

بررسی پلیمر شدن وینیل پیرولیدون به روش محلول و مطالعه سینتیک آن

Solution Polymerization of Vinyl Pyrrolidone and its Kinetic Studies

فرامرز افشار طارمی، وحید ولادوست تیریزی

دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر

واژه‌های کلیدی:

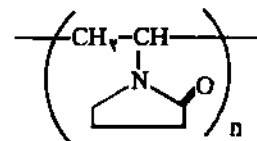
پلی وینیل پیرولیدون، پلیمر شدن محلول، درصد مونومر باقیمانده، اثر آمونیم هیدروکسید، سینتیک

چکیده

در این مقاله پس از معرفی پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، چگونگی پلیمر شدن وینیل پیرولیدون (VP) به روش محلول و با استفاده از حلال آب، آغازگر هیدروژن پروکسید و کاتالیزور آمونیم هیدروکسید مورد بحث و بررسی قرار خواهد گرفت. آن گاه نتیجه مطالعات انجام گرفته در مورد اثر شرایط واکنش بر کیفیت پلیمر، به ویژه از نظر وزن مولکولی و درصد مونومر باقیمانده، ارائه خواهد شد. در پایان ضمن تعیین شرایط بهینه واکنش برای دستیابی به پلیمرهایی با خصوصیات از پیش تعیین شده، خلاصه‌ای از مطالعات سینتیکی انجام شده در این زمینه به همراه مکانیسمی پیشنهادی در مورد اثر آمونیم هیدروکسید بر سرعت واکنش و وزن مولکولی پلیمر ارائه خواهد شد.

مقدمه

PVP پلیمری است با ترکیبی استثنایی از خواص فیزیکی، شیمیایی و زیست محیطی. مهمترین خواص این ترکیب عبارت‌اند از: انحلال پذیری در آب، سمیت بسیار ناچیز، استعداد تشکیل کمپلکس پایدار با بسیاری از مواد به ویژه با "پد"، خواص خوب تشکیل فیلم و توانایی چسبندگی به سایر مواد. PVP این خواص را مرهون ساختار شیمیایی زیر است:



این پلیمر به دلیل خواص یاد شده از کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های

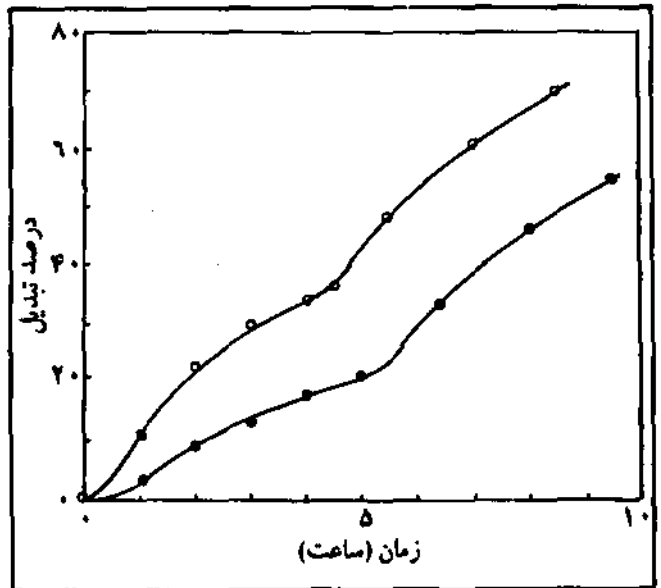
مختلف به ویژه پزشکی، داروسازی و آرایشی بهداشتی برخوردار است. PVP برای نخستین بار در دهه ۱۹۴۰ به روش رادیکالی (توده) تولید شد [1]، ولی امروزه به دلیل مشکلات این روش به ویژه درصد بالای مونومر باقیمانده در محصول از روش محلول برای تولید این پلیمر استفاده می‌شود. VP به روش کاتیونی و با استفاده از آغازگر boron fluoride [2] یا به روش آنیونی و توسط آغازگرهایی نظیر پتاسیم آمید، فلزات قلیایی و اکسیدهای آنها [3] نیز پلیمر می‌شود. از روش آنیونی پلیمرهای دارای پیوندهای عرضی تولید می‌شوند که در آب و حلالهای آلی نامحلول‌اند و تنها در حلالهای قطبی متورم می‌شوند. با روش کاتیونی، پلیمری با وزن مولکولی بسیار پایین به دست می‌آید. از این رو، روش رادیکالی تنها روش صنعتی قابل استفاده برای تولید PVP است. دلیل موفقیت روش رادیکالی را می‌توان در بالا بودن چگالی ابرالکترونی روی کربن β مونومر VP و متصل بودن اتم نیتروژن به یک گروه الکترون گیرنده قوی چون C=O و در نتیجه منفی بودن مقدار e ، ضریب آلفری - پرایس (Alfrey - Price) که متناسب با بار الکتروستاتیک باقیمانده در گروه واکنش دهنده است [15]، مونومر جستجو کرد.

در این مقاله نیز چگونگی پلیمر شدن رادیکالی VP به روش محلول مورد بحث قرار خواهد گرفت. بدین ترتیب، نه تنها اطلاعات آزمایشگاهی لازم برای تولید این پلیمر با ارزش به دست خواهد آمد بلکه جزئیات بیشتری در مورد برخی جنبه‌های پلیمر شدن مونومرهای وینیلی به روش محلول کسب خواهد شد، به ویژه آنکه مونومر مورد بررسی در آب انحلال پذیر است و در نتیجه در بسیاری موارد می‌توان اطلاعات به دست آمده را برای مونومرهای مشابه تعمیم داد. اکنون پیش از بررسی نتایج حاصل از این پژوهش، ارائه کلیاتی در مورد برخی از جنبه‌های پلیمر شدن VP به روش محلول ضروری به نظر می‌رسد.

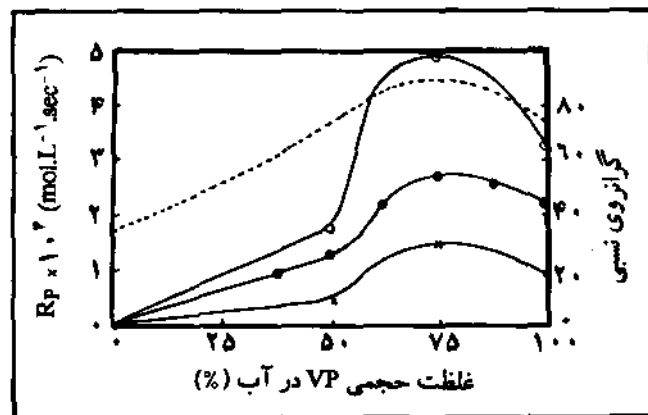
Key Words: polyvinyl pyrrolidone, solution polymerization, residual monomer, ammonium hydroxide effect, kinetics

