

چکیده

پلی وینیل الکل به شماره ثبت [5-89-9002] اولین بار از طریق افزودن آلکیل به محلول شفاف الکی پلی وینیل استات، کشف شد. که پلی وینیل الکل به رنگ عاجی بدست آمد. پلی وینیل الکل PVA یک پلیمر پلی هیدروکسی است که بیشترین حجم تولید رزین مصنوعی، از نوع محلول در آب است که در جهان تولید می شود. PVA به صورت تجارتی از هیدرولیز پلی وینیل استات تولید می شود. زیرا وینیل الکل منومر، نمی تواند با درجه خلوص و هیدرولیز بالا تبدیل به پلی وینیل الکل شود. پایداری شیمیایی و خواص فیزیکی بسیار خوب رزینهای PVA، کاربرد آن را در مصارف صنعتی زیر موجب شده است. عمده ترین کاربردهای PVA در آهارزنی منسوجات، چسبها، تهیه کلوئیدهای محافظ برای پلیمریزاسیون امولسیون، تهیه الیاف و تهیه پلی وینیل بوتیرات و آهارزنی کاغذ می باشد. و همچنین مصرف عمده PVA در تهیه افزودنیهای بتونی و اتصالات سیمانی در ساخت ساختمان ها، در ساختمان آفت کش ها علف کش ها و

کودهای شیمیایی می باشد و در مقدار کمتری از موارد فوق بعنوان امولسفاير (امولسیون ساز) در موارد آرایشی، پوششهای محافظ موقت، بالا بردن چسبندگی خاک برای جلوگیری از فرسایش خاک و در کاغذ عکاسی کاربرد فراوانی دارد.

مقدمه

پلی وینیل الکی اولین بار توسط (Berg, Havhnel, Hermann) در سال ۱۹۳۲ ساخته شد و از واکنش مبادله استر بدست آمد پس از پیشرفت غیرمنتظره ای که در سال ۱۹۳۸ بوسیله (Tomanasi, Yazawa, Sakurada) در تولید فیبرهای استالیزه مقاوم به آب بدست آمد. یک سرمایه گذاری اقتصادی بزرگ بویژه در ژاپن برای تولید فیبر، انجام گرفت. از آن زمان به بعدت کاربردهای بسیار فراوان نظیر آهارزنی الیاف، روکش ها، چسبها و کالاهای قالبگیری شده، گسترش پیدا کرد. در حال حاضر حدوداً ۵۰۰/۰۰۰ تن در سال در کل جهان برای کاربردها PVA مصرف می شود.

ماده شروع کننده برای تولید پلی وینیل الکل (PVA)، منومر وینیل الکل که بصورت استالدئید توتومری وجود دارد نیست. بلکه پلی وینیل استات است که به PVA هیدرولیز می شود. واژه هیدرولیز در این مفهوم اندکی گمراه کننده است زیرا پلی وینیل استات آکادگی واکنش در حضور آب و تولید PVA را ندارد.

اگرچه PVA بصورت تجارتي از هیدرولیز پلی وینیل استات تولید می شود. اما راههای متنوع دیگری در آزمایشگاهها مطالعه شوند.

مثل:

(۱) هیدرولیز پلی وینیل استر بغیر از PVA، پلی وینیل فرمات، پلی

وینیل پروپیونات، بوتیرات یا پلی وینیل بتروآت.

(۲) هیدرولیز پلی وینیل اتر، پلی وینیل بنزیل اتر، پلی وینیل بوتیل

یا پلی وینیل تری متیل سیلیل اتر.

(۳) هیدرولیزیک پلیمر از ترکیبات دی وینیل اکسالات، دی وینیل

مالونات یا دی وینیل سوکسینات.

(۴) پلیمریزاسیون مستقیم استالدئید به PVA.

