

Mechanism and Kinetics of Iodine Transfer Radical Polymerization

Mojtaba Farrokhi, Mahdi Abdollahi*

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

Received: 28 July 2014, Accepted: 29 August 2014

Abstract

Controlled radical polymerization has been introduced by IUPAC as one of the research areas which has grown rapidly in the last decade. Currently, this method has become the main tool of polymer chemists and it has opened a new way towards very exciting fields of macromolecular engineering and nano-technology. Among the various techniques of controlled radical polymerizations, the generative transfer with alkyl iodides is one of the oldest methods. This method, known as the "iodine transfer radical polymerization", was used first time in the preparation of fluorinated elastomers. Recently, reverse iodine transfer radical polymerization has been introduced as a new method without the need for alkyl iodides. Reverse iodine transfer radical polymerization has emerged as an easy, efficient and robust method of control radical polymerization, applicable to a wide range of monomers and compatible with both homogeneous and heterogeneous processes. In this study, the mechanism and kinetics of (reverse) iodine transfer radical polymerization has been studied. In addition, the commercial monomers, polymerized by these methods, and the transfer agents used in these procedures have been reviewed.

Key Words

controlled radical polymerization,
(reverse) iodine transfer radical
polymerization,
mechanism and kinetics,
alkyl iodide,
iodine

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال چهارم، شماره ۴

صفحه ۶۵-۴۴، ۱۳۹۳

ISSN: 2252-0449

سازوکار و سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید

مجتبی فرخی، مهدی عبداللهی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۳/۵/۶، پذیرش: ۱۳۹۳/۶/۷

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده یکی از زمینه‌های پژوهشی است که در دهه اخیر به سرعت در حال رشد بوده و توسط آیوپاک معرفی شده است. در حال حاضر، این روش به ابزار اصلی شیمی‌دان‌های پلیمری تبدیل شده و راه جدیدی به سمت زمینه‌های جذاب مهندسی بزرگ‌مولکول‌ها و نانوفناوری باز کرده است. در میان فنون مختلف پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده، انتقال هم‌تراز با آلکیل‌یدها یکی از قدیمی‌ترین آنهاست. این روش اولین بار در تهیه الاستومرهای فلوئوردار با عنوان پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید استفاده شد. اخیراً روش جدید پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس، که نیازی به استفاده از آلکیل‌های یددار ندارد، معرفی شده است. این روش‌ها به عنوان فنون آسان، موثر و قوی در پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده پدیدار شده‌اند که قابلیت استفاده برای محدوده وسیعی از مونومرها را دارند و با هر دو محیط همگن و ناهمگن سازگار هستند. در این مطالعه، سازوکار و سینتیک پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید (معکوس) بررسی می‌شود. افزون بر این، مونومرهای تجاری پلیمر شده با این روش‌ها و عوامل انتقال استفاده شده در آنها مرور می‌شود.

چکیده



مجتبی فرخی



مهدی عبداللهی

واژگان کلیدی

پلیمر شدن رادیکالی
کنترل شده،
پلیمر شدن رادیکالی
انتقال ید (معکوس)،
سازوکار و سینتیک،
آلکیل‌یدید،
ید

مقدمه

پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده شامل گروهی از فنون پلیمرشدن رادیکالی است که به علت ایجاد روش‌های ساده و موثر 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 برپایه فرایند تعادلی برگشت‌پذیر فعال شدن-غیرفعال شدن بین زنجیرهای غیرفعال و زنجیرهای فعال (درشت‌رادیکال‌های در حال رشد) قرار گرفته است (شکل ۱).

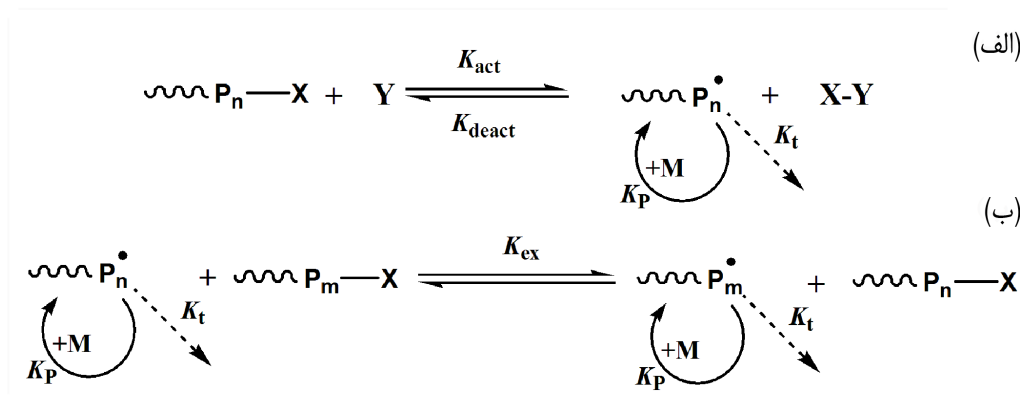
در چند سال اخیر، درک و توسعه روش‌های جدید پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده رشد سریعی داشته است. کارآمدترین این روش‌ها، پلیمرشدن رادیکالی با حد واسط نیتروکسید (nitroxide-mediated polymerization, NMP) [۲]، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (atom transfer radical polymerization, ATRP) [۳،۴]، پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر (reversible addition fragmentation chain transfer polymerization, RAFT) [۵]، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (iodine transfer radical polymerization, ITP) [۶،۷] و پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس (reversible iodine transfer radical polymerization, RITP) [۸-۱۰] هستند. سازوکار ویژه هر یک از این روش‌ها به طور خلاصه در شکل ۲ نشان داده شده است.

دو سازوکار اصلی اختتام برگشت‌پذیر (شکل ۱-الف) و انتقال برگشت‌پذیر (شکل ۱-ب) را می‌توان در پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده در نظر گرفت. در اختتام برگشت‌پذیر (NMP و ATRP)، رادیکال‌های ناپایدار در حال رشد می‌توانند با یکدیگر

ترکیب شوند (اختتام برگشت‌ناپذیر). اما این ترکیبات، گونه‌های بسیار پایدار (رادیکال نیتروکسی، کمپلکس آلی فلزی اکسید شده) تولید می‌کنند (شکل ۲-الف و ب)، به طوری که اختتام‌های متقابل برگشت‌پذیر به سرعت در دسترس قرار می‌گیرند. بنابراین در اختتام برگشت‌پذیر، می‌توان به وسیله اثر رادیکال‌های پایدار پلیمرشدن را کنترل کرد. در انتقال برگشت‌پذیر (RAFT و ITP)، کل فرایند را می‌توان به فرایند تعویض با ثابت سرعت ظاهری انتقال به زنجیر هم‌تراز (degenerative chain transfer, DT)، K_{ex} ، ساده کرد (شکل ۲-پ و ت). در انتقال به زنجیر هم‌تراز، پارامترهای کلیدی برای کنترل وزن مولکولی و توزیع آن، غلظت عامل انتقال و ثابت انتقال به زنجیر (هر قدر K_{ex} بیشتر باشد، توزیع وزن مولکولی باریک‌تر است) هستند.

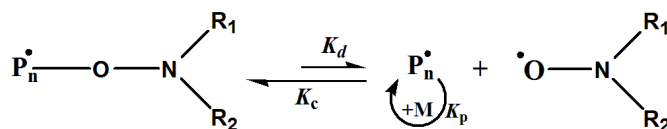
در انتقال برگشت‌پذیر، غلظت زنجیرهای پلیمری برابر با مجموع غلظت عامل انتقال و غلظت آغازگر مصرف شده است. بنابراین، در انتقال به زنجیر هم‌تراز تحت شرایط مناسب (یعنی غلظت کم آغازگر مصرفی)، سهم واکنش‌های اختتام به مقدار قابل توجهی کاهش می‌یابد.

اخیراً از میان انواع روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید و ید معکوس به دلیل آسانی و راحتی مورد توجه بسیار قرار گرفته است. از مزایای آنها می‌توان به امکان استفاده از این روش‌ها در محیط‌های توده، محلول، امولسیون، ریزامولسیون و تعلیق اشاره کرد. با استفاده از این روش‌ها، می‌توان اکثر مونومرهای تجاری شامل مونومرهای فلوئوردار، مونومرهای کلردار، مونومرهای وینیلی و مشتقات استیرنی را پلیمر کرد. در ادامه، اصول پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید و ید معکوس به طور کامل شرح داده می‌شود. اولین بار این روش توسط تاتموتو

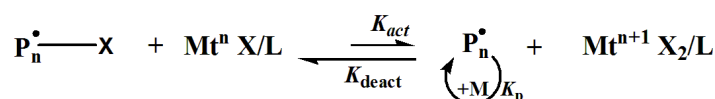


شکل ۱- طرح عمومی فرایند فعال شدن برگشت‌پذیر در پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده: (الف) اختتام برگشت‌پذیر و (ب) انتقال برگشت‌پذیر [۱].

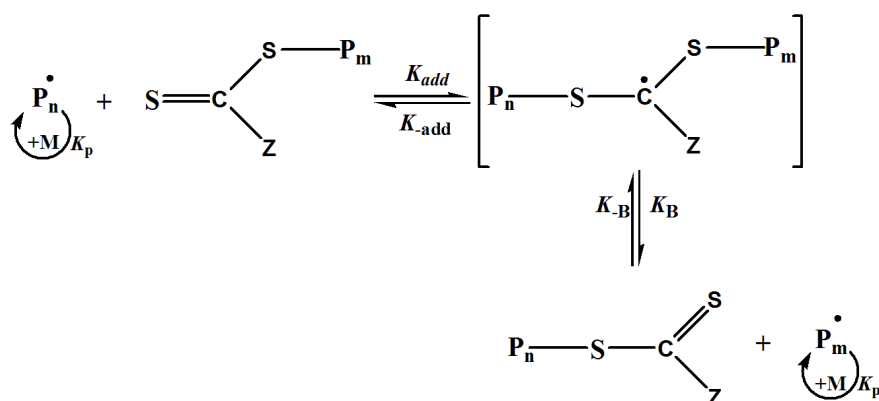
(الف) پلیمر شدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP)



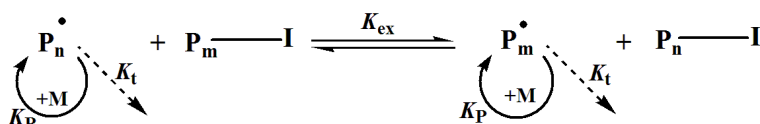
(ب) پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)



(پ) پلیمر شدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت پذیر (RAFT)



(ت) پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید (ITP)



شکل ۲- انواع فرایندهای فعال سازی برگشت پذیر در روش های مختلف پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده به عنوان یکی از مراحل کلیدی [۱۱].

انتقال ید، در اواخر ۱۹۷۰ توسط تاتاموتو و همکاران در شرکت دایکین توسعه یافت [۱۲، ۱۴]. سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید با آلکیل یدید در شکل ۳ نشان داده شده است.

در مرحله الف، رادیکال آغازگر $A^\bullet$ از راه تجزیه گرمایی آغازگر رایج، مثلاً ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتیل) تولید می شود و با اضافه شدن به مونومر، رادیکال در حال رشد $P_m^\bullet$ را ایجاد می کند (مرحله ب). در مرحله پ، تبادل اتم ید از آلکیل یدید (R-I) به رادیکال در حال رشد $P_m^\bullet$ منجر به تشکیل پلیمر آلکیل یدیدی P_m-I و رادیکال جدید $R^\bullet$ می شود. اختلاف زیاد بین پایداری واکنش دهنده ها و محصولات در مرحله پ، باعث انتقال کامل تعادل به

(Tatemoto) [۱۲] به این اسم نام گذاری شد. سپس، توسط ماتیا فسکی [۱۳] به نام پلیمر شدن انتقال به زنجیر هم تراز با آلکیل یدید معرفی شد، شرح داده می شود.

سازوکار

سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید

پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید نوعی پلیمر شدن با سازوکار انتقال هم تراز است که نیاز به آلکیل یدید دارد [۱۳]. پلیمر شدن رادیکالی

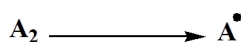
اختتام نیز وجود دارد (مرحله ج). به حداقل رساندن مرحله اختتام، برای کنترل خوب پلیمرشدن لازم و ضروری است.

