

[/https://tksh.science-journals.ir](https://tksh.science-journals.ir)

ترپلیمرهای مبتنی بر متیل متاکریلات، ۴-وینیل بنزیل کلراید و N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید: سنتز، خصوصیات و ارزیابی خواص

شهرزاد جهانگیری^{۳*}، لادن گرامی فر^۱، کامران جهانگیری^۲^۱گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی مالک اشترشاهین شهر، صندوق پستی ۱۱۵/۸۳۱۴۵، ایران^۲گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه پیام نور شاهین شهر، ایران^{۳*}گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه صنعتی مالک اشترشاهین شهر، صندوق پستی ۱۱۵/۸۳۱۴۵، ایران^{۳*}پست الکترونیکی (مربوط به نگارنده مسئول): jahangiri@mut-es.ac.ir, shahzadjahangiri@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، به منظور ارتقای پایداری حرارتی پلی‌متیل متاکریلات (PMMA)، کوپلیمرها و ترپلیمرهای جدیدی از متیل متاکریلات (MMA) با دمای انتقال شیشه‌ای بالا سنتز شدند. این پلیمرها شامل مونومرهای ۴-وینیل بنزیل کلراید (VBC) و N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید (MI) می‌باشند. هدف از این مطالعه، سنتز و شناسایی کوپلیمرها و ترپلیمرهای بر پایه مونومرهای متیل متاکریلات (MMA)، ۴-وینیل بنزیل کلراید (VBC) و N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید (MI) به روش پلیمری شدن رادیکالی آزاد خواهد بود. همچنین برخی خصوصیات آن‌ها از جمله پایداری حرارتی، دمای انتقال شیشه‌ای و شفافیت، اندازه‌گیری و میزان بهبود این خصوصیات در مقایسه با PMMA بررسی خواهد شد. بدین منظور، پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد مونومر متیل متاکریلات در حضور ۴-وینیل بنزیل کلراید و N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید بررسی شد. نسبت مولی MMA به VBC در سه حالت مختلف تنظیم شد، در حالی که نسبت MI ثابت نگه داشته شد. پلیمریزاسیون در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد و با استفاده از آغازگر بنزونیل پراکسید (BPO) و در محیط محلول انجام شد. ساختار شیمیایی پلیمرهای سنتز شده با روش‌های طیف‌سنجی آنالیز مادون قرمز تبدیل فوری (FT-IR)، طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای پروتون (H-NMR) و آنالیز عنصری CHN مورد تأیید قرار گرفت. پایداری حرارتی پلیمرها نیز با استفاده از دستگاه‌های گرماسنجی پوی تفاضل (DSC)، گرما وزن سنجی (TGA) و تجزیه گرمایی تفاضلی (DTA) ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پایداری حرارتی پلیمرهای سنتز شده به طور قابل توجهی در مقایسه با PMMA افزایش یافته است. علاوه بر این، شفافیت نوری پلیمرها با استفاده از آنالیز طیف سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) اندازه‌گیری شد و مشاهده گردید که شفافیت آنها در مقایسه با PMMA بهبود یافته است. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که کوپلیمرها و ترپلیمرهای سنتز شده می‌توانند خواص مطلوبی مانند الاستیسیته بالا، شفافیت خوب و پایداری حرارتی را به PMMA ببخشند.

کلیدواژه‌گان: پلی‌متیل متاکریلات، ترپلیمر، سنتز، ۴-وینیل بنزیل کلراید، مالئیمید

۱. مقدمه

وینیل بنزیل کلراید (PVBC) به عنوان یک مونومر عامل دار دوگانه، جایگاه ویژه‌ای به خود اختصاص داده است.

PVBC به دلیل دسترسی آسان، قابلیت تولید پلیمرهای جدید (با طیف وسیعی از مونومرهای دیگر واکنش داده و منجر به تولید پلیمرهای با خواص منحصر به فرد می‌شود) و به دلیل دارا بودن پیوند وینیلی، می‌تواند به عنوان ترک‌کننده در سنتز پلیمرها مورد استفاده قرار گیرد و جایگزینی مناسب برای ترک‌کننده‌های نوکلئوفیلی باشد [۱۱].

به همین دلایل، PVBC به عنوان یک رویکرد نوین و کارآمد در جهت ارتقای خواص حرارتی و اشتعال‌پذیری پلیمرهای غیر آروماتیک مطرح می‌شود. تحقیقات و مطالعات بیشتر در این زمینه می‌تواند به توسعه نسل جدیدی از پلیمرهای با کارایی بالا و ایمن‌تر منجر شود. کوپلیمرهای حاوی پارا-وینیل بنزیل کلراید (VBC) به دلیل خواص و عملکردهای منحصر به فرد خود، جایگاه ویژه‌ای در میان پلیمرهای کاربردی پیدا کرده‌اند. این کوپلیمرها به طور گسترده به عنوان نرم‌کننده‌های قطبی در پلیمرهای سازگار آمورف، به ویژه PMMA، مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲-۱۴]. پلیمرهای VBC قادر به واکنش با طیف وسیعی از معرف‌های نوکلئوفیلی هستند که این امر کاربردهای گسترده‌ای را در زمینه‌های مختلف مانند سنتز مواد جدید و اصلاح پلیمرها به ارمغان می‌آورد [۶، ۱۱]. در سال ۲۰۱۵ کوپلیمر تصادفی جدید پلی (متیل متاکریلات)/N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید) از طریق پلیمری شدن رادیکال آزاد

