

طراحی تجربی واکنش پلیمر شدن وینیل استات و آبکافت پلی وینیل استات

Experimental Design for Polymerization Reaction of Vinyl Acetate and Hydrolysis of
Polyvinyl Acetate

محمدعلی سمسارزاده*، حمید گنجی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۱۱

دریافت: ۷۹/۱۱/۳، پذیرش: ۸۱/۷/۱۴

چکیده

در این پژوهش، طراحی تجربی واکنش پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول براساس مدلسازی آماری به صورت معادلات غیرخطی چندجمله‌ای و کدگذاری این معادلات از طریق طراحی عوامل واکنش انجام گرفته است. با استفاده از عوامل اصلی زمان و دما و با توجه به درصد تبدیل پلیمر شدن تشکیل سطوح پاسخ بررسی شده است. تأثیر متقابل عوامل اصلی از طریق ضرایب معادله چندجمله‌ای آنها مشخص شده است. با استفاده از رگرسیون چندجمله‌ای غیرخطی آبکافت پلی وینیل استات مدلسازی شده است. نوع رگرسیون و پراکنندگی داده‌های آزمایش از طریق تحلیل واریانس محاسبه و با استفاده از مجموع مربعات کل و محاسبات آماری سطح اطمینان حاصل از این طراحی گزارش شده است.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۵، صفحه ۳۰۶-۳۰۱، ۱۳۸۱)

واژه‌های کلیدی

طراحی تجربی آماری، پلی وینیل استات،
پلیمر شدن رادیکالی،
طراحی عامل،
واریانس

مقدمه

را در کل مشخص می‌سازد. طراحی مهندسی با استفاده از آمار مهندسی ارتباط صحیحی را بین داده‌های تجربی و مدل ریاضی با کمترین درصد خطا و بیشترین درصد دقت فراهم می‌سازد. مهمترین جنبه آماری مهندسی، تحلیل واریانس است که از طریق طراحی تجربی

یکی از جنبه‌های مهم مهندسی بویژه حل مسائل مهم صنعتی بدست آوردن راه حل مناسب یا جدیدی است که به آن طراحی می‌گویند. طراحی شامل مدلسازی و مشخص کردن جنبه‌های مهم مسئله است که پس از تحلیل مجموعه‌سازی شده و ارتباط جنبه‌های موجود

Key Words

statistical empirical design,
polyvinyl acetate, free radical
polymerization,
factorial design,
variance

تجربی آماری مشخص و گزارش شده است [۳،۷].

تجربی

از داده‌های تجربی پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات به وسیله بنزوئیل پروکسید در متانول در دماهای ۵۰ و ۶۰°C که قبلاً گزارش شده است (جدول ۱) و داده‌های تجربی آبکافت پلی وینیل استات به پلی وینیل الکل با استفاده از کاتالیزور بازی KOH در متانول در این طراحی استفاده شده است [۵،۷].

نتایج و بحث

طراحی واکنش پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول

این واکنش با استفاده از روش طراحی عامل و با استفاده از دو عامل زمان (X_{1i}) و دما (X_{2i}) نسبت به متغیر درصد تبدیل (y) مدلسازی شده است. در روش طراحی عامل، معادله چند جمله‌ای کلی با در نظر گرفتن \hat{y} محاسبه می‌شود.

$$\hat{y} = b_0 + \sum_{i=1}^{i=I} b_i x_i + \sum_{i=1}^{i=I} b_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{i=I-1} \sum_{j=i+1}^{j=I} b_{ij} x_i x_j + \quad (1)$$

$$\sum_{i=1}^{i=I} b_{iii} x_{iii}^3 + \dots$$

که در این معادله تعداد عوامل اصلی I و مقدار هر یک معادل X_i است.

جدول ۱ - نتایج تجربی پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در متانول در دماهای ۵۰ و ۶۰°C.

شماره آزمایش	زمان (h)	دما (°C)	درصد تبدیل
۱	۲	۵۰	۰/۸۳
۲	۲	۶۰	۲۰/۱۲
۳	۴	۵۰	۴۲/۷۱
۴	۴	۶۰	۶/۲۳
۵	۶	۵۰	۶/۲۳
۶	۶	۶۰	۶۵/۴۷
۷	۸	۵۰	۱۷/۴۲
۸	۸	۶۰	۷۸/۲۰
۹	۱۰	۵۰	۳۴/۲۱
۱۰	۱۰	۶۰	۸۹/۳۱

