

تأثير تركيز الفيروسين في النسبة المئوية للتحويل والوزن الجزيئي لبولي (ميثاكريلات المثل) المتجانس

مدرس مساعد علا كامل الخالدي أستاذ هادي سلمان اللامي

قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة البصرة، البصرة، العراق.

البريد الإلكتروني: hadisalman54@yahoo.com

استلام البحث 2016/10/12

قبول النشر 2017/ 2/14



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

الخلاصة:

تناول البحث دراسة تأثير تركيز الفيروسين المضاف (0.00، 2.15×10^{-3} ، 4.30×10^{-3} ، 8.60×10^{-3} و 12.9×10^{-3}) في بلمرة الكتلة بالجذور الحرة لمونيمر ميثاكريلات المثل، أجريت البلمرة تحت ظروف ثبوت تركيز كل من المونيمر والبادئ (فوق أوكسيد البنزويل) ودرجة الحرارة 60°C . شُخصت البوليمرات الناتجة بواسطة طيف الأشعة تحت الحمراء.

قورنت نتائج البلمرة بوجود الفيروسين ومع عدم وجوده عند نسبة تحول بنحو (10%) فقط، حيث أظهرت تأثير الفيروسين في نسبة التحول إذ وجد ان نسبة التحول عند تركيز فيروسين 2.15×10^{-3} مول/ لتر تكون بنحو 9.06%، بينما تكون 3.04% عند عدم استعمال الفيروسين (تركيز الفيروسين 0.00 مول/لتر). كما جرى قياس المعدل اللزوجي للوزن الجزيئي لبوليمرات ميثاكريلات المثل الناتجة، حيث أظهرت النتائج زيادة واضحة لهذه الاوزان الجزيئية عند وجود الفيروسين في عملية البلمرة مقارنة بغيابه.

الكلمات المفتاحية: فيروسين، بلمرة جذرية، بولي(ميثاكريلات المثل).

المقدمة :

من أمثلة أنظمة البدء المبنية على الفيروسين وفوق أوكسيد البنزويل التي تحتوي على ثلاثة مكونات (فيروسين- مشتقات الكربازول- فوق أوكسيد البنزويل) مختلفة إذ تكون مناسبة لبلمرة مونمرات الفينيل [7]. وفي الأونة الأخيرة، اقترحت معدلات جديدة هي معقدات Clathrochelate المحتوية على الفيروسينايل والتي تمتلك فعالية بوصفها معجلات عالية في عمليات البلمرة المختلفة [8,9].

ان ميكانيكية بلمرة الجذور الحرة بوجود الفيروسين في محيط التفاعل الموضحة في المخطط (1) التي أستنتجت بالاعتماد على القياسات الطيفية التي اشار اليها الباحثان كاليندا (Kalenda) وجارسيك (Jarusek) [4]، حيث يوضح المخطط تكون معقد الفيروسينيوم ذا اللون الاخضر والجذر الفعال في المرحلة الاولى، أما في المرحلة الثانية فيتحول اللون الاخضر للمعقد الى اللون الاصفر- برتقالي، ان تغير اللون نتيجة لتفكك معقد الفيروسينيوم الى الفيروسين وجذر آخر، ومن ثم يكون الفيروسين الحر قادراً على بدء تفاعل آخر مع باديء فوق أوكسيد البنزويل من

وجدت كيمياء المركبات العضوية المعدنية تطبيقات واسعة النطاق، وفي مختلف فروع الكيمياء الصناعية مثال ذلك مركبا الفثالوسيانين [1] والفيروسين [2]. إن دراسة تأثير الأوكسدة والأختزال للفيروسين أثبتت بانها ذات قيمة كبيرة إذ أستعمل بوصفه مسرعاً للتفاعلات في عملية البلمرة والبلمرة المشتركة في ظل درجات الحرارة الاعتيادية والمعتدلة، وأظهر تطبيقات مهمة اقتصادياً لتحقيق التحسن في بيئة العمل والمعيشة [3,4].

أستعمل الفيروسين ومشتقاته بوصفه معجلات بنجاح في عمليات البلمرة المختلفة، إذ درست بلمرة الجذور الحرة المتجانسة إلى مونمرات ميثاكريلات المثل والستايرين، بأستعمال الباديء فوق أوكسيد البنزويل (Benzoyl peroxide) أو أزو- ثنائي- نتريل إيزو البيوتريل (AIBN) بوجود المشتقات الحلقية غير المتجانسة للفيروسين. في هذه الحالة، يمثل الباديء مع مشتقات الفيروسين أنظمة ذات كفاءة عالية تجعل امكانية بلمرة ميثاكريلات المثل بمعدلات وأنظمة عاليتين [5,6].

المونيمر (9.388 مول/لتر) وتمت عملية البلمرة بدرجة حرارة 60°م.

