

بررسی و مقایسه نوع و اثر الکل و کاتالیزور در آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات به کمک طیف‌نمایی زیر قرمز تبدیل فوری

Investigating and Comparing the Type and the Effect of Alcohol and Catalyst in the Hydrolysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer by FTIR Spectroscopy

حمید صالحی مبارکه^{۱*}، عبدالحسین مسعودی^۲، امیرحسین ستاری وفایی^۲، آرزو نوری^۱
۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده علوم، گروه علوم پلیمر، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵
۲- مشهد، دانشگاه پیام نور، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۱۷۳۵/۴۳۳
دریافت: ۸۴/۴/۲۱، پذیرش: ۸۴/۷/۳

چکیده

کوپلیمرهای اتیلن - وینیل الکل (EVOH) به روش آبکافت بازی از کوپلیمرهای اتیلن - وینیل استات (EVA) با درصد وینیل استات کم تهیه شدند. واکنش تبدیل گروه استوکسی به گروه هیدروکسی با استفاده از متانول و ایزوپروپانول به عنوان عاملهای تبادل استری و سدیم هیدروکسید و پتاسیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزورهای بازی انجام شد. محصولات بدست آمده در طول واکنش که شامل ترپلیمرهای اتیلن وینیل استات - وینیل الکل است، با استفاده از طیف‌نمایی زیر قرمز شناسایی شدند. تغییرات شدت جذب گروه استوکسی واحدهای وینیل استات و گروههای متیلنی و هیدروکسی واحدهای وینیل الکل در کوپلیمر EVA و محصولات به عنوان معیاری از روند پیشرفت واکنش با استفاده از طیف‌نمایی FTIR ارزیابی شدند. نتایج نشان می‌دهد که واکنش آبکافت با استفاده از مخلوط متانول و سدیم هیدروکسید نسبت به مخلوط ایزوپروپانول و پتاسیم هیدروکسید سرعت زیادتر و محصول نهایی درصد آبکافت بیشتری دارد. به طوری که واکنش آبکافت در مخلوط سدیم هیدروکسید و متانول با ۹۹/۸ درصد تبدیل و در پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول با ۹۳ درصد تبدیل انجام شده است.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر اتیلن - وینیل استات،
کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل،
آبکافت، متانول، ایزوپروپانول

مقدمه

پلی وینیل الکل دارای ویژگیهای استثنایی از جمله نفوذناپذیری در برابر گاز و بو است، به طوری که این پلیمر کمترین نفوذپذیری را بین پلیمرهای موجود داراست. اما، استفاده از این پلیمر به علت فرایندپذیری مشکل و انحلال‌پذیری آن در آب برای تهیه فیلمهای

کوپلیمرهای اتیلن - وینیل استات با درصدهای مختلف وینیل استات کاربردهای بسیار گسترده‌ای در تهیه چسبهای گرمانرم، پوششها و در آمیخته‌های پلیمری برای بهبود خواص پلیمرهایی چون پلی اتیلن، پلی پروپیلن و پلی آمیدها دارند [۱]. از طرف دیگر،

Key Words

ethylene-vinyl acetate copolymer,
ethylene-vinyl alcohol copolymer,
hydrolysis, methanol, isopropanol

تجربی

مواد

در این پژوهش، از کوپلیمر اتیلن - وینیل استات نوع VA ۹۱۰ به شکل دانه‌های شفاف دارای ۲۸ درصد وزنی وینیل استات ساخت شرکت Hyundai، متانول، ایزوپروپانول، سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و تولوئن همه از نوع آزمایشگاهی و ساخت شرکت Merck استفاده شد.

دستگاهها

در این پژوهش، طیف‌سنج زیر قرمز Bruker مدل TF ۵۰۵، طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته ۴۰۰MHz مدل Avance ساخت آلمان و برای تهیه نمونه‌های IR دستگاه پرس Mini Test مدل Toyoseike بکار گرفته شد.

روشها

در این پژوهش آبکافت با دو محلول انجام شد: آبکافت EVA (۲۸ درصد) با KOH حل شده در ایزوپروپانول و آبکافت همین کوپلیمر با NaOH حل شده در متانول. روش کار در هر دو مشابه هم بود.

آبکافت با محلول پتاسیم هیدروکسید در ایزوپروپانول

به بالنی سه دهانه مجهز به چگالنده که در حمام آب قرار گرفته و به کمک گرمکن مغناطیسی محتویات بالن ضمن چرخش گرم می‌شود، مقدار ۳۰۰ mL تولوئن و ۲۰g کوپلیمر اتیلن - وینیل استات ۲۸ درصد وزنی وینیل استات اضافه شد. دور همزدن ۲۷۷ rpm و دمای حمام برابر ۸۵°C تنظیم شد. بعد از ۱۵ min، دانه‌های EVA در تولوئن حل شدند و فقط محلول کمی گرانتور شد، تغییر دیگری مشاهده نشد. در ادامه کار بعد از انحلال پتاسیم هیدروکسید در ایزوپروپانول، محلول حاصل به داخل بالن اضافه شد تا واکنش آبکافت آغاز شود. نمونه برداری به وسیله پی‌پت انجام و هر بار ۱۵ mL نمونه برداشت شد. اولین نمونه برداری ۸ min بعد از اضافه کردن عامل تبادل استری انجام گرفت. نمونه برداریهای بعدی به ترتیب در فواصل زمانی ۱۷، ۳۲، ۴۵، ۶۰، ۷۳، ۹۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ min بعد از افزودن مخلوط پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول انجام شد. از ابتدای واکنش (پس از افزودن محلول پتاسیم هیدروکسید) حالت همگن محیط بهم خورده بتدریج بر گرانتوری محتویات داخل راکتور افزوده می‌شود، به طوری که در آخرین نمونه‌گیریها حالت دو فازی در پی‌پت کاملاً مشخص بود. محتویات

نفوذناپذیر مناسب نیست. پلیمری که جایگزین پلی وینیل الکل می‌شود، کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل است. آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات روشی مناسب برای تولید کوپلیمر EVOH است. کوپلیمرهای EVOH حاوی ۷۰-۵۲ درصد وینیل الکل، فرایندپذیری و مقاومت در برابر آب را که از ویژگیهای پلی اتیلن و نفوذناپذیری در برابر گاز و بورا که از مشخصه بارز پلی وینیل الکل است، همزمان دارند [۲،۳]. این کوپلیمرها، بلورینگی زیادی داشته، ویژگیهای فرایندپذیری و نفوذپذیری آنها با درصد اتیلن تغییر می‌کند، به طوری که با افزایش درصد اتیلن و گذر از نقطه هم‌ارز مولی با وینیل استات، این مشخصه‌ها تقویت می‌شود [۴]. همچنین، کوپلیمرهای EVOH به عنوان عامل بهبود اختلاط پلی‌اولفین و پلی‌آمیدها و نفوذناپذیری در برابر گازها کاربرد بسیار دارند [۹-۵].

