

Synthesis and Characterization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate Copolymers by Reverse Iodine Transfer Radical Polymerization

Mojtaba Farrokhi and Mahdi Abdollahi*

Polymerization Processes Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 9 June 2014, accepted: 11 November 2014

ABSTRACT

Homopolymerization and copolymerization of vinyl acetate (VAc) and dibutyl maleate (DBM) were performed in bulk in the presence of iodine as a chain transfer agent generator and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator at 70°C. This process, known as "reverse iodine transfer polymerization" (RITP), is based on direct reaction of radicals with molecular iodine. Depending on the mole fraction of comonomers in the initial feed, P(VAc-*alt*-DBM)-*b*-PVAc block terpolymer or P(VAc-*alt*-DBM) alternating copolymer was synthesized. GPC and ¹H NMR results showed that VAc/DBM copolymerization proceeds by controlled characteristics, i.e. with a predictable molecular weight and relatively narrow molecular weight distribution (for example, $\bar{M}_n = 19330$ g/mol and PDI=1.25). These results also demonstrated the existence of two different stages. During the first stage (inhibition period), iodine was consumed to form very short ω -iodotelomers, and in the second stage, polymerization followed the kinetics of conventional free radical polymerization governed by degenerative chain transfer. In comparison with the iodine transfer radical polymerization (ITP), reaction time of RITP of VAc and DBM, under the same conditions, was reduced to about one-fourth while the molecular weight of the produced copolymer increased significantly. Presence of DBM in the reaction mixture resulted in lower copolymerization rate and higher polydispersity index of the polymer. This may be attributed to DBM bulky side groups which can reduce addition rate of comonomers into the growing chains. Individual conversions of the comonomers were theoretically calculated by using reactivity ratios of VAc and DBM which showed a good agreement with the experimental values.

Keywords:

vinyl acetate,
dibutyl maleate,
reverse iodine transfer
radical polymerization
(RITP),
synthesis and
characterization,
polymerization kinetics

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

سنترز و شناسایی کوپلیمرهای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس

مجتبی فرخی، مهدی عبداللهی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون،
صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۳/۳/۱۹، پذیرش: ۹۳/۸/۲۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هشتم، شماره ۱،
صفحه ۶۱-۷۲، ۱۳۹۴
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

هوموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن توده‌ای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات در مجاورت ید به‌عنوان مولد عامل انتقال زنجیر و ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) به‌عنوان آغازگر در دمای 70°C انجام شد. این فرایند، پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس (RITP) نام دارد که براساس واکنش مستقیم رادیکال‌ها با مولکول ید است. بسته به کسر مولی کومونومرها در مخلوط اولیه واکنش، ترپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات - متناوب - دی‌بوتیل مالئات) - قطعه - پلی‌وینیل استات یا کوپلیمر تناوبی پلی(وینیل استات - متناوب - دی‌بوتیل مالئات) سنتز شد. نتایج رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) نشان داد، کوپلیمر شدن با مشخصه کنترل شده یعنی با وزن مولکولی قابل پیش‌بینی و توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک (به‌عنوان مثال $\bar{M}_n = 19330$ و $\text{PDI} = 1.25$) پیش می‌رود. همچنین، نتایج وجود دو مرحله متفاوت در پلیمر شدن را ثابت کرد. در طول مرحله اول (دوره بازدارندگی)، ید مصرف می‌شود و تلومرهای یددار خیلی کوتاه تشکیل می‌شود. در مرحله دوم، پلیمر شدن با سازوکار پلیمر شدن رادیکال آزاد متداولی که با انتقال هم‌تراز کنترل می‌شود، ادامه می‌یابد. با استفاده از این روش، زمان واکنش نسبت به پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید این مونومرها به حدود یک چهارم کاهش یافت، درحالی‌که وزن مولکولی کوپلیمرهای سنتز شده افزایش چشمگیری داشت. وجود دی‌بوتیل مالئات در مخلوط واکنش، به دلیل داشتن گروه‌های جانبی حجیم و در نتیجه اضافه شدن آهسته آن به زنجیر باعث کاهش سرعت پلیمر شدن شد. با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها، تغییرات تبدیل نظری هر یک از کومونومرها محاسبه شد که مطابقت خوبی با مقادیر تجربی نشان داد. طیف $^1\text{H NMR}$ ، حاکی از ناپایداری و تخریب گروه انتهایی زنجیر پلیمر به گروه‌های آلدهیدی در مجاورت ناخالصی است.

واژه‌های کلیدی

وینیل استات،
دی‌بوتیل مالئات،
پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید
معکوس،
سنترز و شناسایی،
سینتیک پلیمر شدن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده زنده، شامل گروهی از روش‌های پلیمرشدن رادیکالی است که به علت ایجاد روش‌های ساده و مؤثر در تهیه پلیمرهایی با وزن مولکولی مشخص، توزیع وزن مولکولی باریک و ساخت موادی با گروه‌های عاملی جدید در چند دهه اخیر مورد توجه بسیار واقع شده است. اساس همه این روش‌ها، فرایند تعادل برگشت پذیر فعال شدن - غیرفعال شدن بین زنجیرهای غیرفعال و زنجیرهای فعال (درشت رادیکال‌های در حال رشد) است. کارآمدترین این روش‌ها شامل پلیمرشدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) [۱]، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۲-۴]، پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت پذیر (RAFT) [۵] و پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (ITP) [۶-۸] است.

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم وینیل استات را Samatao و همکاران ثابت کردند [۹]. آنها از عامل انتقال یددار فعال شده با دی‌کربونیل سیکلوپنتادی‌انیل آهن استفاده کردند. پلیمرشدن کنترل شده وینیل استات با سامانه آغازگر مرکب از $Mn_2(CO)_{10}$ و آلکیل یدید در معرض نور مرئی ضعیف و دمای $40^\circ C$ انجام شد. [۱۰].

پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات با آلکیل یددار بدون استفاده از کاتالیزور را Matayofski و همکاران انجام دادند [۸]. پلی‌وینیل استات با وزن مولکولی کنترل شده و توزیع وزن مولکولی باریک با استفاده از اتیلیدو استات به عنوان عامل انتقال سنتز شد. انتهای زنجیر پلی‌وینیل استات با 1H NMR بررسی و ناپایداری گروه‌های یددار انتهایی پلی‌وینیل استات مشخص شد. افزون بر این مشاهده شد، در طول واکنش گروه‌های یددار انتهایی به گروه آلدئیدی تخریب می‌شوند. Kamigaito و همکاران [۹] توانستند در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات، وزن مولکولی و نظم فضایی را با استفاده از مجموعه‌ای از فلورئوروالکل‌ها به عنوان حلال کنترل کنند.

مالئات‌ها گروهی از مونومرهای اتیلنی با استخلاف‌های ۱ و ۲ هستند که به آسانی از مالئیک انیدریدها که بسیار ارزان قیمت و در دسترس‌اند، تهیه می‌شوند. به همین دلیل، این ترکیبات به طور گسترده بررسی شدند. دی‌آلکیل مالئات‌ها نسبت به ایزومر هندسی خود یعنی دی‌آلکیل فومارات‌ها واکنش پذیری کمتری دارند. این ترکیبات، به ویژه با گروه‌های آلکیل طولانی‌تر تمایلی به هوموپلیمرشدن نشان نمی‌دهند، ولی می‌توان آنها را با مونومرهای غنی از الکترون نظیر استیرن، اتیل وینیل اتر و وینیل استات کوپلیمر کرد [۱۱-۱۲].

