

## Functionalization of Poly(vinyl alcohol) and Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer with Various Reactive Functional Groups: Synthesis and Characterization

Mojtaba Farrokhi and Mahdi Abdollahi\*

Department of Polymer Reaction Engineering, Faculty of Chemical Engineering,  
Tarbiat Modares University, P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 14 May 2018, accepted: 11 September 2018

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Discovering new chemical modifications for polymers is an interesting way to change the properties and final applications of the polymers. Poly(vinyl alcohol) (PVA) and ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVA) are useful in practical investigations of functional polymers because they can be modified through their hydroxyl groups. In this study, PVA and EVA were modified to incorporate different reactive functional groups using esterification reaction. Then, substitution reaction was used to incorporate benzimidazole groups into the modified EVA. Azolated EVA can be utilized in other applications such as fuel cell as a proton exchange membrane.

**Methods:** Functional modification of PVA was carried out by acryloyl chloride and maleic anhydride in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, room temperature) and dimethyl sulfoxide (DMSO, 100°C), respectively. Similarly, EVA was modified with chloroacetyl chloride and  $\alpha$ -bromoisobutyryl bromide via esterification reaction in NMP at room temperature. Next, benzimidazole group was incorporated into the  $\alpha$ -bromoisobutyrylated EVA through substitution nucleation reaction with sodium-2-mercaptobenzimidazole in THF at 80°C.

**Findings:** Chemical structures of polymers were investigated by FTIR and  $^1\text{H}$  NMR. Functionalization of PVA with acryloyl chloride and maleic anhydride was calculated to be 9.31 and 46.28 mol% and that of EVA with chloroacetyl chloride and  $\alpha$ -bromoisobutyryl bromide was obtained to be 71.50 and 63.46 mol%. The high yield obtained in all of the different proposed routes makes them feasible for activation of EVA copolymers. Moreover, to predict the solubility behavior of functionalized polymers, the Hansen solubility parameters of original and modified polymers were calculated via Hoftyzer-Van Krevelen's (HVK) and Hoy's group contribution methods. Calculations showed that, among studied solvents, dimethylacetamide is the best solvent for acryloylated PVA, carboxyvinylated PVA and EVA copolymer, while acetone is the best one for copolymers modified with chloroacetyl chloride and  $\alpha$ -bromoisobutyryl bromide and azolated copolymer, which was in good agreement with the experimental results.

#### Keywords:

ethylene-vinyl alcohol  
copolymer,  
chemical functionalization,  
azolation,  
solubility parameter,  
 $^1\text{H}$  NMR and FTIR analyses

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [abdollahim@modares.ac.ir](mailto:abdollahim@modares.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Farrokhi M. and Abdollahi M., Functionalization of Poly(vinyl alcohol) and Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer with Various Reactive Functional Groups: Synthesis and Characterization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 385-400, 2018.

# عامل دار کردن پلی (وینیل الکل) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر مختلف: سنتز و شناسایی

مجتبی فرخی، مهدی عبداللهی\*

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی و یکم، شماره ۴،

صفحه ۴۰۰-۳۸۵، ۱۳۹۷

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/JIPST.2018.1600

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی فرایندهای پلیمریزاسیون، صندوق پستی: ۱۴۳-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۷/۶/۲۰

## چکیده

یافتن روش‌های جدید اصلاح شیمیایی پلیمرها، رویکردی جالب برای تغییر خواص و در نتیجه کاربرد نهایی آن‌هاست. پلی (وینیل الکل) (PVA) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (EVA) به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار خود، گزینه‌های مناسبی برای بررسی عملی انواع اصلاح شیمیایی به‌شمار می‌آیند. پلی (وینیل الکل) با استفاده از آکریلویل کلرید در حلال ۱-متیل-۲-پیرولیدون (دمای معمولی) و مالئیک انیدرید در حلال دی‌متیل سولفوکسید (دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ) عامل‌دار شد. کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل نیز با استفاده از کلرواستیل کلرید و آلفابروموایزوبوتیریل برمید از واکنش استری شدن در حلال ۱-متیل-۲-پیرولیدون و دمای معمولی عامل‌دار شد. افزون بر این، گروه بنزایمیدازول از واکنش جانشینی کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل‌دار شده با نمک سدیم ۲-مرکاپتوبنزایمیدازول در حلال تتراهیدروفوران (دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ) وارد ساختار کوپلیمر شد. ساختار پلیمرهای اولیه و اصلاح‌شده به‌وسیله آزمون‌های مختلف مانند طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ( $^1\text{H NMR}$ ) بررسی و تجزیه و تحلیل شدند. پلی (وینیل الکل) با استفاده از آکریلویل کلرید و مالئیک انیدرید به ترتیب ۹/۳۱ و ۴۶/۲۸٪ مولی و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با استفاده از کلرواستیل کلرید و آلفابروموایزوبوتیریل برمید به ترتیب ۷۱/۵۰ و ۶۳/۴۶٪ مولی عامل‌دار شدند. نتایج به‌دست آمده نشان داد، روش‌های استفاده شده به عامل‌دار شدن زیاد پلیمرها منجر می‌شود و گزینه‌های مناسبی برای عامل‌دار کردن این دسته از پلیمرها هستند. افزون بر این، برای پیش‌بینی رفتار پلیمرهای عامل‌دار شده، پارامتر انحلال‌پذیری کلی و مؤلفه‌های آن (قطبی، پراکنشی و پیوند هیدروژنی) با استفاده از روش‌های مشارکت گروه‌های عاملی Hoy و Hofzyer-Van Krevelen محاسبه شدند. محاسبات نشان داد، دی‌متیل استامید برای پلی (وینیل الکل) آکریلویل‌دار شده (A-PVA)، پلی (وینیل الکل) کربوکسی وینیل‌دار شده (CV-PVA) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و استون برای کوپلیمرهای اصلاح‌شده با کلرواستیل کلرید و آلفابروموایزوبوتیریل برمید و کوپلیمر آزل‌دار شده بهترین حلال از میان حلال‌های بررسی شده هستند که با نتایج تجربی مطابقت خوبی داشت.

## واژه‌های کلیدی

کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل،

عامل دار کردن شیمیایی،

آزل‌دار شدن،

پارامتر انحلال‌پذیری،

آزمون‌های  $^1\text{H NMR}$  و FTIR

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[abdollahim@modares.ac.ir](mailto:abdollahim@modares.ac.ir)

## مقدمه

از میان پلیمرهای سنتزی، پلی(وینیل الکل)، PVA پلیمر مورد توجه تجاری با تولید ترکیبی (شامل مشتقات آن) بیش از ۱/۲ میلیارد کیلوگرم در سال است [۱]. پلی(وینیل الکل) به‌عنوان بیشترین پلیمر محلول در آب تولیدی جهان، معمولاً از پلیمر شدن وینیل استات در متانول و سپس آبکافت در مجاورت سدیم هیدروکسید تولید می‌شود. وینیل استات نیز از واکنش استیک اسید و اتیلن در مجاورت اکسیژن تولید می‌شود [۲].

کوپلیمرهای اتیلن-وینیل الکل (EVA) نیز از آبکافت کوپلیمرهای اتیلن-وینیل استات به‌دست می‌آیند. این کوپلیمرها نیمه‌بلوری هستند و خواص آن‌ها به غلظت نسبی کومونومرهای تشکیل‌دهنده وابسته است. جزء وینیل الکل خواص سدگری گاز بسیار زیادی دارد، درحالی‌که جزء اتیلن خواص مکانیکی و گرمایی، مقاومت در برابر رطوبت و فرایندپذیری خوبی نشان می‌دهد. این کوپلیمرها به دلیل داشتن خواصی مانند غیرسمی بودن، زیست‌سازگاری، زیست‌تخریب‌پذیری، فیلم‌پذیری آسان، ماهیت آب‌دوستی و پایداری شیمیایی و مکانیکی کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف همچون صنایع چسب‌سازی، بسته‌بندی، پزشکی، دارورسانی، کشاورزی، غشاهای پیل سوختی و غشاهای جداسازی گاز پیدا کرده‌اند [۳-۵]. نیاز به مواد پلیمری با معماری پیچیده‌تر برای کاربردهای ویژه، به توسعه اصلاح شیمیایی پلیمرهای سنتزی منجر شده است. بنابراین، یافتن روش‌های جدید اصلاح شیمیایی پلیمرها رویکرد جالبی برای تغییر خواص و در نتیجه، پاسخ و کاربرد نهایی آن‌هاست. به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل در ساختار پلی(وینیل الکل) و کوپلیمرهای اتیلن-وینیل الکل، اصلاح شیمیایی آن‌ها امکان‌پذیر است. متداول‌ترین روش‌های اصلاح شیمیایی پلی(وینیل الکل) شامل واکنش‌های استری شدن [۶]، اتری شدن [۷] و استیل‌دار شدن [۸] است. در بعضی موارد و به‌طور هدفمند، می‌توان گروه تازه متصل شده را برای اهداف خاص با سایر گروه‌ها جایگزین کرد. به‌عنوان مثال، از پلیمرهای دارای گروه وینیلی می‌توان در واکنش‌های تیول-ان کلیک شیمی (thiol-ene click chemistry) [۹،۱۰] و از پلیمرهای دارای گروه هالوژن در واکنش‌های جانشینی [۱۱،۱۲] استفاده کرده و گروه‌های جدید را وارد ساختار پلیمرها کرد.

