

بررسی گروههای هیدروکسیل انتهایی در پلی بوتادین- ال حاصله از پلیمریزاسیون رادیکالی او ۳- بوتادین در حضور پرکسید هیدروژن و پیشنهاد مکانیزم واکنش

گیتی میر محمد صادقی ، جلیل مرشدیان ، مهدی باریکانی
دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، صندوق پستی ۴۴۱۳/۱۵۸۲۵، تهران
gsadeghi@aut.ac.ir

چکیده

ابتدا پلی بوتادین-ال از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی، محلولی او ۳- بوتادین در حضور پرکسید هیدروژن به عنوان شروع کننده و ۲- پروپانل یا ۲- پروپانل / اتیلن گلیکول منو اتیل اتر به عنوان حلال سنتز شد. مشخصات نمونه های مختلف حاصله از سنتز این پلی ال در حلالهای با نسبتهای مختلف از ۲- پروپانل و اتیلن گلیکول منو اتیل اتر مورد بررسی قرار گرفت. به کمک استیله کردن بعضی نمونه ها و بررسی آنها توسط اسپکتروسکوپی H-NMR و C-NMR، نوع گروههای هیدروکسیل مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد طبیعت و ریزساختار گروههای انتهایی هیدروکسیله متأثر از نوع حلال می باشد. در نهایت با استفاده از نتایج اسپکتروسکوپی، مکانیزم واکنش پلیمریزاسیون پیشنهاد شد.

واژه های کلیدی: پلی بوتادین-ال؛ پلی یورتان؛ پلیمریزاسیون؛ اسپکتروسکوپی NMR
؛ ماکرورادیکال

مقدمه

پلی بوتادین-ال پیش پلیمری با وزن مولکولی 1200 – 5000 gr/mole است که در تولید فوم ها و الاستومر یورتانهای ویژه با مقاومت سایشی و پایداری هیدرولیکی بسیار خوب همچنین انعطاف پذیری مناسب در دماهای پائین (زیر صفر) مورد استفاده قرار می گیرد. از این پلی ال به دلیل دارا بودن ضریب دی الکتریک بسیار کم در صنایع الکترونیک نیز استفاده می شود.

اثر نوع و میزان واکنشگرها و حلال بر خواص محصول و درصد تبدیل واکنش، اثر شرایط واکنش (درصد حرارت، سرعت همزن، مدت زمان واکنش) بر خواص پلی ال و بررسی نمونه های تجاری به منظور ارزیابی مکانیزم پلیمریزاسیون توسط محققین مطالعه شده است [1-3]. اما

در زمینه تأثیر نوع حلال بر نوع گروههای انتهایی فعالیت چشمگیری انجام نشده است.

در سال ۱۹۹۴ آقای Pham [4] توسط اسپکتروسکوپی H-NMR، 100 MHz و C-NMR گروههای هیدروکسیل مربوط به یک نوع پلی بوتادین-ال تجاری با وزن مولکولی 1700g/mole را مطالعه نمود که طی تحقیق مذکور علاوه بر گروههای هیدروکسیل نوع G H، V و V1 که قبلاً شناخته شده بودند، گروه هیدروکسیل جدیدی به نام (V2، V3) نیز مشاهده شد اگرچه ماهیت آن دقیقاً روشن نشد.

در تحقیق حاضر با استفاده از 500 MHz و سنتز این پلی ال در حضور حلالهای قطبی سعی شده است ماهیت گروههای انتهایی و به ویژه گروههای هیدروکسیل V2 و V3 بررسی و شناسایی گردد و در نهایت با استفاده از

روش سنتز:

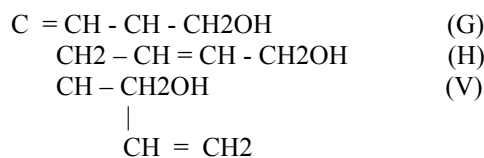
ابتدا آب اکسیژنه و مقادیر مناسب حلال (جدول I را ببینید)، داخل راکتور تحت گاز ریخته شدند و سپس بوتادین تحت فشار گاز ازت به راکتور منتقل شد. سرعت همزن روی 280 min^{-1} و درجه حرارت روی 115°C تنظیم گردید. پس از اتمام واکنش راکتور سریعاً سرد شد. در نتیجه که فشار داخل راکتور تا ۲ Bar کاهش یافت [5]. محصول دو فازی واکنش از طریق Work Up با n-هگزان جداسازی شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت تحت خلاء ۶۰۰ Mbar قرار گرفت، تا هرگونه ناخالصی از سیستم خارج شود. پلیمریزاسیون در حضور حلال ۲-پروپانل و یا مخلوط آن با اتیلن گلیکول منواتیل اتر و آب اکسیژنه انجام گردید. در جدول ۱ نسبت های مختلف مورد استفاده در مخلوط حلال برای پلی الهای سنتز شده A-D آمده است.

روش استیلاسیون - نمونه پلی بوتادین-ال در حضورانیدرید استیک، به مدت ۲ ساعت در درجه حرارت ۸۰ درجه سانتیگراد استیله شد. [6]

نتایج و بحث

شکلهای ۱ و ۲ نشان دهنده طیف H-NMR پلی بوتادین - ال تجارتهی پلی بوتادین-ال سنتز شده در ناحیه ۴/۵ - ۲/۵ می باشند.

