

Radical Copolymerization of Vinylimidazole and Vinylphosphonic Acid: Sequence Distribution-Glass Transition Temperature Relationship in Copolymers

Mojtaba Farrokhi and Mahdi Abdollahi*

Department of Polymer Reaction Engineering, Faculty of Chemical Engineering,
Tarbiat Modares University, PO. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 25 December 2019, accepted: 10 February 2020

ABSTRACT

Hypothesis: Copolymerization is the most successful and powerful method for making systematic changes in polymer properties. The utility of copolymerization is exemplified on the one hand by fundamental investigations of structure-property relations and on the other hand by the wide range of commercial applications. The elucidation of copolymer structure (copolymer composition, monomer sequence distribution) is the major concerns for the prediction of copolymer properties and the correlation between structure and properties.

Methods: Homopolymers of poly(1-vinylimidazole) and poly(vinylphosphonic acid) were synthesized in presence of α, α' -azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator for the former, and in presence of α, α' -azodiisobutyramidine dihydrochloride (AIBA) initiator for the latter. Poly(1-vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymers at various molar ratios of monomers in initial feed were obtained by precipitation free radical polymerization in dimethyl formamide (DMF) as solvent at 80°C. The structure and microstructure of the polymers were investigated by spectroscopy methods. Afterwards, the glass transition temperatures of the homo- and copolymers were measured by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical thermal analysis (DMTA).

Findings: The reactivity ratio of 1-vinylimidazole and vinylphosphonic acid comonomers was obtained using extended Kelen-Todous method and the results of ¹H NMR were 0.078 and 0.870, respectively. The reactivity ratio of the comonomers indicated their tendency to form an alternative copolymer. The microstructure of the copolymers, i.e. the diad sequence of monomers, was determined using the reactivity ratio of the comonomers and the theoretical relationships. Then, the glass transition temperature of the copolymers was predicted utilizing calculated sequences and Barton's relation that showed good agreement with the experimental values, and it was found that the microstructure of the copolymers had a significant effect on their glass transition temperature.

Keywords:

vinylphosphonic acid,
1-vinylimidazole,
copolymerization,
microstructure,
microstructure-properties
relationship

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

Please cite this article using:

Farrokhi M. and Abdollahi M., Radical Copolymerization of Vinylimidazole and Vinylphosphonic Acid: Sequence Distribution-Glass Transition Temperature Relationship in Copolymers, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 521-534, 2020.

کوپلیمر شدن رادیکالی وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید: ارتباط توزیع توالی-دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها

مجتبی فرخی، مهدی عبداللهی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون،

صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۸/۱۰/۴، پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۱

چکیده

فرضیه: کوپلیمر شدن موفق‌ترین و قدرتمندترین روش برای اعمال تغییرات اصولی در خواص پلیمر است. سودمندی و کارایی کوپلیمر شدن از یک طرف با پژوهش‌های بنیادی ارتباط خواص-ساختار و از سوی دیگر به وسیله محدوده گسترده‌ای از کاربردهای تجاری مشخص می‌شود. تعیین ساختار کوپلیمر (ترکیب کوپلیمر و توزیع توالی مونومر) یکی از چالش‌های اصلی برای پیش‌بینی خواص کوپلیمر و ارتباط میان ساختار و خواص است.

روش‌ها: هموپلیمرهای پلی(۱-وینیل ایمیدازول) و پلی(وینیل فسفونیک اسید) به ترتیب در مجاورت α,α -آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و α,α -آزودی‌ایزوبوتیر آمیدین دی‌هیدروکلرید (AIBA) به عنوان آغازگر سنتز شدند. کوپلیمرهای پلی(۱-وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) در نسبت‌های مختلف مولی از مونومرها در خوراک اولیه با روش پلیمر شدن رادیکال آزاد رسوبی در حلال دی‌متیل فرمامید (DMF) در دمای 80°C تهیه شدند. ساختار و ریزساختار پلیمرها با روش‌های طیف‌سنجی بررسی شد. در ادامه، دمای انتقال شیشه‌ای هومو و کوپلیمرها با آزمون‌های گرماسنجی پویایی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMTA) اندازه‌گیری شد. **یافته‌ها:** نسبت واکنش‌پذیری کومونومرهای ۱-وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید با استفاده از روش Kelen-Tudos توسعه یافته و نتایج آزمون $^1\text{H NMR}$ به ترتیب ۰/۰۷۸ و ۰/۸۷۰ به دست آمد. نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها تمایل آن‌ها به تشکیل کوپلیمر متناوب را نشان داد. ریزساختار کوپلیمرها شامل توالی دوتایی مونومرها با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها و معادله‌های نظری تعیین شد. سپس، دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها با استفاده از توالی‌های محاسبه‌شده و معادله Barton پیش‌بینی شد که تطابق بسیار خوبی با مقادیر تجربی نشان داد و مشخص شد، ریزساختار کوپلیمرها اثر مهمی بر دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها دارد.

واژه‌های کلیدی

وینیل فسفونیک اسید،
۱-وینیل ایمیدازول،
کوپلیمر شدن،
ریزساختار،
ارتباط ریزساختار-خواص

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

abdollahim@modares.ac.ir

مقدمه

کوپلیمر شدن موفق‌ترین و قدرتمندترین روش برای اعمال تغییرات اصولی در خواص پلیمرهاست [۱،۲]. ترکیب دو مونومر مختلف با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی متنوع با مقادیر مختلف در مولکول پلیمر باعث تشکیل مواد جدید با اهمیت علمی و تجاری می‌شود. کوپلیمر شدن، نیروهای بین‌مولکولی و درون‌مولکولی اعمال شده میان بخش‌های پلیمری مشابه و غیرمشابه را تنظیم می‌کند و به همین دلیل خواصی مانند دمای انتقال شیشه، دمای ذوب، حل‌پذیری، بلورینگی، نفوذپذیری، رنگ‌پذیری، چسبندگی و واکنش‌پذیری شیمیایی ممکن است، در محدوده گسترده تغییر کند. سودمندی و کارایی کوپلیمر شدن از یک طرف با پژوهش‌های بنیادی ارتباط خواص-ساختار [۳،۴] و از سوی دیگر به وسیله محدوده گسترده‌ای از کاربردهای تجاری مشخص شده است [۵]. اهمیت کوپلیمر شدن در علم پلیمر به کارهای تجربی و نظری بسیار زیادی در این زمینه منجر شده است. تعیین ساختار کوپلیمر (ترکیب کوپلیمر، توزیع توالی مونومر) و سینتیک کوپلیمر شدن (ضریب سرعت انتشار) چالش‌های اصلی برای پیش‌بینی خواص کوپلیمر و ارتباط میان ساختار و خواص است. کوپلیمر شدن رادیکالی به دلیل نیاز داشتن به شرایط بسیار دقیق آزمایشگاهی و امکان استفاده برای محدوده گسترده‌ای از مونومرها جایگاه ویژه‌ای در میان انواع واکنش‌های کوپلیمر شدن دارد.

مونومر ۱-وینیل ایمیدازول به‌طور گسترده در فرایندهای پلیمر شدن رادیکالی استفاده شده است [۶]. مونومر ۱-وینیل ایمیدازول به‌عنوان رقیق‌کننده فعال در پوشش‌های فرابنفش، جوهرها و چسب‌ها کاربرد دارد. همچنین، به‌عنوان جزئی از پلیمرها و کوپلیمرهای ویژه محلول در آب استفاده می‌شود [۷]. پلی(۱-وینیل ایمیدازول) باز ضعیفی است که بسته به pH محیط آبی پروتون‌دار شده و به پلی‌کاتیون منجر می‌شود [۸،۹]. همچنین، در مجاورت پلی‌اسید یا کومونومر اسیدی در ساختار کوپلیمر می‌تواند در انتقال پروتون از راه سازوکار Grotthuss سهیم باشد [۱۰-۱۲].

در این پژوهش، هومو و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول)-وینیل فسفونیک اسید) با روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد سنتز شدند. ساختار و ریزساختار کوپلیمرهای تهیه‌شده در کسرهای مولی مختلف از مونومرها در خوراک اولیه بررسی شدند. نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها محاسبه و پیش‌بینی مربوط به توزیع توالی مونومرها ارائه شد. با استفاده از نسبت‌های واکنش‌پذیری محاسبه‌شده و نتایج $^1\text{H NMR}$ ، تغییرات تبدیل نظری هر یک از کومونومرها محاسبه و با مقادیر تجربی مقایسه شد. دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها اندازه‌گیری شد و اثر توزیع توالی کومونومرها در کوپلیمرها بر دمای

انتقال شیشه‌ای آن‌ها به وسیله معادله‌های نظری بررسی شد.

