

Compositional Determination of Vinyl Acetate/Vinyl Benzoate Copolymer by Fourier Transform Infrared Spectroscopy

Poorya Bigdeli¹, Mahdi Abdollahi^{1*}, and Mahmood Hemmati²

1. Polymerization Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran
2. Division of Polymer Science and Technology, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 18745-4163, Tehran, Iran

Received: 29 June 2014, accepted: 9 November 2014

ABSTRACT

Relating polymer structure to its performance properties is a primary motivation for determining the structure of a polymer chain. If a polymer chain is completely characterized and the structural basis of its properties is known, one can optimize and control polymerization to produce the best possible properties from the chemical system. Infrared (IR) spectroscopy represents a powerful technique for characterization of the polymers. Several relative and absolute methods have been developed to determine the copolymer composition. Among these methods, IR technique as a relative method is a considerably faster and lower cost procedure than other methods like absolute nuclear magnetic resonance (NMR) analysis. In the present work, vinyl acetate/vinyl benzoate copolymers were synthesized by reverse iodine transfer polymerization (RITP) with different molar ratios of comonomers in the initial feed in the presence of iodine as in situ generator of the transfer agent and 2,2'-azobis(isobutyronitrile) as the initiator at 70°C. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to determine the composition of the vinyl acetate/vinyl benzoate copolymers. Based on the five copolymers with known compositions determined by ¹H NMR spectroscopy, a FTIR calibration curve was obtained. The composition of the synthesized vinyl acetate/vinyl benzoate copolymers with unknown compositions was then determined from the calibration curve and FTIR data. Feed composition and individual and overall molar conversions of the comonomers were calculated after determining the copolymer composition. The results obtained from the FTIR method were in good agreement with those obtained theoretically, indicating the accuracy of the method presented in the present research.

Keywords:

Fourier transform infrared spectroscopy, copolymer composition, calibration curve, vinyl acetate/vinyl benzoate copolymer, reverse iodine transfer polymerization

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abdollahim@modares.ac.ir

تعیین ترکیب کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

پوریا بگدلی^۱، مهدی عبداللهی^{۱*}، محمود همتی^۲

۱- تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریاسیون،

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

۲- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۴۱۶۳-۱۸۷۴۵

دریافت: ۹۳/۴/۸، پذیرش: ۹۳/۸/۱۸

چکیده

انگیزه اصلی برای تعیین ساختار زنجیر پلیمری، ارتباط بین ساختار و خواص کاربردی پلیمر است. اگر زنجیر پلیمری به‌طور کامل شناسایی و پایه ساختاری خواص آن شناخته شود، پلیمرشدن آن برای تولید بهترین خواص ممکن از سامانه‌ای شیمیایی، بهینه و قابل کنترل فراهم می‌شود. طیف‌سنجی زیرقرمز (IR) فنی قوی برای شناسایی پلیمرهاست. چند روش نسبی و مطلق برای تعیین ترکیب کوپلیمرها به‌کار برده می‌شود. از میان آنها، طیف‌سنجی زیرقرمز به‌عنوان روش نسبی به مراتب سریع‌تر و کم‌هزینه‌تر از سایر روش‌ها، نظیر NMR به‌عنوان روش مطلق، است. در این پژوهش، کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس در نسبت‌های مولی مختلف کومونومرها با ید به‌عنوان مولد عامل انتقال و ۲،۲-آزوبیس (ایزوبوتیرونیتریل) به‌عنوان آغازگر در دمای ۷۰°C سنتز شد. برای تعیین ترکیب کوپلیمرهای سنتز شده از طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شد. براساس پنج کوپلیمری که ترکیب آنها با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (¹H NMR) مشخص شده بود، منحنی کالیبره‌کردن برای به‌کارگیری کمی داده‌های FTIR رسم شد. سپس، ترکیب کوپلیمرهای وینیل استات - وینیل بنزوات سنتز شده با ترکیب مجهول به کمک منحنی کالیبره‌کردن و داده‌های FTIR معین شد. پس از مشخص شدن ترکیب کوپلیمر، ترکیب خوراک و تبدیل مولی تکتک کومونومرها و تبدیل کلی کومونومرها نیز محاسبه شد. نتایج به‌دست آمده از روش FTIR مطابقت بسیار خوبی با نتایج به‌دست آمده از محاسبات نظری داشت که نشان‌دهنده صحت روش معرفی شده در پژوهش حاضر است.

واژه‌های کلیدی

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه، ترکیب کوپلیمر، منحنی کالیبره‌کردن، کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات، پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس

مقدمه

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده شامل گروهی از روش‌های پلیمر شدن رادیکالی است که به علت ایجاد روش‌های ساده و مؤثر در تهیه پلیمرهایی با وزن مولکولی مشخص، توزیع وزن مولکولی باریک و ساخت موادی با گروه‌های عاملی جدید در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه واقع شده است. اساس همه این روش‌ها برپایه فرایند تعادلی برگشت‌پذیر فعال شدن - غیرفعال شدن بین زنجیرهای غیرفعال و زنجیرهای فعال (درشت‌رادیکال‌های در حال رشد) قرار گرفته است. در چند سال اخیر رشد سریعی در درک و توسعه روش‌های جدید پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده مشاهده شده است. کارآمدترین این روش‌ها، شامل پلیمر شدن رادیکالی با حدواسط نیتروکسید [۱]، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم [۲-۴]، پلیمر شدن انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر [۵] و پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید مستقیم (ITP) و معکوس (RITP) [۶،۷] است.