مواد برپایه پلی‌دی‌آلکیل مالئات‌ها کاربردهای فراوانی به عنوان کاهش دهنده نقطه ریزش - بهبوددهنده جریان، بهبوددهنده شاخص گرانیوی و به عنوان مواد افزودنی در محصولات مبتنی بر نفت پیدا

کرده‌اند [۱۳، ۱۴]. کوپلیمرشدن دی‌بوتیل مالئات و آلکیل وینیل اترها با استفاده از سامانه تابشی [۱۱] و آغازگر نوری [۱۵] با موفقیت انجام شد. نتایج به دست آمده از محاسبه نسبت واکنش پذیری مونومرهای وینیل استات و دی‌ترشیوبوتیل مالئات ($r_{DIBM} = 0.14$ و $r_{VAc} = 0.27$) در کوپلیمرشدن رادیکال آزاد توده‌ای آنها، تشکیل کوپلیمرهای متناوب را تأیید کرد [۱۶]. Howdle و همکاران [۱۷] کوپلیمر پلی‌دی‌بوتیل مالئات-متناوب-وینیل استات را در نسبت مولی یک به یک از کومونومرها با وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی کنترل شده به روش پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست زنجیر (RAFT) در دمای $60^\circ C$ طی $48 h$ تهیه کردند. براساس نتایج حاصل از 1H NMR و ^{13}C NMR متناوب بودن کوپلیمر سنتز شده تأیید شد. نتایج آزمون انحلال پذیری نشان داد، به دلیل وجود گروه‌های دی‌تیواستر عامل زانتات در انتهای زنجیرها، انحلال پذیری این کوپلیمرها نسبت به کوپلیمرهای سنتز شده به روش رادیکال آزاد در سیال ابربحرانی کربن دی‌اکسید کاهش می‌یابد. همچنین، زمان واکنش در این روش بسیار طولانی است ($48 h$).

وینیل استات جزء مونومرهایی است که انحلال پذیری نسبتاً خوبی در سیال ابربحرانی کربن دی‌اکسید دارد. پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده وینیل استات در مقایسه با مونومرهای مزدوج مانند استیرن و (متیل)آکریلات‌ها بسیار دشوار است. این موضوع تا حدی به دلیل واکنش پذیری زیاد رادیکال‌های در حال رشد وینیل استات است. پلی‌وینیل استات با موفقیت به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید [۲۰-۲۱] و پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس [۲۱] سنتز شده است. در پژوهش پیشین، کوپلیمرهای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید با موفقیت سنتز شدند [۲۲]. با استفاده از روش ITP، زمان واکنش نسبت به روش پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت پذیر به حدود نصف کاهش یافت. روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید دارای معایبی است از جمله اینکه سنتز و نگهداری عوامل انتقال ید مشکل است. این عوامل انتقال، به نور و گرما حساس بوده و در درازمدت مستعد تخریب هستند. همچنین، این سامانه به ناخالصی‌ها، به ویژه رطوبت، بسیار حساس است. برای غلبه بر این محدودیت‌ها، Desmazes و همکاران [۲۳] روش جدیدی را پیشنهاد کردند که برپایه واکنش مستقیم رادیکال‌ها با مولکول ید است. در این روش، عامل انتقال زنجیر در محل واکنش تولید می‌شود. پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس به عنوان روشی آسان، مؤثر و کارا از روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده شناخته شده است. این روش، قابلیت استفاده برای طیف گسترده‌ای از مونومرها را دارد و نیز با هر دو محیط همگن و ناهمگن سازگار است [۲۴].

دستگاه‌ها و روش‌ها

هومو و کوپلیمرشدن توده‌ای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات

در هوموپلیمرشدن توده‌ای وینیل استات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، وینیل استات (g) ۱/۷۲۲ (۲۰ mmol)، ید (g) ۰/۰۱۷ (۰/۰۶۷ mmol) و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (g) ۰/۰۵۵ (۰/۳۳ mmol) به ترتیب به بالن سه‌دهانه اضافه شدند. سپس، گاز نیتروژن به مدت ۱۵ min در محلول وارد شد و بالن پس از درزبندی درون حمام روغن با دمای ۷۰°C قرار گرفت. پلیمرشدن با همزدن محلول به‌وسیله همزن مغناطیسی در تاریکی ادامه یافت. پس از ۴ h، با خارج کردن بالن از حمام روغن و قراردادن آن در حمام آب و یخ، پلیمرشدن متوقف شد. مقداری از مخلوط واکنش با افزودن مقدار کمی از هیدروکینون برای جلوگیری از پیشرفت احتمالی واکنش به‌طور مستقیم برای آزمون ¹H NMR استفاده شد. باقی‌مانده مخلوط واکنش در مقدار زیاد هگزان رسوب داده شد. پلیمر حاصل با قرارگرفتن در گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به مدت ۲۴ h خشک شد. از نمونه به‌دست آمده در آزمون GPC استفاده شد.

کوپلیمر وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش کوپلیمرشدن توده‌ای رادیکالی انتقال ید معکوس تهیه شد (جدول ۱). به‌عنوان مثال، در واکنش‌های با کسر مولی ۰/۹۰۹ وینیل استات در خوراک اولیه (جدول ۱)، وینیل استات (g) ۱/۵۶۶ (۱۸/۱۹ mmol)، دی‌بوتیل مالئات (g) ۰/۴۱۳ (۱/۸۱ mmol)، ید (g) ۰/۰۱۷ (۰/۰۶۷ mmol) و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (g) ۰/۰۵۵ (۰/۳۳ mmol) به ترتیب به بالن سه‌دهانه اضافه شدند. مخلوط واکنش پس از هوازدایی در حمام روغن با دمای ۷۰°C قرار داده شد تا مانند هوموپلیمرشدن، واکنش به مدت ۴ h در

در این مقاله، کوپلیمرهای وینیل استات-دی‌بوتیل مالئات با مشخصات کنترل شده برای اولین بار به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس در دمای ۷۰°C سنتز شدند. ساختار و ریزساختار کوپلیمرهای تشکیل شده در کسرهای مولی مختلف از مونومرها در خوراک اولیه بررسی شدند. در بررسی ریزساختار از ¹H NMR و نسبت‌های واکنش‌پذیری وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات گزارش شده [۲۵] استفاده شد. با استفاده از این نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها و نتایج ¹H NMR، تغییرات تبدیل نظری هر یک از کومونومرها محاسبه و با مقادیر تجربی آنها مقایسه شد. با تغییر کسر مولی کومونومرها در مخلوط اولیه واکنش تلاش شد تا ترپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات-متناب-دی‌بوتیل مالئات)-قطعه-پلی وینیل استات یا کوپلیمر تناوبی پلی(وینیل استات-متناب-دی‌بوتیل مالئات) سنتز شود.

تجربی

مواد

وینیل استات (بیش از ۹۹٪ خریداری شده از شرکت Fluka با دی‌بوتیل مالئات و کلسیم هیدرید تهیه شده از شرکت Merck به مدت ۲۴ h با همزن مغناطیسی مخلوط شده و پس از تقطیر در خلأ، در دمای ۴°C -نگهداری شدند. ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) با خلوص بیش از ۹۸٪ محصول شرکت Fluka در متانول تبلور مجدد شد. ید محصول شرکت Merck و هگزان محصول شرکت کیمیا کاوه آزما ایران به همان شکل خریداری شده استفاده شدند.

جدول ۱- پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات در دمای ۷۰°C.

شماره واکنش	زمان (min)	$[M_0]/[AIBN]_0/[I_2]_0$	f_{VAc}^0	$X_{VAc}^f : X_{DBM}^f : X^f$ (%)	$t_{inh,th}/t_{inh,exp}$ (min)	\bar{F}_{VAc} الف	$\bar{M}_{n,th}/M_{n,th}^*$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,GPC}$ (g/mol)	PDI
۱	۲۴۰	۶۰:۱:۰/۲	۱/۰	۸۲/۱:۰:۰	۱۷۷/۹۰	۱	۹۵۰۰/۷۰۱۰	۸۲۶۰	۱/۵۵
۲	۲۴۰	۶۰:۱:۰/۲	۰/۹۰۹	۶۹/۴:۱۰۰:۷۲/۲	۱۷۷/۱۰۰	۰/۸۷۰	۱۱۳۹۰/۸۱۸۰	۸۰۱۰	۱/۶۴
۳	۲۴۰	۶۰:۱:۰/۳	۰/۹۰۹	۸۱/۱:۱۰۰:۸۲/۷	۲۹۴/۱۱۵	۰/۸۸۹	۸۶۰۰/۶۹۶۰	۹۸۲۰	۱/۵۴
۴	۴۸۰	۶۰:۱:۰/۴	۰/۹۰۹	۶۹/۰:۱۰۰:۷۱/۸	۴۴۶/۱۸۰	۰/۸۶۹	۵۸۱۰/۴۲۸۰	۵۸۵۰	۱/۶۳
۵	۱۳۲۰	۶۰:۱:۰/۳	۰/۶۶۷	۵۰/۹:۷۴/۲:۵۸/۷	۲۹۴/۲۶۰	۰/۵۶۸	۸۵۳۰/۴۴۹۰	۵۹۳۰	۲/۲۷
۶	۱۳۲۰	۶۰:۱:۰/۳	۰/۵۰۰	۷/۸:۸/۱:۷/۹	۲۹۴/۳۰۰	۰/۴۹۹	۱۴۵۰/۸۳۰	۱۵۰۰	۱/۲۷
۷	۲۴۰	۱۰۰:۱:۰/۳	۰/۹۰۹	۷۶/۶:۱۰۰:۷۸/۸	۲۹۴/۱۲۰	۰/۸۸۷	۱۳۶۴۰/۱۱۰۷۰	۱۹۳۳۰	۱/۲۵

(الف) محاسبه شده از طیف ¹H NMR، به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۹)، (۱۰)، (۲) و (۴)، (ب) زمان نظری دوره بازدارندگی محاسبه شده از معادله (۱)، (ج) وزن مولکولی نظری محاسبه شده از معادله‌های (۶) و (۸) و (د) وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی تجربی به‌دست آمده از رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC).

