

نظریه اختتام رادیکال حد واسط در توضیح سینتیک پلیمر شدن RAFT و مقایسه با نتایج تجربی

معجتبی باقری جاغرق^۱، مهدی سلامی کلجاهی^۱، محمد نجفی^۱، وحید حدادی اصل^{۱*}، سید مهدی قافله باشی زرنده^۲

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

۲- تهران، گروه پژوهش های پلیمری، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی، کد پستی ۱۴۳۸۵

دریافت: ۸۷/۶/۲۶، پذیرش: ۸۷/۱۰/۹



مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال بیست و یکم، شماره ۶،

صفحه ۵۱۳-۵۰۳، ۱۳۸۷

ISSN : 1016-3255

چکیده

در این مقاله، ساز و کار کاملی برای واکنش RAFT بر اساس مدل سینتیکی اختتام رادیکال حد واسط (IRT) برای پلیمر شدن استتیرن با عامل RAFT کومیل دی تیوبنزوات در نظر گرفته شد. بدین ترتیب، ثابت های سرعت افزایش (k_p) و جدایش (k_d) به ترتیب 6×10^6 و 5×10^4 و ثابت تعادل معادل با $K = k_a/k_f = 1/2 \times 10^2$ در نظر گرفته شدند. مدل سازی این ساز و کار با روش معادلات ممان انجام شد. برای بررسی صحت مدل سازی، نتایج حاصل با داده های تجربی مقایسه شد. در این مدل سازی، اثر تغییرات غلظت اولیه عامل RAFT روی درصد تبدیل، وزن مولکولی و شاخص پراکندگی پلیمر نهایی بررسی شد. با توجه به نتایج، غلظت عامل RAFT در مراحل ابتدایی واکنش به شدت کاهش می یابد که بدین ترتیب امکان رشد هم زمان رادیکال ها فراهم و با افزایش غلظت اولیه عامل RAFT خصلت زنده بودن پلیمر شدن بیشتر می شود. هم چنین، این امر به خطی شدن منحنی های درصد تبدیل و وزن مولکولی، کاهش شاخص پراکندگی و در نتیجه باریک شدن توزیع وزن مولکولی پلیمر می انجامد.

واژه های کلیدی

پلیمر شدن، RAFT،
رادیکال حد واسط،
مدل سینتیکی،
معادلات ممان

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

haddadi@aut.ac.ir

Intermediate Radical Termination Theory in Elucidation of RAFT Kinetics and Comparison to Experimental Data

M. Baqeri-Jagharq¹, M. Salami-Kalajahi¹, M. Najafi¹, V. Haddadi-Asl^{*1}, and S.M. Ghafelebashi-Zarand²

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

(2) Polymer Research Group, Petrochemical Research and Technology Company, Postal code: 14385, Tehran, Iran

Received 16 September 2008, accepted 29 December 2008

Abstract

In current work a comprehensive mechanism based on intermediate radical termination theory is assumed for RAFT polymerization of styrene over cumyl dithiobenzoate as RAFT agent. Rate constants for addition (k_a) and fragmentation reactions (k_f) are set to 6×10^6 and 5×10^4 respectively, which lead to an equilibrium constant value of $K = k_a/k_f = 1.2 \times 10^2$. Moment equations method was used to model this mechanism and the results were compared to experimental data to verify modeling. The effects of changing RAFT agent concentration on conversion, molecular weight and polydispersity index of the final product were investigated through the modeling. According to the results, the likelihood of living polymerization increases with raising RAFT agent concentration which leads to linearity of conversion and molecular weight curves and therefore lowering the polydispersity index and narrowing the molecular weight distribution.

Key Words

polymerization, RAFT,
intermediate radical,
kinetic model,
moment equations

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haddadi@aut.ac.ir

مقدمه

پلیمرشدن رادیکالی دارای مزایایی هم چون تنوع در نوع مونومر، مقاومت در برابر وجود ناخالصی و شرایط متعادل واکنش است، اما در پلیمرشدن رادیکالی کنترل مناسبی روی خواص زنجیر وجود ندارد. کشف اخیر پلیمرشدن رادیکالی زنده می تواند راه حلی برای این امر باشد. پلیمرشدن تا هنگامی زنده فرض می شود که هیچ نوع اختتام یا انتقال دائمی در آن رخ ندهد [۱] و زنده بودن پلیمرشدن یک شرط لازم برای کنترل وزن مولکولی پلیمر است [۲]. در پلیمرشدن رادیکال آزاد، رادیکال های کربنی بسیار فعال اند و برای زنده نگه داشتن رادیکال ها باید آنها را با موادی خاص به طور کوتاه مدت و بازگشت پذیر غیرفعال کرد. تاکنون روش های مختلفی از پلیمرشدن رادیکالی زنده ابداع شده اند که در هر کدام از آنها از روش متفاوتی برای غیرفعال کردن کوتاه مدت و بازگشت پذیر رادیکال ها استفاده می شود.

پلیمرشدن با واسطه نیتروکسید (nitroxide mediated polymerization, NMP) که پلیمرشدن رادیکال آزاد پایدار (stable free radical polymerization, SFRP) نیز نامیده می شود از ترکیباتی مانند ۲،۲،۶،۶-تترامیل پیریدینیل-۱-اکسی برای غیرفعال کردن رادیکال ها استفاده می کند [۳،۴]. رادیکال نیتروکسید با رادیکال در حال رشد واکنش داده و یک گونه غیرفعال برگشت پذیر را تشکیل می دهد. گونه های خفته (رادیکال های غیرفعال شده) به طور متناوب به یک رادیکال در حال رشد و یک رادیکال نیتروکسید تجزیه می شوند. پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (atom transfer radical polymerization, ATRP) از یک اتم هالوژن (اغلب Br و Cl) برای غیرفعال سازی رادیکال ها بهره می برد [۵-۷]. کمپلکسی از یک هالید فلز با درجه اکسایش کم (مانند Cu(I)Br) و یک لیگاند (مانند ۲،۲-بی پیریدین) در یک درجه اکسایش برگشت پذیر قرار می گیرد و یک اتم هالوژن از انتهای زنجیر پلیمری جدا می کند تا یک رادیکال در حال رشد تشکیل شود. اتم هالوژن جدا شده مجدداً می تواند رادیکال در حال رشد را غیرفعال کند.

در پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی - جدایشی برگشت پذیر (reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization, RAFT) از ترکیبات دی تیو کربونیل (Z-C(=S)-R) برای غیرفعال سازی رادیکال ها استفاده می شود. رادیکال در حال رشد طی واکنش افزایشی برگشت پذیر با ترکیب دی تیو واکنش می دهد و رادیکال حد واسطی را به وجود می آورد که واکنش پذیری لازم را برای رشد ندارد. رادیکال حد واسطی می تواند در دو جهت طی واکنش جدایشی برگشت پذیر تجزیه شده و یک رادیکال در حال رشد تولید کند [۸،۹].

