

## تهیه پلی‌وینیل استات با خلوص بالا از بسپارش رادیکالی کنترل شده تک مرحله‌ای در حضور کاتالیست کبالت با استفاده از ذره‌های شبکه‌ای پلی‌وینیل استات تعلیقی

محمدعلی سمسارزاده<sup>۱\*</sup>، علیرضا سبزواری<sup>۲</sup> و سیده محبوبه رضوی<sup>۳</sup>

- ۱- استاد مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۲- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
- ۳- دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

دریافت: خرداد ۱۳۹۵، بازنگری: آذر ۱۳۹۵، پذیرش: بهمن ۱۳۹۵

**چکیده:** مقدار بالای کاتالیست باقی‌مانده در فراورده بسپاری، یکی از اصلی‌ترین مشکل‌های موجود در زمینه بسپارش رادیکالی کنترل شده وینیل استات در حضور ترکیب‌های آلی فلزی بر پایه کبالت است که باعث ایجاد رنگ غلیظ در بستر بسپار می‌شود. در این پژوهش، از ذره‌های شبکه‌ای پلی‌وینیل استات تعلیقی (SPVAC) به‌عنوان عامل جذب کاتالیست و آزادسازی آن در بسپارش رادیکالی وینیل استات به‌همراه کبالت استفاده شد. به این منظور، ابتدا فرایند جذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر این ذره‌ها و سپس، ترمودینامیک این فرایند بررسی شد. ذره‌های SPVAC، توانستند در دماهای پایین کاتالیست کبالت را در محلول اولیه واکنش جذب کنند. سپس، به تدریج کاتالیست جذب شده بر این ذره‌ها با افزایش دما تا دمای واکنش بسپارش، در محیط واکنش آزاد شد. بررسی‌های سینتیکی بسپارش وینیل استات در حضور کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAC، تأثیر مثبت این ذره‌ها را بر سرعت، سینتیک و کنترل واکنش به اثبات رساند. در ادامه، بسپارش رادیکالی کنترل شده وینیل استات بدون نیاز به خلص‌سازی بسپار در ستون پر شده با آلومینا و یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAC در یک مرحله واکنش با موفقیت انجام شد. در این روش، جذب و واجذب آهسته کمپلکس کبالت با استفاده از ذره‌های SPVAC، واکنش بسپارش رادیکالی وینیل استات و در نهایت جداسازی رنگ کاتالیست به دنبال هم و در یک زمان انجام شد.

**واژه‌های کلیدی:** بسپارش رادیکالی کنترل شده، پلی‌وینیل استات، جذب و واجذب کاتالیست، ستون آلومینا، ذره‌های پلی‌وینیل استات تعلیقی شبکه‌ای

### مقدمه

عاملی جدید، مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱ تا ۴]. مهم‌ترین مرحله در این بسپارش‌ها، فرایند تعادل برگشت‌پذیر بین زنجیره‌های غیرفعال و زنجیره‌های فعال (درشت رادیکال‌های در حال رشد) است که این مرحله تعادلی، توزیع وزن مولکولی بسپار را باریک می‌سازد

در چند دهه اخیر، بسپارش رادیکالی کنترل شده به علت ایجاد روش‌های ساده و مؤثر در تهیه بسپارهایی با وزن مولکولی مشخص، توزیع وزن مولکولی باریک و ساخت موادی با گروه‌های

فرآورده نهایی است که مرحله اضافی حذف کاتالیست باقی‌مانده از فرآورده را ضروری می‌سازد [۲۳]. روش‌های خالص‌سازی متفاوتی از جمله شستشوی مکرر با حلال و ضدحلال و یا خالص‌سازی با رزین‌های تبادل یون (دارای گروه‌های اسیدی) تاکنون استفاده شده است [۲۴ و ۲۵]. اما هر یک از این روش‌ها، مشکل‌هایی مانند اتلاف کاتالیست و بسپار، صرف زمان طولانی، مشکل‌های زیست محیطی و هزینه بالا را در پی دارد [۲۶]. به همین منظور، در این پژوهش ارائه راه حلی برای حذف رنگ کاتالیست باقی‌مانده از فرآورده، هم‌زمان با واکنش بسپارش مورد توجه قرار گرفت. در این پژوهش، برای نخستین بار از ذره‌های SPVAC به‌عنوان عامل جذب و آزادسازی کاتالیست در حین واکنش بسپارش رادیکالی وینیل استات در حضور کبات با هدف بهبود نتایج واکنش استفاده شد. به همین منظور، ابتدا قابلیت جذب و واجذب کاتالیست کبات استیل‌استونات بر این ذره‌ها و ترمودینامیک این فرایندها مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، پس از بررسی تأثیر حضور این ذره‌ها بر سینتیک و کنترل واکنش بسپارش، با هدف تک‌مرحله‌ای شدن واکنش و نیز به‌دست آوردن بسپار بدون رنگ، واکنش بسپارش در ستون پر شده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبات استیل‌استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAC بررسی و نتایج آن مورد ارزیابی قرار گرفت.

### بخش تجربی

مواد

وینیل استات (مرک، خلوص بالاتر از ۹۹ درصد) پیش از استفاده دو بار تقطیر شده و تحت گاز آرگون در دمای صفر درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. بنزوئیل پراکسید (مرک) به‌عنوان آغازگر، کبات استیل‌استونات ( $(\text{Co}(\text{acac})_2)$ ) (مرک، خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) در نقش کاتالیست و عامل کنترل، هپتان (مرک، خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) و متانول (مرک، خلوص بیشتر از ۹۹٫۸ درصد) در نقش ضدحلال و حلال بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. دی‌متیل‌فرامید (DMF) (مرک، خلوص بالاتر از ۹۹ درصد) به‌عنوان حلال و لیگاند الکترون دهنده پیش از استفاده در

[۵ و ۶]. در چند سال اخیر، درک و توسعه روش‌های جدید بسپارش رادیکالی کنترل شده رشد سریعی داشته است. کارآمدترین این روش‌ها، بسپارش رادیکالی انتقال اتم (ATRP) [۷ تا ۹]، بسپارش انتقال زنجیر همراه با اتصال و شکست برگشت‌پذیر (RAFT) [۱۰ تا ۱۲]، بسپارش رادیکالی با حدواسط نیتروکسید (NMP) [۱۳ تا ۱۵] و بسپارش رادیکالی کنترل شده در حضور کبات (CMRP) هستند [۱۶ و ۱۷].

