

پایداری گرمایی و مکانیسم تخریب کوپلیمرهای استیرن-آکریلیک اسید

Thermal Stability and Degradation Mechanism of Styrene - Acrylic Acid Copolymers

دکتر سید محمد تقی صادقی

مجمع آموزش عالی ابریحان، دانشگاه علوم پزشکی تهران (مامازند ورامین)

توسط چند پژوهشگر انجام شده است [3,4,5,6,7]. با توجه به اختلاف نظر موجود بین پژوهشگران مزبور در تشریح رفتار گرمایی مواد پلیمری پیش گفته و عدم ارائه مکانیسم عمل تخریب، دو نمونه کوپلیمر استیرن-آکریلیک اسید با درصدهای مولی متفاوت و با استفاده از روشهای تجزیه گرما تیخیری، TVA، گرماوزنی، TGA* و گرمایی دیفرانسیلی، DTA، به دو طریق گرمایی همدم (۳۰۰ °C و ۳۲۰ °C) و دینامیک (تا ۵۰۰ °C) با سرعت ۱۰ °C/min مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

تجربی

مواد مورد نیاز

استیرن (Prolabo)، آکریلیک اسید (Hopkin & Williams Ltd)، α و β -آزودی ایزوبوتیرونیتریل (BDH Chemicals Ltd) و متانول (Aldrich) - Co به عنوان حلال) مورد استفاده قرار گرفتند. از مونومر آکریلیک اسید پس از خالص‌سازی به روش ارائه شده در مرجع ۲، استفاده شد. α و β -آزودی ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) که به عنوان آغازگر عمل پلیمر شدن به کار می‌رود به روش تبلور از محلول متانول، خالص‌سازی و مورد استفاده واقع شد. مونومرهای استیرن ابتدا دوباره با مقادیر مساوی محلول ۱۰ درصد سدیم هیدروکسید برای حذف یازدارنده (inhibitor) شسته شد و سپس برای پاکسازی مقادیر جزئی سدیم هیدروکسید باقیمانده، چند بار با آب مقطر شستشو گردید. ذرات آب باقیمانده در مونومر استیرن توسط کلسیم سولفات بی‌آب، کلسیم هیدرید و الک مولکولی حذف شد و پس از تقطیر در خلأ و گاززدایی (degasifying) بی‌درنگ مورد استفاده قرار گرفت. متانول (AR) برای حذف ذرات آب ابتدا در تماس با کلسیم سولفات بی‌آب به مدت ۲۸ ساعت و سپس کلسیم هیدرید به مدت ۱۲ ساعت قرار گرفت و پس از تقطیر به عنوان حلال مورد استفاده واقع شد.

* حروف اول واژه‌های Thermal Gravimetry Analysis

واژه‌های کلیدی:

تخریب گرمایی، پایداری، مکانیسم، گرما-تیخیری، کوپلیمر استیرن-آکریلیک اسید

کوپلیمرهای استیرن-آکریلیک اسید دارای ۴۰ و ۴۵ درصد مولی آکریلیک اسید به روش پلیمر شدن محلول تهیه و رفتار گرمایی آنها مورد بررسی قرار گرفت. تخریب گرمایی نمونه‌های پیش گفته تحت شرایط گرمایی همدم در ۳۰۰ °C و ۳۲۰ °C و همچنین دینامیک (۱۰ °C/min) تا حدود ۵۰۰ °C با به کارگیری روشهای تجزیه‌ای، TVA، TG و DTA بررسی شد. مشاهده گردید که تخریب گرمایی این مواد به ترکیب آنها بستگی دارد و حضور واحدهای قطبی نظیر آکریلیک اسید در ساختار کوپلیمر موجب کاهش دمای لازم برای تجزیه کامل در مقایسه با فمادهای مشابه در مورد پلی استیرن و پلی آکریلیک اسید می‌شود.

بررسی محصولات حاصل از عمل تخریب توسط روشهای طیفسنجی، طیفسنجی و GC-MS انجام گرفت. نسبت مواد فرار مایع به CRF به عنوان محصولات اصلی در گستره تخریب مورد مطالعه قرار گرفت و مقادیر این نسبت به تسریع از حدود ۳ به مقداری معادل واحد رسید که بیانگر آن است در مراحل اولیه تخریب گرمایی کوپلیمر، تولید مواد فرار حاصل به CRF افزایش چشم‌گیری دارد که سرانجام برابر با مقدار CRF می‌گردد. فرایندهای مهم در دهه‌های پایتتر از ۳۰۰ °C عبارت‌اند از: حذف آب و کربن دی‌اکسید، کاهش وزن مولکولی (انتقال بین مولکولی هیدروژن) و ایجاد ساختار پلیمری آندرییدی. در دهه‌های بالاتر از ۳۰۰ °C تخریب و پدیدگی زنجیر پلیمر همراه با انتقال درون مولکولی و بین مولکولی هیدروژن اهمیت می‌یابد و نمونه‌های واسطه سنی حلقوی نیز به عنوان منشأ تولید مواد گوناگون تشکیل می‌شود.

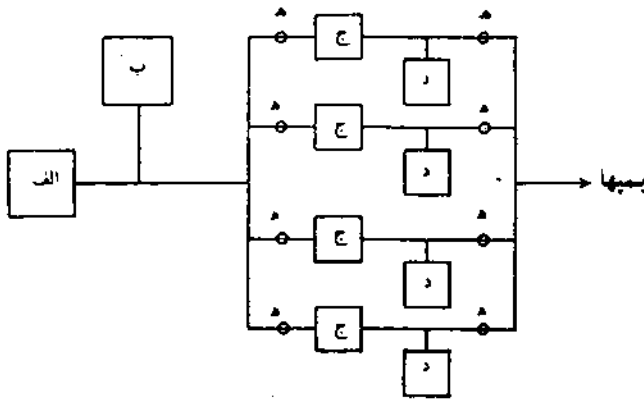
مقدمه

تخریب گرمایی پلی استیرن، PST، و پلی آکریلیک اسید، PAA، طی سالهای گذشته مورد مطالعه وسیع قرار گرفته است، ولی توجه ناچیزی به تخریب گرمایی کوپلیمرهای مربوط نظیر استیرن آکریلیک اسید (ST/AA) شده است.

پژوهشهای جدیدی بر اساس روشهای گرمایی متداول بر روی رفتار گرمایی پلی استیرن [1] و پلی آکریلیک اسید [2] صورت گرفته است. مطالعاتی نیز درباره رفتار گرمایی کوپلیمرهای استیرن-آکریلیک اسید و نمکهای سدیم آنها و همچنین کوپلیمر استیرن-متاکریلیک اسید

Key Words: Thermal degradation, Stability, Mechanism, Thermal volatilization, Styrene - Acrylic acid copolymer

دستگاه تجزیه گرما تبخیری تراکم دیفرانسیلی وسیله‌ای است که مواد فرار تراکم پذیر در نیتروژن مایع که از تخریب پلیمر با استفاده از روش TVA تا دمای 500°C حاصل شده اند را قبل از شناسایی از هم جدا می‌سازد (شکل ۲).



شکل ۲ - طرح سیستم جدا کننده محصولات حاصل از عمل تخریب

الف - تله DCTVA - ب - فشارسنج مخصوص ج - تله‌های 196°C - د - محل برداشت نمونه ه - شیر ارتباطی

در این آزمایش از یک دستگاه تجزیه گرما وزن سنجی، TG (مدل Du Pont 951 Thermobalance) متصل به یک تجزیه کننده گرمایی (نوع Du Pont 990) استفاده شد.

یک دستگاه تجزیه گرمایی دیفرانسیلی (مدل Du Pont 451) برای تجزیه گرمایی در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است.

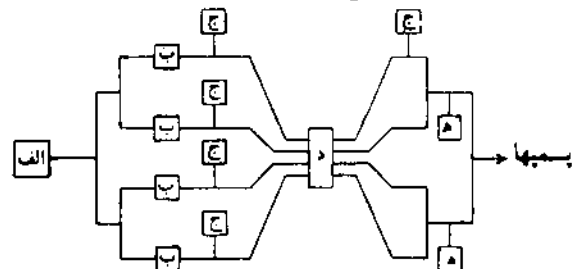
طرز تهیه کوپلیمر استیرین - آکریلیک اسید

مواد کوپلیمری به روش پلیمر شدن محلول در حضور متانول به عنوان حلال تهیه شد. بدین ترتیب که در یک بالن سه دهانه که بیک همزن مکانیکی، دماسنج و ورودی نیتروژن متصل می‌باشد، در حالی که دمای ظرف بین صفر تا 5°C تنظیم شده و جریان ملایمی از گاز نیتروژن اکسیژن زدوده نیز برقرار است اضافه می‌شود. ماسونومرهای استیرین و آکریلیک اسید به تدریج به محلول اضافه می‌شود و محلول به مدت ۳۰ دقیقه در جریان گاز نیتروژن برای خارج کردن اکسیژن محلول قرار می‌گیرد. عمل پلیمر شدن پس از افزودن آزوبیس ایزو بوتیرونیتریل، AIBN به عنوان آغازگر در زیر پوششی از گاز نیتروژن در دمای 60°C و در یک حمام مجهز به دما پای به مدت ۹۰ دقیقه صورت می‌گیرد. در ظرفی محلول حاصل به مقداری آب مقطر اضافه می‌شود و کوپلیمر به صورت جسم جامد سفیدرنگی ته‌نشین می‌گردد که پس از جداسازی و چند بار شستشو با آب مقطر، عمل خشک کردن رسوب در دمای 50°C و تحت خلأ

در این آزمایش از یک دستگاه کروماتوگرافی (مدل Perkin-Elmer Sigma 3) متصل به یک طیف‌سنج جرمی (نوع Kratos MS30, 80) با یک سیستم کامپیوتری (DS90) استفاده شد. یکی از ستونهای موین مورد استفاده با طول ۱۵ متر و نام DB-5 (۵٪ فنیل متیل سیلیکون) می‌باشد. یک دستگاه طیف‌سنج جرمی (مدل Kratos MS12) با قدرت جداکنندگی کم و همراه با یک سیستم کامپیوتری (DS55) و یک دستگاه طیف‌سنج جرمی (نوع Kratos DS902S) با قدرت جداکنندگی زیاد و همراه با سیستم کامپیوتری پیش گفته برای این کار پژوهشی به کار گرفته شدند. یک دستگاه طیف‌سنجی جرمی چهار قطبی (مدل VG Micromass QX200) که به طور مستقیم به یک دستگاه تجزیه گرما تبخیری و گرما تبخیری تراکم دیفرانسیلی، DCTVA* متصل است نیز مورد استفاده واقع شد. اشاره می‌شود که توسط این دستگاه اجسام با وزن مولکولی کمتر از ۲۰۰ واحد جرم اتمی قابل تفکیک و شناسایی اند.

