



استفاده از غشای پلیمری در سنتز و ساخت پلی وینیل استات کنترل شده با کاتالیزیت جدید

محمد علی سمسارزاده، المیرا سادات طباطبایی، امین پوردولت^۳

۱- استادارهنما، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

semsarzadeh@modares.ac.ir

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

tabatabaei_elmira@yahoo.com

۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

m.pourdolat@modares.ac.ir

چکیده

پلی وینیل استات از پلیمری شناخته شده و با کاربرد فراوان در رنگ است که به روش هاس رادیکالی محلولی یا امولسیون ساخت می شود ولی پلیمر حاصل دارای توزیع وزن مولکولی زیاد است که دارای خواص مناسبی برای کاربردهای جدید نمی باشد. استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده با استفاده از کاتالیزت های مس، کبالت، این توزیع را کم می سازد. استفاده از غشاهای پلیمری فیبری در سنتز و ساخت این پلیمر و استفاده از کاتالیزت بسیار کم هزینه دی بیوتیل تین دیلائورات بجای کبالت استیل استونات و استفاده از یک ستون، نوآوری های جدید را در سنتز و ساخت پلی وینیل استات در این فرایند تشکیل داده است که ساخت این پلیمر را بسیار اقتصادی و با درجه ایمنی فراوانی نموده است.

کلمات کلیدی: پلی وینیل استات، دی بیوتیل تین دیلائورات، ستون پر شده، غشای پلیمری

۱. مقدمه

در سال های اخیر، پیشرفت قابل توجهی در پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده مشاهده شده است. اگرچه پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی مختلف، به راحتی توسط عامل های کنترل کننده، کنترل شده پیش می روند اما بعضی پلیمرها مانند پلی وینیل استات کنترل شونده مشکل دارند. به دلیل واکنش پذیری زیاد رادیکال های در حال رشد، کنترل پلیمریزاسیون وینیل استات دشوار است. [۱] در بسیاری از این فرایندهای کنترلی به جهت کنترل غلظت رادیکال ها از کمپلکس پایه فلز استفاده شده است که واکنش های اختتام را کم می کند و بین زنجیرهای در حال رشد و گونه های خوابیده تعادل برقرار می کند.

واکنش‌های کنترلی رادیکالی بر پایه فلزات^۱ (OMRP)، بیشتر با پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده با کبالت بررسی شده است اما در سیستم‌های شامل مولیبدن، آهن، وانادیوم هم بررسی شده است. [۲]

برای اولین بار شن و زو در سال ۲۰۰۰ با استفاده از راکتورهای پر شده با کاتالیست‌های برپایه سیلیکاژل پلیمریزاسیون متیل متاکریلات را به صورت پیوسته انجام دادند. پایداری ستون پر شده در کنترل پذیری واکنش مثبت گزارش شد. [۳] شن و زو در سال ۲۰۰۲ به منظور گسترش این سامانه در کوپلیمریزاسیون قطعه‌ای، دو ستون پشت سرهم پر شده با سیلیکاژل را برای این منظور به کار بردند و با تغییر سرعت ورود مونومر دوم و تغییر نسبت مونومر به آغازگر کوپلیمرهای با ساختار کنترل شده و توزیع وزن مولکولی باریک سنتز نمایند. [۴] در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ پروف‌سور سم سارزاده و همکاران از طراحی ستون پر شده با آلومینا برای پلیمریزاسیون وینیل استات در حضور کاتالیست کبالت استفاده کردند. این سامانه برای اولین بار در زمینه پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده در حضور کاتالیست کبالت استیل استونات تحت بررسی قرار گرفت. [۵]

