



مطالعه واکنش تبدیل کوپلیمر اتیلن - وینیل استات به کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل به کمک طیف سنجی مغناطیسی هسته و گرماسنجی پویشی تفاضلی

حمید صالحی مبارکه^{۱*}، عبدالحسین مسعودی^۲، امیرحسین ستاری وفایی^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- مشهد، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی ۹۱۷۳۵/۴۳۳

دریافت: ۸۵/۱۷/۲۵، پذیرش: ۸۶/۴/۳۱

چکیده

واکنش آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات (EVA) به روش آبکافت قلیایی به دو طریق با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید - متانول و پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول انجام شد و به طور سینتیکی روند تبدیل کوپلیمر EVA به کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل (EVOH) به وسیله اندازه‌گیری خواص کوپلیمرهای حاصل به روش‌های تجزیه دستگاهی NMR و DSC بررسی شد. با استفاده از طیف‌سنجی NMR درصد وزنی وینیل استات و درصد آبکافت EVA محاسبه و مشخص شد که آبکافت با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید - متانول با سرعت و مقدار بیشتر و تا حدود ۱۰۰ درصد تبدیل انجام می‌شود. با استفاده از روش DSC نیز تغییرات دمای ذوب و ΔH مربوط به نمونه‌های تهیه شده حین فرایند با زمان آبکافت اندازه‌گیری و مشخص شد که کوپلیمرهای حاصل از آبکافت خاصیت بلورینگی بیشتری نسبت به کوپلیمر EVA اولیه دارند. همچنین، نتایج DSC نشان می‌دهد که درجه‌های آبکافت بیشتر در روش آبکافت EVA با محلول سدیم هیدروکسید - متانول حاصل شده است که نتایج NMR را تأیید می‌کند. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که واکنش آبکافت برحسب روش به کار رفته بین ۱۰ تا ۳۰ min به بیشینه مقدار می‌رسد.

واژه‌های کلیدی

کوپلیمر اتیلن - وینیل استات،
کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل،
آبکافت، NMR، DSC

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

h.salehi@ippi.ac.ir

Study of Ethylene/Vinyl Acetate Transformation to Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer by NMR and DSC

H. Salehi Mobarakeh¹, A. Masoudi², A.H. Sattarie Wafaie²

1. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965/115, Tehran, Iran

2. Mashhad Payame Noor University, P.O. Box: 91735/433, Mashhad, Iran

Abstract

Hydrolysis of ethylene-vinyl acetate copolymer in alkaline conditions using two systems of NaOH/methanol and KOH/isopropanol has been studied and the formation of ethylene-vinyl alcohol copolymer was systematically examined using NMR spectroscopy and DSC measurements. Vinyl acetate weight percentage and the degree of hydrolysis were calculated from NMR spectroscopy and it is shown that hydrolysis by NaOH/methanol system has higher rate and reaches a maximum of nearly 100 percent compared with KOH/isopropanol system. DSC was used to follow melting temperature and ΔH of the hydrolysis products. The results have shown that the obtained copolymers have higher melting temperature and ΔH indicating that ethylene-vinyl acetate copolymer is converted to ethylene-vinyl alcohol. Moreover, DSC confirms the results of NMR in which higher degree of hydrolysis is reached using NaOH/methanol system. Based on the experimental results and system used, the hydrolysis is reached its maximum between 10 and 30 min in this study.

Key Words

ethylene-vinyl acetate copolymer,
ethylene-vinyl alcohol copolymer,
hydrolysis, NMR, DSC

(*) To whom correspondence should
be addressed.

E-mail: h.salehi@ippi.ac.ir

مقدمه

کوپلیمرهای اتیلن - وینیل الکل (EVOH) ضمن داشتن فرایندپذیری و مقاومت زیاد در برابر آب که از ویژگی های پلی اتیلن است، نفوذناپذیری بسیار خوبی در برابر گاز و بو نشان می دهند که از مشخصه های اصلی پلی وینیل الکل است [۱،۲]. این کوپلیمرها درصد بلورینگی زیادی دارند و خواص فرایندپذیری و نفوذپذیری آنها تابعی از درصد اتیلن موجود در کوپلیمر است، به نحوی که با افزایش درصد اتیلن و گذر از نسبت های برابر مولی با وینیل استات این خواص بهبود می یابند [۳]. این کوپلیمرها از آبکافت کوپلیمر - اتیلن وینیل استات (EVA) با درصد وینیل استات کم تهیه می شوند. برخی از پژوهش های انجام شده برای سنتز این کوپلیمر در مراجع ذکر شده است [۴]. از کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل در بسته بندی به عنوان لایه محافظ اکسایش مواد غذایی و حفظ طعم آنها استفاده می شود [۵]. EVOH مقاومت زیادی در برابر روغن ها و بخارات آلی دارد که با افزایش قطبیت، این مقاومت کاهش می یابد. کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل این قابلیت را دارد که در آمیزه های متعدد با PE و PP اکستروود شود، یا به عنوان روکش بسترهای مختلف شامل PET، PE و نایلون ها مورد استفاده قرار گیرد [۶-۹].

