



خواص گرمایی و ریزساختارهای کوپلیمرها و تریپلیمرهای قطعه ای پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) و پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)

محمد علی سمسارزاده*، محمد رضا رستمی درونکلا

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

دریافت: ۸۷/۲/۱۵، پذیرش: ۸۷/۵/۱۸

چکیده

ریزساختار و خواص گرمایی انواع کوپلیمرها و تریپلیمرهای قطعه ای سنتز شده از راه پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم با درشت آغازگر پلی وینیل استات کلردار شده بررسی شدند. کسر مولی هر یک از قطعه ها و طول زنجیر کوپلیمر برای کوپلیمرهای قطعه ای پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) از راه مقادیر حاصل از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن محاسبه شدند. دماهای انتقال شیشه ای قطعه های پلی وینیل استات و متیل آکریلات با روش گرماسنجی پوششی تفاضلی به ترتیب حدود ۳۶ و ۸۰°C به دست آمد. تغییرات تخریب این نوع از کوپلیمرهای قطعه ای با آزمون تجزیه گرماوزنی تقریباً مشابه و سه مرحله تخریب مربوط به دمای شروع تخریب کلرهای موجود در زنجیر کوپلیمر، قطعه های پلی وینیل استات و پلی متیل آکریلات به ترتیب ۲۳۸، ۲۹۵ و ۳۴۵°C است. در بررسی خواص گرمایی تریپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات) دیده شد که با افزایش کسر مولی واحد متیل متاکریلات در قطعه دوم از مقدار ۰/۳۵۸ به ۰/۷۳۳ و دمای انتقال شیشه ای آن از ۴۹ به ۹۱°C افزایش می یابد. روند تغییرات کاهش وزن در بررسی تخریب هر دو تریپلیمر قطعه ای مشابه است و بیشتر بودن دمای تخریب گرمایی واحد متیل آکریلات موجب تأخیر دمای تخریب واحد متیل متاکریلات در کوپلیمر می شود.

واژه های کلیدی

پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم،
ریزساختار،
گرماسنج پوششی تفاضلی،
کوپلیمر قطعه ای، تریپلیمر قطعه ای

*مسئول مکاتبات، پیام نگار:

semsarzadeh@modares.ac.ir

Thermal Property and Microstructures of Poly(VAc-*b*-MA) and PVAc-*b*-Poly(MA-*co*-MMA) Block Copolymers and Terpolymers

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

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 5 May 2009, accepted 9 August 2009

Abstract

The microstructure and thermal properties of the synthesized block copolymers and terpolymers via atom transfer radical polymerization (ATRP) were studied. The mole fraction of the blocks and chain length of the PVAc-*b*-PMA block copolymers were estimated with ¹H NMR spectroscopy. Differential scanning calorimetry measurement shows two different transitions at 36°C and 8°C assigned to PVAc and PMA blocks. Thermogravimetric analysis demonstrated the similar thermal degradation behavior of the block copolymers and a three-step degradation around 238, 295 and 345°C were attributed to dechlorination step and decomposition of the PVAc and PMA blocks. Study of thermal properties of PVAc-*b*-Poly(MA-*co*-MMA) copolymers indicated that glass transition temperature of second block increased from 49°C to 91°C with increase in MMA mole fraction from 0.358 to 0.733. The losses in the thermal degradation of block terpolymers were similar, and the higher thermal degradation temperature of MA unit has delayed the thermal degradation temperature of MMA in copolymer.

Key Words

atom transfer radical
polymerization,
microstructure,
differential scanning calorimeter,
block copolymer, block terpolymer

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

مقدمه

بهبود و طراحی خواص بسیاری از پلیمرهای ساخته شده روش جدیدی برای ساخت انواع پلیمرها با عاملیت، ترکیب درصد، ریزساختار و توپولوژی قابل طراحی و کنترل شده می‌دهد. ساخت درشت مولکول‌ها با ویژگی‌های گفته شده، با روشی بر اساس مبانی پلیمرشدن زنده امکان‌پذیر است. در این روش زنجیرها هم‌زمان با هم شروع به رشد می‌کنند و تقریباً هیچ اختتامی حین انجام واکنش‌ها رخ نمی‌دهد. در این نوع پلیمرشدن که پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده (CRP) نامیده می‌شود، کنترل ساختاری خوب و توزیع وزن مولکولی باریک به واسطه تبادل سریع میان اجزای فعال و غیرفعال به وجود می‌آید [۱،۲]. فرایند پلیمرشدن رادیکالی کنترلی آینده بسیار روشنی دارد و امید می‌رود که در سال‌های آینده بسیاری از محصولات جدید ساخته شده با این فرایندها وارد بازار فروش محصولات پلیمری شوند [۱]. مقدار مواد پلیمری که با روش‌های پلیمرشدن رادیکالی آزاد کنترل شده تا کنون تهیه شده‌اند، معادل ۱۰ درصد کل مواد پلیمری است که در فرایندهای پلیمرشدن رادیکالی آزاد تهیه شده‌اند [۳].

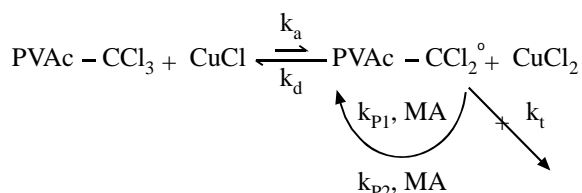
از میان روش‌های مختلف موجود در فرایند پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده، پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم روش موثرتری برای کنترل بهتر پلیمرشدن آکریلاتی‌ها، متاکریلاتی‌ها، استیرنی‌ها و مونومرهایی با عاملیت‌های آمینی است. اما، ماهیت این فرایند رادیکالی کنترل شده است و با کنترل مواردی چون ترکیب کوپلیمرهای مختلف قطعه‌ای، آماری و پیوندی، توپولوژی پلیمرها (پلیمرهای شاخه‌ای، شانه‌ای، ستاره‌ای و شبکه‌ای در طول زنجیر) [۴،۵]، عاملیت‌ها (درشت آغازگرها، پلیمرهای ستاره‌ای چندبازویی، پلیمرهایی با عاملیت‌های جانبی در طول زنجیر و پلیمرهایی با درجه شاخه‌ای فراوان) [۶،۷] و ریزساختارها می‌توان ساختار کلی پلیمرهای ساخته شده و خواص ظاهری آنها را کنترل کرد.

اولین پلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده با این روش، کوپلیمر قطعه‌ای پلی‌متیل متاکریلات با پلی‌استیرن و نیز پلی‌استیرن با پلی‌متیل آکریلات است [۴]. آزمایش‌های مختلفی برای ساخت انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای با ساختارهای کنترل شده به کمک فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم انجام شده است. در کوپلیمرهای قطعه‌ای با مونومرهای مختلف تکرار شونده در طول زنجیر، خواص و شکل‌شناسی زنجیر پلیمر ساخته شده، وابسته به طول زنجیر، ترکیب درصد و ساختار هر یک از مونومرها در هر قطعه و نحوه قرار گرفتن هر یک از قطعه‌ها در طول زنجیر پلیمر نهایی است [۵].