آرایش الکترونی مولکول قلع به آن اجازه افزایش ظرفیت از ۴ به ۶ و یا کمتر را می‌دهد. پس ترکیب دی‌بیوتیل‌تین دیلائورات نیز امکان افزایش ظرفیت از ۴ به ۶ را خواهد داشت. در این صورت این مولکول نیز می‌تواند گزینه مناسبی برای انجام پلیمریزاسیون OMRP باشد که در تحقیق حاضر برای اولین بار از دی‌بیوتیل‌تین دیلائورات که هزینه کمتری دارد و می‌تواند یک برتری نسبت به کبالت استیل استونات محسوب شود استفاده شده است. در مرحله بعدی از این کاتالیست در ستون با استفاده از ذرات سیلیکا و همچنین غشا به صورت الیاف پلی پروپیلنی استفاده گردید. هیچ‌یک از این دو، واکنشی با مونومر نشان نداده است و صرفاً به دلیل افزایش تمام و استفاده از منافذ و میکروکانال جهت نفوذ از آن‌ها استفاده می‌گردد.

۲. بخش تجربی

وینیل استات (مرک^۵؛ خلوص بالاتر از ۹۹ درصد)، قبل از استفاده دوبار تقطیر شده است. بنزوئیل پراکساید (مرک، خلوص بیشتر از ۷۲٪) به عنوان آغازگر، کبالت استیل استونات (مرک، خلوص بیشتر از ۹۹ درصد) و دی‌بیوتیل‌تین دیلائورات (مرک، خلوص بیشتر از ۹۶ درصد) در نقش کاتالیست، استون و آب در نقش حلال و ضد حلال بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. دی‌متیل‌فرم‌آمید (مرک، با خلوص بالاتر از ۹۹/۸ درصد) در نقش لیگاند و حلال پلیمر، سیلیکاژل ۶۰ (مرک، اندازه ذرات ۲۵۰ میلی‌متر) و غشای پلی پروپیلنی با تخلخل در حد میکرون در نقش پرکننده ستون بدون عملیات اضافی مورد استفاده قرار گرفت.

مشخصات هندسی ستون مورد استفاده در این پژوهش به شرح زیر می‌باشد:

قطر داخلی ستون: ۱ سانتی متر، قطر خارجی ستون: ۱٫۵ سانتی متر، ارتفاع ستون: ۱۰ سانتی متر

آب در ضمن گرم شدن در حمام به کمک المنت حرارتی، با استفاده از یک شیلنگ رابط از قسمت پایین به جداره ستون پمپ شده و پس از انتقال حرارت از قسمت فوقانی ستون مجدداً به حمام باز می‌گردد.

۲-۱. هموپلیمریزاسیون وینیل استات در حضور دی‌بیوتیل‌تین دیلائورات

در این تحقیق واکنش هموپلیمریزاسیون در نسبت‌های مورد نظر از واکنش دهنده‌ها انجام گرفت. به منظور بهینه سازی به منظور تبدیل بالاتر در زمان کمتر و ارزیابی اثر واکنش دهنده‌ها بر سینتیک واکنش، تبدیل، سرعت واکنش، پیش از انجام واکنش در ستون پر شده، کلیه فرایندها ابتدا در لوله آزمایش در مدار مجهز به درپوش لاستیکی و همزن مغناطیسی آزمایش شد. مواد با نسبت‌های مولی متفاوت [BPO]:[DMF]:[DBTDL]:[VAc] به لوله آزمایش با درب سوراخ‌دار (که با لاستیک سیلیکونی آب‌بندی شده است) اضافه و با گاز نیتروژن به مدت ۲۰ دقیقه به کمک یک سوزن بلند از انتهای لوله آزمایش هوازدایی شد. به منظور ممانعت از پیشرفت واکنش و اطمینان از آغاز هم زمان واکنش در لوله‌های مختلف هنگام ثبت داده‌های تبدیل مونومر

^۱Organometallic mediated radical polymerization

^۲Shen

^۳Zhu

^۴Semsarzadeh

^۵Merck

با زمان، لوله های محتوی مخلوط واکنش ضمن گاززدایی در مخلوط آب و یخ قرار داده شدند. سپس برای شروع واکنش لوله آزمایش به حمام روغن با دمای موردنظر انتقال یافت. در انتها یک محلول شفاف بیرنگ (برای محلول حاوی دی‌بیوتیل‌تین- دیلائورات) و یک محلول شفاف ارغوانی رنگ (برای محلول حاوی کبالت‌استیل‌استونات) تشکیل شد. واکنش ها پیش از ایجاد اختلال در حرکت همزن به دلیل افزایش گرانیوی، متوقف شدند.

