اثر دما و مطالعه سنتیک پلیمریزسیون کاتالیست دو هسته‌ای کبالت برپایه لیگاند فنوکسی- ایمین برای پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات

حسین مولوی[۱]، غلامحسین ظهوری[۲*] زینب زاهد احمد [3]

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

۲- گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۳- دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

چکیده

کاتالیست دو هسته ای کبالت (Π) با لیگاند فنوکسی- ایمین و پل ۶، ۵، ۳ ، ۲- تترا متیل بنزن - ۱، ۴ - دی آمین برای پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات MMA فعالیت مناسبی داشت. تأثیر دما بر فعالیت این کاتالیست در پلیمریزاسیون MMA نشان داد که در نسبت مولی ۱ : ۱۰۰۰ = [AL]/[Co] برای این کاتالیست بهینه دمایی ۴۰°C می‌باشد. زمان واکنش ۱۸ ساعت در نظرگرفته شد. افزایش دما از ۲۷° C تا ۸۰ باعث کاهش فعالیت کاتالیست از (g PMMA/mmol Co . h) ۲۲,۸۶ به ۸,۷۴ گردید.

واژه های کلیدی: پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته‌ای کبالت، فنوکسی ایمین، پلی‌متیل‌متاکریلات

*مسئول مکاتبات مقاله : zohuri@um.ac.ir

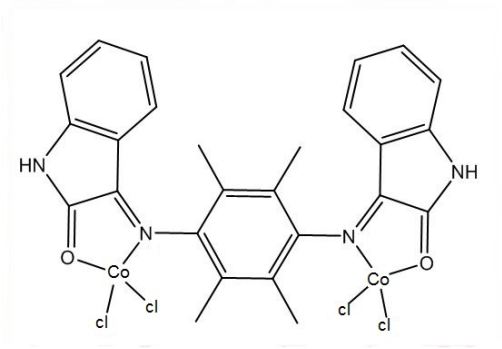
مقدمه

کاتالیزورهای فلزات واسطه انتهای جدول تناوبی در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند، زیرا علاوه بر پلیمریزاسیون الفین‌های غیرقطبی برای پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی همچون متیل‌متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته اند[۲،۱]. گروه‌های قطبی خواص بسیار مهمی، از قبیل: چسبندگی، حلالیت، چقرمگی، خواص عبورناپذیری، رنگ پذیری و قابلیت چاپ دارند. پلی‌متیل‌متاکریلات از جمله پلیمرهایی است که به دلیل خواص مطلوب که بیشتر در رابطه با گروه‌های قطبی گفته شد، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب نموده است [۳]. روش‌های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه آن وجود دارد. از این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریزساختار و فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است. از آنجایی که کاتالیست‌های کبالت دو دندانه بر پایه لیگاندهای فنوکسی ایمین در پلیمریزاسیون مونومرهای آکریلاتی کمتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند، در این پروژه به منظور بررسی کارایی این سیستم‌ها، کمپلکس دو مرکزی 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 استخلاف‌های حلقه‌های آریل، دمای پلیمریزاسیون، غلظت کمک کاتالیست، زمان پلیمریزاسیون قرار می‌گیرند. به همین علت پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات با استفاده از کاتالیستی از این نوع (شکل1) در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. [4,۵]

بخش تجربی

مواد

تولوئن (۹۹.۹%) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/ بنزوفنون تقطیر شد و سپس مورد استفاده قرار گرفتند از تری ایزوبوتیل آلومینیوم (93%) TiBA برای تهیه‌ی کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد. مونومر MMA قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی SA/13x خالص گردید.



شکل۱- ساختار کاتالیست دو هسته‌ای سنتز شده کبالت بر پایه فنوکسی- ایمین

پلیمریزاسیون MMA

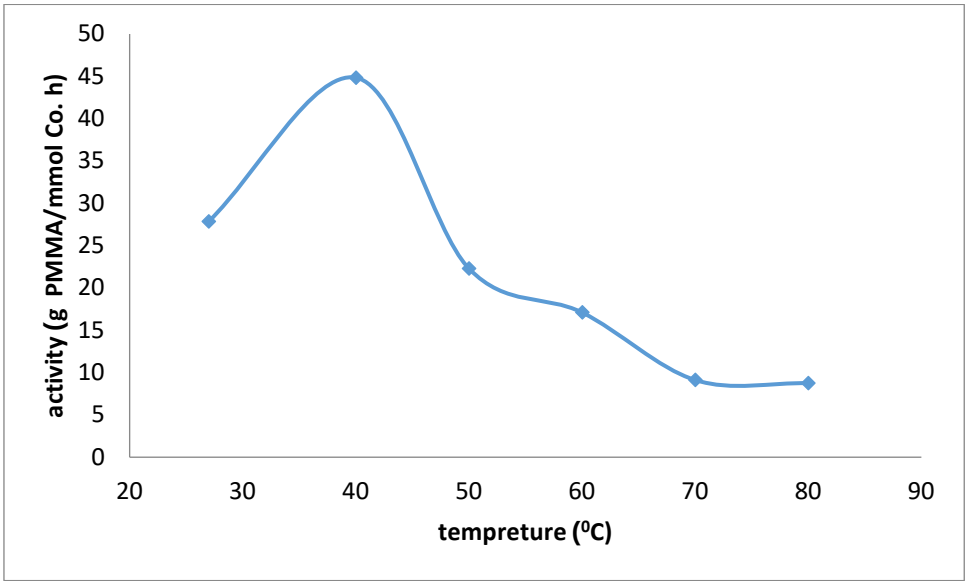
تمام مراحل واکنش پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو هسته‌ای با ساختار ارائه شده (شکل ۱) تحت جو آرگون انجام گردید. پلیمریزاسیون درون بالن شیشه‌ای دو دهانه ته گرد دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی تولوئن خشک (6 ml) به درون راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی تولوئن ۳ بار تحت گاز آرگون و خلا قرار گرفت. متیل‌متاکریلات تازه تقطیر شده (10 ml) به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار مورد نظر کمک کاتالیست تزریق گردید و به مدت ۵ دقیقه بطور مداوم هم‌زده شد. سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، پلیمریزاسیون آغاز گردید. پس از پایان پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال استفاده شد، پلیمر جدا و تحت خلا خشک گردید.