تجربی

مواد

وینیل فسفونیک اسید (VP) و ۱-وینیل ایمیدازول (VI) از شرکت Sigma به‌عنوان مونومر، پیش از استفاده به‌ترتیب به‌وسیله شست‌وشو با دی‌اتیل اتر و تبخیر در خلأ خالص شدند. ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) و ۲،۲-آزودی‌ایزوبوتیرامیدین دی‌هیدروکلرید (AIBA) به‌عنوان آغازگرهای پلیمر شدن رادیکالی آزاد و تولوئن و دی‌متیل فرامید (DMF) به‌عنوان حلال واکنش‌های پلیمر شدن همگی از شرکت Merck به‌کار گرفته شدند. تمام حلال‌ها با استفاده از الک مولکولی با ابعاد 3 \AA پیش از استفاده به‌مدت یک هفته خشک شدند. از گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۹۹٪ برای هوازداپی و ایجاد جو خنثی در واکنش‌ها استفاده شد. سایر مواد شیمیایی از شرکت Merck تهیه شدند.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی پلیمرهای سنتز شده، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Frontier Optica ساخت شرکت Perkin Elmer و برای بررسی ساختار، ریزساختار و وزن مولکولی پلیمرهای سنتز شده، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ($^1\text{H NMR}$) و کربن ($^{13}\text{C NMR}$) ساخت شرکت Bruker 500 MHz Avance به‌کار گرفته شد. حداقل تعداد پویش ۳۲ و 3000 و برای اطمینان از آسایش اکثر هسته‌ها، زمان تأخیر بازگشت، فاصله زمانی میان دو پالس ($\text{recycle delay time, } d_1$) 10 و 3 s به‌ترتیب برای $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ انتخاب شد. بسته به نوع پلیمر از حلال D_2O یا DMSO-d_6 استفاده شد. وزن مولکولی متوسط هوموپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول) با استفاده از مقادیر گرانیوی ذاتی پلیمرها و معادله Mark-Houwink محاسبه شد:

$$[\eta] = kM_v^\alpha \quad (1)$$

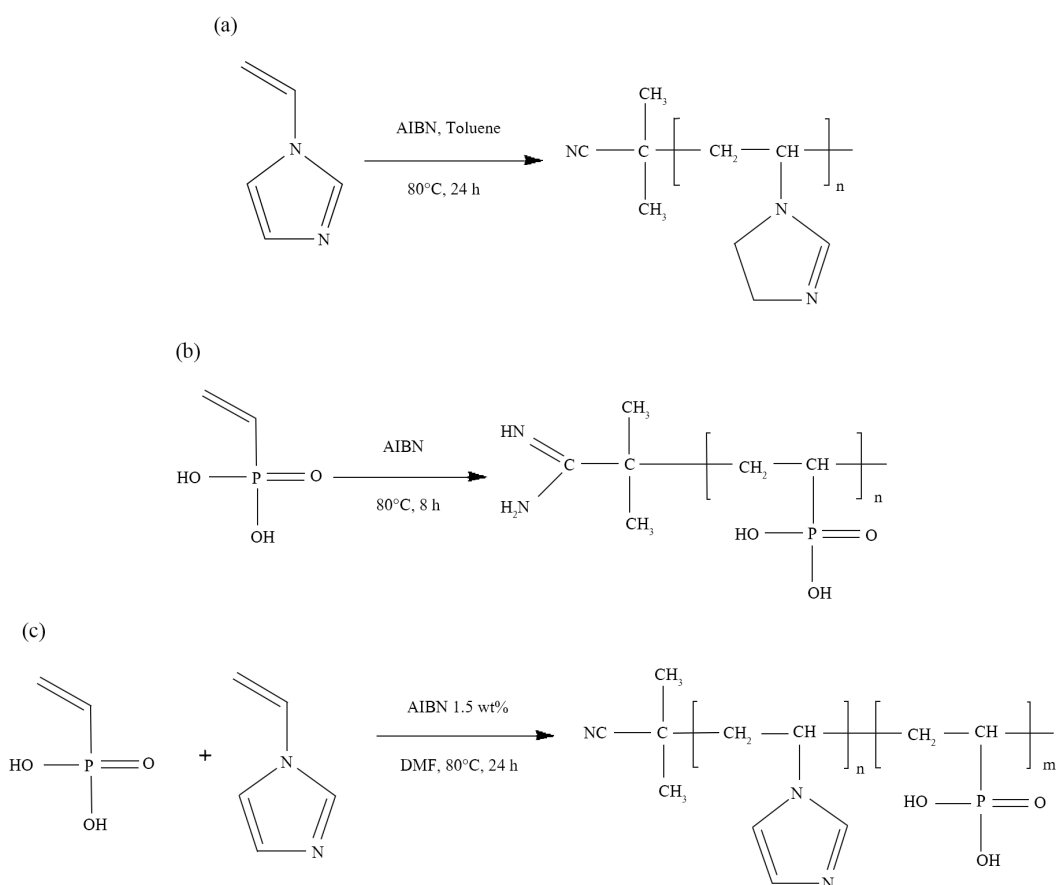
در این معادله، $[\eta]$ گرانیوی ذاتی (dL/g)، α و k ضرایب Mark-Houwink برای جفت حلال و پلیمر استفاده‌شده و M_v وزن مولکولی متوسط گرانیوی (g/mol) است. مقادیر α و k برای پلی(وینیل ایمیدازول) در محلول $0/1$ مولار تترابوتیل آمونیوم برمید در متانول و

DMTA-TRITON مدل DMA TRITEC 2000 ساخت انگلستان انجام شد. گرمادهی با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمایی مدنظر انجام شد.

هوموپلیمر شدن ۱-وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید

پلی(وینیل ایمیدازول)، PVI، از پلیمر شدن رادیکالی رسوبی ۱-وینیل ایمیدازول در مجاورت ۲،۲-آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر در حلال تولوئن با نسبت مولی ۱-وینیل ایمیدازول-آغازگر-تولوئن برابر با $200/1/20$ در دمای 80°C به مدت ۲۴ h سنتز شد (طرح ۱ (a)). پلیمر حاصل با کاغذ صافی جدا و در اتانول حل شد. سپس، محلول تهیه شده در مخلوط تتراهیدروفوران-هگزان (نسبت ۳ به ۸ حجمی) رسوب داده شد. مراحل خالص سازی سه مرتبه تکرار شد. پلیمر به دست آمده درون گرم خانه خلأ در دمای 70°C به مدت ۲۴ h خشک و وزن شد. مقدار تبدیل وزنی ۷۷٪

دمای 25°C به ترتیب 0.63 و $4/85 \times 10^{-4}$ dL/g گزارش شده است [۱۳]. پایداری گرمایی پلیمرهای سنتز شده با گرموزن سنج (TGA) مدل STA 409 PC ساخت شرکت NETZSCH به دست آمد. برای انجام این آزمون حدود 10 mg از هر نمونه داخل ظرف آلومینومی قرار داده شد و کاهش وزن در اثر تخریب طی گرمادهی بین دمای معمولی تا 800°C در جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ثبت شد. دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهای سنتزی با گرماسنج پوششی تفاضلی (DSC) مدل 200F3 ساخت شرکت NETZSCH بررسی شد. آزمون با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به شکل استاندارد رفت-برگشت-رفت، در جو نیتروژن و بازه دمایی مدنظر انجام شد. برای به دست آوردن دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرهایی که دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) آن‌ها نزدیک به دمای تخریب پلیمر بود یا اینکه در آزمون DSC قابل شناسایی نبود، از آزمون گرمایی دینامیکی-مکانیکی (DMTA) استفاده شد. آزمون DMTA با دستگاه



طرح ۱- واکنش هوموپلیمر شدن: (a) وینیل ایمیدازول، (b) وینیل فسفونیک اسید و (c) واکنش کوپلیمر شدن وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید.

Scheme 1. Homopolymerization reaction of: (a) vinylimidazole, (b) vinylphosphonic acid, and (c) copolymerization reaction of vinylimidazole and vinylphosphonic acid.

جدول ۱- کوپلیمرشدن وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید در مجاورت ۱/۵٪ وزنی آغازگر AIBN در حلال تولوئن و دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ h.

Table 1. Copolymerization of vinylimidazole and vinylphosphonic acid in the presence of AIBN (1.5 wt%) and toluene as initiator and solvent, respectively, at 80°C for 24 h.

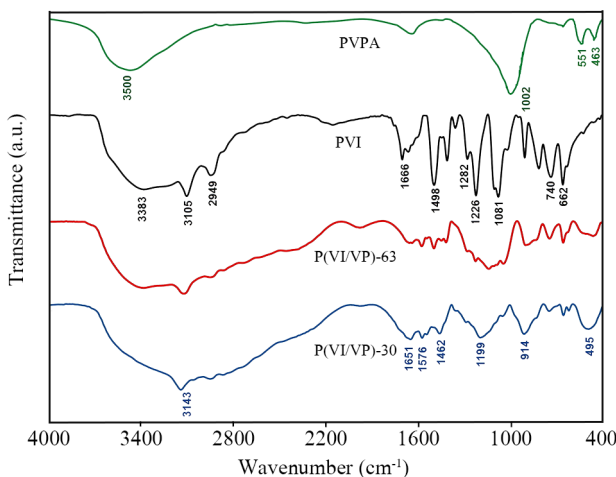
| Sample | f_{VI}^0 ¹ | Conversion (wt %) | \bar{F}_{VI}^2 | \overline{DP}_{n-NMR} ³ | n^4 | m^5 | T_g (°C) | \overline{M}_{n-NMR} (g/mol) |
|--------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|--------------------------------------|-------|-------|------------|--------------------------------|
| P(VI/VP)-30 ⁶ | 0.33 | 54.99 | 0.30 | 162 | 49 | 144 | 105.99 | 16998 |
| P(VI/VP)-38 | 0.50 | 37.88 | 0.38 | 158 | 60 | 98 | 107.22 | 16329 |
| P(VI/VP)-46 | 0.67 | 32.11 | 0.46 | 167 | 77 | 90 | 110.35 | 17137 |
| P(VI/VP)-63 | 0.80 | 52.81 | 0.63 | 156 | 98 | 58 | 118.63 | 15583 |

(1) Molar ratio of vinylimidazole in the feed, (2) molar ratio of vinylimidazole in the copolymer chain, (3) number-average degree of polymerization calculated from ¹H NMR, (4) sequence length of vinylimidazole repeat units in the copolymer, (5) sequence length of vinylphosphonic acid repeat units in copolymer, and (6) the number given after the sample code shows the molar percentage of vinylimidazole in the copolymer.

