



The Effects of Reaction Variables on Solution Polymerization of Vinyl Acetate and Molecular Weight of Poly(vinyl alcohol) Using Taguchi Experimental Design

M.H. Navarchian* and S. Mousazadeh

Department of Chemistry Engineering, Faculty of Engineering, P.O. Box: 81746-73441, Isfahan, Iran

Received 3 January 2009, accepted 11 October 2009

ABSTRACT

Poly(vinyl acetate) is synthesized via solution polymerization, and then it is converted to poly(vinyl alcohol) by alkaline alcoholysis. The aim of the work study was to investigate statistically the influence of reaction variables in vinyl acetate polymerization, the conversion of this monomer to polymer, degree of branching of acetyl group in poly(vinyl acetate), as well as the molecular weight of poly(vinyl alcohol), using Taguchi experimental design approach. The reaction variables were polymerization time, molar ratio of initiator to monomer, and volume ratio of monomer to solvent. The statistical analysis of variance of the results revealed that all factors have significantly influenced the conversion and degree of branching. Volume ratio of monomer to solvent is the only factor affecting the molecular weight of poly(vinyl alcohol), and has the greatest influence on all responses. By increasing this ratio, the conversion, degree of branching of acetyl group in poly(vinyl acetate), and molecular weight of poly(vinyl alcohol) were increased.

Key Words:

poly(vinyl acetate)
poly(vinyl alcohol)
molecular weight
branching
experimental design

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: navarchian@eng.ui.ac.ir



بررسی اثر عوامل واکنش بر پلیمرشدن در محلول وینیل استات و وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) با استفاده از روش طراحی آزمایش تاگوچی

امیر حسین نوارچیان*، سعید موسی زاده

اصفهان، دانشگاه اصفهان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۱۷۴۶-۷۳۴۴۱

دریافت: ۸۷/۱۰/۱۴، پذیرش: ۸۸/۱۹

چکیده

در این پژوهش، ابتدا پلی(وینیل استات) به روش پلیمرشدن در محلول سنتز شده و سپس با الکل کافت قلیایی آن، پلی(وینیل الکل) تولید شده است. هدف کار، بررسی اثر عوامل واکنش طی پلیمرشدن وینیل استات، روی درصد تبدیل این مونومر، درصد شاخه‌ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات) و وزن مولکولی عددی پلی(وینیل الکل) با استفاده از روش طراحی آزمایش و به کارگیری روش تاگوچی بوده است. عوامل واکنش در نظر گرفته شده شامل زمان پلیمرشدن، نسبت مولی آغازگر به مونومر و نسبت حجمی مونومر به حلال در پلیمرشدن وینیل استات است. تحلیل واریانس نتایج بیانگر اهمیت زیاد تمام این عوامل بر درصد تبدیل وینیل استات و مقدار شاخه‌ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات) است. نسبت حجمی مونومر به حلال تنها عامل مؤثر بر وزن مولکولی عددی پلی(وینیل الکل) است که بیشترین اثر را بر تمام پاسخ‌های در نظر گرفته شده دارد. با افزایش این نسبت، درصد تبدیل وینیل استات، مقدار شاخه‌ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات) و وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

پلی(وینیل استات)،
پلی(وینیل الکل)،
وزن مولکولی،
شاخه‌ای شدن،
طراحی آزمایش

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

navarchian@eng.ui.ac.ir

مقدمه

پلی(وینیل الکل) پلیمری نیمه بلوری و محلول در آب با خواص فیزیکی و شیمیایی ویژه است. با توجه به ناپایداری مونومر وینیل الکل و تبدیل ناخواسته آن به آلدهید، این مونومر قابلیت پلیمر شدن و تبدیل به پلی(وینیل الکل) را ندارد. از این رو، معمولاً این پلیمر از واکنش صابونی کردن پلی(وینیل استات) به دست می آید [۱-۳]. پلی(وینیل الکل) به دلیل خواص ویژه، نظیر سازگاری با محیط زیست، انحلال پذیری در آب، مقاومت کششی زیاد، مقاومت زیاد در برابر خوردگی در محیط های قلیایی، نفوذ پذیری کم در برابر گازها و خواص نوری مطلوب در صنایع نساجی، کاغذسازی، بسته بندی و پزشکی کاربردهای گسترده ای دارد. هم چنین، پلیمر مزبور به عنوان عامل تعلیق در پلیمر شدن تعلیقی استفاده می شود [۴-۵].

در بسیاری از کاربردهای پلی(وینیل الکل) از جمله در تولید لیاف مصنوعی و هم چنین به عنوان پوشش در صنایع کاغذسازی، وزن مولکولی آن اهمیت زیادی دارد. در سایر کاربردها نیز وزن مولکولی به دلیل اثر مستقیم بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر مورد توجه قرار می گیرد. با کنترل عوامل و شرایط عملیاتی می توان شرایطی را برای افزایش وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) فراهم کرد [۶].

با توجه به مسیر تولید پلی(وینیل الکل) از صابونی کردن پلی(وینیل استات)، مشخصات این پلیمر واسطه اثر زیادی بر خواص نهایی پلی(وینیل الکل) دارد [۷-۸]. مقدار شاخه ای شدن پلی(وینیل استات) به طور مستقیم بر تفاوت وزن مولکولی بین پلی(وینیل استات) و پلی(وینیل الکل) اثر دارد [۹]. در صورت فراهم شدن شرایط برای شاخه ای شدن پلی(وینیل استات)، بیشتر شاخه ها به واسطه هیدروژن های گروه استیل ایجاد می شود. هنگام صابونی شدن پلیمر واسطه، شاخه های ایجاد شده روی گروه استیل جدا شده و باعث کاهش شدید وزن مولکولی پلیمر نهایی و بازده تولید پلی(وینیل الکل) از پلی(وینیل استات) می شود [۹].

