

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:

«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته فلسفه است که در سال ۱۳۸۸ در دانشکده فلسفه و هنر دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر محمد علی سمیرا رزاده، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر ... و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر ... از آن

دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده رابه عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب محمد علی عبداللہی مقطع دکتری دانشجوی رشته فلسفه

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: محمد علی عبداللہی

تاریخ و امضا:

۸۸/۵/۳۱

دستورالعمل حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهشهای علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیات علمی، دانشجویان، دانش آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهشهای علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرحهای تحقیقاتی که با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد ذیل را رعایت نمایند:

ماده ۱- حقوق مادی و معنوی پایان‌نامه‌ها / رساله‌های مصوب دانشگاه متعلق به دانشگاه است و هرگونه بهره‌برداری از آن باید با ذکر نام دانشگاه و رعایت آیین‌نامه‌ها و دستورالعمل‌های مصوب دانشگاه باشد.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه / رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و استاد راهنما مسئول مکاتبات مقاله باشد. تبصره: در مقالاتی که پس از دانش آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه / رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب حاصل از نتایج پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با مجوز کتبی صادره از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه و بر اساس آئین‌نامه‌های مصوب انجام می‌شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه / رساله و تمامی طرحهای تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق حوزه پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این دستورالعمل در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۱۳۸۴/۴/۲۵ در شورای پژوهشی دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب لازم الاجرا است و هرگونه تخلف از مفاد این دستورالعمل، از طریق مراجع قانونی قابل پیگیری می‌شود.

نام و نام خانوادگی

امضاء *مهدی عبدالهی*





دانشکده فنی و مهندسی

بخش مهندسی شیمی

رساله دوره دکتری مهندسی پلیمر

پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) متیل اکریلات، متیل متاکریلات و
استایرن با ماکرورادیکال‌های وینیل استات و تاثیر ریزساختار ماکرورادیکال‌ها در
پلیمریزاسیون با نانو سیلیکات‌های لایه‌ای

نگارش:

مهدی عبداللهی

استاد راهنما:

دکتر محمد علی سمسارزاده

مرداد ۱۳۸۸

تقدیم به

یکتا خالق هستی (جل جلاله)

خاتم انبیا حضرت محمد مصطفی (ص)

امامان معصوم (علیهم السلام)

بالاخص امام زمان (روحی و ارواح العالمین له الفداء)

امام (ره) و شهدا

روح والای پدرم و

شما طالبان علم و دانش

تقدیر و تشکر

اول از همه، خداوند قادر و متعال را شاکرم که این توفیق را به بنده داد تا با موفقیت دوره تحصیلی دکتری را به پایان برسانم.

بر خود فرض می‌دانم تا از تمام کسانی که در طول انجام این تحقیق به نحوی مرا یاری کردند تقدیر و تشکر کنم:

پدر و مادر، برادران و خواهران دلسوز خود و همسرم که همواره پشتیبان ما بوده و هستند،

همسر عزیزم که در تمام مراحل انجام رساله یار و یاور بنده بودند و سختی‌های این دوران را تحمل کردند،

حسین، فرزند دل‌بند و نازنینم،

جناب آقای دکتر سمسارزاده استاد راهنمای گرامی که در تمام مراحل انجام رساله از راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره بردم،

تمام افرادی که در انجام آزمون‌های مختلف شناسایی مرا کمک کردند و

تمامی دوستان و آشنایان

چکیده

توسعه پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/ کنترل شده به منظور سنتز پلیمرهایی با ساختار و وزن مولکولی کنترل شده و توزیع باریک وزن مولکولی از مهمترین پیشرفت‌هایی است که در شیمی پلیمر رخ داده است. از میان سه نوع پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/ کنترل شده، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم یکی از موفق‌ترین روش‌ها برای پلیمری کردن انواع مونومرها در الگوی کنترل شده است. با این حال، امکان پلیمریزاسیون مونومر وینیل استات به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم وجود ندارد و یکی از روش‌های تهیه کوپلیمر دسته‌ای بر پایه این مونومر، ترکیب کردن پلیمریزاسیون رادیکال آزاد معمول (یعنی تلومریزاسیون رادیکالی) و پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم است.