امروزه تریپلیمرهای اتیلن وینیل الکل - وینیل استات و کوپلیمرهای EVOH از آبکافت کنترل شده کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با محتوای وینیل استات کم بدست می‌آیند. واکنش اصلی آبکافت تبادل استری بین الکی مثل متانول و گروه استات واحدهای وینیل استاتی کوپلیمر EVA و سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور بازی انجام می‌شود. واکنش آبکافت به روش پیوسته و ناپیوسته در راکتور با استفاده از الکلهای متانول، اتانول، ایزوپروپانول و دی اتیلن گلیکول و به کمک سدیم هیدروکسید یا پتاسیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور بازی، انجام می‌شود. سرعتهای آبکافت به دو روش ناپیوسته و پیوسته با نسبتهای مولی مختلف سدیم هیدروکسید به وینیل استات مقایسه شده است [۱۰]. واکنش پذیری الکلهای مختلف در آبکافت EVA در حالت محلول بررسی شد و اختلافی در روند واکنش شیمیایی از نظر سرعت و درصد تبدیل بین ۱- اکتانول و ۲- متیل ۱- پروپانول مشاهده نشده است [۱۱]. مطالعات سینتیکی حلالکافت ترکیبات مدل، در مخلوط تولوئن و متانول در شرایط مشابه حلالکافت EVA انجام و مشخص شد که گروه استات مجاور گروه الکی خیلی سریعتر حلالکافت می‌شود [۱۲]. تبدیل گروههای استات به هیدروکسیل با استفاده از طیف‌نمایی H NMR نیز مطالعه شده است [۱۳]. همچنین، با استفاده از طیف‌نمایی IR و تغییرات در شدت پیک جذب گروههای کربونیل و استات روند واکنش آبکافت مطالعه شده است [۱]. همچنین، نواحی مختلف جذب مربوط به گروههای استوکسی و متیلنی و نسبت آنها به یکدیگر برای بررسی واکنش آبکافت کوپلیمر EVA بکار برده شده است [۱۴، ۱۵]. در این پژوهش، واکنش آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با استفاده از دو کاتالیزور بازی و دو نوع الکل متفاوت انجام گرفت و اثر نوع کاتالیزور و الکل مصرفی در روند واکنش با استفاده از طیف‌نمایی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مطالعه شد.

مقدار وینیل استات با توجه به جرم مولکولی پتاسیم هیدروکسید معادل 0.1792 g از این ماده به ازای 1 g کوپلیمر EVA است. بنابراین، 20 g EVA و به مقدار 75 برابر استوکیومتری KOH برای انجام آبکافت مورد نظر است. مقدار $5/376 \text{ g}$ پتاسیم هیدروکسید در ایزوپروپانول حل شد، بنابراین مقدار ایزوپروپانول بیشتر از مقدار استوکیومتری نسبت به پتاسیم هیدروکسید بکار رفته است. برای تعیین مقدار 75 برابر استوکیومتری سدیم هیدروکسید محاسبات مشابه انجام گرفت، با این تفاوت که محاسبات برای 10 g EVA انجام و در نتیجه 792 g سدیم هیدروکسید در متانول حل شد، به طوری که متانول کمی بیشتر از مقدار استوکیومتری نسبت به سدیم هیدروکسید بکار رفت.

نتایج و بحث

برای تهیه کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل از روش آبکافت بازی کوپلیمر اتیلن - وینیل استات استفاده شد. مقدار و درصد آبکافت به عواملی چون غلظت باز و الکل مصرفی [۱۲] و دما [۱۱] وابسته است. در این پژوهش، در دما و دور ثابت همزن، با استفاده از دو کاتالیزور پتاسیم هیدروکسید و سدیم هیدروکسید به ترتیب به وسیله ایزوپروپانول و متانول، کوپلیمر اتیلن - وینیل استات آبکافت شد. در زمانهای مشخص با نمونه برداری از مخلوط واکنش روند انجام آبکافت و تبدیل کوپلیمر اتیلن - وینیل استات به کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل بررسی شد. با توجه به آبکافت تدریجی کوپلیمر و تبدیل گروههای استات و گروههای الکلی، ابتدا ساختار کوپلیمر شامل هر سه گروه مربوط به ساختار اتیلنی، وینیل استاتی و وینیل الکلی است که در آبکافت 100 درصد، کوپلیمر نهایی اتیلن - وینیل الکل خواهد بود. واکنش آبکافت را می توان با استفاده از روشهای طیف نمایی، تجزیه و تحلیل کرد، با استفاده از طیف نمایی FTIR تغییرات جذب مربوط به گروههای عاملی موجود در ساختار کوپلیمر قابل بررسی است. به کمک طیف نمایی رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$) نیز ترکیب کوپلیمر با استفاده از پیکهای جذب مربوط به پروتونهای مختلف در ساختار کوپلیمر و تغییرات آنها همراه با دگرگونی ساختار شیمیایی کوپلیمر به خوبی شناسایی می شود.

