

## مروری کوتاه بر روش‌های متفاوت شروع در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم

خضرا له خضری<sup>۱</sup> و حسین مهدوی<sup>۲\*</sup>

۱- دانشجوی دکترای پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲- دانشیار پلیمر، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران

دریافت: فروردین ۱۳۹۲، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۲، پذیرش: اردیبهشت ۱۳۹۲

**چکیده:** پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) راهی مناسب برای تهیه پلیمرهای خوش ساختار با جرم مولکولی از پیش تعیین شده و شاخص پراکندگی پایین فراهم می‌کند. ATRP به عنوان یک عضو محبوب از خانواده پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده (CRP) مزایایی را نسبت به دیگر روش‌های CRP فراهم کرده است که کاربرد روش‌های شروع متفاوت یکی از ویژگی‌های منحصر به فرد آن به شمار می‌رود. اگر چه پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس (RATRP) روش مناسبی برای غلبه بر مشکلات ناشی از اکسایش است، اما سنتز همبسته‌های قطعه‌ای با این روش ممکن نیست. برخلاف آن، روش شروع معکوس و نرمال همزمان (SR&NI) می‌تواند برای سنتز انواع همبسته‌های قطعه‌ای به کار برده شود. شروع با فعال‌کننده‌هایی که به وسیله انتقال الکترون تولید می‌شوند (AGET) شروع با فعال‌کننده‌هایی که به وسیله انتقال الکترون بازتولید می‌شوند (ARGET) و از عوامل کاهنده سازگار با محیط زیست برای فعال‌سازی کمپلکس فلزی در حالت اکسایشی بالای آن استفاده می‌کنند. درحالی که روش شروع شروع کننده‌هایی برای بازتولید پیوسته فعال‌کننده (ICAR) از آغازگر رادیکالی معمولی برای این منظور استفاده می‌کند. افزون بر این، روش‌های ARGET و ICAR در جهت کاهش غلظت کاتالیست فلزی به حد ppm طراحی شده‌اند که این مسئله هدفی مهم برای کاربردهای صنعتی به شمار می‌رود.

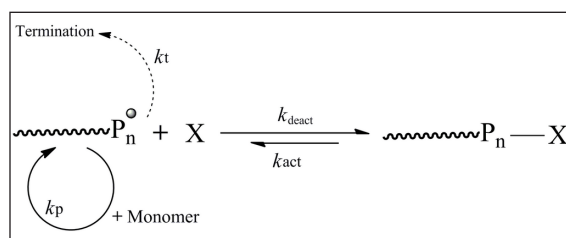
**واژه‌های کلیدی:** ATRP، ICAR، ATRP، ARGET، ATRP، SR&NI، RATRP، CRP

### مقدمه

خود معطوف ساخته است. از میان روش‌های متنوع پلیمریزاسیون، روش پلیمریزاسیون رادیکالی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که تولید بیش از ۵۰٪ کلیه فراورده‌های پلیمری با استفاده از این روش شاهدهی بسیار قدرتمند بر این ادعاست. پلی اتیلن با چگالی پایین، پلی‌وینیل کلراید، پلی‌استایرن و همبسته‌های آن با مونومرهای مانند اکریلونیتریل و بوتادین و هم‌چنین پلیمرهایی مانند پلی‌وینیل الکل و پلی‌وینیل استات از جمله فراورده‌های تولید شده به این روش هستند [۱]. پلیمریزاسیون رادیکالی به عنوان یک روش پلیمریزاسیون رشد

کاربرد پلیمرها در اکثر جنبه‌های زندگی مدرن امروزی امری اجتناب ناپذیر است. اگرچه پلیمرهای طبیعی از دیرباز کاربردهای فراوانی داشته و حتی در سامانه بدن انسان نیز می‌توان مثال‌های زیادی از آن‌ها را یافت (پلی‌ساکاریدها، پروتئین‌ها، آنزیم‌ها و ...)، اما در دهه‌های اخیر پلیمرهای سنتزی نیز نقش بسیار قابل توجهی را در زندگی انسان‌ها پیدا کرده‌اند. بنابراین، روش‌های تهیه پلیمرهای مورد استفاده نیز توجه بسیاری از پژوهشگران را به

واکنش‌های نامطلوب حذف شده و رشد همزمان تمامی زنجیرها اتفاق می‌افتد. بنابراین، تفاوت عمده میان این روش و روش پلیمریزاسیون رادیکالی نیز در همین نکته خواهد بود که در این روش‌ها فرایند شروع بسیار سریع انجام شده و رشد همزمان تمامی زنجیرها قابل دست‌یابی خواهد بود. در تمامی روش‌های CRP، یک تعادل دینامیکی میان ذرات در حال رشد و ذرات بالقوه فعال<sup>۴</sup> برقرار می‌شود که در حقیقت همین تعادل قلب این سامانه‌ها به شمار می‌رود [۶]. شمای عمومی یک سامانه CRP در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱ تعادل دینامیکی در یک سامانه CRP

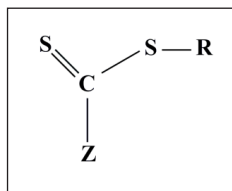
براساس شکل ۱، ذره فعال (که دارای مرکز فعال رادیکالی است) می‌تواند در واکنش پلیمریزاسیون شرکت کرده و رشد کند و همچنین می‌تواند به واسطه درگیر شدن با ذره X به شکل غیر فعال درآید (با توجه به نوع سامانه CRP، ماهیت و جنس ذره X متفاوت است). با توجه با قرارگیری ذرات در حال رشد در این سامانه تعادلی، طول عمر متوسط هر یک از زنجیرهای در حال رشد به مراتب بیشتر از حالت پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی خواهد بود. افزون بر این در روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی به تقریب همه زنجیرها مرده‌اند در حالی که در روش‌های CRP کسر زنجیرهای مرده کمتر از ۱۰٪ است [۱]. روش‌های پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکساید (NMP)<sup>۵</sup>، پلیمریزاسیون انتقال به زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)<sup>۶</sup> و پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)<sup>۷</sup> از مهم‌ترین روش‌های CRP به شمار می‌روند که در سال‌های اخیر اهمیت ویژه‌ای نیز پیدا کرده‌اند [۷].