کاربردهای ویژه پلی‌وینیل استات در زمینه‌های متفاوت، به‌ویژه در تولید صنعتی بسپارهای محلول در آب و زیست تخریب‌پذیر، تهیه این بسپار را به‌صورت کنترل شده بسیار ارزشمند کرده است [۱]. اگرچه، بسپارش رادیکالی اصلی‌ترین راه برای تولید پلی‌وینیل استات است؛ اما به دلیل فعالیت بالای رادیکال‌های در حال رشد، انجام بسپارش وینیل استات به‌صورت کنترل شده، یکی از چالش‌های اصلی روش‌های معمول بسپارش کنترل شده رادیکالی مانند ATRP است [۱، ۱۸ و ۱۹]. از میان روش‌های متفاوت بسپارش رادیکالی کنترل شده، بسپارش رادیکالی کنترل شده در حضور کبات به دلیل توانایی بالا در کنترل بسپارش تک‌پارهایی مانند وینیل استات بوده که رادیکال در حال رشد آن‌ها بسیار واکنش‌پذیر است. همچنین، به دلیل توانایی بالای این روش در کنترل جور بسپارش تک‌پارهای مزدوج (اکریلیک‌ها) و غیرمزدوج (وینیل استرها) بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲۰]. در واقع، ناپایداری پیوند کبات - کربن تحت نور، حرارت و شکست برگشت‌پذیر آن‌ها موجب شده که رادیکال‌ها، در حضور کمپلکس‌های کبات به جای جفت شدن متقابل با یکدیگر، تمایل بیشتری به پایان برگشت‌پذیر نشان دهند [۲۱]. با توجه به رشد سریع پژوهش‌های آزمایشگاهی و مقاله‌های علمی در زمینه بسپارش رادیکالی کنترل شده در حضور ترکیب‌های آلی فلزی، فرآورده‌های این روش، بسیار کندتر از حد انتظار به مرحله تجاری شدن رسیده است. تا به امروز دشواری خالص‌سازی فرآورده واکنش، از اصلی‌ترین دلایل این امر معرفی شده است [۲۲ و ۲۳]. در واقع، مشکل اصلی بسپارش‌های رادیکالی با انتقال اتم و رادیکالی در حضور کبات، رنگ ناشی از کاتالیست باقی‌مانده در

با عبور دادن گاز آرگون به مدت ۵ دقیقه تخلیه شد. پیش از استفاده، وینیل استات و دی‌متیل‌فرمامید به مدت ۲۰ دقیقه با دمیدن گاز آرگون گاز زدایی شدند. در ابتدا، محلولی از وینیل استات، دی‌متیل‌فرمامید و کبالت استیل‌استونات با نسبت مولی  $[\text{DMF}] = 5.0 / 1 / 36$  /  $[\text{Co}(\text{acac})_2]$  /  $[\text{VAc}]$  در لوله آزمایش تهیه شد. به این محلول، ۱۰ برابر وزنی کاتالیست کبالت استیل‌استونات، ذره‌های SPVAc افزوده شده و تا رسیدن به زمان تعادل محاسبه شده در آزمون جذب، هم‌زده شد. به محتویات لوله آزمایش ۰٫۲ مول آغازگر بنزوئیل پراکسید (نسبت به تکپار) افزوده شد. در این مرحله، محتویات لوله آزمایش به مدت ۳۰ دقیقه گاز زدایی شدند. سپس، به منظور ممانعت از پیشرفت واکنش و اطمینان از آغاز هم‌زمان واکنش در لوله‌های متفاوت هنگام ثبت داده‌های تبدیل تکپار با زمان، لوله‌های محتوی مخلوط واکنش ضمن گاز زدایی در مخلوط آب و یخ قرار داده شدند. مخلوط واکنش، پس از گاز زدایی به حمام روغن با دمای  $55 \pm 0.1$  انتقال داده شد. در مقاطع زمانی مشخص محتویات هر لوله در ۱۰ میلیلیتر متانول حل شده و پس از تبخیر بخشی از حلال در دمای محیط، ضمن اختلاط، به آرامی در ۱۵ میلیلیتر هپتان رسوب داده شدند. این فرایند برای مقایسه نتایج به‌دست آمده، به همین ترتیب در شرایط عدم حضور ذره‌های SPVAc و حذف مرحله هم‌زدن قبل از گاز زدایی انجام شد. درصد تبدیل تکپارها نیز به روش وزن‌سنجی محاسبه شد.

#### بسیارش وینیل‌استات در ستون پرشده

برای این سری از واکنش‌ها یک ستون شیشه‌ای دو جداره به ارتفاع ۲۰ cm و قطر داخلی ۲ cm انتخاب شد. دمای واکنش از جریان آب گرم در جداره و با گرم‌اجفت<sup>۱</sup> کنترل شد. مراحل بسیارش بدین شرح بود:

۱- ستون (قبل از پر کردن) به مدت ۱۵ تا ۲۰ دقیقه با گاز نیتروژن هوازدایی شد.

۲- پشم‌شیشه کمی به منظور جلوگیری از خروج مواد در انتهای

حضور غربال‌های مولکولی (۰٫۴ nm) به‌طور کامل خشک شد. ذره‌های پلی‌وینیل استات (بی‌دی‌اچ، نوع تعلیقی، شبکه‌ای و از گرید کروماتوگرافی) و آلومینیم اکسید ۶۰ (مرک، نوع بازی، با مساحت سطح ویژه ۱۲۰ تا  $190 \text{ m}^2/\text{g}$  و بیشتر از ۷۲٪ بزرگ‌تر از ۰٫۰۶۳ میلی‌متر و کمتر از ۳۰٪ اندازه ذره‌های کمتر از ۰٫۰۶۳ میلی‌متر) بدون هیچ‌گونه عملیاتی مورد استفاده قرار گرفتند.

#### شناسایی

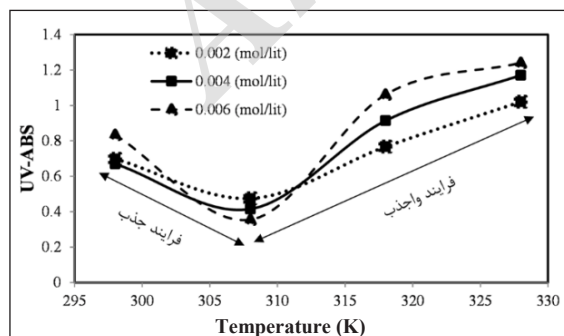
برای بررسی جذب و رهايش کاتالیست کبالت استیل‌استونات از سطح ذره‌های جامد پلی‌وینیل استات تعلیقی و تعیین غلظت محلول‌های حاوی کاتالیست از طیف‌نورسنجی استفاده شد. به این منظور، دستگاه طیف‌نورسنج مدل Rayleigh UV-1600 با سل از جنس کوارتز و عرض ۱ cm به کار گرفته شد. محلول کبالت استیل‌استونات در دی‌متیل‌فرمامید با غلظت‌های متفاوت تهیه و سپس به هرکدام از محلول‌ها، مقدار یکسانی از ذره‌های جذب پلی‌وینیل استات تعلیقی (۱۰ برابر وزنی مقدار کاتالیست استفاده‌شده) افزوده شد. برای جلوگیری از تغییر عدد اکسایش کاتالیست‌ها در شرایط متفاوت تمام مراحل در جو گاز آرگون انجام شد. طیف رزونانس مغناطیسی هسته ( $^1\text{H-NMR}$ ) با استفاده از طیف‌سنج Bruker Avance-300 MHz NMR در دمای محیط و با استفاده از کلروفرم دوتره به‌عنوان حلال تهیه شد. وزن مولکولی ظاهری (وزن مولکولی معادل پلی‌استایرن) و توزیع آن برای جوربیسپار وینیل استات حل‌شده در تتراهیدروفوران با کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مدل Agilent 1100 اندازه‌گیری شد. از تتراهیدروفوران به‌عنوان فاز متحرک با سرعت جریان ۱ ml/min در دمای  $30^\circ\text{C}$ ، استفاده شد.