بررسی روند پیشرفت واکنش با طیف نمایی FTIR

شکل ۱ طیفهای FTIR مربوط به EVA حاوی 28 درصد وزنی وینیل استات و محصولات آبکافت مربوط به آن را نشان می دهد. در طیف FTIR کوپلیمر EVA نواحی مربوط به جذب گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) در 1740 ، 1720 و 610 cm^{-1} (ارتعاش جنبانه ای، wagging vibration)،

داخل پی پت در هر نمونه گیری به داخل بشر آب مقطر تخلیه می شود که بلافاصله به تشکیل رسوبات ترپلیمر اتیلن وینیل استات - وینیل الکل یا کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل می انجامد. این رسوبات تقریباً سفید رنگ، بعد از صاف کردن با کاغذ صافی، چند مرتبه با متانول شسته شد تا تولوئن و پتاسیم هیدروکسید موجود در آن به طور کامل از بین برود. همزمان pH محلول حاصل از شستشو را اندازه گرفته، شستشو تا رسیدن به pH خنثی ادامه یافت. نمونه ها برای حذف حلال و خشک شدن کامل به مدت یک شبانه روز در آون خلأ در دمای 40°C قرار داده شدند.

آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید در متانول

در این روش مقدار کوپلیمر به 10 g و مقدار تولوئن به 150 mL کاهش یافت. کاتالیزور بازی مورد استفاده NaOH بود که به مقدار لازم در متانول جوشان حل شد. زمان اولین نمونه گیری 2 min بعد از افزودن مخلوط سدیم هیدروکسید و متانول به بالن و حجم هر نمونه نیز 10 mL در نظر گرفته شد. نمونه گیریهای بعدی در 8 ، 17 ، 32 ، 45 ، 60 ، 90 و 120 min پس از آغاز واکنش انجام شد. همانند حالت قبل با پیشرفت آبکافت و افزایش غلظت کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل بر گرانروی محلول افزوده شد. در این پژوهش، نسبت کاتالیزور بازی به کوپلیمر اولیه ثابت نگهداشته شد، در مقابل زمان انجام واکنش تا 2 h افزایش یافت و در این محدوده زمانی، در فواصل مشخص نمونه گیری انجام شد، تا مقدار پیشرفت آبکافت با گذشت زمان مشخص شود.

طیف نمایی FTIR و $^1\text{H NMR}$

برای برداشت طیف FTIR از نمونه های بدست آمده از هر دو روش آبکافت، فیلمهای نازک تهیه شد. فیلمها با قرار دادن حدود 0.2 g از هر نمونه بین صفحات استیل پوشش دهی شده با تفلون برای نچسبیدن نمونه ها، در فشار 13 MPa و دمای 150°C به مدت 1 min تهیه شدند. طیف جذبی فیلمهای بدست آمده با دستگاه FTIR بین ناحیه $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ رسم شد. برای برداشت طیف $^1\text{H NMR}$ از نمونه های EVA یا محصولات حاصل از آبکافت بدست آمده از دو مخلوط برای آبکافت استفاده شد. با حل کردن مقدار لازم از نمونه ها در مخلوط 2 به 1 تتراکلرواتیلن به بنزن دوتریم دار و گرم کردن تا دمای 80°C ، محلول شفاف حاصل شد. طیف نمایی در دمای 80°C در کاونده دستگاه $^1\text{H NMR}$ انجام شد.

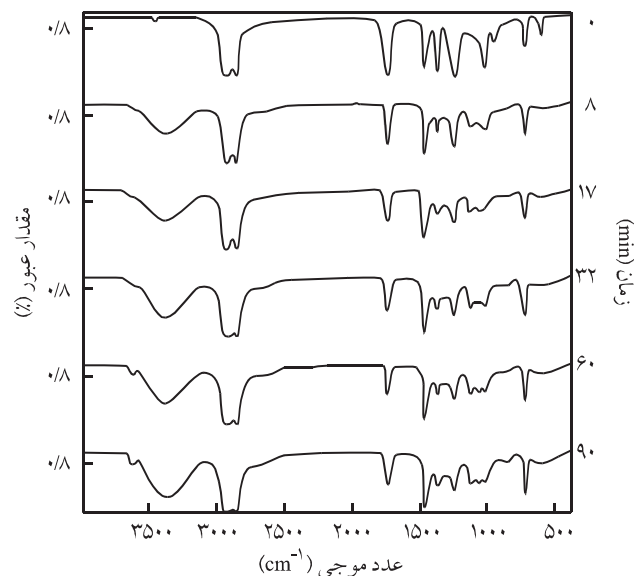
محاسبات

1 g کوپلیمر اتیلن - وینیل استات 28 درصد، دارای 0.28 g وینیل استات است. با توجه به جرم مولی 86 g وینیل استات، این مقدار از کوپلیمر EVA دارای $32 \times 10^{-4} \text{ mol}$ وینیل استات خواهد بود. معادل وزنی این

جدول ۱ نواحی جذب FTIR مربوط به گروههای عاملی EVA و EVOH [۱۴].

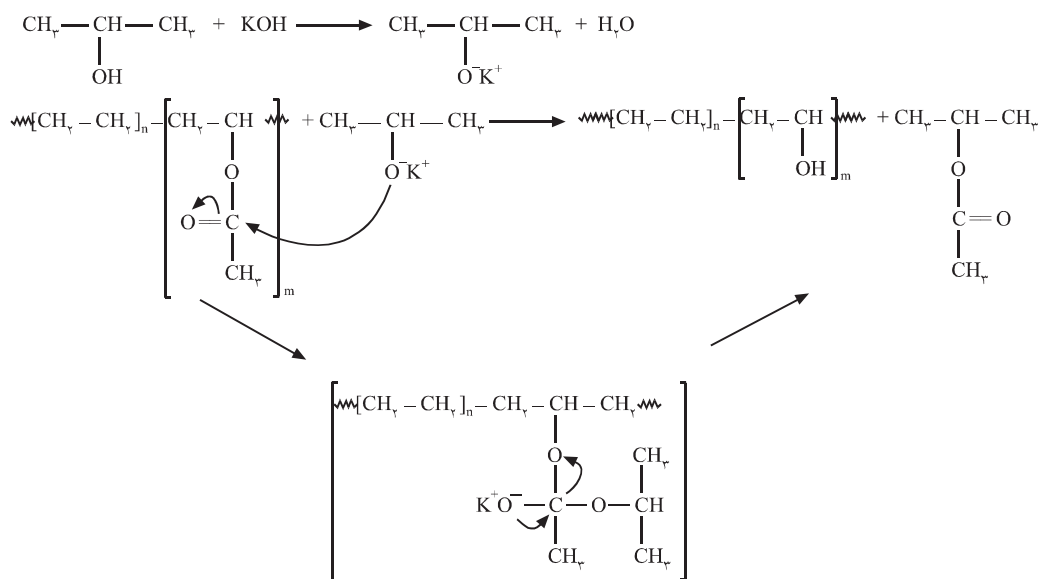
عدد موجی (cm ⁻¹)	گروه عاملی
۳۴۶۰	C=O
۳۷۰۰-۳۱۰۰	-O-H
۲۹۸۰-۲۸۵۰	-CH _۳
۲۶۸۰	-CH _۲ -
۱۷۴۲	C=O
۱۷۳۰	C=O
۱۴۷۰	-CH _۳
۱۳۷۵	-CH _۳
۱۱۳۰	-COOR
۱۰۲۰	-COOR
۷۳۰-۷۲۰	-(CH _۲) _n -
۶۱۰	-COOR

