، نمودار تقریباً خطی متوسط عددی وزن مولکولی با درجه تبدیل تا درجه های تبدیل نسبتاً زیاد نشان از ماهیت زنده پلیمر شدن دارد و رشد هم زمان زنجیرهای پلیمری را از راه فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال نشان می دهد. متوسط وزن مولکولی نیز در حالتی که اثر ژل در نظر گرفته نشده، بیشتر است که دلیل آن سرعت انتشار کم در پلیمر شدن رادیکالی زنده است. شاخص پراکندگی با افزایش درجه تبدیل کاهش

مونت کارلو شبیه سازی شد. با کاهش غلظت مونومر در زمان های پایانی و کاهش احتمال دسترسی رادیکال ها به مونومر، روند افزایش درجه تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات کاهش می یابد. در این حال، مقدار مونومر مصرف شده با در نظر گرفتن اثر ژل بیشتر از حالتی است که در شبیه سازی فرایند پلیمر شدن این پدیده در نظر گرفته نشده است. هم چنین، غلظت آغازگر در ابتدای واکنش به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود و با افزایش درجه تبدیل به دلیل بروز پدیده ژل ثابت سرعت اختتام کاهش می یابد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی با درجه تبدیل روند صعودی دارد که در درجه های تبدیل کم شیب تغییرات نسبت به درجه های تبدیل بیشتر کمتر است. هم چنین، وزن مولکولی پلیمر تولید شده با در نظر گرفتن پدیده ژل کاهش می یابد که این امر در مقایسه با پلیمر شدن رادیکال آزاد روند عکس دارد. در درجه های تبدیل کم با توجه به این که در سامانه پلیمر شدن پدیده ژل وجود ندارد، منحنی های وزن مولکولی با و بدون در نظر گرفتن اثر ژل بر هم منطبق اند و انطباق مناسبی نیز با داده های تجربی دارند. هم چنین، نمودار تقریباً خطی متوسط عددی وزن مولکولی با درجه تبدیل تا درجه های تبدیل نسبتاً زیاد نشان از ماهیت زنده پلیمر شدن دارد و رشد هم زمان زنجیرهای پلیمری را از راه فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال نشان می دهد. متوسط وزن مولکولی نیز در حالتی که اثر ژل در نظر گرفته نشده، بیشتر است که دلیل آن سرعت انتشار کم در پلیمر شدن رادیکالی زنده است. شاخص پراکندگی با افزایش درجه تبدیل کاهش

مونت کارلو شبیه سازی شد. با کاهش غلظت مونومر در زمان های پایانی و کاهش احتمال دسترسی رادیکال ها به مونومر، روند افزایش درجه تبدیل با زمان تغییر کرده و شیب تغییرات کاهش می یابد. در این حال، مقدار مونومر مصرف شده با در نظر گرفتن اثر ژل بیشتر از حالتی است که در شبیه سازی فرایند پلیمر شدن این پدیده در نظر گرفته نشده است. هم چنین، غلظت آغازگر در ابتدای واکنش به سرعت کاهش یافته و به صفر نزدیک می شود و با افزایش درجه تبدیل به دلیل بروز پدیده ژل ثابت سرعت اختتام کاهش می یابد. متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی با درجه تبدیل روند صعودی دارد که در درجه های تبدیل کم شیب تغییرات نسبت به درجه های تبدیل بیشتر کمتر است. هم چنین، وزن مولکولی پلیمر تولید شده با در نظر گرفتن پدیده ژل کاهش می یابد که این امر در مقایسه با پلیمر شدن رادیکال آزاد روند عکس دارد. در درجه های تبدیل کم با توجه به این که در سامانه پلیمر شدن پدیده ژل وجود ندارد، منحنی های وزن مولکولی با و بدون در نظر گرفتن اثر ژل بر هم منطبق اند و انطباق مناسبی نیز با داده های تجربی دارند. هم چنین، نمودار تقریباً خطی متوسط عددی وزن مولکولی با درجه تبدیل تا درجه های تبدیل نسبتاً زیاد نشان از ماهیت زنده پلیمر شدن دارد و رشد هم زمان زنجیرهای پلیمری را از راه فعال شدن نوبتی مراکز غیرفعال نشان می دهد. متوسط وزن مولکولی نیز در حالتی که اثر ژل در نظر گرفته نشده، بیشتر است که دلیل آن سرعت انتشار کم در پلیمر شدن رادیکالی زنده است. شاخص پراکندگی با افزایش درجه تبدیل کاهش

## نتیجه گیری

پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم استیرن در دمای ۱۰۵°C انجام و با روش

تبدیل و با رشد زنجیرها بیک منحنی به وزن های مولکولی بیشتر منتقل می شود.

