



کوپلیمریزاسیون ۱-هگزین و متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هسته‌ای فلز کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین

زهرا نصری فرگی^a، غلامحسین ظهوری^{b*}، زینب زاهد احمد^c
 zohuri@um.ac.ir

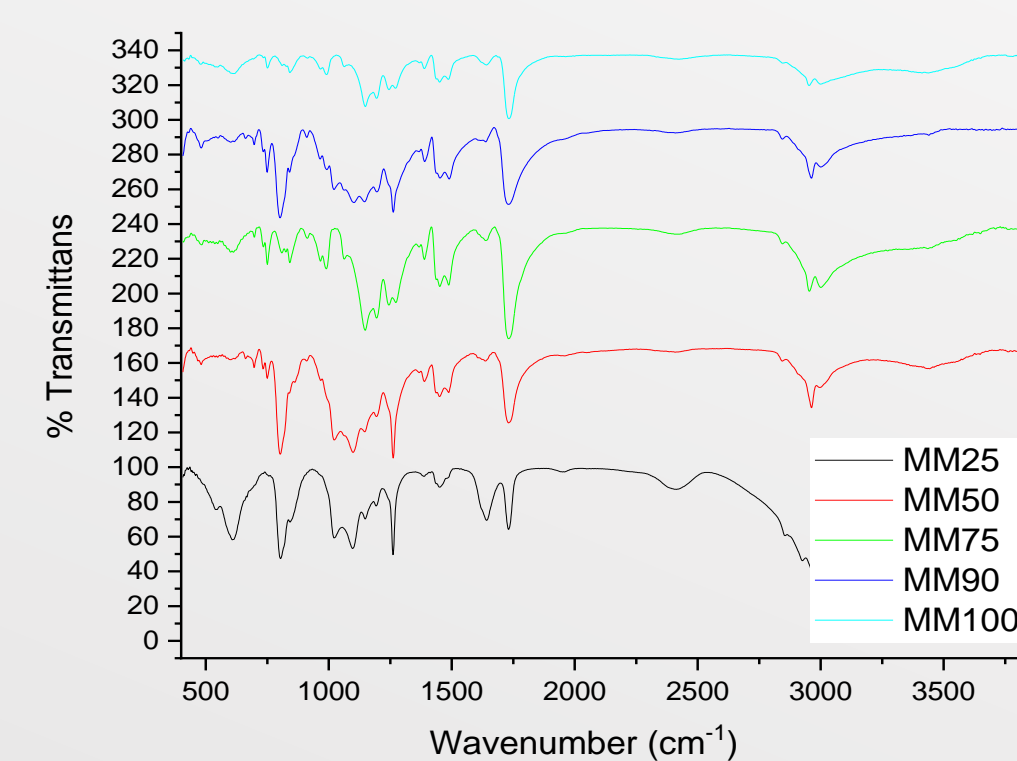
^a دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

^b استاد، دانشکده علوم، گروه شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

^c دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

نتایج و بحث

به منظور دست‌یابی به شرایط بهینه عملکرد کاتالیست، کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزین در شرایط مختلف غلظت مونومرها انجام گرفت (جدول ۱). در دمای ۵۰ °C و نسبت مولی MMA/H= ۷۵:۲۵ بیشترین محصول بدست آمد. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه‌های کوپلیمر سنتز شده توسط آنالیز FT-IR، مورد بررسی قرار گرفتند. پیک‌های موجود در ناحیه ۱۰۰۰-۶۵۰ cm⁻¹ که مربوط به ارتعاش خمشی خارج از صفحه C-H در ساختمان آلکن تک استخلافی می‌باشند، تاییدی بر حضور ۱-هگزین به عنوان آلکن تک استخلافی در ساختار کوپلیمر سنتز شده هستند. پیک‌های پهن و قوی در نواحی ۱۳۰۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C-O است که نمایانگر حضور متیل متاکریلات در کوپلیمر می‌باشد. همچنین پیک ظاهر شده در ناحیه ۱۷۳۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=O کربونیل موجود در متیل متاکریلات می‌باشد. از طرفی پیک‌های موجود در ناحیه ۳۰۰۰-۲۸۵۰ cm⁻¹ که در هر دو مونومر وجود دارد، مربوط به پیوند کششی متقارن و نامتقارن CH₂ می‌باشند. مقایسه طیف‌های FT-IR کوپلیمرها با نسبت مولی متفاوت متیل متاکریلات توسط کاتالیست سنتز شده صورت گرفت. همانطور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود با مقایسه‌ی پیک ۱۷۳۲ cm⁻¹ با افزایش درصد مونومر متیل متاکریلات در خوراک، افزایش درصد مشارکت آن در کوپلیمر تایید می‌گردد [۶].



جدول ۱. نتایج کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزین در شرایط متفاوت.

