

بررسی سینتیک و مکانیسم پلیمر شدن پیوندی ناهمگن آکریلیک اسید بر سلولوز با آغازگر سربک آمونیوم نترات

Kinetics and Mechanism of Heterogeneous Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Cellulose Initiated
with Ceric Ammonium Nitrate

محمد تقی تقی زاده، نادر عبدلی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه سینتیک شیمیایی

دریافت: ۷۶/۳/۱۴، پذیرش: ۷۶/۹/۴

چکیده

پلیمر شدن پیوندی ناهمگن آکریلیک اسید بر سلولوز در محلول آبی بوسیله سربک آمونیوم نترات انجام شده است. مناسبترین شرایط پیوندزنی برای سیستم مونومر-آغازگر با تغییر دادن دما، غلظت‌های مونومر، آغازگر و سلولوز بدست آمده است. سینتیک پلیمر شدن پیوندی آکریلیک اسید بر سلولوز در محلول آبی با تیراسیون اسید-باز مطالعه شده و مکانیسمی مناسب برای آن پیشنهاد شده است. انرژی فعالسازی در محدوده دمایی C ۲۵-۳۵ برابر ۱۱/۶۱ kcal/mol بدست آمده و نتایج تیراسیون‌های اسید و باز با برهم‌سنجی تایید شده است.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، پلیمر شدن پیوندی، آکریلیک اسید، سلولوز، یون سربک

Key Words: kinetics, graft polymerization, acrylic acid, cellulose, ceric ion

مقدمه

پیوندزنی روشی مناسب برای اصلاح برخی از خواص پلیمرهای طبیعی یا سنتزی است. استفاده از یون سربک یکی از جالبترین روشها برای پیوند زدن مونومرهای وینیلی یا آکریلی بر پلیمرهایی است که دارای گروه‌های عاملی قابل اکسایش‌اند. رادیکالهای آزاد بر پیکره پلیمر بوسیله یونهای سربک تشکیل می‌شود [۱].

سرعت ابتدایی پلیمر شدن و درجه تبدیل نهایی مونومر به پلیمر پیوند خورده با افزایش غلظت مونومر و سلولوز افزایش می‌یابد و تعداد محل‌های پیوند خوردگی با افزایش غلظت نمک سربک زیاد می‌شود [۲]. از سوی دیگر، پلیمر شدن پیوندی یون سربک شدیداً به pH سیستم وابسته است [۳-۶] و اثر آن نه تنها به غلظت اسید بلکه به ماهیت

اسید بکار رفته نیز بستگی دارد. در بین تمام سیستم‌های اکسایشی-کاهشی که تا به حال برای واکنش پلیمر شدن به صورت آغازگر مصرف شده است، یون سربک چهار والانس خلی جالب به نظر می‌رسد [۷-۱۱] چون بیشترین درصد پیوند خوردگی را ایجاد می‌کند.

در این پژوهش، آثار غلظت آغازگر، مونومر و سلولوز بر پلیمر شدن پیوندی آکریلیک اسید (AA) بر سلولوز آغاز شده با سربک آمونیوم نترات (CAN) در محیط آبی بررسی می‌شود. پلیمر شدن پیوندی بطور سینتیکی مطالعه شده و انرژی فعالسازی و درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر، آغازگر و سلولوز معین شده است و همچنین مکانیسم مناسبی برای پلیمر شدن پیوندی پیشنهاد شده است.

مانده در آون در دمای 60°C خشک شده و سپس در دیسکاتور حاوی فسفریتوکسید قرار داده می‌شود تا به وزن ثابتی برسد. در این کار پژوهشی، بررسی سینتیکی پلیمر شدن باروش تیتراسیون اسید-باز انجام شده است.

