

^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 و سیل استات در مثال 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 مثال آماری برولی نیز در تعیین نوع کولیمیر و درصد هیدرولیز آن استفاده شده است. نتایج این پژوهش نشان می دهد که از این طریق می توان اثر زمان، حلال و دمای پلیمرشدن و ساختار کولیمیر نهایی را با توجه به این معادلات مدلسازی کرد.

واژه های 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 زود و پایداری مناسب برای محصول بدست آید [۱]. انحلال پذیری عاملی فیزیکی است که از نیروهای ناشی از برهم کشت مونومر - حلال، پلیمر - پلیمر و پلیمر - حلال یا در نظر گرفتن روابط ترمودینامیکی کنترل می گردد، در حالی که گرانروی یک عامل رئولوژیکی است که با ساختار مولکولی پلیمر کنترل می شود. ساختار مولکولی پلیمر نیز با توجه به سینتیک واکنش و از طریق کنترل سرعت پیشرفت، پایان یا واکنشهای انتقال در پلیمرشدن تغییر می کند [۲،۳]. با افزایش درصد هیدرولیز در پلی وینیل استات ممانعت در برابر تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین زنجیرهای پلیمری یا پلیمر افزایش می یابد 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 گرانروی دو عامل مهم فیزیکی است که در تهیه پلی وینیل استات مورد توجه قرار می گیرد. درصد سهمی از پلی وینیل استات با توجه به انحلال پذیری آن به صورت چسب مصرف می شود و از عمل گرانروی در ساخت پلیمرهای زلی استفاده می شود تا این پلیمر در فرایندهای مختلف ساخت مواد شیمیایی با استفاده

* سمنون نکات، پیام نگار: MA.Semsar@ef.modares.ac.ir

کاتالیزور بتزویل پروکسید (۱۵٪) درصد وزنی نسبت به مونومر، تحت نیروژن 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 گرانیروی دانسی در استون در دمای ۳۰° C با استفاده از گرانیروی سنخ استوالد انجام گرفته و وزن مولکولی پلیمر (M_w) با استفاده از معادله سارک هواگینگ 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. پتاسیم 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 فنل فتالین یا متیل اورانژ تیتروسی می گردد. درصد هیدرولیز پلی وینیل استات مطابق با معادله ۲ محاسبه می گردد [۵]:

$$S = \frac{8}{6} (B - V)N \quad (2)$$

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

دستگاهها

از دستگاههای رزونانس مغناطیسی هسته ¹H NMR (۹۰ MHz) ساخت ژول و ¹³C NMR و ¹H (۵۰ 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 [۱۰۳]. این دو عامل در ساخت پلیمر به صورت پیشسازدن 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 [۷-۵]. در مورد پلیمر شدن امولسیونی اشاره به این نکته لازم است که تعداد برهم کنشها بیشتر و متنوعترند 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 گرانیروی و کنترل هر یک در پلیمر شدن در محلول، مدلسازی 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 بتزویل پروکسید به صورت غیرخطی مدلسازی 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 مدلسازی مولکولی پلی وینیل استات با توجه به نوع کریلین 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 بتزویل پروکسید با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد است. پتاسیم 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

| شماره آزمایش | زمان واکنش (h) | حرم 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 |

درصد تبدیل مونومر در زمان کوتاھتری 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 نظر 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 آنجا که 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 فیلاگزارش شده است [۵]. در اینجا نتایج پلیمر شدن وینیل استات در متانول در دماهای ۵۰ °C و ۶۰ °C با کمک معادلات درجه سه غیرخطی محاسبه شده است. در این محاسبات از روش ماتریس، که صورت کلی آن فیلاگزارش شده است، به صورت غیرخطی با پارامترهای X و X' و XX' و X'' استفاده می شود. درصد تبدیل پلیمر (X) در دماهای ۵۰ °C و ۶۰ °C بر حسب زمان ۱ در معادلات ۳ و ۴ نشان داده شده است:

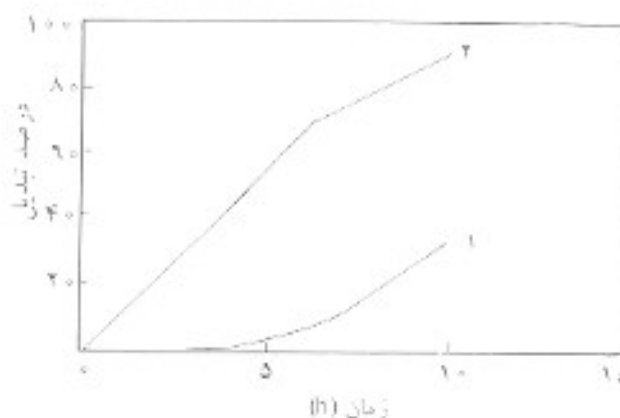
$$X = 0.2232962 - 0.2682681X' + 0.2084441X'' + 0.23487881X'^2 \quad (3)$$

$$X = 0.089676 - 1.0/38621X' + 0.222941X'' + 0.471151X'^2 \quad (4)$$

ساختار دقیق پلیمر استفاده شده است. حلالهای مصرفی نیز DMSO-d^6 و CDCl_3 است.

نتایج

نتایج حاصل از پلیمر شدن در محلول وینیل استات در متانول با استفاده از کاتالیزور بنتروئیل پروکسید در دماهای ۵۰ °C و ۶۰ °C به صورت درصد تبدیل و زمان در جدولهای شماره ۱ و ۲ نشان داده شده است. چنانچه فیلاگزارش شده است، غلظت متانول در پلیمر شدن در محلول وینیل استات به علت تشکیل استانهید و واکنش انتقال وزن مولکولی پلیمر را کاهش 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 °C و ۶۰ °C تنظیم شده است. اثر دما در این پلیمر شدن بستگی به تشکیل آلدهید، استری شدن یا مونومر و واکنشهای انتقال و غلظت مولر آغازگر و نوع حلال دارد. ولی، از آنجا که سرعت واکنش تابع 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

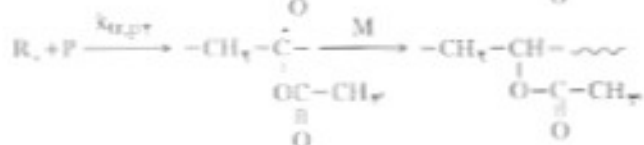
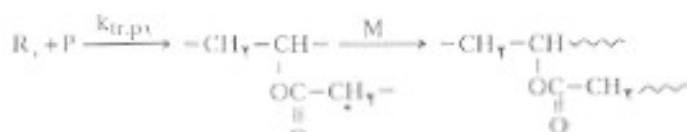


شکل ۱- درصد تبدیل پلی وینیل استات بر حسب زمان در: (۱) ۶۰ °C و (۲) ۵۰ °C.