در این تحقیق، ابتدا پلیمریزاسیون رادیکال آزاد وینیل استات در حضور کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) به عنوان عامل انتقال زنجیر (یا تلوزن) و ۲،۲-آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) به عنوان آغازگر انجام شد. داده‌های بدست آمده از آنالیز طیف‌های ^1H-NMR برای محاسبه پارامترهای سینتیکی نظیر ثابت سرعت تجزیه آغازگر (k_d)، نسبت $k_p(f/k_t)^{1/2}$ (که در آن k_p میانگین ثابت سرعت انتشار، f کارایی آغازگر و k_t میانگین ثابت سرعت اختتام هستند) و ثابت انتقال به تلوزن (C_{CDCl_3})، که به صورت نسبت ثابت سرعت انتقال به ثابت سرعت انتشار تعریف می‌شود) استفاده شدند. نتایج نشان داد مقادیر k_d و $k_p(f/k_t)^{1/2}$ با تغییر غلظت حلال و دمای واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای تغییر می‌کنند در حالیکه با تغییر غلظت آغازگر تقریباً ثابت باقی می‌مانند. با توجه به مقادیر C_{CDCl_3} مستقل از غلظت حلال نتیجه گیری شد که حلال تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر مقادیر k_p ندارد. در نتیجه، وابستگی $k_p(f/k_t)^{1/2}$ به غلظت حلال به تأثیر حلال بر مقادیر f و k_t نسبت داده شد.

در ادامه، کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات در توده توسط کلرید مس ($N''',N'',N',N,N / (I)$ پنتا متیل دی اتیلن تری آمین به عنوان سامانه کاتالیزور و تلومر پلی (وینیل استات) α -تری کلرو متیل دار به عنوان ماکروآغازگر هم در غیاب و هم در حضور خاک رس نانو انجام شد. دمای واکنش ۹۰ درجه سانتیگراد بود. نتایج نشان داد پلیمریزاسیون مونومرهای مذکور با مشخصه زنده/ کنترل شده (یعنی با جرم مولکولی قابل پیش‌بینی و توزیع جرم مولکولی باریک) پیش می‌رود. نتایج نشان داد که نسبت‌های واکنش پذیری صحیح و قابل اطمینان در سامانه‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/ کنترل شده نظیر پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم زمانی بدست می‌آیند که از ترکیب کوپلیمر در تبدیل متوسط تا بالا استفاده شود. نتایج نشان داد سامانه استایرن و متیل متاکریلات از کوپلیمریزاسیون اتفاقی در غیاب خاک رس نانو به کوپلیمریزاسیون تناوبی در حضور خاک رس نانو تمایل پیدا می‌کند. نتایج آزمایش‌های انجام شده در حضور خاک رس نانو نشان داد

سرعت پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در حضور خاک رس نانو به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. این افزایش در سرعت پلیمریزاسیون به فعال‌تر شدن پیوند دوگانه مزدوج کربن-کربن مونومر متیل متاکریلات از طریق کئوردینه شدن گروه کربونیل مونومر متیل متاکریلات با بخش هیدروکسیل (Al-O-H) خاک رس نانو و نیز به تاثیر مثبت خاک رس نانو بر تعادل پویا میان (ماکرو)رادیکال‌های فعال و گونه‌های غیرفعال (یعنی افزایش غلظت ماکرورادیکال‌ها) نسبت داده شد. سرعت هموپلیمریزاسیون استایرن (مونومر غیر کئوردینه شونده با خاک رس نانو) در حضور خاک رس نانو اندکی کاهش یافت. این کاهش در سرعت را می‌توان به وارد شدن بخشی از ماکروآغازگر بین لایه‌های خاک رس جاییکه مونومر استایرن کافی وجود ندارد تا با ماکروآغازگر واکنش دهد نسبت داد. نانوکامپوزیت کوپلیمر دو دسته‌ای پلی (وینیل استات)- پلی استایرن دارای هر دو ساختار "در میان لایه‌ای" و "از هم گسیخته" بود در حالیکه نانوکامپوزیت کوپلیمر دو دسته‌ای پلی (وینیل استات)- پلی (متیل متاکریلات) ساختار "از هم گسیخته" داشت. نتایج آنالیز گرموزن‌سنجی نشان داد افزایش در پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با پلیمر خالص زمانی چشمگیر خواهد بود که لایه‌های خاک رس با ساختار "از هم گسیخته" در ماتریس پلیمری توزیع شوند.

