

Cellulose Modification Through Grafting of Polyacrylonitrile by Atom Transfer Radical Polymerization

Mojtaba Abbasian¹, Mousa Pakzad², Ali Ramazani² and Kobra Nazari¹

1. Department of Basic Sciences, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran

2. Polymer Chemistry Group, Faculty of Basic Sciences, University of Zanjan, P.O. Box: 45195-313

Received: 14 December 2014, accepted: 17 May 2015

ABSTRACT

In addition to properties such as biocompatibility and biodegradability, cellulosic natural fibers have a higher strength property than the synthetic polymers and glass fibers. So they are suitable alternatives to synthetic and glass fibers. However, cellulose is highly hydrophilic and has low reactivity. Therefore, its industrial applications are limited. To overcome such drawbacks, the chemical modification of the cellulose structure is necessary. Graft copolymerization, a commonly used method for the modification of polymer surfaces, can be applied as an important tool for modifying the physical or chemical properties of polymers. By grafting hydrophobic polymer chains onto the cellulose fiber surface, the hydrophilicity of the cellulose can be altered. In this project, polyacrylonitrile was grafted onto cellulose surface by atom transfer radical polymerization (ATRP) technique. In the first step, the reaction of OH cellulosic groups with acryloyl chloride in the LiBr/N,N-dimethyl acetamide mixture was carried out to form pendant double bonds and yield water soluble cellulose acrylate. Then, 4-chloromethyl styrene in the presence of toluene was grafted onto the unsaturated group via free radical polymerization and using azobisisobutyronitrile as the initiator. Finally, the synthesized cellulose-graft-polychloromethyl styrene having a transferable atom (Cl) for the polymerization of acrylonitrile in THF and in the presence of copper (I) chloride /2,2'-bipyridine as a catalyst system was used as an ATRP macroinitiator to prepare the cellulose-graft-polychloromethylstyrene-graft-polyacrylonitrile terpolymer. The products were characterized by scanning electron microscopy, X-ray diffraction and FTIR spectroscopy and their thermal stability was investigated by the thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry.

Keywords:

cellulose,
atom transfer radical
polymerization (ATRP),
acrylonitrile,
4-chloromethyl styrene,
graft copolymer

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m_abbasian@ut.ac.ir

اصلاح سلولوز با پیوندزنی پلی آکریلونیتریل به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم

مجتبی عباسیان^{*}، موسی پاک زاد^۱، علی رضانی^۲، کبری نظری^۱

۱- تهران، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، صندوق پستی ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

۲- زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۳۱۳-۴۵۱۹۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۲۲، پذیرش: ۱۳۹۴/۲/۲۷

چکیده

الیاف طبیعی سلولوزی افزون بر داشتن خاصیت زیست سازگاری و زیست تخریب پذیری استحکام زیادی دارند. بنابراین جایگزینی مناسب برای الیاف سنتزی و الیاف شیشه هستند. با وجود این، کاربرد صنعتی سلولوز به عنوان الیاف طبیعی به دلیل برخی خواص آن از جمله آبدوستی شدید و واکنش پذیری کم، با محدودیت مواجه شده است. برای رفع این عیب، سلولوز باید به روش شیمیایی اصلاح شود. یکی از روش‌های معمول، پیوندزنی مونومرهای سنتزی به سطح سلولوز و کاهش خاصیت آبدوستی آن است. در پژوهش حاضر، پلی آکریلونیتریل به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) به سلولوز پیوند زده شد. بدین منظور ابتدا، سلولوز در مخلوطی از حلال (لیتیم برمید) و N,N -دی متیل اتان آمید (N,N -دی متیل استامید) در مجاورت آکریلوییل کلرید به سلولوز آکریلات تبدیل شد. سپس، مونومر ۱-کلرومتیل-۴-اتنیل بنزن (۴-کلرومتیل استیرن) با آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به روش پلیمرشدن رادیکال آزاد روی سلولوز آکریلات پیوند زده شد. در نهایت، پلیمر سنتز شده به دلیل داشتن اتم انتقال پذیر (کلر) به عنوان درشت آغازگر برای پلیمرشدن ۲-پروپین نیتریل (آکریلونیتریل) از راه ATRP در مجاورت کاتالیزور مس (I) کلرید و لیگاند ۲،۲-بی پیریدین استفاده شد. ساختار مواد سنتز شده با استفاده از میکروسکوپی الکترونی پویشی، پراش پرتو X، طیف سنجی زیرقرمز و پایداری گرمایی آنها با گرمایزن سنجی و گرماسنجی پویشی تفاضلی بررسی شد.

واژه‌های کلیدی

سلولوز،
پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم،
آکریلونیتریل،
۴-کلرومتیل استیرن،
کوپلیمر شاخه‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m_abbasian@ut.ac.ir

مقدمه

پلیمرشدن زنده پلیمرشدنی است که متحمل مرحله اختتام نمی‌شود. از روش‌های مختلف پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده می‌توان به پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۲۰-۲۲]، پلیمرشدن رادیکالی با حواسط نیتروکسید (NMP) [۲۳-۲۶] و پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت پذیر (RAFT) [۲۷-۲۹] اشاره کرد. در شرایط کنترل شده، رشد زنجیرها طی چند ساعت انجام می‌شود که تولید درشت‌مولکول‌های مشخصی را ممکن می‌سازد. زمان عمر طولانی زنجیرها در روش پلیمرشدن رادیکالی زنده از یک سو نیازمند غلظت‌های خیلی کمی از درشت‌رادیکال‌ها و از سوی دیگر غلظت‌های زیادی از زنجیرهای غیرفعال (خوابیده) است. این حالت می‌تواند از تعادل میان رادیکال‌های آزاد فعال و زنجیرهای مرده حاصل شود که به سرعت با هم در تبادل‌اند. از آنجا که بیشتر زنجیرها در حالت غیرفعال و رادیکال‌ها در غلظت‌های خیلی کم هستند، مراحل پایانی و انتقال به مقدار بسیار زیادی کاهش می‌یابند. رشد زنجیر پلیمر نیز با توجه به تعادل موجود در چند مرحله انجام می‌شود.

