

Effect of Reaction Temperature on Tacticity in Polymerization of Methyl Methacrylate: A Study by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Available in: <http://jips.ippi.ac.ir>

Iran. J. Polym. Sci. Technol.

(Persian),

Vol. 35, No. 4, 393-404

October-November 2022

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2022.3231.2177

Mohammad Reza Jozaghkar¹, Farshid Ziaee^{1*}, Amir Sepehrian Azar²,
Shahram Mehdipour-Ataei¹

1. Faculty of Science, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran
2. Department of Chemistry, Ahar Branch, Islamic Azad University, Postal Code 5451116714, Ahar, Iran

Received: 12 September 2022, accepted: 23 November 2022

ABSTRACT

Hypothesis: In the synthesis of vinyl polymers, tacticity of monomers, is one of the important parameters that may play a significant role in the physical-mechanical properties within the polymer chain. Poly(methyl methacrylate) (PMMA) is considered as one of the important industrial polymers. While the method of its synthesis can be influenced by temperature it is equally expected that it has a major effect on polymer tacticity and finally influence its final properties. Therefore, one of the parameters with a significant effect on stereoregularity of PMMA is the reaction temperature.

Methods: PMMA was synthesized at three different temperatures of 50, 150, and 250°C by bulk thermal polymerization method. The most important instrument that can be used to study tacticity order is nuclear magnetic resonance spectroscopy. The tacticity of PMMA was studied through alpha-methyl protons splitting and alpha-methyl and carbonyl carbons splitting, respectively, using proton (¹H NMR) and carbon (¹³C NMR) nuclear magnetic resonance spectroscopy in deuterated chloroform (CDCl₃) and deuterated tetrahydrofuran (THF-d₈). The assignment of all stereosequences at triad level for alpha-methyl proton and pentad level for alpha-methyl carbon and carbonyl carbon was carried out by liquid nuclear magnetic resonance spectroscopy in deuterated chloroform. Bernoullian and first-order Markov statistics models were calculated for the synthesized PMMA and compared them with the experimental results.

Findings: The results indicated that higher the polymerization temperature of MMA the higher would be the probability of meso (P_m) formation. The probability of meso values, of 0.203, 0.274, and 0.356 for PMMA formation were determined at their corresponding temperatures of 50, 150, 250°C. Finally, the effect of tacticity on glass transition temperature using differential scanning calorimetry (DSC) is discussed. The results showed that PMMA synthesized at the above temperatures has its respective glass transition temperatures at 126.0, 125.1 and 102.9°C.

Keywords:

poly(methyl methacrylate),
microstructure,
tacticity,
nuclear magnetic resonance
spectroscopy,
thermal bulk polymerization

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: F.Ziaee@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Jozaghkar M.R., Ziaee F., Sepehrian Azar A., Mehdipour-Ataei S., Effect of Reaction Temperature on Tacticity in Polymerization of Methyl Methacrylate: A Study by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 393-404, 2022.

بررسی اثر دمای واکنش بر آرایشمندی در پلیمر شدن متیل متاکریلات با طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته

محمد رضا جوزق کار^۱، فرشید ضیایی^{۱*}، امیر سپهریان آذر^۲، شهرام مهدی پور عطائی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، گروه شیمی، کد پستی ۵۴۵۱۱۶۷۱۴

دریافت: ۱۴۰۱/۶/۲۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۹/۲

چکیده

فرضیه: یکی از عامل‌های مهمی که در سنتز پلیمرهای وینیلی، بر خواص فیزیکی-مکانیکی محصول نهایی نقش بسزایی دارد، آرایشمندی (نظم فضایی) مونومرها درون زنجیر پلیمری است. نحوه سنتز پلی(متیل متاکریلات) که یکی از پلیمرهای مهم صنعتی به‌شمار می‌آید، می‌تواند اثر عمده‌ای بر این پارامتر و در نهایت خواص نهایی داشته باشد. دمای واکنش از عواملی است که اثر شایان توجهی بر آرایشمندی این پلیمر دارد.

روش‌ها: پلی(متیل متاکریلات) با پلیمر شدن رادیکالی آزاد توده‌ای-گرمایی در سه دمای مختلف ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C سنتز شد. طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته مهم‌ترین ابزاری است که برای بررسی آرایشمندی می‌توان به‌کار گرفت. آرایشمندی پلی(متیل متاکریلات) با در نظر گرفتن شکافت پروتون گروه آلفا-متیل و شکافت کربن گروه آلفا-متیل و کربونیل به‌کمک طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (¹H NMR) و کربن (¹³C NMR) در حلال‌های کلروفرم و تتراهیدروفوران دوتریم‌دار مطالعه شد. گمارش تمام توالی فضایی پیک‌های پروتون آلفا-متیل به‌شکل توالی سه‌تایی و پیک‌های کربن آلفا-متیل و کربن کربونیل به‌شکل پنج‌تایی به‌کمک طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته مایع انجام شد. مدل‌های آماری Markov و Bernoullian مرتبه اول برای نمونه‌های سنتز شده محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان می‌دهد، احتمال افزایش توالی‌های مزو (P_{mm}) با افزایش دمای پلیمر شدن، افزایش می‌یابد. مقادیر احتمال وجود توالی مزو برای پلی(متیل متاکریلات) سنتز شده در دماهای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C به ترتیب ۰/۲۷۴، ۰/۳۵۶ و ۰/۳۵۶ تعیین شد. در نهایت اثر آرایشمندی پلی(متیل متاکریلات) بر دمای گذار شیشه‌ای با گرماسنجی پویایی تفاضلی بررسی شد. نتایج نشان داد، پلی(متیل متاکریلات) سنتزی در دماهای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C به ترتیب دارای دمای گذار شیشه‌ای ۱۲۶/۰، ۱۲۵/۱ و ۱۰۲/۹°C هستند.

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

F.Ziaee@ippi.ac.ir

واژه‌های کلیدی

پلی(متیل متاکریلات)،

ریز ساختار،

آرایشمندی،

طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی

هسته،

پلیمر شدن توده‌ای گرمایی

مقدمه

پلی(متیل متاکریلات) مهم‌ترین پلیمر تجاری از خانواده پلیمرهای آکریلی است که به دلیل داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه، مصارف گوناگونی دارد. این پلیمر خاصیت استثنایی شفافیت نوری و مقاومت در برابر تابش‌های بیرونی دارد و در برابر قلیاها، مایع‌های پاک‌کننده، روغن‌ها و اسیدهای رقیق پایدار است. اما، بسیاری از حلال‌ها روی آن اثر گذارند. خاصیت منحصر به فرد پلی(متیل متاکریلات) یعنی عبور داخلی نور به طور صددرصد، موجب کاربرد آن در ساخت علائم خیری، تبلیغاتی و مصارف پزشکی شده است. از سایر کاربردهای پلی(متیل متاکریلات) در تجهیزات دندان‌پزشکی، تهیه علائم خبری و هشداردهنده، صفحه‌های کنترل، انواع قاب چراغ‌ها در صنایع خودروسازی، محافظ صورت، صفحات منقوش، عدسی‌ها و نمونه‌های نمایشی است [۱]. در صنعت، پلیمرشدن متیل متاکریلات با استفاده از پلیمرشدن رادیکالی در مجاورت پراکسیدها و در دماهای زیاد انجام می‌شود. وجود اکسیژن در سامانه بر سرعت واکنش و نوع محصولات اثر می‌گذارد و از این رو باید از محیط خارج شود. بنابراین، معمولاً پلیمرشدن در نبود اکسیژن به روش توده‌ای یا تعلیقی انجام می‌شود. معمولاً پلیمری که از راه توده‌ای تهیه می‌شود، دارای وزن مولکولی متوسط زیادی است. از روش تعلیقی نیز برای پلیمرشدن متیل متاکریلات به منظور تولید مواد تجاری استفاده می‌شود که سرعت تبدیل آن زیاد است و مسئله گرمایی نیز در سامانه تولید آن کمتر به وجود می‌آید. تنها مسئله در سامانه پلیمرشدن تعلیقی این است که اندازه ذرات تشکیل شده باید کنترل شود [۲،۳]. شرایط پلیمرشدن و نوع پلیمرشدن بر آرایش‌مندی اثر گذاشته که این موضوع سبب تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی می‌شود و یکی از عوامل مهم در بررسی ریزساختار به شمار می‌آید. به عنوان مثال، برای دو نمونه پلی(متیل متاکریلات) که اولی با پلیمرشدن آنیونی و دومی با پلیمرشدن رادیکال آزاد، تشکیل شده است، بیانگر این مطلب است که با پلیمرشدن آنیونی می‌توان زنجیره‌هایی با ساختار تک‌سوارآیش (isotactic) سنتز کرد، در حالی زنجیره‌هایی با ساختار بی‌آرایش (atactic) با پلیمرشدن رادیکال آزاد به وجود می‌آیند. پلیمرشدن‌های رادیکال آزاد به ویژه در شرایط دمای کم می‌تواند زنجیره‌هایی با ساختار تقریباً دوسوارآیش (syndiotactic) را تشکیل دهد [۴،۵].