در حالت ایده آل، برای به دست آوردن پلیمری با توزیع وزن مولکولی باریک در پلیمرشدن رادیکالی انتقال بد، سرعت تبادل باید بیشتر از سرعت رشد باشد [۷، ۱۶]. نسبت بین ثابت سرعت انتقال به ثابت سرعت انتشار را ثابت انتقال می نامند ($CT = k_t/k_p$) که واکنش پذیری ذاتی عامل انتقال را نشان می دهد.

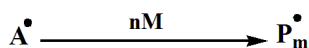
چند روش برای محاسبه CT پیشنهاد شده است. در واقع، ثابت انتقال پارامتر بسیار مهمی در طراحی درشت مولکول تهیه شده از اولیگومرهاست. لازم به ذکر است، این سازوکار را می توان با استفاده از دمای زیاد یا فرابنفش اصلاح کرد. زیرا، پیوند I-C باید شکسته شده و رادیکال های $P^\bullet$ و $I^\bullet$ تولید شود. این واکنش در ارتباط با تخریب عامل انتقال است که به طور گسترده توسط آمادوری (Ameduri) و بوتوین (Boutevin) مطالعه شده است [۱۷].

سمت راست ($K_{tc} > 1$) یا به سمت چپ ($K_{tc} < 1$) می شود. بنابراین، زمانی که ساختار R به ساختار رادیکال های در حال رشد نزدیک باشد، مرحله پ از نظر ترمودینامیکی تقریباً خنثی است ($K_{tc} = 1$). در اوایل فرایند، عامل انتقال فعال ($K_{tc} > 1$) برای ایجاد زنجیرهای پلیمری خفته ترجیح داده می شود. عامل انتقال ضعیف ($K_{tc} < 1$) منجر به کاهش سرعت تولید زنجیرهای پلیمری جدید و پهن شدن توزیع وزن مولکولی در طول واکنش می شود. در مرحله ت، $R^\bullet$ رادیکالی تولید شده از آلکیل یدید یا $P_m^\bullet$ ، به واحدهای مونومری اضافه شده و رشد می کنند. فرایند نشان داده شده در مرحله ث از نظر ترمودینامیکی خنثی است، زیرا زنجیرهای در حال رشد $P_m^\bullet$ و $P_n^\bullet$ از نظر ساختاری شبیه به هم هستند. این فرایند تعادلی، واکنش انتقال به زنجیر هم تراز (DT) نیز نامیده می شود که ثابت تعادل K_{tc} مربوط به آن خیلی مهم است. مانند هر واکنش پلیمرشدن رادیکالی، در پلیمرشدن رادیکالی انتقال بد نیز احتمال وقوع واکنش های

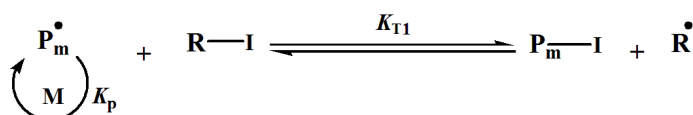
(الف) تجزیه آغازگر



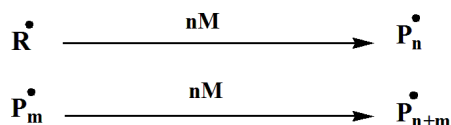
(ب) شروع



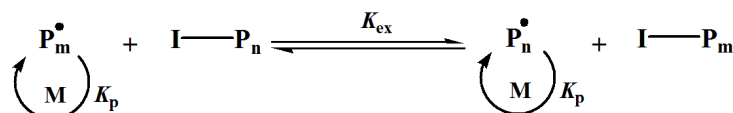
(پ) انتقال زنجیر



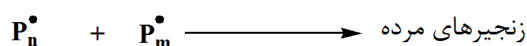
(ت) رشد



(ث) انتقال هم تراز



(ج) اختتام



شکل ۳- مراحل اصلی در پلیمرشدن رادیکالی انتقال بد [۱۵].

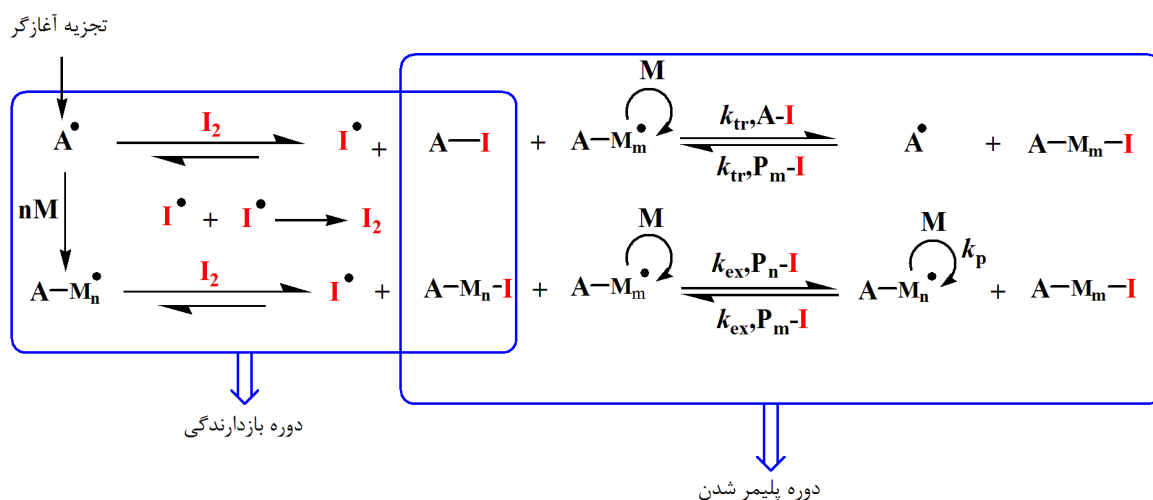
سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس را می‌توان مانند پلیمرشدن رادیکال آزاد معمول که از عامل انتقال موثر استفاده می‌کند، توصیف کرد. به طور معمول، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس دارای دو مرحله است (شکل ۴). در طول مرحله اول، رادیکال اولیه حاصل از آغازگر ($A^{\bullet}$) به شکل مستقیم یا غیرمستقیم (پس از چند مرحله رشد) با مولکول ید واکنش می‌دهد تا تلومر $A-M_n-I$ 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، 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.

اجزای واکنش

سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس

عامل‌های انتقال استفاده شده در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید شامل ترکیبات یددار آلکیلی (مانند ۲-یدوپرفلوئوروپروپان، ۱-یدوپرفلوئوروهگزان، ۱-یدو-۱-کلروهگزان، ۱-فنیل اتیلیدید، متیل-۲-یدوپروپیونات، اتیل یدواستات و یدواستونتریل)، به علت ضعیف بودن پیوند I-C ناپایدار بوده و مستعد تغییر در زمان نگهداری هستند. به علاوه، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید مونومرهای دارای رادیکال‌های در حال رشد نوع سوم (مانند متاکریلات‌ها) موفقیت‌آمیز نبوده است. زیرا این مونومرها، به ترکیبات آلکیلی یدداری که گروه ترک کننده بهتری داشته باشند (مانند اتیل-۲-یدو-۲-متیل پروپیونات)، نیاز دارند. گرچه چنین ترکیباتی ذاتاً ناپایدارتر هستند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها دیزمازس و همکاران (Lacroix-Desmazes) [۱۸] روش جدیدی را پیشنهاد کردند که بر پایه واکنش مستقیم رادیکال‌ها با مولکول ید استوار است. در این روش، عامل انتقال به زنجیر به‌طور برگشت‌پذیر در محل واکنش تولید می‌شود (شکل ۴). مشابه با پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم معکوس که در آن آغازگر آلکیل هالید در محل واکنش سنتز می‌شود، این فرایند نیز پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس نام‌گذاری شد.

واکنش‌پذیری ید بسیار پیچیده است. استفاده از ید در بسیاری از واکنش‌ها گزارش شده است. برای مثال، ید می‌تواند با پیوندهای دوگانه واکنش دهد [۱۹]، برخی از پلیمرشدن‌های آنیونی را شروع کند [۲۰] یا به عنوان ترکیبات گیرنده-دهنده عمل کند. پیش از این، از مولکول ید به عنوان بازدارنده در پلیمرشدن رادیکال آزاد وینیل



شکل ۴- سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس: $A^{\bullet}$ آغازگر تخریب‌شده، I_2 مولکول ید، M مونومر، k_{ex} ثابت مرحله تعویض، k_{tr} ثابت سرعت انتقال و k_n ثابت مرحله انتشار است [۲۳].

پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید مستقیم و معکوس اشاره می‌شود.

مونومرها

قابلیت پلیمرشدن اکثر مونومرها از مزیت‌های روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (معکوس) است. تقریباً اکثر مونومرهای تجاری شامل مونومرهای فلوئوردار و کلردار، مونومرهای آکریلیکی، مونومرهای استیرنی و وینیل استرها را می‌توان با این روش پلیمر کرد. در ادامه به مهم‌ترین مونومرهایی اشاره می‌شود که با این روش پلیمر شده‌اند.

مونومرهای هالوژن‌دار

تاتموتو در اواخر دهه ۱۹۷۰ در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید اولفین‌های فلوئوردار پیشگام بود [۲۴]. بیشتر مطالعات وی مربوط به کوپلیمر شدن تترافلوئورواتیلن، وینیلیدن فلوئورید و

هگزاfluئوروپروپیلن در مجاورت آلکیل‌های یددار فلوئوردار ($C_nF_{2n+1}-I$) به عنوان عامل انتقال می‌شود. وینیل استرهای فلوئوردار نیز به عنوان کومونومر در کوپلیمر شدن تترافلوئورواتیلن استفاده شدند [۲۵].

پلیمرشدن وینیلیدن فلوئورید در مجاورت آلکیل‌های یددار، به طور ویژه مطالعه شد. نتایج نشان داد، نقص موجود در زنجیرهای پلی‌وینیلیدن فلوئورید، که به دلیل افزایش سر به سر مونومرها ناشی می‌شود، برای کنترل پلیمرشدن مضر است. در حقیقت، این مطالعه در مجاورت $C_6F_{13}-I$ و $C_5F_{13}CH_2CF_2-I$ با ثابت‌های انتقال نزدیک به هم (به ترتیب ۷/۹ و ۷/۴ در دمای $75^\circ C$) و HCF_3 و CF_3CH_2-I با ثابت انتقال کمتر (۰/۳ در دمای $75^\circ C$) به عنوان عوامل انتقال انجام شد. بنابراین در پلیمرشدن وینیلیدن فلوئورید، افزایش سربه‌سر منجر به زنجیرهایی با انتهای $-CH_2(CF_2)_2CH_2-I$ می‌شود که عوامل انتقال ضعیفی هستند. در نتیجه، زنجیرهای

(پ) $H_2C=CCl_2 / H_2C=CH-COO Me$ وینیلیدن کلرید متیل اکریلات $CH_3-C(H)-I$ عامل انتقال ۲، ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۸۸٪ وزن مولکولی = ۸۷۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۲/۰	(ب) $H_2C=CHCl$ وینیل کلرید CH_3I / Cu_2O پلی (اتیلن ایمین) (محلول آبی) (عامل انتقال تک‌الکترون) تبدیل = ۹۰٪ وزن مولکولی = ۱۳۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۶	(الف) $H_2C=CF_2$ وینیلیدن فلوئورید $C_6F_{13}I$ عامل انتقال ترشیو-بوتیل پروکسی-پی‌ولیت (آغازگر) گرما تبدیل = ۹۵٪ وزن مولکولی = ۱۳۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۳
(د) $CH_2=CH-C_6H_4-CF_3$ ۴-نونافلوئوروبوتیل استیرن $C_6F_{13}I$ عامل انتقال ۲، ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۸۴٪ وزن مولکولی = ۷۵۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۱۵	(ت) $H_2C=CCl_2 / H_2C=CH-COO Me$ وینیلیدن کلرید متیل اکریلات عامل انتقال: ۲، ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) + ید ۲، ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۴۵٪ وزن مولکولی = ۸۲۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۷	(ث) $CH_2=CH-C_6H_4-CF_3$ ۴-نونافلوئوروبوتیل استیرن $C_6F_{13}I$ عامل انتقال ۲، ۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۸۴٪ وزن مولکولی = ۷۵۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۱۵

شکل ۵- مثال‌هایی از پلیمرشدن مونومرهای هالوژن‌دار با ترکیبات یددار.

