

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

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

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

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

Received: 1 January 2015, accepted: 11 July 2015

ABSTRACT

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

Keywords:

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

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

سنتز و شناسایی کوپلیمر دو قطعه‌ای پلی (وینیل استات) - قطعه-پلی (دی متیل سیلوکسان) به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید

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

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

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

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

صندوق پستی ۱۶۳-۱۸۷۴۵

دریافت: ۱۳۹۳/۱۰/۱۱، پذیرش: ۱۳۹۴/۴/۲۰

چکیده

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

واژه‌های کلیدی

وینیل استات،
پلی (دی متیل سیلوکسان)،
پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید،
عامل انتقال درشت مولکول،
کوپلیمر دو قطعه‌ای

مقدمه

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

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

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

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

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

تجربی

مواد

ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، با خارج کردن بالن از حمام روغن و قراردادن آن در حمام آب و یخ، پلیمر شدن متوقف شد. پس از افزودن مقدار کمی هیدروکینون به مخلوط واکنش برای جلوگیری از پیشرفت احتمالی واکنش، مقداری از مخلوط واکنش به طور مستقیم برای آزمون $^1\text{H NMR}$ استفاده شد. باقی مانده مخلوط واکنش با قرار گرفتن درون گرم‌خانه خلأ در دمای 60°C به مدت ۲۴ h خشک شد. از نمونه به دست آمده در آزمون GPC استفاده شد. شایان ذکر است، واکنش‌های عامل‌دار شدن و پلیمر شدن تکرار شدند که نتایج، تکرارپذیری بودن این واکنش‌ها را تأیید کرد.

شناسایی

درصد تبدیل مونومرها و ترکیب درصد کopolymer با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون در حلال کلروفرم دوتریم‌دار با استفاده از طیف‌سنج ۵۰۰ MHz Bruker در دمای محیط محاسبه شد. وزن مولکولی معادل پلی‌استیرن [۲۸] و شاخص چندتوزیعی کopolymer تهیه شده با استفاده از روش رنگ‌نگاری ژل تراوایی (GPC) معین شد. در این روش از دستگاه رنگ‌نگار ژل تراوایی مدل Agilent 1100، شناساگر ضریب شکست (RID A, Signal)، ستون‌هایی از جنس پلی‌استیرن شبکه‌ای شده با کارایی در محدوده وزن مولکولی 10^3 – 10^6 g/mol و اندازه ذرات $10\ \mu\text{m}$ ، حفره‌هایی با ابعاد 10^3 ، 10^4 و 10^5 Å، صافی با اندازه $0.45\ \mu\text{m}$ و حلال تتراهیدروفوران با سرعت جریان ۱ mL/min در دمای 25°C استفاده شد.

نتایج و بحث

سنتر عامل انتقال درشت‌مولکول

همان‌طور که اشاره شد، عامل انتقال درشت‌مولکول در مطالعه پیشین [۲۷] با استفاده از فنون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون شناسایی شد (شکل ۱). نتایج نشان داد، پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل حاوی ناخالصی‌هایی است که فاقد گروه‌های هیدروکسیل هستند و در واکنش‌های عامل‌دار شدن شرکت نمی‌کنند [۲۷].

پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت عامل انتقال

درشت‌مولکول

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

وینیل استات (VAc) (با خلوص حداقل ۹۹٪) خریداری شده از شرکت Fluka با کلسیم هیدرید محصول شرکت Merck به مدت ۲۴ h با همزن مغناطیسی مخلوط و سپس محصول در خلأ تقطیر و در دمای 4°C -نگهداری شد. ۲، ۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) (با خلوص بیش از ۹۸٪، شرکت Fluka) در متانول تبلور مجدد شد. پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل (Aldrich، \bar{M}_n برابر با $470\ \text{g/mol}$) به‌عنوان درشت‌مولکول حاوی گروه هیدروکسیل و ۲-برموپروپیونیل برمید (Aldrich، ۹۷٪) به‌عنوان عامل برم‌دارکننده به همان شکل اولیه استفاده شد. استون، تتراهیدروفوران (THF) و دی‌اتیل اتر بدون آب به‌عنوان حلال از شرکت Merck تهیه شدند. دی‌کلرومتان، تری‌اتیل آمین، سدیم هیدروژن کربنات، منیزیم سولفات بدون آب و سدیم یدید همگی از شرکت Merck تهیه و به همان شکل اولیه استفاده شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

