Review Article

Polymerization
Quarterly, 2026
Volume 16, Number 1
Pages 53-65
ISSN: 2252-0449

Mechanism and Applications of Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

Elham Sabzi Dizajikan[1,2] and Maryam Arehjani[2*]

1. Faculty of Polymer Engineering, Sahand University of Technology, Postal Code 53318-17634, Tabriz, Iran

2. Department of Engineering Sciences, Technical and Vocational University (TVU), Postal Code 1435763811, Tehran, Iran

Received: 24 November 2025, Accepted: 25 April 2026

Abstract

Atom transfer radical polymerization (ATRP), as one of the most important controlled radical polymerization methods, enables the synthesis of polymers and copolymers with controllable molecular weight, narrow molecular weight distribution, and diverse architectures. This method operates through a reversible activation–deactivation mechanism of growing radical species, which significantly suppresses termination reactions and results in linear growth of molecular weight with conversion as well as pseudo-first-order kinetics. The key step of this process is the transfer of a halogen atom between the catalyst and the polymer radical. In ATRP, compared to conventional radical polymerization, the majority of the polymer chains are in a dormant state and can be reactivated in the presence of a suitable activator. Therefore, ATRP provides superior control over polymer structure and is considered a suitable tool for designing polymeric materials with precise engineering properties. The ATRP process involves a monomer, an initiator bearing a transferable (pseudo-)halogen group, a catalytic system composed of a transition metal, and an appropriate ligand, and a solvent selected according to the reaction conditions. The molecular weight of ATRP products can vary from oligomers to polymers with very high molecular weight of millions of Daltons. This article reviews the reaction mechanism of ATRP, its main variants, the role of catalysts, and the effect of key parameters such as monomer type, solvent, and temperature, and finally highlights the application of polymers synthesized by ATRP.

Key Words

atom transfer radical polymerization (ATRP); controlled radical polymerization; catalytic system; molecular weight distribution; block copolymers

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: arehjani@gmail.com

مقاله مروری

سازوکار و کاربردهای پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)

الهام سبزی دیزجیکان[۲،۱] و مریم اره‌جانی[۲*]

۱- تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، دانشکده مهندسی پلیمر، کدپستی ۵۳۳۱۸-۱۷۶۳۴

۲- تهران، دانشگاه ملی مهارت، گروه علوم مهندسی، کدپستی ۱۴۳۵۷۶۳۸۱۱

دریافت: ۱۴۰۴/۹/۳، پذیرش: ۱۴۰۵/۲/۵

بسپارش
فصلنامه علمی
سال شانزدهم، شماره ۱،
صفحه ۶۵-۵۳، ۱۴۰۵
ISSN: 2252-0449

چکیده

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده، سنتز پلیمرها و کوپلیمرهایی با وزن مولکولی کنترل‌پذیر، توزیع وزن مولکولی باریک و معماری‌های متنوع را امکان‌پذیر می‌سازد. این روش برپایه سازوکار فعال‌سازی-نافعال‌سازی برگشت‌پذیر رادیکال‌های درحال‌رشد عمل می‌کند. کاهش واکنش‌های پایانش، ویژگی‌هایی نظیر افزایش خطی وزن مولکولی با تبدیل و سینتیک شبه‌مرتبه اول را به‌همراه دارد. مرحله کلیدی آن انتقال یک اتم هالوژن بین کاتالیزگر و رادیکال پلیمری است. در ATRP، در مقایسه با پلیمرشدن رادیکالی مرسوم، بیشتر زنجیرهای پلیمری تشکیل‌شده در حالت خفته قرار دارند و می‌توانند در مجاورت فعال‌ساز مناسب مجدداً فعال شوند. بنابراین ساختار نهایی پلیمر ایجادشده بهتر کنترل شده و ابزار مناسبی برای طراحی مواد پلیمری با خواص مهندسی دقیق محسوب می‌شود. این فرایند شامل مونومر، آغازگر با گروه (شبه)هالوژنی انتقال‌پذیر، سامانه کاتالیزی تشکیل‌یافته از فلز واسطه، لیگاند مناسب و حلال سازگار با شرایط واکنش است. وزن مولکولی محصولات ATRP می‌تواند از اولیگومرها تا پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار زیاد در حد میلیون‌ها دالتون متغیر باشد. در این مقاله، سازوکار ATRP و انواع آن، نقش کاتالیزگرها و اثر پارامترهایی مانند نوع مونومر، حلال و دما بررسی شده و در پایان به کاربردهای مختلف پلیمرهای سنتزشده به روش ATRP پرداخته شده است.



الهام سبزی دیزجیکان



مریم اره‌جانی

واژگان کلیدی

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)،
پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده،
سامانه کاتالیزی،
توزیع وزن مولکولی،
کوپلیمر دسته‌ای

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
arehjani@gmail.com

مقدمه

در سال ۱۹۵۶ برای اولین بار، Michael Szwarc از مفهوم پلیمرشدن زنده برای پلیمرشدن استیرن‌ها و دی‌ان‌ها استفاده کرد. این ابداع پیشرفت‌های عمده‌ای را در زمینه شیمی پلیمرهای سنتزی و فیزیک پلیمرها به‌وجود آورد. اکنون بیش از ۵۰ درصد از پلیمرهای سنتزی در دنیا با استفاده از فرایندهای پلیمرشدن رادیکال آزاد تولید می‌شوند. بخش زیادی از پلیمرهای سنتزی جهان، ازجمله پلی‌اتیلن کم‌چگالی، پلی‌وینیل‌کلرید و پلی‌استیرن ازطریق پلیمرشدن رادیکالی مونومرهای وینیلی تهیه می‌شوند. پلیمرشدن رادیکالی با طیف وسیعی از گروه‌های عاملی سازگار است، نسبت به رطوبت حساسیت کمی دارد و از دسترس‌پذیری هزاران مونومر بهره می‌برد که می‌توانند برای تولید مجموعه بسیار گسترده‌ای از مواد کوپلیمر شوند.

پلیمرشدن رادیکالی زنده (LRP) شامل گروهی از روش‌های پلیمرشدن رادیکالی است که در دهه گذشته به‌دلیل ارائه مسیرهای ساده و قوی برای سنتز پلیمرهای تعریف‌شده و خواص جالب توجه آن ازجمله تولید پلیمرهای مشخص با توزیع وزن مولکولی (Đ) باریک کاربرد فراوانی یافته است. روش‌های مختلف در LRP وجود دارد، اما همه آن‌ها سازوکار مشترک دارند، بدین‌صورت که فرایند فعال‌سازی-نافعال‌سازی در همه این فرایندها وجود دارد. قطعه P-X فعال بالقوه به‌وسیله محرک‌های گرمایی-نورشیمیایی یا شیمیایی به رادیکال پلیمری P• تبدیل می‌شود. در مجاورت مونومر M، رادیکال ایجادشده رشد می‌کند تا زمانی که به قطعه P'-X غیرفعال تبدیل شود. این چرخه تا جایی ادامه می‌یابد که به زنجیر زنده شانس برابر برای رشد داده شود. پلیمرها و کوپلیمرهای تهیه‌شده با این روش می‌توانند توپولوژی‌های تعریف‌شده مانند ستاره‌ای، برسی و شانه‌ای، ترکیب‌های مشخصی چون دسته‌ای، گرادیانی و پیوندی داشته باشند.

فکر پلیمرشدن زنده در روش رادیکالی با کمک عامل‌های آغاز، انتقال و پایانش گسترش داده شدند. پلیمرشدن هنگامی به‌عنوان پلیمرشدن زنده دسته‌بندی می‌شود که دارای شرایط مشخص زیر باشد:

۱- مصرف کامل مونومر در حین واکنش؛

۲- ثابت ماندن زنجیرهای پلیمری در حین انجام واکنش که باید از درجه تبدیل مستقل باشند؛

۳- متوسط عددی وزن مولکولی (MW) باید به‌طور خطی با تبدیل مونومرها افزایش یابد؛

۴- Đ باریک از مشخصه‌های پلیمرشدن زنده است؛

۵- پلیمرشدن باید سینتیک شبه‌مرتبه اول را نشان دهد [۱،۲].

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم، نوعی روش سنتزی است که با بهره‌گیری از پلیمرشدن رادیکالی، امکان تولید پلیمرهای دقیق با معماری کنترل‌شده را از طیف وسیعی از مونومرها فراهم می‌کند. این روش نوعی پلیمرشدن رادیکالی با نافعال‌سازی برگشت‌پذیر است که مرحله کلیدی آن انتقال یک اتم هالوژن میان کاتالیزگر و رادیکال پلیمری است. ATRP و پلیمرشدن رادیکالی متداول دارای قطعه‌های درحال‌رشد یکسانی هستند و تحت تأثیر واکنش‌های پایانش مشابهی قرار می‌گیرند. بااین‌حال در ATRP، برخلاف پلیمرشدن رادیکالی معمولی، بیشتر زنجیرهای پلیمری تشکیل‌شده در حالت خفته قرار دارند و می‌توانند در مجاورت فعال‌ساز مناسب مجدداً فعال شوند.