انواع زیاده از PVA تجارتي موجود مي باشد. خواص پاي اين گونه هاي PVA بستگي به درجه پليميريزاسيون و درصد هيدروليز آنها دارد. خواص PVA نظير مقاومت در برابر آب، قدرت كشش مقاومت در برابر پارگي در برابر حلال با افزايش درصد هيدروليز افزايش مي يابد. اما انعطاف پذيري، خواص چسبندگي و توانايي تفرق كاهش مي يابد. بالا رفتن وزن مولكولي (يا درجه پليميريزاسيون) منجر به افزايش ويسكوزيته محلول، قدرت كشش، توانايي تفرق، انعطاف پذيري و مقاومت در برابر پارگي مي شود. درحاليكه درصد هيدروليز به راحتی مي تواند در خلال واكنش هيدروليز كنترل شود. درجه پليميريزاسيون PVA به ميزان زيادي بستگي به شرايط پليميريزاسيون پلي وينيل استات دارد. معمولاً درجه پليميريزاسيون هنگام هيدروليز PVAC به PVA كاهش مي يابد. اين مسئله ناشي از شكستن شاخه هاي فرعي بيم PVA و حلقه هاي استر مي باشد. اين مسئله يعني وجود تعداد زيادي از شاخه هاي فرعي در گرئه استوكسي متيل PVAC بصورت شايعي ديده مي شود.

در این پایان نامه سعی نموده ایم که با معرفی خواص گوناگون پلی وینیل الکل، کاربردهای فراوان و اهمیت اقتصادی این ماده شیمیایی را مطالعه نماییم. و سپس یک طرح تولید صنعتی این ماده را ارائه نماییم. با امید به اینکه روزی این طرح جامع عمل به خود بگیرد.

(۱) پلیمرهای پلی وینیل الکل VINYL ALCOHOL

POLYMERS (PVA)

پلی وینیل الکل PVA یک پلیمر پلی هیدروکسی است که بیشترین حجم تولید رزین مصنوعی، از نوع محلول در آب است که در جهان تولید می شود. PVA به صورت تجارتي از هیدرولیز پلی وینیل استات تولید می شود. زیرا وینیل الکل منومر، نمی تواند با درجه خلوص و هیدرولیز بالا تبدیل به پلی وینیل الکل شود.

پلی وینیل الکل به شماره ثبت [5-89-9002] اولین بار از طریق افزودن آلکیل به محلول شفاف الکی پلی وینیل استات، کشف شد. که پلی وینیل الکل به رنگ عاجی بدست آمد. یک روش تهیه مشابه دیگر با مطالعه بر روی تغییر شکل برگشت پذیر پلی وینیل استات از راه استری نمودن و صابونی سازی انجام شد. اولین گزارشهای علمی از

پلی وینیل الکل در سال ۱۹۲۷ انتشار یافت. پایداری شیمیایی و خواص فیزیکی بسیار خوب رزینهای PVA، کاربرد آن را در مصارف صنعتی زیر موجب شده است. این پلیمر یک چسبنده بسیار خوب و دارای خواص حلالیت، روانسازی و مقاومت در برابر چربی می باشد که نظیر خواص آن را در تعداد کمی از پلیمرهای دیگر وجود دارد. ورقه های نازک پلی وینیل الکل (فیلم نازک پلی وینیل الکل) تحت شرایط خشک و بدون رطوبت مقاومت فوق العاده ای نسبت به پلیمرهای دیگر در برابر کشش و پایداری خوبی در برابر سایش و توان مقاومت بالایی در برابر اکسیژن خود نشان می دهد. همچنین کشش سطحی پایین پلیمر PVA خواص کلوئیدی و امولسیون سازی بسیار خوبی را فراهم می کند.

عموده ترین کاربردهای PVA در آهارزنی منسوجات، چسبها، تهیه کلوئیدهای محافظ برای پلیمریزاسیون امولسیون، تهیه الیاف و تهیه پلی وینیل بوتیرات و آهارزنی کاغذ می باشد، و همچنین مصرف عمده PVA در تهیه افزودنیهای بتونی و اتصالات سیمانی در ساخت

ساختمان‌ها، در ساختمان آفت کش ها علفکش ها و کودهای شیمیایی می باشد و در مقدار کمتری از موارد فوق بعنوان امولسیفایر (امولسیون ساز) در موارد آرایشی، پوششهای محافظ موقت، بالا بردن چسبندگی خاک برای جلوگیری از فرسایش خاک و در کاغذ عکاسی کاربرد فراوانی دارد.

Physical (۱-۱) خواص فیزیکی

Properties

خواص فیزیکی پلی وینیل الکل به روش آن بستگی دارد. خواص نهائی پلی وینیل الکل به نحوه پلیمریزاسیون پلی وینیل استات اولیه و هیدرولیز آن نحوه خشک کردن و دانه بندی آن وابسته است.