پلی(متیل متاکریلات) از جمله پلیمرهایی است که از لحاظ مطالعه ریزساختار مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۹-۵]. تغییر در آرایش‌مندی پلی(متیل متاکریلات) باعث می‌شود، تغییرات چشمگیری در خواص نهایی این پلیمر به وجود آید و از این رو بر فرایند اختلاط‌پذیری با سایر پلیمرها [۱۲-۱۰]، مقاومت در برابر

تابش پرتو [۱۳،۱۴]، خواص گرمایی [۱۷-۱۵]، مقاومت در برابر نفوذپذیری گازها [۱۸]، رسانندگی الکتریکی [۱۹]، جذب ذرات معدنی [۲۰] و خواص رئولوژیکی [۲۱] اثر بگذارد. بنابراین لازم است، مقدار آرایش‌مندی این پلیمر با روش‌های دقیق و قابل اعتمادی اندازه‌گیری شود.

طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) روش مناسب و تکرارپذیری برای مطالعه کمی مقدار آرایش‌مندی در پلیمرهای وینیلی مانند پلی(متیل متاکریلات) است. مطالعه پیکربندی پلی(متیل متاکریلات) با پروتون NMR را نخستین بار به طور هم‌زمان Bovey و Tiers [۲۲] و Nishioka و همکاران [۲۳] انجام دادند. به طور کلی به واسطه تعدد پیک‌های به وجود آمده در طیف‌های NMR تشخیص ریزساختار پلی(متیل متاکریلات) تهیه شده با پلیمرشدن رادیکال آزاد، به بررسی دقیقی نیاز دارد. برای تشخیص و شناسایی تنوع پیک‌های به وجود آمده از روش‌های مختلف رزونانس مغناطیسی هسته، که در قابلیت این دستگاه است، توسط پژوهشگران استفاده شده است [۲۶-۲۴]. همچنین در این پژوهش‌ها، احتمال افزایش مونومر به حالت توالی مزو کمتر از توالی راسمیک بوده و تقریباً برابر $0/235$ محاسبه شده است. در میان پژوهش‌های انجام شده، Brar و همکاران [۲۶] نیز مطالعات گسترده‌ای را با روش‌های متنوع رزونانس مغناطیسی هسته یک‌بعدی و دوبعدی و ارزیابی‌های جامعی نیز درباره آرایش‌مندی تمام کربن‌های پلی(متیل متاکریلات) انجام داده‌اند.

هدف از این پژوهش، مطالعه ریزساختار و آرایش‌مندی (نظم فضایی) پلی(متیل متاکریلات) سنتز شده به روش رادیکالی آزاد با بررسی توالی‌های پنج‌تایی برای کربن‌های آلفا-متیل و کربونیل است. همچنین تغییر دمای سنتز پلی(متیل متاکریلات) و تغییر نوع حلال دوتریم‌دار و استفاده از معادلات آماری Bernoullian و Markov مرتبه اول برای بررسی نحوه آرایش زنجیره‌های پلی(متیل متاکریلات) از اهداف و سایر نوآوری‌های این پژوهش به شمار می‌آید. در منابع به سنتز پلی(متیل متاکریلات) در بازه دمایی گسترده با روش پلیمرشدن گرمایی و مطالعه آرایش‌مندی با طیف‌نمایی NMR اشاره‌ای نشده است. در نهایت، اثر آرایش‌مندی پلی(متیل متاکریلات) بر دمای گذار شیشه‌ای به کمک گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) بحث و بررسی شده است.

تجربی

مواد

مونومر متیل متاکریلات تهیه شده از شرکت Merck آلمان دارای

۴۰۰ MHz، مدل Avance، ساخت شرکت Bruker آلمان انجام شد. برای آزمون‌های رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن، غلظت نمونه پلی (متیل متاکریلات) در محدوده ۵۰-۲۰ mg در ۰/۵ mL حلال‌های کلروفرم و تتراهیدروفوران دوتریم‌دار تنظیم شد. لوله‌های استفاده شده با قطر ۵ mm بودند و طیف‌نمایی در دمای ۲۰°C انجام شد. پارامترهای تنظیم‌پذیر برای طیف‌های $^1\text{H NMR}$ شامل زاویه فلیپ ۳۰ درجه، زمان تأخیر ۶ s، زمان اکتساب ۱/۹۷ s و تعداد پویش چهار انتخاب شد. به همین ترتیب، پارامترهای تنظیم‌پذیر برای طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ شامل زاویه فلیپ ۹۰ درجه، زمان تأخیر ۲ s، زمان اکتساب ۱/۵۹ s و تعداد پویش ۱۰۰۰۰ انتخاب شد. آزمون‌های DSC با دستگاه ساخت شرکت NETZSCH آلمان انجام شد. نمونه‌ها در محدوده وزنی ۹-۱۲ mg درون ظروف آلومینیومی ویژه قرار گرفتند و طیف‌نمایی در جو گاز نیتروژن در محدوده دمایی ۲۰-۲۰۰°C با سرعت ۱۰°C/min انجام شد.

نتایج و بحث

ابتدا در این پژوهش، اثر دمای پلیمر شدن متیل متاکریلات در سه مقدار ۵۰، ۱۵۰، و ۲۵۰°C با روش $^1\text{H NMR}$ به کمک پیک‌های پروتون آلفا-متیل، در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای آزمون ۲۰°C بررسی شد. مقادیر احتمال وجود توالی‌های مزو و راسمیک برای نمونه‌های متفاوت سنتزی محاسبه و سپس با یکدیگر مقایسه شدند. در ادامه، بررسی ریزساختار پلی (متیل متاکریلات)‌های سنتز شده با روش $^{13}\text{C NMR}$ مطالعه و اثر حلال دوتریم‌دار مختلف بر وضوح و تفکیک پیک‌ها بررسی شد. در نهایت، اثر آرایش‌مندی پلی (متیل متاکریلات) بر دمای گذار شیشه‌ای در سه دمای پلیمر شدن ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C با استفاده از روش گرماسنجی پویشی تفاضلی بحث و بررسی شد.