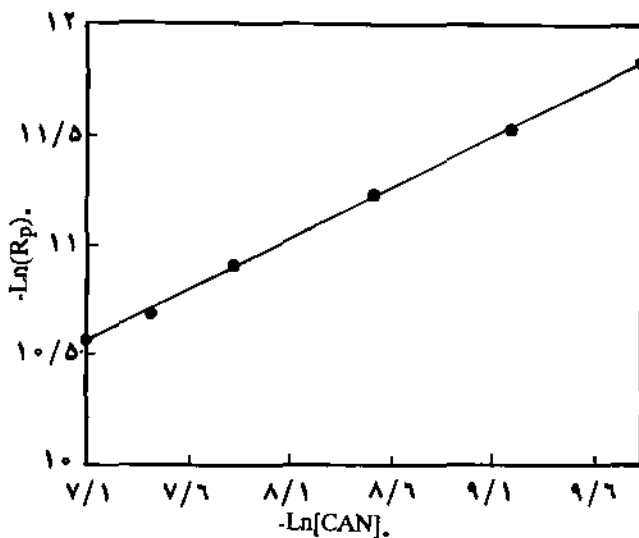
شاهد پیوند خوردگی

پس از استخراج هوموپلیمر با متانول به مدت ۴۸ ساعت در سوکسله، تشکیل پلیمر پیوندی با دستگاه FTIR مدل شیماتسو M ۸۱۰۱ تشخیص داده شد. ظاهر شدن نوار جذبی در 1721 cm^{-1} در پلیمر پیوندی شاهدی برای پیوند خوردگی است. علاوه بر آن، اثر بازدارنده‌های مشابه مانند هیدروکینون و بتروکینون بررسی و معلوم شده است که با افزایش غلظت بازدارنده، درصد پیوند خوردگی بی‌درنگ کاهش می‌یابد.

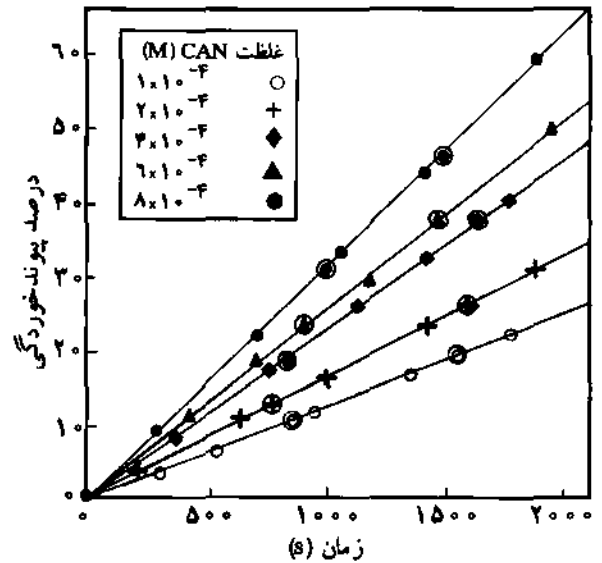
نتایج و بحث

بررسی سرعت واکنش پلیمر شدن پیوندی نسبت به تغییرات غلظت سربیک آمونیوم نیترات روی درصد پیوند خوردگی در محدوده غلظتهای $1 \times 10^{-4}\text{ M}$ تا $8 \times 10^{-4}\text{ M}$ آغازگر در غلظتهای ثابتی از مونومر و سلولوز بررسی شده است (شکل ۱).

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت آغازگر تا $8 \times 10^{-4}\text{ M}$ ، درصد پیوند خوردگی افزایش می‌یابد. در مرحله آغاز با افزایش غلظت آغازگرها، تعداد مکانهای پیوند خوردگی روی پیکره الیاف سلولوزی بیشتر می‌شود. نتیجه آنکه درصد پیوند خوردگی با استفاده از ناحیه خطی نمودارهای درصد پیوند خوردگی برحسب زمان (شکل ۱) برای هر دار یک متوسط سرعت اولیه پلیمر شدن بدست می‌دهد و با رسم



شکل ۲ - نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت آغازگر.



شکل ۱ - نمودار درصد پیوند خوردگی برحسب زمان برای تغییرات غلظت آغازگر در غلظتهای ثابتی از $[AA] = 0/1\text{ M}$ و $m_{Cell} = 0/3\text{ g}$ در $25 \pm 0/1^{\circ}\text{C}$ و دمای $0/01\text{ N}$ HNO_3 (نقاط برمسنجی در داخل دایره‌هاست).