از پلی(وینیل الکل) آکریلویل کلریددار شده به‌عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده به‌وسیله آغازگر رادیکالی یا امواج فرابنفش استفاده شده است [۱۳،۱۴]. پلی(وینیل الکل) به‌وسیله مالئیک انیدرید و مالئیک اسید با استفاده از کاتالیزگر پتاسیم پرسولفات و پیریدین یا بدون استفاده از آن عامل‌دار شده است [۱۰،۱۵]. مشخص شد، در نبود

پتاسیم پرسولفات فقط واکنش عامل‌دار شدن انجام می‌شود. اما، در مجاورت آن افزون بر واکنش عامل‌دار شدن، هوموپلیمر شدن مالئیک انیدرید از سطح پلی(وینیل الکل) نیز انجام می‌شود. ساختار پلیمرهای اصلاح‌شده فقط به‌وسیله آزمون FTIR بررسی و تأیید شدند. واکنش بین پلی(وینیل الکل) و کلرواستیل کلرید با استفاده از حلال [۱۶] و بدون حلال [۱۷] گزارش شده است. در هر دو حالت مقدار عامل‌دار شدن بیش از ۹۸٪ گروه‌های هیدروکسیل به‌دست آمده است. از پلیمرهای کلردار شده برای وارد کردن گروه‌های سالیسیلیک اسید و آزیدی در ساختار پلیمر استفاده شد. کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل به‌وسیله کلرواستیل کلرید [۶] نیز عامل‌دار شد. اما، ساختار آن به‌طور دقیق شناسایی نشده است.

اخیراً تهیه پلیمرهای دارای گروه آزول برای استفاده به‌عنوان غشا در پیل سوختی مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۱۸،۱۹]. تاکنون برم‌دار و آزول‌دار شدن پلی(وینیل الکل) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل گزارش نشده است. در این پژوهش، پلی(وینیل الکل) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با گروه‌های عاملی فعال مختلف عامل‌دار شدند و پلی(وینیل الکل) آکریلویل‌دار (A-PVA)، پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل‌دار (CV-PVA)، کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل‌دار (CA-EVA) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرموایزوبوتیریل‌دار (BiB-EVA) سنتز شدند. پس از آن، کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرموایزوبوتیریل‌دار شده از واکنش با نمک سدیم ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول آزول‌دار شد. ساختار شیمیایی پلی(وینیل الکل) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل اولیه و عامل‌دار شده با آزمون‌های طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (<sup>1</sup>H NMR) بررسی و تأیید شد. پارامتر انحلال‌پذیری پلیمرهای اولیه و عامل‌دار شده با استفاده از روش‌های مشارکت گروه‌های عاملی Hoy و Hoftzyer-Van Krevelen محاسبه و با نتایج تجربی مقایسه شد.

## تجربی

### مواد

پلی(وینیل الکل) (وزن مولکولی ۷۲۰۰۰ g/mol، بیش از ۹۸٪ آبکافت شده) از شرکت Merck و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل دارای ۳۸٪ مولی اتیلن (گزارش شده به‌وسیله شرکت) از شرکت Sigma خریداری شدند. پلیمرهای خریداری شده پیش از استفاده به‌مدت ۱۰ h در دمای ۱۰۰°C درون گرم‌خانه خلأ خشک شدند. آکریلویل

در نهایت، محصول پس از تبخیر حلال (آب) به دست آمد. محصول نهایی در دمای معمولی و خلأ خشک شد. این واکنش در **طرح ۱** نشان داده شده است.

#### کربوکسی وینیل دار کردن پلی(وینیل الکل) (CV-PVA)

مقدار ۱۲ mmol (۰/۵۳ g) پلی(وینیل الکل) به ۵۰ mL حلال دی‌متیل سولفوکسید (DMSO) اضافه شد. پس از درزبندی ظرف واکنش، هوازداپی به وسیله دمیدن نیتروژن به مدت ۱۵ min انجام شد. پلیمر در دمای ۹۰°C در حلال حل شد. سپس، محلول دارای ۱۲ mmol (۱/۱۸ g) مالئیک انیدرید در DMSO به آرامی به محلول پلیمری اضافه شد و واکنش به مدت ۵ h در دمای ۱۰۰°C ادامه یافت. مخلوط واکنش در مقدار زیادی از کلروفرم رسوب داده شد و در ادامه با مقدار زیاد استون شسته شد. محصول نهایی در دمای معمولی و خلأ خشک شد. مراحل این واکنش در **طرح ۲** نشان داده شده است.

#### کلرواستیل دار کردن کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (CA-EVA)

مقدار ۰/۵ g کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (۷/۳۳ mmol گروه هیدروکسیل) به ۳۰ mL حلال NMP اضافه شد. پس از درزبندی ظرف واکنش، هوازداپی به وسیله دمیدن نیتروژن به مدت ۱۵ min انجام شد. پلیمر در دمای ۹۰°C در حلال حل شد. پس از سرد شدن محلول، مقدار ۸/۸۰ mmol (۰/۷۰ g) پیریدین به آن اضافه شد. سپس، محلول دارای ۸/۸۰ mmol (۰/۹۹ g) کلرواستیل کلرید در NMP در دمای ۰°C به آرامی به محلول پلیمری اضافه شد و واکنش به مدت ۴ h در دمای معمولی ادامه یافت. مخلوط واکنش در مقدار زیادی از محلول هیدروکلریک اسید ۱ نرمال رسوب داده شد. محصول رسوب کرده جمع آوری و با مقدار زیاد آب شسته شد. دوباره در حلال استون حل و

کلرید، مالئیک انیدرید، کلرواستیل کلرید، مرکاپتوبنزا میدازول، پیریدین، تری اتیل آمین و سدیم هیدروکسید از شرکت Merck تهیه و بدون خلص سازی بیشتر استفاده شدند. آلفا برموایزوبوتیریل برمید از شرکت Sigma خریداری شد. حلال‌های استفاده شده همگی از شرکت Merck تهیه و پیش از استفاده به مدت یک هفته به وسیله الکل مولکولی ۴ Å خشک شدند.

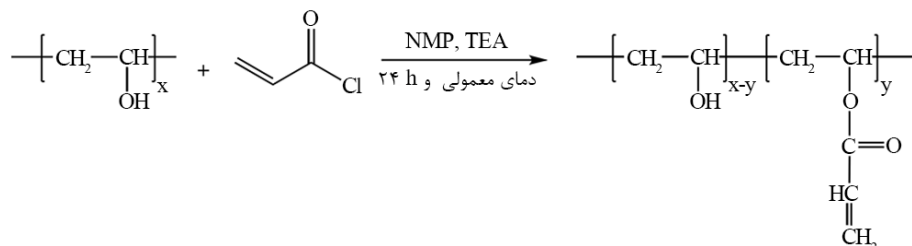
#### دستگاه‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی و بررسی کیفی عامل دار شدن پلیمرها از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل Frontier Optica ساخت شرکت Perkin Elmer و برای بررسی ساختار پلیمرهای اصلاح شده و بررسی کمی مقدار عامل دار شدن آن‌ها از طیف‌سنج مغناطیسی رزونانس هسته پروتون (<sup>1</sup>H NMR) ۵۰۰ MHz ساخت شرکت Bruker استفاده شد.

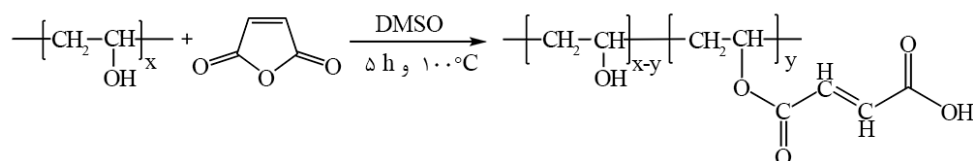
#### روش‌ها

##### آکریلویل دار کردن پلی(وینیل الکل) (A-PVA)

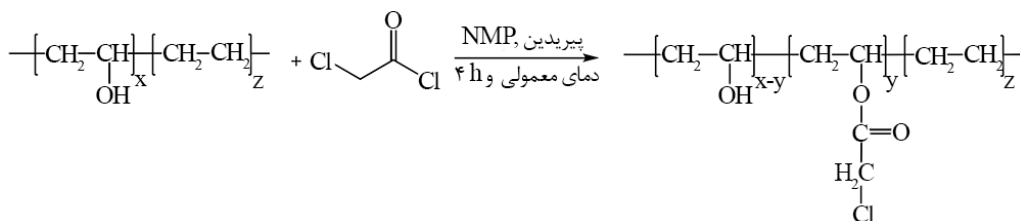
مقدار ۱۲ mmol (۰/۵۳ g) پلی(وینیل الکل) به ۵۰ mL حلال ۱-متیل-۲-پیرولیدین (NMP) اضافه شد. پس از درزبندی ظرف واکنش، هوازداپی به وسیله دمیدن نیتروژن به مدت ۱۵ min انجام شد. پلیمر در دمای ۹۰°C در حلال حل شد. پس از سرد شدن محلول، مقدار ۱۲ mmol (۱/۲۱ g) تری اتیل آمین (TEA) به آن اضافه شد. سپس، محلول دارای ۱۲ mmol (۱/۰۹ g) آکریلویل کلرید در NMP در دمای ۰°C به آرامی به محلول پلیمری اضافه شد و واکنش به مدت ۲۴ h در دمای معمولی ادامه یافت. مقدار ۲۰ mL محلول هیدروکلریک اسید ۱ نرمال به مخلوط واکنش اضافه و به مدت یک هفته دیالیز شد.



طرح ۱- واکنش پلی(وینیل الکل) با آکریلویل کلرید.



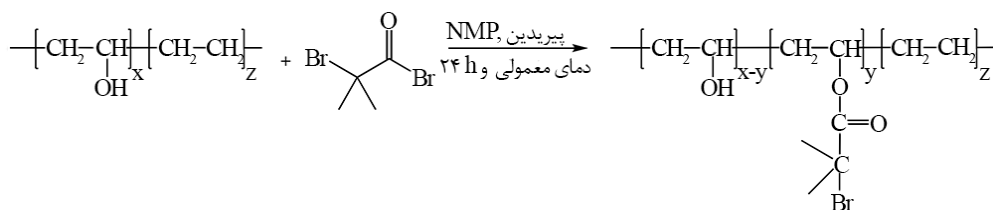
طرح ۲- واکنش پلی(وینیل الکل) با مالئیک انیدرید.