در سال های اخیر، پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی - جدایشی (RAFT) به دلیل قابلیت ایجاد پلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل شده،

شاخص پراکندگی کم و ساختارهای پیچیده مولکولی، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اصلی ترین مزیت روش RAFT بر سایر روش های پلیمرشدن رادیکالی زنده این است که می توان آن را برای گستره وسیعی از مونومرهای عامل دار و بدون عامل به کار برد و مهم تر این که از آن برای پلیمرشدن در دمای کم و در محیط آبی استفاده می شود [۱۰].

با وجود این که از روش RAFT برای تولید پلیمرهایی با معماری و وزن مولکولی مشخص استفاده زیادی شده و روی ساز و کار این فرایند مطالعات زیادی انجام شده است، اما هنوز یک نظریه مشترک راجع به ساز و کار دقیق این روش وجود ندارد. دو نظریه غالب در باره سینتیک RAFT وجود دارد که پیش بینی های هر کدام در باره غلظت و طول عمر گونه های مختلف رادیکالی با یک دیگر در تناقض است.

در مدل Barner-Kowollik و همکاران [۱۱] یا مدل جدایش کند، رادیکال حدواسط تولید شده پایدار فرض می شود و طول عمر زیادی دارد. این مدل از واکنش های اختتام رادیکال های حدواسط با سایر رادیکال های موجود صرف نظر و ثابت تعادل برای واکنش رادیکال های در حال رشد و زنجیرهای خفته را در حدود ۱۰^۴ تا ۱۰^۸ پیش بینی می کند. در مقابل، در مدل Monteiro [۱۲،۱۳] یا مدل اختتام رادیکال حد واسطی برای توضیح سینتیک RAFT فرض می شود که بین رادیکال های حد واسطی و سایر رادیکال های موجود در محیط واکنش، مقدار قابل توجهی واکنش اختتام رخ می دهد. در این مدل، مقدار ثابت تعادل بسیار کمتر از مقدار آن در مدل جدایش کند و در حدود ۱۰ تا ۱۰۰ پیش بینی می شود.

مدل سازی [۱۴،۱۵] و شبیه سازی [۱۶،۱۷] دو روش قدرتمند برای تعیین مرحله ای هستند که از نظر سینتیکی در یک ساز و کار با اهمیت قرار دارند. این دو روش را می توان در طراحی ها به عنوان وسیله ای برای داشتن تخمین اولیه به کار برد. البته نتایج حاصل از مدل سازی و شبیه سازی تنها وقتی مفید و قابل اطمینان اند که ساز و کار انتخابی و ثابت های به کار رفته در آن صحیح باشند.

در این مقاله، برای بررسی سینتیک واکنش RAFT استیرن ساز و کار کاملی با استفاده از مدل اختتام رادیکال حد واسطی در نظر گرفته شده است. مدل سازی این ساز و کار با روش معادلات ممان انجام و اثر تغییر غلظت اولیه عامل RAFT روی سینتیک واکنش، وزن مولکولی و شاخص پراکندگی بررسی شده است. برای تعیین صحت مدل سازی، نتایج حاصل از آن با داده های تجربی پلیمرشدن RAFT استیرن [۱۸] مقایسه شده که در آن از نرم افزار PREDICI برای مدل سازی استفاده شده است. در اکثر ساز و کارهایی که قبلاً ارائه شده، از چند واکنش برای سادگی صرف نظر شده است و واکنش هایی مانند اختتام رادیکال

و کار واکنش های (۱۰) تا (۱۳) نیز به آن اضافه شده است. واکنش های (۱۴) تا (۱۶) اختتام بین رادیکال حد واسط تولید شده در مرحله تعادل اصلی با سایر رادیکال های موجود در واکنش را نشان می دهند. این واکنش ها به دلیل فرض صحیح بودن نظریه اختتام رادیکال های حدواسط (IRT)، در ساز و کار در نظر گرفته شده اند. ثوابت سرعت واکنش های موجود در ساز و کار و پارامترهای سینتیکی در جدول ۱ آورده شده اند.

معادله استفاده شده برای ثابت اختتام بین درشت رادیکال های استیرن با در نظر گرفتن اثر ژل در جدول ۲ آورده شده است. هم چنین، از این تابع به عنوان ثابت اختتام رادیکال های حدواسط با زنجیرهای رادیکالی (k_{tCr1}) نیز استفاده شده است.

لازم به ذکر است، عامل RAFT استفاده شده در این مدل سازی کومیل دی تیوبنزوات است و شرایط واکنش به ترتیب زیر اعمال شده است [۱۸]:

پلیمر شدن استیرن به حالت توده به وسیله آغازگر AIBN با غلظت $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ و در دمای 60°C انجام شده است.

مدل سازی واکنش

برای مدل سازی ساز و کار آورده شده در طرح ۱ از روش معادلات ممان

جدول ۱- ثوابت سرعت استفاده شده برای واکنش های ارائه شده در طرح ۱.

| پارامتر | مقدار | واحد | مرجع |
|-------------------|-----------------------|---------------------------------|----------|
| f | ۰/۶۴ | - | [۱۸] |
| k_d | $9/53 \times 10^{-6}$ | s^{-1} | [۱۸] |
| k_{i1} | ۱۷۲۵ | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۱] |
| k_{i2} | ۳۴۰ | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰] |
| $k_{a,1}-k_{a,6}$ | 6×10^6 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | کار حاضر |
| $k_{f,1}-k_{f,6}$ | 5×10^4 | s^{-1} | کار حاضر |
| k_p | ۴۰۳ | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰، ۲] |
| k_{t1} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰] |
| k_{tR} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰] |
| k_{tR2} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰] |
| k_{tIR} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | [۱۰] |
| k_{tCr2} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | کار حاضر |
| k_{tCr3} | 2×10^8 | $\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ | کار حاضر |

حدواسط در نظر گرفته نشده است. در ساز و کار ارائه شده در این مقاله تمام واکنش های شناخته شده در ساز و کار پلیمر شدن RAFT در نظر گرفته شده و در مدل سازی لحاظ شده است.

