

# پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف و ذرات میان تخلخلی سیلیکا: ساختار و خواص پلیمر

## Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Various Catalysis and Mesoporous Silica: Polymer Structure and Properties

محمدعلی سمسارزاده<sup>\*</sup>، سحر امیری

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، بخش مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر،

صندوق پستی ۱۴۳-۱۴۱۱۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱۰/۵

پلیمر شدن وینیل استات با کمپلکس لیگاند دی‌متیل فرمامید (DMF) و کاتالیزورهای کبالت استواستونات  $(Co(acac)_2)$ ، روی کلرید  $(ZnCl_2)$ ، قلع کلرید  $(SnCl_2)$ ، ذرات میان تخلخلی MCM-41 و SPB در مجاورت آغازگر بنزوئیل پراکسید در پلیمر شدن توده‌ای بررسی شد. درصد شاخه‌ای شدن نسبی پلی‌وینیل استات حاصل در مجاورت کاتالیزورهای مختلف با استفاده از طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن محاسبه شد. نتایج حاکی از خطی بودن پلی‌وینیل استات حاصل در مجاورت کاتالیزور  $Co(acac)_2$  و کاتالیزورهای بر پایه تیتانیم است. سینتیک واکنش با درجه شاخه‌ای شدن کمتر در مجاورت کمپلکس کاتالیزور- لیگاند بیانگر نقش مهم و کلیدی الکترونگاتیوی فلزات انتقالی و نفوذ همگن کاتالیزور با لیگاند دی‌متیل فرمامید در حالت توده است. ساختار پلیمرها، خواص گرمایی و تبدیل پلی‌وینیل استات حاصل از پلیمر شدن در مجاورت کاتالیزورها و ذرات میان تخلخلی بررسی شده است.

بسیار ش

فصلنامه علمی- ترویجی

سال دوم، شماره ۳

صفحه ۶۲-۵۵، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

### چکیده



محمدعلی سمسارزاده



سحر امیری

### واژگان کلیدی

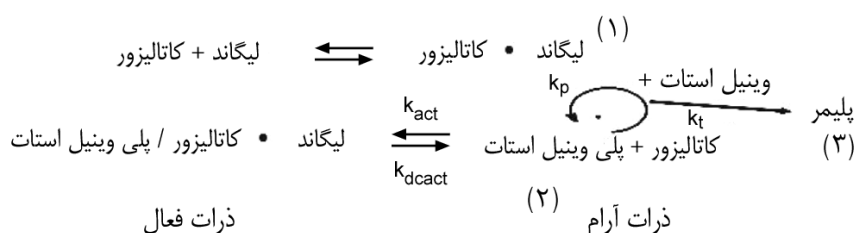
ذرات میان تخلخلی سیلیکا،  
پلیمر شدن رادیکالی کنترل  
شده، وینیل استات،  
کبالت استواستونات،  
روی کلرید

<sup>\*</sup> مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
semsarzadeh@modares.ac.ir

پلی‌وینیل استات، پلیمری پرمصرف در صنایع نساجی و پلاستیک است. پلی‌وینیل استات از هیدرولیز پلی‌وینیل الکل تهیه می‌شود که پلیمری دوست‌دار محیط زیست و زیست‌تخریب‌پذیر است و کاربردهای زیادی در تهیه روکش‌ها و کاغذ و صنایع دارویی دارد. در سال‌های اخیر، پلی‌وینیل استات با ساختار از پیش معین در سنتز کوپلیمرهای دسته‌ای به‌وسیله پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده بسیار استفاده شده است. در این فرایند، مونومر وینیل استات در واکنش تلومر شدن با کلروفرم فعال شده و تولید اولیگومر هالوژن‌دار می‌کند. این ترکیب به عنوان آغازگر پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم (atom transfer radical polymerization, ATRP) استیرن و آکریلات‌ها استفاده می‌شود [۱]. پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم مونومر وینیل استات به آسانی انجام نمی‌شود [۲]. اختتام و انتقال زنجیر وینیل استات، کنترل پلیمرشدن وینیل استات را دشوار می‌کند. در کارهای پژوهشی گزارش شده، کنترل واکنش پلیمرشدن مونومر وینیل استات به شکل پلیمرشدن رادیکالی پایدار در حالت محلول با تری‌اتیل آمین انجام می‌شود و تبدیل پلی‌وینیل استات با توزیع وزن مولکولی کمتری افزایش می‌یابد [۲، ۳].

پس از بررسی نتایج پژوهش‌های انجام گرفته، واکنش‌پذیری مونومر در پلیمرشدن رادیکالی انتقال اتم با استفاده از کمپلکس لیگاندهای الکترون دهنده با کاتالیزور فلزهای انتقالی بررسی شد. پلی‌وینیل استات تولید شده از واکنش‌های پلیمرشدن رادیکالی در حالت وجود ناخالصی‌های متفاوت، مانند آلومینا یا پایدارکننده‌های صنعتی، به‌شدت متوقف شده و مونومرهای واکنش نکرده موجب اختتام واکنش می‌شوند. آغازگرها و حلال‌های گران‌قیمت و هزینه زیاد جداسازی و خالص‌سازی در مقیاس‌های بزرگ، معضل اصلی این روش هستند [۴].