از میان روش‌های پلیمرشدن رادیکالی زنده، روش ATRP به دلیل حساسیت کمتر به ناخالصی‌ها و نیز به دلیل آسان بودن شرایط کاری آن مانند دما و فشار، بیشتر از سایر روش‌های پلیمرشدن رادیکالی زنده مورد توجه قرار گرفته است. در این روش، که اساس آن برپایه کاتالیزور است، شکست برگشت پذیر پیوند کووالانسی در گونه‌های خوابیده (فعال غیرپویا) از راه فرایند اکسایش-کاهش انجام می‌شود. انتقال اتم بین رادیکال‌های در حال رشد و کاتالیزور، مرحله کلیدی در کنترل پلیمرشدن است. این فرایند، با استفاده از هالیدهای آهن (Fe)، مس (Cu) و روتینیم (Ru) و سایر مشتقات فلزات واسطه کاتالیز می‌شود [۳۰، ۳۱]. با استفاده از روش ATRP مونومرهای مختلف مانند مونومرهای وینیلی [۳۲] و آکریلی [۲۲] قابل پلیمرشدن هستند.

در تمام پژوهش‌های پیشین که برای اصلاح سلولوز انجام شده، از روش پلیمرشدن مرسوم رادیکالی یا یونی برای اصلاح سلولوز استفاده شده است. در پژوهش حاضر، ترکیبی از روش‌های پلیمرشدن برای اصلاح سلولوز به کار گرفته شد. با این کار از تمام مزایای روش‌های پلیمرشدن برای اصلاح سلولوز استفاده شد. بر این اساس، از ترکیب پلیمرشدن رادیکالی آزاد که روشی ساده و مرسوم پلیمرشدن است، با روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم که قابلیت ایجاد پلیمرهایی با ساختار مشخص را دارد، اصلاح سلولوز با شرایط مطلوب انجام شد. بدین منظور، ابتدا اصلاح سطحی سلولوز با استفاده از پیوندزنی ۴-کلرومتیل استیرن از راه پلیمرشدن رادیکالی آزاد انجام شد و در گام بعد از پیوندزدن کنترل شده آکریلونیتریل به سطح سلولوز از راه

گسترش آلودگی‌های زیست‌محیطی ناشی از استفاده پلیمرهای سنتزی، که به طور عمده پایه نفتی دارند، موجب شده است تا پلیمرهای زیست‌تخریب پذیر از اهمیت بسیاری برخوردار شوند [۱، ۲]. از میان پلیمرهای زیست‌تخریب پذیر، سلولوز به دلیل خواصی از قبیل فراوانی زیاد، تجدیدپذیری و ارزان بودن مورد توجه قرار گرفته است. سلولوز به وسیله میکروارگانسیم‌ها تجزیه می‌شود و از این رو برای ترکیب شدن با زیست‌پلاستیک‌ها مناسب است [۳، ۴]. سلولوز، هوموپلیمری طبیعی و زیست‌تخریب پذیر است که جزء سازنده‌های اصلی الیاف طبیعی مانند کتان و کف بوده و شامل واحدهای β -D-گلیکوپیرانوزی است که با پیوندهای گلیکوزیدی ۴→۱ (O-گلیکوزیدی) به یکدیگر حاصل شده است. واحدهای گلیکوپیرانوزی تشکیل دهنده زنجیرهای سلولوزی، شامل گروه‌های هیدروکسیل نوع اول و دوم هستند. گروه‌های عاملی ممکن است، به این گروه‌های هیدروکسیل از راه تغییر در پیوند شیمیایی متصل شوند [۵، ۶]. وجود گروه‌های هیدروکسیل روی سلولوز موجب پیدایش خاصیت آبدوستی و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری در سلولوز شده است. به دلیل این خواص، استفاده از سلولوز در پلیمرهای سنتزی که اغلب آب‌گریزند، موجب بروز پاره‌ای از مشکلات شده است. بنابراین ضروری است، برخی از خواص سلولوز تغییر یابند. این کار با عوامل شیمیایی و برای اصلاح شیمیایی سلولوز انجام می‌شود [۷، ۸].

روش‌های مختلفی برای اصلاح سلولوز به کار گرفته شده است [۹، ۱۰]. یکی از این روش‌ها شامل پیوندزدن پلیمرها روی سلولوز است [۱۱-۱۳]. مونومرهای مختلفی روی سلولوز و با هدف تهیه محصولات جدید پیوند زده شده‌اند که خواص ویژه‌ای نیز دارند [۱۴-۱۶].

در تمام روش‌های استفاده شده برای اصلاح سلولوز، کنترل چندانی روی پلیمرهای اضافه شده روی سلولوز وجود ندارد. از این رو، سعی در اضافه کردن پلیمرها به روش‌های کنترل شده توجه پژوهشگران را به خود معطوف کرده است. از بهترین روش‌ها در اضافه کردن کنترل شده پلیمرها روی سلولوز، استفاده از پلیمرشدن رادیکالی است. پلیمرشدن رادیکالی به دلیل داشتن شرایط آسان‌تر نسبت به پلیمرشدن کاتیونی و آنیونی، در روش‌های سنتزی و اصلاح پلیمرها بیشتر به کار گرفته می‌شود [۱۷-۱۹].

روش‌های پلیمرشدن رادیکالی متداول دارای نقص بسیار مهمی در تهیه پلیمرهای با ساختار مشخص هستند که به تمایل طبیعی زنجیرهای در حال رشد برای انجام واکنش‌های اختتام و انتقال مربوط است. تهیه درشت‌مولکول‌هایی با ساختار مشخص و تعریف شده، باید در شرایط پلیمرشدن زنده یا کنترل شده انجام شود.

پراش پرتو X (XRD) با دستگاه SIEMENS مدل D 5000 ساخت آلمان انجام شد. برای انجام آزمون، مولد پرتو X روی 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج 0.154 nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ برابر ۷۰-۲ جمع‌آوری و نمودارهای مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون ۱°/min و اندازه گام‌ها ۰/۰۵° بود. بررسی شکل‌شناسی پلی آکریلونیتریل پیوند شده به کوپلیمر (۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز) با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S360 Mv2300 ساخت انگلستان انجام شد.