بررسی مقالات مختلف نشان می دهد، یکی از مناسب ترین روش های تهیه پلی(وینیل الکل)، استفاده از روش پلیمر شدن در محلول وینیل استات و سپس الکل کافت پلیمر واسطه (پلی(وینیل استات)) است [۱۰-۱]. Lyoo و همکاران برای تولید پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی زیاد از پلیمر شدن در محلول در دمای پایین استفاده کردند. آنها اثر نوع و غلظت حلال، غلظت آغازگر مصرفی و دمای پلیمر شدن را بر وزن مولکولی پلی(وینیل استات) و نیز پلی(وینیل الکل) حاصل بررسی کردند [۲]. Mckenna و همکاران در کاری مشابه اثر غلظت و نوع حلال و آغازگر را بر ثابت سینتیک سرعت پلیمر شدن در محلول وینیل استات

مطالعه کردند [۱۰]. سلطانی و همکاران نیز در تولید پلی(وینیل الکل) به روش در محلول، اثر نسبت غلظت مونومر به آغازگر و نیز عوامل واکنش صابونی شدن را بر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) حاصل بررسی کردند [۷].

پژوهش های زیادی درباره بررسی اثر عوامل واکنش روی هر یک از پارامترهای کیفی پلی(وینیل الکل) از راه تغییر یک عامل در ضمن ثابت نگه داشتن سایر عوامل (روش یک عامل در یک زمان) انجام شده است. اما، گزارشی درباره بررسی اثر هم زمان هر یک از این عوامل در ضمن تغییر سایر عوامل روی کیفیت محصول از راه طراحی آزمایش ها و تعیین شرایط نسبی عملیاتی برای دست یابی به سطح مناسب کلیه پارامترهای کیفی محصول به روش آماری در دسترس نیست. در پژوهش حاضر، اثر شرایط عملیاتی پلیمر شدن در محلول وینیل استات برای کنترل وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) با استفاده از روش تاگوجی بررسی شده است. نوآوری این کار پژوهشی، استفاده از روش طراحی آزمایش و تحلیل آماری نتایج در بررسی اثر عوامل بر سامانه پلیمری یاد شده است که منجر به تعیین کمی و کیفی میزان اثر عوامل بر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) می شود.

طراحی آزمایش ها

طراحی آزمایش ها، نوعی روش آماری برای تعیین اثر عوامل بر خواص محصول با استفاده از حداقل تعداد آزمایش هاست. روش تاگوجی یکی از این دسته روش هاست که در آن آزمایش ها به شکل جدولی از آرایه های متعامد طراحی می شود [۱۱، ۱۲]. پس از انجام آزمایش ها مطابق شرایط طراحی شده در این جدول تجزیه و تحلیل آماری نتایج به منظور بررسی مقدار و نحوه اثر هر یک از عوامل روی پاسخ مورد نظر و تعیین شرایط برای رسیدن به بهترین پاسخ انجام می گیرد. به طور کلی، روش های طراحی آزمایش ها از جمله روش تاگوجی، افزون بر صرفه جویی در وقت و هزینه انجام آزمایش ها، منجر به تحلیل آماری دقیق تر نتایج خواهد شد. اولین مرحله در کاربرد طراحی آزمایش ها به روش تاگوجی، انتخاب صحیح عوامل مؤثر احتمالی و تعیین سطوح مناسب برای تغییر این عوامل است.

در این پژوهش، با توجه به مرور مقالات انجام شده در زمینه تولید پلی(وینیل الکل) و مطالعه عوامل مختلف واکنش، عواملی که احتمال اثر آنها بر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) وجود داشته انتخاب شده است. عوامل در نظر گرفته شده و سطوح آنها برای بررسی میزان اثرگذاری آنها بر وزن مولکولی و پلی(وینیل الکل) به شرح جدول ۱ ارائه شده است. بررسی مقالات نشان می دهد، دلیلی برای برهم کنش دوهی دوی عوامل

جدول ۱ - عوامل و سطوح در نظر گرفته شده برای انجام آزمایش ها.
ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) از محصولات شرکت Autochem بود که به وسیله روش تبلور مجدد در متانول خالص سازی شد.

دستگاه ها

برای شناسایی ساختار نمونه های پلیمر تولیدی پلی (وینیل استات) و پلی (وینیل الکل)، طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) ساخت شرکت Nicolet با وضوح 16 cm^{-1} در محدوده 4000 cm^{-1} - 400 cm^{-1} به کار گرفته شد.

روش ها

پلیمر شدن وینیل استات

پلیمر شدن وینیل استات در بالن سه دهانه پیرکس مجهز به چگالنده و هم زن مکانیکی در جو نیتروژن انجام گرفت. ابتدا مقدار مشخصی مونومر وینیل استات و متانول به عنوان حلال (به نسبت حجمی معین مونومر به حلال) در راکتور ریخته و دمای راکتور، به وسیله حمام آب در دمای 60°C کنترل شد. محلول داخل راکتور به مدت 15 min و به وسیله نیتروژن، گاززدایی شد. سپس، مقدار مشخصی از آغازگر آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل به نسبت مولی مشخص نسبت به مونومر در 10 mL متانول حل و به محیط واکنش اضافه شد. به محض افزودن آغازگر واکنش آغاز شد. پس از گذشت زمان معینی از شروع پلیمر شدن، دمای حمام به دمای محیط تغییر یافت و به سرعت محتوای درون راکتور برای جداسازی پلیمر تولیدی، در آب سرد رسوب داده شد. پلیمر تولید شده تا ثابت شدن وزن (تقریباً به مدت 24h) در دمای 60°C در گرم خانه خشک شد [7]. وزن مولکولی پلی (وینیل استات) تولیدی با استفاده از گرانیروی سنج آبلهود و به کارگیری حلال استون در دمای 25°C به وسیله معادله (۱) به دست آمد [4,13]:

$$[\eta] = 21.4 \times 10^{-3} M_n^{0.68} \quad (1)$$

محاسبه مقدار تبدیل در پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات

برای محاسبه مقدار تبدیل مونومر وینیل استات به پلی (وینیل استات)، پس از اتمام زمان پلیمر شدن مورد نظر، بلافاصله پلیمر تولید شده در آب رسوب داده شد. پس از خشک شدن نمونه در گرم خانه خلاء در دمای 60°C و ثابت شدن وزن نمونه، پلیمر تولیدی به دقت توزین شد. مقدار تبدیل وینیل استات به پلی (وینیل استات) از روش وزن سنجی به دست آمد.

صابونی کردن پلی (وینیل استات)

مقدار 3g پلی (وینیل استات) تولیدی، در 140 mL متانول حل و درون

ردیف	عوامل	نماد	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
۱	زمان واکنش (h)	A	۳	۴	۵
۲	نسبت مولی آغازگر به مونومر	B	۰/۰۰۱	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۲
۳	نسبت حجمی مونومر به حلال	C	۱	۲	۳

وجود ندارد، بنابراین از برهم کنش بین عوامل در طراحی آزمایش ها صرف نظر شده است.

