

مدلسازی ساختار پلی وینیل استات با استفاده از

^1H NMR

Modeling of the Structure of Polyvinyl Acetate by Using ^1H NMR

محمدعلی سمسارزاده^{*}، حمید گنجی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، گروه پلیمر

دریافت: ۱۳۹۰/۰۹/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۰۸

چکیده

مدلسازی ساختار پلی وینیل استات تهیه شده از راه پلیمرشدن در محلول وینیل استات در متانول با استفاده از آمارگر مولکولی پروکسید بررسی شده است. از روش رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن (^1H NMR) و ^{13}C NMR برای بررسی ساختار پلی وینیل استات و نوع هیدرولیز شده آن استفاده شده است. واکنشهای اصلی این پلیمرشدن نیز با توجه به ساختار پلیمر مشخص و درصد تبدیلی وزنی پلیمر نسبت به زمان با استفاده از روش طراحی تجربی محاسبه شده است. همچنین، با استفاده از این نتایج درصد هیدرولیز و متوسط عددی وزن مولکولی محاسبه و گزارش شده است. از مدل آماری برولی نیز در تعیین نوع کولیمیر و درصد هیدرولیز آن استفاده شده است. نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که از این طریق می‌توان اثر زمان، حلال و دمای پلیمرشدن و ساختار کولیمیر نهایی را با توجه به این معادلات مدلسازی کرد.

واژه‌های کلیدی: پلیمرشدن در محلول، رزونانس مغناطیسی هسته پروتون و کربن، مدلسازی ساختار، درصد هیدرولیز، وزن مولکولی پلی وینیل استات

Key Words: solution polymerization, ^{13}C and ^1H NMR, structure modeling, hydrolysis percent, molecular weight of polyvinyl acetate

مقدمه

از کشتش سطحی مناسب بکار رود و پایداری مناسب برای محصول بدست آید [۱]. انحلال پذیری عاملی فیزیکی است که از نیروهای ناشی از برهم کشت مولومر - حلال، پلیمر - پلیمر و پلیمر - حلال یا در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی کنترل می‌گردد، در حالی که گراژروی یک عامل رئولوژیکی است که با ساختار مولکولی پلیمر کنترل می‌شود. ساختار مولکولی پلیمر نیز با توجه به سینتیک واکنش و از طریق کنترل سرعت پیشرفت، پایان یا واکنشهای انتقال در پلیمرشدن تغییر می‌کند [۲،۳]. با افزایش درصد هیدرولیز در پلی وینیل استات ممانعت در برابر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری یا پلیمر افزایش می‌یابد و در نهایت موجب افزایش انحلال پذیری پلی وینیل استات

گردد. پژوهشهای بسیاری در مورد پلیمرشدن وینیل استات در حلالهای مختلف انجام گرفته است. ولی ساختار مولکولی این پلیمر پیوسته در شرایط مختلف واکنش پلیمرشدن مشخص نشده است.

انحلال پذیری و گراژروی دو عامل مهم فیزیکی است که در تهیه پلی وینیل استات مورد توجه قرار می‌گیرد. درصد سهمی از پلی وینیل استات با توجه به انحلال پذیری آن به صورت چسب مصرف می‌شود و از عمل گراژروی در ساخت پلیمرهای زلی استفاده می‌شود تا این پلیمر در فرایندهای مختلف ساخت مواد شیمیایی با استفاده

* سمنون مکانات، پیام‌نگار: MA.Semsar@ef.modares.ac.ir

کاتالیزور بنزوئیل پروکسید (۱۵٪) درصد وزنی نسبت به مونومر، تحت نیتروژن در دماهای ۵۰°C و ۶۰°C با استفاده از سرد و همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت به روش تقطیر برگشتی انجام گرفته و پلیمر پس از این مدت در آب مقطر رسوب داده شده و پس از صاف کردن در دمای ۵۰°C خشک و در دسپکاتور نگهداری شده است.

وزن مولکولی پلی وینیل استات با اندازه گیری گرانیوی دانسی در استون در دمای ۳۰°C با استفاده از گرانیوی سنج استوالد انجام گرفته و وزن مولکولی پلیمر (M_w) با استفاده از معادله سارک هاواگبگ اسکورادا (MHS) محاسبه شده است:

$$|\eta| = kM_w^a \quad k = 1/76,10^{-4} \quad a = 0/630 \quad (1)$$

درصد هیدرولیز پلی وینیل استات با استفاده از روش استاندارد ASTM B۶۹-۷۳ انجام گرفته است. در این روش ۱۵/۲ از نمونه پلیمر خشک در ۲۰۰ ml. متانول حل شده و با افزودن ۲۵ ml. پنتامیم هیدروکسید N ۰/۵، به مدت دو ساعت با تقطیر برگشتی هیدرولیز انجام شده است. آزمایش مشابهی نیز به صورت شاهد برای مقایسه انجام می شود. هر دو نمونه با کلریدریک اسید و با استفاده از معرف فل فتالین یا متیل اورانژ تیترو می گردد. درصد هیدرولیز پلی وینیل استات مطابق با معادله ۲ محاسبه می گردد [۵]:

$$S = \frac{8}{9} N (B - V) \quad (2)$$

که در این معادله B حجم کلریدریک اسید بکار رفته در شاهد (ml.)، V حجم کلریدریک اسید بکار رفته در نیتراسیون پلیمر (ml.)، N نرمالیه کلریدریک اسید که معادل یک است و S وزن نمونه است. (g)

