

Structure/Glass Transition Temperature Relationship of PVAc-*b*-poly(MA-*co*-MMA) Terpolymers with Theoretical and Topological Methods

M.R. Rostami Daronkola* and M.A. Semsarzadeh

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,

P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 6 January 2010, accepted 19 May 2010

ABSTRACT

The glass transition temperature of several PVAc(1)-*b*-poly(MA-*co*-MMA) (2) terpolymers with different fractions of methyl acrylate (MA) and methyl methacrylate (MMA) repeating units in random copolymer (block 2) were calculated with Barton, Kwei and topological equations. The calculation was on the basis of the correlation between the fraction of repeating units in random copolymers and theoretical equations and linear correlation of topological index of VAc, MA and MMA atomic structures in topological equations. The experimental values of the glass transition temperature of block 2 show a positive deviation from linearity in both Barton and Kwei theoretically calculated values. Therefore, agreement between the theoretical and experimental values were reached with summation of the effects of sequence distributions in random copolymer (R, calculated with ^1H NMR and statistical methods) to the linear theoretical data in Barton equation and the effect of interactions between the copolymer chains in Kwei equation ($q = 14.9$). The glass transition temperature of 308 K was calculated for PVAc block with topological equation and it was near to the experimental value (310 K). Furthermore, the calculated glass transition temperatures of the block 2 with linear method were considerably close to the experimentally obtained data and increased with mole fraction of MMA in random copolymer.

Key Words:

topology,
glass transition temperature, theoretical model,
methyl acrylate,
methyl methacrylate

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mr_rostami@modares.ac.ir

ارتباط ساختار با دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای سه گانه قطعه‌ای پلی وینیل استات - قطعه - (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات) با روش‌های نظری و توپولوژیکی

محمد رضا رستمی درونکلا*، محمد علی سمسارزاده

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵-۱۴۳

دریافت: ۸۸۱۰/۱۶، پذیرش: ۸۹/۲/۲۹

چکیده

دماهای انتقال شیشه‌ای نظری با استفاده از معادلات بارتون (Barton)، کویی (Kwei) و توپولوژیکی برای انواع پلیمرهای سه‌گانه قطعه‌ای، پلی وینیل استات (اول) - قطعه - (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات) (دوم)، با کسرهای مولی و وزنی مختلف از متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی (قطعه دوم) محاسبه شدند. مبنای محاسبات، ارتباط میان معادلات نظری با کسر واحدهای تکراری کوپلیمرهای اتفاقی و ارتباط خطی میان شاخص‌های توپولوژیکی مرتبط با ساختارهای اتمی واحدهای وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات در معادلات توپولوژیکی بود. نتایج تجربی دمای انتقال شیشه‌ای قطعه دوم از تغییرات نظری حاصل از معادلات بارتون و کویی انحراف مثبت داشت. بنابراین، با افزودن اثر نحوه توزیع واحدهای تکراری کوپلیمر (مقادیر R با روش‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و آماری به دست می‌آید) در معادله بارتون و اثر برهم‌کنش‌های میان زنجیرها (مقدار ۱۴/۹ برای q) در معادله کویی، تغییرات نظری به شکل منحنی با داده‌های تجربی منطبق شدند. با روش توپولوژیکی دمای انتقال شیشه‌ای ۳۰۸ K برای قطعه پلی وینیل استات به دست آمد که به مقدار تجربی ۳۱۰ K نزدیک بود. افزون بر این، دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمده برای قطعه دوم با روش خطی تا حدودی به داده‌های تجربی نزدیک بود و با کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی، این مقادیر افزایش یافتند.

واژه‌های کلیدی

توپولوژی،
دمای انتقال شیشه‌ای،
مدل نظری،
متیل آکریلات،
متیل متاکریلات

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

پیش‌بینی خواص فیزیکی و مکانیکی از راه برقراری ارتباط دقیق میان ساختار شیمیایی انواع پلیمرها با خواص نهایی آنها [۱،۲] به ویژه خواص گرمایی، یکی از موضوعات مهم پژوهشی در دنیاست که مبحث جدیدی از طراحی پلیمرها با ساختاری ساده یا مرکب و با کاربردهای ویژه را فراهم کرده است [۳-۴].

برخی از خواص فیزیکی نهایی پلیمرها بستگی به شکل‌شناسی ساختاری آنها دارد. بنابراین نوع، تعداد و نحوه قرار گرفتن واحدهای تکراری در طول زنجیر پلیمر، توزیع و اندازه زنجیرها، جهت‌گیری یا نحوه قرار گرفتن زنجیرها و توپولوژی آنها روی شکل‌شناسی سطح و توده پلیمر اثر قابل توجهی دارد [۳،۵].

در کاربردهای جدید فنی، خواص پلیمر با استفاده از طراحی درشت مولکول به مرحله پیش‌بینی می‌رسد. این پیش‌بینی از راه برقراری ارتباط کمی میان ساختار درشت مولکول و خواص نهایی پلیمر امکان‌پذیر می‌شود. به طوری که انتخاب پلیمر در کاربردهای پیش‌رفته به مرحله‌ای مهم و وسیع‌تر از کارایی می‌رسد و ارتباط لازم میان مشخصه‌های مختلف ساختارهای مولکولی و توپولوژی پیکره پلیمر، گروه جانبی یا واحد تکراری پلیمر و پارامترهای هندسی در درشت مولکول و برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای درشت مولکول با خواص نهایی بررسی می‌شود [۱،۳]. پیش‌بینی خواص فیزیکی (حجم و اندروالسی، عبوردهی، حجم مولی و چگالی)، خواص گرمایی (دمای انتقال شیشه‌ای، دمای ذوب، ظرفیت گرمایی، رسانایی گرمایی و ضریب نفوذ گرمایی)، خواص ترمودینامیکی (چگالی انرژی چسبندگی، پارامتر انحلال‌پذیری و تنش سطحی)، خواص الکتریکی و نوری (ثابت دی‌الکتریک و ضریب شکست)، خواص مکانیکی (مدول و مدول توده و نسبت پواسون) و ریولوژیکی (گرانروی ذاتی و گرانروی برشی صفر) از جمله موارد قابل محاسبه اند [۱].

در بررسی خواص گرمایی، از مباحث نظری توپولوژیکی بر مبنای ساختار درشت مولکول‌ها برای محاسبه و تحلیل دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها استفاده شده است [۶-۱۰]. این معادلات برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای امتزاج‌پذیر، کوپلیمرهای اتفاقی و آمیزه دو نوع پلیمر متفاوت به کار رفته است. Suzuki و همکاران دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای قطعه‌ای و اتفاقی امتزاج‌پذیر را با استفاده از معادله بارتون بررسی کرده‌اند. در این بررسی، مقادیر ثابت R محاسبه شد که مفهوم نحوه توزیع واحدهای تکراری کوپلیمر اتفاقی استیرن با متیل استیرن را دارد. در ادامه، مقدار دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر یک در میان، T_{g12} برابر $406/1 K$ به دست آمد که روند تغییرات غیرخطی داده‌های تجربی دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی را با داده‌های

