

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیست بر پایه فلز واسطه نیکل و محاسبه‌ی نظم فضایی

محدثه باقرآبادی، غلامحسین ظهوری*، نوید رمضانیان، مهسا کیمیا قلم

گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.

چکیده

پلیمریزاسیون مونومر قطبی متیل متاکریلات (MMA) با استفاده از کاتالیست تک مرکزی $MnCl$ و دو مرکزی $BnCl$ فعال شده با کمک کاتالیست $MMAO$ سنتز شده در دمای محیط بررسی شد. بهینه‌ی نسبت غلظت مولی این کمک کاتالیست سنتز شده به کاتالیست تک مرکزی و دو مرکزی α -دی ایمین نیکل (II) به ترتیب در نسبت‌های مولی $[Al]/[Ni]=1000:1$ و $[Al]/[Ni]=1500:1$ به دست آمد. همچنین این واکنش‌ها در دمای محیط صورت گرفت که بیشترین بازدهی را دارا بود. در این پروژه زمان واکنش ۲۴ ساعت در نظر گرفته شد. نتایج به دست آمده از آنالیز $^1H NMR$ پلیمر متیل متاکریلات، نظم فضایی پلیمر را مشخص نمود (سند یوتکتیک ۲۲/۹۹٪، اتاکتیک ۶۳/۰۶٪ و ایزوتکتیک ۱۳/۹۵٪).

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون کاتالیستی، کاتالیست نیکل، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات، کاتالیست فلزات واسطه انتهایی.

مقدمه

محسوب می‌شود. 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 [۳].

بخش تجربی

مونومر متیل متاکریلات برای خالص سازی در بالن ته‌گرد حاوی مولکولارسیو فعال تحت تقطیر در دمای جوش قرار گرفت. سپس روی مولکولارسیو فعال در یخچال و دور از نور نگاه‌داری گردید.

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با کاتالیزور سنتز شده $MnCl$ و $BnCl$ (شکل ۱)، در یک بالن دو دهانه و توسط همزن مغناطیسی، در دمای محیط و تحت اتمسفر گاز آرگون انجام

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 عبورناپذیری، رنگ‌پذیری و قابلیت چاپ، دارند. پلی متیل 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،۱].

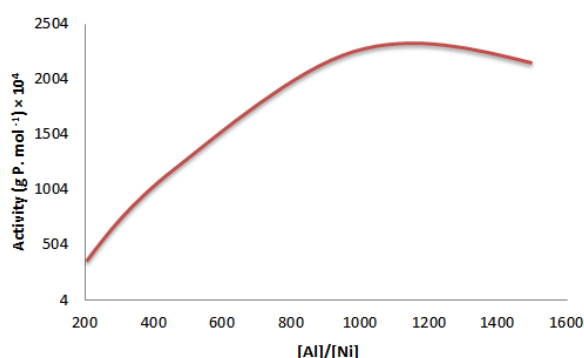
پلیمریزاسیون مونومرهای وینیلی قطبی نظیر MMA، نقش مهمی در پلیمریزاسیون صنعتی الفین‌ها دارند. پلی متیل متاکریلات نمونه‌ی بسیار مهمی از خانواده‌ی آکریلات‌ها

جدول ۱ نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1.

کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p/ mol Cat) × 10 ⁴
۱	۲۵۰	۰/۱۴۱۹	۴/۷۳
۲	۵۰۰	۰/۱۹۰۰	۶/۳۳
۳	۷۵۰	۰/۲۲۱۹	۷/۳۹
۴	۱۰۰۰	۰/۲۵۵۰	۸/۵۰
۵	۱۵۰۰	۰/۲۵۰۰	۸/۳۳

شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲۴ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ۱۴ میلی لیتر تولوئن.

نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش نسبت [Al]/[Ni] تا نسبت بهینه، به دلیل افزایش تعداد مراکز فعال کاتالیست فعالیت آن زیاد می‌گردد [۵،۴] که بیشترین مقدار آن در نسبت مولی [Al]/[Ni]=۱۰۰۰:۱ به دست آمد (شکل ۲).

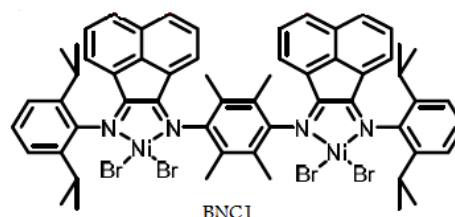
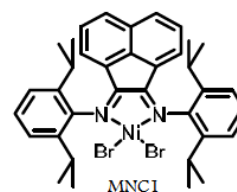


شکل ۲ نمودار فعالیت کاتالیست نسبت به [Al]/[Ni] در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1.

تأثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1

در نسبت [Al]/[Ni]=۱۵۰۰:۱ حداکثر بهینه محصول حاصل شد (جدول ۲).