دستگاهها

از دستگاههای رزونانس مغناطیسی هسته 1H NMR (۹۰ MHz) ساخت ژنول و ^{13}C NMR و 1H (۵۰۰ MHz) ساخت بروکر برای بررسی

جدول ۱ - میزان تبدیل با زمان در دمای ۵۰°C در تهیه PVAc

شماره آزمایش	زمان واکنش (h)	جرم پلیمر تولیدی (g)	درصد تبدیل (X)
۱	۴	۱/۱۷	۱/۷۵
۲	۶	۴/۱۸	۶/۲۳
۳	۸	۱۱/۶۸	۱۷/۴۲
۴	۱۰	۲۲/۹۲	۳۳/۲۱

می گردد [۱،۴]. این دو عامل در ساخت پلیمر به صورت پلیمر شدن امولسیون یا در محلول مورد توجه قرار می گیرد و با انتخاب سیستم و نوع حلال، وزن مولکولی و ساختار مولکولی پلیمر کنترل می شود. اثر عوامل مهم واکنش مانند غلظت کاتالیزور و مونومر، دما و زمان در پلیمر شدن در محلول وینیل استات قیلا گزارش شده است [۵-۷]. در مورد پلیمر شدن امولسیون اشاره به این نکته لازم است که تعداد برهم کنشها بیشتر و متنوع ترند و امولسیون کننده موجب می گردد تا این برهم کنشها زیاده تر شوند. همچنین، برهم کنشهای بین حلال و امولسیون کننده، مونومر و پلیمر موجب می شود تا امولسیون کننده به صورت ناخالصی در پلیمر نهایی باقی بماند و درجه خلوص پلیمر را کمتر کند. به همین علت کاربردهای مختلف این پلیمر بویژه در صنایع چسب سازی با مشکلات فراوانی روبرو می شود.

امروزه، پژوهشها در جهت حذف امولسیون کننده به کمک الکترولیتهایی مانند NaCl انجام می شود، ولی این پلیمر اکثرا با استفاده از پلیمر شدن در محلول تولید می گردد [۴]. بنابراین، با توجه به دو عامل اصلی انحلال پذیری و گرانیوی و کنترل هر یک در پلیمر شدن در محلول، مدل سازی ساختاری پلیمر ضروری بنظر می رسد تا بتوان با انتخاب شرایط واکنش، کاربردهای مورد نظر را به آسانی مشخص ساخت. در این پژوهش، پلیمر شدن در محلول وینیل استات در متانول با استفاده از کاتالیزور بنزوئیل پروکسید به صورت غیرخطی مدل سازی شده است و از پژوهشهای پیشرفته به کمک روش رزونانس مغناطیسی هسته 1H NMR استفاده شده است تا درصد هیدرولیز این پلیمر مشخص گردد. نتایج حاصل همراه با معادلات مناسب در محاسبات وزن مولکولی بکار گرفته شده است تا مدل سازی مولکولی پلی وینیل استات با توجه به نوع کریل به صورت دقیقتری بررسی گردد و ارتباط آن با اثر دما و زمان واکنش پلیمر شدن مشخص شود.

تجربی

مواد

مونومر وینیل استات از نوع آزمایشگاهی مرک با درجه خلوص ۹۹ درصد بدون خالص سازی مصرف شده و متانول از شرکت فلوکا با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد مستقیما به عنوان حلال بکار برده شده است. کاتالیزور بنزوئیل پروکسید با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد است. پنتامیم هیدروکسید و کلریدریک اسید نیز از نوع آزمایشگاهی خالص از شرکت مرک است.

پلیمر شدن پلی وینیل استات، با استفاده از ۶۷ مونومر (۶۷ درصد وزنی)، در ۲۳ متانول (۲۲ درصد وزنی) با ۱۵/۰

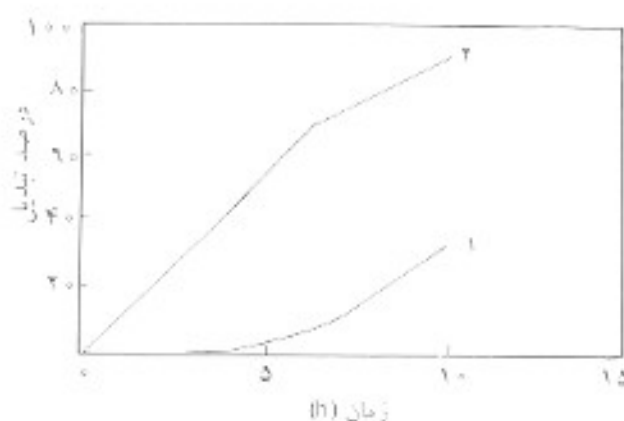
جدول ۲- میزان تبدیل با زمان در دمای ۶۰ °C در تهیه PVAc

شماره آزمایش	زمان واکنش (h)	جرم پلیمر تولیدی (g)	درصد تبدیل (X)
۱	۴	۲۸/۶۲	۴۲/۷۱
۲	۶	۴۳/۸۶	۶۵/۴۷
۳	۸	۵۲/۳۹	۷۸/۲۰
۴	۱۰	۵۹/۸۴	۸۹/۳۱

ساختار دقیق پلیمر استفاده شده است. حلالهای مصرفی نیز DMSO-d⁶ و با CDC است.