شدت پیکهای مربوط به گروه کربونیل و استر کاسته و ضمن ایجاد طیف جذب مربوط به گروه هیدروکسیل به مقدار آن افزوده می شود. با استفاده از مقادیر سطح زیر پیک مربوط به نواحی مختلف جذب مطابق با جدول ۱ و نتایج بدست آمده از طیف نمایی FTIR نمودار تغییرات نسبت سطح زیر پیکها با زمان واکنش آبکافت رسم شد. طرح ۱ سازوکار



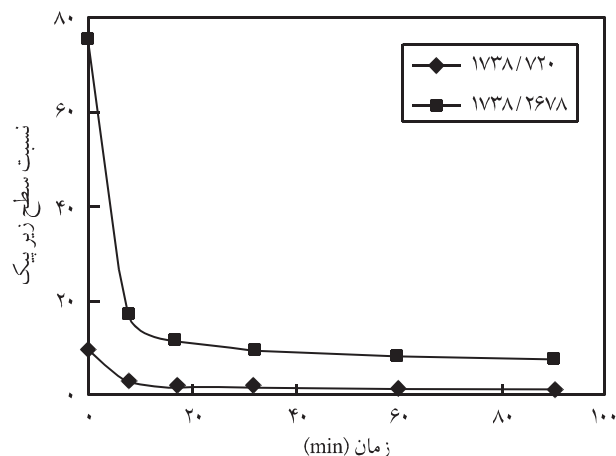
شکل ۱ طیفهای FTIR برای EVA (۲۸ درصد وزنی) و محصولات آبکافت با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

نواحی مربوط به ارتعاشات متیلنی (-CH_۲-) در ۷۲۰ (ارتعاش گهواره‌ای، rocking vibration) و ۲۶۸۰ cm⁻¹ و در محصولات حاصل از آبکافت گروههای وینیل استات موجود در کوپلیمر EVA پیک جذب گروه هیدروکسیل (OH) در ۳۴۶۰ cm⁻¹ به خوبی مشاهده می شود. مطابق شکل با افزایش زمان آبکافت سطح زیر پیکهای مربوط به گروههای عاملی از جمله وینیل استات تغییر می کند به طوری که از



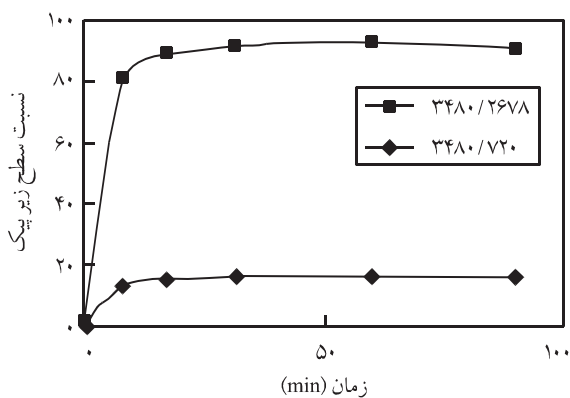
طرح ۱ ساز و کار واکنش تبادل استری EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

یافته، پس از آن تغییرات شدت آبکافت تقریباً ثابت می ماند. مشخص است که هر دو نسبت مساحت پیکها با زمان واکنش روند مشابهی را نشان می دهد. شکل ۳ نمودار مربوط به نسبت مساحت سطح زیر پیک گروه استوکسی را به گروه متیلنی نشان می دهد. در این شکل، نسبتهای در نظر گرفته شده با افزایش زمان واکنش آبکافت کاهش یافته که شدت کاهش تا قبل از ۱۰ min است، مشابه آنچه که در شکل ۲ مشاهده شد تا حدود ۲۰ min از واکنش، آبکافت با سرعت ادامه می یابد، پس از آن تغییرات ناچیز و ثابت می ماند. همچنین، هر دو نسبت پیک روند مشابهی نشان می دهند. شکل ۴ نمودار تغییر نسبت مساحت سطح زیر پیک گروه هیدروکسیل ناشی از آبکافت گروههای وینیل استات را به مساحت سطح زیر پیک گروههای متیلنی نشان می دهد. همان طور که در شکل مشخص است، در کمتر از ۱۰ min از شروع واکنش، آبکافت با شدت زیاد با توجه به شیب منحنیهای مربوط ادامه می یابد. پس از آن تا حدود ۲۰ min با شیب کمتر پیش می رود و پس از ۲۰ min تغییرات نسبت پیکها با زمان واکنش ناچیز و تقریباً ثابت می شود که این موضوع نشانگر دستیابی به حداکثر آبکافت است. برای مقایسه بهتر حذف تدریجی گروههای وینیل استات و تبدیل آنها به گروههای وینیل الکل در شکلهای ۵ و ۶ نشان داده شده است. به خوبی در این دو شکل، مشابه بودن سرعت حذف گروههای استات و تولید گروههای هیدروکسیل نمایان است. از سوی دیگر زمانهای دستیابی به حداکثر آبکافت و آهسته شدن سرعت آن نیز کاملاً قابل مقایسه است. شکل ۷ طیفهای FTIR مربوط به کوپلیمر EVA حاوی ۲۸ درصد وزنی وینیل استات و محصول حاصل از آبکافت آن را با استفاده از روش متانول و سدیم هیدروکسید نشان می دهد. مطابق شکل و مانند آنچه که در آبکافت EVA با ایزوپروپانول و پتاسیم هیدروکسید نشان داده شد، تغییرات نواحی جذب

