

Synthesis and Characterization of Poly(vinyl acetate)-*b*-poly(dimethylsiloxane) Diblock Copolymer by Iodine Transfer Radical Polymerization

Mojtaba Farrokhi¹, Mahdi Abdollahi^{1*}, and Mohammad Barari²

1. Polymer Reaction Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

2. Development Division of Chemical, Polymer and Petrochemical Technology, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 18745-4163, Tehran, Iran

Received: 1 January 2015, accepted: 11 July 2015

ABSTRACT

Iodine transfer radical polymerization as an easy, efficient and robust method of controlled radical polymerization has been applied for a wide range of monomers. This polymerization technique is used in both homogeneous and heterogeneous processes. Iodine transfer radical bulk polymerization of the vinyl acetate (VAc) monomer was carried out in the presence of 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) as an initiator and ω -iodine-terminated poly(dimethyl siloxane) (PDMS-I) as a macrotransfer agent at 80°C. PDMS-I with a number average molecular weight of 5029 g/mol and a polydispersity index of 1.23 was synthesized via bromination followed by iodination of the ω -hydroxyl-terminated poly(dimethyl siloxane) (PDMS-OH). The product was used as a macrotransfer agent in the iodine transfer radical polymerization of VAc. Formation of the poly(vinyl acetate)-*b*-poly(dimethyl siloxane) diblock copolymer with a number average molecular weight of 19620 g/mol and a polydispersity index of 1.53 was proved by proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography. A good agreement between the theoretical and experimental molecular weight calculated by proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy and gel permeation chromatography was achieved, indicating that the PDMS-I macrotransfer agent was completely consumed and the PDMS impurities did not participate in the polymerization reaction. The analysis of the chain-ends was performed by using proton-nuclear magnetic resonance spectroscopy technique. It was found that a considerable number of inverse chain-ends were present at the end of the polymerization. Moreover, formation of several other side products due to degradation of the functional chain-ends was confirmed.

Keywords:

vinyl acetate,
poly(dimethylsiloxane),
iodine transfer radical
polymerization,
macrotransfer agent,
diblock copolymer

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

سنتز و شناسایی کوپلیمر دوقطعه‌ای پلی(وینیل استات)- قطعه-پلی(دی‌متیل سیلوکسان) به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید

مجتبی فرخی^۱، مهدی عبداللهی^{۱*}، محمد براری^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمری‌اسیون،

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده توسعه فناوری‌های شیمیایی، پلیمری و پتروشیمی،

صندوق پستی ۱۶۳-۱۸۷۴۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۲۰

چکیده

از میان روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید به‌عنوان روشی آسان، کارآمد و قوی معرفی شده است که برای گستره وسیعی از مونومرها قابل استفاده بوده و با هر دو محیط همگن و ناهمگن نیز سازگار است. پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید مونومر وینیل استات (VAc) در مجاورت ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به‌عنوان آغازگر و پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (PDMS-I) یددار به‌عنوان عامل انتقال درشت‌مولکول با وزن مولکولی متوسط عددی $(\bar{M}_n) 5029 \text{ g/mol}$ و شاخص چندتوزیعی (PDI) $1/23$ در دمای 80°C به روش توده انجام شد. پلی(دی‌متیل سیلوکسان) یددار به‌عنوان عامل انتقال درشت‌مولکول با برمدار و سپس یددارکردن پلی(دی‌متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل سنتز شد. تشکیل کوپلیمر دوقطعه‌ای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی‌متیل سیلوکسان) (PDMS-*b*-PVAc) با وزن مولکولی متوسط عددی 19620 g/mol و شاخص چندتوزیعی $1/53$ با استفاده از فنون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) و رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) تأیید شد. تطابق خوبی میان وزن مولکولی نظری محاسبه شده و وزن مولکولی به‌دست آمده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی پروتون و رنگ‌نگاری ژل تراوایی مشاهده شد که حاکی از مصرف کامل عامل انتقال درشت‌مولکول و عدم شرکت ناخالصی‌های همراه پلی(دی‌متیل سیلوکسان) است. بررسی انتهای زنجیر به‌کمک طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون انجام و مشخص شد، تعداد شایان توجهی از زنجیرها با انتهای معکوس در پایان واکنش وجود دارند. افزون بر این، تشکیل چند محصول جانبی با تخریب انتهای عامل‌دار زنجیر نیز مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی

وینیل استات،
پلی(دی‌متیل سیلوکسان)،
پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید،
عامل انتقال درشت‌مولکول،
کوپلیمر دوقطعه‌ای

مقدمه

کوپلیم‌های قطعه‌ای حاوی پلی(دی متیل سیلوکسان) به دلیل خواص استثنایی مانند کشش سطحی زیاد، عبورپذیری زیاد نسبت به گازها، آبگریزی و انعطاف‌پذیری زیاد در دمای محیط، زیست‌سازگاری خوب و دمای انتقال شیشه‌ای بسیار کم کاربردهای بسیاری همچون استفاده در غشاهای جداکننده گاز [۱،۲] و به‌عنوان پلیمرهای محلول در سیال ابربحرانی کربن دی‌اکسید در ازدیاد برداشت نفت پیدا کرده‌اند [۳،۴]. تهیه کوپلیم‌های پلی(دی متیل سیلوکسان)-پلی(وینیل استات) (PDMS-PVAc)، به‌ویژه برای تهیه کوپلیم‌های دو محیط‌دوست پلی(دی متیل سیلوکسان)-پلی(وینیل الکل) مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۵،۶]. کوپلیم‌های برپایه پلی(وینیل استات) در چسب‌سازی و صنایع روکش و پوشش کاربرد فراوان دارند [۷،۸]. با وجود این کاربردهای بالقوه، تهیه این کوپلیم‌ها به‌ندرت مطالعه شده است.