جدول۱- نتایج پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات در شرایط متفاوت

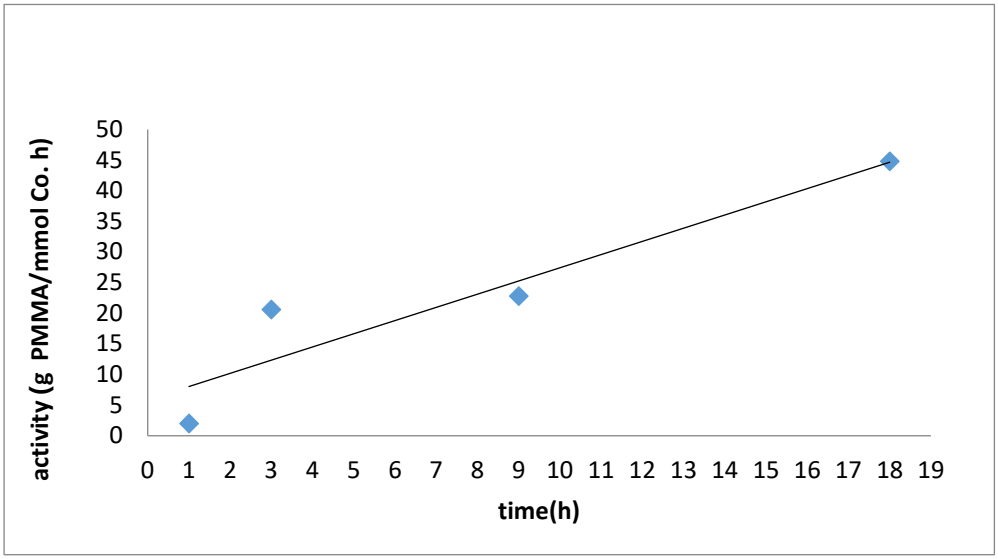
RUN	T (^{0}C)	T (h)	PMMA (g)	Activity[1]
1	27	18	2.2	۲۷,۸۶
2*	40	18	3.54	۴۴,۸۴
3	50	18	1.76	۲۲,۲۹
4	60	18	1.35	۱۷,۱۰
5	70	18	0.72	۹,۱۲
6	80	18	0.69	۸,۷۴
7	40	1	0.16	۲,۰۲
8	40	3	1.63	۲۰,۶۴
9	40	9	1.80	۲۲,۸۰

Monomer MMA (10 ml) (0.003 g cat /4 ml toluene)
Solvent for polymerization(6 ml) from toluene
1 (g PMMA/mmol Co. h)
[AL]/[Co]=1000 : 1

*شرایط بهینه



نمودار ۱ - تاثیر دما برپلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات



نمودار 2- اثر زمان بر پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات

نتایج و بحث

بدون شک شرایط پلیمریزاسیون تاثیر زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دست‌یابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون MMA در شرایط مختلف دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در (جدول ۱) ارائه شده است. مطالعه سنتیک پلیمریزاسیون نشان دادکه رفتار پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات در دمای 40^0 C و نسبت مولی [Al] /[Co] =1000 : ۱ حداکثر محصول حاصل شد. با توجه به (نمودار ۱) با افزایش دما انرژی فعالسازی برای واکنش فراهم می شود، بعد بهینه دمایی 40^0 C، با افزایش دما امکان تخریب مراکز فعال کاتالیست افزایش می یابد، حلالیت مونومر کم می شود، در نتیجه فعالیت کاهش می یابد و نمودار بصورت حدی میل می‌کند، مطالعه سنتیک پلیمریزاسیون نشان داد که رفتار پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات دارای نقطه بهیینه در ۱۸ ساعت می‌باشد.

نتیجه گیری

کمپلکس دو مرکزی کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی ایمین فعالیت مناسبی (g PMMA/mmol Co. h) ۴۴,۸۴ را در پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشت به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای 40^0 C و نسبت مولی ۱ :1000=[Co]/ [Al] به دست آمد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرانت (۵۵۴۸۹/۳) 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] Nakamura A.; Ito S.; Nozaki K.,Coordinati - insertion copolymerization of fundamental polar monomers, Chemicalreviews. 2009.

[2] Chung T.M., Functionalization of polyolefins. Journal of Elsevier, USA, 2002.

[3] Wang F.; Tanaka R.; Li Q.; Nakayama Y.;Yuan J.; Shiono T., 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. 2015

[۴] نوکندی، ف، پلیمریزاسیون اتیلن با استفاده از کاتالیستهای دو یا سه هسته‌ای بر پایه فلزات واسطه انتهایی و بررسی خواص آنها ، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۹۸

[۵] معروفی م، ظهوری غ، خوش صفت م،" پلیمریزاسیون متیل‌متاکریلات توسط کاتالیست دو هسته‌ای فلزکبالت برپایه ی لیگاند α - دی ایمین"، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، 1399