A-M_n-I تشکیل شود. اگر ثابت سرعت واکنش با ید بزرگ باشد (بسیار بزرگ‌تر از ثابت سرعت انتشار)، که طبق گزارش مقالات برای واکنش‌های دومولکولی بین ید و رادیکال‌های آلکیلی نیز چنین انتظار می‌رود [۶]، این مرحله تا مصرف کامل ید طول می‌کشد. در نتیجه، برای نسبت‌های اولیه زیاد مونومر به ید، تبدیل مونومر در طول مرحله اول اساساً قابل اغماض است. به همین دلیل، این مرحله را دوره بازدارندگی نام‌گذاری کرده‌اند. پس از دوره بازدارندگی، که طی آن عامل‌های انتقال یددار تشکیل می‌شوند، پلیمرشدن مطابق با سینتیک پلیمرشدن رادیکال آزاد رایج کنترل شده با سازوکار انتقال هم‌تراز (degenerative transfer) پیش می‌رود [۶،۲۴].

آزمون‌های اولیه نشان داد، برای به دست آوردن تبدیل زیاد، کوپلیمرشدن باید در نسبت آغازگر به ید بیشتر از ۱/۵ انجام شود. در کمتر از این نسبت، تبدیل واکنش بسیار محدود می‌شود و محیط واکنش رنگی باقی می‌ماند (مایل به قرمز). این موضوع به دلیل کارایی کمتر از ۱ آغازگر است (f > ۱) [۲۶،۲۷]. مدت زمانی که طول می‌کشد تا رنگ محیط واکنش بی‌رنگ شود، زمان بازدارندگی تجربی در نظر گرفته شد. زمان بازدارندگی نظری (t_{inh,th}) با استفاده از معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$t_{inh,th} = \frac{-\ln\left[1 - \left(\frac{[I_2]_0}{f \times [AIBN]_0}\right)\right]}{k_d} \quad (1)$$

در این معادله، [I₂]₀ غلظت اولیه ید، [AIBN]₀ غلظت اولیه آغازگر، k_d ثابت سرعت تخریب آغازگر (k_d = ۳/۱۶۶ × ۱۰^{-۵} s^{-۱} در دمای ۷۰°C) [۲۸] و f ضریب کارایی آغازگر (f = ۰/۷) است [۲۶،۲۷]. زمان

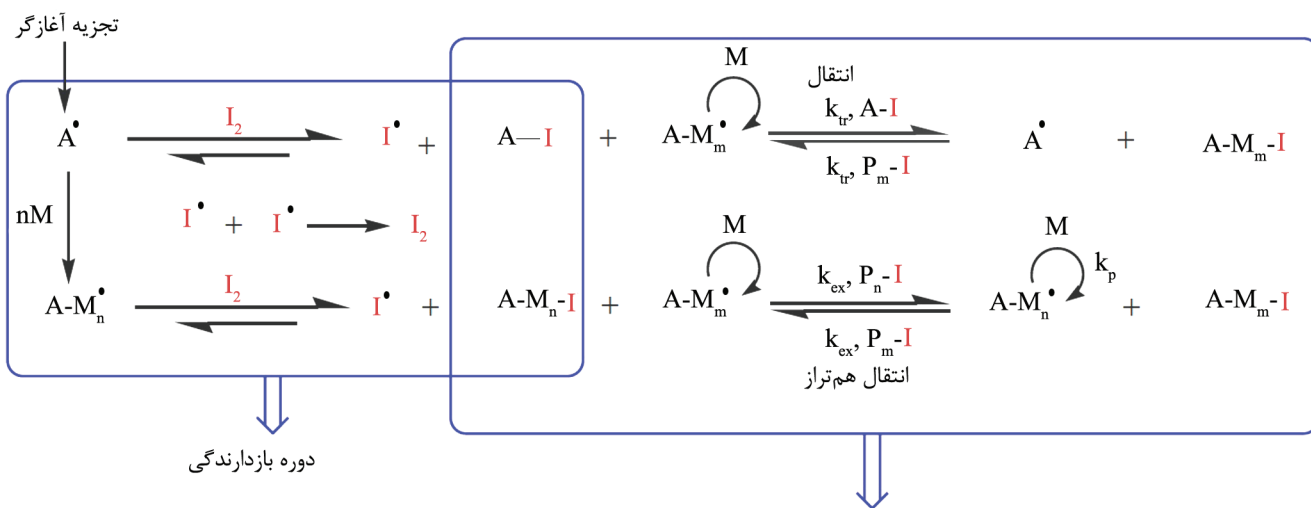
تاریکی ادامه یابد. با تکرار برخی از آزمون‌ها مشاهده شد، نتایج به دست آمده از تکرارپذیری خوبی برخوردار هستند.

شناسایی

درصد تبدیل مونومرها و ترکیب درصد کوپلیمر با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار با استفاده از طیف‌سنج Bruker 500 MHz در دمای محیط محاسبه شد. برای بررسی وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی پلیمر تهیه شده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) استفاده شد. در این روش، دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوایی مدل Agilent 1100، شناساگر ضریب شکست (RID A, Signal)، ستون‌هایی از جنس پلی‌استیرن شبکه‌ای شده با کارایی در محدوده وزن مولکولی ۱۰^۵-۱۰^۳ g/mol و اندازه ذرات ۱۰ μm، حفره‌هایی با ابعاد ۱۰^۴، ۱۰^۳ و ۵۰۰ Å صافی با اندازه ۰/۴۵ μm و حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان ۱ min/mL در دمای ۲۵°C به کار گرفته شد.

نتایج و بحث

سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس را می‌توان مانند پلیمرشدن رادیکال آزاد رایج توصیف کرد که در آن از عامل انتقال مؤثر استفاده می‌شود. به‌طور معمول، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس دارای دو مرحله است (طرح ۱). در طول مرحله اول، رادیکال اولیه حاصل از آغازگر (A[•]) به شکل مستقیم یا غیرمستقیم (پس از چند مرحله رشد) با مولکول ید واکنش می‌دهد تا تلومر



طرح ۱- سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس.