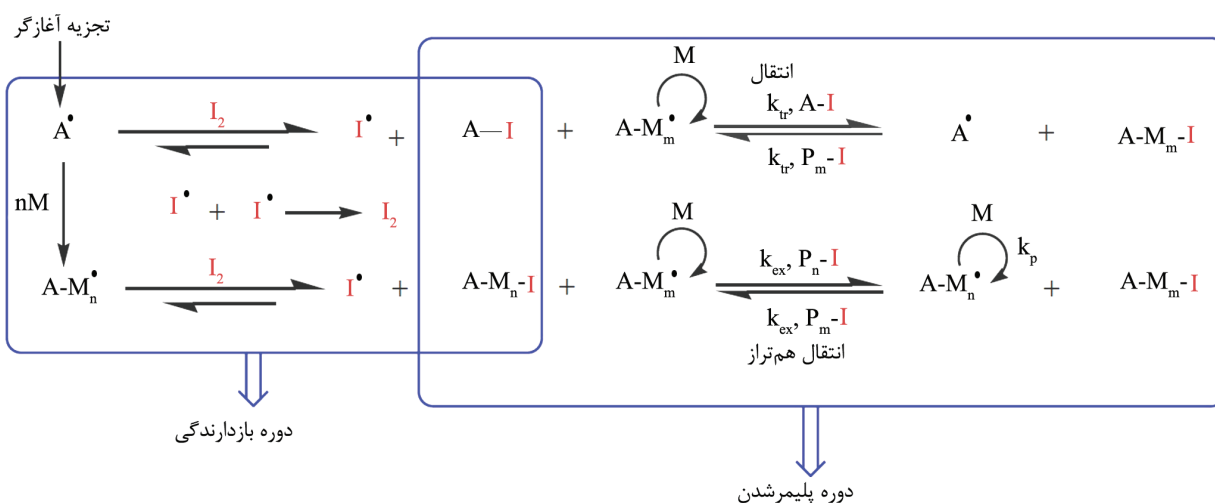
پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید (ITP) نوعی پلیمر شدن با سازوکار انتقال هم‌تراز است که با تبادل سریع بین رادیکال‌های در حال رشد و اجزای غیرفعال با وجود آغازگر رادیکالی، وزن مولکولی را کنترل می‌کند. این روش که به آلکیل یدید به‌عنوان عامل انتقال نیازمند است، در اواخر ۱۹۷۰ توسط Tatamoto و همکاران در شرکت Daikin توسعه یافته است [۸]. عامل‌های انتقال استفاده شده در پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید به علت ضعیف بودن پیوند I-C و حساسیت ید به نور ناپایدار بوده و مستعد تغییر در زمان نگهداری هستند. برای غلبه بر این محدودیت‌ها Lacroix و همکاران [۹] روش جدیدی را پیشنهاد کردند که برپایه واکنش مستقیم رادیکال‌ها

با مولکول ید است. در این روش، عامل انتقال به زنجیر برگشت‌پذیر در محل واکنش تولید می‌شود. این فرایند، پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس (RITP) نام دارد.

به‌طور معمول، پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس دو مرحله‌ای است (طرح ۱). در طول مرحله اول، رادیکال اولیه حاصل از آغازگر (A^{\bullet}) به‌شکل مستقیم یا غیرمستقیم (پس از چند مرحله رشد) با مولکول ید واکنش می‌دهد تا تلمر $A-M_n-I$ تشکیل شود. از آنجا که ثابت سرعت واکنش با ید بزرگ است (بسیار بزرگ‌تر از ثابت سرعت انتشار)، این مرحله تا مصرف کامل ید طول می‌کشد. در نتیجه، برای نسبت‌های اولیه زیاد مونومر به ید، تبدیل مونومر در طول مرحله اول اساساً قابل اغماض است. به همین دلیل، مرحله مزبور را دوره بازدارندگی نام‌گذاری کرده‌اند. پس از دوره بازدارندگی که طی آن عامل‌های انتقال یددار تشکیل می‌شوند، پلیمر شدن مطابق با سینتیک پلیمر شدن رادیکال آزاد رایج کنترل شده با سازوکار انتقال هم‌تراز پیش می‌رود [۹].

وینیل استات از مهم‌ترین مونومرهای وینیلی تجاری به‌شمار می‌آید. پلی‌وینیل استات، مشتقات و کوپلیمرهای آن به علت قیمت کم و سازگاری با سایر مواد به‌طور گسترده در صنعت به‌کار گرفته می‌شوند. از وینیل استات به‌عنوان ماده شیمیایی اولیه در تهیه طیف گسترده‌ای از پلیمرها و کوپلیمرها مانند پلی‌وینیل استات، پلی‌وینیل الکل، کوپلیمرهای اتیلن - وینیل استات، کوپلیمرهای اتیلن - وینیل الکل و پلی‌وینیل استال‌ها استفاده می‌شود. این دسته از مواد کاربردهای زیادی در صنایع پلاستیک، الیاف، الاستومر، فیلم، منسوجات، لوازم آرایشی، چسب، عکاسی و داروسازی دارند [۱۰].

ساختار مولکولی مونومر وینیل بنزوات تشابه زیادی با مونومر



طرح ۱- سازوکار پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس [۹] (A^{\bullet} رادیکال حاصل از تجزیه آغازگر، I_2 مولکول ید، M مونومر، n میانگین عددی درجه پلیمر شدن، k_{ex} ثابت سرعت تبادل زنجیر، k_{tr} ثابت سرعت انتقال و k_p ثابت سرعت رشد است).

دیگر و رسم منحنی کالیبره کردن است. ترکیب کوپلیمر به این روش، معمولاً با استفاده از کوپلیمرها یا مخلوط‌های دارای ترکیب مشخص و شناخته شده، که به‌عنوان استاندارد قابل استفاده هستند و منحنی کالیبره کردن معین می‌شود.

تاکنون ترکیب چند کوپلیمر برپایه وینیل استات [۱۶-۱۸] و کوپلیمرها و مخلوط‌های مختلف [۱۵، ۱۹-۲۲] با استفاده از FTIR تخمین زده شده است. با وجود این، تخمین و تعیین ترکیب کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات به این روش گزارش نشده است. در این پژوهش، ابتدا ترکیب پنج کوپلیمر (نمونه‌های استاندارد) سنتز شده در نسبت‌های مولی مختلف وینیل بنزوات به وینیل استات به روش طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$) محاسبه شد. سپس، داده‌های به‌دست آمده از مساحت جذب پیک‌های مشخصه در طیف FTIR برحسب ترکیب کوپلیمر به‌دست آمده از روش $^1\text{H NMR}$ رسم شد تا منحنی کالیبره کردن به‌دست آید. درنهایت، ترکیب سایر کوپلیمرهای سنتز شده به‌طور مستقیم به روش FTIR و با استفاده از منحنی کالیبره کردن تخمین زده شده و صحت روش معرفی شده با محاسبات نظری ارزیابی شد.