سنتر عامل انتقال درشت‌مولکول پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار (PDMS-I)

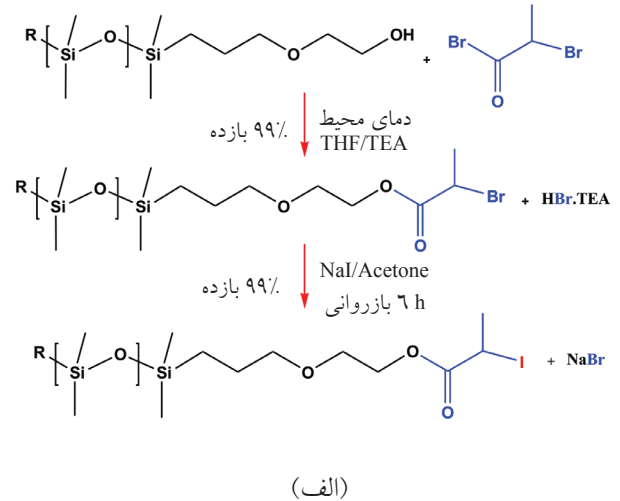
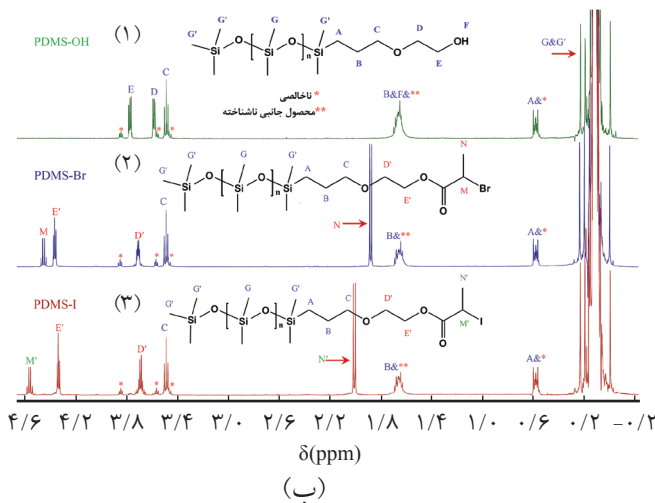
سنتر و شناسایی پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار به‌طور کامل در مطالعه پیشین بررسی شده است [۲۲]. مرحله اول شامل استری کردن پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -هیدروکسیل با ۲-برموپروپیونیل برمید در مجاورت تری‌اتیل آمین و تتراهیدروفوران است (بازده ۹۹٪) که در مرحله بعد با بازروانی در استون با استفاده از سدیم یدید، برم با ید جانشین شد (بازده ۹۹٪، $\bar{M}_{n,GPC}$ برابر $5029\ \text{g/mol}$ و PDI برابر ۱/۲۳) [۲۷].

پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت عامل انتقال درشت‌مولکول

PDMS-I

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

سپس، گاز نیتروژن به مدت ۲۰ min در محلول دمیده شد و بالن پس از درزبندی در حمام روغن با دمای 80°C قرار گرفت. پلیمر شدن با همزدن محلول به کمک همزن مغناطیسی در تاریکی



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

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

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

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

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

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

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

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

جدول ۱- پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات در حالت توده در مجاورت عامل انتقال درشت‌مولکول پلی‌دی‌متیل سیلوکسان) ω -یددار.