در این مطالعه، ساخت پلی‌وینیل استات با تبدیل زیاد در مجاورت کاتالیزورهای  $\text{SnCl}_2$ ،  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{Co}(\text{acac})_2$ ، ذرات میان‌تخلخلی MCM-41 با SPB [۵،۶]، لیگاند DMF و آغازگر بنزوئیل پراکسید



طرح ۱- سازوکار پیشنهادی واکنش برای پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده پایدار.

در پلیمر شدن توده‌ای بررسی شد. سنتز کمپلکس کاتالیزور- لیگاند و به‌کار بردن مستقیم آن در پلیمر شدن پلی‌وینیل استات منجر به کاهش زمان تاخیر واکنش می‌شود که منجر به واکنش سریعتر می‌شود [۷۸]. در این واکنش، کمپلکس کاتالیزور- لیگاند منجر به تولید کاتالیزور فعالی می‌شود که رادیکال‌های مونومر را در واکنش پلیمر شدن کنترل شده فعال می‌کند و باعث افزایش تبدیل با توزیع وزن مولکولی نسبتاً کم می‌شود. این کمپلکس واکنش را بدون زمان تاخیر آغاز می‌کند و در کمتر از چند ساعت با درصد تبدیل زیاد خاتمه می‌یابد [۷-۵]. زمان تاخیر در سنتز پلی‌وینیل استات در حالت محلول نزدیک به ۳۰۰ h گزارش شده است [۷۸].

سازوکار پیشنهادی واکنش برای پلیمرشدن رادیکالی کنترل شده پایدار (stabilized free-radical controlled polymerization, SFRP) و شرح شامل سه مرحله است:

- ۱- تشکیل کمپلکس تعادلی کاتالیزور با لیگاند دی متیل فرمامید،
- ۲- مرحله رشد از مونومر رادیکالی فعال و
- ۳- مرحله اختتام.

در طرح ۱،  $k_p$ ،  $k_{act}$ ،  $k_{deact}$  و  $K_t$  ثابت‌های سینتیکی مربوط به ثابت سرعت انتشار، فعال‌سازی، غیرفعال‌سازی و اختتام و  $L$  معرف لیگاند دی‌متیل فراماید (DMF) است. توزیع وزن مولکولی گزارش شده برای پلی‌وینیل استات حاصل از پلیمرشدن رادیکالی خیلی پهن است ( $MWD > 3/0$ ) [۳].

درجه شاخه‌ای شدن واکنش در مجاورت کاتالیزور کبالت استواستونات با لیگاند دی‌متیل فرمامید در حدود ۱۲٪ است. در حالی‌که درجه شاخه‌ای شدن واکنش در مجاورت کاتالیزور روی کلرید با لیگاند دی‌متیل فرمامید ۲۷٪، کلرید قلع با لیگاند دی‌متیل فرمامید، تیتانیم کلرید با لیگاند دی‌متیل فرمامید ۴٪ است. جدا از توزیع وزن مولکولی پهن پلی‌وینیل استات در پلیمر شدن رادیکالی، پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات در حالت محلول به‌طور قوی وابسته به حلال است [۳۸]. کمپلکس لیگاند-کاتالیزور مونومر را فعال کرده و رادیکال را پایدار می‌کند (واکنش ۳ در طرح ۱).

جدول ۱- الکترون گاتیوی فلزات انتقالی و استفاده از آنها در پلیمر شدن کنترل شده با ذرات میان تخلخلی در پلیمر شدن توده ای.

| فلز انتقالی | الکترون گاتیوی | پتانسیل یونش | آرایش الکترونی    |
|-------------|----------------|--------------|-------------------|
| Sn          | ۱/۷۲           | ۱۰           | $4d^{10}5s^25p^2$ |
| Zn          | ۱/۶۶           | ۹/۹۳         | $4d^{10}5s^2$     |
| Cu          | ۱/۷۷           | ۷/۷۲         | $3d^24s^1$        |
| Ni          | ۱/۷۵           | ۷/۶۳         | $3d^84s^2$        |
| Co          | ۱/۷۰           | ۷/۸۶         | $3d^44s^2$        |
| Fe          | ۱/۶۴           | ۷/۹۰         | $3d^44s^2$        |
| Mn          | ۱/۶۰           | ۷/۴۳         | $3d^54s^2$        |
| Cr          | ۱/۶۶           | ۶/۷۶         | $3d^54s^1$        |
| V           | ۱/۴۶           | ۶/۷۴         | $3d^34s^2$        |
| Ti          | ۱/۳۲           | ۶/۸۳         | $3d^24s^2$        |
| Sc          | ۱/۲            | ۶/۵۴         | $3d^14s^2$        |

دیده می شود، الکترون گاتیوی تیتانیم (۱/۳۲) کمتر از تیتانیم کلرید (۱/۷) است. به همین دلیل، در شرایط مشابه تیتانیم موجود در تیتانیم کلرید در پلیمر شدن وینیل استات، وارد واکنش پلیمر شدن نمی شود [۹، ۱۰، ۱۶]. جدا از الکترون گاتیوی، ساختار الکترونی و هندسه بلور ممکن است بر واکنش پذیری یا شکل گیری کمپلکس اثر بگذارد. لیگاند دی متیل فرمامید به مقدار جزئی، واکنش پذیری کاتالیزور ناهمگن را افزایش می دهد. کاتالیزور ناهمگن با ذرات میان تخلخلی سیلیکای فعال  $TiCl_4$ ، باعث آغاز پلیمر شدن رادیکالی آزاد در زمان کمتر از یک ساعت می شود.