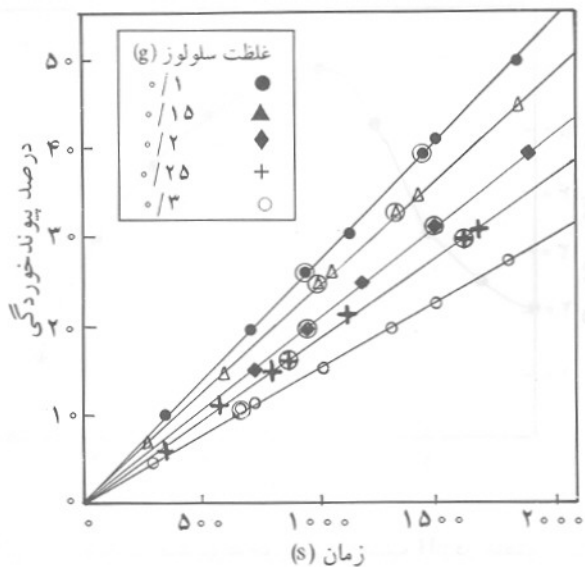
تجربی

مواد

سلولوز، آکریلیک اسید و سربیک آمونیوم نیترات از شرکت مرک تهیه شده‌اند و آکریلیک اسید در فشار کاهش یافته بصورت تازه، قبل از استفاده تقطیر شده است.

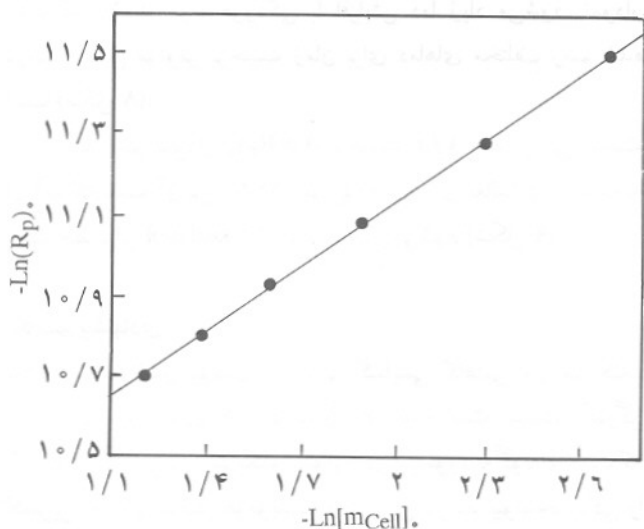
روش پلیمر شدن پیوندی

مقدار $0/3\text{ g}$ سلولوز در 50 mL نیتریک اسید رقیق ($0/01\text{ N}$) موجود در یک بالن سه دهانه که مجهز به همزن مکانیکی است بمدت 60 دقیقه در دمای 35°C در حمامی با دمای ثابت به صورت پراکنده درمی‌آید. گاز آرگون خالص شده از درون سیستم به صورت حباب بطور پیوسته عبور می‌کند. سپس، مقدار $0/221\text{ g}$ ($8 \times 10^{-4}\text{ M}$) سربیک آمونیوم نیترات به محیط واکنش اضافه می‌شود. پس از آن به مدت 30 دقیقه که جهت نفوذ یونهای سربیک به داخل ذرات سلولوز و یافتن محل مناسب برای واکنش لازم است فرصت داده می‌شود که واکنش در دمای 35°C و با سرعت همزن تقریبی 80 rpm انجام شود. پس از گذشت 30 دقیقه، به اندازه $0/367\text{ g}$ ($0/1\text{ M}$) مونومر اضافه می‌شود. عبور گاز آرگون خالص بطور پیوسته تا آخر واکنش ادامه می‌یابد. پس از 6 ساعت پلیمر شدن با افزودن هیدروکینون متوقف شده و مخلوط صاف می‌شود و هوموپلیمر با متانول استخراج می‌گردد. باقی