طراحی آزمایش ها بر اساس روش تاگوچی با استفاده از نرم افزار Qualitek-4 (محصول شرکت NUTEK) انجام شده است (جدول ۲). سپس، تحلیل آماری نتایج بر اساس تحلیل واریانس (ANOVA-analysis of variance) انجام شده است. انتخاب سه سطح برای هر عامل، این امکان را می دهد تا رفتار غیرخطی در اثرگذاری یک عامل روی پاسخ به خوبی مشخص شود.

تجربی

مواد

مونومر وینیل استات با خلوص ۹۹٪، متانول با خلوص ۹۹٪، هیدروکسید سدیم با خلوص بیش از ۹۷٪ و استون با خلوص ۹۹٪ محصول شرکت Merck آلمان، به همان شکل دریافت شده استفاده شدند. آزوبیس

جدول ۲ - جدول طراحی آزمایش ها به روش تاگوچی.

شماره آزمایش	زمان واکنش (h)	نسبت مولی آغازگر به مونومر	نسبت حجمی مونومر به حلال
۱	۳	۰/۰۰۱	۳
۲	۳	۰/۰۰۱۵	۱
۳	۳	۰/۰۰۲	۲
۴	۴	۰/۰۰۱	۱
۵	۴	۰/۰۰۱۵	۲
۶	۴	۰/۰۰۲	۳
۷	۵	۰/۰۰۱	۲
۸	۵	۰/۰۰۱۵	۳
۹	۵	۰/۰۰۲	۱

جدول ۳ - پاسخ های اندازه گیری شده در پلیمر شدن وینیل استات (عدم قطعیت در اندازه گیری: وزن های مولکولی ۲۹۵۰ ± درصد تبدیل ±۲/۸ درصد شاخه ای شدن ±۳/۱).

شماره آزمایش	وزن مولکولی PVAc (g/mol)	وزن مولکولی PVA (g/mol)	درصد تبدیل	درصد شاخه ای شدن گروه استیل
۱	۱۸۱۰۹۷	۶۱۶۸۹	۵۲/۶	۵۰/۰
۲	۹۵۱۵۱	۳۶۳۱۳	۳۹/۰	۳۳/۹
۳	۱۴۲۹۰۳	۵۱۰۴۴	۴۸/۱	۴۳/۱
۴	۹۳۴۰۵	۳۴۸۴۶	۳۸/۸	۳۷/۰
۵	۱۴۱۹۶۴	۴۹۱۸۸	۴۷/۵	۴۷/۵
۶	۱۷۸۰۴۳	۵۴۵۷۹	۶۳/۳	۶۶/۷
۷	۱۶۵۶۵۳	۵۸۷۸۳	۵۳/۱	۴۴/۰
۸	۱۷۷۱۵۳	۵۳۵۶۰	۷۰/۴	۶۹/۰
۹	۷۱۰۸۸	۲۵۶۹۳	۴۹/۲	۴۷/۴

آزمایش هر نقطه روی نمودارها متوسط سه نقطه است و این اعتبار نتایج را بالا می برد. هم چنین، باید توجه شود که نتایج به دست آمده در این پژوهش وابسته به سطوح در نظر گرفته شده برای عوامل واکنش است. از این رو، ممکن است با انتخاب سطوح دیگری برای عوامل، نتایج متفاوتی حاصل شود. به همین دلیل، انتخاب صحیح عوامل در طراحی آزمایش ها بسیار اهمیت دارد.

بررسی اثر عوامل بر مقدار تبدیل وینیل استات

تحلیل واریانس ارائه شده برای اثر عوامل بر درصد تبدیل وینیل استات در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به بزرگ تر بودن نسبت F از مقدار عددی ۴ در تحلیل ارائه شده، تمام عوامل در نظر گرفته شده مهم اند [۱۲]. از میان این عوامل نسبت حجمی مونومر به حلال بیشترین اثر و نسبت مولی آغازگر به مونومر کمترین اثر را بر درصد تبدیل دارد. گروه پژوهشی McKenna نیز با بررسی اثر نوع و غلظت حلال بر سرعت سینتیکی واکنش به نتیجه ای مشابه دست یافتند. آنها در این کار به اهمیت زیاد غلظت مونومر بر سرعت سینتیکی واکنش اشاره کرده اند [۱۰]. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، با افزایش زمان پلیمر شدن، درصد تبدیل وینیل استات افزایش یافته است. واکنش پلیمر شدن وینیل استات، واکنشی یک طرفه است که با گذشت زمان واکنش پیش رفت می کند. در نتیجه، درصد تبدیل وینیل استات افزایش می یابد. با ازدیاد زمان پلیمر شدن از ۳ به ۴ h مقدار افزایش درصد تبدیل کمتر از حالتی است که زمان پلیمر شدن از ۴ به ۵h افزایش پیدا می کند. این پدیده

راکتور مجهز به هم زن مکانیکی ریخته شد. محتوای درون راکتور هنگام انجام واکنش با دور ملایم هم زده شد. سپس ۰/۵ g سدیم هیدروکسید در ۱۰ mL متانول حل و به وسیله قیف چکاننده در دمای ۳۵°C به محلول درون راکتور اضافه شد. پس از گذشت ۱۲۰ min از شروع واکنش، پودر رسوب کرده پلی(وینیل الکل) به وسیله قیف بوختر جدا و چند مرتبه به وسیله متانول شسته شد. سپس رسوب حاصل ثابت شدن وزن (حدود ۱۲h) در دمای ۴۰°C، درون گرم خانه خلاء خشک شد [۷]. وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) تولیدی نیز با به کارگیری معادله (۲) در حلال آب و دمای ۳۰°C به دست آمد [۴،۱۴]:

$$[\eta] = 6.67 \times 10^{-4} M_n^{0.64} \quad (2)$$

تعیین درصد شاخه ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات)

برای تعیین درصد شاخه ای شدن (DB) گروه استیل مربوط به پلی(وینیل استات) لازم است، ابتدا درجه پلیمر شدن پلی(وینیل استات) و پلی(وینیل الکل) معین شود. سپس، با استفاده از معادله (۳) می توان درصد شاخه ای شدن گروه استیل مربوط به پلی(وینیل استات) را محاسبه کرد [۲،۷،۸]:

$$DB = \frac{DP_{PVAc}}{DP_{PVA}} - 1 \quad (3)$$

در این معادله، DP معرف درجه پلیمر شدن متوسط پلیمر است که به راحتی با استفاده از وزن مولکولی متوسط عددی هر یک از پلیمرها قابل محاسبه است [۷].