واکنش در دو مرکز، یکی مرکز فعال ساکن روی سطح و دیگری حفره کاتالیزور آغاز می شود. هر مرکز، رادیکال های آزاد غیر فعال را فعال می کند و باعث رشد زنجیر در پلیمر شدن توده ای وینیل استات در مجاورت آغازگر بنزوئیل پراکسید می شود [۵، ۱۱]. الکترون گاتیوی و پتانسیل فلزات انتقالی با ساختار الکترونی در پلیمر شدن توده ای وینیل استات در مجاورت آغازگر بنزوئیل پراکسید در جدول ۱ نشان داده شده است.

تشکیل زنجیرهای پلیمری در یک توالی از پیش معین از این مواضع آغاز می شود و به طور خطی ادامه می یابد. به طوری که با سازوکار کنترل شده مشابه طرح ۱، توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک در حدود ۲ در مقایسه با ۱/۸ برای کوپلیمرهای دسته ای وینیل استات [۱۳] حاصل می شود. در این سازوکار، نقاط فعال مکان مناسبی را برای یک کمپلکس بازگشت پذیر با لیگاند دی متیل فرمامید تشکیل می دهند که در پلیمر شدن کنترل شده امکان گزینش اتفاقی مکان های واکنشی

صرف نظر از تبدیل زیاد در پلیمر شدن و توزیع وزن مولکولی نسبتاً باریک، درجه شاخه ای شدن کم پلی وینیل استات حاصل از پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده کاتالیزور کبالت استواستونات و ذرات میان تخلخلی MCM-41 یا SPB، از نکات قابل توجه در این روش پلیمر شدن است [۹، ۱۱-۱۲]. کمپلکس سایر فلزات انتقالی مانند  $ZnCl_2$ ،  $SnCl_2$  و با لیگاند دی متیل فرمامید، درجه شاخه ای شدن پلیمر را تا دو برابر افزایش می دهد. با توجه به الکترون گاتیوی فلزات انتقالی کبالت، قلع، روی و تیتانیم، به راحتی می توان واکنش پذیری کاتالیزورهای استفاده شده را تخمین زد و به سهولت در پلیمر شدن توده ای پلی وینیل استات استفاده می شود [۵، ۱۱].

پژوهش در این بخش به اهمیت الکترون گاتیوی فلزات انتقالی در پلیمر شدن وینیل استات توجه دارد. برخلاف واکنش پذیری کاتالیزورها در نور طی پلیمر شدن استیرن و آکریلات ها، وینیل استات به عنوان یک مونومر نامناسب از لحاظ انرژی در واکنش ها شناخته شده است [۱۱].

وجود لیگاند فعال به عنوان الکترون دهنده نقش مهمی در افزایش سرعت وینیل استات در حالت توده دارد [۱۲]. فلزات انتقالی در پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده نقش مهمی را در فعال سازی اجزای غیر فعال در واکنش شیمیایی ایفا می کنند [۱۲-۱۵]. فلزات انتقالی سرعت پلیمر شدن وینیل استات را افزایش می دهند و زمان تاخیر را کوتاه می سازند [۱۳].

تمایل الکترونی و یونش فلزات انتقالی و اربیتال های خالی آنها نقش مهمی در کاهش این زمان دارند. به طوری که در یک مقایسه ساده

جدول ۲- اثر کاتالیزورهای مختلف در مجاورت لیگاند دیمتیل فرمامید بر وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و تبدیل پلیمر شدن وینیل استات در دمای ۶۰°C به مدت ۶ h.

| واکنش | کاتالیزور                | تبدیل (%) | $M_n$ (gmol <sup>-1</sup> ) | $M_w/M_n$ (GPC) | درجه شاخه ای شدن نسبی (%) | $K_p^{app}$ (× ۱۰ <sup>-۳</sup> S <sup>-1</sup> ) |
|-------|--------------------------|-----------|-----------------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------------------------|
| ۱     | Co(acac) <sub>2</sub>    | ۷۶        | ۵۶۴۰۰                       | ۱/۸۲            | ۴/۸۱                      | ۰/۳۴                                              |
| ۲     | ZnCl <sub>2</sub>        | ۹۴        | ۲۳۹۷۶                       | ۳/۳۳            | ۲۲/۱۷                     | ۰/۵۲                                              |
| ۳     | SnCl <sub>2</sub>        | ۹۰        | ۲۶۰۵۲                       | ۳/۰۶            | ۳۳/۳۶                     | ۰/۴۸                                              |
| ۴     | TiCl <sub>4</sub> /MCM41 | ۶۶        | ۳۸۴۰۰                       | ۲/۱۸            | ۱/۴۵                      | ۰/۲۴                                              |
| ۵     | TiCl <sub>4</sub> /SPB   | ۷۴        | ۵۳۳۰۰                       | ۱/۶۴            | ۰/۹۴                      | ۰/۱۸                                              |

جامد بررسی شد [۵،۱۱].