محصولات ATRP شامل پلیمرها و کوپلیمرهایی با ساختار کاملاً تعریف‌شده هستند که از دو گروه انتهایی مشتق از آغازگر در یک سو و یک گروه (شبه)هالیدی در سوی دیگر زنجیر و زنجیری از واحدهای مونومری تکرارشونده در میان این دو گروه تشکیل شده‌اند. وزن مولکولی محصولات ATRP می‌تواند متغیر باشد. این محصولات از اولیگومرها تا پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار زیاد در حد میلیون‌ها دالتون گسترده‌اند. هرچند بیشتر گزارش‌ها درباره سامانه‌های ATRP بر وزن مولکولی‌های در بازه حدود ۱۰ kg/mol تا ۱۰۰ kg/mol تمرکز دارند [۳]. پلیمرهای سنتزشده با روش ATRP به‌دلیل کنترل عالی طول زنجیر، توزیع وزن مولکولی و معماری‌های پیچیده مانند دسته‌ای، پیوندی و ستاره‌ای در حوزه‌های پیشرفته بسیار پرکاربرداند. این پلیمرها در دارورسانی و ژن‌درمانی، مهندسی بافت، پوشش‌های ضدخوردگی و ضدآلودگی، غشاهای جداسازی، مواد پاسخگو به pH و دما و نانوساختارها نقش مهمی دارند و تنظیم دقیق خواص فیزیکی-شیمیایی را امکان‌پذیر می‌سازند [۴].

بحث

ATRP به‌عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده (CRP) شناخته می‌شود که در دسته پلیمرشدن رادیکالی نافعال‌سازی برگشت‌پذیر (RDRP) قرار می‌گیرد. گروه Matyjaszewski و Sawamoto برای نخستین بار در سال ۱۹۹۵ از این روش استفاده کردند. زنده بودن این فرایند را فرض آنکه آغاز کارآمد سریعی فراهم شود (سرعت آغاز باید حداقل باید قابل مقایسه با سرعت انتشار باشد)، می‌توان از نمودار سینتیکی مرتبه اول خطی همراه با افزایش خطی MW با تبدیل مشخص کرد.

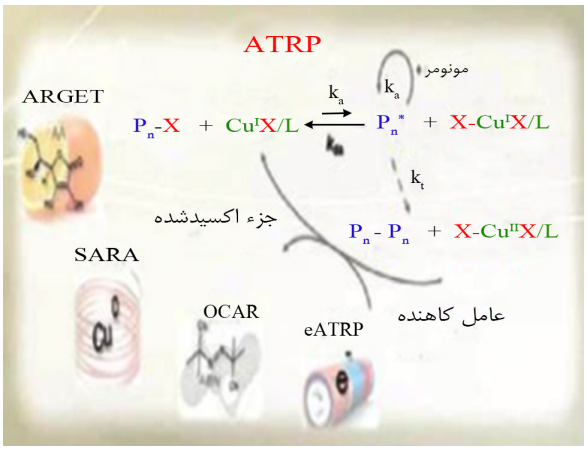
ATRP با تعادل رادیکال‌های درحال‌رشد و قطعه‌های غیرفعال، عمدتاً به‌شکل هالیدهای آلکیل آغازگر-قطعه‌های درشت‌مولکول (P_nX) کنترل می‌شود. قطعه‌های غیرفعال با ثابت فعال‌سازی (k_{eact}) با کمپلکس‌های فلز واسطه در پایین‌ترین حالت اکسایش آن‌ها، Mt^m/L واکنش می‌دهد. دراین‌حالت به‌عنوان فعال‌ساز عمل می‌کند تا رادیکال‌های درحال‌رشد ($P_n^{\bullet}$)، کمپلکس‌های فلز واسطه-نافعال‌ساز را مطابق با لیگاندهای هالید $X-Mt^{m+1}/L$ تشکیل دهند.

موفقیت ATRP مستلزم آن است که هم ثابت سرعت فعال‌سازی (k_{act}) و هم ثابت سرعت نافعال‌سازی (k_{deact}) به اندازه کافی بزرگ باشد تا تعادل فعال-نافعال‌سازی سریع برقرار شود. اما k_{act} باید بسیار کوچک‌تر از k_{deact} باشد تا کنترل خوبی بر پلیمرشدن وجود داشته باشد. ATRP به‌عنوان یک سامانه چندجزئی شامل مونومر، یک آغازگر با یک (شبه)هالوژن انتقال‌پذیر، یک سامانه کاتالیزگر متشکل از یک فلز واسطه با یک لیگاند مناسب و حلال با توجه به مونومر و شرایط انتخاب‌شده برای واکنش است. در سامانه کاتالیزگر باید هر دو بخش فعال‌ساز و نافعال‌ساز به‌طور هم‌زمان وجود داشته باشد. ماهیت فعال‌پذیری مجدد قطعه نافعال امکان سنتز درشت‌مولکول‌های پیچیده ازنظر توپولوژی و متنوع ازنظر معماری را فراهم می‌کند. افزون‌براین بخش‌های اصلی، عواملی چون حلال، دما، غلظت و همچنین مقادیر و ترتیب افزودن آن‌ها نیز باید درنظر گرفته شود.

در این روش، یک اتم هالوژن از یک هالید نافعال به کمپلکس فلزی واسطه منتقل می‌شود. این انتقال ازطریق فرایند اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر انجام می‌شود. سپس، رادیکال حاصل با یک مولکول غیراشباع واکنش می‌دهد. پس از واکنش، رادیکال به‌سرعت و به‌طور برگشت‌ناپذیر به‌وسیله انتقال اتم هالوژن از کمپلکس فلزات واسطه، نافعال می‌شود. سازوکار کلی واکنش ATRP در شکل ۱ نشان داده شده است. ATRP می‌تواند به‌صورت توده‌ای یا محلولی انجام شود. به‌طور معمول از حلال‌هایی استفاده شده که باعث کاهش گران‌روی در تبدیل‌های زیاد می‌شود [۵،۶].

سازوکار واکنش ATRP

در ATRP، یک کمپلکس فلز واسطه به‌عنوان واسطه برای تولید متناوب رادیکال‌های درحال‌انتشار از آلکیل هالیدها استفاده می‌شود. بدین‌منظور $[(Lig)Mt^z]$ به‌صورت $[(Lig)Mt^z]$ به‌وسیله یک اتم هالوژن از یک قطعه نافعال با انتهای هالوژن (P_n-X) اکسید می‌شود تا رادیکال‌های فعال برگشت‌پذیر تشکیل شوند. با توجه به اثر رادیکال، تعادل دینامیکی ایجادشده به‌شدت به‌سمت قطعه‌های



شکل ۱- نمایی از فرایند ATRP [۶].

خفته تغییر می‌کند و غلظت‌های کم برای رادیکال پایدار را فراهم می‌کند. درنتیجه امکان رشد هم‌زمان تمام زنجیرهای پلیمری فراهم می‌شود و پایانش دومولکولی نیز کاهش می‌یابد. کنترل در ATRP تا حد زیادی به تعادل مناسب فرایند فعال‌سازی (تولید رادیکال، k_{atc}) با فرایند نافعال‌سازی (تشکیل آلکیل هالیدها، k_{deact}) وابسته است. مقدار ثابت‌ها و نسبت آن‌ها ($K_{ATRP}=k_{act}/k_{deact}$)، غلظت رادیکال‌ها، سرعت پلیمرشدن و پایانش و همچنین Đ را تعیین می‌کند. مقدار ثابت‌ها وابسته به ساختار کاتالیزگر، آغازگر و مونومر و همچنین نوع حلال و شرایط واکنش است. در یک ATRP معمول، به‌منظور حفظ غلظت رادیکال‌ها در حد کم و کاهش واکنش‌های پایانش، K_{ATRP} باید به اندازه کافی کوچک باشد. این پلیمرشدن از ویژگی‌های فرایند کنترل‌شده برخوردار است [۶،۷].

آشنایی با اجزای تشکیل‌دهنده سامانه ATRP

در طول دو دهه گذشته، فرایندهای ATRP سازگار با محیط‌زیست بر دو جنبه تأکید داشته‌اند:

۱- کاهش مقدار کاتالیزگر فلزی مورد نیاز که امکان کنترل پلیمرشدن را فراهم می‌کند؛

۲- استفاده از حلال یا مخلوط حلال‌های سازگار با محیط‌زیست در فرایند.

در محیط واکنش ATRP، مواد و عوامل متفاوتی چون انواع مونومر، فلز واسطه، لیگاند، حلال و دمای پلیمرشدن وجود دارد. انتخاب آغازگر، کاتالیزگر و سایر شرایط واکنش به عوامل مختلف مانند نوع مونومر، حلال، دمای واکنش، گروه‌های عاملی، اندازه و مقیاس واکنش وابسته است [۸].

