

# تعیین زمان بهینه اکسیژن زدایی طی پلیمر شدن در محلول وینیل استات در حلال ایزوپروپیل الکل

## Prediction of Optimum Time for Oxygen Clearance in Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Isopropyl Alcohol

محمد علی سمسارزاده\*، محمدرضا کلائی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۱۴۳

دریافت: ۸۴/۴/۱۱، پذیرش: ۸۵/۸/۱۶

### چکیده

به دلیل عامل بازدارندگی اکسیژن در حین واکنش پلیمر شدن وینیل استات، در بعضی موارد که مقدار اکسیژن حل شده در سیستم زیاد است، ماده پلیمری تا ۸ h پس از زمان واکنش نیز به دست نمی آید. در این حالت، از گاز نیتروژن با خلوص بیش از ۹۹ درصد برای زدودن اکسیژن استفاده می‌گردد تا درصد اکسیژن به حدود صفر برسد. با توجه به آثار اکسیژن بر این پلیمر، از گاز نیتروژن به عنوان عامل حذف کننده اکسیژن استفاده می‌شود. از آنجا که استفاده درست از گاز نیتروژن موجب تغییراتی در موازنه جرم سیستم به علت خروج حلال و مونومر در حین پلیمر شدن به دلیل شرایط دما، فشار بخار مواد، خواص ترمودینامیکی محلول و استفاده از گاز نیتروژن به عنوان حذف کننده اکسیژن می‌گردد، به بررسی مقدار اکسیژن محلول در سیستم پلیمر شدن در شرایط مختلف پرداخته شد. نتایج حاکی از آن است که ورود نیتروژن به سیستم به سرعت اکسیژن را از سیستم خارج و افزایش دما نیز خود کمک زیادی به این امر می‌کند. در ادامه زمان لازم برای استفاده از گاز نیتروژن در سیستم پلیمر شدن به دست آمده است. پیش از ورود شروع کننده به سیستم از بی تقریباً زیاد نیتروژن برای اکسیژن زدایی  $10 \text{ L/min}$  (مطابق با نتایج به دست آمده زمان  $15 \text{ min}$  کافی است) تا رسیدن دمای سیستم به دمای حمام استفاده کرده و پس از افزودن شروع کننده، سرعت نیتروژن در کمترین میزان خود  $5 \text{ L/min}$  قرار داده شد.

### واژه‌های کلیدی

بازدارنده، وینیل استات،  
سینتیک، اکسیژن سنج،  
پلیمر شدن

### مقدمه

همراه با مقادیر بسیار کم بازدارنده، نگهداری می‌گردد (به عنوان مثال ۳-۵ یا ۱۲-۱۵ ppm هیدروکینون). مونومر با ۳-۵ ppm هیدروکینون بازدارنده باید هر دو ماه یک بار از نظر مقدار بازدارنده کنترل شود و نسبت به مقدار اولیه ۳-۵ ppm ثابت نگه داشته شود [۲].

از آنجا که خلوص مواد اثر مهم و بسزایی بر نتایج پلیمر شدن دارد، بنابراین لازم است تا ابتدا کلیه مواد به کار رفته در واکنش خالص شوند. ماهیت ناخالصیهای موجود در مونومر ممکن است بستگی به روشهای تولید آن داشته باشد [۱]. همان طور که می‌دانیم، مونومرهای تجاری

### Key Words

inhibitor, vinyl acetate,  
kinetics, oxygenmeter,  
polymerization

محلول وینیل استات با استفاده از نتایج به دست آمده در بخش اکسیژن زدایی بررسی می‌شود.

به منظور استفاده از نیتروژن در سیستم پلیمر شدن، ابتدا تغییرات فشار بخار وینیل استات - ایزوپروپیل الکل، به عنوان تابعی از دما با استفاده از معادلات آنتوان رسم شده است.

نتایج حاصل در شکل ۱ آمده است. این شکل نشان دهنده تغییرات فشاربخار بر حسب دماست و بیانگر آن است که در دمای کار چه مقدار بخار از وینیل استات و ایزوپروپیل الکل در سیستم وجود دارد. به عنوان مثال، در دمای  $60^{\circ}\text{C}$ ، حدود  $500\text{ mL}$  وینیل استات و  $270\text{ mL}$  ایزوپروپیل الکل در سیستم پلیمر شدن به عنوان بخار وجود داشته و بنابراین از خروج این مقدار بخار باید در طول واکنش به وسیله مبرد جلوگیری کرد. به همین دلیل، از مبرد بلند با ماریجهای زیاد و سیستم چرخش آب یخ در پلیمر شدن در محلول استفاده شده است [۴].