نظری قابل انطباق ساخته است [۶]. Kuo و همکاران اثر ترکیب مونومرها در خوراک را روی کسر مولی واحدهای تکراری در کوپلیمر اتفاقی متیل متاکریلات با متاکریل آمید بررسی و مقادیر ثابت R را محاسبه کرده‌اند که نحوه توزیع واحدهای تکراری کوپلیمر را نشان می‌دهد [۷]. سپس، با استفاده از معادله جانسون و بر مبنای کسر وزنی واحدهای تکراری در کوپلیمر و اثر آنها، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی با کسر وزنی مختلف از واحدهای تکراری یادشده محاسبه شده است. Meaurio [۸] امتزاج‌پذیری و برهم‌کنش‌های موجود در آمیزه پلی‌لاکتید و پلی‌وینیل فنول را روی دمای انتقال شیشه‌ای این ترکیب با استفاده از معادله کویی بررسی کرده است. وی نشان داد، تنها با توجه به شرط مقدار ثابت q ، که نشان‌دهنده برهم‌کنش‌های ویژه میان زنجیرهاست، می‌توان تغییرات داده‌های نظری حاصل را با داده‌های غیرخطی تجربی منطبق ساخت. در بررسی Lee و همکاران [۹] کوپلیمرهای قطعه‌ای مورد توجه قرار گرفته است. در کوپلیمر قطعه‌ای ۲- وینیل پیریدین با اتیلن اکسید مشاهده شد که با افزایش کسر وزنی پلی‌وینیل پیریدین دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه افزایش می‌یابد و داده‌های تجربی از روند خطی نظری انحراف مثبت می‌یابند. بنابراین، با اعمال مقدار ثابت برهم‌کنش q در معادله کویی و با محاسبه این ثابت (مقدار ثابت ۱۲۰) دماهای انتقال شیشه‌ای محاسبه شده که این مقادیر با کسر وزنی پلی‌وینیل پیریدین به شکل غیرخطی تغییر کرده و منطبق بر داده‌های تجربی است.

در محاسبه خواص فیزیکی پلیمرها مدل‌های توپولوژیکی نشان داده شده، روش آماری یکی از روش‌های مناسب برای برقراری ارتباط خطی میان توپولوژی ساختار شیمیایی واحدهای تکراری پلیمرهای سنتزی با خواص نهایی پلیمرهاست. در پژوهش‌های انجام شده محاسبه خواص مختلف در استفاده از طراحی درشت مولکول‌ها با توپولوژی آنها قابل استفاده است [۱۱-۱۴]. Maranas و همکاران از شاخص‌های توپولوژیکی برای بهینه‌سازی طراحی انواع پلیمرهای سنتزی استفاده کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد، مقادیر بهینه از خواص ظاهری مانند ظرفیت گرمایی، چگالی انرژی چسبندگی، دمای انتقال شیشه‌ای، ضریب شکست و ثابت دی‌الکتریک از راه معادله خطی از ساختار واحد تکراری پلیمر و خواص بیان شده برای انواع پلیمرها به دست می‌آید [۱۱]. در بررسی ساختاری پلی‌اتیلن دیده شد، خطی یا شاخه‌ای بودن زنجیرها اثر ریولوژیکی مناسبی روی انرژی فعال‌سازی جریان گرانرو، نسبت گرانروی ذاتی پلی‌اتیلن شاخه‌ای به خطی با وزن مولکولی مشابه و گرانروی برشی صفر داشته است [۱۳]. مقادیر ضریب شکست و دمای انتقال شیشه‌ای انواع پلیمرهای خطی از راه محاسبه شاخص‌های توپولوژیکی واحدهای مونومری در پلیمرهای سنتزی در

قطعه کوپلیمر اتفاقی پلی متیل آکریلات و متیل متاکریلات (قطعه دوم) است، با فرایند پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) و درشت آغازگر پلی وینیل استات در محیط توده و دمای 80°C سنتز شدند [۱۵، ۱۷]. با تغییر کسر مولی متیل متاکریلات در خوراک، از صفر تا یک، سه نوع پلیمر سه گانه قطعه‌ای با کسرهای مولی مختلف از متیل متاکریلات در قطعه دوم و دو نوع کوپلیمر قطعه‌ای پلی وینیل استات با متیل آکریلات و متیل متاکریلات ساخته شد. نتایج مربوط به شناسایی ساختاری (کسر مولی کوپلیمرهای اتفاقی) و دمای انتقال شیشه‌ای قطعه‌ها در **جدول ۱** آمده است [۱۷-۱۵].

در این پژوهش، شناسایی ساختاری پلیمرهای سه گانه قطعه‌ای سنتز شده با طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ساخت Bruker مدل DRX400 AVANCE، 400 MHz انجام شد [۱۵، ۱۷]. از نتایج ساختاری حاصل برای محاسبه نحوه توزیع واحدهای تکراری متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمرهای قطعه‌ای استفاده شد [۶].

معادلات نظری برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای

بر اساس نظریه‌های موجود، از معادلات بارتون و کویی برای محاسبه و تحلیل مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای استفاده شد. در معادله بارتون دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر (T_g) به طور خطی با کسر مولی واحدهای تکراری موجود در کوپلیمر (m_1 و m_2) و دمای انتقال شیشه‌ای هموپلیمرهای واحدهای موجود در کوپلیمر (T_{g1} و T_{g2}) تغییر می‌کند (معادله ۱). بخش دوم این معادله مربوط به ثابت‌های R و T_{g12} است که به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای متوسط دو هموپلیمر (331 K) بر اساس داده‌های **جدول ۱**)، مشخصه توزیع واحدهای تکراری موجود در آن و دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر یک در میان متیل آکریلات و

برقراری ارتباط خطی با خواص یادشده محاسبه شده است. نتایج نمایان‌گر نزدیکی مقادیر به دست آمده از روش‌های نظری با داده‌های تجربی بود و انحراف کمی نشان داد [۱۴]. معادلات نظری و توپولوژیکی امکان محاسبه برخی ثابت‌ها را در پیش‌بینی خواص گرمایی انواع پلیمرها امکان‌پذیر ساخته است. برای مثال، روند تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای در انواع کوپلیمرهای اتفاقی با کسر مولی مونومرهای موجود در واحد تکراری با هر دو روش نظری و توپولوژیکی قابل محاسبه است. در این پژوهش، از معادلات نظری کویی و بارتون برای محاسبه روند تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای انواع کوپلیمرهای اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات (قطعه دوم) استفاده شده است. مقادیر ثابت‌های مربوط به برهم‌کنش میان زنجیرها در معادله کویی (q) و اثر توزیع واحدهای تکراری (R) با روش آماری و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن در معادله بارتون محاسبه و تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نظری با داده‌های تجربی مقایسه شده است. هم‌چنین، انطباق این نتایج بررسی شده است. در ادامه با استفاده از معادلات خطی توپولوژیکی مربوط به ساختار پلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات (قطعه اول) و کوپلیمرهای اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات (قطعه دوم) با کسرهای مولی مختلف از این دو واحد، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای محاسبه شده است. جست و جوی منابع نشان می‌دهد، تاکنون کاری مشابه این پژوهش برای پلیمرهای سه گانه قطعه‌ای مزبور انجام نشده است.

تجربی

انواع پلیمرهای قطعه‌ای که شامل قطعه پلی وینیل استات (قطعه اول) و

جدول ۱ - مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای قطعه کوپلیمر اتفاقی (قطعه دوم) متیل آکریلات (۱) و متیل متاکریلات (۲) در کسرهای مختلف مولی و وزنی کوپلیمر [۱۷-۱۵].