ساز و کار واکنش

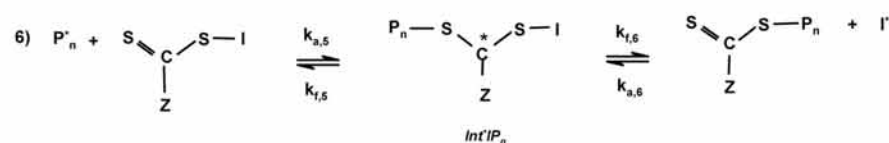
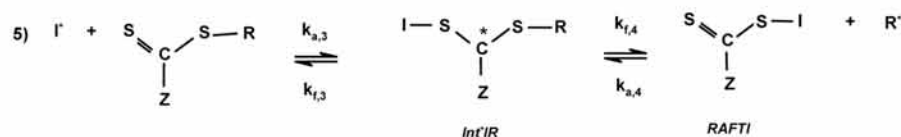
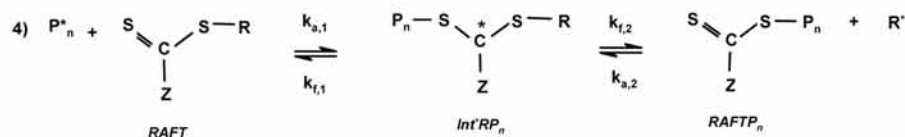
پلیمر شدن های انتقال زنجیر افزایشی - جدایشی (RAFT) از طریق ساز و کار انتقال زنجیر برگشت پذیر پیش می روند. در این پلیمر شدن، دو مرحله تعادل به نام پیش تعادل و تعادل اصلی به ساز و کار پلیمر شدن رادیکال آزاد اضافه می شود که شامل مراحل شروع، رشد و اختتام است. ساز و کار در نظر گرفته شده برای پلیمر شدن RAFT در طرح ۱ آورده شده است. واکنش های (۱) تا (۳) واکنش های شروع هستند. در واکنش (۱) از تجزیه هر مول آغازگر دو مول رادیکال آزاد تشکیل می شود. در واکنش (۲) رادیکال تشکیل شده از تجزیه آغازگر با مونومر وارد واکنش می شود و واکنش (۳) واکنش شروع مجدد رادیکال آزاد حاصل از عامل RAFT اولیه را نشان می دهد. واکنش های (۴) تا (۶) مرحله پیش تعادل را تشکیل می دهند. واکنش های (۴) و (۵) دو واکنش اصلی در این مرحله هستند و واکنش (۶) به عنوان یک واکنش احتمالی در نظر گرفته می شود [۱۹]. در واکنش (۴) زنجیرهای رادیکالی در حال رشد با پیوند دوگانه کربن- گوگرد در عامل RAFT واکنش داده و رادیکال حدواسط Int^*RP_n تشکیل می شود. این ترکیب ناپایدار است و می تواند در دو جهت تجزیه شود. بدین ترتیب، یا واکنش دهنده های اولیه تشکیل می شوند یا یک رادیکال آزاد (R^*) به همراه ترکیب خفته RAFTP_n تشکیل می شود. در واکنش (۵) رادیکال آزاد حاصل از تجزیه آغازگر با عامل RAFT واکنش داده و رادیکال حدواسط Int^*IR به وجود می آید که می تواند در دو جهت تجزیه شود. در واکنش (۶) زنجیرهای رادیکالی در حال رشد با ترکیب RAFTI واکنش داده و ترکیب حدواسط و ناپایدار Int^*IP_n تولید می شود. واکنش تجزیه این ترکیب نیز می تواند در دو جهت پیش رود. واکنش (۷) مرحله تعادل اصلی را نشان می دهد. در این واکنش زنجیرهای رادیکالی به عوامل RAFTP_n افزوده می شوند و ترکیب نسبتاً متقارنی تشکیل می شود که می تواند در دو جهت دچار واکنش جدایش شده و یک زنجیر رادیکالی و یک عامل RAFTP_n تولید کند.

این مرحله از واکنش بخش اصلی ساز و کار RAFT را تشکیل می دهد. واکنش های برگشت پذیر افزایشی - جدایشی سبب ایجاد تعادل بین گونه های در حال رشد (P_n^*) و خفته (RAFTP_n) می شود و همین امر به پلیمر شدن خاصیت زنده بودن می دهد. واکنش (۸) واکنش رشد و واکنش های (۹) تا (۱۶) واکنش های اختتام را نشان می دهند. واکنش اختتام در پلیمر شدن استیرن واکنش ترکیب است که در این ساز

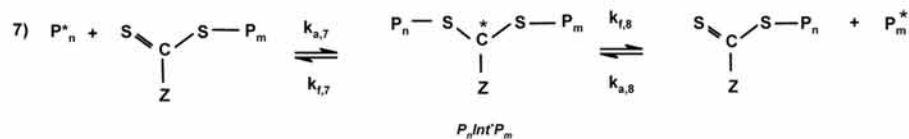
آغاز



پیش تعادل



تعادل



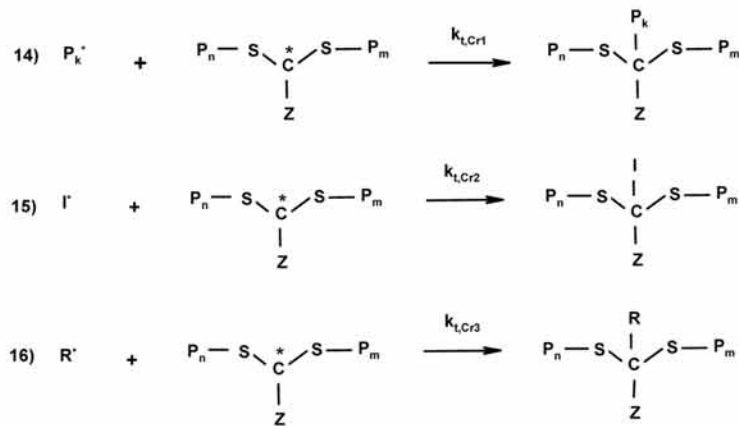
انتشار



اكتتام



اكتتام متقاطع



طرح ۱- ساز و کار پیشنهاد شده برای بررسی سینتیک واکنش پلیمرشدن RAFT.

برای به دست آوردن معادلات ممان ابتدا باید موازنه جرم شش نوع زنجیر مختلف موجود در ساز و کار را نوشت. معادلات موازنه جرم به ترتیب زیر هستند:

$$\frac{d[P_1^*]}{dt} = -[P_1^*] \left(\begin{array}{l} k_{a,1} [RAFT] + k_{a,5} [RAFTI] \\ + k_p [M] + k_a \mu'_0 + k_{tc} \lambda_0 + k_{td} [I^*] \\ + k_{tr} [R^*] + \frac{1}{2} k_{icr1} \omega_0 \end{array} \right) \quad (10)$$

$$+ [M] (k_{i1} [I^*] + k_{i2} [R^*]) + k_{f,1} [Int^* RP_1]$$

$$+ k_{f,5} [Int^* IP_1] + \frac{1}{2} k_f \sum_{i=1}^{\infty} [P_i Int^* P_i]$$

$$\frac{d[P_n^*]}{dt} = -[P_n^*] \left(\begin{array}{l} k_{a,1} [RAFT] + k_{a,5} [RAFTI] + k_p [M] + k_a \mu'_0 \\ + k_{tc} \lambda_0 + k_{td} [I^*] + k_{tr} [R^*] + \frac{1}{2} k_{icr1} \omega_0 \end{array} \right)$$

