

اثر دما و مطالعه سنتیک پلیمریزاسیون کاتالیست دو هسته‌ای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات

زهرا نصری فرگی^۱، غلامحسین ظهوری^۲، زینب زاهد احمدی^۳

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

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

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

نتیجه گیری:

بدیهی است که شرایط پلیمریزاسیون تاثیر زیادی بر رفتار کاتالیست دارد. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط مختلف دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در (جدول ۱) ارائه شده است. در دمای ۸۰ °C و نسبت مولی [Al]/[Co] = ۱۰۰۰:۱ حداکثر محصول حاصل شد. با توجه به (شکل ۱، نمودار A) با افزایش دما انرژی فعالسازی لازم برای واکنش فراهم می‌شود. افزایش دمای بالاتر از دمای بهینه ۸۰ °C احتمالاً، باعث تخریب مراکز فعال کاتالیستی و کاهش انحلال‌پذیری مونومر در محیط واکنش می‌شود، در نتیجه فعالیت کاهش می‌یابد [۶]. مطالعه سنتیک پلیمریزاسیون نشان داد که با توجه به رفتار پلیمریزاسیون متیل متاکریلات بیشترین محصول در مدت زمان بهینه ۱۸ ساعت از واکنش حاصل گردید (شکل ۱، نمودار B). بررسی‌ها نشان داد که کمپلکس دو مرکزی کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین فعالیت مناسبی (g PMMA/mmol Co. h) ۲۷/۸۴ را در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشت به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای ۸۰ °C و نسبت مولی [Al]/[Co] = ۱۰۰۰:۱ و مدت زمان ۱۸ ساعت، به دست آمد. و از دمای ۸۰ °C تا ۹۰ °C کاهش فعالیت کاتالیست از ۲۷/۸۴ به ۲۳/۴۹ مشاهده گردید. با افزایش زمان واکنش از ۱۸ تا ۲۴ ساعت احتمالاً به دلیل تخریب مراکز فعال برگشت ناپذیر کاتالیزور، فعالیت کاهش پیدا نمود [۶].

مراجع:

- [۱]. S., Ahmadjo. "Early and Late Transition Metal Catalysts for Olefin Polymerization", *Polymerization*, Vol. 6, NO. 4, 103-112 (2016).
- [۲]. A., Nakamura. S, Ito, K., Nozaki. "Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers", *Chemical reviews.*; Vol.109, 5215-5244 (2009).
- [۳]. M, Xu. F, Yu. P, Li., G, Xu. S, Zhang. & F, Wang. "Enhancing chain initiation efficiency in the cationic allyl-nickel catalyzed (co) polymerization of ethylene and methyl acrylate". *Inorganic Chemistry*, Vol. 59, 4475-4482 (2020).
- [۴]. معروفی، م، ظهوری، غ. "پلیمریزاسیون متیل متاکریلات، ۱-هگزن و اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های دو هسته‌ای بر پایه فلز واسطه کبالت و بررسی خواص آن‌ها"، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۴۰۰.
- [۵]. M., Khoshsefat, A., Dechal, S., Ahmadjo, S. M. M., Mortazavi, G., Zohuri, & J. B. Soares, "Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 33, 4929 (2019).
- [۶]. S, Damavandi. N, Samadieh. S, Ahmadjo. Z, Etemadinia. & G. H, Zohuri. "Novel Ni-based FI catalyst for ethylene polymerization". *European Polymer Journal*, Vol. 64, 118-125 (2015).
- [۷]. مولوی، ح، ظهوری، غ، زاهد احمدی، ز. "سنتز کاتالیست دو هسته‌ای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات"، چهارمین کنگره ملی شیمی و نانو شیمی از پژوهش تا توسعه ملی، تهران، ایران ۱۴۰۰.