دستگاههای طیف‌بینی زیر قرمز انتقال فوری (مدل Philips PU 9800 FTIR، Perkin-Elmer 983) همراه با یک سیستم کامپیوتری P. E. 3600 و (Perkin-Elmer 257) به کار گرفته شدند. تهیه طیف مواد جامد باقیمانده (residue) با استفاده از قرص KBr، برش جدا شده در سرما، CRF^{**} ، از طریق تهیه فیلم نازک بر روی صفحات سدیم کلرید و مواد گازی شکل با کاربرد وسیله‌ای به نام سلول گاز (gas cell) صورت گرفت.

دستگاه تجزیه گرما تبخیری، روش تجزیه گرمایی برجسته‌ای است که توسط مک نیل و همکارانش توسعه یافته است [9]. در دستگاه تجزیه گرما تبخیری ماده پلیمری معمولاً به صورت پودر یا فیلم نازک، در یک سیستم تخلیه شونده به طور دائم گرما داده می‌شود. محصولات گازی حاصل از عمل تخریب گرمایی فشار کمی ایجاد می‌کند که این فشار با تقطیر آنها از نمونه گرما دیده به یک تله سرد (cold trap) افزایش می‌یابد. این تغییر فشار، توسط فشارسنج مخصوص (Pirani gauge) اندازه‌گیری می‌شود و به صورت تاجی از زمان یا دما ثبت می‌گردد که در نتیجه سرعت تبخیر محصول به دست می‌آید (شکل ۱).



شکل ۱ - طرح کلی سیستم TVA

الف - کوره ب - تله‌های 0°C - 25°C - 75°C و 100°C - ج - فشارسنج مخصوص د - تله 196°C - ه - محل برداشت نمونه

* جای DCTVA (Differential Condensation Thermal Volatilization Analysis) و از واژه SATVA (Subambient Thermal Volatilization Analysis) نیز به کار می‌رود.

** حروف اول واژه‌های Cold Ring Fraction

خلاء مورد آزمایش قرار گرفتند. تجهیزات اضافی در این سیستم به منظور فراهم ساختن امکانات بیشتر جهت مطالعه محصولات فرار در دمای تخریب که CRF نامیده می‌شوند، به کار گرفته می‌شوند. محصولات عمل در این سیستم به صورت مواد گازی تراکم‌ناپذیر در نیتروژن مایع، مواد گازی و مایع تراکم‌پذیر در نیتروژن مایع، مواد فرار در دمای تخریب ولی غیر فرار در دمای اطباق (منظور CRF) و مواد باقیمانده در دمای تخریب، دسته‌بندی می‌شوند.

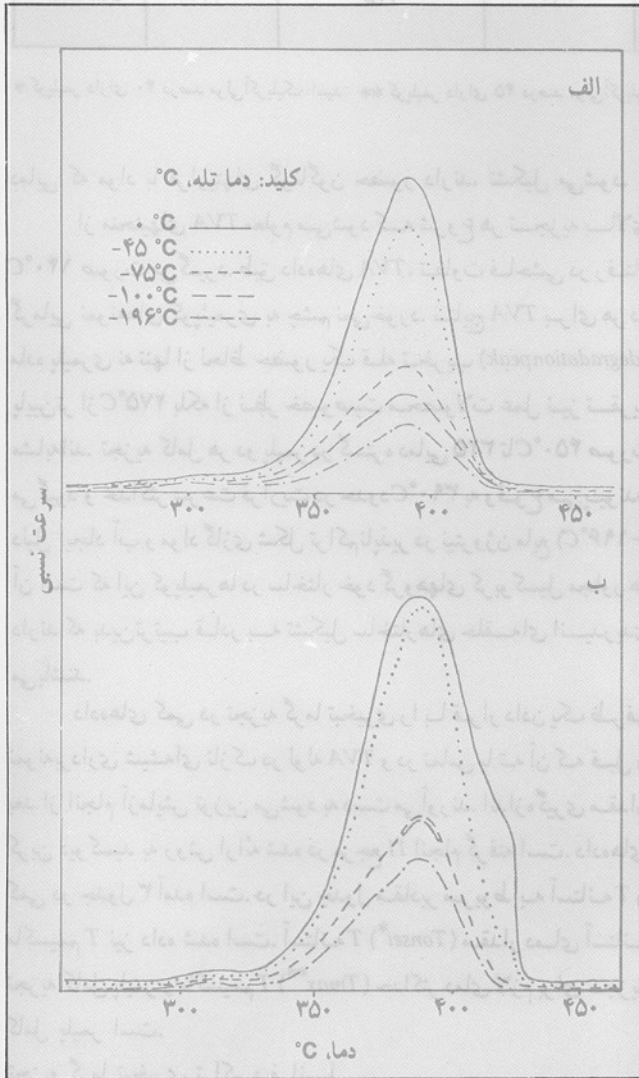
به مدت ۴۸ ساعت در یک گرمخانه صورت می‌گیرد. داده‌های مربوط به عمل پلیمر شدن و داده‌های ترکیبی کوپلیمرهای حاصل به ترتیب در جدولهای ۱ و ۲ ارائه شده است.

جدول ۱ - شرایط عمل پلیمر شدن

تبدیل (%)	زمان (ساعت)	آغازگر AIBN (گرم)	حلال، متانول (میلی لیتر)	AA		ST		کوپلیمر ST/AA
				میلی لیتر گرم	میلی لیتر گرم	میلی لیتر گرم	میلی لیتر گرم	
۵/۵	۱ ¼	۰/۵	۱۵۰	۳۸/۰	۴۰	۱۳۶/۴	۱۵۰	۱
۶	۱ ¼	۰/۵	۱۰۰	۱۷/۸	۱۷/۱	۳۹/۰	۴۳	۲

جدول ۲ - داده‌های ترکیبی نمونه‌های کوپلیمری ST/AA

کوپلیمر ۲	کوپلیمر ۱	
۴۰	۳۰	درصد مولی آکرلیک اسید در خوراک
۴۵	۴۰	درصد مولی آکرلیک اسید در کوپلیمر
۶	۵/۵	درصد تبدیل



شکل ۳ - منحنیهای TVA (خلأ، سرعت گرما دادن ۱۰°C در دقیقه) برای نمونه‌های کوپلیمری استیرن - آکرلیک اسید

الف - کوپلیمر ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکرلیک اسید
ب - کوپلیمر ST/AA دارای ۴۵ درصد مولی آکرلیک اسید

منحنیهای TVA برای هر دو کوپلیمر در شکل ۳ نشان داده شده است. هر دو ماده پلیمری یک حالت تجزیه دو مرحله‌ای نشان می‌دهند که محصول تجزیه در هر مرحله متفاوت است و فراریت محصولات با افزایش دما بزرگتر می‌گردد. مواد فرار تراکم‌ناپذیر در حدود ۲۷۵°C،

شناسایی کوپلیمرهای حاصل از روش طیف بینی زیر قرمز انتقال فوریه مورد شناسایی قرار گرفتند. طیفهای حاصل دقیقاً موافق با نتایج حاصل از پژوهشهای انجام شده در مورد ساختار کوپلیمر استیرن - آکرلیک اسید است [8].

نتایج و بحث

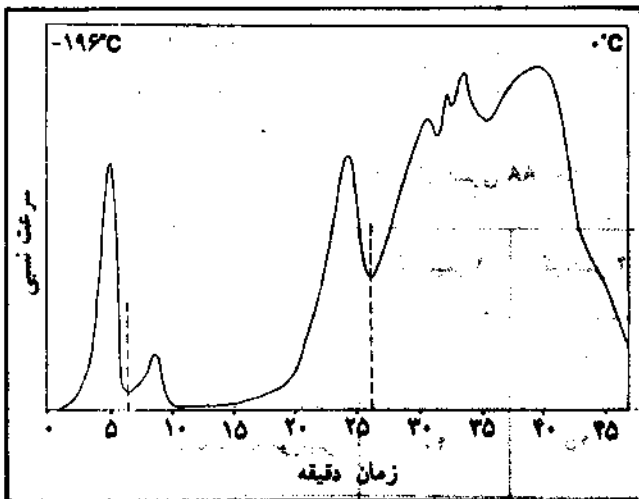
در این مبحث نتایج حاصل از تخریب گرمایی کوپلیمرهای پیش گفته توسط روشهای تجزیه گرما تبخیری، گرماوزنی و گرمایی دیفرانسیلی در حالتی دینامیک و همدمای مورد مطالعه قرار گرفته است.