کلرید و متیل آکریلات (نسبت مولی ۸۰ به ۲۰ در خوراک) [۲۷] در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و عامل انتقال ۱-فنیل اتیل یدید با موفقیت انجام شد (شکل ۵-پ). این کوپلیمر شدن با روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس در مجاورت ید به عنوان عامل کنترل و ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) به عنوان آغازگر در دمای ۷۰°C نیز با موفقیت انجام شد (شکل ۵-ت).

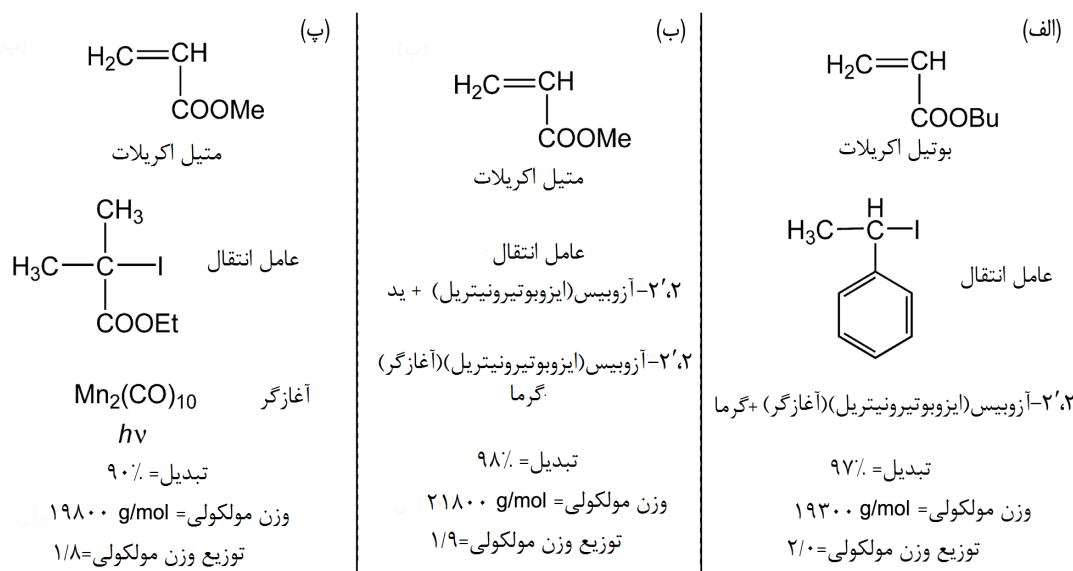
اخیراً مونومر سنتز شده ۴'-نونافلورو بوتیل استیرن به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید در مجاورت $C_6F_{13}I$ به عنوان عامل انتقال و ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) به عنوان آغازگر در دمای ۸۰°C پلیمر شد (شکل ۵-ث). نتایج نشان داد، پلیمر شدن مونومر یاد شده با مشخصه کنترل شده، یعنی با وزن مولکولی قابل پیش بینی و توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک (به عنوان مثال، $M_n = 7500 \text{ g/mol}$ و $PDI = 1.15$) پیش می رود [۲۸].

آکریلات‌ها

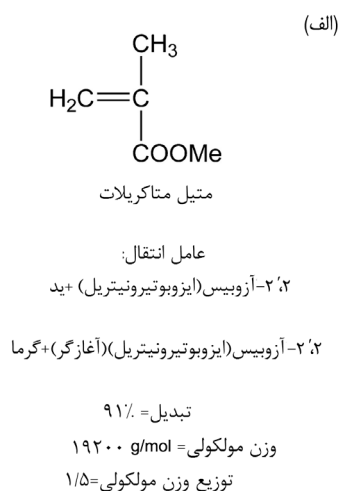
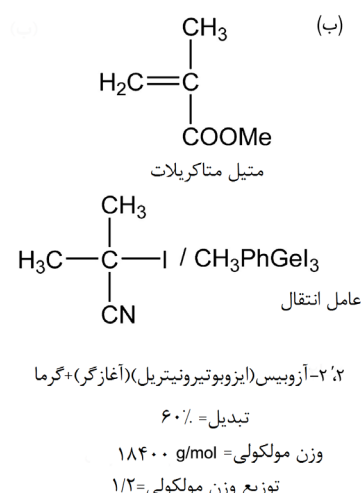
پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید آکریلات‌ها (بوتیل آکریلات و متیل آکریلات) با آلکیل‌های یددار توسط گاینور و ماتیا فسکی در سال ۱۹۹۵ گزارش شد [۷]. برای مثال، پلیمر شدن محلولی بوتیل آکریلات در بنزن در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزو بوتیرونیتریل) و عامل انتقال ۱-فنیل اتیل یدید در دمای ۵۰°C انجام شد. در مدت زمان ۷/۵ h تبدیل ۹۷ درصد و وزن مولکولی 19300 g/mol (نزدیک به وزن مولکولی نظری 18000 g/mol)

پلیمری با انتهای $-CF_2CH_2-I$ در محیط واکنش همراه با پلیمر شدن تجمع می کنند که باعث پهن شدن توزیع وزن مولکولی می شوند. با استفاده از هر یک از عوامل انتقال $C_6F_{13}I$ یا $C_5F_{13}CH_2CF_2-I$ می توان تطابق خوبی بین درجه پلیمر شدن مورد انتظار $DP_n > 30$ با توزیع وزن مولکولی در حدود ۱/۵-۱/۳ به دست آورد (شکل ۵-الف).

مونومرهای کلردار، به ویژه وینیل کلرید و وینیلیدن کلرید، گروه دوم از مونومرهای هالوژن دار بودند که در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید با آلکیل‌های یددار مطالعه شدند. هدف اولیه این مطالعات، کاهش وزن مولکولی پلی وینیل کلرید و به کارگیری ترکیباتی مانند یدوفرم و ۲-یدوپروپان به عنوان عوامل انتقال متداول بدون در نظر گرفتن پتانسیل آنها در کنترل پلیمر شدن بود. پژوهشگران بعدها توانستند، با استفاده از ترکیباتی مانند ۱-کلرو-۱-یدواتان کنترل پلیمر شدن را بهبود ببخشند. به هر حال، پلیمر شدن وینیل کلرید در مقایسه با مونومرهای استیرنی و آکریلیکی مشکل تر است. زیرا این مونومر غیرفعال است و در پلیمر شدن، انتقال به مونومر زیادی را نشان می دهد. اخیراً کاتالیزور جدیدی برای کنترل پلیمر شدن وینیل کلرید پیشنهاد شده است. این سامانه بر اساس وجود فلز در حالت عدد اکسایش صفر مانند $I-CH_2-Ph-CH_2-I/Cu^0/bpy$ (bpy: ۲،۲-بی پیریدیل) در دمای ۱۳۰°C در ارتودی کلرومتان استوار است [۲۶]. این سامانه بعدها با استفاده از ترکیبات Cu^I (مانند Cu_2O) به همراه پلی اتیلن ایمید به عنوان لیگاند در محیط واکنش آبی اصلاح شد (شکل ۵-ب). کوپلیمر شدن وینیلیدن



شکل ۶- مثال هایی از پلیمر شدن آکریلات‌ها با ترکیبات یددار.



شکل ۷- مثال‌هایی از پلیمرشدن متیل متاکریلات‌ها با ترکیبات یددار.

موفقیت انجام شد (شکل ۷-الف).

گوتو و همکاران [۳۱] نتایج ضعیفی از پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید متیل متاکریلات در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و عامل انتقال ۲-سیانوپروپیل یدید در دمای ۷۰°C را گزارش کردند. وزن مولکولی حاصل ۳۰۳۰۰ g/mol بود. همچنین، که خیلی بیشتر از مقدار نظری آن یعنی ۲۰۰۰۰ g/mol بود. همچنین، توزیع وزن مولکولی پهن در تبدیل ۹۹ درصد گزارش شد. آنها با استفاده از فرایند پلیمرشدن کاتالیزوری انتقال زنجیر قابل برگشت (reversible chain transfer catalyzed polymerization, RCTP) توانستند کنترل واکنش را بهبود دهند. در این سامانه، کاتالیزورهای همچون N-PI_3 ، GeI_4 ، TGeI_3 - یدوسوکسین آمید، دی‌اتیل فسفیت و الکل‌ها (مانند ۵،۳-دی‌بوتیل-۴-هیدروکسی انیسول) با آغازگرهایی مانند ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و بنزوئیل پراکسید استفاده می‌شود. بنابراین، آنها توانستند پلی(متیل متاکریلات) با وزن مولکولی ۱۸۴۰۰ g/mol (وزن مولکولی نظری ۲۴۰۰۰ g/mol) و توزیع وزن مولکولی ۱/۲۸ با استفاده از ۲-سیانوپروپیل یدید، TGeI_3 و ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در دمای ۷۰°C و تبدیل ۶۰ درصد سنتز کنند (شکل ۷-ب).

استیرین

گاینور (Gaynor) و ماتیافسکی (Matyjaszewski) [۷] نشان دادند که می‌توان پلیمرشدن استیرین را با استفاده از آلکیل یدیدها مانند ۱-فنیل اتیل یدید، یدوفرم، پرفلوئوروهگزیل یدید و یدواستونیتریل کنترل کرد [۶، ۱۶]. به عنوان مثال، پلیمرشدن توده‌ای استیرین در مجاورت عامل انتقال ۱-فنیل اتیل یدید و آغازگر

به دست آمد (شکل ۶-الف). توزیع وزن مولکولی پهن ($\text{PDI} = 2$)، کم بودن مقدار ثابت انتقال را نشان می‌دهد.

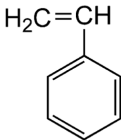
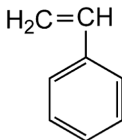
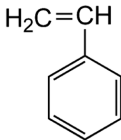
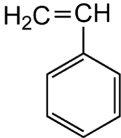
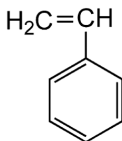
برای رهایی از مشکلات سنتز عامل انتقال، دیسماز و همکاران روش جدید پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس را معرفی کردند. پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس متیل و بوتیل آکریلات در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و مولکول ید با جزئیات کامل برای تأیید سازوکار پیشنهادی بررسی شد (شکل ۶-ب) [۱۰].

کومارا و همکاران [۲۹] سامانه عجیبی بر پایه پلیمرشدن القای نوری متیل آکریلات در اتیل استات در مجاورت $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ و اتیل ۲-یدوایزوبوتیرات در دمای ۴۰°C گزارش کردند (شکل ۶-پ). تصور می‌شود، رفتار کمپلکس در فعال کردن پیوند C-I تحت شرایط تابش نوری از راه تشکیل کمپلکس رادیکال منگنز موثر است.