$$+ k_{f,1} [Int^* RP_1] + k_{f,5} [Int^* IP_1] + k_p [P_{n-1}] [M]$$

$$+ \frac{1}{2} k_f \sum_{i=1}^{\infty} [P_i Int^* P_i] \quad (11)$$

$$\frac{d[D_n]}{dt} = \frac{1}{2} \left(\begin{array}{l} k_{tc} \sum_{i=1}^{n-1} [P_i^*] [P_{n-i}^*] + k_{icr1} \sum_{i=2}^{n-1} [P_{n-m}^*] \sum_{j=1}^{i-1} [P_{i-j} Int^* P_j] \\ + \omega_0 (k_{icr2} [I^*] + k_{icr} [R^*]) \\ + [P_n^*] (k_{td} [I^*] + k_{tr} [R^*]) \end{array} \right) \quad (12)$$

$$\frac{d[Int^* IP_n]}{dt} = k_{a,5} [RAFTI] [P_n^*] + k_{a,6} [RAFTP_n] [I^*] \quad (13)$$

$$- (k_{f,5} + k_{f,6}) [Int^* IP_n]$$

$$\frac{d[Int^* RP_n]}{dt} = k_{a,1} [RAFT] [P_n^*] + k_{a,2} [RAFTP_n] [R^*] \quad (14)$$

$$- (k_{f,1} + k_{f,2}) [Int^* RP_n]$$

$$\frac{d[RAFTP_n]}{dt} = -[RAFTP_n] (k_{a,2} [R^*] + k_{a,6} [I^*] + k_a \lambda_0)$$

$$+ k_{f,2} [Int^* RP_n] + k_{f,6} [Int^* IP_n] \quad (15)$$

$$+ \frac{1}{2} k_f \sum_{i=1}^{\infty} [P_i Int^* P_i]$$

$$\frac{d[P_n Int^* P_m]}{dt} = -[P_n Int^* P_m] \left(\begin{array}{l} k_f + k_{icr1} \lambda_0 + k_{icr2} [I^*] \\ + k_{icr3} [R^*] \end{array} \right) \quad (16)$$

$$+ k_a [RAFTP_n] [P_m^*] + k_a [P_n^*] [RAFTP_m]$$

جدول ۲- ثابت سرعت اختتام با در نظر گرفتن اثر ژل برای رادیکال های استیرین [۲۰].

| مقدار | پارامتر |
|-----------------------------------|--|
| $3/82 \times 10^9 \exp(-958/T)$ | $k_{t0} (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$ |
| $k_{t0} \exp[-2(bp+cp^2+dp^3)]$ | $k_{tc} (\text{Lmol}^{-1}\text{s}^{-1})$ |
| $2/57 - (5/0.5 \times 10^{-3})T$ | b |
| $9/56 - (1/76 \times 10^{-2})T$ | c |
| $3/0.3 - (7/185 \times 10^{-3})T$ | d |
| ۳۳۳ | T (K) |

استفاده شده است و هم چنین برای نوشتن معادلات سرعت، واکنش های موجود در ساز و کار، ابتدایی در نظر گرفته شده اند. ممان های استفاده شده در مدل سازی به شکل زیر تعریف شده اند:

$$\lambda_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [P_i^*], \quad k=0,1,2 \quad (1)$$

$$\lambda'_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [Int^* IP_i], \quad k=0,1,2 \quad (2)$$

$$\lambda''_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [Int^* RP_i], \quad k=0,1,2 \quad (3)$$

$$\mu_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [D_i], \quad k=0,1,2 \quad (4)$$

$$\mu'_k = \sum_{i=1}^{\infty} i^k [RAFTP_i], \quad k=0,1,2 \quad (5)$$

$$\omega_k = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} i^k [P_i Int^* P_j], \quad k=0,1,2 \quad (6)$$

$$\omega'_k = \sum_{i=2}^{\infty} \sum_{j=1}^{i-1} i^k [P_{i-j} Int^* P_j], \quad k=0,1,2 \quad (7)$$

با توجه به ممان های تعریف شده برای محاسبه متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی از معادله های زیر استفاده می شود. در این معادله ها M_m وزن مولکولی مونومر است:

$$\bar{M}_n = M_m \frac{\lambda_1 + \lambda'_1 + \lambda''_1 + \mu_1 + \mu'_1 + \omega'_1}{\lambda_0 + \lambda'_0 + \lambda''_0 + \mu_0 + \mu'_0 + \omega'_0} \quad (8)$$

$$\bar{M}_w = M_m \frac{\lambda_2 + \lambda'_2 + \lambda''_2 + \mu_2 + \mu'_2 + \omega'_2}{\lambda_1 + \lambda'_1 + \lambda''_1 + \mu_1 + \mu'_1 + \omega'_1} \quad (9)$$

$$\frac{d\omega_1}{dt} = k_a \mu'_0 \lambda_1 + k_a \lambda_0 \mu'_1 \quad (27)$$

$$- \omega_1 (k_f + k_{iCr1} \lambda_0 + k_{iCr2} [I^*] + k_{iCr3} [R^*])$$

$$\frac{d\omega'_1}{dt} = 2 \frac{d\omega_1}{dt} \quad (28)$$

هم چنین، تغییرات ممان های دوم به ترتیب زیر به دست آمده اند:

$$\frac{d\lambda_2}{dt} = -\lambda_2 \left(k_{a,1} [RAFT] + k_{a,5} [RAFTI] + k_a \mu'_0 + k_{tc} \lambda_0 \right) + k_{tr} [R^*] + \frac{1}{2} k_{iCr1} \omega_0 + [M] (k_{i1} [I^*] + k_{i2} [R^*]) + k_p (2\lambda_1 + \lambda_0) + k_{f,1} \lambda_2'' + k_{f,5} \lambda_2' + \frac{1}{2} k_f \omega_0 \quad (29)$$

$$\frac{d\lambda'_2}{dt} = k_{a,5} [RAFTI] \lambda_2 + k_{a,6} [I^*] \mu'_2 - (k_{f,5} + k_{f,6}) \lambda_2' \quad (30)$$

$$\frac{d\lambda''_2}{dt} = k_{a,1} [RAFT] \lambda_2 + k_{a,2} [R^*] \mu'_2 - (k_{f,1} + k_{f,2}) \lambda_2'' \quad (31)$$

$$\frac{d\mu_2}{dt} = \lambda_2 (k_{i1} [I^*] + k_{iR} [R^*]) + k_{tc} (\lambda_0 \lambda_2 + \lambda_1^2) + \frac{1}{2} k_{iCr1} (\lambda_0 \omega_2' + 2\lambda_1 \omega_1' + \lambda_2 \omega_0) + \frac{1}{2} \omega_2' (k_{iCr2} [I^*] + k_{iCr3} [R^*]) \quad (32)$$

$$\frac{d\mu'_2}{dt} = -\mu'_2 (k_{a,2} [R^*] + k_{a,6} [I^*] + k_a \lambda_0) + k_{f,2} \lambda_2'' + k_{f,6} \lambda_2' + \frac{1}{2} k_f \omega_2 \quad (33)$$

$$\frac{d\omega_2}{dt} = k_a \mu'_0 \lambda_2 + k_a \lambda_0 \mu'_2 - \omega_2 (k_f + k_{iCr1} \lambda_0 + k_{iCr2} [I^*] + k_{iCr3} [R^*]) \quad (34)$$

$$\frac{d\omega'_2}{dt} = 2 (k_a \lambda_0 \mu'_2 + 2k_a \lambda_1 \mu'_1 + k_a \lambda_2 \mu'_0) - \omega_2' (k_f + k_{iCr1} \lambda_0 + k_{iCr2} [I^*] + k_{iCr3} [R^*]) \quad (35)$$