#### بسیارش وینیل‌استات در لوله آزمایش

در این پژوهش، واکنش بسیارش در لوله‌های آزمایش دراز مجهز به درپوش سیلیکونی و همزن مغناطیسی انجام شد. پیش از افزودن مخلوط واکنش به هر لوله، هوای داخل لوله

1. Thermocouple

استات) تعلیقی در شکل ۲، اثر دما در فرایند جذب و واجذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر ذره‌های جاذب SPVAc و در غلظت‌های متفاوت کاتالیست اولیه موجود در محلول نشان داده شده است. نتایج در هر سه غلظت اولیه محلول کاتالیست (۰,۰۰۲ mol/l، ۰,۰۰۴، ۰,۰۰۶) نشان داد که با افزایش دما تا ۳۰۸ K بیشترین کاهش جذب در طیف‌نورسنج و بیشترین مقدار جذب کاتالیست بر ذره‌های جاذب رخ داده است. اما با افزایش دما به دماهای بالاتر از ۳۰۸ K یعنی دماهای ۳۱۸ K و ۳۲۸ K جذب در طیف‌نورسنج به شدت افزایش پیدا کرده و مقدار جذب کاتالیست بر ذره‌های جاذب به کمترین مقدار خود رسید. بنابراین، می‌توان گفت که افزایش دما تا دمای بهینه ۳۰۸ K باعث انجام واکنش جذب کاتالیست بر جاذب SPVAc شده است. در حالی که، با افزایش بیشتر دما پیوندهای بین کاتالیست و سطح ذره‌های جاذب شکسته شده و فرایند واجذب رخ داده است (شکل ۲). قابلیت کنترل جذب و واجذب کاتالیست بر ذره‌های SPVAc با کنترل دما، این ذره‌ها را به‌عنوان جاذب‌های منحصربه‌فرد معرفی کرده که برای عواملی از قبیل رهایش کنترل شده کاتالیست کبالت استیل استونات در حین واکنش بسپارش و جذب کاتالیست باقیمانده از بسپار، پس از انجام واکنش بسپارش تبدیل کرده است. به بیان دیگر، نتایج نشان داد که در دمای ۳۰۸ K ذره‌های SPVAc پس از جذب کاتالیست موجود در محلول، می‌تواند کاتالیست جذب شده را به تدریج و با افزایش دما تا دمای واکنش بسپارش (۳۲۸ K) در محیط واکنش آزاد کند.



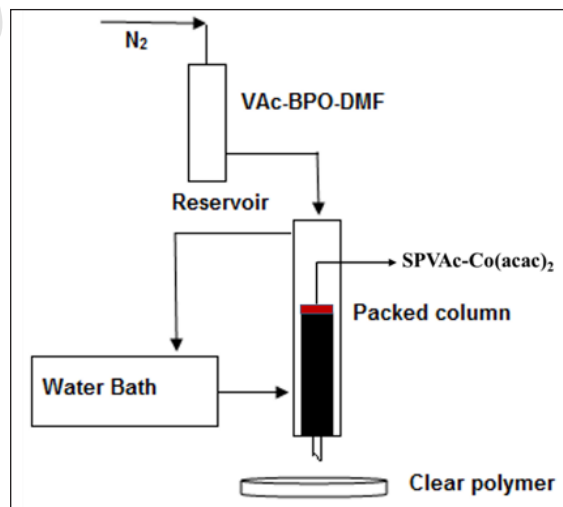
شکل ۲ منحنی جذب برحسب دما محلول کبالت استیل استونات / دی‌متیل‌فرمامید پس از فرایند جذب و واجذب بر ذره‌های جاذب SPVAc در غلظت اولیه‌های متفاوت از کاتالیست (۰,۰۰۲ mol/l و ۰,۰۰۴ و ۰,۰۰۶)

ستون قرار داده شد و ستون تا یک سوم ارتفاع با دی‌متیل‌فرمامید پر شد. سپس، دی‌متیل‌فرمامید از ستون خارج شده تا حباب‌های هوای حبس شده از پشم‌شیشه خارج شود.

۳- آلومینا موردنیاز، در یک بشر جداگانه با استفاده از ۲ تا ۳ برابر حجمی دی‌متیل‌فرمامید به حالت دوغابی در آمده و به‌صورت مرحله‌ای در ستون ریخته تا به ارتفاع ۲۰cm از ستون برسد.

۴- لایه نازکی از کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های پلی‌وینیل استات تعلیقی به ارتفاع ۲cm بر لایه آلومینا قرار گرفت (شکل ۱).

۵- جریان آب گرم از جداره ستون دمای موردنیاز را تأمین کرد. پس از ۴۵ دقیقه دمای سامانه پایدار و به ۵۵°C رسید. سپس، مخلوط واکنش شامل تکپار وینیل استات، آغازگر بنزوئیل پراکسید و حلال دی‌متیل‌فرمامید در نسبت مولی  $[VAc] / [Co(acac)_2] / [DMF] = 50/0.2/1$  آماده‌شده و به‌جز کاتالیست بقیه اجزاء واکنش به‌صورت پیوسته به ستون تزریق شدند. سامانه در طی واکنش تحت گاز نیتروژن است.



شکل ۱ طرح‌واره سامانه بسپارش وینیل استات در ستون پر شده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAc

## نتیجه‌ها و بحث

بررسی جذب و آزادسازی کبالت بر ذره‌های پلی (وینیل

جذب تعادلی طبق معادله ۱ تعریف می‌شود [۲۸ تا ۳۱].

$$K_0 = \frac{q_e}{C_e} \quad (1)$$

در این معادله  $q_e$  مقدار کاتالیست جذب شده بر ذره‌های SPVAc در هر مرحله و  $C_e$  غلظت تعادلی کاتالیست در محلول باقی‌مانده است. به منظور بررسی عامل‌های ترمودینامیکی شامل انرژی استاندارد گیبس ( $\Delta G^\circ$ )، آنتروپی استاندارد ( $\Delta S^\circ$ ) و آنتالپی استاندارد ( $\Delta H^\circ$ ) در فرایند جذب کاتالیست کبالت استیل استونات با ذره‌های جاذب پلی‌وینیل استات تعلیقی، ابتدا براساس آزمایش‌های صورت گرفته در دماهای متفاوت و در شرایط تعادلی پس از انجام واکنش جذب، مقدار ( $K_0$ ) در هر دمایی اندازه‌گیری شد [۳۰ تا ۳۳]. غلظت اولیه کاتالیست در محلول و مقدار ذره‌های جاذب افزوده شده در تمام واکنش‌ها یکسان در نظر گرفته شد. نتایج این اندازه‌گیری‌ها در جدول شماره ۱ آورده شده است.

جدول ۱ داده‌های آزمایشگاهی مورد نیاز برای تعیین ثابت ترمودینامیکی ( $K_0$ ) واکنش جذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر ذره‌های SPVAc

شماره واکنش	T (K)	$C_0$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)	$q_e$ (mg/g)	$\ln K_0$	1/T (1/K)
<b>مرحله اول (جذب)</b>						
۱	۲۸۸	۱۰۰	۷۸٫۳۲	۲۱٫۶۸	-۱٫۲۴۸	$3,472 \times 10^{-3}$
۲	۲۹۸	۱۰۰	۷۲٫۷۳	۲۷٫۲۷	-۰٫۹۸۰	$3,355 \times 10^{-3}$
۳	۳۰۸	۱۰۰	۵۹٫۰۵	۴۰٫۹۵	-۰٫۳۶۶	$3,246 \times 10^{-3}$
<b>مرحله دوم (وا جذب)</b>						
۳	۳۰۸	۱۰۰	۵۹٫۰۵	۴۰٫۹۵	-۰٫۳۶۶	$3,246 \times 10^{-3}$
۴	۳۱۸	۱۰۰	۶۹٫۴۵	۳۰٫۵۵	-۰٫۸۲۱	$3,144 \times 10^{-3}$
۵	۳۲۸	۱۰۰	۸۹٫۲۱	۱۰٫۷۹	-۲٫۱۱۲	$3,048 \times 10^{-3}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (3)$$

