

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد (MSc)

گرایش شیمی آلی

پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم با استفاده از کاتالیزور مس ساپورت شده روی نانو سیلیکا

تحقیق و نگارش

هاشم تابع بردبار

استاد راهنما

دکتر ابراهیم احمدی

استاد مشاور

دکتر زهرا محمدنیا

۱۳۹۱ مهر

تقدیم به

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم ...

موهایشان سپید شد تا ماروسفید شویم ...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند ...

پدرانمان

مادرانمان

استادانمان

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمار نعمت های او ندانند و  
کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند؛ و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم  
آنان که وجودمان و امدادار وجودشان است...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، بالاتر از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او،  
با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم.

اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین می‌کند  
و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم يشكّر  
المنعّم من المخلوقين لم يشكّر الله عزّ و جلّ"

از پدر و مادر عزیزم... این دو معلم بزرگوارم... که همواره بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و  
کریمانه از کنار غفلت‌هایم گذشته‌اند و در تمام عرصه‌های زندگی یار و یاوری بی‌چشم داشت برای  
من بوده‌اند؛

از استاد با کمالات، شایسته و دوست داشتنی؛ جناب آقای دکتر ابراهیم احمدی که در کمال سعه  
صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این  
پایان‌نامه را بر عهده گرفتند؛

از استاد صبور و با تقوا، سرکار خانم دکتر زهرا محمدنیا، که زحمت مشاوره این پایان‌نامه را متقبل  
شدند؛ از مسئولین آزمایشگاه NMR آقایان بیگلری و فرزانه، مسئول آزمایشگاه FT-IR خانم محمدی؛

و از زیبایی حضور برادران و خواهران مهربانم که خستگیهای این راه را به امید و روشنی تبدیل  
کردند، کمال تشکر و قدردانی را دارم و توفیق ایشان را از درگاه خداوند متعال خواستارم و امیدوارم  
بتوانم در آینده‌ای نزدیک جوابگوی این همه محبت آنها باشم.

## چکیده

هدف از این کار سنتز کاتالیست ساپورت شده روی نانو سیلیکا و استفاده از آن در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) مونومر متیل متاکریلات می‌باشد. ابتدا کاتالیست CuBr/AEAPTMS با استفاده از ۲-آمینواتیل-۳-آمینوپروپیل تری متوكسی سیلان (AEAPTMS) و CuBr به ترتیب به عنوان لیگاند و فلز واسطه سنتز گردید و از آنالیزهای UV-Vis, FT-IR و CHNS برای شناسایی آن استفاده شد. نکته جالب در این کار استفاده از AEAPTMS به عنوان لیگاند می‌باشد زیرا قابلیت تشکیل کمپلکس پایدار با نمک فلز واسطه و اتصال آسان به ذرات نانو سیلیکا را دارد. در ادامه نانو سیلیکای هگراگونال با توجه به روش‌های موجود سنتز گردید. برای تهیه کاتالیست ساپورت شده ابتدا لیگاند به سطح نانو سیلیکا پیوند زده شد و آنالیزهای TGA و FT-IR ساخت آن را تأیید می‌کند. در مرحله بعد با اضافه کردن برمید مس به نانو سیلیکای آمین دار و تشکیل کمپلکس بین نیتروژن‌های لیگاند پیوند زده شده و برمید مس، کاتالیست ساپورت شده آماده گشت و از آنالیزهای UV-Vis, FT-IR و CHNS جهت شناسایی آن استفاده گردید. قسمت دیگر کار پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم با استفاده از کاتالیست‌های سنتز شده بود که از متیل متاکریلات و اتیل ۲-برمو-۲-متیل پروپیونات (EBMP) به ترتیب به عنوان مونومر و آغازگر استفاده شد. پلیمر سنتز شده توسط تکنیک‌های  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR و GPC بررسی و شناسایی شدند. مطالعه انجام گرفته با توجه به آنالیزهای موجود نشان داد پلیمر سنتز شده دارای شرایط مطلوب پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم می‌باشد.