طیف $^1\text{H NMR}$ پلی (متیل متاکریلات)

شکل ۱ طیف $^1\text{H NMR}$ متیل متاکریلات پلیمر شده در دمای ۵۰°C را در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای آزمون ۲۰°C نشان می‌دهد که سه نوع پروتون در آن دیده می‌شود. پروتون‌های OCH_3 و CH_2 در ناحیه میدان پایین و پروتون‌های $\alpha\text{-CH}_3$ در ناحیه میدان بالا دیده می‌شوند. مطابق شکل ۱ پروتون‌های آلفا-متیل، متیلن و متوکسی به ترتیب در محدوده جابه‌جایی شیمیایی ۰/۶-۱/۲، ۲/۱-۱/۶ و ۳/۶-۳/۴ ppm قابل مشاهده هستند. به دلیل وضوح بهتر و دامنه جابه‌جایی شیمیایی گسترده‌تر پروتون‌های گروه $\alpha\text{-CH}_3$ ، مطالعات

۱۰۰ ppm هیدروکینون به‌عنوان بازدارنده بود که با تقطیر در خلأ زیر فشار نیتروژن مایع، خالص‌سازی و بازدارنده آن حذف شد. از کلروفرم و متانول نوع صنعتی به ترتیب به‌عنوان حلال و ضدحلال استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

پلیمر شدن

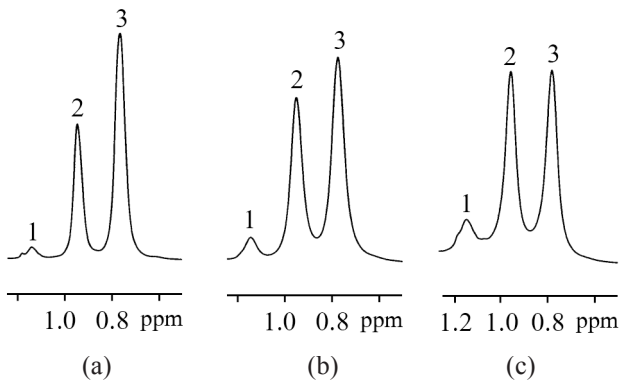
پلیمر شدن مونومر متیل متاکریلات با فرایند رادیکال آزاد به روش توده‌ای با شروع گرمایی انجام شده است. پلیمر شدن در سه دمای مختلف ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C درون آمپول استیل زنگ‌نزن انجام شده است. آمپول‌ها با طول ۱۵ cm، قطر داخلی ۸ mm و ضخامت جداره ۲ mm بودند. در این روش، مونومر به مقدار مشخص درون آمپول استیل قرار داده شده و فرایند اکسیژن‌زدایی انجام شد. پس از مراحل اکسیژن‌زدایی و برای انجام فرایند پلیمر شدن، آمپول استیل درون حمام روغن مجهز به چرخاننده با قابلیت تنظیم دما قرار گرفت و واکنش پلیمر شدن انجام شد. پس از اتمام فرایند پلیمر شدن برای جدا کردن پلیمر از مونومر، مخلوط واکنش درون حلال کلروفرم حل شده و سپس درون متانول به‌عنوان ضدحلال ریخته شد تا رسوب کند. به‌منظور خالص‌سازی نمونه برای آزمون، پلیمر در دمای ۴۰°C در خلأ به مدت ۲۴ h قرار داده شد. پس از اطمینان از خشک شدن و ثابت ماندن وزن آن، فرایند آزمون انجام شد. شرایط انجام پلیمر شدن در جدول ۱ آمده است. با توجه به ماهیت مونومر متیل متاکریلات و انجام واکنش‌های واپلیمر شدن در دماهای زیاد، امکان تکمیل و رسیدن به درصد‌های تبدیل زیاد میسر نبوده و واکنش ماهیت تعادلی خواهد داشت. بنابراین مقادیر درصد تبدیل به دست آمده بسیار اندک بوده که داده‌های آن در جدول ۱ آمده است.

شناسایی

طیف‌های NMR حالت مایع به کمک طیف‌سنج با قدرت مغناطیسی

جدول ۱- شرایط واکنش پلیمر شدن گرمایی-توده‌ای متیل متاکریلات.
Table 1. The conditions for conducting thermal-bulk polymerization reaction of methyl methacrylate.

Sample	Temperature (°C)	Time (min)	Conversion (%)
PMMA-50	50	1650	6.14
PMMA-150	150	300	3.86
PMMA-250	250	180	1.98



شکل ۲- طیف ^1H NMR ناحیه پروتون آلفا-متیل از پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده در حلال کلروفرم دوتریم دار و دمای 20°C سنتز شده در دمای پلیمرشدن: (a) 50°C ، (b) 150°C و (c) 250°C .
Fig. 2. ^1H NMR spectrum of alpha-methyl proton region of synthesized poly(methyl methacrylate) in deuterated chloroform solvent at 20°C in polymerization reaction temperature: (a) 50°C , (b) 150°C , and (c) 250°C .

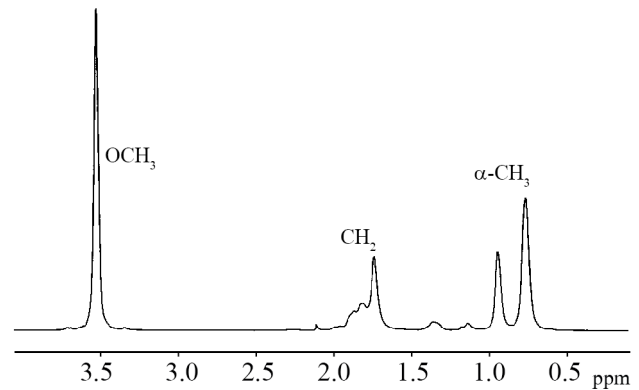
شاخه ۲ بخش بی‌آرایش و شاخه ۳ بخش دوسوآرایش زنجیر پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد. همچنین، جدول ۲ ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده، اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری Bernoullian برای پروتون آلفا-متیل در دماهای سنتز 50°C ، 150°C و 250°C را در دمای آزمون 20°C نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، هر چقدر دمای فرایند پلیمرشدن افزایش یابد، شدت سیگنال توالی دوسوآرایش (rr) کاهش و شدت سیگنال توالی تک‌سوآرایش (mm) افزایش می‌یابد. مقدار احتمال وجود توالی مزو، با اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی و استفاده از روابط آماری موجود برای توالی‌های سه‌تایی، قابل محاسبه بوده که نتایج آن در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که در جدول ۲ دیده

جدول ۲- نتایج توزیع توالی‌های سه‌تایی پروتون آلفا-متیل از متیل متاکریلات پلیمر شده در دماهای 50°C ، 150°C و 250°C در دمای آزمون 20°C در حلال کلروفرم دوتریم دار.

Table 2. Triad sequence distribution results of alpha-methyl proton of methyl methacrylate polymerized at temperatures of 50, 150 and 250°C at the analysis temperature of 20°C in deuterated chloroform solvent.

peak no.	Assignment	Chemical shift (ppm)	PMMA-50 ($P_m = 0.203$)		PMMA-150 ($P_m = 0.274$)		PMMA-250 ($P_m = 0.356$)	
			Obs.	Cal. ^a	Obs.	Cal. ^a	Obs.	Cal. ^a
1	mm	1.15	0.0410	0.0412	0.0780	0.0778	0.1416	0.1267
2	mr	0.95	0.3250	0.3236	0.3930	0.3927	0.4198	0.4586
3	rr	0.75	0.6340	0.6352	0.5290	0.5295	0.4341	0.4147

Bernoullian statistical model



شکل ۱- طیف ^1H NMR پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده (دمای واکنش پلیمرشدن 50°C) در حلال کلروفرم دوتریم دار و دمای 20°C .
Fig. 1. ^1H NMR spectrum of PMMA-50 in deuterated chloroform solvent at 20°C .