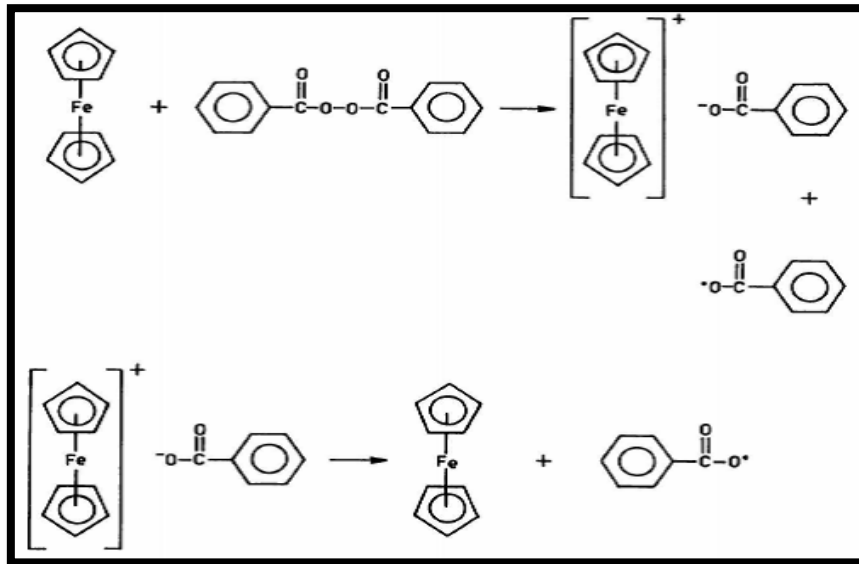
المواد وطرائق العمل :

المواد:

أن جميع المواد المستعملة في هذا البحث تم شراؤها من شركة سكما، وهي مونيمر ميثاأكريلات المثيل وفوق أوكسيد البنزويل والفيروسين والميثانول. وأستعملت جميع المواد دون تنقية ما عدا المونيمر. قبل أستعمال مونيمر ميثاأكريلات المثيل في عملية البلمرة، تمت تنقيته من المواد المضافة اليه بوصفها معوقات عملية بلمرة وذلك بغسله بقمع فصل ثلاث مرات بمحلول 5% هيدروكسيد الصوديوم، ثم غُسل ثلاث مرات بالماء المقطر للتخلص من آثار بقايا هيدروكسيد الصوديوم. ترك المونيمر لمدة 24 ساعة مع كبريتات المغنسيوم اللامائية ورشح، ثم فُطر تحت ضغط مخلخل وأخذ الجزء الأوسط المقطر وحفظ في قنينة داكنة اللون في مكان بارد، أما الجزءان الآخران فيهملان.

خلال تكوين المراكز النشطة في أنظمة البدء من خلال معقدات نقل الشحنة (Charge-transfer-complexes) التي تتفكك بسهولة بوجود المونيمر. يشارك الفيروسين في نمو السلسلة البوليمرية بواسطة ميكانيكية الجذر المعقد-Complex (radical mechanism) حيث يؤدي الجذر الموجب للفيروسينيوم في بلمرة ميثاأكريلات المثيل دوراً مهماً في بدء عملية البلمرة [10,11].

في هذا البحث أستعمل الفيروسين بوصفه مادة مسرعة لبلمرة مونيمر ميثاأكريلات المثيل وتمت دراسة تأثير أضافة تراكيذ مختلفة من الفيروسين في عملية البلمرة على وزن البوليمر الناتج ووزنه الجزيئي ونسبة التحول ومقارنتها في حالة عدم اضافة الفيروسين، حيث يعتمد معدل سرعة البلمرة على الاستقرار الثابت للمعقدات المتكونة بين فوق أوكسيد البنزويل والفيروسين، لذا تم تثبيت كل من تركيز البادئ فوق أوكسيد البنزويل الذي استعمل في هذه الدراسة وهو (1×10^{-5} مول/لتر) وتركيز



مخطط (1): ميكانيكية عمل الفيروسين في بلمرة الجذور الحرة المقترحة من قبل كاليندا (Kalenda) وجارسيك (Jarusek) [4].

طرائق العمل :

بلمرة مونيمر ميثاأكريلات المثيل دون الفيروسين أستعملت بلمرة الكتلة بواسطة الجذور الحرة حيثأديب (1×10^{-5} مول/لتر) من فوق أوكسيد البنزويل في (5 مل) من مونيمر ميثاأكريلات المثيل في دورق زجاجي ثلاثي العنق مجهز بمحرك مغناطيسي مع امرار غاز النيتروجين، ثم نُقل إلى حمام مائي، درجة حرارته مثبتة عند 60 ± 1 °م. أوقفت عملية البلمرة بعد نحو ساعة من الزمن وهذا ما يعادل نسبة تحول تبلغ 10% بحسب الأدبيات [10] ولجميع عمليات البلمرة.

رُسب البوليمر المتكون بأضافة محلول البوليمر إلى الكحول المثيلي (200مل) مع الخلط المستمر، ثم تُرك لمدة زمنية للحصول على ترسيب تام للسلاسل البوليمرية المتكونة خلال عملية البلمرة. ثم أُضيف اليه القليل من الكحول المثيلي للتأكد من أن البوليمر كله قد ترسب. رُشح البوليمر المترسب من الكحول المثيلي بواسطة بودقه زجاجية ذات مرشح مسامي. نقي البوليمر المترسب بإذابته بواسطة الكلوروفورم ثم أُضيف تدريجياً مع التحريك إلى 100مل من الكحول المثيلي مرة أخرى، رُشح البوليمر وجفف بأستعمال فرن تجفيف مفرغ

المختزلة (η_{red})، التي رسمت بالعلاقة مع تراكيز البوليمر المخففة، وميل المنحنيات المستقيمة تمثل اللزوجة الجوهرية $[\eta]$ لكل تركيز التي ترتبط مع الوزن الجزيئي للبوليمر بمعادلة مارك-هوينيك-ساكيورادا (Mark- Houwink -Sakurada) الأتية [12]:

$$[\eta] = kM_v^\alpha$$

إذ $[\eta] =$ اللزوجة الجوهرية. $M_v =$ المعدل اللزوي للوزن الجزيئي للبوليمر. k و α ثابتان يعتمدان على نوع البوليمر والمذيب ودرجة الحرارة.