زنجیری از چهار مرحله اساسی تشکیل می‌شود: شروع، رشد، انتقال و اختتام. برقراری دو نکته در این روش حائز اهمیت است: ۱. حالت پایدار در این سامانه به واسطه برابر شدن سرعت شروع و اختتام حاصل می‌شود. ۲. سرعت شروع در این سامانه به مراتب پایین‌تر از سرعت انتشار است. با به کار بردن آغازگرهای رادیکالی معمولی (مانند AIBN<sup>۱</sup>) شروع آهسته و تولید تدریجی رادیکال‌ها در سامانه به‌دست خواهد آمد. با توجه به ماهیت این روش معایب موجود نیز به راحتی قابل پیش‌بینی خواهند بود که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: عدم توانایی در کنترل و پیش‌بینی جرم مولکولی فرآورده‌ها، عدم توانایی در تهیه همسپارهای قطعه‌ای و ناتوانی در تهیه پلیمرهایی با شاخص پراکندگی باریک [۱ و ۲]. غلبه بر این مشکلات به واسطه کشف پلیمریزاسیون آنیونی توسط سوآرک<sup>۲</sup> امکان‌پذیر شد. اصطلاح پلیمرهای زنده و پلیمریزاسیون زنده نیز نخستین بار توسط سوآرک در سال ۱۹۵۶ به‌کار برده شد [۳]. منظور از پلیمریزاسیون زنده در واقع پلیمریزاسیونی است که در آن واکنش‌های اختتام و سایر واکنش‌های جانبی مانند انتقال حذف شده‌اند اما واکنش رشد همچنان ادامه دارد [۴]. اگرچه به واسطه کشف و گسترش پلیمریزاسیون آنیونی بسیاری از مشکلات روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی مرتفع شد اما کاربرد روش آنیونی نیز با مشکلاتی مواجه است که از آن جمله می‌توان به حساسیت شدید به وجود رطوبت، کربن دی‌اکسید و مقدارهای ناچیز ترکیبات اسیدی و بازی در محیط واکنش و محدودیت تعداد مونومرهایی که به این روش قابل پلیمریزه شدن هستند اشاره کرد [۱ و ۵]. بنابراین، پژوهشگران تلاش کردند تا مزایای روش پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی را با مفهوم پلیمریزاسیون زنده ترکیب کنند تا از این طریق بتوانند معایب روش آنیونی را نیز مرتفع سازند. به این ترتیب روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل‌شده/زنده مطرح شدند.

#### پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل‌شده (CRP)<sup>۳</sup>

در این روش‌ها از مفهوم پلیمریزاسیون زنده به همراه مزایای روش پلیمریزاسیون رادیکالی بهره برده می‌شود. براساس تعریف

1. Azobisisobutyronitrile      2. Szwarc      3. Controlled Radical Polymerization      4. Dormant Species  
5. Nitroxide Mediated Polymerization      6. Reversible Addition Fragmentation chain Transfer      7. Atom Transfer Radical Polymerization

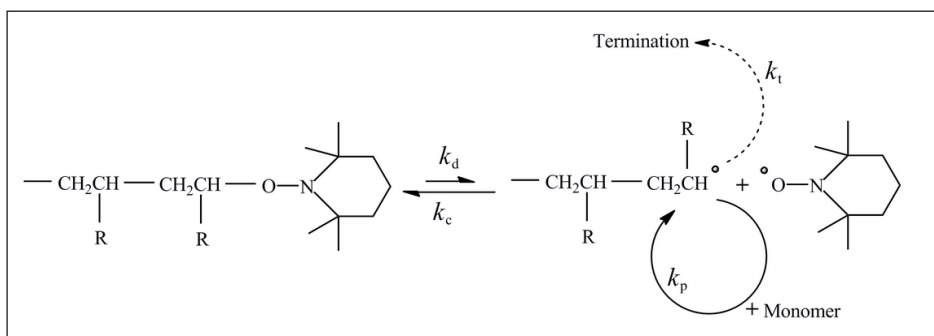


شکل ۳ کلی یک عامل RAFT

تبادل افزایشی-تجزیه‌ای متوالی مشخصه اصلی روش RAFT است. آغاز و اختتام رادیکال‌ها همانند پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی اتفاق می‌افتد ولی مقدار آغازگر و در نتیجه غلظت اجزاء فعال کمتر است و همین مسئله موجب حداقل شدن واکنش‌های اختتام می‌شود. در این روش با شکل‌گیری تعادل، زنجیره‌های پلیمری از حالت بالقوه فعال به فعال تبدیل شده و به واحدهای مونومری افزوده می‌شوند و بنابراین برخلاف سازوکار رادیکال آزاد معمولی، زنجیره‌ها به موازات هم و زمان کلی پلیمریزاسیون رشد می‌کنند [۱۰]. شکل کلی روش پلیمریزاسیون RAFT در شکل ۴ نمایش داده شده است.

- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)

روش ATRP برای نخستین بار در سال ۱۹۹۵ گزارش و امروزه به عنوان یکی از مهم‌ترین روش‌های CRP شناخته می‌شود. روش ATRP مزایای فراوانی را به همراه دارد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: در دسترس بودن اجزای و مواد



شکل ۲ تعادل دینامیکی در یک سامانه NMP

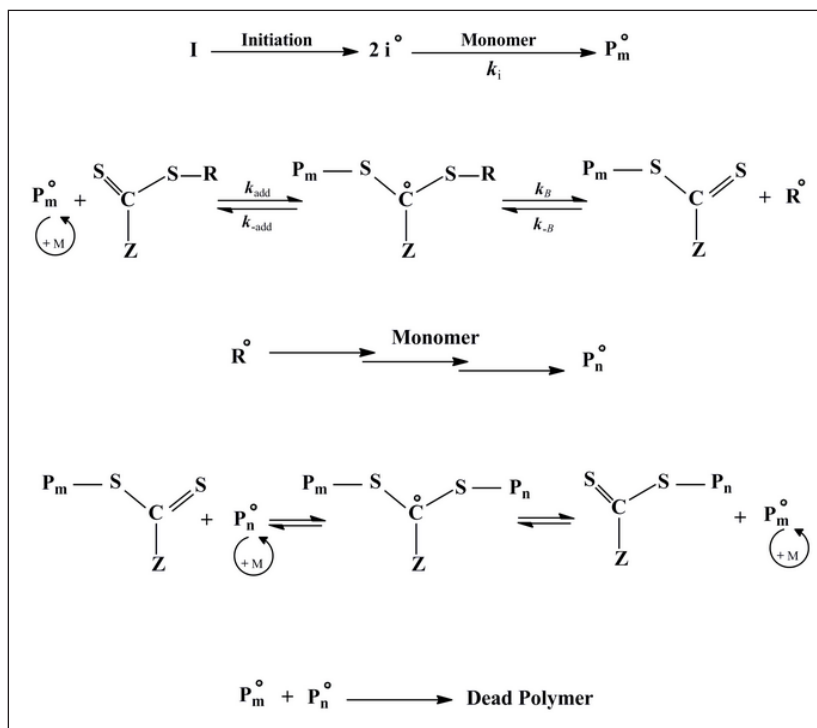
- پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکساید (NMP)

کنترل در روش NMP نیز مانند سایر روش‌های CRP به واسطه برقراری یک تعادل دینامیکی میان ذرات آلکوکسی آمین‌های بالقوه فعال و رادیکال‌های فعال در حال رشد انجام می‌شود. این ذرات بالقوه فعال آلکوکسی آمین‌هایی هستند که به واسطه شکست همگن پیوند میان اکسیژن و نیتروژن تشکیل یک رادیکال با مرکزیت کربن و یک نیتروکساید می‌دهند [۱]. شمای عمومی یک سامانه نوعی NMP در شکل ۲ ارائه شده است.