Run	MMA/H	PMMA (g)	Activity ¹
1	25/75	0/008	0/046
2	50/50	0/15	0/87
*3	75/25	2/82	16/35
4	90/10	0/2	1/16
5	100/0	4/60	26/68

monomer MMA and Monomer 1-Hexen, 0/003 g cat/4 ml toluene- solvent for polymerization (6ml) toluene 1 (g PMMA/mmol Co. h), T= 50 °C, t=18 h

* شرایط بهینه

شکل ۲. مقایسه ی طیف FT-IR کوپلیمرهای با درصد مولی متفاوت متیل متاکریلات تهیه شده توسط کاتالیست دو هسته‌ای کبالت.

نتیجه گیری

در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط دمایی، تغییرات فعالیت کاتالیست از دمای ۶۰ °C تا ۸۰ °C چندان تغییری نداشته است، بنابراین می‌توان برای کوپلیمریزاسیون ۱-هگزین/متیل متاکریلات، به دلیل نقطه جوش ۱-هگزین (۶۳ °C) دمای واکنش ۵۰ °C را به عنوان بهترین مبنای دمایی در نظر گرفت. طبق مطالعات انجام شده در طیف‌سنجی FT-IR مشاهده شد که با افزایش غلظت مونومر متیل متاکریلات در محیط پلیمریزاسیون درصد مشارکت متیل متاکریلات در کوپلیمر افزایش پیدا می‌کند.

مراجع

[1]. Z. Zahid Ahmed, H. Ahmadzadeh, G. H. Zohuri, "Microstructural, Thermal and Electrical Properties of Methyl Methacrylate and 1-Hexene Copolymers Made by Dinuclear Ni-Based Catalysts". *ChemistrySelect*, Vol. 6, 10190– 10200 (2021).

[2]. M. Bagherabadi. G. H. Zohuri, N. Ramezani. M. Kimiaghalam. M. Khoshsefat, "Microstructural Study on MMA/6-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α-diimine nickel (Π) catalysts" *Organometallic Chemistry*, Vol. 30, 1-15 (2020).

[3]. S. Avar, S. M. M. Mortazavi, S. Ahmadjo, G. H. Zohuri, "α-Diimine nickel catalyst for copolymerization of hexene and acrylate monomers activated by different cocatalysts". *Appl Organometal Chem.*; Vol. 4238, 1-10 (2018).

[4]. M. Khoshsefat, A. Dechal, S. Ahmadjo, S. M. M. Mortazavi, G. H. Zohuri, & J. B. Soares, "Cooperative effect through different bridges in nickel catalysts for polymerization of ethylene", *Applied Organometallic Chemistry*, Vol. 33, 4929 (2019).

[۵]. معروفی، م.، ظهوری، غ. "پلیمریزاسیون متیل متاکریلات، ۱-هگزین و اتیلن با استفاده از کاتالیست‌های دو هسته‌ای کبالت و بررسی خواص آن‌ها"، پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۴۰۰.

[۶]. زاهد احمد، ز.، احمدزاده، ح.، ظهوری، غ.، رضانیان، ن. کوپلیمریزاسیون ۱-هگزین/ متیل متاکریلات توسط کاتالیست دو هسته‌ای نیکل بر پایه لیگاند a-DI ایمین. نخستین کنفرانس ملی مواد نوین، یزد، ایران، ۱۳۹۹.

چکیده

کوپلیمر ۱-هگزین (H) همراه با مونومر قطبی متیل متاکریلات (MMA) با استفاده از کاتالیست دو هسته‌ای کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین فعال شده با کمک کاتالیست MMAO سنتز گردید. تاثیر نسبت‌های مولی متفاوت از مونومرها بر فعالیت سیستم کاتالیستی مورد نظر بررسی شد. دمای ۵۰ °C و نسبت مولی مونومر MMA/H= ۷۵:۲۵ به عنوان مناسب‌ترین شرایط برای این کوپلیمریزاسیون به دست آمد. نتایج نشان داد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات تا ۷۵ mmol فعالیت سیستم کاتالیستی افزایش پیدا می‌کند. بر اساس مطالعات طیف سنجی FT-IR مشاهده شد که با افزایش مونومر متیل متاکریلات در محیط پلیمریزاسیون درصد مشارکت متیل متاکریلات در کوپلیمر افزایش پیدا می‌کند.

