

پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید در حضور آغازگر پتاسیم پرسولفات در فاز محلول ۱. مطالعه سینتیک واکنش به کمک تکنیک $^1\text{H-NMR}$

مهدی عبداللهی^۱، علیرضا مهدویان^{۱*}، حمیدرضا بیژن زاده^۲

۱. تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲. تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده شیمی

E-mail: A.MAHDAVIAN@PROXY.IPL.AC.IR

چکیده

پلیمریزاسیون رادیکالی و محلولی اکریل آمید در حضور آغازگر پتاسیم پرسولفات در حلال D_2O تا تبدیل بالا توسط اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ با قدرت تفکیک بالا مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک واکنش بر اساس داده‌های بدست آمده از طیف‌های مربوطه در زمان‌های مختلف طی پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون مطالعه شد. با پردازش داده‌ها، معادله سرعت این واکنش پلیمریزاسیون بدست آمد و درجه واکنش نسبت به هر کدام از اجزای موجود در معادله سرعت تعیین شد. درجه واکنش نسبت به غلظت آغازگر با معادله سرعت کلاسیک (۰/۴۵) مطابقت داشت، در حالیکه نسبت به غلظت مونومر بزرگتر از واحد (۱/۴۹) بود. تاثیر دما هم بر سرعت پلیمریزاسیون بررسی شد و انرژی فعالسازی $48/4 \text{ KJ/mol}$ در محدوده دمایی $75-60^\circ\text{C}$ بدست آمد.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون رادیکالی؛ $^1\text{H-NMR}$ ؛ اکریل آمید؛ سینتیک؛ انرژی فعالسازی

مقدمه

در سال‌های اخیر، دانشمندانی که با مسائل زیستی در ارتباط هستند توجه ویژه‌ای به پلیمرهای محلول در آب معطوف داشته و سعی در توسعه سیستم‌های آبی دارند تا خطرات محیطی حلال‌های آلی را برطرف کنند. از این رو، پلیمرهای محلول در آب به طور گسترده در صنایع مختلفی نظیر Oil-well stimulation, Water treatment, Mineral processing به کار می‌روند [۱]. پلی‌اکریل آمید یکی از مهمترین پلیمرهای سنتزی محلول در آب می‌باشد [۲]. پلی‌اکریل آمید و مشتقات آن در

الکتروفورز، چسب‌ها، Oil-well stimulation و Paper reinforcement کاربرد وسیعی دارند [۳]. با توجه به اهمیت صنعتی پلی‌اکریل آمید مطالعه دقیق سینتیک پلیمریزاسیون آن به منظور بهینه سازی فرایند پلیمریزاسیون و کنترل مشخصه محصول نهایی ضروری می‌باشد. داده‌های گزارش شده در مقالاتی که سینتیک پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید در حلال آبی را بررسی کرده‌اند به تبدیل‌های پایین به ویژه کمتر از ۱۰٪ تبدیل محدود می‌شوند. اولین گزارش در رابطه با بررسی سینتیک پلیمریزاسیون اکریل آمید در فاز آبی با آغازگر پرسولفات توسط Riggs و

موجود در محلول که به عنوان بازدارنده واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی عمل میکند از محیط حذف شود. به منظور جلوگیری از شروع واکنش قبل از قرار دادن نمونه‌ها در محفظه NMR، تهیه نمونه و هوازادایی آن در 0°C انجام گرفت. تمام آزمایش‌های $^1\text{H-NMR}$ گزارش شده در این مطالعه در اسپکترومتر Bruker Avance 500 NMR انجام گرفته است. قبل از وارد کردن نمونه‌ها در محفظه NMR، دمای محفظه در دمای مورد نظر (یعنی دمایی که در آن آزمایش‌های سینتیکی NMR انجام گرفتند) توسط واحد کنترل دمایی (BVT3000 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) به تعادل رسید. بعد از تنظیم کردن دمای محفظه در دمای آزمایش، لوله نمونه حاوی مخلوط واکنش وارد محفظه شد و تا کامل شدن واکنش تا حد 100٪ تبدیل، طیف‌ها در فاصله زمانی 1 دقیقه ثبت شدند. تمام شرایط واکنش و مقادیر مواد استفاده شده در جدول‌های 3-1 آمده است.