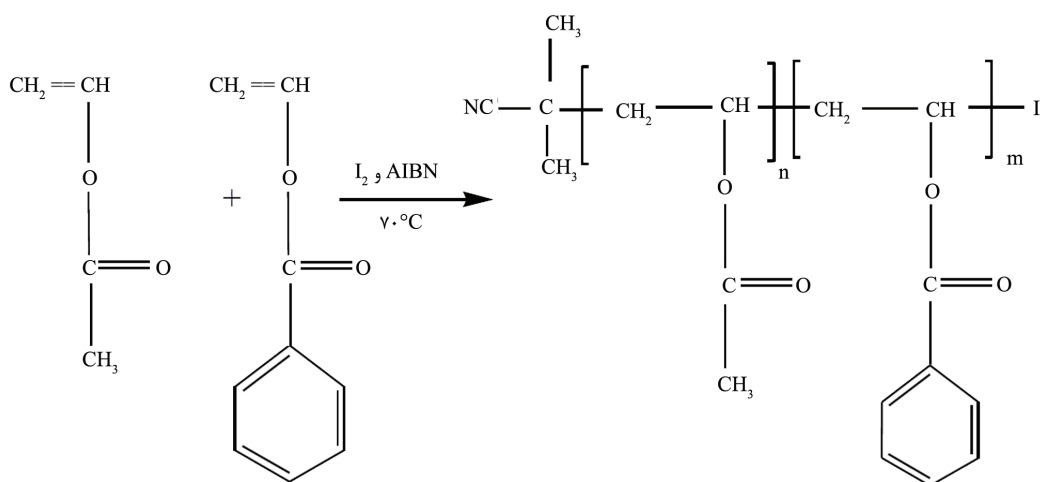
تجربی

مواد

وینیل استات (VAc) محصول Fluka با خلوص بیش از ۹۹٪ به‌عنوان مونومر، پیش از استفاده به‌مدت یک شبانه‌روز با کلسیم هیدرید مخلوط و

وینیل استات دارد و تنها با تبادل شاخه جانبی گروه متیل وینیل استات با گروه بنزن، مونومر وینیل بنزوات حاصل می‌شود. مواد برپایه پلی‌وینیل بنزوات کاربردهای فراوانی به‌عنوان حامل مولکولی در سرم خون [۱۱]، فیلم عایق جداکننده الکتروود [۱۲]، ایاف نوری [۱۳]، بهبوددهنده شاخص گرانیروی و مواد افزودنی در محصولات مبتنی بر نفت یافته‌اند [۱۴].

از آنجا که کوپلیمر وینیل استات و وینیل بنزوات کاربردهای مختلفی در زمینه پوشش‌های محافظ و چسبنده‌های عایق گرمایی دارند، از سال‌ها پیش مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته و بارها به روش رادیکال آزاد کوپلیمر شده‌اند. با این حال، کوپلیمر شدن وینیل استات و وینیل بنزوات به روش رادیکالی انتقال ید مستقیم و معکوس تاکنون گزارش نشده است. در پژوهش حاضر، کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات به روش رادیکالی انتقال ید معکوس در نسبت‌های مولی مختلف کومونومرها سنتز شده است (طرح ۲). ترکیب کوپلیمر اثر مستقیمی بر خواص کوپلیمر نهایی دارد. برای تعیین ترکیب کوپلیمر، روش‌های مختلف نسبی و مطلق مانند طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، NMR و تیتراژ به‌کار برده می‌شود. طیف‌سنجی زیرقرمز، روشی قوی برای شناسایی کیفی و کمی پلیمرهاست. برتری اصلی FTIR نسبت به سایر روش‌ها نظیر NMR این است که به‌طور قابل ملاحظه‌ای سریع‌تر و کم‌هزینه‌تر است [۱۵]. با وجود این، از بزرگ‌ترین مشکلات این روش در تجزیه و تحلیل کمی، تعیین ثابت جذب مناسب و ترکیب قابل اعتماد است. از راهکارهای رفع این مشکل جایی که به دانستن ثابت جذب نیز نیازی نباشد، تلفیق داده‌های این روش به‌عنوان روش نسبی با روش مطلق



طرح ۲- کوپلیمر شدن وینیل استات و وینیل بنزوات به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس آغاز شده با مولکول ید در مجاورت آغازگر آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) در دمای 70°C .

مجدداً در نرمال هگزان رسوب داده شد. سپس، رسوب حاصل درون گرم‌خانه خلاً به مدت یک شبانه‌روز کاملاً خشک شد. از نمونه خشک شده برای ارزیابی تبدیل واکنش به روش وزن‌سنجی و انجام آزمون FTIR استفاده شد. با تکرار برخی از آزمون‌ها مشاهده شد، نتایج به دست آمده از تکرارپذیری خوبی برخوردارند.

شناسایی

درصد تبدیل وزنی مونومر در برخی از واکنش‌ها به روش وزن‌سنجی مطابق با معادله (۱) محاسبه شد:

$$W = \frac{W_p}{W_M} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله، W درصد تبدیل وزنی مجموع مونومرها، W_p وزن پلیمر به دست آمده و W_M مجموع وزن مونومرهای اولیه است. ترکیب کوپلیمر پنج نمونه به عنوان نمونه‌های استاندارد برای بررسی منحنی کالیبره کردن به روش $^1\text{H NMR}$ در حلال کلروفرم دوتریم‌دار در دمای محیط ارزیابی شد. برای شناسایی ساختار، گروه‌های عاملی و به‌ویژه تعیین ترکیب کوپلیمرها از طیف‌سنجی FTIR در دمای محیط استفاده شد.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی FTIR

طیف‌های FTIR کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات به همراه هوموپلیمرهای وینیل استات و وینیل بنزوات در محدوده اعداد موجی 4000 cm^{-1} تا 400 cm^{-1} در شکل ۱ نشان داده شده است. به دلیل شباهت نسبی ساختار هر دو هوموپلیمر، شباهت زیادی بین طیف‌ها وجود دارد. جذب کششی پیوند اتری C-O برای هوموپلیمرهای وینیل استات و وینیل بنزوات به ترتیب در اعداد موجی حدود 1240 و 1275 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. همچنین، جذب کششی گروه کربونیل C=O برای هوموپلیمر وینیل استات در ناحیه 1740 cm^{-1} و هوموپلیمر وینیل بنزوات در ناحیه 1720 cm^{-1} ظاهر می‌شود. اصلی‌ترین تفاوت طیف‌های FTIR هوموپلیمر وینیل استات و وینیل بنزوات، جذب کششی خمشی خارج از صفحه (oop) پیوند C-H= حلقه آروماتیک وینیل بنزوات است که به ترتیب در ناحیه‌های حدود 707 و 3063 cm^{-1} ظاهر می‌شوند. در طیف هوموپلیمر وینیل استات این نوارهای جذبی دیده نمی‌شود. در طیف کوپلیمر، جذب کششی C-O به شکل پیک پهن و دوقله‌ای در ناحیه 1240 و