برای مونومر فعال با دو موقعیت فضایی ویژه در واکنش را فراهم می‌سازند (طرح ۱).

#### روش‌ها

#### پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات در مجاورت کمپلکس لیگاند DMF - کاتالیزور

لیگاند DMF، کاتالیزور و آغازگر بنزوئیل پراکسید به لوله آزمایش اضافه و با آرگون گاززدایی شد. سپس، وینیل استات به لوله آزمایش زیر خلأ تزریق شد. لوله آزمایش در حمام روغن از پیش گرم شده تا دمای ۶۰ °C قرار گرفت و هم‌زده شد. مخلوط واکنش در فواصل مختلف زمانی برداشته شد. پس از خاتمه واکنش، به لوله‌ها متانول اضافه و محلول در حمام آب و یخ رسوب داده شد. پلیمر حاصل زیر خلأ تا رسیدن به وزن مولکولی ثابت خشک شد. حلال و مونومر واکنش نکرده زیر خلأ جدا شدند. بررسی پلیمر خشک با GPC، <sup>1</sup>HNMR و DSC انجام گرفت. تبدیل مونومر با وزن کردن پلیمر خالص شده پس از جدا شدن مونومر واکنش نکرده محاسبه شد. نتایج در جدول ۲ آمده است [۵،۱۱].

#### نتایج و بحث

#### سینتیک واکنش

سینتیک پلیمر شدن وینیل استات با کمپلکس لیگاند- کاتالیزور با آغازگر بنزوئیل پراکسید در دمای ۶۰ °C بررسی شد. درصد تبدیل پلیمر شدن  $(Ln[M]_0/[M])$  بر حسب زمان در حالت توده خطی (شکل ۱) است. ثابت سرعت ظاهری انتشار ( $k_p^{app}$ ) از شیب منحنی  $(Ln[M]_0/[M])$  بر حسب  $t$  با معادله (۱) به دست می‌آید [۶-۱۰]. ثابت سرعت ظاهری انتشار ( $k_p^{app}$ ) محاسبه شده در حالت توده

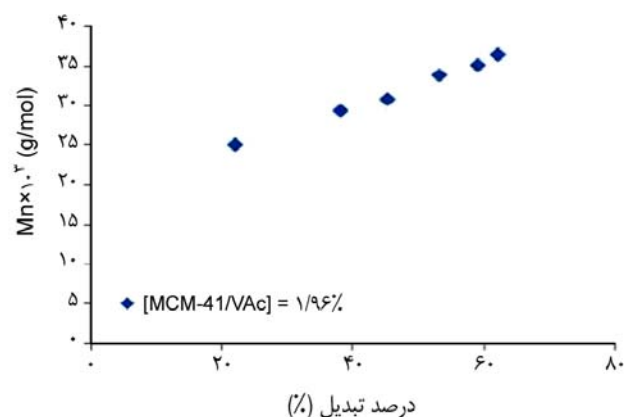
#### تجربی

#### مواد

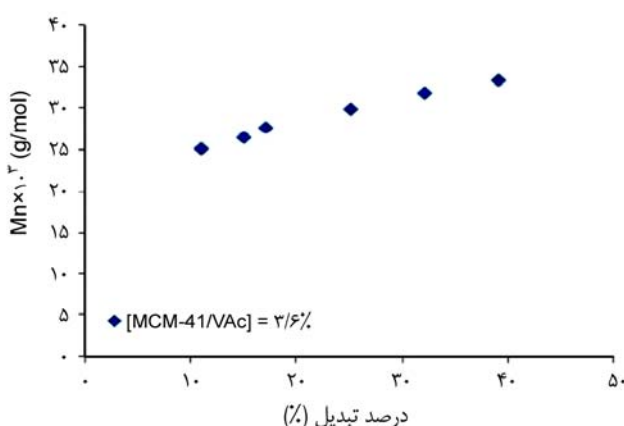
وینیل استات (>۹۹% (VAc) از شرکت مرک در مجاورت هیدرید کلسیم با گاز آرگون دوبار تقطیر شد. تیتانیم کلرید (TiCl<sub>4</sub>)، روی کلرید (ZnCl<sub>2</sub>)، کبالت استواسنونات (Co(acac)<sub>2</sub>)، بنزوئیل پراکسید (BPO) و دی متیل فرمامید (DMF) همه از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص سازی مصرف شدند. کاتالیزورهای MCM-41 و PBS [۴] سنتز و استفاده شدند [۵،۱۱].