روش‌ها

سنتز سلولوز آکریلات

۱ g سلولوز به مخلوطی از حلال تهیه شده با حل کردن ۱/۵ g لیتیم برمید (LiBr) در ۲۵ mL از N,N-دی متیل استامید (DMA) اضافه شد. مخلوط در دمای ۱۶۰°C زیر جو نیتروژن، به مدت ۱/۵ h همزده شد. حاصل اختلاط، مخلوط همگن قهوه‌ای رنگ بود. سپس، محلول تا دمای محیط سرد و به داخل بالن سه دهانه مجهز به همزن مغناطیسی ریخته شد. ۱/۵ mL پیریدین در ۵ mL از DMA به عنوان پذیرنده باز به بالن اضافه شد. ۱۵ mL محلول DMA شامل آکریلویل کلرید (۳/۷×۱۰^{-۳} mmol) قطره قطره با همزدن‌های ثابت به مخلوط اضافه و حین این کار با گاززدایی تمام گازها از محیط حذف شد. واکنش زیر جریان نیتروژن به مدت ۴۸ h ادامه یافت. در انتها، مخلوط پس از رقیق شدن با آب برای رسوب گیری به داخل ظرف محتوی متانول ریخته شد. رسوب سفید رنگ مربوط به سلولوز آکریلات بود که با جداسازی و پس از چند مرتبه شست و شو با متانول در ۶۰°C در خلأ به مدت دو روز خشک شد. این واکنش همگن بوده و سلولوز آکریلات به دست آمده، در آب، آب-متانول و آب-اتانول محلول است. ولی در متانول، اتانول، کلروفرم، اتیل استات، دی اتیل اتر، کتون، DMA و DMF (N,N-دی متیل فرمامید) نامحلول است. برای اطمینان از تکرارپذیری، واکنش دوبار انجام و نتایج یکسان حاصل شد.

پیوند زنی ۴-کلرومتیل استیرین به سلولوز آکریلات با پلیمر شدن رادیکالی

آزاد

در بالنی دودخانه ۵۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی، ۱ g سلولوز آکریلات، ۲۰ mL تولوئن خشک به عنوان حلال و ۰/۲۵ g آغازگر AIBN تحت جریان نیتروژن به مدت ۱۵ min همزده شد. پس از این مدت، مقدار ۱/۳۵ g مونومر ۴-کلرومتیل استیرین به محیط واکنش اضافه شد. پس از ۱۰ min گاززدایی، واکنش به مدت ۳۰ h

پلیمر شدن رادیکالی زنده ATRP، اصلاح مطلوبی از سلولوز حاصل شد. برای انجام کار، ابتدا سلولوز در مجاورت آکریلویل کلرید به سلولوز آکریلات تبدیل شد. سپس، مونومر ۴-کلرومتیل استیرین در مجاورت آغازگر AIBN به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد روی سلولوز آکریلات پیوند زده شد. در نهایت، از سلولوز پیوند شده با ۴-کلرومتیل استیرین، به عنوان درشت آغازگر برای پلیمر شدن آکریلونیتریل به روش ATRP در مجاورت کاتالیزور CuCl (I) و لیگاند Bpy، استفاده شد. ساختار مواد سنتز شده به روش‌های XRD، FTIR و SEM و خواص گرمایی آنها نیز با آزمون‌های TGA و DSC بررسی شد.

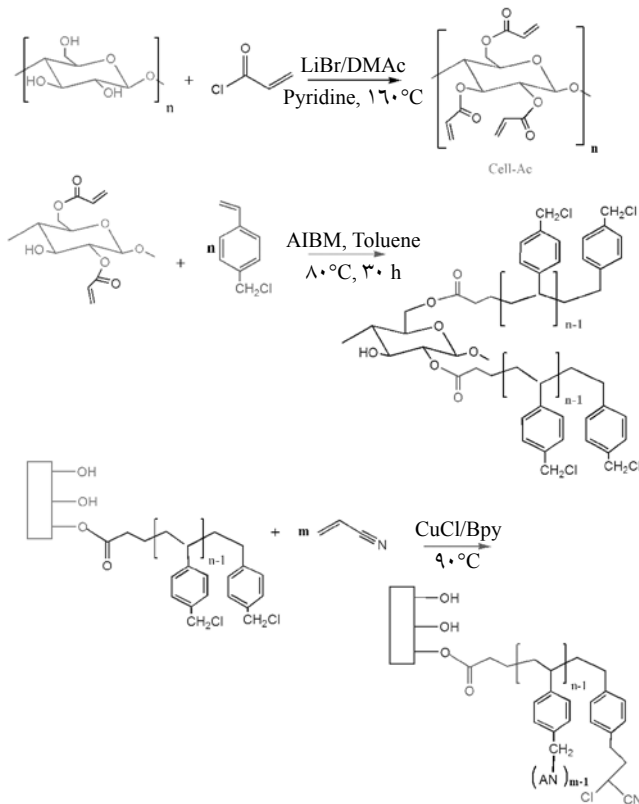
تجربی

مواد

سلولوز به شکل میکروبلور (MCC) از شرکت Merck آلمان تهیه و بدون خالص سازی استفاده شد. مونومرهای ۴-کلرومتیل استیرین از شرکت Fluka انگلستان و آکریلونیتریل از شرکت Merck با استفاده از کلسیم هیدرید و سدیم سولفات خالص، ابتدا آبگیری و سپس زیر فشار کاهش یافته تقطیر شدند. سایر مواد خریداری شده از شرکت Merck عبارت‌اند از آکریلویل کلرید که با استفاده از تقطیر ساده خالص سازی شد، AIBN پس از نوبلور کردن مصرف شد، مس (I) کلرید (CuCl)، پس از همزده شدن در استیک اسید گلاسیال و شست و شو با متانول، در خلأ خشک و ۲،۲-بی پیریدین (Bpy) که بدون خالص سازی استفاده شد.

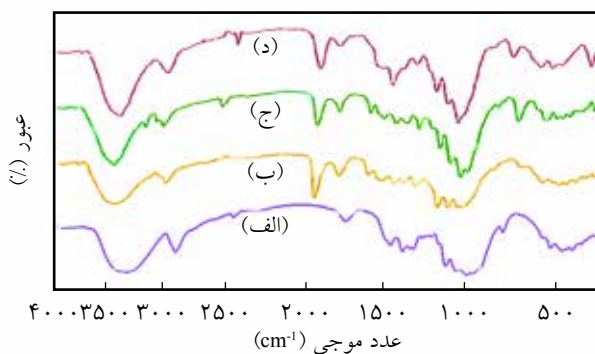
دستگاه‌ها

طیف FTIR با استفاده از طیف سنج زیر قرمز تبدیل فوریه SHIMADZU مدل 8400S ساخت ژاپن با تهیه قرص پتاسیم برمید ثبت شد. بررسی خواص گرمایی نمونه‌ها با گرماوزن سنج (TGA) METTLER-TOLEDO مدل 851e ساخت آمریکا و گرما سنج پویشی تفاضلی (DSC) METTLER-TOLEDO مدل 822e ساخت آمریکا انجام شد. در آزمون DSC، کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیم خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه با وزن تقریبی ۰/۳ g با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محدوده دمایی ۳۰-۲۵۰°C پویش شدند. از روی دمانگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) به عنوان نقطه میانه میان شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد. آزمون



طرح ۱- پیوندزدنی کنترل شده آکریلونیتریل به سطح سلولوز.