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید، وزن مولکولی (\bar{M}_n) به وسیله مقدار عامل انتقال و ثابت انتقال آن (C_{tr}) کنترل می‌شود [۳۴]. در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، نسبت مولی مونومر به ید متوسط درجه پلیمرشدن نظری، $\overline{DP}_{n,th}$ (معادله ۵) و به تبع آن متوسط وزن مولکولی نظری را کنترل می‌کند (معادله ۶):

$$\overline{DP}_{n,th} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{[M_i]_0 X_i}{2[I_2]_0} \right) \quad (5)$$

$$\bar{M}_{n,th} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{[M_i]_0 X_i M_{w,i}}{2[I_2]_0} \right) + M_{A-I} \quad (6)$$

در این معادله‌ها، $[M_i]_0$ غلظت اولیه مونومرها، $[I_2]_0$ غلظت اولیه ید، $M_{w,i}$ وزن مولکولی هر یک از مونومرها، X_i درصد تبدیل مونومرها و M_{A-I} وزن مولکولی انتهای زنجیر است (وزن مولکولی محصول افزایشی A-I تشکیل شده در طول دوره بازدارندگی، $M_{A-I} = M_{chain-end}$ ، برابر ۱۹۵ g/mol). زنجیرهای تولید شده از آغازگر اضافی در مرحله آغاز و رشد پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس در معادله (۶) در نظر گرفته نشده است. با در نظر گرفتن این زنجیرها، می‌توان معادله (۶) را به شکل معادله (۷) اصلاح کرد که در آن f ضریب کارایی آغازگر، k_d ثابت سرعت تخریب آغازگر و $[AIBN]_0$ غلظت اولیه آغازگر است:

$$\bar{M}_{n,th}^* = \sum_{i=1}^n \left(\frac{[M_i]_0 X_i M_{w,i}}{2[I_2]_0 + [AIBN]_0 f(1 - e^{-k_d t})} \right) + M_{A-I} \quad (7)$$

در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس یک دوره بازدارندگی وجود دارد. از این رو، باید در معادله‌ها از زمان و غلظت آغازگر پس از این دوره استفاده کرد. با در نظر گرفتن زمان و غلظت آغازگر پس از دوره بازدارندگی در معادله (۷)، معادله (۸) به دست می‌آید:

$$\bar{M}_{n,th}^* = \sum_{i=1}^n \left(\frac{[M_i]_0 X_i M_{w,i}}{2[I_2]_0 + [AIBN]_{t_{inh}} f(1 - e^{-k_d t})} \right) + M_{A-I} \quad (8)$$

که $[AIBN]_{t_{inh}}$ غلظت آغازگر در پایان دوره بازدارندگی $([AIBN]_{t_{inh}} = [AIBN]_0 \exp(-k_d t_{inh}))$ و τ زمان کاهش یافته $(\tau = t - t_{inh})$ است.

بررسی ساختار کوپلیمر

شکل ۱ طیف 1H NMR مخلوط مونومرهای واکنش نداده (وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات) و کوپلیمر سنتز شده در تبدیل کل ۵۸٪ را برای کوپلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس توده‌ای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات نشان می‌دهد (واکنش ۵ در جدول ۱).

بازدارندگی مستقل از وزن مولکولی نهایی، (یعنی مستقل از نسبت $([M]_0 / (2 \times [I_2]_0))$) است [۲۹،۳۰]. اما، در مونومر استیرن زمان بازدارندگی به دلیل تشکیل کمپلکس استیرن - ید وابسته به غلظت مونومر و ید است [۳۱]. به همین علت، زمان بازدارندگی تجربی بسیار کوتاه‌تر از زمان بازدارندگی نظری است. ید می‌تواند به‌عنوان پذیرنده، کمپلکس‌های ضعیفی با ترکیبات‌دهنده مانند بنزن، اترها و استرها [۳۲]، یا کمپلکس‌های قوی با ترکیبات آمین‌دار مانند تری‌اتیل‌آمین تشکیل دهد [۳۳]. درباره کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، در مواردی که نسبت مولی وینیل استات به دی‌بوتیل مالئات زیاد باشد (جدول ۱)، زمان بازدارندگی تجربی ($t_{inh,exp}$) بسیار کمتر از حالت نظری ($t_{inh,th}$) است. با کاهش این نسبت یعنی کاهش غلظت وینیل استات در محیط واکنش، زمان بازدارندگی تجربی به مقدار نظری نزدیک می‌شود (جدول ۱). این رفتار احتمالاً به علت تشکیل کمپلکس‌های ضعیف وینیل استات - ید در مرحله بازدارنده است که با کاهش غلظت وینیل استات در محیط واکنش، احتمال تشکیل این کمپلکس‌ها کم می‌شود. مشابه این رفتار در هوموپلیمرشدن وینیل استات نیز مشاهده شد (واکنش ۱ در جدول ۱). افزون بر این، واکنش بین HI و وینیل استات در هوموپلیمرشدن وینیل استات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید [۲۱] و کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید [۲۲] ثابت شده است.

تبدیل کلی کومونومر ($X(t)$)، جزء مولی کومونومر i در مخلوط کومونومرها در زمان t ($f_i(t)$) و در زنجیرهای کوپلیمر تولید شده در مدت زمان t ($\bar{F}_i(t)$) با تبدیل کومونومرهای i ($X_i(t)$) و j ($X_j(t)$) در ارتباط هستند که از معادله‌های زیر به دست می‌آیند [۲۴]:

$$X(t) = f_i^0 X_i(t) + f_j^0 X_j(t) \quad (2)$$

$$f_i(t) = \frac{\frac{n_i^0}{n_j^0} [1 - X_i(t)]}{\frac{n_i^0}{n_j^0} [1 - X_i(t)] + [1 - X_j(t)]} \quad (3)$$

$$\bar{F}_i(t) = \frac{\frac{n_i^0}{n_j^0} X_i(t)}{\frac{n_i^0}{n_j^0} X_i(t) + X_j(t)} \quad (4)$$

در این معادله‌ها، f_i^0 جزء مولی کومونومر i در مخلوط اولیه واکنش و n_i^0 مقدار مول کومونومر i در خوراک اولیه است. در واقع، $\bar{F}_i(t)$ جزء مولی تجمعی کومونومر i در میان زنجیرهای کوپلیمر تولید شده در مدت زمان t است.

شوند [۸،۲۲،۳۶] که پیک مربوط به پروتون گروه‌های آلدهید در ناحیه ۹/۶۵-۹/۸۵ ppm ظاهر می‌شود (شکل ۱). نتایج $^1\text{H NMR}$ نشان داد، تخریب انتهای زنجیرهای با انتهای وینیل استات یددار در مجاورت ناخالصی (رطوبت) به مقدار ناچیز انجام می‌شود. در نبود ناخالصی در سامانه (واکنش ۷ در جدول ۱)، تخریب انتهای زنجیر اتفاق نمی‌افتد و توزیع وزن مولکولی بسیار باریک می‌شود. می‌توان درصد تبدیل وینیل استات ($X_{\text{VAc}}(t)$)، دی‌بوتیل مالئات ($X_{\text{DBM}}(t)$)، تبدیل کل ($X(t)$) و نیز ترکیب درصد مولی کومونومرها در کوپلیمر را از طیف $^1\text{H NMR}$ به ترتیب طبق معادله‌های (۹)، (۱۰)، (۲) و (۴) محاسبه کرد:

$$X_{\text{VAc}}(t) = \frac{I_{(b+c)}(t) - I_a(t)}{I_{(b+c)}(t)} \quad (9)$$

$$X_{\text{DBM}}(t) = \frac{I_{(m+m')}(t) - (3 \times I_c(t))}{I_{(m+m')}(t)} \quad (10)$$

در این معادله، I_i نشان‌دهنده شدت پیک مربوط به پروتون(های) i است. متوسط درجه پلیمرشدن (\overline{DP}_n) را می‌توان با استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ (شکل ۱) و محاسبه شدت پیک مربوط به پروتون‌های متینی وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات انتهای ω زنجیر یددار محاسبه کرد (معادله ۱۱):

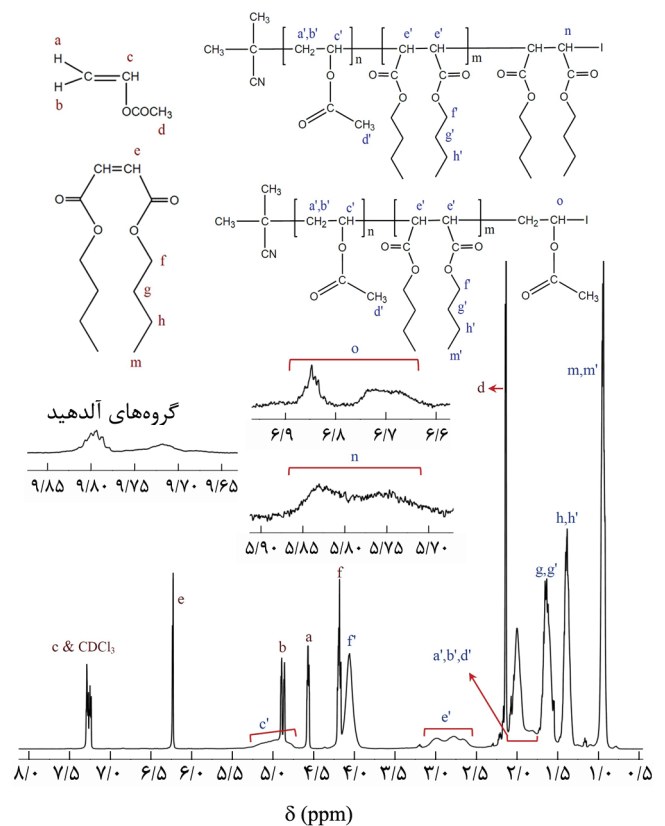
$$\overline{DP}_{n, \text{H NMR}} = \frac{6(I_{(b+c)} - I_a) + I_{(m+m')} - 3I_c}{6(I_n + I_o)} \quad (11)$$