در حال حاضر، صنایع مختلف به دنبال استفاده از پلیمرهایی با ساختارهای پیچیده‌تر می‌باشند تا بتوانند نیازهای خاص خود را برآورده کنند. این تمایل به توسعه و اصلاح پلیمرها منجر به وجود آمدن تغییرات و بهبودهای متعدد در پلیمرهای تجاری فعلی شده است. این اصلاحات به عنوان یک روش کارآمد برای تولید پلیمرهای جدید با خواص بهبود یافته و دامنه کاربرد گسترده‌تر عمل می‌کنند [۱]. مواد پلیمری به دلیل مزایایی مانند هزینه کم، سهولت ساخت و نسبت استحکام به وزن بالا، به طور گسترده در کاربردهای روزمره مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلاستیک‌های آکریلیک بر پایه PMMA نمونه‌ای از این مواد پلیمری هستند که بیش از ۵۰ سال است در طیف وسیعی از برنامه‌های کاربردی، از جمله ایمپلنت‌های پزشکی، سیمان‌های استخوان، موانع، غشاهای و جایگزین‌های شیشه‌های معدنی، به کار رفته‌اند [۲، ۳]. PMMA به دلیل مقاومت در برابر ضربه و وزن سبک، ماده‌ای ایده‌آل برای این کاربردها است [۴، ۵]. بهبود خواص حرارتی و اشتعال‌پذیری مواد پلیمری، دغدغه‌ای همیشگی در صنایع مختلف بوده است. افزایش Tg پلیمرهای غیر آروماتیک، پایداری حرارتی و مقاومت آنها در برابر آتش را به طور قابل توجهی ارتقا می‌دهد. روش‌های متعددی برای افزایش Tg این پلیمرها وجود دارد که اغلب با ایجاد ساختارهای حلقوی در زنجیر اصلی، سختی زنجیره را افزایش داده و در نتیجه Tg را بالا می‌برند [۶، ۷-۱۰]. در این میان، پارا-

۲. خالص سازی مونومر MMA:

در این تحقیق، برای خالص سازی مونومر MMA از روش شست و شوی مکرر با محلول سود و آب دیونیزه استفاده شد. مراحل این روش به شرح زیر است:

مونومر MMA سه بار با محلول ۱/۳ درصد وزنی (w/v) سود شست و شو داده شد سپس مونومر MMA سه بار با آب دیونیزه شست و شو داده شد تا بقایای سود و ناخالصی های دیگر از آن جدا شود. در نهایت، مونومر MMA با استفاده از روشی مناسب (مانند تبخیر حلال) خشک می شود.

۳. تهیه پلی (وینیل بنزیل کلراید) PVBC

در این تحقیق، روشی ساده و کارآمد برای سنتز هموپلیمر پارا-وینیل بنزیل کلراید (PVBC) ارائه می شود. این هموپلیمر به دلیل خواص منحصر به فرد خود، کاربردهای گسترده ای در صنایع مختلف دارد. ۱ میلی لیتر مونومر VBC و ۲ میلی لیتر حلال اتیل استات در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مخلوط شدند. سپس ۰/۰۱ گرم (۱ درصد وزنی) بنزوئیل پراکسید به عنوان آغازگر واکنش به مخلوط اضافه شد. بالن حاوی مخلوط واکنش در حمام روغن پارافین قرار داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتی گراد تحت همزن مغناطیسی قرار گرفت. این شرایط، پلیمریزاسیون رادیکالی VBC را به منظور تشکیل هموپلیمر PVBC آغاز می کند. پس از اتمام واکنش، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شد. سپس، محتویات بالن به یک بشر

توسط اتابکی و همکاران سنتز شد. کوپلیمر تولید شده علاوه برداشتن شفافیت بالا، در مقایسه با PMMA پایداری حرارتی بهتری را نشان داد [۱۵]. سال ۲۰۱۷ سنتز ترپلیمر جدید با نسبت های ۱:۱:۲ از مونومرهای متیل متاکریلات، VBC و استایرن و استفاده از آن برای تولید فیلتر پلیمری عامل دار (FPF) با دوام بالا برای فیلترهای هوا انجام شد [۱۶].

کوپلیمرهای PMMA-VBC در مقایسه با PMMA خالص، از پایداری حرارتی بالاتری برخوردارند. این امر به آنها در برابر دماهای بالا و شرایط سخت تر، مقاومت بیشتری می بخشد. برهمکنش های فیزیکی بین کوپلیمرها و PMMA منجر به تشکیل ترکیباتی سخت و مستحکم می شود که برای کاربردهایی مانند قطعات صنعتی و مصالح ساختمانی ایده آل هستند. با وجود افزایش سختی، کوپلیمرهای VBC در زنجیره های PMMA فضاهای خالی ایجاد می کنند که انعطاف پذیری PMMA را به طور قابل توجهی افزایش می دهد.

هدف از این تحقیق سنتز و شناسایی کوپلیمرها و ترپلیمرهای جدید بر پایه مونومرهای متیل متاکریلات (MMA)، VBC و N-2-متیل-۴-نیترو-فنیل مالئیمید (MI) با استفاده از روش پلیمری شدن رادیکالی آزاد متمرکز است. هدف نهایی، تولید کوپلیمرها و ترپلیمرهایی با پایداری حرارتی بالا، شفافیت عالی است.

حلال‌های مختلف (تولوئن، متانول و استون) بررسی شد. نتایج نشان داد که کوپلیمر فقط در استون حل می‌شود و در تولوئن و متانول نامحلول است. در مقابل، PMMA فقط در تولوئن حل می‌شود و در متانول نامحلول است. با توجه به نتایج آزمایش حلالیت، از متانول به عنوان ضد حلال برای رسوب‌دهی کوپلیمر استفاده شد. سپس رسوب حاصل در دمای اتاق خشک شد. برای تأیید ساختار کوپلیمر، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. پایداری حرارتی کوپلیمر با استفاده از آزمون‌های TGA و DSC و درصد عبور نور آن با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد.

۵. تهیه مونومر N-۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید (MI)

سنتز این مونومر شامل ۲ مرحله است [۱۵]: پودر MAH با (۲-متیل-۴-نیتروآنیلین) در استون و در حضور انیدرید استیک مخلوط می‌شود. مخلوط به طور کامل هم زده می‌شود و سپس در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت تحت رفلکس قرار می‌گیرد. پس از سرد شدن مخلوط، رسوب حاصل با فیلتراسیون جدا و خشک می‌شود. پودر MI به دست آمده خالص شده و برای سنتز ترپلیمر استفاده می‌شود.