همچنین، از ترپلیمرهای اتیلن - وینیل الکل - وینیل استات به عنوان مرحله شروع در سنتز مواد استفاده می شود [۱۰]. EVOH به شکل آمیزه با پلی آمید، پلی استیرن [۱۱-۱۳] و پلی اتیلن سبک [۱۴] به کار رفته است و خواص رئولوژیکی، مکانیکی، چسبندگی و گرمایی آنها بررسی شده است. در مقاله های بررسی شده تاکنون استفاده هم زمان و مقایسه دو سامانه سدیم هیدروکسید - متانول و پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول گزارش نشده است. در ادامه پژوهش گزارش شده قبلی [۴] و در جهت تکمیل نتایج با استفاده از سایر روش های شناسایی، در این پژوهش تهیه کوپلیمر EVOH از طریق آبکافت با دو نوع باز به عنوان کاتالیزور بازی و دو نوع الکل به عنوان عامل های تبادل استری انجام و مقایسه شده و روند انجام واکنش به کمک طیف سنجی مغناطیسی هسته (NMR) و گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مورد مطالعه قرار گرفته است.

تجربی

در این پژوهش، از کوپلیمر اتیلن - وینیل استات نوع VA ۹۱۰ به شکل دانه های 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.

دستگاه ها

در این پژوهش، دستگاه طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ۴۰۰MHz مدل Avance ساخت آلمان و دستگاه DSC ساخت Polymer Lab به کار گرفته شده است.

روش ها

آبکافت محلول های EVA در تولوئن با استفاده از KOH حل شده در ایزوپروپانول و NaOH حل شده در متانول انجام شد. دمای واکنش ۸۵°C تنظیم شد و ۷۵ برابر استوکیومتری نسبت به وینیل استات موجود در کوپلیمر، KOH یا NaOH به ترتیب در ایزوپروپانول یا متانول حل و به محلول EVA در تولوئن اضافه شد. در زمان های مشخص از ظرف واکنش نمونه برداری شد و پس از رسوب دهی در آب مقطر و شستشو تا رسیدن به pH خنثی به مدت یک شبانه روز در گرم خانه خلاء در دمای ۴۰°C تا رسیدن به وزن ثابت خشک شدند. شرح کامل واکنش در مرجع [۴] آمده است.

نتایج و بحث

با توجه به آبکافت تدریجی کوپلیمر EVA به ترپلیمر اتیلن - وینیل استات - وینیل الکل و تبدیل نهایی آن به کوپلیمر EVOH، روند پیشرفت واکنش را می توان با استفاده از طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ¹H NMR ارزیابی کرد. بدین ترتیب، تغییرات پیک های جذب مربوط به پروتون های مختلف در ساختار شیمیایی کوپلیمر اولیه و محصولات آبکافت و همچنین تغییرات در خواص گرمایی و بلوری کوپلیمر اولیه و کوپلیمر اتیلن - وینیل الکل قابل بررسی و مطالعه است.

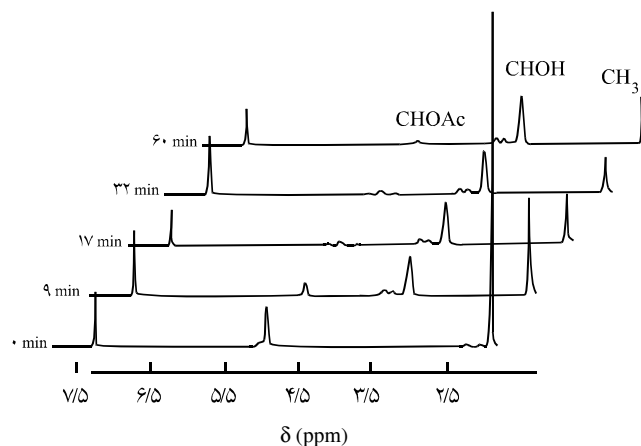
بررسی روند انجام واکنش با استفاده از روش طیف سنجی رزونانس

مغناطیسی هسته ¹H NMR

طیف سنجی NMR به علت حساسیت زیاد، روش بسیار مناسبی برای تعیین ساختار کوپلیمر از راه تعیین جابه جایی شیمیایی پروتون های مختلف در ساختار مربوط است. در این پژوهش، به کمک این روش روند آبکافت کوپلیمر EVA با زمان واکنش مطالعه شد. شکل ۱ طیف ¹H NMR، ۴۰۰MHz مربوط به نمونه های تهیه شده در فواصل زمانی مشخص را هنگام آبکافت EVA با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول نشان می دهد. در جدول ۱ جابه جایی شیمیایی پروتون های مختلف در ساختار ترپلیمر اتیلن - وینیل استات - وینیل الکل مشخص شده است.

انتگرال پیک $4/9$ ppm کاسته شده و ضمن پیدایش پیک جدیدی در حدود $3/5$ ppm مربوط به پروتون گروه متین در واحدهای وینیل الکل، مقدار آن با افزایش زمان آبکافت، زیاد می شود.