متوسط وزن مولکولی متناسب با متوسط درجه پلیمرشدن ($\overline{DP}_{n, \text{H NMR}}$) را می‌توان از معادله (۱۲) محاسبه کرد که در آن M_{A-I} وزن مولکولی گروه انتهایی (۱۹۵ g/mol)، M_{DBM} وزن مولکولی دی‌بوتیل مالئات، M_{VAc} وزن مولکولی وینیل استات و مقدار $\overline{DP}_{n, \text{H NMR}}$ از معادله (۱۱) برابر با ۳۹ محاسبه شد. مقدار متوسط وزن مولکولی به دست آمده برابر ۵۹۸۷ g/mol است که نزدیک به مقدار گزارش شده به روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی است (جدول ۱، واکنش ۵):

$$\overline{M}_{n, \text{H NMR}} = (\overline{DP}_{n, \text{H NMR}} \times \overline{F}_{\text{DBM}} \times \overline{M}_{\text{DBM}}) + (\overline{DP}_{n, \text{H NMR}} \times \overline{F}_{\text{VAc}} \times \overline{M}_{\text{VAc}}) + M_{A-I} \quad (12)$$

جدول ۱ نتایج حاصل از $^1\text{H NMR}$ و GPC را برای هومو و کوپلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس توده‌ای وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وزن‌های مولکولی تجربی ($\overline{M}_{n, \text{GPC}}$) به دست آمده تطابق خوبی با

تمام پیک‌های موجود در شکل به پروتون‌های مربوط گمارش شدند. از آنجا که در این تبدیل هنوز دی‌بوتیل مالئات در محیط واکنش وجود دارد، بنابراین در انتهای زنجیرها می‌تواند وینیل استات یددار یا دی‌بوتیل مالئات یددار قرار گیرد. پیک پروتون متینی یددار دی‌بوتیل مالئات (n) در ناحیه ۵/۷-۵/۹ ppm و پیک مربوط به پروتون متینی یددار وینیل استات (o) در ناحیه حدود ۶/۶-۶/۹ ppm ظاهر شدند. با توجه به اینکه واحد تکراری انتهای زنجیر متصل به ید می‌تواند در کنار واحد تکراری ماقبل آخر وینیل استات یا دی‌بوتیل مالئات قرار گیرد، محیط شیمیایی اطراف پروتون متینی یددار متفاوت خواهد بود. به همین دلیل، پیک مربوط به این پروتون به شکل دوقله‌ای ظاهر می‌شود. پیک مربوط به پروتون‌های متیل آغازگر در ناحیه حدود ۰/۸ ppm ظاهر می‌شود که با پیک پروتون‌های گروه متیل دی‌بوتیل مالئات هم‌پوشانی دارد [۳۵]. انتهای زنجیرهایی با انتهای وینیل استات یددار می‌تواند حین واکنش به گروه‌های آلدهیدی تخریب



شکل ۱- طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش شامل مونومرهای واکنش نداده و پلیمر تشکیل شده در تبدیل کل ۵۸/۷٪ برای پلیمرشدن توده‌ای رادیکالی انتقال ید معکوس وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات در دمای ۷۰°C با نسبت $[M]_0:[\text{AIBN}]_0:[I_2]_0$ برابر ۶۰:۱:۰/۳ و f_{VAc}^0 برابر ۰/۶۶۶ (واکنش ۵ در جدول ۱).

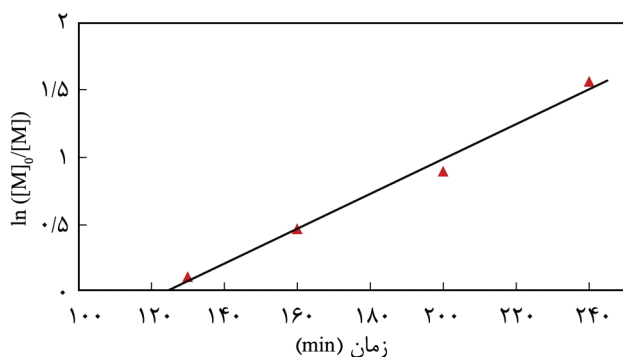
می‌تواند سرعت پلیمرشدن را کاهش دهد. همچنین، با افزایش نسبت دی‌بوتیل مالئات در مخلوط خوراک اولیه، توزیع وزن مولکولی افزایش می‌یابد [۲۲].

بررسی سینتیک کوپلیمرشدن

فرض حالت شبه‌پایدار که در بررسی سینتیک پلیمرشدن به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس استفاده می‌شود، بررسی شد. برای این هدف، تغییرات $\ln([M]_0/[M])$ برحسب زمان رسم شد (شکل ۲). روند خطی مشاهده شده پس از دوره بازدارندگی، این فرض را تأیید کرد. زمان دوره بازدارندگی پلیمرشدن تطابق خوبی با زمان بی‌رنگ شدن محیط واکنش دارد (جدول ۱، واکنش ۷). اما، بسیار کمتر از زمان بازدارندگی نظری است.

تغییرات وزن مولکولی و توزیع آن برحسب درصد تبدیل در شکل ۳-الف نشان داده شده است. روند خطی تغییرات وزن مولکولی با درصد تبدیل کنترل‌پذیر بودن واکنش را نشان می‌دهد. توزیع وزن مولکولی نیز با پیشرفت واکنش کاهش می‌یابد (شکل ۳-ب).

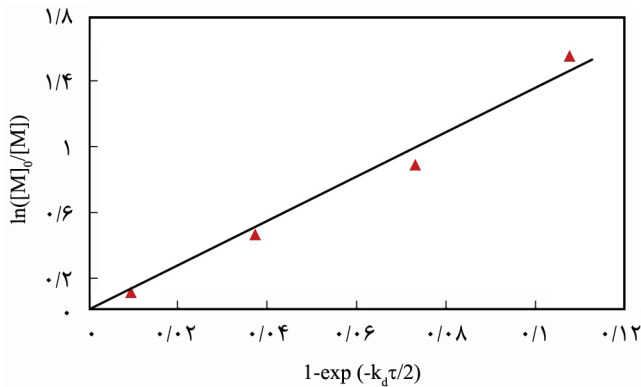
با استفاده از مقادیر نسبت واکنش‌پذیری به‌دست آمده برای کوپلیمرشدن رادیکال آزاد دی‌بوتیل مالئات و وینیل استات $r_{DBM} = 0/056$ و $r_{VAc} = 0/114$ [۲۵] و استفاده از معادله Meyer-Lowry (معادله ۱۳) [۳۷] می‌توان تبدیل کل $X(t)$ متناسب با ترکیب لحظه‌ای $f_1(t)$ مخلوط واکنش را با هر ترکیب اولیه خوراک (f_1^0) محاسبه کرد. سپس، با داشتن رابطه بین $X(t)$ و $f_1(t)$ و ترکیب آن با معادله‌های (۲) و (۳)، تبدیل هر یک از کومونومرها $X_1(t)$ و $X_2(t)$ را متناسب با تبدیل کل به‌دست آورد. در نهایت، از معادله (۶) وزن مولکولی نظری را محاسبه کرد که در شکل ۳-الف به شکل خط‌چین نشان داده شده است:



شکل ۲- تغییرات $\ln([M]_0/[M])$ برحسب زمان برای کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن توده‌ای رادیکالی انتقال ید معکوس در دمای 70°C با نسبت $[M]_0: [AIBN]_0: [I_2]_0$ برابر $100:1:0/3$ و f_{VAc}^0 برابر $0/909$ (واکنش ۷ در جدول ۱).