آرایش‌مندی درباره این پروتون‌ها انجام شده است. گمارش توالی پروتون‌های $\alpha\text{-CH}_3$ برگرفته از گزارش Bovey و Mirau [۹] است که طیف‌نمایی را با دستگاه‌هایی با قدرت مغناطیسی متفاوت انجام دادند.

طیف ^1H NMR پروتون آلفا-متیل

شکل ۲ طیف گسترده ^1H NMR پروتون آلفا-متیل از سه نمونه پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد که در سه دمای 50°C ، 150°C و 250°C سنتز شده و طیف‌نمایی آن در دمای 20°C و حلال کلروفرم دوتریم دار انجام شده است. در جدول ۲ مقادیر جابه‌جایی شیمیایی نمونه پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده گردآوری شده است. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، شکافت این پروتون در محدوده 0.6 ppm تا 1.2 ppm دارای سه شاخه مجزا است که از لحاظ آماری دارای توزیع توالی سه‌تایی است. شاخه ۱ بخش تک‌سوآرایش،

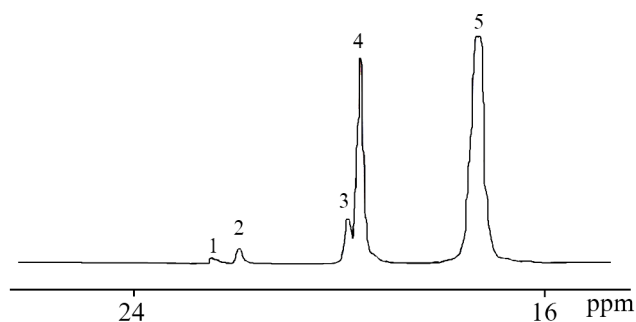
مغناطیسی، نوع حلال دوتریم‌دار و دمای آزمون متفاوت است. اما، تقسیم‌بندی کلی پیک‌ها کاملاً مشابه یکدیگر است و می‌توان از آن‌ها در گمارش پیک‌ها استفاده کرد.

طیف ^{13}C NMR کربن آلفا-متیل

شکل ۴ طیف ^{13}C NMR پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده در دمای 50°C برای کربن آلفا-متیل را در دمای آزمون 20°C و حلال کلروفرم دوتریم‌دار نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود، شکافت این کربن در محدوده ۱۵-۲۴ ppm دارای پنج شاخه مجزاست که از لحاظ آماری دارای توزیع توالی‌های پنج‌تایی است. شکافت‌های سمت راست پیک بیشتر شامل توالی‌های دوسوآرایش و شکافت‌های سمت چپ پیک بیشتر شامل توالی‌های تک‌سوآرایش است. به بیان دیگر، شاخه‌های ۱ و ۲ بخش‌های تک‌سوآرایش، شاخه‌های ۳ و ۴ بخش‌های بی‌آرایش و شاخه ۵ بخش‌های دوسوآرایش زنجیر پلی (متیل متاکریلات) را نشان می‌دهد [۶]. جدول ۳ جابه‌جایی شیمیایی، ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده و اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری دو مدل Bernoullian و Markov مرتبه اول برای کربن آلفا-متیل را در دماهای سنتز 50°C ، 150°C و 250°C نشان می‌دهد.

مطابق محاسبات آماری، ارتباط بین توالی‌های سه‌تایی و پنج‌تایی به کمک معادله‌های (۳) تا (۵) به دست می‌آیند که به واسطه این معادلات در نهایت می‌توان از اندازه‌گیری کمی توالی‌های پنج‌تایی، احتمال وجود توالی مزو (P_m) درون زنجیر را معین کرد.

$$mm = mmmm + mmmr + rmmr \quad (3)$$



شکل ۴- طیف ^{13}C NMR ناحیه کربن آلفا-متیل از پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده (دمای واکنش پلیمر شدن 50°C) در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای 20°C .

Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of alpha-methyl carbon region of synthesized PMMA-50 in deuterated chloroform solvent at 20°C .

می‌شود، مقادیر احتمال وجود توالی مزو (P_m) در سه نمونه سنتزی در دماهای 50°C ، 150°C و 250°C به ترتیب $0/274$ ، $0/203$ و $0/356$ به دست آمده است. در مباحث آماری احتمال وجود توالی‌های مزو (P_m) و راسمیک (P_r) به کمک دو معادله (۱) و (۲) تعریف می‌شود. در اینجا توالی‌های سه‌تایی mm ، mr و rr به ترتیب بیانگر بخش‌های تک‌سوآرایش، بی‌آرایش و دوسوآرایش زنجیر پلیمر است [۶،۹]:

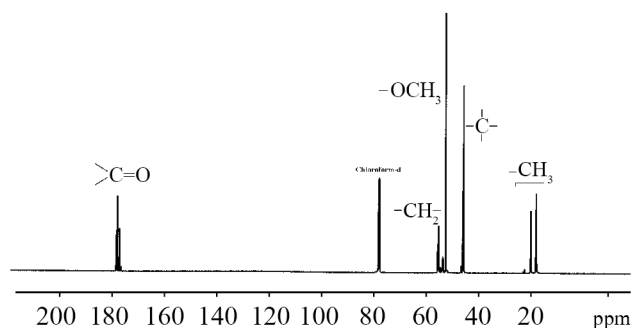
$$P_m = (2mm + mr)/2 \quad (1)$$

$$P_r = (2rr + mr)/2 \quad (2)$$

با جست‌وجو در منابع مشخص می‌شود که افزایش دمای پلیمر شدن در پلی (متیل متاکریلات) نسبت به پلیمرهایی نظیر پلی استیرن [۲۷] و پلی متیل استیرن [۲۸]، بیشتر باعث تغییر در مقدار توالی‌های مزو و راسمیک می‌شود.

طیف ^{13}C NMR پلی (متیل متاکریلات)

شکل ۳ طیف واجفت شده از پروتون ^{13}C NMR پلی (متیل متاکریلات) است که پنج نوع کربن در آن دیده می‌شود و به ترتیب از میدان بالا به پایین شامل کربن‌های گروه آلفا-متیل، کربن نوع چهارم آلیفاتیک، کربن گروه استری، کربن گروه متیلن و کربن کربونیل است. در این پژوهش بررسی آرایش‌مندی (نظم فضایی) روی کربن‌های آلفا-متیل و کربونیل انجام شده است. دو کربن گروه آلفا-متیل و کربونیل دارای توالی‌های پنج‌تایی هستند. در بیشتر گزارش‌های موجود برای مطالعه ریزساختار پلی (متیل متاکریلات) از کربن کربونیل استفاده شده و بهتر شکافته شده است [۶]. اگر چه در پژوهش‌های مختلف قدرت



شکل ۳- طیف ^{13}C NMR پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده (دمای واکنش پلیمر شدن 50°C) در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و 20°C .

Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of synthesized PMMA-50 in deuterated chloroform solvent at 20°C .

جدول ۳- نتایج توزیع توالی‌های پنج‌تایی کربن آلفا-متیل از متیل متاکریلات پلیمرشده در دمای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C در دمای آزمون ۲۰°C و حلال کلروفرم دوتریم‌دار.