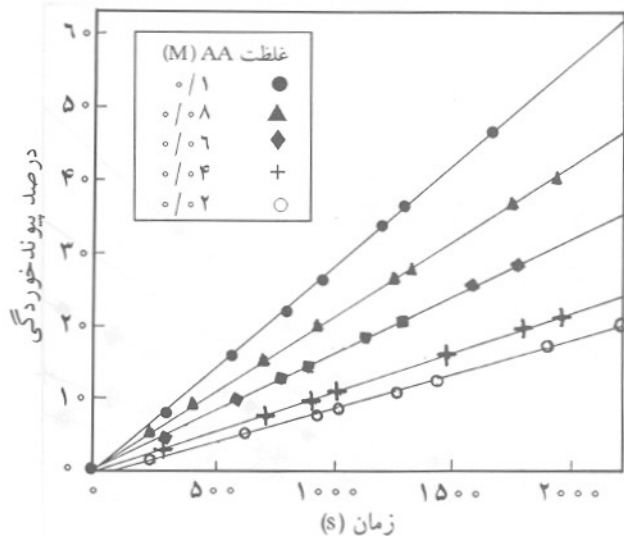


شکل ۵- نمودار درصد پیوند خوردگی بر حسب زمان برای غلظتهای متفاوتی از سلولوز در غلظتهای ثابتی از $[AA]=0/1$ M، در دمای $35 \pm 0/1$ C و $[CAN]=8 \times 10^{-4}$ M (0/1 N) HNO_3 و $m_{Cell}=0/3$ g در دمای 35 C و $pH=2$.

در شکل ۳ برای هر نمودار یک متوسط سرعت اولیه پلیمر شدن بدست می آید و با رسم نمودار $-\ln(R_p)$ بر حسب $-\ln[AA]$ خط راستی حاصل می شود که شیب آن $1/007$ است و نشان می دهد که واکنش نسبت به مونومر از درجه اول است (شکل ۴).
 بستگی سرعت واکنش پلیمر شدن پیوندی نسبت به تغییرات غلظت سلولوز در محدوده غلظت $0/1-0/3$ g سلولوز در 50 mL آب و در غلظتهای ثابتی از آغازگر و مونومر مطالعه شده است (شکل ۵).



شکل ۶- نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت سلولوز.

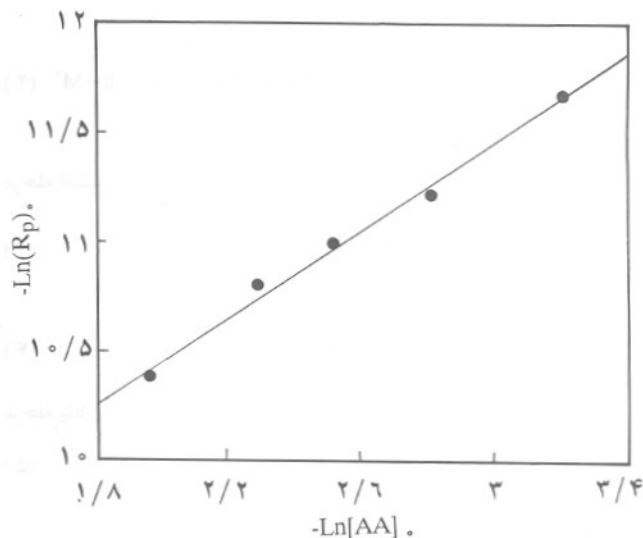


شکل ۳- نمودار درصد پیوند خوردگی بر حسب زمان در غلظتهای ثابتی از آغازگر و سلولوز، $[CAN]=8 \times 10^{-4}$ M، $m_{Cell}=0/3$ g در دمای 35 C و $pH=2$.

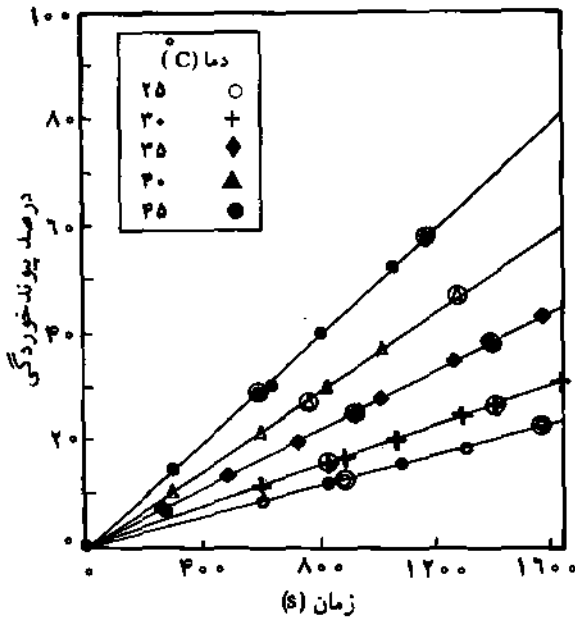
نمودار $-\ln(R_p)$ بر حسب $-\ln[CAN]$ خط راستی حاصل می شود که شیب آن $0/46$ است. پس می توان نتیجه گرفت که درجه واکنش نسبت به غلظت آغازگر $0/46$ است (شکل ۲).