۶. تهیه

ترپلیمرهای (متیل متاکریلات/وینیل بنزیل کلراید) N/ -۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید

حاوی متانول در حال هم زدن اضافه شد. هم زدن به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یافت تا پلیمر PVBC به طور کامل رسوب کند. رسوب حاصل با استفاده از کاغذ صافی جداسازی و در دمای محیط خشک شد. هموپلیمر PVBC به دست آمده، ظاهری سفید رنگ داشت. برای تأیید ساختار و هویت پلیمر، از روش طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) استفاده شد. علاوه بر این، پایداری حرارتی و درصد عبور نور پلیمر PVBC به ترتیب با استفاده از آزمون‌های آنالیز حرارتی (DSC, DTG, TGA) و طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد.

۴. تهیه کوپلیمر (متیل متاکریلات /

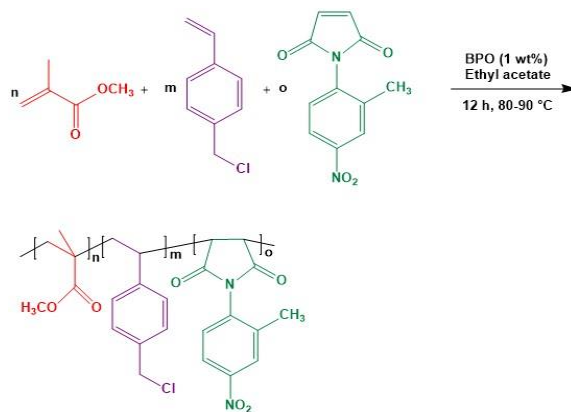
وینیل بنزیل کلراید) (P(MMA-VBC)) به روش پلیمری شدن رادیکالی محلول

در این تحقیق، کوپلیمر متیل متاکریلات (MMA) و وینیل بنزیل کلراید (VBC) با هدف مطالعه و مقایسه خواص آن با PMMA سنتز شد. هدف از این مطالعه، بررسی تأثیر VBC بر خواص فیزیکی و شیمیایی PMMA بود. برای سنتز کوپلیمر، از نسبت ۱:۱ مونومرهای MMA و VBC استفاده شد. مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت همزن مغناطیسی و رفلکس قرار گرفت. این شرایط به پلیمریزاسیون رادیکالی مونومرها و تشکیل کوپلیمر P(MMA-VBC) منجر شد. در ابتدا، پس از اضافه کردن اتیل‌استات به مخلوط مونومرها، محلول کلوئیدی سفیدرنگی تشکیل شد. با افزایش دما، محلول شفاف شد. پس از اتمام واکنش، حلالیت کوپلیمر در

(P(MMA/VBC/MI)) به روش پلیمری شدن**رادیکالی محلول**

برای تهیه ترپلیمر P(MMA/VBC/MI)، پلیمری شدن در سه نسبت مولی MMA/VBC انجام شد، درحالی که نسبت مولی MI به میزان ۳۰ درصد ثابت نگاهداشته شد. درصد نسبت‌های مولی برای MMA/VBC به ترتیب ۱۰:۶۰، ۲۰:۵۰ و ۳۰:۴۰ در نظر گرفته شد (جدول ۱). برای سنتز ترپلیمر موردنظر BPO به‌عنوان آغازگر رادیکالی برای شروع واکنش و اتیل استات به‌عنوان حلال واکنش انتخاب شد. برای همه واکنش‌ها به میزان ۱ درصد وزنی آغازگر (BPO) و حدود ۳-۴ میلی‌لیتر اتیل استات مورد استفاده قرار گرفت. واکنش‌ها در دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد و به روش پلیمری شدن رادیکالی آزاد محلول انجام شد. ابتدا در یک بالن مناسب مقدار لازم از مونومر MI در ۳-۴ میلی‌لیتر حلال اتیل استات حل شد، سپس مقادیر لازم از مونومرهای VBC و MMA و مقدار ۱ درصد وزنی BPO به محتوی

بالن اضافه و توسط همزن مغناطیسی مخلوط شد. واکنش موردنظر به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد تحت رفلاکس انجام گرفت. پس از اتمام زمان واکنش محلول قهوه‌ای‌رنگ به‌دست‌آمده در دمای محیط سرد و به بشر حاوی متانول جهت رسوب‌گیری اضافه شد. محتوی بشر تا زمانی که تمامی پلیمر رسوب کند حدود ۲۰-۳۰ دقیقه هم زده شد. محصول موردنظر با کاغذ صافی جدا و در دمای محیط خشک شد (شماتیک ۱). پلیمر حاصل دارای رنگ کرمی بود. جهت شناسایی کیفی از ترپلیمر حاصل طیف FT-IR گرفته شد. همچنین به‌منظور شناسایی دقیق‌تر طیف H-NMR و آنالیز عنصری CHN برای این ترپلیمر تهیه شد. نتایج، تأییدی بر حضور هر سه مونومر در ساختار ترپلیمر حاصل بود (شماتیک ۱). درنهایت به‌منظور مقایسه پایداری حرارتی ترپلیمرهای سنتز شده با PMMA طیف‌های DSC, TGA, DTG و جهت بررسی شفافیت طیف UV-Vis از تمامی نمونه‌های سنتز شده تهیه گردید.



شماتیک (۱): واکنش سنتز رادیکالی ترپلیمر (متیل متاکریلات/ وینیل بنزیل کلراید/ ۲-N-متیل-۴-نیترو فنیل مالئیمید)

جدول (۱): مقادیر مواد استفاده شده برای سنتز تریپلیمرهای (متیل متاکریلات / وینیل بنزیل کلراید / N -۲-متیل-۴-نیتروفنیل مالئیمید)

تریپلیمر	متیل متاکریلات (mol)	وینیل بنزیل کلراید (mol)	متیل-۴- نیترو بنزوئیل پراکسید (mol)	N -۲- متیل-۴- نیتروفنیل مالئیمید (mol)
P(MMA60/VBC10/MI30)	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۴
P(MMA50/VBC20/MI30)	۰/۰۰۳۳	۰/۰۰۱۳	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۴
P(MMA40/VBC30/MI30)	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۱۹	۰/۰۰۰۲	۰/۰۰۰۰۴

۱.۷. دستگاه‌ها و روش‌ها:

به منظور بررسی ساختار شیمیایی پلیمرهای سنتز شده، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) در گستره عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ با استفاده از دستگاه طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه JASCO مدل 680 Spectrophotometer با وضوح 4 cm^{-1} انجام گرفت و طیف $^1\text{H-NMR}$ توسط دستگاه NMR مدل Spectrophotometer 400 MHz در $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ گرفته شد. جهت تعیین میزان دقیق درصد عناصر هیدروژن، کربن و نیتروژن در تریپلیمر سنتز شده آزمون آنالیز عنصری CHNS با استفاده از دستگاه vario El III (CHNSO) elemental analyzer با حلال اتیل استات انجام شد. به منظور سنجش پایداری حرارتی پلیمرهای تهیه شده

۷. تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده متیل متاکریلات، وینیل بنزیل کلراید، N -۲-متیل-۴-نیتروانیلین، اتیل استات، بنزوئیل پراکسید، متانول، استیک‌انیدرید، سدیم استات با خلوص مناسب اغلب از شرکت های سیگما آلدریچ و مرک تهیه گردید. سایر مواد شیمیایی از درجه خلوص بالا بوده و بدون هیچگونه خلوص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

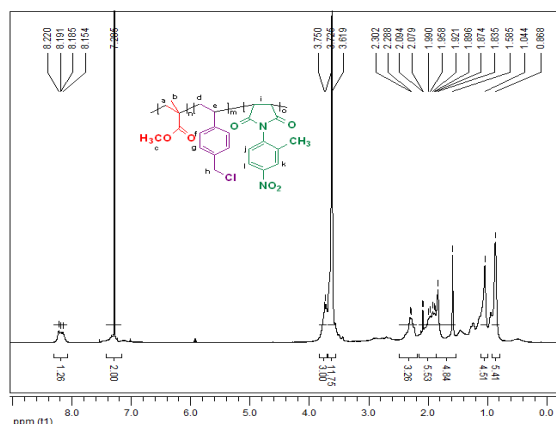
آروماتیک گروه VBC و MI هستند و در ناحیه آروماتیک ظاهر شده‌اند. حضور VBC علاوه بر پیک‌های ناحیه آروماتیک توسط پیک‌های موجود در ppm ۳/۷۴ که به گروه متیلن (h) متصل به کلر مربوط می‌شود، قابل تأیید است. پروتون‌های C مربوط به گروه متوکسی MMA به همراه پروتون‌های نوع i همپوشانی کرده و به صورت یک پیک یکتایی در ppm ۳/۶۲ ظاهر شده است. پیک مربوط به متیلن MMA (a) در ppm ۱/۰۴ دیده می‌شود. همچنین پروتون‌های نوع d در ناحیه مابین ppm ۱/۵۸ تا ppm ۱/۸۳ پیک دوتایی داده است و پروتون e در ناحیه بین ppm ۱/۸۷ - ppm ۲/۰۹ به صورت پیک چندتایی نشان داده شده است. به نظر می‌رسد پروتون e به دلیل نزدیک بودن به گروه کشنده کلر نسبت به پروتون‌های نوع a و d در میدان ضعیف‌تری ظاهر شده است. گروه‌های متیل مربوط به MMA و MI به ترتیب در نواحی ppm ۰/۸۷ و ppm ۲/۲۹ ظاهر شده‌اند [۱۷، ۱۶، ۲۰-۱۸].

آزمون TGA و برای تعیین دمای انتقال شیشه‌ای برای پلیمرهای سنتز شده آزمون DSC در گستره دمایی بین دمای محیط تا °C ۷۰۰ با سرعت °C/min ۱۰ تحت اتمسفر آرگون با استفاده از دستگاه آنالیز حرارتی مدل Pyris Diamond انجام گرفت. طیف انتقال محلول‌های هموپلیمرها، کوپلیمرها، ترپلیمرها، و مخلوط‌های مبتنی بر PMMA با دستگاه UV-Vis Spectrophotometer مدل JASCO V-750 UV/Vis/NIR در محدوده‌ی طیفی nm ۸۰۰-۲۰۰ به روش محلول برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. در نهایت گرانیوی (ویسکوزیته) داخلی پلیمرها مطابق استاندارد، با استفاده از دستگاه گرانیوی سنج (ویسکومتر) استوالد، در حالت محلول، در دمای °C ۲۵ و بر حسب (g/dL) انجام گرفته است.

۸. نتایج و بحث

۱.۸. طیف ¹H-NMR

تفسیر طیف ¹H-NMR در شکل (۱) تشکیل ترپلیمر را به طور کامل اثبات می‌کند. طیف مربوطه با استفاده از حلال کلروفرم دوتره انجام شده است. این ترکیب دارای ۱۳ نوع پروتون می‌باشد که پنج نوع آن مربوط به حلقه‌های



شکل (۱): طیف H-NMR ترپلیمر P(MMA40-VBC30-MI30)

محاسبه شده و اختلاف این مقادیر برای ترپلیمر P(MMA40-VBC30-MI30) در جدول (۲) آورده شده است. با توجه به واکنش پذیری کم MI و اختلاف درصد نیتروژن به دست آمده می توان گفت که حدود نیمی از مونومر MI وارد زنجیره ترپلیمر شده است.

۲.۸. آزمون آنالیز عنصری CHN

جهت تعیین میزان دقیق عناصر هیدروژن، کربن و نیتروژن در ترپلیمر سنتز شده آزمون آنالیز عنصری CHN گرفته شد. مقادیر به دست آمده از آنالیز عنصری، مقادیر

اختلاف			مقدار تئوری			مقدار به دست آمده			نمونه
H%	C%	N%	H%	C%	N%	H%	C%	N%	
-۲۹/۲۱	۴/۰۳	۵۰	۵/۳۴	۶۱/۷۹	۵/۴	۶/۹	۵۹/۳	۲/۷	

جدول (۲): آنالیز عنصری CHN ترپلیمر P(MMA40-VBC30-MI30)

متداولترین آن براساس اندازه‌گیری زمان جاری شدن محلول یا مذاب پلیمر از لوله موئینه با طول معین است.