سپس در خلاً تقطیر و در دمای 40°C -نگهداری شد. وینیل بنزوات (VBz) محصول Aldrich با خلوص بیش از ۹۹٪ به عنوان مونومر با کلسیم هیدرید خشک و از ستون آلومینا (Fluka) عبور داده شد. آغازگر استفاده شده در پلیمرشدن، ۲،۲-آزوبیس(ایزوبوتیرونیتریل) (AIBN) بود که از شرکت Fluka با خلوص بیش از ۹۸٪ تهیه شد. از مولکول I_2 محصول Merck با خلوص ۹۸٪ بدون خالص‌سازی بیشتر، به عنوان مولد عامل انتقال در واکنش‌های پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس استفاده شد. از ستون بدون آب محصول شرکت Merck به عنوان حلال و نرمال هگزان محصول شرکت کیان کاوه آزما به عنوان ضدحلال برای رسوب دادن پلیمرهای تهیه شده، استفاده شد. هیدروکینون محصول Aldrich با خلوص بیش از ۹۹٪ به عنوان بازدارنده واکنش پلیمرشدن به کار گرفته شد.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته پروتون 400MHz ساخت Bruker و طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل Frontier FT-NIR/MIR به کار گرفته شد.

روش‌ها

پلیمرشدن

مونومرهای وینیل استات و وینیل بنزوات با نسبت‌های ۱۰، ۲۶، ۴۰، ۵۷ و ۸۵ درصد مولی از وینیل بنزوات به لوله‌های شیشه‌ای مجهز به همزن مغناطیسی اضافه شدند. برای جلوگیری از تجزیه ید با تابش نور، لوله‌های شیشه‌ای با فویل آلومینیمی پوشانده شدند. سپس، آغازگر و ید با نسبت مولی $[\text{I}_2]_0 : [\text{AIBN}]_0 : [\text{Vac/VBz}]_0 = 60 : 1 : 0/2$ به محلول‌های مزبور اضافه و لوله‌های شیشه‌ای با درپوش لاستیکی درزبندی شدند. لوله‌ها درون حمام آب و یخ قرار گرفتند. سپس، با سه مرتبه تکرار چرخه انجماد - خلاً - گرمایش و پس از آن با دمیدن نیتروژن (به مدت ۱ min) هوازدایی انجام شد (تمام مراحل در تاریکی انجام شد). لوله‌ها درون حمام روغن با دمای 70°C غوطه‌ور شده و واکنش انجام شد. پس از زمان مشخصی، لوله‌ها از حمام روغن بیرون آورده شدند و درون حمام آب و یخ قرار گرفتند. نمونه‌هایی از آنها برداشته و به‌طور مستقیم با $^1\text{H NMR}$ شناسایی شد تا تبدیل مونومرها و ترکیب درصد کوپلیمر محاسبه شود. برای جلوگیری از عدم پیشرفت واکنش تا زمان طیف‌گیری، مقدار خیلی کمی هیدروکینون به نمونه‌ها اضافه شد. باقی‌مانده مخلوط واکنش در نرمال هگزان (ضدحلال) فراوان رسوب داده شد. رسوب به دست آمده (حلال) برای خالص‌سازی بیشتر در استون حل و

است. تمام پیک‌ها به پروتون‌های مربوط گمارش شدند. همان‌طور که در این شکل مشخص است، پیک مربوط به پروتون متین کومونومر وینیل استات وارد شده در کوپلیمر (b') با یکی از پروتون‌های متیلن مونومرهای وینیل استات (a₂) و وینیل بنزوات (d₂) هم‌پوشانی دارد. بنابراین، شدت پیک مربوط به پروتون b' از معادله (۲) محاسبه می‌شود:

$$I_{b'} = I_{b'+d_2+a_2} - I_{d_1} - I_{a_1} \quad (2)$$

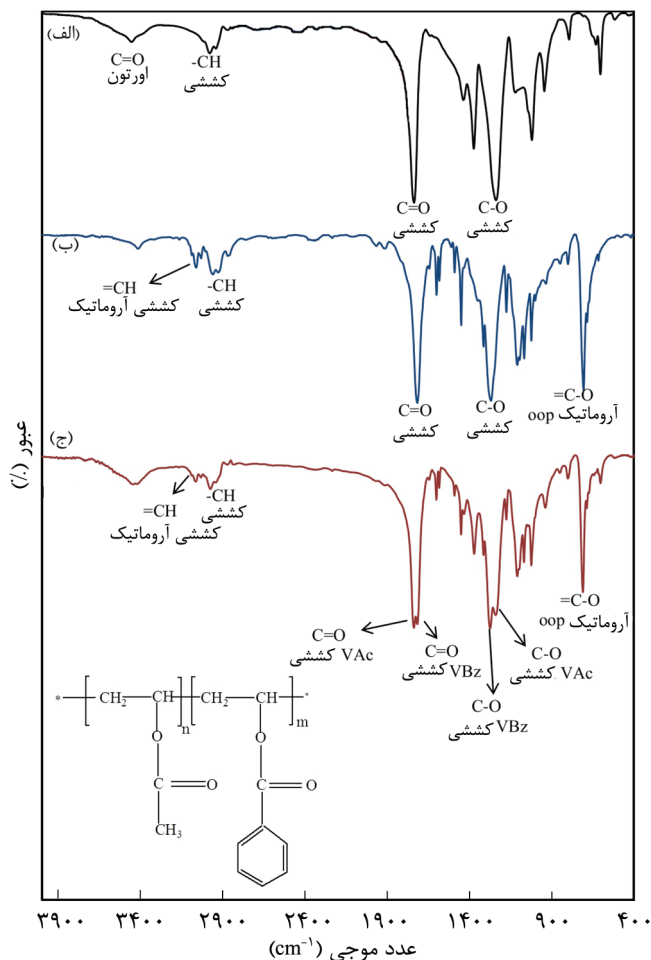
در این معادله، I_{b'}، I_{d₁}، I_{a₁} و I_{b'+d₂+a₂} به ترتیب شدت پیک‌های a₁، d₁، b' و پیک‌های هم‌پوشانی شده b'، d₂ و a₂ هستند. با مشخص شدن شدت پیک مربوط به پروتون b'، ترکیب درصد کوپلیمر برای نمونه‌ها از معادله (۳) قابل محاسبه است:

$$\bar{F}_{VBz,NMR} = \frac{I_{b'}}{I_{b'} + I_{b'}} \quad (3)$$

در این معادله، I_{b'} و $\bar{F}_{VBz,NMR}$ به ترتیب کسر مولی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر، محاسبه شده از طیف ¹H NMR و شدت پیک پروتون متین کومونومر وینیل بنزوات وارد شده در کوپلیمر هستند. نتایج محاسبات در جدول ۱ آمده است.