از پلی(دی متیل سیلوکسان) اصلاح شده به‌عنوان درشت‌آغازگر و درشت‌عامل انتقال در پلیمرشدن‌های رادیکالی کنترل شده با هدف سنتز کوپلیم‌های قطعه‌ای استفاده می‌شود. پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده این امکان را فراهم می‌آورد که بتوان کوپلیم‌های قطعه‌ای و شاخه‌ای حاوی تعداد زیادی پلی(دی متیل سیلوکسان) با وزن مولکولی از پیش معین سنتز کرد. به دلیل کارایی کم، هنگامی که از درشت‌آغازگر استفاده می‌شود، زنجیرهای مرده با ساختار نامشخص تشکیل می‌شوند. استفاده از درشت‌اینیفرترها، درشت‌آلوکوسی آمین‌ها (در پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی، (NMP)) [۹،۱۰]، درشت‌آغازگرها (در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم، (ATRP)) [۱۱-۱۳] یا درشت‌عامل‌های انتقال (در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید، (ITP)) [۱۴-۱۶] و پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست زنجیر-طراحی درشت‌مولکول از راه تبادل زانتات، (RAFT/MADIX)) [۱۷،۱۸] به کارایی زیاد آغازگر منجر شده که سبب کنترل بهتر ساختار کوپلیم می‌شود. از این راه، کوپلیم‌های قطعه‌ای و شاخه‌ای مطلوب با وزن مولکولی کنترل شده به‌دست می‌آید.

روش‌های اصلی پلیمرشدن اشاره شده، هر یک مزایا و معایبی دارند. اینیفرترها قابلیت پلیمرکردن گستره وسیعی از مونومرها را به شکل کنترل شده دارند، هرچند پلیمرهای حاصل توزیع وزن مولکولی نسبتاً پهنی دارند. افزون بر این، اینیفرترهای گرمایی امکان سنتز کوپلیم‌های سه‌قطعه‌ای و چندقطعه‌ای را با قطعه‌های پلی(دی متیل سیلوکسان) فراهم می‌کنند. نیاز اینیفرترهای نوری به پرتودهی برای به‌دست آوردن ویژگی زنده‌بودن بزرگ‌ترین مشکل آن‌ها به‌شمار می‌رود [۱۹]. پلیمرشدن با حدواسط نیتروکسیدی به

تولید پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک منجر می‌شوند، اما دمای زیاد لازم برای این سامانه در واکنش‌های حساس یا زمانی که به‌کارکردن در محیط‌های آبی نیاز باشد، مشکل‌ساز می‌شود [۱۹]. با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم می‌توان گستره وسیعی از مونومرها را با توزیع وزن مولکولی باریک تهیه کرد. با وجود این، مونومرهای اسیدی و وینیل استات را نمی‌توان به‌راحتی و به شکل کنترل شده با این روش پلیمری کرد. افزون بر این، وجود یون‌های فلزی و انحلال‌پذیری کم کاتالیزور در محیط واکنش نیز مشکل‌ساز است. با استفاده از پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست زنجیر-طراحی درشت‌مولکول از تبادل زانتات می‌توان مونومرهای وینیلیدن کلرید، وینیل استات و مونومرهای عامل‌دار را به شکل کنترل شده پلیمر کرد. اما، قابلیت تخریب انتهای زنجیر وجود دارد [۱۹]. پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید روش نسبتاً ارزانی است که در محیط‌های آبی پراکنده کاربرد دارد. همچنین، این روش امکان پلیمرکردن کنترل شده مونومرهای فلئوئوردار و کلردار را نیز فراهم می‌سازد [۲۰]. بزرگ‌ترین مشکل این روش عدم امکان پلیمرکردن متاکریلات‌هاست که به وسیله روش جدید پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس برطرف شده است [۲۱،۲۲].

پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات و کوپلیم آن با دی‌بوتیل مالئات با مشخصات کنترل شده انجام شده است [۲۳،۲۴]. سنتز کوپلیم سه‌قطعه‌ای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان)-قطعه-پلی(وینیل استات) به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید در حالت توده و ریزامولسیون گزارش شده است [۱۴،۱۶]. هر چند پلی(دی متیل سیلوکسان) با یک انتهای عامل‌دار نیز به‌ندرت در پلیمرشدن کنترل شده انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر و پلیمرشدن کنترل شده با حدواسط مس به‌عنوان آغازگر یا عامل انتقال درشت‌مولکول استفاده شده است [۲۵،۲۶]. اما، استفاده از آن به‌عنوان عامل انتقال درشت‌مولکول در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید برای سنتز کوپلیم دو قطعه‌ای تاکنون گزارش نشده است. از آنجا که کوپلیم‌های دو سه‌قطعه‌ای خواص و رفتار فازی متفاوتی نشان می‌دهند، در این مطالعه، کوپلیم دو قطعه‌ای پلی(دی متیل سیلوکسان)-قطعه-پلی(وینیل استات) با استفاده از پلی(دی متیل سیلوکسان) (D)-یددار به‌عنوان عامل انتقال درشت‌مولکول به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید در حالت توده سنتز شده است. ساختار کوپلیم، واکنش‌های جانبی و انتهای زنجیر با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته بررسی شده است.

تجربی

مواد

ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، با خارج کردن بالن از حمام روغن و قراردادن آن در حمام آب و یخ، پلیمر شدن متوقف شد. پس از افزودن مقدار کمی هیدروکینون به مخلوط واکنش برای جلوگیری از پیشرفت احتمالی واکنش، مقداری از مخلوط واکنش به طور مستقیم برای آزمون $^1\text{H NMR}$ استفاده شد. باقی مانده مخلوط واکنش با قرار گرفتن درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C به مدت 24 h خشک شد. از نمونه به دست آمده در آزمون GPC استفاده شد. شایان ذکر است، واکنش‌های عامل دار شدن و پلیمر شدن تکرار شدند که نتایج، تکرارپذیر بودن این واکنش‌ها را تأیید کرد.

شناسایی

درصد تبدیل مونومرها و ترکیب درصد کوپلیمر با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در حلال کلروفرم دوتریم دار با استفاده از طیف‌سنج 500 MHz Bruker در دمای محیط محاسبه شد. وزن مولکولی معادل پلی‌استیرن [28] و شاخص چندتوزیعی کوپلیمر تهیه شده با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) معین شد. در این روش از 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 10^3 - 10^6 g/mol و اندازه ذرات $10\ \mu\text{m}$ ، حفره‌هایی با ابعاد 10^3 ، 10^4 و 10^5 Å، صافی با اندازه $0.45\ \mu\text{m}$ و حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان 1 mL/min در دمای 25°C استفاده شد.

نتایج و بحث

سنتز عامل انتقال درشت مولکول

همان‌طور که اشاره شد، عامل انتقال درشت مولکول در مطالعه پیشین [27] با استفاده از فنون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون شناسایی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد، پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل حاوی ناخالصی‌هایی است که فاقد گروه‌های هیدروکسیل هستند و در واکنش‌های عامل دار شدن شرکت نمی‌کنند [27].

پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت عامل انتقال

درشت مولکول

وینیل استات به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید با استفاده از عامل انتقال درشت مولکول پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار در

وینیل استات (VAc) (با خلوص حداقل 99%) خریداری شده از شرکت Fluka با کلسیم هیدرید محصول شرکت Merck به مدت 24 h با همزن مغناطیسی مخلوط و سپس محصول در خلأ تقطیر و در دمای 4°C - نگه‌داری شد. 2، 2-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) (با خلوص بیش از 98%، شرکت Fluka) در متانول تبلور مجدد شد. پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل (Aldrich، \bar{M}_n برابر با $670\ \text{g/mol}$) به عنوان درشت مولکول حاوی گروه هیدروکسیل و 2-برموپروپونیل برمید (Aldrich، 97%) به عنوان عامل برم‌دارکننده به همان شکل اولیه استفاده شد. استون، تتراهیدروفوران (THF) و دی‌اتیل اتر بدون آب به عنوان حلال از شرکت Merck تهیه شدند. دی‌کلرومتان، تری‌اتیل آمین، سدیم هیدروژن کربنات، منیزیم سولفات بدون آب و سدیم یدید همگی از شرکت Merck تهیه و به همان شکل اولیه استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتز عامل انتقال درشت مولکول پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار (PDMS-I)

