



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

بررسی سینتیک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی متیل متاکریلات (MMA) در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید (BPO) در حلال تولوئن با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش (UV)

سهیلا فرجی^{۱*}، مجید عبدوس^۲، محسن شعبانی^۳، رضا فضایی^۴

۱. شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، دانشکده شیمی

۲. تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه شیمی

۳. ورامین، پیشوا، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه شیمی

۴. تهران، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، گروه مهندسی شیمی

E-mail : SOHEILAFARAJI@yahoo.com

چکیده

سینتیک پلیمر شدن رادیکالی متیل متاکریلات در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید در حلال تولوئن و در دمای 75°C مورد بررسی قرار گرفت. درصد تبدیل مونومر به پلیمر برای غلظت‌های مختلف مونومر و بنزوئیل پراکسید با اندازه‌گیری غلظت مونومر با دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش در $\lambda_{\text{max}} = 286\text{nm}$ تعیین گردید. همچنین تغییرات سرعت واکنش نسبت به غلظت اولیه مونومر و آغازگر (روش سرعت اولیه) جهت تعیین درجه واکنش نسبت به این دو ماده بررسی شد و بستگی سرعت کلی واکنش به غلظت مونومر و آغازگر به صورت $R_p \propto [\text{MMA}]^1 [\text{BPO}]^{0.5}$ تأیید شد. تاثیر دما بر سرعت واکنش بررسی و با استفاده از تئوری آرنیوس انرژی فعال‌سازی برابر $150/9\text{ kJ/mol}$ در محدوده دمایی $65-75$ درجه سانتی‌گراد به دست آمد.

کلمات کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی، سینتیک، متیل متاکریلات، بنزوئیل پراکسید، طیف‌سنجی فرابنفش

مقدمه

از آنجا که پلیمرها و کopolymerهای متیل متاکریلات در صنایع مختلف کاربرد فراوانی دارند، پژوهشهای مستمری در مراکز پژوهشی و صنعتی جهان تا کنون در این زمینه انجام گرفته است. روشهای تجربی گوناگونی جهت مطالعه سینتیک واکنشهای پلیمریزاسیون متیل متاکریلات مورد استفاده قرار گرفته است. از آن جمله می توان روش کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) [1] و روش اندازه گیری گرانیوی حلال [2] را ذکر کرد. در هر دو مقاله درجه واکنش نسبت به مونومر و آغازگر بنزوئیل پراکسید و همچنین انرژی فعال سازی گزارش شده است. پلیمریزاسیون متیل متاکریلات در حلالهای آروماتیک در محدوده دمایی ۶۰-۲۵ درجه سانتی گراد [3-8] و کopolymerیزاسیون متیل متاکریلات و استایرن در حضور تری فنیل بیسموتینیم ایلید به عنوان آغازگر مورد بررسی قرار گرفته است [9]. همچنین سینتیک پلیمریزاسیون متیل متاکریلات با استفاده از کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) در حضور بنزوئیل پرکسید و پلی دی تیو کربنات نیز مورد بررسی قرار گرفته [10] ولی تا کنون بررسی سینتیک این واکنش با استفاده از دستگاه طیفسنجی فرابنفش گزارش نشده است.

در این پژوهش، سینتیک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی متیل متاکریلات در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید در حلال تولوئن در دماهای مختلف با استفاده از طیفسنجی فرابنفش مورد بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

متیل متاکریلات، بنزوئیل پراکسید، تولوئن و متانول مورد استفاده در واکنشها مربوط به کمپانی Merck بوده و در مقیاس آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا می باشد.