آزمایشها در شرایط گرمایی دینامیک

تجزیه گرما تبخیری - کوپلیمرهای استیرن - آکرلیک اسید به صورت نمونه‌های جامد (حدود ۵۰ میلیگرم) در یک سیستم TVA با تجهیزات اضافی [10]، در

کویلیم	آستانه T (°C)	دمای اولیه برای تولید محصولات گازی تراکم‌ناپذیر (°C)	ماکسیم T (°C)	درصد وزنی مواد باقیمانده در ۵۰۰°C	درصد وزنی CRF در ۵۰۰°C	درصد وزنی مواد فرار تراکم‌پذیر در ۵۰۰°C (شامل CO ₂)	درصد وزنی CO ₂
ST/AA*	۱۷۵	۲۸۵	۳۹۵	۴	۵۱/۶	۲۲/۳	۲/۲
ST/AA**	۱۴۰	۲۷۵	۳۹۰	۱/۵	۵۷/۵	۲۱/۰	۶/۲

* کویلیم دارای ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید ** کویلیم دارای ۲۵ درصد مولی آکریلیک اسید



شکل ۴ - منحنی DCTVA محصولات تراکم‌پذیر حاصل از تخریب کویلیم ST/AA دارای ۲۵٪ مولی آکریلیک اسید گرم‌آیدینه تا ۵۰۰°C در شرایط TVA محصولات عمل تخریب کویلیم‌ها تا ۵۰۰°C با سرعت ۱۰ درجه در دقیقه در شرایط TVA توسط روش‌های طیف بینی مادون قرمز، طیف‌سنجی جرمی و کروماتوگرافی گازی - طیف‌سنجی جرمی، GC-MS، مورد بررسی قرار گرفتند.

الف - ماده باقیمانده در این آزمایش مقدار قابل توجهی از ماده غیر فرار یا باقیمانده به دست نیامد.

ب - برش جدا شده در سرما

مواد جامد قهوه‌ای کمرنگ با نقاط جوش بالا، CRF، که بر روی مبرد انگشتی موجود در داخل لوله TVA جمع‌آوری شده است توسط یک حلال فرار و مناسب شستشو داده شد و به وسیله IR، MS، و GC-MS مورد شناسایی واقع گردید. طیف IR (شکل ۵) حاصل تقریباً مشابه طیف مربوط به کویلیم است و نوارهای جذبی یکسانی را نشان می‌دهد. نوارهای جذبی مربوط به پیوندهای دوگانه کربن - کربن و پیوندهای هیدروژنی و غیرهیدروژنی گروه کربونیل و همچنین نوارهای جذبی مربوط به ساختار انیدریدی و الیگومری استیرن در طیف IR به وضوح دیده می‌شوند.

دمایی که مواد با فرارتهای گوناگون حضور دارند، تشکیل می‌شود. از منحنیهای TVA معلوم می‌شود که شروع هر تجزیه بالای ۱۴۰°C صورت می‌گیرد. طبق داده‌های TVA، تفاوت فاحشی در رفتار گرمایی نمونه‌های کویلیم به چشم نمی‌خورد. نتایج TVA برای هر دو ماده پلیمری نه تنها از لحاظ حضور یک قله تخریب (degradation peak) پایین‌تر از ۲۷۵°C بلکه از نظر خصوصیت محصولات عمل نیز تقریباً مشابه‌اند. تجزیه کامل هر دو پلیمر در گستره دمایی ۳۲۵ تا ۴۵۰°C صورت می‌گیرد و حداکثر سرعت فرار در حدود ۳۹۰°C به وقوع می‌پیوندد. دلیل ایجاد آب و مواد گازی شکل تراکم‌ناپذیر در نیتروژن مایع (-۱۹۶°C) آن است که این کویلیم‌ها در ساختار خود گروه‌های کریوکسیل مجاور هم دارند که بدین ترتیب قادر به تشکیل ساختارهای حلقه‌ای انیدریدی می‌باشند.

داده‌های کمی در تجزیه گرما تبخیری را با قرار دادن یک ظرف نمونه‌برداری شیشه‌ای نازک در لوله TVA و در تماس با ته آن که قبل و بعد از انجام آزمایش توزین می‌شود به دست می‌آورند. اندازه‌گیری مقدار کربن دی‌اکسید به روش ارائه شده در مرجع II انجام گرفته است. داده‌های کمی در جدول ۳ آمده است. در این جدول مقادیر مربوط به آستانه T و ماکسیمیم T نیز داده شده است. آستانه T (Tonser*) مقدار دمای آستانه تجزیه کامل پلیمر و ماکسیمیم T (Tmax**) حداکثر دمای لازم برای تجزیه کامل پلیمر است.

تجزیه گرما تبخیری تراکم دیفرانسیلی -

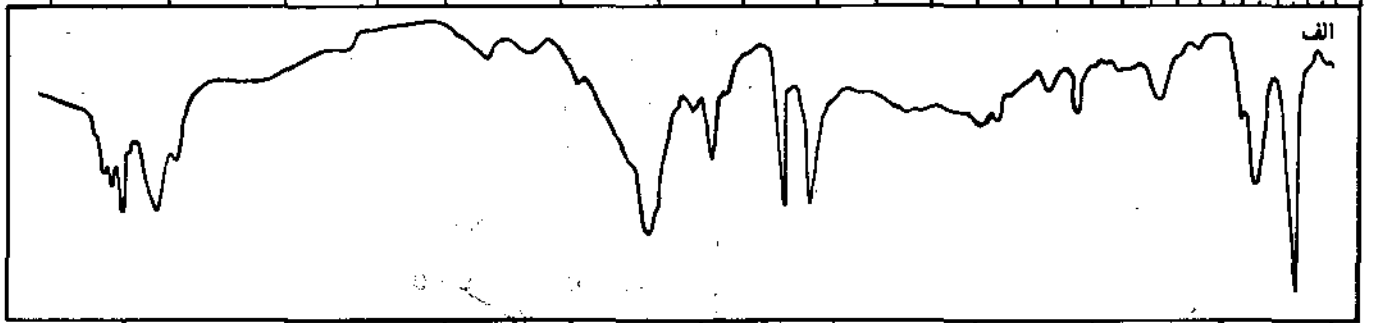
مواد فرار تراکم‌پذیر در نیتروژن مایع که از تخریب کویلیم‌ها تا دمای ۵۰۰°C با استفاده از روش TVA حاصل شده‌اند قبل از شناسایی، توسط روش تجزیه گرما تبخیری تراکم دیفرانسیلی، از هم جدا می‌شوند. یکی از منحنیهای DCTVA در شکل ۴ نشان داده شده است.

تجزیه محصولات -

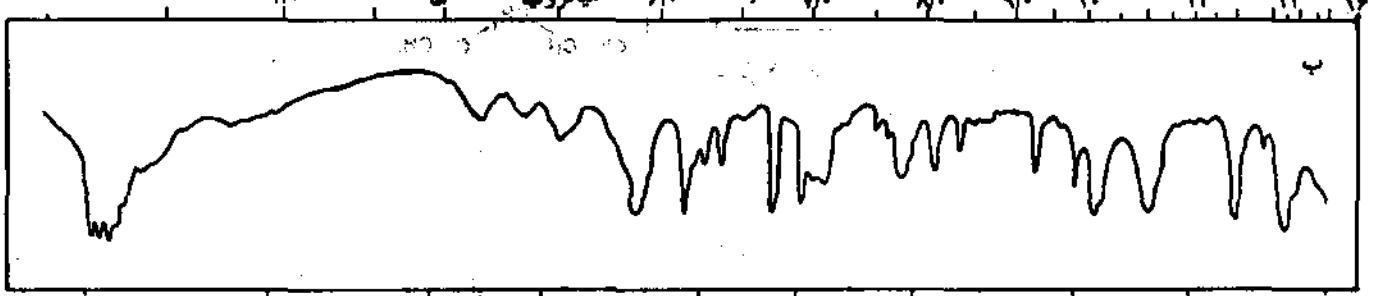
* Threshold Temperature of The Main Decomposition

** Temperature of Maximum Rate of Volatilisation.

۲۰ ۵۰ میکرونها ۶۰ ۷۰ ۸۰ ۹۰ ۱۰ ۱۲ ۱۴ ۱۶



عدد موجی (CM⁻¹) ۳۰۰۰ ۲۵۰۰ ۲۰۰۰ ۱۸۰۰ ۱۶۰۰ ۱۴۰۰ ۱۲۰۰ ۱۰۰۰ ۸۰۰ ۶۲۵



عدد موجی (CM⁻¹) ۳۰۰۰ ۲۵۰۰ ۲۰۰۰ ۱۸۰۰ ۱۶۰۰ ۱۴۰۰ ۱۲۰۰ ۱۰۰۰ ۸۰۰ ۶۲۵

شکل ۵ - طیفهای IR مربوط به CRF و مواد مایع تراکم پذیر حاصل از تخریب گرمای کوبلیمر ST/AA دارای ۴۰ درصد آکریلیک اسید که تا ۵۰۰°C در شرایط TVA گرماده است. الف - CRF، ب - مواد مایع

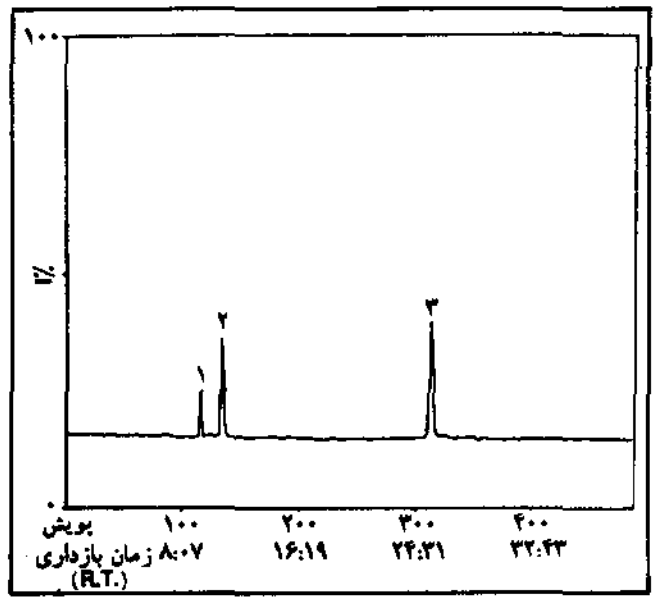
بررسی CRF توسط GC-MS در شرایط زیر انجام گرفت که کروماتوگرام مربوط در شکل ۶ نشان داده شده است و تنها در این حالت سه نوع ترکیب از خانواده استیرین دیده می شود. شرایط دستگاهی

- GC-MS برای بررسی CRF:
- دمای تزریق کننده = ۲۸۰°C
- الکترون ولت = ۷۰ ولتاژ
- دمای اولیه ستون = ۱۹۰°C
- درجه در دقیقه = ۵ سرعت افزایش دما
- دمای پایانی ستون = ۳۰۰°C
- هلیوم He = گاز مورد استفاده
- میلی لیتر در دقیقه = ۱۸ سرعت گاز

ج - مواد گازی تراکم ناپذیر در نیتروژن مایع محصولات گازی تراکم ناپذیر عبارتند از گازهای متان و کربن مونوکسید.