قابلیت واکنش استری شدن را دارند. همچنین ممکن است، تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل سلولوز در واکنش استری شدن شرکت کنند. **شکل ۱**، طیف FTIR ساختار سلولوز و سلولوز آکریلات را نشان می‌دهد. در طیف FTIR سلولوز نوارهای جذب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های -OH و C-H متیلی به ترتیب در نواحی ۳۳۴۰ و 2890 cm^{-1} ظاهر شده‌اند و جذب مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O در نواحی 1163 cm^{-1} - 900 cm^{-1} دیده می‌شود. پیک‌های جذب خمشی



شکل ۱- طیف FTIR: (الف) سلولوز خالص، (ب) سلولوز آکریلات، (ج) کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز و (د) تریپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز.

در دمای 80°C ادامه یافت. مخلوط گرانبه حاصل به بشر حاوی ۱۵۰ mL متانول سرد منتقل و رسوب سفیدرنگ کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز صاف شد. پس از سرریز شدن متانول، رسوب پلیمر دوباره با ۲۰ mL متانول سرد شست‌وشو داده شد و پلیمر به شکل رسوب سفید رنگ جمع‌آوری شد. برای حذف هوموپلیمرهای ۴-کلرومتیل استیرن تشکیل شده، کوپلیمر حاصل درون ۱۰۰ mL حلال DMF به مدت ۴۸ h در فرایندهای بازروانی و سوکسله کردن قرار گرفت. با جداسازی به روش مرکزگریزی و صاف کردن، پلیمر پیوندی از هوموپلیمرهای تشکیل شده جداسازی و سپس خشک شد. واکنش دوبار تکرار شد. نتایج به دست آمده دقیقاً با نتایج پیشین یکسان بود.

پیوندزدنی آکریلونیتریل به کوپلیمر (۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز) به روش ATRP

در بالنی دودهانه مجهز به همزن مغناطیسی ۳۰ mL حلال تتراهیدروفوران (THF) و ۰/۰۲ g کاتالیزور CuCl ریخته شد. در زیر جریان گاز نیتروژن، محلول به مدت ۱۰ min همزده شد. سپس، ۸ mL مونومر آکریلونیتریل و ۰/۰۶ g لیگاند BPy به مخلوط داخل بالن اضافه شد. در حالی که فرایند گاززدایی در واکنش انجام شد، ۰/۳ g کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز به عنوان آغازگر واکنش به مخلوط اضافه شد. پس از ۱۰ min فرایند گاززدایی، واکنش در دمای $90\text{--}85^\circ\text{C}$ به مدت ۴۸ h ادامه یافت. مخلوط گرانبه حاصل با متانول سرد رسوب داده شده و رسوب به دست آمده، صاف شد. محصول نهایی در خلأ و دمای 60°C به مدت دو روز خشک شد. برای حذف هوموپلیمر آکریلونیتریل تشکیل شده، تریپلیمر حاصل در ۱۰۰ mL حلال DMF قرار گرفت و به مدت ۴۸ h در فرایندهای بازروانی و سوکسله کردن قرار گرفت. با جداسازی به روش مرکزگریزی و صاف کردن، پلیمر پیوندی جداسازی و خشک شد. واکنش دوبار تکرار و از نظر تکرارپذیری نتایج ارزیابی و تأیید شد.

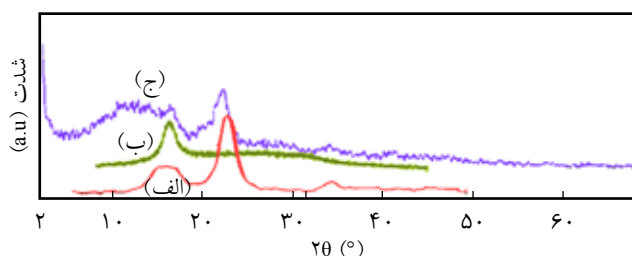
نتایج و بحث

پیوندزدنی کنترل شده آکریلونیتریل روی سطح سلولوز طی سه مرحله اساسی انجام شد که در **طرح ۱** نشان داده شده است. در گام نخست، واکنش همگن سلولوز با آکریلوییل کلرید در مخلوطی از حلال LiBr و DMA به تهیه سلولوز آکریلات بی شکل و محلول در آب منجر شد. تمام گروه‌های هیدروکسیل قرار گرفته روی سلولوز

می شود. هنگامی که رادیکال در حال انتشار با عامل کنترل کننده زنجیر، برای ایجاد زنجیر غیرفعال واکنش می دهد، این عامل سبب ایجاد رادیکال پایدار شده و پلیمر شدن به شکل کنترل شده درمی آید [۳۴]. واضح است که این واکنش ها کنترل شده و زنده اند و در انتهای شاخه های جانبی پلی آکریلونیتریل، اتم های کلر موجودند که در شرایط مساعد همچنان قابلیت رشد طول زنجیرها را دارند و می توانند مدت های طولانی این قابلیت را حفظ کنند. شکل ۱-د طیف FTIR ساختار ترپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز را نشان می دهد در طیف FTIR ترپلیمر مربوط در مقایسه با طیف FTIR کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز، پیک شاخص و جدید ظاهر شده در ناحیه 2343 cm^{-1} مربوط به گروه نیتریل در پلی آکریلونیتریل است. پیک ظاهر شده در محدوده $2400-2500 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به گاز نیتروژن استفاده شده برای کالیبره کردن FTIR است. این پیک را باید اپراتور حذف می کرد که متأسفانه حذف نشده و در تمام طیف های گرفته شده موجود است.

در شکل ۲، الگوی XRD مربوط به سلولوز، آکریلونیتریل و کوپلیمر رشد یافته روی سلولوز مشاهده می شود. همچنان که در این شکل دیده می شود، بلورینگی سلولوز تغییر یافته است و با وجود تغییر، همچنان خاصیت بلورینگی خود را حفظ کرده است. در طیف مربوط به ترپلیمر، سه بخش بلوری قابل شناسایی است. بخش اصلی مربوط به بلورینگی سلولوز است که با وجود ترپلیمر شدن، بلورینگی خود را حفظ کرده است و پیک های مربوط به کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل به طیف XRD سلولوز اضافه شده است. این طیف ها در مقایسه با طیف های TGA/DSC تفسیر یکسانی از پیوند شدن را نشان می دهد و بیانگر این است که مقدار پیوند نتوانسته است، ساختار سلولوز را زیاد تحت تأثیر قرار دهد.