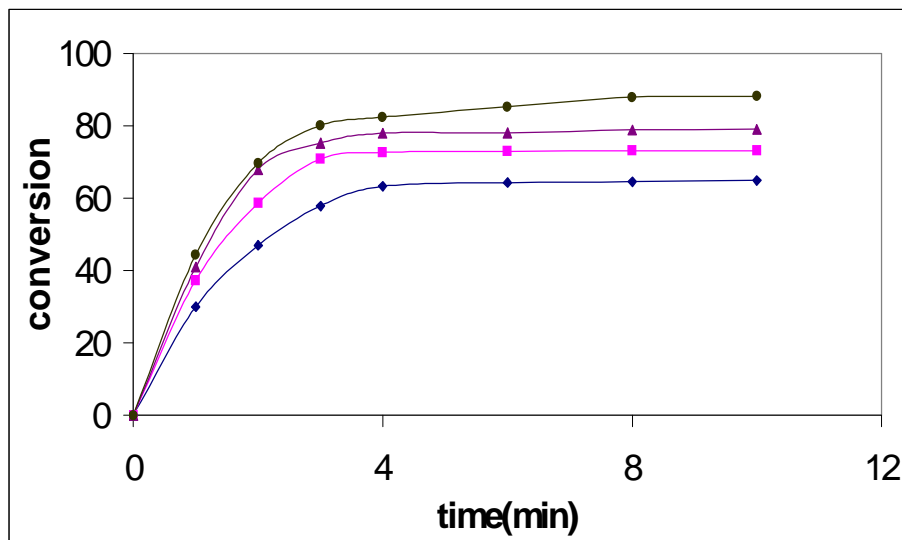
برای خالص سازی مونومر متیل متاکریلات از ناخالصیها خصوصا مواد بازدارنده، ابتدا این ماده دو بار با سود ۵٪ شستشو داده شده و با کلسیم کلرید انیدر خشک گردید و سپس تحت فشار کم گاز نیتروژن با کلسیم هیدرید تقطیر و در دمای پائین ذخیره شد. حدود ۲ گرم بنزوئیل پراکسید در مقدار کافی کلروفرم حل و محلول به دست آمده پس از صاف کردن وارد اتانولی که با یخ سرد شده و تقریبا دو برابر محلول حجم دارد ریخته شد. بلورهای بنزوئیل پراکسید رسوب داده شده پس از صاف کردن در دمای ۲۵°C در اتو خلاء خشک شد. تولوئن و متانول بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

مقادیر مشخصی از مونومر و آغازگر و تولوئن را در ظرف واکنش (بالن سه دهانه ۱۰۰ ml) ریخته به طوریکه حجم کل محلول ۵۰ میلی لیتر باشد. این بالن به مبرد متصل و مجموعه داخل حمامی آبی که دمای آن قابل کنترل است، قرار داده شد. مقدار ۱ میلی لیتر از مخلوط واکنش در زمانهای معین جهت تعیین غلظت مونومر باقیمانده برداشته شده و به ۱۰ میلی لیتر متانول با دمای صفر درجه سانتی گراد اضافه گردید. در این شرایط، واکنش پلیمریزاسیون متوقف و پلیمر رسوب نمود. پلیمر رسوب داده شده با استفاده از دستگاه سانتریفوژ از محلول جدا و جذب محلول در طول موج ماکزیمم جذب MMA (۲۸۶nm) اندازه گیری گردید. این جذب با استفاده از منحنی استاندارد که قبلا به دست آمده بود به غلظت ربط داده شد.

برای به دست آوردن منحنیهای درجه بندی، ابتدا محلولهای واکنش با وزنها و حجمهای مشخصی از معرفها در شرایط آزمایش تهیه شد که برای تهیه محلولهای استاندارد و نیز تنظیم جذب صفر دستگاه مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه محلولهای استاندارد، حجمهای مشخصی از مونومر در بالون ژوژه ۱۰ ml با استفاده از تولوئن به حجم رسانده شد و با اندازه گیری جذب این محلولها در طول موج ۲۸۶ nm منحنیهای درجه بندی رسم گردید. دستگاه طیف سنج ماوراء بنفش مورد استفاده U.V-1601 PC Shimadzu بوده است.

نتایج و بحث

برای بررسی سینتیک این واکنش از روش طیف سنجی ماوراء بنفش استفاده شده و با به کارگیری منحنیهای استاندارد و درجه بندی، گستره غلظت مونومر از ۵-۱۰ تا ۱ mol/l تعیین شد که در آن ناحیه تغییرات غلظت مونومر خطی بود. در مرحله شروع، آغازگر بنزوئیل پرکسید مورد تجزیه حرارتی قرار گرفته و تولید رادیکال می کند. این رادیکال در مرحله بعدی با مونومر ترکیب شده و با گذشت زمان و اضافه شدن مونومرها، زنجیر پلیمری طولانی تر می گردد. برای درک کامل نقش آغازگر، سینتیک واکنش پلیمریزاسیون مورد مطالعه قرار گرفت. ابتدا سرعت پلیمریزاسیون متیل متا کریلات بر حسب تغییرات غلظت مونومر در غلظت ثابتی از بنزوئیل پرکسید در دمای 75.0 ± 0.1 °C مورد سنجش قرار گرفت. شکل (۱) منحنی تغییرات درصد تبدیل مونومر به پلیمر با زمان را نشان می دهد.