نتایج و بحث

جدول ۳ نتایج حاصل از آزمایش های انجام شده را نشان می دهد. با تکرار تعدادی از آزمایش ها به طور تصادفی، میزان عدم قطعیت در اندازه گیری وزن های مولکولی PVAc و PVA، درصد تبدیل وینیل استات و درصد شاخه ای شدن PVAc محاسبه شد که در بالای این جدول ذکر شده است. در این بخش، مقدار و نحوه اثر تک تک عوامل روی هر یک از پاسخ ها به طور جداگانه به کمک تحلیل واریانس (ANOVA) بررسی می شود.

از نمودارهای اثر اصلی برای نشان دادن نحوه اثر عوامل روی هر یک از پاسخ ها استفاده شده است. لازم به یادآوری است، نباید تصور کرد که هر نمودار تنها معرف سه نقطه است، بلکه بر اساس روش های طراحی

جدول ۴ - تحلیل واریانس برای مقدار اثر عوامل بر درصد تبدیل وینیل استات.

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص اثر	درصد اثر
زمان (h)	۲	۱۹۷۱۸۰	۹۵/۵۹۰	۱۶/۴۱۱	۱۷۹/۵۳۰	۲۷/۱۱۲
نسبت مولی آغازگر به مونومر	۲	۴۷/۴۰۵	۲۳/۷۰۲	۴/۰۶۹	۳۵/۷۵۶	۴/۲۰۴
نسبت حجمی مونومر به حلال	۲	۶۰۰/۱۲۴	۳۰۰/۰۶۲	۵۷/۵۱۵	۵۸۸/۴۷۴	۶۹/۲۰۳
خطا	۲	۱۷/۶۴۹	۵/۸۲۴	--	--	۵/۴۸۱
جمع	۸	۸۵۰/۳۶۰	--	--	--	۱۰۰/۰۰

رادیکال‌ها طی واکنش و اتلاف آنها، بازده آغازگر در غلظت‌های زیاد آغازگر با افزایش غلظت آن کاهش می‌یابد [۶].

با افزایش غلظت مونومر در محیط واکنش به دلیل افزایش سرعت پلیمر شدن، گرانیوی محلول واکنش افزایش می‌یابد. در نتیجه پدیده خودشتاب‌دهی زودتر آغاز می‌شود و درصد تبدیل بیشتر افزایش می‌یابد.

شکل ۳ روندی مشابه با شکل ۱ نشان می‌دهد که این پدیده را نیز با توجه به اثر ژل می‌توان توجیه کرد. روند تغییرات درصد تبدیل با تغییر عوامل در نظر گرفته شده با نتایج حاصل از کارهای پژوهشی انجام شده توسط Lyoo [۲] و سلطانی [۷] مطابقت دارد.

بررسی اثر عوامل بر مقدار شاخه‌ای شدن

در جدول ۵ تحلیل واریانس ارائه شده برای اثر عوامل روی شاخه‌ای شدن گروه استیل مربوط به پلی(وینیل استات) نشان داده شده است. با توجه به مقدار عددی نسبت F، اهمیت زیاد تمام عوامل در نظر گرفته شده مشخص می‌شود. باز هم بیشترین اثر مربوط به نسبت حجمی مونومر به حلال و کمترین اثر مربوط به نسبت مولی آغازگر به مونومر است.

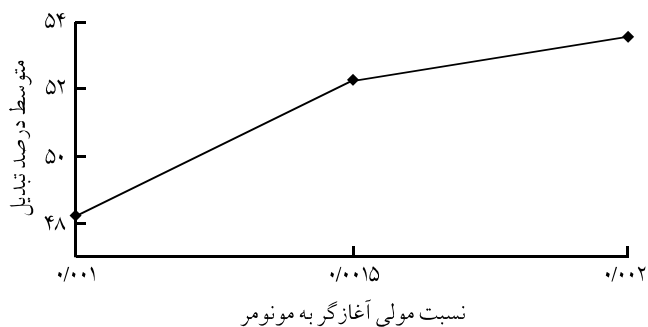
با توجه به شکل ۴ با افزایش زمان پلیمر شدن، مقدار شاخه‌ای شدن

را می‌توان با استفاده از پدیده خود شتاب‌دهی در پلیمر شدن رادیکالی توجیه کرد. طبق مشاهدات با افزایش زمان پلیمر شدن، گرانیوی محلول واکنش افزایش می‌یابد و با افزایش گرانیوی پدیده خودشتاب‌دهی اتفاق می‌افتد که باعث افزایش سریع درصد تبدیل وینیل استات می‌شود [۶].
با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ با افزایش غلظت آغازگر و غلظت مونومر مقدار تبدیل افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان با استفاده از معادله سینتیک سرعت واکنش توجیه کرد:

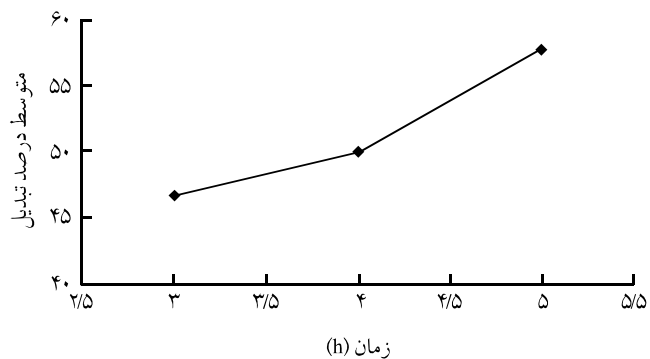
$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = K_p [M]_0 (1-x)[I]^{0.5} \quad (4)$$

در معادله (۴)، $[M]_0$ غلظت اولیه مونومر، $[I]$ غلظت آغازگر، x مقدار تبدیل و K_p ثابت سرعت کلی واکنش اند [۶]. این معادله نشان می‌دهد، سرعت واکنش با غلظت اولیه مونومر و غلظت آغازگر رابطه مستقیم دارد.