اثر حلال: از جمله عوامل بسیار مهم مؤثر بر سرعت پلیمر شدن در روش محلول، حلال مورد استفاده از نظر میزان جاذبه آن برای مونومر است. از آنجا که VP مونومری است قطبی، با استعداد تشکیل پیوند هیدروژنی، بنابراین هرچه قطبیت حلال بیشتر و دارای چنین استعدادی نیز باشد، سرعت واکنش بیشتر می‌شود. این موضوع در شکل‌های ۱ و ۲، که نتیجه کار سایر پژوهشگران است [5, 6] نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، در شرایط یکسان سرعت واکنش در حضور آب به مراتب بیش از حالتی است که واکنش به روش توده صورت گیرد. همچنین شکل ۲ بیانگر آن است که حداکثر سرعت در غلظت حجمی ۷۵٪ مونومر در آب حاصل می‌شود و این غلظت به طور کامل مستقل از نوع و مقدار آغازگر است. این موضوع را می‌توان به تشکیل کمپلکس بین حلال و مونومر و حمله آسانتر و سریعتر رادیکالها به این اثر حلال: از جمله عوامل بسیار مهم مؤثر بر سرعت پلیمر شدن در روش محلول، حلال مورد استفاده از نظر میزان جاذبه آن برای مونومر است. از آنجا که VP مونومری است قطبی، با استعداد تشکیل پیوند هیدروژنی، بنابراین هرچه قطبیت حلال بیشتر و دارای چنین استعدادی نیز باشد، سرعت واکنش بیشتر می‌شود. این موضوع در شکل‌های ۱ و ۲، که نتیجه کار سایر پژوهشگران است [5, 6] نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، در شرایط یکسان سرعت واکنش در حضور آب به مراتب بیش از حالتی است که واکنش به روش توده صورت گیرد. همچنین شکل ۲ بیانگر آن است که حداکثر سرعت در غلظت حجمی ۷۵٪ مونومر در آب حاصل می‌شود و این غلظت به طور کامل مستقل از نوع و مقدار آغازگر است. این موضوع را می‌توان به تشکیل کمپلکس بین حلال و مونومر و حمله آسانتر و سریعتر رادیکالها به این

اثر حلال: از جمله عوامل بسیار مهم مؤثر بر سرعت پلیمر شدن در روش محلول، حلال مورد استفاده از نظر میزان جاذبه آن برای مونومر است. از آنجا که VP مونومری است قطبی، با استعداد تشکیل پیوند هیدروژنی، بنابراین هرچه قطبیت حلال بیشتر و دارای چنین استعدادی نیز باشد، سرعت واکنش بیشتر می‌شود. این موضوع در شکل‌های ۱ و ۲، که نتیجه کار سایر پژوهشگران است [5, 6] نشان داده شده است. همانگونه که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، در شرایط یکسان سرعت واکنش در حضور آب به مراتب بیش از حالتی است که واکنش به روش توده صورت گیرد. همچنین شکل ۲ بیانگر آن است که حداکثر سرعت در غلظت حجمی ۷۵٪ مونومر در آب حاصل می‌شود و این غلظت به طور کامل مستقل از نوع و مقدار آغازگر است. این موضوع را می‌توان به تشکیل کمپلکس بین حلال و مونومر و حمله آسانتر و سریعتر رادیکالها به این



شکل ۱ - منحنی درصد تبدیل در برابر زمان برای پلیمر شدن VP در ۵۰°C به حالت توده (●) و محلول ۵۰٪ مونومر در آب (○)، غلظت آغازگر AIBN برابر $4/1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ است [5].



شکل ۲ - سرعت اولیه پلیمر شدن (Rp) و گرانی نسبی (خط چین) در برابر غلظت حجمی مونومر در آب: غلظت آغازگر AIBN، 4×10^{-2} (x) و 8×10^{-2} (●) و $1/6 \times 10^{-2}$ (○) مول بر لیتر است [6].

تجربی

در تمام واکنشها از مونومر ۱ - وینیل - ۲ - پیرولیدون پس از جداسازی بازدارنده موجود در آن به روش تقطیر استفاده شده است. محلول ۳۰٪ هیدروژن پروکسید در آب و محلول ۲۵٪ آمونیم هیدروکسید در آب به ترتیب به عنوان آغازگر و کاتالیزور به کار رفته‌اند. تمام این مواد از شرکت مرک (Merck) تهیه شده‌اند.

واکنشها در یک بالن سه دهانه مجهز به چگالنده صورت گرفته است. بدین ترتیب که ابتدا ۲۰٪ از کل مواد به عنوان خوراک اولیه وارد بالن شده و پس از شروع واکنش، که با افزایش محسوس دمای محیط واکنش همراه است، بقیه خوراک به صورت دو جریان مجزای یکی حاوی

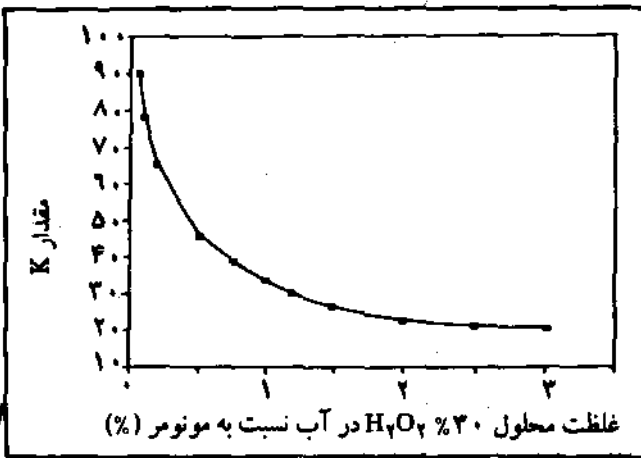
کمپلکس ارتباط داد. همان طور که ملاحظه می‌شود، با افزودن آب به توده مونومر بر سرعت واکنش افزوده می‌شود تا جاییکه در غلظت ۷۵٪ همه مولکولهای مونومر در تشکیل کمپلکس شرکت می‌جویند و پس از آن با افزودن مقادیر بیشتر آب به علت رقیق شدن محلول، سرعت رو به کاهش می‌گذارد. در شکل ۲ منحنی نقطه چین گرانی نسبی محلول مونومر و آب را در غلظتهای مختلف نشان می‌دهد. از شکل پیداست که بیشترین گرانی در غلظت حجمی ۷۵٪ مونومر در آب حاصل می‌شود که باز هم مؤید تشکیل این کمپلکس است. آزمایش با سایر حلالها نیز همگی نتایج بالا را تایید می‌کنند [7].

اثر آغازگر و کاتالیزور: هرگاه آب به عنوان حلال به کار رود از هیدروژن

جدول ۱ - چگونگی تغییر دوره القایی واکنش با غلظت آغازگر (محلول ۳۰٪ H_2O_2 در آب)

دوره القایی (دقیقه)	غلظت آغازگر نسبت به مونومر (%)
۵۱	۰/۰۶
۳۸	۰/۱
۲۰	۰/۲
۱۷	۰/۵
۱۳	۰/۷۵
۱۰	۱/۰
۰	۲/۰

شکل ۴ نشان دهنده اثر غلظت آغازگر بر درصد مونومر باقیمانده است. مشاهده می شود که این دو با هم نسبت عکس دارند، زیرا با افزایش غلظت رادیکالهای آزاد موجود در محیط بر احتمال برخورد مونومر با این رادیکالها افزوده می شود و سرانجام میزان مونومر باقیمانده کاهش می یابد. ولی، با توجه به شکل ۴ مشاهده می شود که این منحنی خطی نیست و سرعت تغییرات آن در غلظتهای پایین آغازگر بیشتر است. این موضوع را می توان به اثر قفس (cage effect) ناشی از افزایش گرانشی در محیط در اثر افزایش وزن مولکولی مرتبط دانست. ولی، به نظر می رسد در دو آزمایش آخر که حداقل غلظت آغازگر به کار رفته است، این توجیه کارساز نیست و باید علاوه بر اثر قفس به دنبال دلایل دیگری بود. مسئله اخیر را می توان ناشی از بروز پدیده وایزبرگ (Weissenberg) دانست که طی آن در اثر افزایش خیلی زیاد وزن مولکولی و غلبه هرچه بیشتر ماهیت کشسان محلول بر ماهیت گرانشی آن و ظهور تشبیهای برشی



شکل ۳ - منحنی تغییرات مقدار K پلی وینیل پیرولیدون با غلظت محلول آغازگر

آب و آغازگر و دیگری دارای مونومر و کاتالیزور به تدریج در مدت ۱۲۰ دقیقه به محیط واکنش اضافه شده است. واکنشها در محیط گازی اثر (نیترژن) انجام شده اند. حمام آب گرم برای کنترل دما و همزن مغناطیسی و مکانیکی برای به هم زدن مخلوط واکنش مورد استفاده قرار گرفته اند. زمان واکنشها نیز ۸ ساعت در نظر گرفته شده است.