نتایج

نتایج حاصل از پلیمر شدن در محلول وینیل استات در متانول با استفاده از کاتالیزور بنتروئیل پروکسید در دماهای ۵۰ و ۶۰ °C به صورت درصد تبدیل و زمان در جدولهای شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است. چنانچه فلاگزارش شده است، غلظت متانول در پلیمر شدن در محلول وینیل استات به علت تشکیل استانهید و واکنش انتقال وزن مولکولی پلیمر راکاهش می دهد [۵]. در این آزمایشها دمای واکنش نیز با توجه به دمای بحریمونومر و حلال به منظور ثابت نگاه داشتن غلظت مونومر و حلال در ۵۰ و ۶۰ °C تنظیم شده است. اثر دما در این پلیمر شدن بستگی به تشکیل آلدئید، استری شدن یا مونومر و واکنشهای انتقال و غلظت مولر آغازگر و نوع حلال دارد. ولی، از آنجاکه سرعت واکنش تبع غلظت آغازگر یا به عبارتی $[I]^{1/2}$ است و با افزایش آن سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد، معمولاً با افزایش غلظت رادیکالهای آزاد



شکل ۱- درصد تبدیل پلی وینیل استات بر حسب زمان در: (۱) ۶۰ °C و (۲) ۵۰ °C

درصد تبدیل مونومر در زمان کوتاهیتری افزایش می یابد [۲، ۵]. همان طور که تغییرات درصد تبدیل با زمان پلیمر شدن در شکل ۱ نشان می دهد، در ۶۰ °C زمان واکنش ۲/۵ برابر کمتر از این زمان در ۵۰ °C است. واکنشهای رادیکالی مونومر وینیل استات در پلیمر شدن در محلول در طرح ۱ نشان داده شده است.

در پلیمر شدن در محلول وینیل استات، علاوه بر مرحله پیشرفت (مرحله ۱)، واکنشهای انتقال به مونومر، پلیمر و کوپلیمر شدن نیز باید در نظر گرفته شود تا بتوان تشکیل شاخه و زل را در پلیمر از سطر سینتیکی مشخص ساخت [۳]. آزمایشهای انجام گرفته در این پژوهش نشان می دهد که هیچ یک از نمونه های پلی وینیل استات جدا شده در مراحل مختلف واکنش پلیمر شدن دارای پیوندهای دوگانه نیست و در ناحیه 1640 cm^{-1} هیچ گونه جذبی در طیف IR مشاهده نمی شود. بنابراین، واکنشهای رادیکالی مربوط به پیوندهای دوگانه، یعنی تشکیل شاخه های بلند از طریق واکنشهای ۴ و ۶، در این پلیمر شدن دارای پیشرفت یا درصد زیادی بوده و در پلیمرهایی سیر مشاهده نمی شود. از آنجاکه زل نیز به صورت قابل ملاحظه ای تشکیل نمی گردد، بنابراین احتمال تشکیل اتصالات شاخه ای نیز کم می شود (مرحله ۳). احتمال واکنشهای دیگر به غیر از واکنشهای پیشرفت و واکنشهای انتقال به پلیمر و کوپلیمر شدن (مراحل ۱، ۲ و ۵) در این پلیمر شدن کم است.

بحث

مدلسازی و طراحی تجربی پلیمر شدن وینیل استات

مدلسازی پلیمر شدن وینیل استات و هیدرولیز آن به پلی وینیل الکل با بکارگیری روشهای طراحی تجربی و با استفاده از کدگذاری به صورت خطی فلاگزارش شده است [۵]. در اینجا نتایج پلیمر شدن وینیل استات در متانول در دماهای ۵۰ و ۶۰ °C با کمک معادلات درجه سه غیرخطی محاسبه شده است. در این محاسبات از روش ماتریس، که صورت کلی آن فلاگزارش شده است، به صورت غیرخطی با پارامترهای X و X' و XX' و $X'Y$ و X'' استفاده می شود. درصد تبدیل پلیمر (X) در دماهای ۵۰ و ۶۰ °C بر حسب زمان t در معادلات ۳ و ۴ نشان داده شده است:

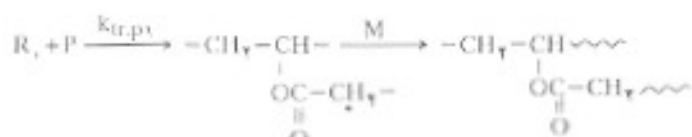
$$X = 0.223962 - 0.268268t + 0.208441t^2 - 0.0348781t^3 \quad (3)$$