در کوپلیمرهای قطعه‌ای در برخی موارد یکی از قطعه‌ها شامل

کوپلیمر تصادفی میان مونومرهای مختلف آکریلاتی و متاکریلاتی و با عاملیت‌های مختلف است که هریک ویژگی خاص خود را دارند [۸]. این نوع از قطعه‌ها، در غلظت‌های مختلف از مونومرها در خوراک، با ترکیب درصد‌های مختلف از دو مونومر در قطعه نهایی ساخته می‌شوند.

ساز و کار کلی برای ساخت انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای با استفاده از درشت‌آغازگر عامل دار شده تلومر پلی وینیل استات (PVAc-CCl₃) در زیر آمده است:



همان‌طور که دیده می‌شود، رادیکال آزاد از فرایند تبادل اتم کلر با کاتالیزور در تراز اکسایشی پایین‌تر (CuCl) انجام می‌شود و درشت رادیکال‌ها در زمان بسیار کوتاه تولید می‌شوند. سپس، هریک از مونومرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات با توجه به مقدار غلظت و فعالیت [۲] و با ثابت‌های انتشار مربوط به هریک از مونومرها در واکنش کوپلیمرشدن شرکت می‌کنند و انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای با ترکیب متنوع از مونومرهای مزبور ساخته می‌شوند. در واکنش‌های انجام شده از راه پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم از واکنش‌های احتمالاً صرف نظر می‌شود. در این ساز و کار CuCl₂ کاتالیزور در تراز اکسایشی بالاتر قرار دارد.

انواع پلیمرهای ساخته شده با قطعه‌های دوتایی [۹،۱۰]، سه و حتی پنج تایی [۱۱]، کاربردها و خواص متفاوتی دارند. هر یک از قطعه‌ها بسته به ساختار مونومرها به روش‌های مختلف ساخته می‌شوند و حتی گاهی از ترکیب چند روش پلیمرشدن برای ساخت قطعه‌ها استفاده می‌شود. برای مثال، زمانی که برخی از مونومرها با فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم پلیمر نمی‌شوند، این قابلیت را دارند که در ابتدا در سامانه‌های پلیمرشدن مناسب (یونی، حلقه‌گشا، مرحله‌ای و رادیکالی آزاد) مونومر مورد نظر پلیمر شود و پس از عامل‌دار شدن انتهای زنجیر پلیمری ساخته شده، در فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم به شکل قطعه‌های دوتایی و حتی بیشتر درآیند [۴].

عمده کاربردهای کوپلیمرهای قطعه‌ای حاصل از فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم در رزین‌های نوع گرمانرم کشسان، افزودنی به عنوان سازگارکننده در آمیزه‌های پلیمری، نانو مواد، مواد زیست‌سازگار، مواد قابل استفاده برای ساخت غشاها و ساخت انواع مواد فعال سطحی است [۱].

کوپلیمر متیل آکریلات و متیل متاکریلات نیز برای اولین بار با روش‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) و تجزیه گرمائزنی (TGA) بررسی و نتایج با خواص ساختاری حاصل از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن مقایسه شدند.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از مونومرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات با خلوص بیش از ۹۹ درصد محصول Merck استفاده شد. برای خالص‌سازی مونومرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات از بازدارنده، مونومر مورد نظر ابتدا از ستون آلومینای بازی عبور داده شد [۲۸] و برای حذف رطوبت ایجاد شده از کلسیم هیدرید استفاده شد.

تلمرهای پلی وینیل استات (PVAc-CCl₃) به عنوان درشت‌آغازگر [۲۲] از واکنش تلمرشدن مونومر وینیل استات در مجاورت حلال یا تلوزن کلروفرم در دمای ۶۰°C با آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل ساخته شدند. در واکنش‌های انجام شده در سامانه ناپیوسته، با تغییر غلظت آغازگر و تلوزن انواع تلمرها با درصد تلمر متنوع و وزن مولکولی‌های مختلف ساخته شدند. در این پژوهش، از سه نمونه تلمر با وزن مولکولی ۱۶۵۶، ۲۴۸۲ و ۳۲۹۲ g/mol و توزیع‌های ۱/۷، ۷/۸۲ و ۱۷/۷۷ استفاده شد [۲۲].

کاتالیزور CuCl، محصول Merck با خلوص بیش از ۹۷ درصد ابتدا درون اسید استیک یخی برای مدت ۲۴ h هم‌زده شد. نمونه حاصل با اتانول مطلق و سپس با دی‌اتیل اتر چند مرتبه شسته و سپس در دمای ۴۰°C و خلأ خشک شد [۲۲].

حلال تتراهیدروفوران با خلوص بیش از ۹۹/۸ درصد و لیگاند N,N,N',N'-پنتامتیل‌دی‌اتیلن‌تری‌آمین با خلوص بیش از ۹۸ درصد محصول Merck به شکل تهیه شده استفاده شدند.

دستگاه‌ها

ساختار پلیمرهای سنتز شده با روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (H NMR) بررسی شد. بررسی ساختاری انواع کوپلیمرها و تریپلیمرهای قطعه‌ای سنتز شده پس از خالص‌سازی کامل از مونومر، حلال و کاتالیزور انجام شد.

در این روش، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن Bruker مدل AVANCE DRX400 (۴۰۰MHz) به کار گرفته شد. تجزیه

تحلیل ساختاری شامل طول هریک از قطعه‌ها، عاملیت زنجیرها، فعال ماندن عاملیت‌های انتهایی زنجیر برای ساخت کوپلیمرهای قطعه‌ای و نظم فضایی انواع کوپلیمرها با روش‌هایی چون طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و تبدیل فوریه زیرقرمز انجام می‌شوند [۸-۱۲].

مزیت استفاده از آزمون‌های گرمایی، برای انواع پلیمرها در محدوده متنوع دمایی، ارتباط دادن ویژگی ساختاری با خواص گرمایی آنهاست. از انواع روش‌های مختلف موجود مانند گرماسنجی پویشی تفاضلی برای تعیین مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای استفاده می‌شود [۱۳]. از آن جا که ارتباط دقیقی میان خواص گرمایی و ساختار انواع قطعه‌ها و کوپلیمرها وجود دارد و جواب‌های حاصل از روش‌های گرمایی نسبی است، بنابراین جواب‌های به دست آمده در این روش‌ها با بررسی‌های ساختاری به کمک روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن قابل ترکیب است [۱۷-۱۴]. در کوپلیمرهایی که به طور تصادفی تهیه می‌شوند نیز با تغییر ترکیب درصد هریک از مونومرها در ساختار کوپلیمر دمای انتقال شیشه‌ای آن تغییر می‌کند. البته یک دمای انتقال شیشه‌ای بین دماهای انتقال شیشه‌ای دو هموپلیمر به طور مجزا دیده می‌شود [۱۴].