شکل ۱- بستگی سرعت واکنش به غلظت مونومر در غلظت ثابت
 $3.7/55 \times 10^{-3} M$ (■) ، $1.8/77 \times 10^{-3} M$ (◆) ، $[BPO] = 1/52 \times 10^{-3} M$
 $15/02 \times 10^{-3} M$ (●) ، $7/51 \times 10^{-3} M$ (▲)

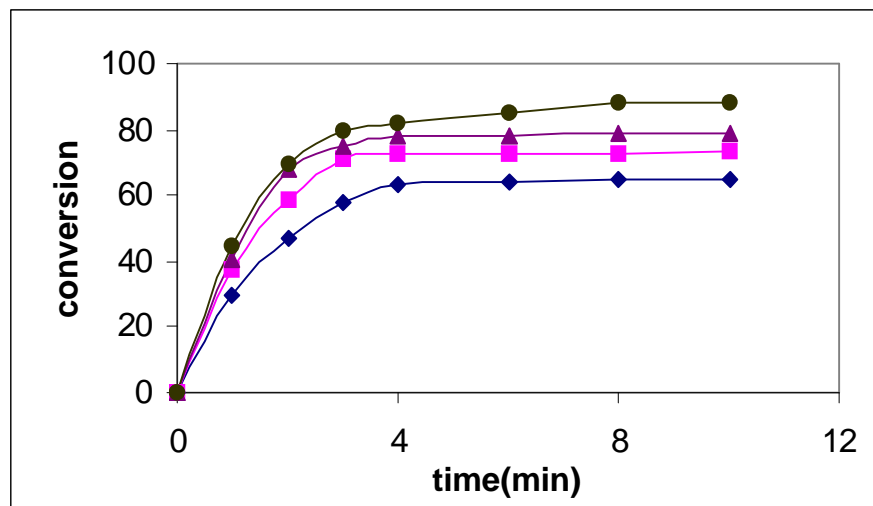
معادله کلی سرعت واکنش به شکل زیر فرض می شود :

$$R_p \propto [MMA]^\alpha [BPO]^\beta \quad (1)$$

در شرایطی که غلظت بنزوئیل پراکسید ثابت باشد، معادله به شکل $R_p = k'[MMA]^\alpha$ در می آید. با رسم $\ln[R_p]$ بر حسب $\ln[MMA]$ خط راستی حاصل می شود که شیب آن درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر (α) را به دست می دهد. نتایج تجربی حاصل در جدول (۱) و شکل (۲) ارائه شده اند. مقدار (α) به دست آمده برابر با $1/0.3$ بود که با تقریب خوبی ۱ فرض شد.

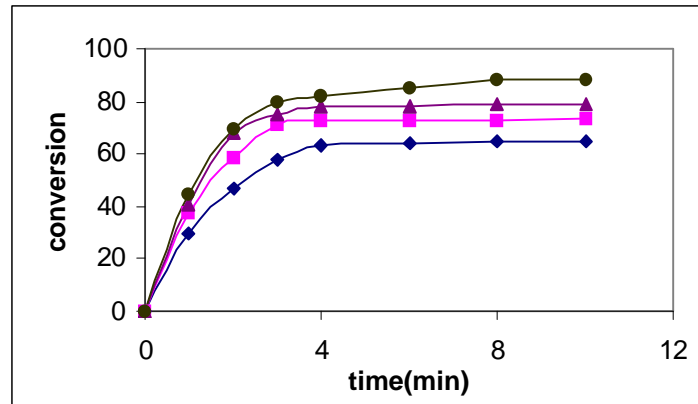
جدول ۱- متوسط سرعت پلیمر شدن برای غلظتهای مختلف مونومر

[MMA] mol lit-1	متوسط سرعت پلیمر شدن mol lit-1 min-1 Rp
$18/77 \times 10^{-3}$	$36/21 \times 10^{-4}$
$37/55 \times 10^{-3}$	$88/7 \times 10^{-4}$
$7/51 \times 10^{-2}$	$14/99 \times 10^{-3}$
$15/02 \times 10^{-2}$	$33/37 \times 10^{-3}$



شکل ۲- منحنی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر

بستگی سرعت پلیمریزاسیون به غلظت بنزوئیل پراکسید در غلظتهای ثابتی از مونومر مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج تجربی در شکل (۳) ارائه گردیده است.

