

پلیمریزاسیون متیل متاکریلات توسط کاتالیست دوهسته‌ای فلز کبالت بر پایه لیگاند α -دی ایمین

ماجده معروفی¹، غلامحسین ظهوری^{2*}، مصطفی خوش صفت³

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

2- استاد، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

3- دانشجوی پسا دکتری، آزمایشگاه کلیدی پلاستیک های مهندسی، آزمایشگاه ملی علوم مولکولی پکن پژوهشکده شیمی آکادمی علوم چین، پکن 100080، چین / دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران

چکیده

کاتالیست دو هسته‌ای کبالت (II) بر پایه لیگاند α -دی ایمین سنتز گردید و برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص گردید این کاتالیست برای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات (MMA) فعال می‌باشد. تأثیر غلظت کمک کاتالیست MMAO بر فعالیت کاتالیست سنتز شده در هموپلیمریزاسیون MMA نشان داد که بهینه‌ی نسبت مولی Al/Co برای این کاتالیست در 1500:1 می‌باشد. دمای 40 C° بهترین دما برای پلیمریزاسیون MMA در حضور این کاتالیست می‌باشد. نتایج به دست آمده از آنالیز ¹HNMR پلیمر متیل متاکریلات، نظم فضایی پلیمر را مشخص نمود (سندیوتاکنک 60٪، اتاکنیک 36.24٪، ایزوتاکنیک 4٪).

کلمات کلیدی: پلیمریزاسیون کاتالیستی، کمپلکس دو هسته‌ای، کبالت، α -دی ایمین، پلی متیل متاکریلات (PMMA)

1. مقدمه

مونومرهای وینیل قطبی، مانند متیل متاکریلات، در صنعت پلیمریزاسیون الفین‌ها نقش مهمی دارند. پلی متیل متاکریلات عضوی مهم از خانواده پلی آکریلات ها است که به دلیل خصوصیات مناسب، فرآیند آسان و قیمت پایین در بخش تجاری و صنعتی استفاده می‌گردد. این پلیمر به عنوان یک ترموپلاستیک شفاف، اغلب یک جایگزین مناسب برای شیشه

* عهده‌دار مکاتبات

نشانی: خراسان رضوی، مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد/ دانشکده علوم/ گروه شیمی/ آزمایشگاه شیمی پلیمر

پیام نگار: zohuri@um.ac.ir

است. به دلیل همین خواص مطلوبی که این پلیمر دارد، مورد توجه بسیاری از دانشمندان قرار گرفته است. روش های پلیمریزاسیون مختلفی برای تهیه پلی متیل متاکریلات مورد استفاده قرار گرفته است اما در این میان روش پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی به جهت کنترل بهتر ریزساختار و فرآیند از اهمیت بالایی برخوردار است.

در میان سیستم ها و ساختارهای متنوع پلیمریزاسیون کوئوردیناسیونی، کاتالیست های فلزات واسطه انتهایی از جهت پایداری در برابر گروه های قطبی حاضر در ساختار این مونومرها، توجه زیادی را نسبت به خود جلب کرده اند زیرا علاوه بر پلیمریزاسیون مونومرهای غیرقطبی برای پلیمریزاسیون مونومرهای قطبی همچون متیل متاکریلات مورد مطالعه قرار گرفته اند. به عنوان مثال لی و همکارانش مجموعه ای از ساختارهای جدید سالیسیلیدیمیت نیکل (II) را که دارای لیگاندهای (N,O) نامتقارن β -کتوایمیناتوهستند را تهیه کردند، که پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با بازده عالی به دست آوردند و پلی متیل متاکریلات با سندیوتاکتیسیته بالا تولید نمودند. در گزارش دیگری کیم و همکارانش نیز نشان دادند که با استفاده از کاتالیزورهای نیکل (II) بر پایه لیگاندهای α -دی ایمین و کاتالیزورهای آهن (II) و کبالت (II) بر پایه لیگاندهای سه دندانه بیس ایمین، پلی متیل متاکریلات سندیوتاکتیک به دست آمد. با این حال هموپلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کاتالیزورهای نیکل (II) و پالادیوم (II) بر پایه لیگاند α -دی ایمین فقط در موارد محدود گزارش شده است [1 و 2].

از آنجایی که کاتالیست های کبالت دودندانه بر پایه لیگاندهای α -دی ایمین در پلیمریزاسیون مونومرهای آکریلاتی کمتر مورد استفاده قرار گرفته اند، در این پروژه به منظور بررسی کارایی این سیستم ها، کمپلکس دومرکزی کبالت سنتز گردید و رفتار پلیمریزاسیون این کاتالیست در برابر مونومر متیل متاکریلات در شرایط پلیمریزاسیون مختلف مورد مطالعه قرار گرفت.