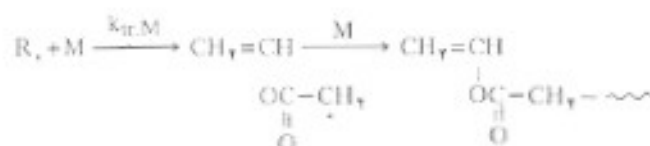
۱ - مرحله پیشرفت پلیمر شدن



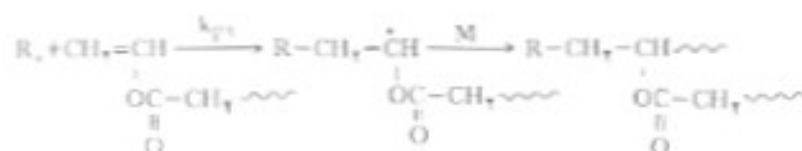
۲ - انتقال به زنجیر



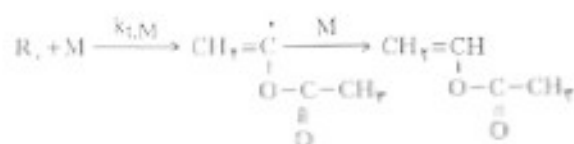
۳ - پلیمر شدن



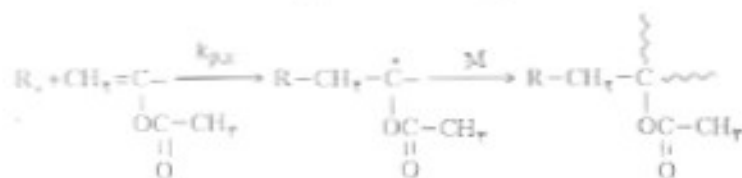
۴ - انتقال به مونومر



۵ - کوپلیمر شدن از طریق پیوند دوگانه



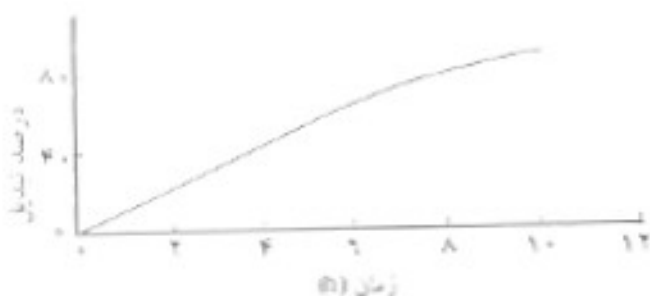
۶ - انتقال به مونومر



۷ - کوپلیمر شدن

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

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



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

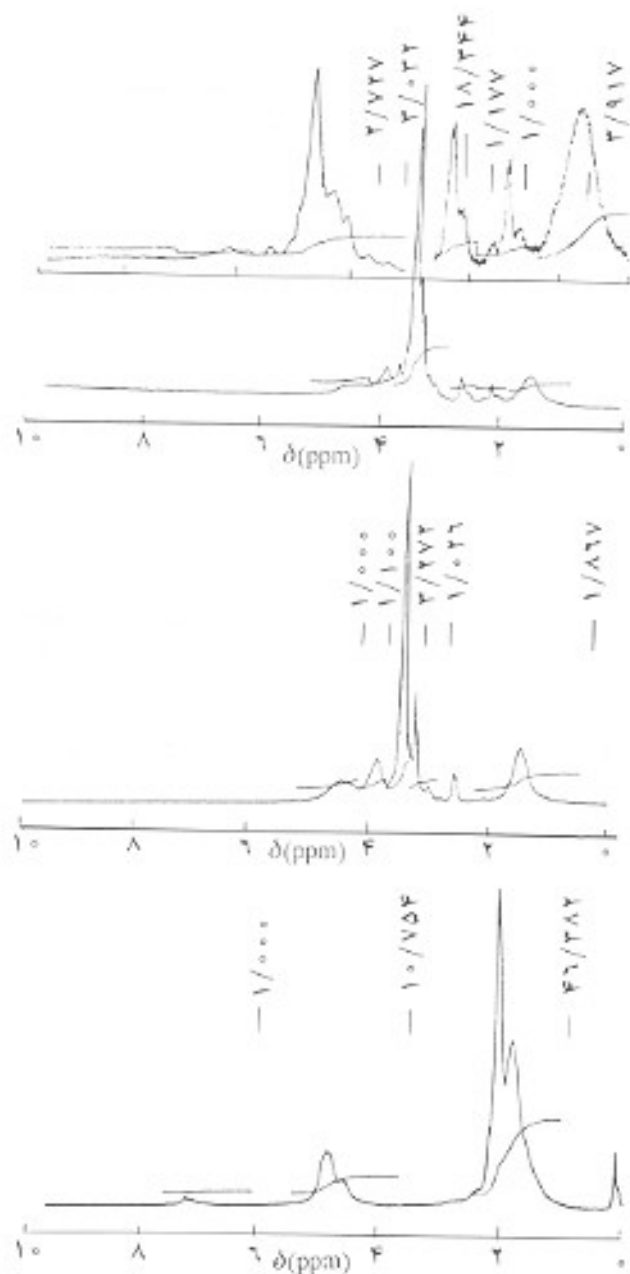
نتایج محاسبات حاصل از این معادلات با نتایج تجربی همخوانی مطلوبی دارد. شکل ۲ مدل سازی درصد تبدیل (وزنی) وینیل استات با زمان را در دمای ۶۰ °C نشان می‌دهد. اختلاف نتایج محاسباتی با نتایج آزمایشگاهی از این واکنش در جدول ۳ نشان داده شده است.