گرفت. تولوئن خشک (۱۰ سی سی) به راکتور اضافه و ۳ بار تحت گاز آرگون و خلا قرار داده شد تا از حذف رطوبت و ناخالصی‌ها اطمینان پیدا گردد. سپس متیل متاکریلات و بعد از آن نسبت مناسب کمک کاتالیست به فاصله‌ی زمانی معین تزریق شد. بعد از گذشت چند دقیقه، کاتالیست سنتز شده (۳ میکرومول) حل شده در تولوئن (۴ میلی لیتر) به راکتور افزوده شد. بعد از زمان مورد نظر، واکنش متوقف و محلول به دست آمده به ظرف حاوی متانول اسیدی (۵٪) افزوده شد، پلی متیل متاکریلات رسوب نمود. سپس پلیمر حاصله در دسیکاتور خلا خشک گردید.



شکل ۱ ساختار کاتالیست MNC1 و BNC1 مورد استفاده در پلیمریزاسیون متیل متاکریلات.

نتایج و بحث

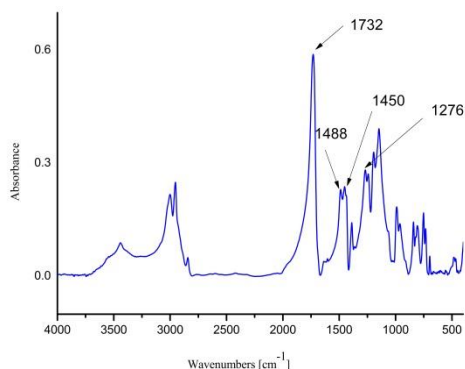
تأثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست MNC1

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با کاتالیست MNC1 در دمای محیط مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱).

جدول ۲ نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

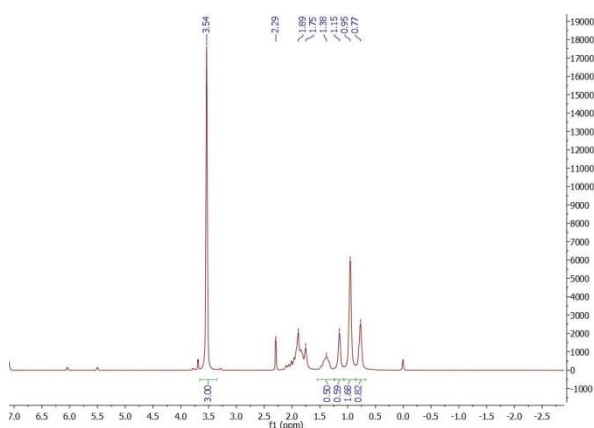
کد نمونه	نسبت مولی [Al]/[Ni]	وزن پلیمر (g)	فعالیت (g p / mmol Cat) × 10 ⁴
۶	۱۰۰۰	۰/۶۷۲۲	۲۲/۴۰
۷	۱۵۰۰	۱/۷۲۴۶	۵۷/۴۸
۸	۲۰۰۰	۱/۴۰۰۶	۴۶/۶۸

شرایط واکنش: کاتالیست: ۳ میکرومول کاتالیست، دمای واکنش: دمای محیط، زمان واکنش: ۲۴ ساعت، مونومر قطبی: ۱۰ میلی لیتر متیل متاکریلات، حلال: ۱۴ میلی لیتر تولوئن.



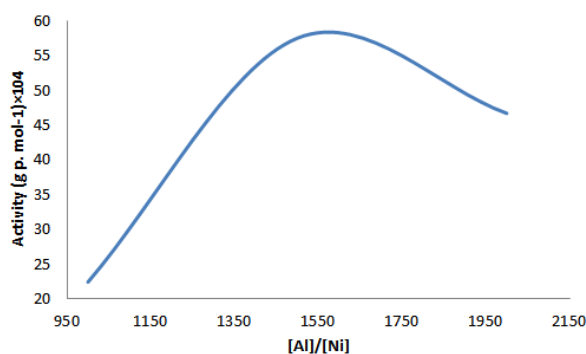
شکل ۴ آنالیز FT-IR پلیمر متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

آنالیز ¹H NMR پلی متیل متاکریلات (شکل ۵) نشان از پیک‌های ppm ۰/۸۵-۱/۲۵، ۰/۱۹۰-۱/۶۰ و ۳/۶۰ به ترتیب، مربوط به پروتون‌های -CH₃ - از گروه - C(CH₃)(COOCH₃)، پروتون -CH₂- و پروتون -OCH₃ می باشند، نتایج مشابهی نیز گزارش شده است (۱). بر اساس انتگرال گیری از سطح زیر پیک‌های مورد نظر میزان [Ir]، [mm] و [mr] محاسبه گردید و درصد نظم فضایی سندیوتکتیک ۲۲/۹۹٪، ایزوتکتیک ۱۳/۹۵٪ و اتاکتیک ۶۳/۰۶٪ مشخص شد.



شکل ۵ آنالیز ¹H NMR نمونه‌ی ۷ پلیمر متیل متاکریلات حاصل از کاتالیست دو هسته‌ای BNC1.