نتایج و بحث

بررسی ساختار و ریزساختار

طیف‌های FTIR پلی(وینیل فسفونیک اسید)، پلی(وینیل ایمیدازول) و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در طیف پلی(وینیل فسفونیک اسید)، نوار جذبی در عدد موجی 1002 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند



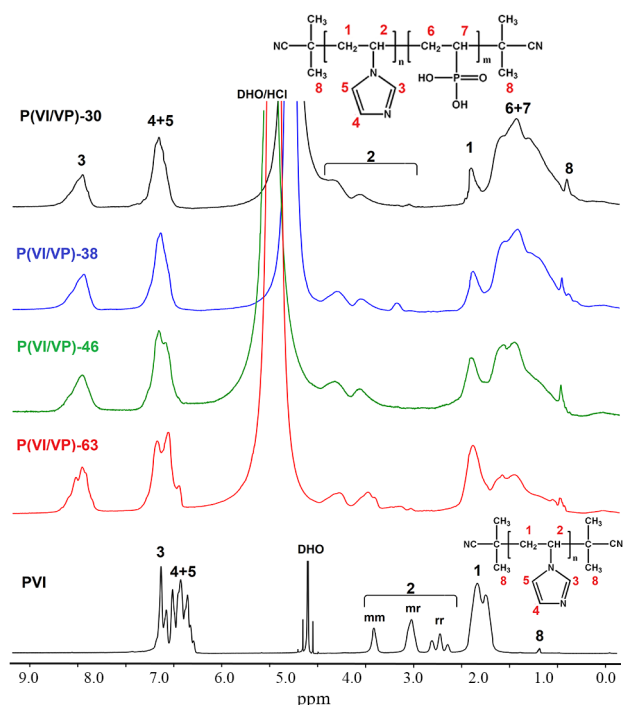
شکل ۱- طیف‌های FTIR پلی(وینیل فسفونیک اسید)(PVPA)، پلی(وینیل ایمیدازول) (PVI) و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) (P(VI/VP)).

Fig. 1. FTIR spectra of poly(vinylphosphonic acid) (PVPA), poly(vinylimidazole) (PVI) and poly(vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymers (P(VI/VP)).

به دست آمد. پلی(وینیل فسفونیک اسید) با روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد توده‌ای در مجاورت ۲،۲-آزودی‌ایزوبوتیرامیدین دی‌کلرید (AIBA) به عنوان آغازگر (محلول در آب) با نسبت مولی مونومر به آغازگر ۱۰۰ به ۱ و مقدار کمی آب به عنوان حلال آغازگر در دمای ۸۰°C به مدت ۸ h مشابه با کار پیشین نویسندگان سنتز شد (طرح ۱ (b)) [۱۴]. پلیمر حاصل در استیک اسید رسوب داده شد و با اتیل استات شسته شد. در نهایت، پلیمر حاصل درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۶۰°C به مدت ۴۸ h خشک و وزن شد. مقدار تبدیل وزنی ۷۰٪ و وزن مولکولی 7800 g/mol برای این پلیمر گزارش شده است [۱۴]. گفتنی است، آغازگر AIBA محلول در آب است و نمی‌توان از آن در محیط آلی (هوموپلیمرشدن وینیل ایمیدازول و کوپلیمرشدن وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید در محیط آلی) استفاده کرد.

کوپلیمرشدن ۱-وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید

کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید)، P(VI/VP)، با ترکیب خوراک مختلف با روش پلیمرشدن رادیکالی آزاد رسوبی در حلال دی‌متیل فرمامید و ۱/۵٪ وزنی آغازگر AIBN در دمای ۸۰°C به مدت ۲۴ h مطابق طرح ۱(c) سنتز شدند. پس از جداکردن کوپلیمر با کاغذ صافی از مخلوط واکنش، کوپلیمر حاصل با متانول شسته شد (پنج مرتبه و هر بار به مدت ۲۴ h). در نهایت، پلیمر خالص شده در دمای ۸۰°C درون گرم‌خانه خلأ به مدت ۴۸ h خشک شد. شرایط واکنش در جدول ۱ نشان داده شده است. گفتنی است، هر آزمایش دو مرتبه و گاهی سه مرتبه انجام شد و نتایج، تکرارپذیری آزمون‌ها را تأیید کرد.



شکل ۲- طیف‌های ^1H NMR پلی(وینیل ایمیدازول) (PVI) و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید)(P(VI/VP)).
Fig. 2. ^1H NMR spectra of poly(vinylimidazole) (PVI) and poly(vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymers (P(VI/VP)).

فسفونیک اسید) در کوپلیمر بیشتر شود (مقایسه طیف مربوط به نمونه P(VI/VP)-30 با نمونه P(VI/VP)-63) مقدار پروتون‌دار شدن حلقه ایمیدازولی بیشتر شده و در نتیجه پهن‌شدگی نوار بیشتر می‌شود. افزون بر این، کوپلیمر شدن سبب جابه‌جایی نوار جذبی مشخصه پلی(وینیل فسفونیک اسید) از 1002 cm^{-1} به 914 cm^{-1} و پهن‌تر شدن آن می‌شود. سایر پیک‌ها نیز به شکل پهن ظاهر می‌شوند. برای بررسی بیشتر و کمی ساختار پلیمرها، تعیین ترکیب کوپلیمر و وزن مولکولی کوپلیمرهای سنتز شده و محاسبه نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها، آزمون ^1H NMR انجام شد. گفتنی است، پلی وینیل فسفونیک اسید با وزن مولکولی 7800 g/mol مطابق کار پیشین نویسندگان سنتز شد [۱۴].
شکل ۲ طیف ^1H NMR پلی(وینیل ایمیدازول) را نشان می‌دهد.

جدول ۲- انتگرال پیک‌های ظاهر شده در طیف ^1H NMR پلی(وینیل ایمیدازول) (شکل ۲).

Table 2. Integral of the peaks shown in ^1H NMR spectrum of poly(vinylimidazole) (Fig. 2).

| Peak number | 1 | 2 | | | 3 | 4+5 |
|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | | mm | mr | rr | | |
| Peak integral | 2.1302 | 0.2268 | 0.5067 | 0.2873 | 1.0000 | 2.0920 |

P=O و پیک‌های کوچک‌تر از عدد موجی 1000 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوند P-OH مربوط هستند. پیوندهای C-H و O-H پلی(وینیل فسفونیک اسید) به ترتیب ارتعاش‌های کششی را در عدد‌های موجی $3000-2800\text{ cm}^{-1}$ و 3500 cm^{-1} نشان دادند [۱۵]. پلی(وینیل ایمیدازول) به عنوان ماده جاذب رطوبت شناخته شده است، به طوری که آب جذب شده به وسیله آن به دلیل برقراری پیوندهای محکم هیدروژنی حتی در دمای 40°C و فشار 30 mmHg به مدت سه روز حذف نمی‌شود [۱۶]. در طیف FTIR پلی(وینیل ایمیدازول)، ارتعاش‌های کششی پیوند O-H مربوط به آب باقی مانده در پلیمر در ناحیه $3500-3380\text{ cm}^{-1}$ و ارتعاش‌های کششی پیوند C-H حلقه ایمیدازول، در ناحیه $3300-2980\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شدند. ارتعاش‌های کششی در ناحیه $2949-2850\text{ cm}^{-1}$ به پیوند CH_2 زنجیر اصلی پلیمر و نوار جذبی پهن در ناحیه $3700-2800\text{ cm}^{-1}$ به تشکیل پیوندهای هیدروژنی حلقه ایمیدازول با آب باقی مانده در پلیمر نسبت داده شد [۱۶، ۱۷]. ارتعاش‌های کششی پیوند C=N نوار جذبی پهن را در عدد موجی 1666 cm^{-1} نشان دادند. نوار جذبی در عدد موجی 1498 cm^{-1} ، به ارتعاش‌های خمشی پیوند C-H زنجیر آلفاتیک جفت شده با ارتعاش‌های کششی پیوند C=N و C-C حلقه نسبت داده شد. این نوار یکی از پیک‌های مشخصه حلقه ایمیدازولی است. نوار قوی و باریک در 1226 cm^{-1} به ارتعاش‌های خمشی C-H زنجیر همراه با ارتعاش‌های کششی C=N حلقه مربوط است. نوار مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-C-C زنجیر اصلی و C-H حلقه در عدد موجی 1081 cm^{-1} ظاهر شد. نوارهای جذبی در اعداد موجی 740 و 662 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوند C-N و ارتعاش‌های جمع‌شدگی (puckering vibration) حلقه ایمیدازولی نسبت داده شد [۱۶، ۱۷]. قرارگرفتن گروه‌های وینیل فسفونیک اسید در کنار گروه‌های وینیل ایمیدازول در کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید)، به پروتون‌دار شدن حلقه ایمیدازول این کوپلیمرها به وسیله گروه‌های OH اسیدی واحدهای وینیل فسفونیک اسید منجر می‌شود [۱۸]. این پروتون‌دار شدن به شکل نوار جذبی پهن در ناحیه $3700-2100\text{ cm}^{-1}$ در طیف FTIR این کوپلیمرها ظاهر شد. همان‌طور که دیده می‌شود، هر چقدر نسبت پلی(وینیل