2. روش تحقیق

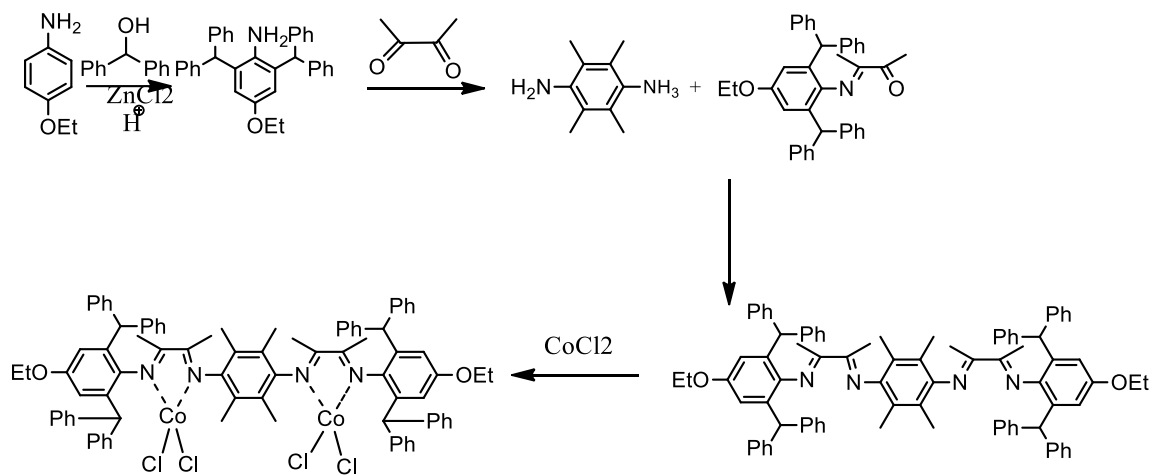
1-2. مواد

همه ترکیبات حساس به رطوبت و ناخالصی تحت اتمسفر خنثی آرگون یا نیتروژن به کار گرفته شدند. دی کلرومتان (96٪) برای سنتز لیگاند و کاتالیست و تولوئن (99.9٪) برای پلیمریزاسیون با استفاده از سدیم/بنزوفنون خالص و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. همچنین دی اتیل اتر (99.5٪) در سنتز کاتالیست استفاده گردید. از Triiso تری ایزوبوتیل آلومینیوم (TiBA) (93٪) در تهیه کمک کاتالیست متیل آلومینوکسان اصلاح شده (MMAO) استفاده شد. مونومر MMA قبل از استفاده تقطیر و با الک مولکولی خالص گردید.

2-2. سنتز کاتالیست

سنتز لیگاند α -دی ایمین مطابق با روش های گزارش شده صورت گرفت [3]. پس از تهیه لیگاند و تحت اتمسفر خنثی آرگون، به مخلوطی از $(CoCl_2) (0.154 \text{ mmol})$ در دی کلرومتان (20 ml) محلولی از لیگاند $((2,6\text{-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl})\text{-N}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{N}\text{-}(2,6\text{-dibenzhydryl-4-ethoxy phenyl}))$

(0.0832 mmol) در دی کلرومتان (15 ml) قطره قطره اضافه شد. مخلوط به مدت 7 روز در دمای محیط هم زده شد. پس از آن رسوب حاصله را جدا و با دی اتیل اتر چندین بار شستشو داده شد و محصول جامد را جمع آوری و حلال آن تبخیر گردید (شکل 1).



شکل 1. روش سنتز لیگاند و کمپلکس کبالت دو هسته ای.

3-2. پلیمریزاسیون MMA

تمام مراحل تحت جو آرگون انجام گردید. پلیمریزاسیون درون بالن شیشه‌ای دو دهانه ته گرد انجام گرفت. متیل متاکریلات تازه تقطیر شده به درون بالن تزریق گردید. پس از گذشت 5 دقیقه مقدار مورد نظر کمک کاتالیست تزریق گردید و به مدت 5 دقیقه به طور مداوم همزده شد و سپس با تزریق محلول کاتالیست به داخل بالن، پلیمریزاسیون آغاز می‌گردد. پس از پایان پلیمریزاسیون از متانول اسیدی به عنوان ضدحلال استفاده گردید، پلیمر را جدا کرده و تحت خلأ خشک و در نهایت توزین گردید.