در نهایت، واکنش‌های همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل اکریلات در توده در حضور کلرید مس $(I) / N', N', N', N' - N$ پتامتیل دی‌اتیلن تری‌آمین به عنوان سامانه کاتالیست و تلومر پلی (وینیل استات) α - تری‌کلرومتیل‌دار به عنوان ماکروآغازگر در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد انجام شدند تا تاثیر ماکروآغازگر و حضور خاک رس نانو بر سینتیک واکنش بیشتر بررسی شوند. مشاهده شد که خاک رس اثر مثبت قابل ملاحظه‌ای روی سرعت هموپلیمریزاسیون متیل اکریلات و کوپلیمریزاسیون آن با استایرن دارد. این رفتار به تاثیر مثبت خاک رس نانو بر تعادل پویا میان (ماکرو)رادیکال‌های فعال و گونه‌های غیرفعال نسبت داده شد. با این حال، نسبت‌های واکنش‌پذیری کومونومرها تحت تاثیر حضور خاک رس نانو قرار نگرفتند. این مشاهدات نشان داد هر چند گروه کربونیل مونومر متیل اکریلات می‌تواند با بخش هیدروکسی آلومینیم خاک رس نانو برهم‌کنش داشته باشد اما چون پیوند دوگانه این مونومر در حال عادی فوق‌العاده فعال و واکنش‌پذیر است واکنش‌پذیری آن چندان تحت تاثیر حضور خاک رس نانو قرار نمی‌گیرد. با استفاده از پارامترهای حلالیت هانسن و ممان دوقطبی مونومرها، برهم‌کنش میان مونومرهای مورد مطالعه و سطح خاک رس نانو بررسی شد و مدلی پیشنهاد شد که بر اساس آن می‌توان ساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمر/خاک رس نانو تهیه شده به روش پلیمریزاسیون درجا را با استفاده از ممان دوقطبی مونومرها پیش‌بینی کرد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه‌ای بر پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/ زنده
۲	۱-۱. مقدمه
۲	۱-۲. بیان مسأله
۸	۱-۳. اهداف این تحقیق
	فصل دوم: مکانیسم و سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و تلومریزاسیون رادیکال آزاد
۱۳	۲-۱. مقدمه
۱۴	۲-۲. پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/ زنده
۱۵	۲-۳. سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۱۸	۲-۳-۱. مکانیسم
۱۸	۲-۳-۲. سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در راکتورهای دانسیته ثابت
۲۳	۲-۳-۳. اجزای مختلف در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۲۷	۲-۳-۳-۱. کمپلکس فلز واسطه
۲۷	۲-۳-۳-۲. مونومر
۳۱	۲-۳-۳-۳. حلال
۳۲	۲-۳-۳-۴. آغازگر
۳۳	۲-۴. تلومریزاسیون رادیکالی
۳۵	۲-۴-۱. مقدمه
۳۵	۲-۴-۲. مکانیسم و سینتیک واکنش‌های تلومریزاسیون در حضور آغازگرهای رادیکالی

۴۲	فصل سوم: مروری بر مطالعات انجام گرفته
	۱-۳. مقدمه‌ای بر سنتز پلیمرهای دسته‌ای با فرایندهای پلیمریزاسیون رادیکالی زنده/
۴۳	کنترل شده
	۲-۳. مروری بر مطالعات انجام گرفته در زمینه سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای به روش
۴۸	تلومریزاسیون رادیکالی دنبال شده با پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۵۹	۳-۳. پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم هتروژن
۵۹	۱-۳-۳. پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم فاز جامد
۶۱	۲-۳-۳. پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در حضور نانوسیلیکات‌های لایه ای
۶۲	۱-۲-۳-۳. روش محلولی
۶۳	۲-۲-۳-۳. روش مذاب
۶۴	۳-۲-۳-۳. پلیمریزاسیون درجا
۶۵	۱-۳-۲-۳-۳. پلیمریزاسیون رادیکالی زنده درجا
۷۷	فصل چهارم: بخش تجربی
۷۸	۱-۴. مواد اولیه
۸۰	۲-۴. تلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره
۸۰	۱-۲-۴. تهیه نمونه
۸۱	۲-۲-۴. آزمایش‌های سینتیکی $^1\text{H-NMR}$ پیوسته
۸۲	۳-۴. واکنش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
	۱-۳-۴. همو و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل (مت)اکریلات آغاز
۸۲	شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در غیاب خاک رس نانو
	۲-۳-۴. همو و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل (مت)اکریلات آغاز
۸۳	شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در حضور خاک رس نانو