بستگی سرعت واکنش پلیمر شدن پیوندی نسبت به تغییرات غلظت مونومر در محدوده $10 \times 10^{-2}-2 \times 10^{-2}$ M و در غلظتهای ثابتی از آغازگر مطالعه شده است. نمودار درصد تبدیل مونومر به پلیمر پیوندی بر حسب زمان برای غلظتهای مختلف مونومر رسم شده است (شکل ۳).

با استفاده از ناحیه خطی نمودارهای درصد تبدیل بر حسب زمان



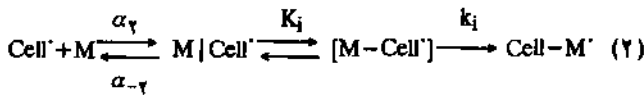
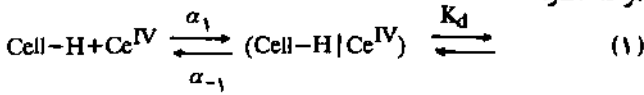
شکل ۴- نمودار تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر.



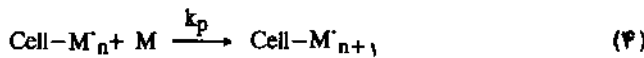
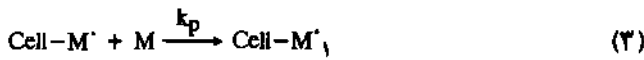
شکل ۸- نمودار درصد پیوند خوردگی بر حسب زمان برای تغییرات دمای واکنش در غلظتهای ثابتی از $[AA]=0/1 M$ و $[CAN]=8 \times 10^{-2} M$ و $m_{Cell}=0/2 g$ و $pH=2$ (نقاط بر منحنی در داخل دایره هاست).

سلولوز با یون سربیک وارد واکنش شده و رادیکال روی سلولوز تشکیل می شود که در مجاورت مولکولهای مونومر انتشار می یابد. مراحل آغاز تا پایان واکنش به صورت زیر است:

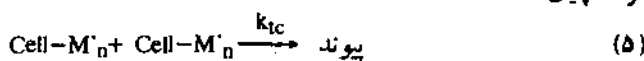
مرحله آغاز:



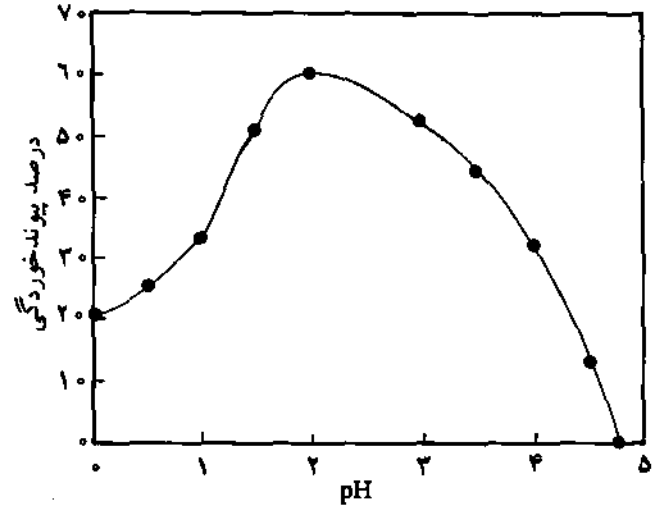
مرحله انتشار:



مرحله پایان:



در این معادله ها Cell-H سلولوز، Cell[·] درشت رادیکال سلولوز و M



شکل ۷- نمودار درصد پیوند خوردگی بر حسب pH در غلظتهای ثابتی از مونومر، آغازگر و سلولوز.