3. نتایج و بحث

علاوه بر ساختار کاتالیست، شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بالایی بر رفتار کاتالیست دارند. به منظور دستیابی به شرایط بهینه به لحاظ عملکرد کاتالیست، پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط مختلف غلظت کوکاتالیست، دما و زمان انجام گرفت. نتایج به دست آمده در جدول 1 ارائه شده است. در دمای $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ و نسبت $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 1500:1$ و زمان 2 ساعت حداکثر محصول حاصل شد.



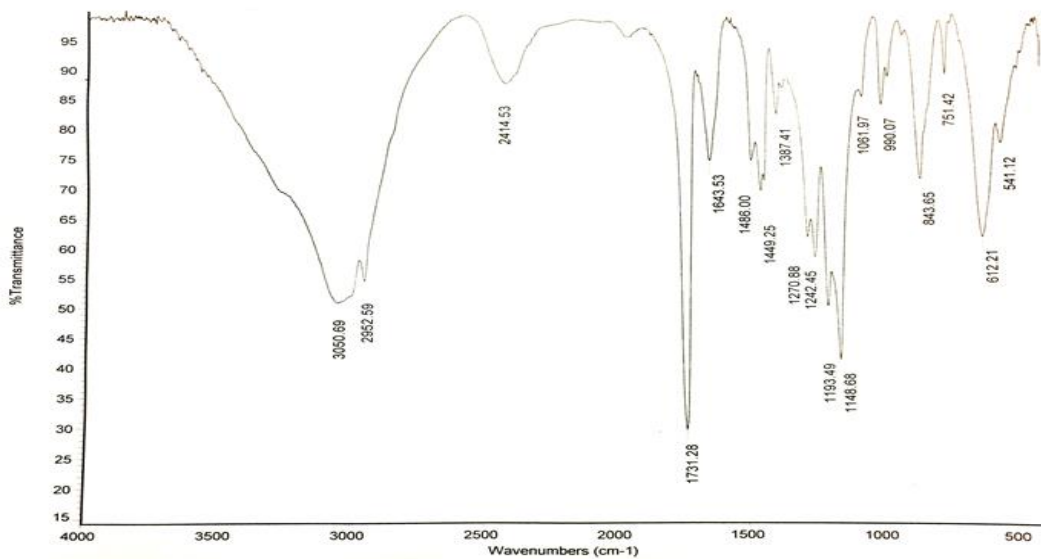
جدول 1. نتایج پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در شرایط متفاوت

RUN	[Al]/[Co]	T(C°)	T(h)	PMMA(g)	Activity 1
1	500	27	24	0.84	12.96
2	1000	27	24	0.71	10.95
3	1500	27	24	1.16	17.90
4	2000	27	24	0.56	8.64
5	1500	40	24	2.4	37.037
6	1500	50	24	0.9	13.88
7	1500	60	24	0.74	11.41
*8	1500	40	2	0.36	66.66
9	1500	40	6	0.99	61.11

Monomer MMA 10 ml, 0.004 g cat/4cc Toluene, Solvent polymerization 6ml Toluene
1(g MMA/mol Co.h)