مقادیر نظری $(\bar{M}_{n,th}$ و $\bar{M}_{n,th}^*$) آنها (معادله‌های ۶ و ۸) دارند. مطابق با انتظار، با افزایش غلظت مونومرها نسبت به آغازگر و ید، وزن مولکولی افزایش یافته است. با توجه به ضریب کارایی آغازگر $(f = 0/7)$ بیشترین وزن مولکولی و باریک‌ترین توزیع آن در نسبت ید به آغازگر $0/3$ به 1 به‌دست آمد. درحقیقت، در غلظت‌های کم ید سازوکار پلیمرشدن به سمت رادیکال آزاد پیش می‌رود و در غلظت‌های زیاد آن، دوره بازدارندگی طولانی شده و سرعت پلیمرشدن کاهش می‌یابد. دی‌بوتیل مالئات مونومری است که به علت داشتن گروه‌های حجیم، تمایلی به هوموپلیمرشدن نشان نمی‌دهد. اما، به‌راحتی با مونومرهای غنی از الکترون کوپلیمر می‌شود. مطالعات انجام شده و نتایج به‌دست آمده از نسبت واکنش‌پذیری این دو مونومر [۱۲، ۱۷، ۲۵] و کوپلیمرشدن آنها به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید [۲۲] نشان داد، هنگامی که نسبت مولی این دو مونومر در خوراک برابر باشد، تقریباً با نسبت یک به یک وارد کوپلیمر می‌شوند و تشکیل کوپلیمر متناوب می‌دهند.

افزون بر این، در کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید [۲۲] مشخص شد، در نسبت‌های مولی غیریکسان این دو مونومر در خوراک، تا پیش از تبدیل بحرانی وینیل استات $(X_{cri,VAc})$ (تبدیلی از وینیل استات که در آن دی‌بوتیل مالئات کاملاً مصرف شده است) مونومرها تقریباً با نسبت یکسان وارد زنجیر پلیمری می‌شوند. پس از عبور از تبدیل بحرانی وینیل استات، با مصرف بیشتر آن، در انتهای زنجیر هوموپلیمر وینیل استات تشکیل می‌شود. در نهایت، یک ترپلیمر با ساختار $P(VAc-alt-DBM)-b-PVAc$ تهیه می‌شود. این رفتار نیز در کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس نیز مشاهده شد (جدول ۱). در واکنش‌های ۵ و ۶ جدول ۱، تبدیل وینیل استات تقریباً کمتر از مقدار بحرانی است. بنابراین، ترکیب درصد وینیل استات تقریباً برابر با $0/5$ است. در سایر واکنش‌ها (جدول ۱) با عبور از تبدیل بحرانی وینیل استات، ساختار کوپلیمر از حالت تناوبی به سمت ترپلیمر تغییر کرده است. ثابت سرعت رشد در هوموپلیمرشدن دی‌بوتیل مالئات تقریباً برابر صفر است، به‌طوری که این مونومر قابلیت هوموپلیمرشدن را ندارد [۲۲]. بنابراین، کم‌بودن ثابت سرعت رشد دی‌بوتیل مالئات سبب کاهش ثابت سرعت کوپلیمرشدن رشد کوپلیمرشدن و در پی آن سبب کاهش سرعت کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات می‌شود. با افزایش کسر مولی دی‌بوتیل مالئات در محیط واکنش سرعت واکنش کاهش بیشتری می‌یابد (جدول ۱). حجیم بودن گروه‌های جانبی در مونومر دی‌بوتیل مالئات نیز باعث اضافه‌شدن آهسته آن به زنجیر می‌شود، در نتیجه

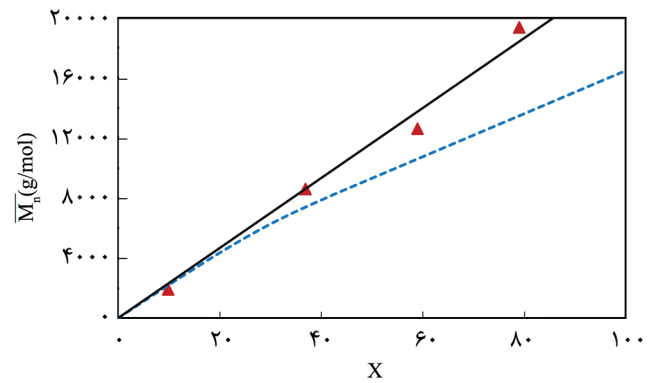


شکل ۴- نمودار تغییرات $\ln([M]_0/[M])$ برحسب $1-\exp(-k_d\tau/2)$ برای کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن توده‌ای رادیکالی انتقال ید معکوس در دمای 70°C با نسبت $[M]_0:[\text{AIBN}]_0:[\text{I}_2]_0$ برابر $100:1:0.3$ و f_{VAc}^0 برابر 0.909 (واکنش ۷ در جدول ۱).

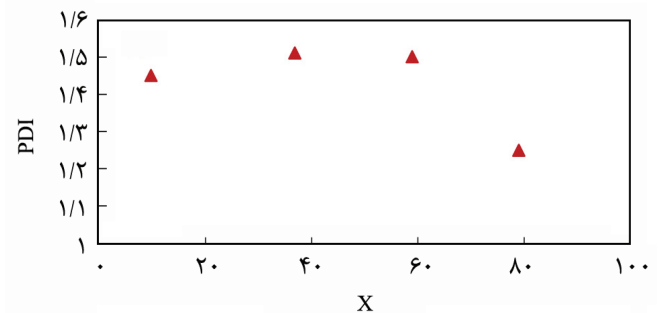
شده است. اما، در تبدیل کل حدود 39% تقریباً 85% دی‌بوتیل مالئات مصرف می‌شود. نتایج $^1\text{H NMR}$ نشان داد، در این بازه دی‌بوتیل مالئات به آهستگی وارد زنجیر می‌شود. علت شکست منحنی وزن مولکولی نظری در تبدیل کل حدود 39% را می‌توان به این رفتار نسبت داد. در پلیمرشدن رادیکالی، معمولاً مقدار $k_p k_t^{-0.5}$ و واکنش‌پذیری مونومرها را نشان می‌دهد و سرعت کلی پلیمرشدن به ثابت سرعت $k = k_p k_t^{-0.5}$ بستگی دارد. این مقدار را می‌توان با استفاده و اصلاح معادله Tobolsky [۳۴،۳۸] به دست آورد:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = 2k_p \left(\frac{f [\text{AIBN}]_{\text{t,inh}}}{k_d k_t} \right)^{0.5} (1 - \exp(-k_d \tau / 2)) \quad (14)$$

در این معادله، k_p و k_t به ترتیب ثابت‌های سرعت مرحله انتشار و پایان هستند. سایر پارامترها نیز پیش‌تر معرفی شده‌اند. بنابراین، با رسم منحنی $\ln([M]_0/[M])$ برحسب $1-\exp(-k_d\tau/2)$ می‌توان مقدار $k_p k_t^{-0.5}$ را از شیب منحنی محاسبه کرد (شکل ۴). با در نظر گرفتن مقدار 0.7 برای f و $3/166 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ برای k_d ، مقدار $(\text{Lmol})^{-1/2}$ $23/53 \times 10^{-2}$ برای $k_p k_t^{-0.5}$ به دست آمد. مقدار وینیل استات در خوراک نسبت به دی‌بوتیل مالئات زیاد است. از این رو، این مقدار نزدیک به مقدار $(\text{Lmol})^{-1/2}$ $37/31 \times 10^{-2}$ برای هوموپلیمرشدن وینیل استات است [۳۹]. همان‌طور که اشاره شد، با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها و استفاده از معادله Meyer-Lowry و معادله‌های (۲) و (۳) می‌توان مقادیر نظری تبدیل هر یک از کومونومرها را محاسبه کرد. تغییرات تبدیل کومونومرها براساس تبدیل کل واکنش برای چهار واکنش با کسر مولی اولیه متفاوت وینیل استات (0.909 ، 0.833 ،



(الف)



(ب)