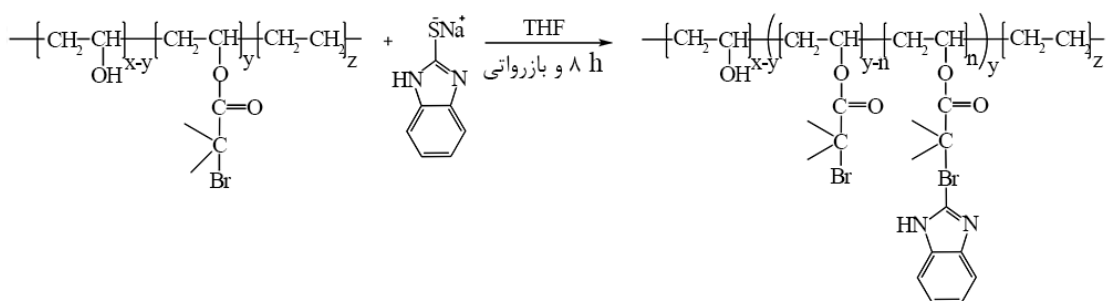
طرح ۳- واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با کلرواستیل کلرید.

### آزول دار کردن کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل دار شده (ABiB-EVA)

نمک سدیم ۲-مرکاپتوبنزامیدازول از واکنش مرکاپتوبنزامیدازول و هیدروکسید سدیم با نسبت مولی یکسان در محلول آبی در دمای  $100^\circ\text{C}$  به مدت ۱۰ min و سپس تبخیر حلال و خشک کردن در دمای  $200^\circ\text{C}$  به دست آمد [۲۰]. مقدار ۰/۵ g کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل دار شده (۱/۹۵ mmol برم) در ۲۵ mL حلال خشک تتراهیدروفوران (THF) حل شد. سپس، مقدار ۰/۹۶ mmol (۰/۱۷ g) نمک سدیم ۲-مرکاپتوبنزامیدازول به آن اضافه شد. پس از هوازدایی مخلوط مدنظر به وسیله دمیدن نیتروژن به مدت ۱۵ min مخلوط واکنش در دمای  $80^\circ\text{C}$  به مدت ۸ h همزده شد. محصول نهایی از رسوب مخلوط واکنش در مقدار زیاد آب به دست آمد. برای خالص سازی بیشتر، پلیمر به دست آمده در THF حل و در آب رسوب داده شد. محصول نهایی در دمای  $50^\circ\text{C}$  و خلأ خشک شد. این واکنش در طرح ۵ نشان داده شده است. هر آزمایش دو مرتبه و در مواردی سه مرتبه تکرار شدند. نتایج نشان داد، آزمایش‌ها از تکرارپذیری خوبی برخوردار بودند.



طرح ۴- واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با آلفابروموایزوبوتیریل برمید.



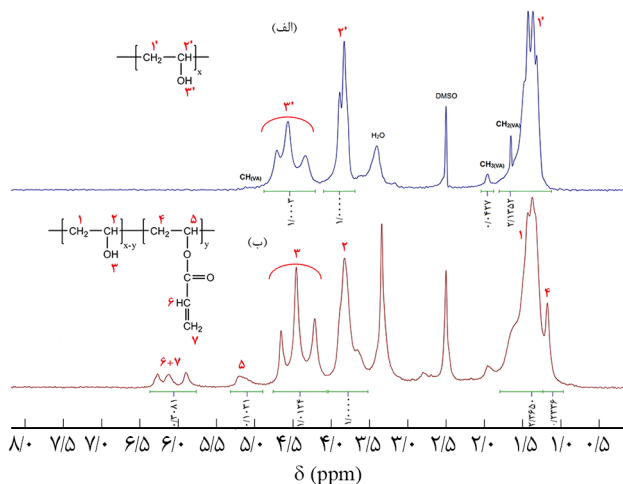
طرح ۵- واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل دار شده با نمک سدیم ۲-مرکاپتوبنزامیدازول.

## نتایج و بحث

### واکنش پلی(وینیل الکل) با آکریلویل کلرید

پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده (A-PVA) به وسیله واکنش استری شدن بین گروه‌های آکریلویل کلرید و گروه‌های هیدروکسیل پلی(وینیل الکل) سنتز شد (طرح ۱). طیف‌های FTIR در شکل ۱ تغییر در ساختار شیمیایی پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده نسبت به پلی(وینیل الکل) را نشان می‌دهد. در طیف پلی(وینیل الکل)، نوار جذبی مشخص در  $3322 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H و نوارهای جذبی در  $2943$  و  $2909 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن پیوند C-H مربوط هستند. پیوند C-OH نوار جذبی نسبتاً قوی در  $1097 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد. پیک ضعیف در  $1736 \text{ cm}^{-1}$  گروه کربونیل (C=O) مربوط به پلی(وینیل استات) آبکافت‌نشده را نشان می‌دهد. پس از عامل دار شدن پلی(وینیل الکل)، کاهش شدت نوار جذبی پیوند O-H در طیف FTIR پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده مشاهده شد. ظهور نوار جذبی قوی در  $1728 \text{ cm}^{-1}$  که به پیوند C=O مزدوج با پیوند دوگانه و نوارهایی در  $1639$  و  $810 \text{ cm}^{-1}$  که به ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه HC=CH<sub>2</sub> و ارتعاش‌های خمشی پیوند C-H= مربوط هستند [۱۳، ۱۴]، عامل دار شدن پلی(وینیل الکل) را تأیید کرد.

شکل ۲ طیف‌های <sup>1</sup>H NMR پلی(وینیل الکل) و پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده را در حلال دی‌متیل سولفوکسید دوتریم‌دار (DMSO-d<sub>6</sub>) نشان می‌دهد. در طیف پلی(وینیل الکل)، پیک مربوط به گروه هیدروکسیل (OH) در ناحیه ۴/۱۸-۴/۹۰ ppm به دلیل پیکربندی مختلف به شکل سه تایی [۲۱]، گروه متین (CH) در ناحیه ۳/۷۱-۴/۱۰ ppm به صورت دو تایی و گروه متیلن (CH<sub>2</sub>) در ناحیه ۱/۱۱-۱/۸۳ ppm ظاهر می‌شوند. پیک‌های ظاهر شده در

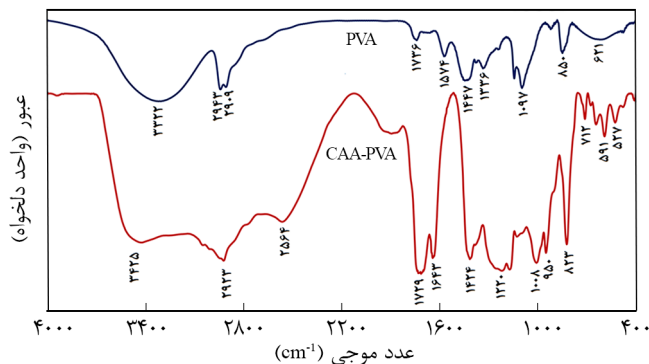


شکل ۲- طیف‌های <sup>1</sup>H NMR: (الف) پلی(وینیل الکل)، PVA، (ب) پیک‌های مربوط به پلی(وینیل استات) آبکافت‌نشده با زیرنویس VA نشان داده شده است) و (ب) پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده (A-PVA).

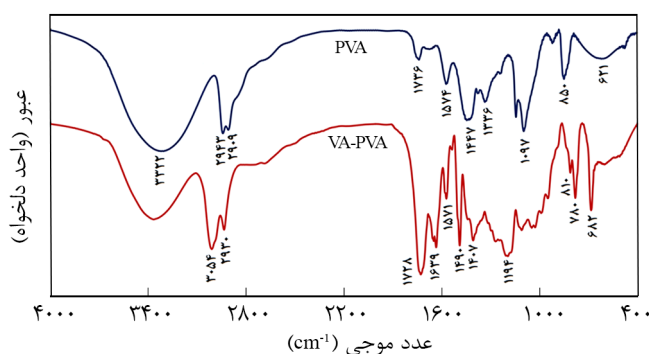
جابه‌جایی‌های شیمیایی ۱/۶۵ و ۱/۹۵ ppm به ترتیب به گروه‌های متیلن و متیل پلی(وینیل استات) آبکافت‌نشده مربوط هستند. پیک مربوط به گروه متین پلی(وینیل استات) در جابه‌جایی شیمیایی حدود ۵ ppm به شکل خیلی ضعیف ظاهر شد. مقدار آبکافت پلی(وینیل استات) به پلی(وینیل الکل) از معادله (۱) محاسبه شد و برابر ۹۸/۶۰٪ به دست آمد:

$$\text{Hvd} = \frac{3I_2}{3I_2 + I_{\text{CH}_3(\text{VA})}} \quad (1)$$

در این معادله، I<sub>۲</sub> مقدار انتگرال گروه متین واحدهای وینیل الکل و I<sub>CH<sub>3</sub>(VA)</sub> مقدار انتگرال گروه متیل واحدهای وینیل استات را نشان می‌دهد.

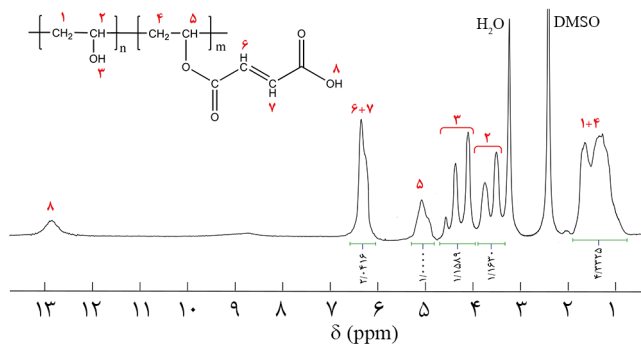


شکل ۳- طیف‌های FTIR پلی(وینیل الکل) (PVA) و پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل دار شده (CV-PVA).



شکل ۴- طیف‌های FTIR پلی(وینیل الکل) (PVA) و پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده (A-PVA).