در واقع پلی وینیل الکل را می توان یک کوپلیمر که از منومرهای وینیل استات و وینیل الکل تشکیل شده است، در نظر گرفت.

(شکل ۱) تأثیر هیدرولیز و جرم مولکولی را بر خواص این پلیمر نشان داده است. جرم های مولکول متفاوت پلی وینیل الکل و درصد هیدرولیز آن خواص گوناگونی را به این پلیمر می دهد. و در (شکل

(۱) مشاهده می کنیم که با افزایش و کاهش درصد هیدرولیز و جرم مولکولی این پلیمر خواص آن چگونه تغییر می کند.

افزایش ویسکوزیته، پایداری در برابر آب پایداری توده‌ای، قدرت چسبندگی بالا قدرت کشش بالا، پایداری در برابر انحلال قدرت تفکیک بالا	افزایش قابلیت انعطاف افزایش حساسیت به آب افزایش سهولت حل شدن
جرم مولکولی	
← جرم مولکول پایین →	
افزایش مقاومت در برابر آب افزایش قدرت کشش افزایش پایداری توده افزایش پایداری در برابر انحلال افزایش چسبندگی سطح هیدروفیل	قابلیت انعطاف افزایش قدرت تفکیک افزایش حساسیت به آب افزایش چسبندگی سطح آب پوشان
درصد هیدرولیز	
← درصد هیدرولیز پایین →	

شکل ۱: تأثیر جرم مولکولی و درصد هیدرولیز روی خواص پلی

وینیل الکل

Gyrrallization and Melting (۱-۱-۱) نقطه ذوب و تبلور

Point

توانایی بلور شدن PVA، تنها خاصیت بسیار مهم فیزیکی این پلیمر

است که می تواند مقدار حلالیت آن در آب، قدرت کشش، مقاومت آن

در برابر اکسیژن و خواص ترموپلاستیک آن را کنترل نماید به همین

دلیل این خاصیت بعنوان یک نقطه مرکزی و اصلی مورد توجه

محققینت دانشگاهی و صنعتی قرار گرفته است. [۹-۵۰]

درجه تبلور این پلیمر را می توان با پرتو "X" اندازه گیری نمود که با

دانسیته و حلالیت آن رابطه مستقیمی دارد. (شکل ۲)

شکل ۲: نمودار درجه کریستالیزاسیون و توزیع وزنی پلی وینیل الکل

که در درجه پلیمریزاسیون ها (DP) به اینگونه است $(DP) \approx 304$.

(DP[?]=708)،

(DP^O = 1288)، (DPTM = 2317) و (DP^x = 4570)

اندازه کریستالها، تقطه ذوب را تعیین می کنند. اندازه نقطه ذوب پلی وینیل الکی که کاملاً هیدرولیز شده است بین ۲۲۰ و ۲۶۷ درجه سانتیگراد است. [۵۱-۵۵].

تعیین دقیق نقطه ذوب کریستال ها از روش معمولی dra ، بدلیل تجزیه شدن کریستال ها در دمای بالای ۱۴۰ درجه سانتیگراد، کار مشکلی است. در واقع گزارشهای مختلف و متفاوت در مورد نقطه ذوب PVA، بدلیل تجزیه شدن و ماهیت اولیه آن، یعنی ماده اولیه ای که PVA از آن ساخته شده است بستگی دارد. نقطه ذوب پلیمر وینیل الکل را می توان به همراه یک رقیق کننده مناسب یا یک کومنومر که کمتر تحت تأثیر دما قرار بگیرد، بدست آورد و سپس نقطه ذوب PVA کاملاً هیدرولیز شده را با مقایسه مقادیر اندازه گیری شده، در حالت بدون رقیق کننده محاسبه نمود. که با این روش نقطه ذوب مطمئن تری بدست می آید، مقطه ذوب تعیین شده به

روش فوق برای PVA تجارتي که بیش از ۹۹ درصد آن هیدرولیز شده است. در حدود ۲۵۵ تا ۲۶۷ درجه سانتیگراد تعیین شده است.