مبانی و روش:

۱. مواد
همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. تولوئن (۹۹.۹٪، شرکت مجلی) برای سنتز لیگاند و همچنین برای پلیمریزاسیون، با استفاده از سدیم (Rideol) / بنزوفنون (Merck) تقطیر شده و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین از حلال اتانول (۹۹.۵٪، Merck) برای سنتز کاتالیست استفاده گردید. از تری ایزوبوتیل آلومینیوم Iranian polymer and petrochemical، ۹۳٪) (Institute) برای تهیه کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد [۵]. مونومر متیل متاکریلات (۹۹٪، Merck) قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی 4A/13x (۹۹٪، Aldrich) خالص گردید. از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال جهت جداسازی پلیمر مورد نظر استفاده شد.

۲. پلیمریزاسیون MMA

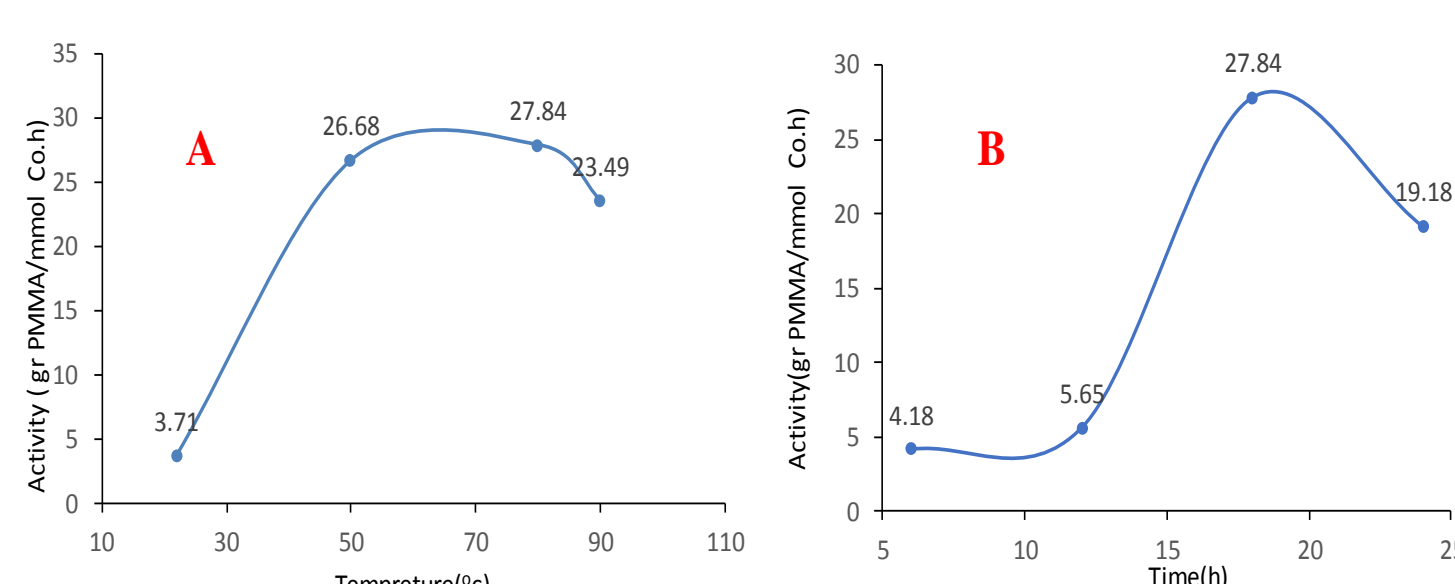
تمام مراحل واکنش پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیست دو هسته‌ای تحت اتمسفر آرگون یا نیتروژن انجام گردید. فرایند پلیمریزاسیون درون بالن شیشه‌ای دو دهانه ته‌گرد دارای همزن مغناطیسی انجام گرفت. تحت اتمسفر خنثی حلال تولوئن تقطیر شده به میزان (۶ ml) به راکتور اضافه گردید. سپس بالن حاوی حلال تولوئن، ۳ بار تحت گاز آرگون و خلاء قرار گرفت. مونومر متیل متاکریلات (۱۰ ml) تازه تقطیر شده به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت ۵ دقیقه مقدار مورد نظر کمک کاتالیست تزریق گردید. محتویات واکنش به مدت ۵ دقیقه بطور مداوم هم‌زده شد. سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، فرآیند پلیمریزاسیون آغاز گردید. پس از اتمام فرایند پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان آنتی حلال برای رسوب دادن پلیمر استفاده شد. سپس رسوب پلیمر حاصله جدا و تحت خلاء خشک و در نهایت توزین گردید.