کلمات کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، کاتالیست ساپورت شده.

صفحه

فصل اول : مقدمه و کلیات

۱	۱	۱ مقدمه
۸	۱-۱	۱-۱ اجزای ATRP
۸	۱-۱-۱	۱-۱-۱ مونومرها
۹	۲-۱-۱	۲-۱-۱ آغازگرها
۱۰	۳-۱-۱	۳-۱-۱ حلال
۱۱	۴-۱-۱	۴-۱-۱ کاتالیزور
۱۱	۵-۱-۱	۵-۱-۱ لیگاند
۱۳	۲-۱	۲-۱ توزیع جرم مولکولی پلیمر
۱۴	۳-۱	۳-۱ نگهدارنده و روش‌های ساخت آن
۱۵	۱-۳-۱	۱-۳-۱ روش سل-ژل
۱۹	۴-۱	۴-۱ مکانیزم تشکیل ساختارهای منظم مزوپور
۲۳	۵-۱	۵-۱ مروری بر ساختارهای منظم مزوپور خانواده SBA
۲۵	۱-۵-۱	۱-۵-۱ معرفی SBA-15
۲۷	۲-۵-۱	۲-۵-۱ بازیافت SDA
۳۰	۲	۲ مواد و روش‌ها

۳۰	مشخصات کلی در مورد مواد اولیه و دستگاههای مورد استفاده	۱-۲
۳۱	تهیه حلالهای خشک	۲-۲
۳۲	دستگاههای مورد استفاده برای شناسایی	۳-۲
۳۲	طیفسنج فوریه مادون قرمز	۱-۳-۲
۳۳	میکروسکوپ الکترونی روبشی	۲-۳-۲
۳۳	UV-visible	۳-۳-۲
۳۳	$^1\text{H}$ NMR و $^{13}\text{C}$ NMR	۴-۳-۲
۳۳	آنالیز عنصری	۵-۳-۲
۳۴	تفرق اشعه ایکس	۶-۳-۲
۳۴	دستگاه اندازه‌گیری جذب اتمی شعله‌ایی (FAAS)	۷-۳-۲
۳۴	آنالیز وزن‌سنگی	۸-۳-۲
۳۴	میکروسکوپ الکترونی عبوری	۹-۳-۲
۳۵	۴-۲ تهیه نگهدارنده	
۳۵	تهیه نگهدارنده سیلیکایی SBA-15 هگزاگونال	۱-۴-۲
۳۵	روش پیوند زنی [۳-(۲-آمینو اتیل آمینو)پروپیل] تری متوكسی سیلان به سطح SBA-15	۲-۴-۲
۳۶	۵-۲ سنتز کاتالیزور	

۳۶ .....	تهیه کاتالیزور (CuBr/AEAPTMS)	۱-۵-۲
	تهیه کاتالیزور CuBr/AEAPTMS ساپورت شده (I)، توسط سیلیکای آمین دار	۲-۵-۲
۳۶ .....	شده (CuBr/SBA15-NH-NH <sub>2</sub> )	
	تهیه کاتالیزور (CuBr/AEAPTMS) ساپورت شده (II)، به صورت	۳-۵-۲
۳۷ .....	جداگانه (SBA15/CuBr/AEAPTMS)	
	پلیمریزاسیون توده‌ای	۶-۲
۳۷ .....	CuBr/AEAPTMS پلیمریزاسیون درجا توسط	۱-۶-۲
۳۸ .....	پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور CuBr/AEAPTMS	۲-۶-۲
	پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور CuBr/AEAPTMS ساپورت شده (I) ....	۳-۶-۲
۳۹ .....	پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزور CuBr/AEAPTMS ساپورت شده (II) ...	۴-۶-۲
۴۱ .....	<b>۳ بحث و نتایج</b>	
۴۱ .....	۱-۳ تهیه و شناسایی نانو سیلیکای هگزاگونال SBA-15	
۴۶ .....	۲-۳ پیوند زنی [۳-(۲-آمینو اتیل آمینو)پروپیل] تری متوكسی سیلان به سطح SBA-15 ....	
۵۱ .....	۳-۳ ستز و شناسایی کاتالیزورها	
۵۱ .....	۱-۳-۳ ستز و شناسایی کاتالیزور (CuBr/AEAPTMS)	
۵۱ .....	۱-۱-۳-۳ بررسی FT-IR و UV-Vis کاتالیزور	
۵۴ .....	۲-۱-۳-۳ بررسی CHNS کاتالیزور	