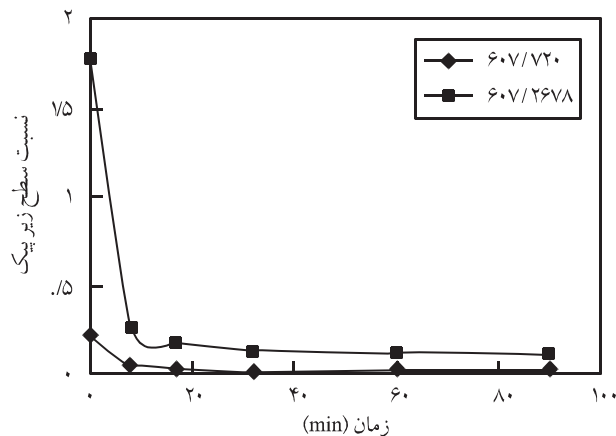


شکل ۲ نمودار نسبت مساحت پیکهای جذب گروه کربونیل (1738 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

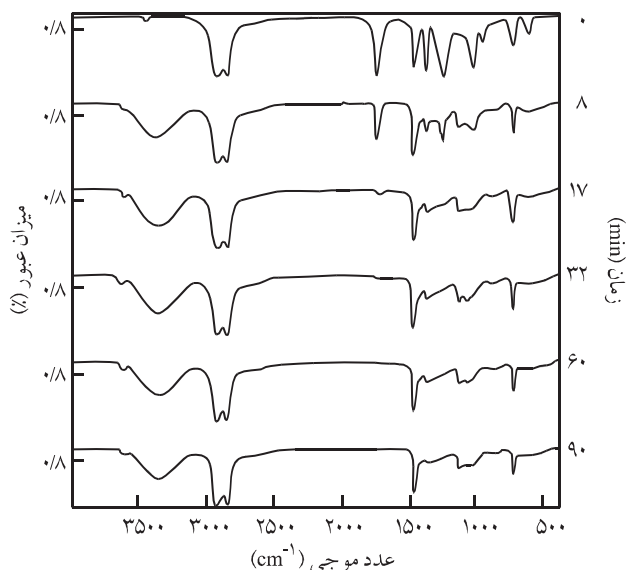
واکنش تبادل استری EVA را با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول نشان می دهد [۱۳]. برای بررسی دقیقتر، ارتعاشات مربوط به $\text{-CH}_2\text{-}$ در 720 و 2680 cm^{-1} به علت عدم تغییر حین واکنش آبکافت به عنوان مرجع انتخاب و تغییرات سطح زیر پیک مربوط به ارتعاشات کربونیل در 1738 cm^{-1} ، استوکسی در 607 cm^{-1} و هیدروکسیل در 3480 cm^{-1} نسبت به آن اندازه گیری شد. شکل ۲ نمودار نسبت مساحت سطح زیر پیک ناحیه جذب گروه کربونیل را به ناحیه جذب گروه متیلنی نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود آبکافت در ۱۰ min اول واکنش به شدت انجام می شود و شیب تند کاهشی منحنی مؤید این مطلب است. سپس، آبکافت تا قبل از ۲۰ min واکنش، با شدت کمتری ادامه



شکل ۴ نمودار نسبت مساحت پیک گروه هیدروکسیل (3480 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

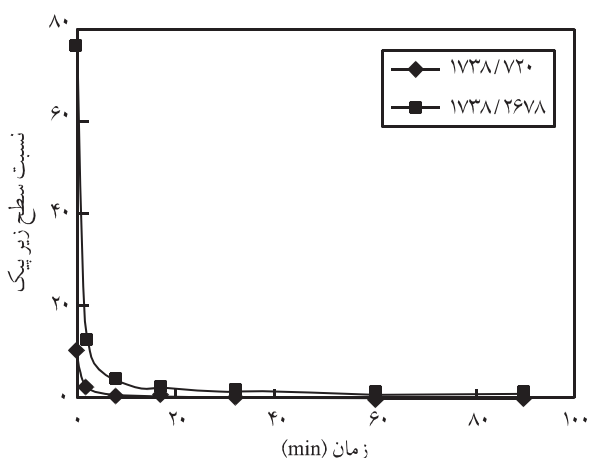


شکل ۳ نمودار نسبت مساحت پیک گروه استوکسی (607 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

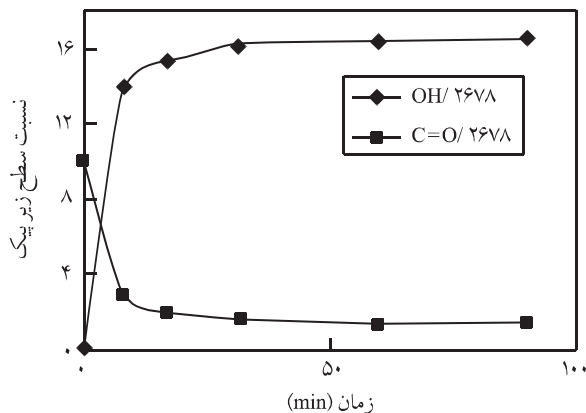


شکل ۷ طیفهای FTIR مربوط به EVA و محصولات حاصل از آبکافت آنها با سدیم هیدروکسید و متانول.