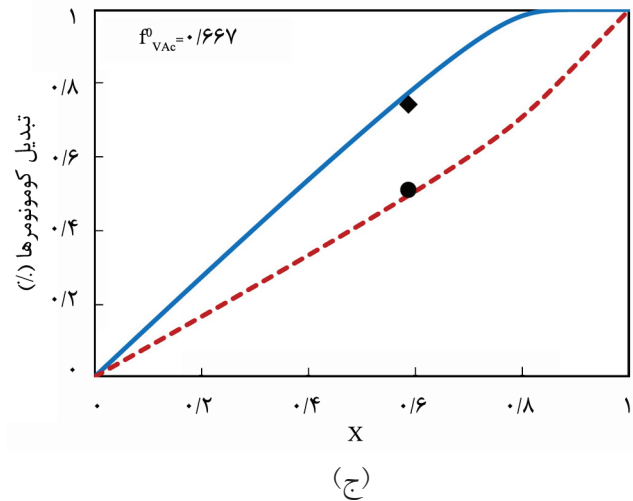
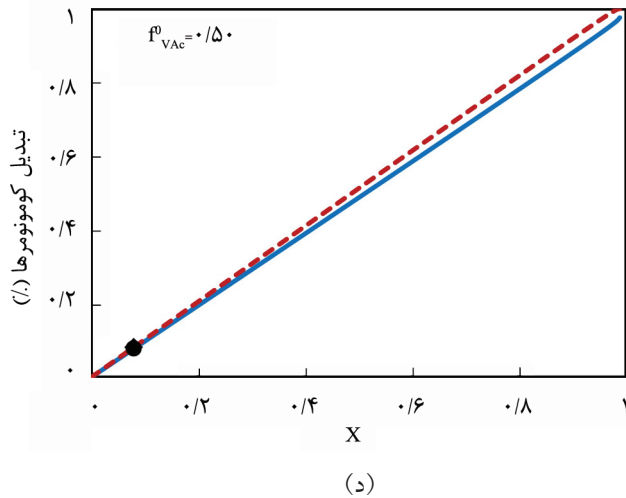
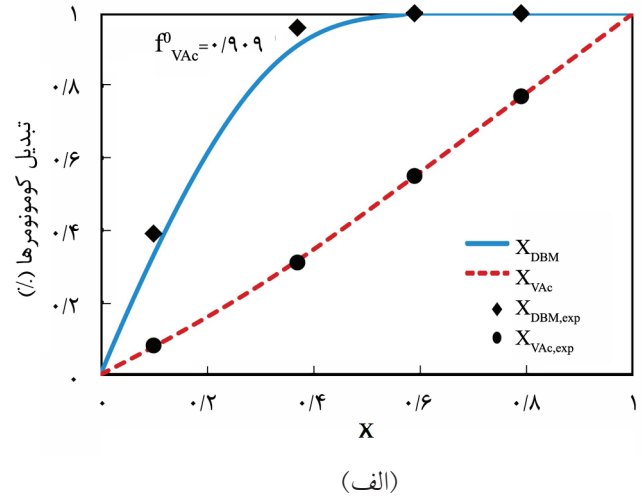
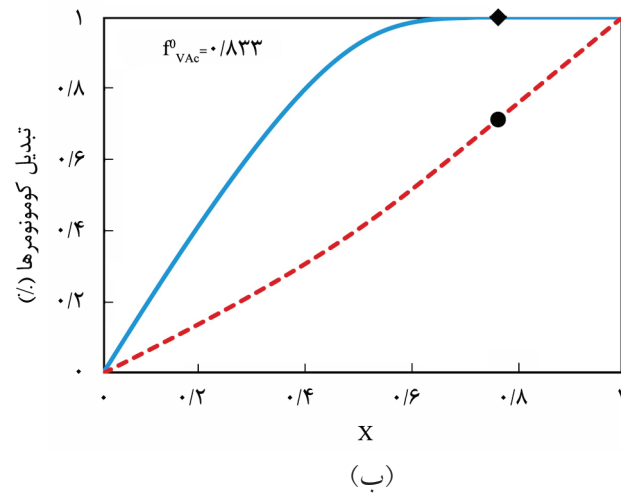
شکل ۳- تغییرات: (الف) وزن‌های مولکولی تجربی و نظری (معادله (۳)، خط چین) و (ب) توزیع آن برحسب تبدیل کل برای کوپلیمرشدن وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات به روش پلیمرشدن توده‌ای رادیکالی انتقال ید معکوس در دمای 70°C با نسبت $[M]_0:[\text{AIBN}]_0:[\text{I}_2]_0$ برابر $100:1:0.3$ و f_{VAc}^0 برابر 0.909 (واکنش ۷ در جدول ۱).

$$X(t) = 1 - \left(\frac{f_i(t)}{f_i^0} \right)^\alpha \left(\frac{1-f_i(t)}{1-f_i^0} \right)^\beta \left(\frac{f_i^0 - \delta}{f_i(t) - \delta} \right)^\gamma \quad (13)$$

$$\text{که } \delta = \frac{1-r_j}{2-r_i-r_j} \text{ و } \gamma = \frac{1-r_i r_j}{(1-r_i)(1-r_j)}, \beta = \frac{r_i}{1-r_i}, \alpha = \frac{r_j}{1-r_j}$$

محاسبات نظری نشان می‌دهد، سرعت افزایش وزن مولکولی با درصد تبدیل کل، روند نزولی داشته، در حالی که نتایج تجربی روند تقریباً خطی دارد. این رفتار را می‌توان به چند عامل ربط داد. اول اینکه تعدادی از زنجیرها در اوایل واکنش به دلیل برخی واکنش‌های نامطلوب غیرفعال می‌شوند. در نتیجه، وزن مولکولی افزایش می‌یابد. دوم اینکه همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تبدیل کل حدود 56% (شکل ۵-الف) دی‌بوتیل مالئات کاملاً مصرف می‌شود و هوموپلیمرشدن وینیل استات پیش می‌رود که سرعت بیشتری نسبت به کوپلیمرشدن دارد.

اگرچه در تبدیل کل حدود 56% دی‌بوتیل مالئات کاملاً مصرف



شکل ۵- تغییرات تبدیل جداگانه کومونومرها به عنوان تابعی از تبدیل کل برای کسر مولی‌های اولیه مختلف وینیل استات در خوراک اولیه (f_{VAc}^0) (خطوط مقادیر نظری محاسبه شده از معادله Meyer-Lowry، معادله (۱۳)) و معادله‌های (۲) و (۳) را با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری نشان می‌دهد.

می‌شود (هوموپلیمرشدن وینیل استات). سرعت مصرف وینیل استات تقریباً در تمام واکنش‌ها روند ثابتی دارد. اما، در کسر مولی ۰/۵، سرعت مصرف وینیل استات از دی‌بوتیل مالئات بیشتر است و با مصرف کامل وینیل استات هنوز مقدار کمی دی‌بوتیل مالئات در محیط واکنش باقی می‌ماند که مصرف نمی‌شود (شکل ۵-د).

نتیجه‌گیری

هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس وینیل استات و دی‌بوتیل مالئات با مشخصات کنترل شده در مجاورت ید و ۲، ۲- آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) به‌عنوان آغازگر در دمای ۷۰°C با

در خوراک در شکل ۵ نشان داده شده است. با کاهش کسر مولی اولیه وینیل استات در خوراک، سرعت مصرف دی‌بوتیل مالئات کاهش می‌یابد.

از آنجا که نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها کمتر از ۱ است ($r_{VAc} < 1$ و $r_{DBM} < 1$)، کومونومرها به شکل ضرب‌دوری تمایل به واکنش دارند. به عبارت دیگر، رادیکال M_1^* با مونومر M_2 و رادیکال M_2^* با مونومر M_1 واکنش می‌دهد. از این رو، کومونومرها تا مصرف کامل دی‌بوتیل مالئات تقریباً با نسبت برابر وارد کوپلیمر می‌شوند و پس از اتمام کومونومر دی‌بوتیل مالئات، هوموپلیمرشدن وینیل استات ادامه می‌یابد. همان‌طور که مشاهده می‌شود (شکل ۵)، در نزدیک تبدیل‌های ۱۰۰٪ دی‌بوتیل مالئات، منحنی‌های تبدیل وینیل استات تغییر شیب می‌دهند و با سرعت بیشتری وینیل استات مصرف

درحالی‌که وزن مولکولی کوپلیمرهای سنتز شده افزایش چشمگیری داشت. وجود گروه‌های حجیم جانبی در دی‌بوتیل مالئات و نیر ثابت سرعت رشد کم آن باعث کاهش سرعت پلیمرشدن شد. با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری گزارش شده برای کومونومرها، تغییرات تبدیل نظری هر یک از کومونومرها محاسبه شد که مطابقت خوبی با مقادیر تجربی محاسبه شده از طیف‌سنجی $^1\text{H NMR}$ نشان داد. طیف $^1\text{H NMR}$ ، ناپایداری و تخریب گروه انتهایی زنجیر پلیمر به گروه‌های آلدهیدی را در مجاورت ناخالصی (رطوبت) نشان داد.