با توجه به مشکلات به وجود آمده در اثر اکسیژن به بررسی اثر آن و اثر نیتروژن برای به دست آوردن زمان بهینه استفاده از گاز نیتروژن پرداخته شده است.

## تجربی

### مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: گاز نیتروژن با خلوص ۹۹/۸ از شرکت واریان و وینیل استات با خلوص ۹۹ درصد، ایزوپروپیل الکل با خلوص ۹۴ درصد و آغازگر گرمایی AIBN همگی از شرکت مرک.

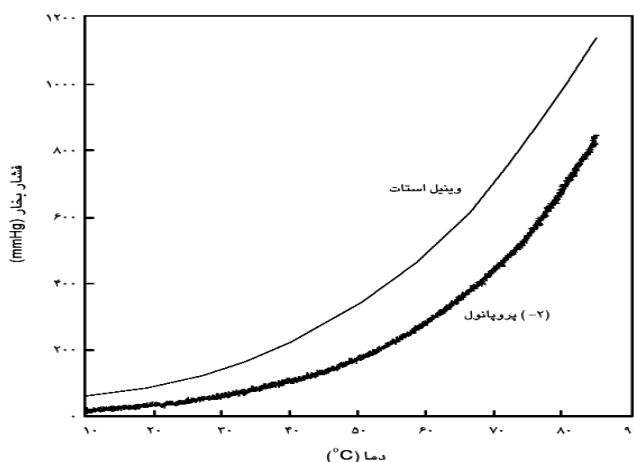
### دستگاهها

در این پژوهش دستگاههای زیر به کار گرفته شده‌اند:

راکتور چهار دهنه با ظرفیت  $500\text{ mL}$  مجهز به مبرد، دماسنج، ورودی گاز نیتروژن با همزن مغناطیسی، گرانروی سنج آبلهود و دستگاه اکسیژن سنج مدل Oxi $325$  ساخت آلمان.

### دستگاه اکسیژن سنج

برای بررسی مقدار اکسیژن محلول در سیستم از دستگاه اکسیژن سنج مدل Oxi $325$  ساخت آلمان استفاده شده است. دستگاه با دقت  $0/1$  مقدار اکسیژن در محلول را بر حسب دو مقیاس مختلف درصد و میلی گرم بر لیتر اندازه‌گیری می‌کند. پیش از استفاده، دستگاه باید به دقت درجه‌بندی شود.

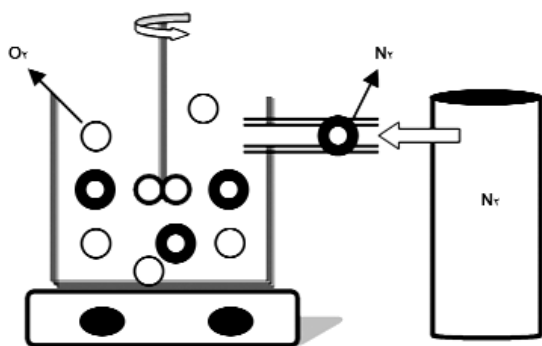


شکل ۱ منحنی فشار بخار وینیل استات و ایزوپروپیل الکل به شکل تابعی از دما.

برای استفاده از وینیل استات به عنوان مونومر در پلیمر شدن محلول وینیل استات باید مونومر خالص شود. به این منظور با استفاده از روشهای متداول، هیدروکینون را از وینیل استات می‌زدایند [۳]، اما باید مونومر سریعاً وارد واکنش شود، زیرا در اثر نفوذ اکسیژن به مونومر خالص شده، مونومر تغییر رنگ داده و زرد رنگ می‌شود. به عبارتی، اکسیژن به عنوان آغازگر وارد واکنش می‌شود [۲]. وینیل استات ممکن است با مقداری اکسیژن حل شده نیز همراه باشد که در این حالت اکسیژن به عنوان بازدارنده عمل می‌کند [۱]. از طرفی، اکسیژن که به عنوان بازدارنده در سیستم پلیمر شدن عمل می‌کند، می‌تواند به عنوان آغازگر نیز وارد شود. بنابر موارد یاد شده، در حین واکنش پلیمر شدن وینیل استات از گاز نیتروژن با خلوص زیاد برای زدودن اکسیژن استفاده می‌گردد. زیرا همان‌طور که بیان شد، اکسیژن به عنوان بازدارنده وارد واکنش شده و موجب کاهش سرعت می‌گردد. در بعضی موارد که مقدار اکسیژن حل شده در سیستم پلیمر شدن زیاد است، ماده پلیمری تا مدتی طولانی، ۸ ساعت پس از واکنش نیز به دست نمی‌آید [۴].