۳.۸. آزمون گرانروی سنجی

برای اندازه‌گیری گرانروی پلیمرها، محلولی از پلیمر در حلال اتیل استات با غلظت ۰/۲ g/dL تهیه شد و با استفاده از دستگاه ویسکومتر استوالد، گرانروی تمام پلیمرها در دمای ۲۵ °C تعیین شد جدول (۳). گرانروی نسبی (η_r) از رابطه زیر محاسبه می‌شود.

$$\eta_r = \frac{t(\text{زمان تخلیه محلول})}{t_0(\text{زمان تخلیه حلال})}$$

میزان گرانروی پلیمر می‌تواند ملاکی برای وزن مولکولی پلیمر باشد، به طوری که در شرایط یکسان، افزایش گرانروی دلیلی بر افزایش وزن مولکولی است. برای اندازه‌گیری گرانروی پلیمرها روش‌های مختلفی وجود دارد که

همچنین برای محاسبه گرانروی درونی (η_{inh}) پلیمرها از فرمول زیر استفاده شد که c نشان دهنده غلظت محلول می‌باشد.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$$

جدول (۳): مقایسه ویسکوزیته پلیمرها

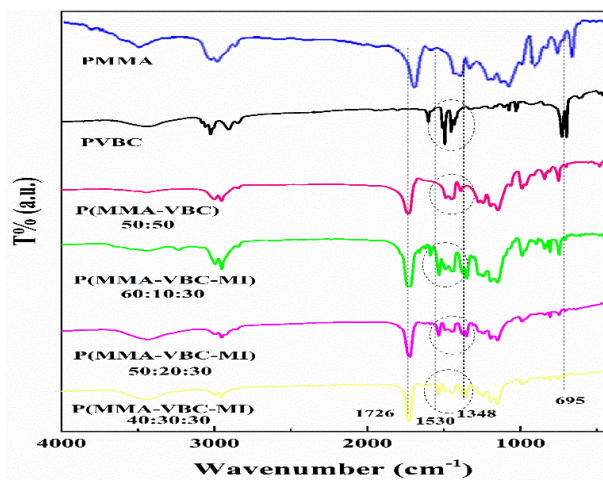
ترکیب	η_r	η_{inh}
PMMA	۱/۱۹	۰/۸۶

P(MMA50-VBC50)	۱/۱۱	۰/۵۲
P(MMA60-VBC10-MI30)	۱/۰۴	۰/۱۹
P(MMA50-VBC20-MI30)	۱/۰۶	۰/۲۹
P(MMA40-VBC30-MI30)	۱/۰۸	۰/۳۸

شدن هر دو مونومر در ساختار کوپلیمر می‌باشد و تأییدی بر تشکیل کوپلیمر P(MMA50-VBC50) می‌باشند. [۲۲, ۱۷, ۲۱] با توجه به طیف FT-IR ترپلیمرهای P(MMA-VBC-MI) ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن NO_2 -گروه مالئیمیدی، وارد شدن این مونومر به زنجیره پلیمری را اثبات می‌کند. به نظر می‌رسد پیک‌های مربوط به کربونیل گروه-های PMMA و ایمیدی با یکدیگر همپوشانی کرده و به صورت یک پیک پهن در ناحیه 1726 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. ارتعاشات خمشی نامتقارن و متقارن CH_3 - و OCH_3 -گروه MMA در نواحی 1453 cm^{-1} و 1388 cm^{-1} دیده می‌شود. حضور ارتعاشات کششی C-Cl در ناحیه 675 cm^{-1} در هموپلیمر PVBC و سه ترپلیمر جدید اثباتی بر وجود مونومر VBC در ساختار پلیمرها می‌باشد (جدول ۴).

۴.۸. طیف FT-IR

با توجه به طیف FT-IR (شکل ۲) این پلیمر، طیف جذبی مادون قرمز برای پلیمرهای تهیه شده را نشان می‌دهد. پیک مشخصه مربوط به کششی و خمشی در 689 و 1267 cm^{-1} تأییدی بر حضور VBC در کوپلیمر سنتز شده می‌باشد. پیک‌های واقع در 1446 cm^{-1} و 1619 cm^{-1} مربوط به پیوندهای دوگانه C=C حلقه‌های آروماتیک هست. پیک مشخصه کربونیل واحدهای متیل متاکریلات در طول موج 1734 cm^{-1} ظاهر شده است. وجود پیک‌های مربوط به هر دو مونومر در طیف FT-IR نشان‌دهنده وارد



شکل (۲): طیف‌های FT-IR برای پلیمرهای تهیه شده

جدول (۴): اطلاعات مربوط به طیف FT-IR پلیمرهای تهیه شده

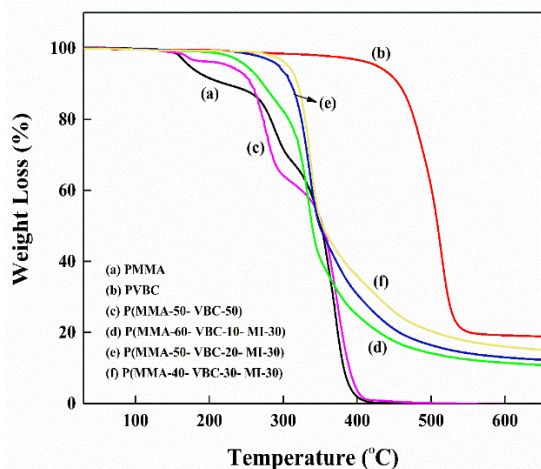
گروه عاملی	مؤنومر مربوطه	نوع ارتعاش	عدد موج (cm^{-1})

۱۴۵۳	خمشی نامتقارن	MMA	-CH ₃
۱۳۸۸	خمشی متقارن	MMA	-OCH ₃
۱۷۲۶	کششی	MMA, MI	C=O
۱۲۷۰، ۱۲۴۲	کششی	PMMA	C-O
۱۱۹۴، ۱۱۴۸	کششی	PMMA	O-CH ₃
۱۲۶۷ و ۶۷۶	و کششی خمشی	VBC	C-Cl
۱۴۴۶، ۱۶۰۰، ۱۵۱۱	کششی	VBC	هیدروکربن- های آروماتیک
۱۵۳۰، ۱۳۴۸	کششی نامتقارن و متقارن	MI	-NO ₂
۱۵۸۹	کششی	MI	C=C