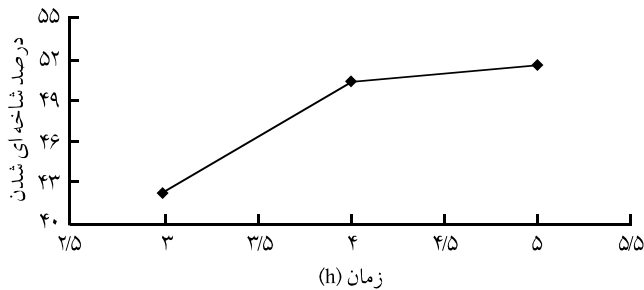
با توجه به شکل ۲، مقدار افزایش درصد تبدیل با تغییر غلظت آغازگر از سطح ۱ به ۲ نسبت به حالتی که این عامل از سطح ۲ به ۳ تغییر داده شده، بیشتر است. دلیل این امر را می‌توان به کاهش بازده آغازگر با افزایش غلظت این ماده نسبت داد. با توجه به افزایش غلظت رادیکال آزاد در محیط واکنش با افزایش غلظت آغازگر و در نتیجه برخورد این



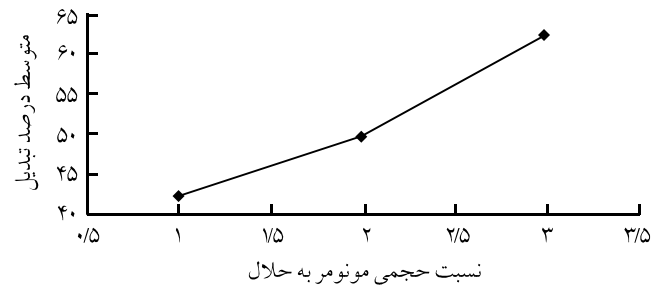
شکل ۲ - اثر نسبت مولی آغازگر به مونومر بر درصد تبدیل وینیل استات.



شکل ۱ - اثر زمان واکنش بر درصد تبدیل وینیل استات.



شکل ۴ - اثر زمان پلیمر شدن بر درصد شاخه‌ای شدن گروه استیل مربوط به پلی (وینیل استات).



شکل ۳ - اثر نسبت حجمی مونومر به حلال بر درصد تبدیل وینیل استات.

شدن پلیمر دارد. این حالت با توجه به اثر ژل در زمان‌های طولانی‌تر واکنش (درصد تبدیل بیش از ۵۰٪) توجیه می‌شود. بدین ترتیب که به علت کاهش غلظت مونومر نسبت به ابتدای واکنش و نیز گرانش و شدن مخلوط واکنش (کمتر شدن تحرک درشت مولکول‌ها)، سرعت برخورد رادیکال‌ها با مونومرها و درشت مولکول‌ها کندتر می‌شود. در نتیجه، شاخه‌ای شدن در زمان‌های انتهایی واکنش سرعت کمتری دارد.

با افزایش غلظت آغازگر به دلیل افزایش غلظت رادیکال آزاد در سامانه پلیمر شدن و پایدارتر بودن رادیکال ایجاد شده روی گروه استیل پلی (وینیل استات) نسبت به کربن‌های زنجیر اصلی، مقدار شاخه‌ای شدن گروه استیل افزایش می‌یابد که این پدیده را می‌توان در شکل ۵ مشاهده کرد. همان‌طور که قبلاً گفته شد، به دلیل کاهش بازدهی آغازگر با تغییر سطح این عامل از ۲ به ۳ مقدار شاخه‌ای شدن گروه استیل تنها به مقدار بسیار کمی تغییر کرده است.

با افزایش غلظت مونومر در سامانه پلیمر شدن با توجه به شکل ۳ مقدار تبدیل افزایش یافته و در نتیجه غلظت پلیمر در محیط واکنش افزایش می‌یابد. هرچه غلظت پلیمر در سامانه بیشتر باشد، واکنش انتقال زنجیر به پلیمر بیشتر انجام می‌شود. در نتیجه، شاخه‌ای شدن پلیمر و گروه استیل بیشتر اتفاق می‌افتد (شکل ۵).

با توجه به معادله ارائه شده توسط فلوری (معادله (۶)) مربوط به

گروه استیل مربوط به پلی (وینیل استات) افزایش می‌یابد. این امر با توجه به این که شاخه‌ای شدن در پلیمر شدن رادیکالی در اثر واکنش‌های انتقال به پلیمر انجام می‌گیرد، قابل توجیه است. سرعت واکنش انتقال به پلیمر به طور مستقیم تابع غلظت پلیمر است [۶]:

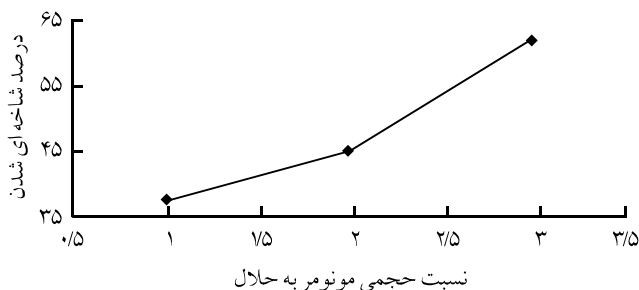
$$R_{tr,p} = k_{tr,p}[M][P] \quad (5)$$

در این معادله، $[M]$ غلظت رادیکال‌ها در محیط واکنش و $k_{tr,p}$ ثابت سرعت واکنش انتقال به پلیمر است. در ابتدای پلیمر شدن زنجیری به دلیل کم بودن درصد تبدیل و کم بودن غلظت پلیمر، سرعت واکنش انتقال به پلیمر کمتر است و در نتیجه در ابتدای پلیمر شدن، پلیمری خطی با وزن مولکولی نسبتاً زیاد تولید می‌شود. با پیش رفت واکنش و افزایش غلظت پلیمر، شدت واکنش انتقال به پلیمر افزایش یافته و شرایط برای شاخه‌ای شدن پلیمر تولیدی فراهم می‌شود [۶، ۹]. به دلیل پایدارتر بودن رادیکال ایجاد شده روی کربن گروه استیل، شاخه‌ها بیشتر روی گروه استیل ایجاد می‌شوند و در نهایت با افزایش زمان پلیمر شدن، درصد شاخه‌ای شدن گروه استیل افزایش می‌یابد [۹].