که با مساوی قرار دادن این معادله با معادله قبلی معادله ۴ به دست می‌آید.

$$-RT \ln K_0 = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \Rightarrow$$

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (4)$$

باتوجه به معادله بالا مشخص شد که با رسم نمودار  $\ln K_0$  برحسب  $1/T$  برای واکنش جذب کاتالیست بر ذره‌های SPVAc،

رهایش کنترل شده کاتالیست تازه و فعال در طول واکنش بسیار، می‌تواند باعث بهبود فعالیت کاتالیست و سینتیک واکنش شود. این مسئله با بررسی سینتیک واکنش بسیار وینیل استات در حضور کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAc و همچنین بررسی، فعالیت کاتالیست در این حالت در بخش‌های بعدی مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی عامل‌های ترمودینامیکی جذب کاتالیست بر ذره‌های SPVAc

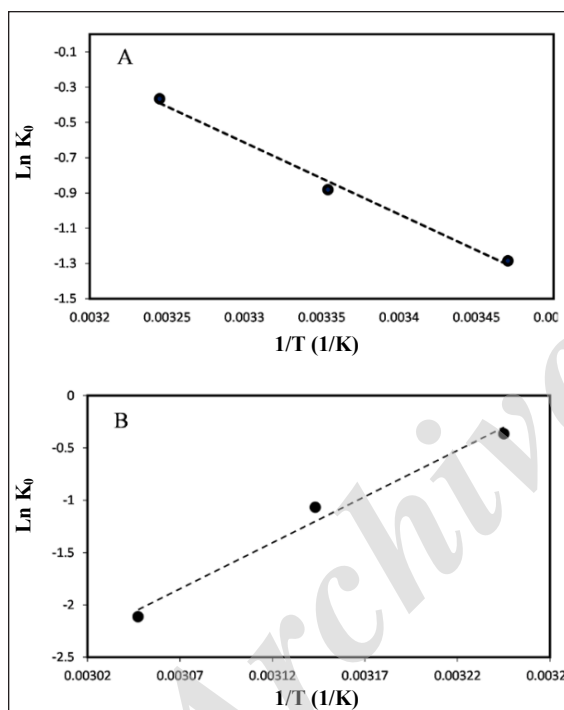
عامل‌های ترمودینامیکی اطلاعات زیادی را در مورد تغییرات انرژی داخلی سامانه کاتالیستی در حین مراحل جذب و وا جذب کاتالیست بر ذره‌های SPVAc به ما می‌دهد. ثابت ترمودینامیکی ( $K_0$ ) که به آن نسبت توزیع هم اطلاق می‌شود برای واکنش

از ثابت ترمودینامیکی به دست آمده با استفاده از معادله ۲، مقدار ( $\Delta G^\circ$ ) در دماهای گوناگون به دست آمد (جدول ۲).

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_0 \quad (2)$$

در معادله بالا  $R$ ، ثابت جهانی گازها و معادل  $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ،  $T$ ، دمای واکنش برحسب کلون است. از سوی دیگر، انرژی آزاد گیبس برحسب آنتالپی و آنتروپی براساس معادله ۳ بیان می‌شود [۲۸ تا ۳۱].

خودی بودن واکنش جذب را در کل گستره دمایی مورد بررسی به اثبات رساند. غیر خود به خودی بودن واکنش جذب کاتالیست بر ذره‌های SPVAc بیانگر رفتار دوگانه ذره‌های پلی‌وینیل استات تعلیقی در جذب کاتالیست کبالت استیل استونات یعنی تغییر نوع واکنش از گرماگیر به گرمازا (تغییر علامت  $\Delta H^\circ$ ) و روند تغییرات بی‌نظمی سامانه (تغییر علامت  $\Delta S^\circ$ ) همگی قابلیت جذب و اجذب کاتالیست با تغییر دما را با استفاده از ذره‌های SPVAc است.



شکل ۳ نمودارهای  $\ln K_0$  برحسب  $1/T$  واکنش جذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر ذره‌های SPVAc مرحله اول (جذب) (A) و مرحله دوم (واجذب) (B)

بسیارش در لوله آزمایش و استفاده از همزن مغناطیسی بررسی اثر محتوای ذره‌های SPVAc بر فعالیت کاتالیست واکنش‌های بسپارش وینیل استات در مجاور کاتالیست کبالت استیل استونات در شرایط حضور و عدم حضور ذره‌های SPVAc انجام شد. این واکنش‌ها مطابق آنچه که در بخش تجربی شرح داده شد، در لوله آزمایش با استفاده از همزن مغناطیسی انجام

مقدار عددی شیب نمودار تعیین کننده  $\Delta H^\circ$  و عرض از مبدأ نمودار تعیین کننده  $\Delta S^\circ$  در واکنش جذب است [۲۹، ۳۲ و ۳۳].

جدول ۲ تعیین عامل‌های ترمودینامیکی واکنش جذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر ذره‌های SPVAc.

شماره واکنش	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	ضریب همبستگی
<b>مرحله اول (جذب)</b>				
۱	۳,۰۷۷	۳۳,۸۴۰	۱۰۶,۵۶۸	۰,۹۹۲
۲	۲,۱۸۳			
۳	۰,۹۳۷			
<b>مرحله دوم (واجذب)</b>				
۳	۰,۹۳۷	-۷۳,۲۳۳	-۲۴۰,۱۶۶	۰,۹۸۳
۴	۲,۸۲۶			
۵	۵,۷۶۳			

نمودار  $\ln K_0$  برحسب معکوس دما، برای جذب کاتالیست کبالت استیل استونات بر ذره‌های SPVAc در شکل ۳ آورده شده است. با توجه به نمودارهای رسم شده و مقادیر مربوط به شیب و عرض از مبدأ آن‌ها، عامل‌های ترمودینامیکی واکنش جذب کاتالیست مطابق مقادیر جدول شماره ۲ به دست آمد. همان‌طور که مشاهده شد، روند تغییرات  $\ln K_0$  با دما برای واکنش جذب کاتالیست به دو مرحله متفاوت تقسیم شده است. در مرحله اول با افزایش دما از ۲۸۸ K به ۳۰۸ K،  $\ln K_0$  به صورت خطی افزایش پیدا کرد. این موضوع نشان‌دهنده مقادیر مثبت  $\Delta H^\circ$  و گرماگیر بودن واکنش جذب در این مرحله است. این در حالی است که، در مرحله دوم با افزایش دما از ۳۰۸ K به ۳۲۸ K واکنش جذب گرمازا شده و مقادیر  $\ln K_0$  با افزایش دما کاهش یافته است [۲۹، ۳۳ و ۳۴]. این موضوع را در داده‌های تجربی نیز به وضوح می‌توان مشاهده کرد؛ به طوری که با افزایش دما تا ۳۰۸ K مقدار جذب کبالت بر ذره‌های SPVAc به مقدار قابل توجهی افزایش یافت (مرحله جذب)، اما با افزایش بیشتر دما مقدار جذب تا حدود زیادی کاهش یافته است (مرحله واجذب). از طرف دیگر، عامل  $\Delta G^\circ$  در هر دو مرحله دارای مقادیر مثبت است که غیر خود به