پیک گروههای هیدروکسیل و کربونیل را به گروه متیلنی برای دو ناحیه ۷۲۰ و 2678 cm^{-1} نشان می دهد. این دو شکل تأییدی بر این نکته اند که به طور همزمان از نسبت سطح زیر پیک گروه کربونیل به گروه متیلنی کاسته و بر سطح زیر پیک گروه هیدروکسیل افزوده می شود. شکل ۱۳ تغییر نسبت مساحت پیک جذب گروه هیدروکسیل به جذب گروه متیلنی (2678 cm^{-1}) را در دو روش آبکافت با سدیم هیدروکسید و متانول (روش اول) و پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول (روش دوم)

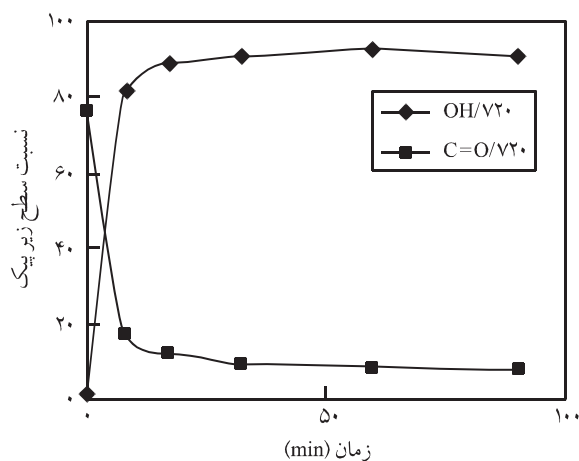


شکل ۸ نمودار نسبت مساحت پیک گروه کربونیل (1738 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید و متانول.

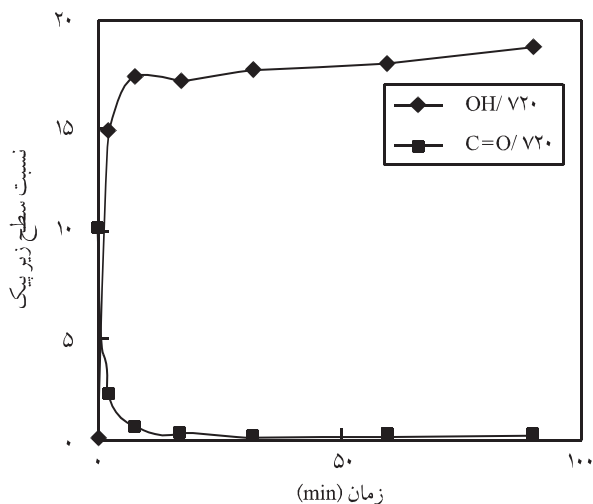


شکل ۹ نمودار نسبت مساحت پیک گروه هیدروکسیل و کربونیل به گروه متیلنی (2678 cm^{-1}) در طیف FTIR برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.

مربوط به گروههای عاملی به خوبی با واکنش آبکافت مشخص است. این امر به ویژه در کاهش و حذف کامل پیکهای مربوط به جذب گروه کربونیل یا استر و ایجاد ناحیه جذب مربوط به گروه هیدروکسی به وضوح نمایان است. شکل ۸ نیز کاهش نسبت سطح زیر پیک گروه کربونیل را به گروه متیلنی ($-\text{CH}_2$) با زمان واکنش نشان می دهد. در شکل ۹ همان رفتار در مورد نسبت مساحت پیک جذب گروه استوکسی به گروه متیلنی مشاهده می شود. شکل ۱۰ که نمودار نسبت مساحت پیکهای گروه هیدروکسیل را به گروه متیلنی نشان می دهد تأییدی بر مطالب پیش گفته است. شکلهای ۱۱ و ۱۲ نمودار تغییر نسبت سطح زیر



شکل ۱۰ نمودار نسبت مساحت پیک گروه هیدروکسیل و کربونیل به گروه متیلنی (720 cm^{-1}) در طیف FTIR برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.



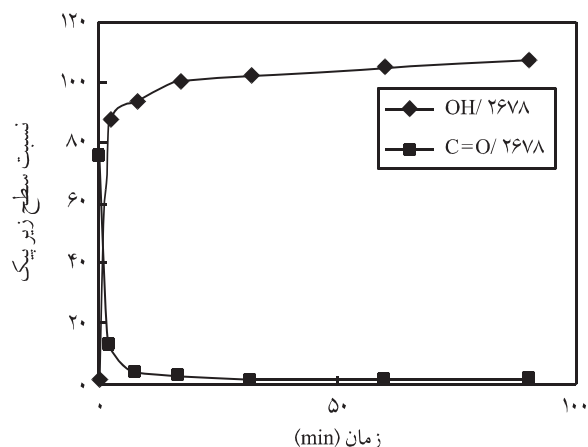
شکل ۱۱ نمودار نسبت مساحت پیک گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید و متانول.

استفاده از مخلوط سدیم هیدروکسید و متانول است.

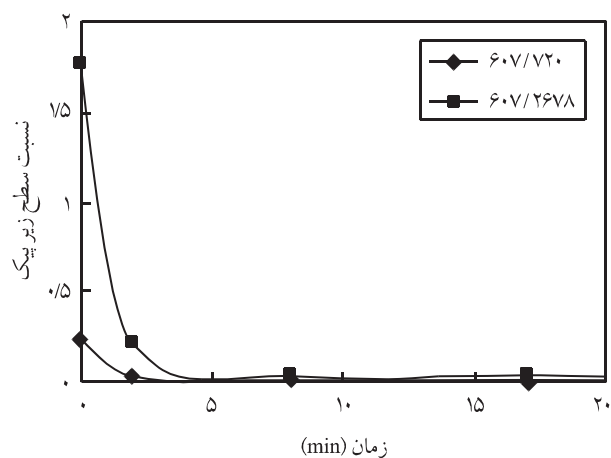
تعیین مقدار آبکافت با روش FTIR

برای تعیین مقدار درصد آبکافت با هر یک از روش‌های ذکر شده با استفاده از نتایج FTIR از معادله (۱) استفاده شده است [۱۶]:

$$\text{درصد آبکافت} = \frac{\text{نسبت سطح زیر پیک گروه هیدروکسیل}}{\text{نسبت سطح زیر پیک گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل}} \times 100 \quad (1)$$

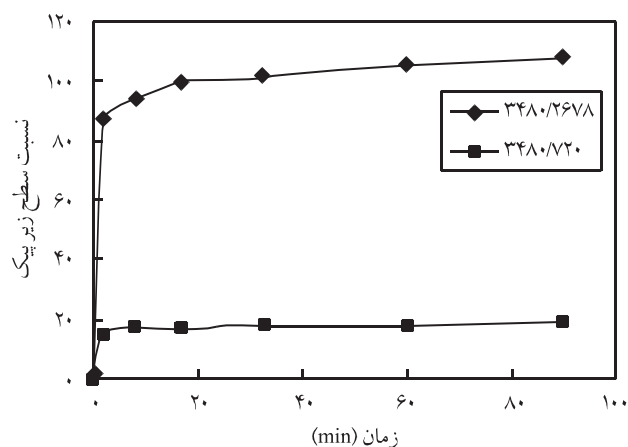


شکل ۱۲ نمودار نسبت مساحت پیک گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید و متانول.