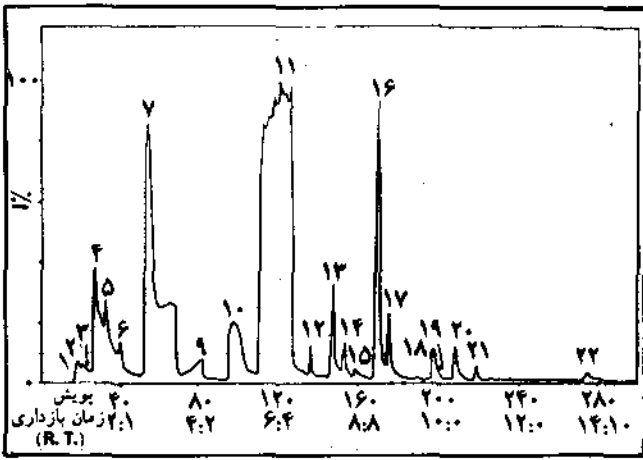
د - مواد گازی تراکم پذیر در نیتروژن مایع محصولات گازی تراکم پذیر شناخته شده شامل کربن دیوکسید به عنوان محصول اصلی همراه با تولوئن، استون، کیتین، بنزن، متانال، بوتن - ۱، آکروالین، سیکلوپنتن، متیل اتیل کتون، سیکلوپنتان و متیل - ۱ - پروپیل کتون می باشد.

ه - مواد مایع تراکم پذیر در نیتروژن مایع مواد به دست آمده، توسط روشهای MS، IR و GC-MS مورد بررسی



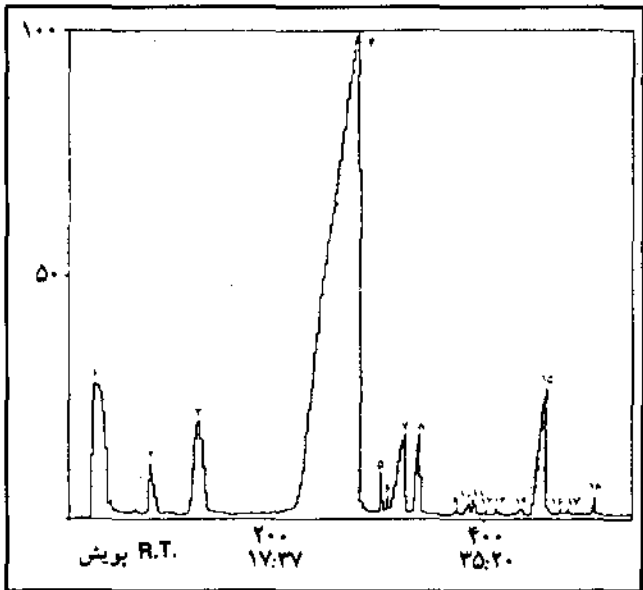
شکل ۶ - کروماتوگرام GC-MS مربوط به CRF حاصل از تخریب گرمایی کوبلیمر ST/AA دارای ۴۰٪ آکریلیک اسید

توضیح: ۱ - ۱ و ۲ نیتروژن پروپیل، ۲ - دیبراستیرن، ۳ - تریبراستیرن داده های طیفسنجی جرمی نشان دهنده آن است که CRF ترکیبی از مواد یا نقاط جوش بالا نظیر دیبرو تریبراستیرن و آکریلیک اسید و یک واحد کوبلیمری است. محصولات شناسایی شده در جدول ۴ داده شده است.



شکل ۷ - کروماتوگرام GC-MS مربوط به مواد فرار مایع حاصل از عمل تخریب کوپلیمر ST/AA دارای ۲۰٪ مولی AA

توضیح: ۱ - استالئید ۲ - متانول ۳ - استیرن ۴ - بوتانوئیک اسید ۵ - ناشناخته
 ۶ - متیل ۷ - پنتانول ۸ - تولوئن ۹ - ایزوبوتیریک اسید ۱۰ - اتیل بنزن ۱۱ - استیرن ۱۲ - کومن
 ۱۳ - آلیل بنزن ۱۴ - پروپیل بنزن ۱۵ - ایزوپروپیل بنزن ۱۶ - آلفا متیل استیرن
 ۱۷ - ناشناخته ۱۸ - سیکلوهکسیل بنزن ۱۹ - ۲ و ۳ - دی‌هیدروایندن
 ۲۰ - ۴ - فنیل بوتن ۱ - ۲۱ - بوتیل بنزن ۲۲ - آلفامتیل دی‌هیدرونتان



شکل ۸ - کروماتوگرام GC-MS مربوط به مواد فرار مایع حاصل از عمل تخریب کوپلیمر ST/AA دارای ۲۵٪ مولی AA

توضیح: ۱ - هوا ۲ - متیل اتیل کتون + آکریلیک اسید ۳ - تولوئن ۴ - استیرن
 ۵ - آلیل بنزن ۶ - پروپیل بنزن ۷ - بنزالئید ۸ - آلفامتیل استیرن ۹ - اندان
 ۱۰ - ناشناخته ۱۱ - ۴ - فنیل بوتن ۱ - ۱۲ - ۱ - بوتیل بنزن
 ۱۳ - ۱ - فنیل بوتن ۲ - ۱۴ - ۲ - ناشناخته ۱۵ - ناشناخته
 ۱۶ - آلفا متیل دی‌هیدرونتان ۱۷ - دی‌وینیل بنزن ۱۸ - نفتالن

محصول	m/e
<chem>C=C1C(=O)OCC1</chem>	128
<chem>C=C1C(=O)OCC=C1</chem>	140
<chem>C=C1C(=O)OCC(C1)C(=O)O</chem>	196
<chem>C=C1C(=O)OCC=C1</chem>	144
<chem>C=C1C(=O)OCC(C1)C(=O)O</chem>	178
<chem>C=C1C(=O)OCC=C1</chem>	208
<chem>C=C1C(=O)OCC(C1)C(=O)O</chem>	282

(دو واحد از هر نوع)

قرار گرفت که نتایج موافق با حضور استیرن به عنوان محصول اصلی همراه با تولوئن، آلفامتیل استیرن، اتیل بنزن بنزنوئیک اسید، آلیل بنزن، آکریلیک اسید و بنز آلئید به عنوان محصولات فرعی بود که از اهمیت کمتری برخوردارند. کروماتوگرامهای GC-MS در شکل‌های ۷ و ۸ نشان داده شده‌اند. محصولات عمل تخریب این مواد کوپلیمری به روش TVA به ترتیب اهمیت در جدول‌های ۵ و ۶ ارائه شده‌اند.

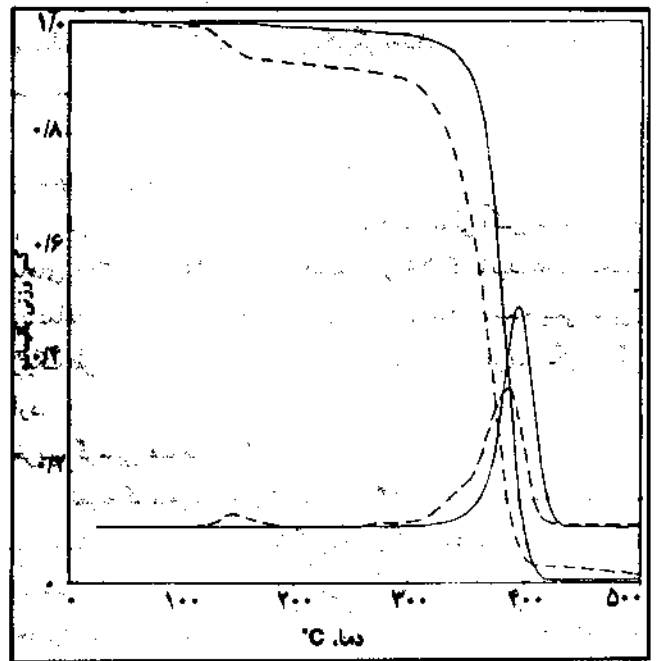
تجزیه گرمائزنی

منحنی‌های تجزیه گرمائزنی، TG و گرمائزنی دیفرانسیلی، DTG،

حاصل برای کویلرها زیر اتمسفر نیتروژن با سرعت گرما دادن 10°C در دقیقه در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست برای سهولت در امر مقایسه دو نمونه کویلری، منحنیهای مزبور در یک شکل قرار داده شده اند. به وضوح دیده می شود که کویلر دارای ۲۵ درصد مولی آکرلیک اسید، کاهش وزن اولیه ای معادل ۷٪ را قبل از رسیدن به 200°C نشان می دهد که احتمالاً مربوط به از دست دادن آب یا احياناً حلال (به عنوان ناخالصی) است. تجزیه کامل در این شرایط در ماهای محدود 385°C و 395°C و با کاهش وزنی معادل ۹۸ و ۹۹ درصد صورت می گیرد که به ترتیب مربوط به نمونه های کویلری ST/AA دارای ۲۵ و ۴۰٪ مولی آکرلیک اسید است.