۵۴ .....	سنتز و شناسایی کاتالیزورهای ساپورت شده	۳-۲-۳
۵۵ .....	سنتز و شناسایی کاتالیزور ساپورت شده (I)، توسط سیلیکائی آمین دار شده (CuBr/SBA15-NH-NH <sub>2</sub> )	۱-۲-۳-۳
۵۹ .....	سنتز و شناسایی کاتالیزور ساپورت شده (II)، به صورت جداگانه (SBA15/CuBr/AEAPTMS)	۲-۲-۳-۳
۶۲ .....	۴-۳ پلیمریزاسیون توده‌ای و شناسایی پلیمرها	۳
۶۲ .....	شناسایی پلیمر با استفاده از NMR	۱-۴-۳
۶۵ .....	بررسی <sup>1</sup> H NMR پلی متیل متا کریلات	۱-۱-۴-۳
۶۸ .....	بررسی <sup>13</sup> C NMR پلی متیل متا کریلات	۲-۱-۴-۳
۷۲ .....	شناسایی پلیمر با استفاده از GPC	۲-۴-۳
۷۵ .....	نتیجه گیری	۵-۳

..... ۶	شکل ۱-۱ طرح کلی انواع مکانیسم‌های پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده.
..... ۱۰	شکل ۲-۱ مقایسه آغازگرها بر اساس میزان فعالیت آنها.
..... ۱۲	شکل ۳-۱ لیگاند‌های استفاده شده و مقایسه میزان فعالیت آنها.
..... ۱۴	شکل ۴-۱ توزیع جرم مولکولی پلیمرهای بدست آمده با استفاده از کاتالیزورهای مختلف.
..... ۱۷	شکل ۵-۱ نمایشی از روش سُل-ژل.
..... ۲۰	شکل ۶-۱ مکانیزم پیشنهادی بک در تشکیل نگهدارنده سیلیکایی با استفاده از سورفتکتانت.
..... ۲۱	شکل ۷-۱ مکانیسم پیشنهادی دیویس و همکارانش.
..... ۲۲	شکل ۸-۱ مکانیزم پیشنهادی استاکی در تشکیل نگهدارنده سیلیکایی با استفاده از سورفتکتانت.
..... ۲۷	شکل ۹-۱ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری SBA-15.
..... ۴۲	شکل ۱-۳ الگوی تفرق اشعه ایکس پودر SBA-15 هگزاگونال.
..... ۴۳	شکل ۲-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده SBA-15 هگزاگونال.
..... ۴۵	شکل ۳-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی نگهدارنده SBA-15 هگزاگونال سوکسله شده (بزرگنمایی *۱۰۰۰).
..... ۴۶	شکل ۴-۳ طیف FT-IR نگهدارنده SBA-15 کلسینه شده و کلسینه نشده.
..... ۴۷	شکل ۵-۳ سنتز نانو سیلیکای هگزاگونال آمین دار شده.
..... ۴۸	شکل ۶-۳ طیف FT-IR نگهدارنده SBA-15 کلسینه شده و SBA-15 آمین دار شده.
..... ۴۹	شکل ۷-۳ گرما وزن سنجی (NH-NH <sub>2</sub> ) <sub>SBA-15</sub> .
..... ۵۰	شکل ۸-۳ DTA مربوط به سیلیکای آمین دار.
..... ۵۰	شکل ۹-۳ TGA مربوط به سیلیکای آمین دار.