#### دستگاه‌ها

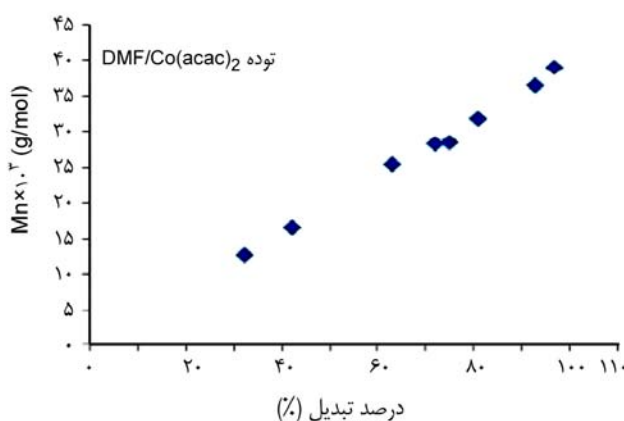
پراش پرتو ایکس با استفاده از دستگاه پراش Philips X'pert انجام شد. وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی نمونه‌ها با دستگاه کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) مدل Waters ۱۵۰C مجهز به حسگرهای با شاخص شکست ۱۰۳، ۱۰۴ و ۵۰۰ Å ستون‌های ultrastryogel در حلال تتراهیدروفوران در دمای ۳۵°C با سرعت ۱ mL/min مجهز به حسگر ضریب شکست بررسی شد. با دستگاه گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) مدل Pyris 1 زیر جو نیتروژن و سرعت گرمادهی ۱۰°C/min انواع نمونه‌های پلیمری با وزن‌های حدود ۱۰-۶ mg بررسی شدند. دمای شروع تخریب برای نمونه‌ها ۲۰۰°C و دمای نهایی تخریب ۳۰۰°C در نظر گرفته شد. طیف سنجی زیرقرمز فوریه نمونه‌ها با طیف‌سنج Equinox 55 Bruker در حالت



(الف)



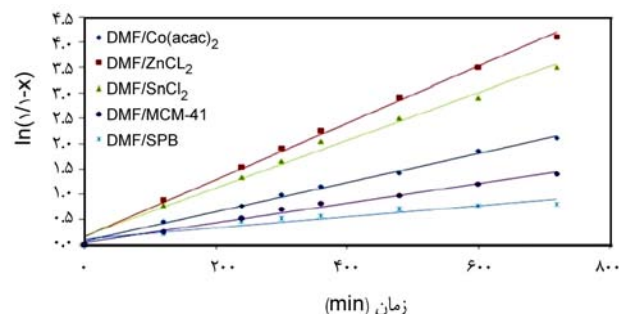
(ب)



(ج)

شکل ۲- وابستگی وزن مولکولی عددی ( $M_n$ ) پلی وینیل استات به تبدیل مونومر برای پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات آغاز شده با آغازگر بنزوئیل پراکسید در مجاورت لیگاند دی‌متیل فرمامید در دمای  $60^\circ\text{C}$ .

به‌وسیله کبات (II) تشکیل  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{DMF})_2]$  می‌دهد که معرف احتمال سازوکار اختتام بازگشت‌پذیر از مراحل اولیه پلیمر شدن است

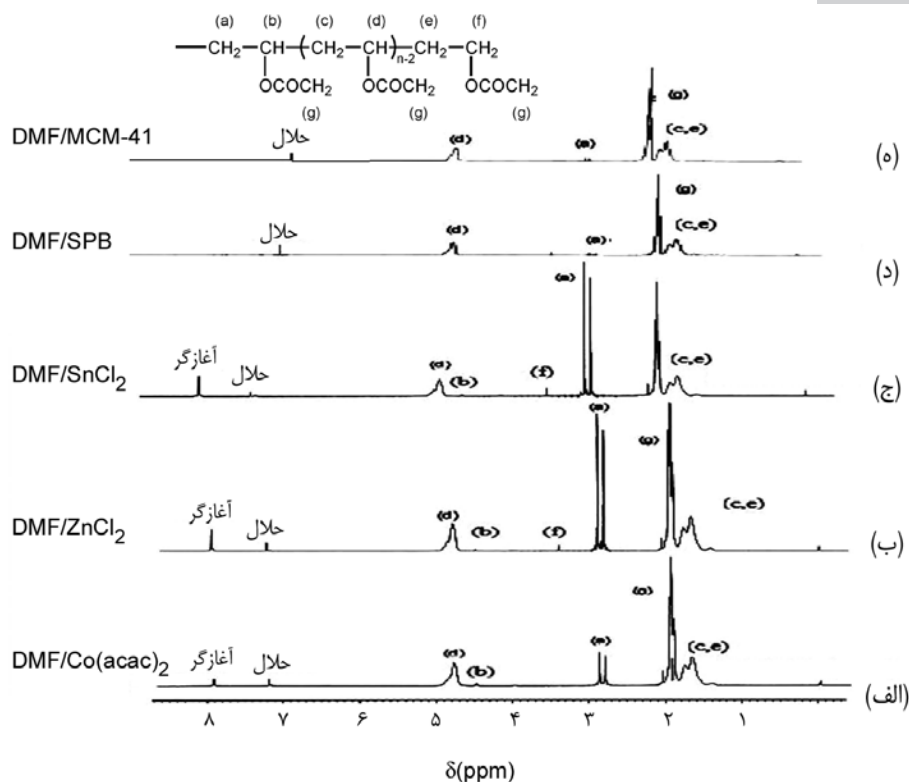


شکل ۱- سینتیک درجه اول پلیمر شدن وینیل استات با وجود کاتالیزور مختلف در دمای  $60^\circ\text{C}$  به مدت ۶ h.