۸۵	۴-۳-۳. شناسایی
۸۸	فصل پنجم: نتایج و بحث
	۵-۱. بررسی سینتیک پلیمریزاسیون رادیکال آزاد وینیل استات در حضور کلروفرم دوتره
۸۹	توسط طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ پیوسته
۸۹	۵-۱-۱. مقدمه
۹۱	۵-۱-۲. نتایج و بحث
۹۱	۵-۱-۲-۱. آنالیز طیف‌های $^1\text{H-NMR}$
۹۶	۵-۱-۲-۲. تعیین ثابت سرعت تجزیه آغازگر (k_d)
۹۷	۵-۱-۲-۳. تعیین نسبت $k_p(f/k_t)^{1/2}$
۱۰۱	۵-۱-۲-۴. تعیین ثابت انتقال به کلروفرم دوتره (C_{CDCl_3})
۱۰۴	۵-۱-۲-۵. تخمین مقادیر k_t و f
	۵-۲. همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده
۱۱۳	ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار در غیاب خاک رس نانو
۱۱۳	۵-۲-۱. مقدمه
۱۱۵	۵-۲-۲. نتایج و بحث
	۵-۲-۲-۱. همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات
۱۱۵	آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار
۱۲۴	۵-۲-۲-۲. تعیین نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات
۱۳۱	۵-۲-۲-۳. نوسان در ترکیب‌های مخلوط کومونومر و کوپلیمر
	۵-۳. همو و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با
۱۳۵	ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار در حضور خاک رس نانو
۱۳۵	۵-۳-۱. مقدمه

۱۳۸	۵-۳-۲. نتایج و بحث
	۵-۳-۲-۱. تاثیر ماکروآغازگر و خاک رس نانو بر هموپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -
۱۳۸	تری کلرومتیل دار
	۵-۳-۲-۲. تاثیر ماکروآغازگر و خاک رس نانو بر کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکرو آغاز گر پلی (وینیل استات) α -
۱۵۰	تری کلرومتیل دار
	۵-۳-۲-۱. تاثیر خاک رس نانو بر نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل
۱۵۲	متاکریلات
	۵-۳-۲-۲. تاثیر خاک رس نانو بر نوسان در ترکیب مخلوط کومونومر و
۱۵۸	کوپلیمر
	۵-۴. مطالعه سینتیک همو- و کوپلیمویزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل
۱۶۵	اکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α - تری کلرومتیل دار
۱۶۵	۵-۴-۱. مقدمه
۱۶۶	۵-۴-۲. نتایج و بحث
	۵-۴-۲-۱. همو و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل اکریلات آغاز
۱۶۶	شده با ماکرو آغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلر و متیل دار
۱۷۴	۵-۴-۲-۲. تعیین نسبت های واکنش پذیری استایرن و متیل اکریلات
۱۷۹	۵-۴-۲-۳. نوسان در ترکیب مخلوط کومونومر و کوپلیمر
	۵-۵. تاثیر خاک رس نانو بر سینتیک همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
	استایرن و متیل اکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α - تری
۱۸۸	کلرومتیل دار

۱۸۸	۵-۵-۱. مقدمه
۱۹۰	۵-۵-۲. نتایج و بحث
	۵-۲-۱. تاثیر خاک رس نانو بر سرعت همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال
	اتم استایرن و متیل اکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -
۱۹۰	تری کلرومتیل دار
۲۰۳	۵-۲-۲. تاثیر خاک رس نانو بر نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل اکریلات
۲۰۹	فصل ششم: نتیجه‌گیری و پیشنهادها
۲۱۰	۶-۱. نتیجه‌گیری کلی
۲۱۵	۶-۲. مشارکت در تولید دانش
۲۱۶	۶-۳. پیشنهادها برای ادامه کار
۲۱۸	مراجع
۲۴۱	ضمائم