تجزیه گرمایی دیفرانسیلی —

منحنیهای تجزیه گرمایی دیفرانسیلی، DTA، مربوطه در گستره دمایی ۲۵ تا 485°C زیر اتمسفر نیتروژن در شکل ۱۰ داده شده است. با توجه به این منحنیها می توان نتیجه گرفت که مرحله اصلی تجزیه مربوط به هر دو نمونه پلیمری در دمای حدود 390°C صورت گرفته است. نتایج جدول ۵ — محصولات عمل تخریب گرمایی کویلر ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکرلیک اسید گرما دیده در شرایط TVA تا 500°C با سرعت 10 درجه در دقیقه



شکل ۹ — منحنیهای TG و DTG (اتمسنفر نیتروژن، سرعت گرما دادن 10°C در دقیقه) برای کویلرهای ST/AA

— ST/AA دارای ۲۰٪ مولی آکرلیک اسید — ST/AA دارای ۲۵٪ مولی آکرلیک اسید

ماده تجزیه شده (شماره)	CRF (ماده پایه تهرانی) کرنک IR, MS	گاز IR, MS	مایع GC-MS	کربن مونوکسید متان
زغال	تکه های کوتاه زنجیر شامل دیمر و تریمر استیرن و همراه با ساختارهای اندرینی و ساختارهای دارای یک یا دو واحد کویلری (مونومرو دیمر مختلط)	کربن دیوکسید کیتین پتن - ۱ تولون اکرولین استون	استیرن* پتن تولون متانول	استیرن* تولون آلفا متیل استیرن آکرلیک اسید ایزول پتن آلیل پتن کومن n - پروپیل پتن ایزوپروپیل پتن سیکلو پروپیل پتن ۲ - فنیل پتن - ۱ ایزوپنتریک اسید n - بوتیل پتن استالدهید استون ۲ و ۳ - دی هیدرو ایندن ۳ - متیل - ۲ - پنتانون آلفامتیل دی هیدرو نفتالن

* محصولات قابل توجه از نظر مقدار

حاصل از تجزیه گرمایی دینامیک نمونه‌های کویلیمی مورد آزمایش متوسط DTA, TG, TGA که موافق یکدیگر به نظر می‌رسند در جدول ۷ آمده است.

آزمایشها در شرایط گرمایی همدا ۱

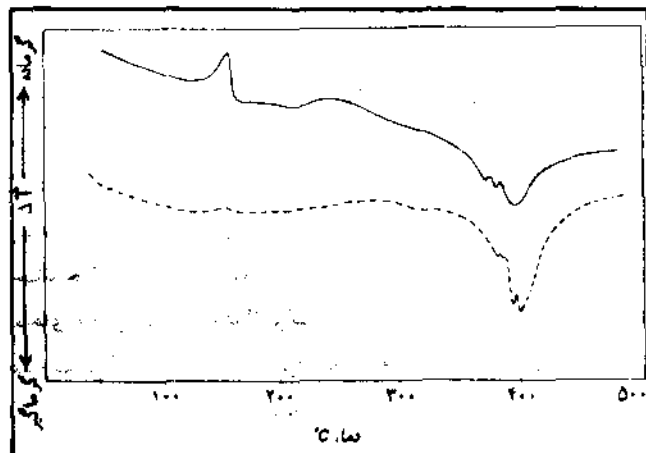
در این بررسی، نمونه کویلیمی با ۴۰٪ مولی آکریلیک اسید در دماهای ۳۰۰ و ۳۴۰ °C به صورت همدا و در حلاله گرما دید. علت انتخاب این دماها برای آزمایش به رفتار گرمایی پلی آکریلیک اسید و پلی استیرین از یک طرف و آستانه دما برای تجزیه کامل کویلیم از طرف دیگر بستگی دارد.

تخریب گرمایی همدا در ۳۰۰ °C با استفاده از TVA

نمونه کویلیم در دمای ثابت ۳۰۰ °C در زمانهای مختلف تخریب شد که نتایج حاصل در جدول ۸ گردآوری گردیده است. منحنی درصد کاهش وزن برحسب زمان نیز در شکل ۱۱ نشان داده شده است. محصولات عمل تخریب پس از جمع‌آوری به روش DCTVA از هم جدا شدند و مورد شناسایی قرار گرفتند.

تجزیه محصولات -

محصولات عمل تخریب به همان روشی که در قسمت تجزیه گرمایی دینامیک ذکر شد مورد بررسی قرار گرفتند.



شکل ۱۰ - منحنیهای DTA (اتمیسفر نیتروژن، سرعت گرما دادن ۱۰ °C/min) برای نمونه‌های کویلیمی استیرین - آکریلیک اسید

کویلیم ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید

----- کویلیم ۲۰ درصد مولی آکریلیک اسید

جدول ۶ - محصولات عمل تخریب گرمایی کویلیم ST/AA در دمای ۲۵ درصد مولی آکریلیک اسید، گرما دیده در شرایط TVA تا ۵۰۰ °C با سرعت ۱۰ °C بر دقیقه

CRF		مواد فرار قابل تراکم در ۱۸۰°C			محصولات تراکم ناپذیر در ۱۹۶°C -
مواد باقیمانده (سیاه)	(مواد جامد قهوه‌ای) میکروننگ (۵۵ - سیاه)	گاز	مایع	IR, MS	IR
IR	IR, MS	IR, MS	GC-MS	IR, MS	IR
زغال	تکه‌های کوتاه زنجیر شامل دیمرترین استیرین و آکریلیک اسید همراه با ساختارهای اتیلریدی و ترکیباتی دارای یک یا دو واحد کویلیمی (مونومر و دیمر مخلوط).	کربن دی‌اکسید (الف) استون تولون کیتین بنزن سیکلوبنتان متیل اتیل کتون سیکلوبنتان n - پروپیل - کتون متانول (ب)	استیرین (الف) تولون بنزن بنزونیتریک اسید بنزآلدهید آلفا متیل استیرین متیل اتیل کتون آکریلیک اسید آلیل بنزن n - پروپیل بنزن اندان ۲ - فنیل بوتن - ۱ n - بوتیل بنزن دی وینیل بنزن آلفا متیل دی هیدرو - نفتالین ۱ - فنیل بوتن - ۲	استیرین (الف) بنزن تولون آلفا متیل - استیرین	کربن مونوآکسید متان

(الف) محصول برتر از لحاظ مقدار (ب) ناخالصی حاصل از حلال

DTA*		TG		DTG		گرمایی کالیبره شده (الف) ST/AA
گستره دما از گرمایی (C)	دمای قله تخریب (C)	درصد کاهش وزن در گستره دمای C ۲۵-۵۰۰	درصد کاهش وزن در هر مرحله	گستره دما (C)	دمای قله تخریب (C)	
۲۵۰-۲۵۰ گرمایی	۲۹۵	۱۰۰	۸ ۹۲	۲۵-۲۵۰ ۲۵۰-۲۳۰	- ۳۹۰	(الف) ST/AA
۱۲۵-۱۶۵ گرماده	۱۵۵		۷	۲۵-۱۷۵	۱۲۵	(ب) ST/AA
۲۵۰-۳۰۰ گرمایی	۲۹۰	۹۷	۹۰	۱۷۵-۲۲۵	۲۸۵	(ب) ST/AA

(الف) ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید (ب) ST/AA دارای ۲۵ درصد مولی آکریلیک اسید.

داخل لوله جمع‌آوری می‌شود و توسط یک حلال مناسب جهت بررسی و شناسایی بیشتر استخراج می‌گردد.

داده‌های مربوط به طیف IR و طیف‌سنجی جرمی با وجود اجسامی نظیر تکه‌های کوتاه زنجیر (short chain fragments) مانند دیمرها استیرن و آکریلیک اسید و همچنین ساختار انیدریدی و ساختارهایی از نوع واحد کopolymer (از هر مونومر یک واحد) موافقت دارند. طیف IR, CRF در شکل ۱۲ - ب ارائه شده است و نوارهای جذبی قوی در این طیف مربوط به گروه‌های کربونیل، حلقه آروماتیک، وینیل، پیوندهای دوگانه کربن-کربن و ساختار انیدریدی (O-C-OC-O) است.

ج - محصولات گازی تراکم‌پذیر در نیتروژن مایع کربن دی‌اکسید به‌عنوان محصول اصلی همراه با استیرن، تولوئن، متیل اتیل کتون و سیکلوهنتان در مجموع محصولات گازی تراکم‌پذیر را تشکیل می‌دهند.

در شرایط گرمایی همدمای ۳۰۰°C، افزایش تدریجی مقادیر CRF و مواد فرار به‌صورت تابعی از زمان به‌چشم می‌خورد. نسبت‌های محصولات فرار به CRF در شرایط TVA و دمای همدمای ۳۰۰°C محاسبه شده و در جدول ۸ آمده است. این داده‌ها بر اساس اندازه‌گیری کمی محصولات عمل تخریب، نظیر ماده باقیمانده، CRF و مواد فرار و تفاوت آنها با مقدار اولیه ماده کopolymer مورد آزمایش، به‌دست آمده‌اند. در این آزمایش، مشاهده شد که نسبت مواد فرار به CRF از حدود ۳ به‌واحد کاهش می‌یابد و نتایج اشاره بر آن دارد که در مراحل اولیه تخریب گرمایی، تولید مواد فرار از فرایندهای حذف آب و کربن دی‌اکسید در مقایسه با تولید CRF افزایش چشمگیری دارد ولی سرانجام پس از ۳ ساعت مقدار آنها مساوی می‌شود.

تخریب گرمایی همدمای در ۳۰۰°C با استفاده از تجزیه گرمایی - تجزیه گرمایی نیز برای بررسی تخریب گرمایی ماده کopolymer ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید در شرایط همدمای ۳۰۰°C به مدت ۳ ساعت به کار گرفته شد.