پس از تکمیل واکنشها، که پس از آن تغییری در مقدار مونومر باقیمانده رخ نمی دهد، محلول پلیمر حاصل برای تعیین درصد مونومر باقیمانده با محلول ید تیترا شده و تیتراسیون برگشتی (back titration) نیز با استفاده از محلول سدیم تیوسولفات و شناساگر نشاسته انجام گرفته است [9]. پس از خشک کردن پلیمر مقدار K که بیانگر وزن مولکولی پلیمر است با کمک گرانشی سنج Ubbelohde و استفاده از رابطه موجود [10] تعیین شده است. مطالعات سینتیکی با استفاده از یک دیلاتومتر (dilatometer) انجام گرفته است. در این روش با اندازه گیری میزان کاهش حجم محلول در اثر یسرفت واکنش پلیمر شدن با گذشت زمان و مرتبط ساختن این کاهش حجم با درصد تبدیل، سرعت اولیه واکنش اندازه گیری شده است [11, 14].

در تمام آزمایشها شرایط بالا حاکم بوده است مگر مواردی که مشخص شده باشد.

نتایج و بحث

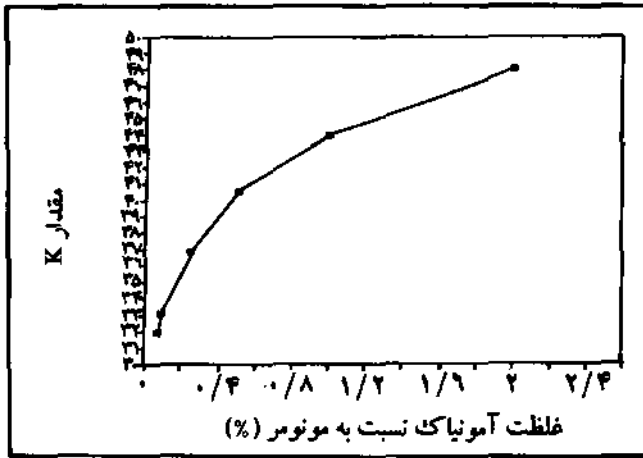
اکنون نتایج حاصل از آزمایشهای مختلف برای تعیین اثر شرایط واکنش بر کیفیت محصول پلیمری و چگونگی اجرای واکنش مورد بحث قرار می گیرد.

اثر غلظت آغازگر

برای بررسی اثر غلظت آغازگر بر واکنش و کیفیت محصول، آزمایشهایی با مقادیر مختلف آغازگر، H_2O_2 ، انجام گرفته است. در این آزمایشها غلظت حجمی مونومر در آب ۳۰٪، غلظت حجمی آمونیاک خالص نسبت به مونومر ۰/۱٪ و دما $55^{\circ}C$ بوده است.

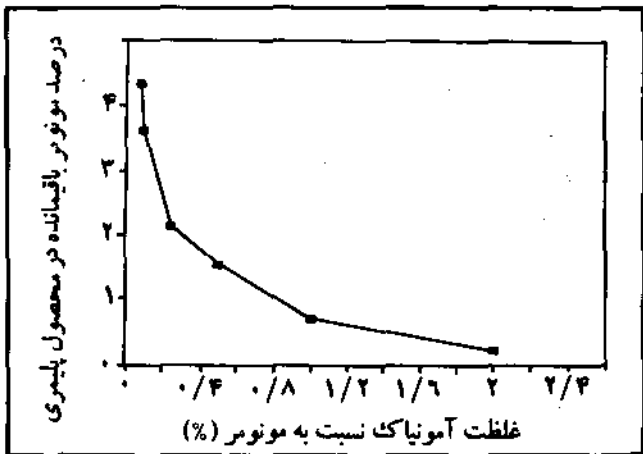
نتایج حاصل از این آزمایشها نشان می دهد که با افزایش غلظت آغازگر، تأخیر زمانی که معمولاً به آن دوره القایی (induction period) گفته می شود کاهش می یابد و پس از آن واکنش با افزایش ناگهانی دمای محیط آغاز می شود. این نتایج در جدول ۱ خلاصه شده است.

شکل ۴ چگونگی تغییرات مقدار K با غلظت آغازگر را نشان می دهد. همان گونه که در این شکل مشاهده می شود با افزایش غلظت آغازگر و در نتیجه افزایش غلظت رادیکالهای آزاد، احتمال برخورد این رادیکالها با یکدیگر زیاد می شود و در نتیجه واکنشهای اختتام که سبب کاهش وزن مولکولی پلیمر می شوند افزایش می یابند. از سوی دیگر، افزایش واکنشهای انتقال زنجیر ناشی از افزایش غلظت رادیکالهای آزاد، خود مزید بر علت است [12].



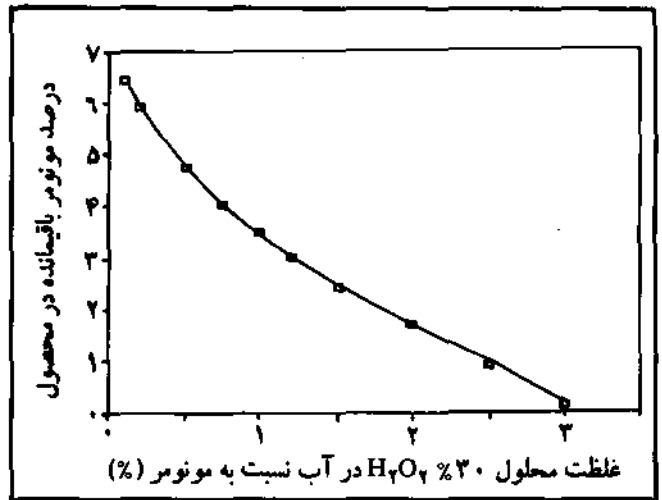
شکل ۵ - منحنی تغییرات مقدار K با غلظت آمونیاک (کاتالیزور)

می‌یابد، به طوری که در دماهای بیش از 70°C به صفر می‌رسد. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که ثابت سرعت مرحله شروع واکنش آرنیوسی است.