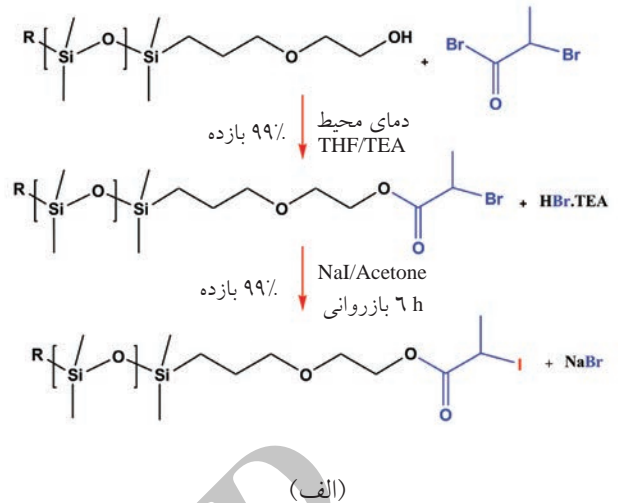
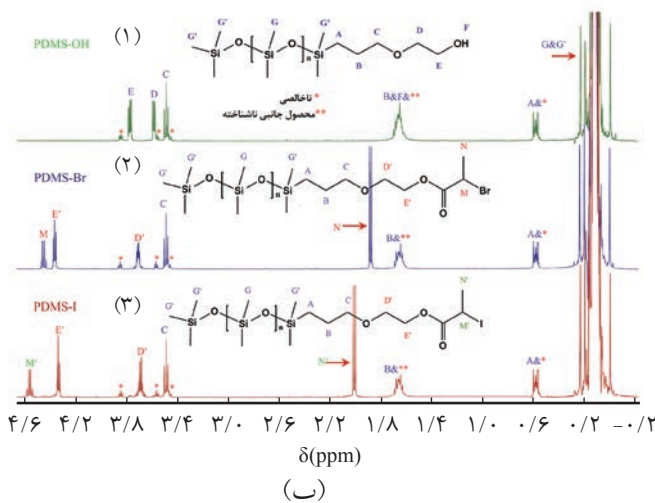
سنتز و شناسایی پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار به طور کامل در مطالعه پیشین بررسی شده است [22]. مرحله اول شامل استری کردن پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل با 2-برموپروپونیل برمید در مجاورت تری‌اتیل آمین و تتراهیدروفوران است (بازده 99%) که در مرحله بعد با بازروانی در استون با استفاده از سدیم یدید، برم با ید جانشین شد (بازده 99%، $\bar{M}_{n,GPC}$ برابر $5029\ \text{g/mol}$ و PDI برابر 1/23) [27].

پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت عامل انتقال درشت مولکول

PDMS-I

اجزای واکنش با نسبت مولی $[\text{VAc}]:[\text{PDMS-I}]:[\text{AIBN}] = 100:0.054:0.046$ استفاده شدند. وینیل استات ($16/66\ \text{mmol}$)، پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار ($\bar{M}_{n,GPC}$ برابر $5029\ \text{g/mol}$ ، $0.090\ \text{mmol}$) و آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل ($0.076\ \text{mmol}$) به ترتیب به بالن سه‌دهانه اضافه شدند.

سپس، گاز نیتروژن به مدت 20 min در محلول دمیده شد و بالن پس از درزبندی در حمام روغن با دمای 80°C قرار گرفت. پلیمر شدن با همزدن محلول به کمک همزن مغناطیسی در تاریکی



شکل ۱- (الف) واکنش‌های برم‌دار و یددار شدن پلی(دی متیل سیلوکسان) و (ب) طیف $^1\text{H NMR}$ (۱) پلی (دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل، (۲) پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -برم‌دار و (۳) پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار.

بیشتر در زمان کمتر به دست آمد (جدول ۱). نتایج GPC پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) و پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار در شکل ۲ نشان داده شده است. وجود دنباله در وزن مولکولی‌های کم (در تبدیل زیاد) به دلیل وجود برخی از زنجیرهای مرده است. اما، تمام توزیع وزن مولکولی به وزن مولکولی‌های بیشتر (با افزایش مقدار تبدیل) جابه‌جا شده است.

شناسایی ساختاری با بررسی طیف $^1\text{H NMR}$

شکل ۳ ساختار و طیف $^1\text{H NMR}$ عامل انتقال پلی(دی متیل سیلوکسان) و کوپلمر پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) را در دو تبدیل ۲٪ (زمان واکنش ۱۵ min) و ۷۹٪ (زمان واکنش ۷۵ min) نشان می‌دهد. پیک‌ها به پروتون‌های مربوط اختصاص داده شدند. پیک A پروتون‌های گروه‌های متیل آغازگر تجزیه نشده را در جابه‌جایی شیمیایی ۱/۶۵ ppm نشان می‌دهد، در حالی که پیک A' پروتون‌های گروه‌های متیل آغازگر متصل به زنجیرهای پلیمری را نشان می‌دهد (۱/۴۷ ppm). به دلیل هم‌پوشانی پروتون H_β در عامل انتقال با پروتون

حالت توده پلیمر شد. وزن مولکولی نظری با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد:

$$\bar{M}_{n,th} = \bar{M}_{n,PDMS-I} + \left(\frac{m_{VAc}}{n_{PDMS-I}} \times X \right) \quad (1)$$

در این معادله، $\bar{M}_{n,PDMS-I}$ وزن مولکولی متوسط عددی پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار (g/mol)، m_{VAc} وزن وینیل استات استفاده شده (g)، n_{PDMS-I} مول عامل انتقال درشت‌مولکول و X مقدار تبدیل مونومر است.

با اینکه عدم پلیمر شدن وینیل استات در نسبت‌های آغازگر به عامل انتقال درشت‌مولکول (پلی(دی متیل سیلوکسان) α و ω -یددار) کمتر از ۱ گزارش شده است [۱۴]، اما در کار حاضر در نسبت آغازگر به عامل انتقال درشت‌مولکول کمتر از ۱ ($[AIBN]/[PDMS] = 0/85$)، تبدیل زیاد مونومر (۷۹٪) به دست آمد. افزون بر این، در مقایسه با پلیمر شدن وینیل استات با عامل انتقال پلی(دی متیل سیلوکسان) حاوی دو انتهای یددار ($[AIBN]/[PDMS] = 1/0.4, X = 74\%$)، برابر 13000 g/mol (به مدت ۱۰۰ min) تبدیل بیشتر و وزن مولکولی اندکی

جدول ۱- پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید و وینیل استات در حالت توده در مجاورت عامل انتقال درشت‌مولکول پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار.