$$X = 0.089676 - 1.0/38621t + 0.222941t^2 - 0.0471151t^3 \quad (4)$$

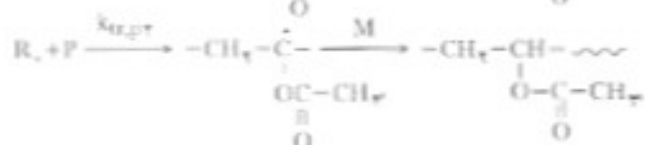
۱ - مرحله پیشرفت پلیمر شدن



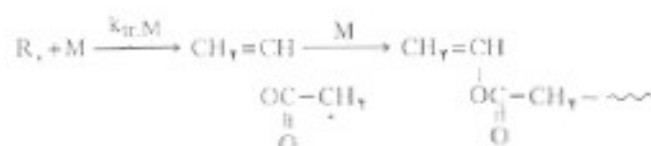
۲ - انتقال به زنجیر



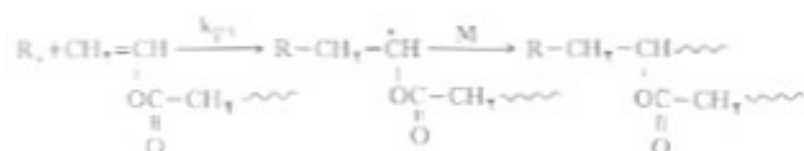
۳ - پلیمر شدن



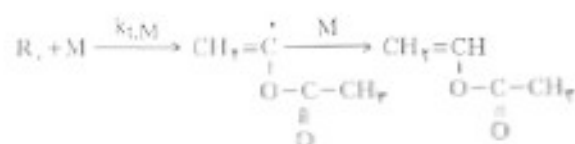
۴ - انتقال به مونومر



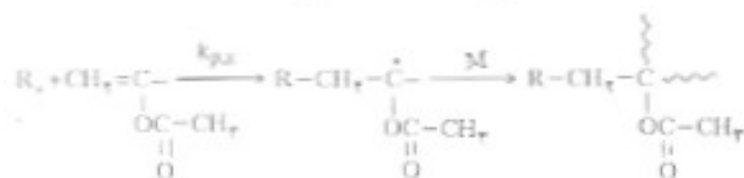
۵ - کوپلیمر شدن از طریق پیوند دوگانه



۶ - انتقال به مونومر

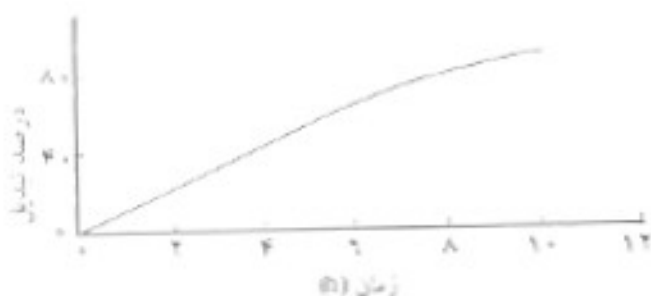


۷ - کوپلیمر شدن



مرحله ۱ - واکنشهای رادیکالی پلیمر شدن در محلول وینیل استات.

جدولی ضعیفی در طیف IR است، ولی در درصدهای هیدرولیز (b)



شکل ۲ - مدلسازی درصد تبدیل - زمان PVAc در دمای واکنش ۶۰ °C

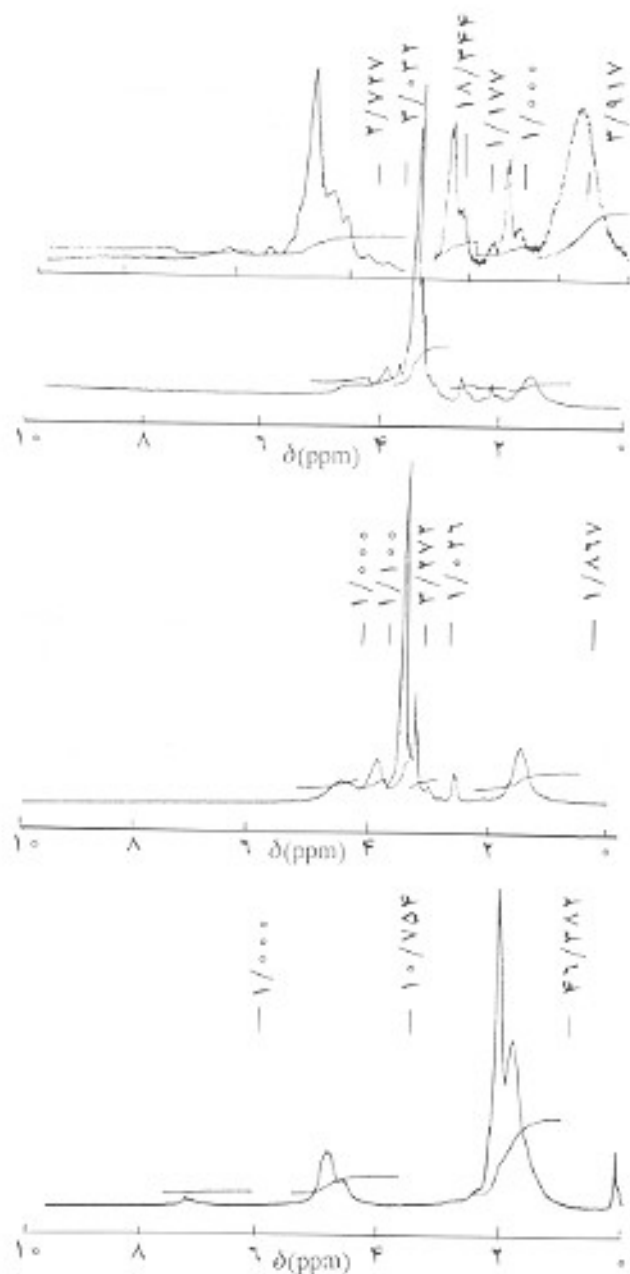
نتایج محاسبات حاصل از این معادلات با نتایج تجربی همخوانی مطلوبی دارد. شکل ۲ مدلسازی درصد تبدیل (وزنی) وینیل استات با زمان را در دمای ۶۰ °C نشان می‌دهد. اختلاف نتایج محاسباتی با نتایج آزمایشگاهی از این واکنش در جدول ۳ نشان داده شده است.