شکل ۶ - منحنی تغییرات درصد مونومر باقیمانده پلیمر با غلظت آمونیاک (کاتالیزور)

شکلهای ۷ و ۸ به ترتیب تغییرات مقدار K و درصد مونومر باقیمانده در محصول را با دما نشان می‌دهند. ملاحظه می‌شود که به دلیل همسانی نقش دما و غلظت آغازگر [12]، وزن مولکولی پلیمر با افزایش دما کاهش می‌یابد. البته قابل توجه است که دما متغیرهای زیادی را همچون سرعت واکنش و بازده آن، تعداد و حتی نوع واکنشهای اختتام و انتقال زنجیر را به طور همزمان تحت تأثیر قرار می‌دهد [13]، از این رو معمولاً پیش بینی کمی اثر دما بر وزن مولکولی و سرعت واکنش کار ساده‌ای نیست. به طور کلی و قطع نظر از اینکه وزن مولکولی یک سیستم رادیکالی با واکنشهای انتقال زنجیر کنترل می‌شود یا توسط واکنشهای



شکل ۴ - منحنی تغییرات درصد مونومر باقیمانده با غلظت محلول آغازگر H_2O_2 ۲۰٪ در آب نسبت به مونومر (%)

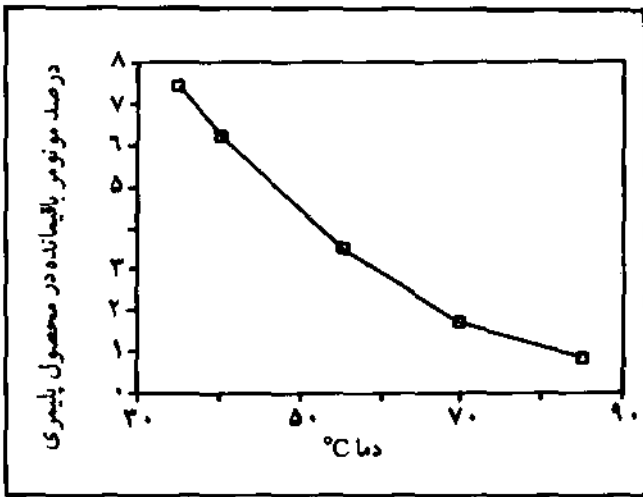
اعمال شده بر محیط در اثر هم زدن، به صورت تنشهای عمود بر سطح (نرمال)، بخشی از محلول در اطراف میله همزن بالا می‌آید و به شدت از بازده اختلاط کاسته می‌شود. این پدیده به ویژه در دو آزمایش یاد شده، در ساعات پایانی واکنشها مشاهده شده است. از این رو برای دستیابی به وزنهای مولکولی بالا و حداقل مقدار مونومر باقیمانده، لازم است غلظت مونومر مصرفی از ۲۰٪ کاهش یابد.

اثر غلظت کاتالیزور

در این مرحله آزمایشها با مقادیر ثابت آغازگر و مونومر و با استفاده از مقادیر مختلف آمونیم هیدروکسید انجام گرفته است. غلظت محلول آغازگر ۱٪ نسبت به مونومر و بقیه شرایط نیز همچون مرحله قبل بوده است. شکلهای ۵ و ۶ به ترتیب نشان دهنده تغییرات مقدار K و درصد مونومر باقیمانده با غلظت کاتالیزورند. ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت آمونیم هیدروکسید، ضمن افزایش وزن مولکولی پلیمر، از میزان مونومر باقیمانده در محصول کاسته می‌شود. دلیل این پدیده‌ها را باید در مکانیسم عملکرد آمونیم هیدروکسید جستجو کرد و از آنجا که در این مورد هیچ مکانیسمی در مراجع یافت نشده است، در بحث سینتیک همین مقاله مکانیسمی پیشنهاد خواهد شد تا براساس آن پدیده‌های بالا توجیه شوند.

اثر دما

در طی آزمایشهایی با غلظت ثابت آغازگر و کاتالیزور و استفاده از محلول ۱٪ آغازگر نسبت به مونومر و ۱/۰ درصد آمونیاک خالص نسبت به مونومر اثر دما بر مقدار K و درصد مونومر باقیمانده مطالعه شده است. نتایج حکایت از آن دارد که با افزایش دما دوره القایی کاهش



شکل ۸ - منحنی تغییرات درصد مونومر باقیمانده پلیمر با دما

در جدول ۲ ملاحظه می شود در صورت عدم وجود آب در محیط واکنش، پس از ساعتها هیچ گونه واکنشی رخ نمی دهد، حال آنکه در آزمایشهای ۲ و ۴ صفر است و این بیانگر بالا بودن سرعت واکنش در غلظتهای ۴۰ و ۶۰٪ حجمی مونومر در آب است. بالا بودن میزان مونومر باقیمانده در آزمایشهای ۱ و ۶ خود دلیل دیگری بر سرعت کم این واکنشهاست. از سوی دیگر، اندازه گیری مقدار K در این آزمایشها نشان می دهد که به غیر از مواردی که از ۱۰ و ۹۰٪ مونومر در آب استفاده شده است، در بقیه موارد وزن مولکولی با اندکی تفاوت تقریباً یکسان است که در این مورد توضیح قانع کننده ای در دست نیست.

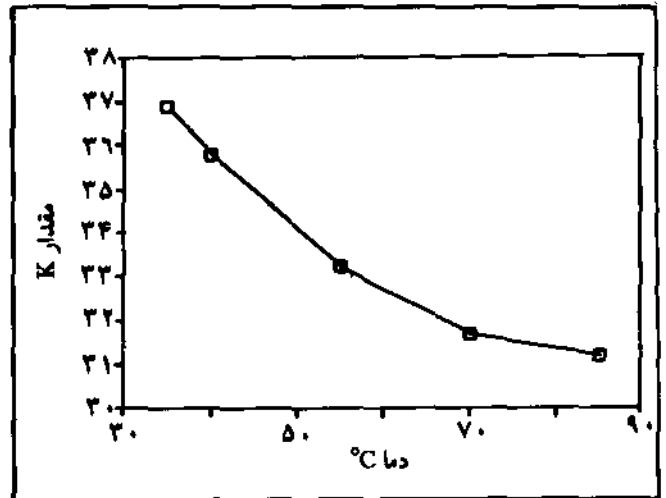
جدول ۲ - نتایج حاصل از آزمایشهای بررسی اثر غلظت مونومر در آب

شماره آزمایش	غلظت اولیه مونومر (%)	دوره القایی (min)	مونومر باقیمانده (%)	مقدار K
۱	۱۰	۴۰	۱۱/۳۱	۲۸/۱
۲	۲۰	۲۵	۶/۲۳	۳۳
۳	۴۰	۰	۳/۸۶	۳۲/۸
۴	۶۰	۰	۳/۸۹	۳۲/۵
۵	۸۰	۲۰	۵/۱۱	۳۲/۷
۶	۹۰	۶۰	۱۳/۵۰	۲۴/۵
۷	۱۰۰	پس از ساعتها واکنشی صورت نگرفته است		

اثر چگونگی خوراکندهی

در آزمایشهای این مرحله ابتدا ۲۰٪ از کل مواد به عنوان خوراک اولیه اضافه شده است و بقیه مواد به تدریج و طی زمانهای مختلف (جدول ۳)

اختتام، هرگونه افزایش دما سبب کاهش وزن مولکولی می شود. بدین ترتیب که اگر واکنشهای انتقال زنجیر کنترل کننده باشند، با افزایش دما ثابت این واکنشها افزایش می یابد که کاهش وزن مولکولی را به دنبال دارد. اگر واکنشهای پایانی کنترل کننده باشند، قطع نظر از اثر دما بر غلظت رادیکالهای آزاد و در نتیجه تعداد واکنشهای پایانی، به علت بزرگی انرژی فعالسازی واکنشهای آغازی و پایانی نسبت به واکنش انتشار، افزایش دما ثابت سرعت این واکنشها را با شدت بیشتری تحت تأثیر قرار می دهد و در نتیجه افزایش دما کاهش وزن مولکولی پلیمر را به دنبال خواهد داشت. نوع واکنش پایانی نیز در این مورد مؤثر است. زیرا به دلیل بالا بودن انرژی فعالسازی واکنش پایانی نوع تسهیم نامتناسب (disproportionation) نسبت به نوع باز ترکیبی (recombination) معمولاً مرحله پایانی با واکنش اخیر صورت می گیرد که موجب افزایش وزن مولکولی محصول نسبت به نوع اول می شود. حال با افزایش دما سهم قابل ملاحظه ای از واکنشهای پایانی را نوع اول تشکیل می دهد که این خود سبب کاهش وزن مولکولی می شود.