کمپلکس فلزی

مهم‌ترین جزء در یک سامانه ATRP، کمپلکس فلز واسطه است

که شامل یک فلز واسطه و چند لیگاند در اطراف آن است. زمانی که از مونومرهای یکسان استفاده می‌شود، سازوکار پلیمرشدن ممکن است به ساختار کمپلکس فلزی به‌کاررفته وابسته باشد. طی ۲۰ سال گذشته تعداد زیادی از کمپلکس‌های فعال به‌عنوان کاتالیزگر استفاده شده‌اند. طراحی منطق این لیگاندها باعث شده است تا مقدار کاتالیزگر مورد نیاز تا کمتر از ppm ۱۰۰ کاهش یافته و دامنه مونومر استفاده‌شده گسترش یابد. در این زمینه، فلزات واسطه متعددی به‌کار رفته‌اند که می‌توان از مولیبدن، آهن، نیکل و کبالت نام برد، اما فلز مس کاربردی‌ترین فلز واسطه است. مرکز فلزی که بدین‌منظور استفاده می‌شود، باید دارای مجموعه‌ای از مشخصات و ویژگی‌های زیر باشد:

۱- حداقل باید دو عدد اکسایش داشته باشد که در یک الکترون با یکدیگر تمایز داشته باشند؛

۲- نسبت به هیدروژن تمایل قابل‌قبولی داشته باشد؛

۳- با لیگاند بتواند کمپلکس قدرتمندی ایجاد کند.

از مهم‌ترین لیگاندهای استفاده‌شده با کاتالیزگرهای برپایه مس، می‌توان از بی‌پیریدین و پیریدین‌ایمین نام برد. طی سال‌های گذشته، لیگاندهای بسیاری در ATRP کاتالیزشده با مس به‌کاررفته‌اند که موفق‌ترین آن‌ها برپایه نیتروژن هستند. مهم‌ترین لیگاندهای استفاده‌شده در سامانه‌های ATRP عبارت‌اند از: لیگاندهای برپایه بی‌پیریدین، پیکولیل‌آمین و لیگاندهای هگزادنتات. افزون‌بر لیگاندهای معرفی‌شده به‌عنوان کارآمدترین لیگاندها در ATRP، سامانه‌های کمپلکس دیگری نیز استفاده شده‌اند که کارایی کمتری دارند. از مهم‌ترین آن‌ها می‌توان به پیریدین‌ایمین، درشت‌حلقه‌ها و لیگاندهای آنیونی اشاره کرد [۹].

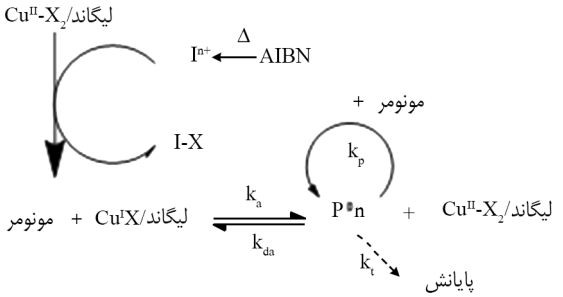
آغازگر

آلکیل‌هالیدها (RX) به‌طور معمول در ATRP به‌عنوان آغازگر استفاده می‌شوند. آغازگرها و مقدار RX در تعیین تعداد زنجیرهای درحال‌رشد نقش اصلی دارند. درواقع، اگر واکنش شروع سریع باشد و انتقال و پایانش ناچیز باشد، تعداد زنجیرهای درحال‌رشد ثابت شده و با غلظت آغازگر اولیه برابر می‌شود. سامانه آغازگر استفاده‌شده در ATRP به‌طور معمول شامل یک آغازگر RX و یک کاتالیزگر فلز واسطه در حالت اکسایش کم است. برای انجام پلیمرشدن موفق لازم است که اتم هالوژن موجود در RX به‌سرعت و به‌طور گزینشی در میان زنجیرهای درحال‌رشد و کمپلکس فلزی مهاجرت کند و جابه‌جا شود. سرعت پلیمرشدن با توجه به غلظت RX از درجه اول است. برای دست‌یابی به پلیمرهای با ساختار خوب تعریف‌شده با Đ باریک، گروه هالید و X باید به‌سرعت و به‌طور گزینشی بین زنجیر درحال‌رشد و کمپلکس فلز واسطه مهاجرت کند. بنابراین طبق پژوهش‌های De Bon و همکاران بهترین نتایج ازنظر کنترل وزن مولکولی زمانی به‌دست می‌آید که X برم یا کلر باشد. ترکیبات پلی‌هالوژنی (مانند CCl_4 و $CHCl_3$) و ترکیباتی با پیوند R-X ضعیف مانند S-X، N-X و O-X نیز می‌توانند در سامانه‌های آغاز ATRP استفاده شوند. مهم‌ترین روش‌های ATRP استفاده‌شده عبارت‌اند از:

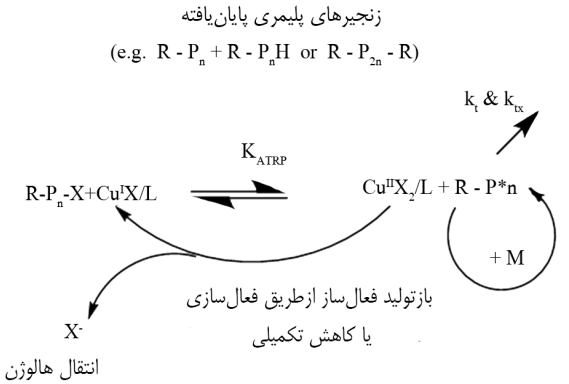
- با فعال‌سازهای بازساخته با انتقال الکترون (ARGET-ATRP)؛
- با آغازگرهایی برای بازسازی پیوسته فعال‌ساز (ICAR-ATRP)؛
- با فعال‌ساز مکمل و عامل کاهنده (SARA-ATRP)؛
- با واسطه الکتروشیمیایی (eATRP) [۱۰].

ATRP عادی: در ATRP عادی واکنش اکسایش-کاهش برگشت‌پذیر امکان کنترل رشد زنجیرهای پلیمری را فراهم می‌کند. بین ۱ درصد تا ۱۰ درصد زنجیرها پایانش می‌یابند و بدین‌دلیل برای دست‌یابی به تبدیل‌های زیاد به کاتالیزگر در غلظت زیاد نیاز است. در هر واکنش پایانش رادیکال-رادیکال به‌طور برگشت‌ناپذیر مقداری معادل با ۲ برابر از فعال‌ساز Cu^I مصرف می‌شود. پلیمرشدن بدون غلظت کافی از کاتالیزگر اولیه با تبدیل کم پس از مصرف تمام فعال‌ساز، متوقف می‌شود. اولین مطالعه درباره سامانه‌های ATRP برپایه کاتالیزگرهای مس برای سنتز استیرن و متیل‌آکریلات انجام شد. اجزای واکنش در یک سامانه ATRP عادی شامل قطعه‌های هالید آلی (R-X)، آغازگر ATRP و یک کمپلکس فلز واسطه در حالت اکسایش کم (M^n-Y/ligand) است که به‌عنوان فعال‌ساز شناخته می‌شود.

ازنظر مکانیکی، ATRP براساس فرایند انتقال الکترون کروی داخلی است که شامل یک انتقال (شبه)هالوژن برگشت‌پذیر از قطعه نافعال (P_n-X) به یک کمپلکس فلز واسطه (M_t^n/L^n) است. درنتیجه رادیکال‌های درحال‌رشد (P_n^*) و کمپلکس‌های فلزی در حالت اکسایش زیاد (به‌عنوان مثال $X\text{-}M_t^{m+1}/L^n$) تشکیل می‌شوند. رشد زنجیرهای پلیمری با افزودن مونومرها به رادیکال‌های تولیدشده با ثابت رشد k_p واسطه ادامه پیدا می‌کند. رادیکال‌ها به‌طور برگشت‌پذیر با کمپلکس‌های فلزی در واکنش نافعال‌سازی برای تشکیل مجدد قطعه‌های نافعال و کمپلکس فلزی واسطه در حالت اکسایش کم واکنش می‌دهند. رادیکال‌ها با ثابت سرعت پایانش k_t، پایان می‌یابند. Boyer و همکاران از ۱-فنیل اتیل کلرید (PECL) به‌عنوان آغازگر و کلرید مس و بی‌پیریدین به‌عنوان سامانه کاتالیزی استفاده کردند. پلی‌استیرن سنتزشده در این سامانه دارای



شکل ۲- ATRP معکوس که تشکیل فعال‌ساز Cu^{I} و آغازگر نافعال را از رادیکال‌های تشکیل‌شده از یک آغازگر رادیکال آزاد اضافه‌شده نشان می‌دهد [۵].



شکل ۳- ATRP بازسازی‌شده با فعال‌ساز [۱۲].

وزن مولکولی نزدیک به مقادیر نظری و Đ نسبتاً باریک (۱/۵) بود. به‌دلیل فعالیت کاتالیزگر و سرعت رشد کم مشاهده‌شده، پلیمرشدن استیرن در دمای زیاد (۱۳۰ °C) انجام شد. بااین‌حال، به‌دلیل غلظت زیاد کاتالیزگر و محدودیت‌های حل‌پذیری در چنین سامانه‌هایی نمی‌توان به حالت همگن کامل دست یافت [۱۱].