هدف از این بررسی اندازه‌گیری تأثیر مونومر VBC بر بهبود پایداری حرارتی PMMA می‌باشد. نمودار TGA و DTG پلیمرهای سنتز شده در شکل‌های (۳ و ۴) آورده شده

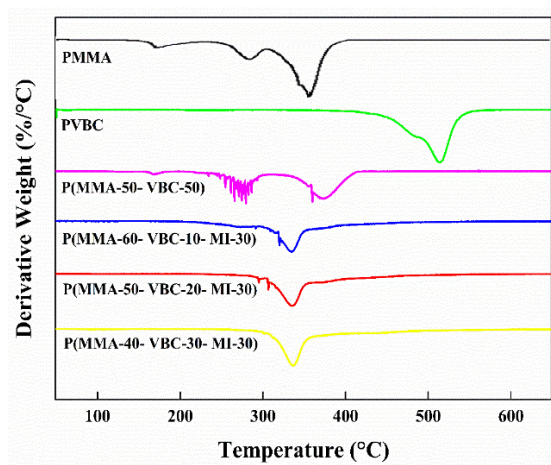
۵.۸. بررسی خواص حرارتی پلیمرها

تهیه شده در شکل (۵) و جدول (۵) نشان داده شده است. Tg برای کوپلیمر P(MMA50-VBC50) و ترپلیمر P(MMA-VBC-MI) در سه نسبت مولی مختلف از VBC حدود ۱۱۹ °C تعیین شد. از آنجایی که مجموع درصد دو مونومر VBC و MI شرکت کننده در واکنش پلیمری شدن ترپلیمرها با مقدار مونومر VBC در کوپلیمر سنتز شده، یکسان می باشد؛ می توان گفت که این دو مونومر تقریباً تأثیری مشابه بر Tg پلیمرها داشته اند. هر دو مونومر دارای حلقه آروماتیک بوده و باعث کاهش تحرک زنجیره و ایجاد صلبیت می شوند. مقایسه مقدار Tg کوپلیمر و ترپلیمرها با PMMA (۱۰۴°C) نشان می دهد که گروه VBC استحکام حرارتی پلیمر را افزایش داده است.

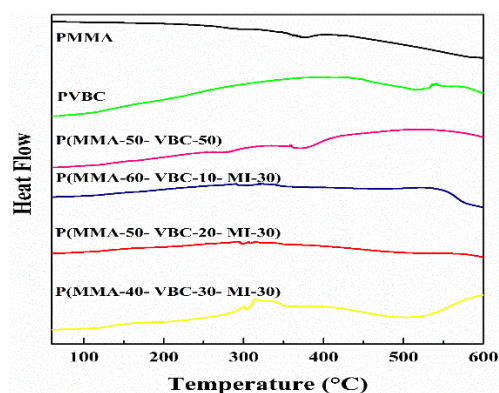


شکل (۳): مقایسه نمودارهای TGA برای پلیمرهای تهیه شده

است. اطلاعات مربوط به این نمودارها نیز در جدول (۵) نشان داده شده است. در دماهای ۲۵۵ °C و ۳۵۲ °C به ترتیب ۱۰٪ و ۵۰٪ از کوپلیمر P(MMA50-VBC50) تجزیه شده است که در مقایسه با PMMA، دمای تجزیه ۱۰٪ از پلیمر افزایش یافته است. از مقایسه اطلاعات مربوط به ۶ پلیمر، به خوبی مشخص است که ورود مونومر MI در ساختار پلیمر موجب افزایش پایداری حرارتی شده است. مونومر MI دارای حلالیت کمی می باشد که این امر سبب می شود مونومر به طور کامل وارد واکنش پلیمری شدن نشود. ولی از آنجایی که این مونومر دارای ساختار حلقوی آروماتیک می باشد، حضورش در زنجیره پلیمری موجب کاهش تحرک زنجیره و صلب تر شدن زنجیره نسبت به کوپلیمر P(MMA50-VBC50) شده و افزایش پایداری حرارتی را به همراه دارد. همچنین دمای تجزیه حرارتی برای ۱۰٪ و ۵۰٪ از ترپلیمرها نشان می دهد که ترپلیمر حاوی درصد بیشتر VBC نسبت به تجزیه حرارتی، پایداری بیشتری را نشان می دهد. مقدار درصد پلیمر باقی مانده در پایان تجزیه حرارتی (بازده زغالی شدن) برای سه ترپلیمر حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد VBC به ترتیب ۱۰٪، ۱۲٪ و ۱۴٪ مشاهده شد. مقایسه نمودارهای DSC برای پلیمرهای



شکل (۴): مقایسه نمودارهای DTG برای پلیمرهای تهیه شده



شکل (۵): مقایسه نمودارهای DSC برای پلیمرهای تهیه شده

جدول (۵): خواص حرارتی پلیمرهای تهیه شده

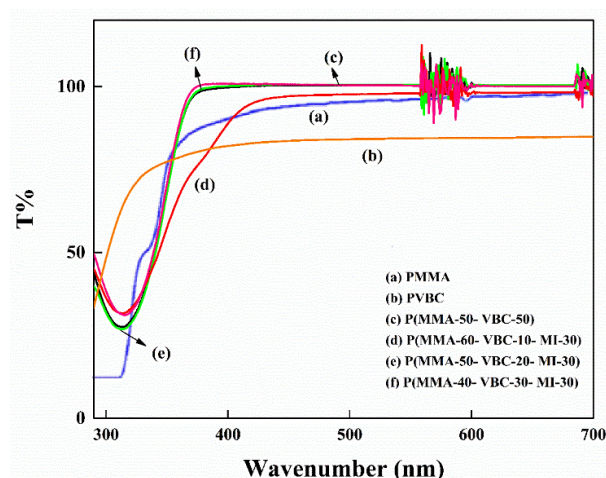
Tg	بازده زغالی	(°C) T _{Max}	(°C) T ₅₀	(°C) T ₁₀	MI%	VBC%	MMA%
----	-------------	--------------------------	-------------------------	-------------------------	-----	------	------