- پلیمریزاسیون انتقال به زنجیر افزایشی-جدایشی برگشت‌پذیر (RAFT)

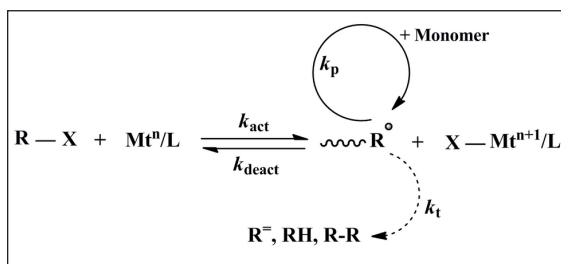
پلیمریزاسیون RAFT برای نخستین بار در سال ۱۹۹۸ میلادی توسط ریزاردو<sup>۱</sup> گزارش شد [۹]. این روش طیف گسترده‌ای از مونومرها را دربرمی‌گیرد که شامل مونومرهای استایرنی، اکریل‌آمیدها، اکریلات‌ها، اکرونیتریل‌ها، وینیل‌فرآمیدها، وینیل‌کلراید و دیگر مونومرهای وینیلی است. تطابق کامل شرایط واکنش با پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی از جمله مزایای پلیمریزاسیون RAFT است. تنها تفاوت میان آن‌ها وجود عامل RAFT در محیط واکنش است. واکنش در حضور ترکیبات تیوکرپونیل‌تیو (شکل ۳)، که عاملی برای انجام واکنش‌های انتقال به زنجیر افزایشی-تجزیه‌ای برگشت‌پذیر است، صورت می‌گیرد [۱۰].

1. Rizzardo



شکل ۴ شمای عمومی یک سامانه پلیمریزاسیون RAFT

شمار می‌رود. شمای عمومی یک سامانه ATRP نرمال در شکل ۵ نمایش داده شده است. طبق این شکل، رادیکال‌ها یا زنجیره‌های در حال رشد به واسطه یک واکنش ردوکس برگشت پذیر میان ذرات بالقوه فعال (الکیل هالید یا در حالت کلی R-X) و یک کمپلکس فلز واسطه (Mtn/L) به وجود می‌آیند [۱۵]. بنابراین، مانند سایر روش‌های CRP در این‌جا نیز شکل‌گیری یک سامانه تعادلی نقش اصلی را به عهده دارد.



شکل ۵ تعادل دینامیکی در یک سامانه ATRP

مورد نیاز آن به شکل تجاری، قابلیت پلیمریزاسیون اکثر مونومرها با عامل‌های گوناگون، شرایط پلیمریزاسیون ملایم و قابلیت کاربرد در محیط‌های گوناگون پلیمریزاسیون [۱ و ۱۱ تا ۱۳].

روش‌های شروع در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم از مزایای حائز اهمیت روش ATRP کاربرد روش‌های متفاوت شروع برای آن است که هم کاربری آن در محیط‌های متفاوت پلیمریزاسیون را ممکن می‌سازد و هم به تدریج با کشف و گسترش روش‌های جدیدتر شروع مشکلات مربوط به روش‌های پیشین حل شدند [۱۴]. در ادامه روش‌های متفاوت شروع معرفی شده برای ATRP ارایه خواهند شد.

- پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم نرمال  
شروع نرمال در حقیقت روش کلاسیک شروع برای ATRP به

#### 1. Normal ATRP

**کمپلکس فلزی:** بدون شک مهم‌ترین و حیاتی‌ترین جزء در یک سامانه ATRP، سامانه کمپلکس فلز واسطه آن است [۱۸]. این سامانه شامل یک فلز واسطه و چند لیگاند در اطراف آن است. فلزات واسطه متعددی در این مورد به شکل موفقیت‌آمیزی به کار برده شده‌اند که از جمله آن‌ها می‌توان به مولیبدن، آهن، پالادیم، نیکل و کبالت اشاره کرد اما فلز مس معروف‌ترین و مرسوم‌ترین فلز واسطه مورد استفاده در این سامانه‌هاست [۱]. مرکز فلزی مورد استفاده می‌بایستی از یک سری ویژگی‌های خاصی برخوردار باشد که از آن جمله می‌توان به این موارد اشاره کرد: ۱- دارا بودن حداقل دو عدد اکسایش قابل دسترس با تفاوت یک الکترون از یکدیگر متمایز شوند. ۲- تمایل قابل قبول نسبت به هالوژن ۳- تشکیل کمپلکس به نسبت قدرتمند با لیگاند [۶]. در سامانه‌های ATRP با فلز مس، لیگاندهای مورد استفاده بر پایه نیتروژن هستند که از معروف‌ترین آن‌ها می‌توان بای‌پیریدین و پیریدین ایمن را نام برد [۱ و ۶].

**آغازگر:** نقش اصلی آغازگرها در تعیین تعداد زنجیره‌های در حال رشد (مراکز فعال رادیکالی) است. در صورتی که واکنش شروع سریع باشد و واکنش‌های جانبی و اختتام نادیده گرفته شوند، تعداد زنجیره‌های در حال رشد ثابت و برابر با غلظت آغازگر خواهد بود. در روش ATRP، آلکیل هالیدها به عنوان آغازگر مورد استفاده قرار می‌گیرند که سرعت پلیمریزاسیون نیز به غلظت آن‌ها وابستگی درجه یک نشان می‌دهد. برای انجام یک ATRP موفق لازم است که اتم هالوژن موجود در آلکیل هالید به سرعت و به شکل انتخابی میان زنجیره‌های در حال رشد و کمپلکس فلزی مهاجرت کرده و جابه‌جا شود [۶].