نمونه	کوپلیمرهای قطعه‌ای	کسر مولی در قطعه دوم		کسر وزنی در قطعه دوم	
		متیل آکریلات (m_1)	متیل متاکریلات (m_2)	متیل آکریلات (w_1)	متیل متاکریلات (w_2)
۱	پلی وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات	۱	۰	۱	۰
۲	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)	۰/۶۴۲	۰/۳۵۸	۰/۶۰۷	۰/۳۹۳
۳	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)	۰/۳۸۱	۰/۶۱۹	۰/۳۴۶	۰/۶۵۴
۴	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)	۰/۲۶۷	۰/۷۳۳	۰/۲۳۸	۰/۷۶۲
۵	پلی وینیل استات - قطعه - متیل متاکریلات	۰	۱	۰	۱

(۱) دمای انتقال شیشه‌ای با روش DSC و سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در جو نیتروژن و محدوده دمایی $273-423\text{ K}$ و دمای انتقال شیشه‌ای قطعه اول (پلی وینیل استات) در محدوده $311-309\text{ K}$ به دست آمده است [۱۶].

زنجیرها با خواص مد نظر است. برای مثال، مقدار دمای انتقال شیشه‌ای یک زنجیر پلیمر وابسته به پارامترهایی چون نوع و تعداد اتم‌های موجود در واحد تکراری و راه چیدمان اتم‌ها، درجه آزادی برای چرخش پیوندهای موجود، نوع استخلاف‌های موجود در واحد تکراری و برهم کنش‌های میان زنجیرهاست [۱۴]. برای محاسبه مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای با معادلات توپولوژیکی، ارتباط خطی میان ثابت‌های ساختاری، N و N_{Tg} که به ترتیب وابسته به نوع اتم‌ها و چیدمان آنها در طول زنجیر اصلی و واحدهای تکراری است، اثر برهم کنش‌های میان زنجیرها (چگالی انرژی چسبندگی، δ) و دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر مورد نظر وجود دارد (معادله ۴) [۱] که به تفصیل مفهوم و روش محاسبه این دو ثابت توضیح داده می‌شود.

در ادامه، برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی (T_g) از بخش دوم معادله (۴) ($T_g = \sum m_i T_{gi}$) استفاده می‌شود. در این معادله ارتباط خطی میان دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمده با روش توپولوژیکی برای هموپلیمرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات ($T_{gi}, i=1-2$) با تغییر کسر مولی این دو واحد در کوپلیمر اتفاقی (m_i) و مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای به دست آمده برای کوپلیمرها وجود دارد [۱]:

$$T_{gi} = 351.0 + 5.63 \times \delta + 31.68 \times \frac{N_{Tg}}{N} \quad (4)$$

$$T_g = \sum_i m_i \times T_{gi}$$

ثابت‌های عددی موجود در این معادله و معادلات (۵) و (۸) موجود در ادامه این مقاله از حل عددی معادلات خطی برای برقراری ارتباط پارامترهای ساختاری با دمای انتقال شیشه‌ای (۴)، چگالی انرژی چسبندگی (۵) و حجم مولی (۸) برای انواع پلیمرها (حدود ۲۰۰-۱۵۰ پلیمر سنتزی مشابه) به دست آمده است [۱]. ثابت δ ، پارامتر انحلال‌پذیری پلیمر سنتزی بررسی شده است که در این پژوهش با روش توپولوژیکی به دست می‌آید.

مقادیر ثابت N_{Tg} برای هر پلیمر، وابسته به پارامترهای ساختاری و وابسته به تعداد درجه آزادی چرخش در طول زنجیر اصلی، گروه‌های جانبی که روی سفتی زنجیر اثر دارند و اثر استخلاف‌های موجود روی زنجیر اصلی است. این مقادیر برای پلی وینیل استات و متیل آکریلات با ساختار واحد تکراری مشابه برابر است و برای متیل متاکریلات به دلیل اثر گروه متیل بیشتر است (جدول ۲) [۱].

مقدار ثابت N در ارتباط با ساختار واحد تکراری پلیمر است و مقدار آن برابر تعداد اتم‌های موجود به غیر از اتم هیدروژن در واحد تکراری پلیمر مد نظر است. مقادیر ثابت‌های N و N_{Tg} به دست آمده برای

متیل متاکریلات است. از آن جا که در عمل مقدار دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر یک در میان از مقدار متوسط دمای انتقال شیشه‌ای دو هموپلیمر بیشتر است، تفاضل این مقدار در مقدار اثر توزیع واحدهای تکراری متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمر که با تغییر کسر مولی این دو واحد در خوراک تغییر می‌کند، اثر انحراف تغییرات نظری و تجربی دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر اتفاقی را تعدیل می‌کند [۶].

$$T_g = m_1 \cdot T_{g1} + m_2 \cdot T_{g2} + R \cdot (T_{g2} - \bar{T}_g) \quad (1)$$

$$\bar{T}_g = \frac{(T_{g1} + T_{g2})}{2}$$

مقدار مربوط به اثر نحوه توزیع واحدهای تکراری (R) در کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات با متیل متاکریلات با توجه به معادله (۲) وابسته به نسبت فعالیت و کسرهای مولی این دو واحد در کوپلیمر اتفاقی است:

$$R = \frac{4 \cdot m_1 \cdot m_2}{1 + (1 + 4 \cdot m_1 \cdot m_2 \cdot (r_1 \cdot r_2 - 1))^{0.5}} \quad (2)$$

مقادیر کسر مولی این دو واحد تکراری در کوپلیمرهای اتفاقی در جدول ۱ آمده است. مقادیر نسبت فعالیت دو واحد تکراری متیل آکریلات (r_1) و متیل متاکریلات (r_2) با استفاده از روش کلن تودوس توسعه یافته و توسط همین گروه پژوهشی به ترتیب مقادیر ۲/۰۵۲۴ و ۰/۳۷۶۶ به دست آمده است [۱۸].

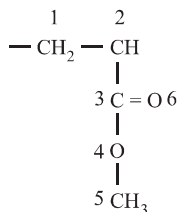
در معادله کویی (۳) ارتباط خطی میان کسر وزنی (w_1 و w_2) دو جزء موجود در کوپلیمر، دمای انتقال شیشه‌ای هر هموپلیمر (T_{g1} و T_{g2}) و دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر نهایی (T_g) وجود دارد. در این معادله، k و q ثابت‌های تطبیق هستند و مقدار q مفهوم اثر برهم کنش میان زنجیرها را دارد [۸]. مقدار k در مواردی، که انحراف داده‌های تجربی از خطی بودن متقارن باشد، برابر ۱ است و در سایر موارد وابسته به نوع تغییرات است:

$$T_g = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k \cdot w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k \cdot w_2} + q \cdot w_1 \cdot w_2 \quad (3)$$

مقدار ثابت‌های یادشده از راه انطباق معادله کویی با داده‌های تجربی موجود برای کوپلیمرها به دست می‌آید.

معادلات توپولوژیکی برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای

استفاده از معادلات توپولوژیکی برای برقرار کردن ارتباط میان پارامترهای ساختاری در واحد تکراری، آثار هندسی و برهم کنش میان



طرح ۱ - ساختار واحد تکراری متیل آکریلات.