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۸۰	جدول ۴-۱. دستورالعمل‌های پلیمریزاسیون / تلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره در حضور ۲،۲-آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل)
۸۳	جدول ۴-۲. دستورالعمل‌های همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن (St) و متیل (مت) اکریلات ((M)MA) آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در حضور و غیاب خاک رس نانو
۹۸	جدول ۵-۱. خلاصه مقادیر پارامترهای سینتیکی بدست آمده برای تلومریزاسیون وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) در حضور ۲،۲-آزو بیس (ایزو بوتیرونیتریل) تحت شرایط مختلف
۱۰۷	جدول ۵-۲. نتایج تخمین برخی از پارامترهای سینتیکی برای تلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) تحت شرایط مختلف واکنش
۱۲۳	جدول ۵-۳. داده‌های بدست آمده برای همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد (جدول ۴-۲)
۱۲۴	جدول ۵-۴. نتایج کروماتوگرافی ژل تراوایی در تبدیل‌های مختلف برای کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات حاوی ۰/۹ کسر مولی استایرن در مخلوط کومونومر اولیه (MS0.9 در جدول ۴-۲)
۱۲۹	جدول ۵-۵. داده‌های تبدیل کلی وزنی (X) و مولی (x) کومونومرها و تبدیل مولی جداگانه استایرن (x_{St}) و متیل متاکریلات (x_{MMA}) و کسر مولی استایرن در خوراک اولیه (f_{St}^0) و کوپلیمر (\bar{F}_{St}) مورد استفاده در محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات در کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار (جدول ۴-۲)
۱۳۰	جدول ۵-۶. خلاصه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات بدست آمده در این تحقیق در کنار مقادیر گزارش شده در مقالات برای سامانه های کوپلیمریزاسیون مختلف استایرن و متیل متاکریلات
	جدول ۵-۷. داده‌های بدست آمده برای همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -

- تری کلرومتیل‌دار در حضور خاک رس نانو در دمای ۹۰ درجه سانتیگراد (به جدول ۴-۲) (مراجعه شود) ۱۵۱
- جدول ۵-۸. داده‌های تبدیل کلی وزنی (X) و مولی (x) کومونومرها و تبدیل مولی جداگانه استایرن (x_{St}) و متیل متاکریلات (x_{MMA}) و کسر مولی استایرن در خوراک اولیه (f_{St}^0) و کوپلیمر (\bar{F}_{St}) مورد استفاده در محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری کومونومرها در کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار در حضور خاک رس نانو (جدول ۴-۲) ۱۵۴
- جدول ۵-۹. خلاصه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات در غیاب و حضور خاک رس نانو ۱۵۵
- جدول ۵-۱۰. مقادیر $\bar{k}_{p, cop}$ و $[R^*]$ تخمین زده شده برای همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار ۱۷۰
- جدول ۵-۱۱. داده‌های بدست آمده برای همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار (به جدول ۴-۲ مراجعه شود) ۱۷۲
- جدول ۵-۱۲. نتایج کروماتوگرافی ژل تراوایی در تبدیل‌های مختلف برای کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات حاوی ۰/۹ کسر مولی استایرن در مخلوط کومونومر اولیه (MS0.9 در جدول ۴-۲) ۱۷۴
- جدول ۵-۱۳. داده‌های تبدیل کلی وزنی (X) و مولی (x) کومونومرها و تبدیل مولی جداگانه استایرن (x_{St}) و متیل متاکریلات (x_{MA}) و کسر مولی استایرن در خوراک اولیه (f_{St}^0) و کوپلیمر (\bar{F}_{St}) مورد استفاده در محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات در کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل متاکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل‌دار (جدول ۴-۲) ۱۷۷
- جدول ۵-۱۴. خلاصه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات بدست آمده در این تحقیق و مقادیر گزارش شده در مقالات برای سامانه‌های مختلف کوپلیمریزاسیون استایرن و متیل متاکریلات ۱۷۸
- جدول ۵-۱۵. پارامترهای حلالیت هانسن و ممان دوقطبی مونومرها در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد ۱۹۷