النتائج والمناقشة:

إن بلمرة الجذور الحرة تتأثر بنوع البادئ والمونيمر ودرجة الحرارة وكذلك بالمواد المضافة إلى وسط التفاعل والتي لها دور فعال في تحديد ميكانيكية البلمرة [10,4] وحركيتها [13,11]. لذا درس تأثير الفيروسين بوصفه مسرع لتفاعلات بلمرة مونيمر ميثاأكريلات المثيل وأجريت عملية البلمرة عند ثبوت تركيز المونيمر والبادئ.

تشخيص بولي(ميثاأكريلات المثيل) بمطيافية الأشعة تحت الحمراء

يوضح الشكل (1) طيف الأشعة تحت الحمراء لبولي (ميثاأكريلات المثيل) المحضر بعدم وجود الفيروسين. يُلاحظ في هذا الطيف حزمة قوية عند الموقع (2951 سم⁻¹) تعزى إلى المط الأهنزاري للأصرة (C-H) الأليفاتية التابعة لمجموعة الميثيلين (-CH₂-) وحزمة أخرى واضحة عند الموقع (1731 سم⁻¹) تعود إلى مجموعة الكربونيل (C=O) التابعة لمجموعة الأستر (-CO-O-) وكذلك حزمتي مط أهنزاري متناظر وغير متناظر عند (1150 و 1192 سم⁻¹) لمجموعة (C-O-C) على التوالي [14].

(Drying vacuum oven) عند درجة حرارة 50°م.

بلمرة ميثاأكريلات المثيل بوجود الفيروسين

أجريت بلمرة الكتلة أيضاً لمونيمر مثيل ميثاأكريلات المثيل بوجود الفيروسين وبدرجة حرارة 60°م، إذ أُستعمل تركيز ثابت من المونيمر والبادئ وتراكيز مختلفة من الفيروسين المذابة في المونيمر نفسه والموضحة في جدول (1). تم التخلص من الفيروسين والمواد غير المتفاعلة عن طريق عملية التذويب والترسيب وتجفيف البوليمر كما في الفقرة السابقة.

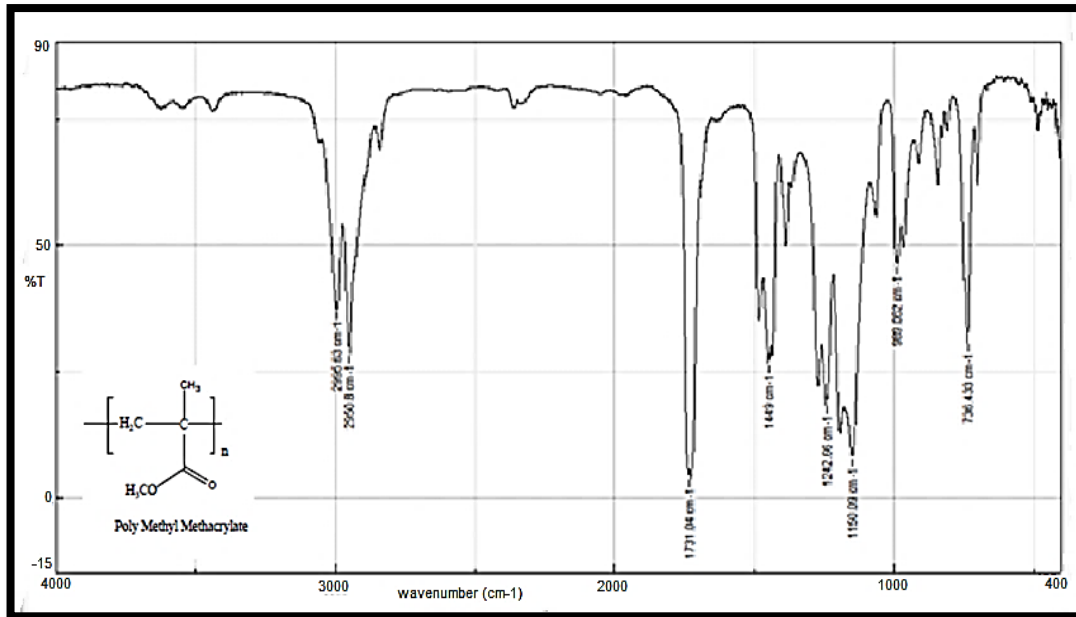
جدول (1): تراكيز المونيمر والبادئ و الفيروسين المذابة بمونيمر ميثاأكريلات المثيل