شکل ۳ نمودار تغییرات میزان پلیمر به دست آمده توسط کاتالیست BNC1 برحسب نسبت Al/Ni را نشان می‌دهد. همچنین پلیمر متیل متاکریلات سنتز شده توسط کاتالیست دو هسته‌ای BNC1 بیشتر از پلیمر حاصل از کاتالیست تک هسته‌ای MNC1 بود. این موضوع نشانگر تاثیر مرکز دوم کاتالیست در فعالیت آن می‌باشد.



شکل ۳ نمودار فعالیت نسبت به [Al]/[Ni] پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست BNC1.

طیف FT-IR پلی متیل متاکریلات به دست آمده در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک قوی در 1732 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C=O است، همچنین پیک‌های موجود در 1488 cm^{-1} ، 1450 cm^{-1} و 1276 cm^{-1} به ترتیب مربوط به $\alpha\text{-CH}_3(\delta_a)$ ، $\alpha\text{-CH}_3(\delta_s)$ و $\alpha\text{-CH}_3\text{-O}(\delta_a)$ می‌باشند.

نتیجه گیری

[5] Khoshsefat M.; Ahmadjo S.; Mortazavi S.; Zohuri G.; Soares J., Synthesis of low to high molecular weight poly(1-hexene); rigid/flexible structures in a di-and mononuclear Ni-based catalyst series, *New Journal of Chemistry*. **2018**, 42(11): 8334-8337.

بیشترین میزان فعالیت سیستم کاتالیستی MNC1 فعال شده با کمک کاتالیست MMAO در نسبت مولی ۱:۱۰۰۰:۱ [Al]/[Ni] می باشد، در حالی که این بیشینه برای سیستم کاتالیستی BNC1 در نسبت مولی ۱:۱۵۰۰:۱ [Al]/[Ni] اتفاق افتاد. همچنین فعالیت کاتالیست دو مرکزی BNC1 به علت وجود مرکز فلزی دوم بیشتر از کاتالیست تک هسته ای با ساختار مشابه است. نتایج حاصل از $^1\text{H NMR}$ حضور بخش اعظم نظم فضایی اتاکتیک (۶۳/۰۶٪) را تایید نمود. لازم به ذکر است که میزان ۳۶/۹۴ درصد پلیمر دارای نظم مشخصی هستند.

تقدیر و تشکر

با تشکر از حمایت گروه شیمی دانشکده علوم دانشگاه فردوسی مشهد (کد طرح ۳/۴۷۶۳۱)، آزمایشگاه پلیمر دانشکده علوم و تمامی دوستانی که در انجام این طرح یاری نمودند.

منابع

- [1] Nakamura A.; Ito S.; Nozaki K., Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chemical reviews*. **2009**; 109: 5215-5244.
- [2] Chung T.M., *Functionalization of polyolefins*. 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**, 398: 231-240.
- [4] Shi Q.; Chen L.; Liu D.; Wu J.; Wu L.,; Zhu L., A new tetranuclear nickel complex based on the benzimidazole ligand for the controllable polymerization of methyl methacrylate, *Inorganic Chemistry Communications*. **2013**, 29: 22-26.

Polymerization of methyl methacrylate using late transition metal catalyst, Ni (II), calculation of tacticity

Mohadeseh Bagherabadi, Gholamhossein Zohuri*, Navid Ramezani, Mahsa Kimiaghalam

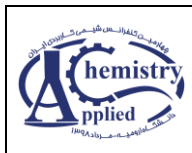
Department of Chemistry, Faculty of science, Ferdowsi University of Mashhad (FUM), Mashhad, Iran.

Abstract

Polymerization of methyl methacrylate (MMA, a polar monomer) was investigated using a mono and a binuclear catalyst of Ni (MNC1 and BNC1). Cocatalyst of MMAO was used for activation of the catalysts at ambient temperature. The optimum molar ratio of the synthesized cocatalyst to the mono and the binuclear α -diimine Ni (II) catalysts were obtained ($[Al]/[Ni]=1000:1$ and $[Al]/[Ni]=1500:1$ for the catalysts, respectively). The reaction was carried out at ambient temperatures for 24 hours which give the highest activity. Tacticity of the poly(methyl methacrylate) was investigated via 1H NMR analysis (syndiotactic; 22.99%, isotactic; 13.95% and atactic; 63.06%).

Keywords: catalytic polymerization; nickel catalyst; methyl methacrylate polymerization; late transition metal catalyst.

*Corresponding author: G. H. Zohuri (zohuri@um.ac.ir)



چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران (IACC4)

۳-۱ مرداد ۱۳۹۸، دانشگاه ارومیه



- Shi Q, Chen L, Liu D, Wu J, Wu L, Zhu L, et al. A new tetranuclear nickel complex based on the benzimidazole ligand for the controllable polymerization of methyl methacrylate. *Inorganic Chemistry Communications*. 2013;29:22-6.