در کارهای مشابهی، اغلب پژوهشگران از یک ترکیب مخلوط کومونومر در چند زمان یا از چند ترکیب مخلوط کومونومر در یک زمان [۱۵، ۱۶، ۲۰] استفاده کرده‌اند. در کار حاضر، هر یک از پنج ترکیب مخلوط کومونومر در دو زمان برای اختتام واکنش‌ها در نظر گرفته شدند (جدول ۱) که از یکی آنها به‌عنوان نمونه استاندارد و دیگری به‌عنوان نمونه مجهول استفاده شد. نمونه‌هایی که ترکیب کوپلیمر آنها به کمک طیف ¹H NMR معین و مشخص شدند، به‌عنوان نمونه‌های استاندارد نام‌گذاری شدند. نمونه‌هایی که ترکیب کوپلیمر آنها فقط با FTIR معین شدند، به‌عنوان نمونه‌های مجهول مطالعه شدند (جدول ۱).

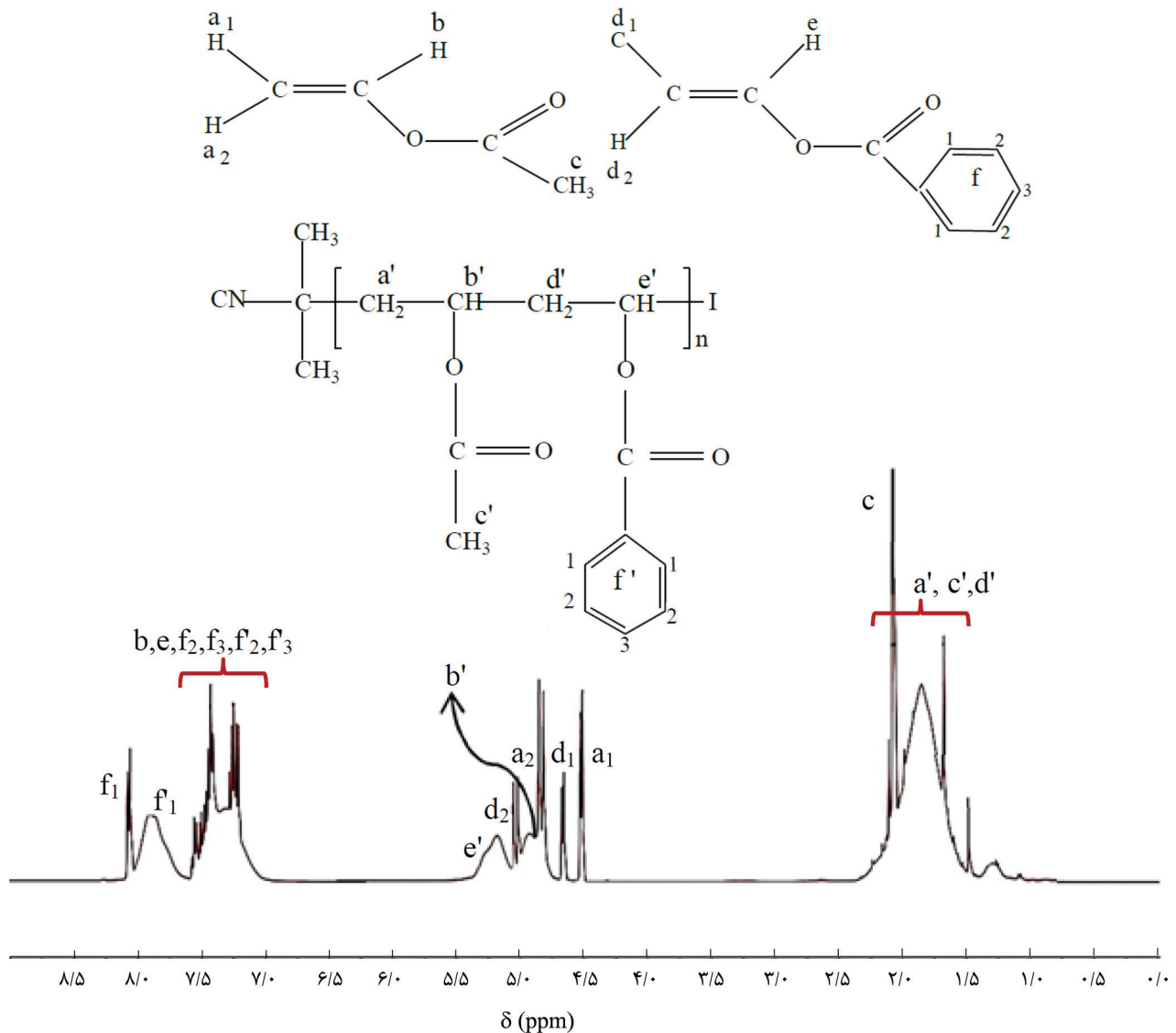
شکل ۳ نمودار نسبت مساحت زیر نوارهای جذبی A₁₇₄₀₊₁₇₂₀ و A₇₁₂ برحسب کسر مولی تجمعی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) را برای پنج کوپلیمر وینیل استات و وینیل بنزوات با ترکیب مشخص نشان می‌دهد که از معادله (۳) با استفاده از داده‌های ¹H NMR محاسبه شده‌اند. معادله خط عبوری از نقاط برابر $y = 0.54x$ به‌دست آمد که x و y به ترتیب کسر مولی تجمعی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) و مقدار A₇₁₂/A₁₇₄₀₊₁₇₂₀ هستند. با طیف زیرقرمز ثبت شده برای کوپلیمرهای سنتز شده با ترکیب مجهول، ابتدا y محاسبه می‌شود و با قراردادن مقدار آن در معادله خط به‌دست



شکل ۱- طیف‌های FTIR پلیمرهای سنتز شده به روش پلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس: (الف) هوموپلیمر وینیل استات، (ب) هوموپلیمر وینیل بنزوات و (ج) کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات.