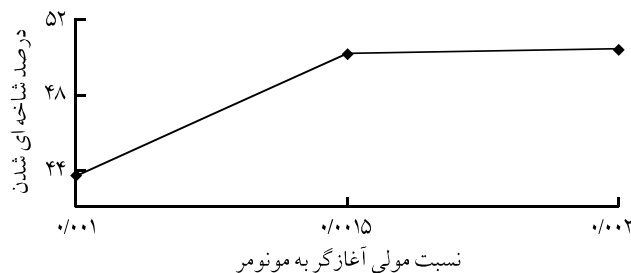
همان‌طور که در شکل ۴ ملاحظه می‌شود، افزایش زمان پلیمر شدن از ۴ به ۵h نسبت به تغییر زمان از ۳ به ۴h، اثر کمتری بر مقدار شاخه‌ای

جدول ۵ - تحلیل واریانس برای اثر عوامل بر درصد شاخه‌ای شدن گروه استیل مربوط به پلی وینیل استات.

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص اثر	درصد اثر
زمان (h)	۲	۱۴۹/۶۲۴	۷۴/۸۱۲	۸/۵۸۸	۱۳۲/۲۰۲	۱۷/۰۳۲
نسبت مولی آغازگر به مونومر	۲	۸۷/۲۲۵	۴۳/۶۱۲	۵/۰۰۶	۶۹/۸۰۳	۵/۸۲۵
نسبت حجمی مونومر به حلال	۲	۹۴۴/۰۰۶	۴۷۲/۰۰۳	۵۴/۸۸۳	۹۲۶/۵۸۴	۷۷/۳۲۶
خطا	۲	۱۷/۴۲۱	۸۷۱۰	--	--	۵/۸۱۷
جمع	۸	۱۱۹۸/۲۷۹	--	--	--	۱۰۰/۰۰



شکل ۶ - اثر نسبت حجمی مونومر به حلال بر درصد شاخه ای شدن گروه استیل مربوط به پلی (وینیل استات).



شکل ۵ - اثر نسبت مولی آغازگر به مونومر بر درصد شاخه ای شدن گروه استیل مربوط به پلی (وینیل استات).

وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) پی برد. طبق این نتایج در حالی که نسبت حجمی مونومر به حلال بیشترین اثر را بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) دارد، زمان واکنش تبدیل وینیل استات اثری بر وزن مولکولی پلیمر نهایی (PVA) ندارد. با افزایش زمان پلیمر شدن مقدار شاخه های ایجاد شده روی گروه استیل پلی (وینیل استات) افزایش می یابد و باعث افزایش وزن مولکولی پلی (وینیل استات) می شود.

با صابونی شدن پلی (وینیل استات)، گروه هیدروکسی جایگزین گروه استیل پلی (وینیل استات) شده و در نتیجه شاخه های ایجاد شده روی گروه استیل از زنجیر اصلی جدا می شود [۹]. به همین دلیل، زمان پلیمر شدن وینیل استات اثر چندانی بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) ندارد. اگرچه مقدار نسبت F برای عامل نسبت مولی آغازگر به مونومر اندکی کمتر از ۴ است، بنابراین اثر آن بر وزن مولکولی PVA کم است، ولی همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود، با افزایش غلظت آغازگر در واکنش تولید پلی (وینیل استات)، وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) کاهش می یابد. این پدیده را می توان با افزایش غلظت رادیکال آزاد در محیط واکنش و در نتیجه افزایش سرعت واکنش های اختتام توجیه کرد. این امر باعث می شود، وزن مولکولی پلیمر کاهش یابد.

در شکل ۸ ملاحظه شود، با افزایش غلظت مونومر در سامانه پلیمر شدن وینیل استات، وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) افزایش یافته

چگالی اتصالات در پلیمر شدن زنجیری می توان به رابطه مستقیم مقدار تبدیل وینیل استات با مقدار شاخه ای شدن پلیمر تولیدی پی برد [۶]:

$$\rho = -C_p \left[1 + \left[\frac{1}{x} \right] \ln(1-x) \right] \quad (6)$$

در این معادله، ρ چگالی اتصالات، C_p ثابت انتقال به پلیمر ($C_p = k_{tr,p}/k_p$) و x مقدار تبدیل وینیل استات است. طبق این معادله با افزایش درصد تبدیل، چگالی اتصالات افزایش می یابد.

در سامانه پلیمر شدن زنجیری وینیل استات ثابت انتقال به پلیمر، نسبت به سایر سامانه های پلیمر شدن بزرگ تر است. به همین دلیل در این سامانه، انتقال به پلیمر اهمیت بیشتری دارد [۹]. به عنوان مثال، مقایسه ثابت های انتقال به پلیمر در سامانه های پلیمر شدن وینیل استات، استیرن و متیل متاکریلات نشان می دهد، C_p ثابت های انتقال برای سامانه پلیمر شدن وینیل استات از مرتبه 10^{-3} و برای پلیمر شدن استیرن و متیل متاکریلات از مرتبه 10^{-4} است [۹].

بررسی اثر عوامل بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل)

با استناد به نسبت F در تحلیل واریانس مربوط به اثر عوامل بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل)، (جدول ۶) می توان به اهمیت نسبی عوامل بر

جدول ۶- تحلیل واریانس برای اثر عوامل بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل).

عامل	درجه آزادی	مجموع مربعات	واریانس	نسبت F	جمع خالص اثر	درصد اثر
زمان (h)	۲	۲۵۵۹۹۶۹۶	۱۲۷۹۹۸۴۸	۰/۸۰۹	۰/۰۰	۰۰/۰۰
نسبت مولی آغازگر به مونومر	۲	۱۰۰۰۴۱۹۹۷	۵۰۰۲۰۹۹۸	۳/۱۶۳	۶۸۴۲۱۲۸۸	۵/۷۴۴
نسبت حجمی مونومر به حلال	۲	۳۴۰۷۲۴۵۹	۵۱۷۰۳۶۲۲۹	۳۲/۷۰۲	۲۴۵۱۷۵۰	۸۴/۱۴۵
خطا	۲	۳۱۶۲۰۷۰۹	-	-	-	۱۰/۱۱۱
جمع	۸	-	-	-	-	۱۰۰/۰۰

