

سنتر کاتالیست دوهسته ای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین برای پلیمریزاسیون

متیل متاکریلات

حسین مولوی¹، غلامحسین ظهوری^{2*}، زینب زاهد احمد³

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

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

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

چکیده

کاتالیست دو هسته ای کبالت (II) با لیگاند فنوکسی-ایمین و پل 6، 3، 5، 2 - تترا متیل بنزن-1، 4 دی آمین سنتر گردید، این کاتالیست برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات MMA فعالیت مناسبی داشت. تأثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیست سنتر شده در پلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینه‌ی نسبت مولی [Al]/[Co] برای این کاتالیست 1 : 2000 می‌باشد. این واکنش در دمای محیط بیشترین بازدهی 62.83 (g PMMA/mmol Co.h) را دارا بود. در این پروژه زمان واکنش 18 ساعت در نظر گرفته شد.

واژه‌های کلیدی : پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته ای کبالت، فنوکسی ایمین، پلی متیل متاکریلات

zohuri@um.ac.ir

*مسئول مکاتبات مقاله :

مقدمه

پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی قطبی نظیر، MMA نقش مهمی در پلیمریزاسیون صنعتی الفین‌ها دارند. پلی متیل متاکریلات نمونه‌ی بسیار مهمی از خانواده‌ی آکریلات محسوب می‌شود. که استفاده‌ی گسترده‌ی آن در صنعت به علت خواص مناسب، فرآیندپذیری آسان و قیمت پایین آن می‌باشد. به عنوان ترموپلاستیک شفاف، اغلب جایگزین شیشه‌ی لامپ‌ها می‌شود [1]. 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 متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [2,3]. گروه‌های قطبی خواص بسیار مهمی، از قبیل: چسبندگی، حلالیت، چقرمگی، خواص عبورناپذیری، رنگ‌پذیری و قابلیت چاپ، دارند. پلی متیل متاکریلات از جمله پلیمرهایی است که به دلیل خواص مطلوب که بیشتر در رابطه با گروه‌های قطبی گفته شده، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب نموده است. [4] 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. 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 متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. [2,3] گروه‌های قطبی خواص بسیار مهمی، از قبیل: چسبندگی، حلالیت، چقرمگی، خواص عبورناپذیری، رنگ‌پذیری و قابلیت چاپ، دارند. پلی متیل متاکریلات از جمله پلیمرهایی است که به دلیل خواص مطلوب که بیشتر در رابطه با گروه‌های قطبی گفته شده، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب نموده است. [4] در میان سیستم‌ها و ساختارهای متنوع پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی، 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 سنتر 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 با استفاده از این کاتالیست در برابر مونومر متیل متاکریلات در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

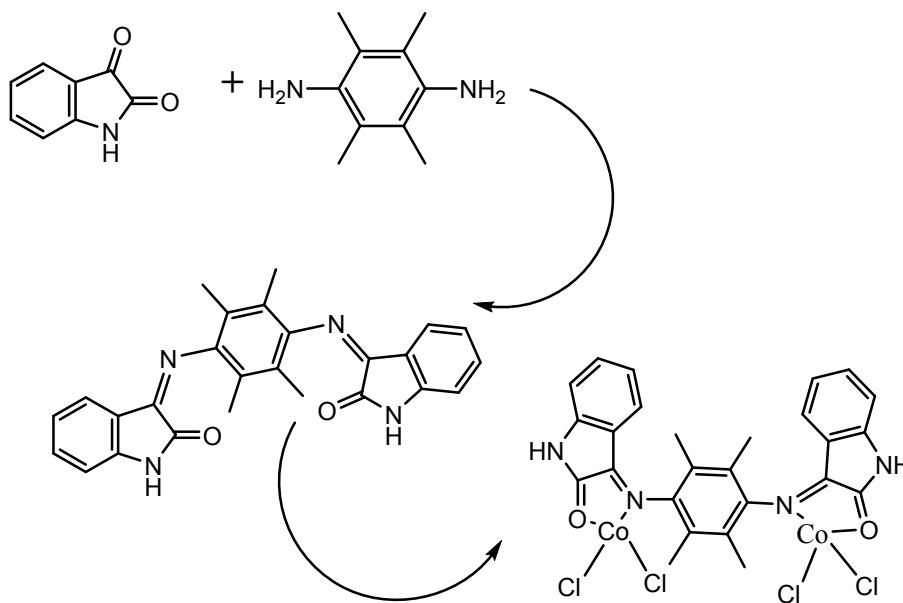
بخش تجربی

مواد

دی کلرومتان (96٪) برای سنتز لیگاند، کاتالیست، تولوئن (99.9٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/بنزوفنون تقطیر شده و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین اتانول (99.5٪) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل آلومینیوم TiBA (93٪) 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.

سنتز لیگاند

در یک بالن ته گرد یک گرم ایزاتین (0.0017 mmol) و تولوئن (50 ml) در حضور گلیسال اسید استیک (6 قطره) ضمن هم زدن، پل (1، 2، 3، 5، 6-تترا متیل بنزن-4، 1-دی آمین) کم کم اضافه می‌شود. بالن در دمای 75°C به مدت 2 h هم‌زده می‌شود. رسوب بدست‌آمده جداسازی و خشک می‌شود، مختصری از سنتز لیگاند در (شکل 1) ارائه شده است. [4]

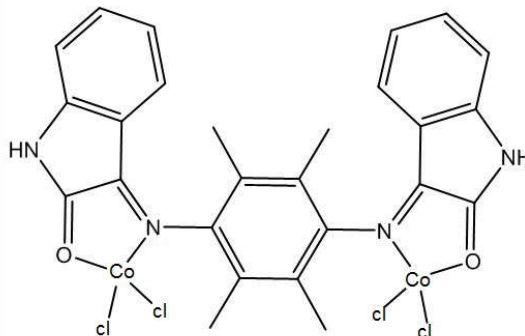


شکل 1- خلاصه روش سنتز لیگاند.