آماری ارتباط بین نتایج تحلیل حاصل از رگرسیون داده‌های تجربی را در برابر تأثیر متغیرهای موجود در سیستم، که به آن پاسخ می‌گویند، با استفاده از مدل سطح پاسخ (response surface model, RSM) محاسبه و مشخص می‌سازد. در این گونه طراحی با استفاده از داده‌های تجربی موجود، آزمایش طوری با دقت برنامه‌ریزی می‌گردد که در کمترین زمان و با کمترین هزینه دقیقترین نتایج بدست آید. در این طراحی نه تنها داده‌های موجود با سرعت قابل بررسی است، بلکه اطلاعات حاصل از این نوع تحلیل بیش از روشهای دیگر طراحی است. از آنجا که در طراحی تجربی آماری، تأثیر متقابل متغیرها به صورت پاسخ مشخص می‌گردد، این روش یکی از قوی‌ترین روشهای طراحی بویژه در بهینه‌سازی سیستم محسوب می‌گردد [۱]. این عوامل در مهندسی پلیمر شدن و واکنشهای پلیمر شدن معمولاً به صورت دما و زمان، عوامل اصلی را تشکیل می‌دهند و تأثیر متغیرها در این سیستم به صورت درصد تبدیل در واکنش یا پاسخ مشاهده می‌گردد [۲-۶]. در این پژوهش، واکنش پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در متانول با توجه به زمان و دما بررسی و طراحی شده و آبکافت این پلیمر به پلی وینیل الکل نیز به روش رگرسیون غیرخطی مدلسازی شده است. اگر از تأثیر عوامل غیرقابل کنترل در واکنش مانند رطوبت یا تغییر حجم چشم‌پوشی گردد، طراحی واکنش پلیمر شدن با استفاده از روش طراحی عامل (factorial design) و با منظور داشتن سطوح موجود و در نظر گرفتن تأثیر متقابل عوامل قابل محاسبه است. این تأثیرات با استفاده از معادلات رگرسیون خطی و غیرخطی نیز بررسی و سطوح پاسخ آن مشخص می‌شود. عوامل زمان و دما با متغیر درصد تبدیل واکنش، بردارهای مورد نیاز تشکیل دهنده سطح را بوجود می‌آورد، که با استفاده از کدگذاری موقعیت زمانی و مکانی هر یک از نقاط را از معادلات رگرسیون خطی و غیرخطی به صورت تأثیر متقابل عوامل اصلی مشخص و محاسبه می‌کند. آبکافت پلی وینیل استات در متانول با استفاده از کاتالیزور بازی نیز با توجه به این اصول مدلسازی گردیده است. از رگرسیون غیرخطی استفاده شده است تا درصد تبدیل و درصد پلیمر شدن نسبت به زمان مشخص گردد. خطاهای حاصل از این بررسی و تعیین نوع رگرسیون با توجه به پراکندگی داده‌ها با استفاده از روش تحلیل واریانس (ANOVA) انجام گرفته است و با محاسبه مجموع مربعات خطاها (errors sum of squares) و مجموع مربعات عدم برازش نتایج مدلسازی شده و داده‌های تجربی (sum of the squares of lack of fit)، مقدار کل مجموع مربعات (total sum of squares) محاسبه گردیده است و سطح اطمینان طراحی

$$\hat{y} = 35.625 + 12.815 X_1^* + 18.051 X_2^* + 4.572 X_1^* X_2^* \quad (6)$$

شکل ۱ منحنی سطح سه بعدی درصد تبدیل پلیمر شدن وینیل استات در محلول را با توجه به عوامل اصلی دما و زمان نشان می دهد. در این معادلات X_1 و X_2 عوامل اصلی کدگذاری شده اند. مدلسازی پلیمر شدن در محلول وینیل استات را می توان با استفاده از معادله (۲) به صورت کاملتر زیر نوشت:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (7)$$

کدگذاری و تشکیل ماتریس X^* و معادله اصلی نیز به صورت مشابهی محاسبه می گردد [۹، ۱۰]:

$$X^* = \begin{bmatrix} 1 & -2 & -1 & 4 & 2 \\ 1 & -2 & 1 & 4 & -2 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & -1 & 4 & -2 \\ 1 & 2 & 1 & 4 & 2 \end{bmatrix} \quad (8)$$

$$\hat{y} = 38.246 + 13.403 X_1^* + 23.537 X_2^* + 0.08721 X_1^{*2} - 2.795 X_1^{*2} + 4.572 X_1^* X_2^* \quad (9)$$

شکل ۲ منحنی سطح سه بعدی درصد تبدیل پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول را با توجه به دما و زمان نشان می دهد. تأثیر متقابل زمان و دمای واکنش از معادلات (۷) و (۹) تقریباً یکسان است، ولی تأثیر درجه دو حاصل از دما و زمان با توجه به ضرایب b_{22} و b_{11} در شکل ۲ نشان داده شده است.