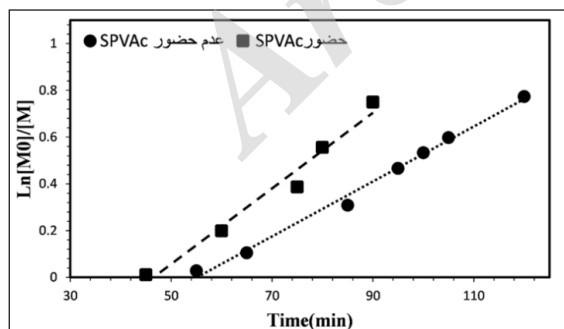


رادیکال‌های در حال رشد در بسپارش رادیکالی معمولی از برابری سرعت شروع و پایان و در بسپارش رادیکالی کنترل شده از توازن سرعت فعال سازی و غیر فعال سازی محاسبه می‌شود. در صورتی که ضریب همبستگی ( $R^2$ ) نمودارهای  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  بر حسب زمان بیشتر از ۹۵٪ باشد، تغییرات  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  بر حسب زمان را با تقریب بالایی می‌توان خطی در نظر گرفت [۳۶]. در این شرایط می‌توان با انتگرال گیری از معادله پیش، ثابت سرعت ظاهری بسپارش و غلظت رادیکال‌های در حال رشد را تخمین زد (معادله‌های ۶ و ۷).

$$\ln \left( \frac{[M]_0}{[M]} \right) = K_p [P^*] t = K_{app} \times t \quad (6)$$

$$[P^*] = \frac{K_{app}}{K_p} \quad (7)$$

مطابق معادله ۶، ثابت سرعت ظاهری بسپارش، همان شیب منحنی  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  است [۳۶ و ۳۷]. نمودار سینتیکی نیم لگاریتمی  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  بر حسب زمان، برای واکنش بسپارش وینیل استات با کاتالیست کبالت استیل استونات در حضور ذره‌های SPVAc با نسبت ۱۰ برابر وزنی کاتالیست و در عدم حضور این ذره‌ها در شکل ۴ آورده شده است. ضریب همبستگی نمودار در هر دو حالت حضور ذره‌های جاذب و عدم حضور این ذره‌های بسیار نزدیک به یک است؛ به صورتی که می‌توان این نمودارها را خطی در نظر گرفت. ثابت بودن شیب این منحنی و روند خطی آن، ناچیز بودن تغییر غلظت مراکز فعال رادیکالی را به اثبات رساند [۳۷ تا ۳۸ و ۳۸].



شکل ۴ مقایسه نمودار نیمه لگاریتمی  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  بر حسب زمان بسپارش وینیل استات در مجاور کاتالیست کبالت استیل استونات با نسبت مولی ۲/۱  $[Co(acac)_2]_0/[BPO]_0/[VAc]_0 = 50/1/1$  در حضور و عدم حضور ذره‌های SPVAc و دمای  $55^\circ C$

شد. در این سری از آزمایش‌ها، اثر محتوای SPVAc به صورت وزنی (نسبت به وزن کاتالیست کبالت استیل استونات استفاده شده) بر فعالیت کاتالیست مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این سری از واکنش‌ها در جدول ۳ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده شد، فعالیت کاتالیست کبالت استیل استونات در حالت جذب شده بر ذره‌های پلی‌وینیل استات تعلیقی با نسبت‌های وزنی متفاوت ذره‌های جاذب، نسبت به حالتی که این ذره‌ها در بسپارش استفاده نشده‌اند، دما افزایش پیدا کرده است. به نظر رسید که در محیط واکنش بسپارش، آزادسازی تدریجی کاتالیست با استفاده از ذره‌های SPVAc و در نتیجه وجود کاتالیست تازه در دسترس در زمان‌های متفاوت پس از شروع واکنش، باعث افزایش فعالیت کاتالیست در واکنش بسپارش شده است.

جدول ۳ اثر محتوای ذره‌های SPVAc بر فعالیت کاتالیست در واکنش بسپارش وینیل استات در حضور کاتالیست کبالت جذب شده بر ذره‌های SPVAc

شماره واکنش	نسبت وزنی $[SPVAc/Co(acac)_2]$	فعالیت (gVAc/molCo(acac) <sub>2</sub> .h)
۱	۰	$5.62 \times 10^{-3}$
۲	۱	$6.64 \times 10^{-3}$
۳	۲	$6.67 \times 10^{-3}$
۴	۱۰	$6.99 \times 10^{-3}$

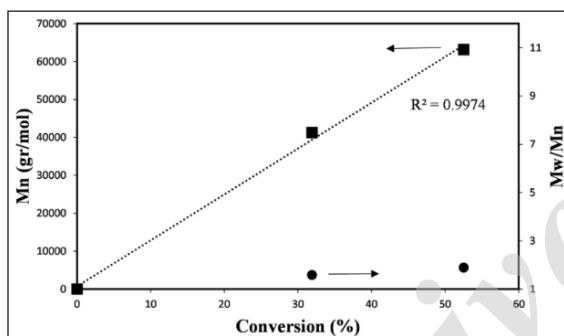
#### بررسی سینتیکی و کنترل واکنش بسپارش

به‌طور کلی، معیارهای متفاوتی برای بررسی بسپارش کنترل شده وجود دارد. این معیارها از تعریف بسپارش کنترل شده ناشی می‌شوند. یکی از این معیارها، بررسی سینتیکی تغییرات نمودار نیم لگاریتمی  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  بر حسب زمان بسپارش است [۳۵ و ۱۳]. سرعت بسپارش رادیکالی در شرایط پایدار (غلظت ثابت رادیکال‌ها)، با معادله ۵ بیان می‌شود.

$$R_p = K_p [M] [P^*] \quad (8)$$

در این معادله  $K_p$  متوسط ثابت سرعت رشد،  $[M]$  غلظت تکپار و  $[P^*]$  غلظت پایدار رادیکال‌های در حال رشد است. غلظت پایدار

نمودارهای جرم مولکولی و همچنین، شاخص توزیع جرم مولکولی بسپار برحسب درصد تبدیل واکنش برای حالت‌های بهینه بسپارش وینیل استات در حضور ذره‌های SPVAC و با استفاده از کاتالیست کبالت استیل استونات در شکل ۵ آورده شده است. افزایش جرم مولکولی با افزایش درصد تبدیل به صورت خطی و همچنین، توزیع باریک جرم مولکولی برای این بسپارش دیده شد. این موضوع نشان دهنده حفظ کنترل بسپارش رادیکالی وینیل استات و عدم انجام واکنش‌های انتقال به زنجیر قابل توجه، در طول واکنش است [۱، ۴۱، ۴۲]. این نتایج به همراه نتایج سینتیکی به دست آمده از بسپارش وینیل استات، کنترل شده بودن واکنش بسپارش در حضور ذره‌های SPVAC را نشان داد.



شکل ۵ نمودارهای جرم مولکولی و همچنین، شاخص توزیع جرم مولکولی بسپار برحسب درصد تبدیل واکنش بسپارش وینیل استات در مجاورت کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAC (شرایط واکنشی شکل ۴)

بسیارش در ستون پرشده با آرایش لایه‌ای بدون استفاده از همزن در این روش بسپارشی جذب و وا جذب آهسته کمپلکس کبالت با استفاده از ذره‌های SPVAC، واکنش بسپارش رادیکالی وینیل استات و در نهایت جداسازی رنگ کاتالیست به دنبال هم، در یک مرحله و در ستون پرشده انجام شد. در ادامه به بررسی نتایج این نوع از بسپارش پرداخته شده است.