نام	زمان (min)	تبدیل (%) الف	$\bar{M}_{n,th}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,NMR}$ (g/mol)	$\bar{M}_{n,GPC}$ (g/mol)	PDI
پلی وینیل استات-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان)	۷۵	۷۹	۲۰۸۶۰	۱۹۱۵۰	۱۹۶۲۰	۱/۵۳

(الف) درصد تبدیل محاسبه شده از معادله (۲)، (ب) وزن مولکولی نظری محاسبه شده از معادله (۱)، (ج) وزن مولکولی محاسبه شده از طیف $^1\text{H NMR}$ با استفاده از معادله (۳) و (د) وزن مولکولی و شاخص چندتوزیعی حاصل از GPC.

شده است. هرچند در طیف کوپلیمر با تبدیل ۷۹٪ پیک پروتون H_{β} با پیک مربوط به کوپلیمر هم‌پوشانی دارد. اما، با در نظر گرفتن نسبت شدت پیک پروتون H_{β} با پیک پروتون H_{β} مشخص شد، در تبدیل ۷۹٪ همه عامل انتقال مصرف شده است. بنابراین، با توجه به پایداری گرمایی عامل انتقال درشت مولکول [۱۵]، واکنش کمی آن با وینیل استات مورد انتظار است. با تحلیل طیف 1H NMR و با استفاده از معادله (۲) می‌توان مقدار تبدیل مونومر را محاسبه کرد:

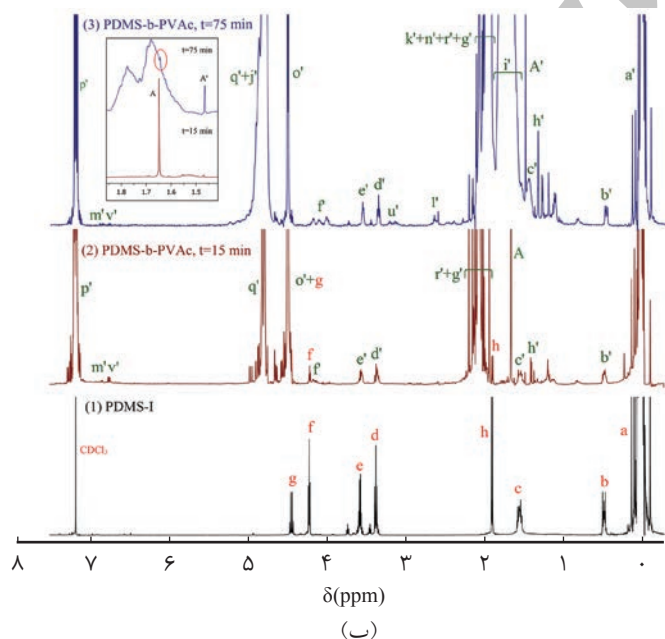
$$X(\%) = \left(\frac{I_{q'+j'} - I_{o'}}{I_{q'+j'}} \right) \times 100 \quad (2)$$

در این معادله، $I_{q'+j'}$ انتگرال مربوط به پیک پروتون‌های H_{β} و H_{α} و $I_{o'}$ انتگرال مربوط به پیک پروتون H_{α} است.

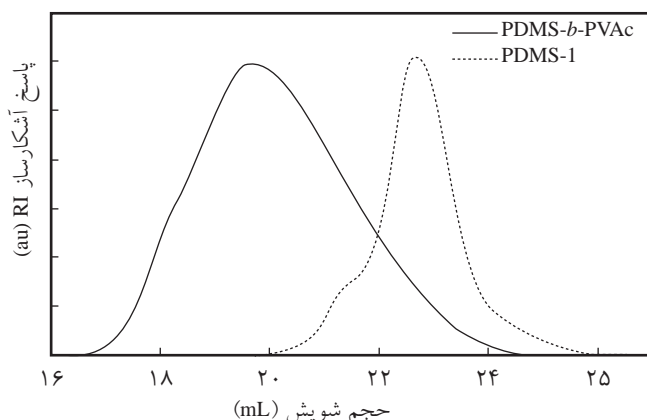
افزون بر این، با استفاده از طیف 1H NMR می‌توان متوسط عددی وزن مولکولی کوپلیمر را از معادله (۳) محاسبه کرد (جدول ۱) که مقدار محاسبه شده نزدیک به مقدار به دست آمده از حالت نظری و GPC است:

$$\bar{M}_{n,NMR} = \left(\frac{I_{q'+j'} - I_{o'}}{I_{a'}/6} \times \bar{DP}_{n,PDMS-1} \times M_{VAc} \right) + \bar{M}_{n,PDMS-1} \quad (3)$$