یافته و مقدار آن به ۱ نزدیک می شود. در درجه های تبدیل بیشتر شاخص پراکندگی بدون در نظر گرفتن اثر ژل کمتر است. با توجه به تعادلی بودن واکنش، درجه پلیمر شدن زنجیرها چندان زیاد نیست. با افزایش درجه

## مراجع

- Jakubowski W. and Matyjaszewski K., Activator Generated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 4139-4146, 2005.
- Pyun J. and Matyjaszewski K., Synthesis of Nanocomposite Organic/Inorganic Hybrid Materials Using Controlled/Living Radical Polymerization, *Chem. Mater.*, **13**, 3436-3448, 2001.
- Tsarevsky N. and Matyjaszewski K., Environmentally Benign Atom Transfer Radical Polymerization: Towards Green Processes and Materials, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 5098-5112, 2006.
- Jakubowski W., Denizli B., Gil R., and Matyjaszewski K., Polystyrene with Improved Chain-End Functionality and Higher Molecular Weight by ARGET ATRP, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 32-39, 2008.
- Mueller L., Jakubowski W., Tang W., and Matyjaszewski K., Successful Chain Extension of Polyacrylate and Polystyrene Macroinitiators with Methacrylates in an ARGET and ICAR ATRP, *Macromolecules*, **40**, 6464-6472, 2007.
- Peng H., Cheng Sh., and Feng L., Properties of Poly(n-butyl methacrylate) Prepared by Reverse Atom Transfer Radical Polymerization in an Aqueous Dispersed System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1542-1547, 2003.
- Matyjaszewski K., Miller P.J., Fossum E., and Nakagawa Y., Synthesis of Block, Graft and Star Polymers from Inorganic Macroinitiators, *Appl. Org. Chem.*, **12**, 667-673, 1998.
- Gao H. and Matyjaszewski K., Synthesis of Star Polymers by a Combination of ATRP and the Click Coupling Method, *Macromolecules*, **39**, 4960-4965, 2006.
- Xia J., Zhang X., and Matyjaszewski K., Synthesis of Star-shaped Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization Using an Arm First Approach, *Macromolecules*, **32**, 4482-4484, 1999.
- Jakubowski W., Min K., and Matyjaszewski K., Activators Regenerated by Electron Transfer for Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **39**, 39-45, 2006.
- Inoue Y., Matsugi T., Kashiwa N., and Matyjaszewski K., Graft Copolymers from Linear Polyethylene via Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **37**, 3651-3658, 2004.
- Sumerlin B.S., Tsarevsky N.V., Louche G., Lee R.Y., and Matyjaszewski K., Highly Efficient Click Functionalization of Poly(3-azidopropyl methacrylate) Prepared by ATRP, *Macromolecules*, **38**, 7540-7545, 2005.
- Hawker C.J., Mecerreyes D., Elce E., Dao J., Hedrick J.L., and Barakat I., Living Free Radical Polymerization of Macromonomers. Preparation of Well Defined Graft Copolymers, *Macromol. Chem. Phys.*, **198**, 155-166, 1997.
- Braunecker W. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
- Coessens V., Pintauer T., and Matyjaszewski K., Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337-377, 2001.
- 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.
- 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.
- Kaneyoshi H., Inoue Y., and Matyjaszewski K., Synthesis of Block and Graft Copolymers with Linear Polyethylene Segments by Combination of Degenerative Transfer Coordination Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 5425-5435, 2005.
- Zhenghong L., Zhikai C., and Yaotang S., Monte Carlo Simulation of Propylene Polymerization (I) Effects of Impurity on Propylene Polymerization, *Chinese J. Chem. Eng.*, **14**, 194-199, 2006.



21. Al-Harhi M., Soares J., and Simon C., Dynamic Monte Carlo Simulation of Atom-Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 993-1003, 2006.
22. 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.
23. 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, *Chinese J. Polym. Sci.*, In Press.
24. 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.
25. 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.
26. Mohammadi Y., Najafi M., and Haddadi-Asl V., Comprehensive Study of Free Radical Copolymerization Using a Monte Carlo Simulation Method, 1, *Macromol. Theory Simul.*, **14**, 325-336, 2005.
27. Gillespie D., A General Method for Numerically Simulating the Stochastic Time Evolution of Couple Chemical Reactions, **22**, 403-434, 1976.
28. Gillespie D., Exact Stochastic Simulation of Couple Chemical Reactions, **81**, 2340-2361, 1977.
29. 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.
30. Fu Y., Hutchinson R.A., and Cunningham M.F., Modeling of Nitroxide-Mediated Semibatch Radical Polymerization, *Macromol. React. Eng.*, **1**, 243-252, 2007.
31. 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.
32. Kwark, Y.J. and Novak B.M., Determination of the Kinetic Parameters of Atom Transfer Radical Polymerizations, *Macromolecules*, **37**, 9395-9401, 2004.