**حلال:** از ویژگی‌های جالب توجه ATRP قابلیت آن برای کاربرد در انواع متفاوت محیط‌های پلیمریزاسیون است. ATRP می‌تواند در حالت توده، محلولی و انواع محیط‌های غیرهمگن به کار برده شود [۱۱]. انواع حلال‌ها مانند بنزن، تولوئن، آیسول، استون، اتیل استات و دی‌متیل فرمامید و هم‌چنین مخلوط حلال‌های متفاوت با نسبت‌های متغیر در ATRP به کار برده شده‌اند [۶ و ۱۹]. وجود حلال در محیط پلیمریزاسیون به خصوص زمانی که پلیمر به دست

طی شکل‌گیری تعادل حضور سامانه کمپلکسی در حالت اکسایشی پایین آن باعث می‌شود که R-X به شکل همگن شکسته شده و قسمت هالوژن رادیکالی به سامانه کمپلکسی افزوده شود و لذا سامانه کمپلکسی دچار اکسایش شده و با عدد اکسایش بالاتر در طرف دیگر تعادل قرار بگیرد. این فرایند با ثابت سرعت  $k_{act}$  و فرایند معکوس آن (یعنی انتقال مجدد یک اتم هالوژن از سامانه کمپلکسی به زنجیر در حال رشد) با ثابت سرعت  $k_{deact}$  انجام می‌گیرد. بزرگ‌تر بودن  $k_{deact}$  از  $k_{act}$  ( $k_{deact} > k_{act}$ ) از یک طرف و هم‌چنین سرعت شروع به مراتب سریعتر از سرعت انتشار باعث می‌شود که احتمال واکنش‌های میان دو رادیکال در حال رشد و اختتام کاهش یافته و به خوبی حالت زنده سامانه برقرار شود. در شکل ۵،  $k_p$  و  $k_t$  نشان‌دهنده ثابت‌های سرعت رشد و اختتام هستند. هم‌چنین  $R^{\cdot}$ ، RH و ترکیب دو رادیکال و تسهیم نامتناسب میان رادیکال‌های در حال رشد هستند [۱، ۷، ۱۶]. طبق شکل ۵، رادیکال به دست آمده می‌تواند رشد کند و هم می‌تواند دچار واکنش اختتام شود که در واکنش‌های ATRP درصد بسیار کمی از زنجیره‌ها دچار واکنش‌های اختتام می‌شوند که این امر رسیدن به پلیمرهای مطلوب با شاخص پراکندگی پایین را ممکن می‌سازد [۶].

#### آشنایی با اجزای تشکیل دهنده یک سامانه ATRP

بسته به محیط واکنش، مواد متفاوتی برای سامانه ATRP مورد نیاز است (البته تغییر در سامانه شروع مورد استفاده نیز منجر به کاربرد اجزای دیگری خواهد شد).

#### محیط‌های غیر آبی

یک سامانه ATRP در حالت کلی از اجزای زیر تشکیل می‌شود: **مونومر:** طیف وسیعی از انواع مونومرها با عامل‌های متفاوت با استفاده از روش ATRP پلیمریزه شده‌اند که از آن جمله می‌توان استایرن با انواع متفاوتی از جانشینی‌ها، (متا) اکریلات‌ها، (متا) اکریل آمیدها و اکریلونیتریل را نام برد [۶ و ۱۷].

است. پژوهش‌ها نشان داده است که لیگاندهایی برای انجام ATRP مناسب خواهند بود که افزون بر داشتن تمایل مناسب به مرکز فلزی، بتوانند کمپلکسی را تشکیل دهند که در فاز آلی (محل انجام واکنش پلیمریزاسیون) محلول باشند [۱۱]. ساختار برخی از لیگاندهای مورد استفاده در محیط‌های آبی در شکل ۶ آورده شده است. اگرچه بیشتر کمپلکس‌های فلزهای واسطه در آب به سرعت تخریب می‌شوند اما کمپلکس‌های بر پایه پالادیم، روتیم و مس که جزء مهم‌ترین کاتالیست‌های ATRP به شمار می‌روند به‌طور کامل پایدار هستند [۲۳]. یون مخالف به‌طور معمول هالید است اما کربوکسیلات‌ها و تری‌فلیت‌های غیر کوئوردیناسیونی<sup>۱</sup> و آنیون‌های هگزافلوروفسفات<sup>۲</sup> نیز به‌طور موفقیت‌آمیزی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱].

حلال مورد استفاده در این سامانه‌ها آب بوده و گستره دمایی مورد استفاده نیز بیشتر پایین‌تر از دمای جوش آب انتخاب می‌شود. همچنین آغازگرهای مورد استفاده در این سامانه‌ها مشابه سامانه‌های غیرآبی هستند.

#### پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم معکوس<sup>۳</sup>

روش شروع معکوس یکی از بهترین راهکارهای ارایه شده برای غلبه بر مشکلات مربوط به اکسایش موجود روش شروع نرمال است. در این روش اصول عملکرد به گونه‌ای طراحی شده است که از کمپلکس فلزی در حالت اکسایش بالای و آغازگرهای مرسوم در پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی (مانند AIBN) استفاده می‌شود [۲۴ و ۲۵]. شمای کلی این روش در شکل ۷ نمایش داده شده است.

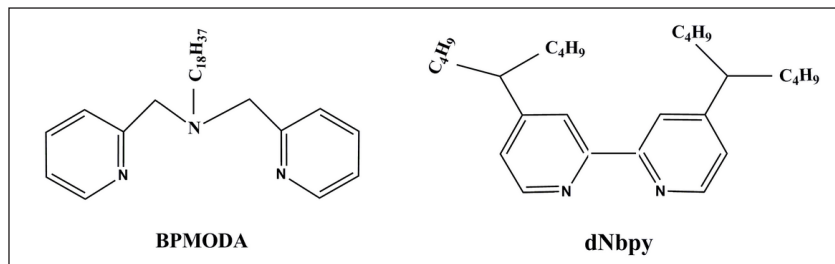
آمده در مونومر محلول نباشد امری الزامی است. در حالت کلی سرعت پلیمریزاسیون در روش ATRP با افزایش دما به جهت افزایش در ثابت سرعت رشد رادیکال‌ها و ثابت تعادل انتقال اتم افزایش می‌یابد. اگر چه در دماهای بالا کنترل بهتری ممکن است مشاهده شود اما به موازات افزایش دما واکنش‌های انتقال به زنجیر و سایر واکنش‌های جانبی نیز افزایش خواهند یافت. از طرف دیگر اگرچه در دماهای بالا مقدار انحلال‌پذیری کمپلکس واسطه بهبود پیدا می‌کند اما امکان تخریب آن‌ها نیز در دماهای بالا وجود خواهد داشت. بنابراین، برای یک ATRP موفق لازم است که دمای بهینه‌ای انتخاب شود که این دما به مونومر، کاتالیست و جرم مولکولی مورد نظر وابسته است [۶].