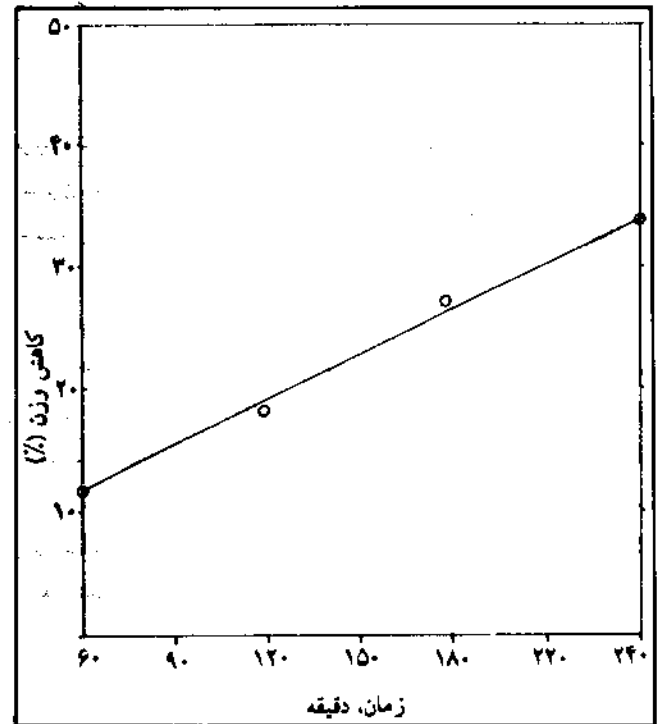
* حروف اختصار برای کلمات Differential Thermal Analysis

الف - ماده باقیمانده

ماده غیر فرار یک جسم جامد قهوه‌ای پررنگ است. طیف IR آن (شکل ۱۲ الف) دال بر آن است که ماده پلیمری به‌طور کامل تخریب نشده است و تشکیل ساختار انیدریدی (انیدریدی - آکریلیک اسید) بر اساس وجود نوارهای جذبی در نواحی ۱۰۸۵، ۱۷۶۰ (شانه) و ۱۰۳۰ cm⁻¹ تأیید می‌شود.

ب - برش جدا شده در سرما

CRF حاصل از تخریب همدمای کopolymer مورد آزمایش در ۳۰۰°C، ماده‌ای جامد و قهوه‌ای رنگ است. این ماده بر روی سردانگشتی



شکل ۱۱ - منحنی کاهش وزن بر حسب زمان برای کopolymer ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید، گرماده در ۳۰۰°C با استفاده از TG.

زمان (ساعت)	وزن (گرم)	ATG		تجزیه		مقدار CO ₂ (گرم)	مقدار H ₂ O (گرم)
		وزن (%)	تجزیه (%)	مقدار CO ₂ (گرم)	مقدار H ₂ O (گرم)		
۱/۲	۶۱۶۶	۰/۱۵	۰/۰۰۳	۱/۱۸	۰/۰۰۸	۲/۸	۲/۸
۱	۱۰۰۳	۰/۱۵	۰/۰۰۵	۳/۱	۰/۰۱۵	۷/۲	۷/۲
۱/۵	۱۳۱۰	۰/۱۴	۰/۰۰۸	۵/۲	۰/۰۱۲	۷/۸	۷/۸
۲	۱۵۲	۰/۱۳۶	۰/۰۱۱	۶/۷	۰/۰۱۳۶	۸/۵	۸/۵
۲/۵	۱۹/۶	۰/۱۲	۰/۰۱۲	۸/۷	۰/۰۱۷۵	۱۰/۶	۱۰/۶
۳	۲۱/۷	۰/۱۲۵	۰/۰۱۷	۱۰/۹	۰/۰۱۷۲	۱۰/۷	۱۰/۷

است. محصولات شناسایی شده در CRF توسط طیف‌سنج جرمی در شرایط همدمای ۳۴۰°C در جدول ۹ ارائه شده است.

ج - مواد گازی فرار تراکم‌پذیر

در این حالت اجسامی نظیر کربن دی‌اکسید، پروپن کیتین، تولوئن و مقدار جزئی بنزن توسط IR و MS شناخته شده‌اند. اشاره می‌شود که مقدار CO₂ در این مورد کمتر از مقدار آن در حالت قبلی (۳۰۰°C) است و علت آن است که قسمت اعظم گروه‌های کربوکسیل در مرحله قبلی (شرایط همدمای ۳۰۰°C) از طریق فرایندهای حذف آب و حذف CO₂ تجزیه شده‌اند.

د - مواد مایع فرار تراکم‌پذیر

مواد مایع با فراریت کم حاصل از تخریب گرمایی در شرایط موجود توسط روش GC-MS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. مونومر استیرن به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده این مواد شناخته شد. در ضمن اجسامی نظیر آلفامتیل استیرن و تولوئن نیز همراه آن وجود داشتند.

مکانیسم تخریب گرمایی کوبلیمر ST/AA -

همانطور که اشاره شد، گرم کردن نمونه‌های کوبلیمری ST/AA در شرایط TVA تا حد ۵۰۰°C به ایجاد مواد فرار و CRF منجر می‌شود که مجموعاً ۹۶ درصد از وزن کل نمونه را تشکیل می‌دهند و مهم‌ترین ماده حاصل نیز مونومر استیرن است. یک مکانیسم عمومی برای عمل تخریب و بر اساس آرایش نامنظم موجود در ساختار کوبلیمر استیرن - آکریلیک اسید پیشنهاد شده است.

مکانیسم تخریب در دماهای پایینتر از ۳۰۰°C -

در این دماها، فرایندهای حذف آب و حذف CO₂ از واحدهای آکریلیک اسید همراه با ایجاد بریدگی در زنجیر اصلی کوبلیمر صورت می‌گیرد.

داده‌های حاصل از این آزمایش مشابه داده‌های TVA است. در این مورد کل کاهش وزن معادل ۲۶ درصد وزن اولیه نمونه مورد آزمایش است که این مقدار در شرایط TVA برابر ۲۲ درصد می‌باشد. منحنی کاهش وزن بر حسب زمان، خط مستقیمی است که در شکل ۱۳ نشان داده شده است.

تخریب همدما در ۳۴۰°C با استفاده از TVA -

ماده باقیمانده از تخریب همدما در ۳۰۰°C، در شرایط TVA و در دمای ۳۴۰°C به طور همدما و به مدت ۳ ساعت گرمادیده تا تغییرات ساختاری بیشتر در ماده مورد بررسی قرار گیرد. اشاره می‌شود که محصولات عمل تخریب پس از جمع‌آوری به روش DCTVA جداسازی و توسط روشهای IR، MS و GC-MS مورد شناسایی قرار گرفت.

تجزیه محصولات -

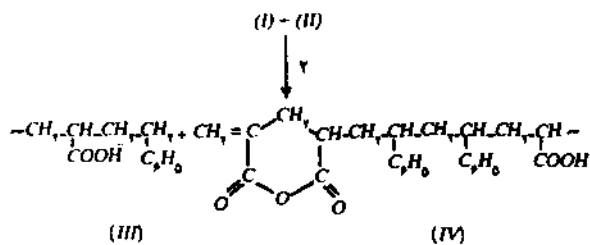
الف - ماده باقیمانده

در این شرایط گرمایی ماده جامد غیر فرار قهوه‌ای پرنرنگی به عنوان باقیمانده بر جای می‌ماند که اساساً از کربن (زغال) تشکیل می‌شود و وزنی کمتر از یک درصد وزن اولیه نمونه پلیمری مورد آزمایش را داراست.

ب - برش جدا شده در سرما

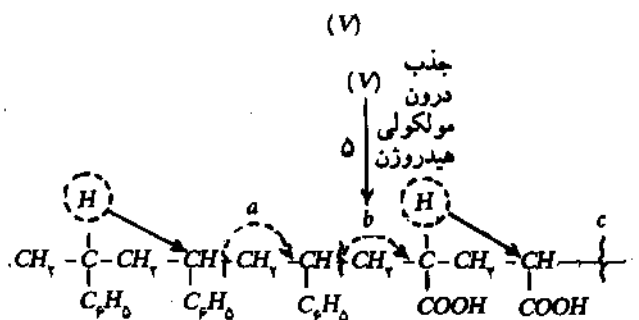
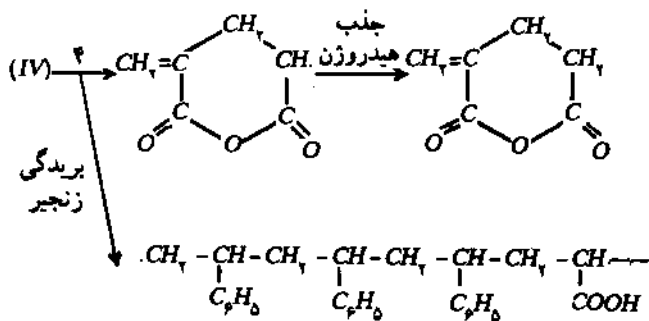
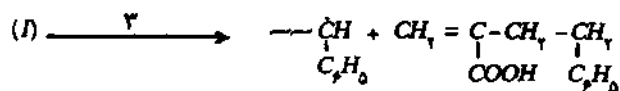
این ماده جامد قهوه‌ای رنگ از تکه‌های کوتاه زنجیر دیمرها و تریمرهای استیرن و آکریلیک اسید و همچنین تکه‌های دارای یک یا دو واحد کوبلیمری (از هر مونومر دو واحد) همراه با ساختار انبساطی تشکیل شده است. مقدار CRF در این آزمایش بالغ بر ۶۳/۳ درصد وزن ماده کوبلیمری اولیه است و طیف IR (شکل ۱۴) آن نوارهای جذبی مشابه آنچه را که در آزمایش قبلی (۳۰۰°C) مشاهده شد، نشان می‌دهد. مقدار CRF در این شرایط گرمایی تقریباً دو برابر مقدار آن در حالت ۳۰۰°C

بزرگ (I) و (II) در این گستره دمایی تجزیه نمی‌شوند. در عوض عمل تسهیم نامتناسب با انتقال هیدروژن بین مولکولی صورت می‌گیرد که در نتیجه مولکولهای بزرگ با پایانه زنجیری بنزیلیک و اشباع نشده حاصل می‌شوند (واکنش ۲).