بررسی تخریب و پایداری گرمایی انواع پلیمرها با ساختارهای مختلف به کمک آزمون تجزیه گرمائزنی (TGA) انجام می‌شود [۱۳]. تغییرات دمای تخریب در کوپلیمرهای قطعه‌ای وابسته به ویژگی ساختاری عوامل تکرار شونده است و هر ساختاری در طول زنجیر قطعه، دمای شروع تخریب و روند خاص خود را برای تخریب دارد [۱۱، ۱۴، ۱۷].

کارهای متنوعی روی ساخت کوپلیمرهای قطعه‌ای با درشت‌آغازگرهای پلی وینیل استات و انواع مونومرهای متیل آکریلات، استیرین و متیل متاکریلات انجام شد [۲۷-۱۷]. در عمده کارهای انجام شده بررسی سینتیکی، محاسبه ثوابت واکنش و تحلیل ساختاری با روش‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و تبدیل فوریه زیرقرمز انجام شد. در برخی موارد از انواع کوپلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده، خواص گرمایی برای کوپلیمرهای متیل متاکریلات و استیرین نیز صورت گرفت.

در این پژوهش، برای اولین بار بررسی دقیق ساختاری انواع کوپلیمرهای پلی(وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) و محاسبه طول قطعه‌ها و وزن مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای با روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن انجام شد. بررسی خواص گرمایی انواع قطعه‌ها شامل هموپلیمرهای پلی وینیل استات، متیل آکریلات و

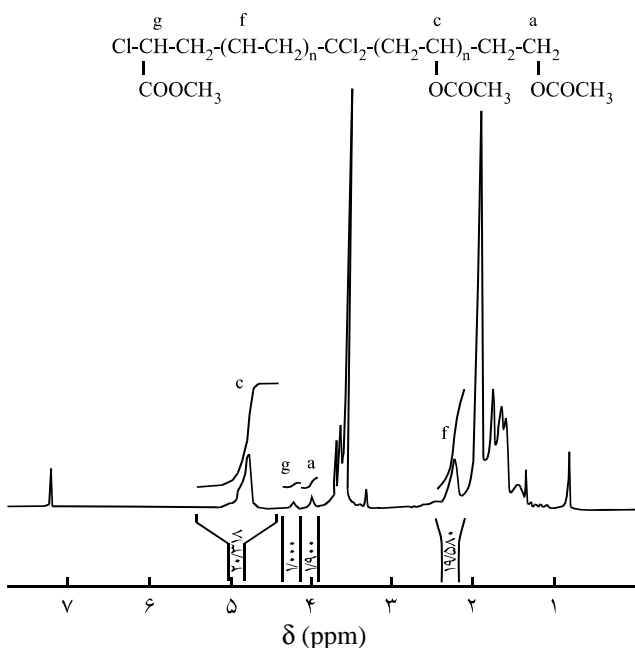
تتراهیدروفوران حل و از ستون آلومینای خنثی عبور داده شدند تا کاتالیزور موجود از پلیمر جدا شود. سپس، نمونه‌ها در گرم‌خانه خلاء و در دمای 50°C تا وزن ثابت خشک شدند.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری و خواص گرمایی کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی‌وینیل استات با متیل آکریلات

از آن جا که طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن روشی دقیق و معمول برای بررسی ساختاری انواع پلیمرهای سنتز شده است [۲۴-۱۸]، در این پژوهش ساختار کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی‌وینیل استات با متیل آکریلات برای سه نمونه از کوپلیمرهای قطعه‌ای با این روش بررسی شد.

در شکل ۱ طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن یک نمونه از کوپلیمر قطعه‌ای حاصل از واکنش (۲) آمده است [۲۲]. از آن جا که در این پژوهش، کسر مولی هریک از قطعه‌های وینیل استات و متیل آکریلات و وزن مولکولی کوپلیمر قطعه‌ای ارزیابی می‌شود. بنابراین، تنها پیک‌های هیدروژن مشخصه هریک از واحدها بررسی می‌شود و برای سایر هیدروژن‌ها به دلیل روی هم قرار گرفتن پیک‌ها بررسی انجام نمی‌شود. هیدروژن گروه متین (CH) مربوط به مونومر



شکل ۱ - طیف ^1H NMR برای کوپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) حاصل از واکنش ۲ [۲۲].

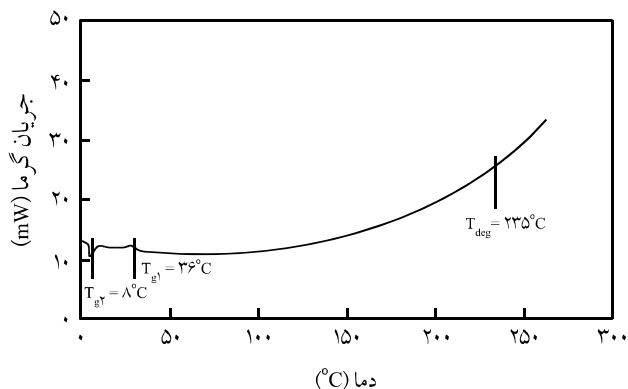
نمونه‌ها در دمای محیط و با حلال کلروفرم دوتریم‌دار انجام شد. بررسی دمای انتقال شیشه‌ای هریک از قطعه‌ها با روش گرماسنجی پویایی تفاضلی بود. در این روش به کمک گرماسنج پویایی تفاضلی مدل ۱ Pyris زیر جو نیتروژن و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انواع نمونه‌های کوپلیمر و تریپلیمر قطعه‌ای با وزن‌های حدود $6-10\text{ mg}$ بررسی شدند. بسته به نوع پلیمر، دمای شروع تجزیه متفاوت بود و در محدوده صفر درجه سانتی‌گراد تا دمای محیط تغییر می‌کرد. دمای نهایی تجزیه نیز بسته به نوع نمونه پلیمر حدود دمای $260-300^{\circ}\text{C}$ بود. بررسی دمای تخریب هریک از قطعه‌ها و دمای شروع تخریب با روش آزمون تجزیه گرمائزنی انجام شد. در این روش به کمک دستگاه گرمائزنی PL-STA ۱۵۰۰ زیر جو آرگون و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ انواع نمونه‌های کوپلیمر و تریپلیمر قطعه‌ای با وزن‌های حدود $3-5\text{ mg}$ بررسی شدند. شروع کار از دمای محیط و دمای نهایی $650-700^{\circ}\text{C}$ بود.

تهیه کوپلیمر قطعه‌ای پلی(وینیل استات - متیل آکریلات)

واکنش پلیمر شدن مونومر متیل آکریلات با کاتالیزور CuCl و لیگاند $\text{N,N,N',N'-pentamethyl diethylenetriamine}$ در دمای 80°C انجام شد [۲۲]. در این بررسی، واکنش‌های پلیمر شدن ۱، ۲ و ۳ با سه نوع درشت آغازگر با وزن مولکولی ۱۶۵۶، ۲۴۸۲، 3292 g/mol و توزیع‌های ۱/۷، ۱/۷۲ و ۱/۷۲ در شرایط ثابت از غلظت سایر اجزای واکنش و در دمای 80°C انجام شد. در واکنش‌های انجام شده نسبت غلظت‌های مولی مونومر متیل آکریلات، درشت آغازگر، لیگاند و کاتالیزور $100/10/10/1$ بود. نمونه‌ها پس از سنتز درون حلال تترا هیدرو فوران حل و از ستون آلومینای خنثی عبور داده شدند تا کاتالیزور موجود از پلیمر جدا شود. سپس، نمونه‌ها در گرم‌خانه خلاء و در دمای 50°C تا وزن ثابت خشک شدند.