تلاش اولیه برای پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید متیل آکریلات‌ها با ۱-فنیل اتیل یدید موفقیت‌آمیز نبود [۷]. علت آن نیاز به آلکیل یددار با فعالیت بیشتر بود. زیرا که پلی‌متیل متاکریلات با انتهای ید دارای پیوند C-I نوع سوم است. پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس این شکاف را پر می‌کند. زیرا، عوامل انتقال با فعالیت بسیار زیاد مانند $(\text{CH}_3)_2\text{CNC-I}$ و اولیگومرهای خیلی کوتاه مانند $(\text{CH}_3)_2\text{CNC-(MMA)}_n\text{-I}$ در طول دوره بازدارنده در محیط واکنش تولید می‌شوند [۳۰]. به عنوان مثال، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس متیل متاکریلات در مجاورت مولکول ید و آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در حلال تولوئن و دمای ۸۰°C با تبدیل ۹۱ درصد و وزن مولکولی ۱۹۲۰۰ g/mol و توزیع ۱/۵ با

روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس انجام شد. پلی استیرن با توزیع وزن مولکولی باریک و کنترل وزن مولکولی به دست آمد. می توان نشان داد، تفاوت مهمی بین سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرن با آکریلات ها و متیل متاکریلات ها وجود دارد. در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس استیرن، زمان بازدارنده مشاهده شده بسیار کوتاه تر از زمان بازدارنده نظری است. این موضوع به علت تشکیل برگشت پذیر استیرن دی دیدید است که مسئول ناپدید شدن یدهای آزاد فعال پیش از اتمام دوره بازدارنده است. با این وجود، از آنجا که در نهایت تمام اتم های ید در طول پلیمر شدن آزاد می شوند، وزن مولکولی به خوبی کنترل می شود. برای مثال، پلیمر شدن توده ای استیرن در مجاورت آغازگر

۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) در دمای 70°C با موفقیت انجام شد. پلی استیرنی با توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک ($\text{PDI} = 1.5$) و تطابق خوب بین وزن مولکولی تجربی (7810 g/mol) و وزن مولکولی نظری (6580 g/mol) به دست آمد (شکل ۸-الف). تدریسکو (Teodorescu) [۳۲] پلیمر شدن استیرن را در مجاورت وینیل یدواستات به عنوان عامل انتقال بررسی کرد (شکل ۸-ب). پلیمر شدن منجر به تشکیل بزرگ مونومر استیرن با انتهای وینیل استات (VAc-PS-I) شد. در نهایت، گروه های انتهایی یددار با گروه های N_3 -آزید برای کوپلیمر شدن با وینیل استات تعویض شدند. برای غلبه بر مشکل سنتز عوامل انتقال ید، پلیمر شدن استیرن به

(پ)  استیرن عامل انتقال ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) + ید ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۹۴٪ وزن مولکولی = ۹۲۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۳	(ب)  استیرن عامل انتقال ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۴۴٪ وزن مولکولی = ۴۵۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۶	(الف)  استیرن عامل انتقال ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۹۴٪ وزن مولکولی = ۷۸۱۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۴
(ث)  استیرن N-ایزوپروپیل آکریل آمید عامل انتقال ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) + ید ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۸۱-۲۱٪ وزن مولکولی = ۵۰۶۰۰-۶۶۶۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۲۱-۱/۳۴	(ت)  استیرن ترشیو بوتیل آکریلات عامل انتقال ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) + ید ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۹۸-۶۰٪ وزن مولکولی = ۲۲۴۰۰-۳۷۱۲۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۶۲-۱/۸۲	

شکل ۸- مثال هایی از پلیمر شدن استیرن با ترکیبات یددار.

آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) برای تهیه کوپلیمرهای سه‌قطعه‌ای PVAc-*b*-PDMS-PVAc استفاده شد [۳۸]. کوپلیمرهای وینیل استات با اولفین‌ها و اولفین‌های فلوئوردار با استفاده از عامل انتقال اتیل یدواستات با موفقیت سنتز شد [۳۹].

سال‌ها پیش، استفاده از ید در پلیمرشدن وینیل استات به عنوان بازدارنده گزارش شد [۲۱]. اما استفاده از ید برای کنترل پلیمرشدن وینیل استات با روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس تنها به تازگی در چند گزارش شرح داده شده است. به عنوان مثال، پلیمرشدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت ید و آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در دمای ۷۵°C و نسبت آغازگر به ید ۳/۳ منجر به تهیه پلیمری با وزن مولکولی مطابق با وزن مولکولی نظری و توزیع وزن مولکولی باریک (۱/۲۷) شد (شکل ۹-ب). همچنین، پلیمرشدن وینیل استات به وسیله سامانه آلی-فلزی [۴۰] متشکل از اتیل-۲-یدوایزوبوتیرات، $[Fe(Cp)(CO)_2]_2$ به عنوان کاتالیزور و $Al(Oi-Pr)_3$ به عنوان کمک کاتالیزور در دمای ۶۰°C کنترل شد (شکل ۹-پ).

سامانه کومارا (Koumura) [۲۹] بر اساس پلیمرشدن القای نوری در مجاورت $Mn_2(CO)_{10}$ و اتیل-۲-یدو ایزوبوتیرات در دمای ۴۰°C استوار بود (شکل ۹-ت). اضافه کردن $n-Bu_3-N$ باعث افزایش سرعت پلیمرشدن شد. برای مثال، پلی(وینیل استات) با وزن مولکولی ۱۸۰۰۰ g/mol و توزیع ۱/۷۵ با تبدیل ۹۵ درصد در این سامانه به دست آمد.

دی‌آلکیل مالئات‌ها نسبت به ایزومر هندسی خود یعنی دی‌آلکیل فومارات‌ها دارای واکنش‌پذیری کمتری هستند. این ترکیبات، به‌ویژه با گروه‌های آلکیل طولانی‌تر تمایلی به هوموپلیمرشدن نشان نمی‌دهند. ولی می‌توان آنها را به وسیله مونومرهای غنی از الکترون نظیر استیرن، اتیل وینیل اتر و وینیل استات کوپلیمر کرد. اخیراً کوپلیمر دی‌آلکیل مالئات و وینیل استات، با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید در مجاورت عامل انتقال اتیل یدواستات و آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در دمای ۶۰°C توسط مولفان سنتز شد [۱۵]. نتایج ^1H-NMR تخریب گروه‌های انتهایی یددار به گروه‌های آلدهیدی را نشان داد. تطابق خوب بین وزن مولکولی به دست آمده (۷۴۳۰ g/mol) با وزن مولکولی نظری (۸۰۲۰ g/mol) و توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک (۱/۴۵) کنترل‌پذیر بودن واکنش را اثبات کرد. همچنین، تجزیه و تحلیل گرمایزنسنجی نشان داد، مجاورت دی‌آلکیل مالئات در کوپلیمر پایداری گرمایی آن را افزایش می‌دهد [۱۵]. این کوپلیمرها به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس نیز سنتز شدند. با استفاده از

۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و مولکول ید در دمای ۷۰°C منجر به پلی‌استیرنی با توزیع وزن مولکولی باریک ۱/۳ و تطابق خوب بین وزن مولکولی تجربی (۹۳۰۰۰ g/mol) و وزن مولکولی نظری (۸۹۰۰ g/mol) شد (شکل ۸-پ) [۳۳].

دیزماس و همکاران [۳۴] توانستند با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی(استیرن)-قطعه-پلی(ترشیوبوتیل آکریلات) دوحیط‌دوست را با موفقیت سنتز کنند (شکل ۸-ت). با استفاده از پلی‌استیرن با انتهای ید به عنوان عامل انتقال، این کوپلیمر قطعه‌ای در حالت محلولی سنتز شد. سپس، با استفاده از پلی(ترشیوبوتیل آکریلات) با انتهای یددار به عنوان عامل انتقال، این کوپلیمر قطعه‌ای به روش امولسیون سنتز شد. همچنین، کوپلیمرهای قطعه‌ای دوحیط‌دوست پلی‌استیرن-قطعه-پلی(N-ایزوپروپیل آکریل آمید) نیز با چنین روشی سنتز شدند (شکل ۸-ث) [۳۵].

وینیل استرها

پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده وینیل استرها بسیار مشکل است. این مونومرها غیرمزدوج هستند. بنابراین، گونه‌های رادیکالی در حال رشد بسیار فعال‌اند. آنها تمایل بسیاری به سمت واکنش‌های جانبی مانند واکنش‌های انتقال دارند که منجر به رشد نامنظم زنجیرها می‌شود [۳۶]. به علاوه، پیوند C-I در وینیل استرها نسبت به استیرن و (متیل) متاکریلات‌ها بسیار قوی‌تر است.

پلیمرشدن وینیل استات در مجاورت آلکیل یدیدهای مختلفی مانند CHI_3 ، CH_2I_2 ، $C_6F_{13}-I$ و محصول افزایشی $VAc+HI$ انجام شده است. برای مثال، پلیمرشدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) و عامل انتقال CHI_3 در دمای ۸۰°C منجر به پلی(وینیل استات) با توزیع وزن مولکولی در محدوده ۱/۵-۱/۲ و تطابق خوب بین وزن مولکولی تجربی و نظری تا وزن مولکولی‌های ۳۰۰۰۰ g/mol شد [۳۷]. پلیمرشدن گرمایی وینیل استات در مجاورت عوامل انتقال متیل-۲-یدوپروپیونات و اتیل یدواستات و آغازگر ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در محدوده دمایی ۶۰-۸۰°C با جزئیات کامل توسط ماتیافسکی بررسی شد (شکل ۹-الف) [۶].

تحلیل دقیق نتایج ^1H-NMR نشان داد، انتهای یددار زنجیرها ناپایدار بوده و به بخش‌های آلدهیدی و ساختارهای مزدوج رنگی تخریب می‌شوند. مشابه با این روش، از درشت‌عامل انتقال پلی(دی‌متیل سیلوکسان) با دو انتهای ید (I-PDMS-I) در پلیمرشدن توده‌ای وینیل استات در دمای ۸۰°C در مجاورت

(ب) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ وینیل استات عامل انتقال: ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) + ید ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۹۴٪ وزن مولکولی = ۹۳۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۲	(الف) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ وینیل استات عامل انتقال $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{COOMe} \end{array}$ ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) (آغازگر) + گرما تبدیل = ۶۵٪ وزن مولکولی = ۵۷۷۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۳
(ت) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ وینیل استات عامل انتقال $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{COOEt} \end{array}$ آغازگر $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}/n\text{-Bu}_3\text{N}$ ماوراء بنفش تبدیل = ۹۵٪ وزن مولکولی = ۱۸۰۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۷	(پ) $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{OCOCH}_3 \end{array}$ وینیل استات عامل انتقال $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{I} \\ \\ \text{COOEt} \end{array}$ آغازگر $[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2/\text{Al}(\text{OiPr})_3$ گرما تبدیل = ۵۶٪ وزن مولکولی = ۱۰۸۰۰ g/mol توزیع وزن مولکولی = ۱/۸

شکل ۹- مثال هایی از پلیمر شدن وینیل استرها با ترکیبات یددار.

زنجیر شرح داده شده است:

- اضافه شدن HX (X هالوژن) به مونومرهای وینیلی،
- افزودن ICl به فلوئوروآلکن ها و
- واکنش های جانشینی هسته دوستی.

افزایش HX به مونومرهای وینیلی

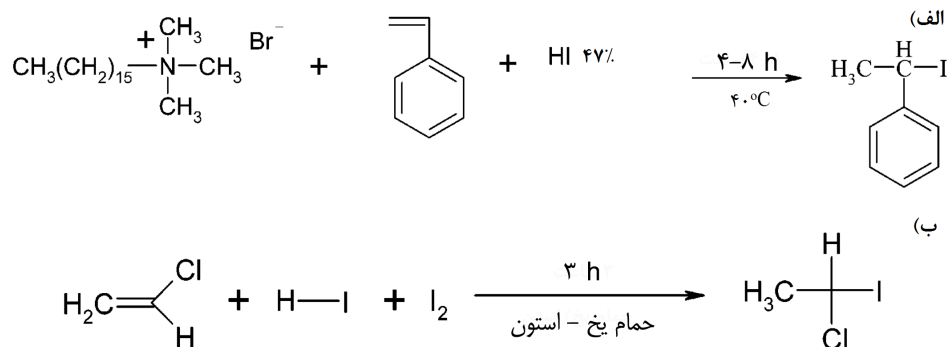
افزایش HX به مونومرها علاقه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۴۱]. از هیجان انگیزترین زمینه های پژوهش، بررسی وینیل اترها برای پلیمر شدن کاتیونی زنده است. ترکیب HI/I_2 به عنوان یک سامانه آغازگر-کمک آغازگر بسیار فعال، برای این نوع پلیمر شدن معرفی شده است. از این سامانه، در سنتز پلیمرهای دوسرعامل دار معین [۴۲]، درشت مونومرها [۴۳] و

این روش، زمان واکنش به حدود یک چهارم کاهش یافت. در حالی که در تبدیل تقریباً یکسان وزن مولکولی افزایش قابل ملاحظه ای یافت [۲۳].

عوامل انتقال یددار استفاده شده در پلیمر شدن رادیکالی

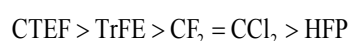
هدف این بخش، معرفی طیف وسیعی از عامل های انتقال به زنجیر یددار است که در فرایندهای رادیکالی استفاده می شوند. برخی از نمونه های سنتزی عامل انتقال به زنجیر نیز شرح داده می شود. عامل های انتقال به زنجیر یددار را می توان به دو گروه مختلف تقسیم کرد، گروه فلوئوردار و گروه بدون فلوئور.

با وجود تعداد زیاد مقالات درباره سنتز عامل های انتقال به زنجیر، تا کنون تنها سه راه مختلف برای تهیه عامل های انتقال به



شکل ۱۰- سنتز عامل انتقال یددار آلیلی به روش افزایش HI [۱۱].