ATRP معکوس: راه‌های گوناگونی برای دست‌یابی به تعادل در ATRP وجود دارد. در سال ۱۹۹۵ مشخص شد، تعادل در ATRP می‌تواند از روش‌های زیر حاصل شود:

–دریک ATRP عادی، استاندارد و معمول با یک آغازگر ATRP (RX) و یک کاتالیزگر با فلز واسطه در حالت اکسایش کم (M_t^n)؛

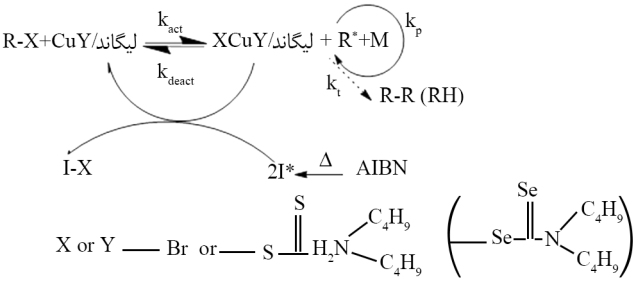
– ATRP معکوس با افزوده‌شدن یک جزء فلز واسطه در حالت اکسایش زیاد آن (M_t^{n+1}-X_2/L) آغاز می‌شود. سپس طی واکنش با یک آغازگر رادیکال آزاد به فعال‌ساز تبدیل می‌شود. این واکنش هم‌زمان با تشکیل آغازگر نافعال انجام می‌شود.

هر دو روش ATRP عادی و معکوس با به‌کارگیری غلظت اکی‌مولار کاتالیزگر و آغازگر توسعه یافته است. افزون‌براین، مقدار زیاد کاتالیزگر اضافه‌شده نیازمند استفاده از چند مرحله خالص‌سازی است (شکل ۲) [۳].

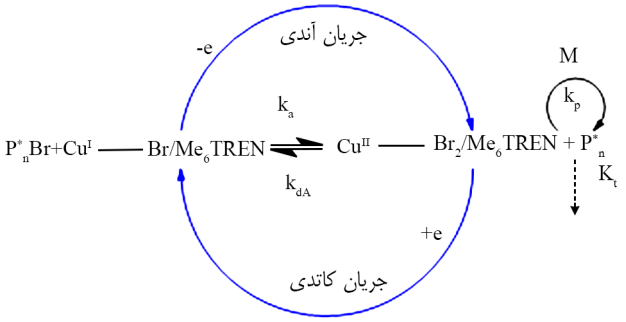
ATRP با فعال‌سازهای بازساخته با انتقال الکترون (*ARGET–ATRP*): از مشکلات تجاری‌سازی محصولات واکنش‌های ATRP باوجود خواص جالب توجه آن‌ها، وجود فلز باقی‌مانده در محصولات است. باوجود روش‌های متعدد موجود برای جذب و استخراج این فلزات، بهترین روش کاهش غلظت آن‌ها در محیط واکنش است. ازاین‌رو، روش مزبور به‌عنوان یک روش سبز شناخته می‌شود که در آن از کاتالیزگر در حد ppm استفاده می‌شود. روش ARGET-ATRP مطمئن‌ترین روش برای این منظور است. در این روش، آغازگر مجدداً به‌وسیله ARGET-ATRP تولید می‌شود. ویژگی متمایز این روش‌ها که تولید پلیمرهای ویژه را امکان‌پذیر می‌سازد، وجود عوامل کاهنده شیمیایی برای تولید قطعه‌های فعال‌ساز $Cu^{I}L^{+}$ در محیط است. کمپلکس‌های فعال به‌شکل درجا از کمپلکس‌های با حالت اکسایشی زیاد به‌وجود می‌آیند. این کمپلکس‌ها به‌طور پیوسته تولید می‌شوند، بنابراین انجام فرایند با غلظت‌های کم کاتالیزگر در سامانه وجود دارد (شکل ۳) [۱۲].

ATRP با آغازگرهایی برای بازسازی پیوسته فعال‌ساز (*ICAR-ATRP*): در سال ۲۰۰۶، Matyjaszewski و همکاران نوعی روش اصلاح‌شده ATRP را با نام ICAR-ATRP گسترش دادند که تنها به مقدار ppm ۱۰۰–۱۰۰۰ از کاتالیزگر نیاز دارد. این روش به‌عنوان روش جدید ATRP توجه زیادی را جلب کرده است، زیرا به‌طور مؤثر می‌توان آن را بدون فرایند پیچیده حذف کاتالیزگر و شرایط سخت واکنش بی‌اکسیژن انجام داد. مقاومت زیاد دربرابر اکسیژن و استفاده کمتر از کاتالیزگر با افزودن آغازگر رادیکال آزاد گرمایی برای سنتز پلیمرهای جدید با ساختار جانبی مدانتظار مناسب است. در ICAR-ATRP که منبعی از رادیکال‌های آزاد آلی برای بازسازی پیوسته است، غلظت بسیار کمی از فعال‌ساز Cu^{I} (۵–۵۰ ppm) به‌کار برده می‌شود. در چنین مقادیر کمی، حذف یا بازیابی مجدد کمپلکس‌های کاتالیزگر در بسیاری از کاربردها مهم نیست.

در این واکنش، Cu^{0} طی یک واکنش متناسب Cu^{II} می‌دهد تا آغازگر Cu^{I} تشکیل شود. بنابراین به‌عنوان یک عامل کاهنده در ICAR-ATRP عمل می‌کند. همچنین Cu^{0} می‌تواند به‌طور مستقیم با آلکیل هالیدها واکنش دهد و به‌عنوان یک آغازگر جایگزین عمل کند. نکته مهم در ICAR-ATRP، بازسازی کند و پیوسته فعال‌ساز $Cu^{I}L^{+}$ از یک منبع رادیکال خارجی مانند آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) است. در شرایط کنترل‌شده و موفق ICAR-ATRP،



شکل ۴- نمایی از فرایند ICAR-ATRP [۱۴].



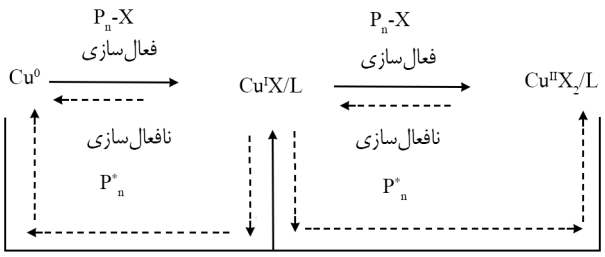
شکل ۵- طرح پیشنهادی پلیمرشدن eATRP [۱۶].

تجزیه آغازگر رادیکالی (I_2) بسیار کند است، هرچند این سرعت می‌تواند به‌وسیله تغییر نوع و غلظت رادیکال و نیز دمای واکنش تنظیم شود. در این پلیمرشدن از مقدار کم کاتالیزگر استفاده می‌شود. این سامانه آغازگر می‌تواند بخش کوچکی از زنجیرهای آغازشده را درگیر کند. ازنظر سینتیکی، ICAR با ARGET متفاوت است، زیرا سرعت پلیمرشدن به ماهیت کاتالیزگر بستگی ندارد. همچنین ازنظر سینتیکی شبیه پلیمرشدن انتقال زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT) یا پلیمرشدن رادیکالی معمولی است. زیرا سرعت کلی فقط به سرعت تجزیه آغازگر رادیکالی و ضریب سرعت پایانش بستگی دارد. ICAR-ATRP از سینتیک حالت پایدار پیروی می‌کند که عامل محدودکننده برای آن تجزیه AIBN است. در پلیمرشدن ICAR برای مونومرهای استیرن و متیل‌متاکریلات با مقدار کاتالیزگر کمتر از ppm ۵۰ و با استفاده از لیگاندهای TPMA، PMDETA و Me_6TREN انجام شده است. Đ برای لیگاندهای TPMA و Me_6TREN کمتر از ۱/۱۲ بوده، در حالی که استفاده از PMDETA به پراکندگی زیاد ۱/۶ منجر شده است (شکل ۴) [۱۳،۱۴].

ATRP با واسطه الکتروشیمیایی (eATRP): پلیمرشدن eATRP روش جالبی برای کنترل MW و Đ و معماری پیچیده در غلظت‌های کم کاتالیزگرهای برپایه مس است. در این سامانه‌ها، هسته اصلی واکنش بر ماهیت اکسایش-کاهش کمپلکس‌های مس استوار است. در eATRP برای تولید مستقیم کمپلکس فعال‌ساز به‌جای مواد کاهنده شیمیایی مانند AGET یا ARGET از جریان الکتریکی استفاده می‌شود. عوامل کاهنده شیمیایی محصولات جانبی اکسایش را در مخلوط واکنش برجا می‌گذارند. در eATRP می‌توان با دقت سرعت پلیمرشدن و غلظت رادیکال‌ها را انتخاب کرد. در eATRP کمپلکس فعال‌ساز $(Cu^IL)^+$ با کاهش $(X\text{-}Cu^{II}L)^+$ در الکترود مشخص تولید می‌شود. نسبت کاتالیزگر فعال‌ساز به نافعال‌ساز به‌طور دقیق با استفاده از فرایند کاهش-اکسایش الکتروشیمیایی به‌طور دقیق کنترل می‌شود. بیش از یک دهه است که استفاده از ولتامتری چرخه‌ای برای چرخه‌های کمپلکس مس در ارزیابی فعالیت کمپلکس‌های کاتالیزگر برپایه مس مورد توجه قرار گرفته است. مقدار $E_{1/2}$ برای زوج اکسایش-کاهش Cu^I/Cu^{II} به ماهیت لیگاند و هالوژن بسیار وابسته است. سازوکار پیشنهادی برای E_{atrp} در کنترل نسبت Cu^I/Cu^{II} و تشکیل مجدد فعال‌سازها در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۵،۱۶].