Table 3. Pentad sequence distribution results of alpha-methyl carbon of methyl methacrylate polymerized at temperatures of 50, 150 and 250°C at the analysis temperature of 20°C in deuterated chloroform solvent.

peak no.	Assignment	Chemical shift (ppm)	PMMA-50			PMMA-150			PMMA-250		
			Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b	Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b	Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b
1	mmmr+mmmmm	22.40	0.0070	0.0150	0.0149	0.0216	0.0355	0.0378	0.0362	0.0742	0.0988
2	mmmr	21.90	0.0177	0.0262	0.0262	0.0383	0.0395	0.0398	0.0473	0.0526	0.0541
3	mrrm+rmmr	19.80	0.0515	0.0657	0.0662	0.1074	0.1090	0.1092	0.1660	0.1632	0.1432
4	rmrr+mmrr	19.40	0.2921	0.2579	0.2575	0.3184	0.2890	0.2862	0.3020	0.2952	0.2892
5	rr	17.30	0.6317	0.6352	0.6352	0.5143	0.5270	0.5270	0.4485	0.4148	0.4147

a) Bernoullian statistical model and b) First-order Markov statistical model.

$$P_{m/r} = 1 - P_{m/m} = mr / (2mm + mr) \quad (۶)$$

$$P_{r/m} = 1 - P_{r/r} = mr / (2rr + mr) \quad (۷)$$

که در اینجا به‌طور مثال $P_{m/r}$ یعنی احتمال اضافه‌شدن مونومر به‌شکل راسمیک است، به‌طوری که مونومر قبلی به‌شکل مزو وارد شده است. به‌عنوان مثال، معادلات Bernoullian و Markov مرتبه اول برای توالی پنج‌تایی mrrm به‌ترتیب $P_m^3 P_r$ و $2P_m P_{m/r} P_{r/m} P_{m/m}$ خواهد بود. برای اینکه مشخص شود، داده‌های تجربی با کدام یک از مدل‌ها انطباق دارد، می‌توان انحراف معیار داده‌های تجربی هر یک از مدل‌ها را محاسبه کرد و مقدار انطباق را سنجید. مقدار انحراف معیار برای کربن آلفا-متیل در سه دمای مختلف ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C در جدول ۴ آمده است.

طیف ^{13}C NMR کربن کربونیل

شکل ۵ طیف گسترده ^{13}C NMR واجفت‌شده از پروتون پلی(متیل متاکریلات) پلیمرشده در دمای ۱۵۰°C در حلال کلروفرم دوتریم‌دار را در محدوده کربن کربونیل در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای آزمون ۲۰°C نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، شکافت این کربن در محدوده ۱۷۷/۰ ppm تا ۱۷۹/۵ ppm دارای ۷ شاخه مجزاست که از لحاظ آماری دارای توزیع توالی‌های پنج‌تایی است. شکافت‌های سمت چپ بیشتر شامل بخش‌های دوسوآرایش و شکافت‌های سمت راست بیک بیشتر شامل بخش‌های تک‌سوآرایش است. به‌عبارت دیگر، شاخه‌های ۱، ۲ و ۳ بخش‌های دوسوآرایش، شاخه‌های ۴ و ۵ بخش‌های بی‌آرایش و شاخه‌های ۶ و ۷

$$mr = mrrm + mmrr + rrrm + rrrr \quad (۴)$$

$$rr = mrrm + mrrr + rrrr \quad (۵)$$

با اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی در شکل و استفاده از معادلات (۱) تا (۵) می‌توان مقدار P_m را محاسبه کرد. مقدار احتمال وجود توالی تک‌سوآرایش (P_m) در سه نمونه پلی(متیل متاکریلات) به‌ترتیب ۰/۲۰۳، ۰/۲۷۴ و ۰/۳۵۶ است. همانند نتایج ^1H NMR، همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر سه نمونه سهم توالی‌های دوسوآرایش نسبت به تک‌سوآرایش بیشتر است و با افزایش دمای سنتز پلی(متیل متاکریلات) مقدار P_m افزایش می‌یابد و به حالت بی‌آرایش ایده‌آل نزدیک می‌شود. اصولاً در پلیمرهای وینیلی که با روش رادیکالی آزاد سنتز شده‌اند، مقدار توالی دوسوآرایش کمی بیشتر از توالی تک‌سوآرایش است. دلیل این است که ممانعت فضایی گروه آویزان باعث می‌شود تا این گروه‌ها از لحاظ فضایی از هم دورتر شوند و حالت دوسوآرایش را به خود بگیرند.

با افزایش دمای پلیمرشدن و استفاده از مواد با قطبیت متفاوت می‌توان تغییر در آرایش‌مندی را اعمال کرد. آرایش مونومرها درون زنجیر پلیمر می‌تواند مطابق یکی از دو مدل شناخته‌شده Bernoullian یا Markov باشد. در مدل Bernoullian اضافه‌شدن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو یا راسمیک ارتباطی به تاریخچه ورود مونومرهای قبلی ندارد و مستقل است. اما، در برخی موارد اضافه‌شدن مونومر به زنجیر در حال رشد در وضعیت مزو یا راسمیک ارتباط به وضعیت و تاریخچه مونومر قبلی دارد و از مدل Markov مرتبه اول پیروی می‌کند. مدل آماری Markov مرتبه اول از معادله‌های (۶) و (۷) قابل محاسبه‌اند:

جدول ۴- مقادیر انحراف معیار مدل‌ها و داده‌های تجربی برای کربن آلفا-متیل و کربونیل پلی(متیل متاکریلات) در دماهای پلیمر شدن ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C در حلال کلروفرم دوتریم‌دار.

Table 4. Standard deviation values of models and experimental data for carbon alpha-methyl and carbonyl poly(methyl methacrylate) at polymerization temperatures of 50, 150 and 250°C in deuterated chloroform solvent.

Standard deviation ($\sum <d>^2$)		PMMA-50	PMMA-150	PMMA-250
Bernoullian model	alpha methyl carbon	1.52×10^{-3}	1.22×10^{-3}	2.66×10^{-3}
	carbonyl carbon	1.52×10^{-3}	1.20×10^{-3}	4.90×10^{-3}
First-order Markov statistical model	alpha methyl carbon	1.46×10^{-3}	1.46×10^{-3}	5.80×10^{-3}
	carbonyl carbon	14.90×10^{-3}	8.90×10^{-3}	7.60×10^{-3}

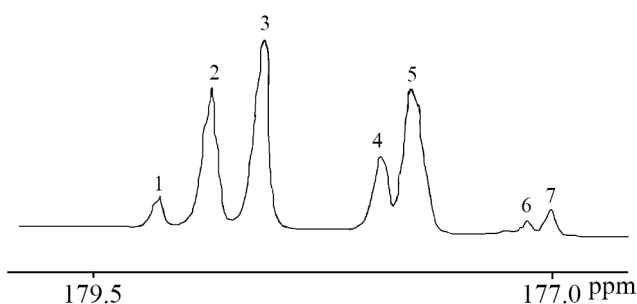
شکافتگی‌های حاصل با تعداد شکافتگی‌های به دست آمده از کلروفرم دوتریم‌دار مقایسه می‌شود. عوامل متعددی در مقدار شکافتگی به وسیله حلال‌ها مؤثر هستند. این عوامل شامل زمان آسایش، گرانروی محلول پلیمری و مقدار حل‌پذیری پلیمر درون حلال است. هر چقدر زمان آسایش طولانی‌تر باشد، پیک‌ها بهتر و بیشتر شکافته شده و کمتر دچار هم‌پوشانی می‌شوند. همچنین هر چقدر گرانروی حلال کمتر و مقدار حل‌پذیری آن بیشتر باشد، زمان آسایش طولانی‌تر و شکافتگی‌ها بهتر خواهد شد. در جدول ۶ مشخصات حلال‌های کلروفرم دوتریم‌دار و تتراهیدروفوران دوتریم‌دار آمده است. مطالعه Kawamura و همکاران [۲۹] نیز گمارش توالی‌های متفاوت در حلال‌های کلروفرم دوتریم‌دار و ۲،۱-دی‌کلروبنزن دوتریم‌دار را بر پلی‌استیرن نشان می‌دهد. آن‌ها مشاهده کرده‌اند، گمارش توالی‌های کربن نوع چهارم حلقه بنزنی در دو حلال ذکر شده متفاوت است. بنابراین، نوع حلال دوتریم‌دار می‌تواند اثر شایان توجهی بر گمارش پیک‌ها داشته باشد. در پژوهش دیگری [۳۰]، اثر حلال‌های کلروفرم، بنزن و تتراهیدروفوران دوتریم‌دار بر شکافت کربن پارای حلقه بنزنی پلی‌استیرن بررسی شد. نتایج نشان داد، حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار بخش‌های دوسوآرایش زنجیر را نسبت به سایر حلال‌های دوتریم‌دار بهتر تفکیک کرده است، اما قابلیت جدا کردن بخش‌های تک‌سوآرایش پلی‌استیرن را ندارد. در پژوهش مشابه دیگری نیز مطالعه اثر نوع حلال دوتریم‌دار و دمای طیف‌نمایی بر پلی‌آلفا-متیل استیرن [۳۱] انجام شده و نتایج قابل مقایسه‌ای به دست آمده است.