پیک ۱ مربوط به واحد تکرارشونده وینیل ایمیدازول نسبت به شدت پیک‌های ۶+۷ مربوط به واحد وینیل فسفونیک اسید بیشتر شده است. مقادیر انتگرال هر پیک در **جدول ۳** آمده است. با استفاده از معادله (۲) و مقادیر انتگرال‌ها، کسر مولی وینیل ایمیدازول (\bar{F}_{VI}) در کوپلیمرها محاسبه شد:

$$\bar{F}_{VI} = \frac{3 \times I_3}{(I_{1+6+7} + I_3)} \quad (2)$$

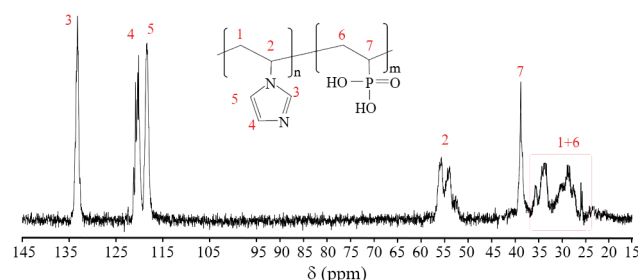
نتایج محاسبات در **جدول ۱** آمده است. در این معادله، I_i انتگرال پروتون i را نشان می‌دهد. با استفاده از پیک مربوط به ابتدا و انتهای زنجیرهای کوپلیمر و معادله (۳) متوسط درجه کوپلیمر شدن کل (\overline{DP}_n) به دست آمد. در ادامه، از حاصل ضرب ترکیب کوپلیمرها (\bar{F}_{VI}) در **جدول ۱** در درجه کوپلیمر شدن کل (معادله (۴)) تعداد هر واحد تکرارشونده محاسبه شد. در نهایت، از مجموع حاصل ضرب تعداد هر واحد تکرارشونده در وزن مولکولی آن واحد، وزن مولکولی کل محاسبه شد (معادله (۵)). نتایج حاصل از محاسبات در **جدول ۱** آمده است:

$$\overline{DP}_n = \frac{4(I_3 + I_{1+6+7})}{I_8} \quad (3)$$

$$n = \overline{DP}_n \times \bar{F}_{VI}; m = \overline{DP}_n \times (1 - \bar{F}_{VI}) \quad (4)$$

$$\overline{M}_{n,NMR} = [(n \times Mw_{VI}) + (m \times Mw_{VPA})] + M_{endgroups} \quad (5)$$

در این معادله‌ها، n و m به ترتیب نشانگر تعداد واحد تکرارشونده وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید هستند. همچنین، Mw_{VI} و Mw_{VPA} به ترتیب وزن مولکولی واحدهای تکرارشونده وینیل



شکل ۳- طیف ^{13}C NMR کوپلیمر P(VI/VP)-63 در حلال D_2O دارای ۱۰٪ وزنی HCl.

Fig. 3. ^{13}C NMR spectrum of P(VI/VP)-63 copolymer in D_2O solvent containing 10 wt% HCl.

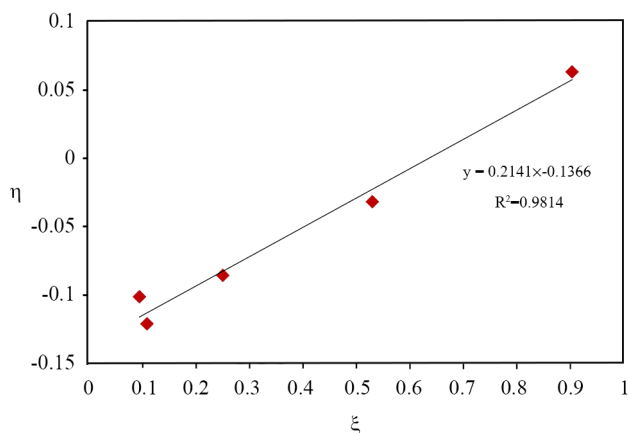
تمام پروتون‌ها به پیک‌های مربوط تخصیص داده شدند. پیک مربوط به پروتون‌های گروه متیلن زنجیر اصلی (پروتون‌های ۱) در محدوده ۱/۷-۲/۷ ppm به دلیل نظم فضایی به شکل پهن ظاهر شد. پیک متعلق به گروه متین زنجیر اصلی به شکل چندتایی (تک‌آرایش (mm)، ناجورآرایش (mr) و هم‌آرایش (rr)) در محدوده ۲/۴-۳/۷ ppm ظاهر شدند [۱۹،۲۰]. پیک پهن و چندشاخه ظاهر شده در محدوده ۷/۱-۶/۴ ppm به پروتون‌های حلقه ایمیدازول نسبت داده شد. مقدار انتگرال پیک‌های ظاهر شده در طیف در **جدول ۲** آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، حدود نیمی از توالی‌های سه‌تایی از نوع mr هستند. کسر مولی توالی دو تایی am، ۴۷٪ محاسبه شد که نشانگر نبود نظمی خاص در ساختار پلیمر است.

طیف‌های 1H NMR کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) ثبت شده در حلال D_2O/HCl در **شکل ۲** نشان داده شده است. به دلیل حل‌شدگی کوپلیمرها در محیط اسیدی از این حلال استفاده شد. پیک مربوط به پروتون‌های زنجیر اصلی پلی(وینیل فسفونیک اسید)(پروتون‌های ۶ و ۷) با پیک پروتون‌های گروه متیلن زنجیر اصلی پلی(وینیل ایمیدازول)(پروتون‌های ۱) هم‌پوشانی دارند و در محدوده ۲/۵-۰/۶ ppm ظاهر شدند. با پروتون‌دار شدن حلقه ایمیدازول به وسیله پروتون‌های اسیدی پلی(وینیل فسفونیک اسید)، پیک مربوط به پروتون ۳ حلقه ایمیدازولی در مقایسه با طیف 1H NMR هوموپلیمر پلی(وینیل ایمیدازول) به مکان شیمیایی بالاتر منتقل شده است. پیک ۸ به پروتون‌های گروه متیل آغازگر AIBN متصل به ابتدا و انتهای زنجیرها مربوط است. پیک پروتون‌های مربوط به گروه‌های هیدروکسیل وینیل فسفونیک اسید به دلیل تبادل سریع با پروتون‌های حلال و نیتروژن ایمیدازول ظاهر نشد. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار وینیل ایمیدازول در کوپلیمر، شدت

جدول ۳- انتگرال پیک‌های ظاهر شده در طیف 1H NMR کوپلیمرها (شکل ۲).

Table 3. Integral of the peaks appeared in 1H NMR spectrum of copolymers (Fig. 2).

| Sample | Integral | | | |
|-------------|----------|-----------|-------------|--------|
| | Peak 3 | Peaks 4+5 | Peaks 1+6+7 | Peak 8 |
| P(VI/VP)-30 | 1.0000 | 1.9985 | 8.8758 | 0.2433 |
| P(VI/VP)-38 | 1.0000 | 1.9920 | 6.7979 | 0.1979 |
| P(VI/VP)-46 | 1.0000 | 2.0723 | 5.5241 | 0.1560 |
| P(VI/VP)-63 | 1.0000 | 2.0634 | 3.7971 | 0.1233 |



شکل ۴- ارتباط η - ξ در روش Kelen-Tudos توسعه یافته برای داده‌های کوپلیمر شدن رادیکالی آزاد وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید در 80°C .