با توجه به اثر اکسیژن بر این پلیمر، از گاز نیتروژن به عنوان عامل حذف‌کننده اکسیژن استفاده می‌شود. استفاده غیرعملی از گاز نیتروژن خود مشکلاتی را به وجود می‌آورد، از جمله تغییرات در موازنه جرم سیستم به دلیل خروج حلال و مونومر در حین پلیمر شدن به دلیل شرایط دما، فشار بخار مواد، خواص ترمودینامیکی محلول و استفاده از گاز نیتروژن به عنوان حذف‌کننده اکسیژن است [۴].

در ادامه، ضمن بررسی خواص ترمودینامیکی محلول، اثر مقدار اکسیژن در سیستم با استفاده از دستگاه اکسیژن سنج و سپس پلیمر شدن



شکل ۳ نمایی از سیستم به کار رفته در این پژوهش.

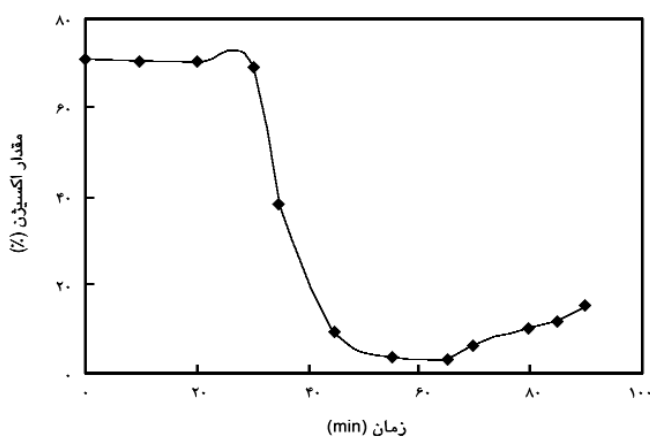
درصد اکسیژن به معنی خروج اکسیژن از سیستم است. در شکل ۲ اکسیژن سنج و ملحقات آن نشان داده شده است.

به منظور بررسی مقدار اکسیژن محلول در وینیل استات و ایزوپروپیل الکل و اثر  $N_2$  بر مقدار اکسیژن زدایی و مقدار لازم آن برای خروج اکسیژن، آزمایشها طراحی شده اند.

## نتایج و بحث

### بررسی مقدار اکسیژن محلول در وینیل استات

برای این منظور ۳۰ mL از وینیل استات را درون یک فلاسک مجهز به دماسنج، مبرد بلند و ورودی نیتروژن ریخته و مجموعه مورد نظر روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده شد. شکل ۳

شکل ۴ بررسی اثر  $N_2$  در میزان اکسیژن زدایی محلول در VAC در دمای محیط.

شکل ۲ دستگاه اکسیژن سنج.

دستگاه از چند قسمت تشکیل شده است که مهمترین بخش آن غشاست که به الکتروود متصل شده است. کار با دستگاه درجه بندی شده دقیق و ساده است. محدوده دمایی این دستگاه  $-5^{\circ}C$  تا  $50^{\circ}C$  بوده و برای بیشتر محلولها قابل استفاده است.

در این پژوهش، از مقیاس درصد استفاده شده است. بنابراین، کاهش

جدول ۱ مقدار اکسیژن محلول در VAC در شرایط دمای محیط و سرعت همزن ۲۰۰ rpm.

وضعیت	زمان (min)	دما ( $^{\circ}C$ )	درصد اکسیژن محلول
بدون نیتروژن	۰	۲۳/۰	۷۱/۵
	۱۰	۲۲/۲	۷۰/۹
	۲۰	۲۲/۱	۷۰/۶
	۳۰	۲۲/۱	۷۰/۴
نیتروژن با جریان حجمی ۱۰ L/min	۳۵	۲۲/۲	۳۷/۸
	۴۵	۲۲/۲	۹/۱
	۵۵	۲۲/۱	۳/۵
	۶۵	۲۲/۳	۲/۶
قطع نیتروژن	۷۰	۲۲/۴	۵/۹
	۸۰	۲۲/۴	۱۰/۳
	۸۵	۲۲/۷	۱۱/۶
	۹۰	۲۲/۸	۱۴/۸

جدول ۲ مقدار اکسیژن محلول در ایزوپروپیل الکل در شرایط دمای محیط و سرعت همزن ۲۰۰ rpm.

