

## Parameters Affecting the Crystallinity of Poly(vinyl alcohol) Prepared at Different Reaction Conditions

Mohammad Ebrahim Zeynali<sup>\*1</sup>, Mohammad Nazari<sup>1</sup>, and Sedigheh Soltani<sup>2</sup>

1. Faculty of Petrochemical, 2. Department of Rubber Processing and Engineering,  
Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 16 November 2013, accepted 15 June 2014

### ABSTRACT

Various samples of poly(vinyl alcohol) have been prepared under different conditions. Temperature and time in the presence of catalyst were assumed as important parameters affecting the properties of poly(vinyl alcohol). The degree of hydrolysis and molecular weight, as dependent parameters, were determined. First the temperature was kept at 45°C and hydrolysis reactions were conducted at different times. To investigate the effect of temperature on hydrolysis process the time was kept constant at 40 min and the reaction was carried out at various temperatures. By considering the various uses of poly(vinyl alcohol) and the properties of its various grades such as solubility, surface tension, resistance in tension, and viscosity, the crystallinity of various prepared samples were investigated using differential scanning calorimetry. Increasing the time and temperature of the reaction led to higher degree of hydrolysis and lower molecular weight. Molecular weight, thermal treatment, degree of hydrolysis and the type of configuration of the molecules were the most important parameters affecting the crystallinity. Increasing the degree of hydrolysis increased the crystallinity and reduction in molecular weight and in this respect the effect of degree of hydrolysis on crystallinity was more evident than the molecular weight. In order to have similar molecular configuration for raw material the same polyvinyl acetate was used in all the tests. FTIR results showed that syndiotactic structure was dominant and favored the crystallinity. By considering the variation in three parameters during reaction the individual and associated effects of degree of hydrolysis, molecular weight and configuration was investigated on the crystallinity and melting point.

#### Keywords:

poly(vinyl alcohol),  
crystallinity,  
degree of hydrolysis,  
molecular weight,  
configuration

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.zeynali@ippi.ac.ir](mailto:m.zeynali@ippi.ac.ir)

# عوامل مؤثر بر بلورینگی پلی(وینیل الکل) تهیه شده در شرایط واکنش مختلف

محمد ابراهیم زینالی<sup>۱\*</sup>، محمد نظری<sup>۱</sup>، صدیقه سلطانی<sup>۲</sup>

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵؛  
۱- پژوهشگاه پتروشیمی، ۲- پژوهشگاه فرایند، گروه فرایند و مهندسی لاستیک

دریافت: ۹۲/۸/۲۵، پذیرش: ۹۳/۳/۲۵

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و هفتم، شماره ۴،  
صفحه ۳۱۱-۲۹۹، ۱۳۹۳  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

## چکیده

در این پژوهش، نمونه‌هایی از پلی(وینیل الکل) در شرایط واکنش مختلف تهیه شده است. دما و زمان، با وجود مقدار کاتالیزور ثابت در آزمون‌ها، به‌عنوان مهم‌ترین عوامل روی خواص پلی(وینیل الکل)‌های تولید شده در نظر گرفته شده و درجه آبکافت و وزن مولکولی به‌عنوان متغیرهای وابسته اندازه‌گیری شدند. برای این کار، ابتدا دما روی  $45^{\circ}\text{C}$  ثابت نگه داشته شده و آزمون آبکافت در زمان‌های متفاوت انجام شد. برای اثر عامل دما نیز آزمون در زمان ۴۰ min در دماهای متفاوت انجام شد. با توجه به کاربردهای مختلف پلی(وینیل الکل) و خواص انواع مختلف آن از قبیل انحلال‌پذیری، کشش سطحی، مقاومت در برابر کشش و گرانشی، بلورینگی نمونه‌های تهیه شده با گرماسنجی پویایی تفاضلی بررسی شد. افزایش دما و زمان در طول واکنش آبکافت باعث افزایش درجه آبکافت و کاهش وزن مولکولی نمونه‌ها شد. عملیات گرمایی، وزن مولکولی، درجه آبکافت و نوع پیکربندی مهم‌ترین عوامل مؤثر بر بلورینگی نمونه‌ها هستند. از میان این عوامل، عملیات گرمایی که پس از سنتز روی پلیمر اعمال می‌شود، اثر بسیار زیادی بر افزایش یا کاهش بلورینگی نهایی دارد که این عامل برای همه پلی(وینیل الکل)‌های تهیه شده به‌طور یکسان اعمال شد. افزایش درجه آبکافت باعث افزایش بلورینگی، کاهش وزن مولکولی و کاهش بلورینگی نمونه‌ها شده ولی اثر درجه آبکافت بیشتر از وزن مولکولی است. با توجه به نتایج آزمون FTIR پیکربندی هم‌آرایش، آرایش غالب و مطلوب در بلورینگی نمونه‌هاست. برای یکسان‌سازی پیکربندی ماده اولیه آبکافت، از یک نوع پلی(وینیل استات) برای همه آزمون‌ها استفاده شد. با توجه به تغییر سه عامل درجه آبکافت، وزن مولکولی و پیکربندی در شرایط مختلف واکنش اثر هر عامل به‌طور مجزا و اثر جمعی عوامل روی مقدار بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌ها بررسی شده است.

## واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل الکل)،  
بلورینگی،  
درجه آبکافت،  
وزن مولکولی،  
پیکربندی

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
[m.zeynali@ippi.ac.ir](mailto:m.zeynali@ippi.ac.ir)

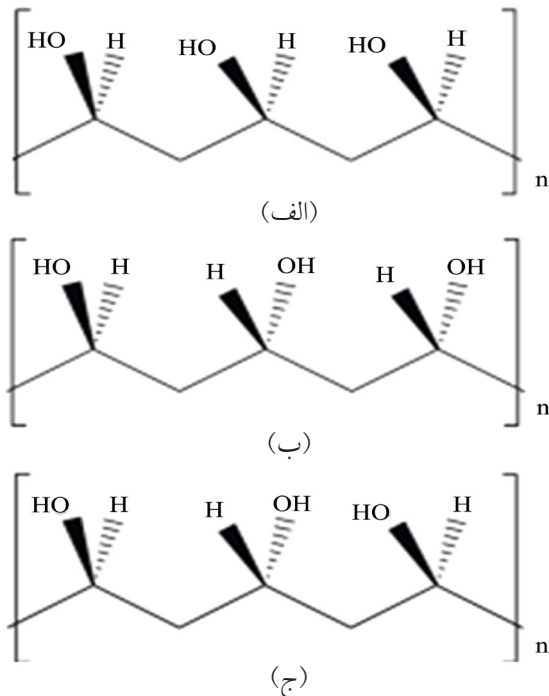
## مقدمه

Herrmann و همکاران، پلی(وینیل الکل) را اولین بار در سال ۱۹۲۴ تهیه کردند. پس از آن پیشرفت غیرمنتظره‌ای در سال ۱۹۴۲ توسط Sakurada در تولید الیاف استالدار شده مقاوم به آب به دست آمد. صنعت پلی(وینیل الکل) پیش از جنگ جهانی دوم با رشد الیاف وینیلون در ژاپن پیشرفت کرد. تا پس از جنگ جهانی دوم این ماده به طور تجاری تولید نشد و فقط به عنوان ماده اولیه این الیاف در شرکت‌های Nichibo و Kuraray به طور تجاری عرضه شد [۱]. امروزه این پلیمر به طور عمده در صنایعی نظیر آهارزنی منسوجات و کاغذ، چسب‌ها، تهیه کلوئیدهای محافظ برای پلیمرشدن امولسیون، تهیه الیاف و پلی وینیل بوتیرال مصرف می‌شود. خواصی نظیر زیست‌سازگاری، انحلال‌پذیری در آب، مقاومت کششی زیاد، مقاومت شیمیایی در محیط‌های قلیایی، نفوذپذیری کم در برابر گازها و خواص نوری مطلوب از علل عمده استفاده این پلیمر در صنایعی نظیر نساجی، کاغذسازی، بسته‌بندی و پزشکی است [۲،۳].

مونومر وینیل الکل در طبیعت به حالت آزاد وجود ندارد. بنابراین، در صنعت برای تولید آن از پلی(وینیل استات) به عنوان ماده اولیه استفاده شده است. بزرگ‌ترین منبع تولید صنعتی پلی(وینیل الکل)، پلی(وینیل استات) است و سایر منابع فقط برای کارهای پژوهشی و ویژه موجودند [۴-۶]. پلی(وینیل الکل)های تجاری به گونه‌های متفاوتی عرضه شده که خواص نهایی آنها به مقدار درجه آبکافت و وزن مولکولی آنها بستگی دارد. این گونه‌ها گرانبوی و مقدار گروه‌های استیل متفاوتی دارند که برای کاربردهای مختلف استفاده می‌شوند [۷،۸].