با استفاده از این شکل و رسم نمودار $-\ln(R_p)$ بر حسب $-\ln[m_{Cell}]$ خط راستی حاصل می شود که شیب آن $0/52$ است و نشان می دهد که درجه واکنش نسبت به سلولوز $0/5$ است (شکل ۶). نتایج بدست آمده از تغییر غلظت نیتریک اسید در مراحل واکنش پلیمر شدن پیوندی در شکل ۷ نشان داده شده است. درصد پیوند خوردگی با افزایش غلظت اسید سریعاً افزایش می یابد و در $pH=2$ به مقدار ماکسیمم خود می رسد. با افزایش سدیم هیدروکسید در مراحل پلیمر شدن در شرایطی که pH به $4/75$ می رسد، پلیمر شدن کاملاً متوقف می شود احتمالاً در این pH یون سربیک رسوب می کند.

بستگی سرعت واکنش پلیمر شدن پیوندی به دما در دماهای مختلف از $25^{\circ}C$ تا $45^{\circ}C$ در شرایط آزمایشی ثابت بررسی و معلوم شده است که درصد پیوند خوردگی با افزایش دما زیاد می شود. نمودار درصد تبدیل مونومر بر حسب زمان برای دماهای مختلف رسم شده است (شکل ۸).

با رسم نمودار $-\ln(R_p)$ بر حسب $1/T$ خط راستی بدست می آید که شیب آن برابر $5/848$ بوده و انرژی فعال سازی با توجه به شیب خط برابر $11/61 kcal/mol$ حاصل می شود (شکل ۹).

مکانیسم پیشنهادی

مکانیسم پلیمر شدن پیوندی با سیستم اکسایشی-کاهش یون سربیک-سلولوز در معادله های ۱ تا ۵ نشان داده شده است. سیستم آغازگر اکسایشی-کاهش یون سربیک-سلولوز در این مورد به گونه ای است که کمترین احتمال تشکیل هوموپلیمر و بیشترین درصد پیوند خوردگی را می دهد [۱۱]. گروههای هیدروکسیل موجود در زنجیرهای پلیمری

اگر معادله ۱۴ را در معادله ۶ جایگزین کنیم، خواهیم داشت:

$$(R_p)_{\text{پیوند خوردگی}} = k_p(k_d K_d X_1 / 2k_{tc})^{1/2} [M][\text{Cell-H}]^{1/2} [\text{Ce}^{IV}]^{1/2} \quad (14)$$

اگر $K = k_p(k_d K_d X_1 / 2k_{tc})^{1/2}$ را در نظر بگیریم، خواهیم داشت:

$$(R_p)_{\text{پیوند خوردگی}} = K[AA][\text{Cell-H}]^{1/2} [\text{Ce}^{IV}]^{1/2} \quad (15)$$

این نتایج نشان می‌دهد که سرعت واکنش بدست آمده از مکانیسم پیشنهادی در توافق کامل با نتایج تجربی است.

نتیجه‌گیری

سیستم آغازگر اکسایشی-کاهش‌یون‌سریک-سلولوز که برای پلیمر شدن پیوندی مونومرهای وینیلی یا آکریلی بر روی سلولوز بکار می‌رود از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. از آنجا که در این سیستم مراکز فعال روی پیکره سلولوز تشکیل می‌شود، کمترین احتمال تشکیل هوموپلیمر وجود دارد. این سیستم نسبت به سایر آغازگرهای اکسایشی-کاهش‌ی بیشتر مقدار پیوند را ایجاد می‌کند.

برای تایید نتایج بدست آمده در مراحل سینتیک واکنش از روش برم‌سنجی برای اندازه‌گیری مونومر باقیمانده استفاده شد که در توافق کامل با نتایج قلیاسنجی است. بنابراین، روش یادشده بعنوان روشی دقیق جهت بررسی سینتیک واکنش‌های پلیمر شدن پیوندی پیشنهاد می‌شود.

