

# کوپلیمر شدن MMA-VP ۲ با سیستم آغازگر $BPO-V(acac)_3$ در حلال ۲- بوتانون و محاسبه نسبت‌های واکنش پذیری مونومرها

Redox Copolymerization of 2VP-MMA by  $BPO-V(acac)_3$  System in 2-Butanone as Solvent and the Determination of Monomers' Reactivity Ratios

محمدتقی تقی‌زاده، حمید دژم پناه

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه سینتیک شیمیایی

دریافت: ۷۳/۹/۲۶، پذیرش: ۷۳/۱۲/۱۳

## چکیده

در این مقاله کوپلیمر شدن ۲- وینیل پیریدین - متیل متاکریلات، ۲VP-MMA، با سیستم آغازگر اکسایش - کاهش بنزوئیل بروکسید - تریس استیل استوناتو وانادیم (III)،  $BPO-V(acac)_3$  در حلال ۲- بوتانون و در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد بررسی می‌شود. روش کار بدین ترتیب است که کوپلیمر تشکیل شده در محیط واکنش با یک حلال غیر قطبی مناسب رسوب داده می‌شود. سپس به وسیله تیترو کردن محلول کوپلیمر با پرکلریک اسید ۰/۱N در مخلوط حلالهای استیک اسید-استونیتریل به نسبت حجمی ۲۰:۸۰ مقدار مونومرهای شرکت کننده در ساختار کوپلیمر معین می‌گردد. همچنین با استفاده از معادله سینتیکی کوپلیمر شدن آماری گسترش یافته کلن - تودوس، نسبت‌های واکنش پذیری مونومرها محاسبه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: نسبت واکنش پذیری، کوپلیمر شدن ۲- وینیل پیریدین، متیل متاکریلات، تریس استیل استوناتو وانادیم (III)

Key Words: reactivity ratio, copolymerization, 2- vinyl pyridine, methyl methacrylate, tris - acetylacetonato vanadium (III)

## مقدمه

تا کاشی تامیکادو و همکارانش کوپلیمر شدن ۲- وینیل پیریدین و متیل متاکریلات را با استفاده از آغازگر ۲ و ۲' - آزو بیس ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) در دمای ۶۰ °C و در غیاب هر گونه حلالی انجام دادند [۴] و مقادیر نسبت‌های واکنش پذیری مونومرها را با استفاده از معادله سینتیکی کوپلیمر شدن آماری فینمان - راس (Fineman-Ross) محاسبه کردند [۵] که این مقادیر عبارت‌اند از:

$$r_{2VP} = 0.770 / 0.439, \quad r_{MMA} = 0.439 / 0.770$$

آلمریا ناتانسون و همکارانش واکنش کوپلیمر شدن MMA و ۲VP در حلال بنزن و با استفاده از آغازگر AIBN در دمای ۶۰ °C با روش  $^1H-NMR$  مورد بررسی قرار دادند [۶] و نسبت‌های واکنش پذیری مونومرها را با استفاده از معادلات سینتیکی کوپلیمر شدن آماری فینمان -

کوپلیمرهای وینیل پیریدین در صنعت اهمیت بسزایی دارند. این ترکیبات به علت وجود اتم نیتروژن در ساختار آنها در تشکیل ترکیبات چهارتایی (quaternary) به عنوان لیگاند ایجاد کمپلکس با فلزات، تشکیل زوج یون و به عنوان پلیمر عامل‌دار در سنتز مواد آلی کاربرد دارند [۱-۳].

با توجه به کاربردهای متنوع کوپلیمرهای ایزومرهای وینیل پیریدین، مطالعه ساختار این کوپلیمرها جالب به نظر می‌رسد. از آنجا که خواص فیزیکی - شیمیایی کوپلیمر تا حد زیادی به نوع ساختار آن وابسته است و نوع ساختار نیز به تعداد و نحوه قرارگیری واحدهای مونومری در زنجیرهای کوپلیمر بستگی دارد، بهترین پارامتر برای به دست آوردن اطلاعات لازم در مورد ساختار کوپلیمر حاصل، نسبت‌های واکنش پذیری مونومرهای وینیلی شرکت کننده در واکنش کوپلیمر شدن است.