وضعیت	زمان (min)	دما (°C)	درصد اکسیژن محلول
بدون نیتروژن	۰	۲۲/۷	۸۱/۷
	۱۰	۲۲/۲	۸۱/۵
	۲۰	۲۲/۰	۸۰/۴
	۳۰	۲۲/۲	۸۰/۸
نیتروژن با جریان حجمی ۱۰ L/min	۳۵	۲۱/۵	۳۹/۴
	۴۵	۲۱/۸	۱۲/۹
	۵۵	۲۱/۹	۷/۷
	۶۵	۲۱/۹	۵/۳
قطع نیتروژن	۷۰	۲۲/۴	۷/۳
	۸۰	۲۲/۴	۱۵/۱
	۸۵	۲۲/۷	۱۹/۳
	۹۰	۲۲/۸	۲۲/۴

نمایی از سیستم به کار رفته در این پژوهش را نشان می دهد. نتایج آزمایشها در حالت های مختلف در جدول ۱ آمده است. بررسی اثر  $N_2$  بر اکسیژن زدایی و اثر ورود آن به محلول طی آزمایشهای یاد شده در شکل ۴ نشان شده است.

همان طور که در شکل ۴ دیده می شود، محلول دارای اکسیژن محلول است، بنابراین وجود  $N_2$  لازم است تا سیستم بدون اکسیژن شود. از طرفی در حدود ۳۰ min لازم است تا مقدار اکسیژن به کمترین میزان برسد و از این به بعد باید واکنش شروع شود. قطع جریان  $N_2$  نیز درست نیست، زیرا سیستم دوباره شروع به جذب اکسیژن می کند. بنابراین، در پلیمر شدن وینیل استات پس از ۳۰ min، جریان  $N_2$  کم می شود تا  $N_2$  روی سامانه باقی بماند. زیرا، برای خروج اکسیژن محلول در سامانه، ابتدا دبی زیادی لازم است تا اکسیژن از سامانه خارج شود. سپس، لازم است  $N_2$  روی آن بماند تا سامانه اکسیژن جذب نکند. در این پژوهش، از این مطلب در حین پلیمر شدن استفاده شده است.

### بررسی مقدار اکسیژن محلول در ایزوپروپیل الکل

برای این منظور ۳۰ mL از ایزوپروپیل الکل درون یک فلاسک مجهز

به دماسنج، مبرد بلند و ورودی نیتروژن ریخته، مجموعه مورد نظر روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده شد. نتایج آزمایشها در حالت های مختلف در جدول ۲ آمده است. اثر  $N_2$  در اکسیژن زدایی و اثر ورود آن به محلول طی این آزمایشها در شکل ۵ بررسی شده است.

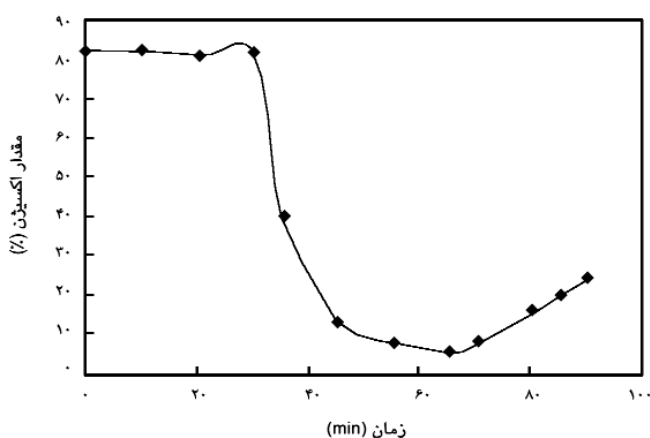
همان طور که در شکل ۵ دیده می شود، در حدود ۳۰ min لازم است تا مقدار اکسیژن به کمترین میزان برسد و از این به بعد باید واکنش شروع شود. با قطع جریان  $N_2$  سیستم شروع به جذب اکسیژن می کند. بنابراین، در پلیمر شدن وینیل استات بعد از ۳۰ min، جریان نیتروژن کم می شود تا  $N_2$  روی سیستم باقی بماند [۶-۴، ۱].