..... ۵۲	شكل ۱۰-۳ مقایسه طیف FT-IR لیگاند و کاتالیست.
..... ۵۳	..... شکل ۱۱-۳ مقایسه طیف UV-Vis . CuBr/AEAPTMS و AEAPTMS مربوط به CuBr.
..... ۵۶	..... شکل ۱۲-۳ مقایسه طیف UV-Vis مربوط به CuBr و AEAPTMS (I).
..... ۵۸	..... شکل ۱۳-۳ طیف FT-IR مربوط به کاتالیزور SBA15-Catalyst(I).
..... ۶۰	..... شکل ۱۴-۳ مقایسه طیف UV-Vis مربوط به CuBr ,AEAPTMS and SBA15-Catalyst(II).
..... ۶۱	..... شکل ۱۵-۳ طیف FT-IR مربوط به کاتالیزور SBA15-Catalyst(II).
..... ۶۴	..... شکل ۱۶-۳ بررسی شیمی فضایی گروه متیل پلی متیل متاکریلات با استفاده از طیف $^1\text{H}$ NMR.
..... ۶۵	..... شکل ۱۷-۳ اجزای پلیمر سنتز شده به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم.
..... ۶۶	..... شکل ۱۸-۳ ساختار گسترده اتیل-۲-برمو-۲-متیل پروپیونات (EBMP).
..... ۶۷	..... شکل ۱۹-۳ طیف $^1\text{H}$ NMR پلی متیل متاکریلات، الف: گروه متیل ( $\text{-CH}_3$ ) واحد تکرار شونده ب: گروه متون ( $\text{-CH}_2-$ ) واحد تکرار شونده ج: گروه ( $\text{-OCH}_3$ ) واحد تکرار شونده د: گروه ( $\text{-O-CH}_2-$ ) آغازگر.
..... ۷۱	..... شکل ۲۰-۳ طیف $^{13}\text{C}$ NMR پلی متیل متاکریلات.
..... ۷۲	..... شکل ۲۱-۳ توزیع جرم مولکولی پلی متیل متاکریلات تهیه شده در حالت درجا به روش توده‌ای که توسط تراهیدروفوران به عنوان شوینده بدست آمد.
..... ۷۳	..... شکل ۲۲-۳ توزیع جرم مولکولی پلی متیل متاکریلات تهیه شده به استفاده از کاتالیزور به روش توده‌ای.

شکل ۲۳-۳ توزیع جرم مولکولی پلی متیل متاکریلات تهیه شده با استفاده از کاتالیست ساپورت

شده به روش توده‌ای..... ۷۴

شکل ۲۴-۳ طیف کروماتوگرافی ژل تراوا (GPC) پلی متیل متاکریلات که توسط تراهیدروفوران