در این معادله، $I_{a'}$ انتگرال پیک پروتون H_{α} در عامل انتقال درشت مولکول،

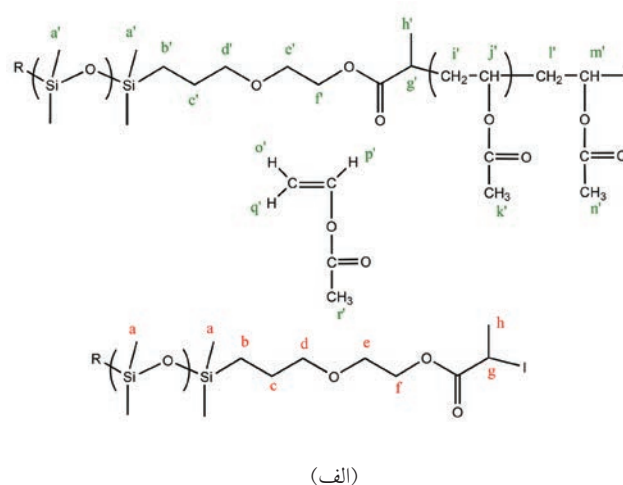


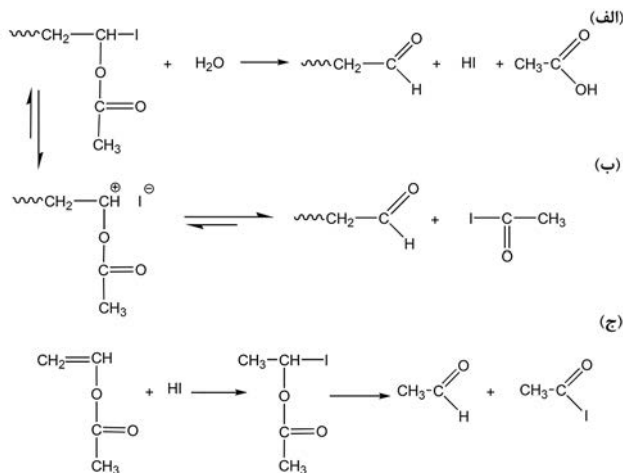
شکل ۳- (الف) ساختار شیمیایی وینیل استات، پلی(دی متیل سیلوکسان) و کوپلیمر پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان)، (ب) طیف 1H NMR پلی(دی متیل سیلوکسان) و کوپلیمرهای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) در دو تبدیل ۲٪ (۱۵ min) و ۷۹٪ (۷۵ min) در حلال کلروفرم.



شکل ۲- رنگ‌نگاشت ژل تراوایی پلی(دی متیل سیلوکسان) و کوپلیمر پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان).

در وینیل استات از راه این پروتون نمی‌توان مقدار مصرف عامل انتقال را بررسی کرد. با توجه به اینکه پیک مربوط به پروتون H_{β} در عامل انتقال مصرف شده به شکل پهن ظاهر می‌شود. دیده می‌شود، در طیف کوپلیمر با تبدیل ۲٪ پیک‌های مربوط به هر دو پروتون H_{β} و H_{α} که به ترتیب مربوط به عامل انتقال درشت مولکول مصرف نشده و مصرف شده هستند، ظاهر می‌شوند. اما، با پیشرفت واکنش (تبدیل ۷۹٪) تنها پیک پروتون مربوط به عامل انتقال مصرف شده مشاهده می‌شود (H_{β}) که کاملاً به شکل پهن ظاهر شده است. از طرفی، با توجه به اینکه با مصرف عامل انتقال پیک پروتون H_{β} در عامل انتقال ($H_{\beta} = 1/38$ ppm) به جابه‌جایی شیمیایی کمتر ($H_{\beta} = 1/89$ ppm) می‌شود، می‌توان مشاهده کرد، در طیف کوپلیمر با تبدیل ۲٪ هر دو پروتون H_{β} و H_{α} وجود دارند، یعنی مقداری از عامل انتقال مصرف



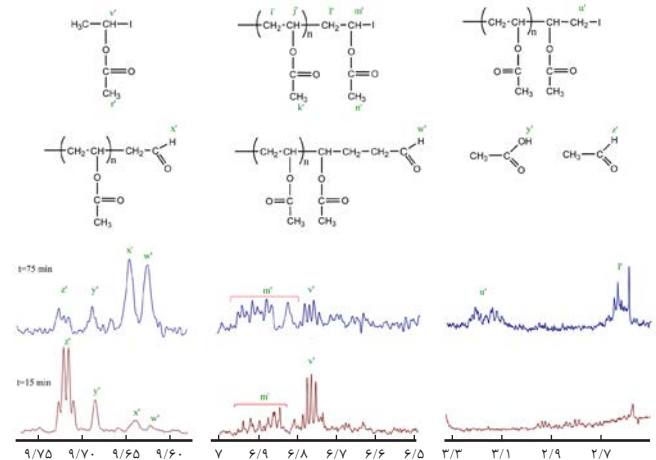


شکل ۵- تخریب انتهای زنجیر یددار در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات.