درصد هیدرولیز پلی وینیل استات با استفاده از 1H NMR تحلیلات انجام گرفته توسط مؤلف و محققان دیگر نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاتالیزور، 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 پیک

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) ۱/۲، (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 .

| x_i | y_i | η_i^* | η_i |
|-------|-------|------------|----------|
| ۰ | ۰ | ۰/۰۸۹۶۷ | ۰/۰۸۹۶۷ |
| ۴ | ۴۲/۷۱ | ۴۳/۶۱ | -۰/۹۰ |
| ۶ | ۶۵/۴۷ | ۶۳/۶۸ | ۱/۰۷۹ |
| ۱۰ | ۸۹/۳۱ | ۸۸/۹۵ | -۱/۲۴ |

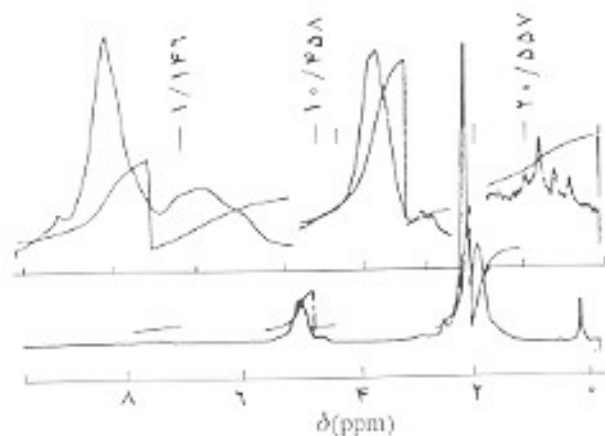
* مقدار مدلسازی شده (۱۰ است).

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 CO 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.

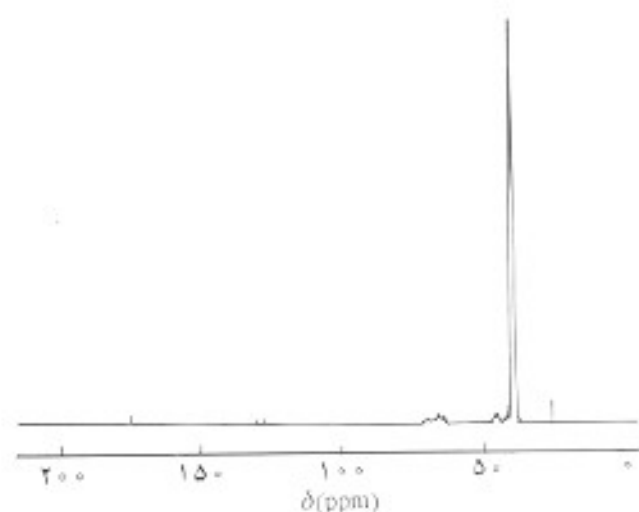
| نمونه | $[\eta]$ | x | M_n | h |
|--------|----------|-------|--------|-----|
| PVAcI | ۰/۵۵ | ۶۵/۴۷ | ۳۵۳۰۰۰ | ۷ |
| PVAcII | ۰/۸۴ | ۸۹/۳۱ | ۶۹۵۰۰۰ | ۹/۴ |



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 $-\text{CH}_3-$ در ناحیه $1/78071$ و $1/86576$ ppm، $-\text{CH}_2-$ در ناحیه $1/99980$ ، $1/12136$ و $2/12846$ ppm و $-\text{CH}-$ در ناحیه $4/89036$ ppm است. در هنگام واکنش (شکل ۳)، از شدت جذب پیک $-\text{CH}-$ در ناحیه $4/6$ ppm بتدریج کاسته می‌شود، در حالی که به شدت جذب پیک $-\text{OH}$ 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 n را از معادله ۴ محاسبه کرد.