درصد هیدرولیز پلی وینیل استات با استفاده از 1H NMR تحلیلات انجام گرفته توسط مؤلف و محققان دیگر نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاتلیزور، درجه پلیمر شدن و تگراروی پلیمر کاهش می‌یابد. ولی میزان تغییر هر یک بستگی به نوع حلال دارد [۶،۷]. اگرچه گروه OH حاصل از هیدرولیز پلی وینیل استات دارای پییک

جدول ۵- نتایج محاسباتی $^1\text{H NMR}$ آماری مربوط به مدلسازی ریزساختار پلیمر.

نمونه	h	Mn	n	m	P_A	P_B
PVAcII	۸/۷	۶۴۵۱۸۴	۱۰	۱	۰/۹۴۷۰	۰/۰۵۲۶

درصدهای کم هیدرولیز دارای دقت مناسبی نیست و این مسئله از نظر صنعتی بویژه از نظر تعیین درجه هیدرولیز مهم است. از طرفی، تعیین



شکل ۳- طیف $^1\text{H NMR}$ پلی وینیل استات و تغییرات ساختاری آن در اثر هیدرولیز در زمانهای (۱) ۱/۴، (۲) ۲ و (۳) ۱۰ ساعت واکنش در DMSO-d^6 .

جدول ۳- اختلاف نتایج آزمایشگاهی (η_i) مدلسازی پلیمر شدن وینیل استات در دمای 60°C .

η_i	η_i^*	γ_i	x_i
۰/۰۸۹۶۷	۰/۰۸۹۶۷	۰	۰
۰/۰۹۰	۴۳/۶۱	۴۲/۷۱	۴
۱/۰۷۹	۶۳/۶۸	۶۵/۴۷	۶
۱/۲۴	۸۸/۹۵	۸۹/۳۱	۱۰

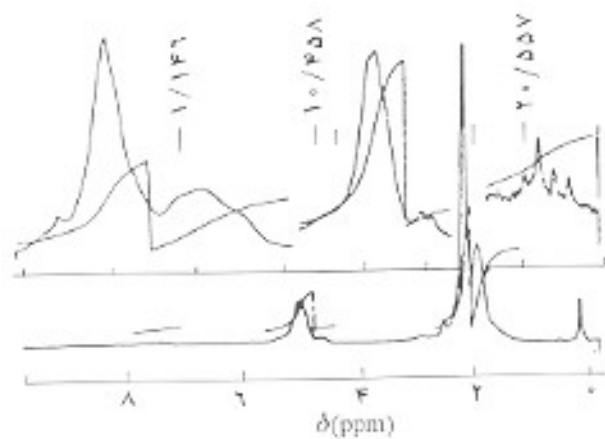
* مقدار مدلسازی شده (۱۰ است).

بسیار کم (۶-۴٪) جذب قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود. در اینجا از روش تیراسیون و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون نیز استفاده شده است تا درصد هیدرولیز پلی وینیل استات اندازه‌گیری و محاسبه گردد. طیف IR پلی وینیل استات دارای جذبه‌های اصلی 1740 cm^{-1} (گروه کربونیل استات)، 1431 cm^{-1} (گروه CH_2) و 1020 cm^{-1} (گروه CO) است [۵، ۶]. با وجود گزارشهای موجود که در شرایط یاد شده این پلیمر را بدون درصد هیدرولیز فرض کرده‌اند [۲]، چند درصد از پلیمر پلی وینیل استات از واکنش پلیمر شدن در محلول در دمای 60°C بررسی شده است که درصد OH هر یک با استفاده از روش تیراسیون و رزونانس مغناطیسی هسته پروتون اندازه‌گیری و محاسبه شده است. این نتایج همراه با گزارش دو نمونه از پلی وینیل استات در جدولهای ۴ و ۵ نشان داده شده است. بنابراین، از آنجا که جزء بسیار کمی از پلی وینیل استات هنگام پلیمر شدن هیدرولیز می‌شود، درصد هیدرولیز این پلیمر در شرایط بازی ادامه می‌یابد. با انتخاب نمونه‌های دیگر، این تغییرات در ساختار پلیمر را می‌توان برحسب زمان بررسی کرد و همین‌طور همپوشانی بین پیکهای مونومر اصلی پلی وینیل استات با نوع هیدرولیز شده آن را تمایز کرد و بدین ترتیب در محاسبات آماری ساختار پلیمر بکار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات ساختاری پلیمر، پس از جداسازی نمونه‌ها، برحسب زمان هیدرولیز با استفاده از $^1\text{H NMR}$ در حلال مصرفی DMSO-d^6 در شکل ۳ نشان داده شده است [۸، ۱۰].