گروه متین متصل به ید (H_{β}) در محصول حاصل از اضافه شدن هیدرویدیک اسید به وینیل استات در ۶/۷۷ ppm به شکل چهارشاخه ظاهر می‌شود که با افزایش تبدیل واکنش مقدار آن در محیط واکنش کاهش می‌یابد [۱۴، ۲۳، ۲۴]. پروتون استالدهید (H_{α}) حاصل از تخریب محصول افزایشی هیدرویدیک اسید به وینیل استات در ۹/۷۲ ppm به شکل چهارشاخه ظاهر می‌شود. همچنین، پیک مربوط به پروتون گروه آلدئید انتهای زنجیر معکوس (H_{β}) در ۹/۶۳ ppm ظاهر می‌شود. بنابراین، بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کوپلیمرهای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) نشان داد، انتهای یددار زنجیر با وجود اندکی ناخالصی (آب) مستعد تجزیه به گروه آلدئیدی است. این واکنش‌های جانبی باعث از بین رفتن انتهای زنده برخی از زنجیرها می‌شوند که به پهن شدن توزیع وزن مولکولی منجر می‌شوند.

نتیجه‌گیری

کوپلیمر دو قطعه‌ای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید در مجاورت آغازگر ۲،۲-ایزوبوتیرونیتریل و عامل انتقال درشت مولکول پلی(دی متیل سیلوکسان) ۵-یددار در دمای 80°C و حالت توده با موفقیت سنتز شد. برخلاف نتایج مطالعه پیشین، این مطالعه نشان داد، پلیمرشدن در نسبت کم آغازگر به عامل انتقال درشت مولکول یعنی $[AIBN]/[PDMS] < 1$ پیش می‌رود و به تبدیل و وزن مولکولی بیشتر منجر می‌شود. تطابق خوبی میان وزن مولکولی نظری و وزن



شکل ۴- ساختار شیمیایی انتهای زنجیر و محصولات جانبی به همراه طیف $^1\text{H NMR}$ بزرگ شده آن‌ها.

DP_n درجه پلیمرشدن عامل انتقال درشت مولکول (۶۶) [۲۷] و M_{VAc} وزن مولکولی مونومر وینیل استات (86.09 g/mol) است. با استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ می‌توان انتهای زنجیرها و محصولات جانبی تشکیل شده در واکنش را بررسی کرد. جابه‌جایی شیمیایی مربوط به انتهای زنجیر یددار معمول $\text{-CH}_2\text{CH}_m(\text{OAc})\text{-I}$ در ۶/۸۵ ppm (H_m) به دلیل نظم فضایی به شکل چندشاخه ظاهر می‌شود، [۱۴، ۲۳، ۲۴]. پیک ظاهر شده در مکان شیمیایی ۲/۶۲ ppm مربوط به پروتون گروه متیلن در واحد مونومری انتهای زنجیر یددار معمول (H_l) است (شکل ۴). پیک موجود در ۳/۱۵ ppm را می‌توان به پروتون H_{β} در افزودن معکوس وینیل استات به زنجیر در حال رشد نسبت داد (شکل ۴). این نوع از زنجیرها با انتهای معکوس در پلیمرشدن وینیلیدن فلئورید [۲۹] و پلیمرشدن رادیکالی وینیل استات [۳۰] نیز مشاهده شده است. با وجود رطوبت، انتهای زنجیر یددار پلیمر به گروه آلدئیدی و استیک اسید تخریب می‌شود (شکل ۵-الف) که پیک مربوط به پروتون اسیدی استیک اسید (H_{β}) در ۹/۶۸ ppm و پیک مربوط به پروتون گروه آلدئید انتهایی (H_{α}) در ۹/۶۵ ppm ظاهر می‌شود (شکل ۴).

تجزیه انتهای زنجیر یددار و تشکیل گروه‌های آلدئیدی و استیل دیدید واکنش جانبی دیگری است که ممکن است، اتفاق بیفتد (شکل ۵-ب) [۲۴]. افزایش قطبیت محیط واکنش ممکن است، باعث تسریع در واکنش تجزیه شود که اساساً با تشکیل زنجیر یددار مقابله می‌کند. از طرفی، هیدرویدیک اسید حاصل از تخریب انتهای یددار زنجیر می‌تواند با وینیل استات واکنش دهد و در مرحله بعد به استالدهید تبدیل شود (شکل ۵-ج). پیک مربوط به هیدروژن

آلدهیدی تشکیل می‌شوند. افزون بر این، تعداد زیادی زنجیر با انتهای معکوس $\text{CH(OAc)CH}_2\text{-I}$ نیز مشاهده شد. تجمع زنجیرهای با انتهای معکوس در محیط واکنش را می‌توان به واکنش پذیری کم آن‌ها نسبت داد که در کنار تخریب گروه انتهایی به گروه آلدهید غیرفعال موجب پهن شدن توزیع وزن مولکولی کوپلیمر در تبدیل زیاد می‌شوند.