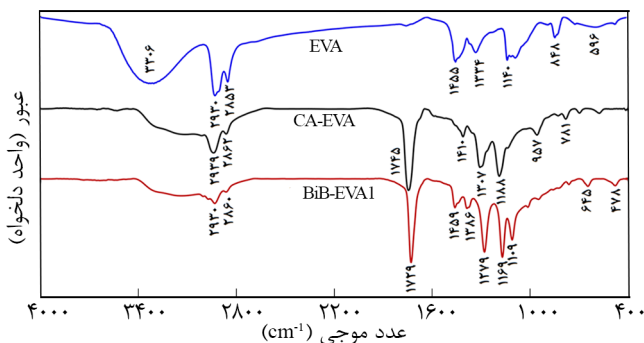


شکل ۴- طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل دار شده (CV-PVA).

شبکه‌ای کردن پلی(وینیل الکل) کربوکسیل دار شده نیز از راه گروه‌های کربوکسیلیک اسید امکان‌پذیر است که از آنها برای ساخت ژل‌های جاذب آب یا در ساخت غشاهای نانوالیافی برای جداسازی پروتئین استفاده شده است [۲۳، ۲۴].

#### واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با کلرواستیل کلرید

کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل دار شده (CA-EVA) از واکنش کلرواستیل‌دار کردن بین کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و کلرواستیل کلرید مطابق طرح ۳ تهیه شد. طیف‌های FTIR کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل دار شده (CA-EVA) در شکل ۵ نشان داده شده است. با عامل‌دار شدن کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل، شدت نوار جذبی مربوط به پیوند O-H در  $3306\text{ cm}^{-1}$  نسبت به نوار جذبی مربوط به پیوند C-H در  $2939\text{ cm}^{-1}$  کاهش یافته است. افزون بر این، نوار جذبی قوی در  $1745\text{ cm}^{-1}$  متعلق به پیوند کربونیل گروه استری و پیک مشخصه در  $781\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند  $\text{CH}_2\text{-Cl}$  کلرواستیل‌دار شدن کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل را تأیید کردند [۶، ۱۷].



شکل ۵- طیف‌های FTIR کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (EVA)، کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل دار شده (CA-EVA) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابیزوبوتیریل دار شده (BiB-EVA1).

پس از آکریلوئیل‌دار شدن پلی(وینیل الکل)، پیک مربوط به پروتون‌های گروه وینیلی در ناحیه  $5.74\text{--}6.38\text{ ppm}$  ظاهر شدند. پروتون‌های گروه متین و متیلن واحد عامل‌دار شده به ترتیب در  $5.20\text{ ppm}$  و  $1.17\text{ ppm}$  ظاهر شدند [۱۳، ۱۴]. مقدار آکریلوئیل‌دار شدن پلی(وینیل الکل) با استفاده از معادله (۲) برابر  $9.31\%$  مولی به دست آمد:

$$A = \frac{I_5}{I_5 + I_2} = \frac{I_{6+7}}{I_{6+7} + 3I_2} = \frac{I_4}{I_4 + I_1} \quad (2)$$

از پلی(وینیل الکل) آکریلوئیل‌دار شده به دلیل وجود پیوند دوگانه در ساختار آن به عنوان عامل شبکه‌ای‌کننده استفاده می‌شود [۱۴]. به عنوان مثال، پلی(وینیل الکل) آکریلوئیل‌دار شده شبکه‌ای شده با استفاده از امواج فرابنفش در ساخت غشای کامپوزیتی لایه نازک با شار زیاد استفاده شده است [۲۲].

#### واکنش پلی(وینیل الکل) با مالئیک انیدرید

طرح ۲ واکنش استری شدن بین مالئیک انیدرید و پلی(وینیل الکل) را نشان می‌دهد، واکنشی که به کربوکسی وینیل‌دار شدن پلی(وینیل الکل) منجر می‌شود. طیف‌های FTIR پلی(وینیل الکل) و پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل‌دار شده (CV-PVA) در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، عامل‌دار شدن پلی(وینیل الکل) به ظهور نوارهای جذبی جدید در طیف پلیمر عامل‌دار شده نسبت به پلیمر اولیه منجر شده است. نوار جذبی پهن در ناحیه  $2300\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند O-H گروه کربوکسیلیک اسید است. پیک پیوند C-O گروه کربوکسیلیک اسید در  $1220\text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. پیک مربوط به پیوند کربونیل گروه استری و کربوکسیلیک اسید مزدوج با پیوند دوگانه به دلیل هم‌پوشانی با هم به صورت پیک پهن در  $1729\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. نوارهای جذبی در  $823\text{ cm}^{-1}$  و  $1643\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی پیوند C-H و ارتعاش‌های کششی پیوند دوگانه HC=CH مربوط هستند [۱۰].

طیف  $^1\text{H NMR}$  پلی(وینیل الکل) کربوکسیل‌دار شده در شکل ۴ نشان داده شده است. تمام پیک‌ها به پروتون‌های مربوط تخصیص داده شدند. پیک مربوط به پروتون‌های گروه وینیلی در  $6.38\text{ ppm}$  ظاهر می‌شود. پروتون‌های گروه متین و کربوکسیلیک اسید واحدهای عامل‌دار شده به ترتیب پیک‌هایی در  $5.01\text{ ppm}$  و  $12.95\text{ ppm}$  نشان می‌دهند [۱۵]. مقدار گروه‌های کربوکسی وینیل‌دار شده از معادله (۳) محاسبه شد که مقدار  $46.28\%$  مولی به دست آمد:

$$C = \frac{I_5}{I_5 + I_2} = \frac{I_{6+7}}{I_{6+7} + 2I_2} \quad (3)$$

شکل ۶ طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل دار شده را نشان می‌دهد. در طیف کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل، پیک ظاهر شده به شکل سه تایی در محدوده  $4/20-4/67$  ppm، پروتون‌های گروه هیدروکسیل واحدهای وینیل الکل را نشان می‌دهد. پروتون‌های گروه متین واحدهای وینیل الکل به شکل سه تایی در محدوده  $3/60-3/88$  ppm ظاهر می‌شوند. پروتون‌های گروه متیلن واحدهای اتیلن و وینیل الکل در محدوده  $1/24-1/44$  ppm دیده می‌شوند که با یکدیگر هم پوشانی دارند [۲۱]. مقدار اتیلن موجود در کوپلیمر از معادله (۴) محاسبه شد و مقدار  $46/3\%$  مولی (معادل  $35/44\%$  وزنی) به دست آمد. مقدار گزارش شده توسط شرکت  $38\%$  مولی بود:

مقدار عامل دار شدن کوپلیمر را می‌توان با مقایسه پیک‌های پروتون‌های متین واحدهای کلرواستیل دار شده با پروتون‌های متیلن زنجیر اصلی به دست آورد. با استفاده از نسبت سایر پیک‌ها نیز نتیجه مشابهی به دست آمد که صحت تخصیص پیک‌ها را تأیید می‌کند. با توجه به اینکه ترکیب درصد کوپلیمر شامل  $53/7\%$  مولی واحدهای وینیل الکل است، درصد مولی واحدهای وینیل الکل کلرواستیل دار شده با استفاده از معادله (۵) محاسبه شد که مقدار  $71/5\%$  به دست آمد:

$$CA = \frac{2I_5}{I_{1+4} \times 0.537} = \frac{2I_5}{2I_5 + I_{2+3}} \quad (5)$$

همان‌طور که اشاره شد، از پلی(وینیل الکل) یا کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل دارای گروه‌های هالوژن (کلر یا برم) می‌توان در واکنش‌های جانشینی برای وارد کردن گروه‌های عاملی جدید استفاده کرد. به عنوان مثال، از واکنش جانشینی بین تری‌اتیل آمین، تری‌فنیل فسفین و تری‌بوتیل فسفین با پلی(وینیل الکل) کلرواستیل دار شده، پلیمرهایی با خاصیت ضدباکتری تهیه شده است [۲۵].

#### واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با آلفابروموایزوبوتیریل برمید

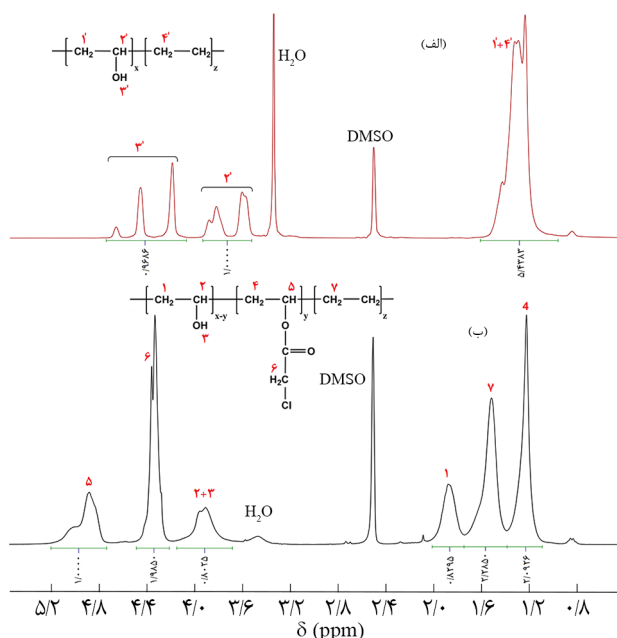
از واکنش استری شدن بین گروه‌های هیدروکسیل کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل و آلفابروموایزوبوتیریل برمید، کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل دار شده سنتز شد (طرح ۴). واکنش استری شدن در دو نسبت مولی مختلف آلفابروموایزوبوتیریل برمید به گروه‌های هیدروکسیل کوپلیمر برابر ۱ و  $1/5$  انجام شد (جدول ۱).