نحوه اتصال گروه‌های هیدروکسیل به زنجیر اصلی می‌تواند حالت‌های مختلفی از پیکربندی هم‌آرایش، تک‌آرایش و بی‌آرایش را در این پلیمر ایجاد کند که این آرایش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. شرایط واکنش اثر مستقیم روی انواع آرایش‌های گفته شده دارد. به طور مثال، نظم ساختاری پلی(وینیل الکل) با اضافه کردن آب در طول واکنش بیشتر می‌شود. برای بررسی وضعیت آرایش گروه‌های هیدروکسیل از روش  $^{13}\text{C}$ NMR [۹] یا نسبت پیک‌های  $849\text{ cm}^{-1}$  و  $916\text{ cm}^{-1}$  در طیف IR استفاده شده است. در ضمن، می‌توان با تغییر وینیل استات به عنوان ماده اولیه تولید پلی(وینیل الکل) به پلی وینیل استال‌های مختلف با پیکربندی‌های گوناگون دست یافت. به عنوان نمونه، می‌توان با استفاده از وینیل فرمات درصدهای زیادی از نوع هم‌آرایش تهیه کرد یا با استفاده از پلیمرشدن وینیل استات در محیط  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  پلی(وینیل الکل)هایی با درصد زیاد نوع هم‌آرایش به دست آورد [۱۰، ۱۱].

نسبت پیک‌های  $849\text{ cm}^{-1}$  به  $916\text{ cm}^{-1}$  در طیف IR برای مونومرهای مختلف تولید پلی(وینیل الکل) اندازه‌گیری شده است. در این بررسی‌ها،

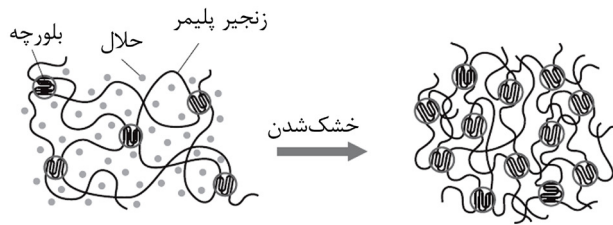


شکل ۱- نحوه قرارگرفتن گروه‌های هیدروکسیل نسبت به یکدیگر در ساختار پلی(وینیل الکل): (الف) تک‌آرایش، (ب) بی‌آرایش و (ج) هم‌آرایش.

وینیل بنزوات و وینیل تری‌فلوئورواستات به ترتیب با  $0/305$  و  $0/645$  دارای کمترین و بیشترین مقدار پیکربندی هم‌آرایش هستند [۱۲].

درصد آبکافت پلی(وینیل الکل) بیانگر مقدار گروه‌های هیدروکسیل است که در فرایند آبکافت جایگزین گروه‌های استات شده‌اند. درصد آبکافت روی خواص این پلیمر از قبیل کشش سطحی، سازگاری، سینتیک واکنش، رئولوژی و انحلال‌پذیری در آب اثر می‌گذارد. پلی(وینیل الکل) که بخشی از آن آبکافت شده باشد، دارای دمای ذوب و تخریب کمتری است، آبکافت زیاد باعث کاهش انحلال‌پذیری می‌شود. هر چه درجه آبکافت بیشتر باشد، مقاومت نسبت به آب نیز بهتر است. برای مثال، چسب‌های مقاوم در برابر آب باید به طور کامل آبکافت شوند، اما در کاربردهایی که مقاومت در برابر آب نیاز نیست، از پلی(وینیل الکل)هایی با آبکافت جزئی استفاده می‌کنند. درصد بلورینگی اثر بسزایی بر مقدار جذب آب این پلیمر دارد [۱۳].

در صنعت کاغذ برای مقاومت در برابر آب استفاده از بلورینگی زیاد شرط مهمی است. اما، در صنعت آهارزنی برای اینکه عمل آهارگیری به سرعت انجام شود، به پلی(وینیل الکل)هایی با بلورینگی کم نیاز است، به ویژه در کاربردهای پزشکی که به هیدروژل و جذب آب نیاز است. پلی(وینیل الکل) می‌تواند به عنوان ماتریس یا بستر رهایش دارو (مانند پنی‌سیلین که به داخل بافت تزریق می‌شود)، به کار رود و بلورینگی



شکل ۲- وضعیت بلورها پس از خشک کردن و انجام عملیات گرمایی.

موسی زاده [۲۴] نیز شرایط پلیمر شدن وینیل استات و وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) تهیه شده را مطالعه کرد. شایان ذکر است، مطالعات در زمینه‌هایی همچون سرعت بلورینگی و اندازه بلورها در پژوهش Hansen و Peppas، اثر آب بر مقدار بلورینگی نمونه‌های پلی(وینیل الکل) در پژوهش Hodge و همکاران [۱۷] و مدل‌سازی بلورینگی با توجه به پیکربندی توسط Assendert [۲۵] انجام شده است.

Packter [۲۶] بلورینگی فیلم‌های پلی(وینیل الکل) را با تغییر در چگالی فیلم‌های پلی(وینیل الکل) و عواملی نظیر زمان، سرعت تبخیر و درصد وزنی پلی(وینیل الکل) جامد در محلول بررسی کرد. در این پژوهش، فیلم‌هایی با بلورینگی حدود ۳۲٪ تا ۴۵٪ به دست آمد. Jyogsik [۲۷] نیز اثر نرم‌کننده را روی بلورینگی و دمای ذوب پلی(وینیل الکل) بررسی کرد.

در این پژوهش، با توجه به بررسی عوامل خارجی مؤثر بر بلورینگی پلی(وینیل الکل) مانند عملیات گرمادهی در سایر مقالات، به‌عنوان پژوهشی جدید مهم‌ترین عوامل شرایط فرایندی (دما و زمان) حین تهیه پلی(وینیل الکل) و نقش آنها روی درجه آبکافت، وزن مولکولی و پیکربندی و اثر این عوامل روی بلورینگی بررسی شده است. گفتنی است، مطالعات روی عوامل داخلی مؤثر بر بلورینگی پلی(وینیل الکل) اغلب به‌طور مجزا بوده و در بیشتر موارد روی نمونه‌های سنتز شده انجام شده است و پژوهش جامعی در زمینه اثر همه این عوامل وجود ندارد. در نهایت، دمای ذوب به‌عنوان تابعی از تمام عوامل گفته شده به‌عنوان پژوهشی نو بررسی شده است.

## تجربی

### مواد و دستگاه‌ها

برای انجام آزمون‌ها از پلی(وینیل استات) محصول شرکت Aldrich با خلوص ۹۹/۹٪ به‌عنوان ماده اولیه، متانول با خلوص بیش از ۹۹٪ و سدیم هیدروکسید با خلوص بیش از ۹۸٪ محصول شرکت Merck

مقدار رهائش دارو را تحت کنترل قرار می‌دهد. در واقع، الیاف منجمد شده پلی(وینیل الکل) در ساختار بلور باعث کم شدن ظرفیت جذب آب می‌شوند. برخی مواقع برای کم شدن پایداری الیاف منجمد شده در پلی(وینیل الکل) از گرافن اکسید نیز استفاده می‌شود [۱۶-۱۴].

مقدار بلورینگی در پلی(وینیل الکل) به عواملی همچون متوسط وزن مولکولی، درجه آبکافت، پراکندگی اندازه زنجیرهای پلیمری (PDI)، پیکربندی، مقدار ساختار ۲،۱- گلیکول ناشی از اتصال سربسته در فرایند پلیمر شدن وینیل استات، مقدار ناخالصی و آب باقی مانده در پلیمر، زمان خشک کردن، عملیات گرمایی روی نمونه، تاریخچه گرمایی نمونه‌ها و حتی پیرسازی پلیمر بستگی دارد. از میان این عوامل گروه‌های ۲،۱- دی‌ال، گروه‌های کربونیل، شاخه‌ای شدن و پراکندگی اندازه زنجیرهای پلیمری به‌عنوان عوامل خارجی اثر بسیار کمتری نسبت به سایر عوامل دارند. درجه آبکافت، وزن مولکولی و پیکربندی تابع شرایط واکنش است و اثر بیشتری بر مقدار بلورینگی این پلیمر دارد [۱۷].

شرایط پلیمر شدن وینیل استات روی مشخصات پلی(وینیل استات) و در پی آن پلی(وینیل الکل) تهیه شده اثر مستقیم دارد و در نهایت بلورینگی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به‌طور مثال، پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی کم را می‌توان از پلیمر شدن استالدهید به کمک آغازگر آمالگام سدیم در  $80^{\circ}\text{C}$  تا  $20^{\circ}\text{C}$  تهیه کرد یا برای تولید پلی(وینیل الکل) با ساختار خطی و بلورینگی زیاد می‌توان از پلیمر شدن وینیل استات در دمای کم و حلال با ثابت انتقال کم استفاده کرد. کاهش دما باعث کم شدن مقدار ساختار ۲،۱- گلیکول می‌شود که در طول زنجیر، بلورینگی نمونه‌ها را کاهش می‌دهد [۱۸،۱۹].