۱۲۷۵ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که به ترتیب مربوط به کومونومر وینیل استات و وینیل بنزوات است. همچنین، جذب کششی گروه کربونیل C=O نیز به شکل پیک پهن و دوقله‌ای در ناحیه ۱۷۲۰ و ۱۷۴۰ cm⁻¹ ظاهر می‌شود که به ترتیب مربوط به کومونومر وینیل بنزوات و وینیل استات است. جذب خمشی خارج از صفحه (oop) پیوند C-H حلقه آروماتیک کومونومر وینیل بنزوات در ناحیه ۷۱۲ cm⁻¹ با شدت زیاد به‌خوبی ظاهر می‌شود. بنابراین، نسبت مساحت زیر نوار جذبی مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه (oop) پیوند C-H (A₇₁₂) به مساحت زیر نوار جذب کششی گروه کربونیل هر دو کومونومر (A₁₇₄₀₊₁₇₂₀) می‌تواند متناسب با کسر مولی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) باشد.

طیف ¹H NMR مخلوط کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات و مونومرهای واکنش نداده برای نمونه VV3-2 در شکل ۲ نشان داده شده



شکل ۲- طیف $^1\text{H NMR}$ کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات و کومونومرهای واکنش ن داده همراه با گمارش پیک‌ها به پروتون‌های مربوط برای نمونه VV3-2 پس از گذشت 700 min از شروع واکنش (جدول ۱).

$$X_{ov} = (f_{VAc}^0 \times X_{VAc}) + (f_{VBz}^0 \times X_{VBz}) \quad (6)$$

$$f_i = \frac{f_i^0 - \bar{F}_i X_{ov}}{(1 - X_{ov})} \quad (7)$$

در این معادله‌ها f^0 ، \bar{F} و μ به ترتیب نسبت کسر مولی کومونومر وینیل استات به کومونومر وینیل بنزوات در خوراک اولیه، نسبت کسر مولی تجمعی کومونومر وینیل استات به کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر، نسبت وزن مولکولی وینیل بنزوات به وزن مولکولی وینیل استات و تبدیل وزنی پلیمر شدن است. نتایج ترکیب تجمعی کوپلیمر به دست آمده از FTIR و منحنی کالیبره کردن همراه با مقادیر نظری در

آمده x یعنی کسر مولی تجمعی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر به دست می‌آید. از سوی دیگر، با داشتن کسر مولی تجمعی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر می‌توان از معادله‌های (۴)، (۵)، (۶) و (۷) به ترتیب تبدیل مولی تک تک کومونومرها (X_{VAc} و X_{VBz})، تبدیل مولی کلی کومونومرها (X_{ov}) و کسر مولی لحظه‌ای کومونومر i در مخلوط واکنش (f_i) را به دست آورد [۲۳، ۲۴]:

$$X_{VBz} = \frac{W(\mu + f^0)}{(\mu + \bar{F})} \quad (4)$$

$$X_{VAc} = X_{VBz} \left(\frac{\bar{F}}{f^0} \right) \quad (5)$$

جدول ۱- نتایج تجربی ترکیب جمععی کوپلیمر به دست آمده از روش های $^1\text{H NMR}$ ($\bar{F}_{\text{VBz,NMR}}$) و FTIR ($\bar{F}_{\text{VBz,R}}$) برای کوپلیمرهای وینیل استات - وینیل بنزوات سنتز شده به روش پلیمرشدن رادیکالی انتقال ید معکوس.

نمونه	f_{VBz}^0	زمان (min)	X_{ov} (%)	$\bar{F}_{\text{VBz,NMR}}$	$\bar{F}_{\text{VBz,R}}$	$\bar{F}_{\text{VBz,theo}}^c$
الف VV1-1	۰/۱۰	۲۴۵	۶۱/۶	-	۰/۱۳۵۶	۰/۱۳۴۱
ب VV1-2	۰/۱۰	۳۰۰	۸۶/۵	۰/۱۳۸	۰/۱۳۵	۰/۱۱۲۳
الف VV2-1	۰/۲۶	۴۷۰	۳۰/۱	-	۰/۳۷۲۶	۰/۳۶۱۳
ب VV2-2	۰/۲۶	۵۴۰	۳۸/۴۵	۰/۳۶۴	۰/۳۸۲۴	۰/۳۵۳
الف VV3-1	۰/۴۰	۴۳۰	۲۸/۷	-	۰/۵۱۲۱	۰/۵۱۵۳
ب VV3-2	۰/۴۰	۷۰۰	۶۵/۸۷	۰/۴۷۶۲	۰/۴۸۹	۰/۴۷۴۵
ب VV4-1	۰/۵۷	۴۰۰	۳۵/۴۷	۰/۷۰۶۱	۰/۶۸۷۹	۰/۶۷۰۶
الف VV4-2	۰/۵۷	۴۸۰	۴۹/۲	-	۰/۶۶۴۸	۰/۶۵۸۹
الف VV5-1	۰/۸۵	۲۷۰	۲۵/۵	-	۰/۹۰۹۱	۰/۸۹۷۸
ب VV5-2	۰/۸۵	۳۶۰	۷۲/۳۸	۰/۸۸۱۲	۰/۸۹۳۸	۰/۸۸۱۹

(الف) نمونه‌های مجهول شناسایی شده با FTIR، (ب) نمونه‌های استاندارد شناسایی شده با $^1\text{H NMR}$ و (ج) (\bar{F}_{VBz}) نظری محاسبه شده از معادله (۱۰).

در این معادله‌ها، f_i کسر مولی لحظه‌ای کومونومر i در مخلوط واکنش و f_i^0 در واقع f_i در خوراک اولیه است. r_j و r_i به ترتیب نسبت واکنش پذیری کومونومر وینیل بنزوات و وینیل استات است که مقادیر آن براساس کارهای پیشین به ترتیب برابر $۱/۶۱۸$ و $۰/۵۲۵$ در نظر گرفته شد [۲۶]. با توجه به اینکه حاصل ضرب نسبت‌های واکنش پذیری کومونومرها $(r_i r_j = ۰/۸۵)$ به عدد یک نزدیک است، این سامانه تمایل دارد از راه کوپلیمرشدن ایده‌آل پیش رود. نتایج ترکیب خوراک اولیه (f_{VBz}^0) و ترکیب جمععی کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) در جدول ۱ نیز نشان می‌دهد، واکنش از راه کوپلیمرشدن ایده‌آل پیش می‌رود.