شکل ۷ - منحنی تغییرات مقدار K با دما

از طرفی، افزایش دما به علت افزایش فعالیت مونومر و کاهش گرانیوی محیط، احتمال برخورد مونومر با رادیکالهای آزاد را افزایش می دهد و سبب کاهش درصد مونومر باقیمانده می شود (شکل ۸). علاوه بر این موارد اثر تخریبی دماهای بالا بر محصول و تغییر رنگ ناشی از آن نیز باید مورد توجه قرار گیرد. مشاهدات نشان می دهد که در دماهای بیش از ۷۰°C تغییر رنگ محصول روی می دهد و به تدریج از حالت شفاف به زردی می گراید.

اثر غلظت مونومر

در این مرحله آزمایشهایی با غلظت ثابت آغازگر و کاتالیزور و غلظتهای مختلف مونومر در آب در دمای ۵۵°C انجام گرفته است. همان گونه که

به عنوان خوراک ثانویه وارد محیط واکنش شده است، غیر از آزمایش شماره ۱ که همه مواد به طور یکجا در همان ابتدا اضافه شده‌اند.

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمایشهای بررسی اثر چگونگی خوراک‌دهی

شماره آزمایش	زمان خوراک‌دهی (min)	دوره القایی (min)	مونومر باقیمانده (%)	مقدار K
۱	-	۱۰	۵/۷۴	۲۷/۲
۲	۴۰	۱۰	۴/۸۸	۲۸/۶
۳	۹۰	۱۰	۲/۹۶	۲۹/۷
۴	۱۲۰	۱۰	۳/۵۳	۳۲/۹
۵	۱۸۰	۱۰	۳/۵۱	۳۳/۰

جلوگیری از تخریب گرمایی پلیمر و دستیابی به حداکثر سرعت و حداقل زمان واکنش باید مورد توجه قرار گیرد. برای نیل به هدفهای یاد شده، پس از تجزیه و تحلیل نتایج حاصل از بررسی اثر عوامل مختلف بر چگونگی اجرای واکنش و کیفیت محصول، با استفاده از تلفیق روشهای طراحی آزمایشگاهی و آزمون و خطا و در نظر گرفتن برهم کنشهای عوامل مختلف نسبت به بهینه سازی شرایط واکنش اقدام شد که نتیجه آن به اختصار در جدول ۴ ارائه شده است. شرایط به گونه‌ای تنظیم شده‌اند که ضمن دستیابی به پلیمرهایی با مقادیر K معمول در صنعت و تجارت و حداقل میزان مونومر باقیمانده، کلیه مسائل جانبی یاد شده نیز رعایت شوند.

جدول ۴- شرایط بهینه واکنش در دمای ۵۵°C برای تهیه چهار نوع PVP تجاری

غلظت آغازگر* (%)	غلظت آمونیاک* (%)	غلظت مونومر** (%)	زمان واکنش (hr)	مقدار K	مونومر باقیمانده*** (%)
۱/۷۷	۰/۲	۳۰	۷	۲۵ ± ۰/۵	۲/۵۱
۱/۲۲	۰/۲	۳۰	۷	۳۰ ± ۰/۵	۲/۱۴
۰/۲۲	۰/۳	۳۰	۸	۶۰ ± ۰/۵	۳/۸۸
۰/۰۶	۰/۴	۲۰	۱۲	۹۰ ± ۲	۴/۳۶

* نسبت به مونومر ** نسبت به کل محلول *** نسبت به پلیمر

چگونگی کاهش درصد مونومر باقیمانده در محصول تا حد مجاز

برای انواع کاربردهای PVP حداکثر مقدار مونومر باقیمانده مجاز ۱٪ است که کمتر از مقادیر مندرج در جدول ۴ می‌باشد. در صنعت برای خشک کردن محلول PVP حاصل از پلیمر شدن محلول، از خشک‌کنهای افشانه‌ای (spray dryer) استفاده می‌شود که میزان مونومر باقیمانده در محصول را کاهش می‌دهد. ولی، برخی از مقادیر ارائه شده در جدول ۴ بیش از حدی است که بتوان آن را با خشک کردن به شیوه مذکور تا حد مجاز کاهش داد. به همین علت در این بخش از مقاله درباره دو روشی که برای کاهش درصد مونومر باقیمانده بدون تغییر سایر خصوصیات پلیمر مورد استفاده قرار گرفته است، بحث می‌شود.

الف - پلیمر کردن تکمیلی با استفاده از مقادیر بیشتر آغازگر: در این روش پس از پایان یافتن زمان واکنش اصلی، مقدار مشخصی آغازگر و کاتالیزور به محیط واکنش افزوده می‌شود و در همان دمای ۵۵°C برای مدتی واکنش ادامه می‌یابد. برای آزمایش ابتدا محلول ۳۰٪ پلیمر با مقدار K معادل ۳۰ که پس از پایان واکنش حاوی ۲/۲۱٪ مونومر باقیمانده است در چهار بالن مختلف به ۴ بخش تقسیم می‌شود و آغازگر و کاتالیزور در مقادیر مندرج در جدول ۵ به آنها اضافه می‌گردد. این محلولها به مدت

در صورت کاهش زمان خوراک‌دهی، یعنی افزودن سریع ولی تدریجی خوراک، از یکواختی محیط کاسته می‌شود و میزان آغازگری که در یک زمان مشخص قادر به تولید رادیکال آزاد است افزایش می‌یابد و در رقابت بین مراحل انتشار و پایانی، واکنشهای پایانی افزایش چشمگیری پیدا می‌کنند، در نتیجه وزن مولکولی افت می‌کند. حال آنکه با افزایش تدریجی اما کند خوراک، آغازگر به طور یکواخت تجزیه شده و به مصرف مونومر می‌رسد. به علاوه در صورت افزایش سریع خوراک، پس از گذشت مدتی از شروع واکنش به علت کاهش شدید غلظت رادیکالهای آزاد موجود در محیط مقدار زیادی مونومر عمل نکرده در پایان واکنش باقی خواهد ماند. به همین علت همان گونه که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان خوراک‌دهی ضمن افزایش ملایم وزن مولکولی از مقدار مونومر باقیمانده نیز کاسته شده است. یادآور می‌شود که این تغییرات حدی است و در زمانهای خوراک‌دهی بیش از ۱۲۰ دقیقه تغییر محسوسی در این خصوصیات مشاهده نمی‌شود. بنابراین، می‌توان با افزایش تدریجی خوراک به محیط واکنش به یک سیستم پایدار از نظر غلظت آغازگر و رادیکال آزاد دست یافت و همواره در کنار مونومر افزوده شده مقدار مناسبی رادیکال برای پیشبرد واکنش در اختیار داشت. ضمن آنکه در این شرایط کنترل دمای محیط واکنش نیز با سهولت بیشتری انجام می‌گیرد.