طیف FTIR کوپلیمر اصلاح شده BiB-EVA1 در شکل ۵ نشان داده شده است. با عامل دار شدن کوپلیمر، نوار جذبی مشخص مربوط به پیوند  $\text{C}=\text{O}$  گروه استری در  $1729 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شود. در مقایسه با پیوند  $\text{CH}_2-\text{Cl}$ ، پیوند  $\text{CH}_2-\text{Br}$  پیکی در عدد موجی کمتر  $645 \text{ cm}^{-1}$  نشان داد. شکل ۷ طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابروموایزوبوتیریل دار شده (BiB-EVA1) را در حلال کلروفرم دوتریم دار ( $\text{CDCl}_3$ ) نشان می‌دهد.

عامل دار کردن کوپلیمر باعث ظهور پیک مشخصه پروتون‌های دو گروه متیل واحدهای اصلاح شده در  $1/84$  ppm شد (پروتون‌های ۶). پروتون‌های گروه متین واحدهای اصلاح شده در  $4/81-5/29$  ppm ظاهر شدند (پروتون‌های ۵). افزون بر این، عامل دار کردن کوپلیمر

$$Et = \frac{I_{1+4} - 2I_2}{I_{1+4} + 2I_2} \quad (4)$$

پس از کلرواستیل دار شدن، پیک مشخصه پروتون‌های متیلن گروه عامل دار شده در  $4/33$  ppm ظاهر می‌شوند. افزون بر این، پیک ظاهر شده در  $4/88$  ppm مربوط به پروتون‌های متین واحدهای اصلاح شده است. با عامل دار شدن واحدهای وینیل الکل و تغییر محیط شیمیایی اطراف واحدهای تکراری، مکان شیمیایی پروتون‌های متیلن زنجیر اصلی تغییر کردند [۶]. پروتون‌های متیلن واحدهای اتیلن در  $1/22$  ppm، متیلن واحدهای کلرواستیل دار شده در



شکل ۶- طیف‌های  $^1\text{H NMR}$ : (الف) کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (EVA) و (ب) کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل کلرواستیل دار شده (CA-EVA).

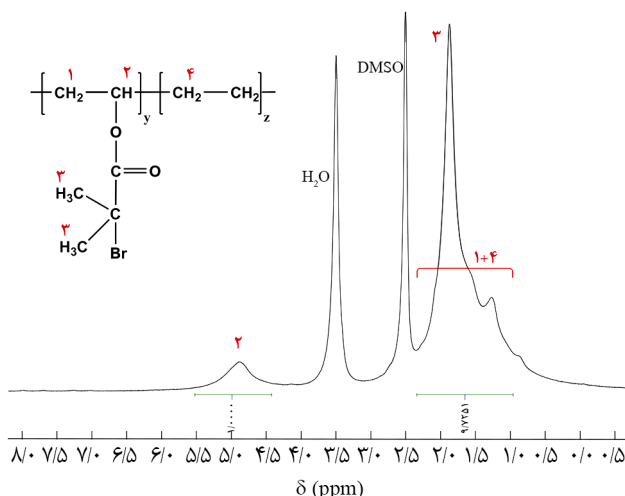


(جدول ۱)، تقریباً تمام گروه‌های هیدروکسیل عامل‌دار شدند. طیف  $^1\text{H NMR}$  این کوپلیمر (BiB-EVA1.5) در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک مربوط به پروتون‌های تمام گروه‌های متین و هیدروکسیل واحدهای وینیل الکل حذف شدند و تنها پیک متعلق به پروتون‌های گروه متین واحدهای آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده در ۴/۸۹ ppm ظاهر شده است. افزون بر این، پروتون‌های گروه‌های متیل واحدهای اصلاح‌شده نیز پیک شاخصی در ۱/۸۷ ppm نشان دادند.

با مقایسه پیک مربوط به پروتون‌های گروه متین واحدهای آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده با پیک پروتون‌های گروه متیلن واحدهای تکراری اتیلن و واحدهای تکراری آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده که با یکدیگر هم‌پوشانی دارند و با توجه به اینکه کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل دارای ۵۳٪ مولی وینیل الکل هست، مقدار عامل‌دار شدن کوپلیمر از معادله (۷) محاسبه شد و مقدار ۹۹/۹۸٪ مولی به دست آمد:

$$\text{BiB} = \frac{2I_2}{(I_{1+3+4} - 6) \times 0.537} \quad (7)$$

گفتنی است، چهار رویکرد پیشنهاد شده، برای اصلاح کوپلیمرهای اتیلن-وینیل الکل مؤثر هستند و فرصت‌های جدیدی برای تغییر عاملیت آن‌ها فراهم می‌کنند. در ادامه، از کوپلیمر آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده برای وارد کردن گروه‌های آزولی در ساختار کوپلیمرهای اتیلن-وینیل الکل استفاده شد.



شکل ۸- طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده (BiB-EVA1.5).

جدول ۱- شرایط و نتایج واکنش بین کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با آلفاموایزوبوتیریل برمید.

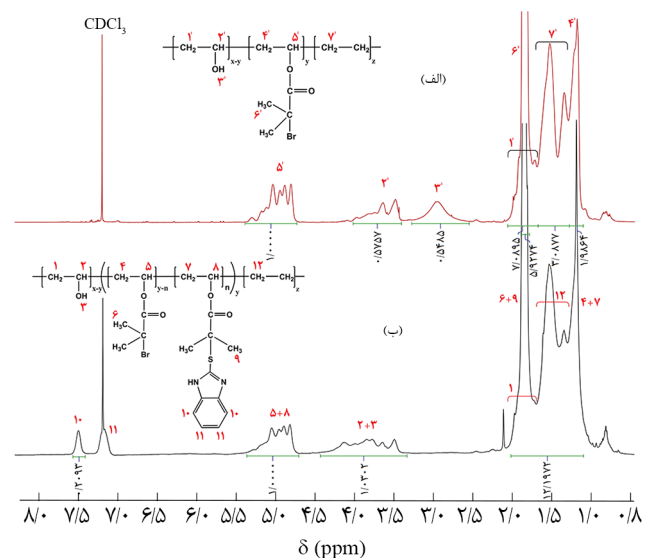
نام واکنش	نسبت مولی [BiB] <sub>0</sub> : [OH] <sub>0</sub> : [Py] <sub>0</sub> الف	زمان (h)	درصد عامل‌دار شدن
BiB-EVA1	۱ : ۱ : ۱	۲۴	۶۳/۴۶
BiB-EVA1.5	۱/۵ : ۱ : ۱	۴	۹۹/۹۸

(الف) نسبت مولی اولیه آلفاموایزوبوتیریل برمید، گروه‌های هیدروکسیل کوپلیمر و پیریدین.

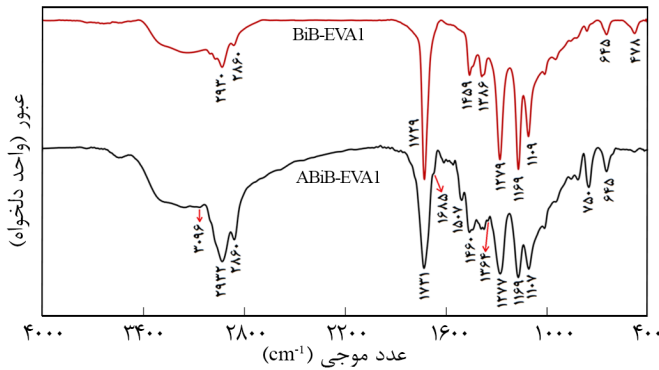
باعث انتقال پیک پروتون‌های گروه متیلن واحدهای اتیلن و وینیل الکل به مکان شیمیایی بالاتر شد. پروتون‌های گروه متیلن واحدهای اتیلن و وینیل الکل به ترتیب در ۱/۶۹-۱/۳۰ ppm به شکل دوتایی و در ۲/۲۴-۱/۶۹ ppm ظاهر شدند. همچنین، پیک مربوط به پروتون‌های گروه هیدروکسیل به مکان شیمیایی پایین‌تر منتقل شد و به شکل پیک پهن در ۲/۶۹ ppm مشاهده شد. مقدار آلفاموایزوبوتیریل‌دار شدن کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با استفاده از معادله (۶) محاسبه شد و برابر ۶۳/۴۶٪ به دست آمد:

$$\text{BiB} = \frac{I_5'}{I_5 + I_2'} \quad (6)$$

با افزایش نسبت مولی آلفاموایزوبوتیریل برمید به گروه‌های هیدروکسیل کوپلیمر از ۱ به ۱/۵، مشاهده شد، در زمان کمتری



شکل ۷- طیف‌های  $^1\text{H NMR}$  (الف) کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفاموایزوبوتیریل‌دار شده (BiB-EVA1) و (ب) نمونه آزول‌دار شده آن (ABiB-EVA1).



شکل ۹- طیف‌های FTIR کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده (BiB-EVA1) و نمونه آزول‌دار شده آن (ABiB-EVA1).

پلیمرها استفاده می‌شود. از این‌رو، پیش‌بینی رفتار انحلال‌پذیری پلیمرهای اصلاح‌شده برای استفاده در کاربردهای مدنظر و انتخاب حلال مناسب امری ضروری است.