#### بررسی سینتیکی و کنترل واکنش بسپارش

نمودار تغییرات نیم لگاریتمی  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  برحسب زمان، مربوط به بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک

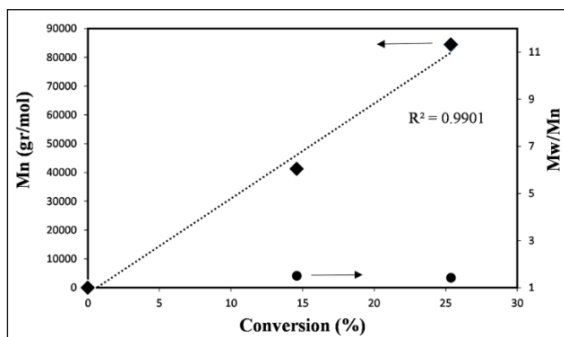
در بسپارش رادیکالی، ثابت سرعت رشد باوجود افزایش گرانیوی محیط واکنش، مستقل از تبدیل تکپار است. در واقع برای تبدیل‌های کمتر از ۸۰٪، این ثابت شیمی کنترل و پس از آن نفوذ کنترل است [۳۹]. بنابراین، می‌توان  $K_p$  را در طول واکنش ثابت در نظر گرفته و با لحاظ کردن مقدار آن در معادله ۷، غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط واکنش را محاسبه کرد. با قرار دادن مقدار حدودی ثابت سرعت رشد در معادله ۷، غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط تخمین زده می‌شود [۳۵]. غلظت حدودی رادیکال‌های آزاد در محیط بسپارش در هر دو شرایط واکنشی حضور و عدم حضور ذره‌های جذب SPVAC محاسبه شده و در جدول شماره ۴ آورده شده است. غلظت رادیکال‌های آزاد موجود در محیط در هر دو شرایط واکنش بسپارش در گستره  $10^{-8}$  است. چنانچه در بسپارش رادیکالی، غلظت رادیکال‌ها در گستره  $10^{-8}$  mol.l<sup>-1</sup> باشد، کسر زنجیرهای پایان یافته کمتر از ۱۰٪ است [۳۹]. از مقایسه نتایج به دست آمده بین شرایط حضور و عدم حضور ذره‌های SPVAC در بسپارش، مشخص شد که با انجام بسپارش در حضور ذره‌های SPVAC، ثابت سرعت ظاهری واکنش افزایش پیدا کرده است. افزایش ثابت سرعت ظاهری بسپارش به رهاش تدریجی کاتالیست و در نتیجه در دسترس بودن کاتالیست فعال در کل مدت واکنش اشاره دارد. افزون‌براین، افزایش فعالیت کاتالیست در حالت جذب شده بر ذره‌های SPVAC نسبت به حالت آزاد (جدول ۳) نیز می‌تواند بر افزایش سرعت واکنش مؤثر باشد. هر دو این عوامل می‌توانند باعث رسیدن به درصد تبدیل‌های بالاتر در مدت زمان کوتاه‌تر و در نتیجه اثرات مثبت بر سینتیکی واکنش شوند.

[P*](mol.L <sup>-1</sup> )	K <sub>app</sub> (S <sup>-1</sup> )	روش بسپارش
$2,48 \times 10^{-8}$	$1,95 \times 10^{-4}$	SPVAC در لوله آزمایش و عدم حضور ذره‌های SPVAC
$3,30 \times 10^{-8}$	$2,60 \times 10^{-4}$	SPVAC در لوله آزمایش و حضور ذره‌های SPVAC
$1,76 \times 10^{-9}$	$1,38 \times 10^{-5}$	در ستون پرشده و استفاده از لایه SPVAC

جدول ۴ مقایسه نتایج سینتیکی واکنش بسپارش وینیل استات در روش‌های متفاوت بسپارش و شرایط یکسان واکنشی؛ دمای ۵۵ °C و نسبت مولی

$$[\text{VAc}]_0/[\text{BPO}]_0/[\text{Co}(\text{acac})_2]_0 = 500/1/2/1$$

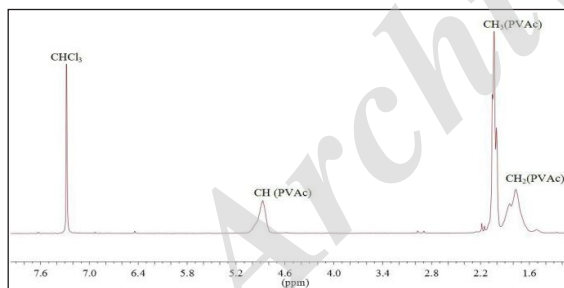




شکل ۷ نمودارهای جرم مولکولی و همچنین شاخص توزیع جرم مولکولی بسیار برحسب درصد تبدیل واکنش بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAc (شرایط واکنشی شکل ۶)

#### طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته $^1H-NMR$

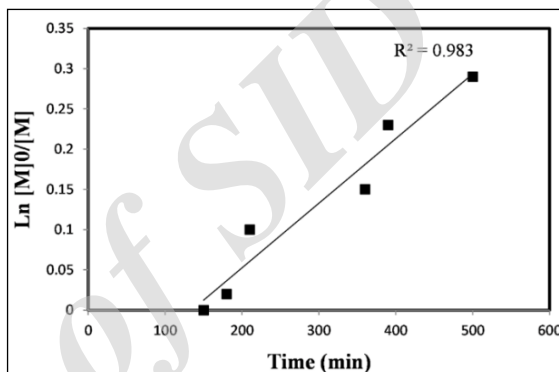
طیف  $^1H-NMR$  پلی وینیل استات تهیه شده در ستون پرشده آلومینا با آرایش لایه‌ای، ۲۵٪ تبدیل و دمای  $55^\circ C$  را نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی ساختار پلی وینیل استات در شکل ۸ نشان داده شده است. حضور این پیک‌ها و عدم حضور پیک‌های اضافی در طیف، تولید پلی وینیل استات را با ساختار مورد نظر و خلوص بالا به اثبات رساند [۳۷، ۳۳، ۴۵].



شکل ۸ طیف  $^1H-NMR$  پلی وینیل استات در تبدیل ۲۵٪ تولید شده از واکنش بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAc (شرایط واکنشی شکل ۶)

بررسی کاهش رنگ سبز بسیار تهیه شده در ستون‌های پرشده در شکل ۹، تصاویر مربوط به پلی وینیل استات تهیه شده در لوله آزمایش و استفاده از همزن مغناطیسی در مقایسه با پلی وینیل

لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های پلی وینیل استات تعلیقی SPVAc، در دمای  $55^\circ C$  بررسی شد. نتایج این سری از بسپارش‌ها در شکل ۶ و در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمودار  $\ln \frac{[M_0]}{[M]}$  برحسب زمان با تقریب بالایی خطی بوده و دارای شیب ثابتی است. غلظت رادیکال‌های آزاد موجود در محیط نیز بسیار اندک و از مرتبه  $10^{-9}$  است.