در جدول ۱ نشان داده شد. شکل ۱، نشان دهنده واکنش خطی وینیل استات در پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده توده‌ای است. در همه گزارش‌های ارائه شده در زمینه پلیمر شدن پلی وینیل استات زمان تاخیر در آغاز پلیمر شدن مشاهده می‌شود. در سازوکار پلیمر شدن پیشنهادی در این پژوهش، زمان تاخیر مشاهده شده بسیار کوتاه است و وابستگی به زمان  $(\ln[M]_0/[M])$  در مقادیر زیاد از بین می‌رود. خطی بودن سینتیک واکنش و وابستگی جرم مولی به تبدیل مونومر با تغییر تعداد زنجیرهای در حال رشد طی پلیمر شدن، تغییر می‌کند.

پلیمر شدن وینیل استات در مجاورت کبات با وزن مولکولی کم آغاز می‌شود. این ترکیب نقش ذرات آرام را ایفا می‌کند و در تشکیل زنجیرهای کوتاه اولیگومری موثر است [۲]. در واقع، با وجود کبات استواسونات، تعداد زنجیرهای در حال رشد ثابت می‌ماند و موجب خطی شدن منحنی  $(\ln[M]_0/[M])$  بر حسب  $t$  و نیز خطی شدن نمودار  $M_n$  بر حسب تبدیل مونومر می‌شود. این موضوع، ناشی از سریع بودن آغاز واکنش در مقایسه با انتشار است و درجه کنترل را نشان می‌دهد. هوموپلیمر شدن وینیل استات در مجاورت آغازگر بنزوئیل پراکسید و کمپلکس لیگاند- کاتالیزور در دمای  $60^\circ\text{C}$  در شکل ۱ فاقد زمان تاخیری است که توسط دیگران گزارش شده است. بنابراین، مونومر در مجاورت کاتالیزور جدید زمان کوتاهی به حالت غیرفعال است و به‌سرعت وارد مرحله شروع و پیش‌روی می‌شود. تعداد رادیکال‌ها در محیط پلیمر شدن طی فرایند پلیمر شدن ثابت است. در نتیجه، نمودار  $M_n$  بر حسب تبدیل مونومر کاملاً خطی است (شکل ۲).

پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده وینیل استات در مجاورت  $\text{Co}(\text{acac})_2$  و در نبود لیگاند، بیشتر  $\text{Co}(\text{acac})_2$  موجود در سامانه را تبدیل به کاتالیزور غیرفعال آلکیل کبات (III) می‌کند، در نتیجه زمان تاخیر بلافاصله مشاهده می‌شود. این زمان با استفاده از لیگاند DMF در سامانه پلیمر شدن، به‌شدت کاهش می‌یابد. رادیکال‌های به‌دام افتاده



شکل ۳- طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ h.

پلیمر حاصل پهن است، در نتیجه پلیمر شدن وینیل استات در مجاورت این دو کاتالیزور کنترل شده نیست [۵، ۱۱].

#### ساختار پلیمرها و تجزیه ساختار پلیمر با $^1\text{H NMR}$

ریزساختارهای پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف

(شکل ۱) [۸]. در باره کمپلکس لیگاند DMF و کاتالیزورهای  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{SnCl}_2$ ، با ذرات میان تخلخلی MCM-41 و PSB [۴، ۵]، شرایط مشابه با  $\text{Co}(\text{acac})_2$  نیست و کمپلکس تشکیل شده بازگشت پذیری زیادی نشان نمی دهد. در مجاورت کاتالیزور  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{SnCl}_2$  سرعت واکنش و تبدیل پلیمر شدن بسیار زیاد است. اما، توزیع وزن مولکولی

جدول ۳- داده های به دست آمده از طیف گرماسنجی پویشی تفاضلی پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ h.

| درجه شاخه ای شدن <sup>۱</sup><br>(%) | $T_{m, \text{linear polymer}}$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_{m, \text{branching centers}}$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | $T_{g, \text{PVAc}}$<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | کاتالیزور / لیگاند              | واکنش |
|--------------------------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------|-------|
| ۹/۳۲                                 | ۱۲۲/۵۸                                                   | ۸۵/۹۶                                                       | ۳۱/۵۸                                          | DMF/ $\text{Co}(\text{acac})_2$ | ۱     |
| ۲۲/۱۷                                | ۱۲۷/۸                                                    | —                                                           | ۶۴/۴۶                                          | DMF/ $\text{ZnCl}_2$            | ۲     |
| ۳۳/۳۶                                | ۱۵۲/۸                                                    | —                                                           | ۷۸                                             | DMF/ $\text{SnCl}_2$            | ۳     |
| ۱/۴                                  | ۳۲۱/۶                                                    | ۲۹۰/۸                                                       | ۲۳/۷                                           | $\text{TiCl}_4$ /MCM-41         | ۴     |
| ۰/۹                                  | ۱۴۰/۳۷                                                   | ۱۱۶/۵۹                                                      | ۲۵/۵۶                                          | $\text{TiCl}_4$ /SPB            | ۵     |

۱- از طیف  $^1\text{H NMR}$  محاسبه شده است.