مونوکلرید ید و نیز آثار فضایی، یونی و قطبی، تشکیل ایزومر معکوس را نمی‌توان نادیده گرفت. بدین دلیل، واکنش‌پذیری آلکن‌های فلوئوردار زیادی از جمله کلروتری‌فلوئور اتیلن (CTFE) [۴۵]، تری‌فلوئور اتیلن (TrFE) [۴۶]، هگزاfluئور پروپیلن (HFP) و ۱،۱-دی‌فلوئورو-۲،۲-دی‌کلرواتیلن [۴۷] به‌طور گسترده مقایسه شده است. در بیشتر موارد، آغازگرهای رادیکالی متفاوتی (نورشیمیایی، گرمایی، کاتالیزورهای اکسایشی و آغازگرهای رادیکالی) بررسی شده است که نتایج آن به شکل خلاصه در شکل ۱۱ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، آلکن‌های فلوئوردار با تعداد فلوئور کمتر دارای گزینش‌پذیری بیشتری هستند. روند واکنش‌پذیری این آلکن‌های فلوئوردار با ICl را می‌توان به ترتیب زیر نشان داد:



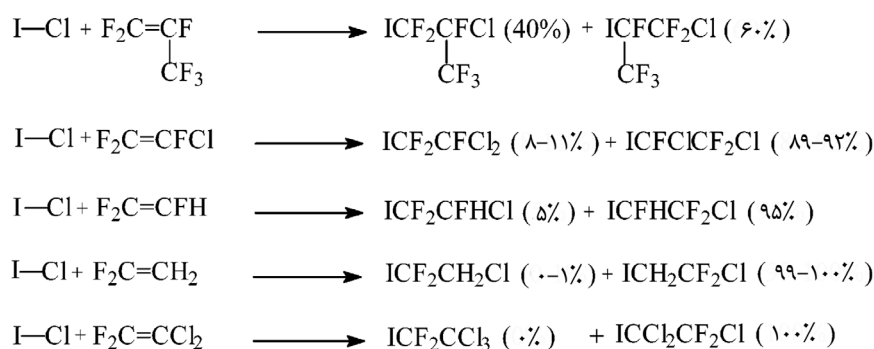
واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی

واکنش‌های جانشینی هسته‌دوست، شامل واکنش بین مولکول‌های کلردار یا برم‌دار با نمک یددار است (شکل ۱۲). تئودورسکو

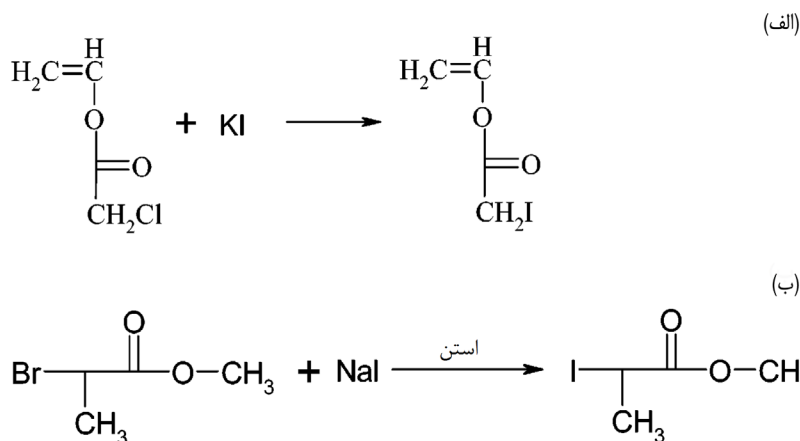
کوپلیمرهای دسته‌ای [۴۴] استفاده شده است. مرحله اول در این نوع پلیمرشدن‌ها، شامل افزودن HI به پیوند دوگانه و تولید ۱- (۱-اتوکسی یدید) آلکان ($\text{CH}_3\text{-CHI-OR}$) مربوط است. در حقیقت، استفاده از این نوع محصولات تک‌افزایشی می‌تواند پژوهش جالبی در زمینه پلیمرشدن رادیکالی ارائه دهد. اگرچه به نظر می‌رسد که HI کاتالیزور مناسبی در پلیمرشدن استیرین است، اما افزودن HX به استیرین، متیل متاکریلات یا اتیل آکریلات نیز منجر به تشکیل موفقیت‌آمیز محصول تک‌افزایشی $\text{CH}_3\text{CR}_1\text{R}_2\text{X}$ می‌شود. برای مثال، از این روش برای تهیه ۱-فنیل اتیل یدید از هیدریدیک اسید (HI) و استیرین استفاده شده است (شکل ۱۰).

افزایش ید مونوکلرید به فلوئوروآلکن‌ها

برخلاف افزایش IF به فلوئوروآلکن‌ها، که پژوهش‌های اندکی در باره آن انجام شده است، اضافه شدن ICl به این اولفین‌های هالوژن‌دار مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است. با این وجود، در باره آلکن‌های نامتقارن، این پژوهشگران به وجود غیرمنتظره محصول جانبی که از اضافه شدن معکوس ICl حاصل می‌شود، توجه اندکی کرده‌اند. با توجه به شکل $^{\delta+}\text{I}\cdots\text{Cl}^{\delta-}$ قطبیت



شکل ۱۱- واکنش‌پذیری آلکن‌های فلوئوردار مختلف با مونوکلرید ید [۴۷].



شکل ۱۲- سنتز عامل‌های انتقال یددار آلکیلی با واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی [۳۲، ۴۸].

عامل انتقالی است که به انتهای زنجیر در حال رشد شباهت داشته باشد. در مواردی که انتقال اتم ید از عامل انتقال به رادیکال در حال رشد با تغییر انرژی آزاد همراه نیست، واکنش انتقال از لحاظ ترمودینامیکی خنثی است [۷، ۱۳]. پیوند ترجیحاً باید به اندازه کافی ناپایدار باشد تا اتم ید به آسانی به رادیکال در حال رشد انتقال یابد. برای رسیدن به این هدف، گروه R باید رادیکال حاصل از عامل انتقال را با آثار تشدید یا القا پایدار کند.

استارکس (Starks) در مطالعات جامع خود درباره واکنش‌های تلومر شدن نشان داد، فعالیت تلوزن برای انتقال به زنجیر به دو عامل بستگی دارد. ماهیت اتم ترک کننده (ترتیب تمایل اتم ترک کننده: $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{H}$) و گروه‌های استخلافی تلوزن که رادیکال حاصل از تلوزن را پایدار می‌کنند (روند کاهش پیشنهادی: $\text{CN} \sim \text{CO}_2\text{R} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CH}_3 > \text{H}$). بنابراین، طیف گسترده‌ای از عامل‌های انتقال یددار را می‌توان سنتز کرد. با این وجود باید تاکید کرد، این ترکیبات مولکولی یددار اغلب به نور فرابنفش (UV) و گرما حساس بوده و می‌توانند در هنگام نگهداری تخریب شوند. در نتیجه، مراقبت‌های ویژه برای نگهداری و خالص‌سازی آنها پیش از مصرف نیاز است.

معمولاً استفاده از عامل‌های انتقال یدوform، ۱-فنیل اتیل یدید، اتیل یدواستات و یدواستونیتریل ترجیح داده می‌شود (شکل ۱۳). این ترکیبات، به خوبی الزامات ساختاری مورد نیاز را دارا هستند. آنها دارای پیوند ناپایدار کربن-ید هستند و رادیکال باقی‌مانده از آنها با آثار تشدید یا القا پایدار می‌شود. به عنوان مثال، درحالی‌که یدومتان و یدواتان کنترل خوبی بر پلیمر شدن ندارند، یدوform عامل انتقال مناسبی است. افزون بر این، اتم ید در یدوform اثر القایی قوی دارد و انرژی فعال‌سازی را کاهش می‌دهد. این اتم

(Teodorescu) روش سنتز وینیل یدواستات از راه واکنش بین وینیل کلرواستات و نمک یددار را توضیح داده است (شکل ۱۲-الف) [۳۲]. کوران (Curran) نیز با روش مشابهی متیل-۲-یدوپروپیونات را از متیل-۲-برموپروپیونات در استون سنتز کرده است (شکل ۱۲-ب) [۴۸].

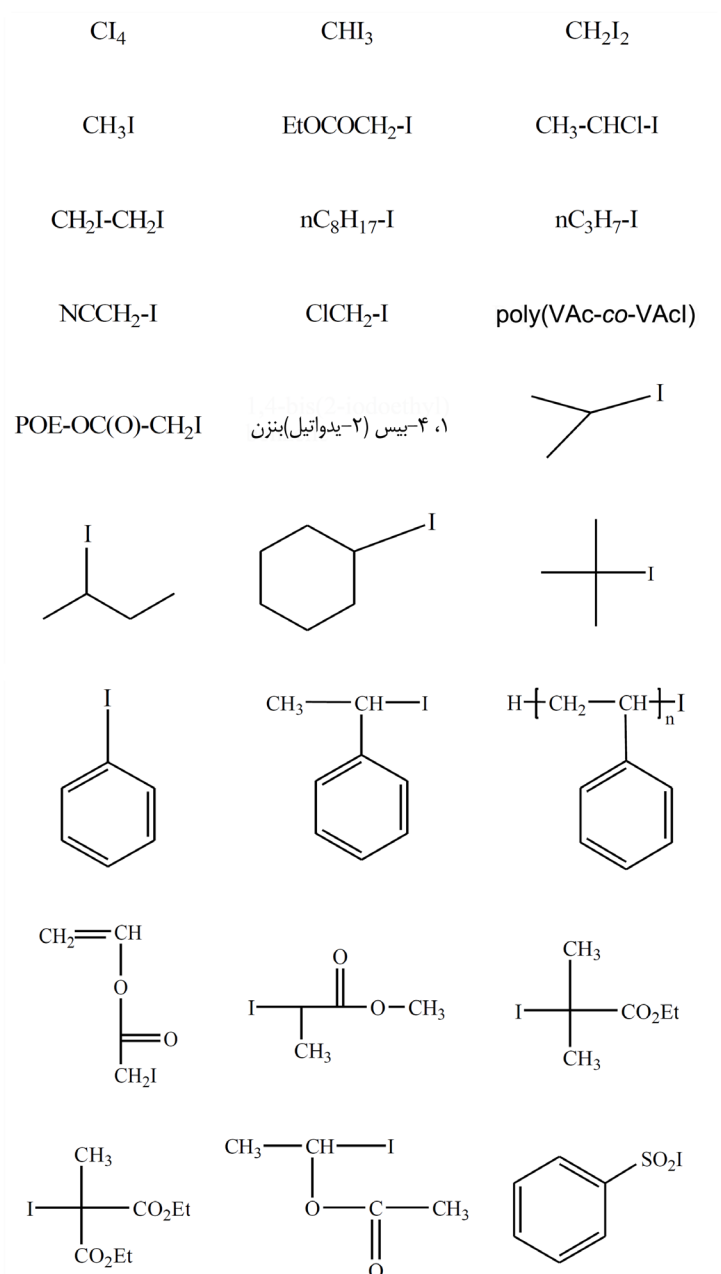
بر خلاف عامل‌های انتقال فلوئوردار، سنتز اغلب عامل‌های انتقال فاقد فلوئور نسبتاً آسان است. همچنین، ساختار شیمیایی آنها می‌تواند اتم ید را تا زمانی که رادیکال باقی‌مانده از آنها به وسیله آثار تشدید یا آثار القایی-قطبی پایدار می‌شود، به راحتی به زنجیرهای پلیمری در حال رشد منتقل کند. این دلایل همراه با قیمت کم، انحلال‌پذیری در حلال‌های آلی و نتایج کنترل خوب واکنش باعث انتخاب عامل‌های انتقال فاقد فلوئور در کاربردهای مختلف شده است (شکل ۱۳).

ترکیبات فلوئوردار، به دلیل اثر قوی الکترون‌کشندگی القایی اتم‌های فلوئور، نمی‌توانند با این روش یددار شوند. انجام چنین واکنش‌های جانشینی هسته‌دوستی روی پیش‌ماده دارای کربن نوع سوم در موقعیت آلفای اتم هالوژن، بسیار مشکل است. در این حالت، اغلب حذف رقابتی HX اتفاق می‌افتد که مانع استفاده از چنین عامل‌های انتقالی در پلیمر شدن رادیکالی می‌شود [۱۱].