Fig. 4. Relationship of η - ξ in the extended Kelen-Tudos method for data of free radical copolymerization of vinylimidazole and vinylphosphonic acid at 80°C .

$$\eta = \left[r_{VI} + \frac{r_{VI}}{\alpha} \right] \xi - \frac{r_{VP}}{\alpha} \quad (6)$$

در این معادله:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} \quad \xi = \frac{H}{\alpha + H} \quad \alpha = (H_{\max}, H_{\min})^{0.5} \quad f = \frac{f_{VI}}{f_{VP}} \quad F = \frac{F_{VI}}{F_{VP}} \quad (7)$$

$$G = \frac{(F-1)}{Z} \quad H = \frac{F}{Z^2} \quad Z = \frac{\log(1-x_{VI})}{\log(1-x_{VP})} \quad x_{VP} = \frac{W(\mu+f)}{(\mu+F)} \quad x_{VI} = x_{VP} \left(\frac{F}{f} \right)$$

در معادله (۷)، H_{\max} و H_{\min} به ترتیب کمینه و بیشینه مقادیر H هستند. W تبدیل وزنی پلیمر شدن، μ نسبت وزن مولکولی وینیل فسفونیک اسید به وزن مولکولی وینیل ایمیدازول، x_{VP} تبدیل مولی جزئی وینیل فسفونیک اسید و x_{VI} تبدیل مولی جزئی وینیل ایمیدازول را نشان می‌دهند. بر اساس معادله (۶)، با رسم η برحسب ξ ، از روی عرض

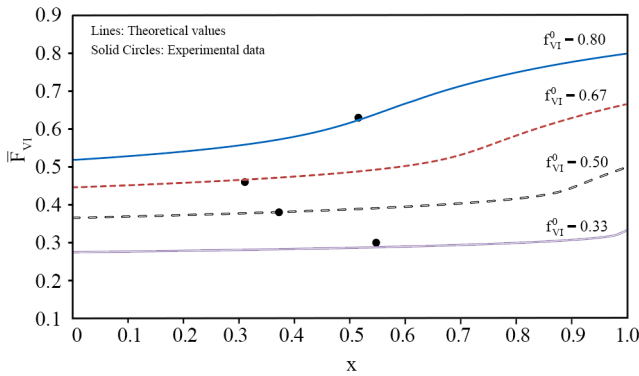
جدول ۴- مقادیر لحظه‌ای توالی‌های دو تایی کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید).

Table 4. Instantaneous values of diad sequences of poly(vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymers.

| Sample | Conversion (wt %) | \bar{F}_{VI} | Diad sequence | | |
|-------------|-------------------|----------------|---------------|------------|------------------------------------|
| | | | n_{VIVI} | n_{VPVP} | $n_{VIVP} + n_{PVVI} = 2 n_{VIVP}$ |
| P(VI/VP)-30 | 54.99 | 0.30 | 0.014 | 0.413 | 0.573 |
| P(VI/VP)-38 | 37.88 | 0.38 | 0.031 | 0.271 | 0.698 |
| P(VI/VP)-46 | 32.11 | 0.46 | 0.069 | 0.149 | 0.782 |
| P(VI/VP)-63 | 82.81 | 0.63 | 0.287 | 0.028 | 0.685 |

ایمیدازول ($94/11 \text{ g/mol}$)، وینیل فسفونیک اسید ($108/03 \text{ g/mol}$) و وزن مولکولی گروه‌های ابتدایی و انتهایی زنجیر ($136/2 \text{ g/mol}$) را نشان می‌دهند. همان‌طور که دیده می‌شود، همواره مقدار وینیل ایمیدازول در کوپلیمر از مقدار آن در خوراک کمتر بوده که نشانگر تمایل بیشتر مونومر وینیل فسفونیک اسید برای وارد شدن در زنجیر کوپلیمر است. مقدار تبدیل در کوپلیمر شدن وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید در مقایسه با هوموپلیمر شدن وینیل ایمیدازول به حدود نصف کاهش یافته است. نتایج حاصل از مقدار تبدیل و وزن مولکولی، کاهش سرعت پلیمر شدن در مجاورت وینیل فسفونیک اسید را نشان می‌دهد. این رفتار را می‌توان به تشکیل کمپلکس اسید-باز میان کومونومرها نسبت داد. ممانعت فضایی این کمپلکس‌ها، نفوذ آن‌ها را از محیط واکنش به داخل زنجیر پلیمری در حال رشد، دشوار می‌کند [۲۱]. نتایج حاصل تطابق خوبی با داده‌های گزارش شده برای مونومرهای مشابه در مراجع دارد [۲۲]. افزون بر این، با استفاده از آزمون تیتراژ برگشتی، مقدار وینیل فسفونیک اسید موجود در کوپلیمرها نیز محاسبه شد که تطابق خوبی با مقادیر به دست آمده از $^1\text{H NMR}$ نشان داد.

در ادامه برای بررسی بیشتر، از کوپلیمر دارای ۶۳٪ مولی وینیل ایمیدازول آزمون $^{13}\text{C NMR}$ گرفته شد. شکل ۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ کوپلیمر P(VI/VP)-63 را نشان می‌دهد. با استفاده از طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ مربوط به هوموپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول) و پلی(وینیل فسفونیک اسید) گزارش شده در مراجع [۲۳، ۲۴]، پیک‌ها به پروتون‌های مربوط تخصیص داده شدند. به دلیل نظم فضایی مختلف واحدهای تکرارشونده، پیک‌ها به شکل پهن و چندتایی ظاهر شدند. با توجه به مقدار تبدیل نسبتاً زیاد در کوپلیمر شدن، روش Kelen-Tudos توسعه یافته (معادله (۶)) برای محاسبه نسبت واکنش پذیری مونومرها با استفاده از داده‌های ترکیب کوپلیمر و تبدیل واکنش در جدول ۱ به کار گرفته شد:

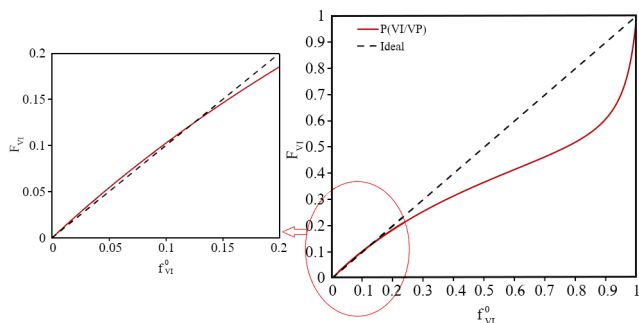


شکل ۵- منحنی‌های ترکیب تجمعی کوپلیمر P(VI/VP) برحسب تبدیل کلی مونومر برای کسرهای مولی مختلف وینیل ایمیدازول در مخلوط واکنش اولیه.

Fig. 5. Curves of cumulative copolymer composition of P(VI/VP) copolymer versus total monomer conversion for different molar fractions of vinylimidazole in the initial reaction mixture.

در این معادله، f_{VI} کسر مولی لحظه‌ای مونومر وینیل ایمیدازول در مخلوط واکنش و f_{VI}^0 کسر مولی وینیل ایمیدازول در خوراک اولیه را نشان می‌دهد. سایر پارامترها در بخش‌های قبل تعریف شدند. کسر مولی متوسط تجمعی مونومر وینیل ایمیدازول (یا مونومر وینیل فسفونیک اسید) وارد شده در کوپلیمر (\bar{F}_{VI}) نیز از معادله (۱۲) به دست آمد:

$$\bar{F}_{VI} = \frac{f_{VI}^0 - f_{VI}(1-X)}{X} \quad (12)$$



شکل ۶- تغییر نظری ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر برحسب کسر مولی وینیل ایمیدازول در خوراک اولیه.

Fig. 6. Theoretical change of instantaneous copolymer composition versus molar fraction of vinylimidazole in initial feed.

از مبدأ منحنی نسبت واکنش‌پذیری مونومر وینیل فسفونیک اسید ۰/۸۷۰ و با استفاده از شیب منحنی، نسبت واکنش‌پذیری مونومر وینیل ایمیدازول ۰/۰۷۸ محاسبه شد (شکل ۴). نسبت واکنش‌پذیری به دست آمده برای مونومرها ($r_1 r_2 \rightarrow 0$) تمایل آن‌ها به تشکیل کوپلیمر متناوب را نشان می‌دهد. همچنین، کومونومرهای وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید از راه تشکیل جفت کمپلکس اسید-باز کنار یکدیگر قرار گرفته و در مجاورت رادیکال موجود در محیط واکنش، به همان صورت وارد زنجیر کوپلیمر می‌شوند. این روش یکی از رویکردهای کنترل توالی کومونومرها و تهیه پلیمرهای متناوب است [۲۵،۲۶]. در ادامه، با استفاده از نسبت واکنش‌پذیری کومونومرها و کسر مولی کومونومرها در کوپلیمر، مقادیر توالی‌های دوتایی (diad sequences) کومونومرها در کوپلیمرهای سنتز شده با استفاده از معادله‌های (۸) تا (۱۰) محاسبه شده و در جدول ۴ آمده است [۲۷-۲۹]. همان‌طور که دیده می‌شود، هر چقدر کسر مولی وینیل ایمیدازول (یا وینیل فسفونیک اسید) در کوپلیمر به سمت ۰/۵ جابه‌جا شود، مقدار توالی دوتایی $n_{VI/VP}$ افزایش می‌یابد که افزایش تمایل به تشکیل کوپلیمر متناوب را نشان می‌دهد:

$$n_{VI/VI} = n_{VI} P_{VI/VI} = F_{VI} - \frac{2F_{VI}(1-F_{VI})}{1 + [(2F_{VI}-1)^2 + 4r_{VI}r_{VP}F_{VI}]} \quad (8)$$

$$n_{VP/VP} = n_{VP} P_{VP/VP} = (1-F_{VI}) - \frac{2F_{VI}(1-F_{VI})}{1 + [(2F_{VI}-1)^2 + 4r_{VI}r_{VP}(1-F_{VI})]} \quad (9)$$

$$n_{VI/VP} = n_{VI} P_{VI/VP} = \frac{4F_{VI}(1-F_{VI})}{1 + [(2F_{VI}-1)^2 + 4r_{VI}r_{VP}F_{VI}(1+F_{VI})]} = n_{VP/VI} \quad (10)$$