از میان عوامل پیش گفته تاریخچه گرمایی پلیمر یا به عبارتی نحوه عملیات گرمادهی پس از سنتز آن اثر بسیار زیادی روی بلورینگی نهایی دارد. برای مثال، مقدار بلورینگی نمونه‌هایی از پلی(وینیل الکل) از ۲۰٪ تا ۳۵٪ با عملیات گرمایی به ۵۵٪ افزایش یافته است. این افزایش تا ۷۰٪ نیز گزارش شده است.

در شکل ۲ نمایی از این فرایند که باعث افزایش بلورینگی می‌شود، نشان داده شده است. در نمونه‌های شبکه‌ای شده پلی(وینیل الکل) طول زنجیر اثر قابل توجهی روی بلورینگی نمونه‌ها دارد. سرعت بلورینگی پلی(وینیل الکل) در پژوهش Peppas بررسی شده است [۲۰،۲۱].

مقالات علمی متعدد درباره تولید پلی(وینیل استات) بیانگر این مطلب است که می‌توان پلی(وینیل استات) با وزن مولکولی و درجه شاخه‌ای شدن ویژه را با تغییر در شرایط پلیمر شدن مانند دما، زمان و مقدار آغازگر تولید کرد [۲۲].

Taganov [۲۳] سازوکار شاخه‌ای شدن و توزیع گروه‌های پلی(وینیل الکل) را بررسی کرد. در پژوهش دیگری نوارچیان و

از معادله (۱) معین شد:

$$\text{poly(vinyl alcohol)} = 100 - \frac{(a-b) \times 0.43}{m \times p} \quad (1)$$

در این معادله  $a$ ،  $b$ ،  $m$  و  $p$  به ترتیب وزن نمونه اولیه پلی(وینیل الکل)، حجم کلریدریک اسید مورد نیاز برای نمونه شاهد، حجم اسید استفاده شده در تیتراژ محلول پس از بازروانی و درصد خلوص نمونه پلی(وینیل الکل) اولیه است. شایان است، مقدار  $p$  برای همه نمونه‌ها ۱ در نظر گرفته شد [۲۸].

### وزن مولکولی

وزن مولکولی با تعیین گرانشی ذاتی  $[\eta]$  (با درصد‌های وزنی مختلف از پلی(وینیل الکل) در آب از ۱ g/dL تا ۷ g/dL) و با استفاده از جدول ۱ مربوط به وزن مولکولی برای درجه آبکافت‌های مختلف پلی(وینیل الکل) به دست آمد. روش کار بدین ترتیب است که تغییرات گرانشی بر حسب غلظت رسم شده و مقدار گرانشی ذاتی با برون‌یابی به غلظت صفر محاسبه و پس از قرارداد در معادله Mark-Houwink مقدار وزن مولکولی وزنی پلی(وینیل الکل)‌های تولیدی محاسبه شد [۲۹].

### گرماسنجی پویشی تفاضلی

برای مطالعه خواص گرمایی نمونه‌ها و مقایسه رفتار گرمایی آنها از دستگاه DSC مدل PL 1500 ساخت شرکت پلیمر Laboratories استفاده شد. در این آزمون، فرایند رفت و برگشت به کار گرفته شد تا در صورت داشتن تاریخچه گرمایی، نمونه‌ها دارای تاریخچه گرمایی یکسان باشند. بدین منظور، از سرعت گرمادهی  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  استفاده شد. در نهایت، درصد بلورینگی با مقایسه آنتالپی ذوب نمونه‌ها با آنتالپی ذوب پلی(وینیل الکل) ۱۰۰٪ بلوری ( $\Delta H_f = 111/7 \text{ kJ/mol}$ ) محاسبه شد. شایان ذکر است، عدد پیک مربوط به ذوب به عنوان دمای ذوب در نظر گرفته شد. برای مطالعه بلورینگی می‌توان از آزمون‌های دیگری نظیر شدت پیک‌ها در الگوی XRD استفاده کرد [۳۱].

جدول ۱- معادله Mark-Houwink برای به دست آوردن وزن مولکولی در هر درجه آبکافت [۳۰].

مقدار آبکافت (%)	معادله
۸۶/۸	$[8 \times 10^{-4}] M_w^{0.58}$
۹۳/۵	$[7/4 \times 10^{-4}] M_w^{0.60}$
۹۶/۴	$[6/9 \times 10^{-4}] M_w^{0.61}$
۱۰۰	$[5/95 \times 10^{-4}] M_w^{0.63}$

آلمان به ترتیب به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده شد. پس از انجام واکنش‌ها در زمان و دمای مدنظر برای توقف واکنش و خنثی کردن سدیم هیدروکسید، چند قطره استیک اسید شرکت Merck با خلوص بیش از ۹۹٪ اضافه شد. در ظرف واکنش از همزن برقی با سرعت ۵۰۰ rpm استفاده شد.

### روش‌ها

برای بررسی رابطه زمان و دما از یک نمونه پلی(وینیل استات) با وزن مولکولی متوسط وزنی ۵۰۰۰۰۰ برای تهیه پلی(وینیل الکل)‌ها استفاده شد. در این آزمون‌ها، نمونه‌هایی از پلی(وینیل استات) در حلال متانول حل شد. سپس، با اضافه کردن محلول سدیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور واکنش آبکافت پلی(وینیل استات) انجام شد. پلی(وینیل الکل)‌ها به شکل دانه‌های سفیدرنگ رسوب می‌کنند. پس از خنثی‌سازی، نمونه‌ها در دمای  $30^\circ\text{C}$  و زمان ۲۰ min در گرم‌خانه خشک و سپس برای آزمون‌های مربوط آماده‌سازی شدند. با توجه به کاربرد مستقیم پلی(وینیل الکل) به شکل پودر، آزمون‌ها در شرایط یکسان برای پودر پلی(وینیل الکل) انجام شد.

در تمام آزمون‌ها با ثابت نگه داشتن شرایط دما و زمان در فرایند خشک کردن، استفاده از مواد با خلوص زیاد به منظور عدم ورود ناخالصی، خشک کردن نمونه‌ها برای حذف آب موجود و استفاده از ماده اولیه با وزن مولکولی و درجه شاخه‌ای شدن یکسان در آنها، وزن مولکولی، درجه آبکافت و پیکربندی پلی(وینیل الکل)‌های حاصل محاسبه شد تا منحصراً اثر این سه عامل روی بلورینگی و دمای ذوب پلی(وینیل الکل)‌های تهیه شده مشخص شود.

برای بررسی هر عامل فرایندی، آن را ثابت و عامل دیگر در شرایط مختلف مورد آزمون قرار گرفت. برای عامل زمان، دما در  $45^\circ\text{C}$  ثابت و زمان‌های مختلف بررسی شد. بدین ترتیب، برای عامل دما نیز، زمان ۴۵ min در طول واکنش ثابت و دماهای مختلف بررسی شدند. برای به دست آوردن خواص مختلف پلی(وینیل الکل) آزمون‌های متفاوتی انجام شد که در ادامه بحث شده‌اند.

### تعیین درجه آبکافت

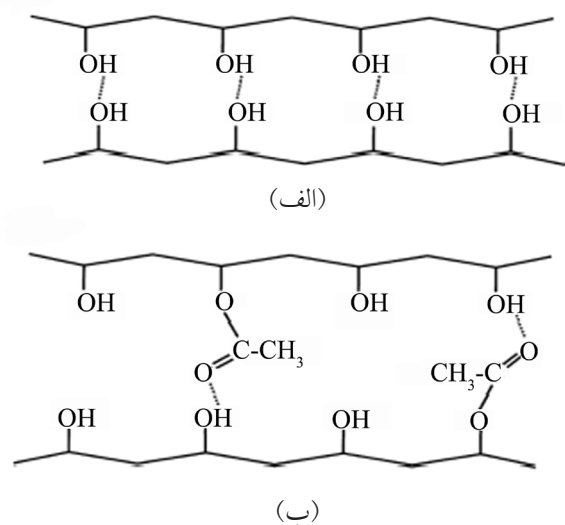
درجه آبکافت نمونه‌ها مطابق با روش استاندارد JIS K6726 به دست آمد. برای این کار ۱ g از نمونه خشک پلی(وینیل الکل) در ۴۰ mL از محلول متانول - آب مقطر به نسبت ۱ به ۳ حل شد. پس از اضافه کردن ۵۰ mL محلول ۰/۱ نرمال پتاسیم هیدروکسید (KOH)، محلول حاصل به مدت ۲ min تحت بازروانی قرار گرفت. پس از آن، محلول با کلریدریک اسید (HCl) تیتراژ شد. درصد پلی(وینیل الکل)

جدول ۲- نتایج حاصل از تولید پلی(وینیل الکل) در زمان‌های مختلف.