ت	تركيز المونيمر (مول/لتر)	تركيز البادئ (مول/لتر)	تركيز الفيروسين (مول/لتر)	نسبة التحول (%)
1	9.388	1x10 ⁻⁵	0.00	3.04
2	9.388	1x10 ⁻⁵	2.15x10 ⁻³	9.06
3	9.388	1x10 ⁻⁵	4.30x10 ⁻³	7.11
4	9.388	1x10 ⁻⁵	8.60x10 ⁻³	5.66
5	9.388	1x10 ⁻⁵	12.9x10 ⁻³	4.70

تعيين المعدل اللزوي للوزن الجزيئي لبوليمر ميثاأكريلات المثيل

عُين الوزن الجزيئي لبولي ميثاأكريلات المثيل المحضر بطريقة بلمرة الجذور الحرة وبأستعمال فوق أكسيد البنزويل بوصفه بادئ بطريقتي اللزوجة الذاتية، إذ قيست اللزوجة لمحاليل بولي ميثاأكريلات المثيل في مذيب البنزين وعند درجة حرارة (25±1)°م بأستعمال مقياس اللزوجة نوع أبلهود (Ubbelohde) الذي يتميز بإمكانية إجراء التخفيف بداخله لتحضير تراكيز محاليل البوليمر المخففة الأخرى.

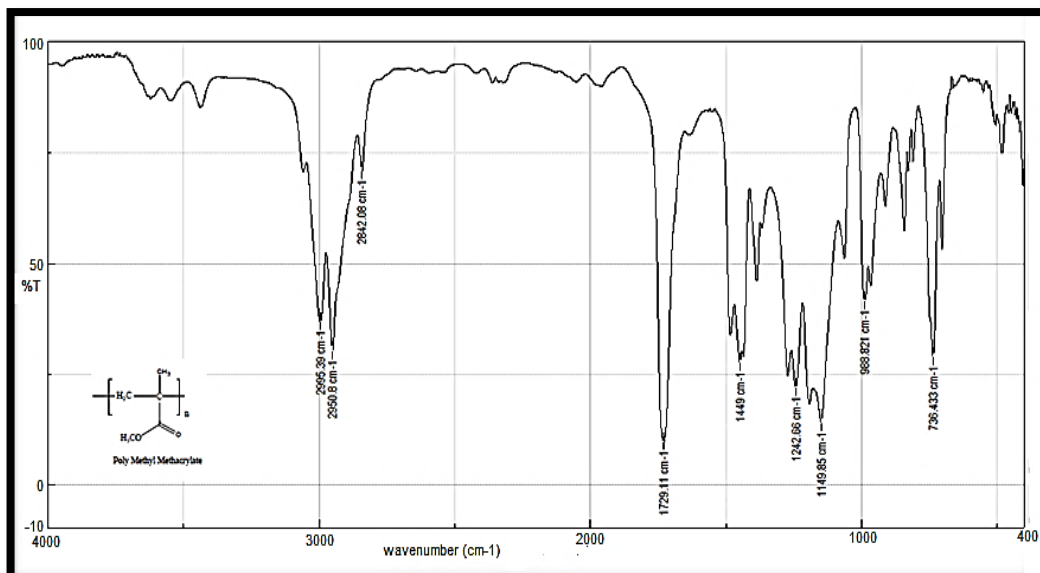
تم حساب اللزوجة النسبية لمحاليل البوليمر المخففة (η_{rel}) من قياس زمن انسياب محلول البوليمر ومن ثم حولت إلى اللزوجة النوعية (η_{sp}) وإلى اللزوجة



شكل (1): طيف الاشعة تحت الحمراء لبولي(ميثاكريلات المثل) بعدم وجود الفيروسين.

تأثير تركيز الفيروسين في الحصيلة ونسبة التحول للبوليمر لتراكيز الفيروسين المضافة الأثر الكبير على معدل سرعة البلمرة كما أشار لها الباحثان كاليندا (Kalenda) وجارسيك (Jarusek) [4] ، والنتائج المستحصل عليها في دراسة الفيروسين بوصفه معجلاً لتفاعلات بلمرة المونيمر ميثاكريلات المثل تؤكد ذلك من خلال تأثيرها في وزن البوليمر الناتج ونسبة التحول المدرجة في الجدول (2).

عند مقارنة طيف بولي(ميثاكريلات المثل) المحضر بوجود الفيروسين بوصفه مسرعاً لتفاعلات بلمرة الجذور الحرة، شكل (2)، لا نجد فروقات تذكر بل تطابق تام تقريباً في مواقع الحزم [15]، مما يثبت عدم تأثير الفيروسين في تركيب البوليمر الناتج.

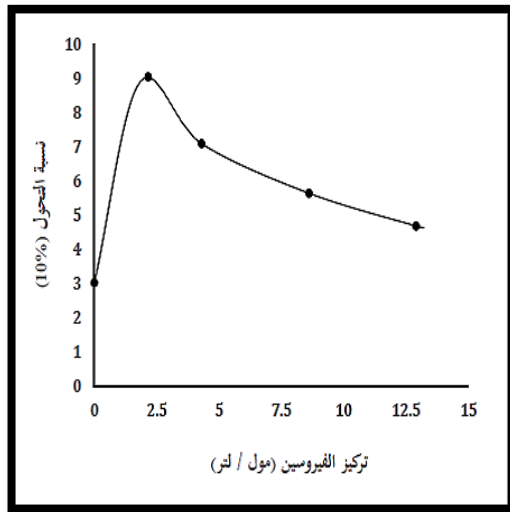


شكل (2): طيف الاشعة تحت الحمراء لبولي(ميثاكريلات المثل) بوجود الفيروسين.