راس و کلن - تودوس (Kelen-Tüdös) محاسبه کردند که عبارت اند از:

$$r_{VP} = 1/12, r_{MMA} = 0/30 \quad (\text{فینمان - راس})$$

$$r_{VP} = 1/10, r_{MMA} = 0/27 \quad (\text{کلن - تودوس})$$

در این کار پژوهشی با استفاده از سیستم آغازگر اکسایش - کاهش بنزوئیل پروکسید - تریس استیل استوناتووانادیم (III) در حلال ۲- بوتانول و در دمای ۴۵ C کوپلیمر شدن VP با MMA انجام شده و نسبتهای واکنش پذیری دو مونومر با استفاده از معادله کوپلیمر شدن آماری گسترش یافته کلن - تودوس (Extended Kelen-Tüdös) محاسبه شده است.

### تجربی

در این بخش توضیحاتی درباره مواد، چگونگی کوپلیمر شدن و روش تیتراژ کردن کوپلیمر داده می شود.

### مواد

کمپلکس تریس استیل استوناتووانادیم (III) از اکسی وانادیم سولفات تهیه و خالص سازی شد [۷]. بنزوئیل پروکسید نیز پس از انحلال در کلروفرم به وسیله دی اتیل اتر خشک رسوبگیری و بدین ترتیب خالص سازی شد. ۲- وینیل پیریدین در دمای ۷۱ C و در فشار ۳۰ mmHg و متیل متاکریلات در دمای ۴۵ C و در فشار ۹۰ mmHg تقطیر شدند و در پی آن مورد استفاده قرار گرفتند.

### چگونگی کوپلیمر شدن

برای انجام واکنش کوپلیمر شدن از یک بالن سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به یک همزن مکانیکی استفاده شد. بالن در حمام آبی قرار گرفت که دمای آن به وسیله دماپای در ۴۵ C تثبیت شده بود. واکنش کوپلیمر شدن در این بالن با ۱۵ میلی لیتر حلال ۲- بوتانول و در غلظتهای ثابتی از هر دو آغازگر  $[BPO]/[V(acac)] = 3/726$  و ۵ غلظت متفاوت از هر دو مونومر به مدت ۴ ساعت انجام گرفت که طی این مدت رنگ محلول از قهوه‌ای روشن به سبز تغییر کرد. در پایان واکنش با اضافه کردن مخلوط درون بالن به اتر نفت، کوپلیمر حاصل رسوب داده شد. رسوب سفید شیری رنگ در حلال دینامیک به مدت ۲۴ ساعت خشک و در دیسکاتور حاوی  $P_2O_5$  نگهداری شد.

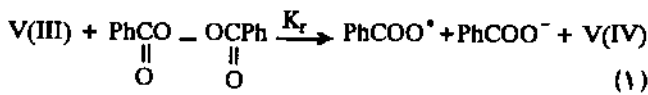
طیف IR کوپلیمر یاد شده دارای جذبهایی در ۱۴۵۰، ۷۵۰، ۱۶۹۰، ۱۷۵۰ و  $3000 \text{ cm}^{-1}$  است که تشکیل کوپلیمر در این سیستم را تایید می کند [۸].

### روش تیتراژ کردن کوپلیمر

مقدار معینی از محصول کوپلیمر با دقت ۰/۱ mg وزن شد و سپس در مقدار مناسبی از مخلوط حلالهای اسید استیک یخی و استونیتریل به نسبت حجمی ۸۰:۲۰ حل شد. آن گاه، حجم معینی از این محلول با پرکلریک اسید دارای غلظت مشخص که در استیک اسید تهیه شده بود در مجاورت شناساگر بنفش متیل تیتراژ شد.

### نتایج و بحث

کوپلیمر VP و MMA در مجاورت سیستم اکسایش - کاهش  $BPO-V(acac)$  در دمای ۴۵ C و در حلال ۲- بوتانول زیر اتمسفر آرگون تشکیل می شود. طرح زیر واکنشهایی را نشان می دهد که منجر به کوپلیمر شدن این دو مونومر می گردد [۹]:



که در آن  $M_1$  و  $M_2$  به ترتیب VP و MMA است.