الزامات ساختاری عامل‌های انتقال به زنجیر

برای انتقال موثر آلکیل یدید، باید الزامات ساختاری در نظر گرفته شود. در واقع، به دلیل اینکه زنجیر در حال رشد ابتدا باید اتم ید را از عامل انتقال جدا کند، ساختار شیمیایی عامل انتقال R-I بسیار حائز اهمیت است.

روش متداول برای اطمینان از عدم تغییر زیاد در انرژی آزاد، تهیه



شکل ۱۳- ترکیبات یددار فاقد فلوئور مورد استفاده به عنوان عامل انتقال به زنجیر [۱۱].

در پلیمرشدن پراکنده استیرن در اتانول از آغاز گر ۲، ۲'-آزوبیس (۲-متیل بوتیرونیتریل) [۴۹] و در پلیمرشدن امولسیون بوتیل آکریلات از آغاز گر ۴، ۴'-آزوبیس (۴-سیانوپنتانوئیک اسید) [۵۰] استفاده شده است.

اجازه می دهد تا سرعت انتقال قابل مقایسه با سرعت رشد باشد. در ۱-فنیل اتیل یدید و یدواستونیتریل عدم استقرار رادیکال پس از جدا شدن اتم ید، باعث پایداری رادیکال شده و خروج اتم ید آسان تر می شود.

آغاز گر ها

معمول ترین آغاز گر استفاده شده در پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید (معکوس) ۲، ۲'-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) و بنزوئیل پراکسید است. اما در موارد خاص، از آغاز گر های دیگر نیز استفاده می شود. مثلاً

سینتیک پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید و معکوس

با در نظر گرفتن سازوکار تلومر شدن می توان فرمول های ارائه شده

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{fk_d[I]}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (7)$$

در این معادله، t زمان واکنش، R_p سرعت پلیمر شدن، k_p و k_t ثابت سرعت‌های متوسط به ترتیب برای انتشار و اختتام، f کارایی آغازگر و $[I]$ و $[M]$ به ترتیب غلظت‌های لحظه‌ای آغازگر و مونومر در هر زمان هستند.

ثابت‌های انتقال

روش‌های متعددی وجود دارد که قابلیت تعیین ثابت انتقال را در واکنش‌های تلومر شدن متداول دارند. برای پلیمر شدن‌های رادیکالی کنترل شده، مانند پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید یا پلیمر شدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر، تعیین این ثابت‌ها بسیار پیچیده‌تر می‌شود. زیرا، زنجیرهای غیرفعال می‌توانند بعداً به عنوان عامل انتقال عمل کنند (شکل ۳). در سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید، دو واکنش انتقال مختلف انجام می‌شود که باید به خوبی از هم متمایز شوند. واکنش اول بر پایه خود عامل انتقال است و به وسیله ثابت انتقال $C_{TI} = K_{TI}/K_p$ مشخص می‌شود. C_{TI} در واقع واکنش‌پذیری عامل انتقال یددار را اندازه‌گیری می‌کند. واکنش دوم بر پایه انتقال بین دو زنجیر پلیمری اتفاق می‌افتد (انتقال به زنجیرهم‌تراز) و با ثابت تعویض C_{ex} مشخص می‌شود ($C_{ex} = K_{ex}/K_p$). برخلاف ثابت انتقال، ثابت تعویض از مشخصه‌های واکنش انتقال به زنجیرهم‌تراز است (به عنوان مثال تکامل توزیع وزن مولکولی با تبدیل مونومر). در واقع با افزایش ثابت تعویض، توزیع وزن مولکولی کاهش می‌یابد.

محاسبه این دو ثابت به طور جداگانه بسیار دشوار است. زیرا، واکنش‌های انتقال و انتقال به زنجیرهم‌تراز به طور هم‌زمان اتفاق می‌افتند. با این حال می‌توان به این نکته اشاره کرد، اگر ساختار عامل انتقال مشابه ساختار زنجیر پلیمری باشد، مقادیر ثابت انتقال و تعویض باید خیلی نزدیک به هم باشند.

در مقالات، روش‌های مختلفی برای به دست آوردن ثابت‌های انتقال گزارش شده است که در زیر به آنها اشاره می‌شود. قابل توجه است که از این روش‌ها برای محاسبه ثابت انتقال یا ثابت تعویض می‌توان استفاده کرد.

اندازه‌گیری ثابت انتقال (C_{TI})

روش مایو (*Mayo*): این روش بر اساس اندازه‌گیری جرم مولی (یا درجه پلیمر شدن (DP_n)) بر حسب $[M]_0/[CTA]_0$ در درصد تبدیل کم مونومر (کمتر از ۱۰ درصد) استوار است. از این روش

توسط مایو [۵۱] برای پلیمر شدن رادیکالی را در باره تلومر شدن رادیکالی نیز استفاده کرد. بنابراین، زمانی که فقط انتقال به تلوژن، که مهم‌ترین مرحله در تلومر شدن است، در نظر گرفته شود، درجه پلیمر شدن لحظه‌ای $(DP_n)_i$ با غلظت مونومر (M) ، تلومر (T) و آغازگر (I) و با ثابت‌های سرعت آغاز (k_d) ، انتشار (k_p) ، اختتام (k_t) انتقال به زنجیر (k_{tr}) در ارتباط خواهند بود (معادله (۱)).

$$\frac{1}{(DP_n)_i} = \frac{(2fk_d k_t)^{1/2}}{k_p} \frac{[I]^{1/2}}{[M]} + C_T \frac{[T]}{[M]} \quad ; \quad C_T = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad (1)$$

در تبدیل‌های زیاد می‌توان غلظت آغازگر را ناچیز فرض کرد. در این حالت، درجه پلیمر شدن لحظه‌ای در تبدیل‌های زیاد از معادله (۲) به دست می‌آید:

$$\frac{1}{(DP_n)_i} = C_T \frac{[T]}{[M]} \quad (2)$$

برای محاسبه درجه پلیمر شدن واقعی یا تجمعی $(DP_n)_{cum}$ باید تغییرات غلظت مونومر، آغازگر و تلوژن با زمان معلوم باشند. تغییرات غلظت مونومر با معادله توبولسکی (Tobolsky)، معادله (۳) [۵۲]، تغییرات غلظت آغازگر با معادله (۴) و تغییرات غلظت تلوژن با معادله اُبراین (O'Brien)، معادله (۵) [۵۳] بیان می‌شوند:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{2f}{k_d} \right)^{1/2} [I]_0^{1/2} \left(1 - e^{-\frac{k_d t}{2}} \right) \quad (3)$$

$$[I] = [I]_0 e^{-k_d t} \quad (4)$$

$$\log \frac{[T]}{[T]_0} = C_T \log \frac{[M]}{[M]_0} = C_T \log(1 - X) \quad (5)$$

که X درصد تبدیل مونومر را نشان می‌دهد. لازم به یادآوری است، معادله (۵) با انتگرال‌گیری از معادله (۶) به دست می‌آید:

$$\frac{d[M]/dt}{d[T]/dt} = \frac{k_p [M][R^*]}{k_{tr} [T][R^*]} = \left[(DP_n)_{cum} \right] \quad (6)$$

چون در مرحله انتقال هم‌تراز در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید، زنجیر پلیمری جدیدی تولید نمی‌شود، در نتیجه می‌توان از این معادلات در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید استفاده کرد.

سرعت پلیمر شدن رادیکالی کلاسیک که برای تلومر شدن رادیکالی و پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید نیز قابل استفاده است، با معادله توبولسکی (معادله (۷)) بیان می‌شود:

برای اندازه‌گیری C_{T1} حلال‌ها یا تلوژن‌ها، با فرض اینکه سهم آغازگر قابل صرف‌نظر باشد، طبق معادله (۸) استفاده می‌شود (برای جزئیات بیشتر به معادلات (۱) و (۲) مراجعه شود):

$$\frac{1}{\overline{DP}_{n,0}} = C_{T1} \left(\frac{[CTA]_0}{[M]_0} \right) ; \quad \overline{DP}_{n,0} = (\overline{DP}_n)_i \quad (8)$$

که $[CTA]_0$ ، $[M]_0$ و $\overline{DP}_{n,0}$ به ترتیب غلظت اولیه مونومر و عامل انتقال، درجه پلیمرشدن عددی متوسط در تبدیل کم (در تبدیل کم می‌توان درجه پلیمرشدن را نزدیک به درجه پلیمرشدن لحظه‌ای در نظر گرفت) و ثابت انتقال زنجیر هستند. این معادله معمولاً برای تلومر شدن رادیکالی استفاده می‌شود. اما، از آنجا که در واکنش انتقال به زنجیر هم‌تراز زنجیر جدیدی تولید نمی‌شود، در نتیجه می‌توان از این روش در پلیمرشدن رادیکالی انتقال بد برای محاسبه C_{T1} و C_{ex} استفاده کرد. برای مثال، لانسالوت (Lansalot) و همکاران از این روش برای محاسبه ثابت انتقال پرفلوئوروپروپیلیدید در پلیمرشدن توده‌ای استیرن با آغازگر α و α' -آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) در دمای 70°C استفاده کردند و مقدار $C_{T1}=1/4$ را به دست آوردند [۹].

روش اُبراین: این روش براساس اندازه‌گیری عامل انتقال مصرفی در برابر درصد تبدیل مونومر است (معادله (۱۰)):

$$(\overline{DP}_n)_{cum} = \frac{R_p}{R_{tr}} = \frac{-d[M]/dt}{-d[CTA]/dt} = \frac{k_p[M][R^*]}{k_{tr}[CTA][R^*]} \quad (9)$$

$$\frac{(R_p/[M])}{(R_{tr}/[CTA])} = K_p/K_{tr} = 1/C_{T1} \quad (10)$$

که $[R^*]$ غلظت رادیکال‌های در حال رشد است. پس از انگرال‌گیری از معادله (۱۰)، معادله (۱۱) به دست می‌آید که در واقع همان معادله (۵) است:

$$C_{T1} = \frac{\ln([CTA]_0/[CTA])}{\ln([M]_0/[M])} = \ln(1-q)/\ln(1-p) \quad (11)$$

p و q به ترتیب درصد تبدیل مونومر و عامل انتقال هستند. از طرفی، چون واکنش انتقال به زنجیر هم‌تراز در مصرف مونومر و عامل انتقال دخالت ندارد، این روش را می‌توان برای محاسبه C_{T1} در پلیمرشدن رادیکالی انتقال بد استفاده کرد. برای مثال، بلجا و همکاران (Kowalczuk-Bleja) پلیمرشدن استیرن با آغازگر α و α' -آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) در دمای 83°C در مجاورت بنزیلیدید به عنوان عامل انتقال را بررسی کردند. آنها $\ln([M]_0/[M])$ و

$\ln([CTA]_0/[CTA])$ را بر حسب زمان رسم کردند. اگر چه نویسندگان از این اطلاعات برای محاسبه ثابت انتقال استفاده نکردند، اما مقدار $C_{T1} \cong 2$ را می‌توان برای این سامانه محاسبه کرد [۵۴].

روش دیگر: این روش بر اساس تغییرات درجه پلیمرشدن تجمعی $(\overline{DP}_n)_{cum}$ با درصد تبدیل مونومر (p) استوار است (معادله (۱۵)).

درجه پلیمرشدن تجمعی در حالت ایده‌آل، یعنی زمانی که تمام زنجیرها با عامل انتقال آغاز شوند، با استفاده از معادله (۱۲) به دست می‌آید:

$$(\overline{DP}_n)_{cum} = \frac{[M]_0 - [M]}{[CTA]_0 - [CTA]} \quad (12)$$

که در آن $[M]_0$ و $[CTA]_0$ به ترتیب غلظت اولیه مونومر و عامل انتقال و $[M]$ و $[CTA]$ غلظت لحظه‌ای مونومر و عامل انتقال هستند. از طرفی، تغییرات $[M]$ و $[CTA]$ با تبدیل p به کمک معادلات (۱۳) و (۱۴) به دست می‌آیند:

$$M = M_0(1-p) \quad (13)$$

$$T = T_0(1-p)^{C_{T1}} \quad (14)$$

با جاگذاری معادلات (۱۳) و (۱۴) در معادله و بازآرایی آن، معادله (۱۵) به دست می‌آید:

$$C_{T1} = \frac{\ln \left\{ 1 - \left(p[M]_0 / ([CTA]_0 (\overline{DP}_n)_{cum}) \right) \right\}}{\ln(1-p)} \quad (15)$$

این معادله برای مقادیر کم ثابت انتقال (معمولاً $C_{T1} < 1$) قابل استفاده است. برای مقادیر $C_{T1} > 1$ ، درجه پلیمرشدن در درصد تبدیل کم مونومر از معادله $(\overline{DP}_n)_{cum} = [M]_0 \times (p/[CTA]_0)$ به دست می‌آید. بنابراین، در این موارد نمی‌توان از این معادله استفاده کرد. تئودورسکو (Teodorescu) از این روش در پلیمرشدن استیرن در دمای 60°C با α و α' -آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) به عنوان آغازگر استفاده کرد. وی مقدار $C_{T1} = 0.46$ را برای وینیل یدواستات به عنوان عامل انتقال به دست آورد [۳۲].