انحلال‌پذیری پلیمرها در حلال به‌وسیله تغییرات انرژی آزاد گیبس مخلوط تعیین می‌شود (معادله (۹)) [۲۸]:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (9)$$

در این معادله،  $\Delta G_m$  تغییر انرژی آزاد گیبس،  $\Delta H_m$  تغییر آنتالپی،  $\Delta S_m$  تغییر آنتروپی و  $T$  دمای مطلق است. مقدار منفی انرژی آزاد گیبس نشان‌دهنده انجام فرایند انحلال است. از آنجا که انحلال پلیمرها معمولاً با افزایش کم آنتروپی همراه است، جمله آنتالپی (مقدار و علامت آن) پارامتر کنترل‌کننده در تعیین علامت تغییر انرژی آزاد گیبس است. ابتدا، پارامترهای انحلال‌پذیری برای توصیف آنتالپی مخلوط مایع‌های ساده توسعه یافتند. اما، سپس برای حلال‌های قطبی و پلیمرها گسترش یافتند. Hildebrand و Scott معادله (۱۰) را برای تغییرات آنتالپی پیشنهاد دادند:

$$\Delta H_m = V \left[ \left( \frac{\Delta E_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta E_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (10)$$

در این معادله،  $V$  حجم مخلوط،  $\Delta E_i$  انرژی تبخیر جزء  $i$ ،  $V_i$  حجم مولی جزء  $i$  و  $\phi_i$  کسر حجمی جزء  $i$  در مخلوط است. انرژی تبخیر بر واحد حجم  $(E_i/\Delta V_i)$  به‌عنوان چگالی انرژی چسبندگی تعریف می‌شود که مطابق معادله (۱۱) پارامتر انحلال‌پذیری برابر با مجذور چگالی انرژی چسبندگی است و دارای بعد  $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$  و  $\text{MPa}^{1/2}$  است  $(2/0.46 \text{ MPa}^{1/2} = (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ :

## واکنش کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده با سدیم ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول

از واکنش جانبی بین گروه برم در کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرومیزوبوتیریل‌دار و اتم سدیم در نمک سدیم ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول مطابق طرح ۵، می‌توان گروه بنزایمیدازول را وارد ساختار کوپلیمر کرد. شکل ۹ طیف‌های FTIR کوپلیمر آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده (BiB-EVA1) و نمونه آزول‌دار شده آن (ABiB-EVA1) را نشان می‌دهد. با آزول‌دار شدن گروه‌های آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده، نوارهای جذبی مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی خارج از صفحه پیوند C-H = حلقه آروماتیک به ترتیب در عدد موجی  $3096$  و  $750 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند. نوارهای جذبی در اعداد موجی  $1507$  و  $1685 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C=C و C=N هستند. پیوند C-N نیز نوار ضعیفی در عدد موجی  $1364 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد [۲۶]. همان‌طور که مشاهده شد، شدت ضعیف پیک‌های ظاهر شده در طیف FTIR کوپلیمر آزول‌دار شده مقدار کم آزول‌دار شدن را نشان می‌دهد.

طیف  $^1\text{H NMR}$  کوپلیمر آزول‌دار شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با وارد شدن گروه بنزایمیدازول در ساختار کوپلیمر، پیک‌های مربوط به پروتون‌های متین حلقه آروماتیک بنزایمیدازول در  $7/19$  و  $7/50 \text{ ppm}$  ظاهر می‌شوند [۲۷]. پیک‌های متعلق به پروتون‌های متین و متیلن واحدهای آزول‌دار شده با واحدهای آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده هم‌پوشانی دارند. مشاهده شد، با آزول‌دار کردن کوپلیمر و تغییر محیط شیمیایی اطراف گروه‌های هیدروکسیل، پیک مربوط به پروتون‌های آن به مکان شیمیایی بالاتر انتقال یافت. مقدار آزول‌دار شدن کوپلیمر با استفاده از معادله (۸) محاسبه و مشخص شد،  $10/47\%$  مولی واحدهای آلفابرومیزوبوتیریل‌دار شده، آزول‌دار شده‌اند:

$$Az = \frac{I_{10}}{2(I_{5+8})} \quad (8)$$

وجود دو گروه حجیم متیل اطراف اتم برم مانع از واکنش کامل اتم‌های برم می‌شود. به دلیل خاصیت بازی حلقه آزولی و قابلیت عملکرد دهندگی و گیرندگی پروتون آن‌ها، پلیمرهای دارای گروه‌های آزول (ایمیدازول، تری‌آزول و بنزایمیدازول) قابلیت استفاده به‌عنوان غشای تبادل پروتون در پیل‌های سوختی را دارند [۲۵].

امکان تغییر رفتار انحلال‌پذیری پلیمرها با اصلاح شیمیایی آن‌ها با گروه‌های مختلف ممکن است، تغییر کند که به نوع گروه اصلاح‌کننده و مقدار عامل‌دار شدن بستگی دارد. از طرفی در بیشتر کاربردها مانند پوشش‌ها، غشاهای چسب‌ها و رنگ‌ها از محلول

اگرچه روش ثابت جذب مولی (F) مستقیماً در محاسبه  $\delta_h$  قابل استفاده نیست. اما، Hansen فرض کرد، انرژی چسبندگی پیوند هیدروژنی افزودنی است که به معادله (۱۶) منجر شد.  $E_h$  انرژی چسبندگی پیوند هیدروژنی به ازای هر گروه عاملی است:

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum F_{hi}}{V}} \quad (16)$$

Hoy روش جایگزین و کامل‌تری را برای محاسبه پارامترهای انحلال‌پذیری ارائه کرد. این روش شامل تابع جذب مولی  $F_{ii}$ ، جزء قطبی این تابع  $F_{pi}$ ، حجم مولی واحد تکراری پلیمر و ثابت‌های پلیمری  $\Delta_{T(P)}$  است که معادلات مربوط به آن‌ها در معادله (۱۷) نشان داده شده است [۳۰]:

$$F_i = \sum n_i F_{ii} \quad F_p = \sum n_i F_{pi} \quad V = \sum n_i V_i \quad \Delta_{T(P)} = \sum n_i \Delta_{T(P)i} \quad (17)$$

با در نظر گرفتن یک قطعه از پلی‌اتیلن به‌عنوان مرجع، عدد تجمع قطعه طبق معادله (۱۸) بیان شده است:

$$\alpha_{(p)} = \frac{777.4 \times \Delta_{T(P)}}{V} \quad (18)$$

پارامتر انحلال‌پذیری کل را با استفاده از معادله (۱۹) می‌توان محاسبه کرد که در آن  $B/n$  مقدار پایه و  $n$  تعداد واحدهای تکراری در هر بخش زنجیر پلیمری است:

$$\delta_t = \frac{F_t + B/n}{V}, \quad n = \frac{0.5}{\Delta_{T(P)}}, \quad B = 277 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ mol}^{-1} \quad (19)$$

پارامترهای انحلال‌پذیری قطبی، پیوند هیدروژنی و پراکنشی به ترتیب با استفاده از معادله‌های (۲۲) تا (۲۰) قابل محاسبه هستند:

$$\delta_p = \delta_t \left( \frac{1}{\alpha_{(p)}} \frac{F_p}{F_t + B/n} \right)^{1/2} \quad (20)$$

$$\delta_h = \delta_t \left( \frac{\alpha_{(p)} - 1}{\alpha_{(p)}} \right)^{1/2} \quad (21)$$

$$\delta_d = (\delta_t^2 - \delta_p^2 - \delta_h^2)^{1/2} \quad (22)$$

با استفاده از معادله‌های ارائه شده و ثوابت لازم ذکر شده در مراجع، ابتدا پارامترهای انحلال‌پذیری هوموپلیمرهای پلی‌وینیل الکل) و

$$\delta_i = \left( \frac{\Delta E_i}{V_i} \right)^{1/2} \quad (11)$$

از بازآرایی معادله (۱۱) مقدار گرمای اختلاط بر واحد حجم را می‌توان طبق معادله (۱۲) به دست آورد:

$$\frac{\Delta H_m}{V} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (12)$$

طبق معادله (۱۲) هرچقدر مقدار اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری دو جزء کمتر باشد، مقدار گرمای اختلاط بر واحد حجم سامانه کمتر و با توجه به معادله (۹) انحلال در تمام کسر حجمی‌ها امکان‌پذیر خواهد بود. روش‌های مختلفی برای محاسبه پارامتر انحلال‌پذیری پلیمرها ارائه شده است که از میان آن‌ها روش‌های مشارکت گروه‌های عاملی (group contribution methods) روش‌های مناسبی برای تخمین این پارامتر هستند. این روش‌ها بر این فرض استوارند که سهم گروه‌های عاملی مختلف در خواص ترمودینامیکی جمع‌پذیر هستند. با استفاده از این روش‌ها افزون بر پارامتر انحلال‌پذیری، حجم مولی حلال‌ها و پلیمرها را نیز می‌توان تخمین زد [۲۹]:

پارامتر انحلال‌پذیری پیشنهاد شده توسط Hansen با سه پارامتر جزئی، رفتار انحلال‌پذیری جزء حل‌شونده در حلال را تشریح می‌کند. پارامتر انحلال‌پذیری کل حاصل مجموع مشارکت برهم‌کنش‌های پراکنشی ( $\delta_e$ )، قطبی ( $\delta_p$ ) و پیوندهای هیدروژنی ( $\delta_h$ ) است (معادله ۱۳) [۲۹]:

$$\delta_t^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (13)$$

برای تخمین پارامترهای انحلال‌پذیری، از روش‌های برپایه مشارکت گروه‌های عاملی مطرح‌شده توسط Haftyzer-Van Krevelen استفاده می‌شود که در آن  $\delta_d$  از معادله (۱۴) محاسبه می‌شود و  $F_{di}$  جزء پراکنشگی ثابت جذب مولی را نشان می‌دهد [۳۰]:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (14)$$

اگر ماده فقط دارای یک گروه قطبی باشد، پارامتر قطبی Hansen جمع‌پذیر است. اما، برای گروه‌های قطبی بیشتر لازم است، برهم‌کنش گروه‌های قطبی نیز در نظر گرفته شوند. پارامتر قطبی Hansen با استفاده از معادله (۱۵) قابل محاسبه است که در آن  $F_{pi}$  جزء قطبی ثابت جذب مولی است:

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} \quad (15)$$

جدول ۲- پارامترهای انحلال پذیری محاسبه شده هوموپلیمرها با استفاده از روش Hoy و Haftyzer-Van Krevelen(HVK)

پارامترهای HVK				پارامترهای Hoy (MPa <sup>0.5</sup> )				پلیمر
$\delta_t$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$	$\delta_t$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$	
۲۹/۹۱	۲۲/۷۵	۱۲/۹۴	۱۴/۴۹	۲۸/۷۹	۱۸/۴۵	۱۶/۳۴	۱۴/۸۸	
۱۶/۴۹	.	.	۱۶/۴۹	۱۸/۰۱	.	.	۱۸/۰۱	
۱۷/۴۵	۸/۰۳	۴/۵۱	۱۴/۸۲	۲۰/۰۶	۶/۷۸	۱۰/۹۷	۱۵/۳۷	
۲۴/۰۱	۱۲/۰۶	۵/۵۲	۲۰/۰۱	۲۱/۵۴	۸/۶۲	۱۲/۸۲	۱۵/۰۱	
۲۱/۳۳	۹/۳۲	۸/۶۴	۱۷/۱۳	۲۲/۰۳	۹/۷۲	۱۳/۲۹	۱۴/۶۴	
۱۸/۵۸	۷/۵۰	۳/۹۳	۱۶/۵۴	۱۹/۸۸	۹/۸۵	۹/۰۰	۱۴/۷۴	
۲۲/۱۳	۸/۹۸	۵/۱۷	۱۹/۵۶	۲۱/۳۰	۱۴/۹۰	۹/۷۶	۱۱/۶۷	

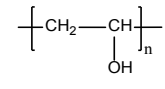
$$\delta_{x,m} = \sum \varphi_i \delta_{x,i}, \quad x = t, d, p \text{ or } h \quad (23)$$

در این معادله،  $\varphi_i$  کسر وزنی پلیمر  $i$  و  $\delta_{x,i}$  پارامتر انحلال پذیری (جزئی یا کلی) پلیمر  $i$  است.