برای محاسبه نسبتهای واکنش پذیری مونومرهای VP و MMA به هنگام کوپلیمر شدن آماری در مجاورت سیستم اکسایش - کاهش  $BPO-V(acac)$ ، کوپلیمر شدن دو مونومر با غلظتهای متفاوت در مجاورت نسبت غلظت مشخص و ثابتی از آغازگر در حلال ۲- بوتانول، دمای ۴۵ C و اتمسفر آرگون به مدت چهار ساعت انجام شد (جدول ۱).

مقدار مشخصی از کوپلیمر کاملاً خشک شده در حلال با دقت ۰/۱ mg وزن شد و سپس در ۵۰ میلی لیتر مخلوط حلال استیک اسید

جدول ۱ - غلظتهای آغازی مونومرها در کوپلیمر شدن MMA - VP.

شماره آزمایش	[VP], (mol/l)	[MMA], (mol/l)	$[BPO]/[V(acac)]$
۱	۴/۳۰۵۲	۰/۱۲۵۹۰	۳/۷۲۶
۲	۳/۶۹۰۳	۱/۲۵۱۸	"
۳	۲/۴۶۰۲	۲/۵۰۳۶	"
۴	۱/۲۳۰۱	۳/۷۵۵۴	"
۵	۰/۶۱۵۰	۴/۳۸۱۴	"

در این معادله  $F_1$  کسر مولی مونومر  $M_1$  در ترکیب کوپلیمر و  $f_1$  و  $f_2$  ترتیب کسرهای مولی مونومرهای  $M_1$  و  $M_2$  در مخلوط مونومرهای واکنش دهنده است. کلن و تودوس با اصلاح متغیر لازم در معادله ۵ سعی کردند این معادله دیفرانسیلی را به خطی تبدیل کنند:

$$\eta = \left( r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (7)$$

که در آن متغیرها به صورت زیر تعریف می‌شوند:

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F}, \quad \varepsilon = \frac{F}{\alpha + F}$$

$$F = \frac{X^2}{Y}, \quad G = \frac{X(Y-1)}{Y}$$

$$Y = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}, \quad X = \frac{[M_1]}{[M_2]}$$

پارامتر  $\alpha$  در معادله ۷ به عامل مقارن کننده (symmetrization factor) معروف است و مقدار آن از رابطه  $\alpha = (F_{\max} F_{\min})^{1/2}$  به دست می‌آید. معادله خطی ۷ را می‌توان به روش عددی حداقل مربعات

یخی - استونیتریل به نسبت حجمی ۸۰:۲۰ حل شد و با پرکلریک اسید به غلظت ۰/۰۹۹۵N در مجاورت شناساگر بنفش متیل تیر گردید. پایان تیتراژ با تغییر رنگ شناساگر از آبی به سبز مشخص شد [۱۰]. بدین ترتیب، مقدار مونومر ۲VP موجود در ترکیب کوپلیمر حاصل از هر آزمایش به دست آمد و با کم کردن آن از وزن کل کوپلیمر، مقدار مونومر MMA در ترکیب کوپلیمر مشخص شد. برای جلوگیری از خطا عمل تیتراژ محصول هر آزمایش سه بار تکرار شد. این نتایج در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

برای محاسبه نسبت‌های واکنش پذیری مونومر از معادله گسترش یافته کلن - تودوس استفاده شد [۱۳-۱۱]. معادله دیفرانسیلی کوپلیمر شدن آماری رادیکالی عبارت است از:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \left( \frac{r_1[M_1] + [M_2]}{r_2[M_2] + [M_1]} \right) \quad (5)$$

که در آن  $r_1$  و  $r_2$  به ترتیب نسبت‌های واکنش پذیری ۲VP و MMA است و این معادله را می‌توان بر حسب مولهای جزئی مونومرهای  $M_1$  و  $M_2$  در مخلوط مونومرها و ترکیب کوپلیمر بیان کرد [۱۴]:

$$F_1 = (r_1 f_1^2 + f_1 f_2) / (r_1 f_1^2 + 2f_1 f_2 + r_2 f_2^2) \quad (6)$$

جدول ۲ - نتایج تیتراژ محصول کوپلیمر شدن MMA-۲VP در هر مرحله از آزمایش با پرکلریک اسید.