شماره آزمون	زمان (min)	مقدار آبکافت (%)	وزن مولکولی (g/mol)
انحراف معیار	-	۰/۷۱۵	۱۷۸۰
عدم قطعیت در اندازه‌گیری	-	±۰/۴۱۳	± ۱۲۰۰
فاصله اطمینان	-	۱/۷۷۶	۴۴۲۴
۱	۵	۸۷/۲	۱۶۰۰۰۰
۲	۱۰	۸۹/۳	۴۰۰۰۰
۳	۲۰	۹۳/۱	۴۱۰۰۰
۴	۲۴۰	۹۷/۶	۳۰۰۰۰

در تمام آزمون‌ها دما ثابت و برابر ۴۵°C بود.

بلوری به بی‌شکل و دمای ذوب کاهش می‌یابد. این مطلب را می‌توان به ماهیت حجیم گروه استات و عدم آرایش‌یافتگی در ساختار بلور نسبت داد. اندازه حجیم گروه‌های استات مانع از نزدیک‌شدن زنجیرها به یکدیگر، تاخوردگی آنها و قرارگرفتن در ساختار بلور می‌شود. به همین دلیل، درجه آبکافت بیشتر درصد بلورینگی را زیاد می‌کند. شکل ۳ وضعیت دو زنجیر با آبکافت کامل و جزئی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل نیز پیداست، گروه‌های استات باعث زیادتشدن فاصله بین دو زنجیر، تضعیف پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی و بین مولکولی گروه‌های هیدروکسیل، کاهش نظم مولکولی و درنهایت کاهش فشردگی لایه‌های بلور می‌شوند.



شکل ۳- نحوه قرارگرفتن گروه‌های هیدروکسیل و استات در ساختار بلور پلی(وینیل الکل): (الف) زنجیر بدون گروه کربوکسیل (آبکافت کامل) و (ب) زنجیر با وجود گروه‌های کربوکسیل (آبکافت جزئی).

### طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و پیکربندی

در این پژوهش، برای تأیید تبدیل پلی(وینیل استات) به پلی(وینیل الکل)، تحلیل درجه‌های آبکافت مختلف و تحلیل کمی و کیفی نوع پیکربندی در پلی(وینیل الکل)، از آزمون FTIR استفاده شد. بدین منظور، با آسیاب از نمونه‌ها پودرهایی با مش‌های ریز (مش ۵۰) تهیه شد و پس از مخلوط‌کردن با پودر KBr تحت آزمون قرار گرفت. با اندازه‌گیری شدت پیک‌های ۸۴۹ و ۹۱۶ cm<sup>-1</sup> که هر دو مربوط به نوع پیکربندی پلی(وینیل الکل) است، درصد ایزومر هم‌آرایش و تک‌آرایش در پلی(وینیل الکل) به دست آمد [۱۲، ۱]:

$$\% \text{Syndio} = 60 (D_{916}/D_{849}) + 7 \quad (2)$$

$$\% \text{Iso} = -78 (D_{916}/D_{849}) + 59 \quad (3)$$

در ضمن، می‌توان با استفاده از شدت پیک‌های ۱۱۴۴ cm<sup>-1</sup> (مربوط به نواحی بلوری) و ۲۹۴۰ cm<sup>-1</sup> (مربوط به گروه‌های CH<sub>2</sub>) و نسبت آن دو (A<sub>2940</sub>/A<sub>1144</sub>) مقدار بلورینگی نمونه‌ها را بررسی کرد که با توجه به دقت بیشتر DSC از این روش برای بررسی بلورینگی استفاده نشد.

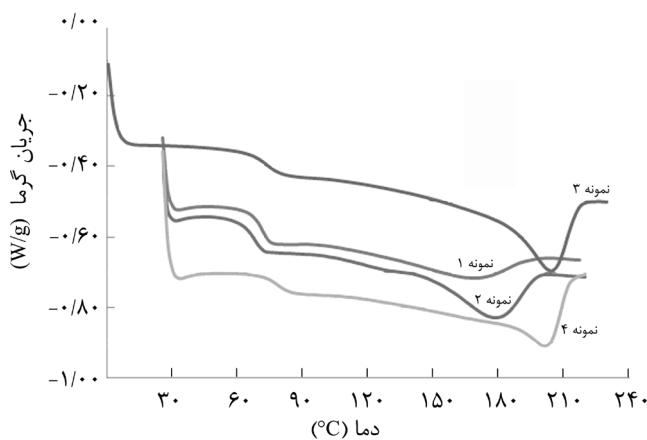
### نتایج و بحث

#### تهیه نمونه‌ها در دمای ثابت و زمان‌های مختلف

نتایج حاصل از درجه آبکافت و وزن مولکولی نمونه‌های حاصل از آبکافت پلی(وینیل استات) در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۲۴۰ min و دمای ۴۵°C و کاتالیزور به مقدار ۴٪ وزنی پلی(وینیل استات) اولیه در جدول ۲ آمده است. ۴۵°C دمایی متوسط در بازه دمایی ۲۰°C تا ۷۰°C است. در ضمن، محلول پلی(وینیل استات) خروجی از راکتورها دمایی در این حدود دارد. به همین دلیل، این دما به‌عنوان دمای متداول در تولید پلی(وینیل الکل) انتخاب شد. شایان ذکر است، مقادیر نمونه‌های تک‌آرایش و هم‌آرایش بدون اعشار گزارش شد.

با توجه به داده‌های به دست آمده برای دستیابی به درصد آبکافت کم باید واکنش آبکافت در زمان‌های کم یعنی کمتر از ۱۰ min و برای دستیابی به پلی(وینیل الکل) با درجه آبکافت متوسط (۹۳-۹۷٪) باید واکنش آبکافت در زمان‌های بیش از ۲۰ min انجام شود. با افزایش زمان واکنش تا ۲۴۰ min می‌توان درجه آبکافت را افزایش داد، ولی زمان زیاد واکنش از نظر اقتصادی توجیه مناسبی ندارد.

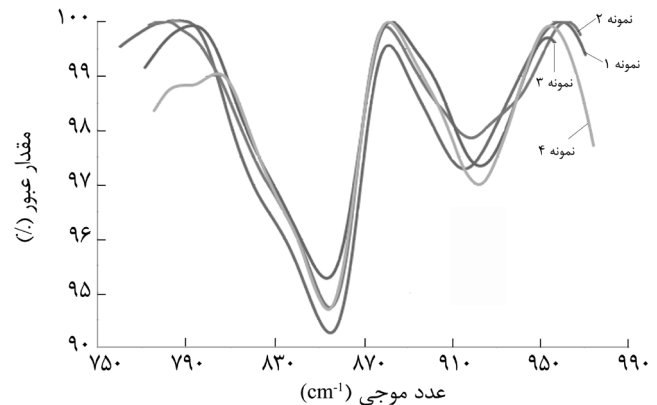
با افزایش مقدار گروه‌های استات در پلی(وینیل الکل) نسبت فاز



شکل ۵- دمانگاشت‌های DSC برای نمونه‌های ۱ تا ۴.

هم‌آرایش و تک‌آرایش و دمای ذوب نمونه‌ها در جدول ۳ به ترتیب افزایش درصد بلورینگی نمونه‌ها مرتب شده‌اند. درصد پیکربندی هم‌آرایش در پلی(وینیل الکل)‌های حاصل بین ۳۰٪ تا ۴۰٪ و تک‌آرایش بین ۱۶٪ تا ۲۸٪ متغیر است. به عبارت دیگر، درصد هم‌آرایش نمونه‌های تولیدی در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  و زمان‌هایی در محدوده زمان آزمایش (از ۵ min تا ۴ h) کمتر از ۵۰٪ و تک‌آرایش کمتر از ۳۰٪ است. شایان ذکر است، در زمان‌های بیشتر درصد هم‌آرایش بیشتر می‌شود. اما، مقدار افزایش قابل توجه نیست. با توجه به داده‌های به‌دست آمده اختلاف بین بیشترین و کمترین درصد ایزومر هم‌آرایش ۱۰٪ است. این مطلب را می‌توان به سینتیک سریع آبکافت در اوایل واکنش در روش محلولی متانول و کاتالیزورهای بازی قوی مانند سدیم هیدروکسید نسبت داد [۱]. بنابراین، افزایش زمان واکنش آبکافت پلی‌وینیل استات روش مناسبی برای افزایش درصد ایزومر هم‌آرایش یا کاهش تک‌آرایش نیست.

در پژوهش Kenney و Willcockson مقدار بلورینگی نمونه‌هایی از پلی(وینیل الکل) با پیکربندی‌های مختلف بررسی شده است. نتایج، کاهش درصد بلورینگی به ترتیب از بی‌آرایش به هم‌آرایش و



شکل ۴- پیک‌های  $849\text{ cm}^{-1}$  و  $916\text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR مربوط به نمونه‌های ۱ تا ۴.