۳-۲. نتایج و بحث روی نتایج

۳-۲-۱. ارزیابی اثر نسبت واکنش‌دهنده ها بر سینتیک هموپلیمریزاسیون وینیل‌استات

به منظور شناسایی نوع و میزان اثر عوامل واکنش‌دهنده بر سینتیک واکنش، نسبت مولی هر یک از آن ها به دی‌بیوتیل‌تین‌دیلائورات، به صورت جداگانه تغییر داده شده و تغییرات تبدیل مونومر با زمان اندازه گیری شد. جدول ۱ نتایج آزمایش ها را نشان می دهد.

جدول ۱ اثر تغییر نسبت مولی واکنش‌دهنده‌ها بر نتایج پلیمریزاسیون رادیکالی وینیل‌استات در توده در دمای 60°C

آزمایش	[Vac]/[DBTDL]/[DMF]/[BPO]	زمان شروع ژل‌شدگی (دقیقه)	درصد تبدیل	K_{app} (s^{-1})	$[P^*]$
۱	۲۴۵:۱:۱۳:۰.۱	۱۴۰	۳۲.۶	0.47×10^{-4}	
۲	۲۴۵:۱:۱۳:۰.۲	۹۰	۵۲	1.23×10^{-4}	1.5×10^{-8}
۳	۲۴۵:۱:۱۳:۰.۴	۹۵	۲۷.۷	0.52×10^{-4}	0.63×10^{-8}
۴	۲۴۵:۱:۱۳:۰.۸	۴۵	۳۰.۵	1.13×10^{-4}	1.6×10^{-8}
۵	۲۴۵:۱:۶.۵:۰.۲	۷۵	۲۳.۱		
۶	۲۴۵:۱:۲۶:۰.۲	۲۱۰	۳۲.۵		
۷	۲۴۵:۰.۵:۱۳:۰.۲	۹۰	۱۸	0.43×10^{-4}	0.51×10^{-8}
۸	۲۴۵:۲:۱۳:۰.۲	۱۵۵	۴۲	0.52×10^{-4}	0.62×10^{-8}

با توجه به جدول ۱ به منظور بررسی اثر تغییر نسبت مولی آغازگر به کاتالیست آزمایش های ۳، ۲، ۱ و ۴ طراحی شده است. غلظت رادیکال در محیط پلیمریزاسیون با افزایش نسبت آغازگر به کاتالیست زیاد می شود. هر چه غلظت آغازگر کمتر باشد، تعداد رادیکال‌های موجود ناشی از تجزیه آغازگر در محیط واکنش کمتر بوده و زمان بیشتری لازم خواهد بود.

به منظور بررسی اثر تغییر نسبت مولی لیگاند به کاتالیست آزمایش های ۵ و ۶ طراحی شده است. اثر نسبت ابتدایی لیگاند به کاتالیست بر سینتیک پلیمریزاسیون مانند اثر نسبت آغازگر به کاتالیست است. اثر الکترون‌دهی دی‌متیل‌فرامید ثابت سرعت غیرفعال‌سازی را با منعطف کردن پیوند تین-کربن، کم می‌کند و تشکیل تعادل را تسریع می‌بخشد. به منظور بررسی اثر تغییر نسبت مولی کاتالیست به مونومر آزمایش های ۷ و ۸ طراحی شده است. هر چه مقدار دی‌بیوتیل‌تین‌دیلائورات در محیط واکنش بیشتر می شود، سرعت پلیمریزاسیون بیشتر می شود.