مولکولی به دست آمده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و رنگ‌نگاری ژل تراوایی مشاهده شد که نشان‌دهنده مصرف کامل عامل انتقال درشت مولکول و عدم شرکت ناخالصی‌های همراه پلی(دی متیل سیلوکسان) است. بررسی طیف رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نشان داد، در اثر تخریب گروه‌های انتهایی یددار، زنجیرهایی با انتهای

مراجع

- Kang I.K., Ito Y., Sisido M., and Imanishi Y., Gas Permeability of the Film of Block and Graft Copolymers of Polydimethylsiloxane and Poly(γ -benzyl l-glutamate), *Biomaterials*, **9**, 349-355, 1988.
- Takegami S., Yamada H., and Tsujii S., Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using Novel Hydrophobic Membranes Containing Polydimethylsiloxane, *J. Membr. Sci.*, **75**, 93-105, 1992.
- Zeigler J.M. and Gordon Fearon F.W., *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*, *ACS Adv. Chem.*, **224**, 47-68, 1989.
- Lee H., Pack J.W., Wang W., Thurecht K.J., and Howdle S.M., Synthesis and Phase Behavior of CO_2 -Soluble Hydrocarbon Copolymer: Poly(vinyl acetate-*alt*-dibutyl maleate), *Macromolecules*, **43**, 2276-2282, 2010.
- Maynard H.D., Lyu S.P., Fredrickson G.H., Wudl F., and Chmelka B.F., Syntheses of Nanophase-Segregated Poly(vinyl acetate)-Poly(dimethylsiloxane) and Poly(vinyl acetate)-Poly(styrene) Graft Copolymers, *Polymer*, **42**, 7567-7574, 2001.
- Tezuka Y., Fukushima A., Matsui S., and Imai K., Surface Studies on Poly(vinyl alcohol)-Poly(dimethylsiloxane) Graft Copolymers, *J. Colloid. Int. Sci.*, **114**, 16-25, 1986.
- Charles A. and Harper EMP., *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, John Wiley and Sons, New York, 1008, 2003.
- Olagoke Olabisi K.A., *Handbook of Thermoplastics*, CRC, New York, 1080, 1997.
- Miura Y. and Miyake K., Synthesis of Poly(dimethylsiloxane)-containing Diblock and Triblock Copolymers by the Combination of Anionic Ring-opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane and Nitroxide-mediated Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Isoprene, and Styrene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **43**, 6153-6165, 2005.
- Miura Y., Sakai Y., and Taniguchi I., Syntheses of Well-defined Poly(siloxane)-*b*-Poly(styrene) and Poly(norbornene)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers Using Functional Alkoxyamines, *Polymer*, **44**, 603-611, 2003.
- Kurjata J., Chojnowski J., Yeoh C.T., Rossi N.A.A., and Holder S.J., Synthesis of Poly[dimethylsiloxane-*block*-oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate]: An Amphiphilic Copolymer with a Comb-like Block, *Polymer*, **45**, 6111-6121, 2004.
- Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (meth)acrylates Initiated with Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2423-2430, 2012.
- Brown D.A. and Price G.J., Preparation and Thermal Properties of Block Copolymers of PDMS with Styrene or Methyl Methacrylate Using ATRP, *Polymer*, **42**, 4767-4771, 2001.
- 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.
- Pouget E., Tonnar J., Eloy C., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(styrene)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(styrene) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization in Miniemulsion, *Macromolecules*, **39**, 6009-6016, 2006.
- Tonnar J., Pouget E., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*block*-Poly(dimethylsiloxane)-*block*-Poly(vinyl acetate) Copolymers by Iodine Transfer Photopolymerization in Miniemulsion, *Macromol. Symp.*, **281**, 20-30, 2009.
- Pai T.S.C., Barner-Kowollik C., Davis T.P., and Stenzel M.H.,

- Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(dimethylsiloxane) via Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Polymer*, **45**, 4383-4389, 2004.
18. Guan C.M., Luo Z.H., Qiu J.J., and Tang P.P., Novel Fluorosilicone Triblock Copolymers Prepared by Two-step RAFT Polymerization: Synthesis, Characterization, and Surface Properties, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1582-1593, 2010.
 19. Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., and Boutevin B., Well-Architected Poly(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry, *Chem. Rev.*, **110**, 1233-1277, 2009.
 20. 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.
 21. Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J.J., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **39**, 4044-4053, 2006.
 22. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **38**, 6299-6309, 2005.
 23. 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.
 24. Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
 25. Guan C.M., Luo Z.H., and Tang P.P., Poly(dimethylsiloxane-*b*-styrene) Diblock Copolymers Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: Kinetic Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1047-1055, 2012.
 26. Huan K., Bes L., Haddleton D.M., and Khoshdel E., Synthesis and Properties of Polydimethylsiloxane-Containing Block Copolymers via Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1833-1842, 2001.
 27. Farrokhi M. and Abdollahi M., Synthesis and Characterization of ω -Halogenated Poly(dimethylsiloxane), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 475-484, 2013.
 28. Netopilík M. and Kratochvíl P., Polystyrene-Equivalent Molecular Weight Versus True Molecular Weight in Size-Exclusion Chromatography, *Polymer*, **44**, 3431-3436, 2003.
 29. Valade D., Boyer C., Ameduri B., and Boutevin B., Poly(vinylidene fluoride)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP): Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP, *Macromolecules*, **39**, 8639-8651, 2006.
 30. Adelman RL. and Ferguson RC., Structural Irregularities in Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **13**, 891-911, 1975.