نتایج و بحث

تکنیک‌های اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ از جمله متداولترین روشهای موجود در مطالعه سینتیک و مکانیسم واکنش می‌باشند. این تکنیک‌ها در بدست آوردن و ثبت داده‌های مربوط به پیشرفت واکنش از دقت و صحت کافی برخوردار هستند. با این وجود، در بعضی موارد محدودیتهایی در استفاده از تکنیک‌های مذکور وجود دارد که عبارتند از: (1) وقتی که سرعت واکنش خیلی بالا باشد و شرایط ایزوترمال بودن واکنش را بهم زند، (2) زمانی که محصول بدست آمده نا محلول باشد و رسوب تشکیل دهد و (3) زمانی که پیک‌های مشخصه مواد اولیه و محصول از هم جدا نشوند و با همدیگر همپوشانی کنند. البته اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ با توجه به حساسیت بیشتر و سرعت بالای جمع‌آوری داده‌ها بر $^{13}\text{C-NMR}$ ترجیح داده می‌شود. در شکل 1 طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط اکریل آمید و پلی‌اکریل آمید نشان داده شده است. جابجایی شیمیایی

همکارانش منتشر شده است که پیشرفت واکنش را با تکنیک دیلاتومتری دنبال کرده‌اند [5]. در تکنیک دیلاتومتری، اختلاف حجمی ناشی از تفاوت زیاد دانسیته میان مونومر و پلیمر طی پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون ثبت می‌شود. این روش می‌تواند مشخصه خوبی برای تعیین میزان پیشرفت واکنش باشد. اخیراً نیز Lin با تکنیک وزن سنجی، پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید را در حضور آغازگر پتاسیم پرسولفات مشابه با شرایط واکنش Riggs تا تبدیل‌های بالاتر بررسی کرده است [6]. با توجه به توسعه تکنیک‌های تجزیه دستگاہی، وزن سنجی که یکی از ساده‌ترین و معمول‌ترین روش‌های مستقیم در دنبال کردن واکنش‌های پلیمریزاسیون می‌باشد در مقایسه با تکنیک‌های پیشرفته از دقت کافی برخوردار نمی‌باشد. علت این امر وجود چندین مرحله در روش وزن سنجی یعنی نمونه برداری، متوقف کردن واکنش، ترسیب، صاف کردن، خشک کردن و توزین می‌باشد که باعث به هدر رفتن نمونه و کاهش دقت می‌شود.

در این پژوهش، سینتیک واکنش پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید در حضور آغازگر پتاسیم پرسولفات در حلال D_2O به کمک اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ با قدرت تفکیک بالا بررسی شده است. با پردازش داده‌ها، معادله سرعت واکنش پلیمریزاسیون بدست آمد و درجه واکنش نسبت به هر کدام از اجزای موجود در معادله سرعت و نیز انرژی فعالسازی و ثابت آرنیوس تعیین گردید.

تجربی

اکریل آمید و پتاسیم پرسولفات (KPS) گرید آزمایشگاهی از شرکت مواد شیمیایی مرک تامین شد و بدون خالص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. دوتریم اکسید (D_2O) به عنوان حلال از شرکت شیمیایی ARMAR خریداری شد. محلول‌های تهیه شده در لوله‌های NMR با گاز آرگون (خلوص 99/9٪) هوازادائی شدند تا اکسیژن

که دمای آن در 60°C تنظیم شده بود قرار گرفت. در لحظه $t = 0 \text{ min}$ هیچ نشانه‌ای از پلیمر وجود نداشت. پس از گذشت ۲۲ دقیقه تقریباً تمام مونومرها پلیمریزه شده و فقط مقادیر خیلی کمی از مونومر باقی ماند. این بدان معناست که واکنش پلیمریزاسیون در عرض فقط ۲۲ دقیقه تا تبدیل بالا (تقریباً ۱۰۰٪) پیش رفته است.
با مقایسه مساحت پیک‌های مونومر و پلیمر طبق معادله زیر می‌توان میزان تبدیل (براساس مول) را محاسبه کرد:

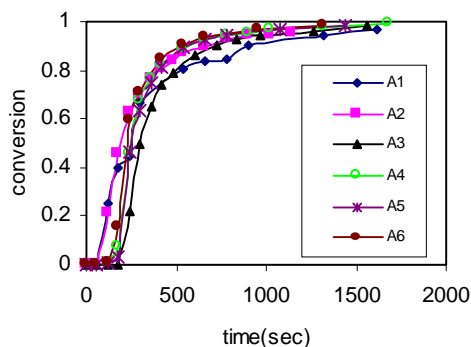
$$\pi = \frac{A_p}{A_p + A_m} \quad (\text{معادله ۱})$$

که π میزان تبدیل، A_m سطح زیر پیک مونومر و A_p سطح زیر پیک پلیمر تشکیل شده می‌باشد.
تغییرات تبدیل بر حسب زمان برای نمونه‌های مختلف در شکل ۲ رسم شده است. بدیهی است که در ده دقیقه اول پیشرفت واکنش تا حدود ۹۰٪ می‌باشد.

با در نظر گرفتن معادله سرعت پلیمریزاسیون زیر (معادله ۲)، می‌توان کسر مونومر تبدیل شده در فاصله زمانی Δt را برای محاسبه سرعت انتشار به کار برد:

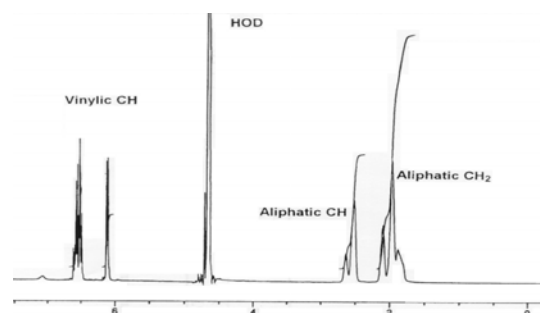
$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = K[M]^n [I]^p = \frac{d\pi}{dt} \cdot [M_0] \quad (\text{معادله ۲})$$

که $[I]$ غلظت آغازگر و $[M_0]$ غلظت اولیه مونومر می‌باشد.



شکل ۲. تغییرات تبدیل بر حسب زمان در غلظت‌های متفاوت مونومر

پروتون‌های وینیلی مونومر اکریل‌آمید در محدوده $6.70 - 6.00 \text{ ppm}$ ظاهر می‌شوند. بعد از پلیمریزاسیون، جابجایی شیمیایی پروتون‌های کربن آلیفاتیک موجود در زنجیر اصلی پلیمر در $2.70 - 1.70 \text{ ppm}$ ظاهر خواهند شد. بنابراین، جابجایی شیمیایی مشخصه مونومر و پلیمر به اندازه کافی از هم فاصله دارند و سطح زیر پیک آنها معیار خوبی برای دنبال کردن پیشرفت واکنش به منظور بررسی کمی مطالعات سینتیکی می‌باشد.



شکل ۱. طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط اکریل‌آمید و پلی‌اکریل‌آمید

۱) تعیین درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر

در این سری از آزمایش‌ها، دما و غلظت آغازگر ثابت نگهداشته شدند و محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از اکریل‌آمید تهیه شدند (جدول ۱).