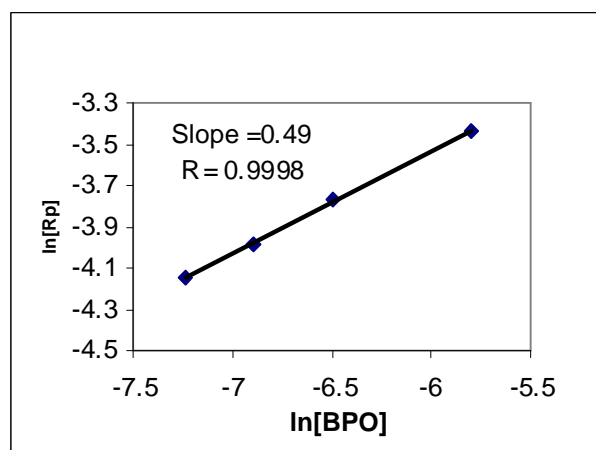


شکل ۳- بستگی سرعت واکنش به غلظت آغازگر در غلظت ثابت
 $10/13 \times 10^{-4} M$ (■)، $7/2 \times 10^{-4} M$ (◆)، $[MMA] = 7/51 \times 10^{-2} M$
 $30/4 \times 10^{-4} M$ (●)، $15/2 \times 10^{-4} M$ (▲)

با استفاده از معادله (۱)، $\ln[Rp]$ بر حسب $\ln[BPO]$ رسم شده و شیب خط، درجه واکنش نسبت به غلظت بنزوئیل پراکسید (β) را به دست داده است. نتایج در جدول (۲) و شکل (۴) خلاصه شده است. مقدار (β) برابر $0/49$ به دست آمد که با تقریب خوبی برابر $0/5$ فرض شد.

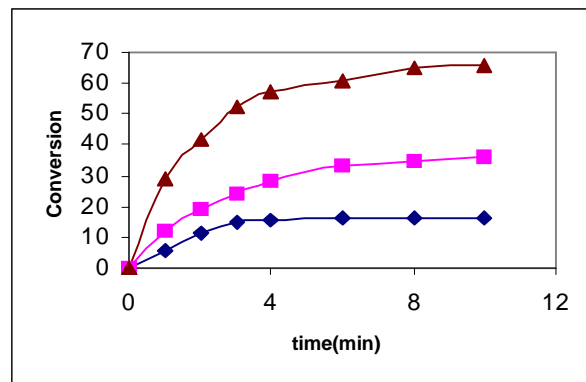
جدول ۲- متوسط سرعت پلیمر شدن برای غلظتهای مختلف آغازگر

[BPO] mol lit-1	متوسط سرعت پلیمر شدن Rp (mol lit-1 min-1)
$7/2 \times 10^{-4}$	$15/76 \times 10^{-3}$
$10/13 \times 10^{-4}$	$18/6 \times 10^{-3}$
$15/2 \times 10^{-4}$	$23/05 \times 10^{-3}$
$30/4 \times 10^{-4}$	$32/06 \times 10^{-3}$



شکل ۴- منحنی تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت آغازگر

بستگی سرعت پلیمریزاسیون به دما در غلظت‌های ثابتی از مونومر وبنزوئیل پراکسید مورد مطالعه قرار گرفت و داده های تجربی در شکل (۵) ارائه شده است.



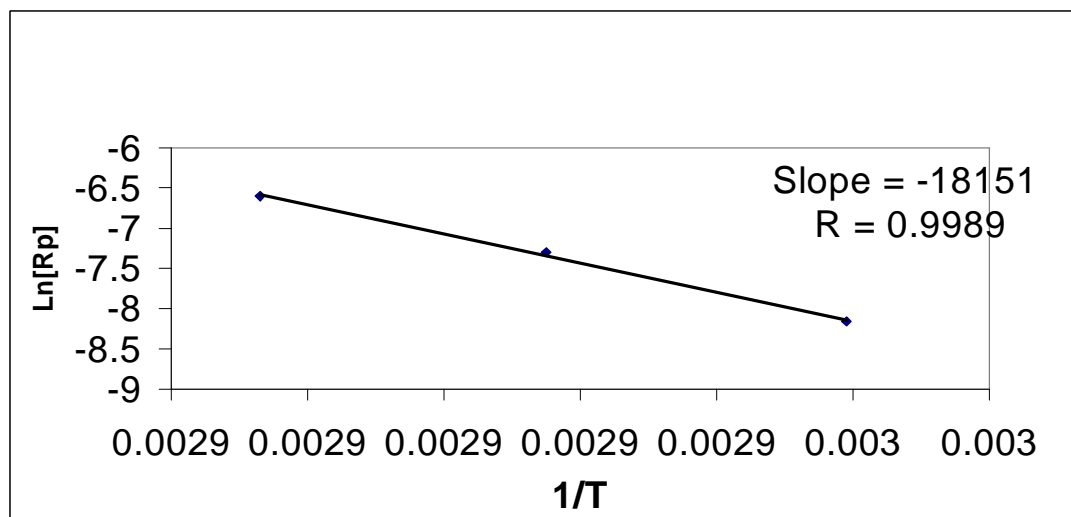
شکل ۵- بستگی سرعت واکنش پلیمر شدن به درجه حرارت در غلظت‌های ثابتی از