تهیه تریپلیمر قطعه‌ای پلی وینیل استات (متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات)

کوپلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم متیل آکریلات و متیل متاکریلات با دو نسبت مختلف از کسر مولی مونومر متیل آکریلات به متیل متاکریلات در خوراک، $0/4338$ به $0/562$ و $0/825$ به $0/175$ و با درشت‌آغازگر پلی وینیل استات (وزن مولکولی 2432 g/mol و توزیع $1/82$) در محیط توده و در دمای 80°C انجام شد [۲۲]. در این واکنش‌ها از کاتالیزور CuCl و لیگاند $\text{N,N,N',N'-pentamethyl diethylenetriamine}$ استفاده شد. نسبت غلظت‌های مولی دو مونومر متیل آکریلات و متیل متاکریلات، درشت‌آغازگر، لیگاند و کاتالیزور در این دو واکنش $100/10/10/1$ بود. برای خالص سازی، نمونه‌های به دست آمده درون حلال



شکل ۲ - دمانگاشت حاصل از گرماسنجی پوششی تفاضلی کوپلیمر پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) از واکنش ۲ در جو گاز نیتروژن و با سرعت گرمادهی $1.0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

شکل ۱ است و برای پیک‌های مختلف معادل با تعداد هیدروژن‌ها در جابه‌جایی‌های شیمیایی مختلف است. وزن مولکولی واحدهای تکراری متیل آکریلات و وینیل استات $86.09/\text{g/mol}$ است.

بررسی خواص گرمایی کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات با متیل آکریلات با روش‌های گرماسنجی پوششی تفاضلی و تجزیه گرماوزنی برای نمونه‌های ۱ تا ۳ انجام شد.

برای مثال در بررسی خواص گرمایی کوپلیمر قطعه‌ای حاصل از واکنش (۲) با روش گرماسنجی پوششی تفاضلی (شکل ۲) دیده شد که دو نوع انتقال موجود مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی وینیل استات (قطعه اول) [۱۷، ۲۷] و پلی متیل آکریلات (قطعه دوم) [۱۵، ۱۶، ۲۹] است که در دماهای حدود 36°C و 8°C دیده می‌شود. تفاوت موجود در مقادیر به دست آمده در ارتباط مستقیم با نوع ساختار قطعه است. از آن جا که در

متیل آکریلات در واحد تکراری (f) و انتهای زنجیر کوپلیمر قطعه ای (g) در جابه‌جایی شیمیایی به ترتیب حدود $2/3$ و $4/2$ دیده می‌شود. جابه‌جایی شیمیایی مربوط به گروه متین مونومر وینیل استات در واحد تکراری کوپلیمر قطعه ای (c) در حدود $4/8$ ppm دیده می‌شود [۱۷، ۲۰، ۲۲] و هیدروژن متیلن واحد وینیل استات در ابتدای زنجیر کوپلیمر قطعه ای (a) در جابه‌جایی شیمیایی $4/1$ - ۴ ظاهر می‌شود.

از روی مقدار شدت پیک‌های مربوط به هیدروژن‌های مختلف می‌توان برای این سه نمونه از کوپلیمر قطعه ای، کسر مولی هر قطعه (F) را به کمک معادله (۱) و مقدار وزن مولکولی کوپلیمر قطعه ای را با معادله (۲) محاسبه کرد. نتایج محاسبات برای سه نمونه از کوپلیمر قطعه ای ۱ تا ۳ در جدول ۱ آمده است.

نکته قابل توجه این است که در انتگرال‌گیری از پیک‌های موجود در شکل ۱، از آن جا که تعداد هیدروژن متین در انتهای زنجیر قطعه (g) ۱ است. بنابراین، مقدار شدت یا سطح این پیک را معادل ۱ و مقادیر مربوط به سطح سایر پیک‌ها با توجه به این مقدار به دست آمده است:

$$\frac{I_a}{2} + I_c = I(\text{PVAc}) \quad \& \quad I_f + I_g = I(\text{PMA}) \quad (1)$$

$$F(\text{PVAc}) = \frac{I(\text{PVAc})}{I(\text{PVAc}) + I(\text{PMA})} \quad \& \quad F(\text{PVAc}) + F(\text{PMA}) = 1$$

$$\overline{M}_n(\text{Block}) = \left(\frac{I_c + \frac{I_a}{2} + I_f + I_g}{I_g} \right) \times 86.09 + M_{\text{CCl}_3} (118.4) \quad (2)$$

در این معادلات I مقدار شدت یا سطح پیک هیدروژن‌های مختلف موجود در کوپلیمر قطعه ای پلی وینیل استات - متیل آکریلات موجود در

جدول ۱ - مقادیر مربوط به کسر مولی هر یک از قطعه‌ها و وزن مولکولی کوپلیمر قطعه ای پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات).

کوپلیمر قطعه ای	وزن مولکولی (g/mol) و توزیع درشت آغازگر	کسر مولی قطعه پلی وینیل استات	کسر مولی قطعه پلی متیل آکریلات	وزن مولکولی کوپلیمر قطعه ای (g/mol)
۱	۳۲۹۲ و ۱۷۲	۰/۶۶	۰/۳۴	۴۶۵۹
۲	۲۴۳۲ و ۱۸۲	۰/۵۱	۰/۴۹	۳۷۲۱
۳	۱۶۵۶ و ۱۷۷	۰/۵۰	۰/۵۰	۳۴۳۰

برای مثال، نمونه ۲ از شکل ۱: مقدار $I(\text{PVAc})$ 21268 و مقدار $I(\text{PMA})$ 2058 است.

با توجه به معادله‌های (۱) و (۲) مقادیر کسر مولی هر یک از قطعه‌ها و وزن مولکولی کوپلیمر قطعه ای به دست می‌آید.