### بررسی مقدار اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل الکل و وینیل استات

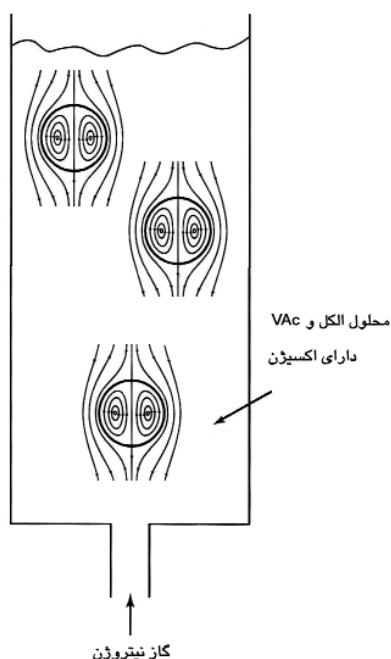
برای این منظور ۳۰ mL از ایزوپروپیل الکل و ۳۰ mL وینیل استات درون یک فلاسک مجهز به دماسنج، مبرد بلند و ورودی نیتروژن ریخته، مجموعه روی یک صفحه گرم کن مجهز به همزن آهن ربایی قرار داده شد. نتایج آزمایشها در جدول ۳ آمده است.

اثر  $N_2$  بر اکسیژن زدایی و اثر ورود آن به محلول طی آزمایشهای یاد شده در شکل ۶ بررسی شده است.

در این جا نیز با قطع جریان  $N_2$  سامانه شروع به جذب اکسیژن می کند. بنابراین لازم است تا  $N_2$  روی سامانه بماند تا محلول اکسیژن جذب نکند. به منظور بررسی نتایج بدست آمده لازم است تا نفوذ اجباری حبابهای گاز اکسیژن در محلول به وسیله جریان نیتروژن را بررسی کرد. شکل ۷ سیستم مورد نظر را نشان می دهد [۸].



شکل ۵ بررسی اثر  $N_2$  بر میزان اکسیژن زدایی محلول در ایزوپروپیل الکل در دمای محیط.



شکل ۷ نمایی از نفوذ اجباری حبابهای گاز اکسیژن به وسیله جریان نیتروژن در محلول وینیل استات و ایزوپروپیل الکل.

طبق معادله (۱) با افزایش سرعت گاز نیتروژن ورودی و فلاکس متوسط انتقال جرم، اکسیژن خروجی بیشتر شده و بنابراین میزان غلظت اکسیژن به سرعت به صفر میل می‌کند و سپس از آن جا که محلول از گاز نیتروژن سیر می‌شود، با کاهش سرعت گاز نیتروژن ورودی سیستم عاری از اکسیژن باقی می‌ماند.

#### بررسی اثر دما بر میزان اکسیژن حل شده در محلول

به منظور بررسی اثر دما، مانند بخشهای قبلی آزمایشهایی انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آمده است. نتایج حاصل از این دما و دمای محیط برای مقایسه در شکل ۸ رسم شده است.

همان طور که در شکل ۸ مشخص شده است، با افزایش دما مقدار اکسیژن محلول در سیستم کاهش می‌یابد. یعنی، دما به خروج اکسیژن کمک می‌کند. این نتیجه با اصول نظری نیز هم خوانی دارد، به عبارتی طبق معادله زیر ضریب نفوذ با توان ۳/۲ دما متناسب است [۸]:

$$\left( \frac{D_{AB}}{D_{AB,1}} \right) = \left( \frac{T}{T_1} \right)^{3/2} \quad (2)$$

که  $D_{AB}$  ضریب نفوذ نیتروژن در اکسیژن در دمای  $T$  و  $D_{AB,1}$  ضریب

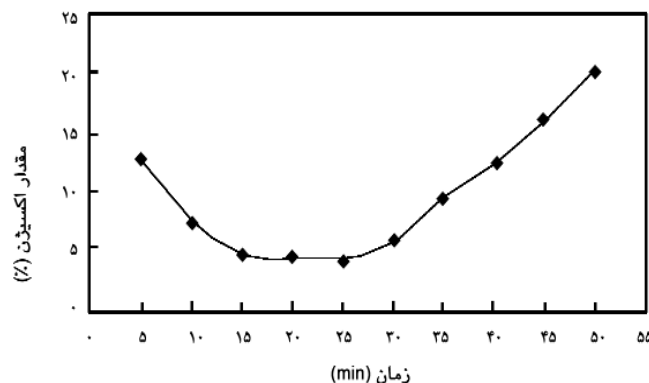
جدول ۳ مقدار اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل الکل و وینیل استات در شرایط دمای محیط و سرعت هم زن ۲۰۰ rpm.