#### محیط‌های آبی

ATRP در انواع محیط‌های غیرهمگن شامل سامانه‌های سوسپانسونی، امولسیون، میکروامولسونی و مینی‌امولسیون به کار برده شده است [۱۱]. از مزایای بسیار مهم روش ATRP نیز همین نکته است که به راحتی با اصلاح اجزای تشکیل دهنده آن، امکان کاربرد در محیط‌های آبی فراهم می‌شود.

**مونومر:** تنوع مونومرهای به کار رفته در این سامانه‌ها نیز بسیار زیاد است، اگر چه تعداد گزارشات مبنی بر پلیمریزاسیون امولسیون به روش ATRP محدود به چند نمونه مونومر و یا همبسیار می‌شود [۲۰ تا ۲۲].

**کمپلکس فلزی:** نکته قابل توجه در شکل‌گیری کمپلکس فلزی مورد استفاده در این سامانه‌ها در انتخاب لیگاند مناسب



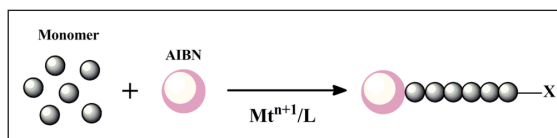
شکل ۶ ساختار برخی از لیگاندهای مناسب برای انجام ATRP در محیط‌های آبی

به مشارکت هر دو در فرایند شروع مقدار نسبی کاتالیست مصرفی در مقایسه با روش RATRP کاهش می‌یابد [۲۷]. با استفاده از این روش تهیه انواع هموپلیمرها و هم‌چنین همبسیارهای خطی و ستاره‌ای امکان‌پذیر است. شمای کلی این روش شروع در شکل ۸ نمایش داده شده است. نکته دارای اهمیت در فرمولاسیون این روش، چشم‌گیر بودن مقدار آلکیل هالید مصرفی در مقایسه با آغازگر رادیکالی است [۲۸].

از نظر چگونگی عملکرد در این روش شروع نیز ابتدا آغازگر رادیکالی معمولی شکسته شده و رادیکال‌های فعال ایجاد می‌کند، سپس آن‌ها به مونومر برخورد کرده و ماکرورادیکال‌ها را تشکیل می‌دهند، که این ماکرورادیکال‌ها با کمپلکس فلز واسطه (در حالت اکسایشی بالا) تعادل ATRP را می‌سازند. به این ترتیب با شکل‌گیری تعادل و به وجود آمدن کمپلکس فلز واسطه در حالت اکسایشی پایین و حضور مقادیر بالای آلکیل هالید، تعادل ATRP نرمال شکل گرفته و کنترل موفق سامانه حاصل خواهد شد. اما همانطوری که از شکل ۸ نیز بر می‌آید، مشکل این روش در تهیه همبسیارهاست که همراه با تهیه همبسیار مطلوب مقادیری هموپلیمر (از جنس مونومر دوم) نیز تهیه خواهد شد که برای غلبه بر این مشکل روش‌های شروع جدیدتری ارائه شدند.

شروع با فعال‌کننده‌هایی که به وسیله انتقال الکترون تولید می‌شوند (AGET)<sup>۳</sup>

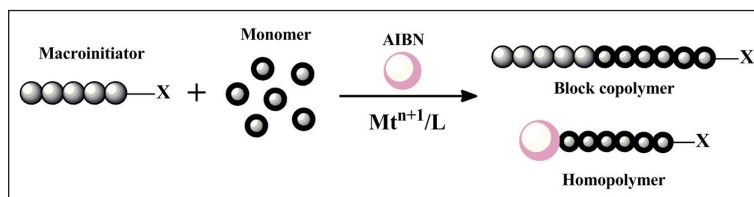
برای غلبه بر مشکلاتی که در روش‌های شروع ATRP نرمال و RATRP وجود دارد، روش شروع جدیدتری ارائه شد که در آن کاتالیست فعال فلزی به وسیله انتقال الکترون به وجود می‌آید. در این روش نیز از کمپلکس فلز واسطه در حالت اکسایشی بالای آن



شکل ۷ شمای عمومی سامانه شروع RATRP

با توجه با اجزای تشکیل دهنده واکنش، ابتدا آغازگر رادیکالی در اثر حرارت شکسته شده و رادیکال‌های فعال را به وجود می‌آورد. سپس این رادیکال‌های فعال دو مسیر را می‌توانند در پیش بگیرند: به مونومرها برخورد کرده و ماکرورادیکال‌هایی را بسازند و سپس به کمک کمپلکس فلز واسطه ( $X-M^{n+1}$ ) موجود در محیط واکنش در تعادل ATRP قرار بگیرند و یا اینکه خود رادیکال‌ها به‌طور مستقیم همین تعادل را شکل دهند (این فرایندها در مجموع مرحله شروع را شکل می‌دهند). در گام بعدی، فرآورده‌های به‌دست آمده از مرحله شروع (آلکیل هالید و کمپلکس فلز واسطه در حالت اکسایشی پایین) که همان اجزای ATRP نرمال هستند، مرحله انتشار را شکل داده و موجب رشد زنجیرها می‌شوند [۱۲ و ۲۶].

شروع معکوس و نرمال همزمان در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم<sup>۱</sup> با وجود مزایای فراوان روش شروع معکوس، استفاده از مقادیر بالای کاتالیست و ناتوانی این سامانه شروع در تولید همبسیارهای قطعه‌ای<sup>۲</sup> باعث شد تا سامانه شروع دیگری پیشنهاد و گسترش پیدا کند. در سامانه شروع نرمال و معکوس همزمان (SR&NI ATRP) تلاش می‌شود ضمن حفظ مزایای اصلی سامانه معکوس، مشکلات آن نیز مرتفع شود. لذا در شکل‌گیری این سامانه افزون بر استفاده از حالت بالای اکسایشی فلز واسطه و آغازگر رادیکالی معمولی، از مقدار قابل توجهی شروع‌کننده ATRP (آلکیل هالید) نیز استفاده می‌شود، لذا با توجه



شکل ۸ شمای عمومی سامانه شروع SR&NI ATRP

1. Simultaneous Reverse and Normal Initiation (SR&NI)
2. Block Copolymers
3. Activators Generated by Electron Transfer

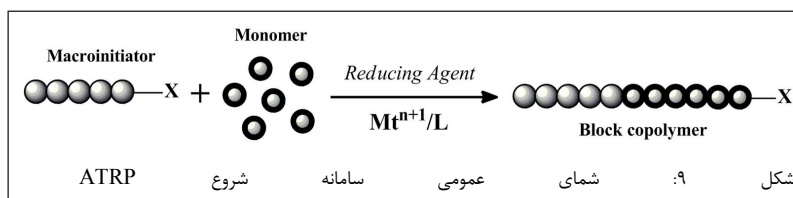
به آسکوربیک اسید (برای محیط‌های آبی) و ۲-اتیل هگزانوآت قلع (II) (برای محیط‌های غیر آبی) اشاره کرد [۳۰ و ۳۱].

