

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت بر پایه

لیگاند α -دی‌ایمین

ماجده معروفی¹، غلامحسین ظهوری^{2*}

1- دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

2- استاد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده: کاتالیست دوهسته‌ای کبالت (II) بر پایه‌ی لیگاند α -دی‌ایمین با پل 4,4 متیلن‌دی‌آنیلین سنتز گردید که برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات (MMA) فعالیت مناسبی داشت. تأثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیست سنتز شده در هموپلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینه‌ی نسبت مولی Al/Co برای این کاتالیست 500:1 می‌باشد. افزایش دما از $27^\circ C$ تا $70^\circ C$ باعث افزایش فعالیت کاتالیست از 8.4 تا 36.4 $g\ MMA/mmol\ Co.h$ گردید. این کاتالیست رفتاری متفاوت با کاتالیست مشابه اما با پل متفاوت 2,3,5,6 تترامتیل‌بنزن-1,4-دی‌آمین از خود نشان داد. این مقایسه نشان داد که ساختار کاتالیست بر رفتار و فعالیت کاتالیست تأثیر بسزایی دارد.

واژه های کلیدی: پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دوهسته‌ای کبالت، α -دی‌ایمین، پلی (متیل متاکریلات)

مقدمه

باشد نشان دهنده‌ی کیفیت نوری بالاتر PMMA است. به دلیل خواص مطلوبی که این پلیمر دارد، مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است. روش‌های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه PMMA مورد استفاده قرار گرفته است. اما در این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریزساختار و فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است. در میان سیستم‌ها و ساختارهای متنوع پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی، کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی توجه زیادی را نسبت به خود

هموپلیمریزاسیون مونومرهای وینیل قطبی، مانند متیل متاکریلات، در صنعت پلیمریزاسیون الفین‌ها نقش مهمی دارند. پلی (متیل متاکریلات) عضوی مهم از خانواده پلی‌آکریلات‌ها است که به دلیل خصوصیات مناسب، فرآیند آسان و قیمت پایین در بخش تجاری و صنعتی استفاده می‌گردد. این پلیمر به‌عنوان یک ترموپلاستیک شفاف، اغلب یک جایگزین مناسب برای شیشه‌ی لامپ‌ها است. که معمولاً هرچه دمای انتقال شیشه بالاتر

بخش تجربی

مواد

همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. دی کلرومتان (96٪) برای سنتز لیگاند و کاتالیست و تولوئن (99.9٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/ بنزوفنون خالص و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین دی اتیل اتر (99.5٪) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از Triiso تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TiBA) (93٪) برای تهیه کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد. مونومر MMA قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی خالص گردید.

سنتز لیگاند

مونوایمین (شکل 1، ترکیب L1) طبق رفرنس سنتز گردید [4]. به محلولی از L1 (1.86 mmol, 1g) و تولوئن (50 ml) در یک بالن ته گرد در حین همزدن، 4.4 میلی دی آنیلین (mmol) 0.9 g, 0.18 در حضور مقدار کم کاتالیستی پارا تولوئن سولفونیک اسید اضافه گردید. سیستم دین استارک نصب شد و پیشرفت واکنش با TLC پیگیری شد. بعد از اتمام واکنش، رسوب به دست آمده جداسازی و در دسیکاتور خلا خشک گردید. ساختار لیگاند سنتز شده در (شکل 1، L2) ارائه گردیده است.

سنتز کاتالیست BC1

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از (CoCl₂) (0.162 mmol) در دی کلرومتان (20 ml) محلولی از لیگاند ((2,6-dibenzhydryl-4-ethoxyphenyl)-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-4,4-methylenediphenyl-N=C(CH₃)-C(CH₃)=N-(2,6-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl))