جدول ۱. تغییرات غلظت اکریل‌آمید در غلظت آغازگر و دمای ثابت^۱

غلظت اکریل‌آمید (مولار)	آزمایش
9.14×10^{-2}	A1
1.91×10^{-1}	A2
3.32×10^{-1}	A3
4.78×10^{-1}	A4
6.47×10^{-1}	A5
8.82×10^{-1}	A6

^۱ غلظت آغازگر $4 \times 10^{-2} \text{ M}$ و دما 60°C

به منظور جلوگیری از شروع واکنش قبل از قرار دادن آن در محفظه NMR، تهیه محلول و اکسیژن‌زدایی در 0°C انجام گرفت. لوله NMR حاوی مخلوط واکنش در محفظه نمونه

جدول ۲. تغییرات غلظت آغازگر (مولار) در غلظت ثابت مونومر و دمای ثابت^۱

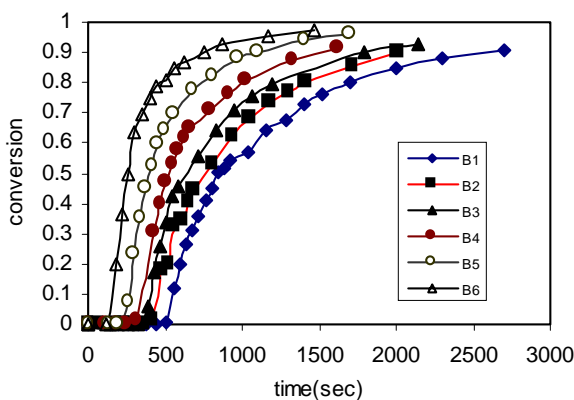
غلظت پتاسیم پرسولفات	آزمایش
6.28×10^{-3}	B1
9.25×10^{-3}	B2
1.37×10^{-2}	B3
2.00×10^{-2}	B4
4.00×10^{-2}	B5
6.99×10^{-2}	B6

^۱ غلظت اکریل آمید 0.314M و دما 60°C

با استفاده از نتایج بدست آمده، تغییرات تبدیل بر حسب زمان در غلظت‌های متفاوت پتاسیم پرسولفات رسم شد (شکل ۴). همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش غلظت آغازگر، سرعت تبدیل افزایش یافت و زمان لازم برای شروع واکنش کاهش یافت.

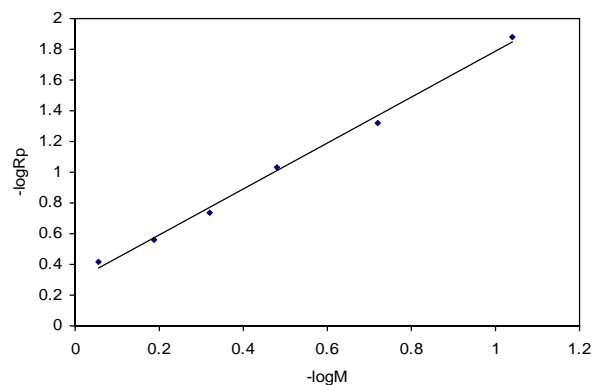
تغییرات $-\log R_p$ بر حسب $-\log [I]$ رسم شد (شکل ۵) و شیب آن تعیین شد. لذا می‌توان شیب بدست آمده را به عنوان درجه واکنش نسبت به غلظت آغازگر ($p = 0.45$) در نظر گرفت.

در اینجا سرعت پلیمریزاسیون نسبت به غلظت آغازگر با تئوری کلاسیک سینتیک مطابقت دارد. طبق این تئوری، سرعت پلیمریزاسیون با ریشه مربع غلظت آغازگر متناسب است [۷-۱۲].



شکل ۴. تاثیر غلظت آغازگر بر تغییرات تبدیل بر حسب زمان

سرعت تبدیل $(\frac{d\pi}{dt})$ از شیب قسمت خطی این منحنی‌ها (درصد تبدیل‌های پایین) محاسبه شد. با داشتن سرعت تبدیل، سرعت پلیمریزاسیون (R_p) محاسبه می‌شود. سپس $-\log R_p$ بر حسب $-\log [M]$ مطابق شکل ۳ رسم شد. شیب خط بدست آمده نشان‌دهنده درجه واکنش نسبت به غلظت مونومر (n) می‌باشد.