ATRP با فعال‌ساز مکمل و عامل کاهنده (SARA-ATRP): در اواخر دهه ۱۹۹۰ نشان داده شد، واکنش ATRP با کنترل مناسب را می‌توان درون یک ظرف با آب‌بندی مناسب بدون نیاز به اکسیژن‌زدایی یا حذف بازدارنده با استفاده از پودر Cu^0 به‌عنوان عامل کاهنده انجام داد. برخلاف فرایندهای اکسیژن‌زدایی معمول، پیش از آغاز پلیمرشدن یک دوره بازدارندگی درخور توجهی وجود دارد. هنگامی که واکنش در یک ظرف درباز اتفاق می‌افتد، هیچ تبدیل مونومری مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد، سرعت بازسازی کاتالیزگر کندتر از سرعت نفوذ اکسیژن به مخلوط واکنش است. اصول کلی SARA مشابه با روش ARGET است. با این تفاوت که در این روش از یک آغازگر رادیکالی معمولی برای کم کردن مقدار کمپلکس فلزی استفاده می‌شود. به‌عبارت دیگر، وجود اکسیژن در ATRP را می‌توان با استفاده از عامل کاهنده اضافی تحمل کرد. بدین‌منظور و برای حذف Cu^0، $X\text{-}Cu^{II}L^+$ به واکنش ATRP عادی برای بازتولید فعال‌ساز Cu^IL^+ اضافه می‌شود.

عوامل کاهنده‌ای که برای این هدف استفاده می‌شوند، شامل اسکوربیک اسید (AAc)، قلع (II) اتیل هگزانوات ($Sn(EH)_2$)، فنول‌ها، آمین‌ها و فلزات صفرظرفیتی مانند Cu^0 است. Cu^0 یا Fe^0 به‌عنوان عامل کاهنده به‌طور مؤثر برای کاهش مقدار Cu^{II} جمع‌شده در سامانه با تبدیل آن به Cu^I عمل می‌کند. این مسئله نشان می‌دهد، ATRP می‌تواند به‌طور درخور توجهی به‌سرعت رخ دهد. در این سامانه‌ها به‌دلیل غلظت اندک رادیکال‌ها، اکسیژن به‌طور گزینشی با



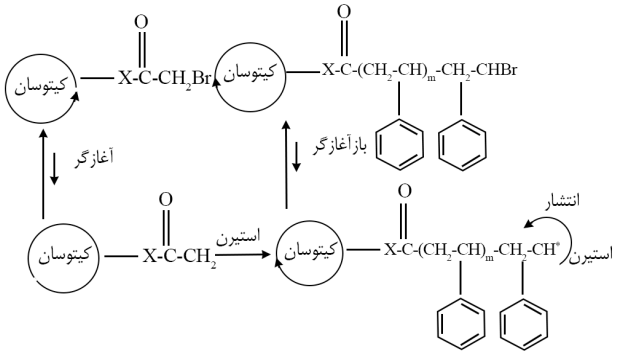
شکل ۶- نمایی از انجام فرایند SARA–ATRP [۱۷].

کاتالیزگر Cu^I وارد واکنش می‌شود. کاتالیزگر اکسیدشده را می‌توان با Cu^0 به Cu^I کاهش داد تا زمانی که تمام اکسیژن موجود مصرف شود.

ازلحاظ نظری در شرایط SARA-ATRP مس صفرظرفیتی که عموماً به‌شکل سیم استفاده می‌شود، در واکنش با ME_6TREN واکنش می‌دهد و فعال‌ساز (Cu^I/ME_6TREN) تشکیل می‌شود. در این سامانه، Cu^0 به‌عنوان عامل کاهنده و نیز فعال‌ساز مکمل، فعالیت می‌کند. از این سامانه برای بررسی تأثیر این نوع پلیمرشدن از سنتز MMA و St استفاده شد. نتایج نشان داد، پلیمرشدن تنها در مجاورت پودر Cu^0 ده مرتبه سریع‌تر انجام شد. درصد تبدیل زیاد و وزن مولکولی کنترل‌شده مناسب بود و پراکندگی در حدود ۱/۲ نیز طی زمان کوتاهی به‌دست آمد. این افزایش سرعت پلیمرشدن به‌دلیل کاهش تدریجی نافعال‌ساز $X\text{-}Cu^{II}L^+$ بود (شکل ۶) [۱۷].

SARA-ATRP به‌سادگی با یک سیم مسی و خارج از محلول، به‌طور مکانیکی یا با همزن، به‌خوبی کنترل و واکنش (به‌ویژه برای کاتالیزگرهای فعال) به‌سرعت در نبود سیم‌های فلزی متوقف می‌شود. فلزات صفرظرفیتی مانند Fe^0، Cu^0، Zn^0 یا Mg^0 به‌طور گسترده از سال ۱۹۹۷ استفاده شده‌اند. این کار باعث شده است تا SARA-ATRP روشی بسیار قدرتمند باشد و به‌آسانی انجام شود. در SARA-ATRP، Cu^IL^+ قسمت عمده‌ای از (درشت) هالیدهای آلکیل را فعال می‌کند، درحالی‌که $X\text{-}Cu^{II}L^+$ رادیکال‌ها را نافعال می‌کند. فعال‌سازی با Cu^0 آهسته‌تر بوده و Cu^0 نوعی فعال‌ساز مکمل آلکیل هالیدهاست. نافعال‌سازی با $X\text{-}Cu^IL$ ناچیز تلقی می‌شود. سرعت واکنش در این روش در مجاورت کاتالیزگر سبز در مقایسه با سایر روش‌های ATRP، پنج برابر سریع‌تر است. نتایج نشان می‌دهد، این سامانه کاتالیزگر سبز به عوامل کاهنده پاسخ می‌دهد و از سازوکار ARGET-ATRP پیروی می‌کند [۱۸].

پلیمرشدن‌های آغازشده با سطح (SI-ATRP): اصلاح سطح با فیلم‌های پلیمری نازک به‌طور گسترده برای تنظیم خواص سطحی مانند ترشوندگی، زیست‌سازگاری، مقاومت به خوردگی و اصطکاک استفاده می‌شود. این فیلم‌ها را می‌توان با نوعی پوشش پلیمری روی سطوح



شکل ۷- سازوکار انجام SI-ATRP [۲۰].

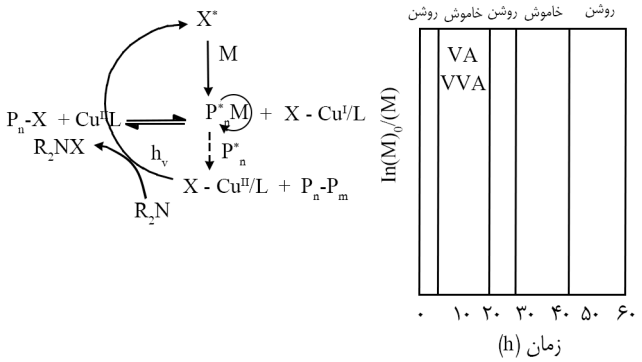
مختلف ایجاد کرد. پلیمرشدن‌های آغازشده از سطح، که "پیوند از" نیز نامیده می‌شوند، با استفاده از آغازگرهای متصل به سطح انجام می‌شوند. این روش برای دست‌یابی به عملکرد، چگالی و ضخامت پوشش‌های فیلمی و برس‌های پلیمری روی سطح با وزن مولکولی کنترل‌پذیر سودمند است. با استفاده از این روش می‌توان معماری‌های مختلف در الگوهای برس‌های پلیمری را مشاهده کرد (شکل ۷) [۱۹،۲۰].

نورالقایی ATRP: ATRP نورالقایی با غلظت کاتالیزگر در حد ppm و بدون استفاده از آغازگرهای نوری، به‌طور موفقیت‌آمیز انجام شده است. این فرایند در حلال‌های آلی و در آب انجام می‌شود. در این روش فرایند پلیمرشدن بسیار کنترل‌پذیر است که موجب گسترش زنجیر و تشکیل کوپلیمرهای دسته‌ای می‌شود. واکنش به آسانی با روشن–خاموش کردن منبع نوری متوقف می‌شود (شکل ۸) [۲۱].