يبين أن وجود الفيروسين يزيد من الحصيلة لوزن بوليمر ميثاكريلات المثل وهناك تركيز مثالي

من هذه النتائج تم رسم العلاقة بين تراكيز الفيروسين المستعملة والأوزان البوليمرية الناتجة، شكل (3)، إذ

دراستهم عن مدى تأثير اضافة الفيروسين في بلمرة مونيير ميثاأكريلات المثيل وتحت ظروف مختلفة [10]، حيث يوضح الشكل (4) العلاقة بين تركيز الفيروسين والحصيلة البوليمرية، إذ لو قورنت حصيلة بوليمر ميثاأكريلات المثيل الناتج دون وجود الفيروسين، أي عند تركيز (0.00 مول/لتر) يكون مقدار تحول مونيير ميثاأكريلات المثيل إلى بولي(ميثاأكريلات المثيل) بنحو (3%)، بينما في حالة تركيز الفيروسين (2.15×10^{-3} مول/لتر) تكون الحصيلة بنحو (9%) خلال المدة الزمنية نفسها مما يؤكد التأثير الواضح للفيروسين للعمل بوصفه مسرعاً لتفاعلات بلمرة الجذور الحرة بداية من الأضافة الأولى للفيروسين ومساهمتها في نمو السلسلة البوليمرية بوساطة ميكانيكية الجذر المعقد أستناداً الى مينوروف وجماعته [10] وسيكيفا وجماعته [11]، ويؤدي الجذرالموجب للفيروسينيوم في بلمرة ميثاأكريلات المثيل دوراً مهماً في بدء عملية البلمرة وعند زيادة تركيز الفيروسين مما يؤدي الى زيادة هذه المراكز الفعالة والمنافسة بينها للحصول على المونيير المتوافر والمثبت تركيزه وكميته مسبقاً مما سينتج عن ذلك نقصان في نسبة التحول وبالحصيلة.



شكل (4): تأثير تركيز الفيروسين في حصيلة بوليمر بولي(ميثاأكريلات المثيل) عند نسبة تحول 10%.

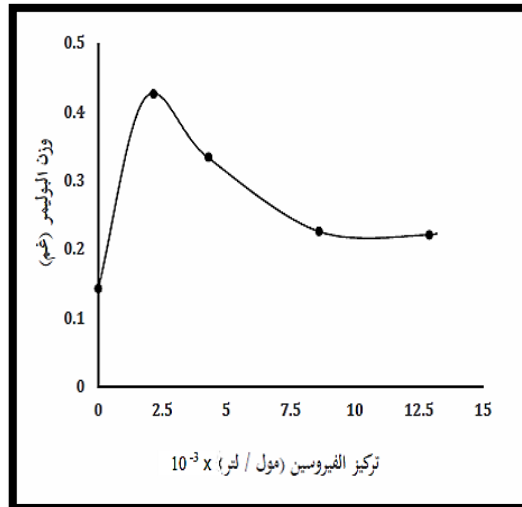
علاقة خطية منتهية بنقطة الأصل نتيجة تخفيف محلول البوليمر الأصلي المستعمل في القياس (0.5غم/100مل) الى (0.05غم/100مل) وميله مساويا للزوج الجوهري (Intrinsic viscosity) [8]، ومن السهولة ملاحظة زيادة قيمة الميل ومن ثم قيمة اللزوجة الجوهريّة باستعمال الفيروسين بوصفه مادة مسرعة ومتناقصّة تدريجياً مع الاضافة المتزايدة من الفيروسين، وتكون هذه الزيادة أوضح عند رسم العلاقة ما بين اللزوجة الجوهريّة وتركيز الفيروسين

للفيروسين عند (2.15×10^{-3} مول/لتر) حيث يصل وزن البوليمرالناتج أعلى ما يمكن بين التراكيز المستعملة، وعلى الرغم من التناقص الواضح بالحصيلة مع زيادة تركيز الفيروسين المضاف إلا أن وزن البوليمرمازال أعلى من حالة بلمرة مونيير ميثاأكريلات المثيل دون اضافة الفيروسين، أي عند تركيز (0.00 مول/لتر) له.