در نوع Ψ^V ، افزون بر مشخصه، اثر زوج یون‌ها و پیوندهای دوگانه نیز مؤثر است. این مقادیر در مراجع محاسبه شده و موجوداند [۱۱]. i و j نیز مربوط به شماره اتم بررسی شده در واحد تکراری است.

برای مثال، در واحد تکراری پلی‌متیل آکریلات مطابق طرح ۱ گروه‌های مختلف شماره گذاری شدند. مقادیر شاخص‌های درجه صفر 0χ و $0\chi^V$ با استفاده از مقادیر معلوم Ψ و Ψ^V از این ۶ گروه بیان شده و معادله (۶) به دست می‌آیند. به طور مشابه همین فرایند با توجه به معادله (۷) برای محاسبه شاخص‌های درجه یک 1χ و $1\chi^V$ استفاده می‌شود. راه محاسبات و داده‌های استفاده شده و مقادیر حاصل برای شاخص‌ها در ادامه آمده است.

برای محاسبه N_{Tg} از جمله‌های ساختاری که وابسته به درجه آزادی چرخش در طول زنجیر اصلی و گروه‌های جانبی مؤثر بر سفتی زنجیر و اثر استخلاف‌های موجود روی زنجیر اصلی استفاده می‌شود. مقادیر مربوط به آثار ساختاری یادشده در مرجع موجود است [۱]. در این جدول، مقادیر 0χ ، $0\chi^V$ ، 1χ و $1\chi^V$ شاخص‌های توپولوژیکی مرتبط با ساختار واحد تکراری پلیمرهای سنتزی هستند و با تغییر نوع پیوند و اتم‌های موجود در واحد تکراری تغییر می‌کنند. از راه داده‌های مرجع [۱۱]، برای پلی‌متیل آکریلات که گروه‌های موجود در واحد تکراری آن مطابق طرح ۱، $-\text{CH}_2-$ ، $-\text{CH}$ ، $>\text{C}=\text{O}$ ، $-\text{O}-$ ، CH_3 و $\text{O}=\text{O}$ از ۱ تا ۶ شماره گذاری شده است، مقادیر Ψ_1^V و Ψ_2^V برای ۱-۶ i, j برای ۶ گروه مزبور به ترتیب ۲، ۳، ۳، ۲، ۱ و ۱ است. این مقادیر Ψ_1 و Ψ_2 برای ۱-۶ i, j برای ۶ گروه یادشده به ترتیب ۲، ۳، ۴، ۶، ۱ و ۱ است [۱۱]. این محاسبات برای واحدهای متیل متاکریلات و وینیل استات با همین روش قابل انجام است. بر مبنای معادلات (۶) و (۷) می‌توان نوشت:

$$0\chi = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{\sqrt{\Psi_i}} = \sum \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{1}} + \frac{1}{\sqrt{1}} = 4.5689$$

$$1\chi = \sum_{(i,j)} \frac{1}{\sqrt{\Psi_i \times \Psi_j}} = \sum \frac{1}{\sqrt{\Psi_1 \times \Psi_2}} + \frac{1}{\sqrt{\Psi_2 \times \Psi_3}} + \frac{1}{\sqrt{\Psi_3 \times \Psi_4}} + \frac{1}{\sqrt{\Psi_4 \times \Psi_5}} + \frac{1}{\sqrt{\Psi_3 \times \Psi_6}} + \frac{1}{\sqrt{\Psi_2 \times \Psi_1}} =$$

جدول ۲ - مقادیر ثابت‌ها و شاخص‌های توپولوژیکی پلیمرهای خطی متیل آکریلات، متیل متاکریلات و وینیل استات.

پلیمر خطی	N	N_{Tg}	0χ	$0\chi^V$	1χ	$1\chi^V$
پلی‌متیل آکریلات	۶	-۲۸	۴/۵۶۸۹	۳/۶۰۱	۲/۸۴۲۵	۱/۹۲۱۷
پلی‌متیل متاکریلات	۷	-۲۱	۵/۴۹۱۶	۴/۵۲۳۶	۳/۱۸۸۵	۲/۲۷۳۶
پلی‌وینیل استات	۶	-۲۸	۴/۵۶۸۹	۳/۶۰۱	۲/۸۴۲۵	۱/۹۲۱۷

پلی‌وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات در جدول ۲ آمده است.

برای محاسبه مقدار δ در معادله (۴)، ابتدا از معادله ون کروئلن (Van Krevelen) چگالی انرژی چسبندگی (معادله (۵)) محاسبه می‌شود [۱]. در این معادله، مقدار چگالی انرژی چسبندگی به شکل خطی با شاخص‌های توپولوژیکی درجه صفر (0χ و $0\chi^V$) و درجه یک (1χ و $1\chi^V$) مرتبط است. مقادیر شاخص‌های توپولوژیکی درجه صفر و یک با معادلات (۶) و (۷) به دست می‌آیند [۱۱]. هم‌چنین، مقدار ثابت N_{VKH} ، که یک ضریب تصحیح ساختاری است، برای پلی‌وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات صفر است [۱]. از آن‌جا که مقدار ثابت تصحیح وابسته به تعداد اتم‌ها و گروه‌های شیمیایی ویژه مانند گوگرد، سولفون، سیانید، کربوکسیلیک اسید و حلقه‌های آروماتیک است [۱]، برای واحدهای تکراری بررسی شده مقدار ثابت بیان شده صفر است.

$$E_{\text{coh}} \left(\frac{\text{J}}{\text{mole}} \right) = 10570.9 \times (0\chi^V - 0\chi) + 9072.8 \times (2 \times 1\chi - 1\chi^V) + 1018.2 \times N_{VKH} \quad (5)$$

مقادیر شاخص‌های ساختاری برای واحدهای تکراری پلی‌وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات با معادلات (۶) و (۷) به دست آمده است [۱۱] که نتایج در جدول ۲ ملاحظه می‌شود. این شاخص‌ها بر اساس مجموع اثر نوع اتم‌ها و پیوندهای موجود در واحد تکراری پلیمر معین می‌شوند. درجه‌های صفر و یک از این شاخص‌ها به ترتیب نشان‌دهنده ساختار الکترونی هر اتم غیرهیدروژن و پیوند میان دو اتم است:

$$0\chi = \sum \frac{1}{\sqrt{\Psi_i}} \& \chi^V = \sum \frac{1}{\sqrt{\Psi_i^V}} \quad (6)$$

$$1\chi = \sum \frac{1}{\sqrt{\Psi_i \times \Psi_j}} \& \chi^V = \sum \frac{1}{\sqrt{\Psi_i^V \times \Psi_j^V}} \quad (7)$$