وزن مولکولی نیز در طول زمان واکنش روندی کاهشی نشان داده که این کاهش در سایر پژوهش‌ها نیز به اثبات رسیده است [۳۲]. در ضمن، وزن مولکولی بیشتر در پلیمرها به علت بلند شدن زنجیرها و احتمال بیشتر موازی شدن و آرایش بیشتر در شبکه بلوری عامل پیش‌برنده‌ای در درصد بلورینگی است. اما مقدار اثر این عامل به اندازه درجه آبکافت نیست. چون پلی(وینیل الکل)‌های نیمه‌بلوری دارای پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی هستند که در دو جهت آرایش یافتگی ایجاد می‌کنند و باعث ایجاد ساختاری صفحه‌ای می‌شوند. پیکربندی گروه‌های هیدروکسیل باعث تغییر پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بین بخش‌های مختلف می‌شود [۳۳]. برای بررسی دقیق‌تر درجه بلورینگی مقدار هر یک از پیکربندی‌های هم‌آرایش و تک‌آرایش برای نمونه‌ها با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز و اندازه‌گیری نسبت پیک‌های  $849\text{ cm}^{-1}$  و  $916\text{ cm}^{-1}$  به‌دست آمد. شکل ۴ پیک‌های  $849\text{ cm}^{-1}$  و  $916\text{ cm}^{-1}$  حاصل از طیف FTIR نمونه‌ها را نشان می‌دهد. مقدار درصد بلوری و دمای ذوب با محاسبه مساحت پیک ذوب منحنی‌های حاصل از نمودار DSC (شکل ۵) محاسبه شد.

نتایج به‌دست آمده از درصد بلورینگی، درصد پیکربندی‌های

جدول ۳- نتایج پیکربندی، درصد بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌ها در آزمون دما ثابت.

شماره آزمون	زمان (min)	مقدار آبکافت (%)	وزن مولکولی (g/mol)	مقدار تک‌آرایش (%)	مقدار هم‌آرایش (%)	مقدار بلورینگی (%)	دمای ذوب ( $^{\circ}\text{C}$ )
۱	۵	۸۷/۲	۱۶۰۰۰	۲۳	۳۵	۱۱/۲۴	۱۶۹/۳
۲	۱۰	۸۹/۳	۴۰۰۰	۲۸	۳۱	۱۴/۳۲	۱۷۸/۵
۴	۲۴۰	۹۷/۶	۳۰۰۰	۱۴/۸	۴۱	۱۵/۹۳	۲۰۱/۱
۳	۲۰	۹۳/۱	۴۱۰۰۰	۱۶/۱	۴۰	۲۵/۲۶	۲۰۴/۱

در تمام آزمون‌ها دما ثابت و برابر  $45^{\circ}\text{C}$  بود.

بوده و مقدار بلورینگی آنها با وجود داشتن وزن مولکولی زیاد، کمتر از پلی(وینیل الکل)هایی است که در زمان بیشتری تولید شده و درصد آبکافت بیشتری دارند. به عنوان مثال، درصد بلورینگی نمونه اول (۱۱/۲۴٪)، با وزن مولکولی ۱۶۰۰۰۰ کمتر از درصد بلورینگی نمونه سوم (۲۵/۲۶٪)، با وزن مولکولی ۴۱۰۰۰ است و این به علت کمتر بودن تقریباً ۶٪ درجه آبکافت این نمونه است.

#### تهیه نمونه‌ها در زمان ثابت و دماهای مختلف

نتایج حاصل از تولید پلی(وینیل الکل) در زمان ۴۰ min و دماهای ۳۰، ۵۰، ۶۰ و ۷۰°C و مقدار کاتالیزور برابر با مقدار استفاده شده در آزمون زمان متغیر، در جدول ۴ آمده است. با توجه به داده‌های به دست آمده با افزایش دما درجه آبکافت زیاد می‌شود. می‌توان برای دستیابی به درجه آبکافت کامل (بیش از ۹۷٪)، از دماهای بیش از ۶۰°C و زمان ۴۰ min و برای رسیدن به درجه آبکافت متوسط (۹۷-۹۳٪)، دماهای ۳۰°C تا ۵۰°C و زمان ۴۰ min را برای شرایط واکنش انتخاب کرد.

وزن مولکولی نمونه‌ها در این آزمون‌ها با کاهش از مقدار اولیه همراه است. مقدار وزن مولکولی در دمای ۷۰°C تا ۱۲۰۰۰ کاهش می‌یابد. این کاهش در دماهای بیش از ۶۰°C سرعت بیشتری می‌گیرد که این مطلب را می‌توان به امکان جدا شدن بیشتر شاخه‌های قابل آبکافت (که در شکل ۶ نشان داده شده است) در پلی(وینیل استات) در این دماها نسبت به دماهای کمتر یا شکستن شاخه‌های پلی(وینیل الکل) تهیه شده در دماهای زیاد نسبت داد. در این داده‌ها نیز نمونه‌های با درصد آبکافت کامل بیشترین درصد بلورینگی را با وجود داشتن وزن مولکولی کم به خود اختصاص داده‌اند.

درواقع، مقدار بلورینگی پلی(وینیل الکل) به امکان قرار گرفتن

جدول ۴- نتایج حاصل از تولید پلی(وینیل الکل) در دماهای مختلف.

شماره آزمون	دما (°C)	مقدار آبکافت (%)	وزن مولکولی (g/mol)
انحراف معیار	-	۰/۷۵	۱۷۸۰
عدم قطعیت در اندازه‌گیری	-	±۰/۴۱۳	± ۱۲۰۰
فاصله اطمینان	-	۱/۷۷۶	۴۴۲۴
۵	۳۰	۹۳/۹	۶۹۰۰۰
۶	۵۰	۹۵/۷	۲۷۰۰۰
۷	۶۰	۹۷/۸	۲۵۰۰۰
۸	۷۰	۹۸/۷	۱۲۰۰۰

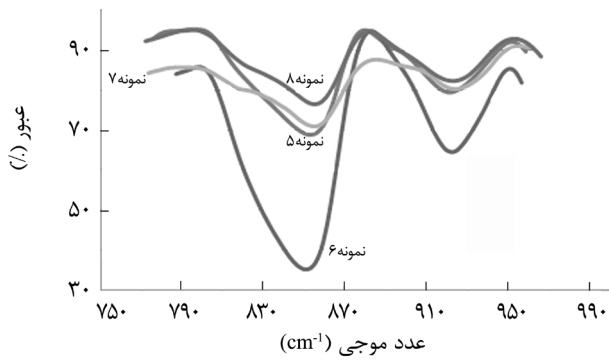
در تمام آزمون‌ها زمان ثابت و برابر ۴۰ min بود.

در آخر تک‌آرایش را نشان می‌دهد. نتایج حاصل در جدول نیز کم و بیش این مطلب را تأیید می‌کند. ولی، روند افزایش درصد بلورینگی به موازات افزایش درصد هم‌آرایش، به دلیل عامل اثرگذار درجه آبکافت روند منظمی نیست. در نمونه هم‌آرایش قرارگیری منظم گروه‌های هیدروکسیل در طول زنجیر و آرایش یک در میان (zigzag) آنها پیوندهای بین مولکولی هیدروژن را قوی‌تر و تحرک زنجیرها را کاهش می‌دهد. این آثار باعث سهولت بیشتر آرایش یافتگی زنجیرهای پلی(وینیل الکل) در این پیکربندی می‌شود. اگرچه این عامل درصد بلورینگی بخش‌های هم‌آرایش را نسبت به تک‌آرایش بسیار زیادتر می‌کند، ولی کاهش تحرک زنجیرها عاملی برای کمتر شدن بلورینگی این پیکربندی نسبت به بی‌آرایش است. بنابراین، نمونه‌های بی‌آرایش و هم‌آرایش دارای ظاهری روشن، انعطاف‌پذیر، چقرمه، با مقاومت گرمایی، استحکام و مدول بیشتر نسبت به نمونه‌های تک‌آرایش هستند، در حالی که نمونه‌های تک‌آرایش شکننده، غیرشفاف و دارای اندازه بلور کوچک‌تری هستند [۳۴]. زیادتر بودن بلورینگی نمونه هم‌آرایش در نمونه الیاف پلی(وینیل الکل) نیز مشاهده می‌شود تا آنجا که الیافی با مقدار ۶۵٪ بی‌آرایش هنگام کشش به مقدار بلورینگی در حدود ۹۹٪ می‌رسند. بزرگ‌ترین اندازه بلورها در طول کشش مربوط به نمونه‌هایی با درصد هم‌آرایش بیشتر است [۳۵]. با توجه به داده‌های جدول ۳ با افزایش درصد بلورینگی دمای ذوب نمونه‌ها نیز افزایش قابل توجهی می‌یابد، به طوری که با افزایش مقدار بلورینگی از ۱۱/۲۴٪ در آزمون اول به ۲۵/۲۶٪ در آزمون سوم، دمای ذوب تقریباً ۳۵°C افزایش داشته است. در ضمن مقدار بلورینگی در مقادیر آبکافت بیش از ۹۰٪ (۹۳/۱ و ۹۷/۶) با وجود وزن مولکولی کمتر این نمونه‌ها، بیشتر از دو نمونه دیگر (با درجه آبکافت کمتر و وزن مولکولی بیشتر) است که دلیلی بر اثر بسیار بیشتر درجه آبکافت نسبت به وزن مولکولی بر مقدار بلورینگی نمونه‌هاست.