شکل ۲ طیف های NMR مربوط به کوپلیمر EVA دارای ۲۸ درصد وزنی وینیل استات و محصولات آبکافت آن را با محلول سدیم هیدروکسید - متانول بر حسب زمان نشان می دهد. همان طور که از شکل ۲ مشخص است، با شروع آبکافت در همان دقایق اولیه سطح زیر پیک مربوط به پروتون گروه متین واحدهای وینیل استات در $4/9$ ppm و پروتون های متیل در گروه استوکسی موجود در وینیل استات در $1/9$ ppm، شروع به کاهش می کند و به طور هم زمان با آن، پیک مربوط به پروتون متین واحدهای وینیل الکل در $3/5$ ppm ظاهر می شود که با گذشت زمان از انتگرال دو پیک قبلی کاسته و بر انتگرال آخری افزوده می شود. با انتگرال گیری سطح زیر پیک ها و محاسبه تغییرات آنها مقدار آبکافت و تغییرات درصد وزنی وینیل استات با زمان واکنش را می توان به طور کمی محاسبه کرد. بدین منظور، نسبت انتگرال سطح زیر پیک پروتون مربوط به گروه متین واحدهای وینیل استات به مجموع انتگرال سطح زیر پیک های مربوط به پروتون های گروه متیلنی $(-CH_2-)$ و همچنین نسبت انتگرال سطح زیر پیک پروتون مربوط به گروه متین واحدهای وینیل الکل حاصل از آبکافت به مجموع انتگرال پروتون های گروه متیلنی برای هر دو روش آبکافت محاسبه شد. نتایج این محاسبه در شکل های ۳ و ۴ رسم شده است. منحنی های شکل ۳ نشان می دهند که با شروع و ادامه آبکافت کوپلیمر EVA با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول، نسبت $-CH_2-CH_2-OCH_3$ کاهش و هم زمان با آن نسبت $CHOH/CH_2$ افزایش می یابد. واضح است، تا حدود 30 min بیشترین مقدار آبکافت رخ داده است که بیشترین شدت آن تا حدود

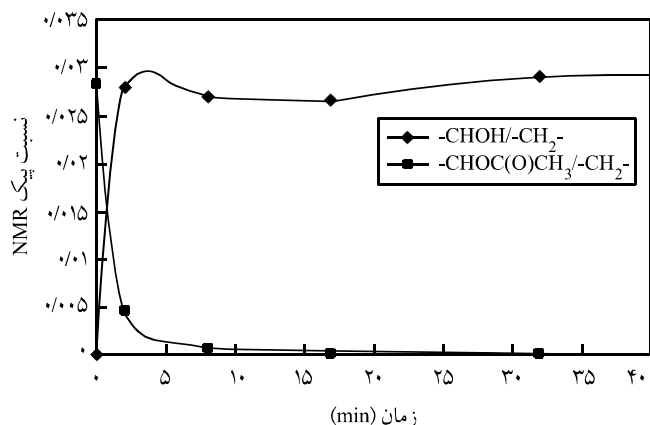


شکل ۱- طیف های NMR مربوط به EVA و محصولات حاصل از آبکافت آن با استفاده از پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول.

از پیک های جذبی مهم، می توان به پیک مربوط به پروتون گروه متین موجود در واحدهای وینیل استات در $4/9$ ppm (CHOAc)، پروتون های گروه متین مربوط به واحدهای وینیل الکل $3/5-3/85$ ppm (CHOH)، پروتون های گروه متیل در وینیل استات در $1/9$ ppm و پروتون های مربوط به گروه متیلنی $(-CH_2-)$ تا قبل از $1/9$ ppm اشاره کرد. پیک $4/9$ ppm از لحاظ ریزساختاری به دو پیک $4/88$ ppm مربوط به سه تایی اتیلن - وینیل استات - اتیلن (EVE) و $4/95$ ppm مربوط به سه تایی وینیل استات - وینیل استات (EVV) است که پس از تبدیل به ترتیب به سه تایی اتیلن - وینیل الکل - اتیلن (EHE) در $3/50$ ppm و وینیل الکل - وینیل الکل (EHH) در $3/75$ ppm و $3/85$ ppm تبدیل می شوند. طی واکنش آبکافت و تبدیل گروه های وینیل استات به وینیل الکل از مقدار

جدول ۱- جابه جایی شیمیایی پروتون های مختلف ساختار ترپلیمر اتیلن - وینیل استات - وینیل الکل [۱۶].