نقطه ذوب PVA در فشار پایین را با این فرض که هیچ واحدی از کومنومر متبلور نشده باشد تعیین شده و در شباهت اول، به نظر می رسد که این واحدهای وینیل استات هستند که بطور اتفاقی توزیع شده اند. البته این فرض معمولاً برای PVA تجارتي بکار نیم رود. مقادیر پیش بینی شده گرمای واکنش (ترکیب) و نقطه ذوب که از طریق این روش بدست می آید. به روش تولید و مقدار توده حاصل بستگی زیادی دارد (شکل ۳).

گرمای واکنش از طریق هر یک از روش های بالا در حدود kJ mol^{-1} $2/1 = 6/82$ محاسبه شده است. [۵۶-۵۸].

شکل ۳: تأثیر متقابل کوپلیمر وینیل الکل و وینیل استات روی نقطه ذوب و توده ای شدن [۵۶]. منحنی A نمایش کوپلیمر متناوب، منحنی B نمایش کوپلیمر دسته ای و منحنی C نمایش کوپلیمر تصادفی وینیل الکل وینیل استات است.

Glass-transition

۲-۱-۱) دمای شیشه ای شدن

Temperatures

دمای شیشه ای شدن (T_g) برای پلی وینیل الکل با جرم مولکولی بالا که کاملاً هیدرولیز شده است در حدود ۸۵ درجه سانتیگراد تعیین شده است. دمای شیشه ای شدن برای پلی وینیل الکل که ۸۷-۸۹ درصد هیدرولیز شده باشد را می توان از رابطه زیر بدست آورد [۵۹].

$$T_g = 58 - (2.0 \cdot 10^{-3} DP) \cdot C$$

۳-۱-۱) قابلیت انحلال

Solubility

پلی وینیل الکل فقط در حلال های بسیار قطبی حل می شود مثل آب، دی متیل سولفوکساید، استامید، گلیکول و دی متیل فرمامید. مقدار قابلیت انحلال در آب تابع درجه پلیمریزاسیون (DP) و مقدار هیدرولیز شدن پلی وینیل الکل است. (شکل ۴).

شکل ۴: حلالیت انواع پلی وینیل الکل در آب [۶۰]

(منحنی A درجه هیدرولیز برابر $78-81\text{mol}\%$ و $DP=2000-2100$).

(منحنی B درجه هیدرولیز برابر $78-89\text{mol}\%$ و $DP=500-600$).

(منحنی C درجه هیدرولیز برابر $98-99\text{mol}\%$ و $DP=500-600$).

(منحنی D درجه هیدرولیز برابر $98-99\text{mol}\%$ و $DP=1700-1800$).

یعنی وینیل الکل کاملاً هیدرولیز شده، تنها در آب داغ و آب جوش حل می شود. هرچند که پس از حل شدن می توان آن را در دمای اطاق نیز نگهداری نمود پلیمرهایی که بصورت جزئی هیدرولیز شده اند در دمای اطاق به سادگی حل می شود ولی آن قسم از پلیمرهایی که بین $78-80$ درصد هیدرولیز شده اند فقط در آب با دمای $40-10$ درجه سانتیگراد حل می شوند. بالاتر از 40 درجه سانتیگراد، محلول کدر شده و در ادامه پلی وینیل الکل ته نشین می شود.

گروههای هیدروکسیل در پلی وینیل الکل که شرکت دارند پیوندهای هیدروژنی قوی را در درون و بین مولکولهای پلیمر ایجاد می کنند که قابلیت حل شدن را در آب کاهش می دهند. حضور گروههای استات در مابین مولکولهای پلی وینیل الکل در پلیمرهایی که هیدرولیز جزئی

شده اند، باعث کاسته شدن پیوندهای هیدروژنی در درون مولکول شده و این امر باعث افزایش حلالیت در دماهای پایین تر می شود.

قابلیت آب گریز بودن گروههای استات باعث دمای محلول می شود [۶۴-۶۱]. و با افزایش تعداد گروههای استات دمای محلول افزایش می یابد. این نشان می دهد که دمای بحرانی یا دمای θ' پایین تر است. Δe حلالیت با افزایش دما کاهش می یابد.

حرارت دادن برای لحظاتی کریستالی شدن را افزایش می دهد و به شدت حلالیت و حساسیت به آب را کاهش می دهد. (شکل ۵)

شکل ۵: اثر فراآوری حرارتی در حلالیت در دمای $40^{\circ}C$ درجه هیدرولیز برابر $98-99\text{mol}\%$ و $DP=1700$