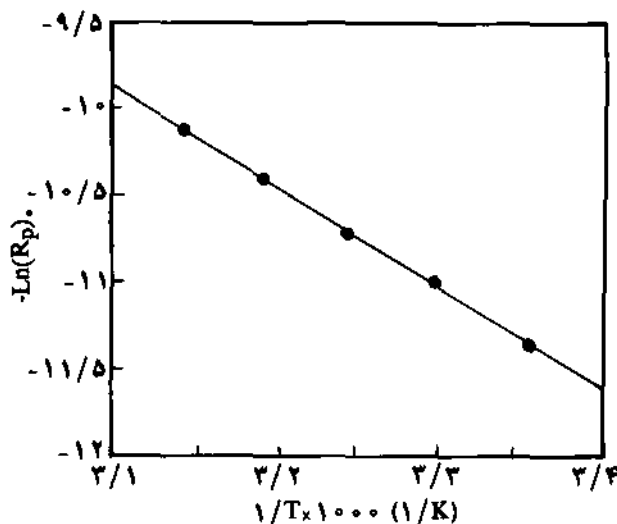
یادآور می‌شود که این روش بررسی سینتیک پلیمر شدن پیوندی را می‌توان برای سیستم‌های دیگر با آغازگرهای (CO(III)، V(V)، Mn(III) روی موادی از قبیل الکلها، آمینها، پلی (وینیل الکل)، نشاسته و پلی آمیدها بکار برد.

قدردانی

بدین‌وسیله از دکتر علی‌اکبر انتظامی برای توضیحات ارزنده و مفیدشان قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1 Casinos I.; *Polymer*, **35**, 3, 606-15, 1994.
- 2 Lepoutre P.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **19**, 1257-68, 1975.
- 3 Hebish A. and Guthrie J. T.; *The Chemistry and Technology*



شکل ۹- نمودار تعیین انرژی فعالسازی واکنش.

نشانه مونومر است. K_d و K_i ثابتهای تعادلی‌اند و k_p ، k_t ، k_d و k_{tc} ثابتهای سرعت‌اند. α ثابتهای نفوذ گونه‌ها بین محیط خود و حالت مناسب برای اجزای برهم‌کنش کننده‌اند. با در نظر گرفتن اصل حالت پایا، برای مکانیسم پیشنهادی نتایج زیر بدست آمده است:

$$R_p = k_p[M][\text{Cell-M}_n^{\cdot}] \quad (6)$$

$$R_i = R_d = k_d[\text{Cell-H-Ce}^{IV}] = k_d K_d [\text{Cell-H}][\text{Ce}^{IV}] \quad (7)$$

$$R_i = (\alpha_1/\alpha_{-1})k_d K_d [\text{Cell-H}][\text{Ce}^{IV}] \quad (8)$$

اگر (α_1/α_{-1}) را مساوی X_1 در نظر بگیریم، داریم:

$$R_i = k_d K_d X_1 [\text{Cell-H}][\text{Ce}^{IV}] \quad (9)$$

$$R_T = R_{tc} = 2k_{tc}[\text{Cell-M}_n^{\cdot}]^2 \quad (10)$$

با در نظر گرفتن اصل حالت پایا:

$$R_i = R_T \quad (11)$$

$$k_d K_d X_1 [\text{Cell-H}][\text{Ce}^{IV}] = 2k_{tc}[\text{Cell-M}_n^{\cdot}]^2 \quad (12)$$

$$[\text{Cell-M}_n^{\cdot}] = (k_d K_d X_1 / 2k_{tc})^{1/2} [\text{Cell-H}]^{1/2} [\text{Ce}^{IV}]^{1/2} \quad (13)$$

2633, 1965.

8 Iwakura Y., Kurosaki T., Uno K. and Imai Y.; *J. Polym. Sci.*; **C4**, 673, 1964.

9 Hebish A. and Mehta P. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **12**, 1625, 1968.

10 Kulkarni A. Y. and Mehta P. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **12**, 1321, 1968.

11 Fernandez M. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **41**, 2221-40, 1990.

of Cellulose Copolymers; Springer Verlag, New York, 1981.

4 McDowall D. J., Gupta B. S. and Stannett V. T.; *Prog. Polym. Sci.*; **10**, 1, 1984.

5 Battacharyya S. N. and Maldas D.; *Prog. Polym. Sci.*; **10**, 171, 1984.

6 Mansour O. Y. and Nagaty A.; *Prog. Polym. Sci.*; **11**, 91, 1985.

7 Kulkarni A. Y. and Mehta P. C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **9**,