شماره آزمایش	وزن نمونه (g)	حجم HClO <sub>4</sub> مصرف شده (ml)	غلظت ۲VP در کوپلیمر (mol/l)	غلظت MMA در کوپلیمر (mol/l)
۱	۰/۱۵۲۷ ۰/۱۱۳۷ ۰/۰۷۶	۱۲/۲۵ ۹/۰۰ ۶/۲۰	۰/۷۷۶۵	۰/۱۴۹۲
۲	۰/۲۵۳۹ ۰/۱۲۷۷ ۰/۰۹۵۲	۱۷/۷۰ ۸/۹۵ ۶/۶۵	۰/۶۰۵۸	۰/۲۳۳۰
۳	۰/۲۹۰۲ ۰/۱۶۴۱ ۰/۱۹۵۷	۱۵/۸۰ ۹/۱۵ ۸/۴۰	۰/۵۳۷۷	۰/۴۱۶۴
۴	۰/۲۳۷۲ ۰/۱۵۴۲ ۰/۱۵۰۶	۸/۶۵ ۵/۷۵ ۵/۶۵	۰/۲۷۹۹	۰/۴۶۳۲
۵	۰/۲۹۸۳ ۰/۲۲۸۵ ۰/۱۰۷۴	۶/۸۵ ۵/۴۰ ۲/۵۵	۰/۱۸۱۹	۰/۵۸۹۲

حل کرد و مقادیر  $r_1$  و  $r_2$  را به دست آورد [۱۵]:

$$r_1 = \frac{\sum \varepsilon \eta (n - \sum \varepsilon) - \sum \varepsilon \sum \eta}{n \sum \varepsilon^2 - (\sum \varepsilon)^2} \quad (8)$$

$$r_2 = \alpha \left( \frac{\sum \eta \varepsilon \sum \varepsilon - \sum \eta \sum \varepsilon}{n \sum \varepsilon^2 - (\sum \varepsilon)^2} \right)$$

که در آن  $\sum \varepsilon = \sum_{i=1}^n \varepsilon_i$  و  $n$  بیانگر تعداد آزمایش‌های انجام شده است. معادله گسترش یافته شبیه معادله معمولی کلن - تودوس است با این تفاوت که برای  $X$  از رابطه زیر استفاده می‌شود:

$$X = \frac{Y}{Z} \quad (9)$$

که در آن مقدار  $Z$  عبارت است از:

$$Z = \left( \log \frac{[M_1]_0 - [dM_1]}{[M_1]} \right) / \left( \log \frac{[M_2]_0 - [dM_2]}{[M_2]} \right) \quad (10)$$

معادله گسترش یافته کلن - تودوس یکی از معادلاتی است که امکان محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرها ( $r_1$  و  $r_2$ ) را در درصد‌های تبدیل بالای مونومرها به کوپلیمر به دست می‌دهد [۱۶]. با استفاده از معادلات یاد شده مقادیر پارامترهای  $\eta$ ،  $\varepsilon$ ،  $G$ ،  $F$ ،  $Y$  و  $Z$  محاسبه شده و در جدول ۳ درج شده‌اند. بدین ترتیب با استفاده از معادله ۸ مقادیر محاسبه شده نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومرهای  $\text{VVP}$  و  $\text{MMA}$  عبارت‌اند از:

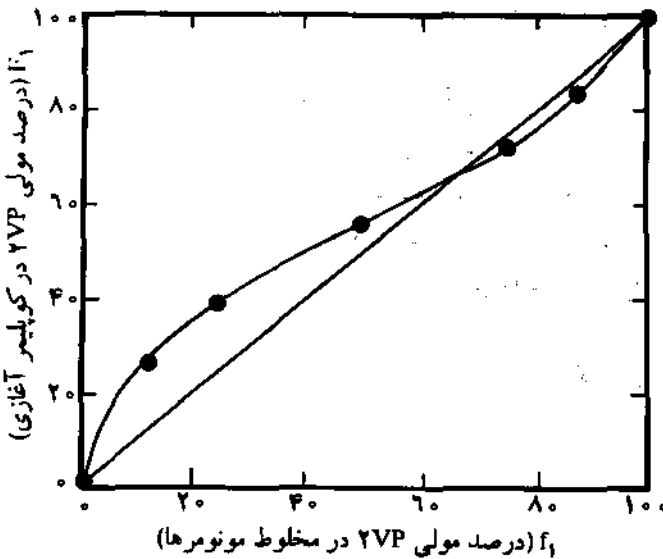
$$r_1 = 0/636, \quad r_2 = 0/301$$

$$\alpha = 0/715$$

همچنین با استفاده از معادله ۶ و مقادیر  $r_1$  و  $r_2$  محاسبه شده، منحنی ترکیب کوپلیمر ( $F_1$  بر حسب  $f_1$ ) برای مونومر  $\text{VVP}$  ترسیم و در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۳- مقادیر محاسبه شده پارامترهای  $\eta$ ،  $\varepsilon$ ،  $G$ ،  $F$ ،  $Y$  و  $Z$ .

Z	Y	F	G	$\varepsilon$	$\eta$
0/730	5/201	9/765	5/756	0/932	0/549
0/871	2/600	3/420	1/828	0/827	0/442
1/256	1/291	0/702	0/215	0/496	0/152
1/961	0/604	0/157	-0/202	0/180	-0/231
2/428	0/309	0/052	-0/285	0/068	-0/371



شکل ۱- منحنی وابستگی کسر مولی  $\text{VVP}$  در کوپلیمر ( $F_1$ ) به کسر مولی  $\text{VVP}$  در مخلوط مونومرها ( $f_1$ ) برای کوپلیمر  $\text{MMA}$  و  $\text{VVP}$  با مقادیر  $r_1 = 0/636$  و  $r_2 = 0/301$ .

### نتیجه‌گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده می‌توان چنین نتیجه گرفت:

۱- با استفاده از آغازگرهای اکسایش - کاهش نظیر سیستم آغازگر  $\text{BPO-V(acac)}$  می‌توان کوپلیمر شدن وینیل را در دمای پایینتری نسبت به سایر آغازگرها انجام داد.

۲- مقدار واکنش‌پذیری  $\text{VVP}$  در مقایسه با  $\text{MMA}$  بیشتر است، زیرا معلوم شده است که در شرایط یکسان و با این آغازگر هوموپلیمر شدن مونومر  $\text{MMA}$  نسبت به  $\text{VVP}$  به آرامی و با راندمان پایینی صورت می‌گیرد.

۳- معادله گسترش یافته کلن-تودوس برای محاسبه واکنش‌پذیری مونومرها یکی از معادلاتی است که امکان محاسبه نسبت‌های واکنش‌پذیری ( $r_1$  و  $r_2$ ) را در درصد‌های تبدیل بالای مونومرها به کوپلیمر فراهم می‌سازد.

- 10 Tamikado Y.I., Yamiguchi M. and Takei; *J. Polym. Sci.*; **39**; 203; 1959.
- 11 Kelen T. and Tüdös F.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A9**; 1; 1975.
- 12 Tüdös F., Kelen T., Berezhich T.F. and Turcsanyi B.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A10**; 1513; 1976.
- 13 Tüdös F., Kelen T. and Turcsanyi B.; *Polym. Bull.*; **2**; 71; 1980.
- 14 Remp P. and Merrill E.W., *Polymer Synthesis*, New York, 1991.
- 15 Freund J.G., *Statistics: A first Course*, Prentice Hall International, 1991.
- 16 Mao R. and Huglin M.B., *Polymer*, **34**, 8, 1993.
- 1 Frechet J.M.J.; *Polym. Prepr. Am. Soc. Div., Polym. Chem.*; **24**; 340; 1983.
- 2 Sket B. and Zupem M., *J. Org. Chem.*, **51**, 929, 1986.
- 3 Kogura J.Y. and Kawabata N., *J. Org. Chem.*, **49**, 3419, 1984.
- 4 Tamikado T., *Polym. Sci.*, **40**, 489, 1960.
- 5 Fineman M. and Ross S., *J. Polym. Sci.*, **5**, 259, 1950.
- 6 Natonsohn A., Maxim S. and Feldman D.; *Polymer.*; **20**; 629; 1979.
- 7 Dillis S. and Patsalides E., *Aust. J. Chem.*, **29**, 2389, 1979.
- 8 Orbay M., Laible R. and Dulog L.; *Makromol. Chem.*; **183**; 47- 63; 1982.
- 9 Varaprasad D.V.P.R. and Mahadevan V.; *J. Macromol. Sci., Chem.*; **A19**; 1,77-84; 1983.