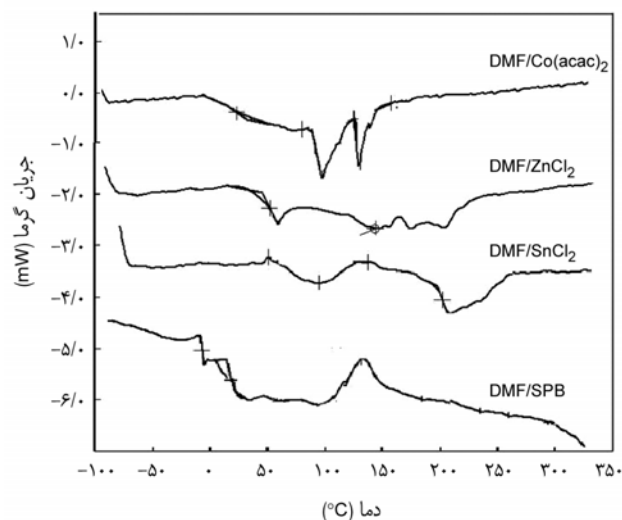


استات ( $T_{g, \text{branching center}}$ ) و پیک در دمای  $122/8^{\circ}\text{C}$  مربوط به پلی وینیل استات خطی ( $T_{g, \text{linear polymer}}$ ) [۹-۱۳] است (شکل ۳-الف و جدول ۳). در طیف DSC پلیمر شدن توده‌ای پلی وینیل استات، ۴ پیک مجزا دیده می‌شود.

پیک در دمای  $97/7^{\circ}\text{C}$ ، مربوط به اجزای پلی وینیل استات ( $T_g$ )  $(P_{VAc})$  [۸]، پیک در دمای  $142/6^{\circ}\text{C}$  مربوط به مراکز شاخه‌ای اجزای پلی وینیل استات ( $T_{g, \text{branching center}}$ ) و پیک‌های در دمای  $263/6$  و  $300/4^{\circ}\text{C}$  مربوط به پلی وینیل استات خطی ( $T_{g, \text{linear polymer}}$ ) است (شکل ۳-ب و جدول ۴) [۹، ۱۱]. دمای انتقال شیشه‌ای پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف در شکل ۴ نشان داده شده است. خواص گرمایی پلی وینیل استات حاصل از این کاتالیزورها دلالت بر ریزساختارهای مختلف دارد [۴، ۱۱، ۱۵، ۱۶]. دمای انتقال شیشه‌ای کمتر برای پلی وینیل استات حاصل از پلیمر شدن توده‌ای در مجاورت ذرات سیلیکونی  $\text{TiCl}_4$  در دو دمای ۱- و  $26^{\circ}\text{C}$  دلالت بر دو موضع مختلف کاتالیزورها در واکنش پلیمر شدن دارد (شکل ۴). دمای تبلور در  $140^{\circ}\text{C}$  مربوط به بلورینگی کلی پلیمر با ریزساختار جدید پیش از ذوب است. نتایج DSC دلالت بر ساختار بلوری تر  $\text{PSB/TiCl}_4$  نسبت به  $\text{MCM-41/TiCl}_4$  است.

## نتیجه‌گیری

کمپلکس کاتالیزورهای مختلف  $\text{ZnCl}_2$ ،  $\text{Co(acac)}_2$  و  $\text{SnCl}_2$  ذرات میان‌تخلخلی  $\text{MCM-41}$  و  $\text{SPB}$  با لیگاند دی‌متیل فرمامید در پلیمر شدن توده‌ای وینیل استات با آغازگر بنزوئیل پراکسید در فشار محیط بررسی شد. مشاهده شد، در مجاورت کاتالیزورهای مختلف، ریزساختارهای مختلفی وابسته به نوع کاتالیزور و میزان کنترل کاتالیزور بر پلیمر شدن، تشکیل می‌شود. کمپلکس لیگاند دی‌متیل فرمامید، کاتالیزورهای  $\text{Co(acac)}_2$  و ذرات میان‌تخلخلی  $\text{MCM-41}$  و  $\text{SPB}$  سامانه پلیمر شدن رادیکالی وینیل استات را کنترل می‌کنند و منجر به تولید پلی وینیل استات با ساختار مناسب، درصد شاخه‌ای کم و تبدیل زیاد می‌کند. در مجاورت ذرات میان‌تخلخلی  $\text{MCM-41}$  و  $\text{SPB}$  دو مکان مختلف برای آغاز واکنش موجب ایجاد دو ساختار مختلف پلی وینیل استات می‌شوند. کاتالیزورهای  $\text{SnCl}_2$  و  $\text{ZnCl}_2$  کنترل بر سامانه پلیمر شدن ندارند و موجب تشکیل پلی وینیل استات با وزن مولکولی زیاد، توزیع وزن مولکولی پهن و درصد شاخه‌ای زیاد می‌شوند.



شکل ۴- طیف کالری گرماسنجی پوششی تفاضلی پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزور کاتالیست‌های مختلف در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ h.

در حالت توده در شکل‌های ۲-الف و ۲-ب نشان داده شده است. پیک‌های مشخصه پلی وینیل استات در شکل نشان داده شده‌اند. پیک مشخصه مربوط به پروتون‌های گروه متیلن  $d$  (۴/۹ ppm) - پروتون‌های گروه متیلن  $c, e$  (۱/۷-۱/۹ ppm)، پروتون‌های گروه متیل  $g$  (۱/۹ ppm)، پروتون‌های گروه  $\text{OCH}_3$  (۲ ppm)، پروتون‌های گروه انتهایی  $\text{CH}_2$  (۲/۸-۳ ppm) و پیک مربوط به  $\text{DCl}_3$  (۷/۲ ppm) در شکل دیده می‌شوند [۱]. با تقسیم انتگرال زیر سطح مربوط به گروه‌های انتهایی  $\text{CH}_2$  (۲/۸-۳ ppm) به انتگرال زیر سطح پروتون‌های گروه  $\text{OCH}_3$  (۲ ppm)، درصد شاخه‌ای شدن برای پلی وینیل استات در مجاورت کاتالیزورهای مختلف محاسبه می‌شود.