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

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

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

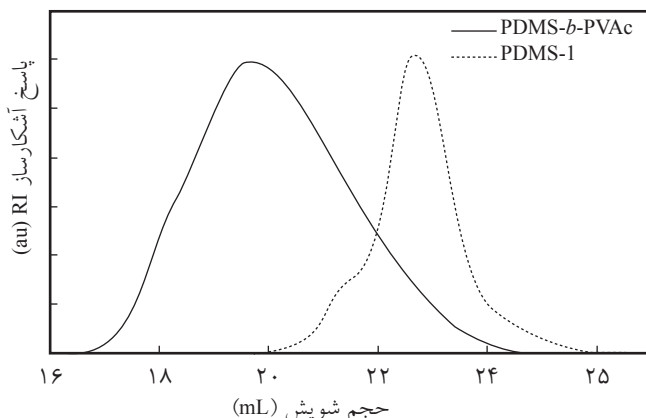
$$X(\%) = \left(\frac{I_{q'+j'} - I_{o'}}{I_{q'+j'}} \right) \times 100 \quad (2)$$

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

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

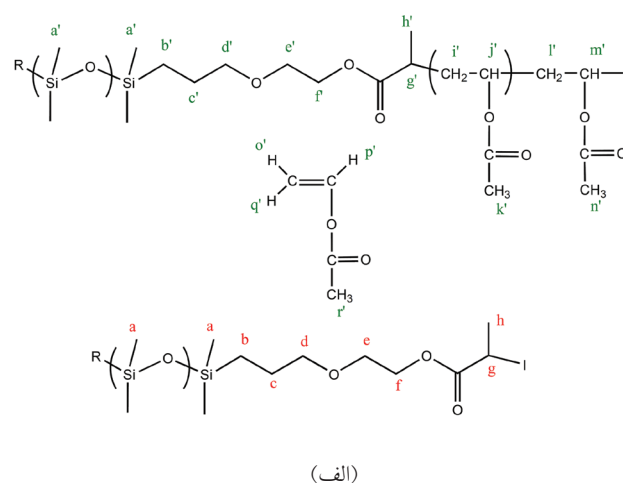
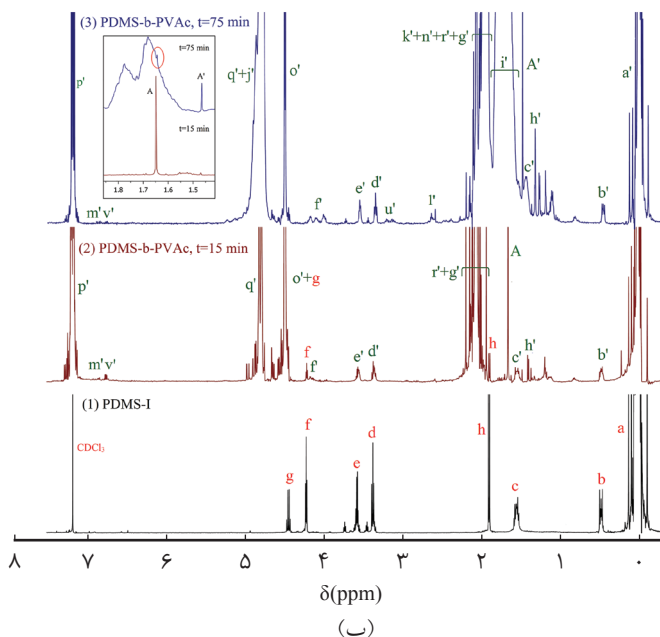
$$\bar{M}_{n,NMR} = \left(\frac{I_{q'+j'} - I_{o'}}{I_{a'}/6} \times \bar{D}P_{n,PDMS-1} \times M_{VAc} \right) + \bar{M}_{n,PDMS-1} \quad (3)$$