وضعیت	زمان (min)	دما (°C)	درصد اکسیژن محلول
نیتروژن با جریان حجمی ۱۰ L/min	۱	۲۲/۲	۲۴/۵
	۱۰	۲۱/۹	۱۵/۴
	۱۵	۲۲/۱	۱۰/۴
	۲۰	۲۲/۱	۷/۸
قطع نیتروژن	۲۵	۲۳/۲	۹/۰
	۳۰	۲۲/۹	۱۲/۲
	۳۵	۲۳	۱۶/۷
	۴۰	۲۳	۲۰/۴

مطابق با معادلات حاکم بر پدیده‌های انتقال [۸] فلاکس متوسط انتقال جرم اکسیژن خروجی، با توان ۰/۵ سرعت جریان گاز نیتروژن ورودی مطابق معادله زیر متناسب است:

$$(N_A)_{avg} = \sqrt{\frac{4D_{AB}V_t}{\pi D}} C_{A0} \quad (1)$$

که در آن  $D$ ،  $D_{AB}$  و  $C_{A0}$  به ترتیب ضریب نفوذ گاز اکسیژن در محلول، قطر حباب کروی اکسیژن و غلظت اولیه آن است. بنابراین، رفتار مشاهده شده در شکل‌های ۴-۶ با معادله (۱) قابل توجیه است.



شکل ۶ بررسی اثر  $N_p$  بر میزان اکسیژن زدایی محلول در ایزوپروپیل و وینیل استات در دمای محیط.

جدول ۵ شرایط و مقادیر به کار رفته در پلیمر شدن.

درصد مولی	وزن (g)	مواد
۵۹/۷۵	۴۸	ایزوپروپیل الکل
۴۰/۲۱	۴۶/۵	وینیل استات
۰/۰۲۸	۰/۰۷۰	AIBN

مخلوط در حمام آب گرم گذاشته شد. پس از آن، ظرف با نیتروژن با سرعت ۵/۰ L/min گاززدایی و جریان نیتروژن به مدت ۱۵ تا ۱۰ تا رسیدن دمای داخل ظرف به دمای حمام (۵۰°C) ادامه یافت. سپس، سرعت نیتروژن کاهش و به کمترین مقدار موجود رسانده شد (مطابق نتایج بدست آمده از قسمت قبل و تعیین زمان بهینه اکسیژن زدایی). در این هنگام، آغازگر در باقی مانده حلال حل و به ظرف واکنش تزریق شد. لحظه شروع واکنش به عنوان لحظه صفر در محاسبات در نظر گرفته شد. جدول ۵ شرایط و مقادیر به کار رفته در پلیمر شدن در محلول وینیل استات را نشان می دهد.

#### محاسبه سرعت پلیمر شدن

محاسبه سرعت واکنش [۸] به داده های درصد تبدیل نیاز دارد. برای برآورد درصد تبدیل از روش گراویمتری استفاده شده است. داده های سرعت (درصد تبدیل بر حسب زمان) برای پلیمر شدن در محلول وینیل استات در حلال ایزوپروپیل الکل در جدول ۶ ارائه شده است.

جدول ۶ داده های درصد تبدیل - زمان پلیمر شدن وینیل استات در حلال ایزوپروپیل الکل.