جدول ۱- نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط متفاوت.

RUN	T (°C)	t (h)	PMMA (gr)	Activity ^a
1	25±1	18	0.64	3.71
2	50	18	4.60	26.68
3*	80	18	4.80	27.84
4	90	18	4.05	23.49
5	80	6	0.24	4.18
6	80	12	0.65	5.65
7	80	24	4.41	19.18

monomer MMA (10 ml), (0/003 g cat /4 ml toluene), solvent for polymerization (6 ml) toluene
(1 g PMMA/mmol Co. h), [Al]/[Co] = 1000: 1

^aشرایط بهینه



چکیده:

کاتالیست دو هسته‌ای کبالت (II) بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین سنتز گردید و برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که این کاتالیست برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات (MMA) (مونومر قطبی) فعالیت بسیار مناسبی دارد. با توجه به تاثیر دما بر فعالیت این کاتالیست مشخص گردید که در نسبت مولی [Al]/[Co] = ۱۰۰۰:۱ دمای ۸۰ °C مناسب‌ترین دما برای پلیمریزاسیون MMA در حضور این کاتالیست می‌باشد. زمان واکنش ۱۸ ساعت در نظر گرفته شد. افزایش دما از ۲۵±۱ °C تا ۸۰ °C باعث افزایش فعالیت کاتالیست از ۳.۷۱ به ۲۷.۸۴ (g PMMA/mmol Co. h) شد.

مقدمه:

کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی جدول تناوبی دسته جدیدی از کاتالیزورهای پلیمرشدن کوئوردیناسی هستند که در اوایل سال ۱۹۹۸ کشف شدند. از کاربردهای جالب کاتالیست‌های فلزات واسطه انتهایی می‌توان به امکان پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی همچون متیل متاکریلات اشاره نمود [۱]. اولین بار اهمیت گروه‌های عاملی درون زنجیر پلیمر در اواخر سال ۱۹۵۰ میلادی تشخیص داده شد. گروه‌های قطبی خواص بسیار مهمی، از قبیل: چسبندگی، حلالیت، چقرمگی، خواص عبور ناپذیری، رنگ پذیری و قابلیت چاپ، دارند. پلی‌متیل متاکریلات از جمله پلیمرهایی است که به دلایل خواص مطلوب که پیش‌تر در رابطه با گروه‌های قطبی گفته شد، نظر بسیاری از دانشمندان این رشته را به خود جلب نموده است [۲،۳]. پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی قطبی نظیر متیل متاکریلات نقش مهمی در پلیمریزاسیون صنعتی اولفین‌ها دارند. بنابراین با افزودن گروه‌های قطبی به پلیمرهای هیدروکربنی، ضمن حفظ خواص مربوط به بلورینگی آن‌ها، خواص جدید نیز ایجاد می‌گردد. روش‌های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه پلی‌متیل متاکریلات مورد استفاده قرار گرفته است. اما در این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریز ساختار و فرآیند از اهمیت بسیار بالایی برخوردار است. پلی‌متیل متاکریلات معمولاً به عنوان پلاستیک شیشه شناخته می‌شود که دارای شفافیت عالی می‌باشد. این پلیمر به دلیل مزایایی از جمله رنگ مناسب، سازگاری خوب، مقرون به صرفه بودن، سمیت نسبتاً کم، سهولت کار با آن و سهولت ترمیم به ماده‌ای رایج برای کاربردهای دندان پزشکی (تولید پروتز، دندان مصنوعی، ترمیم و ...) تبدیل شده است [۴].

در این پروژه کمپلکس دو مرکزی کبالت سنتز گردید. فعالیت کاتالیست مورد نظر تحت تاثیر عوامل مختلفی از جمله دما و زمان پلیمریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. پلیمریزاسیون در شرایط مختلف مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه نیز حاصل گردید.