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

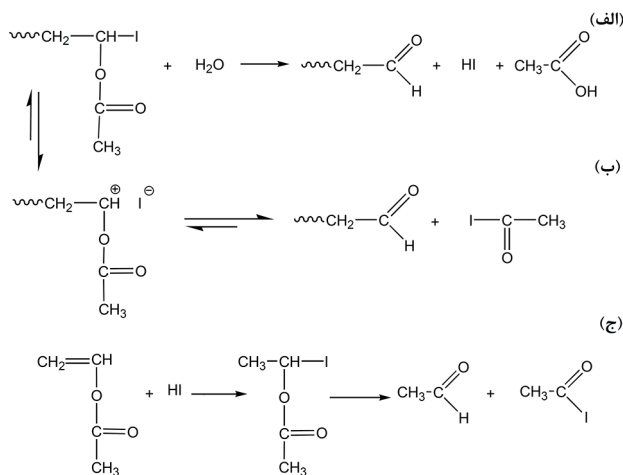


شکل ۲- رنگ‌نگاشت ژل تراوایی پلی(دی متیل سیلوکسان) ω -یددار و کوپلیمر پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان).

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



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

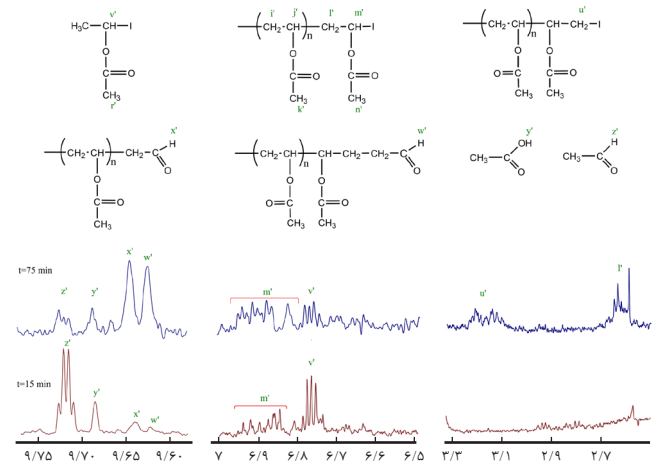


شکل ۵- تخریب انتهای زنجیر یددار در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید وینیل استات.

گروه متین متصل به ید (H_{ν}) در محصول حاصل از اضافه شدن هیدرویدیک اسید به وینیل استات در 6.77 ppm به شکل چهارشاخه ظاهر می‌شود که با افزایش تبدیل واکنش مقدار آن در محیط واکنش کاهش می‌یابد [$14, 23, 24$]. پروتون استالدهید (H_{α}) حاصل از تخریب محصول افزایشی هیدرویدیک اسید به وینیل استات در 9.72 ppm به شکل چهارشاخه ظاهر می‌شود. همچنین، پیک مربوط به پروتون گروه آلدهید انتهای زنجیر معکوس (H_{β}) در 9.63 ppm ظاهر می‌شود. بنابراین، بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کوپلیمرهای پلی(وینیل استات)-قطعه-پلی(دی متیل سیلوکسان) نشان داد، انتهای یددار زنجیر با وجود اندکی ناخالصی (آب) مستعد تجزیه به گروه آلدهیدی است. این واکنش‌های جانبی باعث از بین رفتن انتهای زنده برخی از زنجیرها می‌شوند که به پهن شدن توزیع وزن مولکولی منجر می‌شوند.

نتیجه‌گیری

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



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

DP_n درجه پلیمر شدن عامل انتقال درشت مولکول (66) [27] و M_{VAc} وزن مولکولی مونومر وینیل استات (86.09 g/mol) است. با استفاده از طیف $^1\text{H NMR}$ می‌توان انتهای زنجیرها و محصولات جانبی تشکیل شده در واکنش را بررسی کرد. جابه‌جایی شیمیایی مربوط به انتهای زنجیر یددار معمول $-\text{CH}_2\text{CH}_m(\text{OAc})-\text{I}$ در 6.85 ppm (H_m) به دلیل نظم فضایی به شکل چندشاخه ظاهر می‌شود، [$14, 23, 24$]. پیک ظاهر شده در مکان شیمیایی 2.62 ppm مربوط به پروتون گروه متیلن در واحد مونومری انتهای زنجیر یددار معمول (H_l) است (شکل ۴). پیک موجود در 3.15 ppm را می‌توان به پروتون H_{ν} در افزودن معکوس وینیل استات به زنجیر در حال رشد نسبت داد (شکل ۴). این نوع از زنجیرها با انتهای معکوس در پلیمر شدن وینیلیدن فلئورید [29] و پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات [30] نیز مشاهده شده است. با وجود رطوبت، انتهای زنجیر یددار پلیمر به گروه آلدهیدی و استیک اسید تخریب می‌شود (شکل ۵-الف) که پیک مربوط به پروتون اسیدی استیک اسید (H_{ν}) در 9.68 ppm و پیک مربوط به پروتون گروه آلدهید انتهایی (H_{α}) در 9.65 ppm ظاهر می‌شود (شکل ۴).