کسر مولی جمععی کومونومرها در کوپلیمر نیز با معادله (۱۰) قابل محاسبه است. این معادله از بازآرایی معادله (۷) به دست آمد:

$$\bar{F}_i = \frac{f_i^0 - f_i(1 - X_{\text{OV}})}{X_{\text{OV}}} \quad (10)$$

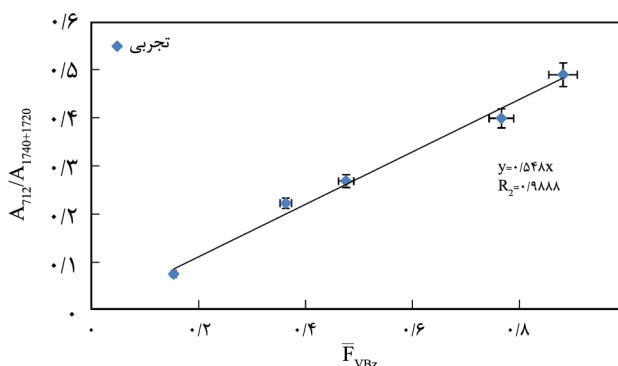
شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب تغییرات نظری کسر مولی کومونومر وینیل بنزوات در مخلوط واکنش (f_{VBz}) و تغییرات نظری ترکیب جمععی کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) برحسب تبدیل کلی مونومرها را برای کسرهای مولی مختلف وینیل بنزوات در مخلوط واکنش اولیه نشان می‌دهند. مربع‌ها و مثلث‌هایی که روی خط‌ها قرار دارند، به ترتیب مربوط به مقادیر تجربی حاصل از روش‌های FTIR و $^1\text{H NMR}$ هستند. تطابق مقادیر تجربی به دست آمده از $^1\text{H NMR}$ با مقادیر نظری نشان می‌دهد،

جدول ۱ آمده است. مقادیر نظری با استفاده از معادله Meyer-Lowry (معادله ۸) و معادله (۱۰) محاسبه شده‌اند [۲۵]:

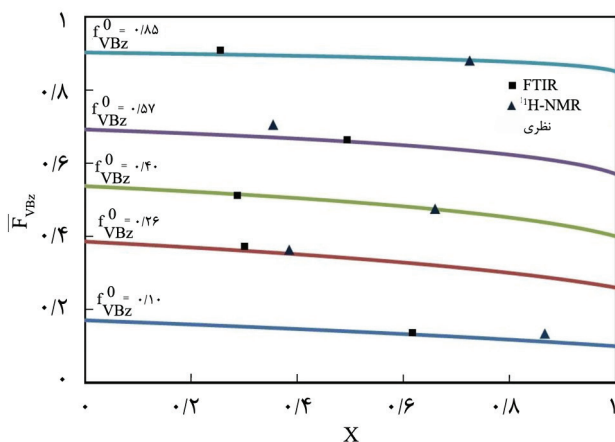
$$X_{\text{OV}} = 1 - \left(\frac{f_i}{f_i^0}\right)^\alpha \left(\frac{1-f_i}{1-f_i^0}\right)^\beta \left(\frac{f_i^0 - \delta}{f_i - \delta}\right)^\gamma \quad (8)$$

که در معادله (۸):

$$\alpha = \frac{r_j}{1-r_j}; \beta = \frac{r_i}{1-r_i}; \gamma = \frac{1-r_i r_j}{(1-r_i)(1-r_j)}, \text{ and } \delta = \frac{1-r_j}{2-r_i-r_j} \quad (9)$$



شکل ۳- نمودار مساحت نوار جذبی ارتعاش‌های خمشی خارج از صفحه پیوند C-H= حلقه آروماتیک وینیل بنزوات تقسیم بر مساحت نوار جذب کششی گروه کربونیل وینیل استات و وینیل بنزوات $A_{712}/A_{1740+1720}$ برحسب کسر مولی جمععی کومونومر وینیل بنزوات در کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}).



شکل ۵- تغییرات ترکیب تجمعی کوپلیمر (\bar{F}_{VBz}) برحسب تبدیل کلی مونومرها برای کسرهای مولی مختلف کومونومر در مخلوط واکنش اولیه.

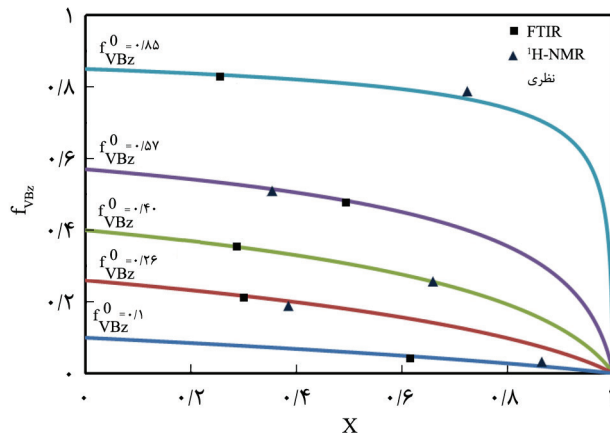
واکنش دارای ۱۰٪ تا ۸۵٪ مولی وینیل بنزوات به روش کوپلیمر شدن رادیکالی انتقال ید معکوس با موفقیت سنتز شدند. ترکیب کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات با به‌کارگیری روشی ساده و ارزان مبتنی بر داده‌های FTIR معین شدند. نتایج به‌دست آمده از این روش همخوانی بسیار خوبی با مقادیر نظری و روش $^1\text{H NMR}$ داشت. از این‌رو، روش FTIR ارائه شده می‌تواند جایگزینی مناسب برای روش $^1\text{H NMR}$ در تخمین ترکیب کوپلیمر وینیل استات - وینیل بنزوات باشد. در این پژوهش، کوپلیمرهای وینیل استات - وینیل بنزوات ارزیابی شدند، اما این روش می‌تواند برای سایر کوپلیمرها که شامل گروه‌های شیمیایی و نوارهای جذبی مشخصی هستند، نیز به‌کار گرفته شود.

قدردانی

نویسندگان مراتب تشکر و قدردانی خود را از پژوهشگاه صنعت نفت و دانشگاه تربیت مدرس به دلیل حمایت مالی از این طرح ابراز می‌دارند.