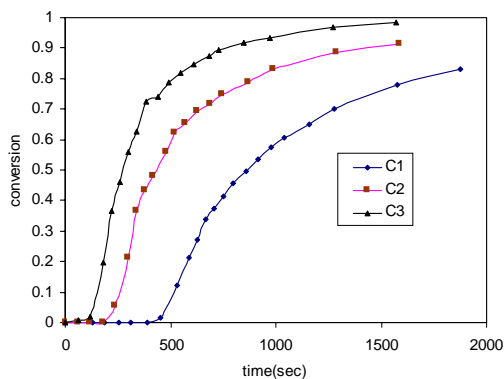


شکل ۳. منحنی تغییرات $-\log R_p$ بر حسب $-\log [M]$

مقدار $n = 1/49$ که برای این واکنش پلیمریزاسیون بدست آمد با مقدار گزارش شده توسط Riggs و همکارانش [۴] ($n = 1.25$) و نیز Lin ($n = 1.26$) [۶] مطابقت ندارد.

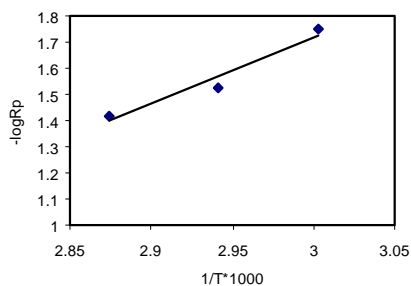
۲) تاثیر غلظت آغازگر بر سرعت پلیمریزاسیون

محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از آغازگر پتاسیم پرسولفات تهیه شدند و دما و غلظت مونومر ثابت نگهداشته شد (جدول ۲). این سری از آزمایش‌ها هم مشابه با شرایط ذکر شده در بخش قبلی اجرا شدند با این تفاوت که پارامتر متغیر در این آزمایش‌ها فقط غلظت آغازگر بود.

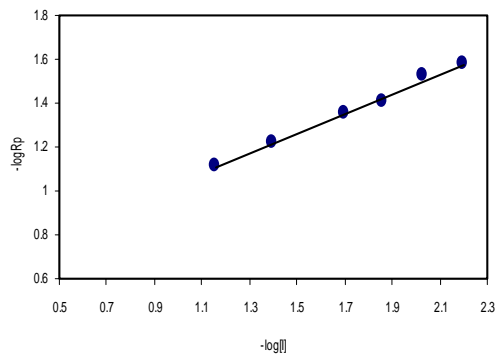


شکل ۶. تغییرات تبدیل بر حسب زمان در دماهای مختلف

با توجه به معادله ۳، غلظت اولیه مونومر و آغازگر (جدول ۳) و عرض از مبدأ در شکل ۷ مقدار K_0 برای این واکنش پلیمریزاسیون $\frac{lit}{mol \cdot min}$ 6.81×10^7 بدست آمد که با مقدار K محاسبه شده از معادله ۲ و شکل‌های ۳ و ۵ کنترل شد. از روی عرض از مبدأ در شکل ۳ و شکل ۵ می‌توان مقدار K را در دو شرایط مختلف اما در دمای ثابت پیدا کرد. با در دست داشتن میانگین K از این دو آزمایش، E_a و دمای آزمایش ($60^\circ C$) می‌توان K_0 را محاسبه کرد. مقدار K_0 بدست آمده با این روش دوم $\frac{lit}{mol \cdot min}$ 7.01×10^7 بود که با مقدار مستقیماً محاسبه شده از شکل ۷ توسط معادله ۳ تقریباً یکسان می‌باشد. این امر روش محاسباتی ما و صحت مقدار K_0 گزارش شده را تایید می‌کند.



شکل ۷. منحنی تغییرات $\log R_p$ بر حسب $1000/T$



شکل ۸. منحنی تغییرات $\log R_p$ بر حسب $\log [I]$

۳) محاسبه انرژی فعالسازی (E_a) و ثابت آرنیوس (K_0)

سه نمونه با غلظت‌های یکسان از مونومر و آغازگر تهیه شدند و در دماهای مختلف پلیمریزه شدند (جدول ۳).