کاتالیزگرها

ATRP نوعی فرایند کاتالیزی است که می‌تواند به‌وسیله بسیاری از کمپلکس‌های فلزات واسطه فعال اکسایش–کاهش انجام شود. نافعال‌ساز با رادیکال در حال انتشار وارد واکنش معکوس (k_{deact}) می‌شود تا قطعه‌های نافعال و فعال‌ساز را دوباره تشکیل دهد. زنجیرهای پلیمر به‌واسطه افزوده‌شدن رادیکال‌ها به مونومرها با ثابت سرعت k_p، رشد می‌کنند. واکنش‌های پایانش (k_t) معمولاً ازطریق تسهیم نامتناسب و ترکیب انجام می‌شوند. باید درنظر داشت، در یک واکنش ATRP کنترل‌شده، تنها درصد کمی از زنجیرهای پلیمر پایان می‌یابند. این مسئله می‌تواند به‌دلیل غلظت کم رادیکال‌های درحال‌رشد و غلظت زیاد قطعه‌های نافعال باشد که باعث کم‌شدن واکنش‌های پایانش می‌شود.

کاتالیزگرها به‌عنوان واسطه در انجام ATRP نقش اساسی دارند. آن‌ها افزون‌بر شتاب‌دهی واکنش‌های شیمیایی، قابلیت افزایش گزینش‌پذیری تبدیل‌های شیمیایی را نیز دارند. برای اینکه کمپلکس



شکل ۸- نمایی از فرایند ATRP نورالقایی. با خاموش یا روشن کردن منبع نور می‌توان پلیمرشدن را کنترل کرد [۲۱].

فلزی یک کاتالیزگر برای ATRP کارآمد باشد، باید چند پیش‌نیاز زیر را داشته باشد:

۱- مرکز فلز باید حداقل دو حالت اکسایش دسترس‌پذیر داشته باشد که با یک الکترون ازهم جدا شده‌اند.

۲- مرکز فلز باید به (شبه)هالوژن تمایل مناسبی داشته باشد.

۳- حلقه کوئوردیناسیونی اطراف فلز باید پس از اکسایش گسترش‌پذیر باشد تا به‌طور گزینشی یک (شبه)هالوژن در آن جای گیرد.

۴- لیگاند و (شبه)هالوژن باید بتوانند فلز را به‌شدت کمپلکس کنند [۲۲].

کاتالیزگرها باید دربرابر ناخالصی‌ها بسیار مقاوم باشند و درنهایت بتوانند حذف یا بازیابی شوند، مگر در حالتی که بتوان از آن‌ها در مقادیر ppm استفاده کرد. برای بسیاری از سامانه‌های ATRP، غلظت کاتالیزگر استفاده‌شده در حد ppm ۱۰۰۰۰-۱۰۰۰ است که برای کنترل مناسب سامانه پلیمرشدن با سرعت قابل‌قبول ضرورت دارد. ATRP به‌عنوان فرایند برپایه کاتالیزگر شناخته می‌شود که می‌تواند در بسیاری از کمپلکس‌های فلز واسطه اکسایش-کاهش فعال (مس در Cu^{I}/L و $X\text{-}Cu^{II}/L$ کاربردی‌ترین فلز واسطه است) استفاده شود. ATRP با واسطه مس ابتدا در سال ۱۹۹۰ کشف شد که در آن نوعی فعال‌ساز Cu^{I}/L با قطعه‌های نافعال به‌طور برگشت‌پذیر واکنش داده و نافعال‌ساز $X-Cu^{II}/L$ و یک رادیکال درحال‌انتشار را تشکیل می‌دهد. اکسیژن در واکنش‌های ATRP ازطریق فرونشانی رادیکال‌ها و اکسایش فعال‌ساز در فعال‌سازی و انتشار زنجیرها دخالت می‌کند. باید درنظر داشت، در تعادل ATRP غلظت فعال‌ساز نسبت به رادیکال‌های درحال‌رشد بیشتر است. بنابراین، اکسایش فعال‌ساز مسیر غالبی برای کنترل ATRP بوده و در ATRP عادی برگشت‌ناپذیر است. فعالیت کاتالیزگرهای مس استفاده‌شده در ATRP، برای دست‌یابی به نتایج مطمئن به موارد زیر بستگی دارد:

۱- پتانسیل کاهش آن‌ها؛

۲- انرژی بازآرایی موردنیاز برای جابه‌جایی بین دو حالت اکسایش مرکز فلز [۲۲].

اثر حلال

حلال نقش اساسی در ATRP دارد. حلال برای حل کردن واکنشگرها و محصولات و نیز تنظیم واکنش کاتالیز استفاده می‌شود. حلال‌های مختلف برای مونومرهای گوناگون استفاده می‌شوند. Pavan و همکاران، ثابت تعادل ATRP را برای تعیین میزان تأثیر حلال‌ها اندازه‌گیری کردند. نتایج نشان داد، ترتیب رایج‌ترین حلال‌ها ازنظر اثرگذاری در فرایند ATRP به‌صورت زیر است:

آنیسول< استونیتریل< دی‌متیل‌فرمامید< دی‌متیل سولفوکسید

نوع حلال در فرایند ATRP، به‌ویژه در مواقعی بسیار مؤثر است که پلیمر حاصل نمی‌تواند در مونومر آن حل شود. حلال برای به‌کارگیری در فرایند ATRP باید پیش‌نیازهایی داشته باشد:

۱- نباید به‌عنوان عامل انتقال زنجیر عمل کند، مانند تتراهیدروفوران (THF)؛

۲- نباید کاتالیزگر را مسموم کند، مثلاً کربوکسیلیک اسیدها یا فسفین در ATRP برپایه مس؛

۳- نباید باعث تحریک واکنش‌های جانبی شود، به‌عنوان مثال، حذف HX از پلی‌استیریل هالیدها که در یک حلال پروتون‌زا (protic solvent) یک‌قطبی بارزتر است.

افزون بر موارد یادشده، این احتمال که ساختار یا وضعیت کمپلکس کاتالیزگر ممکن است در حلال‌های مختلف تغییر کند نیز باید درنظر گرفته شود. همچنین Pavan و همکاران از روابط انرژی برای تعیین میزان فعالیت کاتالیزگر در چند حلال آلی و آب استفاده کردند. نتایج نشان داد، آب فعال‌ترین حلال برای ATRP بوده که به‌طور تجربی نیز تأیید شده است. ATRP آبی فرصت‌های منحصربه‌فردی مانند تهیه پلیمرهای محلول در آب و سنتز ترکیبات پلیمر پروتئینی یا سایر هیبریدهای زیستی را ارائه می‌دهد. بااین‌حال، ATRP در محیط‌های آبی به دو دلیل چالش‌برانگیز است:

۱- مقدار K_{ATRP} در آب تا پنج مرتبه بزرگ‌تر از حلال‌های آلی معمول است که به غلظت زیاد رادیکال و درنتیجه پایانش بیشتر رادیکال منجر می‌شود.

۲- گونه نافعال‌ساز $X\text{-}Cu^{II}L^{+}$ باعث تجزیه مقدار شایان توجهی از هالید شده و مجموعه $Cu^{II}L\,(H_2O)^{+2}$ را تشکیل می‌دهد. این

کمپلکس رادیکال‌ها را نافعال نمی‌کند و موجب ازدست رفتن کنترل می‌شود [۲۳].

نقش مونومر

مونومرهایی مانند استیرن، متاکریلات، متیل‌آکریل‌آمید و آکریلونیتریل به‌طور موفقیت‌آمیز با استفاده از ATRP سنتز شده‌اند. در شرایط و کاتالیزگر یکسان، هر مونومر باید مقادیر ویژه خود را برای k_{act} ،k_{ATRP} k_{deact}، داشته باشد. افزون‌براین، هر مونومر دارای سرعت انتشار ذاتی (k_p) ویژه‌ای است. بنابراین برای یک مونومر ویژه، یک کاتالیزگر با واکنش‌پذیری مناسب برای حفظ کنترل پلیمرشدن استفاده می‌شود. ATRP قابلیت انجام پلیمرشدن برای طیف وسیعی از مونومرها شامل مونومرهای بدون گروه عاملی مانند استیرن (St)، متیل متاکریلات (MMA)، آکریلات‌ها، آکریلونتیریل‌ها و مونومرهای با گروه عاملی مانند گلیسیدیل آکریلات، هیدروکسی‌اتیل آکریلات (HEA)، هیدروکسی‌اتیل متاکریلات (HEMA) و ۲- دی‌متیل‌آمینواتیل متاکریلات (DMAEMA) را دارد [۲۴].

دما

دمای زیاد معمولاً برای ATRP به‌دلایل زیر مفید است:

۱- سرعت پلیمرشدن در ATRP به‌دلیل افزایش k_p و k_{ATRP} افزایش می‌یابد.

۲- ممکن است نسبت‌های زیاد k_p/k_t و کنترل بهتر بر وزن مولکولی مشاهده شود، درنتیجه انرژی فعال‌سازی زیادتر برای انتشار رادیکال نسبت به پایانش رادیکال وجود دارد.

۳- حل‌پذیری کاتالیزگر افزایش می‌یابد.