با توجه به مطالعات انجام گرفته این اولین بار است که درصد هیدرولیز پلی وینیل استات با استفاده از پیکهای جذبی در این نوع پلیمر شدن محاسبه می‌گردد. اصولاً روشهای تیراسیون پلیمرها در

جدول ۴- نتایج تجربی حاصل از درصد تبدیل، وزن مولکولی و درصد هیدرولیز پلی وینیل استات.

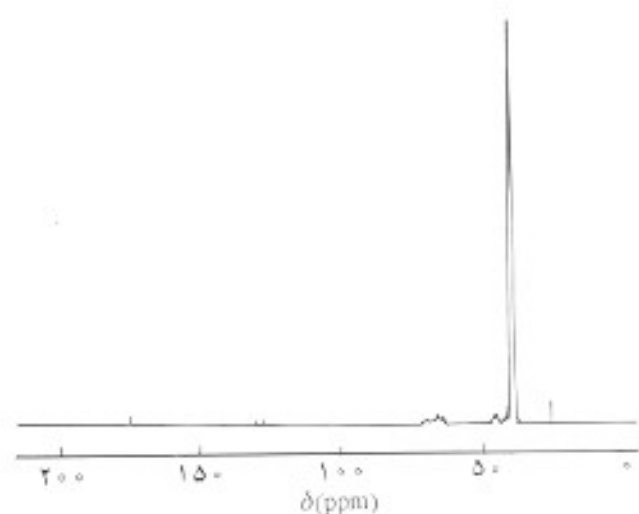
نمونه	$[\eta]$	x	M_n	h
PVAcI	۰/۵۵	۶۵/۴۷	۳۵۳۰۰۰	۷
PVAcII	۰/۸۴	۸۹/۳۱	۶۹۵۰۰۰	۹/۴



شکل ۶- طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات نمونه PVAcI.

استفاده از CDCl_3 بررسی و در شکل ۵ نشان داده شده است. پیکهای اصلی به ترتیب مربوط CH_3 - در ناحیه $1/78071$ و $1/86576$ ppm، CH_2 - در ناحیه $1/99980$ ، $1/12136$ و $2/12846$ ppm و CH - در ناحیه $4/89036$ ppm است. در هنگام واکنش (شکل ۳)، از شدت جذب پیک CH - در ناحیه $4/6$ ppm بتدریج کاسته می‌شود، در حالی که به شدت جذب پیک OH - مربوط به جزء وینیل الکل ($4/8$ ppm) اضافه می‌گردد. بنابراین، درصد هیدرولیز پلی‌وینیل استات را می‌توان از نسبت شدت پیکهای وینیل الکل به استات، بشرطی که درصد هیدرولیز پلی‌وینیل استات زیاد نباشد، با استفاده از طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات (PVAc II) که در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است مستقیماً محاسبه کرد و بدین ترتیب مقدار $n=10$ و $m=1$ را بدست آورد و مقدار h را از معادله ۴ محاسبه کرد.

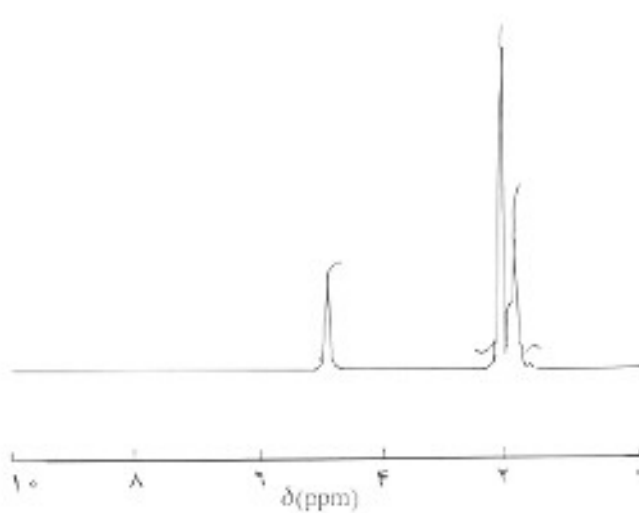
از آنجا که ترتیب قرار گرفتن مونومر در پلیمر بستگی به



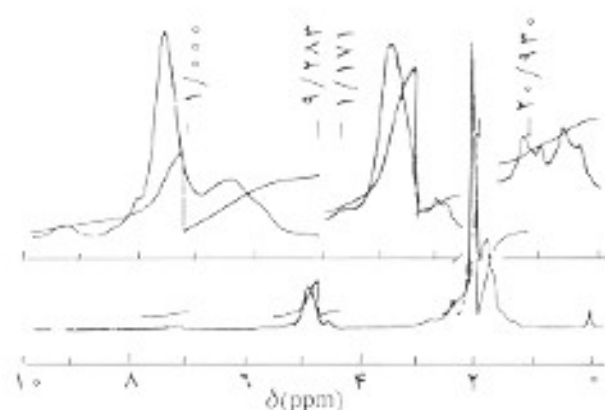
شکل ۴- طیف ^{13}C NMR پلی‌وینیل استات در حلال CDCl_3 .

درصد هیدرولیز پلیمر با استفاده از ^1H NMR به علت مسائل مربوط به حلال‌های D_2O و DMSO-d_6 و تشکیل پیوندهای هیدروژنی با گروه‌های OH - و O-C-Me - مشکلات فراوانی را در بررسی و تضکیک پیکهای اصلی دارای همپوشانی، تغییر مکان و باز شدن بیش از حد آنها در این کوپلیمرها بوجود آورده است.