شروع با فعال‌کننده‌هایی که به وسیله انتقال الکترون بازتولید می‌شوند (ARGET) [۲]

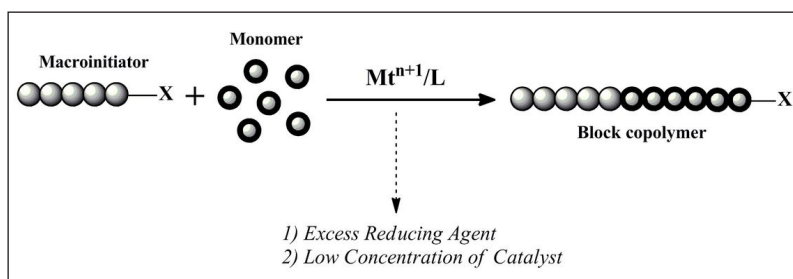
یکی از مشکلات موجود بر سر راه تجاری شدن محصولات و روش ATRP، حضور باقیمانده فلز واسطه (کاتالیست فلزی) در فرآورده‌های نهایی به‌دست آمده از این روش است. اگرچه روش‌های متعددی مانند جذب و استخراج جهت کاهش و حذف کاتالیست فلزی از فرآورده‌های نهایی مطرح شده‌اند، کاهش غلظت آن در محیط واکنش بهترین و مطلوب‌ترین روش به شمار می‌رود [۳۲]. از این جهت همواره تلاش بر آن است که روش‌های جدیدتر شروع برای دستیابی به این هدف ارائه شوند. روش ARGET نیز از سامانه‌های شروع جدید ATRP به شمار می‌رود (شکل ۱۰).

در این روش شروع، کمپلکس‌های فعال (در حالت اکسایشی پایین) به شکل درجا از کمپلکس‌های با حالت اکسایشی بالا به وجود می‌آیند. از آنجایی که این ذرات کمپلکس فعال به شکل پیوسته بازتولید می‌شوند لذا امکان این‌که فرایند با غلظت‌های

استفاده می‌شود که در اثر قرارگیری در مجاور یک عامل کاهنده به حالت اکسایشی پایین خود می‌رسد (در اصطلاح این عمل به شکل درجا<sup>۱</sup> انجام می‌پذیرد). سپس کاتالیست فلزی فعال به‌دست آمده به همراه آلکیل هالید موجود در محیط، یک سامانه نرمال ATRP را تشکیل داده و پلیمریزاسیون پیشرفت می‌کند [۲۹]. شمای عمومی روش شروع ARGET در شکل ۹ ارائه شده است. یکی از مهم‌ترین مزایای این روش، قابلیت کنترل سرعت پلیمریزاسیون به وسیله مقدار ماده کاهنده است. قابل ذکر است این روش یکی از بهترین روش‌ها برای تهیه همبسیارهای قطعه‌ای خالص نیز به شمار می‌رود. همچنین این روش شروع به عنوان یکی از مهم‌ترین و کارآمدترین سامانه‌های شروع در پلیمریزاسیون مینی‌مولسیون شناخته می‌شود [۳۰]. طبق فرایند طراحی شده، آغازگرهای رادیکالی معمولی از سامانه حذف شده‌اند و لذا مقدار کاتالیست مصرفی مستقلاً می‌تواند کاهش داده شود. از طرف دیگر به جهت این‌که عوامل کاهنده قادر به تشکیل مراکز فعال و در نتیجه ایجاد زنجیرهای در حال رشد نیستند امکان تشکیل همبسیارهای خالص نیز به وجود می‌آید. عوامل کاهنده متعددی در روش ARGET به کار رفته‌اند که از آن جمله می‌توان



شکل ۹ شمای عمومی سامانه شروع ATRP ARGET



شکل ۱۰ شمای عمومی سامانه شروع ATRP ARGET



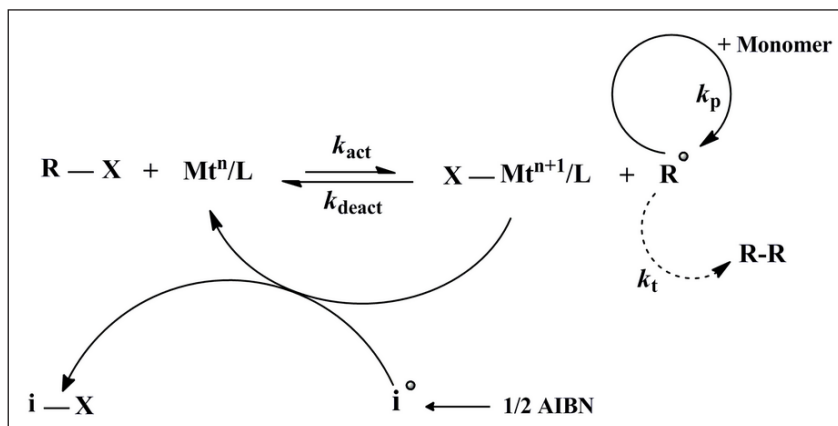
در روش ICAR رادیکال‌های فعال به آرامی و به شکل پیوسته در طول پلیمریزاسیون تولید شده و منجر به کاهش کمپلکس فلزی از حالت اکسایشی بالا ( $M^{n+1}$ ) به حالت اکسایشی پایین می‌شوند ( $M^n$ ). سپس کمپلکس‌های فعال در تعادل معمولی ATRP قرار گرفته و واکنش پلیمریزاسیون را کاتالیز می‌کنند. با توجه به بازتولید پیوسته و مداوم کمپلکس فعال فلزی، مقدار مورد نیاز کاتالیست بسیار کاهش می‌یابد (در شرایط معمول به کمتر از 50 ppm نیز می‌رسد)، این در حالی است که کنترل بسیار مناسب بر روی پلیمریزاسیون هم‌چنان حفظ می‌شود. نکته جالب توجه این است که تحقیقات نشان داده سینتیک واکنش ICAR ATRP مشابه سینتیک پلیمریزاسیون RAFT است و در هر دو سرعت پلیمریزاسیون به سرعت تولید رادیکال آزاد وابسته است [۱ و ۳۶]. با توجه به غلظت بسیار پایین کمپلکس فلزی مورد استفاده در واکنش و در نتیجه مقدار پایین آن در فرآورده‌های نهایی به دست آمده از این روش، روش ICAR نیز به عنوان یک روش مطلوب و قابل توجه برای کاربردهای صنعتی به شمار می‌رود.