اندازه‌گیری ثابت تعویض (C_{ex})

برای محاسبه تجربی ثابت تعویض، نیاز به استفاده از درشت‌عامل

که p تبدیل جزئی مونومر، $[M]_0$ غلظت اولیه مونومر، M_{monomer} وزن مولکولی مونومر، q درصد تبدیل عامل انتقال و $[CTA]_0$ غلظت اولیه عامل انتقال است. a نوع اختتام را مشخص می‌کند (۱) برای اختتام از نوع ترکیب و ۲ برای اختتام از نوع تسهیم نامتناسب). f ضریب کارایی آغازگر، $[I]_0$ غلظت اولیه آغازگر و $[I]_p$ غلظت آغازگر در درصد تبدیل p است. چون مرحله انتقال به زنجیر هم‌تراز اثری بر تعداد زنجیرها ندارد، بنابراین ثابت تعویض اثری بر وزن مولکولی متوسط عددی نخواهد داشت. مقدار ثابت انتقال طبق معادله (۱۹) بر وزن مولکولی اثر می‌گذارد [۵۶]:

$$\overline{M}_n = \frac{(p[M]_0 M_{\text{monomer}})}{[CTA]_0(1-(1-p)^{C_{TI}}) + af([I]_0 - [I]_p)} \quad (19)$$

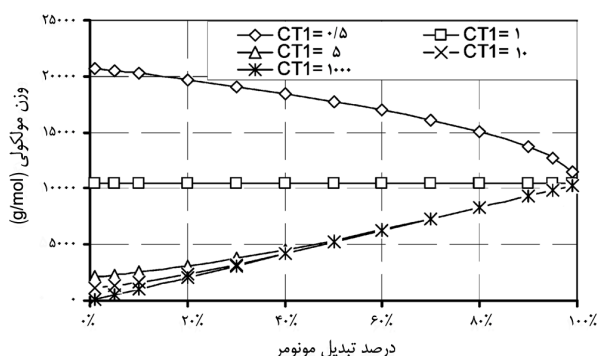
با نادیده گرفتن سهم آغازگر، معادله به شکل ساده‌تر زیر تبدیل می‌شود (معادله (۲۰)):

$$\overline{M}_n = \frac{(p[M]_0 M_{\text{monomer}})}{[CTA]_0(1-(1-p)^{C_{TI}})} \quad (20)$$

که C_{TI} ضریب انتقال عامل انتقال است.

وقتی که $C_{TI}=1$ باشد، درصد تبدیل مونومر در هر زمان از پلیمر شدن برابر با درصد تبدیل عامل انتقال است ($p=q$) و متوسط وزن مولکولی عددی ($\overline{M}_n = [M]_0 M_{\text{monomer}} / [CTA]_0$) تقریباً ثابت است (شکل ۱۴). برای $C_{TI} < 1$ ، متوسط وزن مولکولی عددی با افزایش درصد تبدیل مونومر کاهش می‌یابد. زیرا، زنجیرهای پلیمری جدید به طور پیوسته تولید می‌شود. برای $C_{TI} > 1$ ، وزن مولکولی با افزایش درصد تبدیل مونومر افزایش می‌یابد.

تعیین اثر ثابت انتقال و ثابت تعویض بر روند توزیع وزن مولکولی در طول واکنش بسیار مشکل است. مولر (Muller) [۵۷]



شکل ۱۴- تغییر وزن مولکولی با درصد تبدیل مونومر برای مقادیر مختلف ثابت تعویض طبق معادله (۲۰). شرایط واکنش $[M]_0/[CTA]_0 = 100$ و $M_{\text{monomer}} = 104 \text{ g/mol}$ است [۱۱].

انتقال با ساختاری مشابه با زنجیرهای پلیمری خفته است، برای مثال اولیگومرهای با انتهای زنجیر یددار (P_0-I) به عنوان عامل انتقال در پلیمر شدن کنترل شده عمل کنند. افزون بر این، استفاده از درشت‌عامل انتقال باعث آسان شدن محاسبات می‌شود، چرا که در این حالت $C_{TI} = C_{ex}$ است.

لاکروکس-دیزماسز (Lacroix-Desmazes) از پلی‌متیل‌آکریلات با انتهای یددار به عنوان درشت‌عامل انتقال در پلیمر شدن متیل‌آکریلات استفاده کرد. درجه پلیمر شدن درشت‌عامل انتقال ($C_{TI} \approx 2$) در برابر درجه پلیمر شدن پلیمر حاصل که با کروماتوگرافی ژل تراوایی ($DP_{n,0} = 129$) در درصد تبدیل کم محاسبه شده است، بسیار کم است. بنابراین از معادله مایو می‌توان استفاده کرد (معادله (۱۶)):

$$\overline{DP}_{n,0} = [M]_0 / (C_{ex} \times [CTA]_0) \quad (16)$$

مقدار ثابت تعویض مرحله انتقال به زنجیر هم‌تراز برای درشت‌عامل انتقال در دمای 70°C برابر با $2/2$ به دست آمد. لازم به ذکر است، مقدار ثابت تعویض، به ویژه در درجه پلیمر شدن کم، می‌تواند وابسته به طول زنجیر باشد. در واقع با ساختار مشابه، ثابت تعویض $C_{ex,i} = K_{ex,i}/K_p$ در درجه پلیمر شدن کم i می‌تواند متفاوت از ثابت تعویض $C_{ex,j} = K_{ex,j}/K_p$ در درجه پلیمر شدن زیاد j باشد. اثر وابستگی K_p به طول زنجیر را می‌توان نادیده گرفت، زیرا رادیکال‌های در حال رشد درگیر در مرحله انتقال درجه پلیمر شدن نسبتاً زیادی دارند [۱۰]. گوتو (Goto) و همکاران [۱۶،۵۵] از پلی‌استیرن با انتهای یددار با وزن مولکولی 1900 g/mol به عنوان درشت‌عامل انتقال در پلیمر شدن استیرن استفاده کردند. آنها اولین کسانی بودند که از روش اُبرین و گورمیک (Gormick) برای محاسبه ثابت تعویض استفاده کردند. مقدار مصرف عامل انتقال با تجزیه و تحلیل پیک‌های کروماتوگرافی ژل تراوایی بررسی شد (معادله (۱۷)):

$$C_{ex} = \frac{\ln([P_0 - I]_0 / [P_0 - I])}{\ln([M]_0 / [M])} = \ln(1-q) / \ln(1-p) \quad (17)$$

که p و q به ترتیب درصد تبدیل مونومر و عامل انتقال هستند.

اثر مقادیر ثابت‌های انتقال و تعویض بر وزن مولکولی و توزیع آن

وزن مولکولی متوسط عددی $\overline{M}_n$ با معادله (۱۸) به دست می‌آید:

$$\overline{M}_n = \frac{(p[M]_0 M_{\text{monomer}})}{(q[CTA]_0) + af([I]_0 - [I]_p)} \quad (18)$$

که برای مقادیر زیاد $[M]_0/[CTA]_0$ ، معادله به شکل ساده‌تر زیر تبدیل می‌شود:

$$\overline{PDI} \cong 1 + 1/C_{ex} \quad (23)$$

سازوکار پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس، مانند پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معمولی است. با این تفاوت که پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس دارای یک دوره بازدارنده است. عامل انتقال، در این دوره تشکیل می‌شود. مدت زمان نظری این دوره با معادله (24) محاسبه می‌شود:

$$t_{\text{induction period}} = -\ln[1 - ([I_2]_0 / (f \times [\text{Initiator}]_0))] / k_{d, \text{initiator}} \quad (24)$$

که $[I_2]_0$ غلظت اولیه مولکول ید، $[\text{Initiator}]_0$ غلظت اولیه آغازگر، f ضریب کارایی آغازگر و $k_{d, \text{initiator}}$ ثابت سرعت مرحله تجزیه آغازگر را نشان می‌دهد. درجه پلیمرشدن متوسط عددی نظری پلیمرشدن از معادله (25) به دست می‌آید:

$$\overline{DP}_n = \frac{\Delta[\text{Monomer}]}{(2 \times [I_2]_0 + \Delta[\text{AIBN}])} \cong \Delta[\text{Monomer}] / (2 \times [I_2]) \quad (25)$$

که در آن $\Delta[\text{Monomer}]$ و $\Delta[\text{AIBN}]$ غلظت مونومر و مقدار اضافی آغازگر استفاده شده برای آغاز و انتشار پلیمرشدن هستند و $[I_2]_0$ غلظت اولیه ید در واکنش است.

$\Delta[\text{AIBN}]$ را می‌توان از راه تجزیه و تحلیل سینتیکی محاسبه کرد. معمولاً مقدار آن در مقایسه با $2 \times [I_2]_0$ ناچیز و قابل اغماض است. بنابراین، وزن مولکولی نظری پلیمرهای تهیه‌شده با پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس نیز از معادله (26) قابل محاسبه است. این معادله، با فرض اینکه ثابت انتقال به زنجیر با شروع مجدد بزرگ و کسر زنجیرهای مرده کم باشد، به دست می‌آید:

$$\overline{M}_{n, \text{theo}} = [(M_{\text{monomer}} \times X) / (2 \times [I_2]_0)] + M_{A-I} \quad (26)$$

که X درصد تبدیل مونومر، M_{monomer} جرم مونومر، $[I_2]_0$ غلظت مولی اولیه ید و M_{A-I} نیز وزن مولکولی I-A است. نتایج نشان می‌دهد، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس روشی کارآمد و فراگیر برای پلیمرشدن کنترل شده طیف وسیعی از مونومرها شامل وینیلیدن کلرید، آکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، استیرن و ... است [10, 30, 33, 58].

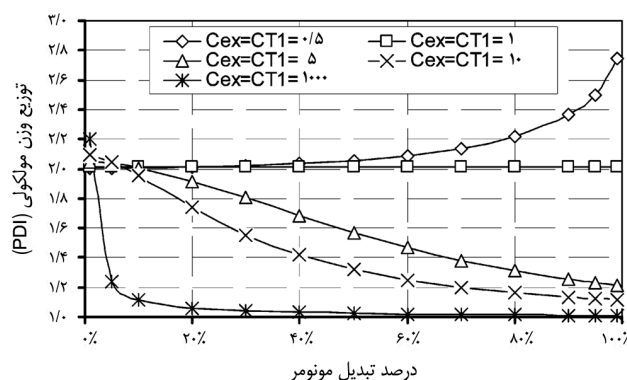
مورد خاصی را، که در آن $C_{T1} = C_{ex}$ است، بررسی کرد. معادله آنها (معادله (21)) را تنها می‌توان یک تقریب اولیه در نظر گرفت، زیرا اختتام رادیکال در آن در نظر گرفته نشده است:

$$\overline{PDI} = \frac{\{1 + ([M]_0/[CTA]_0)[2 + (2-p)(1-C_{ex})/C_{ex}]\}}{\{p[M]_0/([CTA]_0[1 - (1-p)^{C_{ex}}])]\}} \quad (21)$$

مونتریو (Monterio) [56] از شبیه‌سازی عددی برای پیش‌بینی روند تغییرات توزیع وزن مولکولی با درصد تبدیل مونومر، در همان شرایط خاص برابری ثابت انتقال و تعویض در پلیمرشدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر استفاده کرد. شبیه‌سازی مونتریو مطابقت خوبی با معادله مولر برای تغییرات وزن مولکولی و توزیع آن در برابر درصد تبدیل نشان داد.