شدن (°C)	(%)							
۱۰۴	۰/۸	۳۷۱	۳۵۱	۲۲۱	-	-	۱۰۰	
۱۱۵	۱۸/۹۸	۵۱۴	۵۰۸	۴۵۴	-	۱۰۰	-	
۱۱۹	۰	۳۷۲	۳۵۲	۲۵۵	-	۵۰	۵۰	
۱۱۹	۱۰	۳۳۵	۳۳۸	۲۷۰	۳۰	۱۰	۶۰	
۱۱۹	۱۲	۳۳۶	۳۴۷	۳۰۹	۳۰	۲۰	۵۰	
۱۱۹	۱۴	۳۳۶	۳۵۳	۳۱۹	۳۰	۳۰	۴۰	

توجه به طیف‌های UV-Vis مربوط به ترپلیمرها مشاهده شد که ترپلیمرهای حاوی ۲۰٪ و ۳۰٪ گروه VBC عبور ۱۰۰٪، و ترپلیمر حاوی ۱۰٪ VBC عبور حدود ۹۸٪ را نشان می‌دهند. در واقع با وارد شدن گروه MI کرم رنگ به ساختار پلیمر، عبور و شفافیت به میزان بسیار کمی کاهش پیدا کرده است ولی از آنجایی که در هر سه ترپلیمر درصد گروه مالئیمیدی ثابت بوده است، افزایش VBC میزان عبور را افزایش داده و اثر گروه مالئیمیدی را کمتر می‌کند. در کل میزان عبور نور و شفافیت برای پلیمرهای جدید سنتز شده در مقایسه با PMMA افزایش یافته است.

۶.۸. بررسی شفافیت نوری پلیمرهای تهیه شده

جهت مقایسه میزان عبور نور مرئی و شفافیت پلیمرهای جدید سنتز شده با PMMA، طیف UV-Vis آن‌ها بررسی شد (شکل ۶). نتایج نشان داد میزان عبور نور برای PVBC نسبت به PMMA کمتر می‌باشد (حدود ۵٪) ولی برای کوپلیمر P(MMA-VBC) میزان عبور نور در ناحیه مرئی ۱۰۰٪ را نشان می‌دهد، در نتیجه حضور گروه VBC باعث افزایش عبور نور کوپلیمر نسبت به PMMA می‌شود. با



شکل (۶): نمودارهای UV-Vis برای پلیمرهای تهیه شده

MI دارای حلالیت کمی می‌باشد که این امر سبب می‌شود مونومر به‌طور کامل وارد واکنش پلیمری نشود. ولی از آنجایی که این مونومر دارای ساختار حلقوی آروماتیک می‌باشد، حضورش در زنجیره پلیمری موجب کاهش تحرک زنجیره و صلب‌تر شدن زنجیره نسبت به کوپلیمر P(MMA50-VBC50) شده و افزایش پایداری حرارتی را به همراه دارد. همچنین دمای تجزیه حرارتی برای ۱۰٪ و ۵۰٪ از ترپلیمرها نشان می‌دهد که ترپلیمر حاوی درصد بیشتر VBC نسبت به تجزیه حرارتی، پایداری بیشتری را نشان می‌دهد. مقدار درصد پلیمر باقی‌مانده در پایان تجزیه حرارتی (بازده زغالی شدن) برای سه ترپلیمر حاوی ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد VBC به ترتیب ۱۰٪، ۱۲٪ و ۱۴٪ مشاهده شد. Tg برای کوپلیمر P(MMA50-VBC50) و ترپلیمر P(MMA-VBC-MI) در سه نسبت مولی مختلف از VBC حدود ۱۱۹ °C تعیین شد. از آنجایی که مجموع درصد دو

۹. نتیجه گیری

به‌منظور بررسی میزان تأثیر مونومر وینیل-بنزیل-کلراید بر پایداری حرارتی و شفافیت PMMA کوپلیمری بر پایه دو مونومر VBC و MMA با مقادیر مولی یکسان سنتز شد. همچنین در این تحقیق ترپلیمری شدن رادیکالی محلول متیل متاکریلات (MMA)، وینیل‌بنزیل‌کلراید (VBC) و N-۲-متیل-۴-نیترو-فنیل‌مالئیمید (MI) در حضور آغازگر حرارتی بنزوئیل‌پراکسید (BPO) سنتز شد. کوپلیمر و ترپلیمر سنتز شده با استفاده از طیف-سنجی FT-IR، آنالیز حرارتی DTG، TGA و DSC و همچنین طیف UV-Vis مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. از مقایسه اطلاعات مربوط به پلیمرهای مورد مطالعه، به‌خوبی مشخص است که ورود مونومر MI در ساختار پلیمر موجب افزایش پایداری حرارتی شده است. مونومر

نشان می‌دهد، در نتیجه حضور گروه VBC باعث افزایش عبور نور کوپلیمر نسبت به PMMA می‌شود. با توجه به طیف‌های UV-Vis مربوط به ترپلیمرها مشاهده شد که ترپلیمرهای حاوی ۲۰٪ و ۳۰٪ گروه VBC عبور ۱۰۰٪، و ترپلیمر حاوی ۱۰٪ VBC عبور حدود ۹۸٪ را نشان می‌دهند. در واقع با وارد شدن گروه MI کرم رنگ به ساختار پلیمر، عبور و شفافیت به میزان بسیار کمی کاهش پیدا کرده است ولی از آنجایی که در هر سه ترپلیمر درصد گروه مالئیمیدی ثابت بوده است، افزایش VBC میزان عبور را افزایش داده و اثر گروه مالئیمیدی را کمتر می‌کند. در کل میزان عبور نور و شفافیت برای پلیمرهای جدید سنتز شده در مقایسه با PMMA افزایش یافته است

۱۰. تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی مالک اشتر صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مونومر VBC و MI شرکت‌کننده در واکنش پلیمری شدن ترپلیمرها با مقدار مونومر VBC در کوپلیمر سنتز شده، یکسان می‌باشد؛ می‌توان گفت که این دو مونومر تقریباً تأثیری مشابه بر Tg پلیمرها داشته‌اند. هر دو مونومر دارای حلقه آروماتیک بوده و باعث کاهش تحرک زنجیره و ایجاد صلبیت می‌شوند. مقایسه مقدار Tg کوپلیمر و ترپلیمرها با PMMA نشان می‌دهد که گروه VBC استحکام حرارتی پلیمر را افزایش داده است.