شکل‌های ۶ (a) و (b) طیف $^1\text{H NMR}$ پلی(متیل متاکریلات) پلیمر شده را در دمای ۵۰°C نشان می‌دهد که طیف‌نمایی در دمای آزمون ۵۰°C و به ترتیب در حلال‌های کلروفرم دوتریم‌دار و تتراهیدروفوران دوتریم‌دار انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۶ (a) مشاهده می‌شود، شکافت این پروتون در محدوده ۰/۷ ppm تا ۱/۲ ppm دارای چهار شاخه مجزا است که از لحاظ آماری دارای توزیع

بیانگر بخش‌های تک‌سوآرایش زنجیر پلی(متیل متاکریلات) است [۶، ۹]. جدول ۵ ارتباط بین توالی‌های مشاهده شده، جابه‌جایی شیمیایی و اندازه‌گیری سطوح زیر منحنی به همراه محاسبات آماری دو مدل Bernoullian و Markov مرتبه اول برای کربن کربونیل را در دماهای پلیمر شدن ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C نشان می‌دهد. همچنین، مربع اختلاف بین داده‌های تجربی و نظری در دماهای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C برای کربن کربونیل محاسبه شده و در جدول ۴ آمده است. نتایج نشان می‌دهد، داده‌های تجربی کربن‌های آلفا-متیل و کربونیل با مدل آماری Bernoullian مطابقت بیشتری دارند. این انطباق با مدل Bernoullian به ویژه در دماهای زیاد پلیمر شدن پلی(متیل متاکریلات) بیشتر دیده می‌شود.

بررسی اثر حلال دوتریم‌دار

در این بخش اثر حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار در تحلیل طیف‌های پلی(متیل متاکریلات) پلیمر شده در دمای ۵۰°C و تعداد



شکل ۵- طیف $^{13}\text{C NMR}$ ناحیه کربن کربونیل از پلی(متیل متاکریلات) سنتز شده (دمای واکنش پلیمر شدن ۵۰°C) در حلال کلروفرم دوتریم‌دار و دمای ۲۰°C.

Fig. 5. $^{13}\text{C NMR}$ spectrum of carbonyl carbon region of synthesized PMMA-50 in deuterated chloroform solvent at 20°C.

جدول ۵- نتایج توزیع توالی‌های پنج‌تایی کربن کربونیل از متیل متاکریلات پلیمرشده در دمای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C در دمای آزمون ۲۰°C و حلال کلروفرم دوتریم‌دار.

Table 5. Pentad sequence distribution results of carbonyl carbon of methyl methacrylate polymerized at temperatures of 50, 150 and 250°C at the analysis temperature of 20°C in deuterated chloroform solvent.

Peak no.	Assignment	Chemical shift (ppm)	PMMA-50			PMMA-150			PMMA-250		
			Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b	Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b	Obs.	Cal. ^a	Cal. ^b
1	mrrm	179.0	0.0279	0.0261	0.0263	0.0471	0.0395	0.0386	0.0723	0.0525	0.0460
2	mrrr	178.9	0.1994	0.2055	0.2053	0.2149	0.2010	0.2091	0.2022	0.1901	0.1905
3	rrrr	178.6	0.3945	0.4037	0.4021	0.2813	0.2780	0.2824	0.2018	0.1720	0.1971
4	mrrm+rmmr	178.0	0.0674	0.0657	0.0663	0.1260	0.1090	0.1057	0.1892	0.1632	0.1367
5	mrrr+rmrr	177.9	0.2451	0.2577	0.2588	0.2576	0.2976	0.2862	0.2573	0.2952	0.2827
6	mrrrr+mrrr	177.7	0.0330	0.0152	0.0150	0.0242	0.0354	0.0380	0.0409	0.0741	0.0982
7	rmmr	169.9	0.0327	0.0261	0.0262	0.0309	0.0395	0.0400	0.0363	0.0525	0.0508

(a) Bernoullian statistical model and (b) First-order Markov statistical model.

دمای گذار شیشه‌ای است. گرماسنجی پویایی تفاضلی اطلاعات کمی مرتبط با تغییرات آنتالپی دمای گذار شیشه‌ای پلی (متیل متاکریلات)‌های سنتز شده را در اختیار می‌گذارد. در آزمون DSC اثر آرایش‌مندی بر دمای گذار شیشه‌ای نمونه‌های سنتز شده بررسی شد. در بررسی منابع، اثر آرایش‌مندی بر ریزساختار پلی (متیل متاکریلات) بر دمای گذار شیشه‌ای مطالعه شده است [۳۳-۳۵]. آزمون‌های گرمایی مانند DSC روی نمونه‌های پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده در دماهای کم انجام شده است. در حالی که در این مطالعه نمونه‌های پلی (متیل متاکریلات) در دماهای زیاد سنتز شده و بررسی گرمایی آن پیش‌تر انجام نشده است. شکل ۷ گرمانگاشت DSC برای هر سه نمونه پلی (متیل متاکریلات) سنتز شده را نشان می‌دهد. در اینجا می‌توان اثر آرایش‌مندی بر دمای گذار شیشه‌ای را در هر سه نمونه پلیمری بررسی کرد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، با افزایش دمای سنتز پلی (متیل متاکریلات) دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد. از آنجا که با افزایش دمای سنتز پلی (متیل متاکریلات) احتمال افزودن مونومر به شکل مزو بیشتر می‌شود یا به عبارتی پلیمر بیشتر حالت تک‌سوارآرایش به خود می‌گیرد، بنابراین دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، برای پلی (متیل متاکریلات) معین، حالت دوسوارآرایش دارای T_g بیشتری نسبت به حالت تک‌سوارآرایش دارد. مطابق داده‌های به دست آمده، پلی (متیل متاکریلات)‌های سنتز شده در دماهای ۵۰، ۱۵۰ و ۲۵۰°C دارای دمای گذار شیشه‌ای به ترتیب ۱۲۶/۰، ۱۲۵/۱ و ۱۰۲/۹°C اندازه‌گیری شدند. بررسی نتایج نشان می‌دهد، تا دمای

توالی‌های پنج‌تایی است. شکافت‌های سمت راست پیک بیشتر شامل بخش‌های دوسوارآرایش و شکافت‌های سمت چپ پیک بیشتر شامل بخش‌های تک‌سوارآرایش زنجیر پلی (متیل متاکریلات) است. به عبارت دیگر، شاخه‌های ۱ و ۲ بخش‌های تک‌سوارآرایش، شاخه‌های ۳ بخش بی‌آرایش و شاخه ۴ بخش دوسوارآرایش زنجیر پلیمری است. اگر در شکل ۶ (b) بخش‌های دوسوارآرایش زنجیر پلی (متیل متاکریلات) در حلال تتراهیدروفوران شکافتگی بیشتری از خود نشان می‌دهند. مقایسه دو طیف نشان می‌دهد، در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار نسبت به حلال کلروفرم دوتریم‌دار تعداد شکافتگی‌های حاصل بیشتر شده و شدت پیک‌ها نیز افزایش یافته است. این نشان می‌دهد، بخش‌های دوسوارآرایش زنجیر بهتر حل شده و باعث می‌شود، زمان آسایش پروتون‌های مزبور را افزایش دهد.