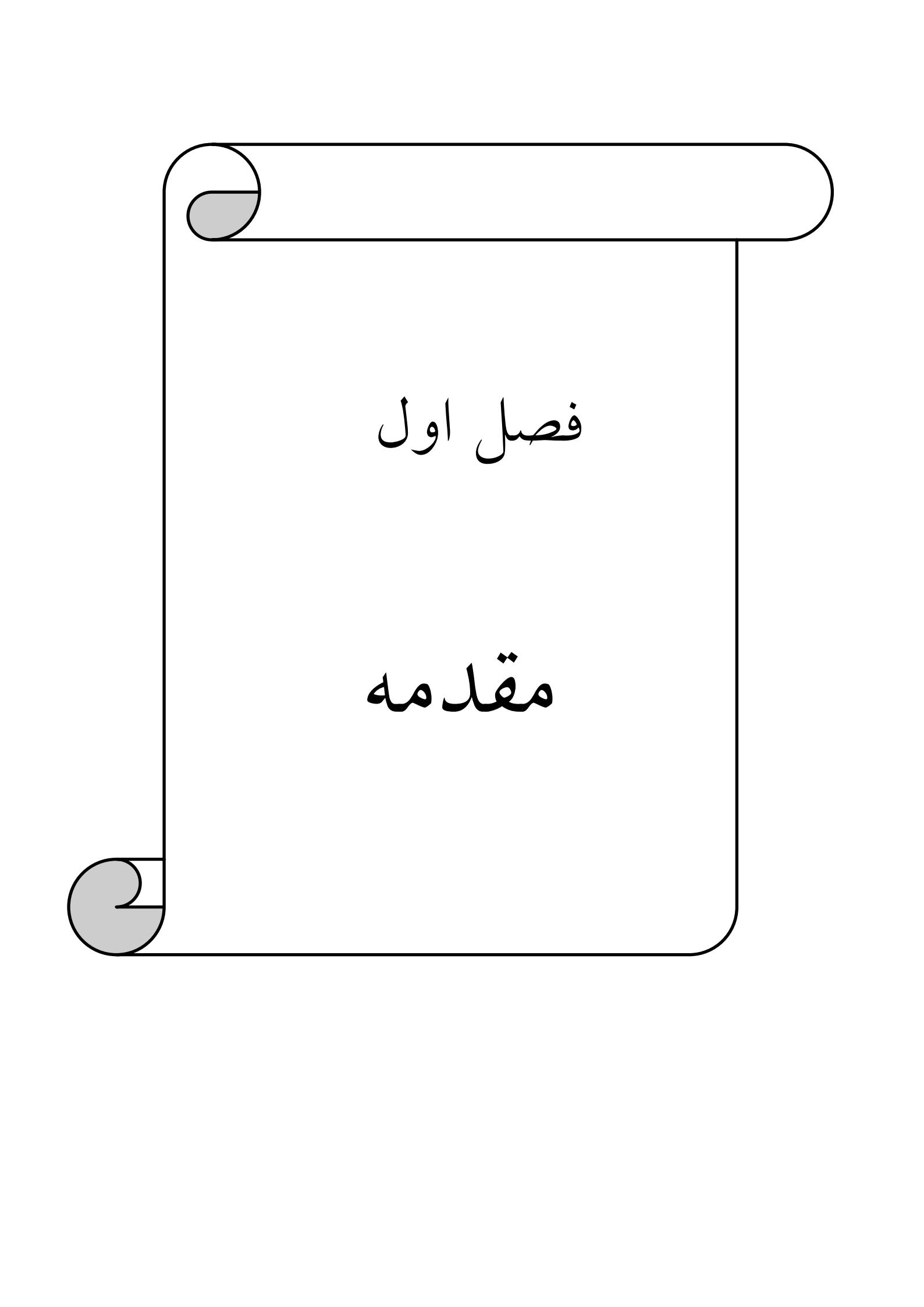
به عنوان شوینده بدست آمده..... ۷۵

۳	شماتیک ۱-۱ مکانیسم ATRP
۳	شماتیک ۲-۱ مکانیسم ATRA
۴۱	شماتیک ۱-۳ واکنش تهیه SBA-15 هگزاگونال
	شماتیک ۲-۳ طرح شماتیک اضافه شدن گروه آمینی به ساختار نانو سیلیکای هگزاگونال
۵۱	شماتیک ۳-۳ ستتر کاتالیزور (CuBr/AEAPTMS)
۵۵	شماتیک ۴-۳ ستتر کاتالیزور ساپورت شده (I).
۵۹	شماتیک ۵-۳ ستتر کاتالیزور ساپورت شده (II).
۶۲	شماتیک ۶-۳ پلیمریزاسیون متیل متاکریلات