۳-۲-۲. تاثیر دما بر سینتیک پلیمریزاسیون پلی وینیل‌استات در خارج از ستون توسط همزن

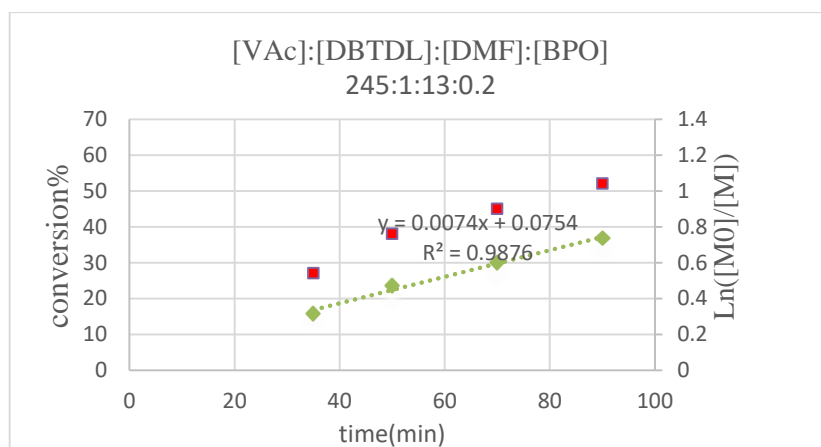
ثابت سرعت انتشار پلیمریزاسیون با رابطه آرنیوس (معادله ۱)، با افزایش دما ثابت سرعت انتشار پلیمریزاسیون نیز افزایش می یابد. [۶] نتایج در جدول ۲ نشان داده شده است.

$$K_p(VAc) = 10^{7.16} \exp \frac{-20.7(\frac{Kj}{mol})}{RT} \quad (1)$$

جدول ۲ اثر تغییر دمای واکنش پلیمریزاسیون بر سینتیک واکنش

[VAc]:[DBTDL]:[DMF]:[BPO] 245:1:13:0.2					
دما ۶۰ درجه سانتی گراد		دما ۵۰ درجه سانتی گراد		دما ۴۵ درجه سانتی گراد	
زمان (دقیقه)	درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	درصد تبدیل
۳۵	۲۷	۳۰	۳,۲۸	۵۰	۶,۲۳
۵۰	۳۸	۶۵	۱۱,۵۳	۱۵۰	۹,۰۱
۷۰	۴۵	۱۳۵	۱۹,۱۱	۲۰۰	۱۳,۷۲
۹۰	۵۲	۱۷۰	۲۱,۲۹	۲۷۵	۱۶,۱۷
$K_P = ۱۲۹۰$ $K_{app} = ۱.۲۳ \times ۱۰^{-۴}$ $[P^\bullet] = ۱,۵ \times ۱۰^{-۸}$		۲۰۵	۲۵,۲۶	۳۸۵	۱۹,۶۷
		۲۴۵	۳۴,۹۲	$K_P = ۳۹۷۸$ $K_{app} = ۱۰^{-۵}$ $[P^\bullet] = ۲.۵ \times ۱۰^{-۹}$	
		$K_P = ۶۶۰۲$ $K_{app} = ۲.۶ \times ۱۰^{-۵}$ $[P^\bullet] = ۳.۹۴ \times ۱۰^{-۹}$			

با توجه به نتایج حاصل، مشخص شد هموپلیمریزاسیون وینیل استات در دمای ۶۰°C چنانچه نسبت واکنش دهندهها [VAc]:[DBTDL]:[BPO]:[DMF] = 245 : 1 : 0/2 : 13 انتخاب شود، حالت بهینه از لحاظ تبدیل بهتر مشاهده می شود که پس از ۹۰ دقیقه همزن مکانیکی متوقف می شود و تبدیل ۵۲ درصد به دست می آید.