درصد شاخه‌ای شدن در مجاورت کاتالیزورهای  $\text{Co(acac)}_2$ ،  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{SnCl}_2$  با ذرات میان‌تخلخلی  $\text{MCM-41}$  و  $\text{PSB}$  به ترتیب ۴/۸۱، ۲۲/۱۷، ۳۳/۳۶، ۱/۴۵ و ۰/۹۴ است که نشان دهنده پلیمر شدن کنترل شده در مجاورت کاتالیزور کبالت استواستونات است (شکل ۳) [۴، ۹، ۱۱]. نتایج خطی بودن و بلوری بودن ریزساختار پلی وینیل استات و شاخص پراکندگی کم حاصل از طیف GPC دارد (جدول ۲).

## تجزیه گرمایی

در طیف DSC پلی وینیل استات، ۳ پیک مجزا دیده می‌شود. پیک در دمای  $31/5^{\circ}\text{C}$  که مربوط به اجزای پلی وینیل استات ( $T_{g, PVAc}$ ) [۸]، پیک در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  مربوط به مراکز شاخه‌ای اجزای پلی وینیل

## مراجع

1. Semsarzadeh M.A. and Abdollahi M., Kinetic Study of the Free-radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Deuterated Chloroform by  $^1\text{H}$ -NMR Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 3, 1784-1796, 2008.
2. Wakioka M., Baek K.Y., Ando T., Kamigaito M., and Sawamoto M., Possibility of Living Radical Polymerization of Vinyl Acetate Catalyzed by Iron(I) Complex, *Macromolecules*, **35**, 330-333, 2002.
3. Matyjaszewski K. and Davis T.P., *Handbook of Radical Polymerization*, Wiley-Interscience, Hoboken, USA, 2002.
4. Debuigne A, Michaux C., Jerome C., Jerome R., Poli R., and Detrembleur C., Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Acrylonitrile: Kinetics Investigations and DFT Calculations, *Chem. Eur. J.*, **14**, 7623-7637, 2008.
5. Semsarzadeh M.A. and Aghili A., Novel Preparation of Polyethylene from Nano-extrusion Polymerization Inside the Nanochannels of MCM-41/ $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$  Catalysts, *J. Macromol. Sci.*, **45**, 680-686, 2008.
6. Semsarzadeh M.A., Amiri S., and Azadeh M., Controlled Radical Polymerization of Vinyl Acetate in the Presence of Mesoporous Silica Supported  $\text{TiCl}_4$  Heterogeneous Catalyst, *Bul. Mater. Sci.*, **35**, 3, 1-8, 2012.
7. Pietrasik J., Hui C.M., Chaladaj W., Dong H., Choi J., Jurczak J., Bockstaller M.R., and Matyjaszewski K., Silica-Polymethacrylate Hybrid Particles Synthesized Using High-Pressure Atom Transfer Radical Polymerization, *Macromol. Rapid Commun.*, **32**, 295-301, 2011.
8. Semsarzadeh M.A. and Eshtad M., Polymerizations of Vinyl Acetate in Solution, *Iran. Polym. J.*, **6**, 261-268, 1997.
9. Debuigne A., Caille J.R., and Jerome R., Highly Efficient Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 1101-1104, 2005.
10. Bryaskova R., Detrembleur C., Debuigne A., and Jerome R., Cobalt-mediated Radical Polymerization (CMRP) of Vinyl Acetate Initiated by Redox Systems: Toward the Scale-up of CMRP, *Macromolecules*, **39**, 24, 8263-8268, 2006.
11. Semsarzadeh M.A. and Amiri S., Controlled Free Radical Polymerization of Vinyl Acetate with Cobalt Acetoacetate, *J. Chem. Sci.*, **124**, 2, 521-527, 2012.
12. Debuigne A., Caille J.R., Detrembleur C., and Jerome R., Effective Cobalt Mediation of the Radical Polymerization of Vinyl Acetate in Suspension, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3439-3432, 2005.
13. Kamigaito M., Ando T., and Sawamoto M., Metal Catalyzed Living Radical Polymerization, *Chem. Rev.*, **101**, 3689-3745, 2001.
14. Sandler S.R., *Polymer Synthesis*, 2nd Ed., Academic, New York, 1992.
15. Wang J.S. and Matyjaszewski K., Controlled Living Radical Polymerization Atom Transfer Radical Polymerization in the Presence of Transition-metal Complexes, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 20, 5614-5615, 1995.
16. Kaneyoshi H. and Matyjaszewski K., Effect of Ligand and n-Butyl Acrylate on Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate, *Macromolecules*, **38**, 8163-8169, 2005.
17. Debuigne A., Michaux C., Jerome C., Jerome R., and Poli R., Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Acrylonitrile: Kinetics Investigations and DFT Calculations, *Chem. Eur. J.*, **14**, 25, 7623-7637, 2008.