از معیارهای بسیار مفید برای انتخاب حلال مناسب، محاسبه اختلاف پارامتر انحلال پذیری (Ra) بین پلیمر و حلال از معادله (۲۴) است:

پلی اتیلن و واحدهای تکراری اصلاح شده با استفاده از دو روش Hoy و Haftyzer-Van Krevelen محاسبه شد که در **جدول ۲** نشان داده شده است. محاسبات مربوط به محاسبه پارامتر انحلال پذیری پلی(وینیل الکل) به روش Hoy و پلی(وینیل الکل) کلرواستیل دار شده به روش Van Krevelen به عنوان نمونه در **جدول** های ۳ و ۴ نشان داده شده است. سپس، پارامترهای انحلال پذیری پلیمرها و کوپلیمرهای اصلاح شده با استفاده از قانون مخلوطها [۳۱] (معادله (۲۳)) و حجم مولی واحد تکراری پلیمرها محاسبه شد (**جدول ۵**):

جدول ۳- محاسبه مؤلفه‌های پارامتر انحلال پذیری پلی(وینیل الکل) به روش Hoy.

$\delta_t$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$\Delta_{T(Pi)}$	$V_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$F_{pi}$	$F_{ti}$ (J cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol)	No.	گروه	پلیمر
-	-	-	-	۰/۰۲	۱۵/۵۵	۰	۲۶۹	۱	CH <sub>2</sub>	
-	-	-	-	۰/۰۱۳	۹/۵۶	۰	۱۷۶	۱	CH	
-	-	-	-	۰/۰۴۹	۱۲/۴۵	۵۹۱	۵۹۱	۱	OH	
۲۸/۷۹	۱۴/۸۸	۱۸/۴۵	۱۶/۳۴	۰/۰۸۲	۳۷/۵۶	۵۹۱	۱۰۳۶	-	-	کل

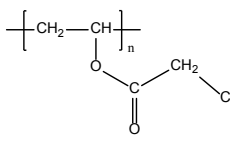
نیز مطابقت دارد. افزون بر این، برای کوپلیمرهای اصلاح شده با کلرواستیل کلرید و آلفابروموایزوبوتیریل برمید و کوپلیمر آزول دار شده نیز استون بهترین حلال معرفی شده است که نتایج تجربی کاملاً این محاسبات را تأیید می‌کند. با وجود این، برخی انحراف‌ها بین محاسبات نظری و نتایج تجربی مشاهده شد. طبق محاسبات برای کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل، حلال استون و تتراهیدروفوران گزینه بهتری نسبت به دی‌متیل سولفوکسید هستند که برخلاف نتایج تجربی است. کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل در حلال دی‌متیل سولفوکسید حل می‌شود، در حالی که در حلال‌های استون و تتراهیدروفوران نامحلول

$$Ra = \sqrt{4(\delta_{1,d} - \delta_{2,d})^2 + (\delta_{1,p} - \delta_{2,p})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2} \quad (24)$$

هرچقدر مقدار Ra بین پلیمر و حلالی کمتر باشد، آن حلال مناسب‌تر است [۲۹،۳۰]. جدول ۶ مقدار Ra محاسبه شده برای پلیمرهای اصلاح شده در مجموعه‌ای از حلال‌ها را نشان می‌دهد.

محاسبات نظری نشان داد، دی‌متیل استامید (DMAc) برای پلی(وینیل الکل) آکریلویل دار شده (A-PVA)، پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل دار شده (CV-PVA) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل (EVA) بهترین حلال در میان حلال‌هاست که با نتایج تجربی

جدول ۴- محاسبه مؤلفه‌های پارامتر انحلال پذیری پلی(وینیل کلرواستات) به روش VK.

$\delta_t$	$\delta_d$	$\delta_h$	$\delta_p$ (MPa <sup>1/2</sup> )	$V_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)	$E_{hi}$	$F_{pi}^2$	$F_{di}$ (J cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup> /mol)	No.	گروه	پلیمر
-	-	-	-	۱۶/۳۷×۲	۰	۰	۲۷۰×۲	۲	CH <sub>2</sub>	
-	-	-	-	۱۰/۸۸	۰	۰	۸۰	۱	CH	
-	-	-	-	۲۳	۷۰۰۰	۲۴۰۱۰۰	۳۹۰	۱	COO	
-	-	-	-	۱۸/۶	۴۰۰	۳۰۲۵۰۰	۴۵۰	۱	Cl	
۲۱/۳۳	۱۷/۱۳	۹/۳۲	۸/۶۴	۸۵/۲۲	۷۴۰۰	۵۴۲۶۰۰	۱۴۶۰	-	-	کل

جدول ۵- پارامترهای انحلال پذیری محاسبه شده پلیمرهای عامل دار شده با استفاده از جدول ۲ و قانون مخلوط‌ها.

پارامترهای HVK				پارامترهای Hoy (MPa <sup>0.5</sup> )				پلیمر
$\delta_t$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$	$\delta_t$	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$	
۲۴/۲۵	۱۳/۱۵	۷/۴۸	۱۲/۳۳	۲۴/۳۰	۱۰/۷۷	۹/۵۴	۱۶/۱۸	EVA
۲۷/۱۲	۱۹/۴۶	۱۱/۰۵	۱۴/۵۶	۲۶/۹۷	۱۶/۰۲	۱۵/۲۲	۱۴/۹۸	A-PVA
۲۵/۶۵	۱۵/۰۲	۷/۵۸	۱۸/۴۸	۲۳/۵۱	۱۱/۲۹	۱۳/۷۸	۱۴/۹۷	CV-PVA
۲۰/۹۰	۸/۱۷	۶/۶۸	۱۶/۶۶	۲۱/۶۶	۸/۰۰	۹/۹۷	۱۵/۵۹	CA-EVA
۱۹/۴۱	۷/۵۳	۴/۰۶	۱۶/۲۹	۲۰/۴۹	۸/۶۱	۷/۸۰	۱۵/۵۰	BiB-EVA1
۱۹/۷۵	۷/۶۹	۴/۱۹	۱۶/۶۲	۲۰/۶۴	۹/۳۷	۷/۹۸	۱۵/۰۳	ABiB-EVA1

جدول ۶- اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری پلیمرهای عامل‌دار شده در حلال‌های مختلف.

اختلاف پارامتر انحلال‌پذیری Ra						پارامترهای انحلال‌پذیری (MPa <sup>0.5</sup> )			حجم مولی (cm <sup>3</sup> /mol)	حلال
ABiB-EVA	BiB-EVA	CA-EVA	CV-PVA	A-PVA	EVA	$\delta_h$	$\delta_p$	$\delta_d$		
۴/۴(۱/۶)	۳/۴(۱/۹)	۴/۹(۱/۰)	۹/۵(۷/۰)	۱۲/۷(۱۳/۴)	۴/۹(۶/۲) <sup>۳</sup>	۸/۰	۵/۷	۱۶/۸	۸۱/۷	THF
۳/۵(۶/۶)	۳/۱(۶/۵)	۱/۱(۴/۳)	۵/۶(۱۰/۴)	۱۰/۳(۱۲/۶)	۴/۱(۶/۸)	۷/۰	۱۰/۴	۱۵/۵	۷۴/۰	Acetone
۵/۰(۷/۷)	۴/۸(۷/۹)	۳/۶(۵/۲)	۴/۴(۷/۱)	۷/۸(۱۰/۳)	۲/۴(۵/۸)	۱۰/۲	۱۱/۵	۱۶/۸	۹۲/۵	DMAc <sup>الف</sup>
۷/۷(۱۰/۳)	۷/۵(۱۰/۶)	۶/۲(۷/۸)	۴/۸(۷/۵)	۶/۹(۱۰/۳)	۴/۶(۷/۷)	۱۱/۳	۱۳/۷	۱۷/۴	۷۷/۰	DMF <sup>ب</sup>
۱۰/۸(۱۳/۰)	۱۰/۵(۱۳/۳)	۸/۸(۱۰/۵)	۷/۴(۱۰/۱)	۹/۱(۱۳/۲)	۸/۲(۱۱/۲)	۱۰/۲	۱۶/۴	۱۸/۴	۷۱/۳	DMSO
۳۴/۰(۳۶/۷)	۳۴/۷(۳۶/۹)	۳۴/۹(۳۵/۵)	۳۱/۲(۲۹/۳)	۲۶/۴(۲۳/۵)	۳۲/۳(۳۰/۵)	۴۲/۴	۱۶/۰	۱۵/۵	۱۸/۰	H <sub>2</sub> O

(الف) دی‌متیل استامید، (ب) دی‌متیل فرمامید و (ج) اعداد داخل پرانتز با استفاده از پارامترهای انحلال‌پذیری به دست آمده از روش HVK محاسبه شدند.