شکل ۱ سینتیک پلیمریزاسیون پلی وینیل استات در حضور کاتالیست دی بیوتیل تین دیلاورات در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد

۳-۳-۲. مقایسه عملکرد دو کاتالیست کبالت استیل استون و دی بیوتیل تین دیلاورات در پلیمریزاسیون پلی وینیل استات

جدول ۳ نتایج پلیمریزاسیون پلی وینیل استات در حضور کاتالیست دی بیوتیل تین دیلاورات و کبالت استیل استون

آزمایش	[VAc]:[Cat.]:[DMF]:[BPO]	زمان شروع ژل شدگی (دقیقه)	درصد تبدیل
۱	[VAc]:[Co(acac) _۳]:[DMF]:[BPO] ۲۴۵:۱:۱۳:۰.۲	۱۵۵	۵۵
۲	[VAc]:[DBTDL]:[DMF]:[BPO] ۲۴۵:۱:۱۳:۰.۲	۹۰	۵۲

پلیمریزاسیون پلی وینیل استات با استفاده از دی بیوتیل تین دیلاورات، با نسبت مولی بهینه و مشابه پلیمریزاسیون در حضور کبات استیل استونات در زمان کمتر، درصد تبدیل تقریباً برابری حاصل می‌شود.

۲-۳-۴. بررسی سینتیک و سرعت پلیمریزاسیون پلی وینیل استات در نسبت بهینه بهترین درصد تبدیل

سرعت پلیمریزاسیون رادیکالی در شرایط پایدار یعنی غلظت ثابت رادیکال‌ها با رابطه‌ی زیر بیان می‌شود: (سرعت پلیمریزاسیون برابر است با آهنگ مصرف مونومر در زمان)

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = K_p(T)[M][P^*] = \text{conversion rate} \times [M], \quad (2)$$

در این رابطه K_p و $[M]$ به ترتیب ضریب سرعت رشد و غلظت مونومر است و $[P^*]$ غلظت ثابت مراکز فعال است. در واکنش رادیکالی معمولی، این غلظت در پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی از برابری سرعت شروع و پایان، و در پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده از توازن سرعت فعال سازی و غیرفعال سازی محاسبه می‌شود. $[Y]$ ضریب هم بستگی برای منحنی $\ln\frac{[M_0]}{[M]}$ با زمان بیشتر از ۹۵٪ است. لذا تغییرات $\ln\frac{[M_0]}{[M]}$ با زمان را می‌توان با تقریب خوبی خطی در نظر گرفت. ثابت بودن شیب این منحنی، ناچیز بودن تغییر غلظت مراکز فعال رادیکالی را به اثبات می‌رساند. بنابراین می‌توان اطمینان داشت، در پلیمریزاسیون انجام شده، واکنش‌های شکست زنجیر (انتقال و پایان برگشت ناپذیر) رخ نداده است. در این شرایط می‌توان با انتگرال گیری از معادله ۲ ثابت سرعت ظاهری پلیمریزاسیون را تخمین زد. مطابق معادله ۳ ثابت سرعت ظاهری پلیمریزاسیون، همان شیب منحنی $\ln\frac{[M_0]}{[M]} - t$ است.

$$\ln\frac{[M_0]}{[M]} = \ln(1-p) = K_p [P^*]t \quad (3)$$

$$K_p [P^*] = K_{app} \rightarrow [P^*] = \frac{K_{app}}{K_p} \quad (4)$$

از شیب منحنی شکل ۱ ثابت ظاهری سرعت پلیمریزاسیون بدست می‌آید. در پلیمریزاسیون رادیکالی، ثابت سرعت رشد با وجود افزایش گرانیوی محیط واکنش، مستقل از تبدیل مونومر است. در واقع برای تبدیل‌های کمتر از ۸۰٪، این ثابت شیمی کنترل و پس از آن نفوذ کنترل می‌باشد. [۸] بنابراین می‌توان K_p را در طول واکنش ثابت در نظر گرفته و با لحاظ کردن مقدار آن در معادله غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط واکنش را محاسبه کرد. ثابت سرعت رشد برای پلیمریزاسیون وینیل استات در دمای 60°C مقدار $82901/\text{mol}\cdot\text{s}$ اعلام شده است. $[Y]$ با قرار دادن این مقدار برای ثابت سرعت رشد در معادله ۵ غلظت رادیکال‌های آزاد در محیط واکنش $1.49 \times 10^{-8} \text{ mol/l}$ تخمین زده می‌شود. در پلیمریزاسیون رادیکالی، چنانچه غلظت رادیکال‌ها در محدوده $10^{-8\pm 1} \text{ mol/l}$ باشد، کسر زنجیرهای پایان یافته کمتر از ۱۰٪ است. [۹]