جدول (2): وزن ونسبة التحول لبوليمر ميثاأكريلات المثيل بتركيز فيروسين مختلفة

نسبة التحول (10%)	وزن البوليمر (غم)	تركيز الفيروسين (10^{-3} مول/لتر)
3.04	0.143	0.00
9.06	0.426	2.15
7.11	0.334	4.30
5.66	0.266	8.60
4.70	0.221	12.9

كما تم حساب الحصيلة البوليمرية عند نسبة (10%) اي نسبة مونيير ميثاأكريلات المثيل المتحوّلة خلال مدة زمنية قدرت بساعة واحدة (60 دقيقة) استناداً الى ما توصل اليه الباحثون مونيروف وجماعته من

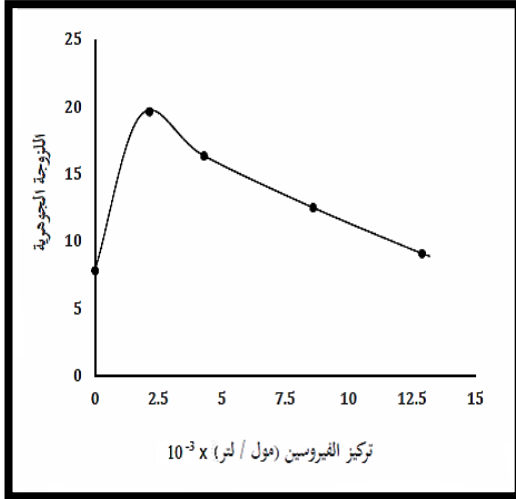


شكل (3): تأثير تركيز الفيروسين في وزن البوليمر (ميثاأكريلات المثيل).

تأثير تركيز الفيروسين في الوزن الجزيئي لبولي(ميثاأكريلات المثيل)

يعد الوزن الجزيئي للبوليمرات من العوامل المهمة والمميزة لها والتي يجب تعيينها، أستعملت طريقة قياس اللزوجة في هذا البحث. أستخرجت اللزوجة الجوهريّة من رسم العلاقة بين اللزوجة المختزلة (Reduced viscosity) الناتجة من قسمة اللزوجة النوعية على التركيز المعبر عنه بالغرام لكل 100مل من المذيب وتركيز البوليمر، شكل (5). تتكون لدينا

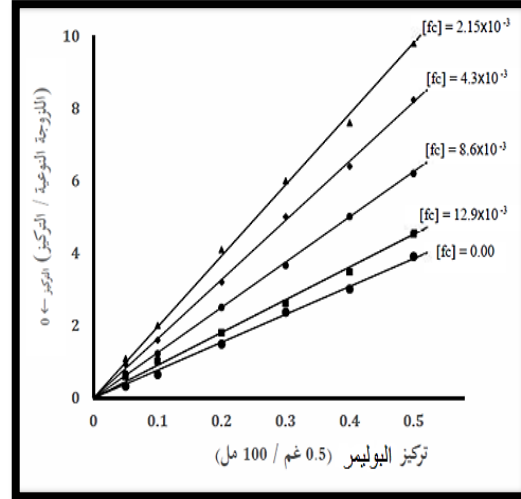
الحصيلة ونسبة التحويل، ومتفقة تماماً مع القياسات الحركية التي قام بها كل من الباحثين كاليندا (Kalenda) وجارسيك (Jarusek) أيضاً [4].



شكل (6): تأثير تركيز الفيروسين في اللزوجة الجوهرية لبوليمر (ميثاكريلات المثيل).

ويلاحظ من الشكل (7) الذي يمثل العلاقة بين الوزن الجزيئي للبوليمر وتركيز الفيروسين، أن الأوزان الجزيئية لبولي ميثاكريلات المثيل تزداد بوجود الفيروسين بوصفه مسرعاً لتفاعلات البلمرة عن ما هو الحال في غيابه، ولكن تبقى الزيادة متأثرة بتركيز الفيروسين ويعزى السبب إلى أن الفيروسين يعمل على التحكم بعملية انطلاق الجذور الحرة من البادئ وبحسب مخطط (1)، مما يزيد من طول السلسلة البوليمرية مؤدية إلى زيادة في الوزن الجزيئي للبوليمر، ولكن عند ثبوت تركيز البادئ، فإن أي زيادة في تركيز الفيروسين ستولد تنافساً أكثر على الجذور الحرة المتفككة من بادئ فوق أكسيد البنزويل مما يزيد من عدد الجذور الحرة المتوافرة لبدء عملية البلمرة وهي الحالة الاعتيادية ولكن بنحسب أكثر من قبل الفيروسين، مما يزيد من عدد السلاسل البوليمرية وحدث قصر في طولها، مسببة نقصاناً في الوزن الجزيئي وخاصة عند ثبوت تركيز المونيمر وهو الحال هنا ولكن يبقى تأثير الفيروسين بوصفه مادة مسرعة لعملية البلمرة واضحاً بدلالة بقاء الوزن الجزيئي للبوليمرات المحضرة بوجود الفيروسين بصورة عالية من حالة عدم وجوده، جدول (3). يتضح من هذه النتائج ما للفيروسين وتراكيزه المختلفة من تأثير واضح وجلي في سرعة التفاعل، أي معدل سرعة البلمرة وهذه النتائج متفقة مع ما توصل إليه الباحثون مونيرف وجماعته [10]. ومن المناسب القول بأن النسبة المئوية للتحويل لها علاقة بزيادة الوزن الجزيئي لبوليمرات ميثاكريلات المثيل المحضرة، رسمت النتائج المقاسة عملياً ونتج

المضاف، شكل (6)، إذ تم الحصول على أعلى لزوجة عند التركيز (2.15×10^{-3}) مول/لتر، بدأت بعدها بالتناقص ولكنها تبقى أعلى من حالة البلمرة دون وجود الفيروسين على الرغم من التركيز العالي للفيروسين المضاف. هذه النتائج متطابقة مع نتائج