مطالعات نشان می‌دهد، افزایش درصد هم‌آرایش در نمونه‌های پلی(وینیل الکل) باعث افزایش دمای ذوب می‌شود، به طوری که افزایش این آرایش دمای ذوب را تا ۲۷۰°C نیز افزایش می‌دهد. این افزایش موجب ازدیاد دمای شیشه‌ای پلی(وینیل الکل) نیز می‌شود [۱۱]. بنابراین، زیادتر بودن درصد هم‌آرایش در آزمون‌های ۳ و ۴ دلیل دیگری بر بیشتر بودن درصد بلورینگی این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های آزمون ۱ و ۲ است.

از مطالب گفته شده این طور می‌توان برداشت کرد که در نمونه‌های پلی(وینیل الکل) تهیه شده در دمایی ویژه و در زمان‌های کم (حدود ۵ min تا ۱۰ min) پلی(وینیل الکل)هایی با وزن مولکولی تقریباً زیاد به وجود می‌آیند که این نمونه‌ها دارای درصد آبکافت جزئی

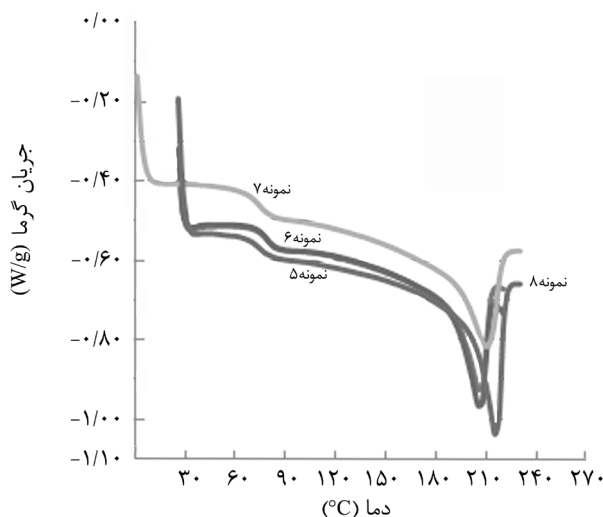




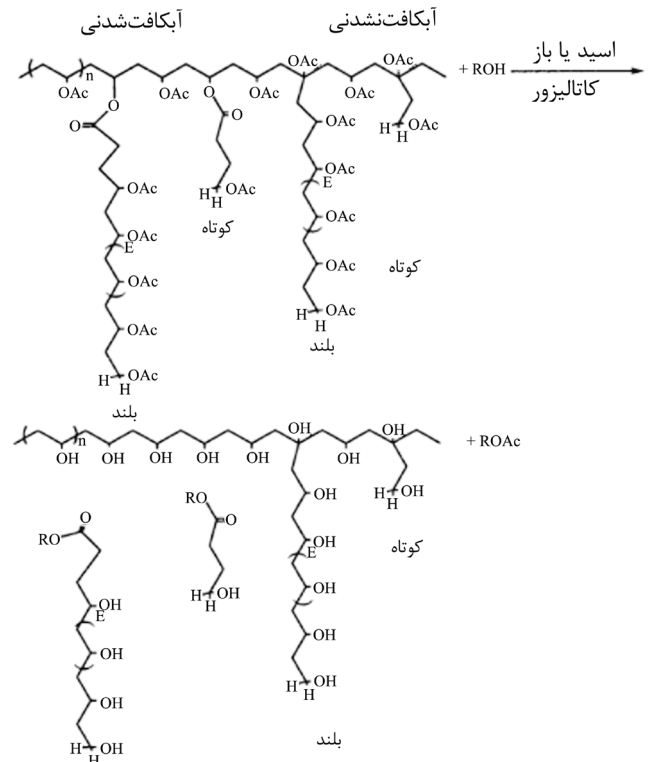
شکل ۷- پیک‌های ۸۴۹ و  $916\text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR مربوط به نمونه‌های ۵ تا ۸.

نتایج در جدول ۵ براساس افزایش بلورینگی نمونه‌ها آمده است. پیکربندی هم‌آرایش نیز با افزایش دمای واکنش مقدار بیشتری را در نمونه‌های تولیدی به خود اختصاص می‌دهد و به موازات افزایش آن مقدار بلورینگی زیاد می‌شود. تمام نمونه‌ها دارای ایزومر هم‌آرایش کمتر از ۵۰٪ و تک‌آرایش کمتر از ۲۰٪ هستند. نکته قابل توجه در این آزمون‌ها کاهش مقدار نمونه تک‌آرایش در دماهای زیاد است، به طوری که این آرایش در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  فقط ۶٪ از آرایش کل را به خود اختصاص داده است. به عبارت دیگر، می‌توان برای دستیابی به پلی(وینیل الکل)‌های با مقدار کم تک‌آرایش یا مقدار زیاد هم‌آرایش، استفاده از دمای زیاد را، راهکار مناسبی دانست.

در این آزمون‌ها نیز با افزایش درصد بلورینگی، دمای ذوب نمونه‌ها زیاد می‌شود تا آنجا که نمونه آزمون آخر با بیشترین درصد بلور دمای ذوب بیشتری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. نمونه‌های ۵ و ۶ دارای درجه آبکافت متوسط و درصد آبکافت نمونه‌های ۷ و ۸ در بازه درجه



شکل ۸- دمانگشت‌های DSC برای نمونه‌های ۵ تا ۸.



شکل ۶- زنجیرهای جدانشدنی و جدانشدنی در ساختار پلی(وینیل استات).

زنجیرها در ساختار تک‌شیب (monoclinic) بلور این پلیمر بستگی دارد. پلی(وینیل الکل) برای بلورینگی به طول بلند زنجیر نیاز ندارد و حداقل طول مورد نیاز برای بلورینگی در این پلیمر زیاد نیست. این مطلب به علت کوچک بودن گروه هیدروکسیل و سهولت خمیدگی آنهاست. بنابراین، تفاوت معنی‌دار و محسوسی در بلورینگی نمونه‌هایی با وزن مولکولی زیاد در برابر نمونه‌هایی با وزن مولکولی کم مشاهده نمی‌شود. در واقع، افزایش وزن مولکولی باعث افزایش بلورچه‌ها و تعداد آنها نمی‌شود و فقط ضخامت لایه‌ها را زیاد می‌کند. در این پلیمر، اندازه بلورها دمای ذوب را کنترل می‌کند. با توجه به عدم تغییر محسوس در اندازه بلورها با افزایش وزن مولکولی، این عامل کمترین اثر را روی درصد بلورینگی می‌گذارد. شایان ذکر است، این مطلب بدین معنی نیست که در همه خواص پلیمر درصد آبکافت مهم‌ترین عامل اثرگذار باشد. به طور مثال، در بررسی استحکام کششی وزن مولکولی، عامل بسیار اثرگذاری است [۴، ۲۵].

برای بررسی دقیق‌تر درجه بلورینگی، مقدار هر یک از نمونه‌های هم‌آرایش و تک‌آرایش با استفاده از طیف‌سنجی زیرقرمز و اندازه‌گیری نسبت پیک‌های ۸۴۹ و  $916\text{ cm}^{-1}$  محاسبه شد. این پیک‌ها در شکل ۷ برای تمام نمونه‌ها نشان داده شده است. در ضمن، مقدار درصد بلورینگی و دمای ذوب با استفاده از منحنی‌های DSC در شکل ۸ محاسبه و در نهایت

جدول ۵- نتایج پیکربندی، درصد بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌ها در آزمون دما متغیر.

شماره آزمون	دما (°C)	مقدار آبکافت (%)	وزن مولکولی (g/mol)	مقدار تک‌آرایش (%)	مقدار هم‌آرایش (%)	مقدار بلورینگی (%)	دمای ذوب (°C)
۵	۵۰	۹۵/۷	۲۷۰۰۰	۲۰	۳۷	۱۵/۶۹	۲۰۵/۹
۶	۳۰	۹۳/۹	۶۹۰۰۰	۱۲	۴۳	۱۸/۷۷	۲۰۵/۹
۷	۶۰	۹۷/۸	۲۵۰۰۰	۱۱	۴۴	۲۶/۰۳	۲۰۹/۵
۸	۷۰	۹۸/۷	۱۲۰۰۰	۶	۴۸	۳۳/۴۶	۲۱۵/۶

در تمام آزمون‌ها زمان ثابت و برابر ۴۰ min بود.