۲-۳-۵. نتایج حاصل از پلیمریزاسیون داخل ستون واکنش با استفاده از پرکننده‌های سیلیکاژل و غشای

پلی الفینی

با توجه به جدول ۴ نتایج آزمایشات ۳ و ۲ حاکی از این است که حفره‌های ریزتر سیلیکا سطح و محل بیشتری در پلیمریزاسیون دارد و باعث به دست آوردن درصد تبدیل بیشتر از دوبرابر در زمان یکسان پلیمریزاسیون می‌شود. غشای پلی پروپیلنی به علت حفره‌های فراوان و دسترسی کم مونومرها به تنهایی در استفاده از ستون کافی نمی‌باشد و حباب‌های هوا از پلیمریزاسیون جلوگیری می‌نماید. جدول ۴ درصد تبدیل تبدیل مونومر به پلیمر در داخل ستون نشان می‌دهد.

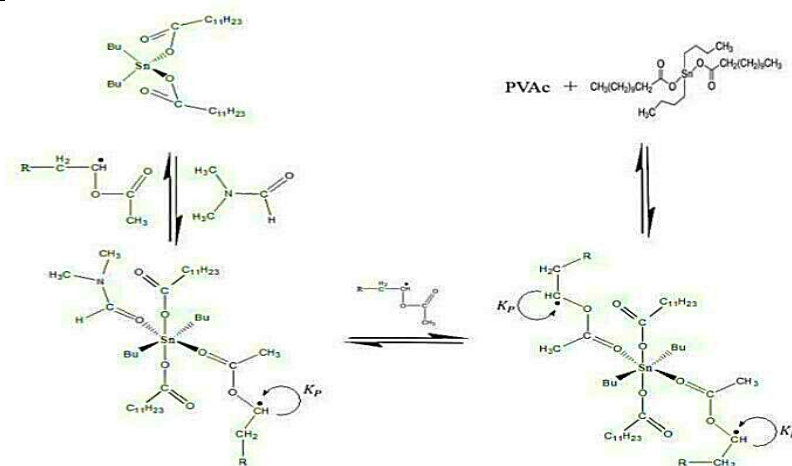
جدول ۴ نتایج تبدیل مونومر وینیل استات در ستون پر شده با سیلیکا ژل و غشای متخلخل فیبری پلی پروپیلنی

درصد تبدیل	زمان (دقیقه)	پرکننده	آزمایش
۰	۱۲۰	۴ سانتی متر غشای پلی پروپیلنی	۱
۱۲	۲۱۰	۳,۲ سانتی متر غشای پلی پروپیلنی	۲
۲۹	۲۱۰	۳,۲ سانتی متر سیلیکا	۳

نتایج حاصل از کروماتوگرافی ژل تراوایی نمونه‌های پلیمریزه شده در حالت توده و در ستون پر شده با سیلیکاژل، منجر به تعیین M_n ، M_w و توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها شد. وزن مولکولی متوسط عددی، وزن مولکولی متوسط وزنی و توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها در جدول ۵ نشان داده شده است.

جدول ۵ مقایسه وزن مولکولی و پراکندگی آن در پلیمریزاسیون خارج و داخل ستون پر شده با سیلیکاژل

در حالت توده			در ستون پر شده با ذرات سیلیکاژل		
PDI	$M_w(\frac{gr}{mol})$	$M_n(\frac{g}{mol})$	PDI	$M_w(\frac{gr}{mol})$	$M_n(\frac{g}{mol})$
۲.۰۴	۱۹۸۴۹۰	۹۶۸۲۹	۱.۸۲	۱۴۳۸۶۰	۷۸۸۰۰



شکل ۲- فعالسازی و غیرفعالسازی مونومر با کاتالیست در پلیمریزاسیون وینیل استات در حضور کاتالیست دی بیوتیل-تین دیلائورات