گروه عاملی	هسته های مشاهده شده	1H NMR	^{13}C NMR
استات	$CHOC(O)CH_3$ (EVE)	$1/87$	$20/7$
	$CH(OAc)CH_2CH(OAc)$ (EVV)	$2/20$	$39/4$
	$CHOC(O)CH_3$ (EVE)	$4/88$	$73/6, 73/9$
	$CHOC(O)CH_3$ (EVE)	$4/95$	$70/2$ (meso), $77/2$ (rac)
الکل	C=O	-	$169/5$
	$CHOH$ (EHE)	$3/50$	$77/6$
	$CHOH$ (EHH)	$3/75$	$69/1$
		$3/85$	$72/7$



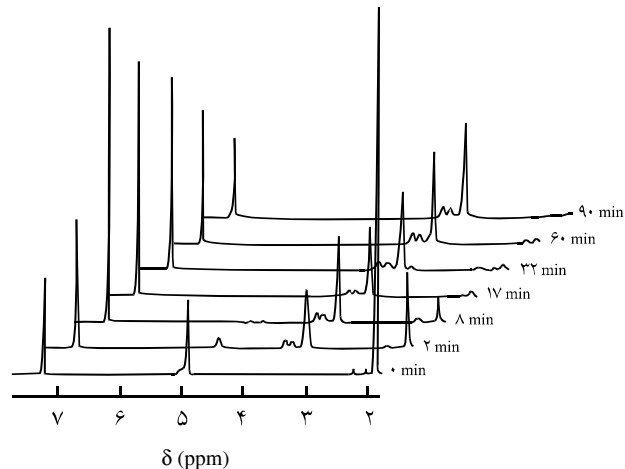
شکل ۴. نمودار تغییرات نسبت انتگرال سطح زیر پیک بر حسب زمان واکنش برای آبکافت EVA با سدیم هیدروکسید - متانول.

تعیین مقدار آبکافت با روش $^1\text{H NMR}$

NMR از بهترین روش‌هایی است که می‌توان ترکیب کوپلیمر را به کمک آن معین کرد. در این روش، با استفاده از سطح زیر پیک مربوط به پروتون‌های مختلف موجود در ساختار کوپلیمر EVA و محصولات آبکافتی آن ترکیب کوپلیمر به طور کمی معین می‌شود. ساده‌ترین روش محاسبه، اندازه‌گیری نسبت ناحیه پیک خاص پروتون‌های متیلنی از زنجیرهای متیلن به ناحیه پیک مربوط به پروتون‌های گروه -CH_3 از وینیل استات است. بدین ترتیب، مقدار وینیل استات (VA) از معادله (۱) محاسبه می‌شود [۱۵]:

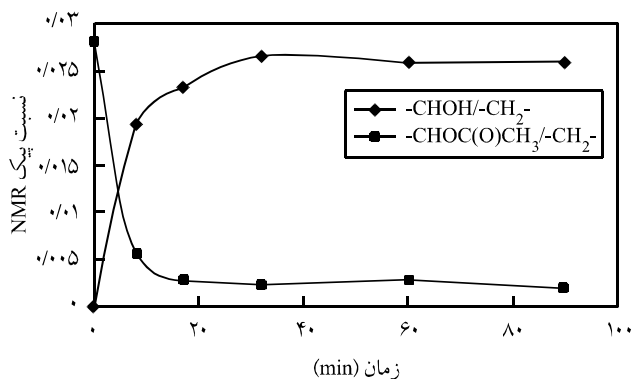
$$\frac{3y}{(4X + 2y)} = \frac{h}{h'} \quad (1)$$

که در آن h' ناحیه پیک برای پروتون‌های گروه -CH_2 ، h ناحیه پیک برای پروتون‌های گروه -CH_3 مربوط به VA، y جزء مولی VA و X جزء مولی اتیلن است. (مقدار X فقط به کوپلیمر آغازی EVA بستگی دارد). نتیجه محاسبات انجام شده برای هر دو روش آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول و پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول و تغییرات درصد وزنی وینیل استات در کوپلیمر با زمان آبکافت در شکل ۵ آمده است. مقدار گروه وینیل استات با شناسایی شدت پیک‌های قابل تشخیص پروتون مونومرهای اتیلن و وینیل استات محاسبه می‌شود. همان‌طور که از شکل ۵ مشخص است، درصد وزنی وینیل استات در هر دو روش با گذشت زمان کاهش می‌یابد. اما، این کاهش برای آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول با سرعت و مقدار بیشتری رخ می‌دهد، به نحوی که براساس نتایج NMR حدود



شکل ۲. طیف‌های NMR مربوط به EVA و محصولات حاصل از آبکافت آن با استفاده از سدیم هیدروکسید - متانول.

۲۰ min است. پس از ۳۰ min با گذشت زمان تغییرات چندانی در نسبت‌های ذکر شده مشاهده نمی‌شود. شکل ۴ همان منحنی‌ها را برای واکنش آبکافت کوپلیمر EVA با محلول سدیم هیدروکسید - متانول نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴ پیداست و در مقایسه با شکل ۳، شدت واکنش آبکافت به اندازه‌ای زیاد است که در همان دقایق اولیه (کمتر از ۳ min) بیشینه شدت آبکافت رخ داده و سپس تا حدود ۸ min حداکثر مقدار آبکافت حاصل می‌شود و پس از آن منحنی تقریباً خطی و بدون تغییر می‌ماند. منحنی‌های افزایش و کاهش سطح زیر پیک‌ها خواه به تنهایی و خواه به طور متفق روند واکنش آبکافت را تأیید می‌کنند، به نحوی که بیشینه کاهش در نسبت $\text{-CHOC(O)CH}_3/\text{-CH}_2$ با بیشینه افزایش در نسبت CHOH/CH_2 متقارن است.