- جدول ۵-۱۶. داده‌های بدست آمده برای همو- و کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل اکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در حضور خاک رس نانو (جدول ۴-۲) ۲۰۲
- جدول ۵-۱۷. داده‌های تبدیل کلی وزنی (X) و مولی (x) کومونومرها و تبدیل مولی جداگانه استایرن (x_{St}) و متیل اکریلات (x_{MA}) و کسر مولی استایرن در خوراک اولیه (f_{St}^0) و کوپلیمر (\bar{F}_{St}) مورد استفاده در محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری کومونومرها در کوپلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن و متیل اکریلات آغاز شده با ماکروآغازگر پلی (وینیل استات) α -تری کلرومتیل دار در حضور خاک رس نانو (جدول ۴-۲) ۲۰۶
- جدول ۵-۱۸. خلاصه نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل اکریلات در غیاب و حضور خاک رس نانو ۲۰۶
- جدول الف-۱. محدوده وزن مولکولی استانداردهای پلی استایرن با توزیع وزن مولکولی باریک استفاده شده در اندازه‌گیری‌های کروماتوگرافی ژل تراوایی همراه با حجم بازداری مربوطه ۲۴۳
- جدول الف-۲. ضرایب مارک- هووینک گزارش شده در مقالات برای محلول پلی وینیل استات، پلی استایرن، پلی متیل متاکریلات و پلی متیل اکریلات در تتراهیدروفوران ۲۴۳
- جدول الف-۳. ارتباط بین وزن مولکولی ظاهری و واقعی نمونه‌های پلی (متیل متاکریلات) و پلی (متیل اکریلات) ۲۴۴
- جدول ب-۱. تخصیص و جابجایی شیمیایی پروتون‌های مونومر وینیل استات و آغازگر ۲،۲-آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) واکنش نداده، تلومرها و پلیمرهای مربوط به تلومریزاسیون وینیل استات با کلروفرم دوتره در حضور آغازگر ۲،۲-آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) (به شکل ۵-۱ و طرح ۵-۲ مراجعه شود) ۲۴۵
- جدول ب-۲. خلاصه‌ای از داده‌های بدست آمده از آزمایش‌های سیتیکی $^1\text{H-NMR}$ برای تلومریزاسیون وینیل استات با کلروفرم دوتره در حضور آغازگر ۲،۲-آزو بیس (ایزوبوتیرونیتریل) ۲۴۶
- جدول د-۱. نتایج محاسبات نسبت‌های واکنش‌پذیری استایرن و متیل متاکریلات با روش مائو- هاگلین در غیاب (جدول بالایی) و حضور (جدول پایینی) خاک رس نانو ۲۵۳

فهرست طرح‌ها

صفحه	عنوان
۱۶	طرح ۱-۲. پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده/ زنده با حد واسط نیتروکسیدی
۱۷	طرح ۲-۲. پلیمریزاسیون انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت پذیر
۱۹	طرح ۲-۳. مکانیسم عمومی افزایش رادیکالی انتقال اتم (ATRA)
۲۰	طرح ۲-۴. تعادل میان گونه‌های غیرفعال (R-X) و فعال (R^*) در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۵۰	طرح ۱-۳. سنتز کوپلیمرهای دو دسته‌ای پلی (وینیل استات-b-استایرن) (PVAc-b-PSSt)
۵۱	طرح ۲-۳. سنتز کوپلیمر دسته‌ای با استفاده از آغازگر دو عاملی برای پلیمریزاسیون رادیکال آزاد و به دنبال آن پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۵۱	طرح ۳-۳. سنتز کوپلیمر دسته‌ای با استفاده از آغازگر دو عاملی در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و به دنبال آن اجرای پلیمریزاسیون رادیکال آزاد
۵۱	طرح ۳-۴. سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای با بکارگیری تکنیک پلیمریزاسیون (در واقع تلومریزاسیون) آغاز شده با سامانه اکسایش- کاهش و به دنبال آن پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
۵۲	طرح ۳-۵. سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای با بکارگیری تکنیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و به دنبال آن پلیمریزاسیون (در واقع تلومریزاسیون) آغاز شده با سامانه اکسایش- کاهش
۵۴	طرح ۳-۶. سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای بر پایه پلی (وینیلیدن فلوراید) به روش تلومریزاسیون رادیکالی وینیلیدن فلوراید در حضور ۱،۲-دی‌برمو تترافلوروئورواتان و به دنبال آن پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن
۵۴	طرح ۳-۷. سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای بر پایه پلی (وینیلیدن فلوراید) به روش تلومریزاسیون رادیکالی وینیلیدن فلوراید با کلروفرم و به دنبال آن پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن، متیل متاکریلات یا متیل اکریلات
۵۵	طرح ۳-۸. ساخت کوپلیمرهای دو دسته‌ای پلی (وینیل الکل-دسته- استایرن) از طریق صابونی کردن کوپلیمرهای دسته‌ای پلی (وینیل پایولیت-دسته- استایرن) سنتز شده به روش تلومریزاسیون رادیکالی وینیل پایولیت دنبال شده با پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن