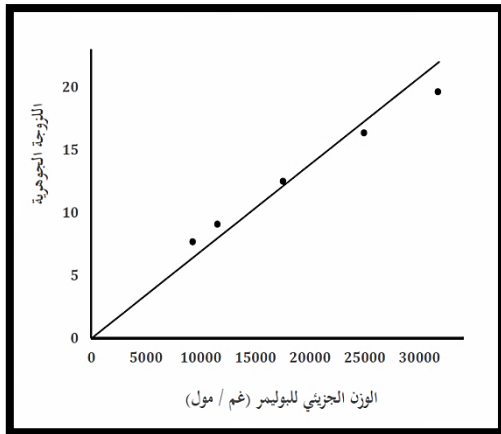


شكل (5): تأثير تركيز الفيروسين في اللزوجة المختزلة لبوليمر (ميثاكريلات المثيل).

بحسب المعدل اللزوي للوزن الجزيئي من اللزوجة الجوهرية المستخرجة من الشكل (8) لبوليمرات ميثاكريلات المثيل بوجود الفيروسين وغيابه وبعتماد قيمة كل من الثابتين k و α لبولي (ميثاكريلات المثيل)، $(\alpha = 0.76)$ و (7.45×10^{-3}) و $k =$ بدرجة حرارة 25°م وباستعمال البنزين بوصفه مذيباً [12]. جدول (3) يبين نتائج الوزن الجزيئي لبوليمرات ميثاكريلات المثيل المحضرة بالفيروسين ومن دونه، والشكل (9) يوضح العلاقة بينهما.

جدول (3): قيم اللزوجة والمعدل اللزوي للوزن الجزيئي عند تراكيز فيروسين مختلفة

تركيز الفيروسين 10^{-3} (مول/لتر)	اللزوجة الجوهرية	الوزن الجزيئي للبوليمر (غم/مول)
0.00	7.692	9240
2.15	19.615	31664
4.30	16.346	24911
8.60	12.500	17502
12.9	9.085	11501



شكل (9): العلاقة بين اللزوجة الجوهرية والوزن الجزيئي لبولي(ميثاأكريلات المثل) بوجود الفيروسين.

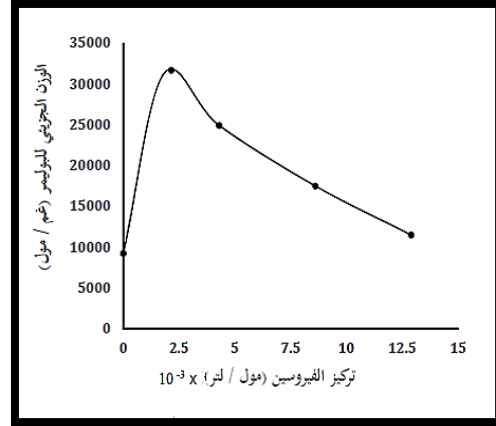
الاستنتاجات:

وجد أن للفيروسين تأثيراً في الحصيلة الناتجة لبولي(ميثاأكريلات المثل) ونسبة تحوله ووزنه الجزيئي وكانت هذه القيم أعلى ما يمكن عند تركيز الفيروسين 2.5×10^{-3} مول/لتر، أي عند الأضافة الأولى للفيروسين ويستمر هذا التأثير ولو بصورة أقل ولكنه يبقى أكثر منه بعدم وجود الفيروسين في محيط عملية البلمرة بالجذور الحرة لمونيمر ميثاأكريلات المثل.

المصادر:

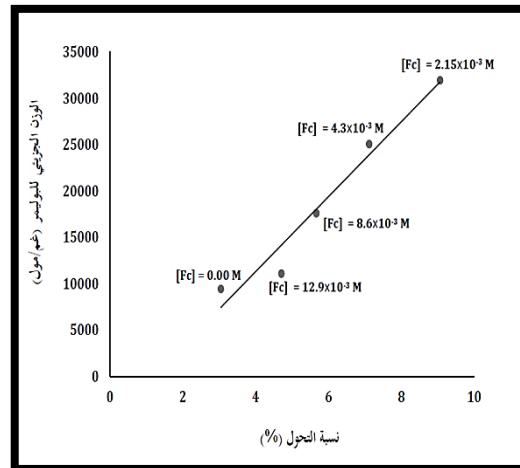
- [1] Haider, M.H.; Al-Lami, H.S.; Al-Fregi, A.A. 2016. Sizing and thermal stability of prepared tetraaminophthalocyaninatocopper (II) derivatives-grafted polymers, *Baghdad Sci. J.*, 13(2):221-234.
- [2] Kurbanov, Z.G. 2011. A study of the reaction of iron dichloride with the pyridine activated cyclopentadiene in anhydrous 2-propanol. *Russian J. Gener. Chem.*, 81(9):1425-1427.
- [3] Puzin, Y.I.; Yumagulova, R.K., and Kraikin, V.A. 2001. Radical polymerization of methyl methacrylate and styrene in the presence of ferrocene. *Europ. Polym. J.*, 37(9):1801-1812.
- [4] Kalenda, P.; and Jarusek, J. 1989. Accelerating effects of ferrocene in polymerization reactions. *Chem. Papers.*, 45(1):119-125.