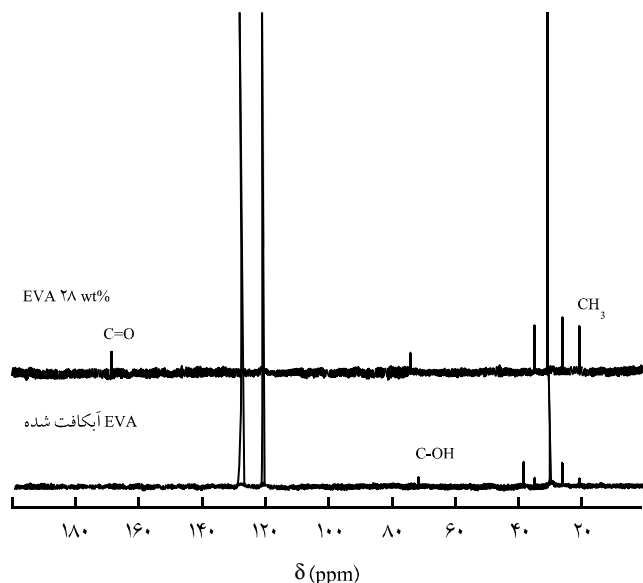
شکل ۳. نمودار تغییرات نسبت انتگرال سطح زیر پیک بر حسب زمان واکنش برای آبکافت EVA با پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول.

نمونه EVA با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات و یک محصول حاصل از آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول مورد آزمایش ^{13}C NMR قرار گرفتند. شکل ۷ طیف ^{13}C NMR این دو ماده را نشان می دهد. مطابق شکل، کربن گروه C=O در ۱۶۷/۵ ppm پس از آبکافت حذف شده است و هم زمان پیک کربن C-OH در ۷۷/۴ ppm ظاهر شده است. همچنین، سطح زیر پیک کربن مربوط به CH_3 به شدت کاهش یافته است که دلیل بر انجام واکنش آبکافت است.

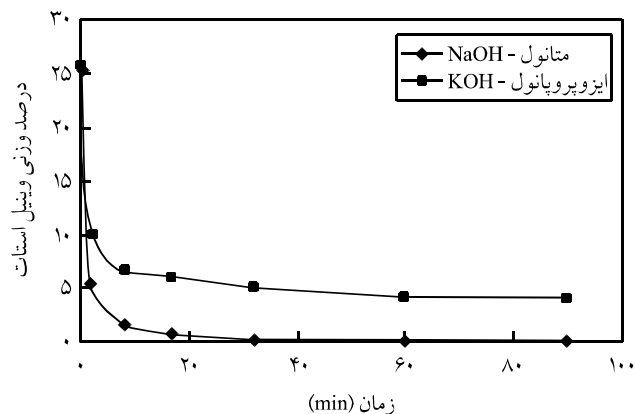
در مقایسه خاصیت بازی، KOH باز قوی تری نسبت به NaOH است، اما سرعت آبکافت با NaOH بیشتر است. بنابراین، مشخص می شود که حلال متانول یا همان عامل تبادل استری مطابق با ساز و کار ارائه شده در مرجع [۴] که طی آن یون سدیم متوکسید به گروه کربونیل وینیل استات حمله می کند، عامل مؤثرتری بوده است. بنابراین، اختلاف سرعت آبکافت را می توان به تفاوت اندازه و خاصیت هسته دوستی یون های ایزوپروپانول و متوکسید نسبت داد که در مجموع یون متوکسید باعث افزایش سرعت آبکافت شده است.

بررسی واکنش آبکافت به روش گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)

تغییر دمای ذوب پلیمرهای نیمه بلوری که با درجه بلورینگی مرتبط است با DSC قابل اندازه گیری است. از آنجا که کوپلیمر EVA با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات، پلیمری نیمه بلوری است، با واکنش آبکافت و ایجاد گروه های هیدروکسیل درصد بلورینگی و دمای ذوب آن تغییر



شکل ۷- طیف ^{13}C NMR کوپلیمر اتیلن - وینیل استات و محصول آبکافت.



شکل ۵- نمودار تغییرات درصد وزنی واحد وینیل استات کوپلیمر EVA طی واکنش آبکافت EVA.