معادلات موازنه جرم مواد موجود در ساز و کار که غلظت آنها در معادلات ممان بالا ظاهر شده اند، در زیر آورده شده است:

$$\frac{d[I]}{dt} = -k_d [I] \quad (36)$$

با استفاده از معادلات داده شده، تغییرات ممان های صفرم به شکل زیر به دست می آیند:

$$\frac{d\lambda_0}{dt} = -\lambda_0 \left(k_{a,1} [RAFT] + k_{a,5} [RAFTI] + k_a \mu'_0 + k_{tc} \lambda_0 \right) + k_{tr} [R^*] + \frac{1}{2} k_{iCr1} \omega_0 + [M] (k_{i1} [I^*] + k_{i2} [R^*]) + k_{f,1} \lambda_0'' + k_{f,5} \lambda_0' + \frac{1}{2} k_f \omega_0 \quad (17)$$

$$\frac{d\lambda'_0}{dt} = k_{a,5} [RAFTI] \lambda_0 + k_{a,6} [I^*] \mu'_0 - (k_{f,5} + k_{f,6}) \lambda_0' \quad (18)$$

$$\frac{d\lambda''_0}{dt} = k_{a,1} [RAFT] \lambda_0 + k_{a,2} [R^*] \mu'_0 - (k_{f,1} + k_{f,2}) \lambda_0'' \quad (19)$$

$$\frac{d\mu_0}{dt} = \lambda_0 (k_{i1} [I^*] + k_{iR} [R^*] + \frac{1}{2} k_{tc} \lambda_0) + \frac{1}{2} \omega_0' (k_{iCr1} \lambda_0 + k_{iCr2} [I^*] + k_{iCr3} [R^*]) \quad (20)$$

$$\frac{d\mu'_0}{dt} = -\mu'_0 (k_{a,2} [R^*] + k_{a,6} [I^*] + k_a \lambda_0) + k_{f,2} \lambda_0'' + k_{f,6} \lambda_0' + \frac{1}{2} k_f \omega_0 \quad (21)$$

تغییرات ممان های اول نیز به شکل زیر به دست آمده اند:

$$\frac{d\lambda_1}{dt} = -\lambda_1 \left(k_{a,1} [RAFT] + k_{a,5} [RAFTI] + k_a \mu'_0 + k_{tc} \lambda_0 \right) + k_{tr} [R^*] + \frac{1}{2} k_{iCr1} \omega_0 + [M] (k_{i1} [I^*] + k_{i2} [R^*] + k_p \lambda_0) + k_{f,1} \lambda_1'' + k_{f,5} \lambda_1' + \frac{1}{2} k_f \omega_0 \quad (22)$$

$$\frac{d\lambda'_1}{dt} = k_{a,5} [RAFTI] \lambda_1 + k_{a,6} [I^*] \mu'_1 - (k_{f,5} + k_{f,6}) \lambda_1' \quad (23)$$

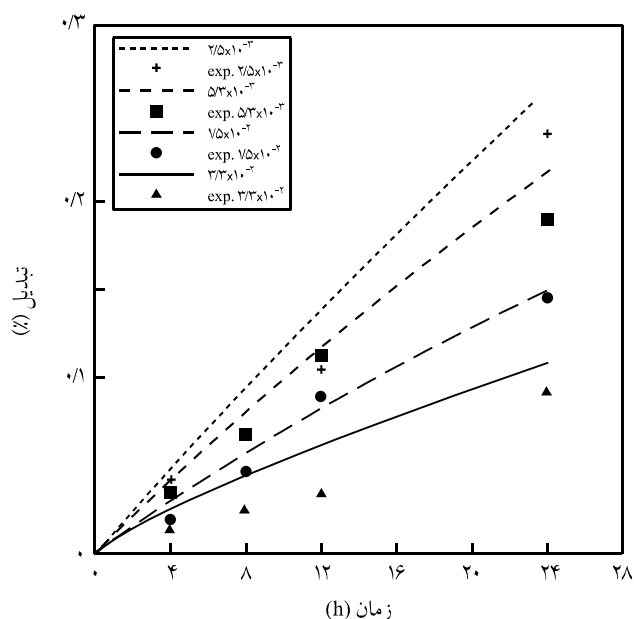
$$\frac{d\lambda''_1}{dt} = k_{a,1} [RAFT] \lambda_1 + k_{a,2} [R^*] \mu'_1 - (k_{f,1} + k_{f,2}) \lambda_1'' \quad (24)$$

$$\frac{d\mu_1}{dt} = \lambda_1 (k_{i1} [I^*] + k_{iR} [R^*]) + k_{tc} \lambda_0 \lambda_1 + \frac{1}{2} k_{iCr1} (\lambda_1 \omega_0' + \lambda_0 \omega_1') + \omega_1' \left(\frac{1}{2} k_{iCr2} [I^*] + \frac{1}{2} k_{iCr3} [R^*] \right) \quad (25)$$

$$\frac{d\mu'_1}{dt} = -\mu'_1 (k_{a,2} [R^*] + k_{a,6} [I^*] + k_a \lambda_0) + k_{f,2} \lambda_1'' + k_{f,6} \lambda_1' + \frac{1}{2} k_f \omega_1 \quad (26)$$

دانسته اند (نظریه IRT) [۱۰،۶]. هر دو علت یادشده باعث کاهش غلظت رادیکال‌های موجود در سامانه و در نتیجه کاهش سرعت پلیمر شدن می‌شود. در ساز و کار در نظر گرفته شده برای مدل‌سازی در این مقاله علت کاهش سرعت، اختتام رادیکال حدواسط در نظر گرفته شده است. شکل ۱ نتایج حاصل از مدل‌سازی و نتایج تجربی حاصل از پلیمر شدن استیرین را در دمای 60°C به کمک AIBN به عنوان آغازگر و در غلظت‌های مختلف عامل RAFT کومیل دی تیوبنزوات (CDB) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نتایج مدل‌سازی مطابقت خوبی با نتایج تجربی دارند. با افزایش غلظت عامل RAFT درصد تبدیل در یک زمان مشخص کاهش می‌یابد. دلیل این امر افزایش احتمال واکنش زنجیرهای رادیکالی با عوامل RAFT و RAFTP_n با افزایش غلظت عامل RAFT (شکل ۲) و در نتیجه کاهش بیشتر سرعت پلیمر شدن است. در واقع چون رادیکال‌های بیشتری وارد واکنش‌های تعادل می‌شوند، از سرعت واکنش به شدت کاسته می‌شود و در نتیجه مقدار درصد تبدیل نیز در زمان مشخص کاهش می‌یابد.