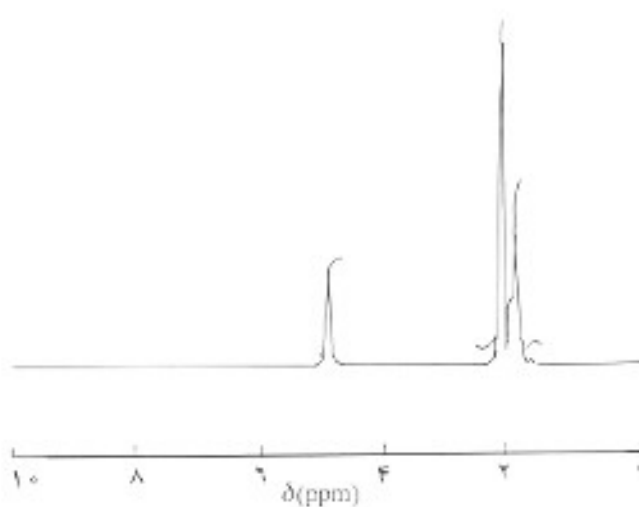
از آنجا که ترتیب قرار گرفتن مونومر در پلیمر بستگی به



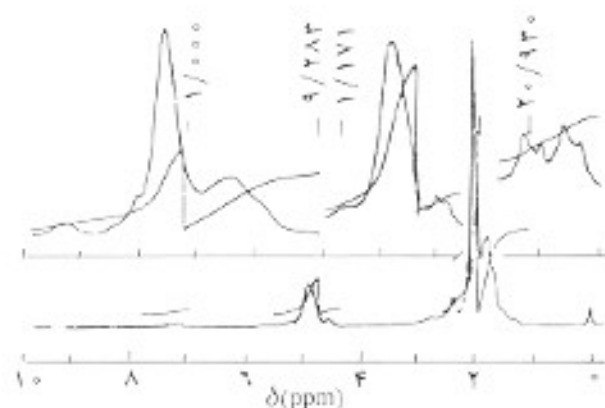
شکل ۴- طیف ^{13}C NMR پلی‌وینیل استات در حلال CDCl_3 .

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

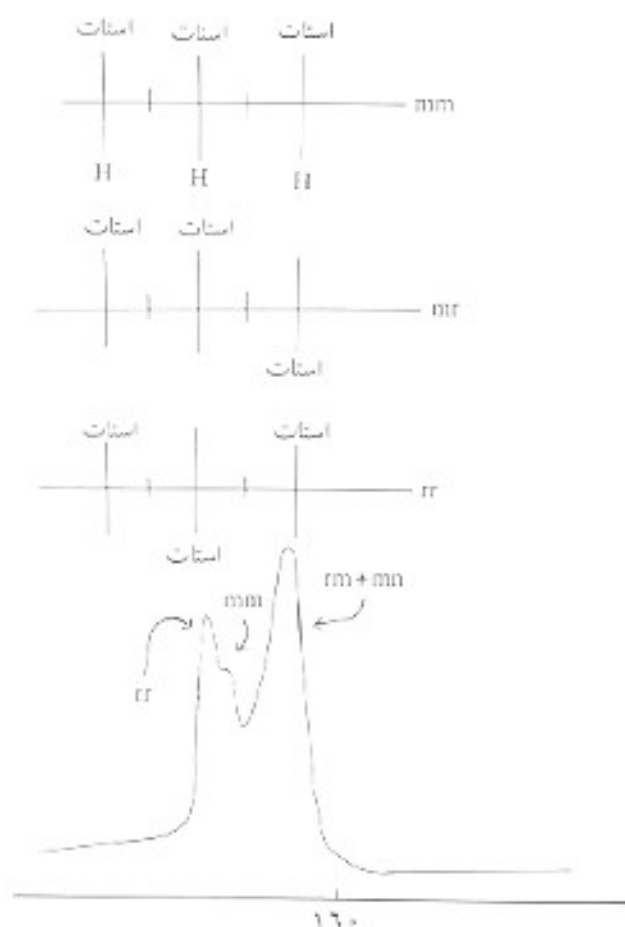
مسئله انحلال‌پذیری نیز در CDCl_3 وجود دارد و پدیده زل شدن، غلظت نمونه‌های آزمایش شده را کمتر می‌سازد. اگرچه می‌توان با افزایش دما یعنی در دمای 323K تا حدی این مشکل را برطرف کرد، ولی روش‌های پیشرفته و پیچیده‌تری لازم است. به همین دلیل، طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات در شرایط 500MHz و با