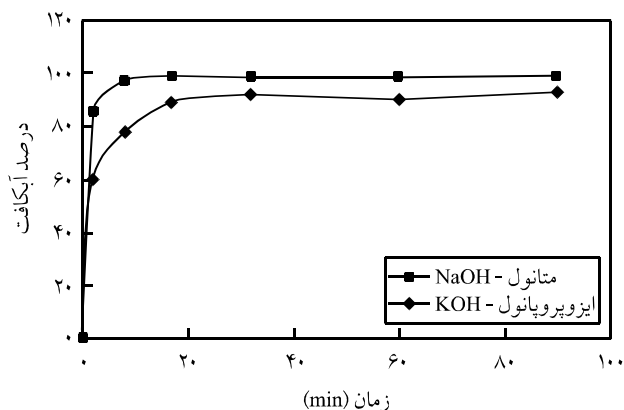
۱۰۰ درصد تبدیل حاصل شده است. درصد آبکافت کوپلیمر EVA از معادله (۲) محاسبه شد:

$$\text{انتگرال سطح زیر پیک گروه هیدروکسیل (۳/۵ ppm)} \quad (۲)$$

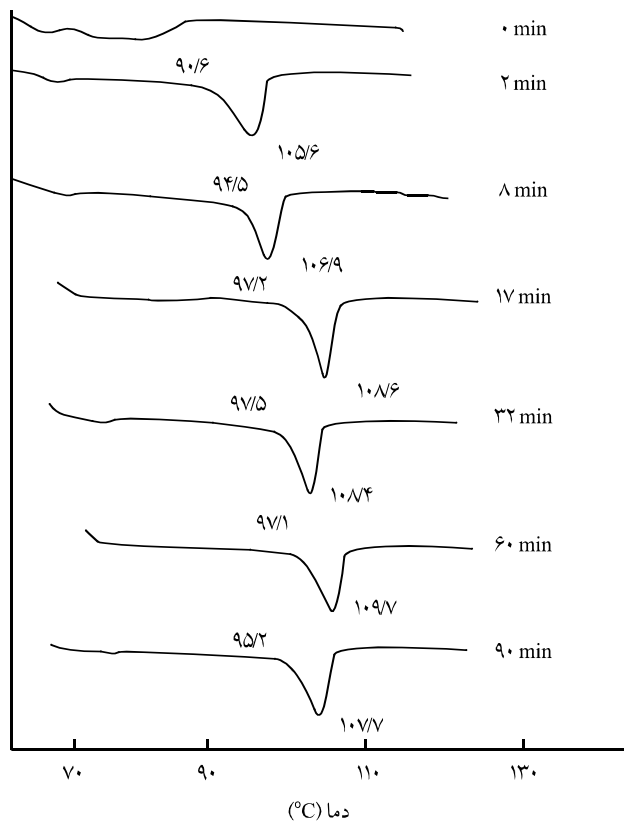
$$\frac{\text{انتگرال سطح زیر پیک گروه هیدروکسی (۳/۵ ppm)} + \text{انتگرال سطح زیر پیک گروه متین واحدهای وینیل استات (۴/۹ ppm)}}{\text{انتگرال سطح زیر پیک گروه متین واحدهای وینیل استات (۴/۹ ppm)}}$$

نتایج حاصل در شکل ۶ رسم شده است. این نتایج بر صحت این نکته تأکید دارد که آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول به حدود ۱۰۰ درصد می رسد، در حالی که آبکافت با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول حدوداً کمتر از ۹۳ درصد است.

با استفاده از ^{13}C NMR نیز می توان نتایج به دست آمده را بررسی کرد. این موضوع مستلزم بررسی کامل تمام نمونه ها به دو روش ذکر شده است که موضوع مطالعه بعدی است. در پژوهش حاضر، تنها دو

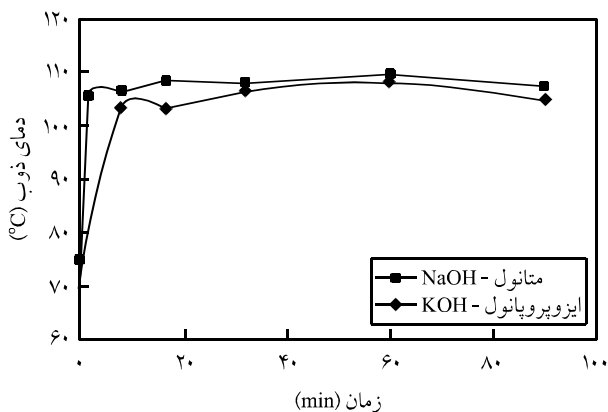


شکل ۶- نمودار تغییرات درصد آبکافت کوپلیمر EVA با زمان واکنش.



شکل ۹- نمودارهای DSC برای آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با محلول سدیم هیدروکسید - متانول.