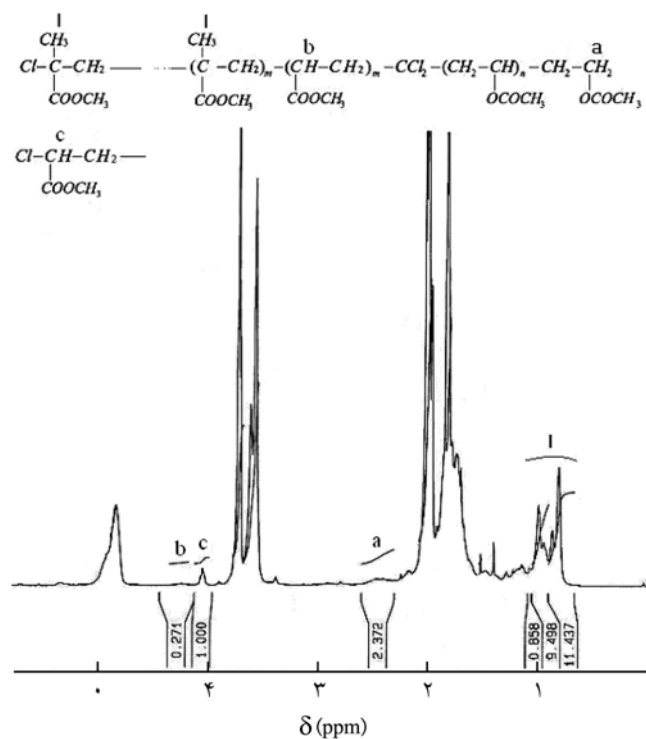
در این معادلات، Ψ و Ψ^V به ترتیب مشخصه ساختاری اتم‌ها هستند که

نتایج و بحث

در جدول ۱ مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی وینیل استات (قطعه اول) با استفاده از روش گرماسنجی پویایی تفاضلی در محدوده ۳۰۹-۳۱۱K به دست آمد. در این پژوهش، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات (قطعه دوم) با کسر مولی های ۰-۱ از واحد تکراری متیل متاکریلات با معادلات نظری بارتون، کویی و توپولوژیکی محاسبه می شوند.

برای محاسبه مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای با معادله بارتون لازم است که مقادیر R معلوم باشد. در کار حاضر، از دو روش که یکی محاسبه مستقیم با طیف سنجی $^1\text{H NMR}$ است و دیگری محاسبه با معادله (۲) (با توجه به مقادیر نسبت واکنش پذیری متیل آکریلات و متیل متاکریلات) برای محاسبه این ثابت استفاده شده است.

برای محاسبه با روش اول برای مثال در شکل ۱ طیف مربوط به نمونه ۴ پلیمر سه گانه قطعه‌ای با مشخصات موجود در جدول ۱ آمده است [۱۹]. در این شکل، با توجه به پیک های مشخصه مونومرهای وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات تعداد واحدهای تکراری



شکل ۱ - طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن برای پلیمر سه گانه قطعه‌ای پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) نمونه ۴ موجود در جدول های ۱ و ۴ [۱۹].

$$\sum \frac{1}{\sqrt{2 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 2}} + \frac{1}{\sqrt{2 \times 1}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 1}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 2}} = 2.8425$$

$${}^0\chi^v = \sum_{i=1}^6 \frac{1}{\sqrt{\psi_i^v}} = \sum \frac{1}{\sqrt{2}} + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{1}} + \frac{1}{\sqrt{6}} = 3.601$$

$${}^1\chi^v = \sum_{(i,j)} \frac{1}{\sqrt{\psi_i^v \times \psi_j^v}} = \sum \frac{1}{\sqrt{\psi_1^v \times \psi_2^v}} + \frac{1}{\sqrt{\psi_2^v \times \psi_3^v}} + \frac{1}{\sqrt{\psi_3^v \times \psi_4^v}} + \frac{1}{\sqrt{\psi_4^v \times \psi_5^v}} + \frac{1}{\sqrt{\psi_3^v \times \psi_6^v}} + \frac{1}{\sqrt{\psi_2^v \times \psi_1^v}} = \sum \frac{1}{\sqrt{2 \times 3}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 4}} + \frac{1}{\sqrt{4 \times 6}} + \frac{1}{\sqrt{6 \times 1}} + \frac{1}{\sqrt{4 \times 6}} + \frac{1}{\sqrt{3 \times 2}} = 1.9217$$

در ادامه لازم است که مقادیر حجم مولی برای پلی وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات محاسبه شوند. معادله (۸) ارتباط خطی میان شاخص های توپولوژیکی را با حجم مولی بیان می کند:

$$V_i \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{mole}} \right) = 3.64277 \times 10^0 \chi + 9.798697 \times 10^0 \chi^v - 8.542819 \times 10^1 \chi + 21.693912 \times 10^1 \chi^v \quad (8)$$

نتایج مربوط به داده های چگالی انرژی چسبندگی و حجم مولی حاصل با معادلات (۷) و (۸) برای محاسبه پارامتر انحلال پذیری (معادله (۹)) استفاده می شود:

$$\delta \left(\frac{\text{J}}{\text{cc}} \right)^{0.5} = \left(\frac{E_{\text{coh}}}{V_i} \right)^{0.5} \quad (9)$$

در جدول ۳ مقادیر چگالی انرژی چسبندگی، حجم مولی و پارامتر انحلال پذیری برای پلی وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات به دست آمده است.

با توجه به مقادیر مشخص از پارامتر انحلال پذیری در جدول ۳، مقادیر N و N_{Tg} در جدول ۲ و معادله (۴) می توان مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای قطعه های پلی وینیل استات و کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات با متیل متاکریلات را به دست آورد.

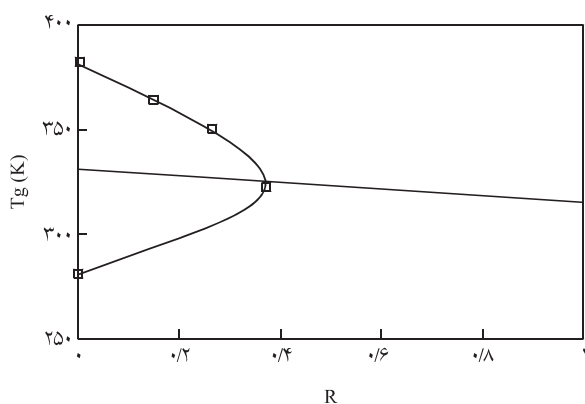
جدول ۳ - مقادیر چگالی انرژی چسبندگی، حجم مولی و پارامتر انحلال پذیری به دست آمده برای پلیمرهای خطی متیل آکریلات، متیل متاکریلات و وینیل استات.

δ (J/mL) ^{0.5}	V_i (mL/mole)	E_{coh} (J/mole)	پلیمر خطی
۱۷/۶	۶۹/۳	۲۳۹۱۲	پلی متیل آکریلات
۱۷/۷	۸۶/۴	۲۶۹۹۷	پلی متیل متاکریلات
۱۷/۹	۷۰/۶	۲۲۵۶۷	پلی وینیل استات

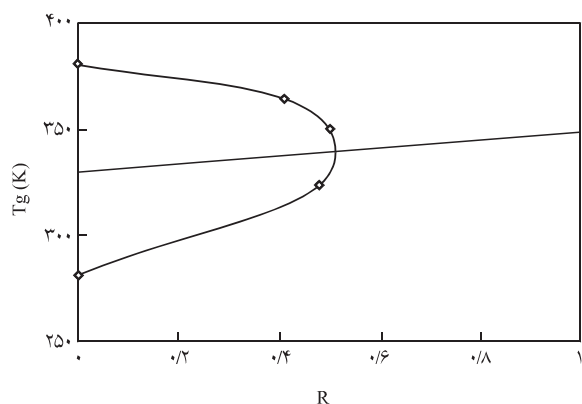
جدول ۴ - محاسبه مقادیر R به عنوان پارامتر مرتبط با نحوه توزیع واحدهای تکراری متیل آکریلات (۱) و متیل متاکریلات (۲) در کوپلیمر اتفاقی (قطعه دوم) با کسرهای مولی مختلف.