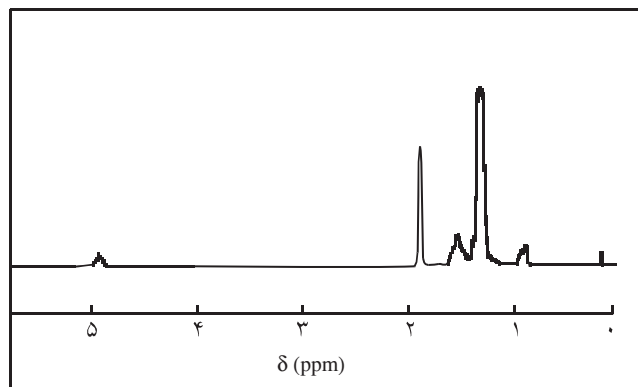
شکل ۹ نمودار نسبت مساحت پیک گروه استوکسی (607 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید و متانول.

نشان می‌دهد. همان طور که از شکل مشاهده می‌شود روش اول با سرعت بیشتری نسبت به روش دوم انجام می‌گیرد و مقدار آبکافت کوپلیمر در آن، بیشتر از روش دوم است. شکل ۱۴ مقایسه کاهش نسبت سطح زیر پیک گروه کربونیل به گروه متیلنی (720 cm^{-1}) را برای این دو روش نشان می‌دهد. کاملاً واضح است که سرعت کاهش این نسبت برای آبکافت با روش اول بیشتر از مورد مشابه در واکنش آبکافت با روش دوم است. همچنین، نمودارهای این شکل مشخص می‌کنند که مقادیر سطح زیر پیک گروه کربونیل به گروه متیلنی با افزایش زمان آبکافت تقریباً به صفر می‌رسد که نشان دهنده درصد بسیار زیاد آبکافت با

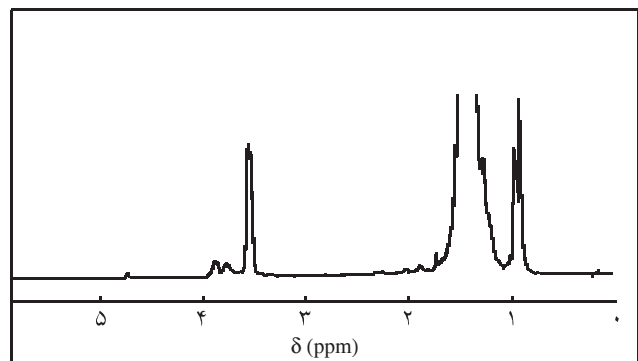


شکل ۱۰ نمودار نسبت مساحت پیک گروه هیدروکسیل (3480 cm^{-1}) به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید و متانول.

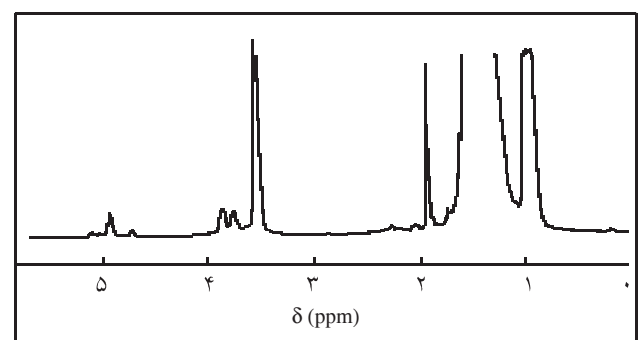
نتایج حاصل از محاسبات با استفاده از معادله (۱) در شکل ۱۵ آمده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود در آبکافت با استفاده از روش اول حدود ۱۰۰ درصد تبدیل بدست آمده در حالی که حداکثر تبدیل با استفاده از روش دوم کمتر از ۹۳ درصد است. با توجه به نتایج حاصل از



(الف)

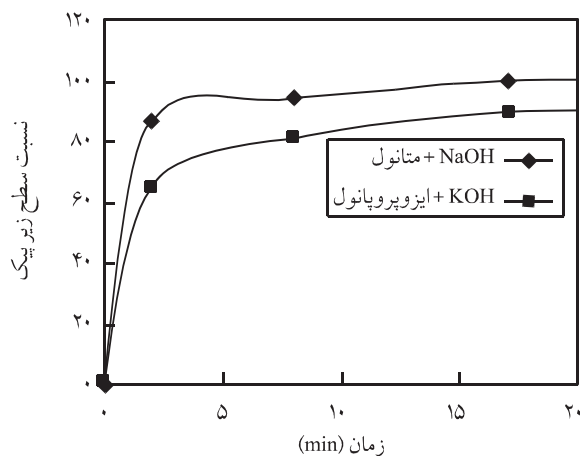


(ب)

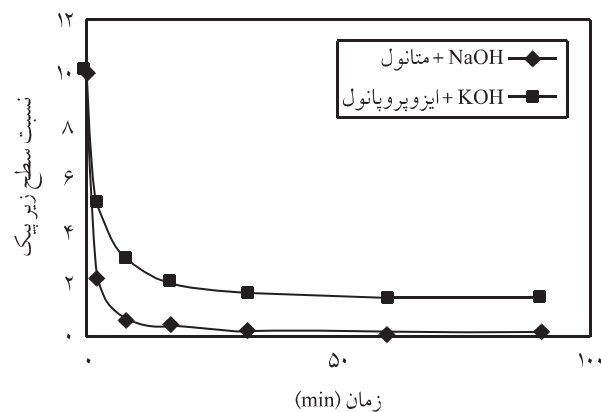


(ج)