عن ذلك العلاقة الخطية الموضحة بالشكل (8) بين نسبة تحول مونيمر ميثاأكريلات المثل إلى بوليمره المقابل ووزنه الجزيئي الناتج. يمثل هذا الاستنتاج دليلاً على صحة استعمال الفيروسين بوصفه مادة مسرعة لعملية البلمرة بالجذور الحرة.



شكل (7): تأثير تركيز الفيروسين في الوزن الجزيئي لبولي(ميثاأكريلات المثل).

وهناك دليل آخر على تأثير الفيروسين المضاف في عملية تفكك بادئ فوق أكسيد البنزويل إلى جذوره الحرة في بلمرة مونيمر ميثاأكريلات المثل إذ تم الحصول على العلاقة الخطية المتمثلة بالشكل (9) بين الوزن الجزيئي لبولي(ميثاأكريلات المثل) واللزوجة الجوهرية من خلال تكوين نظام بدء عالي الكفاءة [10,4] مما ينعكس على عملية نمو السلسلة البوليمرية.



شكل (8): زيادة المعدل اللزوي للوزن الجزيئي لبولي(ميثاأكريلات المثل)

بزيادة نسبة التحول عند تراكيز مختلفة من الفيروسين.

- and Kabal'nova, N.N. 2013. Mechanism of methyl methacrylate polymerization initiated by benzoyl peroxide and ferrocene in the presence of oxygen. *Mendel. Commu.*, 23:53-55.
- [11] Sigaeva, N.N.; Yumagulova, R.K.; Nasretdinova, R.N.; Frizen, A.K., and Kolesov, S.V. 2009. Kinetics of the complex-radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of initiating metallocene systems, *Kinet. Catal.*, 50(2):168-173.
- [12] Wagner, H.L. 1987. The Mark-Houwink-Sakurada relation for poly(methyl methacrylate). *J. Phys. Chem.*, 16(2):165-173.
- [13] Achilias, D.S. 2014. Investigation of the radical polymerization kinetics using DSC and mechanistic or isoconversional methods. *J. Thermal Anal. Calorim.*, 116(3):1379-1386.
- [14] Silverstein, R.M., Webster, F.X. and Kiemle, D.J. 2005. Spectrometric Identification of Organic Compounds (7th Edn), John Wiley & Sons Inc., New York.
- [15] Emmons, E.D.; Kraus, R.G.; Duvvuri, S.S.; Thompson, J. S. and Covington, A.M. 2007. High-pressure infrared absorption spectroscopy of poly(methyl methacrylate). *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 45:358-367.
- [5] Islamova, R.M.; Golovochesova, O.I.; Monakov, Y.B.; Utepova, I.A.; Musikhina, A.A., and Chupakhin, O.N. 2010. Effect of heterocyclic derivatives of ferrocene on free radical polymerization of methyl methacrylate and styrene. *Polymer Science, Ser. B*, 52(11-12):637-647.
- [6] Islamova, R.M. 2016. Iron compounds in controlled radical polymerization: Ferrocenes, (clathro) chelates, and porphyrins. *Russian J. Gener. Chem.*, 86(1):125-143.
- [7] Friesen, A.K.; Khursan, S.; and Monakov, Y.B. 2008. The formation of active sites of complex radical polymerization of styrene with the ferrocene-benzoyl peroxide initiating system. *Doklady Phys. Chem.*, 422(1):244-247.
- [8] Monakov, Y.B.; Islamova, R.M.; Frizen, A.K.; Golovochesova, O.I., and Nazarova, S.V. 2011. Radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of benzoyl peroxide, ferrocene and zirconocene dichloride. *Mendel. Commu.*, 21(4):206-220.
- [9] Al-Khalidi, U.K. Synthesis and polymerization of some organic ferrocene and use the ferrocene as accelerator for polymerization of methacrylate monomers. M.Sc. Thesis, College of Science, University of Basrah, Iraq 2015.
- [10] Murinov, Y.I., Grabovskiy, S.A.; Islamova, R.M.; Kuramshina, A.R.,

Effect of Ferrocene Concentration on the Percent Conversion and Molecular Weight of Poly(Methyl Methacrylate) Homopolymers

Assist. Lecturer Ulla Kamel Al-Khalidi Prof. Hadi Salman Al-Lami

Department of Chemistry, College of Science, University of Basrah, Basrah, Iraq.

E-mail: hadisalman54@yahoo.com

Received 12 /10 /2016

Accepted 14 /2 /2017

Abstract

This research is addressing the effect of different ferrocene concentration (0.00, 2.15×10^{-3} , 4.30×10^{-3} , 8.60×10^{-3} , and 12.9×10^{-3}) on the bulk free radical polymerization of methyl methacrylate monomer in benzene using benzoyl peroxide as initiator. The polymerization was conducted at 60° C under free oxygen atmosphere. The resulting polymers were characterized by FTIR.

The results were compared with the presence and absence of ferrocene at 10% conversion. The %conversion was 3.04% with no ferrocene present in the polymerization medium and its increase to 9.06 with a first lowest ferrocene concentration added, i.e. 2.15×10^{-3} mol/l. This was positively reflected on the poly(methyl methacrylate) molecular weight measured by viscosity technique, especially in the presence of ferrocene.

Key words: ferrocene, radical polymerization, poly(methyl methacrylate).