برای به دست آوردن پلیمری با توزیع وزن مولکولی باریک، باید شرایطی فراهم شود تا تمام زنجیرها با هم شروع به رشد کنند. برای برقراری چنین شرایطی در پلیمر شدن RAFT، باید گروه ترک‌کننده (R) در عامل RAFT به‌طور هم‌زمان ترک‌کننده و شروع‌کننده خوبی باشد، تا هم از ایجاد تأخیر بیشتر در سرعت و ایجاد دوره بازداري (دوره‌ای با پیشرفت بسیار اندک و نامحسوس در پلیمر شدن) جلوگیری شود و همه



شکل ۱ - تغییرات درصد تبدیل با زمان در غلظت‌های مختلف (mol/L) مختلف عامل RAFT.

$$\frac{d[M]}{dt} = -[M](k_{i1}[I^*] + k_{i2}[R^*] + k_p\lambda_0) \quad (37)$$

$$\frac{d[RAFT]}{dt} = -[RAFT](k_{a,1}\lambda_0 + k_{a,3}[I^*]) + k_{f,1}\lambda_0'' + k_{f,3}[Int^*IR] \quad (38)$$

$$\frac{d[I^*]}{dt} = 2fk_d[I] - [I^*] \left(\begin{array}{l} k_{i1}[M] + k_{a,3}[RAFT] \\ + k_{a,6}\mu_0' + k_{i1}\lambda_0 + k_{iR}[R^*] \\ + \frac{1}{2}k_{iCr2}\omega_0 \end{array} \right) + k_{f,3}[Int^*IR] + k_{f,6}\lambda_0' \quad (39)$$

$$\frac{d[R^*]}{dt} = -[R^*] \left(\begin{array}{l} k_{i2}[M] + k_{a,2}\mu_0' + k_{a,4}[RAFTI] \\ + k_{iR}\lambda_0 + 2k_{iR2}[R^*] + k_{iR}[I^*] \\ - \frac{1}{2}k_{iCr3}\omega_0 \end{array} \right) + k_{f,2}\lambda_0'' + k_{f,4}[Int^*IR] \quad (40)$$

$$\frac{d[RAFTI]}{dt} = -[RAFTI](k_{a,4}[R^*] + k_{a,5}\lambda_0) + k_{f,4}[Int^*IR] + k_{f,5}\lambda_0' \quad (41)$$

$$\frac{d[Int^*IR]}{dt} = k_{a,3}[I^*][RAFT] + k_{a,4}[R^*][RAFTI] - (k_{f,3} + k_{f,4})[Int^*IR] \quad (42)$$

برای حل معادلات گفته شده از زبان برنامه نویسی ++C استفاده شده و روش حل معادلات رانگ - کاتا مرتبه ۴ به کار رفته است.

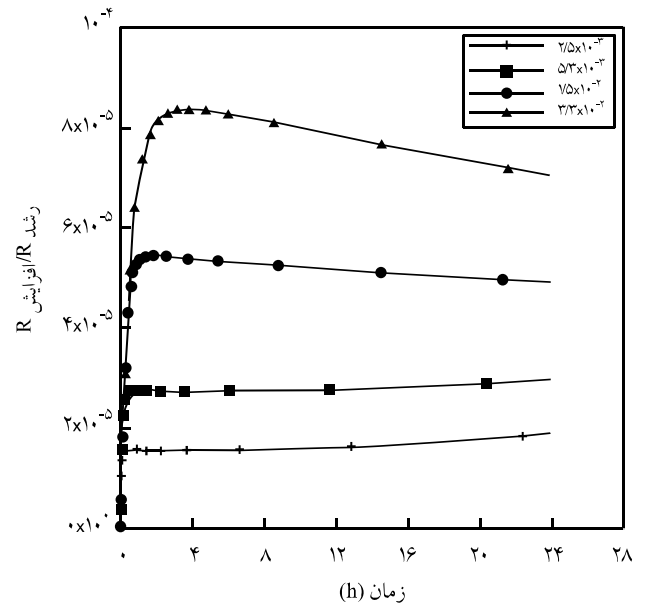
نتایج و بحث

اضافه کردن عامل RAFT به یک سامانه پلیمر شدنی رادیکال آزاد علاوه بر القای ویژگی‌های پلیمر شدن زنده، باعث بروز پدیده تأخیر در سرعت پلیمر شدن می‌شود. برخی پایداری نسبی رادیکال حد واسط تولید شده در مرحله تعادل اصلی را دلیل اصلی تأخیر سرعت می‌دانند (نظریه جدایش کند SF) [۱۱،۸] و برخی دیگر وجود واکنش اختتام رادیکال حد واسط با سایر رادیکال‌های موجود را دلیل تأخیر سرعت پلیمر شدن

تمام شده و این بدان معنی است که رادیکال‌های آزاد شده از عامل رشد خود را تقریباً هم‌زمان آغاز می‌کنند.

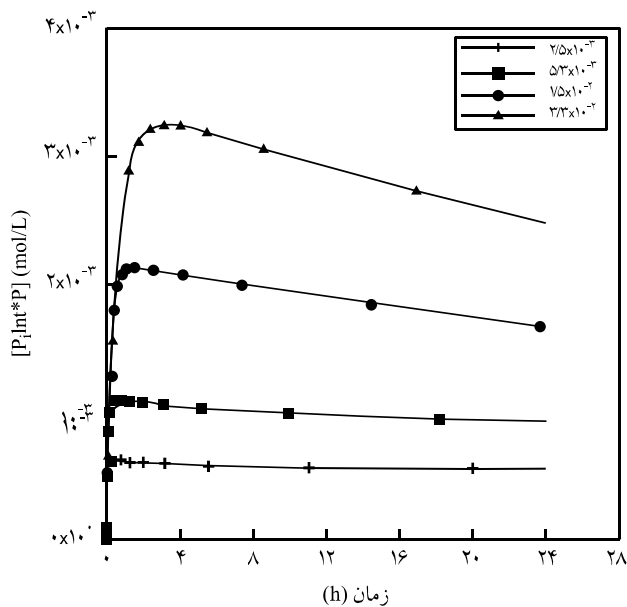
مهم‌ترین مرحله در پلیمر شدن RAFT، تعادل اصلی است. در این مرحله بین زنجیرهای رادیکالی در حال رشد و گونه‌های خفته $RAFTP_n$ ، با رادیکال‌های حدواسط تعادل برقرار می‌شود و غلظت رادیکال‌های حدواسط پس از گذشت مدت زمانی از ابتدای واکنش تقریباً در مقدار یکنواختی، ثابت می‌ماند (شکل ۴). بدین ترتیب، یک رادیکال در حال رشد بعد از خوردن یک (یا تعداد اندکی) مونومر با عوامل $RAFTP_n$ واکنش می‌دهد تا رادیکال حدواسط تولید شود. سپس، این رادیکال دوباره تجزیه شده و زنجیر رادیکالی دیگری را تولید می‌کند که آن نیز می‌تواند قبل از واکنش با عوامل $RAFTP_n$ (یا تعداد اندکی) مونومر واکنش دهد. این روند باعث ایجاد خاصیت زنده بودن و رشد هماهنگ زنجیرهای رادیکالی می‌شود. هم‌چنین، به دلیل زیاد بودن ثابت سرعت افزایش k_a اکثر رادیکال‌ها به شکل عوامل خفته و به شکل عوامل $RAFTP_n$ موجود هستند و غلظت رادیکال‌های فعال در سامانه نسبت به پلیمر شدن رادیکال آزاد، کاهش می‌یابد. این امر، باعث کاهش شدید واکنش‌های اختتام دومولکولی و در نتیجه زنده ماندن درشت رادیکال‌ها می‌شود.