موفقیت انجام شد. مشاهده شد، در نسبت‌های زیاد وینیل استات به دی‌بوتیل مالئات، زمان دوره بازدارندگی بسیار کوتاه‌تر از مقدار نظری آن است که احتمالاً مربوط به تشکیل کمپلکس وینیل استات-ید است. با افزایش کسر مولی وینیل استات در خوراک اولیه از ۰/۵ به ۰/۹۰۹، ساختار کوپلیمر از حالت کوپلیمر تناوبی پلی(وینیل استات - متناوب - دی‌بوتیل مالئات) به حالت ترپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات - متناوب - دی‌بوتیل مالئات) - قطعه - پلی وینیل استات تغییر کرد. با استفاده از این روش، زمان واکنش نسبت به کوپلیمرشدن رادیکالی انتقال ید این مونومرها به حدود یک چهارم کاهش یافت.

مراجع

- Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3661-3688, 2001.
- Khezri Kh., 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. (Persian)*, **27**, 79-90, 2014.
- Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
- Ashaduzzaman M. and Kunitake M., Poly(methylmethacrylate)-*b*-Poly(N-hydroxymethylacrylamide) Diblock Copolymers: Direct ATRP Synthesis and Characterization, *Iran. Polym. J.*, **22**, 493-499, 2013.
- Rizzardo E., Chiefari J., Mayadunne R., Moad G., and Thang S., Tailored Polymer Architectures by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *Macromol. Sympos.*, **174**, 209-212, 2001.
- David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Use of Iodocompounds in Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **106**, 3936-3962, 2006.
- Gaynor S.G., Wang J.S., and Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent, *Macromolecules*, **28**, 8051-8056, 1995.
- Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
- Koumura K., Satoh K., Kamigaito M., and Okamoto Y., Iodine Transfer Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Fluoroalcohols for Simultaneous Control of Molecular Weight, Stereospecificity, and Regiospecificity, *Macromolecules*, **39**, 4054-4061, 2006.
- Akelah A. and Moet A., Polymer-clay Nanocomposites: Free-radical Grafting of Polystyrene on to Organophilic Montmorillonite Interlayers, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3589-3596, 1996.
- Du Plessis T.A., Lustig A., and Greyling E., Radiation-Induced Copolymerization of Ethyl Vinyl Ether with Dibutyl Maleate, *J. Macromol. Sci. A.*, **11**, 1015-1025, 1977.
- Fan X., Zhou Q., Xia C., Cristofoli W., Mays J., and Advincula R., Living Anionic Surface-Initiated Polymerization (LASIP) of Styrene from Clay Nanoparticles Using Surface Bound 1,1-Diphenylethylene (DPE) Initiators, *Langmuir*, **18**, 4511-4518, 2002.
- Baruah S., Sarmah D., and Laskar N., Copolymers of Bulky Fumarate: Synthesis and their Properties, *J. Polym. Res.*, **18**, 225-233, 2011.
- Wu J., Li H., Winnik M.A., Farwaha R., and Rademacher J., Poly(vinyl acetate-co-dibutyl maleate) Latex Films in the Presence of Grafted and Post-Added Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 5005-5020, 2004.
- Zhao H., Argoti S.D., Farrell B.P., and Shipp D.A., Polymer-Silicate Nanocomposites Produced by In Situ Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **42**, 916-924, 2004.
- Yoshioka M., Matsumoto A., and Otsu T., Opening Mode

- in the Propagation of Dialkyl Fumarates and Maleates as 1,2-Disubstituted Ethylenes in Radical Polymerization, *Macromolecules*, **25**, 2837-2841, 1992.
17. Lee H., Pack J.W., Wang W., Thurecht K.J., and Howdle S.M., Synthesis and Phase Behavior of CO₂-Soluble Hydrocarbon Copolymer: Poly(vinyl acetate-*alt*-dibutyl maleate), *Macromolecules*, **43**, 2276-2282, 2010.
 18. Borkar S. and Sen A., Controlled Copolymerization of Vinyl Acetate with 1-Alkenes and their Fluoro Derivatives by Degenerative Transfer, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **43**, 3728-3736, 2005.
 19. Jeff Tonnar E.P., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(vinyl acetate) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 318-328, 2008.
 20. Koumura K., Satoh K., and Kamigaito M., Manganese-Based Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene: Highly Active, Versatile, and Photoresponsive Systems, *Macromolecules*, **41**, 7359-7367, 2008.
 21. Xu W., Zhang W., Li W., Yan J., Shen G., and Li J., Synthesis of Poly(vinyl acetate) by Degenerative Transfer Polymerization in the Presence of Iodine, *J. Appl. Polym. Sci.*, **126**, 104-109, 2012.
 22. Farrokhi M., Abdollahi M., and Hemmati M., Controlled Radical Copolymerization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate by Iodine Transfer Radical Polymerization, *Polym. Int.*, **63**, 1494-1504, 2014.
 23. Lacroix-Desmazes P., Severac R., Otazaghine B., and Boutevin B., *Polym. Prepr., Am Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*, **44**, 683-684, 2003.
 24. Patrick L.D., Alejandro-Magno V.H., and David R., Progress in *Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, ACS., 317-331, 2012.
 25. Rahdar S.S., Ahmadi E., Abdollahi M., and Hemmati M., A Comprehensive Study on Kinetics of Free-Radical Solution Copolymerization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate in Chloroform, *J. Polym. Res.*, **21**, 582 (1-15), 2014.
 26. Bottcher H., Hallensleben M.L., Nu Wurm H., Bauer J., and Behrens P., Organic/Inorganic Hybrids by 'Living'/Controlled ATRP Grafting from Layered Silicates, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1351-1354, 2002.
 27. Hwu J.M., Ko T.H., Yang W.T., Lin J.C., Jiang G.J., Xie W., and Pan W.P., Synthesis and Properties of Polystyrene-Montmorillonite Nanocomposites by Suspension Polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **91**, 101-109, 2004.
 28. Zhao H. and Shipp D.A., Preparation of Poly(styrene-*block*-butyl acrylate) Block Copolymer-Silicate Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **15**, 2693-2695, 2003.
 29. Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J.J., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **39**, 4044-4053, 2006.
 30. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **38**, 6299-6309, 2005.
 31. Leu C.M., Wu Z.W., and Wei K.H., Synthesis and Properties of Covalently Bonded Layered Silicates/Polyimide (BTDA-ODA) Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **14**, 3016-3021, 2002.
 32. Datta H., Bhowmick A.K., and Singha N.K., Tailor-made Hybrid Nanostructure of Poly(ethyl acrylate)/Clay by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **46**, 5014-5027, 2008.
 33. Datta H., Singha N.K., and Bhowmick A.K., Beneficial Effect of Nanoclay in Atom Transfer Radical Polymerization of Ethyl Acrylate: A One Pot Preparation of Tailor-Made Polymer Nanocomposite, *Macromolecules*, **41**, 50-57, 2007.
 34. Tobolsky A.V., Rogers C.E., and Brickman R.D., Dead-end Radical Polymerization. II, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1277-1280, 1960.
 35. Shiman D.I., Kostyuk S.V., Gaponik L.V., and Kaputskii F.N., Controlled Radical Polymerization of Styrene in the Presence of Molecular Iodine, *Russ. J. Appl. Chem.*, **83**, 2028-2034, 2010.
 36. Tonnar J., Pouget E., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(vinyl acetate) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 318-328, 2008.
 37. Meyer V.E. and Lowry G.G., Integral and Differential Binary Copolymerization Equations, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **3**, 2843-2851, 1965.
 38. Tobolsky A.V., Dead-end Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5927-5929, 1958.
 39. Matheson M.S., Auer E.E., Bevilacqua E.B., and Hart E.J., Rate Constants in Free Radical Polymerizations. II. Vinyl Acetate, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2610-2617, 1949.