طراحی واکنش آبکافت پلی وینیل استات

این واکنش با استفاده از رگرسیون چند عاملی غیرخطی با توجه به تغییرات درصد تبدیل به زمان و درصد آبکافت به زمان مدلسازی شده است. با استفاده از داده های تجربی جدولهای ۲ و ۳ معادلات

اگر $I=2$ فرض شود، معادله چند جمله ای با استفاده از دو عامل اصلی X_{1i} و X_{2i} به صورت زیر نوشته می شود:

$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{11} X_1^2 + b_{22} X_2^2 + b_{12} X_1 X_2 + \dots \quad (2)$$

در این معادله سطوح عوامل X_1 و X_2 به صورت مربعی در یک طرح دوبعدی نوشته می شود. اگر در این معادله عامل شیب X_1 بستگی به سطح عامل دوم یا X_2 داشته باشد، تأثیر متقابل $b_{ij}; X_i X_j$ از معادله (۲) به صورت زیر نوشته می شود:

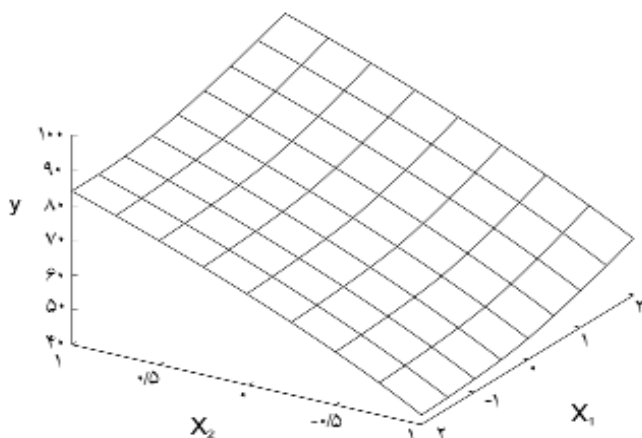
$$\hat{y} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \quad (3)$$

در این حالت، مقدار محاسبه شده \hat{y} دارای انحرافی معادل b_0 از مبدأ است و تغییرات آن با عامل X_1 به صورت درجه یک خواهد بود. تأثیر متقابل در این معادلات را نیز می توان از دید هر یک از عوامل اصلی بررسی کرد و اگر عامل اصلی X_2 در نظر گرفته شود، این تأثیرات تابع سطح مربوط به عامل X_1 است و مقدار \hat{y} با X_1 و X_2 تغییر می کند. بررسی تأثیر متقابل عوامل اصلی با تشکیل سطح در یک سیستم سه بعدی امکان پذیر می شود و بررسی عکس العمل این سیستم بدون توجه به درجه وابستگی \hat{y} به عوامل اصلی (X_2, X_1) دشوار می گردد [۸]. مرحله اول، طراحی عامل با استفاده از کدگذاری و تشکیل ماتریس X^* است:

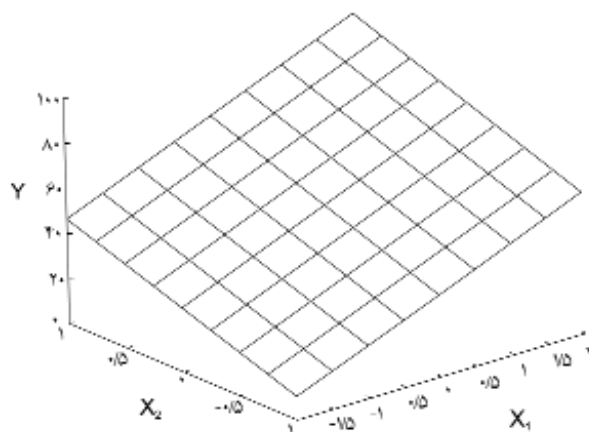
$$X^* = \begin{bmatrix} 1 & -2 & -1 & 4 \\ 1 & -2 & 1 & 4 \\ 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 2 & -1 & 4 \\ 1 & 2 & 1 & 4 \end{bmatrix} \quad \text{و} \quad Y = \begin{bmatrix} 0/83 \\ 20/12 \\ 42/21 \\ 6/23 \\ 6/23 \\ 65/47 \\ 17/42 \\ 78/20 \\ 34/21 \\ 84/31 \end{bmatrix} \quad (4)$$

از این دو ماتریس $(X^* X^*)$ ، $(X^* Y)$ و $(X^* Y)$ محاسبه می شود. پارامتر \hat{B}^* و معادله اصلی نیز با استفاده از معادله (۵) بدست می آید.

$$\hat{B}^* = (X^{*1} X^*)^{-1} (X^{*1} Y) = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{12} \end{bmatrix} \quad (5)$$



شکل ۲ - منحنی سه بعدی درصد تبدیل پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول با استفاده از معادله چند جمله‌ای درجه دو.