مراجع

1. Hawker C.J., Bosman A.W., and Harth E., New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations, *Chem. Rev.*, **101**, 3661-3688, 2001.
2. Matyjaszewski K. and Xia J., Atom Transfer Radical



شکل ۴- تغییرات ترکیب مخلوط کومونومر (f_{VBz}) به‌عنوان تابعی از تبدیل کلی مونومرها برای کسرهای مولی مختلف کومونومر در مخلوط واکنش اولیه.

نسبت‌های واکنش‌پذیری استفاده شده در معادله‌های نظری از صحت کافی برخوردارند. بنابراین، مقدار نزدیکی داده‌های تجربی به‌طور مستقیم به‌دست آمده از روش FTIR و منحنی کالیبره کردن با داده‌های قابل اعتماد نظری می‌تواند معیاری برای ارزیابی صحت روش ارائه شده باشد. همان‌طور که در شکل‌های ۴ و ۵ و نیز جدول ۱ مشاهده می‌شود، مقادیر به‌دست آمده از روش FTIR برای نمونه‌هایی که ترکیب کوپلیمر در آنها مجهول بوده است، همخوانی خوبی با نتایج نظری دارند. این موضوع نشان می‌دهد، روش FTIR ارائه شده می‌تواند به‌عنوان روشی صحیح و جایگزینی مناسب برای روش $^1\text{H NMR}$ که بسیار وقت‌گیر و گران‌قیمت است، در تخمین ترکیب کوپلیمرهای وینیل استات - وینیل بنزوات باشد.

نتیجه‌گیری

کوپلیمرهای مختلف وینیل استات - وینیل بنزوات از مخلوط اولیه

Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 2921-2990, 2001.

3. Kamigaito M., Ando T., and Sawamoto M., Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3746, 2001.

4. Braunecker W.A. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization: Features, Developments, and Perspectives, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 93-146, 2007.
5. Moad G., Rizzardo E., and Thang S.H., Living Radical Polymerization by the RAFT Process-A First Update, *Aust. J. Chem.*, **59**, 669-692, 2006.
6. Iovu M.C. and Matyjaszewski K., Controlled/Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate by Degenerative Transfer with Alkyl Iodides, *Macromolecules*, **36**, 9346-9354, 2003.
7. Gaynor S.G., Wang J.S., and Matyjaszewski K., Controlled Radical Polymerization by Degenerative Transfer: Effect of the Structure of the Transfer Agent, *Macromolecules*, **28**, 8051-8056, 1995.
8. Matyjaszewski K., Gaynor S., and Wang J.S., Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer, *Macromolecules*, **28**, 2093-2095, 1995.
9. Lacroix D.P., Severac R., Otazaghine B., and Boutevin B., Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): Use of Elemental Iodine as a Versatile Control Agent in Living Radical Polymerization, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **44**, 683-684, 2003.
10. Cordeiro C.F. and Petrocelli F.P., *Vinyl Acetate Polymers*, John Wiley and Sons, Canada, 2000.
11. Labruère R., Sicard R., Cormier R., Turos E., and West L., Poly(vinyl benzoate) Nanoparticles for Molecular Delivery: Studies on their Preparation and In Vitro Properties, *J. Control. Rel.*, **148**, 234-240, 2010.
12. Scala L.C. and Handy R.M., Structure and Electrical Properties of Poly(vinyl benzoate) Monolayers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3111-3122, 1965.
13. Ohtsuka Y., Nihei E., and Koike Y., Graded Index Optical Fibers of Methyl Methacrylate-Vinyl Benzoate Copolymer with Low Loss and High Band Width, *Appl. Phys. Lett.*, **57**, 120-122, 1990.
14. Tapriyal D., *Design of Non-Fluorous CO₂ Soluble Compounds*, PhD Thesis, USA, Pittsburgh University, 2009.
15. Canto L.B. and Pessan L.A., Determination of the Composition of Styrene-Glycidylmethacrylate Copolymers by FTIR and Titration, *Polym. Test.*, **21**, 35-38, 2002.
16. Chinai S.N. and Campbell R.H., Determination of Copolymer Composition by Infrared Analysis. Poly(vinyl acetate)-Poly(methyl acrylate), *Anal. Chem.*, **33**, 577-579, 1961.
17. Mori S., Determination of the Composition and Molecular-Weight Distribution of a Poly(vinyl chloride-vinyl acetate) Copolymer by Gel-Permeation Chromatography and Infrared Spectroscopy, *J. Chrom. A*, **157**, 75-84, 1978.
18. Levin A.A., Muromtseva G.P., Itsikson L.B., and Ivanov V.I., Determination of Bound Vinyl Acetate in Copolymeric Additives, *Chem. Tech. Fuels Oil.*, **18**, 515-517, 1982.
19. Bakhshi H., Zohuriaan-Mehr M.J., Bouhendi H., and Kabiri K., Spectral and Chemical Determination of Copolymer Composition of Poly(butyl acrylate-co-glycidyl methacrylate) from Emulsion Polymerization, *Polym. Test.*, **28**, 730-736, 2009.
20. Ziaee F. and Nekoomanesh M., Determination of Styrene-Butyl Acrylate Copolymer Composition, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **9**, 75-82, 1996.
21. Kong X., Xie X., Yang R., Wang K., Zhang Z., and Lei H., Determination of the Composition Distribution of Polymer Blend Films by Using Microscopic FTIR, *Spect. Spectral Anal.*, **20**, 623-625, 2000.
22. Vongsivut J., Miller M.R., McNaughton D., Heraud P., and Barrow C.J., Rapid Discrimination and Determination of Polyunsaturated Fatty Acid Composition in Marine Oils by FTIR Spectroscopy and Multivariate Data Analysis, *Food Bioproc. Tech.*, **7**, 2410-2422, 2014.
23. Kelen T. and Tudos F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios, 5. Planning of Experiments, *J. Macromol. Sci.*, **16**, 1283-1297, 1981.
24. Farrokhi M., Abdollahi M., and Hemmati M., Controlled Radical Copolymerization of Vinyl Acetate and Dibutyl Maleate by Iodine Transfer Radical Polymerization, *Polym. Int.*, **63**, 1494-1504, 2014.
25. Meyer V. and Lowry G., Integral and Differential Binary Copolymerization Equations, *J. Polym. Sci., Part A*, **3**, 2843-2851, 1965.
26. Bigdeli P., *Synthesis of Vinyl Acetate/ Vinyl Benzoate Copolymer by Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP)*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Iran, 2014.