- طرح ۳-۹. ساخت کوپلیمرهای دو دسته‌ای پلی(وینیل الکل-دسته- استایرن) از طریق صابونی کردن کوپلیمرهای دسته‌ای پلی([وینیل پایولیت-کو-وینیل استات]-دسته- استایرن) سنتز شده به روش کوتلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات و وینیل پایولیت دنبال شده با پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن
- ۵۶ طرح ۳-۱۰. ساخت کوپلیمرهای دسته‌ای پلی(وینیل فسفات-دسته- استایرن) با بکارگیری روش‌های پی در پی تلومریزاسیون وینیل استات، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم استایرن، صابونی کردن کوپلیمر دو دسته‌ای بدست آمده و نهایتاً فسفریل‌دار کردن با فسفر اکسی کلراید
- ۵۷ طرح ۳-۱۱. پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم فاز جامد. (A) وارد کردن بخش‌های آغازگر؛ (B) ۱، پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم فاز جامد و ۲، جداسازی و خالص‌سازی؛ (C) شکستن اتصالات و جمع‌آوری پلیمر
- ۶۰ طرح ۳-۱۲. نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر دودسته‌ای/سیلیکات سنتز شده با استفاده از آغازگر دو عاملی (آغازگر دو عاملی برای پلیمریزاسیون رادیکالی با حد واسط نیتروکسیدی و پلیمریزاسیون آنیونی حلقه گشا) متصل به سیلیکات لایه‌ای
- ۶۰ طرح ۳-۱۳. روش محلولی برای تهیه نانوکامپوزیت پلیمر/سیلیکات لایه‌ای
- ۶۲ طرح ۳-۱۴. روش مذاب برای تهیه نانوکامپوزیت پلیمر/سیلیکات لایه‌ای
- ۶۴ طرح ۳-۱۵. سنتز نانوکامپوزیت پلی استایرن/سیلیکات لایه‌ای به روش پلیمریزاسیون رادیکالی در جا با حد واسط نیتروکسیدی در حضور آغازگر ۲
- ۶۵ طرح ۳-۱۶. سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمر/سیلیکات لایه‌ای به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در جا
- ۶۶ طرح ۳-۱۷. سنتز نانوکامپوزیت کوپلیمر دسته‌ای پلی(استایرن- دسته- بوتیل اکریلات)/سیلیکات لایه‌ای به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در جا
- ۶۷ طرح ۳-۱۸. سنتز نانوکامپوزیت پلی استایرن/خاک رس دارای اتصال کووالان بین پلیمر و سیلیکات لایه‌ای به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در جا
- ۷۰ طرح ۳-۱۹. عامل‌دار کردن لاپونیت با ۳-آمینو پروپیل-تری متوکسی سیلان (الف) و سپس ۲-برمو-۲-متیل ایزوپروپیونیل برمید (ب، واکنش پایینی) و استفاده از لاپونیت عامل‌دار شده در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در جای متیل متاکریلات
- ۷۲ طرح ۳-۲۰. (الف) نشان دادن آغازگر پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم به سطح خاک رس و