ذوب بیشتری است. ولی، با توجه به نمونه‌های دارای درجه آبکافت متوسط (۹۳-۹۷٪) درصد آبکافت و وزن مولکولی هر دو اثرگذارند و برای بررسی نمونه‌های پلی(وینیل الکل) باید هم‌زمان دو عامل درصد آبکافت و وزن مولکولی را در نظر گرفت.

نمودار دمای ذوب برحسب درجه بلورینگی در شکل ۹ بیانگر این مطلب است که در اکثر نمونه‌ها دمای ذوب رابطه مستقیم با درصد بلورینگی دارد. سایر عوامل مانند اندازه بلورها، شکل‌شناسی آنها، فاصله صفحات و سایر مشخصات بلور اثر چندانی روی دمای ذوب پلی(وینیل الکل)‌های تولیدی ندارد و می‌توان به‌طور مستقیم براساس درصد بلور دو نمونه پلی(وینیل الکل) دمای ذوب آنها را مقایسه کرد. زیرا، عواملی مانند وزن مولکولی، درصد آبکافت، مقدار شاخه‌ای بودن پلی(وینیل الکل) و نوع پیکربندی آن همگی بر درصد بلور اثر می‌گذارند. درضمن، این نمودار وابستگی زیاد دمای ذوب نمونه‌های پلی(وینیل الکل) را به درصد آبکافت، وزن مولکولی و سایر خواص آنها نشان می‌دهد. به‌طوری که دمای ذوب نمونه‌ها از حدود ۱۶۹°C تا ۲۱۵°C متغیر است.

آبکافت کامل قرار دارند. مقایسه درصد بلورینگی نمونه‌های ۵ و ۶ با نمونه‌های ۷ و ۸ برتری عامل درجه آبکافت نسبت به وزن مولکولی را به‌ویژه در پلی(وینیل الکل)‌هایی با درجه آبکافت کامل (بیش از ۹۷٪) اثبات می‌کند. افزایش بلورینگی با درجه آبکافت در شرایط یکسان وزن مولکولی در سایر پژوهش‌ها نیز به اثبات رسیده است [۳۶].

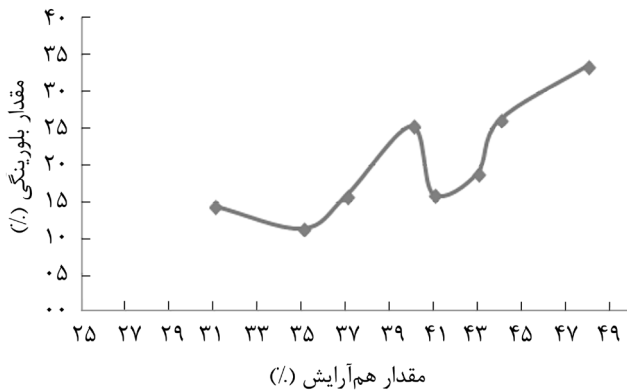
بیشتر بودن درصد پیکربندی هم‌آرایش نیز دلیل دیگری برای زیاد شدن درصد بلورینگی در این نمونه‌هاست. در این آزمون برخلاف آزمون زمان متغیر بین درصد پیکربندی هم‌آرایش و مقدار بلورینگی رابطه مستقیم وجود داشته و با افزایش درصد پیکربندی هم‌آرایش درصد بلورینگی نمونه‌ها نیز افزایش یافته است. با در نظر گرفتن داده‌های جدول ۶ و افزایش درصد بلورینگی می‌توان مطلب زیر را بیان کرد:

با توجه به درصد آبکافت و وزن مولکولی نمونه‌ها مشاهده شد که در آبکافت جزئی (۸۷-۸۹٪) و آبکافت کامل (۹۷-۹۹٪) درصد بلورینگی به مقدار آبکافت بیشتر بستگی داشته است. به عبارت دیگر با مقایسه دو نوع پلی(وینیل الکل)، نمونه‌ای که درصد آبکافت بیشتری دارد، دارای درصد بلورینگی و در پی آن دمای

جدول ۶- مشخصات پلی(وینیل الکل)‌های حاصل در دمای ثابت و زمان‌های مختلف.

شماره آزمون	زمان (nim)	مقدار آبکافت (%)	وزن مولکولی (g/mol)	هم‌آرایش (%)	مقدار بلورینگی (%)	دمای ذوب (°C)
۱	۵**	۸۷/۲	۱۶۰۰۰۰	۳۵	۱۱/۲۴	۱۶۹/۳
۲	۱۰**	۸۹/۳	۴۰۰۰۰	۳۱	۱۴/۳۲	۱۷۸/۵
۵	۵۰*	۹۵/۷	۲۷۰۰۰	۳۷	۱۵/۶۹	۲۰۵/۹
۴	۲۴۰**	۹۷/۶	۳۰۰۰۰	۴۱	۱۵/۹۳	۲۰۱/۱
۶	۳۰*	۹۳/۹	۶۹۰۰۰	۴۳	۱۸/۷۷	۲۰۵/۹
۳	۲۰**	۹۳/۱	۴۱۰۰۰	۴۰	۲۵/۲۶	۲۰۴/۱
۷	۶۰*	۹۷/۸	۲۵۰۰۰	۴۴	۲۶/۰۳	۲۰۹/۵
۸	۷۰*	۹۸/۷	۱۲۰۰۰	۴۸	۳۳/۴۶	۲۱۵/۶

دما ثابت و برابر (°) ۴۰°C و (\*\*\*) ۴۵°C بود.



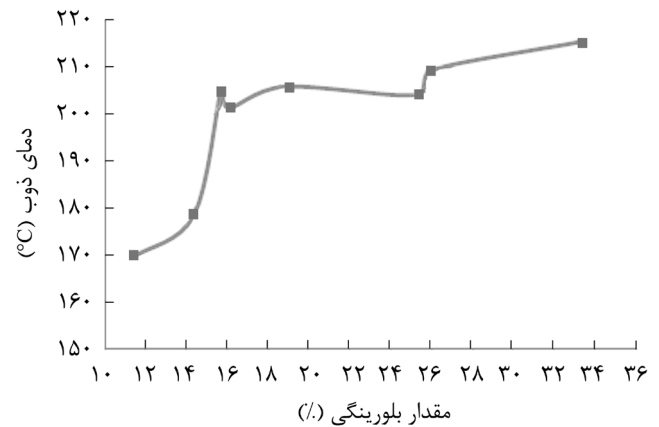
شکل ۱۰- نمودار درصد بلورینگی برحسب مقدار پیکربندی هم‌آرایش نمونه‌های تهیه شده.

به تک‌آرایش غالب‌تر است. ولی، دستیابی به درصدهای زیاد پیکربندی هم‌آرایش یا تک‌آرایش نیازمند تغییر در شرایط واکنش، حلال، مونومر اولیه و سامانه پلیمرشدن است. درضمن، به‌طور تقریبی دماهای بیشتر درصد پیکربندی هم‌آرایش را نسبت به تک‌آرایش زیادتر می‌کنند. از میان عوامل داخلی مؤثر بر مقدار بلورینگی، درجه آبکافت بیشترین اثر و وزن مولکولی کمترین اثر را داشته است. عامل وزن مولکولی (به شرط برابر بودن سایر عوامل مانند درصد هم‌آرایش) در مقایسه دو نمونه با درجه آبکافت نزدیک به هم با افزایش چند برابر وزن مولکولی یکی از نمونه‌ها در برابر نمونه دیگر مطرح می‌شود. افزایش پیکربندی هم‌آرایش و کاهش پیکربندی تک‌آرایش اثر قابل توجهی بر افزایش مقدار بلورینگی نهایی نیز دارد.

دمای ذوب و درصد بلورینگی نمونه‌هایی با درجه آبکافت کامل (با وجود داشتن وزن مولکولی کم) بیشتر از نمونه‌هایی با درصد آبکافت متوسط و کم (کمتر از ۹۰٪) است. نمونه‌هایی با درصد آبکافت کم نیز (صرف‌نظر از مقدار وزن مولکولی) دارای دمای ذوب و درصد بلورینگی کمتری نسبت به نمونه‌های با درصد آبکافت متوسط و زیاد هستند. برای بررسی دمای ذوب و درصد بلورینگی نمونه‌هایی با درجه آبکافت متوسط (۹۷٪-۹۰٪) نیز باید اثر جمعی همه عوامل را در نظر گرفت.