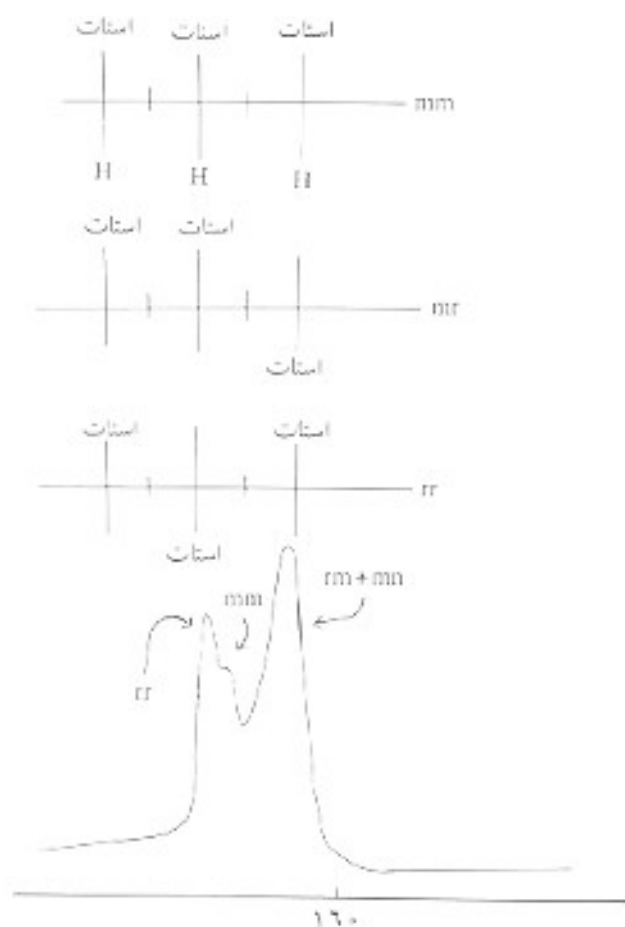
مسئله انحلال‌پذیری نیز در CDCl_3 وجود دارد و پدیده زل شدن، غلظت نمونه‌های آزمایش شده را کمتر می‌سازد. اگرچه می‌توان با افزایش دما یعنی در دمای 323K تا حدی این مشکل را برطرف کرد، ولی روش‌های پیشرفته و پیچیده‌تری لازم است. به همین دلیل، طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات در شرایط 500MHz و با



شکل ۵- طیف ^1H NMR (500MHz) پلی‌وینیل استات در حلال CDCl_3 .



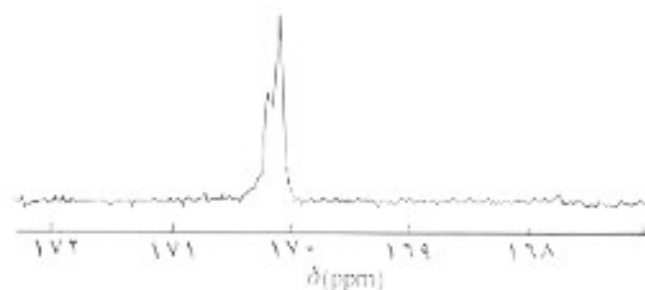
شکل‌های ۷- طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات نمونه PVAc II.



شکل ۹- ریزساختار پلی وینیل استات.

ریزساختار پلی وینیل استات

ریزساختار دقیقتر پلی وینیل استات را می توان با استفاده از طیف ^{13}C NMR و ^1H NMR مشخص ساخت. از آنجا که ریزساختار پلی وینیل استات با توجه به گروه CO بررسی شده است و گروه C=O استات این پلیمر حساسیت ویژه ای به ترکیب ساختار زنجیر پلیمر و پیگردندی آن دارد [۸]. با استفاده از جذب این گروه در ناحیه $170/166$ و $170/208$ ppm (شکل ۸) و محاسبه فاصله بین پیکهای جذب با $J=0/102$ ppm و $J=0/100$ ppm دیگر معادل $J=0/100$ ppm و هم آرایش (m) و هم آرایش (r) یعنی با mm, mr و rr نوشت [۸]. ریزساختار پلیمر مطابق با پیک باز شده C=O در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به مکانیسم پلیمر شدن و درصد کم رل، (طیفهای ^1H NMR در شکلهای ۵ و ۶) ساختار مولکولی پلیمر مشابه با تحلیل پژوهشگران دیگر به صورت زیر مشخص و در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۸- پیک باز شده CO از طیف ^{13}C NMR پلی وینیل استات در حلال CDCl_3 .