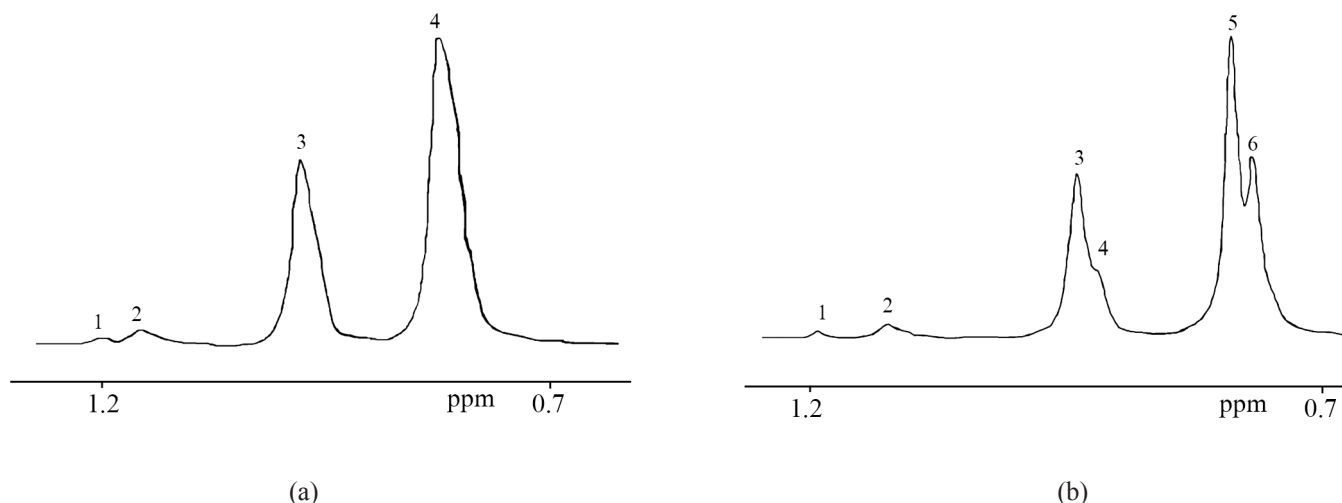
بررسی آزمون گرمایی

گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) روش گرمایی برای اندازه‌گیری

جدول ۶- مشخصات حلال‌های استفاده شده [۳۲].

Table 6. Specifications of the solvents used [32].

Solvent	Boiling point (°C)	Viscosity at 20°C (cp)	Solubility parameter (cal/cm ³) ^{1/2}
Chloroform-d	61	0.55	9.3
Tetrahydrofuran-d8	66	0.53	9.1



شکل ۶- طیف ^1H NMR ناحیه پروتون آلفا-متیل از پلی(متیل متاکریلات) سنتز شده (دمای واکنش پلیمر شدن 50°C) در حلال دوتریم‌دار: (a) کلروفرم و (b) تتراهیدروفوران در دمای 20°C .

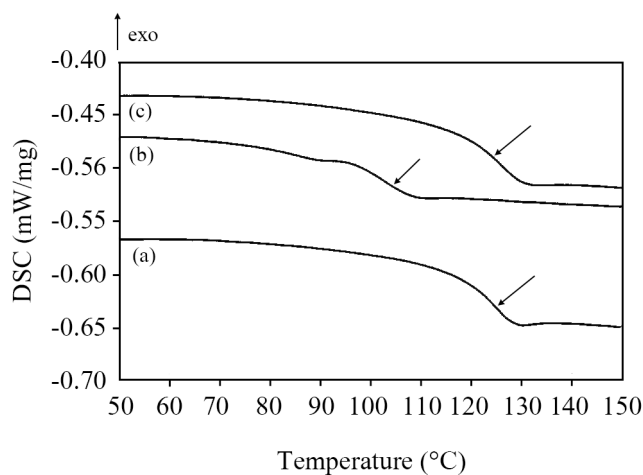
Fig. 6. ^1H NMR spectrum of alpha-methyl proton region of synthesized PMMA-50 in deuterated solvents: (a) chloroform and (b) tetrahydrofuran at 20°C .

برای پیکربندی تک‌سوارایش از پیکربندی دوسوارایش بزرگ‌تر است. در پلیمرهای وینیلی تک‌استخلافی که استخلاف دیگر هیدروژن است، اختلاف انرژی بین حالت‌های چرخشی دو زوج ایزومر یکسان است. از این رو، آکریلات‌ها T_g یکسانی برای دو ایزومر دارند. اما، متاکریلات‌ها T_g کاملاً متفاوتی را نشان می‌دهند. بنابراین، پلیمر سنتز شده به شکل تک‌سوارایش همیشه T_g کمتری نسبت به پلیمر دوسوارایش دارد [۳۵].

نتیجه‌گیری

پلیمر شدن پلی(متیل متاکریلات) با روش رادیکالی آزاد در سه دمای 50°C ، 150°C و 250°C انجام شد. شناسایی توالی‌های سه‌تایی پروتون‌های آلفا-متیل به کمک ^1H NMR و نیز توالی‌های پنج‌تایی برای کربن‌های آلفا-متیل و کربونیل به کمک ^{13}C NMR در دمای آزمون 20°C انجام شد و نتایج با مدل‌های آماری Bernoullian و Markov مرتبه اول مقایسه شدند. مقدار احتمال وجود توالی تک‌سوارایش در دماهای 50°C ، 150°C و 250°C به ترتیب 0.203 ، 0.274 و 0.356 محاسبه شد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش دمای سنتز احتمال وجود توالی مزو درون زنجیر افزایش می‌یابد و ساختار پلیمر از حالت دوسوارایش به حالت بی‌آرایش پیش می‌رود. نتایج آماری نشان می‌دهد، داده‌های تجربی با مدل آماری Bernoullian تطابق بیشتری

پلیمر شدن حدود 150°C وضعیت ساختار زنجیر خیلی اثری بر دمای گذار شیشه‌ای ندارد. اما با افزایش بیشتر دمای پلیمر شدن، دمای گذار شیشه‌ای بیشتر افت پیدا می‌کند. اصولاً، در پلیمرهای وینیلی تک‌استخلافی گروه‌های آویزان برهم‌کنش اصطکاکی بین زنجیرها و به دنبال آن دمای گذار شیشه‌ای پلیمرها را کاهش می‌دهند. در پلیمرهای وینیلی دواستخلافی اختلاف انرژی بین دو ایزومر چرخشی غالب



شکل ۷- گرمانگاشت‌های DSC پلی(متیل متاکریلات) سنتز شده در سه دمای واکنش پلیمر شدن: (a) 50°C ، (b) 150°C و (c) 250°C .

Fig. 7. DSC thermograms of synthesized poly(methyl methacrylate) in polymerization three reaction temperature (a) 50°C ، (b) 150°C ، and (c) 250°C .

شکافتگی‌ها بیشتر در نواحی توالی‌های دوسوآرایش دیده می‌شود. منحنی‌های DSC نیز برای سه نمونه پلی(متیل متاکریلات) نشان می‌دهد، با افزایش دمای سنتز دمای گذار شیشه‌ای کاهش می‌یابد.