جدول ۲ - دماهای انتقال شیشه ای و تخریب گرمایی کوپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی متیل آکریلات با روش های گرماسنجی پویایی تفاضلی در جو گاز نیتروژن و تجزیه گرماوزنی زیر جو گاز آرگون و با سرعت های گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

محدوده دمایی کاهش وزن ($^{\circ}\text{C}$)	دمای تخریب ($^{\circ}\text{C}$)		دمای شروع تخریب (TGA) ($^{\circ}\text{C}$)	دمای انتقال شیشه ای ($^{\circ}\text{C}$)		نمونه
	قطعه دوم	قطعه اول		قطعه دوم	قطعه اول	
۲۳۸-۶۰۰	۳۴۵-۶۰۰	۲۹۵-۳۷۵ و ۴۰۵-۶۰۰	۲۳۸	۸	۳۶	۲
۲۳۴-۵۵۰	۳۵۰-۵۵۰	۲۹۲-۳۸۲ و ۴۰۷-۵۵۰	۲۳۴	۷	۳۵	۳

دو پلیمر حدود 238°C است که این تخریب مربوط به کلرهای موجود در زنجیر کوپلیمر قطعه ای و تلومر پلی وینیل استات است [۳۱]. در بررسی تخریب کلرهای موجود در زنجیر کوپلیمر قطعه ای، اتم های کلر موجود در انتهای زنجیر زودتر از کلرهای موجود در طول زنجیر تخریب می شوند. پس از آن کاهش وزن موجود در دمای حدود 295°C مربوط به تخریب قطعه پلی وینیل استات است که این مطلب در منحنی تخریب گرمایی تلومر پلی وینیل استات نیز دیده می شود.

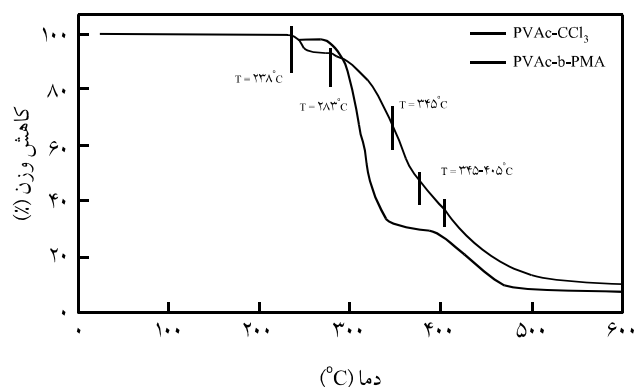
کاهش وزن مربوط به تخریب واحد پلی متیل آکریلات از دمای حدود 345°C شروع می شود [۲۹،۳۲] و این روند تا انتها ادامه دارد. دلیل این تفاوت در شروع تخریب واحدهای تکراری وینیل استات و متیل آکریلات وابسته به نوع گروه های عاملی موجود در این دو مونومر است که اتصال گروه های O-CO-CH_3 در واحد تکراری وینیل استات زودتر تخریب می شوند، در حالی که تخریب گروه های COO-CH_3 در واحد تکراری متیل آکریلات دیرتر است. همان طور که دیده می شود، چون روند تخریب از دمای 345°C برای هر دو قطعه پلی وینیل استات و پلی متیل آکریلات با هم انجام می شود، روند کاهش تخریب افزایش می یابد.

در محدوده دمایی $375-405^{\circ}\text{C}$ قطعه پلی وینیل استات تخریب نمی شود [۳۱] و روند تغییرات تخریب مربوط به قطعه پلی متیل آکریلات است و کاهش وزن با شیب کمتری رخ می دهد. علت تخریب نشدن قطعه پلی وینیل استات در محدوده دمایی $375-405^{\circ}\text{C}$ به دلیل ماهیت ساختاری این مونومر است که پس از تخریب گروه های جانبی آن در محدوده دمایی $295-375^{\circ}\text{C}$ تا دمای 405°C دیگر تخریب نمی شود. این مطلب در منحنی تخریب گرمایی تلومر پلی وینیل استات نیز در محدوده دمایی $350-390^{\circ}\text{C}$ دیده می شود و دلیل پایین تر بودن این محدوده دمایی می تواند به دلیل اثر قطعه پلی متیل آکریلات باشد که موجب تأخیر در محدوده دمای تخریب زنجیر پلی وینیل استات در زنجیر کوپلیمر قطعه ای می شود. پس از دمای 405°C روند کاهش وزن در منحنی تخریب کوپلیمر قطعه ای مربوط به تخریب هر دو واحد

دو قطعه مزبور تنها تفاوت روش اتصال گروه های O-CO-CH_3 در واحد تکراری وینیل استات و COO-CH_3 در واحد تکراری متیل آکریلات است که در باره وینیل استات این گروه موجب سخت شدن قطعه می شود [۳۰]. در این بررسی، انتقال در دمای حدود 235°C مربوط به تخریب گروه های کلر در زنجیرهای کوپلیمر قطعه ای است [۳۱] که در شکل ۲ دیده می شود.

در جدول ۲ دماهای انتقال شیشه ای قطعه های پلی وینیل استات (قطعه اول) و پلی متیل آکریلات (قطعه دوم) و دماهای شروع تخریب کوپلیمرهای قطعه ای به دست آمده از گرماسنجی پویایی تفاضلی برای دو کوپلیمر حاصل از واکنش های (۲) و (۳) آمده است. همان طور که دیده می شود، دماهای انتقال شیشه ای قطعه های اول و دوم و دمای شروع تخریب برای دو نمونه حاصل از واکنش های (۲) و (۳) مشابه هستند.

در شکل ۳ روند تخریب حاصل از آزمون تجزیه گرماوزنی کوپلیمر قطعه ای ۲ و تلومر پلی وینیل استات آمده است. دمای شروع تخریب هر

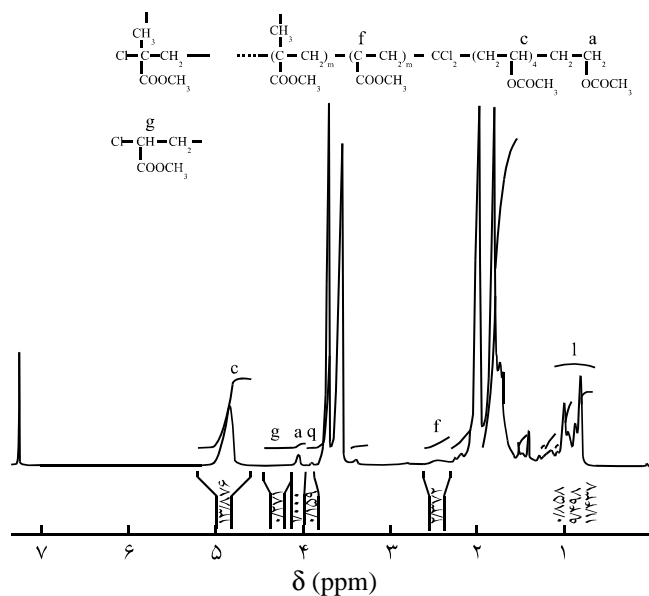


شکل ۳ - دمانگاشت حاصل از تجزیه گرماوزنی کوپلیمر قطعه ای پلی (وینیل استات - قطعه - متیل آکریلات) از واکنش ۲ و تلومر پلی وینیل استات در جو گاز آرگون و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

جدول ۳- دماهای انتقال شیشه ای و تخریب گرمایی تریپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کومتیل متاکریلات) با روش های DSC در جو گاز نیتروژن و TGA زیر جو گاز آرگون و با سرعت دمای گرمادهی ۱۰°C/min.