۳۰ .....	جدول ۱-۲ نام و منابع تأمین مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش.....
۴۴ .....	جدول ۱-۳ پارامترهای ساختاری نگهدارنده SBA-15 هگزاگونال کلسینه شده.....
۵۴ .....	جدول ۲-۳ آنالیز عنصری CHN, Si و Cu کاتالیست (CuBr/AEAPTMS)
۵۸ .....	جدول ۳-۳ آنالیز عنصری CHN, Si و Cu کاتالیزور ساپورت شده(I).....
۶۱ .....	جدول ۴-۳ آنالیز عنصری CHN, Si و Cu کاتالیست ساپورت شده(II).....

## علام اختصاری

ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
AEAPTMS	n-(2-AminoEthyl)-3-aminopropyltrimethoxysilane
MMA	Methyl Methacrylate
EBMP	Ethyl 2-boromo-2-methylpropionate
GPC	Gel Permeation Chromatography
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
FT-IR	<a href="#">Fourier Transform Infrared spectroscopy</a>
UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TGA	Thermo Gravimetric Analysis
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
NMP	Nitroxide-mediated Polymerization
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
TERP	Tellurium Mediated Radical Polymerization
TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl
SDA	Structure Directing Agents
MCM	Mobil Crystalline Materials
SBA	Santa Barbara Amorphous type material
LCT	Liquid Crystal Templating mechanism



فصل اول

مقدمه

## ۲ مقدمه

امکان کنترل واکنش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد توسط یکی از مهمترین روش‌های تجاری پلیمریزاسیون (روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل شده/"زنده") در اواسط دهه ۱۹۹۰ کشف شد. در طول چند سال گذشته، از زمان اولین گزارش ارائه شده در این زمینه، فعالیت‌های پژوهشی مرتبط به سرعت رشد کرده و در حال حاضر به یکی از زمینه‌های تحقیقاتی شیمی پلیمر با پیشرفت بسیار سریع، تبدیل شده است. در این راستا فعالیت‌های تحقیقاتی فراوانی در کنار همکاری‌های صنعتی به انجام رسیده و در حال توسعه می‌باشند. روش پلیمریزاسیون رادیکال آزادکنترل شده/"زنده" امکان سنتز و تولید دامنه وسیعی از محصولات پلیمری موجود و همچنین مواد جدید را با ساختارهای از پیش طراحی شده در شرایط فرآیندی به مراتب آسان‌تر نسبت به روش پلیمریزاسیون یونی فراهم می‌کند. این روش با استفاده همزمان از ویژگی‌های روش پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در سنتز بسیاری از پلیمرها در شرایط فرآیندی ساده و همچنین توانایی در کنترل ساختار مولکولی پلیمرها، امکان ساخت محصول‌های جدید با ساختار مشخص را فراهم می‌کند.

اصل‌اً چنین روش‌هایی سهولت روش رادیکال آزاد و مزایای روش‌های زنده را با هم ترکیب کرده و اختتام برگشت‌پذیر رادیکال‌های رشدکننده را به وجود می‌آورند. به طور کلی چهار روش پلیمریزاسیون رادیکال آزادکنترل شده/"زنده" به طور عملی بررسی شده‌اند. تمامی این روش‌ها بر پایه استفاده از عامل‌های شروع-انتقال-اختتام می‌باشند که انتقال یا انتقال برگشت ناپذیر زنجیره را در فرآیند رادیکال آزاد معمولی کنترل می‌کنند.