شکل ۵-الف نتایج حاصل از مدل سازی و نتایج تجربی متوسط عددی وزن مولکولی را نشان می‌دهد. در سامانه‌های پلیمر شدن زنده انتظار می‌رود که وزن مولکولی با زمان به طور خطی تغییر کند که این روند در

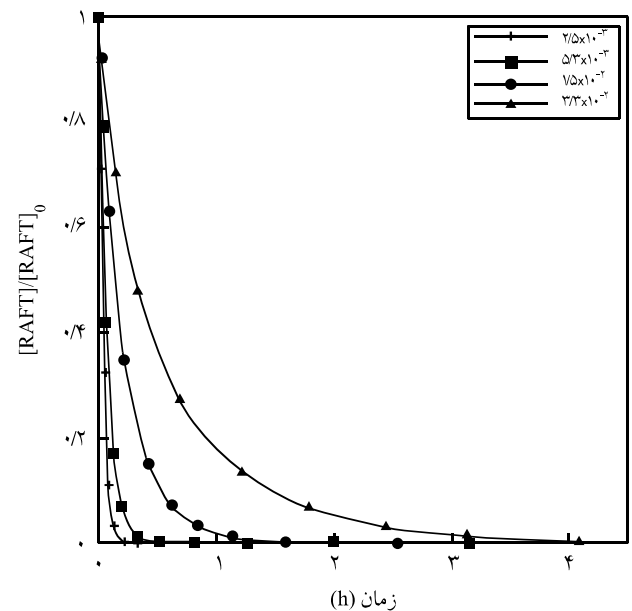


شکل ۲ - تغییرات نسبت سرعت واکنش افزایش به واکنش رشد در غلظت‌های مختلف عامل RAFT (mol/L).

زنجیرها با هم رشد خود را آغاز کنند. نتایج مدل سازی برای پلیمر شدن RAFT استیون در غلظت‌های اولیه مختلف عامل RAFT در شکل ۳ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، با توجه به ثابت‌های سرعت در نظر گرفته شده (جدول‌های ۱ و ۲)، عامل RAFT در مراحل اولیه واکنش



شکل ۴ - تغییرات غلظت رادیکال حد واسط تولید شده در مرحله تعادل اصلی در غلظت‌های مختلف عامل RAFT (mol/L).



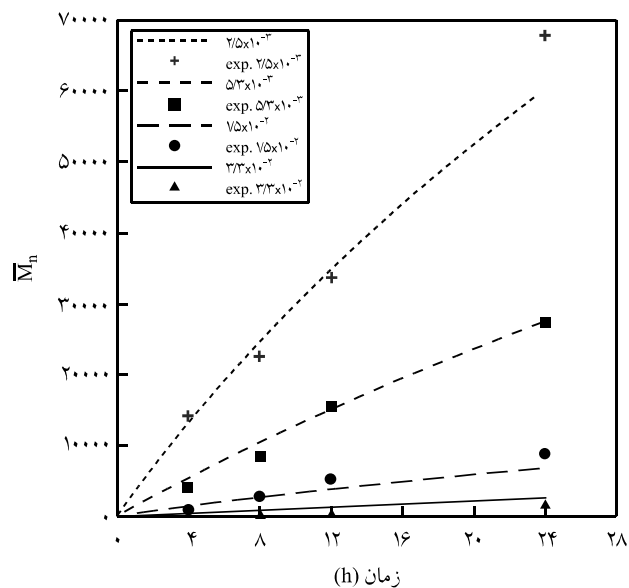
شکل ۳ - تغییرات غلظت عامل RAFT با زمان در غلظت‌های (mol/L) اولیه متفاوت.

خوبی با نتایج تجربی دارند که این مطلب بیان گر صحت ساز و کار در نظر گرفته شده است. همان طور که پیش از این نیز بیان شد، با افزایش غلظت عامل RAFT مقدار کاهش سرعت پلیمر شدن بیشتر می شود که همین امر باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر حاصل، در زمان پلیمر شدن برابر، برای غلظت های بیشتر عامل RAFT است.

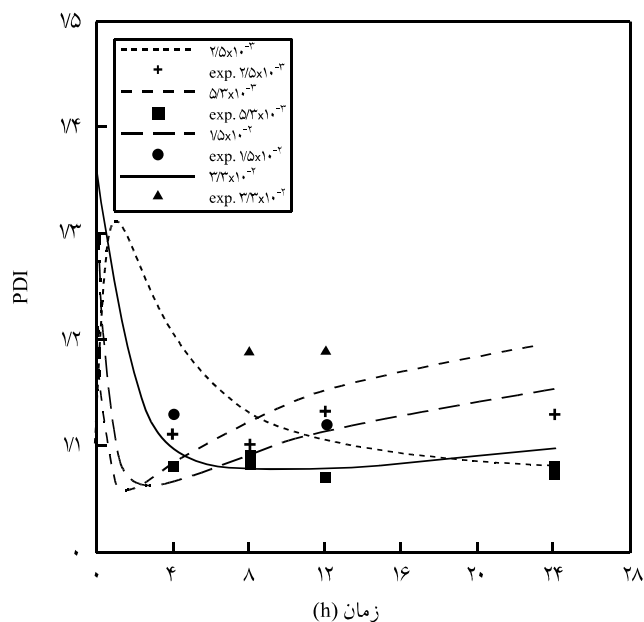
هم چنین، از خواص مهم سامانه های پلیمر شدن زنده، تولید پلیمری با شاخص پراکندگی (PDI) کم است. در پلیمر شدن RAFT نیز پلیمر نهایی دارای شاخص پراکندگی کم و نزدیک به ۱ است. با افزایش عامل RAFT کنترل بیشتری روی رشد هماهنگ زنجیرها به وجود می آید و در نتیجه شاخص پراکندگی پلیمر به دست آمده کمتر می شود. شکل ۵-ب نتایج مدل سازی و نتایج تجربی را برای شاخص پراکندگی پلیمر به دست آمده در غلظت های متفاوت عامل RAFT نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با افزایش غلظت عامل RAFT شاخص پراکندگی پلیمر به دست آمده در نهایت کمتر می شود. هم چنین، با توجه به نتایج اختلاف در حدود مقدار ۰/۱ در نتایج تجربی و مدل سازی مشاهده می شود که می تواند ناشی از مقادیر استفاده شده برای ثابت های افزایش و جدایش باشد. زیرا، تغییر اندک در این ثابت ها باعث تغییر قابل ملاحظه ای در مقادیر به دست آمده برای داده های مدل سازی می شود.