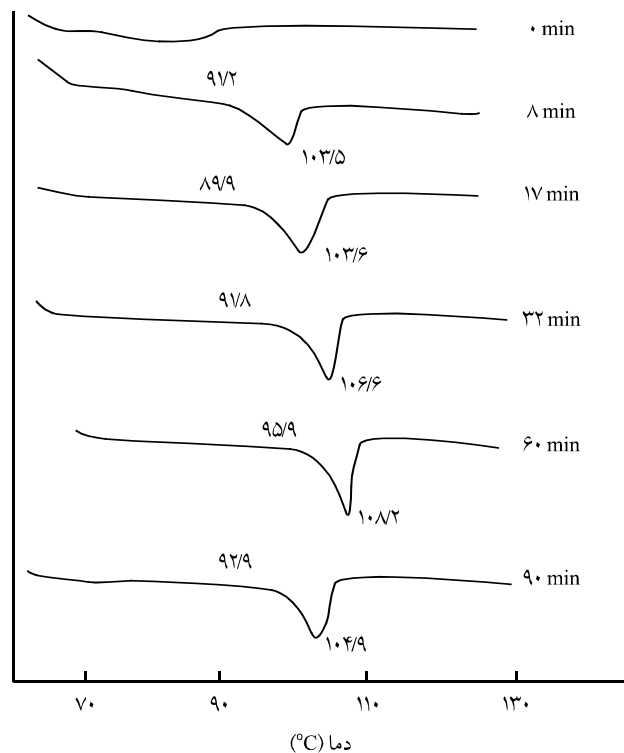
به حدود بیشینه در آبکافت با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول در ۱۰ min به وقوع پیوسته و پس از آن تا حدود ۳۰ min به حد نهایی می‌رسد، اما همان منحنی برای واکنش آبکافت با محلول سدیم



شکل ۱۰- تغییرات دمای ذوب محصولات حاصل از آبکافت EVA برحسب زمان.

می‌کند. از این رو، DSC روشی مناسب برای بررسی روند واکنش آبکافت از طریق تعیین درجه بلورینگی و دمای ذوب محصولات حاصل از آبکافت است. شکل ۸ نمودارهای DSC مربوط به آبکافت کوپلیمر EVA و فراورده‌های حاصل از آن را با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول و شکل ۹ همان نمودارها را برای آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول نشان می‌دهد.

در طیف DSC، دمای ذوب EVA با ۲۸ درصد وزنی وینیل استات حدود ۷۵°C است. همان‌طور که در طیف EVA مشاهده می‌شود، پس از آن دمای ذوبی مشاهده نمی‌شود. ناحیه پهن بعد از پیک ذوب را می‌توان به رطوبت موجود در نمونه نسبت داد. اما، با شروع آبکافت همان‌طور که از دامنگاشت‌ها پدیداست، دمای ذوب حدود ۷۵°C ناپدید و پیک تیزتری با دمای ذوب بیشتر ایجاد شده است. با استفاده از طیف‌های DSC، دمای ذوب و ΔH فاز بلوری محاسبه شده که نتایج آن به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آمده است. در شکل ۱۰ منحنی‌های پیک ذوب برای نمونه‌های EVA آبکافت شده به دو روش، نشان داده شده است. طبق شکل، هر دو منحنی با زمان آبکافت، ابتدا به مقدار بیشینه رسیده، سپس تقریباً تا پایان واکنش شیب ثابتی را نشان می‌دهند. همچنین، ملاحظه می‌شود که سرعت تغییر در دمای ذوب و رسیدن آن



شکل ۸- نمودارهای DSC برای آبکافت کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول.

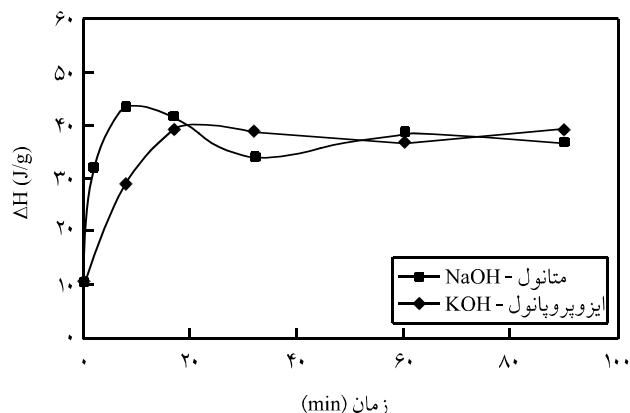
به وضوح پیداست که ΔH نمونه‌ها با افزایش زمان آبکافت زیاد می‌شود. اما، این افزایش با سرعت بیشتری برای نمونه‌های حاصل از آبکافت با محلول سدیم هیدروکسید - متانول به وقوع می‌پیوندد. همچنین، بیشینه ΔH برای این نمونه‌ها از بیشینه ΔH برای نمونه‌های حاصل از آبکافت با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول بیشتر است که این موضوع نشانگر ایجاد نواحی بلوری بیشتر برای آبکافت EVA با محلول سدیم هیدروکسید - متانول است.

نتیجه‌گیری

واکنش آبکافت کوپلیمر EVA به روش قلبایی به دو طریق با استفاده از محلول سدیم هیدروکسید - متانول و پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول انجام شد و خواص کوپلیمرهای حاصل به روش‌های تجزیه‌دستی NMR و DSC بررسی شد. همچنین، بررسی روند واکنش با استفاده از طیف‌سنجی NMR و جذب پروتون‌های مرتبط با واحدهای ساختاری وینیل استات، وینیل الکل و ساختارهای متیلنی انجام شد. به کمک روش DSC نیز تغییرات دمای ذوب و ΔH مربوط با زمان آبکافت اندازه‌گیری و مشخص شد که کوپلیمرهای حاصل از آبکافت خاصیت بلورینگی بیشتری نسبت به کوپلیمر EVA اولیه دارد. همچنین، نتایج NMR و DSC نشان می‌دهد که در آبکافت EVA، درجه آبکافت بیشتری با محلول سدیم هیدروکسید - متانول حاصل شده است. در ضمن، طبق نتایج به دست آمده واکنش آبکافت بین ۱۰ تا ۳۰ min بر حسب روش به کار رفته به مقدار بیشینه می‌رسد.