در این معادله‌ها، VI و VP به ترتیب نشانگر وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید هستند. F_{VP} و F_{VI} کسر مولی لحظه‌ای وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید در کوپلیمر و r_{VP} و r_{VI} به ترتیب نسبت واکنش‌پذیری وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید را نشان می‌دهند. همچنین، احتمال افزوده شدن زنجیر در حال رشد با انتهای وینیل ایمیدازول به کومونومر وینیل ایمیدازول را نشان می‌دهد. با رسم ترکیب مخلوط کومونومر و کوپلیمر بر حسب تبدیل کلی کومونومرها، می‌توان اطلاعات مفیدی به دست آورد. با استفاده از معادله Mir-Lowery (معادله (۱۱)) [۳۰]، می‌توان تبدیل مولی کلی (x) را به کمک ترکیب کومونومر در مخلوط واکنش و نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها محاسبه کرد:

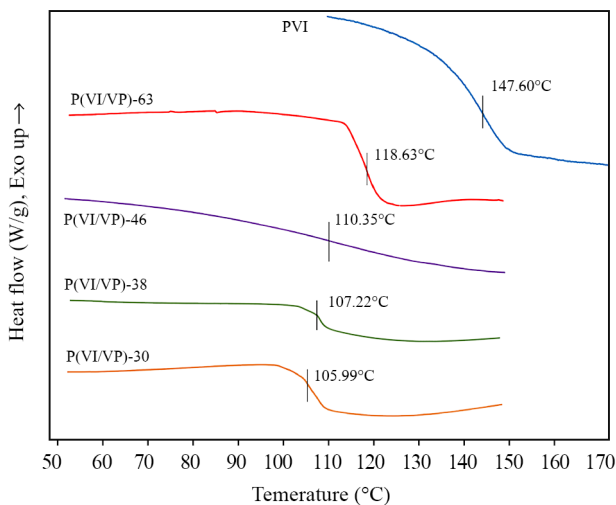
$$X = 1 - \left(\frac{f_{VI}}{f_{VI}^0} \right)^\alpha \left(\frac{1-f_{VI}}{1-f_{VI}^0} \right)^\beta \left(\frac{f_{VI}-\delta}{f_{VI}^0-\delta} \right)^\gamma \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{r_{VP}}{1-r_{VP}}, \beta = \frac{r_{VI}}{1-r_{VI}}, \gamma = \frac{1-r_{VI}r_{VP}}{(1-r_{VI})(1-r_{VP})}, \delta = \frac{1-r_{VP}}{2-r_{VI}-r_{VP}}$$

مولکولی هوموپلیمر پلی(وینیل ایمیدازول) با روش گرانی سنجی و معادله Mark-Houwink (معادله (۱)) محاسبه و مقدار 22000 g/mol به دست آمد.

بررسی خواص گرمایی

پایداری گرمایی پلی(وینیل ایمیدازول) و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) با آزمون گرماوزن سنجی زیر جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ بررسی شد (شکل ۷). پلی(وینیل ایمیدازول) تا دمای 400°C پایداری گرمایی نشان داد و کل پلیمر در یک مرحله از دمای 400°C تا 500°C با بیشینه سرعت تخریب در دمای 453°C تخریب شد [۳۲]. برخلاف پلی(وینیل ایمیدازول)، پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) تخریب دومرحله‌ای نشان داد. تخریب مرحله اول از دمای 220°C شروع و تا دمای 375°C با بیشینه سرعت تخریب در دمای 338°C انجام شد. در مرحله اول، حدود $33/8\%$ وزنی کوپلیمر تخریب شد. بخشی از این تخریب به دلیل واکنش‌های درون و بین مولکولی میان واحدهای وینیل فسفونیک اسید است که به حذف مولکولی آب منجر می‌شود. این واکنش‌ها برای هوموپلیمر وینیل فسفونیک اسید نیز گزارش شده است [۳۳]. در مرحله دوم، تخریب بسیار پهنی از دمای 436°C تا دمای 800°C با بیشینه سرعت تخریب در دمای 720°C اتفاق افتاد. این مرحله به تخریب واحدهای پلی(وینیل



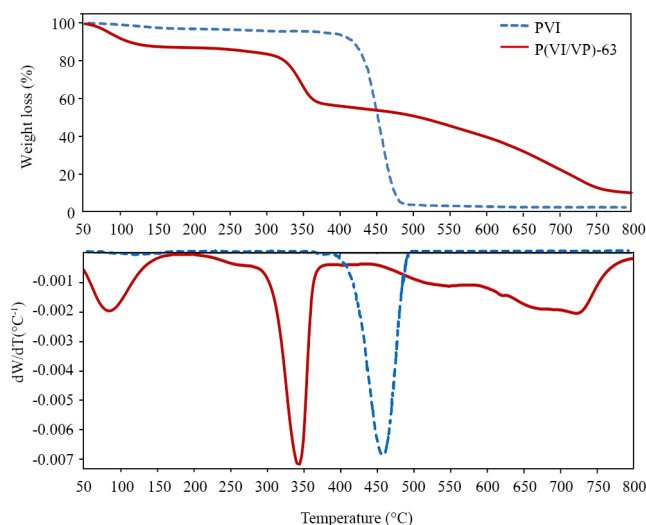
شکل ۸- دمانگاشت‌های DSC پلی(وینیل ایمیدازول) (PVI) و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) (P(VI/VP)).

تغییرات نظری همراه با داده‌های تجربی ترکیب تجمعی کوپلیمرها در کسرهای مولی مختلف وینیل ایمیدازول در مخلوط واکنش اولیه در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در تمام کسرهای مولی اولیه وینیل ایمیدازول به جز $0/80$ ، تغییرات ترکیب تجمعی کوپلیمر در تبدیل‌های کمتر از 60% مولی بسیار اندک است. در حقیقت، می‌توان تقریباً ترکیب تجمعی کوپلیمر را با ترکیب لحظه‌ای آن در تبدیل‌های کمتر از 60% مولی برابر فرض کرد. از این‌رو، با تقریب خوبی می‌توان از توالی‌های دوتایی لحظه‌ای به‌جای تجمعی استفاده کرد.

منحنی نظری ترکیب لحظه‌ای کوپلیمر که با استفاده از معادله دیفرانسیلی ترکیب کوپلیمر یعنی معادله Lewis-Mayo (معادله (۱۳)) [۳۱] به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. سامانه کوپلیمر شدن وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید یک نقطه آزئوتروپ ناپایدار با ترکیب $f_{VI}^0 = F_{VI} = (1 - r_{VP}) / (2 - r_{VI} - r_{VP}) = 0/124$ را نشان می‌دهد.

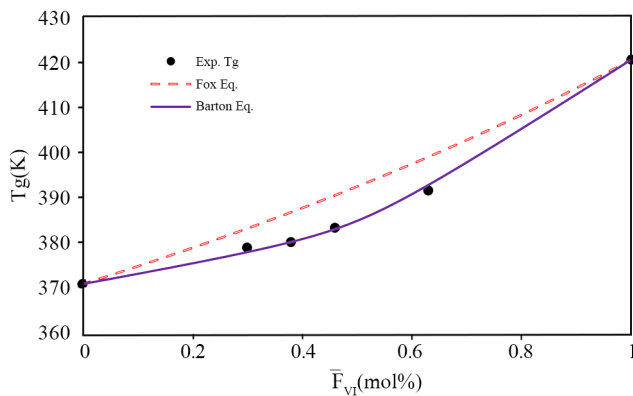
$$F_{VI} = \frac{r_{VI}(f_{VI}^0)^2 + f_{VI}^0 f_{VP}^0}{r_{VI}(f_{VI}^0)^2 + f_{VI}^0 f_{VP}^0 + r_{VP}(f_{VP}^0)^2} \quad (13)$$

به دلیل نبود دستگاه سوانگاری ژل تراوای ستون آبی دقیق، وزن



شکل ۷- منحنی‌های TGA پلی(وینیل ایمیدازول) (PVI22) و کوپلیمر پلی(وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) (P(VI/VP)-63) زیر جو نیتروژن.

Fig. 7. TGA curves of poly(vinylimidazole) (PVI22) and poly(vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymer (P(VI/VP)-63) under N_2 atmosphere.



شکل ۱۰- مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده T_g به‌وسیله معادله Fox-Barton برای کوپلیمرهای پلی (وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید).
Fig. 10. Experimental and predicted T_g values by the Fox-Barton equation for poly(vinylimidazole/vinylphosphonic acid) copolymers.