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



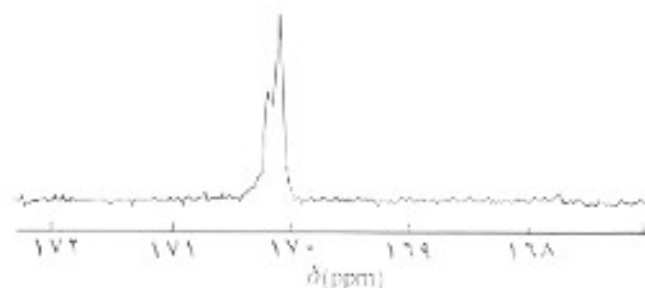
شکل‌های ۷- طیف ^1H NMR پلی‌وینیل استات نمونه PVAcII.



شکل ۹- ریزساختار پلی وینیل استات.

ریزساختار پلی وینیل استات

ریزساختار دقیقتر پلی وینیل استات را می‌توان 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 ویژه‌ای 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 mm+mr نشان داده شده است. با توجه به مکانیسم پلیمر شدن و درصد کم رُل (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 .

واکشیهای 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 می‌گردد [۱۱]. شکل ۹ طیف ^{13}C NMR پلی وینیل استات تهیه شده در دمای 60°C در حلال CDCl_3 را نشان می‌دهد. از آنجا که این طیف صرفاً کربن نوع CH_2 را در ناحیه ۶۰ ppm و کربن CH_3 را در ناحیه ۲۹ ppm و کربن CH را در ناحیه ۶۶ ppm همراه با کربن CO در ناحیه ۱۷۰ ppm نشان می‌دهد. جزء اصلی ساختار پلیمر از واحد اصلی وینیل استات (A) تشکیل شده است. از آنجا که جذبه‌های 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 می‌شود. بنابراین واکنشهای عمده پلیمر شدن از نوع ۱ و ۳ است.

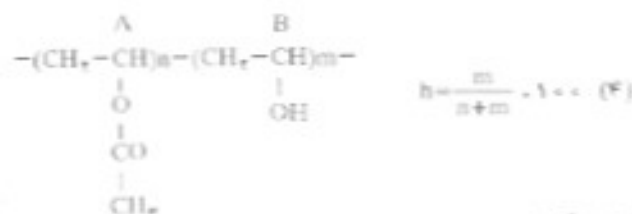
مدلسازی ساختار پلی وینیل استات و وزن مولکولی پلی وینیل استات

حال با توجه به ساختار کربن پلیمر و تشکیل مرکز نامتوازن Cxy در پلیمر، مونومر وینیلی به صورتی به زنجیر پلیمر اضافه می‌شود که اجزای دوتایی (dyad) ساختاری آن از نوع r یا m باشد. ترتیب احتمالی اجزای دوتایی AA, AB و BB را می‌توان با مدل آماری برنولی با استفاده از نتایج ^{13}C NMR و ^1H 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 می‌شود 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 می‌دهد.

مراجع

1. DeZea Bermudez V., Passos de Almeida P. and Seita J. F.; *J. Chem. Ed.*; **75**, 1410, 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., Marteen 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 مدل سازی شده است. ساختار مولکولی پلی وینیل استات نیز با استفاده از نتایج گرانروی و تیتراسیون محاسبه و از روش رزونانس مغناطیسی هسته پروتون (^1H NMR و ^{13}C NMR) نیز استفاده شده است تا تعداد واحدهای n و m محاسبه شود. با استفاده از نوع کربن ریز ساختار 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.

قدرتانی

آزمایشهای ^{13}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 قدرتانی می شود.