شکل ۱ - منحنی سه بعدی درصد تبدیل پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول با استفاده از معادله چند جمله‌ای درجه یک.

مربعات کل معین می‌گردد. از نسبت واریانس داده‌های آزمایش به واریانس عدم برازش با نتایج نیز سطح اطمینان در طراحی محاسبه می‌گردد.

اگر تعداد آزمایشهای انجام شده را N و تعداد پارامترهای مدل را Q و تعداد آزمایشهای برگردان را NR (Number replicates) در نظر بگیریم، درجه آزادی در معادلات واریانس مربوط به آزمایش خالص (purely experimental, S_{pe})، آزمایشهای برگردان (replicates experimental, S_{rep}) و عدم برازش با آزمایش (lack of fit, S_{lof}) به صورت معادلات ۱۳ تا ۱۵ نوشته می‌شود:

$$S_{pe}^2 = \frac{\sum (y_n - \hat{y}_n)^2}{N - Q} \quad (13)$$

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_{r,i})^2}{NR} \quad (14)$$

$$S_{lof}^2 = \frac{\sum (\hat{y}_n - y_{r,i})^2}{N - Q - NR} \quad (15)$$

از آنجا که $NR=0$ است، با استفاده از معادلات ۱۳ و ۱۵، میانگین نتایج آزمایش ($y_{r,i}$) و هر یک از داده‌ها (y_i) واریانس درصد تبدیل وینیل استات به پلی وینیل استات در دمای 60°C محاسبه می‌گردد:

رگرسیون غیرخطی این واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود [۹]:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_k \\ \vdots \\ y_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & X_1 & X_1^2 & \cdots & X_1^n \\ 1 & X_2 & X_2^2 & \cdots & X_2^n \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & X_k & X_k^2 & \cdots & X_k^n \\ \vdots & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 1 & X_m & X_m^2 & \cdots & X_m^n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_m \end{bmatrix} \quad (10)$$

درصد آبکافت پلی وینیل استات (\hat{y}_i) نسبت به زمان (X_1) با استفاده از این معادلات به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\hat{y}_i = 5.7579 + 54.5597 X_1 - 14.3372 X_1^2 + 1.15261 X_1^3 \quad (11)$$

$$\hat{y}_i = 59.3407 + 9.5074 X_1 + 4.0926 X_1^2 - 0.9477 X_1^3 \quad (12)$$

شکل ۳ مقایسه نمودار تغییرات درصد آبکافت پلی وینیل استات نسبت به زمان تجربی را با مدل‌سازی نشان می‌دهد.

تحلیل واریانس واکنش پلیمر شدن وینیل استات و آبکافت پلی وینیل استات

تحلیل واریانس با تعیین نوع رگرسیون، مدل ریاضی این طراحی را که از قبل کدگذاری شده است معین می‌کند. تحلیل واریانس مهمترین قسمت از طراحی تجربی آماری است. در این تحلیل از مجموع مربعات خطاها و مجموع مربعات عدم برازش با نتایج، مجموع

$$S_{pe} = 1200/756$$

$$S_{lof} = 1223/360$$

$$S^r = 400/252$$

$$S^r_{lof} = 398/274$$

$$F_{(1,r)} = 1/0049$$

$$\alpha = 0/01$$

سطح اطمینان ۹۹/۹۹٪ و

از محاسبات مشابهی نیز استفاده می شود و برای درصد آبکافت پلی وینیل استات به پلی وینیل الکل برحسب زمان واریانسهای آزمایش و عدم برازش محاسبه می گردد:

$$S_{pe} = 468/46$$

$$S_{lof} = 470/6116$$

$$S^r = 156/1527$$

$$S^r_{lof} = 156/870$$

$$F_{(1,r)} = 1/00459$$

$$\alpha = 0/01$$

سطح اطمینان ۹۹/۹۹٪ و

نتیجه گیری

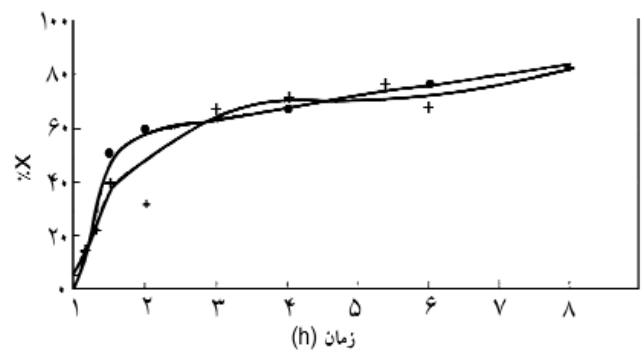
طراحی واکنشهای پلیمر شدن با استفاده از طراحی مهندسی و تحلیل واریانس با استفاده از طراحی تجربی آماری یک روش قوی برنامه ریزی است که در واکنشهای پلیمر شدن قابل استفاده است. در این طراحی با آشکار ساختن تأثیر متقابل عوامل اصلی، از طریق تشکیل سطوح پاسخ، تعداد آزمایشهای لازم به کمترین هزینه خود می رسد. در این پژوهش، طراحی واکنش پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در محلول به کمک طراحی عامل با استفاده از تشکیل سطح با دو عامل اصلی زمان و دما نسبت به متغیر درصد تبدیل صورت می گیرد و تأثیر هر یک از عوامل به صورت کمی محاسبه می گردد. تأثیر متقابل دو عامل زمان و دما نیز با استفاده از معادلات رگرسیون خطی و غیرخطی نیز معلوم می شود. تحلیل واریانس نیز نوع معادلات رگرسیون و سطح اطمینان استفاده از آنها را در این طراحی مشخص می سازد.

جدول ۲ - نتایج تجربی درصد تبدیل پلی وینیل استات به پلی وینیل الکل در دمای ۲۵°C.

شماره آزمایش	زمان (h)	درصد تبدیل
۱	۰/۱۶۶	۱۰/۶
۲	۰/۳۳۳	۲۹/۶
۳	۰/۵۰۰	۵۰/۶
۴	۷/۰۰۰	۵۹/۰
۵	۲/۰۰	۶۳/۴۰
۶	۳/۰۰	۶۷
۷	۵/۰۰	۷۵/۸
۸	۷/۰۰	۸۲/۶

جدول ۳ - مقایسه نتایج نظری (\hat{y}_i) و تجربی (y) درصد آبکافت پلی وینیل استات نسبت به زمان.

شماره آزمایش	زمان (h)	\hat{y}	y
۱	۰/۵	۶۴/۹۹۹۸	۶۵
۲	۱	۷۱/۹۹۹۳	۷۲
۳	۲	۸۷/۱۹۷۵	۸۷/۲
۴	۵	۹۱/۵۸۵	۹۱/۶



شکل ۳ - نمودار تغییرات درصد آبکافت پلی وینیل استات نسبت به زمان: (●) تجربی و (+) مدل سازی شده.

تشکر و قدردانی

از همکاری مرکز تحقیقات نفت شهری و از آقای دکتر فیروزآبادی

مدیر دفتر پژوهشهای کاربردی طرح ملی تحقیقات دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

1. Dieter C.E.; *Engineering Design*; McGraws Hill, 1991.
2. Cotton F.A.; *Chemical Application of Group Theory*; Wiley-Interscience, 1963.
3. Myers R.H. and Walpole R.E.; *Probability and Statistics for Engineers and Scientists*; McMillan Pule, 1978.
4. Murphy J., Ridout D. and Mcshane B.; *Numerical Analysis*; Ellis Horwood, 1988.
5. Semsarzadeh M.A., Karimi A. and Eshtad M., "Polymerization of Vinyl Acetate in Solution", *Iran. Polym. J.*; **6**, 4, 261-268, 1997.
6. Nield S.A., Tzoganakis C. and Budman H.M., "Chemical Modification of Low Density Polyethylene Through Reactive Extrusion: Part I: Process Development and Product Characterization", *Adv. Polym. Technol.*; **19**, 4, 237-248, 2000.
7. Briscore B., Lucham P. and Zhu S., "The Effects of Hydrogen Bonding Upon the Viscosity of Aqueous Poly(vinyl alcohol) Solution", *Polymer*; **41**, 10, 3851-3860, 2000.
8. Brerton R.C.; *Chemometric*; Ellis Horwood, 1990.
9. Livesaly R.K.; *Mathematical Methods for Engineers*; Ellis Horwood, 1989.
10. Deming S.N.; *Experimental Design*; Elsevier, 1993.