بهینه سازی شرایط واکنش برای دستیابی به پلیمرهایی با خصوصیات از پیش تعیین شده

به هنگام تهیه PVP دو هدف اصلی و تعیین کننده نوع کاربرد پلیمر، یعنی دستیابی به پلیمری با وزن مولکولی (مقدار K) مشخص و حداقل میزان مونومر باقیمانده، باید دنبال شود و در کنار آنها مسائل دیگری همچون تولید پلیمری با توزیع وزن مولکولی باریک، تامین شرایط مناسب برای

پس از افزودن ۲٪ محلول آغازگر و معادل ۱٪ آمونیاک نسبت به وزن پلیمر به محلول پلیمری حاوی ۳/۲۹٪ مونومر باقیمانده، واکنش تکمیلی به مدت یک ساعت در دمای ۷۰°C انجام می‌گیرد و درصد مونومر باقیمانده به ۰/۸۹٪ می‌رسد. این محصول را حتی بدون خشک کردن می‌توان در مصارف صنعتی مورد استفاده قرار داد و پس از خشک کردن به شیوه افشانه‌ای امکان کاهش مونومر باقیمانده تا حد مجاز دارویی، ۰/۵٪، نیز وجود خواهد داشت.

مطالعه سینتیک واکنش

در این بخش روش دیلاتومتری (dilatometry) که به عنوان یکی از مناسبترین شیوه‌ها برای مطالعه سینتیک واکنشهای رادیکالی مطرح شده مورد استفاده قرار گرفته است [11, 14] برای این منظور رابطه کلی زیر به عنوان معادله سرعت واکنش انتخاب و سعی شده است که با انجام آزمایشهای متعدد و بررسی اثر هر یک از عوامل موجود در این رابطه بر سرعت کلی واکنش، R_p ، توانهای مجهول در آن تعیین شوند:

$$R_p = K [NH_3]^a [H_2O_2]^b [VP]^c$$

حال با ترسیم منحنی لگاریتمی سرعت کلی واکنش در برابر هر یک از غلظتها، مقادیر a ، b و c را می‌توان به دست آورد. از اندازه‌گیری میزان کاهش حجم محلول واکنش با گذشت زمان و مرتبط ساختن این کاهش حجم با درصد تبدیل واکنش، سرعت کلی واکنش بدست می‌آید.

الف - بررسی اثر غلظت آمونیاک بر سرعت واکنش: در این مرحله محلولهای ۳۰٪ مونومر در آب با غلظت ثابت ۱٪ محلول آغازگر نسبت به مونومر و غلظتهای مختلف آمونیم هیدروکسید به درون چند دیلاتومتر تریق می‌شود. دیلاتومترها در حمام آب ۵۵°C قرار می‌گیرند و پس از شروع واکنش، تغییرات حجم محلول داخل دیلاتومترها با زمان اندازه‌گیری می‌شود، تا آنجا که با گذشت زمان تغییری در حجم محلول صورت نگیرد و براساس رابطه‌های موجود سرعت واکنش در هر غلظت آمونیم هیدروکسید محاسبه می‌شود که نتایج آن به شرح زیر است:

غلظت آمونیاک، mole/L	سرعت اولیه واکنش، mole/L.s
۰/۰۳۲	$7/52 \times 10^{-4}$
۰/۰۶۷	$9/31 \times 10^{-4}$
۰/۱۲	$1/087 \times 10^{-3}$

شکل ۹ منحنی لگاریتمی تغییرات سرعت واکنش در برابر غلظت آمونیاک را نشان می‌دهد و توان ۸ در معادله کلی سرعت که برابر شیب این منحنی است برابر ۰/۲۸ به دست می‌آید.

در اینجا لازم است که نقش شتاب دهنده‌گی آمونیم هیدروکسید و مکانیسم عمل آن مورد بحث و بررسی قرار گیرد. ابتدا مکانیسم پیشنهادی زیر در مورد چگونگی تأثیر آمونیم هیدروکسید بر واکنش ارائه می‌شود.

یک ساعت در دمای ۵۵°C و اتمسفر نیتروژن هم زده می‌شوند. پس از این مدت مونومر باقیمانده در آنها دوباره اندازه‌گیری می‌شود که نتایج در جدول ۵ ارائه شده است.

نتایج نشان می‌دهد که این روش برای کاهش قابل ملاحظه درصد مونومر باقیمانده در محصول مناسب است. در ضمن معلوم می‌شود که اثر آغازگر خیلی بیشتر از کاتالیزور است و دلیل آن غلظت پایین مونومر در محیط و ضرورت افزایش احتمال برخورد مونومر با رادیکال است.

جدول ۵ - نتایج پلیمر کردن تکمیلی به روش الف

شماره نمونه	آمونیاک افزوده شده (%)	محلول آغازگر افزوده شده (%)	مونومر باقیمانده (%)
۱	۲	۱	۱/۳۴
۲	۲	۲	۱/۲۳
۳	۱	۱	۱/۳۴
۴	۱	۲	۱/۲۵

توضیح: درصد مواد نسبت به وزن پلیمر است

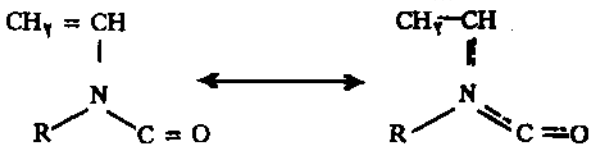
ب - پلیمر کردن تکمیلی در دماهای بالاتر: در این روش مراحل آزمایش مشابه قبل است، ولی محلول پلیمر ۳/۱۶٪ مونومر باقیمانده دارد که پس از اتمام واکنش اصلی بی‌درنگ به سه بخش تقسیم و هر محلول در یکی از دماهای مندرج در جدول ۶ در واکنش تکمیلی شرکت می‌کند. مدت زمان این واکنش یک ساعت است. در این حالت نیز کاهش میزان مونومر باقیمانده مشاهده می‌شود، هر چند اثر آن به اندازه روش قبل نیست و این دلیل دیگری بر ضرورت افزایش احتمال برخورد مونومر با رادیکال آزاد است. در این روش به دلیل زمان کوتاه واکنش تکمیلی خطر تخریب گرمایی پلیمر در دمای ۷۰°C وجود ندارد.

جدول ۶ - نتایج پلیمر کردن تکمیلی به روش ب

شماره نمونه	دما (°C)	مونومر باقیمانده (%)
۱	۶۰	۳/۰۹
۲	۶۵	۲/۸۵
۳	۷۰	۲/۶۶

با توجه به این نتایج تلفیقی از روش الف و ب به عنوان راه حل نهایی برای کاهش مقدار مونومر باقیمانده در محصول انتخاب شد. بدین ترتیب که

مزومری درآیند و چگالی ابرالکترونی کربن β و در نتیجه فعالیت گروه وینیل کاهش یابد:



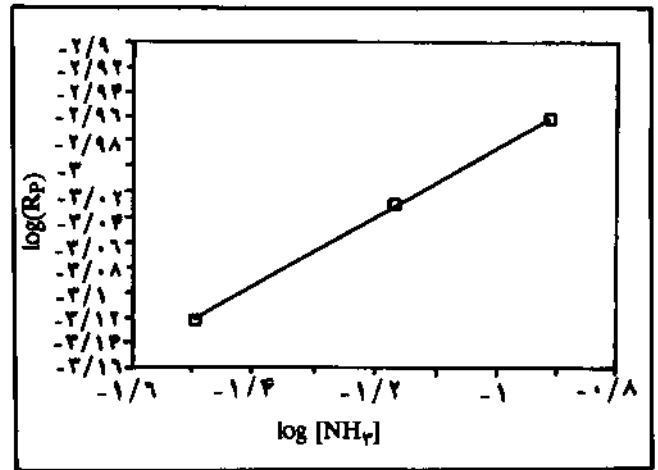
بنابراین، در اثر وجود گروه الکترون پذیر کربونیل از فعالیت پیوند دوگانه گروه وینیل کاسته می شود و به همین علت در مونومر VP که نیتروژن تنها به یک گروه الکترون پذیر کربونیل متصل است مقدار e معادل $1/4$ است و هنوز میل زیادی برای پلیمر شدن رادیکالی و کاتیونی وجود دارد، حال آنکه در وینیل ایمیدها به دلیل وجود دو گروه کربونیل متصل به نیتروژن، ضمن کاهش میل این گونه مونومرها به واکنش رادیکالی، امکان واکنش کاتیونی نیز دیگر وجود ندارد.