درصد تبدیل	جرم پلیمر حاصل	زمان (h)
۰	۰	۰
۴۵/۴۰	۰/۵۷۵۷	۲/۵
۶۰/۵۵	۰/۷۶۷۹	۳/۵
۶۵/۴۴	۰/۸۲۹۸	۴/۵
۷۲/۱۱	۰/۹۱۴۵	۵/۵

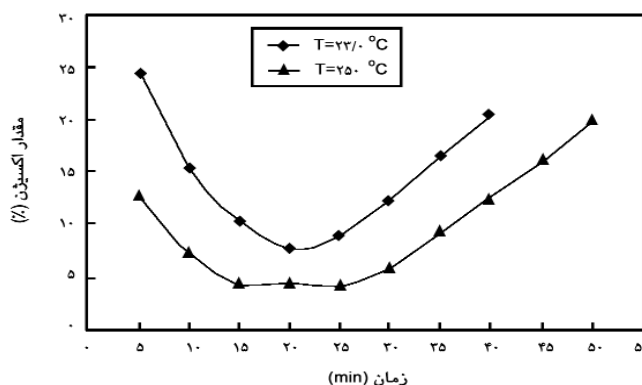
جدول ۴ مقدار اکسیژن محلول در محلول ایزوپروپیل الکل و وینیل استات در شرایط دما ۳۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm.

وضعیت	زمان (min)	دما (°C)	درصد اکسیژن محلول
نیتروژن با جریان حجمی ۵ L/min	۵	۳۲/۲	۱۲/۹
	۱۰	۳۴/۷	۷/۵
	۲۵	۳۴/۳	۴/۶
	۲۰	۳۵/۲	۴/۵
	۲۵	۳۵/۰	۴/۲
قطع نیتروژن	۳۰	۳۵/۶	۶/۰
	۳۵	۳۴/۰	۹/۵
	۴۰	۳۴/۵	۱۲/۵
	۴۵	۳۴/۳	۱۶/۲
	۵۰	۳۵/۰	۲۰/۱

نفوذ نیتروژن در اکسیژن در دمای  $T_1$  است.

#### پلیمر شدن در محلول وینیل استات در ایزوپروپیل الکل

پلیمر شدن در ظرف چهار دهانه ۲۵۰ mL با استفاده از مبرد و همزن مغناطیسی، در دمای ۵۵ °C انجام شده است. پیش از آزمایش، ظرف واکنش ابتدا با THF شسته، سپس با استون خشک شد. مونومر و حلال را (۱۰ mL از حلال برای تزریق آغازگر استفاده شد) به ظرف منتقل و



شکل ۸ بررسی اثر دما در اکسیژن زدایی از محلول ایزوپروپیل الکل و وینیل استات.

جدول ۷ ثابتهای پلیمر شدن.

غلظت شروع کننده (mol/L)	$2fk_d k_p / k_t$	$R_p (h^{-1})$	حلال
۰/۰۰۳۴	۱۶/۱۷	۰/۱۳۳۳	۲- پرو پانول

$$-\frac{\partial \ln(1-x)}{\partial t} = \left( \frac{2fk_d k_p^2}{k_t} \right)^{0.5} [I]^{0.5} \quad (5)$$

در این معادلات  $[M]_0$  غلظت اولیه مونومر،  $x$  میزان تبدیل،  $[I]$  غلظت آغازگر،  $k_d$  ثابت تجزیه آغازگر،  $k_p$  ثابت سرعت رشد و  $f$  بازده شروع کننده است.

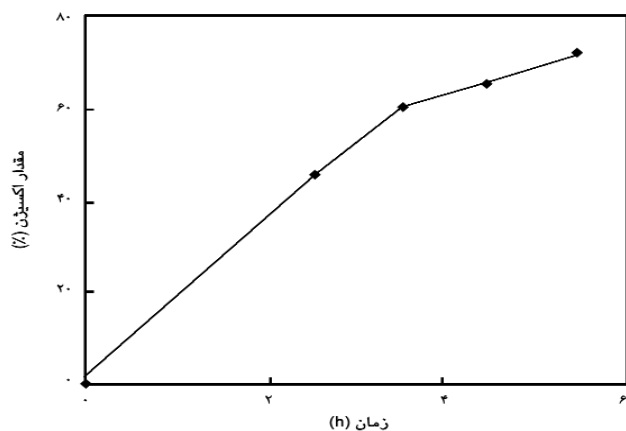
با توجه به فرضیه شبه پایدار نمودار  $\ln(1-x)$  بر حسب زمان مطابق معادله (۱۱)، باید خطی می‌شد. داده‌های حاصل از سنتز پلیمر وینیل استات در حلال ایزوپروپیل الکل در شکل ۱۰ ارائه شده است. برای محاسبه ضریب از داده‌های بالا از  $\frac{2fk_d k_p^2}{k_t}$  معادله (۳) و شیب خط حاصل استفاده شد.