نمونه	کوپلیمرهای قطعه‌ای					R^2	m_2	m_1	R^1	N	DP_n
۱	پلی وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات					۰	۰	۱	۰	۰	-
۲	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)					۰/۴۸۶	۰/۳۵۸	۰/۶۴۲	۰/۳۷۵	۳	۸
۳	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)					۰/۵۰	۰/۶۱۹	۰/۳۸۱	۰/۲۶۷	۴	۱۵
۴	پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)					۰/۴۱۱	۰/۷۳۳	۰/۲۶۷	۰/۱۵	۳۴	۲۰۳
۵	پلی وینیل استات - قطعه - متیل متاکریلات					۰	۱	۰	۰	۰	-

(۱) مقادیر با استفاده از داده‌های 1H NMR و معادله $R = (N/DP_n)$ محاسبه شده است، (۲) مقادیر محاسبه شده با استفاده از معادله (۲)، (۳) با استفاده از شکل ۱ برای نمونه ۴ و نرمال کردن داده‌های مربوط به شدت پیک هان نسبت به پیک a، تعداد واحدهای تکراری متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی ۵ و ۱۵ و برای متوسط عددی واحدهای تکراری (DP_n) مقدار ۲۰ به دست آمده است و (۴) از راه نحوه چیدمان توالی‌های واحدهای تکراری متیل متاکریلات و متیل آکریلات در کوپلیمر اتفاقی موجود در مرجع ۲۳ به دست آمده است.



(الف)



(ب)

این مونومرها در زنجیر پلیمر سه گانه قطعه‌ای بررسی می‌شود. پیک‌های موجود در ناحیه ۰/۷-۱ ppm مربوط به هیدروژن گروه متیل (I) از مونومر متیل متاکریلات در واحد تکراری یا در انتهای زنجیر پلیمر سه گانه قطعه‌ای است [۲۱-۱۹].

پیک‌های متعلق به هیدروژن گروه متیل آکریلات در واحد تکراری و انتهای زنجیر پلیمر سه گانه قطعه‌ای در جابه‌جایی‌های شیمیایی به ترتیب حدود ۲/۳ (a) و ۴/۲ ppm (b) قرار دارند [۲۲، ۱۷]. هیدروژن متیل واحد وینیل استات در ابتدای زنجیر پلیمر سه گانه قطعه‌ای (c) در جابه‌جایی شیمیایی ۴-۴/۱ ppm دیده می‌شود که شدت سایر هیدروژن‌ها نسبت به آن نرمال می‌شوند. بر اساس شدت پیک‌های مشخصه واحدهای تکراری متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی مقادیر تعداد واحدهای تکراری در زنجیر کوپلیمر اتفاقی به دست می‌آید که معادل درجه پلیمر شدن است (DP_n). در ادامه، با استفاده از تحلیل داده‌های موجود در مراجع [۲۳] تعداد قطعه‌های موجود در کوپلیمر (N) تخمین زده می‌شود و مقدار R که مشخص‌کننده نحوه توزیع واحدهای تکراری است، به دست می‌آید ($R = N/DP_n$). در روش دوم مقادیر R با استفاده از معادله (۲) و از راه مقادیر مختلف کسر مولی واحدهای تکراری متیل آکریلات (m_1) و متیل متاکریلات (m_2) و نسبت فعالیت دو مونومر محاسبه می‌شود.

مقادیر R به دست آمده با هر دو روش بیان شده برای نمونه‌های ۱-۵ در جدول ۴ آمده است. این مقادیر برای محاسبه دمای انتقال شیشه‌ای یک در میان متیل آکریلات و متیل متاکریلات موجود در معادله بارتون (T_{g12}) استفاده می‌شوند (شکل ۲).

شکل ۲ - تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای تجربی بر حسب مقدار ثابت R به دست آمده با: (الف) روش اول و (ب) روش دوم موجود در جدول ۴.

دو روش مزبور برای ثابت های R و T_{g12} ، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نظری و تجربی کوپلیمرهای اتفاقی با کسر مولی مختلف از متیل متاکریلات مقایسه شده‌اند. ملاحظه می‌شود، در حالتی که در معادله نظری بارتون (۱)، مقدار ثابت R معادل با صفر باشد، روند تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات با افزایش کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر به طور خطی افزایش می‌یابد. نتایج تجربی نیز به شکل غیرخطی است و مقادیر بیشتری نسبت به روند تغییرات نظری دارند. اما، با اعمال مقادیر ثابت های R حاصل از هر دو روش موجود در **جدول ۴** و مقادیر T_{g12} حاصل از **شکل ۳**، که به ترتیب در ارتباط با توزیع واحدهای تکراری متیل آکریلات و متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی و مقدار دمای انتقال شیشه‌ای یک در میان هستند، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی حاصل از هر دو بخش از داده‌های نظری بیان شده مشابه و به شکل منحنی است و به طور تقریبی منطبق بر نتایج تجربی است [۶].

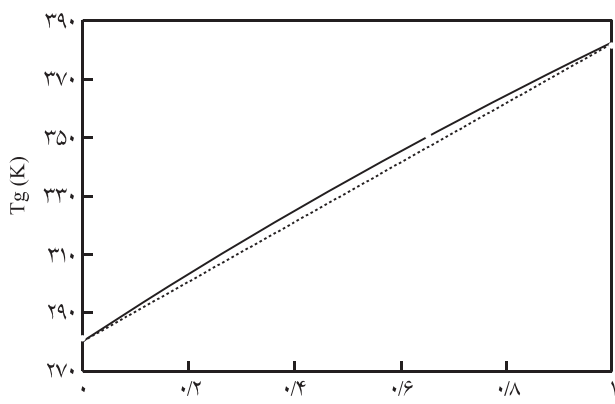
بر اساس معادله کویی (معادله ۳) تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای به شکل خطی و منحنی برای سه نمونه از پلیمرهای سه گانه قطعه‌ای و دو نمونه کوپلیمر قطعه‌ای **جدول ۱** با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند (**شکل ۴**). همان طور که دیده می‌شود، هنگامی که معادله نظری با مقادیر ثابت های k و q به ترتیب ۱ (به دلیل انحراف متقارن داده‌های تجربی از روند خطی نظری) و صفر ساده‌سازی شده است، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای نظری کوپلیمرهای اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات با افزایش

در **شکل ۲** الف، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای قطعه دوم مربوط به کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات بر حسب R محاسبه شده با روش اول آمده است. همان طور که دیده می‌شود، تغییرات به شکل منحنی کاهشی است و در نیمه اول مقدار ثابت R تا 0.375 افزایش و در نیمه دوم تا مقدار صفر کاهش می‌یابد.

در این شکل، با رسم خط راست از محور عرض‌ها، از متوسط دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات (331 K)، به نقطه عطف منحنی تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای بر حسب R و امتداد خط تا محور عرض‌ها، نقطه 314 K حاصل می‌شود که معادل مقدار دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر یک در میان (T_{g12}) است.