محدوده دمایی کاهش وزن (°C)	دمای تخریب (°C)		دمای شروع تخریب (TGA) (°C)	دمای انتقال شیشه ای (°C)		کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر	نمونه
	قطعه دوم	قطعه اول		قطعه دوم	قطعه اول		
۲۷۲-۶۰۰	۳۳۸-۶۰۰	۳۱۱-۳۶۲ و ۴۱۲-۶۰۰	۲۳۷	۹۱	۳۸	۰/۷۳۳	۱
-	-	-	-	۷۷	۳۶	۰/۶۱۹	۲
۲۷۴-۵۵۰	۳۳۸-۵۵۰	۳۱۲-۳۶۷ و ۴۱۴-۵۵۰	۲۳۵	۴۹	۳۷	۰/۳۵۸	۳

قطعه ای است [۱۱،۱۷،۲۴]. پیک های مربوط به هیدروژن گروه متین مربوط به مونومر متیل آکریلات در واحد تکراری و انتهای زنجیر تریپلیمر قطعه ای در جابه جایی های شیمیایی به ترتیب حدود ۲/۳ ppm (f) و ۴/۲ (g) قرار دارند [۱۸،۲۰]. هیدروژن متیلن مربوط به واحد وینیل استات در ابتدای زنجیر کوپلیمر قطعه ای (a) در جابه جایی شیمیایی ۴-۴/۱ دیده می شود و هیدروژن متین مربوط به واحد تکراری این مونومر (c) در محدوده ۴/۷-۵/۱ دیده می شود. بررسی کامل ریزساختار تریپلیمرهای قطعه ای مزبور انجام شده [۲۴] در این بخش پس از بررسی ساختاری با طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن در ادامه خواص گرمایی این پلیمرها انجام می شود.



شکل ۴ - طیف ^1H NMR مربوط به تریپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کومتیل متاکریلات) حاصل از واکنش [۲۴].

پلی وینیل استات و متیل آکریلات است که این روند در دمای حدود 600°C ثابت می شود. این مطلب برای تلومر پلی وینیل استات در دمای حدود 390°C آغاز می شود و دمای ثابت ماندن تغییرات کاهش وزن از حدود 550°C است. در جدول ۲ دمای تخریب قطعه های پلی وینیل استات و پلی متیل آکریلات در کوپلیمر قطعه ای و دمای شروع تخریب حاصل از تجزیه گرمائزنی برای دو کوپلیمر قطعه ای ۲ و ۳ آمده است.

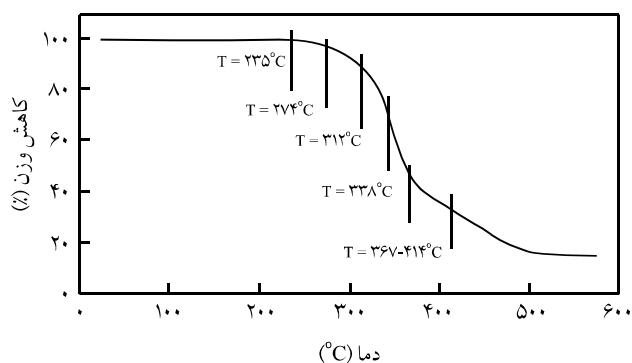
همان طور که دیده می شود، دماهای شروع تخریب کوپلیمرهای قطعه ای و تخریب هریک از قطعه های پلی وینیل استات (قطعه اول) و پلی متیل آکریلات (قطعه دوم) در نمونه های ۲ و ۳ تقریباً در محدوده دمایی مشابه و با اختلاف کم قرار دارند. محدوده دمایی برای کاهش وزن در نمونه ۲ ($238-600^\circ\text{C}$) بیشتر از نمونه ۳ ($234-550^\circ\text{C}$) است. این مشاهده ممکن است به دلیل بیشتر بودن وزن مولکولی پلی وینیل استات و وزن مولکولی کوپلیمر قطعه ای نمونه ۲ در مقایسه با نمونه ۳ باشد (جدول ۱).

بررسی ساختاری و خواص گرمایی تریپلیمرهای قطعه ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کو-متیل متاکریلات)

ریزساختار یک نمونه تریپلیمر قطعه ای ساخته شده با فرایند پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم در دو غلظت از مونومرهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات در خوراک باروش طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن بررسی شد. در شکل ۴ طیف مربوط به نمونه ۱ از پلیمر ساخته شده آمده است [۲۴]. در این شکل تنها پیک های مشخصه هر یک از مونومرهای وینیل استات، متیل آکریلات و متیل متاکریلات در زنجیر تریپلیمر قطعه ای بررسی می شود و برای سایر هیدروژن ها به علت روی هم قرارگرفتن پیک های مربوط، پاسخ دقیقی دیده نمی شود. پیک های موجود در ناحیه ۰/۷-۱/۱ ppm مربوط به هیدروژن گروه متیل (I) از مونومر متیل متاکریلات در واحد تکراری یا در انتهای زنجیر تریپلیمر

پلی وینیل استات است، برای هر سه نمونه مشابه و حدود $36-38^{\circ}\text{C}$ است. دمای شروع تخریب زنجیرهای ترپلیمرهای قطعه‌ای که با تخریب کلرها آغاز می‌شود، حدود 231°C است (جدول ۳) که بیشتر نزدیک به دمای شروع تخریب کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات با متیل آکریلات، حدود 235°C موجود در جدول ۲ است (این مقدار برای کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات با متیل متاکریلات با روش گرماسنجی پویشی تفاضلی مقدار 221°C به دست آمد [۲۷]). این نتیجه با داده‌های مربوط به بررسی ساختاری که بیش از ۸۳ درصد از گروه‌های انتهایی زنجیرهای ترپلیمر قطعه‌ای ساخته شده مونومر متیل آکریلات است، تایید می‌شود. نکته دیگر آن که وجود دو نوع دمای انتقال شیشه‌ای برای قطعه پلی وینیل استات و کوپلیمر تصادفی مزبور مؤید جدایی فاز و عدم اختلاط این دو فاز است [۲۷].

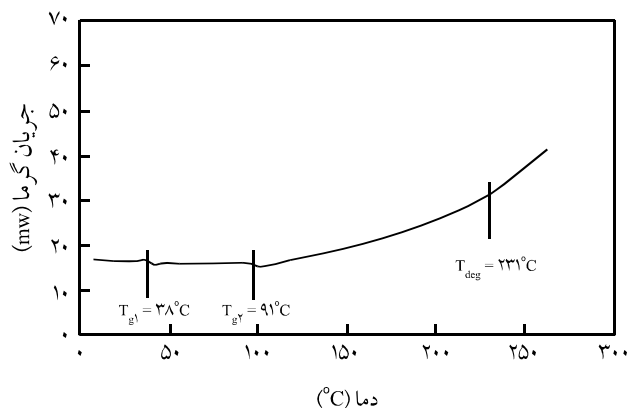
بررسی خواص گرمایی ترپلیمر قطعه‌ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات) با روش تجزیه گرماوزنی برای دو نمونه ۱ و ۲ انجام شد. در بررسی نمونه ۲ همان‌طور که در شکل ۶ دیده می‌شود، در دمای حدود 235°C تخریب شروع می‌شود و این تخریب مربوط به کلرهای موجود در زنجیر ترپلیمر است [۳۱]. در دمای حدود 274°C تخریب مربوط به واحد تکراری متیل متاکریلات در قطعه دوم شروع می‌شود و این تخریب تا انتها ادامه دارد. تخریب قطعه پلی وینیل استات در دمای 312°C شروع می‌شود [۱۷]. تخریب در دمای 338°C مربوط به واحد تکراری متیل آکریلات آغاز می‌شود [۲۹، ۳۲] و این تخریب تا انتها ادامه دارد. همان‌طور که در شکل مشخص است، سرعت کاهش وزن نمونه از دمای 338°C که هر سه واحد مونومری تخریب می‌شود، در مقایسه بیشتر است. در بررسی‌های انجام شده برای قطعه پلی وینیل استات با پلی متیل