#### شروع با سامانه‌های کاتالیستی دوفلزی یا هیبریدی<sup>۲</sup>

هدف‌های مورد توجه در خالص‌سازی فرآورده‌های پلیمری و انجام عملیات‌های بعدی بر روی آن‌ها منشاء اصلی طراحی سامانه‌هایی بوده است که در آن‌ها بخشی از سامانه کاتالیستی به

کمتری از کاتالیست فلزی انجام گیرد برقرار می‌شود. عمل کاهش به وسیله عوامل کاهشنده مورد تأیید سازمان غذا و دارو (FDA)<sup>۱</sup> مانند ۲-اتیل هگزانوآت قلع (II) و گلوکز انجام می‌گیرد [۳۳]. بنابراین، این روش شروع از لحاظ اصول کلی مشابه روش AGET به شمار می‌رود اما در کاربرد این روش ۲ تفاوت عمده وجود دارد: ۱. غلظت کاتالیست فلزی به کار رفته به مراتب کاهش یافته است (در حد ppm). ۲. واکنش در حضور مقادیر اضافی از عامل کاهشنده انجام می‌گیرد [۳۴]. با توجه به غلظت بسیار کم کاتالیست فلزی به کار رفته در واکنش و از طرفی قابلیت روش ARGET در تهیه پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا به نظر می‌رسد این روش شروع می‌تواند از اهمیت بسیار بالایی در جهت کاربردی شدن روش ATRP و گسترش آن به صنایع برخوردار باشد [۳۵].

روش شروع‌کننده‌هایی برای بازتولید پیوسته فعال‌کننده (ICAR)<sup>۱</sup> در ادامه تلاش‌های انجام گرفته برای توسعه روش‌های مبتنی بر کاهش غلظت کاتالیست فلزی مورد استفاده در محیط واکنش، روش ICAR مطرح شد. اصول کلی و اجزای تشکیل دهنده این روش شروع مشابه با روش ARGET است با این تفاوت که در این روش از یک آغازگر رادیکالی معمولی (مانند AIBN) برای کاهش کمپلکس فلزی استفاده می‌شود [۳۶]. شمای کلی این روش شروع در شکل ۱۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱۱ شمای عمومی سامانه شروع ICAR ATRP

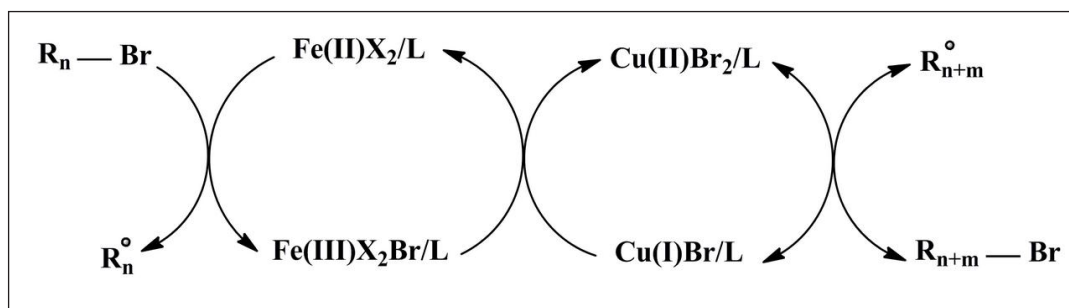
1. Food and Drug Administration      2. Initiators for Continuous Activator Regeneration      3. Hybrid and Bimetallic Catalytic Systems

کم است ( $[Fe]_{tot}:[Cu]_{tot} = 1:0.05$ )، لذا مزایای استفاده از کمپلکس‌های آهن حفظ خواهند شد.

### نتیجه‌گیری

با توسعه روش‌های CRP امکان تهیه و سنتز انواع متفاوت پلیمرهای خوش ساختار با جرم مولکولی از پیش تعیین شده و شاخص پراکندگی پایین به وجود آمده است. از میان روش‌های CRP، روش ATRP به جهت مزایای فراوانی که به همراه دارد از اهمیت ویژه‌ای برخوردار گشته و لذا مطالعات زیادی بر روی توسعه این روش و کاربردهای صنعتی آن انجام گرفته است. با توسعه و به کار بردن روش‌های شروع ویژه، امکان تهیه انواع همسپارها و همچنین کاهش غلظت کاتالیست فلزی مورد استفاده (رساندن به حد ppm) در روش ATRP برقرار شده که همین امر بر اهمیت آن در کاربردهای زیستی و صنعتی افزوده است. هر یک از روش‌های شروع در ATRP مزایایی را به همراه دارند که با توجه به فرآورده نهایی، کاربری فرآورده و محیط پلیمریزاسیون یکی از آن‌ها مورد استفاده قرار خواهند گرفت: روش RATRP جهت تسهیل فرایند پلیمریزاسیون، روش SR&NI جهت تهیه همسپارهای مطلوب و مورد نظر، روش‌های AGET و ARGET نیز برای کاهش غلظت کاتالیست فلزی مورد استفاده و تهیه پلیمرهایی با جرم مولکولی بالا و روش دوفلزی نیز در جهت اهداف زیست محیطی به کار برده می‌شوند.

شکل غیرمتحرک و ثابت درآمده است. اگرچه این گونه طراحی‌ها در تأمین برخی از هدف‌ها موفقند اما در حالت کلی منجر به پلیمریزاسیون کنترل شده موفق نمی‌شوند (کنترل بر روی جرم مولکولی و شاخص پراکندگی). در این زمینه، پلیمریزاسیون موفق در مورد فلز سامانه کاتالیستی  $Cu^I$  زمانی قابل دستیابی خواهد بود که مقدار کمی از  $Cu^{II}$  (به عنوان غیر فعال کننده) به شکل محلول در محیط حضور داشته باشد ( $[Cu^I]:[Cu^{II}] = 1:0.03$ ) [۱]. از همین مفهوم برای بهبود کنترل ATRP کاتالیز شده با کمپلکس فلزی بر پایه آهن استفاده شد. کمپلکس‌های آهن که به لحاظ اقتصادی و زیست محیطی بسیار جذاب و حائز اهمیت هستند به خوبی توانایی فعال کردن آلکیل هالیدهای مورد استفاده در ATRP را دارند. اما نتیجه پژوهش‌ها نشان داده است که این سامانه کمپلکس فلزی غیر فعال کننده‌های ضعیفی برای زنجیرهای در حال رشد به شمار می‌روند. به عبارتی همان طوری که در شکل ۱۲ نشان داده شده است با تبدیل  $Fe^{II}$  به  $Fe^{III}$ ، مرکز فعال (رادیکال فعال) ایجاد می‌شود اما برای غیرفعال شدن این مراکز فعال (برقراری تعادل دینامیکی میان ذرات در حال رشد و ذرات بالقوه فعال) نیاز است که از مقدارهای اندکی غیرفعال کننده مس استفاده شود. برای مثال، بهبود قابل ملاحظه‌ای در کنترل جرم مولکولی و شاخص پراکندگی هموپلیمریزاسیون استایرن و (متا)کریلات‌ها به واسطه افزایش ۳ تا ۵ درصد مولی از غیرفعال کننده  $Cu^{II}$  مشاهده شده است [۱]. در این روش، مقدار غیرفعال کننده مصرفی بسیار