جهت مقایسه میزان عبور نور مرئی و شفافیت پلیمرهای جدید سنتز شده با PMMA، طیف UV-Vis آنها بررسی شد. نتایج نشان داد میزان عبور نور برای PVBC نسبت به PMMA کمتر می‌باشد (حدود ۵٪) ولی برای کوپلیمر (P(MMA-VBC)) میزان عبور نور در ناحیه مرئی ۱۰۰٪ را

- [1] Mallakpour, S., & Barati, A. (2012). Preparation and characterization of novel optically active poly (vinyl alcohol-co-vinyl ester) in nonaqueous medium using L-phenylalanine as a chiral material. *Amino Acids*, 42, 1287-1295.
- [2] Sakurabayashi, Y., Masaki, T., Iwao, T., & Yumoto, M. (2011). Surface hardness improvement of PMMA by low-energy ion irradiation and electron irradiation. *Electronics and Communications in Japan*, 94, 19-26.
- [3] Moghbelli, E., Banyay, R., & Sue, H.-J. (2014). Effect of moisture exposure on scratch resistance of PMMA. *Tribology International*, 69, 46-51.
- [4] Kuehn, K.-D., Ege, W., & Gopp, U. (2005). Acrylic bone cements: composition and properties. *Orthopedic Clinics of North America*, 36, 17-28.
- [5] Arora, M., Chan, E. K., Gupta, S., & Diwan, A. D. (2013). Polymethylmethacrylate bone cements and additives: A review of the literature. *World Journal of Orthopedics*, 4, 67-78.
- [6] Babazadeh, M. (2006). Thermal stability and high glass transition temperature of 4-chloromethyl styrene polymers bearing carbazolyl moieties. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 3245-3251.
- [7] Lin, C.-T., Kuo, S.-W., Huang, C.-F., & Chang, F.-C. (2010). Glass transition temperature enhancement of PMMA through copolymerization with PMAAM and PTCM mediated by hydrogen bonding. *Polymer*, 51, 883-889.
- [8] Manseri, A., David, G., Joly-Duhamel, C., & Boutevin, B. (2010). Synthesis of glutarimides from PMMA copolymers, part 3: use of functional amines. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 1867-1871.
- [9] Ash, B. J., Siegel, R. W., & Schadler, L. S. (2004). Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 4371-4383.
- [10] Laachachi, A., Cochez, M., Ferriol, M., Lopez-Cuesta, J., & Leroy, E. (2005). Influence of TiO₂ and Fe₂O₃ fillers on the thermal properties of poly (methyl methacrylate) (PMMA). *Materials Letters*, 59, 36-39.
- [11] Camps, M., Chatzopoulos, M., & Monthéard, J.-P. (1982). Chloromethylstyrene: synthesis, polymerization, transformations, applications. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 22, 343-407.

- [12] Alexandratos, S. D., & Zhu, X. (2006). Amination of poly (vinylbenzyl chloride) with N, N-dimethylformamide. *Macromolecules*, 36, 3436-3439.
- [13] Kumar, S. V., Prasannakumar, S., Sherigara, B., Reddy, B. S., & Aminabhavi, T. M. (2008). N-vinylpyrrolidone and 4-vinyl benzyl chloride copolymers: Synthesis, characterization and reactivity ratios. *Journal of Macromolecular Science: Part A*, 45, 821-827.
- [14] Wu, Y., Wu, C., Xu, T., Yu, F., & Fu, Y. (2008). Novel anion-exchange organic-inorganic hybrid membranes: Preparation and characterizations for potential use in fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 321, 299-308.
- [15] Atabaki, F., Abdolmaleki, A., & Barati, A. (2016). Free radical copolymerization of methyl methacrylate and N-2-methyl-4-nitrophenylmaleimide: Improvement in the Tg of PMMA. *Colloid and Polymer Science*, 294, 455-462.
- [16] Lee, S.-B., Cho, H.-J., Ha, Y.-M., Kim, S.-J., Chung, B.-J., Son, W. K., et al. (2017). Enhancing the durability of filtration the ultrafine aerosol by electrospun polymer filter containing quaternary ammonium moiety. *Polymer*, 110, 150-157.
- [17] Koromilas, N. D., Lainioti, G. C., Oikonomou, E. K., Bokias, G., & Kallitsis, J. K. (2014). Synthesis and self-association in dilute aqueous solution of hydrophobically modified polycations and polyampholytes based on 4-vinylbenzyl chloride. *European Polymer Journal*, 54, 39-51.
- [18] Bernhardt, C., Osman, C. B., Charleux, B., & Stoffelbach, F. (2015). New supported-catalytic systems for atom transfer radical polymerization. *Polymer*, 77, 199-207.
- [19] Komber, H., Georgi, U., & Voit, B. (2009). ¹H and ¹³C NMR spectra of highly branched poly (4-chloromethylstyrene). Signal assignment, structure characterization, and a SCVP kinetics study. *Macromolecules*, 42, 8307-8315.
- [20] Kuo, S.-W., & Tsai, H.-T. (2009). Complementary multiple hydrogen-bonding interactions increase the glass transition temperatures to PMMA copolymer mixtures. *Macromolecules*, 42, 4701-4711.
- [21] Fan, X., & Du, B. (2012). Selective detection of trace p-xylene by polymer-coated QCM sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166, 753-760.
- [22] Xu, H., Fang, J., Guo, M., Lu, X., Wei, X., & Tu, S. (2011). Novel anion

exchange membrane based on copolymer of methyl methacrylate, vinylbenzyl chloride and ethyl acrylate for alkaline

fuel cells. *Journal of Membrane Science*, 354, 206-211.