در حقیقت، کاهش شدت پیک موجود در 2θ برابر 22° نسبت به سلولوز اولیه [۳۵] و 2θ برابر 17° نسبت به طیف XRD هوموپلیمر آکریلونیتریل [۳۶] کاهش بلورینگی را نشان می دهد. همچنین، مطلب مزبور بیانگر این نکته است که پیوند به شکل سطحی



شکل ۲- الگوی XRD: (الف) سلولوز و (ب) ترپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز.

خارج از صفحه C-H در نواحی 615 و 667 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف FTIR مربوط به سلولوز آکریلات، پیک جدید ظاهر شده در 1741 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه C=O و پیک ظاهر شده در 1635 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند دوگانه کربن است.

پیوند زنی ۴-کلرومتیل استیرین به سلولوز آکریلات

مونومر ۴-کلرومتیل استیرین این قابلیت را دارد که از راه پیوند دوگانه قرار گرفته روی سلولوز و با استفاده از آغازگرهای رادیکالی یا کاتیونی پلیمر شود. در حالی که پلیمر شدن آنیونی ۴-کلرومتیل استیرین با آغازگرهای آنیونی به دلیل مزاحمت پیوند بنزیل کلرید و واکنش جاننشینی اتم کلر امکان پذیر نیست. بر این اساس، با استفاده از آغازگر پلیمر شدن رادیکالی آزاد AIBN، درشت آغازگر سلولوز آکریلات می تواند ۴-کلرومتیل استیرین را پلیمر کند. چون مونومر ۴-کلرومتیل استیرین نیز قابلیت هوموپلیمر شدن دارد، ممکن است، در کنار پیوند شدن ۴-کلرومتیل استیرین روی سلولوز، مقداری هوموپلیمر ۴-کلرومتیل استیرین نیز تولید شود. هوموپلیمر تولید شده با سوکسله کردن در حلال DMF جداسازی می شود. برای اثبات انجام پلیمر شدن از روی پیوندهای دوگانه قرار گرفته روی سلولوز، آزمون اندازه گیری زاویه تماس قطره آب روی سلولوز خالص و پیوند شده با کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل انجام شد. سلولوز خالص با سرعت قطره آب را جذب می کند. بنابراین، تفسیر اندازه زاویه تماس امکان پذیر نیست، در حالی که سلولوز پیوند شده با ۴-کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل، آب را جذب نمی کند. این موضوع اثبات می کند، با پیوند مونومرهای ۴-کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل آبگریزی سلولوز افزایش یافته است [۳۳].

شکل ۱-ج طیف FTIR ساختار کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز را نشان می دهد. در طیف FTIR کوپلیمر به دست آمده، نوارهای جذب پیوندهای دوگانه کربن حلقه فنیل در 1485 و 1606 cm^{-1} و جذب ارتعاش های خمشی خارج از صفحه پیوند C-H فنیل در 709 و 768 cm^{-1} دیده می شوند. جذب C-H آروماتیک و آلیفاتیک در ناحیه $2859-3100 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می شود. پیک ظاهر شده در 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند CH_2Cl است. نوار جذب در ناحیه 1635 cm^{-1} بیانگر وجود پیوند دوگانه کربن (C=C) است که در مولکول سلولوز آکریلات دست نخورده باقی مانده است.

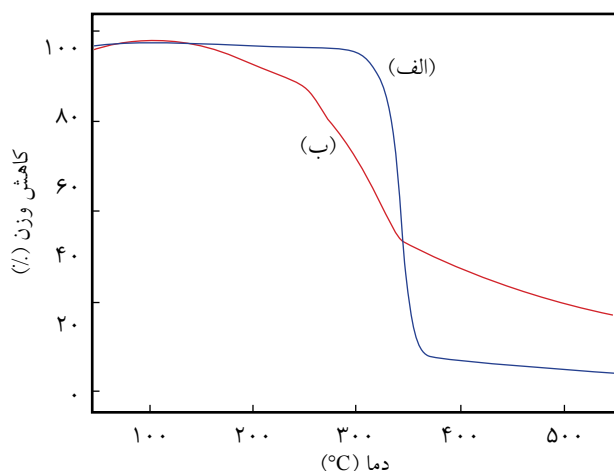
پیوند زنی آکریلونیتریل به کوپلیمر ۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز

به روش ATRP

برای فرایندهای ATRP سازوکار اختتام برگشت پذیر به کار گرفته

به دست می‌آید. همچنین، قرار دادن گروه‌های پلی‌کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل باعث تغییر T_g سلولوز می‌شود. شاخه‌دار شدن و افزایش توزیع وزن مولکولی نیز باعث کاهش T_g در پلیمرها می‌شود. زیرا، شاخه‌دار شدن باعث افزایش فضاهای خالی در پلیمرها می‌شود که این مسئله از تراکم پلیمرها جلوگیری می‌کند و باعث کاهش T_g در پلیمر می‌شود. استفاده از پلیمرشدن رادیکالی آزاد برای رشد پلی‌کلرومتیل استیرین از یک سو باعث افزایش شاخه‌دار شدن در پلیمر شده، از سوی دیگر باعث افزایش فضاهای خالی و نیز افزایش چندتوزیعی پلیمر می‌شود. بر این اساس T_g پلیمر به حدود 75°C تغییر پیدا کرده است. همچنین، به دلیل سازگار کردن سلولوز، پلی‌کلرومتیل استیرین و پلی‌آکریلونیتریل، T_g دیگری که مربوط به پلی‌کلرومتیل استیرین است، در دمای 100°C ظاهر شده است. دمای مشاهده شده در 245°C نیز مربوط به دمای ذوب ترپلیمر به دست آمده است. این دمای ذوب در بسیاری از مقاله‌ها تأیید شده است [۳۸].