شکل ۱۲ شمای عمومی سامانه شروع دوفلزی

1. Braunecker, W.; Matyjaszewski, K.; Prog. Polym. Sci; 32, 93-146, 2007.
2. Zetterlund, P.B.; Kagawa, Y.; Okubo, M.; Chem. Rev; 108, 3747-3794, 2008.
3. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K.; Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems; Prog. Polym. Sci; 26, 2083-2134, 2001.
4. Boutevin, B.; Bertin, D.; Controlled free radical polymerization of styrene in the presence of nitroxide radicals I. Thermal initiation; Europ. Polym. J; 35, 815-825, 1999.
5. Cunningham, M. F.; Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed systems; Prog. Polym. Sci; 33, 365-398, 2008.
6. Matyjaszewski, K.; Xia, J.; Atom Transfer Radical Polymerization; Chem. Rev; 101, 2921-2990, 2001.
7. Roghani-Mamaqani, H.; Haddadi-Asl, V.; Salami-Kalajahi, M.; Polym. Rev; 52, 142-88, 2012.
8. Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E.; Chem. Rev; 101, 3661-3688, 2001.
9. Chiefari, J.; Chong, Y.K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T.P.T.; Mayadunne, R.T.A.; Meijs, G.F.; Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H.; Macromolecules; 31, 5559-5562, 1998.
10. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H.; Aust. J. Chem; 59, 669-692, 2006.
11. Min, K.; Matyjaszewski, K.; Cent. Eur. J. Chem; 7, 657-674, 2009.
12. Mahdavi, H.; Mahmoudian, M.; Sheikh-Hasani, F.; Polym. Sci; In Press.
13. Mahdavi, H.; Mahmoudian, M.; J. Iran. Chem. Soc; In Press.
14. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; J. Appl. Polym. Sci; 124, 2278-2286, 2012.
15. Zhen, Y.; Wan, S.; Liu, Y.; Yan, H.; Shi, R.; Wang, C.; Macromol. Chem. Phys; 206, 607-612, 2005.
16. Oh, J.K.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem; 46, 6983-7001, 2008.
17. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K.; Prog. Polym. Sci; 26, 337-377, 2001.
18. Chambard, G.; De Man, P.; Klumperman, B.; Macromol. Symp; 150, 45-51, 2000.
19. Yi, Z.; Pan K.; Jiang L.; Zhang J.; Dan Y.; Europ. Polym. J; 43, 2557-2563, 2007.
20. Min, K.; Gao, H.; Matyjaszewski, K.; J. Am. Chem. Soc; 128, 10521-10526, 2006.
21. Eslami, H.; Zhu, S.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem; 44, 1914-1925, 2006.
22. Eslami, H.; Zhu, Sh.; Polymer; 46, 5484-5493, 2005.
23. Peng, H.; Cheng, S.; Feng, L.; Fan, Z.; J. Appl. Polym. Sci; 89, 3175-3179, 2003.
24. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; J. Polym. Engin; 32, 111-119, 2012.
25. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; Polym. Compos; 33, 990-998, 2012.
26. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Sarsabili, M.; J. Polym. Sci. Technol; 1150-JIPST, 2013.
27. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamaqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; J. Polym. Res; 19, 9868-9878, 2012.
28. Min, K.; Li, M.; Matyjaszewski, K.; J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem; 43, 3616-3622, 2005.

29. Wu, D.; Yang, Y.; Cheng, X.; Liu, L.; Tian, J.; Zhao, H.; *Macromolecules*; 39, 7513-7519, 2006.
30. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; *Polym. Compos*; 32, 1979-1987, 2011.
31. Zhang, L.; Cheng, Z.; Tang, F.; Li, Q.; Zhu, X.; *Macromol. Chem. Phys*; 209, 1705-1713, 2008.
32. Jakubowski, W.; Min, K.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*; 39, 39-45, 2006.
33. Khezri, K.; Haddadi-Asl, V.; Roghani-Mamqani, H.; Salami-Kalajahi, M.; *J. Polym. Engin*; 32, 235-243, 2012.
34. Chen, H.; Yang, L.; Liang, Y.; Hao, Z.; Lu, Z.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*; 47, 3202-3207, 2009.
35. Dong, H.; Tang, W.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*; 40, 2974-2977, 2007
36. Mueller, L.; Jakubowski, W.; Tang, W.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules*; 40, 6464-6472, 2007.

## A brief review of different initiation techniques in atom transfer radical polymerization

Kh. Khezri<sup>1</sup> and H. Mahdavi<sup>2,\*</sup>

1. MSc. student in Polymer, Faculty of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
2. Associate Prof. of Polymer, Faculty of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran

Received: March 2013, Revised: May 2013, Accepted: June 2013

**Abstract:** Atom transfer radical polymerization (ATRP) provides a robust route to synthesize well-defined polymers with predetermined molecular weight and low polydispersity index. ATRP as a popular member of controlled radical polymerization (CRP) family provides some advantages over others among which the usage of different initiation techniques are unique features of ATRP. Although Reverse ATRP (RATRP) is an appropriate technique for overcoming oxidation problem, synthesis of block copolymer is impossible by this procedure. Despite RATRP, simultaneous reverse and normal initiation techniques (SR&NI) can be used to synthesize various block copolymers. Activators generated by electron transfer (AGET) and activators regenerated by electron transfer (ARGET) employ environmentally friendly reducing agents to activate a metal complex in its higher oxidation state. However, initiators for continuous activator regeneration (ICAR) initiation techniques use conventional radical initiator. Moreover, ARGET and ICAR ATRP are designed to decrease the metal catalyst concentration to ppm level, which is an important goal to industrial applications.

**Keywords:** CRP, RATRP, SR&NI ATRP, AGET and ARGET ATRP, ICAR ATRP