شده است. هوموپلیمر پلی (وینیل ایمیدازول) دمای انتقال شیشه‌ای $147/60^\circ\text{C}$ نشان داد که با مقادیر گزارش شده در مراجع [۱۶،۱۷] مطابقت دارد. مشاهده می‌شود، با کاهش مقدار وینیل ایمیدازول در کوپلیمرها از ۶۳٪ تا ۳۰٪ مولی، دمای انتقال شیشه‌ای کاهش یافته است. دمای انتقال شیشه‌ای پلی (وینیل فسفونیک اسید) با استفاده از آزمون DSC مشاهده نشد. در ادامه، از آزمون گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) استفاده شد که حساسیت بیشتری برای اندازه‌گیری T_g دارد. شکل ۹ منحنی‌های تغییرات مدول و $\text{Tan}\delta$ پلی (وینیل فسفونیک اسید) را برحسب دما نشان می‌دهد. دمای انتقال شیشه‌ای پلی (وینیل فسفونیک اسید) از قله منحنی $\text{Tan}\delta$ ، $97/9^\circ\text{C}$ به‌دست آمد. مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده T_g به‌وسیله معادله Fox-Barton نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، معادله Fox-Barton نتوانسته مقادیر T_g کوپلیمرها را به‌خوبی پیش‌بینی کند. به‌خوبی تبیین شده است، T_g پیش‌بینی شده کوپلیمرها به‌وسیله معادله Fox-Barton از مقادیر تجربی آن‌ها انحراف نشان می‌دهد. مشخص شده است، هنگام بررسی وابستگی T_g کوپلیمرها به ترکیب کوپلیمر باید اثر توزیع توالی‌ها در بررسی‌ها نیز لحاظ شود. بر اساس این فرض که انرژی سختی زنجیر کوپلیمر جمع‌پذیر است، Gibbs و Dimarzio معادله (۱۵) را پیشنهاد دادند [۲۹]:

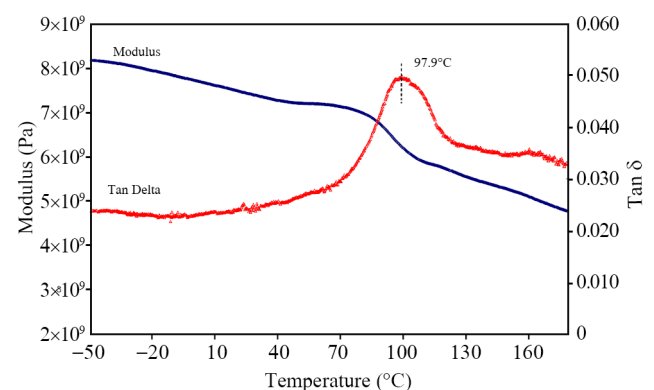
$$n_A(T_g - T_{g,A}) + n_B(T_g - T_{g,B}) = 0 \quad (15)$$

در این معادله، n_i کسری از یک پیوند چرخشی نوع i در زنجیر

ایمیدازول) پروتون‌دار شده نسبت داده شد که در اثر برهم‌کنش با واحدهای باقی‌مانده وینیل فسفونیک اسید دیرتر تخریب می‌شوند. افزون بر این، برخلاف پلی (وینیل ایمیدازول) که کاملاً تخریب شد، حدود ۱۰٪ وزنی از کوپلیمر در انتها باقی ماند [۳۴] که نشانگر برهم‌کنش‌های قوی هیدروژنی میان واحدهای وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید است. افزون بر این، وزن باقی‌مانده حدود ۱۰٪ وزنی در دما زیاد را احتمالاً می‌توان به تشکیل درشت‌مولکول معدنی پایدار بر پایه فسفر نسبت داد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های ذاتی پلیمرهاست که بیانگر خواص و کاربردهای بالقوه آن‌هاست. معادله Fox (معادله (۱۴)) معادله معمولی است که برای بررسی وابستگی T_g به ترکیب کوپلیمر (یا آمیزه) از آن استفاده می‌شود:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} \quad (14)$$

در این معادله، w_i جزء وزنی هر پلیمر در آمیزه یا هر کومونومر در کوپلیمر، T_{gi} دمای انتقال شیشه‌ای هوموپلیمرهای تشکیل‌دهنده کوپلیمر (یا دمای انتقال شیشه‌ای جزء i در آمیزه) و T_g دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر یا آمیزه است. دمای انتقال شیشه‌ای هوموپلیمر پلی (وینیل ایمیدازول) و کوپلیمرهای پلی (وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) با استفاده از آزمون DSC اندازه‌گیری شد. دمانگاشت‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی پلی (وینیل ایمیدازول) و کوپلیمرهای پلی (وینیل ایمیدازول-وینیل فسفونیک اسید) در شکل ۸ نشان داده



شکل ۹- منحنی‌های تغییر مدول و $\text{Tan}\delta$ پلی (وینیل فسفونیک اسید) برحسب دما به‌دست‌آمده از آزمون DMTA.

Fig. 9. Modulus and $\text{Tan}\delta$ change curves of poly(vinylphosphonic acid) versus temperature obtained from DMTA test

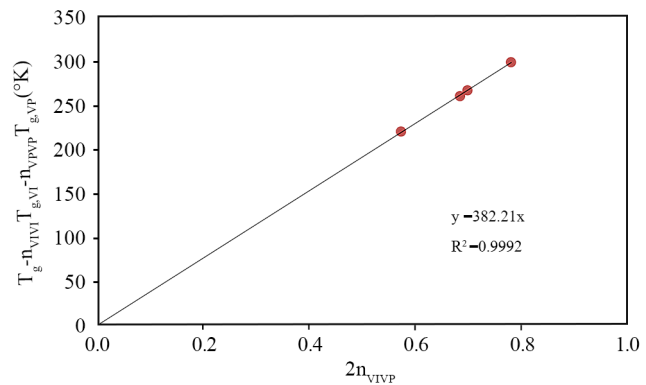
دمای انتقال شیشه‌ای هومو و کوپلیمرهای پلی(وینیل ایمیدازول- وینیل فسفونیک اسید) در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. با استفاده از دماهای انتقال شیشه‌ای تجربی کوپلیمرها و مقادیر توالی‌های دوتایی به دست آمده برای هر کوپلیمر در بخش قبل و رسم عبارت دوتایی با استفاده از شیب خط عبوری از داده‌های رسم شده (خط باید از مبدأ نیز عبور کند) مقدار $T_{g,ip}$ (دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر متناوب پلی(وینیل ایمیدازول-متناوب-وینیل فسفونیک اسید)) را محاسبه کرد. با استفاده از شیب خط رسم شده در شکل ۱۱، مقدار $T_{g,ip}$ برابر $109/06^{\circ}\text{C}$ به دست آمد. حال با داشتن $T_{g,ip}$ ، می‌توان با استفاده از معادله Barton، مقدار T_g کوپلیمرها را برحسب ترکیب کوپلیمر پیش‌بینی کرد. با استفاده از معادله‌های (۸) تا (۱۰)، توالی دوتایی مونومرها در کوپلیمر برحسب ترکیب کوپلیمر به دست آمد. در نهایت، با استفاده از معادله Barton (معادله (۱۶))، مقدار T_g کوپلیمر محاسبه شد. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، معادله Barton به خوبی توانسته است، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمرها را پیش‌بینی کند.

نتیجه‌گیری

هوموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن مونومرهای ۱-وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید با روش پلیمر شدن رادیکالی آزاد انجام شد. نسبت واکنش‌پذیری کومونومرهای ۱-وینیل ایمیدازول و وینیل فسفونیک اسید با استفاده از روش Kelen-Tudos توسعه‌یافته و نتایج آزمون $^1\text{H NMR}$ به ترتیب $0/78$ و $0/77$ به دست آمد. توالی دوتایی مونومرها در کوپلیمرها (ریزساختار کوپلیمرها) با استفاده از نسبت‌های واکنش‌پذیری محاسبه شده برای کومونومرها و معادله‌های نظری تعیین شد. مشخص شد، ریزساختار کوپلیمرها اثر شایان توجهی بر دمای انتقال شیشه‌ای آن‌ها دارد که با استفاده از معادله نظری Barton به خوبی قابل پیش‌بینی است. بنابراین نتیجه گرفته شد، برای پیش‌بینی دقیق دمای انتقال شیشه‌ای به جای استفاده از ترکیب شیمیایی کوپلیمر باید از توزیع ترکیب شیمیایی کوپلیمر استفاده کرد.

مراجع

1. Tirrell D.A., Mark H.B.N., Overberger C.G., and Menges G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. John Wiley



شکل ۱۱- منحنی حالت خطی شده معادله Barton (معادله (۱۶)).
Fig. 11. Linearized plot of the Barton equation (Eq. (16)).