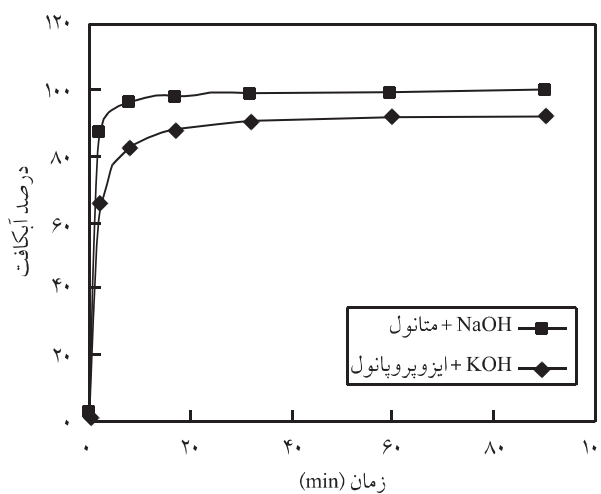
شکل ۱۶ طیف $^1\text{H NMR}$ ، EVA: (الف) ۲۸ درصد وزنی وینیل استات، (ب) آبکافت با سدیم هیدروکسید و متانول و (ج) آبکافت با پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول.



شکل ۱۳ نمودار نسبت مساحت پیک گروه هیدروکسیل به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA به دو روش.



شکل ۱۴ نمودار نسبت مساحت پیک گروه کربونیل به گروه متیلنی در طیف FTIR برای آبکافت EVA به دو روش.



شکل ۱۵ نمودار تغییر درصد آبکافت EVA نسبت به زمان در دو روش.

واکنش آبکافت و تبدیل کوپلیمر EVA به ترپلیمر اتیلن - وینیل استات - وینیل الکل و در نهایت اتیلن - وینیل الکل است.

نتیجه گیری

واکنش آبکافت کوپلیمر EVA به روش آبکافت بازی با استفاده از دو مخلوط سدیم هیدروکسید و متانول و پتاسیم هیدروکسید و ایزوپروپانول انجام شد. کوپلیمرهای بدست آمده به روشهای FTIR و $^1\text{H NMR}$ مطالعه شدند. با استفاده از FTIR و تعیین نسبتهای جذب پیکهای گروههای عاملی از جمله گروههای کربونیل، هیدروکسیل و متیلنی روند واکنش آبکافت برای هر دو مخلوط مطالعه و مشخص شد که مخلوط سدیم هیدروکسید و متانول محصولات با مقدار آبکافت بسیار زیاد ۹۹/۸ درصد تولید می کند. همچنین، در این مخلوط سرعت آبکافت بیشتر است. با استفاده از طیف نمایی $^1\text{H NMR}$ و جذب پروتونهای مرتبط با واحدهای ساختاری وینیل استات، وینیل الکل و ساختارهای متیلنی انجام واکنش آبکافت به روش حذف جذب مربوط به پروتون گروههای وینیل استات و ایجاد پیک جذب مربوط به پروتونهای وینیل الکل بررسی شد، نتایج بدست آمده کاملاً نتایج حاصل از تجزیه FTIR را تأیید کرد.

مراجع

- Liaw D.J. and Su B.Y., Substantial Modifications of Ethylene/vinyl Acetate Copolymers, Saponification and Graft Copolymerization, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **212**, 77-91, 1993.
- Markley T.J., Pinschmidt R.K. and Vanderhoff J.W., Grafting Reactions of Vinyl Acetate on to Poly[(vinyl alcohol)-co-(vinyl acetate)], *J. Polym. Sci.*, **34**, 2581-2594, 1996.
- Hernandez Ruben J., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, Charles A.H. (Ed.), McGraw-Hill, Chap.8, 1996.
- Nishino T., Takano K. and Nakamae K., Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Ethylene-vinyl Alcohol Copolymers, *Polymer*, **36**, 959-966, 1995.
- Battacharya A.R., Maiti S.N. and Misra A., Mechanical Properties and Morphology of PA/EVA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **85**, 1593-1606, 2002.
- Tasdemir M. and Yildirim H., Achieving Compatibility in Blends of Low-density Polyethylene/Polyamide-6 with Addition of Ethylene Vinyl Acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1748-1754, 2001.
- Ha C.S., Ko M.G., Cho W.J., Miscibility of Nylon 46 and Ethylene-vinyl Alcohol Copolymer Blends, *Polymer*, **38**, 1243-1246, 1997.
- Eun-Soo P., Mal-Nam K. and Jin-San Y., Grafting of Polycaprolactone onto Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) and Application to Polyethylene-based Bioerodable Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 2561-2569, 2002.
- Yeh J., Huang S., Yao W., Wang I. and Chen C., Oxygen Permeation Resistance of Polyethylene, Polyethylene, Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer, Polyethylene/Modified Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer, and Polyethylene/Modified Polyamide-Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer Bottles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2528-2537, 2004.
- Okaya T. and Ikari K., *Polyvinyl Alcohol Developments*, Finch

- C.A. (Ed.), John Wiley, 195-267, 1992.
11. Hu G.H., Lindt J.T. and Lambla M., Transesterification Reaction of Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Alcohol: A Kinetic Study in Solution and in the Bulk, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1039-1044, 1992.
 12. Marie E., Chevalier Y., Issartel N., Eydoux F., Germanaud L. and Flores P., The Controlled Solvolysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules*, **34**, 5837-5847, 2001.
 13. Perez E., Lujan M. and Salazar J.M., Preparation and Properties of Terpolymers of Ethylene, Vinyl Acetate and Vinyl Alcohol, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1323-1328, 2000.
 14. Fonseca C., Fatou J.G., Perena J. and Manuel P., Study of the Acetoxy-hydroxide Transformation in Ethylene-vinyl Acetate Copolymers. *Angew. Makromol. Chem.*, **190**, 137-155, 1991.
 15. Koopmans R.J., Van Der L. and Vansant E.F., Quantitative Determination of the Vinyl Acetate Content in Ethylene-vinyl Acetate Copolymers- A Critical Review, *Polym. Eng. Sci.*, **22**, 878-882, 1982.
 16. Rostami M.R., *Optimization of Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-ethylene*, MSc Thesis, Iran Polymer and Petrochemical Institute, 2002.