در سال ۱۹۸۶، سولومون، ریزاردو و کاسیولی<sup>۱</sup> الیگومرهاي متيل آكريلات را از طريق غير فعال کردن<sup>۲</sup> برگشت پذير زنجيره‌های راديکالی در حال رشد با يك راديکال آزاد پايدار سنتز کردند[۱]. اگرچه تعيم و گسترش پلیمریزاسیون راديکال آزاد پايدار<sup>۳</sup> به پلي آكريلات‌ها مشکل بود[۲] با این حال غير فعال کردن برگشت پذير زنجيره‌های در حال رشد به عنوان اولین مکانیسم از چهار روش پلیمریزاسیون راديکال آزاد کنترل شده/"زنده" تعریف گردید. جور کافت<sup>۴</sup> برگشت پذير انتهای يك زنجيره غير فعال برای تولید يك راديکال آزاد پايدار و همچنین يك مرکز راديکال فعال برای پلیمریزاسیون استایرن در ۱۹۹۳ [۳]، برای پلیمریزاسیون آكريلات‌های کاتالیز شده با آلکیل‌های پورفرین کبالت<sup>۵</sup> [۴] و اخیراً برای دامنه وسیعی از مونومرها از طریق تهیه شروع کننده‌های خاص هر مونومر[۵] به کار رفته است. این روش به وسیله کاشفین آن، پلیمریزاسیون راديکال آزاد پايدار(SFRP) نامگذاری شد[۶]. لازم به ذکر است که این روش تحت عنوان پلیمریزاسیون با واسطه نیتروکسید<sup>۶</sup>(NMP) نیز شناخته شده است.

دومین روش برای کنترل پلیمریزاسیون راديکالی به وسیله ماتیافسکی<sup>۷</sup> با وارد کردن مقداری از يك کاتالیست کمپلکس کثوردیناسیونی مس(I)<sup>۸</sup>، که يك هالید<sup>۹</sup> را به صورت برگشت پذير از انتهای زنجيره پلیمری جدا می‌کرد، ارائه گردید و بدین وسیله يك مکانیسم تعویض شونده<sup>۱۰</sup> بین يك موقعیت رشد

<sup>1</sup> Solomon, Rizzato and Cacioli

<sup>2</sup> Capping

<sup>3</sup> Stable Free Radical Polymerization:SFRP

<sup>4</sup> Hemolytic Cleavage

<sup>5</sup> Cobalt Porphyrin Alkyls

<sup>6</sup> Nitroxide-mediated Polymerization(NMP)

<sup>7</sup> Matyjaszewski

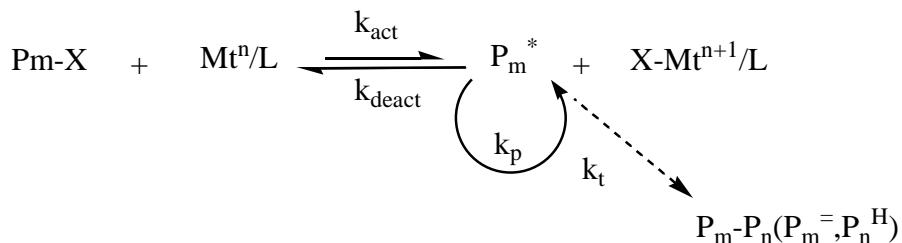
<sup>8</sup> Copper(I) Coordination Complex

<sup>9</sup> Halide

<sup>10</sup> Switching mechanism

فعال و غیر فعال فراهم شد [۷]. این فرآیند با

عنوان پلیمریزاسیون رادیکالی با انتقال اتم<sup>۱</sup> (ATRP) معرفی گردید.



شماتیک ۱-۲ مکانیسم ATRP

اساساً بر پایه یک واکنش آلی شناخته شده به نام افزایش رادیکالی با انتقال اتم (ATRA)<sup>۲</sup>