## Ferenc Tudos

## فرانک تودوس

فرانک تودوس در اول آوریل سال ۱۹۳۱ در دهکده کوچکی در شمال مجارستان متولد شد. وی دوره ابتدایی و دبیرستان را در شهر میس کالک، دومین شهر بزرگ مجارستان، گذراند و در سال ۱۹۴۹ فارغ التحصیل شد. تودوس طی تحصیل در دبیرستان به شیمی علاقه مند شد، موضوعی که همواره مورد توجه وی بود و تا آخر عمر ذهنش را به خود مشغول داشت. فرانک تودوس به دانشگاه سزگد رفت و در سال ۱۹۵۳ مدرک شیمی خود را با رتبه عالی دریافت کرد. موضوع پایان نامه کارشناسی وی سینتیک گازها بود که در دوران دانشجویی منتشر شد و شهرت بین المللی برای وی به ارمغان آورد.

فرانک تودوس تحصیلات عالی خود را در مؤسسه تکنولوژی سن پترزبورگ ادامه داد و موفق به دریافت مدرک معادل Ph.D. شد و در سال ۱۹۶۴ مدرک دکترای علوم شیمی (مقام استادی) از این مؤسسه به وی اعطا شد.

فرانک تودوس در سال ۱۹۵۷ به سرپرستی گروه پژوهشی شیمی درشت مولکولها، مؤسسه تحقیقاتی مرکزی شیمی فرهنگستان علوم مجارستان، منصوب شد که سرپرستی این گروه را همچنان به عهده دارد. وی در سال ۱۹۷۰ عضو وابسته شد و در سال ۱۹۸۲ به عضویت دائمی فرهنگستان علوم مجارستان برگزیده شد.

فرانک تودوس از سال ۱۹۵۳ فعالانه مشغول تحقیق در زمینه شیمی درشت مولکولهاست. در آغاز کار هدف اصلی وی مطالعه عمومی سینتیک و مکانیسم واکنشهای پلیمری بود. وی ابتدا در مورد پلیمر شدن سیستمهای همگن و ناهمگن با هدف کلی مطالعه فرایندهای مقدماتی (آغاز، بازدارندگی و غیره) تحقیق کرد. به علاوه، تودوس تحقیقات مفصلی در زمینه پلیمر شدن فاز جامد و سینتیک واکنشهای پلیمر شدن تراکمی نیز انجام داده است. وی در سال ۱۹۶۷ برنامه‌ای در مورد بررسی تخریب پلیمرها بویژه تخریب PVC و پلی اولفین به این مؤسسه ارائه داد.

فرانک تودوس به مسائل خاص شیمی فیزیک و شیمی آلی نیز علاقه مند بود. برخی از موضوعات سینتیک واکنشها (سینتیک واکنشهای آدیاباتیک) و سینتیک ظاهری واکنشهای کمپلکس مورد توجه ویژه وی بود. در سال ۱۹۶۴ به ابتکار وی رزونانس اسپین الکترون، جدیدترین روش بررسی آن زمان که در شیمی رادیکالها به کار گرفته می شد، در مجارستان معرفی شد. امروزه، کار اصلی تودوس در زمینه رادیکالهای آزاد پایدار، سنتز و مطالعه کمپلکسهای انتقال بار ارزش زیادی پیدا کرده است.