شکل ۶ - دمانگاشت تجزیه گرماوزنی ترپلیمر قطعه‌ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کو متیل متاکریلات) و اکنش ۲ در جو گاز آرگون و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

بررسی خواص گرمایی سه نمونه از ترپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات) با آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی و تجزیه گرماوزنی انجام شد. منحنی مربوط به آزمون گرماسنجی پویشی تفاضلی برای نمونه ۱ در شکل ۵ آمده است. دو نوع انتقال موجود مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی وینیل استات (قطعه اول) و کوپلیمر پلی متیل آکریلات با متیل متاکریلات (قطعه دوم) است که در دماهای $17, 27$ و 91°C قرار دارد. در این بررسی، انتقال انجام شده در دمای حدود 231°C مربوط به تخریب گروه‌های کلر [۳۱] در زنجیرهای کوپلیمر است. در بخش پیشین دیده شد که دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی متیل آکریلات 8°C و با توجه به مراجع دمای قطعه پلی متیل متاکریلات 108°C است [۲۷]. بنابراین، وجود یک دمای انتقال شیشه‌ای 91°C نشان دهنده ساخته شدن کوپلیمر تصادفی با درصد زیاد از مونومر متیل متاکریلات است که مقادیر به دست آمده با روش رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن (کسر مولی 0.733 برای مونومر متیل متاکریلات) [۲۴] مؤید این نتیجه‌گیری است.

بررسی و مقایسه نتایج حاصل از گرماسنجی پویشی تفاضلی برای سه نمونه از ترپلیمرهای قطعه‌ای در جدول ۳ آمده است. برای این سه نمونه در بررسی با طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن [۲۴] کسر مولی متیل متاکریلات در کوپلیمر به ترتیب 0.733 ، 0.619 و 0.358 است. با توجه به این که دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی متیل متاکریلات 108°C گزارش شد [۲۷] و دمای انتقال شیشه‌ای قطعه پلی متیل آکریلات مقدار 8°C به دست آمد، مقادیر دمای انتقال شیشه‌ای قطعه دوم که مربوط به کوپلیمر تصادفی متیل آکریلات و متیل متاکریلات است، با کاهش درصد متیل متاکریلات در کوپلیمر از ۹۱ به 49°C کاهش می‌یابد. نتایج مربوط در جدول ۳ آمده است. دمای انتقال شیشه‌ای قطعه اول نیز که مربوط به



شکل ۵ - دمانگاشت DSC برای ترپلیمر قطعه‌ای پلی وینیل استات - قطعه - پلی(متیل آکریلات - کو متیل متاکریلات) حاصل از واکنش ۱ در جو گاز نیتروژن و با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

متیل متاکریلات است.

تغییرات دمایی برای کاهش وزن و تخریب نمونه تا مقدار ثابت برای نمونه ۱ حدود $237-600^{\circ}\text{C}$ و برای نمونه ۲، $235-550^{\circ}\text{C}$ است که کاهش دمای تخریب در نمونه ۴ به دلیل کوچک تر بودن وزن مولکولی نمونه ۲ در مقایسه با نمونه ۱ است که این تفاوت ساختاری با استفاده از روش رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن ثابت شد [۲۴].

نتیجه گیری

ارتباط مستقیم و نزدیکی میان ساختار انواع کوپلیمرها و تریپلیمرهای قطعه‌ای و خواص گرمایی آنها وجود دارد. در این پژوهش، دیده شد که با تغییر ساختار واحد تکراری مونومرها در هر قطعه، دمای انتقال شیشه‌ای قطعه به طور قابل توجهی در محدوده $7-91^{\circ}\text{C}$ تغییر می کند. وجود دو نوع انتقال در منحنی تغییرات دمایی حاصل از گرماسنجی پویایی تفاضلی نشان می دهد، در تمام پلیمرهای قطعه‌ای ساخته شده، میان قطعه‌های موجود در هر پلیمر قطعه‌ای امتزاج وجود ندارد. تخریب قطعه‌های مختلف ساخته شده در ارتباط مستقیم با ساختار واحد مونومری موجود در زنجیر پلیمر هستند. برای قطعه‌های مشابه روند تخریب مشابهی دیده شد. مشاهده شد که در تریپلیمر قطعه‌ای حین تخریب قطعه پلی متیل آکریلات - کو - متیل متاکریلات، این دو واحد روی هم اثر قابل توجهی برای تأخیر یا کاهش دمای شروع تخریب دارند.

قدردانی

مؤلفان از مسئولان آزمایشگاه‌های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن خانم مهندس نوری، گرماسنجی پویایی تفاضلی آقای مهندس اصغری از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و تجزیه گرمائزنی خانم خلیل پور از دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

1. Matyjaszewski K., *Controlled/Living Radical Polymerization Progress in ATRP, NMP and RAFT*, ACS Symp., Ser. 768, ACS, Washington, 1-26 and 427-440, 2000.
2. Matyjaszewski K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, ACS Symp., Ser. 854, ACS, Washington, 2-40, 2003.
3. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., *Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments and Perspectives*, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
4. Matyjaszewski K. and Xia J., *Atom Transfer Radical Polymerization*, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.

متاکریلات دیده شد که دمای شروع تخریب پلی متیل متاکریلات حدود 238°C است [۲۷]. در جدول ۲ برای قطعه پلی وینیل استات با پلی متیل آکریلات دیده شد که دمای تخریب پلی متیل آکریلات حدود $345-350^{\circ}\text{C}$ است. اما، در این بررسی برای کوپلیمر تصادفی متیل آکریلات با متیل متاکریلات دیده می شود، دمای شروع تخریب پلی متیل متاکریلات از 238 به 274°C تأخیر پیدا کرد و دمای شروع تخریب پلی متیل آکریلات از دمای 350 به دمای 338°C کاهش یافت. دلیل این امر اثری است که این دو مونومر حین تخریب روی هم می گذارند.

در محدوده دمایی $367-414^{\circ}\text{C}$ قطعه پلی وینیل استات تخریب نمی شود [۳۱] و تخریب موجود ادامه تخریب واحدهای متیل آکریلات و متیل متاکریلات است. بنابراین، شدت تخریب کاهش می یابد. از دمای 414°C به بعد نیز روند تخریب مربوط به هر سه واحد پلی وینیل استات، پلی متیل آکریلات و پلی متیل متاکریلات است که شدت بیشتری نسبت به حالت قبلی دارد. روند تخریب در دمای حدود 550°C تقریباً ثابت می شود.