جلب کرده اند. زیرا علاوه بر پلیمریزاسیون مونومرهای غیرقطبی برای پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی همچون متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته اند [1]. به عنوان مثال، کیم و همکارانش نشان دادند که با استفاده از کاتالیزورهای نیکل (II) بر پایه لیگاندهای α -دی ایمین و کاتالیزورهای آهن (II) و کبالت (II) بر پایه لیگاندهای سه دندانه بیس ایمین، پلی متیل متاکریلات سندیو تاکتیک به دست آمد [2]. همین طور پلیمریزاسیون مونومر قطبی MMA با استفاده از کاتالیست تک مرکزی و دومرکزی نیکل توسط باقر آبادی و همکاران استفاده شد. نتایج نشان داد که وجود دو مرکز فلزی در کاتالیست دومرکزی باعث افزایش فعالیت کاتالیست در تهیه پلیمر متیل متاکریلات می شود، که علت آن امکان مشارکت مراکز فعال بیشتر در پلیمریزاسیون است. پلیمر متیل متاکریلات حاصله دارای درصد بالایی اتاکتیک بود [3].

از آنجایی که کاتالیست های کبالت دودندانه بر پایه لیگاندهای α -دی ایمین در پلیمریزاسیون مونومرهای آکریلاتی کمتر مورد استفاده قرار گرفته اند، در این پروژه به منظور بررسی کارایی این سیستم ها، کمپلکس دومرکزی کبالت سنتز گردید. فعالیت کاتالیست و خواص پلیمر حاصله تحت تاثیر عوامل متفاوتی از جمله ساختار مولکولی کاتالیست (شامل نوع فلز مرکزی، پل مورد استفاده در کاتالیزورهای دو مرکزی و استخلاف های حلقه های آریل)، دمای پلیمریزاسیون، غلظت کمک کاتالیست، زمان پلیمریزاسیون، مقدار مونومر قرار می گیرند. به همین علت پلیمریزاسیون با استفاده از این کاتالیست در برابر مونومر متیل متاکریلات در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان ضدحلال استفاده، پلیمر جدا و تحت خلأ خشک گردید.

نتایج و بحث

شرایط پلیمریزاسیون تاثیر زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون MMA در شرایط مختلف غلظت کوکاتالیست، دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در جدول 1 ارائه شده است. در دمای 70 °C و نسبت مولی [Al]/[Co]=500:1 حداکثر محصول حاصل شد. این نسبت برای این نوع پلیمریزاسیون نسبتاً پایین می‌باشد که از مزایای این کاتالیست می‌باشد. فعالیت این کاتالیست در مقایسه با کاتالیست BC₂ (شکل 1) [5] کمتر است که نشان‌دهنده تاثیر ساختار کاتالیست بر فعالیت آن می‌باشد.

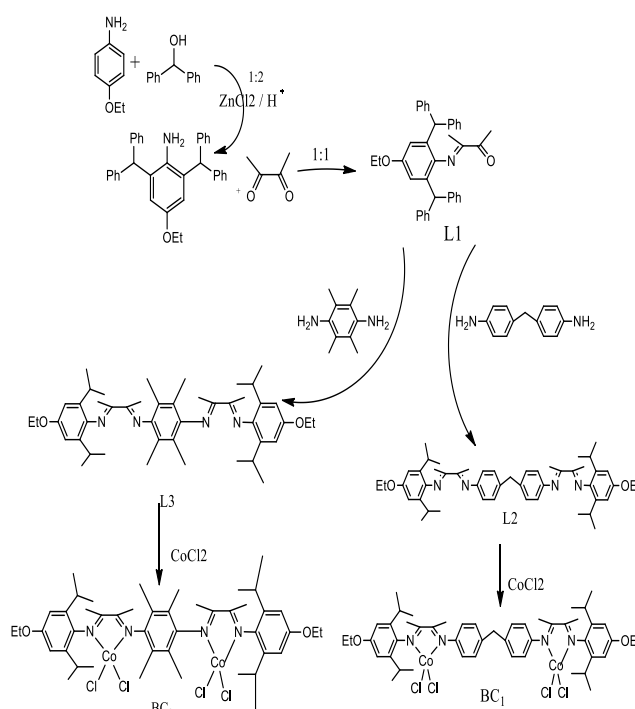
جدول 1. نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط متفاوت