تغییرات تبدیل بر حسب زمان در سه دمای مختلف در شکل ۶ رسم شده است. بدیهی است که با بالا رفتن دمای واکنش سرعت تبدیل افزایش یافته و زمان کمتری را لازم خواهد داشت تا تبدیل کامل انجام گیرد.

با در نظر گرفتن معادله سرعت عمومی (معادله ۳) و رسم $\log R_p$ بر حسب عکس دمای مطلق (شکل ۸)، می‌توان E_a را از روی شیب خط و K_0 را از روی عرض از مبدأ خط محاسبه کرد.

$$\log R_p = \log(K_0[M]^n[I]^p) - \left(\frac{E_a}{R}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (\text{معادله } ۳)$$

در نتیجه، انرژی فعالسازی (E_a) پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید در حلال D_2O و در حضور پتاسیم پرسولفات $48/4 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ بدست آمد.

جدول ۳. آزمایش‌های مربوط به بررسی تاثیر دما بر روند پلیمریزاسیون در غلظت‌های ثابت مونومر و آغازگر^۱

دما ($^\circ C$)	آزمایش
60	C1
67	C2
75	C3

^۱ غلظت مونومر 0.198M و غلظت آغازگر $9.02 \times 10^{-3} M$

نتیجه گیری

- Collinson E., Dainton F. S., Mc Naughton G. S., Trans. Faraday Soc. Vol. 53, p476, 1957.
- Collinson E., Dainton F. S., Mc Naughton G. S., Trans. Faraday Soc., Vol.53, p499, 1957.
- Dainton F. S., Tordoff M., Trans. Faraday Soc., Vol.53, p.666, 1958.
- Venkatarao K., Santappa M., J. Polym. Sci. Part A-1, Vol.5, p637, 1967.
- Ishige T., Hamielec A. E., J. Appl. Polym. Sci. Vol.17, p1479, 1973.
- Cavell E. A. S., Makromol. Chem. Vol. 54, p70, 1962.

تکنیک اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ از جمله مناسب ترین روشهای موجود در مطالعه سینتیک و مکانیسم واکنشها است. علت این امر صحت و دقت بالای این تکنیک در بدست آوردن و ثبت On-line داده های مربوط به پیشرفت واکنش می باشد. پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل آمید در حضور پتاسیم پرسولفات در حلال D_2O تا تبدیل بالا توسط اسپکتروسکوپی $^1\text{H-NMR}$ با قدرت تفکیک بالا مورد بررسی قرار گرفت. سینتیک واکنش براساس داده های بدست آمده از طیف های مربوطه در زمان های مختلف طی پیشرفت واکنش پلیمریزاسیون بررسی گردید. با پردازش داده ها، معادله سرعت مربوط به این واکنش پلیمریزاسیون بدست آمد و درجه واکنش نسبت به هر یک از اجزای موجود در معادله سرعت و همچنین انرژی فعال سازی و ثابت آرنیوس تعیین شدند که بصورت زیر آمده است.

$$R_p = - \frac{d[M]}{dt} = K_0 e^{-E_a/RT} [M]^{1.49} [I]^{0.45}$$

$$K_0 = 6.81 \times 10^7 \frac{\text{Lit}}{\text{mol. min}}$$

$$E_a = 48.4 \text{ KJ.mol}^{-1}$$

تقدیر و تشکر

بدینوسیله از پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران و نیز TWAS بواسطه حمایت مالی در اجرای این پروژه تشکر و قدردانی می گردد.

مراجع

- Kurenkov V. F., Mysgchenkov V. A., Eur. Polym. J., Vol.16, p1229, 1980.
- George M. H., Ghosh A., J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., Vol.16, p981, 1978.
- Inoue Y., Fukutomi T., Chujo R., Polym. J., Vol.15, p103, 1983.
- Riggs J. P., Rodriguez F., J. Polym. Sci. Part A-1, Vol.5, p3151, 1967.
- Riggs J. P., Rodriguez F., J. Polym. Sci. Part A-1, Vol.5, p3167, 1967.
- Lin H.-R., Eur. Polym. J., Vol.37, p1507, 2001.