دارد و این حالت انطباق در دماهای زیاد واکنش پلیمرشدن بیشتر نمود پیدا می‌کند. بررسی اثر نوع حلال نیز نشان می‌دهد، در حلال تتراهیدروفوران دوتریم‌دار تعداد شکافتگی‌ها بیشتر شده است و این

مراجع

1. Stevens P.M., *Polymer Chemistry: An Introduction*, 2nd ed., Oxford University, 1999.
2. Wang D., Zhu J., Yao Q., and Wilkie C.A., A Comparison of Various Methods for the Preparation of Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Clay Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **14**, 3837-3843, 2002.
3. Boroujeny S.B., Atai M., Nodehi A., Ferdowsi M., and Nosratzadegan K., Synthesis and Characterization of Low Density PMMA-Based Microballoons, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **25**, 467-475, 2013.
4. O'Driscoll K.F., Monteiro M.J., and Klumperman B., The Effect of Benzyl Alcohol on Pulsed Laser Polymerization of Styrene and Methylmethacrylate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 515-520, 1997.
5. Smith L.M. and Coote M.L., Effect of Temperature and Solvent on Polymer Tacticity in the Free-Radical Polymerization of Styrene and Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **51**, 3351-3358, 2013.
6. Randall J.C., *Polymer Sequence Determination, Carbon-13 NMR Method*, Academic, New York, 1977.
7. Matsuura K., Kuboyama K., and Ougizawa T., Effect of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on Interfacial Region with Silica in Polymer Nanocomposite, *Polym. Eng. Sci.*, **61**, 77-84, 2021.
8. Chat K., Tu W., Beena Unni A., and Adrjanowicz K., Influence of Tacticity on the Glass-Transition Dynamics of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) under Elevated Pressure and Geometrical Nanoconfinement, *Macromolecules*, **54**, 8526-8537, 2021.
9. Bovey F. and Mirau P.A., *NMR of Polymers*, Academic, UK, 1996.
10. Hsu W.P., Effect of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on the Miscibility with Poly(vinyl acetate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 35-39, 2004.
11. Vorenkamp E.J., ten Brinke G., Meijer J.G., Jager H., and Challa G., Influence of the Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on the Miscibility with Poly(vinyl chloride), *Polymer*, **26**, 1725-1732, 1985.
12. Hsu W.P., Effect of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on the Miscibility with Poly(vinyl pyrrolidone), *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3190-3197, 2001.
13. Súske E., Scharf T., Krebs H.U., Junkers T., and Buback M., Mechanism of Poly(methyl methacrylate) Film Formation by Pulsed Laser Deposition, *J. Appl. Phys.*, **100**, 014906-4, 2006.
14. Sharma V.K., Pethrick R.A., and Affrossman S., Poly(methyl methacrylate): Influence of Tacticity on Its Use as an Electron Resist, *Polymer*, **23**, 1732-17, 1982.
15. Zhang B. and Blum F.D., Thermogravimetric Study of Ultrathin PMMA Films on Silica: Effect of Tacticity, *Thermochim. Acta*, **396**, 211-217, 2003.
16. Tribone J.J., O'Reilly J.M., and Greener J., Analysis of Enthalpy Relaxation in Poly(methyl methacrylate): Effects of Tacticity, Deuteration, and Thermal History, *Macromolecules*, **19**, 1732-1739, 1986.
17. Chang L. and Woo E.M., Tacticity Effects on Glass Transition and Phase Behavior in Binary Blends of Poly(methyl methacrylate)s of Three Different Configurations, *Polym. Chem.* **1**, 198-202, 2010.
18. Tung K.L. and Lu K.T., Effect of Tacticity of PMMA on Gas Transport Through Membranes: MD and MC Simulation Studies, *J. Membr. Sci.*, **272**, 37-49, 2006.
19. Florjańczyk Z., Such K., and Wieczorek W., Effect of Tacticity of Poly(methyl methacrylate) on Conductivity of Poly(ethylene oxide)-Poly(methyl methacrylate) Blend-Based Polymeric Electrolyte, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **29**, 853-863, 1992.
20. Hamieh T., Toufaily J., and Mouneimné A.H., Effect of the Tacticity of PMMA Adsorbed on Alumina and Silica on the Specific Entropy Change of Polymer by Inverse GC, *Chromatographia*, **73**, 99-107, 2011.
21. Carriere P., Feller J.F., Dupuis D., and Grohens Y., Rheological

- Properties of Silica Dispersions Stabilized by Stereoregular Poly(methyl methacrylate), *J. Colloid Interf. Sci.*, **272**, 218-224, 2004.
22. Bovey F.A. and Tiers G.V.D., Polymer NMR Spectroscopy. II. The High Resolution Spectra of Methyl Methacrylate Polymers Prepared with Free Radical and Anionic Initiators, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **44**, 173-182, 1960.
23. Nishioka A., Watanabe H., Abe K., and Sono Y., Grignard Reagent-Catalyzed Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **48**, 241-272, 1960.
24. Ngueu G., Nicole D., Swistek M., Matlengiewicz M., and Wiegert B., Incremental Method for Determination of Sequence Distribution of Poly(methyl methacrylate) by ^{13}C NMR Spectroscopy, *Analisis*, **27**, 847-853, 1999.
25. Hatada K. and Kitayama T., *NMR Spectroscopy of Polymers*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2004.
26. Brar A.S., Singh G., and Shankar R., Structural Investigations of Poly(methyl methacrylate) by Two-Dimensional NMR, *J. Mol. Struct.*, **703**, 69-81, 2004.
27. Ziaee F., Nekoomanesh M., Salehi-Mobarakeh H., and Arabi H., Effect of Temperature on Tacticity for Bulk Thermal Polymerization of Styrene, *e-Polymers*, **041**, 2008.
28. Ziaee F. and Samadi-Khoshkhou M., Effect of Temperature on Tacticity in Thermal Polymerization of *p*-Methylstyrene by ^{13}C NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **21**, 21-29, 2012.
29. Kawamura T., Toshima N., and Matsuzaki K., Comparison of ^{13}C NMR Spectra of Polystyrenes Having Various Tacticities and Assignment of the Spectra, *Macromol. Rapid Comm.*, **15**, 479-486, 1994.
30. Ziaee F. and Salehi-Mobarakeh H., Effect of Temperature on Polystyrene Tacticity Through Para Aromatic Carbon Splitting in ^{13}C NMR Spectroscopy, *Iran. Polym. J.*, **20**, 213-221, 2011.
31. Jozaghkar M.R., Ziaee F., and Sephrian-Azar A., Investigation of Poly(α -methyl styrene) Tacticity Synthesized by Photo-Polymerization, *Polym. Bull.*, **78**, 5303-5314, 2021.
32. Perry R.H. and Green D.W., *Chemical Engineers Handbook*, McGraw-Hill, New York, 1997.
33. Biroš J., Larina T., Trekoval J., and Pouchlý J., Dependence of the Glass Transition Temperature of Poly(methyl methacrylates) on Their Tacticity, *Colloid Polym. Sci.*, **260**, 27-30, 1982.
34. Li N., Yang Q., Huang Y., Zhang Q., and Zhao W., Entropy Reduction Phenomenon in the Non-Equilibrium State of Freeze-Dried Polymethyl Methacrylate Samples, *J. Polym. Res.*, **31**, 392-401, 2014.
35. Karasz F.E. and MacKnight W.J., Energetic Analysis of the Two PMMA Chain Tacticities and PMA Through Molecular Dynamics Simulations, *Polymer*, **43**, 4269-4275, 2002.