۳. نتیجه گیری

استفاده از کاتالیست جدید بر پایه قلع (دی بیوتیل تین دیلائورات) برای اولین بار جهت پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده وینیل استات موفقیت آمیز بود. کاتالیست بر پایه قلع در خارج از ستون توانایی زیادی برای کنترل واکنش پلیمریزاسیون وینیل-استات نداشت اما در حالت استفاده از ستون پر شده به علت کاهش میزان رادیکال فعال در واکنش، کنترل شدگی تا حد مطلوبی بهبود پیدا کرد ($\frac{M_w}{M_n} = 1.8$). علاوه بر این، استفاده از این کاتالیست کاهش هزینه‌ی فراوانی را به وجود آورد. از غشای پلی پروپیلنی در ستون به عنوان پرکننده نیز استفاده گردیده است تا با هزینه‌ی کمتر از سیلیکاژل، بتوان پلیمریزاسیون کنترل شده پلی وینیل استات را با توزیع وزن مولکولی کمتری سنتز نمود.

مراجع

- ١) Bryaskova, R. Detrembleur, C. Debuigne, A. & Jérôme, R. (2006). Cobalt-mediated radical polymerization (CMRP) of vinyl acetate initiated by redox systems: toward the scale-up of CMRP. *Macromolecules*, 39(24), 8263-8268.
- ٢) Michael, P. Shaver, M. Emre Hanhan and Michael R. Jones. (2010). Controlled radical polymerization of vinyl acetate mediated by a vanadium complex. *Chem. Commun.* 46, 2127–2129
- 3) Shen, Y. Zhu, S. Zeng, F. & Pelton, R. H. (2000). Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate by silica gel supported copper bromide/multidentate amine. *Macromolecules*, 33(15), 5427-5431.
- 4) Shen, Y. & Zhu, S. (2002). Continuous atom transfer radical block copolymerization of methacrylates. *AIChE journal*, 48(11), 2609-2619.
- 5) M. A. Semsarzadeh, P. Alamdari, (2013). Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate in an Alumina Column Using Suspended Poly Vinyl Acetate. *Polym Res*, 20, 276
- ٦) Dossi, M. Liang, K. Hutchinson, R. A. & Moscatelli, D. (2010). Investigation of free-radical copolymerization propagation kinetics of vinyl acetate and methyl methacrylate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(12), 4213-4222.
- 7) Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1), 93-146.
- ٨) C. Barner-Kowollik. P. Vana, and T. P. Davis, The Kinetics of Free Radical Polymerization, in *Handbook of Radical Polymerization*, K. Matyjaszewski and T. P. Davis, Eds., ed USA: John Wiley & Sons, pp. (2002), 187-262.
- ٩) M. Zhong and K. Matyjaszewski. (2011). How Fast Can a CRP Be Conducted with Preserved Chain End Functionality?. *Macromolecules*, vol. 44, pp. 2668-2677.

Polymeric membrane used in the synthesis of the controlled radical polymerization of vinyl acetate with new catalyst

Mohammad ali Semsarzadeh

Department of polymer engineering, Faculty of chemical engineering,
University of tarbiat modares, Tehran, Iran, semsarzadeh@modares.ac.ir

Elmira sadat Tabatabaei

Department of polymer engineering, Faculty of chemical engineering,
University of tarbiat modarres, Tehran, Iran, tabatabaei_elmira@yahoo.com

Mobin Purdolat

Department of polymer engineering, Faculty of chemical engineering,
University of tarbiat modares, Tehran, Iran, m.pourdolatmodares.ac.ir

Abstract. Polyvinyl acetate (PVAc) is used as paint in industry, its emulsion and solution radical polymerization indicates a high molecular weight distribution, while it has greatly limited the use of this polymer. The distribution is reduced by Cu/Co catalyst. The use of polymeric fibrous membranes and replacement of cobalt acetylacetonate catalyst with dibutyltin dilaurate in membrane column, made a unified system out of these innovative aspect of the controlled polymerization that make the process very attractive in cost, safety and new in the polymerization of vinylacetate.

Keywords: Poly vinylacetate; Dibutyltin dilaurate, Filled column, Polymeric membrane