شکل ۵. تصویر SEM مربوط به ترپلیمر آکریلونیتریل-۴- کلرومتیل استیرین-سلولوز را نشان می‌دهد. با مقایسه تصویر SEM ترپلیمر حاصل با تصویر SEM مربوط به سلولوز خالص [۳۵]، اتصال مونومرهای ۴-کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل روی سطح سلولوزی، که باعث تغییر شکل شناسی سطح می‌شود، تأیید شد. سطح صاف پلیمر سلولوز خالص، پس از پیوند شدن پلیمرهای ۴-کلرومتیل استیرین و آکریلونیتریل تغییر ساختار پیدا کرده است. به دلیل اینکه هوموپلیمرهای پیوند نشده به سلولوز خالص با سوکسله کردن خالص سازی شده است، بنابراین تغییر در شکل شناسی سطحی سلولوز مربوط به پیوندهای انجام شده سطحی روی سلولوز است. در مقایسه با سلولوز خالص، شکل شناسی سطحی تغییر عمده‌ای داشته و

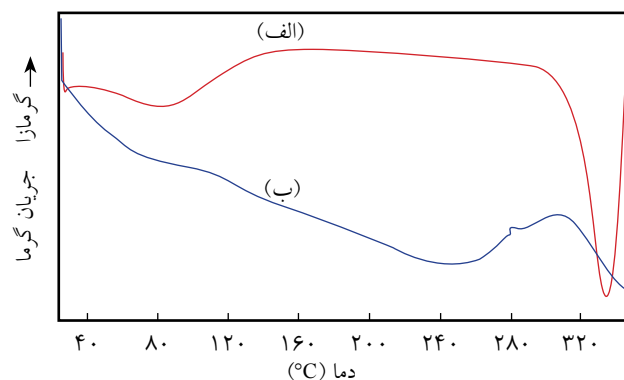


شکل ۴- دمانگاشت DSC: (الف) سلولوز و (ب) ترپلیمر آکریلونیتریل-۴- کلرومتیل استیرین-سلولوز.

روی سلولوز رشد یافته است و با وجود رشد مولکول‌های حجیم کلرومتیل استیرین روی سلولوز، بلورینگی سلولوز حفظ شده است. **شکل ۳.** دمانگاشت TGA ترپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز را نشان می‌دهد. با توجه به مراحل تخریب سلولوز و ۴-کلرومتیل استیرین (سلولوز خالص حدود 250°C تا 350°C و نیز ۴-کلرومتیل استیرین حدود 350°C تا 500°C)، بنابراین از داده‌های نمودار TGA می‌توان استنباط کرد که حدود ۶۰٪ پلیمر مربوط به سلولوز خالص است که تا دمای 350°C دچار تخریب شده است. همچنین، حدود ۲۰٪ تخریب زنجیرهای پلیمری تا دمای 500°C اتفاق افتاده است که این تخریب مربوط به پلی‌کلرومتیل استیرین است. با توجه به اینکه گروه حجیم سیانید قرار گرفته روی سلولوز باعث افزایش مقاومت گرمایی می‌شود، بنابراین از دمای 500°C به طرف دماهای زیاد شروع تخریب سیانیدهای قرار گرفته روی کلرومتیل استیرین آغاز می‌شود. این داده‌ها تقریباً با داده‌های گرفته شده از XRD مطابقت خوبی نشان می‌دهد. به علت اینکه از نظر مقاومت گرمایی، پایداری گرمایی آکریلونیتریل و نیز ۴-کلرومتیل استیرین بیشتر از سلولوز است، بنابراین اضافه شدن مونومر پیوندی روی سلولوز باعث افزایش مقاومت گرمایی آن می‌شود. افزایش جزئی در نمودار شکل ۳-ب به دلیل وجود واکنش‌های اکسایش حین عمل شکسته شدن گرمایی است [۳۷].

در بررسی نمودارهای DSC پلیمرها، برای اینکه معلوم شود، پیک‌های مشاهده شده مربوط به خروج حلال یا پدیده‌های دوپه کردن نیست، پویس گرمایی در جهت عکس نیز انجام می‌شود. دمانگاشت DSC مربوط به سلولوز و ترپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز در **شکل ۴** نشان داده شده است.

با توجه به گزارش‌های متعدد موجود درباره دمای انتقال شیشه‌ای سلولوز خالص [۳۷]، دمای انتقال شیشه‌ای سلولوز خالص حدود 80°C



شکل ۳- دمانگاشت TGA: (الف) سلولوز و (ب) ترپلیمر آکریلونیتریل-۴-کلرومتیل استیرین-سلولوز.

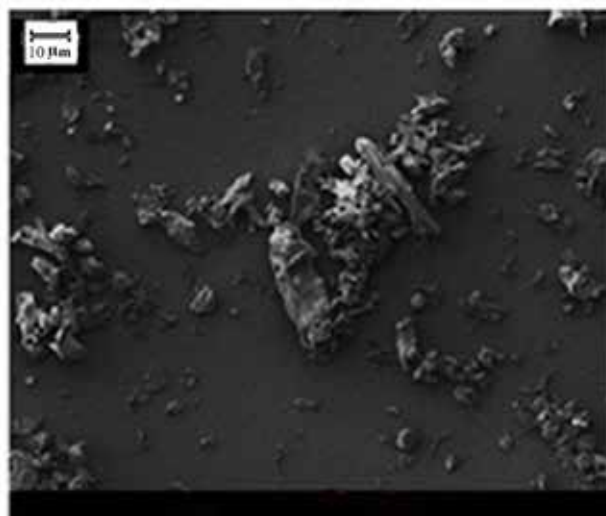
کنترل شده در مجاورت کاتالیزورهای مربوط انجام شدنی است. همچنین، آزمون شاهد دیگری برای تأیید زنده بودن عمل پیوندزنی روی سلولوز انجام شد. بدین ترتیب که در پلیمر شدن زنده، باید پس از خاتمه واکنش و خشک کردن محصولات، با مهیا کردن شرایط، پلیمر شدن رادیکالی زنده قابلیت انجام داشته باشد و از محل های فعال ایجاد شده روی سلولوز رخ دهد. بر این اساس واکنش اضافه شدن آکریلونیتریل پس از خاتمه واکنش و در مجاورت کاتالیزور مس و لیگاند بی پیریدین انجام گرفت. خلص سازی هوموپلیمرها از پلیمرهای پیوندی انجام و دوباره مشاهده شد، مونومر ثانویه روی سلولوز اضافه شده و وزن سلولوز افزایش یافته است. بنابراین، آزمون اخیر تأیید مجددی بود بر اینکه پلیمر شدن به شکل کنترل شده انجام شده است.