اکثر مسیرهای استفاده شده، این روش‌ها را به‌عنوان رویکردهای موفقیت‌آمیز برای وارد کردن گروه‌های عاملی فعال در این پلیمرها مطرح می‌کند. پلی(وینیل الکل) با استفاده از آکریلویل کلرید و مالئیک انیدرید به ترتیب ۹/۳۱ و ۴۶/۲۸٪ مولی و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل با استفاده از کلرواستیل کلرید و آلفابروموازیوبوتیریل برمید به ترتیب ۷۱/۵۰ و ۶۳/۴۶٪ مولی عامل‌دار شدند. سنتز کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل آلفابرومودی‌متیل استات‌دار شده و آزول‌دار کردن آن با استفاده از سدیم ۲-مرکاپتو بنزایمیدازول برای اولین بار انجام شد. ساختار پلیمرهای اصلاح‌شده به‌طور کامل به‌وسیله آزمون‌های FTIR و <sup>1</sup>H NMR شناسایی شد. پارامتر انحلال‌پذیری کلی و مؤلفه‌های آن (قطبی، پراکنشی و پیوند هیدروژنی) با استفاده از روش‌های مشارکت گروه‌های عاملی Hoy و Haftyzer-Van Krevelen برای پلیمرهای اولیه و اصلاح‌شده محاسبه شدند. تطابق خوبی بین نتایج نظری و نتایج تجربی مشاهده شد. مشخص شد، با افزایش مقدار عامل‌دار شدن و کاهش غلظت گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش پیوندهای هیدروژنی، انحراف بین نتایج نظری با تجربی کاهش می‌یابد.

است. برای پلی(وینیل الکل) آکریلویل‌دار شده و پلی(وینیل الکل) کربوکسی وینیل‌دار شده نیز نتایج نظری نشان داد، در بین حلال‌های مدنظر آب بدترین حلال است در حالی که این دو پلیمر در آب حل می‌شوند. علت اصلی انحراف برخی از نتایج نظری از تجربی را می‌توان به تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی در پلیمرهای دارای گروه هیدروکسیل نسبت داد. با افزایش مقدار عامل‌دار شدن پلیمرها و کاهش غلظت گروه‌های هیدروکسیل و در نتیجه کاهش پیوندهای هیدروژنی (کوپلیمرهای اصلاح‌شده با کلرواستیل کلرید و آلفابروموازیوبوتیریل برمید) این انحراف‌ها کاهش می‌یابد.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش، از روش‌های متعددی برای تغییر عاملیت گروه‌های هیدروکسیل در پلی(وینیل الکل) و کوپلیمر اتیلن-وینیل الکل به گروه‌های عاملی فعال‌تر استفاده شد. بازده زیاد به دست آمده در

## مراجع

1. Ping ZLa F., China Daily Europe, Overcapacity Drives New Approaches to Production, [http://europechinadailycomcn/epaper/2014-09/26/content\\_18664501htm](http://europechinadailycomcn/epaper/2014-09/26/content_18664501htm), 2014.
2. Hikasa J., Fibers, Poly(vinyl alcohol), *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley and Sons, New York, 24, 2000.
3. Moulay S., Review: Poly(vinyl alcohol) Functionalizations and Applications, *Polym. Plast. Technol.*, 54, 1289-1319, 2015.
4. Askari F., Mortazaei M., Pourhossaini M.R., and Solimannia S., Polyvinyl Alcohol-Sulfonated Polyethersulfone Blend for



- Application in Proton-exchange Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 403-412, 2017.
5. Tang X. and Alavi S., Recent Advances in Starch, Polyvinyl Alcohol Based Polymer Blends, Nanocomposites and Their Biodegradability, *Carbohydr. Polym.*, **85**, 7-16, 2011.
  6. Sánchez-Chaves M., Ruiz C., Cerrada M.L., and Fernández-García M., Novel Glycopolymers Containing Aminosaccharide Pendant Groups by Chemical Modification of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers, *Polymer*, **49**, 2801-2807, 2008.
  7. Rabasco J.J., Klíngenberg E.H., Dado G.P., Pinschmidt R.K., and Boylan J.R., Piperidone Functionalized Poly(vinyl alcohol), *US6 096826A*, 2000.
  8. Rostagno M., Shen S., Ghiviriga I. and Miller S.A., Sustainable Polyvinyl Acetals from Bioaromatic Aldehydes, *Polym. Chem.*, **8**, 5049-5059, 2017.
  9. Baudis S., Bomze D., Markovic M., Gruber P., Ovsianikov A., and Liska R., Modular Material System for the Microfabrication of Biocompatible Hydrogels Based on Thiol-ene-Modified Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **54**, 2060-2070, 2016.
  10. Chiang W.Y. and Hu C.M., Studies of Reactions with Polymers. I. The Reaction of Maleic Anhydride with PVA and the Properties of the Resultant. *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 3895-3910, 1985.
  11. Tan S., Wei B., Liang T., Yang X., and Wu Y., Anhydrous Proton Conduction in Liquid Crystals Containing Benzimidazole Moieties, *RSC Adv.*, **6**, 34038-34042, 2016.
  12. Tayou R., David G., Améduri B., Rozière J., and Roualdès S., New Fluorinated Polymers Bearing Pendant Phosphonic Acid Groups. Proton Conducting Membranes for Fuel Cell, *Macromolecules*, **43**, 5269-5276, 2010.
  13. Xue J., Wang T., Nie J., and Yang D., Preparation and Characterization of a Bioadhesive with Poly(vinyl alcohol) Crosslinking Agent, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 75051-5058, 2013.
  14. Giménez V., Reina J.A., Mantecón A., and Cádiz V., Unsaturated Modified Poly(vinyl alcohol), Crosslinking Through Double Bonds, *Polymer*, **40**, 2759-2767, 1999.
  15. Giménez V., Mantecón A., Ronda J.C., and Cádiz V., Poly(vinyl alcohol) Modified with Carboxylic Acid Anhydrides: Crosslinking Through Carboxylic Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1643-1651, 1997.
  16. Roman Jantas Z.D., Lucyna Herczyńska., and Dawid Stawski., Poly(vinyl alcohol)-Salicylic Acid Conjugate: Synthesis and Characterization, *Am. J. Polym. Sci.*, **2**, 79-84, 2012.
  17. Jin B., Shen J., Peng R., Shu Y., Tan B., Chu S., and Dong H., Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Sensitivity Properties of the New Energetic Polymer Through the Azidoacetylation of Poly(vinyl alcohol), *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 473-480, 2012.
  18. Bu F., Zhang Y., Hong L., Zhao W., Li D., Li J., Na H., and Zhao C., 1,2,4-Triazole Functionalized Poly(arylene ether ketone) for High Temperature Proton Exchange Membrane with Enhanced Oxidative Stability, *J. Membr. Sci.*, **545**, 167-175, 2018.
  19. Campagne B., David G., Améduri B., Jones D.J., Rozière J., and Roche I., Novel Blend Membranes of Partially Fluorinated Copolymers Bearing Azole Functions with Sulfonated PEEK for PEMFC Operating at Low Relative Humidity: Influence of the Nature of the N-Heterocycle, *Macromolecules*, **46**, 3046-3057, 2013.
  20. Begtrup M. and Larsen P., Alkylation, Acylation and Silylation of Azoles, *Acta Chem. Scand.*, **44**, 1050-1057, 1990.
  21. Ketels H., Beulen J., and Van der Velden G., Tacticity, Sequence Distribution, Anomalous Linkages, and Alkyl Chain Branching in Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymers as Studied by Proton and Carbon-13 NMR. *Macromolecules*, **21**, 2032-2037, 1988.
  22. Tang Z., Wei J., Yung L., Ji B., Ma H., Qiu C., Yoon K., Wan F., Fang D., and Hsiao B.S., UV-cured Poly(vinyl alcohol) Ultrafiltration Nanofibrous Membrane Based on Electrospun Nanofiber Scaffolds, *J. Membr. Sci.*, **328**, 1-5, 2009.
  23. Ruiz J., Mantecón A., and Cádiz V., Synthesis and Swelling Characteristics of Acid-Containing Poly(vinyl alcohol) Hydrogels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1444-1450, 2001.
  24. Wang X., Fu Q., Wang X., Si Y., Yu J., Wang X., and Ding B., In Situ Cross-linked and Highly Carboxylated Poly(vinyl alcohol) Nanofibrous Membranes for Efficient Adsorption of Proteins, *J. Mater. Chem.*, **3**, 7281-7290, 2015.
  25. Kenawy E.R., El-Newehy M.H., Abdel-Hay F.I. and El-Shanshoury AE-RR., Synthesis and Biocidal activity of Modified Poly(vinyl alcohol), *Arab. J. Chem.*, **7**, 355-361, 2014.
  26. Mohan S., Sundaraganesan N., and Mink J., FT-IR and Raman Studies on Benzimidazole, *Spectrochim. Acta. A*, **47**, 1111-1115, 1991.
  27. Persson J.C. and Jannasch P., Intrinsically Proton-Conducting Comb-Like Copolymers with Benzimidazole Tethered to the Side Chains, *Solid State Ionics*, **177**, 653-658, 2006.
  28. Brandrup J., Immergut E.H. and Grulke E.A., *Polymer Handbook*, 4th ed., Wiley, New York, Chapt. VII, 1999.

29. Hansen C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd ed. CRC, 2007.
30. Van Krevelen D.W. and Te Nijenhuis K., *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*, 4<sup>th</sup> ed., Elsevier, Netherlands, Chapt. 7, 2009.
31. Ho B.C., Chin W.K., and Lee Y.D, Solubility Parameters of Polymethacrylonitrile, Poly(methacrylic acid) and Methacrylonitrile/methacrylic Acid Copolymer. *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 99-106, 1991.