نتایج نشان داد، در مقادیر زیاد ثابت تعویض ($C_{ex} = 1000$) در شروع واکنش توزیع وزن مولکولی مقدار زیادی دارد. اما به سرعت کاهش می‌یابد و به مقدار $1/0.3$ می‌رسد (شکل 15). در نتیجه، زنجیرهای پلیمری طول تقریباً یکسانی خواهند داشت. با کاهش ثابت انتقال به $C_{ex} = 5$ ، توزیع وزن مولکولی با سرعت کمتری با درصد تبدیل کاهش یافت و در $1/23$ ثابت شد. در $C_{ex} = 1$ ، توزیع وزن مولکولی در تمام درصدهای تبدیل ثابت و برابر با 2 شد. در نهایت، در مقدار کم ثابت انتقال ($C_{ex} = 5$)، توزیع وزن مولکولی در مقدار 2 [9] برای مدتی ثابت ماند و سپس در درصد تبدیل زیاد به مقدار $2/5$ افزایش یافت. در درصد تبدیل کامل ($p = 1$) توزیع وزن مولکولی از معادله ساده (22) به دست می‌آید:

$$\overline{PDI} = 1 + \left(\frac{[CTA]_0}{[M]_0} \right) + 1/C_{ex} \quad (22)$$



شکل 15- تغییر توزیع وزن مولکولی با درصد تبدیل مونومر برای مقادیر مختلف ثابت تعویض طبق معادله (26). شرایط واکنش $[M]_0/[CTA]_0 = 1000$ است [11].

به زنجیر هم‌تراز با آلکیل دیدید در مقایسه با سایر روش‌ها کمتر مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات اخیر مشخص کرده است، انتقال به زنجیر هم‌تراز روشی بسیار موثر و قوی است و فنون پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس و پلیمرشدن کاتالیزوری انتقال زنجیر برگشت‌پذیر راه را برای تصور راه‌حل‌های جدیدتر، موثرتر، ارزان‌تر و سبزتر باز کرده است. شیمی ید بسیار غنی است و بی‌شک این اجازه را به شیمی‌دان‌ها خواهد داد که راه‌های بسیار ساده و عملی را برای تهیه کوپلیمرهای عامل‌دار هوشمند و طراحی نانو مواد ترکیبی با معماری کنترل‌شده پیشنهاد دهند.

مراجع

1. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
2. Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3661-3688, 2001.
3. Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.
4. Kamigaito M., Ando T., and Sawamoto M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3746, 2001.
5. Rizzardo E., Chiefari J., Mayadunne R., Moad G., and Thang S., Tailored Polymer Architectures by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer, *Macromol. Symp.*, **174**, 209-212, 2001.
6. Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
7. 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.
8. Patrick L.D., Alejandro-Magno V.H., and David R., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): From Kinetics and Mechanisms to Macromolecular Engineering, *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American Chemical Society, Series 1100, 317-331, 2012.
9. Lansalot M., Farcet C., Charleux B., Vairon J.P., and Pirri R., Controlled Free-Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene Using Degenerative Transfer, *Macromolecules*, **32**, 7354-7360, 1999.
10. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **38**, 6299-6309, 2005.
11. 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.
12. Tatemoto M., Suzuki T., Tomoda M., Furukawa Y., and Ueta Y., A Fluorine-Containing Polymer, and Method for Its Production, *De. Pat. 2815187*, 1978.
13. Matyjaszewski K., Gaynor S., and Wang J.S., Controlled Radical Polymerizations: the Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, **28**, 2093-2095, 1995.
14. Tatemoto M., Yutani Y., and Fujiwara K., *Eur. Pat. 272,698*, 1988.
15. 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.
16. Goto A., Ohno K., and Fukuda T., Mechanism and Kinetics of Iodide-Mediated Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **31**, 2809-2814, 1998.
17. Ameduri B. and Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Elsevier Science, Montpellier, 2004.

18. Lacroix-Desmazes P., Severac R., Otazaghine B., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): Use of Elemental Iodine as a Versatile Control Agent in Living Radical Polymerization, *Polym. Prepr., Polym. Chem.*, **44**, 683, 2003.
19. Chambers R.D., Greenhall M.P., Wright A.P., and Caporiccio G., A New Telogen for Telechelic Oligomers of Chlorotrifluoroethylene, *J. Fluorine Chem.*, **73**, 87-94, 1995.
20. Cho C.G. and McGrath J.E., Kinetic Study of the Polymerization of Alkyl Vinyl Ethers by HI/I_2 Catalyst, *J. Macromol. Sci., Part A: Chem.*, **25**, 499-517, 1988.
21. Bartlett P.D. and Kwart H., Dilatometric Studies of the Behavior of Some Inhibitors and Retarders in the Polymerization of Liquid Vinyl Acetate. I, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1051-1059, 1950.
22. Trifan D.S. and Bartlett P.D., Iodine and Styrene. I. Four Reactions between Iodine and Styrene, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5573-5581, 1959.
23. Farrokhi M. and Abdollahi M., Synthesis and Characterization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate Copolymers by Reverse Iodine Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, Accepted, 2014.
24. Boutevin B., Guida-Pietrasanta F., and Rousseau A., Fluorinated Oligomers, Telomers and (co) Polymers: Synthesis and Applications, *J. Fluorine Chem.*, **107**, 397-409, 2001.
25. Ameduri B. and Boutevin B., *Well-Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications*, Access Online via Elsevier, 2004.
26. Asandei A.D. and Percec V., From Metal-Catalyzed Radical Telomerization to Metal-Catalyzed Radical Polymerization of Vinyl Chloride: Toward Living Radical Polymerization of Vinyl Chloride, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3392-3418, 2001.
27. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Vinylidene Chloride Copolymerization with Methyl Acrylate by Degenerative Chain Transfer: Advances in Controlled/Living Radical Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **854**, 570-585, 2003.
28. Ceretta F., Zaggia A., Conte L., and Ameduri B., Conventional Radical Polymerization and Iodine-Transfer Polymerization of 4'-nonafluorobutyl Styrene: Surface and Thermal Characterizations of the Resulting Poly(fluorostyrene)s, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 3202-3212, 2013.
29. 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.
30. Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J.J., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **39**, 4044-4053, 2006.
31. Goto A., Zushi H., Hirai N., Wakada T., Kwak Y., and Fukuda T., Germanium- and Tin-Catalyzed Living Radical Polymerizations of Styrene and Methacrylates, *Macromol. Symp.*, **248**, 126-131, 2007.
32. Teodorescu M., Synthesis of (Vinyl acetate)-Terminated Polystyrene Macromonomers by Free-Radical Polymerization in the Presence of Vinyl Iodoacetate, *Eur. Polym. J.*, **37**, 1417-1422, 2001.
33. Enriquez-Medrano F.J., Guerrero-Santos R., Hernández-Valdez M., and Lacroix-Desmazes P., Synthesis of Diblock and Triblock Copolymers From Butyl Acrylate and Styrene by Reverse Iodine Transfer Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2476-2484, 2011.
34. Rayeroux D.N., Patra B., and Lacroix-Desmazes P., Synthesis of Anionic Amphiphilic Diblock Copolymers of Poly(styrene) and Poly(acrylic acid) by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) in Solution and Emulsion, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **51**, 4389-4398, 2013.
35. Wang L.P., Li Y.C., Chen L.F., Ban C.L., Li G., and Ni J.J., Fabrication of Honeycomb-Patterned Porous Films From PS-*b*-PNIPAM Amphiphilic Diblock Copolymers Synthesized via RITP, *J. Colloid Interf. Sci.*, **420**, 112-118, 2014.
36. Ouchi M., Terashima T., and Sawamoto M., Transition Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization: Toward Perfection in Catalysis and Precision Polymer Synthesis, *Chem. Rev.*, **109**, 4963-5050, 2009.
37. Koumura K., Satoh K., and Kamigaito M., $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -Induced RAFT Polymerization of Vinyl Acetate, Methyl Acrylate, and Styrene, *Polym. J.*, **41**, 595-603, 2009.
38. 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.
39. Borkar S. and Sen A., Controlled Copolymerization of Vinyl Acetate with 1-alkenes and Their Fluoroderivatives by Degenerative Transfer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**,

- 3728-3736, 2005.
40. Wakioka M., Baek K.Y., Ando T., Kamigaito M., and Sawamoto M., Possibility of Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Iron(I) Complex¹, *Macromolecules*, **35**, 330-333, 2001.
41. Miyamoto M., Sawamoto M., and Higashimura T., Synthesis of Monodisperse Living Poly(Vinyl Ethers) and Block Copolymers by the Hydrogen Iodide/Iodine Initiating System, *Macromolecules*, **17**, 2228-2230, 1984.
42. Otazaghine B., Boyer C., Robin J.J., and Boutevin B., Synthesis of Telechelic Oligomers by Atom Transfer Radical Polymerization: A Study of Acrylate Monomers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **43**, 2377-2394, 2005.
43. Aoshima S., Ebara K., and Higashimura T., Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers with a Functional Group, *Polym. Bull.*, **14**, 425-431, 1985.
44. Sawamoto M., Okamoto C., and Higashimura T., Hydrogen Iodide/Zinc Iodide: A New Initiating System for Living Cationic Polymerization of Vinyl Ethers at Room Temperature, *Macromolecules*, **20**, 2693-2697, 1987.
45. Améduri B., Boutevin B., Kostov G.K., and Petrova P., Novel Fluorinated Monomers Bearing Reactive Side Groups Part 1. Preparation and Use of ClCF₂CFC1-I as the Telogen, *J. Fluorine Chem.*, **74**, 261-267, 1995.
46. Ameduri B., Boutevin B., Kharroubi M., Kostov G., and Petrova P., Radical Addition of Iodine Monochloride to Trifluoroethylene, *J. Fluorine Chem.*, **91**, 41-48, 1998.
47. Hauptschein M., Braid M., and Fainberg A.H., Addition of Iodine Halides to Fluorinated Olefins. I. The Direction of Addition of Iodine Monochloride to Perhaloolefins and Some Related Reactions, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2495-2500, 1961.
48. Curran D.P., Bosch E., Kaplan J., and Newcomb M., Rate Constants for Halogen Atom Transfer From Representative Alpha-halo Carbonyl Compounds to Primary Alkyl Radicals, *J. Org. Chem.*, **54**, 1826-1831, 1989.
49. Song J.S. and Winnik M.A., Monodisperse, Micron-Sized Reactive Low Molar Mass Polymer Microspheres by Two-Stage Living Radical Dispersion Polymerization of Styrene, *Macromolecules*, **39**, 8318-8325, 2006.
50. Tonnar J., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Controlled Radical Ab Initio Emulsion Polymerization of n-Butyl Acrylate by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): Effect of the Hydrolytic Disproportionation of Iodine, *Macromol. Rapid. Comm.*, **27**, 1733-1738, 2006.
51. Mayo F.R., Cahin Transfer in the Polymerization of Styrene: The Reaction of Solvents with Free Radicals, *J. Am. Chem. Sci.*, **65**, 2324, 1943.
52. Tobolsky A.V., Rogers C.E., and Brickman R.D., Dead-end Radical Polymerization. II, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1277-1280, 1960.
53. O'Brien J.L. and Gornick F., Chain Transfer in the Polymerization of Methyl Methacrylate. I. Transfer with Monomer and Thiols. the Mechanism of the Termination Reaction at 60°C, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 4757-4763, 1955.
54. Kowalcuk-Bleja A., Trzebicka B., Komber H., Voit B., and Dworak A., Controlled Radical Polymerization of P-(iodomethyl)styrene-a Route to Branched and Star-like Structures, *Polymer*, **45**, 9-18, 2004.
55. Goto A. and Fukuda T., Kinetics of Living Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 329-385, 2004.
56. 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.
57. Mueller A.H.E., Zhuang R., Yan D., and Litvinenko G., Kinetic Analysis of "Living" Polymerization Processes Exhibiting Slow Equilibria. 1. Degenerative Transfer (Direct Activity Exchange between Active and "Dormant" Species). Application to Group Transfer Polymerization, *Macromolecules*, **28**, 4326-4333, 1995.
58. Oh H.G., Shin H., Jung H., Lee B.H., and Choe S., Control of Molecular Weight of Polystyrene Using the Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) – Emulsion Technique, *J. Colloid Interf. Sci.*, **353**, 459-466, 2011.