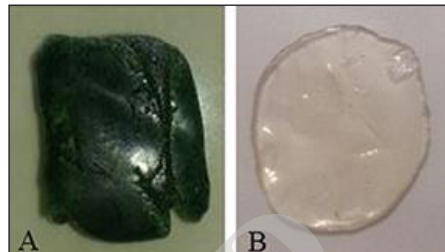


شکل ۶ نمودار نیم لگاریتمی  $\ln \frac{[M_0]}{[M]}$  برحسب زمان بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های با نسبت مولی

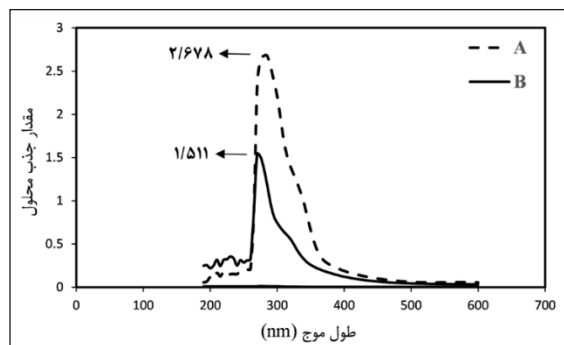
$$[VAc]_0/[BPO]_0/[Co(acac)_2]_0 = 500/1/2 \text{ و دمای } 55^\circ C$$

نمودارهای جرم مولکولی و همچنین، شاخص توزیع جرم مولکولی بسیار برحسب درصد تبدیل واکنش برای حالت‌های بهینه بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های پلی وینیل استات تعلیقی SPVAc، در دمای  $55^\circ C$  در شکل ۷ آورده شده است. افزایش جرم مولکولی با افزایش درصد تبدیل به صورت خطی و همچنین، توزیع باریک جرم مولکولی (PDI نزدیک ۱) برای این سری از واکنش‌ها دیده شد. این نتایج، کنترل شده بودن واکنش بسپارش وینیل استات در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های پلی وینیل استات تعلیقی SPVAc و بهبود کنترل واکنش و کاهش توزیع جرم مولکولی بسیار تولید شده را نسبت به انجام واکنش در خارج از ستون به خوبی نشان داد [۴۱، ۴۲].

استات تهیه‌شده در ستون پرشده آلومینا با آرایش لایه‌ای نشان داده شده است.



شکل ۹ پلی‌وینیل استات سنتز شده در لوله آزمایش و استفاده از همزن مغناطیسی (A) در ستون پرشده آلومینا با آرایش لایه‌ای (B)



شکل ۱۰ طیف مرئی/فرابنفش محلول پلی‌وینیل استات تهیه‌شده در لوله آزمایش و استفاده از همزن مغناطیسی (A) و در ستون پرشده آلومینا با آرایش لایه‌ای در دمای  $25^{\circ}\text{C}$  (B)

### نتیجه‌گیری

ذره‌های SPVAC قابلیت جذب کاتالیست را در محلول اولیه واکنش در دماهای پایین ( $308\text{ K}$ ) دارند. کاتالیست جذب شده با افزایش دما تا دمای واکنش سپارش به تدریج در محیط واکنش آزاد شد. بررسی‌های ترمودینامیکی انجام شده، رفتار دوگانه ذره‌های پلی‌وینیل استات تعلیقی در جذب کاتالیست کبالت استیل استونات یعنی تغییر نوع واکنش از گرماگیر به گرمازا (تغییر علامت  $\Delta H^{\circ}$ ) و قابلیت جذب و واجذب کاتالیست با تغییر دما را با استفاده از این ذره‌ها به خوبی نشان داد. کاتالیست تازه و فعال آزادشده از ذره‌های SPVAC سرعت واکنش سپارش را افزایش داد. سپارش کنترل شده وینیل استات را می‌توان در ستون پرشده با آلومینا در حضور یک لایه کاتالیست کبالت استیل استونات جذب شده بر ذره‌های SPVAC انجام داد. در این فرایند، رنگ سبز ناشی از کاتالیست هم‌زمان با واکنش سپارش تا مقدار زیادی حذف شده و نیازی به مراحل اضافی خالص‌سازی نیست. پلی‌وینیل استات تولید شده در ستون پرشده با آرایش لایه‌ای، دارای توزیع وزن مولکولی باریک‌تر و کنترل بیشتری نسبت پلی‌وینیل استات تولید شده در لوله آزمایش با استفاده از همزن مغناطیسی است.

پلی‌وینیل استات تهیه‌شده در لوله آزمایش به واسطه کبالت استیل استونات باقی‌مانده در بسیار سبزرنگ است؛ در حالی که فرآورده بسیار نهایی تهیه‌شده از ستون پرشده از سبز به سفید (کمی مایل به زرد) تغییر رنگ یافته است. حذف رنگ سبز ناشی از کاتالیست باقی‌مانده در شرایط انجام سپارش در داخل ستون پرشده به روشنی در تصاویر قابل مشاهده است. برای محاسبه درصد حذف رنگ از بسیار تولید شده و جذب آن با استفاده از ستون پرشده با آلومینا، از آزمون طیف‌نورسنجی استفاده شد. برای این منظور، محلول‌های رقیقی از بسیار تهیه‌شده در لوله آزمایش و در داخل ستون پرشده (در درصد تبدیل‌های مشابه) با غلظت برابر از هر دو نمونه تهیه و جذب آن‌ها در ناحیه  $190$  تا  $600$  نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌نورسنجی این نمونه‌ها در شکل ۱۰ آورده شده است. کاهش شدت پیک مشاهده شده در گستره  $250$  تا  $360$  نانومتر مربوط به حذف رنگ سبز از بسیار و کاهش غلظت کاتالیست کبالت باقی‌مانده در آن است. با قرار دادن مقدار جذب محلول‌های بسیاری تهیه‌شده در معادله ۸ می‌توان درصد حذف رنگ (کبالت باقی‌مانده) از بسیار را محاسبه کرد [۴۵].

$$\text{درصد حذف رنگ} = \frac{ABS_1 - ABS_2}{ABS_1} \times 100 \quad (8)$$

در این معادله  $ABS_1$  مقدار جذب محلول بسیار تهیه‌شده در لوله آزمایش و  $ABS_2$  مقدار جذب محلول بسیار تهیه‌شده در ستون پرشده آلومینا با آرایش لایه‌ای است. نتایج به‌دست آمده از