کوپلیمر (کسر مولی هر مونومر در کوپلیمر) و $T_{g,i}$ به ترتیب دماهای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر و هوموپلیمر را نشان می‌دهند. Barton برای نشان دادن اثر توالی دوتایی AB و BA در کوپلیمرهای دوتایی A و B، عبارت دیگری به معادله Gibbs و Dimarzio اضافه کرد (معادله (۱۶)) [۲۹]:

$$T_g = n_{AA} T_{g,AA} + n_{BB} T_{g,BB} = n_{AB} T_{g,AB} + n_{BA} T_{g,BA} \quad (16)$$

$$= n_{AA} T_{g,AA} + n_{BB} T_{g,BB} + 2n_{AB} T_{g,AB}$$

در این معادله، n_{ij} و $T_{g,ij}$ به ترتیب کسر مولی توالی دوتایی ij و دمای انتقال شیشه‌ای مرتبط با آن را نشان می‌دهند. $T_{g,AB}$ دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر متناوب پلی(AB) را نشان می‌دهد که برابر با $T_{g,BA}$ است. با استفاده از معادله Barton و در دسترس بودن مقدار T_g کوپلیمر متناوب پلی(AB) می‌توان تغییرات دمای انتقال شیشه‌ای کوپلیمر مدنظر را با در نظر گرفتن اثر توالی‌های دوتایی و ریزساختار کوپلیمر، بهتر پیش‌بینی کرد. با وجود این، در بیشتر موارد مقدار $T_{g,AB}$ برای کوپلیمرها به طور تجربی در دسترس نیست. از این رو، با داشتن مقادیر T_g هوموپلیمرهای تشکیل‌دهنده کوپلیمر و T_g چند کوپلیمر مدنظر با ترکیب متفاوت و استفاده از شکل خطی شده معادله Barton (معادله (۱۷)) [۲۹] می‌توان $T_{g,AB}$ را به دست آورد:

$$T_g - n_{AA} T_{g,AA} + n_{BB} T_{g,BB} = 2n_{AB} T_{g,AB} \quad (17)$$

and Sons, New York, 4, 192, 1986.
2. Farrokhi M. and Abdollahi M., *Synthesis and Characterization*

- of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate Copolymers by Reverse Iodine Transfer Radical Polymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 61-72, 2015.
3. Fernández-Monreal C., Martínez G., Sánchez-Chaves M., and López Madruga E., Solvent Effect on the Free-Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with t-Butyl Acrylate, *J. Polym. Sci., A: Polym. Chem.*, **39**, 2043-2048, 2001.
 4. Fernández-García M., Torrado M., Martínez G., Sánchez-Chaves M., and Madruga E., Free Radical Copolymerization of 2-Hydroxyethyl Methacrylate with Butyl Methacrylate: Determination of Monomer Reactivity Ratios and Glass Transition Temperatures, *Polymer*, **41**, 8001-8008, 2000.
 5. Schoonbrood H.A., Aerdt A.M., German A.L., and Van der Velden G.P., Determination of the Intra-and Intermolecular Microstructure of Bulk and Emulsion Copolymers of Styrene and 2-Hydroxyethyl Methacrylate by Means of Proton NMR and Gradient Polymer Elution Chromatography, *Macromolecules*, **28**, 5518-5525, 1995.
 6. Santanakrishnan S. and Hutchinson R.A., Free-radical Polymerization of n-Vinylimidazole and Quaternized Vinylimidazole in Aqueous Solution, *Macromol. Chem. Phys.*, **214**, 1140-1146, 2013.
 7. Anderson E.B. and Long T.E., Imidazole-and Imidazolium-Containing Polymers for Biology and Material Science Applications, *Polymer*, **51**, 2447-2454, 2010.
 8. Molina M.J., Gómez-Antón M.R., and Piérola I.F., Factors Driving the Protonation of Poly(N-vinylimidazole) Hydrogels, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 2294-2307, 2004.
 9. Horta A., Molina M.Js., Gómez-Antón M.R., and Piérola I.F., The pH Inside a Swollen Polyelectrolyte Gel: Poly(N-vinylimidazole), *J. Phys. Chem. B*, **112**, 10123-10129, 2008.
 10. Pu H., Qin Y., Wan D., and Yang Z., Proton-conducting Polymers via Free Radical Polymerization of Diisopropyl-p-Vinylbenzyl Phosphonate and 1-Vinylimidazole, *Macromolecules*, **42**, 3000-3004, 2009.
 11. Jithunsa M., Tashiro K., Nunes SP., and Chirachanchai S., Preparation of 4 (5)-Vinylimidazole-co-Acrylic Acid Copolymer and Thermal Performances Related to Applicability as PEM Fuel Cells, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 1389-1395, 2008.
 12. Annenkov V., Danilovtseva E., Tenhu H., Aseyev V., Hirvonen S.P., and Mikhaleva A., Copolymers of 1-Vinylimidazole and (meth) Acrylic Acid: Synthesis and Polyelectrolyte Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1027-1032, 2004.
 13. Tan J.S. and Sochor A.R., Chain Characteristics and Counterion Binding of Poly(N-vinylimidazole) and Its Protonated and Quaternized Salts, *Macromolecules*, **14**, 1700-1706, 1981.
 14. Taherkhani Z., Abdollahi M., and Sharif A., Synthesis and Microstructural Characterization of Low to High Molecular Weight Poly(vinylphosphonic acid)s: Effect of Molecular Weight and Temperature on Acidity and Polyelectrolyte Behavior, *J. Polym. Res.*, **24**, 132, 2017.
 15. Durmus Z., Kavas H., Sozeri H., Toprak MS., Aslan A., and Baykal A., Poly(vinyl phosphonic acid) (PVPA)-BaFe₁₂O₁₉ Nanocomposite, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **25**, 1185-1193, 2012.
 16. EF P. and Hatsuo I., Fourier Transform Infrared Studies on the Thermal Degradation of Polyvinylimidazoles: Part I, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5021-5034, 1986.
 17. Talu M., Demiroğlu E.U., Yurdakul Ş., and Badoğlu S., FTIR, Raman and NMR Spectroscopic and DFT Theoretical Studies on Poly(N-vinylimidazole), *Spectrochim. Acta A*, **134**, 267-275, 2015.
 18. Annenkov V.V., Danilovtseva E.N., Tenhu H., Aseyev V., Hirvonen S.P., and Mikhaleva A.I., Copolymers of 1-Vinylimidazole and (Meth)acrylic Acid: Synthesis and Polyelectrolyte Properties, *Eur. Polym. J.*, **40**, 1027-1032, 2004.
 19. Dambatta B.B., Ebdon J.R., and Huckerby T.N., Unusual Influences of Temperature and Medium on the Tacticity of Radically Polymerised Poly(n-vinyl imidazole), *Eur. Polym. J.*, **20**, 645-652, 1984.
 20. Barboiu V., Streba E., Holerca MN., and Luca C., Reactions on Polymers with Amine Groups. II. Reactions of Poly(N-vinylimidazole) and Its Model Compound with Unsaturated Carboxylic Acids, *J. Macromol. Sci. A*, **32**, 1385-1396, 1995.
 21. Bingöl B., Meyer W.H., Wagner M., and Wegner G., Synthesis, Microstructure, and Acidity of Poly(vinylphosphonic acid), *Macromol. Rapid Comm.*, **27**, 1719-1724, 2006.
 22. Celik S.U., Akbey U., Graf R., Bozkurt A., and Spiess H.W., Anhydrous Proton-Conducting Properties of Triazole-Phosphonic Acid Copolymers: A Combined Study with MAS NMR, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6058-6066, 2008.
 23. Trumbo D.L., An Analysis of the ¹H-NMR and ¹³C-NMR Spectra of Poly(2-methyl-N-vinyl imidazole), *Polym. Bull.*, **34**, 455-460, 1995.
 24. Komber H., Steinert V., and Voit B., H, ¹³C, and ³¹P NMR Study on Poly(vinylphosphonic acid) and Its Dimethyl Ester,

- Macromolecules*, **41**, 2119-2125, 2008.
25. Soejima T., Satoh K., and Kamigaito M., Sequence-Regulated Vinyl Copolymers with Acid and Base Monomer Units via Atom Transfer Radical Addition and Alternating Radical Copolymerization, *Polym. Chem.*, **7**, 4833-4841, 2016.
26. Schmidt C., Merz F., Jiang S., Drache M., and Schmidt-Naake G., Copolymerization Behavior of Acid-Base Monomer Systems and Properties of Their Corresponding Polymers, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 428-436, 2007.
27. Stergiou G., Dousikos P., and Pitsikalis M., Radical Copolymerization of Styrene and Alkyl Methacrylates: Monomer Reactivity Ratios and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1963-1970, 2002.
28. Igarashi S., Representation of Composition and Blockiness of the Copolymer by a Triangular Coordinate System, *J. Polym. Sci., B: Polym. Lett.*, **1**, 359-363, 1963.
29. Liu G., Meng Z., Wang W., Zhou Y., and Zhang L., Sequence Distribution Effects on Glass Transition Temperatures of Copolymers: An Extended Gibbs-DiMarzio Equation in View of Bond Rotation Flexibility, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 93-99, 2008.
30. Meyer V.E. and Lowry G.G., Integral and Differential Binary Copolymerization Equations, *J. Polym. Sci. A*, **3**, 2843-2851, 1965.
31. Mayo F.R. and Lewis F.M., Copolymerization. I. A Basis for Comparing the Behavior of Monomers in Copolymerization; the Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate. *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1594-1601, 1944.
32. Fodor C., Bozi J., Blazsó M., and Iván B., Thermal Behavior, Stability, and Decomposition Mechanism of Poly(N-vinylimidazole), *Macromolecules*, **45**, 8953-8960, 2012.
33. Jiang D.D., Yao Q., McKinney M.A., and Wilkie, TGA/FTIR Studies on the Thermal Degradation of Some Polymeric Sulfonic and Phosphonic Acids and Their Sodium Salts, *Polym. Degrad. Stab.*, **63**, 423-434, 1999.
34. Sannigrahi A., Arunbabu D., Sankar R.M., and Jana T., Tuning the Molecular Properties of Polybenzimidazole by Copolymerization, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 12124-12132, 2007.