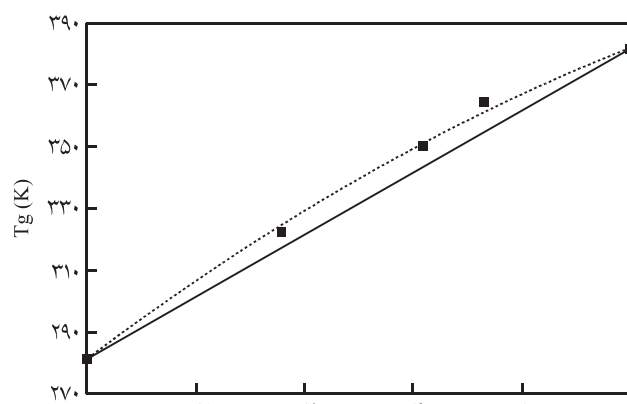
در ادامه، با استفاده از مقادیر R محاسبه شده با روش دوم، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای قطعه دوم کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات بر حسب R آمده است (**شکل ۲** ب). همان طور که ملاحظه می‌شود، تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای تجربی با افزایش مقدار R تا 0.5 کاهشی و سپس با کاهش مقدار این ثابت تا صفر متقارن با حالت گفته شده کاهش می‌یابد. مانند قبل، در این حالت نیز اگر خط راستی از محور عرض‌ها از مقدار متوسط دمای انتقال شیشه‌ای پلی متیل آکریلات و متیل متاکریلات، تا نقطه عطف منحنی تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر اتفاقی بر حسب ثابت R رسم شود و این خط ادامه داده شود، محور عرض‌ها را در مقدار T_{g12} حدود 348 K قطع می‌کند.

در **شکل ۳**، با استفاده از معادله بارتون (۱) و بر اساس مقادیر حاصل با



کسر وزنی متیل متاکریلات در کوپلیمر (W_2)

شکل ۴ - تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای (\circ) تجربی و نظری حاصل از معادله نظری کویی: (...مقادیر $k=1$ و $q=0$ و (-)مقادیر $k=1$ و $q=14/9$ (منحنی پیوسته) با تغییرات کسر وزنی متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات.



کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر (m_2)

شکل ۳ - تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای (\blacksquare) تجربی و نظری حاصل از معادله نظری بارتون: (-) مقدار ثابت $R=0$ و (...مقادیر R به دست آمده در **جدول ۴** و مقادیر T_{g12} حاصل از **شکل ۳** با تغییرات کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی متیل آکریلات و متیل متاکریلات.

[۱۶] و فقط کسر مولی یا وزنی واحدهای تکراری متیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات روی مقدار دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر اتفاقی اثر دارد.

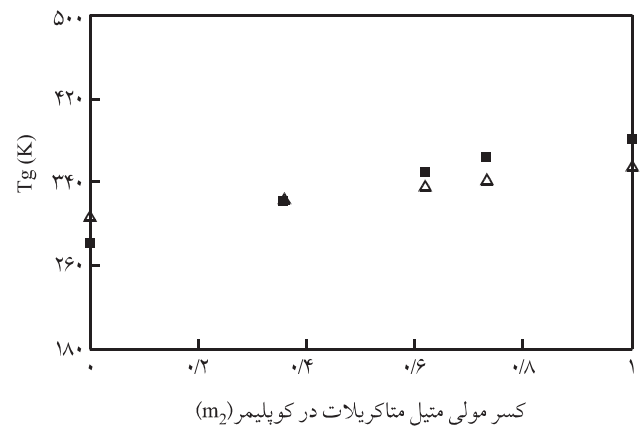
مقادیر نظری و تجربی برای قطعه پلی‌وینیل استات مشابه هستند. این مقادیر برای پلی‌متیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات مقادیری انحراف دارند. دلیل این امر، اثر چیدمان گروه‌های موجود در واحدهای تکراری این دو پلیمر و اثر آرایش مندی موجود در پلی‌متیل‌متاکریلات است که در معادله توپولوژیکی (۴) نیامده است. پژوهش‌های آینده این گروه پژوهشی در جهت اصلاح این معادلات و استفاده از شاخص‌های توپولوژیکی اصلاح شده و توسعه یافته برای انطباق بیشتر داده‌های تجربی و توپولوژیکی است.

در ادامه، دمای انتقال شیشه‌ای نظری برای کوپلیمرهای اتفاقی با استفاده از مقادیر به دست آمده و بخش دوم معادله (۴)، $(T_g = \sum m_i T_{gi})$ ، محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شده‌اند (شکل ۵). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای نظری توپولوژیکی و تجربی قطعه کوپلیمر اتفاقی (قطعه دوم) با ازدیاد کسر مولی متیل‌متاکریلات در کوپلیمر افزایش می‌یابد و میان داده‌های تجربی و نظری مقداری انحراف وجود دارد. انحراف موجود میان داده‌های تجربی و نظری افزون بر موارد گفته شده به دلیل اثر نحوه توزیع واحدهای تکراری در زنجیر کوپلیمر اتفاقی است [۱].

نتیجه‌گیری

برقراری ارتباط میان مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای محاسبه شده با معادلات نظری و روش‌های ساختاری (توپولوژیکی، هندسی و عاملیت‌های موجود در واحد تکراری) با مقادیر تجربی انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای امکان پیش‌گویی مناسب خواص گرمایی آنها و طراحی مناسب قطعه‌های متنوع با قابلیت‌های مختلف را ایجاد می‌کند. استفاده از هر دو نوع روش نظری بارتون بر مبنای اثر کسر مولی واحدهای تکراری و نحوه توزیع آنها و کوبی بر مبنای اثر کسر وزنی واحدهای تکراری و در نظر گرفتن برهم‌کنش‌های میان زنجیرها، امکان پیش‌بینی دقیق تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرهای اتفاقی (قطعه دوم) را مهیا می‌کند.

با استفاده از معادلات و داده‌های توپولوژیکی، که زیر اثر ساختار و عاملیت‌های موجود در واحد تکراری و چگالی انرژی چسبندگی میان زنجیرها به دست می‌آید، مقادیر نظری و تجربی حاصل برای قطعه‌های



شکل ۵ - مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای (■) تجربی و (△) نظری توپولوژیکی به دست آمده با معادله (۴) و داده‌های جدول‌های ۲ و ۳، برحسب کسر مولی متیل‌متاکریلات در کوپلیمر اتفاقی متیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات.

کسر وزنی متیل‌متاکریلات (m₂) در کوپلیمر از ۲۸۱ K در متیل‌آکریلات به مقدار ۳۸۱ K در متیل‌متاکریلات به طور خطی افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل سخت بودن واحد تکراری متیل‌متاکریلات و نرم بودن واحد تکراری متیل‌آکریلات است. هم‌چنین در این شکل مقداری انحراف مثبت میان نتایج تجربی و نظری دیده می‌شود.