نتیجه گیری

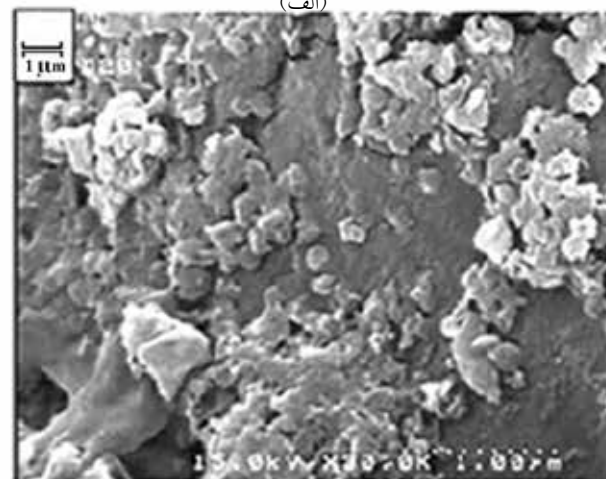
پلی آکریلونیتریل به روش کنترل شده به سطح سلولوز از راه ATRP پیوند زده شد. ابتدا سلولوز داخل مخلوطی از حلال های LiBr و DMA به شکل همگن حل شده، سپس در مجاورت آکریلوییل کلرید به سلولوز آکریلات تبدیل شد. ساختار مواد سنتز شده با روش های FTIR، XRD و SEM و خواص گرمایی آنها نیز با آزمون TGA و DSC بررسی شد. با بررسی طیف های FTIR، امکان پلیمر شدن پیوندی موفق ۴-کلرومتیل استیرن و آکریلونیتریل روی سطح سلولوز به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد و رادیکالی کنترل شده (ATRP) تأیید شد. محاسبات زاویه تماس سلولوز پیوند شده نشان داد، خاصیت آبدوستی شدید سلولوز تا حدودی بهبود یافته است. مقایسه تصاویر SEM تهیه شده از سلولوز پیوند شده و سلولوز خلص نشان داد، شکل شناسی سطحی سلولوز تغییر عمده یافته است و این تغییر به پیوندهای ایجاد شده بر سطح سلولوز مربوط است. نتایج XRD بررسی خواص گرمایی با TGA و DSC نشان داد، با وجود پیوند سطحی پلی (۴-کلرومتیل استیرن) و پلی آکریلونیتریل روی سلولوز، این مقدار پیوند نتوانسته است، ساختار سلولوز را زیاد تحت تأثیر قرار دهد و بلورینگی سلولوز حفظ شده است.

قدردانی

از دانشگاه پیام نور تبریز برای فراهم آوردن امکانات لازم برای اجرای این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می شود.



(الف)



(ب)

شکل ۵- تصویر SEM: (الف) سلولوز و (ب) ترپلیمر آکریلونیتریل - ۴-کلرومتیل استیرن-سلولوز.

سطوح ناهموار و پوشش های کلوخه ای مربوط به پلیمر پیوندی روی سلولوز اضافه شده است. این تغییرات حاصل اضافه شدن پلیمرهای پیوندی روی سلولوز خلص است. اگر پلیمر شدن سطحی انجام نمی شد، از نظر شکل شناسی باید تغییرات کلی در سلولوز هم انجام پذیر نمی شد.

برای تأیید اینکه پلیمر شدن به طور کنترل شده انجام شده و هوموپلیمر شدن شکل نگرفته است، آزمون شاهد انجام شد. بر این اساس محلول درشت آغازگر، بدون استفاده از کاتالیزور Bpy و CuCl با مونومر آکریلونیتریل و در دمای ۹۰-۸۵°C به مدت ۶۰ h گرماداده شد و در نهایت رسوب گیری انجام شد. پس از خشک کردن پلیمر به دست آمده و خلص سازی هوموپلیمرهای احتمالی تشکیل شده و بررسی پلیمر، تغییری در پلیمر ایجاد نشد. این واکنش تأیید می کند، پلیمر شدن

مراجع

- Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Dehghannya J., Properties of Poly(lactic acid) Nanocomposite Film Containing Modified Cellulose Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 485-497, 2014.
- Cocca M., Avolio R., Gentile G., Pace E.D., Errico M.E., and Avella M., Amorphized Cellulose as Filler in Biocomposites Based on Poly(ϵ -caprolactone), *Carbohydr. Polym.*, **118**, 170-182, 2015.
- Zhang X., Wu X., and Xia K., Cellulose-wheat Gluten Bulk Plastic Materials Produced from Processing Raw Powders by Severe Shear Deformation, *Carbohydr. Polym.*, **92**, 2206-2211, 2013.
- Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N.E., Capadona J.R., Rowan S.J., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A.N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A.S., Bismarck A., Berglund L.A., and Peijs T., Review: Current International Research into Cellulose Nanofibres and Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **45**, 1-33, 2010.
- Boujemaoui A., Mongkhontreerat S., Malmström E., and Carlmark A., Preparation and Characterization of Functionalized Cellulose Nanocrystals, *Carbohydr. Polym.*, **115**, 457-464, 2015.
- Vismara E., Melone L., Gastaldi G., Cosentino C., and Torri G., Surface Functionalization of Cotton Cellulose with Glycidyl Methacrylate and Its Application for The Adsorption of Aromatic Pollutants from Wastewaters, *J. Hazard. Mater.*, **170**, 798-808, 2009.
- Almasi H., Ghanbarzadeh B., and Dehghannya J., Effect of Surface Modification by Oleic Acid on Physical Properties of Cellulose Nanofibers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 291-302, 2013.
- Li W.Y., Jin A.X., Liu C.F., Sun R.C., Zhang A.P., and Kennedy J.F., Homogeneous Modification of Cellulose with Succinic Anhydride in Ionic Liquid Using 4-Dimethylaminopyridine as a Catalyst, *Carbohydr. Polym.*, **78**, 389-395, 2009.
- Liu J., Willfor S., and Xu C., A Review of Bioactive Plant Polysaccharides: Biological activities, Functionalization, and Biomedical Applications, *Bioact. Carbohydr. Dietary. Fibre*, **5**, 31-61, 2015.
- Kaboorani A. and Riedl B., Surface Modification of Cellulose Nanocrystals (CNC) by a Cationic Surfactant, *Ind. Crops. Prod.*, **65**, 45-55, 2015.
- Worthley C.H., Constantopoulos K.T., Markovic M.G., Pillar R-y. Matison J.G., and Clarke S., Surface Modification of Commercial Cellulose Acetate Membranes Using Surface-Initiated Polymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate to Improve Membrane Surface Biofouling Resistance, *J. Membr. Sci.*, **385-386**, 30-39, 2011.
- Rosli N.A., Ahmad I., Abdullah I., Anuar F.H., and Mohamed F., Hydrophobic Modification of Cellulose Isolated from Agave Angustifolia Fibre by Graft Copolymerisation Using Methyl Methacrylate, *Carbohydr. Polym.*, **125**, 69-75, 2015.
- Fan L., Peng M., Zhou X., Wu H., Hu J., Xie W., and Liu S., Modification of Carboxymethyl Cellulose Grafted with Collagen Peptide and Its Antioxidant Activity, *Carbohydr. Polym.*, **112**, 32-38, 2014.
- Tang E., Du K., Feng X., Yuan M, Liu S., and Zhao D., Controlled Synthesis of Cellulose-g-Poly[2-(diethylamino)-ethyl Methacrylate] by ATRP in Ionic Liquid [AMIM]Cl and Its pH-Responsive Property, *Eur. Polym. J.*, **66**, 228-235, 2015.
- Dadkhan Tehrani A. and Neysi E., Surface Modification of Cellulose Nanowhisker throughout Graft Polymerization of 2-Ethyl-2-Oxazoline, *Carbohydr. Polym.*, **97**, 98-104, 2013.
- El-Khouly A.S., Kenawy E., Safaan A.A., Takahashi Y., Hafiz Y.A., Sonomoto K., and Zendo T., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Modified Cellulose-Graft-Polyacrylonitrile with some Aromatic Aldehyde Derivatives, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 346-353, 2011.
- Bigdeli P., Abdollahi M., and Hemmati M., Compositional Determination of Vinyl Acetate/Vinyl Benzoate Copolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **27**, 413-422, 2015.
- Hatami L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Ahmadian-Alam L., and Salami-Kalajahi M., Poly(styrene-co-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite Latexes Synthesized via In Situ Atom Transfer Radical Polymerization in Miniemulsion: Activators Generated by Electron Transfer Approach, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 55-67, 2011.
- Daneshgar M., Vasheghani Farahani E., and Nekoomanesh Haghghi M., The Effects of Temperature, Initiator and Stabilizer on Polymer Particle Size in Suspension Polymerization of Styrene, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **23**, 499-507,