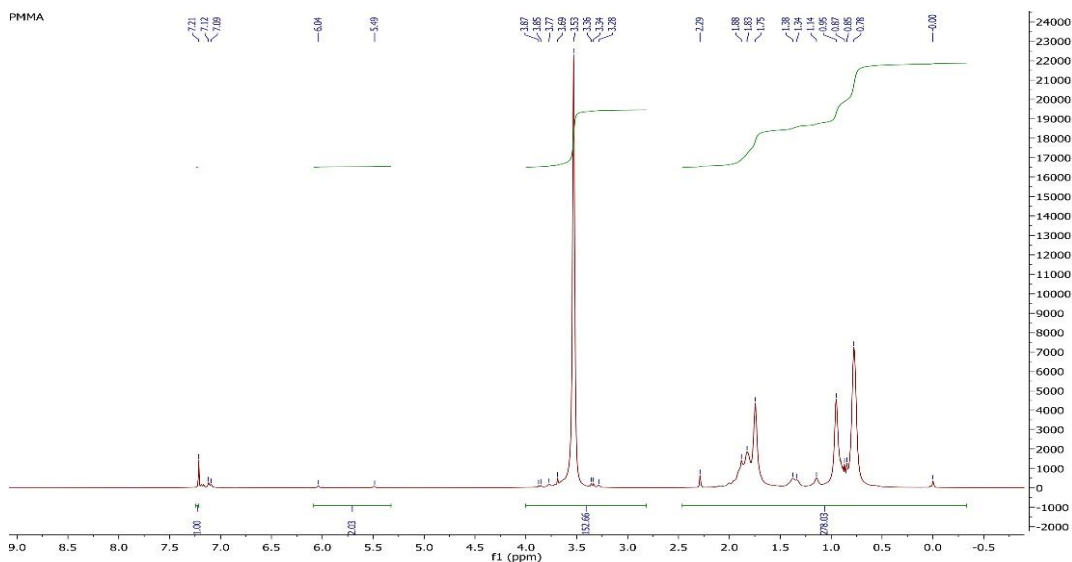
*شرایط بهینه

به منظور مطالعه ریز ساختار هموپلیمرهای به دست آمده، از تکنیک طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و رزونانس مغناطیس هسته پروتون (¹HNMR) بهره گرفته شد. مطابق با طیف مادون قرمز (شکل 2) نمونه 5 پیک قوی در cm^{-1} 1731 مربوط به ارتعاش کشش C=O است، همچنین پیک های cm^{-1} 1449، 1486 و 1270 به ترتیب مربوط به α -CH₃(δ a)، α -CH₃-O-(δ a) و α -CH₃(δ s) می باشند که مبین ساختار پلی متیل متاکریلات است.



شکل 2. طیف FT-IR پلیمر متیل متاکریلات تهیه شده توسط کاتالیست دو هسته ای کبالت (نمونه 5).

مطابق با طیف $^1\text{H NMR}$ پلی متیل متاکریلات (شکل 3) پیک‌های ppm 3.60 و 1.90-1.60، 1.25-0.85 (شکل 3) پیک‌های ppm 3.60 و 1.90-1.60، 1.25-0.85، براساس انتگرال‌گیری از نشان از هیدروژن‌های -CH_3 از گروه $\text{-C(CH}_3\text{)(COOCH}_3\text{)-CH}_2\text{-OCH}_3$ می‌باشد. براساس انتگرال‌گیری از سطح زیر پیک‌های مورد نظر میزان $[\text{m}]$ ، $[\text{r}]$ و $[\text{mm}]$ محاسبه گردید و درصد نظم فضایی سندیوتاکتیک 60٪، اتاکتیک 36.24٪ و ایزوتاکتیک 4٪ مشخص شد.



شکل 3. آنالیز $^1\text{H NMR}$ پلیمر متیل متاکریلات حاصل از کاتالیست دو هسته ای کبالت (نمونه 5).

4. نتیجه گیری

کمپلکس دومرکزی کبالت بر پایه لیگاند چهار دندانه α -دی ایمین فعالیت مناسبی را در برابر پلیمریزاسیون متیل متاکریلات از خود نشان داد. شرایط پلیمریزاسیون تاثیر بسزایی در فعالیت کاتالیست داشتند به نحوی که بالاترین فعالیت کاتالیست در دمای $40\text{ }^\circ\text{C}$ و نسبت مولی $1500:1\text{ Al/Co}$ و زمان 2 ساعت به دست آمد. زیر ساختار پلی متیل متاکریلات حاوی درصد بالایی سندیوتاکتیک (60٪) بود.

سپاسگزاری

این پروژه در دانشگاه فردوسی مشهد تحت گرنت 3/51388 انجام شده است. از مجموعه دانشکده علوم و گروه شیمی و همکاران در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشگاه فردوسی مشهد کمال تشکر و قدردانی را دارم.

مراجع

- [1] Wang, F., Tanaka, R., Li, Q., Nakayama, Y., Yuan, J., Shiono, T., "Synthesis and application 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*, Vol. 398, 231-240, 2015.
- [2] Bahuleyan, BK., Chandran, D., Kwak, CH., Ha, CS., Kim, I., "Polymerization of Methyl Methacrylate by Sterically Modulated Bis(salicylaldimine)-Cobalt(II) Complexes Combined with Methylaluminumoxane", *Macromolecular Research*, Vol. 16, 745-748, 2008.
- [3] نوکندی، ف، ظهوری، غ، رمضانیان، ن، کیمیاقلم، م، "پلیمریزاسیون اتیلن توسط کاتالیست دوهسته ای فلز کبالت بر پایه لیگاند α -دی ایمین"، چهارمین کنفرانس شیمی کاربردی ایران، ارومیه، ایران، 1398.
- [4] Li, XF., Li, YG., Li, YS., Chen, YX., Hu, NH., "Copolymerization of Ethylene with Methyl Methacrylate with neutral nickel(II) complexes bearing β -Ketoiminato chelate ligands", *Organometallics*, 2502-2510, 2005.
- [5] Bagherabadi, M., Zohuri, G., Ramezani, N., Kimiaghali, M., Khoshsefat, M., "Microstructural Study on MMA/1-hexene copolymers made by mononuclear and dinuclear α -diimine nickel(II) catalysts", *Organometallic Chemistry*, Vol. 35, 2020.