اکنون با این توضیحات میتوان نقش آمونیم هیدروکسید را در واکنش پلیمر شدن رادیکالی VP به روش محلول روشن ساخت. در محیط واکنش، آمونیم هیدروکسید به عنوان یک باز ضعیف که قابلیت یون شدن به صورت NH_4^+ و OH^- را داراست محیط را قلیایی می کند و این امکان فراهم می آید که با قرار گرفتن NH_4^+ در کنار اکسیژن گروه کربونیل که دارای بار منفی است، این گروه پایدار شود. در نتیجه، زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن به عوض اینکه با پیوند دوگانه گروه کربونیل و گروه وینیل به حالت مزومری درآید، آزادتر شده و موجب افزایش چگالی ابرالکترونی کربن β گروه وینیل و افزایش فعالیت پیوند دوگانه برای شرکت در واکنشهای رادیکالی می شود.

بدین ترتیب حضور آمونیم هیدروکسید سرعت مرحله انتشار واکنش پلیمر کردن VP را افزایش می دهد. از سوی دیگر، مرحله انتشار در برابر مرحله پایانی تقویت می شود و در نتیجه با افزایش غلظت آمونیم هیدروکسید وزن مولکولی نیز به تدریج افزایش خواهد یافت (شکل ۵).
ب - بررسی اثر غلظت آغازگر بر سرعت واکنش: در این مرحله با استفاده از محلول ۳۰٪ مونومر در آب که غلظت آمونیاک در آن نسبت به مونومر $0/1$ ٪ است، سرعتهای اولیه واکنش در غلظتهای مختلف هیدروژن پروکسید با روش دیلاتومتری تعیین شده است:

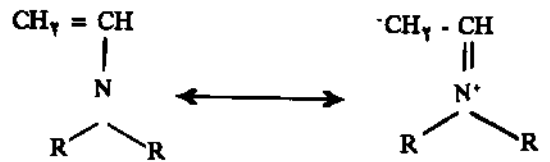
غلظت هیدروژن پروکسید، mole/L	سرعت اولیه واکنش، mole/L.s
۰/۰۲۹	$5/85 \times 10^{-2}$
۰/۰۵۹	$8/72 \times 10^{-2}$
۰/۰۸۸	$1/093 \times 10^{-2}$

در این حالت نیز با رسم منحنی لگاریتمی سرعت اولیه در برابر غلظت

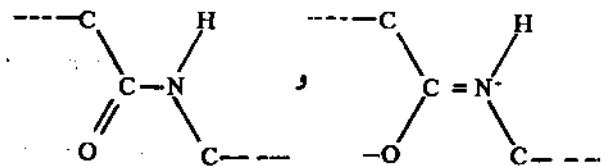


شکل ۹ - منحنی لگاریتمی تغییرات سرعت اولیه پلیمر شدن با غلظت آمونیاک

در یک مولکول انامین (enamine) به دلیل آنکه گروه آمین با یک زوج الکترون ناپیوندی روی اتم نیتروژن به عنوان یک گروه الکترون ده قوی شناخته شده است، انتظار می رود که این زوج الکترون با پیوند دوگانه به حالت مزومری درآید و موجب عدم استقرار پیوند دوگانه و تقویت چگالی ابرالکترونی روی کربن β گروه وینیل شود:



حال اگر اتم نیتروژن به یک گروه الکترون پذیر قوی نظیر گروه کربونیل متصل باشد، زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن تمایل دارد به صورت مزومری با پیوند دوگانه گروه کربونیل قرار گیرد. همان طور که در پروتئین هم مشاهده می شود، حالت مزومری زیر وجود خواهد داشت:



این حالت سبب می شود که پیوند دوگانه گروه کربونیل، زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن و پیوند دوگانه گروه وینیل در مولکول VP به حالت

آغازگر و تعیین شیب منحنی، مقدار b برابر $0/55$ به دست می آید (شکل ۱۰).

اکنون با به دست آوردن مقادیر a ، b ، و c می توان معادله کلی سرعت واکنش را به شرح زیر نوشت:

$$R_p = K [NH_4]^0/28 [H_2O_2]^0/55 [VP]^1/20$$

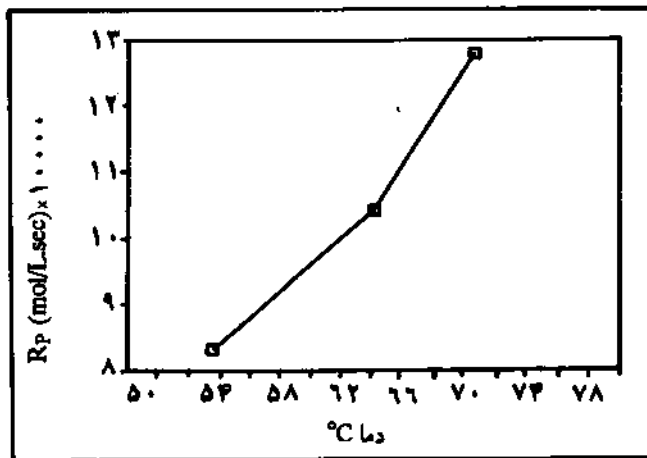
که در مقایسه با معادله به دست آمده از روش مرسوم به روش آمپول (ampoule) توسط سایر پژوهشگران از دقت خوبی برخوردار است [1]:

$$R_p = K [NH_4]^0/25 [H_2O_2]^0/50 [VP]^1/50$$

د - بررسی اثر دما بر سرعت واکنش: در این قسمت با استفاده از محلولهایی با غلظت ۳۰٪ مونومر در آب و ۰/۲٪ آمونیاک و ۱/۵٪ محلول آغازگر نسبت به مونومر، سرعت واکنش در دماهای مختلف به روش دیلاتومتری تعیین شده است:

سرعت اولیه واکنش، mole/Ls	دما، °C
$8/30 \times 10^{-2}$	۵۵
$1/047 \times 10^{-2}$	۶۵
$1/286 \times 10^{-2}$	۷۱

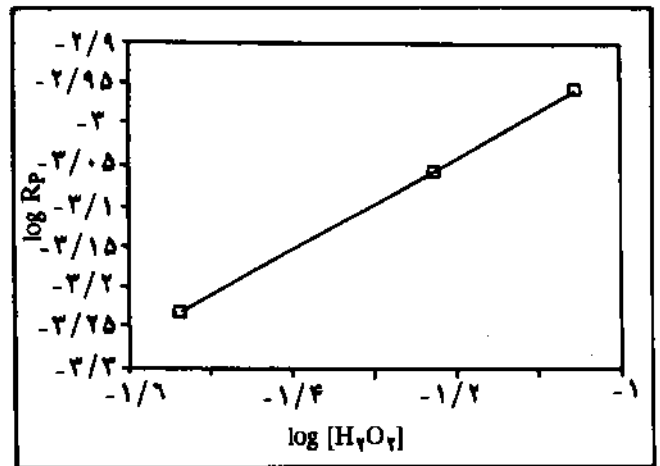
شکل ۱۲ تغییرات سرعت اولیه واکنش با دما را به نمایش می گذارد. همان طور که ملاحظه می شود با افزایش دما، ضمن افزایش سرعت واکنش، سرعت تغییرات واکنش با دما نیز افزایش پیدا می کند. یعنی در دماهای بالا می توان با افزایش ناچیز دما، افزایش قابل ملاحظه ای در سرعت واکنش پلیمر شدن VP به دست آورد.