سنتز کاتالیست

تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از CoCl_2 (0.0507 mmol) در اتانول (15 ml)، محلولی از لیگاند (3E,3E')-1,3'-(2,3,5,6-tetra methyl-1,4 phenylene)bis(azaneylylidene) bis(indoline) (0.1014 mmol) در اتانول (15 ml) اضافه شد. رنگ در اولین لحظه تغییر کرد که نشانه تشکیل کمپلکس است. مخلوط به مدت یک روز در دمای محیط هم‌زده شد. پس از آن رسوب حاصله را جدا، و ناخالصی‌ها با تولوئن و دی اتیل

اتر چندین بار شستشو داده شد. بعد، TLC گرفته شد، که تک لکه بود. محصول جامد به دست آمده تحت اتمسفر خنثی جمع‌آوری و حلال آن تبخیر گردید. ساختار کاتالیست در (شکل 3) نشان داده شده است.



شکل 3- ساختار کاتالیزور سنتز شده کبالت با لیگاند فنوکسی ایمینی

پلیمریزاسیون MMA

تمام مراحل واکنش پلیمریزاسیون تحت جو آرگون انجام گردید. پلیمریزاسیون درون بالن شیشه ای دو دهانه ته گرد دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی تولوئن (6 ml) خشک به درون راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی تولوئن 3 بار تحت گاز آرگون و خلا قرار گرفت. متیل متاکریلات تازه تقطیر شده (10 ml) 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 پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال استفاده شد، پلیمر جدا و تحت خلا خشک گردید.

نتایج و بحث

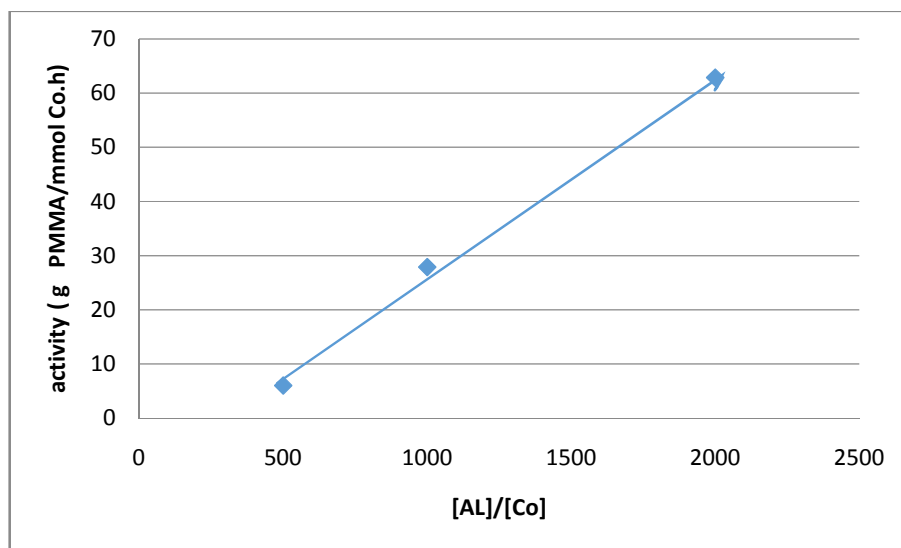
شرایط پلیمریزاسیون تاثیر زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون MMA در شرایط مختلف غلظت کوکاتالیست، دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در (جدول 1) ارائه شده است. در دما 27°C و نسبت مولی $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 2000:1$ حداکثر محصول (4.96 g) حاصل شد.

جدول 1- نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط متفاوت

RUN	$[\text{Al}]/[\text{Co}]$	PMMA (g)	Activity ¹
1	500	0.47	5.95
2	1000	2.20	27.86
3*	2000	4.96	62.83

Monomer MMA 10 ml, 0.003 g cat/4 ml toluene
Solvent for polymerization(6 ml) from toluene
1 (g PMMA/mmol Co.h)
T= (27°C)
t = (18 h)

* شرایط بهینه



نمودار 1- نسبت $[Al]/[Co]$ به فعالیت کاتالیزور در پلیمریزاسیون پلی متیل متا اکریلات

نتیجه گیری

کمپلکس دو مرکزی کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی ایمین فعالیت مناسبی را در برابر پلیمریزاسیون متیل متا کریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشتند به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست $62.83 \text{ (g PMMA/mmol Co.h)}$ در دما 27°C و نسبت مولی $[Al]/[Co] = 2000 : 1$ به دست آمد.

تقدیر و تشکر

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرانت (3/55489) 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., Coordination–insertion copolymerization of fundamental polar monomers, Chemical reviews. 2009.
- [2] Chung T. M., Functionalization of polyolefins. Elsevier Journal, 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

[4] Ahlam J. Abdulghani and Zainab Z. Ahmed "Synthesis and Characterization of Some New Metal Complexes of Condensation Reaction Products of 3- Amino -1,2,4-Triazole with Isatin, N-Acetylisatin and Bis (2,3-Dioxindolin-1-yl)Mercury(II)", 2014

[5] 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، 1398

[6] معروفی م، ظهوری غ، خوش صفت م، " پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هسته ای فلزکبالت بر پایه ی لیگاند α - دی ایمین"، نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، 1399