بنابراین، با توجه به معادلات ارائه شده برای محاسبه سرعت، (۱) و (۲) به محاسبه سرعت واکنش و پارامتر سینتیکی واکنش فوق پرداخته شد. مجموعه این داده‌ها در جدول ۷ خلاصه شده است.

### نتیجه‌گیری

در تمام مقالات منتشر شده درباره سنتز وینیل استات، از گاز نیتروژن با خلوص بالای ۹۹ درصد برای اکسیژن زدایی استفاده می‌گردد. از این رو، در پژوهش حاضر زمان بهینه اکسیژن زدایی به وسیله گاز نیتروژن به دست آمده است. هر چند استفاده از این زمان در بسیاری از مقالات اشاره شده است، ولی دلیل علمی برای آن منتشر نشده است.

مطابق نتایج به دست آمده پیش از ورود شروع کننده به سیستم از نیتروژن با دبی ۱۰ L/min برای اکسیژن زدایی (مطابق با نتایج به دست آمده زمان ۱۵ min کافی است) تا رسیدن دمای سیستم به دمای حمام استفاده کرده و پس از افزودن شروع کننده، دبی نیتروژن را ۵ L/min قرار داده و از نتایج آن به منظور سنتز وینیل استات استفاده گردید.



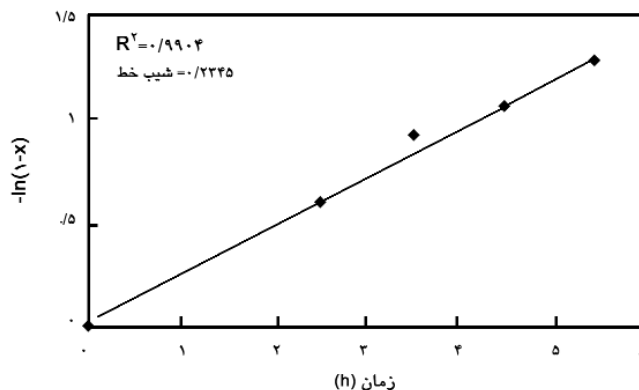
شکل ۹ تغییرات درصد تبدیل با زمان در حلال ایزوپروپیل الکل.

مجموعه این داده‌ها در شکل ۹ ارائه شده است. به منظور محاسبه سرعت واکنش از مدل سازی کلاسیک پلیمر شدن رادیکال آزاد استفاده شده است [۹]:

$$R_p = -\frac{\partial [M]}{\partial t} \quad \text{و} \quad x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (3)$$

$$R_p = -\frac{[M]_0 \partial(t-x)}{\partial t} = k_p [M]_0 (1-x) \left( \frac{2fk_d [I]_0 e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad (4)$$

بنابراین معادله را می‌توان به شکل زیر تغییر داد:



شکل ۱۰ منحنی رگرسیون برای پلیمر شدن در محلول وینیل استات در ایزوپروپیل الکل.

## مراجع

1. Sandle S.R., *Polymer Syntheses. III*, Lightning Source, New York, 1980.
2. Eshtad M., Synthesis of Polyvinyl Acetate by Solution Method and Obtaining the Design Parameters, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, 1996.
3. Mckenna T.F., Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization .Part I. Vinyl Acetate, *J. Polym. Sci., Part A.*, **37**, 589-601, 1998.
4. Kalaei M.R., Investigation of Temperature and Solvents Effects on Solution Polymerization of Polyvinyl Acetate and Polyvinyl Alcohol with Side Groups, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Polymer Engineering Department, 2003.
5. Hua H. and Dube M.A., Off-Line Monitoring of Butyl Acrylate, Methyl Methacrylate and Vinyl Acetate Homo- and Copolymerization in Toluene Using ATR-FTIR Spectroscopy, *Polymer*, **42**, 6009-6018, 2001.
6. Semsarzadeh M.A. and Kalaei M.R., Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Isopropyl and the Effect of Alcohols on Branching, Chemical Engineering Congress, 2004.
7. Mckenna T.F., Effect of Solvent on the Rate Constants in Solution Polymerization .Part I. Vinyl Acetate, *J. Polym. Sci., Part A.*, **37**, 589-601, 1998.
8. Bird R.B., Stewart W.E. and Lightfoot E.N., *Transport Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Son Inc, 2002.
9. Russell G.T., The Kinetics of Free-Radical Polymerization: Fundamental Aspects, *J. Chem.*, **55**, 399-414, 2002.