## مراجع

1. Finch C.A., *Polyvinyl Alcohol Developments*, John Wiley, New York, Chap. 2, 3, 10, and 20, 1992.
2. Kokabi M., Sirousazar M., and Hassan Z.M., PVA-Clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing, *Eur. Polym. J.*, **43**, 773-781, 2007.
3. Lyoo W.S., Lee C.J., Park K.H., and Chul N.K., Preparation and Molecular Structure of Poly(vinyl alcohol) by Low Temperature Bulk Polymerization of Vinyl Acetate and Saponification, *Int. J. Polym. Mat.*, **46**, 181-194, 2000.
4. Marten F.L., *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*,



شکل ۹- نمودار دمای ذوب برحسب درصد بلورینگی نمونه‌های تهیه شده.

نمودار درصد بلورینگی برحسب پیکربندی هم‌آرایش در شکل ۱۰ نشان داده شده است. کاهش درصد بلورینگی به موازات افزایش درصد هم‌آرایش در بعضی نقاط بیانگر این مطلب است که اگر چه مقدار پیکربندی هم‌آرایش در مقدار بلورینگی بسیار مهم است، ولی با بررسی این عامل، به تنهایی نمی‌توان مقدار بلورینگی دو نمونه پلی(وینیل الکل) را مقایسه کرد. به بیان دیگر، اثر عوامل دیگر روی بلورینگی نمونه‌ها، مانند درجه آبکافت، مقدار پیکربندی بی‌آرایش، وزن مولکولی و نحوه آرایش زنجیرها در ساختار بلور، باعث نوسانی بودن نمودار شده است.

## نتیجه‌گیری

شرایط مختلف در سنتز پلی(وینیل الکل) منجر به تولید پلی(وینیل الکل) با درجه آبکافت، وزن مولکولی و پیکربندی متفاوت شده که همگی بر مقدار بلورینگی، اندازه بلورها و شکل‌شناسی بلورهای حاصل اثرگذارند. افزایش زمان و دمای واکنش، باعث افزایش درجه آبکافت و کاهش وزن مولکولی پلی(وینیل الکل)‌های تولیدی شده است که در این میان دما عامل مهم‌تر و اثرگذارتری بر مقدار تغییرات آنهاست. در روش انجام شده آبکافت پلی(وینیل استات)، نوع هم‌آرایش نسبت

- John Wiley and Sons, Pennsylvania, USA, 4th ed., 399-437, 2014.
5. Lyoo W.S. and Ha W.S., Structure and Properties of Microfibrillar PVA Fibers Prepared by Saponification under Shearing Force of PVP, *Polymer*, **37**, 3121-3129, 1996.
  6. Ninomiya K., Nagao Y., Harao A., and Kato K., Method of Producing a Vinyl Acetate Polymer and Its Saponification Product, *US Pat.* 6,559,254, 2003.
  7. Saunders K.J., *Organic Polymer Chemistry. An Introduction to the Organic Chemistry of Adhesives, Fibers, Paints, Plastics, and Rubbers*, Chapman and Hall, London, 404- 450, 1973.
  8. Lindermann M.K. and Tanner C.S., *Vinyl Alcohol Polymers*, 1st ed., **4**, 149-207, 2012.
  9. Correa E., Cambra. M., Herrero J., and Ramos M., Evaluation of Molecular Mass and Tacticity of Poly(vinyl alcohol) by Non-equilibrium Capillary Electrophoresis of Equilibrium Mixtures of a Polymer and a Dye, *J. Chromatography A*, **1218**, 2334-2341, 2011.
  10. Ohgi H. and Sato T., Highly Isotactic Poly(vinyl alcohol). III: Heterogeneous Cationic Polymerization of Tert-butyl Vinyl Ether, *Polymer*, **43**, 3829-3826, 2002.
  11. Nagara Y., Nakano T., Okomato Y., Gotoh Y., and Nagura M., Properties of Highly Syndiotactic Poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **42**, 9679-9686, 2001.
  12. Fujii K. and Ukida J., Observations on the Infrared Absorption Band of Poly(vinyl alcohol) at 916 cm<sup>-1</sup>, Research Laboratory of Kurashiki Rayon Co; Presented in Part at the 10<sup>th</sup> Symposium on Polymer Chemistry, Tokyo, November 1961.
  13. Lyoo W.S., Han S.S., and Choi J.H., Preparation of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) with High Yield Using Low-Temperature Solution Polymerization of Vinyl Acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 1003-1012, 2001.
  14. Muppalaneni S. and Omidian H., Poly(vinyl alcohol) in Medicine and Pharmacy: A Perspective, *J. Develop. Drugs*, **112**, 2013
  15. Khosroshahi M., Ablation of Poly(vinyl alcohol) Using Fiber-Delivered Pulse HF Laser, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)* **4**, 217-227, 1376.
  16. Li.C., She M., She X., Dai J., and Kong L., Functionalization of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels with Graphene Oxide for Potential Dye Removal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **8995**, 1097- 4628, 2013.
  17. Hodge R.M., Graham H., Simon E., and George P., Water Absorption and States of Water In Semicrystalline Poly(vinyl alcohol) Films, *Polymer*, **37**, 1371-1376, 1996.
  18. Soltani S., Asempour H., and Jamshidi H., Investigation of Reaction Conditions for Preparation of Medium Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier, *Iran. Polym. J.*, **16**, 439-447, 2007.
  19. Harris H.E. and Pritchard J.G., Determination of 1,2- Glycol Units in Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci., Part A*, **2**, 3673-3679, 1964.
  20. Peppas N.A. and Hansen J., Crystallization Kinetics of Poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 4787-4797, 1982.
  21. Peppas N.A., Crystallization of Poly(vinyl alcohol)-Water Films by Slow Dehydration, *Eur. Polym. J.*, **12**, 495- 498, 1976.
  22. Lindemann M.K., *Vinyl Polymerization, Part I, Vol.1: Mechanism of Vinyl Acetate Polymerization*, Marcel Dekker, New York, 1967.
  23. Taganov N.G., Calculation of the Parameters of the Molecular Mass Distribution and Branching of the Products of Saponification of Poly(vinyl acetate) Obtained by Radical Polymerization, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **27**, 828-837, 1985.
  24. Navarchian M.H. and Mousazadeh S., The Effects of Reaction Variables on Solution Polymerization of Vinyl Acetate and Molecular Weight of Poly(vinyl alcohol) Using Taghuchi Experimental Design, *Iran. Polym. J.*, **22**, 341-351, 2010.
  25. Assendert H.E. and Alan H.W., Crystallinity in Poly(vinyl alcohol) 2. Computer Modelling of Crystal Structure Over a Range of Tacticities, *Polymer*, **39**, 4303-4312, 1998.
  26. Packter A. and Nerurkar M.S., Crystallinity of Poly(vinyl alcohol) Films Prepared by Evaporation of Aqueous Solutions, *Eur. Polym. J.*, **4**, 685-693, 1968.
  27. Jyogsik J. and Lee D., Plasticizer Effect on the Melting and Crystallization Behavior of Poly(vinyl alcohol), *Polymer*, **44**, 8139-8146, 2003.
  28. Testing Methods for Poly(vinyl alcohol), JIS Standard, JIS K6726, 1994.
  29. Burnett G.M., George.M.H., and Melville. H.W., Polymerization of Vinyl Acetate at Low Temperatures, *J. Polym. Sci.*, **16**, 31-44, 1995.
  30. Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Abe A., and Bloch D.R., *Polymer Handbook*, John Wiley and Sons, New York, 4th ed., 2005.
  31. Halboth H. and Rehage G., X-Ray Investigation of the Crystallization Behaviour of Swollen Poly(vinyl alcohol), *Angew. Makromol. Chem.*, **38**, 111-127, 1974.

32. Wheeler O.L., Ernst S.L., and Crozier R.N., Molecular Weight Degradation of Poly(vinyl acetate) on Hydrolysis, *J. Polym. Sci.*, **8**, 409-423, 1952.
33. Guirguis O. and Moselhey M., Thermal and Structural Studies of Poly(vinyl alcohol) and Hydroxypropyl Cellulose Blends, *Natural Sci.*, **4**, 57-67, 2012.
34. Kenney J.F. and Willcockson G.W., Structure-Property Relationships of Poly(vinylalcohol), 111. Relationships between Stereo-regularity, Crystallinity and Water Resistance in Poly(vinyl alcohol), *J. Polym. Sci., PART A-1*, **4**, 679-698, 1966.
35. Kubo S.F. and Kadla J., The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly(vinyl alcohol) (PVA) and Lignin, *Biomacromolecules*, **4**, 561-567, 2003.
36. Dibbern-Brunellid D., Atvars T.D.Z., Joekes I., and Barbosa V.C., Mapping Phases of Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl acetate) Blends by FTIR Microspectroscopy and Optical Fluorescence Microscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 645-655, 1998.