$$75^{\circ}\text{C} (\blacktriangle), 70^{\circ}\text{C} (\blacksquare), 65^{\circ}\text{C} (\blacklozenge), [\text{MMA}] = 18/77 \times 10^{-3}\text{M}, [\text{Bpo}] = 1/52 \times 10^{-3}\text{M}$$

با رسم تغییرات $\ln[\text{Rp}]$ بر حسب $1/T$ بر مبنای رابطه آرنیوس و تعیین مقدار شیب $(-E_a/R)$ می توان انرژی فعالسازی واکنش را محاسبه نمود. داده های تجربی در جدول (۳) و شکل (۶) خلاصه شده اند. مقدار E_a به دست آمده برابر $150/9 \text{ kJ/mol}$ است.

جدول ۳- متوسط سرعت پلیمر شدن در دماهای مختلف

درجه حرارت (K)	متوسط سرعت پلیمر شدن ($\text{mol lit}^{-1} \text{ min}^{-1}$) Rp
۳۳۸	$2/86 \times 10^{-4}$
۳۴۳	$6/75 \times 10^{-4}$
۳۴۸	$1/36 \times 10^{-3}$



شکل ۶- منحنی تعیین انرژی فعالسازی واکنش پلیمر شدن

نتیجه گیری

تکنیک طیف سنجی ماورای بنفش (UV) از جمله مناسب ترین روشهای موجود در مطالعه سینتیک و مکانیسم واکنشها در بدست آوردن و ثبت داده های مربوط به پیشرفت واکنش می باشد. سینتیک پلیمریزاسیون MMA در حضور آغازگر BPO در حلال تولوئن بر اساس داده های به دست آمده در زمانهای مختلف طی پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که انتظار می رفت با افزایش غلظت مونومر و آغازگر و با افزایش دما، سرعت تبدیل افزایش و زمان لازم برای شروع واکنش کاهش یافت. با پردازش داده ها، معادله مربوط به این واکنش پلیمریزاسیون بدست آمد و درجه واکنش نسبت به هر یک از اجزای موجود در معادله سرعت و همچنین انرژی فعالسازی واکنش تعیین شدند.

منابع و مراجع

1. Manfred Stickler, Emil Dumont. *Macromol. Chem.* 187, 2663 – 2673(1986).
2. GY. Fenyvesi, A. Nagy, T. Foldes–Bereznich and F. Tudos, *Eur. Polym. J.*, 20, 1121(1984).
3. G.M. Burnett, G.G Cameron and M.M. Zafar, *Eur. Polym. J.*, 6, 823(1970).
4. M. Kamachi, D.J. Liaw and S. Nozakura, *Polym. J.*, 13, 41(1981).
5. A.M. North and G.A. Reed, *Trans. Faraday Soc.*, 57, 859(1961).
6. A.M. North and G.A. Reed, *J. Polym. Sci. A1*, 1311(1963).
7. B.R. Chinmayanandm and H.W. Melwill, *Trans. Faraday Soc.*, 50, 73 (1945).
8. O. Nuyken, J. Gerum and R. Steinhausen, *Macromol. Chem.*, 180, 1497(1979).
9. Radha Bajpai, A.K. Srivastava. *J. Appl. Polym. Sci.*, 80, 2774 (2001).
10. M. Stickler, *Makromol. Chem.*, 184, 2563(1983).
11. G.V. Schulz, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt /Main)* 8, 290(1956).
12. Moad, C.L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S.H. *Macromolecules*, 29, 7717(1996).
13. Atsushigoto, Koichisato, Yoshinobutsuji, *Macromolecules*, 34, 204(2001).