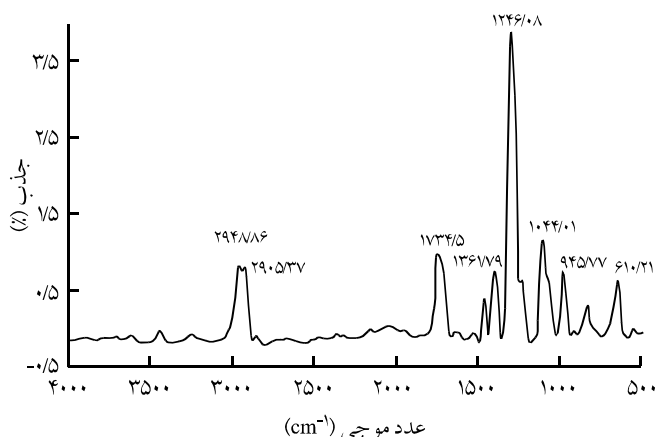
- اثر عواملی که در طراحی آزمایش ها لحاظ نشده است (از جمله سایر عوامل واکنشی یا برهم کنش بین عوامل موجود) و
- خطای تصادفی در آزمایش.

همان طور که در جدول های ۴ تا ۶ ملاحظه می شود، مقدار خطای کل (شامل هر سه مورد یادشده) در بررسی مقدار اثر عوامل بر درصد تبدیل و نیز درصد شاخه ای شدن گروه استیل مربوط به پلی (وینیل استات) حدود ۵ درصد و برای اثر عوامل بر وزن مولکولی پلی (وینیل الکل) حدود ۱۰ درصد است. این بدان معنی است که گرچه در نظر نگرفتن عوامل دیگر از جمله برهم کنش ها خطای چندان زیادی را در محاسبات وارد نکرده است، ولی در ادامه این پژوهش لحاظ کردن این عوامل از ابتدا در طراحی آزمایش ها می تواند منجر به نتایج دقیق تری شود.

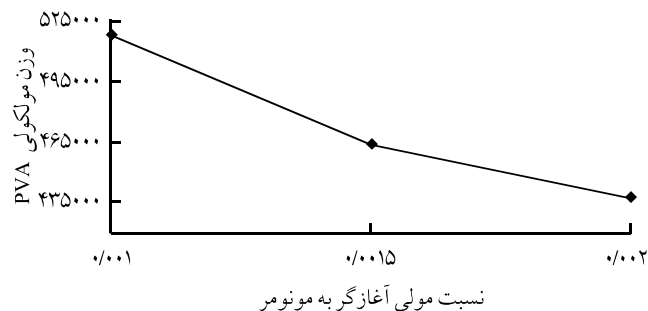
تعیین درصد آب کافت

به منظور بررسی ساختار و تعیین درصد آب کافت پلی (وینیل الکل) از طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه استفاده شد. به طور نمونه طیف های مربوط به نمونه های PVAc و PVA مربوط به آزمایش ۱ (که دارای بیشترین وزن مولکولی در جدول ۳ هستند) به ترتیب در شکل های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است.

گروه های کربونیل در پلی (وینیل استات) همیشه یک جذب قوی در محدوده ۱۷۰۰ تا 1750 cm^{-1} نشان می دهد که از ارتعاش های کششی - خمشی پیوند $C=O$ ناشی می شود (شکل ۱۰). استرها جذب شدیدی در محدوده ۱۲۰۰ تا 1300 cm^{-1} نیز نشان می دهند [۱۵]. جذب های کششی CH و CH_2 معمولاً در محدوده ۲۸۴۰ تا 3000 cm^{-1} قرار می گیرد. هم چنین، پیک ایجاد شده در محدوده $1500-1300 \text{ cm}^{-1}$ ناشی از تغییر شکل لرزشی CH/CH_2 است [۱۶].



شکل ۹ - طیف زیرقرمز تبدیل فوریه مربوط به پلی (وینیل استات) تولیدی در آزمایش ۱.



شکل ۷ - اثر نسبت مولی آغازگر به مونومر در پلیمر شدن وینیل استات بر وزن مولکولی عددی پلی (وینیل الکل).

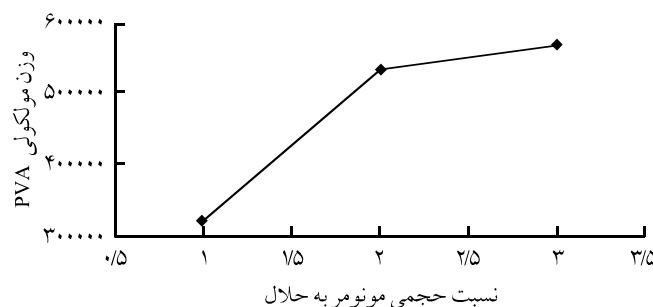
است. اثر زیاد نسبت مونومر به حلال بر وزن مولکولی عددی پلی (وینیل الکل)، به سادگی با توجه به معادله شناخته شده (۷) قابل توجیه است:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{k_{tc}[R]}{2k_p[M]} + \frac{k_{td}[R]}{k_p[M]} + C_s \frac{[S]}{[M]} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad (7)$$

طبق این معادله با افزایش نسبت حجمی مونومر به حلال در پلیمر شدن وینیل استات، نسبت مولی آنها $([M]/[S])$ هم زیاد شده و در نتیجه درجه پلیمر شدن زنجیر اصلی در پلی (وینیل استات) افزایش می یابد که پس از صابونی شدن منجر به تولید PVA با وزن مولکولی زیاد می شود [۶].

عوامل خطا

یکی از مهم ترین مزایای استفاده از روش طراحی آزمایش ها تعیین مقدار خطا در تحلیل نتایج است. به طور کلی، در روش تاگوچی مقدار خطای گزارش شده در جدول ANOVA ناشی از یک یا چند عوامل زیر است:
- اثر عوامل محیطی کنترل نشده (عوامل ایجاد اغتشاش)،



شکل ۸ - اثر نسبت حجمی مونومر به حلال در پلیمر شدن وینیل استات بر وزن مولکولی عددی پلی (وینیل الکل).

$$H = \frac{A_{OH}}{A_{C=O}} = \frac{3.5}{0.1875} \quad (8)$$

$$D.H\% = \frac{H}{H+1} \times 100 = \frac{3.5}{3.6875} \times 100 = 94.5\% \quad (9)$$