تجزیه انتهای زنجیر یددار و تشکیل گروه‌های آلدهیدی و استیک اسید و واکنش جانبی دیگری است که ممکن است، اتفاق بیفتد (شکل ۵-ب) [24]. افزایش قطبیت محیط واکنش ممکن است، باعث تسریع در واکنش تجزیه شود که اساساً با تشکیل زنجیر یددار مقابله می‌کند. از طرفی، هیدرویدیک اسید حاصل از تخریب انتهای یددار زنجیر می‌تواند با وینیل استات واکنش دهد و در مرحله بعد به استالدهید تبدیل شود (شکل ۵-ج). پیک مربوط به هیدروژن

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

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

مراجع

- Kang I.K., Ito Y., Sisido M., and Imanishi Y., Gas Permeability of the Film of Block and Graft Copolymers of Polydimethylsiloxane and Poly(γ -benzyl l-glutamate), *Biomaterials*, **9**, 349-355, 1988.
- Takegami S., Yamada H., and Tsujii S., Pervaporation of Ethanol/Water Mixtures Using Novel Hydrophobic Membranes Containing Polydimethylsiloxane, *J. Membr. Sci.*, **75**, 93-105, 1992.
- Zeigler J.M. and Gordon Fearon F.W., *Silicon-Based Polymer Science. A Comprehensive Resource*, *ACS Adv. Chem.*, **224**, 47-68, 1989.
- Lee H., Pack J.W., Wang W., Thurecht K.J., and Howdle S.M., Synthesis and Phase Behavior of CO_2 -Soluble Hydrocarbon Copolymer: Poly(vinyl acetate-*alt*-dibutyl maleate), *Macromolecules*, **43**, 2276-2282, 2010.
- Maynard H.D., Lyu S.P., Fredrickson G.H., Wudl F., and Chmelka B.F., Syntheses of Nanophase-Segregated Poly(vinyl acetate)-Poly(dimethylsiloxane) and Poly(vinyl acetate)-Poly(styrene) Graft Copolymers, *Polymer*, **42**, 7567-7574, 2001.
- Tezuka Y., Fukushima A., Matsui S., and Imai K., Surface Studies on Poly(vinyl alcohol)-Poly(dimethylsiloxane) Graft Copolymers, *J. Colloid. Int. Sci.*, **114**, 16-25, 1986.
- Charles A. and Harper EMP., *Plastics Materials and Processes: A Concise Encyclopedia*, John Wiley and Sons, New York, 1008, 2003.
- Olagoke Olabisi K.A., *Handbook of Thermoplastics*, CRC, New York, 1080, 1997.
- Miura Y. and Miyake K., Synthesis of Poly(dimethylsiloxane)-containing Diblock and Triblock Copolymers by the Combination of Anionic Ring-opening Polymerization of Hexamethylcyclotrisiloxane and Nitroxide-mediated Radical Polymerization of Methyl Acrylate, Isoprene, and Styrene, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **43**, 6153-6165, 2005.
- Miura Y., Sakai Y., and Taniguchi I., Syntheses of Well-defined Poly(siloxane)-*b*-Poly(styrene) and Poly(norbornene)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers Using Functional Alkoxyamines, *Polymer*, **44**, 603-611, 2003.
- Kurjata J., Chojnowski J., Yeoh C.T., Rossi N.A.A., and Holder S.J., Synthesis of Poly[dimethylsiloxane-*block*-oligo(ethylene glycol) Methyl Ether Methacrylate]: An Amphiphilic Copolymer with a Comb-like Block, *Polymer*, **45**, 6111-6121, 2004.
- Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Atom Transfer Radical Polymerization of Styrene and Methyl (meth)acrylates Initiated with Poly(dimethylsiloxane) Macroinitiator: Synthesis and Characterization of Triblock Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2423-2430, 2012.
- Brown D.A. and Price G.J., Preparation and Thermal Properties of Block Copolymers of PDMS with Styrene or Methyl Methacrylate Using ATRP, *Polymer*, **42**, 4767-4771, 2001.
- Tonnar J., Pouget E., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(vinyl acetate) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization, *Eur. Polym. J.*, **44**, 318-328, 2008.
- Pouget E., Tonnar J., Eloy C., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(styrene)-*b*-Poly(dimethylsiloxane)-*b*-Poly(styrene) Triblock Copolymers by Iodine Transfer Polymerization in Miniemulsion, *Macromolecules*, **39**, 6009-6016, 2006.
- Tonnar J., Pouget E., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*block*-Poly(dimethylsiloxane)-*block*-Poly(vinyl acetate) Copolymers by Iodine Transfer Photopolymerization in Miniemulsion, *Macromol. Symp.*, **281**, 20-30, 2009.
- Pai T.S.C., Barner-Kowollik C., Davis T.P., and Stenzel M.H.,

- Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Based on Poly(dimethylsiloxane) via Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization, *Polymer*, **45**, 4383-4389, 2004.
18. Guan C.M., Luo Z.H., Qiu J.J., and Tang P.P., Novel Fluorosilicone Triblock Copolymers Prepared by Two-step RAFT Polymerization: Synthesis, Characterization, and Surface Properties, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1582-1593, 2010.
 19. Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., and Boutevin B., Well-Architected Poly(dimethylsiloxane)-Containing Copolymers Obtained by Radical Chemistry, *Chem. Rev.*, **110**, 1233-1277, 2009.
 20. David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., and Boutevin B., Use of Iodocompounds in Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **106**, 3936-3962, 2006.
 21. Boyer C., Lacroix-Desmazes P., Robin J.J., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) of Methyl Methacrylate, *Macromolecules*, **39**, 4044-4053, 2006.
 22. Lacroix-Desmazes P., Severac R., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization of Methyl Acrylate and n-Butyl Acrylate, *Macromolecules*, **38**, 6299-6309, 2005.
 23. Farrokhi M., Abdollahi M., and Hemmati M., Controlled Radical Copolymerization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate by Iodine Transfer Radical Polymerization, *Polym. Int.*, **63**, 1494-1504, 2014.
 24. Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
 25. Guan C.M., Luo Z.H., and Tang P.P., Poly(dimethylsiloxane-*b*-styrene) Diblock Copolymers Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: Kinetic Model, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1047-1055, 2012.
 26. Huan K., Bes L., Haddleton D.M., and Khoshdel E., Synthesis and Properties of Polydimethylsiloxane-Containing Block Copolymers via Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1833-1842, 2001.
 27. Farrokhi M. and Abdollahi M., Synthesis and Characterization of ω -Halogenated Poly(dimethylsiloxane), *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 475-484, 2013.
 28. Netopilík M. and Kratochvíl P., Polystyrene-Equivalent Molecular Weight Versus True Molecular Weight in Size-Exclusion Chromatography, *Polymer*, **44**, 3431-3436, 2003.
 29. Valade D., Boyer C., Ameduri B., and Boutevin B., Poly(vinylidene fluoride)-*b*-Poly(styrene) Block Copolymers by Iodine Transfer Polymerization (ITP): Synthesis, Characterization, and Kinetics of ITP, *Macromolecules*, **39**, 8639-8651, 2006.
 30. Adelman R.L. and Ferguson R.C., Structural Irregularities in Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **13**, 891-911, 1975.