- [1] Morin, A.N.; Detrembleur, C.; Jérôme, C.; De Tullio, P.; Poli, R.; Debuigne, A.; *Macromolecules* 46, 4303-4312, 2013.
- [2] Cordella, D.; Kermagoret, A.; Debuigne, A.; Riva, R.L.; German, I.; Isik, M.; Jérôme, C.; Mecerreyes, D.; Taton, D.; Detrembleur, C., *ACS Macro Letters* 3, 1276-1280, 2014.
- [3] Poli, R.; *Chemistry—A European Journal* 21, 6988-7001, 2015.
- [4] Semsarzadeh, M.A.; Daronkola, M.R.R.; *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 22, 197-207, 2009.
- [5] Braunecker, W.A.; Matyjaszewski, K.; *Progress in Polymer Science* 32, 93-146, 2007.
- [6] خضری، خضرا له؛ مهدوی، حسین؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۸ (۱)، ۲۴-۱۳، ۱۳۹۳
- [7] Zhang, J.; Yi, X.B.; Ju, W.; Fan, H.L.; Wang, Q.C.; Liu, B.X.; Liu, S., *Electrochemistry Communications* 74, 19-23, 2017.
- [8] Fantin, M.; Isse, A.A.; Venzo, A.; Gennaro, A.; Matyjaszewski, K., *Journal of the American Chemical Society* 138, 7216-7219, 2016.
- [9] Matyjaszewski, K.; Xia, J.; *Chemical reviews* 101, 2921-2990, 2001.
- [10] Moad, G.; *Polymer International* 66, 26-41, 2017.
- [11] Khezri, K.; Najafi, M.; Roghani-Mamaqani, H.; *Journal of Polymer Research* 24, 34-41, 2017.
- [12] Lowe, A.B.; McCormick, C.L.; *Progress in Polymer Science* 32, 283-351, 2007.
- [13] St Thomas, C.; Cabello-Romero, J.N.; Garcia-Valdez, O.; Jiménez-Regalado, E.J.; Maldonado-Textle, H.; Guerrero-Santos, R.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 55, 437-444, 2017.
- [14] Abreu, C.M.; Mendonça, P.V.; Serra, A.C.; Noble, B.B.; Guliashvili, T.; Nicolas, J.; Coote, M.L.; Coelho, J.F.; *Macromolecules* 49, 490-498, 2016.
- [15] Hawker, C.J.; Bosman, A.W.; Harth, E.; *Chemical Reviews* 101, 3661-3688, 2001.
- [16] Weiss-Maurin, M.; Cordella, D.; Jérôme, C.; Taton, D.; Detrembleur, C., *Polymer Chemistry* 7, 2521-2530, 2016.
- [17] Ding, D.; Pan, X.; Zhang, Z.; Li, N.; Zhu, J.; Zhu, X., *Polymer Chemistry* 7, 5258-5264, 2016.
- [18] Ito, S.; Munakata, K.; Nakamura, A.; Nozaki, K.; *Journal of the American Chemical Society* 131, 14606-14607, 2009.
- [19] Bryaskova, R.; Detrembleur, C.; Debuigne, A.; Jérôme, R.; *Macromolecules* 39, 8263-8268, 2006.
- [20] Debuigne, A.; Poli, R.; Jérôme, C.; Jérôme, R.; Detrembleur, C.; *Progress in Polymer Science* 34, 211-239, 2009.
- [21] Fischer, H.; *Chemical Reviews* 101, 3581-3610, 2001.
- [22] Matyjaszewski, K.; Sumerlin, B.S.; Tsarevsky, N.V.; "Progress in controlled radical polymerization: mechanisms and techniques", ACS Publications, 135-263, 2012.
- [23] Shen, Y.; Zhu, S.; Pelton, R.; *Macromolecular rapid communications* 21, 956-959, 2000.
- [24] Ydens, I.; Moins, S.; Botteman, F.; Degée, P.; Dubois, P.; *e-Polymers* 4, 414-420, 2004.
- [25] Shen, Y.; Tang, H.; Ding, S.; *Progress in polymer science* 29, 1053-1078, 2004.
- [26] Shen, Y.; Zhu, S.; *AIChE journal* 48, 2609-2619, 2002.
- [27] Pavia, D.L.; Lampman, G.M.; Kriz, G.S.; Vyvyan, J.A.; "Introduction to Spectroscopy", Cengage Learning, USA, 111-178, 2008.

- [28] Boparai, H.K.; Joseph, M.; O'Carroll, D.M., *Journal of hazardous materials*, 186(1), 458-465, 2011.
- [29] Siahkamari, M.; Jamali, A.; Sabzevari, A.; Shakeri, A.; *Carbohydrate Polymers* 157, 1180-1189, 2017.
- [30] تجری، الهه؛ صمدانی لنگرودی، نرگس؛ خلفی، مهناز؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۱۱ (۱)، ۵۹-۴۹، ۱۳۹۶
- [31] ایروانی، عفت، نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی ۹ (۴)، ۴۱-۱۳۹۴، ۴۹.
- [32] Wang, L.; Zhang, J.; Zhao, R.; Li, C.; Li, Y.; Zhang, C.; *Desalination* 254, 68-74, 2010.
- [33] Abramian, L.; El-Rassy, H.; *Chemical Engineering Journal* 150, 403-410, 2009.
- [34] Alver, E.; Metin, A.Ü.; *Chemical Engineering Journal* 200, 59-67, 2012.
- [35] Semsarzadeh, M.A.; Abdollahi, M.; *Polymer* 49, 3060-3069, 2008.
- [36] Daronkola, M.R.R.; Semsarzadeh, M.A.; *Iranian Journal of Polymer Science and Technology* 24, 181-193, 2011.
- [37] Semsarzadeh, M. A.; Alamdari, P.; *Macromolecular Research* 23, 139-144, 2015.
- [38] Kaneyoshi, H.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* 38, 8163-8169, 2005.
- [39] Tunca, U.; Erdogmus, A.; Hizal, G.; *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 39, 2993-2997, 2001.
- [40] Zhong, M.; Matyjaszewski, K.; *Macromolecules* 44, 2668-2677, 2011.
- [41] Kermagoret, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; Debuigne, A.; *European Polymer Journal* 62, 312-21, 2015.
- [42] Kermagoret, A.; Chau, N.D.; Grignard, B.; Cordella, D.; Debuigne, A.; Jérôme, C.; Detrembleur, C.; *Macromolecular rapid communications* 37, 539-44, 2016.
- [43] Semsarzadeh, M.; Amiri, S.; Azadeh, M.; *Bulletin of Materials Science* 35, 867-874, 2012.
- [44] Semsarzadeh, M.A.; Amiri, S.; *Journal of Chemical Sciences* 124, 521-527, 2012.
- [45] Semsarzadeh, M.A.; Sabzevari, A.; *Journal of Polymer Research* 24, 177-187, 2017.

## Synthesis of highly pure poly (vinylacetate) by one- step controlled radical polymerization in the presence of cobalt catalyst using cross linked suspended polyvinyl acetate particles

Mohammad Ali Semsarzadeh<sup>1\*</sup>, Alireza Sabzevari<sup>2</sup>, Seyedeh Mahboubeh Razavi<sup>3</sup>

1. Professor of Polymer Engineering, Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.
2. Ph.D. student (Polymer Engineering), Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
3. Ph.D. student (Polymer Engineering), Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: February 2017, Revised: April 2017, Accepted: June 2017

**Abstract:** One of the main drawbacks in organometallic-mediated radical polymerization techniques is a high amount of catalyst residual in the polymer product, which results in deep colors in polymer mixture. In this research, cross linked suspended polyvinyl acetate (SPVAc) was used as catalyst adsorbing agent and its release in cobalt-mediated radical polymerization of vinyl acetate. For this purpose, firstly, the adsorption process of cobalt acetylacetonate on these particles and also the thermodynamics of this process were studied. SPVAc particles have the capability of the catalyst adsorption at low temperatures and adsorbed catalyst particles are gradually released by increasing temperature to polymerization reaction temperature. The kinetic studies for vinyl acetate polymerization in the presence of cobalt acetylacetonate adsorbed on the SPVAc particle is compared with cobalt acetylacetonate mediated polymerization of vinyl acetate in the absence of SPVAc particle. The results have proved positive effects of these particles on the rate and kinetic of reaction. Then, radical polymerization of vinyl acetate without the need for purification of polymer was carried out successfully through a single reaction in a column packed with alumina and a layer of adsorbed cobalt acetylacetonate catalyst on the SPVAc particles. In this method, the slow adsorption and desorption of cobalt complex by suspended polyvinyl acetate, were followed by the radical polymerization and the final separation step.

**Keywords:** Cobalt-mediated radical polymerization, Poly (vinyl acetate), Catalyst adsorption–desorption, Alumina column, Cross linked suspended polyvinyl acetate.