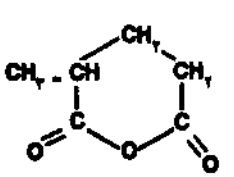


مکانیسم تخریب بالاتر از ۳۰۰ °C -

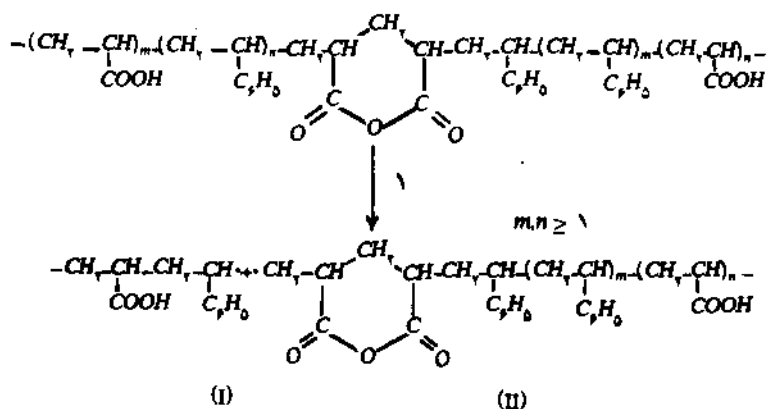
دماهای بالاتر از ۳۰۰ °C مقادیر قابل توجهی از مواد فرار و CRF ایجاد می‌شوند. وجود اجسامی نظیر دیمرها، تریمرها و غیره همراه با مونومرهای استیرن و آکریلیک اسید و همچنین تکه‌های کوتاه زنجیر شامل یک واحد از هر مونومر (دیمر مخلوط) دلیل بر انجام مجموعه‌ای از واکنشها، مانند بریدگی زنجیر درشت ماکرو مولکولها یا درشت رادیکالها و انتقال درون مولکولی و بین مولکولی است که طی واکنشهای ۳ تا ۶ صورت می‌گیرد.



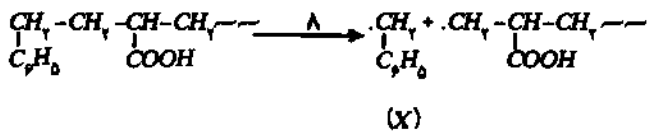
جدول ۹ - مواد شناخته شده در CRF که از تخریب گرمایی کوپلیمر ST/AA دارای ۴۰ درصد مولی آکریلیک اسید در شرایط دمای ۳۲۰ °C حاصل شده است.

ماده	نسبت
	۱۲۸
$\text{CH}_2=\text{C} \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ (دیمر آکریلیک)	۱۲۲
$\text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$ (دیمر مخلوط اشباع شده)	۱۷۸
$\text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (دیمر استیرن)	۲۰۸
$\text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ (تریمر استیرن)	۳۱۲
$\text{CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH} \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \text{---CH}_2\text{---CH}_2 \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{COOH} \end{array}$	۲۵۲

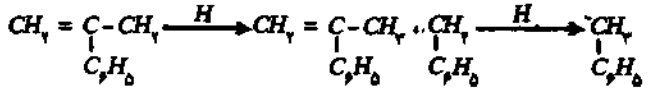
(دو واحد از هر نوع)



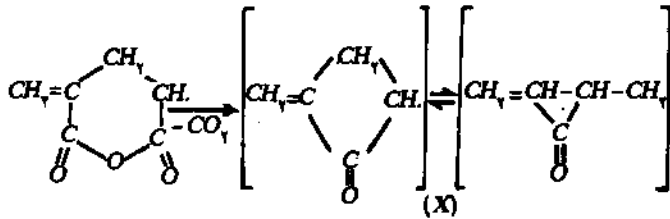
چون در دماهای پایینتر از ۳۰۰ °C مواد فرار قابل توجهی که دارای ساختار استیرنی باشد مشاهده نشده است، لذا مولکولهای رادیکالی



محصولات جزئی نظیر آلفا متیل استیرن و نولون با جذب یک اتم هیدروژن ایجاد می‌شوند که توسط رادیکالهای (IX) و (X) صورت می‌گیرد.



رادیکال انیدریدی حاصل از واکنش ۴ نیز می‌تواند با از دست دادن CO₂ ترکیبهای نمونه‌های واسطه حلقه‌ای ایجاد کند.

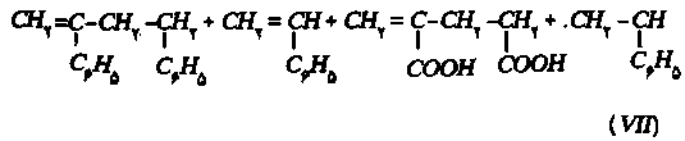


در دماهای بالا (> ۳۰۰ °C)، ترکیبهای واسطه حلقه‌ای (X) تجزیه شده و مواد مختلفی نظیر کتونها، کیتین و هیدروکربنها ایجاد می‌کنند.

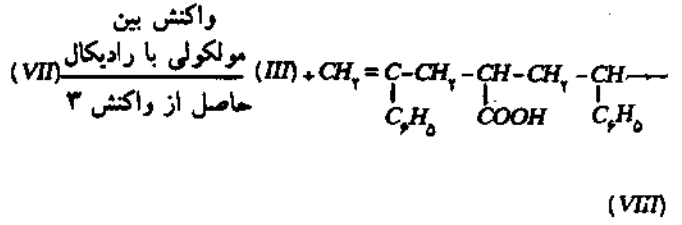
نتیجه‌گیری

از رفتار گرمایی کوپلیمر ST/AA می‌توان نتیجه گرفت که مکانیسم تخریب در دماهای پایین و بالای ۳۰۰ °C، به ترکیب مونومر بستگی دارد. وجود اجزای سازنده قطبی، نظیر آکریلیک اسید، در ساختار کوپلیمر سبب پایین آوردن T_{max} آن در مقایسه با PST یا PAA می‌شود. در این پژوهش نظریات، که تخریب گرمایی استیرن - مستا آکریلیک اسید را بررسی کرده است [7]، تأیید نمی‌شود. او معتقد است که

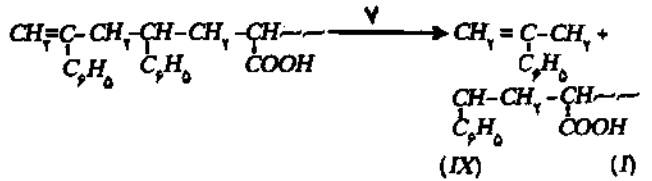
بریدگی در نقاط a و b و c



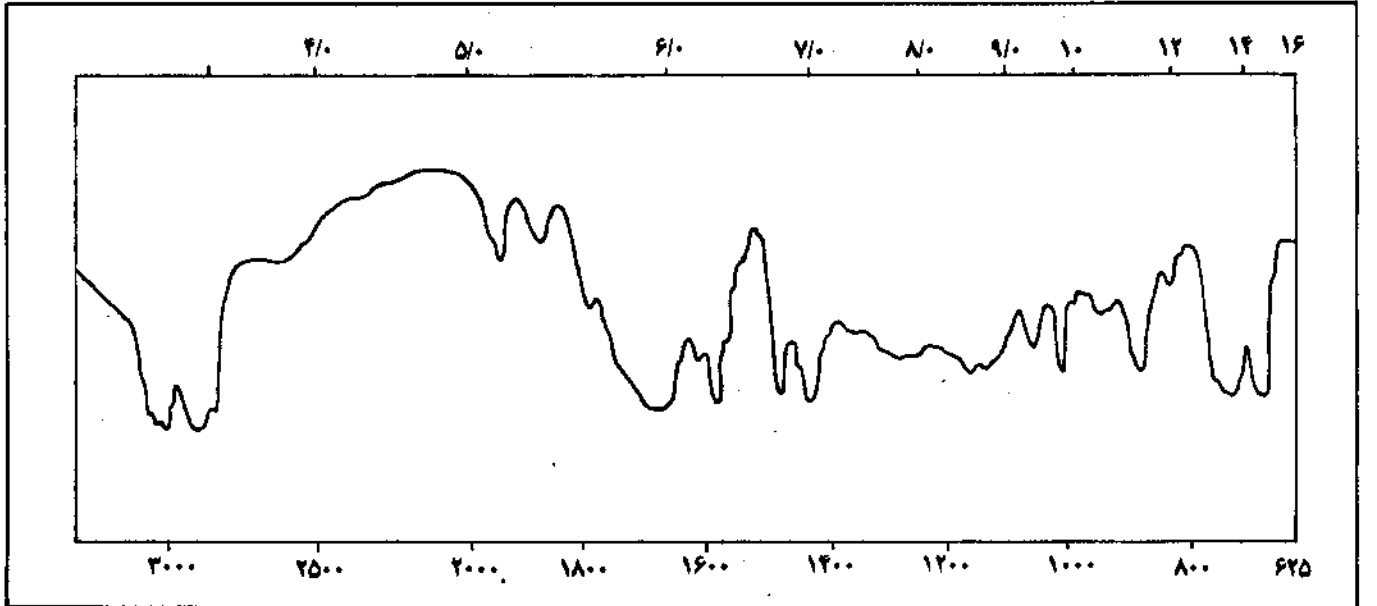
دیمر آکریلیک اسید (با تریمر آن) دیمر استیرن (با تریمر آن)



درشت مولکول (VIII) با پایانه غیر اشباع بر اساس پژوهشها و پیشنهادها مختلف بنظر می‌رسد که آغازگر عملی مشابه و اپلیمر شدن در پلی استیرن باشد که طی واکنش ۷ درشت رادیکال (I) را ایجاد می‌کند.



تجزیه درشت مولکول (III) با پایانه بنزلیک توسط واکنش ۸ صورت می‌گیرد.