مقدمه

تقاضا برای مواد پلی‌الفین به طور مداوم در راستای رشد جمعیت جهان در حال افزایش است. آلفا الفین‌ها نقش حیاتی در تولید هموپلیمر و کوپلیمرهایی با کاربردهای متنوعی مانند روان کننده‌ها، چسب‌ها، آسترها و الاستومرها ایفا می‌کنند. پلی‌متیل متاکریلات به عنوان یک پلیمر قطبی به دلیل خواص مقاومتی مکانیکی و حرارتی، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های نوری، سلول خورشیدی و چسب و غیره دارد [۱]. پلی‌آلفا الفین‌هایی مانند پلی‌۱-هگزین دارای خاصیت ارتجاعی عالی و کاربردهای گسترده در زندگی انسان‌ها است. استفاده از گروه‌های قطبی در ریز ساختارهای پلی‌الفین‌های غیر قطبی باعث افزایش چسبندگی روی بسترهایی مانند شیشه یا سرامیک و قابلیت امتزاج با سایر پلیمرها، حلالیت در حلال قطبی و غیره می‌شود. کوپلیمرهای غیر قطبی-قطبی به دلیل ویژگی‌های جالبی که دارند مورد توجه بسیاری از صنایع قرار گرفته‌اند [۲].

پلی‌الفین‌ها گروه مهمی از پلیمرها هستند که سالانه میلیون‌ها پوند تولید می‌شوند، اما به دلیل ماهیت غیرقطبی بودن آن‌ها در بسیاری از کاربردها محدود شده‌اند. فقدان گروه‌های عاملی قطبی در ساختار پلی‌الفین‌ها منجر به مشکلات مرتبط با چسبندگی، رنگ پذیری، توانایی رنگ، قابلیت چاپ و حتی سازگاری با دیگر پلیمرهای عامل‌دار می‌شود. بنابراین استفاده از گروه‌های قطبی در ساختار آن‌ها برای بهبود خواص کاربردی آن‌ها مانند رنگ پذیری، چسبندگی، حلالیت در حلال‌های قطبی و حتی سازگاری با سایر پلیمرها تاکید می‌شود [۳].

در این پروژه کوپلیمریزاسیون ۱-هگزین (آلفا الفین) و متیل متاکریلات (مونومر قطبی) توسط کاتالیست دو هسته‌ای فلز کبالت بر پایه لیگاند فنوکسی-ایمین انجام گرفت. تاثیر نسبت‌های مولی متفاوت از مونومرها بر فعالیت سیستم کاتالیستی بررسی شد.

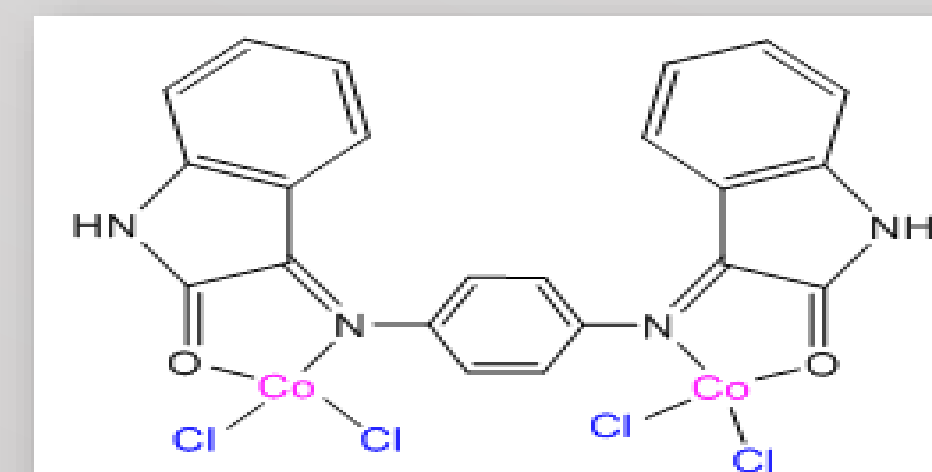
روش‌ها

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 TiBA (۹۳٪) (Iranian polymer and petrochemical Institute) برای تهیه‌ی کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد [۴]. مونومر متیل متاکریلات (۹۹٪) (Merck) قبل از استفاده تقطیر و با ال‌ک مولکولی 4A/13x (Aldrich) (۹۹٪) خالص گردید. از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال جهت جداسازی پلیمر مورد نظر استفاده شد.

کوپلیمریزاسیون ۱-هگزین و متیل متاکریلات

کوپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با ۱-هگزین توسط کاتالیزور دو هسته‌ای (شکل ۱) فعال شده با کمک کاتالیست MMAO در یک راکتور دو دهانه تحت اتمسفر گاز آرگون به مدت ۱۸ ساعت انجام گردید. به این صورت که ابتدا مقدار مشخصی مونومر با فعالیت کمتر (۱-هگزین) و به فاصله‌ی زمانی معین مقدار مشخصی مونومر با فعالیت بیشتر (متیل متاکریلات) به راکتور در حال چرخش تزریق گردید. سپس کمک کاتالیست و پس از آن محلول کاتالیست اضافه شد. بعد از اتمام واکنش کوپلیمریزاسیون، از متانول اسیدی به عنوان ضد حلال برای جداسازی پلیمر استفاده شد. سپس رسوب پلیمر حاصله جدا و تحت خلاء خشک و در نهایت توزین گردید [۵].



شکل ۱. ساختار کاتالیست دو هسته‌ای کبالت.