واکنشهای پیشرفت، انتقال به پلیمر، به مونومر یا کوپلیمر شدن دارد، ساختار پلی وینیل استات با توجه به نوع کربن با استفاده از روش رزونانس مغناطیسی هسته ^{13}C مشخص شده است. در این روش، با واشدگی (decoupling) اسپین، $^{13}\text{C}-\text{H}$ به صورت تک خط جذبی مشاهده شده، به طوری که ساختار دقیقتر پلیمر مشخص می گردد [۱۱]. شکل ۹ طیف ^{13}C NMR پلی وینیل استات تهیه شده در دمای 60°C در حلال CDCl_3 را نشان می دهد. از آنجا که این طیف صرفاً کربن نوع CH_2 را در ناحیه 20 ppm و کربن CH_3 را در ناحیه 39 ppm و کربن CH را در ناحیه 66 ppm همراه با کربن CO در ناحیه 170 ppm نشان می دهد. جزء اصلی ساختار پلیمر از واحد اصلی وینیل استات (A) تشکیل شده است. از آنجا که جذبهای دیگر دارای شدت کمتری است، واحد ساختاری مهم دیگر این پلیمر از نوع C-O الکیلی است. ناحیه جذب کربن C=O نیز صرفاً در $170/208$ و $170/166$ ppm مشاهده می شود. بنابراین واکنشهای عمده پلیمر شدن از نوع ۱ و ۳ است.

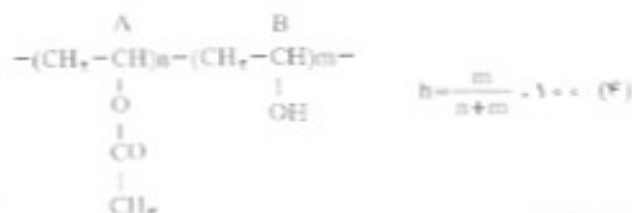
مدلسازی ساختار پلی وینیل استات و وزن مولکولی پلی وینیل استات

حال با توجه به ساختار کربن پلیمر و تشکیل مرکز نامتوازن Cxy در پلیمر، مونومر وینیلی به صورتی به زنجیر پلیمر اضافه می شود که اجزای دوتایی (dyad) ساختاری آن از نوع r یا m باشد. ترتیب احتمالی اجزای دوتایی AA, AB و BB را می توان با مدل آماری برنولی با استفاده از نتایج ^{13}C و ^1H NMR یعنی $n=1$ و $m=1$ محاسبه کرد. چنانچه این کوپلیمر به صورت اتفاقی یا نامنظم مدلسازی گردد، احتمال اضافه شدن هر مونومر از سر به دم یا از سر به سر معادل $P_{AA}=0/9470$ و $P_{BB}=0/0526$ محاسبه می شود که مطابق با ساختار دقیق این پلیمر است (جدول ۵).

جدول ۵ نتایج حاصل از این محاسبات را در مورد دو نمونه از پلی وینیل استات که از پلیمر شدن وینیل استات در 60°C بدست آمده است نشان می دهد.

مراجع

1. DeZea Bermudez V., Passos de Almeida P. and Seita J. F.; *J. Chem. Ed.*; **75**, 1420, 1998.
2. Potnis S. P. and Deshpande A. M.; *Die Macromolecules Chemie*; **125**, 48-58, 1969.
3. Nozakura S. I., Morishima Y. and Murahashi S.; *J. Polym. Sci.*; **10**, 2853, 1972.
4. Moustafa A. B., Abdel-halim A. A., Sayyah S. M., and Mohamed G. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **66**, 711, 1997.
5. Semsarzadeh M. A., Karimi A. and Eshtad M.; *Int. Poly. J.*; **6**, 261, 1997.
6. Karimi A., Semsarzadeh M. A. and Eshtad M.; *Fazlnameh*, **29**, 1998.
7. Karimi A., Semsarzadeh M. A. and Eshtad M.; *8th Conference of Iranian Gas, Oil, Petrochemicals*, Tehran, Iran, 1376.
8. Brar A. S., Charan S.; *Polymer*; **37**, 327, 2451, 1996.
9. Ibell R. N.; *NMR Spectroscopy of Polymers*; Blackie, Academic & Professionals, 1993.
10. Gimenez V., Marteson A., Rodna J. C., Cadiz V.; *J. Appl. Polym. Science*; **1643**, 1997.
11. Wehrli F. W. & Wirthlin T.; *Pretation of Carbon-13NMR Spectra*, John Wiley & Sons, 1983.



نتیجه گیری

در این پژوهش، پلیمر شدن در محلول وینیل استات در درصدهای هیدرولیز کم با استفاده از مدل آماری برتولی مدلسازی شده است. ساختار مولکولی پلی وینیل استات نیز با استفاده از نتایج گرانروی و تیتراسیون محاسبه و از روش رزونانس مغناطیسی هسته پروتون ($^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$) نیز استفاده شده است تا تعداد واحدهای n و m محاسبه شود. با استفاده از نوع کربن ریزساختار نیز مشخص شده است که بدین ترتیب درصد هیدرولیز و وزن مولکولی پلیمر با استفاده از تعداد واحدهای وزنی الکل و وینیل استات به آسانی قابل محاسبه است. اثر دما و حلال پلیمر شدن با استفاده از این روش و از راه بررسی ساختار و وزن مولکولی آن مشخص شده است که با نتایج قبلی مولف و پژوهشگران دیگر قابل مقایسه است و از دقت ماسی برخوردار است.

قدردانی

آزمایشهای $^{13}\text{C NMR}$ و ^1H این طرح از طریق طرح ملی تحقیقاتی شماره ۹۶۱ و با حمایت شورای پژوهشهای علمی کشور انجام یافته است که بدین وسیله قدردانی می‌شود.