در جدول ۳ دماهای تخریب قطعه‌های پلی وینیل استات (قطعه اول) و واحدهای کوپلیمر تصادفی (قطعه دوم) شامل پلی متیل آکریلات (واحد اول) و پلی متیل متاکریلات (واحد دوم) و دمای شروع تخریب تریپلیمرهایی که از روش تجزیه گرمائزنی به دست آمده برای دو نمونه ۱ و ۲ آمده است.

همان طور که دیده می شود، دمای شروع تخریب برای هر دو نمونه مشابه است. این مقدار مربوط به دمای تخریب کلرها در تریپلیمر است [۳۱] و مشابه دمای تخریب کلرها در کوپلیمرهای قطعه‌ای پلی وینیل استات با پلی متیل آکریلات در جدول ۲ است. دمای شروع تخریب پلی وینیل استات (قطعه اول) در نمونه‌های ۱ و ۲ تقریباً مانند هم است (311°C) و با مقدار جزئی تفاوت در محدوده دمایی حدود $365-413^{\circ}\text{C}$ تخریب قطعه پلی وینیل استات متوقف می شود [۳۱]. دمای شروع تخریب برای واحدهای اول و دوم از قطعه دوم که به ترتیب مربوط به پلی متیل آکریلات و پلی متیل متاکریلات می شود در دو نمونه مشابه است و دمای شروع تخریب پلی متیل آکریلات بیشتر از پلی متیل متاکریلات است. دلیل این امر وجود گروه‌های متیل موجود در مونومر

5. Kamigato M., Ando T., and Sawamoto, M., Metal-catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3745, 2001.
6. Coessens V., Pintauer T., and Matyjaszewski K., Functional Polymers by Atom Transfer Radical Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 337-377, 2001.
7. Ambade A.V. and Kumar A., Controlling the Degree of Branching in Vinyl Polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1141-1170, 2000.
8. Vidts K.R.M., Dervaux B., and Du Prez F.E., Block, Blocky Gradient and Random Copolymers of 2-Ethylhexyl Acrylate and Acrylic Acid by Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer*, **47**, 6028-6037, 2006.
9. Chatterjee U., Jewrajka S.K., and Mandal B.M., The Amphiphilic Block Copolymers of 2-(dimethylamino)Ethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate: Synthesis by Atom Transfer Radical Polymerization and Solution Properties, *Polymer*, **46**, 10699-10708, 2005.
10. Chatterjee D.P. and Mandal B.M., Facile Atom Transfer Radical Homo and Block Copolymerization of Higher Alkyl Methacrylates at Ambient Temperature Using CuCl/PMDETA/Quaternaryammonium Halide Catalyst System, *Polymer*, **47**, 1812-1819, 2006.
11. 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.
12. Harris H.V. and Holder S.J., Octadecyl Acrylate Based Block and Random Copolymers Prepared by ATRP as Comb-Like Stabilizers for Colloidal Micro-Particle One-step Synthesis in Organic Solvents, *Polymer*, **47**, 5701-5706, 2006.
13. Hatakeyama T. and Quinn F.X., *Thermal Analysis Fundamentals and Application to Polymer Science*, 2nd ed., John Wiley and Sons, 1-4, 25-29 and 45-60, 1999.
14. Brar A.S. and Markanday M., Comprehensive Analysis of Stereoregularity and Sequence Distribution in 2-N-Carbazolethyl Acrylate and Methyl Methacrylate Copolymers by 2D NMR Spectroscopy and their Thermal Studies, *Polymer*, **46**, 11527-11539, 2005.
15. Miwa Y., Yamamoto K., Sakaguchi M., Sakai M., Tanida K., Hara S., Okamoto S., and Shimada S., A Site-specific ESR Spin-labeling Study of Molecular Motion in Microphase-Separated Polystyrene-*block*-Poly(methyl acrylate) with Lamellar Morphology, *Macromolecules*, **37**, 831-839, 2004.
16. Miwa Y., Tanida K., Yamamoto K., Okamoto S., Sakaguchi M., Sakai M., Makita S. Sakurai S., and Shimada S., Dynamic Heterogeneity in Interfacial Region of Microphase-Separated Polystyrene-*block*-Poly(methyl acrylate) Studied by the ESR Spin-label Technique, *Macromolecules*, **37**, 3707-3716, 2004.
17. 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.
18. Semsarzadeh M.A. and Mirzaei A., Telomerization of Vinyl Acetate with Chloroform and Block Copolymerization of Vinylacetate and Methylacrylate by Atom Transfer Radical Polymerization, *Iran. Polym. J.*, **12**, 67-75, 2003.
19. Destarac M., Pees B., and Boutevin B., Radical Telomerization of Vinyl Acetate with Chloroform, Applications to the Synthesis of Poly(vinyl acetate)-*block*-Polystyrene Copolymers by Consecutive Telomerization and Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1189-1199, 2000.
20. 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.
21. Li H., Zhang Y.M., and Liu Y.G., Atom Transfer Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Initiated with a Macroinitiator of Poly(vinyl acetate), *J. Apply. Polym. Sci.*, **101**, 1089 - 1094, 2006.
22. 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.
23. 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. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **44**, 953-961, 2007.
24. 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.
25. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Kinetic Study of Atom Transfer Radical Homo- and Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated with Trichloromethyl-Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Polymer*, **49**, 3060-3069, 2008.
26. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Effect of Nanoclay and Macroinitiator on the Kinetics of Atom Transfer Radical Homo-

- and Copolymerization of Styrene and Methyl Methacrylate Initiated with CCl_3 -Terminated Poly(vinyl acetate) Macroinitiator, *Eur. Polym. J.*, **45**, 985-995, 2009.
27. 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.
28. Darcos V., Monge S., and Haddleton D.M., In Situ Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy Monitoring of Copper Mediated Living Radical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 4933-4940, 2004.
29. Ge X.C., Xu Y., Meng Y.Z., and Li R.K.Y., Thermal and Mechanical Properties of Biodegradable Composites of Poly(propylene carbonate) and Starch-Poly(methyl acrylate) Graft Copolymer, *Compos. Sci. Tech.*, **65**, 2219-2225, 2005.
30. Mobarake H.S. and Rostami Daronkola M.R., Effect of Different Parameters in Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Ethylene in 7.5 Liter High Pressure Reactor, *Iran. Polym. J.*, **14**, 579-587, 2005.
31. Sivalingam G., Karthik R., and Madras G., Effect of Metal Oxides on Thermal Degradation of Poly(vinyl acetate) and Poly(vinyl chloride) and their Blends, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 3647-3653, 2003.
32. Liu Y., Liu Z., Zhang Y., and Deng K., Graft Copolymerization of Methyl Acrylate onto Chitosan Initiated by Potassium Diperoxidate(III), *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2283-2289, 2003.