RUN	[Al]/[Co]	T (°C)	t (h)	PMMA (g)	Activity ¹
1	250	27	24	0.093	1.45
2	500	27	24	0.54	8.4
3	1000	27	24	0.41	6.4
4	1500	27	24	0.27	4.22
5	2000	27	24	0.27	4.22
6	500	40	24	1.1	17.18
7	500	50	24	1.2	18.75
8	500	60	24	1.86	28.9
9*	500	70	24	2.33	36.4
10	500	70	2	0.18	33.75
11	500	70	6	0.45	28.13

Monomer MMA 10 ml, 0.004 g cat/4cc
Toluene, Solvent for polymerization 6 ml Toluene
1(g MMA/mmol Co.h)

*شرایط بهینه

در دی کلرومتان (15 ml) قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت 7 روز در دمای محیط هم زده شد. پس از آن رسوب حاصله را جدا و با دی اتیل اتر چندین بار شستشو داده شد. محصول جامد به دست آمده تحت اتمسفر خنثی جمع آوری و حلال آن تبخیر گردید. ساختار کاتالیست BC₁ در شکل 1 نشان داده شده است.



پلیمریزاسیون MMA

تمام مراحل تحت جو آرگون انجام گردید. پلیمریزاسیون درون بالن شیشه‌ای دو دهانه ته گرد دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی مقداری تولوئن خشک به درون راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی تولوئن 3 بار تحت گاز آرگون و خلا قرار گرفت تا رطوبت و ناخالصی‌ها حذف گردد. متیل متاکریلات تازه تقطیر شده به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت 5 دقیقه مقدار مورد نظر کمک کاتالیست تزریق گردید و به مدت 5 دقیقه بطور مداوم همزده شد. سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، پلیمریزاسیون آغاز گردید. پس از پایان

نتیجه گیری

[5] معروفی، م، ظهوری، غ، خوش صفت، م، " پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت بر پایه لیگاند α -دی ایمین"، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، 1399.

کمپلکس دومرکزی کبالت بر پایه لیگاند α -دی ایمین فعالیت مناسبی را در برابر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشتند به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ و نسبت مولی $\text{Al/Co}=500:1$ به دست آمد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت 3/51388 انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم، گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال تشکر و قدردانی را داریم.

منابع

- [1] F. Wang, R. Tanaka, Q. Li, Y. Nakayama, J. Yuan, T. Shiono, Synthesis and application of α -diimine Ni (II) and Pd (II) complexes with bulky steric groups to polymerization of ethylene and methyl methacrylate, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 398 (2015) 231-240.
- [2] I. Kim, J. M. Hwang, J. K. Lee, Ch. S. Ha, S. Woo, Polymerization of methyl methacrylate with Ni (II) α -Diimine/MAO and Fe (II) and Co (II) pyridyl bis(imine)/MAO, *Macromolecular Rapid Communications*, (2003), 508-511.
- [3] M. Bagherabadi, G. H. Zohuri, N. Ramezani, M. Kimiaghali, M. Khoshsefat, Microstructural study on MMA/1-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α -diimine nickel (II) catalysts, *Applied Organometallic Chemistry*, (2020).

[4] نوکندی، ف، "پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های دو یا سه هسته‌ای بر پایه فلزات واسطه انتهایی و بررسی خواص آن‌ها"، پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، 1398.



Polymerization of Methyl Methacrylate Using Binuclear Cobalt Catalyst Based On α - Diimine Ligand

Majedeh Maroufi^a, Gholam Hossein Zohuri^{b*}

^aFerdowsi University of Mashhad, Mashhad, Faculty of Science, Chemistry group

Abstract:

A binuclear cobalt catalyst based α -diimine ligand with 4,4-methylene dianiline bridge (BC₁) was synthesized and studied for polymerization of methyl methacrylate (MMA). The catalyst appears good activity in MMA polymerization. MMAO as a co-catalyst activates BC₁ using different [Al]/[Co] concentrations, showing an optimal molar ratio [Al]/[Co] for this catalyst in 500:1. At the optimum molar ratio, catalyst activity increasing with temperature. This catalyst was compared with catalyst by different bridge. The catalyst structure affects the behavior and activity of catalyst.

Keywords: catalyst polymerization, binuclear complex of cobalt, α -diimine, poly (methyl methacrylate).

* zohuri@um.ac.ir