واکنش‌های انتقال زنجیر و واکنش‌های جانبی ممکن است در دماهای بیشتر نمود بیشتری پیدا کنند و تجزیه کاتالیزگر نیز سریع‌تر رخ دهد. دمای بهینه به مونومر، کاتالیزگر و وزن مولکولی مدنظر بستگی دارد. ازسوی‌دیگر، ATRP در دمای کم از چند جنبه سودمند و ضروری است. در دمای کم اتصال‌دهی عرضی گرمایی، انتقال زنجیر، آغاز گرمایی خودبه‌خود و همچنین سایر واکنش‌های جانبی با آسانی کمتری رخ می‌دهند و پلیمرهای فضامنظم بیشتر در دمای کم تولید می‌شوند. برای ATRP در دمای کم، سامانه کاتالیزی بسیار فعال مورد نیاز است و چنین سامانه‌هایی بسیار محدوداند. در رویکرد بهینه برای ATRP معمول از Cu^0-RDRP و Cu^0 شامل پلیمرشدن رادیکالی نافعال برگشت‌پذیر (SARA ATRP) برای پلیمرشدن آکریلات‌ها و متاکریلات‌ها در دمای محیط یا کمتر استفاده می‌شود. این مسئله موجب تولید پلیمرهای با وزن مولکولی بسیار زیاد یا پلیمرهای بسیار دوسوآرایش می‌شود. هیچ‌گونه پلیمرشدن در دمای محیط باوجود حلال‌های غیرقطبی مانند تولوئن و زایلن انجام نمی‌شود [۲۵].

کنترل معماری درشت‌مولکول

ترکیب پلیمر

کوپلیمرهای تهیه‌شده با ATRP شامل درشت‌مولکول‌هایی با توزیع مناسب واحدهای مونومری همراه با بدنه اصلی پلیمری یا هر جزء دیگری در کوپلیمر هستند. این مورد شامل هوموپلیمرها و کوپلیمرهای آماری، حلقوی، گرادیانی، دسته‌ای و شانه‌ای-پیوندی است.

باوجود تمام پیشرفت‌ها هنوز محدودیت‌هایی درباره مونومرهای استفاده‌شده در ATRP وجود دارد. این محدودیت‌ها مربوط به الزامات فعال‌سازی تکرارشونده قطعه‌های نافعال به‌وسیله کمپلکس‌های فلز واسطه است. بنابراین آلکان‌های ساده به‌ویژه با کاتالیزگرهای آکریلاتی به‌سختی می‌توانند پلیمر شوند. مهم‌ترین تفاوت پلیمرهای تهیه‌شده ازطریق ATRP با رادیکالی معمول، کنترل زیاد معماری، Đ، MW و گروه‌های عاملی است. محدودیت‌های در وزن مولکولی ابتدا با واکنش‌های ARGET برطرف شد که طی آن واکنش‌های جانبی به‌حداقل رسید و امکان تولید پلی‌متیل متاکریلات و پلی‌متیل آکریلات با وزن مولکولی زیاد ۱,۰۰۰,۰۰۰ فراهم شد [۲۶].

توپولوژی پلیمر

چند روش برای افزودن شاخه به پلیمرهای تهیه‌شده با ATRP و تولید انواع کوپلیمرهای شانه‌ای و پیوندی و پلیمرهای پرشاخه، ستاره‌ای، حلقه‌ای و شبکه‌ای وجود دارد. کوپلیمرهای شانه‌ای و پیوندی به دسته عمومی پلیمرهای غیرخطی با توزیع تصادفی شاخه‌ها تعلق دارد که عموماً شامل یک شاخه اصلی و شاخه‌هایی با ساختارهای مختلف است. کوپلیمرهای پیوندی با ساختار مشخص از دو روش پیوندزنی از و پیوندزنی به تهیه می‌شوند. واکنش‌های پیوندزنی از، برای کوپلیمرهای با شاخه اصلی پلی‌اتیلن، پلی‌وینیل‌کلرید و پلی‌ایزوبوتیلن استفاده می‌شوند. روش پیوندزنی به، آسان‌ترین روش برای سنتز کوپلیمرهای پیوندی با ساختار مشخص و زنجیرهای جانبی دارای ساختار مناسب است.

برس‌های درشت‌مولکولی: برس‌های درشت‌مولکولی دارای چگالی شبکه‌ای‌شدن زیادی هستند و یک پیوند در هر واحد تکرارشونده شاخه اصلی دارند. ساختار به‌وجودآمده با پیوند عرضی زیاد، شاخه اصلی را مجبور می‌کند تا از یک ساختار تصادفی گاوسی به ساختاری با زنجیرهای گسترش‌یافته تبدیل شود.

کوپلیمرهای پرشاخه و ستاره‌ای: شاخه‌ها ازطریق فرایند دومرحله‌ای پیوندزنی از یا پیوندزنی به یا ازطریق کوپلیمرشدن هم‌زمان کنترل‌شده با کومونومرهای دی‌وینیل به شاخه اصلی افزوده می‌شوند. اگر مقدار کومونر افزوده‌شده خیلی کم باشد، به جای ژل‌های ماکروسکوپی پلیمرهای شاخه‌دار تشکیل می‌شوند. به‌طورمعمول، پلیمرهای پرشاخه Đ بسیار گسترده‌ای دارند. کوپلیمرهای ستاره‌ای با بازدهی زیاد ۹۸ درصد و وزن مولکولی زیاد با مقادیر کاتالیزگر در حد ppm ازطریق روش ARGET-ATRP با افزودن آهسته عامل کاهنده به مخلوط واکنش به‌دست می‌آید. همچنین روش eATRP برای سنتز کوپلیمرهای ستاره‌ای با استفاده از درشت‌آغازگرها و مقدار کاتالیزگر در حدود ppm ۱۰۰ به‌کاررفته است. افزودن مرحله‌ای آغازگر و شبکه‌ای‌کننده به واکنش، واحدهای درشت‌آغازگر شرکت‌کننده را در کوپلیمرهای ستاره‌ای با Đ باریک را فراهم می‌کند [۲۷].

کاربردهای گزینشی

ATRP سنتز گستره وسیعی از پلیمرها و کوپلیمرهای مشخص با کنترل دقیق وزن مولکولی، معماری و گروه‌های عاملی را امکان‌پذیر می‌سازد و کاربردهای متنوعی در علوم مواد و مهندسی دارد.

نانوذرات زیست‌تخریب‌پذیر و دارورسانی

نانوذرات زیست‌تخریب‌پذیر برپایه پلی‌لاکتیک اسید با ATRP سنتز شده‌اند که برای رهایش هدفمند داروها مناسب هستند. افزون‌براین، کوپلیمرهای دسته‌ای آب‌دوست و پیوند عرضی‌یافته با دی‌سولفید و پلی‌اتیلن اکسید به‌شکل نانوژل‌های کنترل‌پذیر توسعه یافته‌اند. این نانوژل‌ها به‌عنوان داربست‌های دارورسانی و مهندسی بافت عمل کرده و امکان رهایش داروهایی مانند دوکسوروبیسین را فراهم می‌کنند.

پلیمرهای رسانا و اپتوالکترونیک

کوپلیمرهای دسته‌ای با بخش‌های آکریلات آب‌گریز و گروه‌های عاملی دوپه‌کننده برای رسانش الکتریکی، دیودهای LED و حسگرها ازطریق ATRP سنتز شده‌اند. این روش امکان طراحی مواد انعطاف‌پذیر با خواص اپتوالکترونیک مطلوب را فراهم می‌کند و دامنه کاربردها را در فناوری‌های نوین گسترش می‌دهد.

پلیمرهای خودترمیم

ATRP امکان سنتز مواد خودترمیم با ساختار شاخه‌ای و گروه‌های پیوند عرضی‌یافته برگشت‌پذیر دی‌سولفیدی را فراهم کرده است. این پلیمرها در شرایط محیطی و زیر تابش نور مرئی قابلیت بازسازی ساختار را داشته و کاربردهای گسترده‌ای در پوشش‌ها و مواد مهندسی دارند.

سطوح ضدمیکروب و کوپلیمرهای یونی

کوپلیمرهای دارای یون‌های آمونیوم چهارتایی که از مونومرهایی مانند DMAEDMA و ۴-وینیل‌پیریدین سنتز می‌شوند، قابلیت ازبین بردن سلول‌های میکروبی ازطریق اختلال در غشای یاخته را دارند. این مواد برای تولید سطوح ضدمیکروب و کاربردهای پزشکی مناسب‌سازی شده‌اند.

سنتز کوپلیمرهای رنگ‌دانه و مواد مهندسی

ATRP مسیر مؤثری برای سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای آکریلیکی با گروه‌های عاملی متنوع فراهم می‌کند که در تهیه رنگ‌دانه‌های آلی و سایر مواد مهندسی کاربرد دارند.

به‌طورکلی ATRP، نه‌تنها کنترل دقیق بر معماری و وزن مولکولی پلیمرها را فراهم می‌کند، بلکه طراحی مواد با کاربردهای زیستی، الکترونیکی، خودترمیم و ضدمیکروب را نیز به‌صورت کارآمد و قابل‌اعتماد امکان‌پذیر می‌سازد [۲۸،۲۹].