بنابراین، اثر برهم‌کنش میان زنجیرهای کوپلیمر اتفاقی که با ثابت q در معادله (۳) بیان می‌شود، منظور و از نقاط تجربی یک منحنی با معادله درجه دوم رسم می‌شود (شکل ۴). با توجه به انحراف متقارن داده‌های تجربی از تغییرات خطی دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها مقدار k برابر با ۱ در نظر گرفته شده است. با توجه به توافق خوب میان داده‌های نظری و تجربی و بر مبنای معادله درجه دوم به دست آمده، مقدار ثابت q برابر ۱۴/۹ است. این مقدار متأثر از برهم‌کنش‌های میان زنجیرهای کوپلیمر متیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات است [۸،۹].

با استفاده از معادله توپولوژیکی (۴) موجود در بخش تجربی - نظری و داده‌های مورد نیاز موجود در جدول‌های ۲ و ۳، مقادیر نظری دمای انتقال شیشه‌ای برای پلی‌وینیل استات، متیل‌آکریلات و متیل‌متاکریلات به ترتیب ۳۰۸، ۳۰۸، ۳۵۶ K به دست آمده‌اند.

مقادیر تجربی این پلیمرها بر اساس داده‌های جدول ۱ به ترتیب ۳۱۰، ۲۸۱ و ۳۸۱ K هستند [۱۶]. مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای قطعه‌های پلی‌وینیل استات و کوپلیمرهای اتفاقی یادشده حاصل از روش گرماسنجی پویایی تفاضلی در مرجع [۱۶] نشان داد، این دو قطعه دارای دماهای انتقال در محدوده دمایی کاملاً مجزا بوده و روی هم اثری ندارند

N تعداد اتم‌های غیر از هیدروژن در واحد تکراری پلیمر
 δ پارامتر انحلال پذیری پلیمر سنتزی
 0χ شاخص توپولوژیکی از درجه صفر برای نوع اتم موجود در واحد تکراری
 $0\chi_V$ شاخص توپولوژیکی از درجه صفر برای نوع اتم موجود در واحد تکراری و اثر ناجور اتم
 1χ شاخص توپولوژیکی از درجه یک برای نوع پیوند موجود در واحد تکراری
 $1\chi_V$ شاخص توپولوژیکی از درجه یک برای نوع پیوند موجود در واحد تکراری و اثر ناجور اتم
 M_i وزن مولکولی واحد تکراری پلیمر
 V_i حجم مولی

مراجع

- Bicerano J., *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekker, New York, pp. 29-40, 70-77, 138-149, 171-194 and 210-213, 2002.
- Ashby M.F. and Brechet Y.J.M., *Designing Hybrid Materials*, *Acta Mater.*, **51**, 5801-5821, 2003.
- Matyjaszewski K., *Macromolecular Engineering: From Rational Design through Precise Macromolecular Synthesis and Processing to Targeted Macroscopic Material Properties*, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 858-875, 2005.
- Hadjichristidis N., Iatroua H., Pitsikalisa M., and Mays J., *Macromolecular Architectures by Living and Controlled/Living Polymerizations*, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 1068-1132, 2006.
- Lynda N.A., Meulerb A.J., and Hillmyer M.A., *Polydispersity and Block Copolymer Self Assembly*, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 875-893, 2008.
- Suzuki H. and Miyamoto T., *Glass Transition Temperatures of Compatible Block Copolymers*, *Macromolecules*, **23**, 1877-1879, 1990.
- Kuo S.W., Kao H.C., and Chang F.C., *Thermal Behavior and Specific Interaction in High Glass Transition Temperature PMMA Copolymer*, *Polymer*, **44**, 6873-6882, 2003.
- Meaurio E., Zuza E., and Sarasua J.R., *Miscibility and Specific Interactions in Blends of Poly(l-lactide) with Poly(vinylphenol)*, *Macromolecules*, **38**, 1207-1215, 2005.
- Lee L.T. and Woo E.M., *Miscibility with Positive Deviation in Tg-composition Relationship in Blends of Poly(2-vinyl pyridine)-block-poly(ethylene oxide) and Poly(p-vinyl phenol)*, *Polymer*, **47**, 8350-8359, 2006.
- Kuo S.W., Wu C.H., and Chang F.C., *Thermal Properties, Interactions, Morphologies, and Conductivity Behavior in Blends of Poly(vinylpyridine)s and Zinc Perchlorate*, *Macromolecules*, **37**, 192-200, 2004.
- Camarda K.V. and Maranas C.D., *Optimization in Polymer Design Using Connectivity Indices*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 1884-1892, 1999.
- Bonchev D., Markel E., and Dekmezian A., *Topological Analysis of Long-Chain Branching Patterns in Polyolefins*, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **41**, 1274-1285, 2001.
- Bonchev D., Dekmezian A.H., Markel E., and Faldi A., *Topology-Rheology Regression Models for Monodisperse Linear and Branched Polyethylenes*, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2648-2656, 2003.
- Garcia-Domenech R. and de Julian-Ortiz J.V., *Prediction of Indices of Refraction and Glass Transition Temperatures of Linear Polymers by Using Graph Theoretical Indices*, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1501-1507, 2002.
- Semsarzadeh M.A. and Rostami-Daronkola M.R., *Thermal Property and Microstructures of Poly(VAc-*b*-MA) and PVAc-*b*-Poly(MA-*co*-MMA) Block Copolymers and Terpolymers*, Iran. *J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 197-207, 2009.

16. Rostami Daronkola M.R. and Semsarzadeh M.A., Study of Macroinitiator Efficiency and Microstructure-thermal Properties in the Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate, *J. Polym. Res.*, **16**, 47-56, 2008.
17. Semsarzadeh M.A. and Rostami Daronkola M.R., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Acrylate with PVAc-CCl₃ Macroinitiator and a Novel Synthesis of Block Terpolymers of PVAc-*b*-poly(MA-*co*-MMA), *Iran. Polym. J.*, **15**, 829-839, 2006.
18. Semsarzadeh M.A., Rostami Daronkola M.R., and Abdollahi M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Copolymerization of Methyl Acrylate and Methyl Methacrylate Initiated with Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *J. Mac. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 953-961, 2007.
19. Semsarzadeh M.A. and Rostami Daronkola M.R., ¹H NMR Studies of the Molecular Structure of PVAc-*b*-(MA-*co*-MMA) Block Terpolymer in Atom Transfer Radical Copolymerization Reaction, *Iran. Polym. J.*, **16**, 47-56, 2007.
20. Ramakrishnan A. and Dhamodharan R., Facile Synthesis of ABC and CBABC Multiblock Copolymers of Styrene, tert-Butyl Acrylate, and Methyl Methacrylate via Room Temperature ATRP of MMA, *Macromolecules*, **36**, 1039-1046, 2003.
21. Debuigne A., Caille J.R., Willet N., and Jerome R., Synthesis of Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl alcohol) Containing Block Copolymers by Combination of Cobalt-Mediated Radical Polymerization and ATRP, *Macromolecules*, **38**, 9488-9496, 2005.
22. Semsarzadeh M.A., Mirzaei A., Vasheghani-Farahani E., and Nekoomanesh-Haghighi M., Atom Transfer Radical Polymerization of (Meth)acrylates and their Novel Block Copolymers with Vinylacetate, *Eur. Polym. J.*, **39**, 2193-2201, 2003.
23. Kim Y. and Harwood H.J., Analysis of Sequence Distribution in Methyl Acrylate-Methyl Methacrylate Copolymers by ¹³C NMR Spectroscopy, *Polymer*, **43**, 3229-3237, 2002.