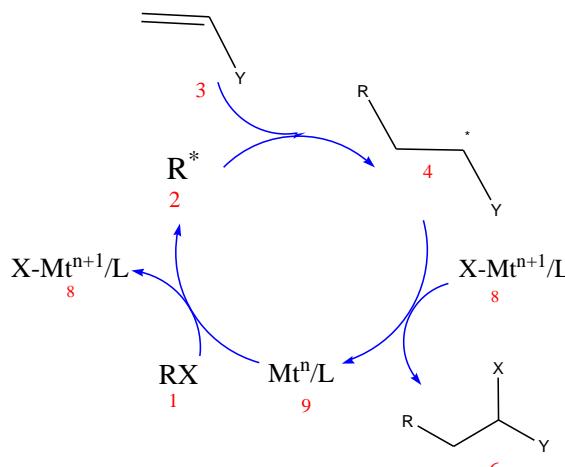
می‌باشد [۸]. ATRA بر پایه تعویض هالوژن از یک هالید آلکیل به یک کمپلکس فلز واسطه است. همان

طور که در شماتیک ۲-۱ مشاهده می‌شود، این فرآیند یک رادیکال تولید می‌کند که قادر است به یک

آلکن اضافه شود تا یک محصول رادیکال گذرا، که اتم هالید به آن انتقال داده می‌شود، تولید کند. مس

[۹] و سایر فلزات واسطه با ساختار الکترونی  $d^n$  مانند نیکل [۱۰ و ۱۱]، پالادیوم [۱۲]، روتینیوم [۱۳] و

آهن [۱۴] در فرآیند ATRA مورد استفاده قرار گرفته‌اند.



شماتیک ۲-۲ مکانیسم ATRA

<sup>۱</sup> Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP)

<sup>۲</sup> Atom Transfer Radical Addition (ATRA)

سومین گزارش از پلیمریزاسیون رادیکال آزاد کنترل شده/ "زنده" توسط هادلتون<sup>۱</sup> و همکارانش و همچنین تانگ<sup>۲</sup> و همکارانش ارائه شده است [۱۵]. انتقال به زنجیره افزایشی - جداشدنی برگشت پذیر<sup>۳</sup> (RAFT) با انجام پلیمریزاسیون رادیکال آزاد در حضور ترکیبات دیتیو<sup>۴</sup>، که به عنوان عوامل موثر RAFT عمل می‌کنند، به دست می‌آید. مشابه با دو روش قبل، مکانیسم تعویض شوندگی سریع بین انتهایان فعال و غیر فعال زنجیره، رفتار پلیمریزاسیون زنده را فراهم می‌کند [۱۶].

چهارمین روش پلیمریزاسیون کنترل شده/ "زنده" که جدیدترین روش نیز محسوب می‌شود در سال ۱۹۹۹ توسط یاماگو<sup>۵</sup> و همکارانش گزارش شد. این روش به عنوان پلیمریزاسیون رادیکالی با واسطه تلوریوم<sup>۶</sup> (TERP) شناخته شده است. آنها نشان دادند که ترکیبات ارگانوتلوریوم متتحمل شکست برگشت پذیر و متقارن<sup>۷</sup> پیوند کربن-تلوریوم (C-Te) می‌شوند. مکانیسم TERP بر اساس انتقال به زنجیره برگشت پذیر است [۱۷-۱۹].

تهیه ماکرومولکول‌های با ساختار مشخص و تعریف شده بایستی تحت شرایط پلیمریزاسیون کنترل شده و یا زنده انجام گیرد. پلیمریزاسیون زنده پلیمریزاسیونی است که متتحمل مرحله پایان یا اختتام نمی‌شود. برای این سیستم‌ها، نمودار رشد وزن مولکولی نسبت به تبدیل خطی می‌باشد. تا سال‌های اخیر، پلیمریزاسیون‌های آنیونی و کاتیونی، تنها تکنیک‌های زنده بودند که برای طراحی پلیمرهایی با ساختار

<sup>۱</sup>Haddleton

<sup>۲</sup>Thang

<sup>۳</sup>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer(RAFT)

<sup>۴</sup>Dithio

<sup>۵</sup>Yamago

<sup>۶</sup>Tellurium Mediated Radical Polymerization(TERP)

<sup>۷</sup>Homolytic