نتیجه‌گیری

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم برپایه مس (Cu-ATRP) به‌عنوان یکی از کارآمدترین روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده، امکان کنترل دقیق وزن مولکولی و توزیع آن، معماری زنجیر و گروه‌های عاملی انتهایی را برای طیف وسیعی از مونومرها فراهم می‌کند. پیشرفت‌های اخیر در طراحی کاتالیزگرها و درک عمیق‌تر سازوکار واکنش، موجب سنتز کوپلیمرهایی با معماری‌های پیچیده با استفاده از مقادیر بسیار کم (در حد ppm) از کاتالیزگر شده است. این دستاوردها نه‌تنها مصرف کاتالیزگر را کاهش داده‌اند؛ بلکه امکان دستیابی به تبدیل‌های زیاد در زمان کوتاه را نیز فراهم کرده‌اند. توسعه سامانه‌های ATRP کنترل‌پذیر ازطریق محرک‌های خارجی نظیر نور، جریان الکتریکی و نیروی مکانیکی، انعطاف‌پذیری زیادی در تنظیم و توقف فرایند پلیمرشدن ایجاد کرده است. این ویژگی در کنار امکان خاموش‌سازی آسان سامانه با قطع بازسازی کاتالیزگر، ATRP را به روش قابل‌اعتماد و مقیاس‌پذیری

برای کاربردهای صنعتی تبدیل می‌کند. ATRP در مقایسه با سایر روش‌های پلیمرشدن رادیکالی کنترل‌شده، دسترسی منحصربه‌فردی به کوپلیمرهای دسته‌ای با معماری‌های پیشرفته نظیر ستاره‌ای، شانه‌ای و برس‌های پلیمری فراهم می‌سازد. این مواد در توسعه سامانه‌های هیبریدی آلی–غیرآلی و کاربردهای زیستی، به‌ویژه در الاستومرهای گرمانرم، نانوذرات زیست‌تخریب‌پذیر، پلیمرهای رسانای انعطاف‌پذیر، اصلاح سطح، پخش رنگ‌دانه‌ها و سامانه‌های دارورسانی کنترل‌شده، نقش کلیدی ایفا می‌کنند. درمجموع، ATRP به‌عنوان یک فناوری بالغ و درحال‌توسعه، نه‌تنها ابزار قدرتمندی برای طراحی پلیمرهای با توپولوژی و عملکرد هدفمند محسوب می‌شود، بلکه با توجه به استقبال فزاینده صنایع، چشم‌انداز روشنی برای گسترش کاربردهای تجاری و مهندسی پیشرفته دارد.

مراجع

1. Zhao X., Liang E., Zhou F., Wang G., Xu Y., and Xu W., Acrylamide-Ran-Methyl Methacrylate Copolymers Synthesized By Copper (0)-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **31**(8), 983-990, 2022.
2. Bainbridge C.W.A., Wangsadijaya A., Broderick N., and Jin J., Living Polymer Networks Prepared By Controlled Radical Polymerization Techniques, *Polym. Chem.*, **13**(11), 1484-1494, 2022.
3. Harrisson S., Whitfield R., Anastasaki A., and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization, *Nat. Rev. Methods Primers*, **5**(1), 2, 2025.
4. Vijayalakshmi S., Dey S., and Rajendrakumar K., Versatility Meets Robustness: Ferrocenyl Polymers Via Surface-Initiated Atom-Transfer Radical Polymerization (SI ATRP) Technique For Biosensing, *J. Macromol. Sci.*, *Part A*, **63**(1), 23-40, 2025.
5. Ribelli T.G., Lorandi F., Fantin M., and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization: Billion Times More Active Catalysts and New Initiation Systems, *Macromol. Rapid Commun.*, **40**(1), 1800616, 2019.
6. Sun M., Szczepaniak G., Dadashi-Silab S., Lin T.C., Kowalewski T., and Matyjaszewski K., Cu-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization: The Effect of Cocatalysts, *Macromol. Chem. Phys.*, **224**(3), 2200347, 2023.
7. Fung A.K. and Coote M.L., A Mechanistic Perspective on Atom Transfer Radical Polymerization, *Polym. Int.*, **70**(7), 918-926, 2021.
8. Dadashi-Silab S., Kim K., Lorandi F., Schild D.J., Fantin M., and Matyjaszewski K., Effect of Halogen and Solvent on Iron-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization, *Polym. Chem.*, **13**(8), 1059-1066, 2022.
9. Kröckert K.W., Garg F., Heck J. et al., ATRP Catalysts of Tetradentate Guanidine Ligands–Do Guanidine Donors Induce a Faster Atom Transfer?, *Dalton Trans.*, **53**(7), 2973-2990, 2024.
10. de Bon F., Fantin M., Isse A.A., and Gennaro A., Electrochemically Mediated ATRP in Ionic Liquids: Controlled Polymerization of Methyl Acrylate in [BMIm][OTf], *Polym. Chem.*, **9**(5), 646-655, 2018.
11. Boyer C., Corrigan N.A., Jung K. et al., Copper-Mediated Living Radical Polymerization (Atom Transfer Radical Polymerization and Copper (0) Mediated Polymerization): From Fundamentals to Bioapplications, *Chem. Rev.*, **116**(4), 1803-1949, 2016.
12. Matyjaszewski K., Advanced Materials by Atom Transfer Radical Polymerization, *Adv. Mater.*, **30**(23), 1706441, 2018.
13. Dworakowska S., Lorandi F., Gorczyński A., and Matyjaszewski K., Toward Green Atom Transfer Radical Polymerization: Current Status and Future Challenges, *Adv. Sci.*, **9**(19), 2106076, 2022.
14. Guo T., Zhang L., Pan X., Li X., Cheng Z., and Zhu X., A Highly Active Homogeneous ICAR ATRP of Methyl Methacrylate Using ppm Levels of Organocopper Catalyst, *Polym. Chem.*, **4**(13), 3725-3734, 2013.
15. Hu W.L. Xu, Investigation of EATRP for a Carboxylic-Acid-Functionalized Ionic Liquid Monomer, *Macromol. Chem. Phys.*, **222**(4), 2000348, 2021.
16. Magenau A.J., Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, *Science*, **332**(6025), 81-84, 2011.
17. Konkolewicz D., Wang Y., Krys P. et al., SARA ATRP or SET-lRP. End of Controversy?, *Polym. Chem.*, **5**(15), 4396-4417, 2014.
18. Ramu A. and Rajendrakumar K., Natural Catalyst Mediated ARGET And SARA ATRP of N-isopropylacrylamide and Methyl Acrylate, *Polym. Chem.*, **11**(3), 687-694, 2020.
19. Ahmadi S., Nasiri M., Pourrajab-miandoab A., Abbasi F., Hassanpour F., and Sabzi E., Photo-and Thermo-Responsive Extracellular Matrix Mimicking Nano-Coatings Prepared from Poly(N-isopropylacrylamide)-Spiropyran CopolymerFor Effective Cell Ssheet Harvesting, *Prog. Org. Coat.*, **167**, 106847, 2022.
20. Liu P. and Su Z., Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP) of Styrene from Chitosan Particles, *Mater. Lett.*, **60**(9-10), 1137-1139, 2006.
21. Konkolewicz D., Schröder K., Buback J., Bernhard S., and

Matyjaszewski K., Visible Light and Sunlight Photoinduced ATRP with ppm of Cu Catalyst, *ACS Macro Lett.*, **1**(10), 1219-1223, 2012.

22. di Lena F. and Matyjaszewski K., Transition Metal Catalysts for Controlled Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **35**(8), 959-1021, 2010.
23. Pavan P., Enhancement of the Rate of Atom Transfer Radical Polymerization in Organic Solvents by Addition of Water: An Electrochemical Study, *ChemElectroChem*, **8**(13), 2450-2458, 2021.
24. Lorandi F., Fantin M., and Matyjaszewski K., Atom Transfer Radical Polymerization: A Mechanistic Perspective, *JACS*, **144**(34), 15413-15430, 2022.
25. Fliedel C., Dagorne S., and Le Roux E., 9.14- Metal Complexes as Catalysts/Moderators for Polymerization Reactions, In: *Comprehensive Coordination Chemistry III*, Elsevier, USA, 2021
26. Kwak Y., Magenau A.J., and Matyjaszewski K., ARGET ATRP of Methyl Acrylate with Inexpensive Ligands and ppm Concentrations of Catalyst, *Macromolecules*, **44**(4), 811-819, 2011.
27. Park S., Cho H.Y., Wegner K.B. et al., Star Synthesis Using Macroinitiators Via Electrochemically Mediated Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromolecules*, **46**(15), 5856-5860, 2013.
28. Bencherif S.A., Washburn N.R., and Matyjaszewski K., Synthesis by AGET ATRP of Degradable Nanogel Precursors for in Situ Formation of Nanostructured Hyaluronic Acid Hydrogel, *Biomacromolecules*, **10**(9), 2499-2507, 2009.
29. Yazdi M.K., Zarrintaj P., Saeb M.R., Mozafari M., and Bencherif S.A., Progress in ATRP-Derived Materials for Biomedical Applications, *Prog. Mater. Sci.*, **143**, 101248, 2024.