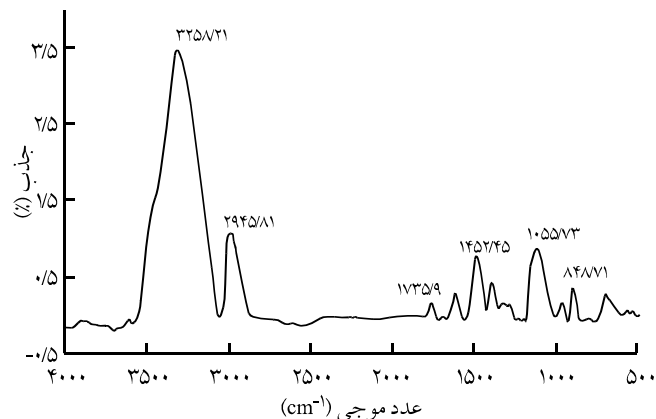
همان طور که ملاحظه می شود، درصد آب کافت پلی(وینیل الکل) تولیدی نسبتاً زیاد است. با توجه به وزن مولکولی و درصد آب کافت پلی(وینیل الکل) تولیدی می توان از این پلیمر در پوشش دهی سطح کاغذ که نیازمند پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی و درجه آب کافت زیاد است، استفاده کرد [۱].

نتیجه گیری

با بررسی اثر عوامل واکنش در پلیمر شدن وینیل استات، روی درصد تبدیل مونومر، مقدار شاخه ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات) و وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) مشخص شد. در بین عوامل عملیاتی، نسبت حجمی مونومر به حلال بیشترین اثر را بر درصد تبدیل وینیل استات، مقدار شاخه ای شدن گروه استیل در پلی(وینیل استات) و وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) دارد. تمام عوامل در نظر گرفته شده اثر قابل توجهی بر درصد تبدیل وینیل استات و مقدار شاخه ای شدن گروه استیل پلی(وینیل استات) دارند. زمان پلیمر شدن وینیل استات اثر زیادی بر وزن مولکولی پلی(وینیل الکل) تولیدی ندارد. با انتخاب زمان پلیمر شدن وینیل استات در اقتصادی ترین سطح (۳ h) و نسبت مولی آغازگر به مونومر معادل با ۰/۰۰۱ و نسبت حجمی مونومر به حلال برابر ۳ می توان به پلی(وینیل الکل) با وزن مولکولی و درجه آب کافت مناسب برای کاربرد در پوشش دهی کاغذ دست یافت.

مراجع

1. Finch C.A., *Poly(vinyl alcohol) Properties and Applications*, Wiley, New York, 5-37, 1973.
2. Lyoo W.S. and Ha W.S., Preparation of Syndiotactic-rich High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) Microfibrillar Fiber by Photoinitiated Bulk Polymerization and Saponification, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 55-70, 1997.
3. Kokabi M., Sirousazar M., and Hassan Z.M., PVA-clay Nanocomposite Hydrogels for Wound Dressing, *Eur. Polym. J.*, **43**, 773-781, 2007.
4. *Polymer Handbook*, Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A., Abe A., and Bloch D.R. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 4th ed., VII/18, 2005.
5. 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.
6. Odian G., *Principles of Polymerization*, John Wiley and Sons, New York, 4th ed, 250-254, 2004.
7. Soltani S., Asempour H., and Jamshidi H., Investigation of Reaction Conditions for Preparation of Medium Molecular



شکل ۱۰ - طیف زیرقرمز تبدیل فوریه مربوط به پلی(وینیل الکل) تولیدی در آزمایش ۱.

گروه های هیدروکسی در پلی(وینیل الکل) با توجه به مقدار درگیر بودن در پیوند هیدروژنی یک جذب قوی در محدوده ۳۲۰۰ تا ۳۶۵۰ cm⁻¹ نشان می دهند که از ارتعاش های کششی - خمشی پیوند OH ناشی می شود. هر چه گروه های هیدروکسی بیشتر درگیر پیوند هیدروژنی باشند، محدوده بروز پیک به ۳۲۰۰ نزدیک تر است. پیک مربوط به ارتعاش های کششی C-O معمولاً در محدوده ۱۲۶۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ ظاهر می شود [۱۶]. پیک ضعیف ظاهر شده در ۱۷۳۵ cm⁻¹ نشان دهنده وجود گروه استات باقی مانده در واکنش آب کافت است [۱۶].

با استفاده از شدت پیک های جذبی مربوط به گروه های هیدروکسیل (در ۳۲۵۸ cm⁻¹) و کربونیل (در ۱۷۳۵ cm⁻¹) در طیف پلی(وینیل الکل) می توان درصد آب کافت را در این نمونه تخمین زد. اگر نسبت این دو پیک با H نشان داده شود، درصد یا درجه آب کافت از معادلات (۸) و (۹) به دست می آید:

- Weight Poly(vinyl alcohol) as Emulsifier, *Iran. Polym. J.*, **16**, 439-447, 2007.
8. Lyoo W.S., Lee S.G., Kim J.P., Han S.S., and Lee C.J., Low Temperature Suspension Polymerization of Vinyl Acetate Using 2,2-Azobis(2,4-dimethylvaleronitrile) for the Preparation of High Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) with High Yield, *Colloid. Polym. Sci.*, **276**, 951-959, 1998.
9. Lindemann M.K., *Vinyl Polymerization, Part I, Vol. 1: The Mechanism of Vinyl Acetate Polymerization*, Dekker, New York, 1967.
10. McKenna F. and Villanueva A., Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization. Part II. Vinyl Acetate, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **37**, 589-601, 1999.
11. Montgomery D.C., *Design and Analysis of Experiments*, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, 1997.
12. Roy K.R., *Design of Experiments Using Taguchi Approach: 16 Steps to Product and Process Improvement*, John Wiley and Sons, New York, 2001.
13. Erbil H.Y., *Vinyl Acetate Emulsion Polymerization and Copolymerization with Acrylic Monomers*, CRC, USA, 2000.
14. Pritchard J.G., *Poly(vinyl alcohol); Basic Properties and Uses*, Gordon Breach, London 1970.
15. Vollhardt K.P.C. and Schore N.E., *Organic Chemistry-Structure and Function*, 5th ed., Freeman W.H. (Ed.), New York, 2007.
16. Kaczmarek H. and Podgorski A., The Effect of UV-irradiation on Poly(vinyl alcohol) Composites with Montmorillonite, *J. Photochem. Photobiol., Part A: Chemistry*, **191**, 209-215, 2007.