نتیجه گیری

در این مقاله ساز و کار کاملی برای پلیمر شدن RAFT طبق نظریه اختتام رادیکال حدواسط (IRT) در نظر گرفته شد و برای مدل سازی آن روش معادلات ممان به کار رفت. برای تعیین صحت مدل سازی، نتایج حاصل از آن با نتایج تجربی مقایسه شد که هم خوانی خوبی نیز با یک دیگر داشتند و بیان گر این مطلب است که مدل سینتیکی IRT می تواند فرض درستی برای توجیه کاهش سرعت مشاهده شده در پلیمر شدن RAFT نسبت به پلیمر شدن رادیکال آزاد باشد. هم چنین، با استفاده از مدل سازی نشان داده شد که با افزایش غلظت اولیه عامل RAFT در پلیمر شدن، واکنش بیشتر به پلیمر شدن زنده متمایل می شود و کنترل بیشتری روی خواص زنجیر پلیمر نهایی به دست می آید. با افزایش غلظت عامل RAFT کاهش سرعت پلیمر شدن بیشتر شده، ولی از طرفی منحنی های درصد تبدیل و متوسط عددی و وزنی وزن مولکولی خطی تر می شود. هم چنین شاخص پراکندگی پلیمر نهایی به ۱ نزدیک تر می شود و توزیع وزن مولکولی آن باریک تر می شود.



(الف)



(ب)

شکل ۵ - مقایسه نتایج تجربی و مدل سازی در غلظت های (mol/L) مختلف عامل RAFT: (الف) متوسط عددی وزن مولکولی و (ب) شاخص پراکندگی.

شکل مشاهده می شود. با افزایش غلظت اولیه عامل RAFT رشد زنجیرها هماهنگ تر و یکنواخت تر می شود و واکنش های اختتام کاهش بیشتری می یابد. هم چنین، نتایج حاصل از مدل سازی هم خوانی

مراجع

1. Aida T., Living and Immortal Polymerizations, *Prog. Polym. Sci.*, **19**, 469-528, 1994.
2. Wang R. and Zhu S., Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1553-1566, 2003.
3. Veregin R.P.N., Georges M.K., Kazmaier P.M., and Hamer G.K., Free Radical Polymerizations for Narrow Polydispersity Resins: Electron Spin Resonance Studies of the Kinetics and Mechanism, *Macromolecules*, **26**, 5316-5320, 1993.
4. Souaille M. and Fischer H., Living Free Radical Polymerizations Mediated by the Reversible Combination of Transient Propagating and Persistent Nitroxide Radicals, The Role of Hydroxylamine and Alkene Formation, *Macromolecules*, **34**, 2830-2838, 2001.
5. Hawthorne D.G., Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., Living Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT): Direct ESR Observation of Intermediate Radicals, *Macromolecules*, **32**, 5457-5459, 1999.
6. Haddleton D.M., Jasieczek C.B., Hannon M.J., and Shooter A.J., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated by Alkyl Bromide and 2-Pyridinecarbaldehyde Imine Copper(I) Complexes, *Macromolecules*, **30**, 2190, 1997.
7. Zhang H., Klumperman B., Ming W., Fischer H., and Van Der Linde R., Effect of Cu(II) on the Kinetics of the Homogeneous Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **34**, 6169-6173, 2001.
8. Chong Y.K., Krstina J., Le T.P.T., Moad G., Postma A., Rizzardo E. and Thang S.H., Thiocarbonylthio Compounds [S=C(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group, *Macromolecules*, **36**, 2256-2272, 2003.
9. Chiefari J., Mayadunne R.T.A., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Postma A., Skidmore M.A., and Thang S.H., Thiocarbonylthio Compounds (S=C(Z)S-R) in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Effect of the Activating Group Z, *Macromolecules*, **36**, 2273-2283, 2003.
10. Monteiro M.J., Design Strategies for Controlling the Molecular Weight and Rate Using Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mediated Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3189-3204, 2005.
11. Vana P., Davis T.P. and Barner-Kowollik C., Kinetic Analysis of Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerizations: Conditions for Inhibition, Retardation, and Optimum Living Polymerization, *Macromol. Theory Simul.*, **11**, 823-835, 2002.
12. Monteiro M.J. and H. de Brouwer, Intermediate Radical Termination as the Mechanism for Retardation in Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization, *Macromolecules*, **34**, 349-352, 2001.
13. Monteiro M.J., Subramaniam N., Taylor J.R., Pham B.T.T., Tonge M.P., and Gilbert R.G., Retardative Chain Transfer in Free Radical Free-Radical Polymerizations of Vinyl Neodecanoate in Low Molecular Weight Polyisoprene and Toluene, *Polymer*, **42**, 2403-2411, 2001.
14. Drache M., Schmidt-Naake G., Buback M., and Vana P., Modeling RAFT Polymerization Kinetics via Monte Carlo Methods: Cumyl Dithiobenzoate Mediated Methyl Acrylate Polymerization, *Polymer*, **46**, 8483-8493, 2005.
15. Chaffey-Millar H., Stewart D., Chakravarty M.M.T., Keller G., and Barner-Kowollik C., A Parallelised High Performance Monte Carlo Simulation Approach for Complex Polymerisation Kinetics, *Macromol. Theory Simul.*, **16**, 575-592, 2007.
16. Wang A.R. and Zhu S., Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Transfer Polymerization Process, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **41**, 1553-1566, 2003.
17. Monteiro M.J., Modeling the Molecular Weight Distribution of Block Copolymer Formation in a Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Mediated Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 5643-5651, 2005.
18. Barner-Kowollik C., Quinn J.F., Morsley D.R., and Davis T.P., Modeling the Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Process in Cumyl Dithiobenzoate-Mediated Styrene Homopolymerizations: Assessing Rate Coefficients for the Addition-Fragmentation Equilibrium, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1353-1365, 2001.
19. Barner-Kowollik C., Buback M., Charleux B., Coote M.L.,

Drache M., Fukuda T., Goto A., Klumperman B., Lowe A.B., McLeary J.B., Moad G., Monteiro M.J., Sanderson R.D., Tonge M.P., and Vana P., Mechanism and Kinetics of Dithiobenzoate-Mediated RAFT Polymerization. I. The Current Situation, *J.*

Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., **44**, 5809-5831, 2006.

20. Hui A. and Hamielec E., Thermal Polymerization of Styrene at High Conversions and Temperatures. An Experimental Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 749-769, 1972.