شکل ۱۲ - منحنی تغییرات سرعت اولیه پلیمر شدن با دما

نتیجه گیری

در این مقاله با توجه به نتایج ارائه شده معلوم می شود که پلیمر کردن وینیل پیرولیدون به شیوه محلول و با استفاده از حلال آب، آغازگر هیدروژن پروکسید و کاتالیزور آمونیم هیدروکسید روش بسیار مناسبی برای تولید پلی وینیل پیرولیدون است. حضور آب به دلیل قطبیت آن و قابلیت تشکیل پیوند هیدروژنی با VP سبب افزایش سرعت واکنش پلیمر شدن VP می شود، ولی تا آنجا که غلظت کمپلکس تشکیل شده بین آب و VP

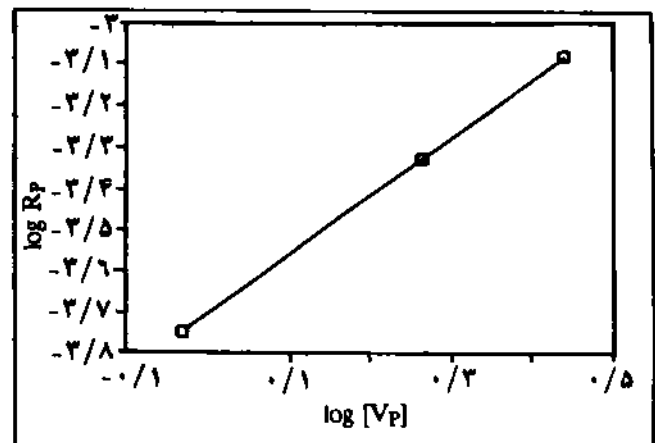


شکل ۱۰ - منحنی لگاریتمی تغییرات سرعت اولیه پلیمر شدن با غلظت آغازگر

ج - بررسی اثر غلظت مونومر بر سرعت واکنش: در این مرحله محلولهایی با غلظت مختلف مونومر در آب و غلظتهای ثابت آمونیاک، ۰/۲٪ و محلول آغازگر ۱/۵٪، نسبت به مونومر تهیه و به شیوه دیلاتومتری سرعت واکنش این محلولها تعیین شده است:

سرعت اولیه واکنش، mole/Ls	غلظت مونومر، mole/L
$8/3 \times 10^{-2}$	۲/۷۵
$4/63 \times 10^{-2}$	۱/۸۳
$1/8 \times 10^{-2}$	۰/۹۲

شکل ۱۱ منحنی لگاریتمی سرعت اولیه واکنش در غلظتهای مختلف مونومر را نشان می دهد که شیب آن $C = 1/40$ است.



شکل ۱۱ - منحنی لگاریتمی تغییرات سرعت اولیه پلیمر شدن با غلظت مونومر

به حداکثر میزان خود برسد. پس از آن با افزودن مقادیر بیشتر آب سرعت واکنش کاهش می‌یابد.

افزایش غلظت آغازگر، کاهش وزن مولکولی و کاهش میزان مونومر باقیمانده در محصول را به دنبال دارد، حال آنکه با افزایش غلظت آمونیم هیدروکسید، ضمن کاهش مونومر باقیمانده، وزن مولکولی پلیمر قدری افزایش می‌یابد. افزایش دما نیز اثری همچون افزایش غلظت آغازگر بر وزن مولکولی پلیمر و درصد مونومر باقیمانده در محصول دارد و نظیر افزایش غلظت آغازگر دوره القایی واکنش را کاهش می‌دهد.

همچنین نتایج نشان می‌دهد که برای کنترل بهتر واکنش و دستیابی به محصولاتی با کیفیت بهتر می‌توان بخش کوچکی از کل مواد (در حد ۲۰٪) را در ابتدا به محیط واکنش اضافه کرد و پس از شروع واکنش بقیه مواد را طی مدت ۲ ساعت به محیط واکنش افزود. همچنین در این مقاله شرایط بهینه برای دستیابی به محصولاتی با خواص از پیش تعیین شده مشخص شده است.

برای تقلیل مونومر باقیمانده در محصول نیز می‌توان پس از پایان یافتن زمان واکنش، با افزودن مقداری آغازگر و کاتالیزور واکنش را برای مدت دیگری در دمایی بالاتر از دمای واکنش اصلی ادامه داد. در بخش مطالعه سینتیک، ضمن مشخص ساختن اثر دما بر سرعت کلی واکنش، مشاهده شد که سرعت کلی واکنش از معادله زیر پیروی می‌کند:

$$R_p = K [NH_4]^{1/2} [H_2O_2]^{5/8} [VP]^{1/2}$$

همچنین معلوم شد که آمونیم هیدروکسید با پایدار کردن گروه کربونیل در مونومر VP سبب می‌شود که زوج الکترون ناپیوندی نیتروژن به هوض اینکه با پیوند دوگانه گروه کربونیل و گروه وینیل به حالت مزومری درآید، آزادتر باشد و موجب افزایش چگالی ابرالکترونی کرین β گروه وینیل و افزایش فعالیت پیوند دوگانه برای شرکت در واکنشهای رادیکالی شود. به همین جهت حضور آمونیم هیدروکسید ضمن افزایش سرعت مرحله انتشار واکنش پلیمر شدن VP، وزن مولکولی پلیمر را نیز افزایش

می‌دهد.

مراجع

- [1] H.F. Mark, Ed. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, 2th Ed., Vol.17, p.198-238.
- [2] C.E. Schildnecht, A.O. Zoss, Ind. Eng. Chem., 41, 2891 (1949).
- [3] US. Patent, 2938017 (1960), F. Grosser (GAF Corp).
- [4] J. Rendy, W. Cherezki, J. Physiol. Pharmacol, 46 (6), 830 (1968).
- [5] E. Senogles, R.A. Thomas, J. Polym. Sci. Sympos, 49, 203-210 (1975).
- [6] E. Senogles, R.A. Thomas, J. Polym. Sci. Poly. Lett. Ed., 16, 555-562 (1978).
- [7] W.G. Rothschild, J. Am. Chem. Soc, 94 (25), 8676 (1972).
- [8] R.L. Davidson, Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Mc Graw-Hill, 1980, Sec.21, p.3.
- [9] U.S. Pharmacopeia. XXI Revision, the U.S. Pharmacopela Convention Inc., Rockville, Md., 1985, p.863.
- [10] Ref.9, p.864.
- [11] H.R. Alcock, Contemporary Polymer Chemistry, Prentice-Hall, Inc., 1981, p.277-281.
- [12] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornel University, 1981, p.110-113.
- [13] Ref.12, p.120-125.
- [14] Ref.12, p.115-117.
- [15] F.W. Billmeyer, Textbook of Polymer Science, John Wiley & Sons, Inc., 1962, P.347.