- 2011.
20. Abbasian M., Esmaily Shoja S., and Shahparian M., Synthesis of PMMA-g-MAH-g-PP/Organoclay Nanocomposites via Metal Catalyzed Radical Polymerization and Solvent Blending Methods, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **51**, 1589-1597, 2012.
 21. Abbasian M., Fathi A., Entezami A.A., and Jaymand M., Preparation and Characterization of Hyperbranched Polystyrene Nanocomposite Synthesized by Living Radical Polymerization and Solution Intercalation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persia)*, **24**, 433-443, 2012.
 22. Abbasian M. and Khakpour Ali N., Synthesis of Poly(methyl methacrylate)/Zinc Oxide Nanocomposite with Core-Shell Morphology by Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **50**, 966-975, 2013.
 23. Abbasian M., Esmaily Shoja Bonab S., Shoaefar P., and Entezami A.A., Synthesis and Characterization of Amphiphilic Methoxy Poly(ethylene glycol)-Polystyrene Diblock Copolymer by ATRP and NMRP Techniques, *J. Elast. Plast.*, **44**, 205-220, 2012.
 24. Abbasian M. and Esmaily Shoja Bonab S., Nitroxide Mediated and Atom Transfer Radical Graft Polymerization of atactic polymers onto Syndiotactic Polystyrene, *Braz. J. Chem. Eng.*, **29**, 285-294, 2012.
 25. Abbasian M., Esmaily Shoja S., and Shahparian M., Chemical Modification of Polypropylene by Nitroxide Mediated Living Radical Graft Polymerization of Styrene, *Iran. Polym. J.*, **22**, 209-218, 2013.
 26. Abbasian M. and Mahi R., In-Situ Synthesis of Polymer-Silica Nanocomposites by Living radical Polymerisation Using TEMPO Initiator, *J. Exp. Nanosci.*, **9**, 785-798, 2014.
 27. Baqeri-Jagharq M., Salami-Kalajahi M., Najafi M., Haddadi-Asl V., and Ghafelebashi-Zarand S.M., Intermediate Radical Termination Theory in Elucidation of RAFT Kinetics and Comparison to Experimental Data, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persia)*, **21**, 503-513, 2009.
 28. Demirci S., Celebioglu A., and Uyar T., Surface Modification of Electrospun Cellulose Acetate Nanofibers via RAFT Polymerization for DNA Adsorption, *Carbohydr. Polym.*, **113**, 200-207, 2014.
 29. Kodama Y., Barsbay M., and Güven O., Radiation-induced and RAFT-Mediated Grafting of Poly(hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) from Cellulose Surfaces, *Radiat. Phys. Chem.*, **94**, 98-104, 2014.
 30. Rostami Daronkola M.R. and Semsarzadeh M.A., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate with Polyvinylacetate Macroinitiator, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 181-193, 2011.
 31. Ahmadian-Alam L., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., Hatami L., and Salami-Kalajahi M., Synthesis of Poly(styrene-co-butyl acrylate)/Clay Nanocomposite via In Situ AGET ATRP, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **24**, 101-112, 2011.
 32. Khezri K., Haddadi-Asl V., Roghani-Mamaqani H., and Sarsabili M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene in Presence of Mesoporous Silica Nanoparticles: Application of Reverse, Simultaneous Reverse and Normal Initiation Techniques, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persia)*, **27**, 79-90, 2014.
 33. Roghani-Mamaqani H., Haddadi-Asl V., and Salami-Kalajahi M., In Situ Controlled Radical Polymerization: A Review on Synthesis of Well-defined Nanocomposites, *Polym. Rev.*, **52**, 142-188, 2012.
 34. Yu J., Liu Y., Xiaohuan Liu X., Wang C., Wang J., Chu F., and Tang C., Integration of Renewable Cellulose and Rosin Towards Sustainable Copolymers by "Grafting from" ATRP, *Green. Chem.*, **16**, 1854-1864, 2014.
 35. De Oliveira R.L., Da Silva Barud H., Da Suncao R.M.N., Da Silva Meireles C., Carvalho G.O., Filho G.R., Messaddeq Y., and Ribeiro S.J.L., Synthesis and Characterization of Microcrystalline Cellulose Produced from Bacterial Cellulose, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **106**, 703-709, 2011.
 36. Nguyen-Thai N.U. and Hong S.C., Controlled Architectures of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) for Efficient Structural Transformation into Carbon Materials, *Carbon*, **69**, 571-581, 2014.
 37. Roy Debashish., Guthrie James T., and Perrier Sebastien., Graft Polymerization: Grafting Poly(styrene) from Cellulose via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Macromolecules*, **38**, 10363-10372, 2005.
 38. Weimer M.W., Frechet J.M.J., and Gitsov I., Importance of Active-Site Reactivity and Reaction Conditions in the Preparation of Hyperbranched Polymers by Self-Condensing Vinyl Polymerization: Highly Branched vs. Linear Poly[4-(chloromethyl) styrene] by Metal-Catalyzed "Living" Radical Polymerization, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **36**, 955-970, 1998.