شکل ۱۴ - طیف IR مربوط به CRF حاصل از تخریب گرمایی کوپلیمر ST/AA دارای ۲۰٪ مولی آکریلیک اسید در ۳۳۰ °C

REFERENCES

- [1] Mc Neill I. C., Zulfiqar M. and Kousar T. Polym. Deg. & Stab., in press.
- [2] Mc Neill I. C. and Sadeghi S. M. T, Polym. Deg. & Stab., Vol. 29, P 233, 1990.
- [3] Suchocka - Galas K. Koscielczka A. Wojtczak Z. and Wokdylo K., Polymery, Vol. 27, P 383, 1982.
- [4] Suchocka - Galas K., J. Thermal Anal., Vol. 32, P 315, 1987.
- [5] Bukin I. I., Plast Massy, Vol. 6, P 33, 1977.
- [6] Jegorov Ju. I. and Aliejev R. S. "Chimia I Fizyko - Chimia Wysokomolekularnych Sojedinienij" AN SSSR, UFA, IZD. BFAN, P 126, 1975.
- [7] Liggat J. J., PhD Thesis, Chemistry Dept., Glasgow Univ. 1987.
- [8] Urban M. W., Koenig J. L., Shih L. B. and Allaway J. R., Applied Spectroscopy, Vol. 41, P 590, 1987.
- [9] Mc Neill I. C., Eur. Polym. J. Vol. 6, P 373, 1970.
- [10] Mc Neill I. C. and Stevenson W. T. K., Polym. Deg. & Stab., Vol. 10, P 247, 1985.
- [11] Mc Neill I. C., and Rincon A., Polym. Deg. & Stab., Vol 24, P 59, 1989.

T_{max} کوپلیمر مزبور بین T_{max} های مربوط به PST و $PMAA$ قرار می گیرد. نتایج حاصل از بررسی داده های DTA, TG, TVA بیانگر آن است که تغییر ترکیب نمونه های کوپلیمری سبب تغییر پایداری گرمایی (T_{max}) آنها می شود. بر اساس این داده ها، تجزیه اولیه کوپلیمر به طور عمده مربوط به از دست دادن آب و کربن دیوکسید و ایجاد چند بریدگی در زنجیر پلیمر است. در ضمن وجود محصولات گوناگون می تواند دلیلی بر مکان یابی نامنظم واحدهای آکریلیک اسید در ساختار کوپلیمر باشد. فرایندهای حذف آب و کربن دیوکسید و کاهش وزن مولکولی (انتقال بین مولکولی هیدروژن) می توانند به عنوان فرایندهای اصلی که در دماهای پایینتر از $300^{\circ}C$ رخ می دهند، تلقی شوند. فرایندهای قابل توجهی که در دماهای بالاتر از $300^{\circ}C$ صورت می گیرند را می توان شامل ایجاد بریدگیهای بیشتر زنجیر درشت مولکولها و درشت رادیکالهای حاصل از فرایندهای قبلی دانست که توسط واکنشهای انتقال هیدروژن درون مولکولی و بین مولکولی همراهی می شوند. در ضمن تشکیل و تجزیه ترکیبهای واسطه حلقه ای نیز از مجموعه واکنشهایی است که در این دماها پیش بینی می شود.

<p>Ramsay, W</p> <h3 style="text-align: center;">رامسی</h3> <p>ویلیام رامسی در سال ۱۸۵۲ در گلاسکو متولد شد. پدر و مادرش هر دو توجه خاصی به علم داشتند. وی زبان لاتین، ادبیات و ریاضیات را در دانشگاه گلاسکو (۱۸۶۹-۱۸۶۶) فرا گرفت و سپس در آزمایشگاه تات لاک (Taitlock) وارد شد ولی در عین حال در سخنرانیهای علمی دانشگاه نیز حضور می جست. در سال ۱۸۷۲ موفق به دریافت دکترای خود گردید. در بازگشت به گلاسکو، وی به استادیاری کالج منصوب شد و بعداً به استادیاری بخش شیمی در دانشگاه گلاسکو رسید. در سال ۱۸۸۰ دانشگاه کالج بریستول وی را به عنوان استاد شیمی و سپس ریاست این دانشگاه برگزید. در سال ۱۸۸۷ به ریاست بخش شیمی عمومی در دانشگاه کالج لندن رسید. سال بعد به عضویت مؤسسه سلطنتی درآمد و در سال ۱۹۰۴ موفق به دریافت جایزه نوبل در شیمی گردید. در سال ۱۹۱۲ بازنشسته شد و چهار سال بعد، یعنی در سال ۱۹۱۶، درگذشت.</p> <p>در سال ۱۸۸۷، زمانی که رامسی در گلاسکو به سر می برد، به عنوان شیمیدان آلی روی سنتز بیریدین کار می کرد که توانست رابطه نزدیکی این ماده را با آنکالوئیدهای کینین و سینکونین نشان دهد. در بریستول به عنوان شیمی فیزیکی کار می کرد و با کمک دستیارش پیچیدگی ساختار مولکولی مایعات خالص را به وسیله مطالعه تغییر در اثر وی سطح مولکولی آنها با دما، ثابت کرد. رامسی در لندن کم کم توجه اش به تعیین صحیح جرم مخصوص گازها جلب شد. او متوجه اختلاف ناچیز بین جرم مخصوص نیتروژن اتمسفر و نیتروژن «خالص شیمیایی» گردید. در سال ۱۸۹۴ به اتفاق رالی موفق به کشف یک عنصر جدید شد که به علت بی اثری شیمیایی ظاهری آن نام «آرگون» گرفت. سال بعد آنها این کشف خود را به اطلاع همگان رساندند.</p> <p>در این زمان رامسی متقاعد شده بود که جای یک گروه کامل عناصر در جدول تناوبی خالی است که وی برای شناخت آنها به جستجو و پیگیری مبادرت ورزید. در سال ۱۸۹۸ به اتفاق دستیارش به وسیله تقطیر جزء به جزء دقیق هوای مایع موفق به یافتن سه عنصر دیگر، نئون، کریپتون و گزنون شد. وی همراه با جداسازی، آخرین عضو این گروه یعنی رادون را اعلام کرد که نامش از کلمه «صدر رادیوم» (Radium emanation) گرفته شده است. رامسی همچنین نشان داد که تجزیه رادیوم با نشر هسته های هلیوم باردار، ذرات آلفا پیش می رود. وی مدت ها بر این باور بود که تبدیل مس به نئیم و توریم به کربن را با قرار دادن مواد مربوطه در معرض مواد حاصل از تجزیه رادیوم به انجام رسانیده است ولی بعداً معلوم شد که این ادعا غلط است. اما ارزش این آزمایشها از این جهت بود که آنها استفاده از انرژی و ذرات حاصل از تجزیه طبیعی هسته های را برای تغییر هسته های پایدارتر به نمایش گذاشتند.</p> <p style="text-align: right;">منبع:</p>	<h3 style="text-align: center;">کیرشهف</h3> <p style="text-align: center;">Kirchhoff</p> <p>گوستار کیرشهف در سال ۱۸۲۴ در کونیگزبرگ (Königsberg)، پروس شرقی، متولد شد. در سن ۱۸ سالگی وارد دانشگاه کونیگزبرگ گردید و در سال ۱۸۴۷ موفق به دریافت دکترای خود از این دانشگاه شد. سپس به برلین رفت و پس از دو سال عنوان دانتیار دانشگاه برازلانو (Breslau) را به دست آورد. در سال ۱۸۵۴ همراه بوزن در هایدبرگ مشغول کار شد. وی از سال ۱۸۷۵ مسئولیت فیزیک نظری در دانشگاه برلین را داشت که تا هنگام مرگ، یعنی سال ۱۸۸۷، در آن سمت باقی ماند.</p> <p>بررسی طیفها با منشور، دهها سال بود که ادامه داشت و در مورد نتایج بعضی از خطوط موجود در طیف خورشید و طیفهای تولید شده در آزمایشگاه چندسپاهی بسیاری زده می شد ولی این کیرشهف بود که در یک بعد از ظهر تابستان ۱۸۵۹ زمانی که برهمکنش نور خورشید و نور حاصل از سوختن نمک طعام بر روی چراغ بوزن را مشاهده می کرد، یا خود گفت: «در اینجا باید یک موضوع بنیادی وجود داشته باشد». روز بعد برای مشاهده خود پاسخی پیدا کرد که به قانون تابش کیرشهف معروف است. طبق این قانون، رابطه بین توانهای نشر و توانهای جذب بر توهایی با طول موج یکسان برای تمام اجسام در دمای یکسان، مقداری ثابت است. این قانون همچنین اشاره به آن دارد که یک ماده، همان طول موجهایی از تابش را جذب می کند که تمایل به نشر آنها دارد. به علاوه طبق این قانون هر چه یک جسم تیره تر باشد طیف آن نیز کاملاً است و طیف نوری حقیقی یک ماده، در حالت گازی آن ماده دستیافتنی است.</p> <p>مقاله مشهور وی که به همراه بوزن نوشته شد و در سال ۱۸۵۹ منتشر گردید نیز بیان می کرد که: «خطوط تیره (خطوط فرانتهورف) طیف خورشید که علت آن اتمسفر زمین نباشد ناشی از حضور همان موادی در اتمسفر برافروخته خورشید است که در یک شعله، خطوط روشن را در همان نواحی تولید می کنند».</p> <p>بیشترفتهای علمی بعدی، طیفسنجی را به یک کلید جدایی برای تعداد بسیاری از کشفیات عملی تبدیل کرد و حتی بعد از نیم قرن به راهتمایی برای فیزیک اتمی مدرن تبدیل شد. در واقع موفقیت بزرگ کیرشهف در طیفسنجی، فعالیتهای وی را در رشته های گوناگون فیزیک تحت الشعاع قرار می داد.</p> <p style="text-align: right;">منبع:</p>
---	---

Encyclopedia of World Biography
Vol 9, 1973

Encyclopedia of World Biography
Vol 6, 1973