	(ب) سنتز نانوکامپوزیت‌های پلی (اتیل اکریلات)/ سیلیکات لایه‌ای با اتصالات کووالان بین پلیمر و سیلیکات لایه‌ای به روش پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم در جا
۷۳	طرح ۳-۲۱. مکانیسم پیشنهادی تأثیر سیلیکات لایه‌ای بر تعادل دینامیک پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم و واکنش‌پذیری اتیل اکریلات
۷۴	طرح ۳-۲۲. پایدار سازی قطرات مونومر متیل متاکریلات از طریق چینش لیف‌های کوپلیمر دو دسته‌ای پلی (متیل متاکریلات- دسته - ۲ - دی تیل آمینو اتیل متاکریلات) متصل شده به سطح سیلیکات لایه‌ای در سطح مشترک روغن (متیل متاکریلات) و آب (الف)، پلیمریزاسیون سوسپانسیونی قطرات پایدار شده توسط لیف‌های کوپلیمر (ب) و سنتز ذرات کلوئیدی پلی (متیل متاکریلات)
۷۶	طرح ۴-۱. تلومریزاسیون وینیل استات توسط کلروفرم در حضور آغازگر رادیکالی حرارتی
۷۹	طرح ۵-۱. مکانیسم تلومریزاسیون رادیکالی در حضور آغازگر حرارتی
۹۲	طرح ۵-۲. ساختار تلومرها و پلیمرهای بدست آمده از تلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره
۹۳	طرح ۵-۳. تأثیر خاک رس نانو بر مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (مت) اکریلات‌ها
۱۴۳	

فهرست شکل‌ها

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۳۰	شکل ۱-۲. ساختارهای عمومی لیگندهای بی‌پیریدین (راست) و باز شیف (چپ)
	شکل ۲-۲. ساختار لیگندهای چند دندان‌های تترا متیل اتیلن دی آمین (چپ)،

- ۳۱ -N''',N''',N'',N',N,N و (PMDETA) پنتا متیل دی اتیلن تری آمین
هگزا متیل تری اتیلن تترا آمین
- شکل ۲-۳. ساختار برخی از مونومرهای استفاده شده در پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم
(متاکریلات‌ها M-1 الی M-12؛ اکریلات‌ها M-13 الی M-18؛ استایرن‌ها M-19 الی M-32؛
وینیل پیریدین‌ها M-33 و M-34؛ اکریلونیتریل M-35؛ اکریلامیدها M-36 الی M-39 و
۳۲ مونومرهای دیگر)
- شکل ۲-۴. آغازگرهای متداول (آلکیل هالیدها) استفاده شده در پلیمریزاسیون رادیکالی
۳۴ انتقال اتم
- شکل ۲-۵. مثال‌هایی از آغازگرهای سولفونیل کلرید استفاده شده در پلیمریزاسیون
۳۵ رادیکالی انتقال اتم
- شکل ۳-۱. میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوکامپوزیت‌های پلی استایرن/ سیلیکات
۷۱ لایه‌ای
- شکل ۵-۱. طیف‌های اصلی (a) و بسط داده شده (b و c) ثبت شده در فاصله‌های زمانی
مختلف برای تلومریزاسیون وینیل استات با کلروفرم دوتره (آزمایش ۱ در جدول ۴-۱)
۹۴ همراه با تخصیص پیک‌ها به پروتون‌های مربوطه (به طرح ۵-۲ مراجعه شود)
- شکل ۵-۲. منحنی‌های $\ln(1/(1-x))/t$ به صورت تابعی از زمان برای تلومریزاسیون
رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) تحت شرایط مختلف واکنش (به جدول
۹۷ ۴-۱ مراجعه شود)
- شکل ۵-۳. منحنی‌های $\ln(1/(1-x))$ بر حسب $[1 - \exp(-k_d t/2)]$ برای تلومریزاسیون
رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) تحت شرایط مختلف واکنش (به جدول
۹۹ ۴-۱ مراجعه شود)
- شکل ۵-۴. منحنی‌های $\ln(1/(1-x))$ به صورت تابعی از زمان واکنش برای تلومریزاسیون
رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) تحت شرایط مختلف واکنش (به جدول
۱۰۰ ۴-۱ مراجعه شود)
- شکل ۵-۵. تطابق داده‌های تجربی (نقاط) و نظری (خطوط) تبدیل وینیل استات (x_{VAc}) بر
حسب زمان برای تلومریزاسیون رادیکالی وینیل استات با کلروفرم دوتره ($CDCl_3$) تحت
۱۰۱ شرایط مختلف واکنش (به جدول ۴-۱ مراجعه شود)