مراجع

1. Markley T.J., Pinschmidt R.K. and Vandertioff J.W., Grafting Reactions of Vinyl Acetate on to Poly[(vinyl alcohol)-co-(vinyl acetate)], *J. Polym. Sci.*, **34**, 2581-2594, 1996.
2. Hernandez Ruben J., *Handbook of Plastics, Elastomers and Composites*, Charles A.H. (Ed.), McGraw-Hill, Chap. 8, 1996.
3. Nishino T., Takano K. and Nakamae K., Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers, *Polymer*, **36**, 959-966, 1995.
4. Salehi Mobarakeh H., Massoudi A., Sattarie Vafaie A.H. and Nourie A., Investigating and Comparing the Type and the Effect of Alcohol and Catalyst in the Hydrolysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer by FTIR Spectroscopy, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **19**, 67-76, 2006.
5. Hirata Y., Marais S. and Nguyen Q.T., Sorption, Diffusion and Permeation Properties of Oxygen and Water in Copolymer of Ethylene and Polar Monomers, *Macromol. Symp.*, **188**, 143-154, 2002.
6. Ztiang A., Lim L.T. and Tung M.A., Limonene Transport and Mechanical Properties of EVOH and Nylon 6,6 Films as Influenced by RH, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1949-1957, 2001.
7. Incarnato L., Acierio D., Russo P. and Malinconico M., Influence of Composition on Properties of Nylon 6/ EVOH Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 2445-2455, 1999.
8. Guiu A. and Shanahan M.E.R., Adhesion between Semi-crys-



شکل ۱۱- تغییرات ΔH برای EVA و محصولات حاصل از آبکافت آن بر حسب زمان.

هیدروکسید - متانول، نسبت به روش قلبی شدت آبکافت بسیار بیشتری را نشان می‌دهد، به نحوی که در کمتر از ۵ min از شروع واکنش بیشترین مقدار آبکافت رخ می‌دهد و تا نزدیکی بیشینه دمای ذوب می‌رسد. پس از آن تا حدود ۲۰ min، افزایش در دمای ذوب با سرعت کمتری ادامه می‌یابد و پس از آن تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند. طبق شکل ۱۰، سرعت افزایش دمای ذوب در نمونه‌های آبکافت شده با محلول سدیم هیدروکسید - متانول بیشتر است. همچنین، منحنی دمای ذوب در تمام زمان‌های آبکافت بیشتر از منحنی مربوط به محصولات ناشی از آبکافت EVA با محلول پتاسیم هیدروکسید - ایزوپروپانول است. شکل ۱۱ منحنی‌های ΔH برای کوپلیمر EVA و فرآورده‌های به دست آمده از آبکافت آن را برای هر دو روش نشان می‌دهد. از این شکل

- talline Polymers: Grafted PE/EVOH Copolymer, *Int. J. Adhesion Adhesives*, **22**, 415-420, 2002.
9. Guiu A. and Shanahan M.E.R., Adhesion of Grafted Polyethylene to an Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymer, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **39**, 2843-2851, 2001.
 10. Flores M., Hernandez G., Escobar A., Cardoso J., Palma A., Maciel A., Sanchez E. and Manero O., Synthesis and Processing of the (Ethylene-Vinyl Acetate-Vinyl Alcohol) Terpolymer and its Blends with a Polyamide and Styrene Copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1071-1083, 1998.
 11. Tae O.A., Chang K.K., Byung K.K., Han M.J. and Jung D.H., Binary Blends of Nylons with Ethylene/Vinyl Alcohol Copolymers. Morphological, Thermal, Rheological and Mechanical Behavior, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 341-349, 1990.
 12. Chang D.H., Ma Y.J. and Sung G.C., Rheological Behavior of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl acetate-co-ethylene), *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 5597-5617, 1986.
 13. Jen-Taut Y., Heng-Yi C. and Fang-Chang T., Blending and White Spirit Permeation Properties of the Blends of Modified Polyamide and Ethylene/Vinyl Alcohol with Varying Vinyl Alcohol Contents, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 1224-1233, 2006.
 14. Lee S.Y. and Kim S.C., Effect of Compatibilizer on the Crystallization, Rheological, and Tensile Properties of LDPE/EVOH Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1245-1256, 1998.
 15. Fonseca C., Fatou J., Perena G. and Perena J.M., Study of the Acetoxy-Hydroxide Transformation in Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers, *Die Angew. Makromol. Chem.*, **190**, 137-155, 1991.
 16. 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.

Archive of SID