چنانچه در شکلهای ۱ و ۲ مشخص است، پلی الها حاوی گروههای هیدروکسیل نوع اول V_1, G, H می باشند که ساختار شیمیایی آنها به صورت زیر می باشد [7].



در شکل (۱) دو نوع دیگر پروتون V_2 و V_3 نیز مشاهده می گردد. در شکل (۲) پروتونهای V_2 و V_3 به دلیل

اطلاعات بدست آمده، مکانیزمی برای واکنش پلیمریزاسیون پیشنهاد شده است.

تجربی

راکتور: راکتور مورد استفاده در این تحقیق راکتور با ظرفیت ۱ لیتر ساخت سوئیس (Buchglasuster bep 280) مجهز به نمایشگرهای دیجیتالی برای اندازه گیری درجه حرارت، فشار داخل راکتور و دور همزن (Buchidata system, bds sc 94)، سه شیر ورودی و خروجی (برای شارژ منومر، تخلیه پلیمر و تخلیه بوتادین عمل نکرده)، استیرر مغناطیسی و شفت از نوع Anchor بود.

از سیر کولانور روغن داغ (Haake) برای گرم کردن ژاکت حرارتی راکتور و ازدکانتورو پمپ خلاء برای جداسازی و تخلیص پلیمر حاصله استفاده شد.

آنالیز:

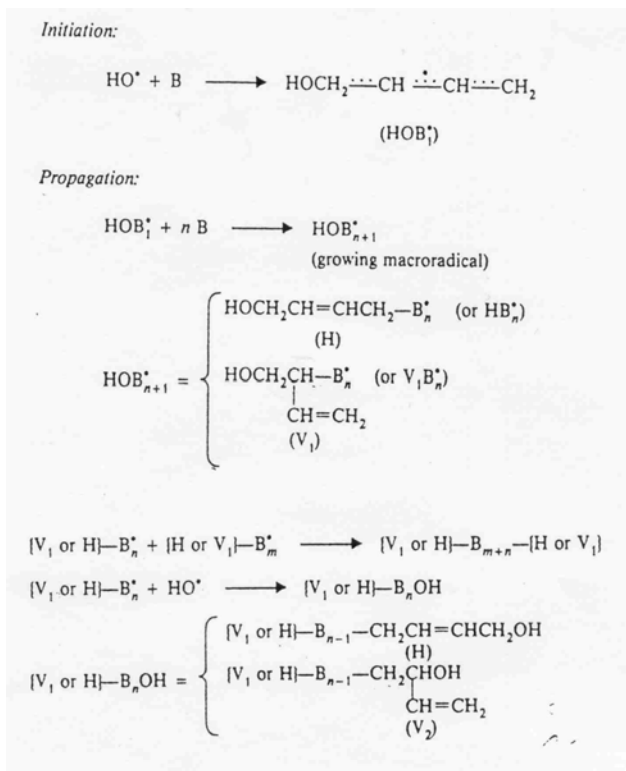
در این تحقیق از دستگاه H-NMR 500 MHz و C-NMR 500 MHz ساخت کارخانه Bruker استفاده شد. در اسپکتروسکوپی C-NMR تعداد اسکنها 1024، حلال ۱ و ۲-دی کلروبنزن بوده و در دمای محیط انجام شده است و در اسپکتروسکوپی H-NMR تعداد اسکنها 1024، حلال ۱ و ۲-دی کلروبنزن بوده و در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام شده است.

مواد:

پلی بوتادین-ال سنتز شده در آزمایشگاه	
2-پروپانل	Merck
اتیلن گلیکول منواتیل اتر	Merck
۱ و ۲-دی کلروبنزن	Merck
C6 D6	Merck

مکانیزم پیشنهادی واکنش پلیمریزاسیون

پروتونهای نوع H و V₁ از مکانیزم اختتام مربوط به واکنشهای Coupling ماکرو رادیکالها و پروتونهای نوع G از فرایندهای انتقال به زنجیر که منجر به شاخه کوتاه می شوند، ناشی می شوند. البته پروتونهای نوع V₂ و V₃ که از نوع دوم هستند، از واکنشهای اختتام مربوط به ماکرو رادیکالهای در حال رشد و OH[•] نوع اول ناشی می شوند. براساس مشاهدات انجام شده [4] و نتایج این تحقیق می توان مکانیزم زیر را برای واکنش پلیمریزاسیون در نظر گرفت:



به نظر می رسد هرچه حلال واکنش، قطبی تر باشد، نوع واکنشهای پایان انجام شده از انتقال به ترکیب تغییر می یابد. چنانچه در جدول ۱ و طیفهای مربوط به نمونه های B-D، در پلی ال D که هنگام سنتز آن درصد حلال قطبی بیشتر است، واکنشهای پایان منجر به ایجاد گروههای V₂ و V₃ بیشتر می شود و از پروتونهای نوع V₁ کاسته می شود.

Resolution بالاتر در 500 MHz آشکارتر از

مورد مشابه در شکل ۱ می باشد.

شکلهای ۲-۵ طیفهای H-NMR در ناحیه ۲.۵-۴.۵ به ترتیب مربوط به نمونه های A, B, C و D می باشد. چنانچه در شکلهای ۲ تا ۵ مشخص شده است سطح زیر پروتونهای مربوط V₂ و V₃ همزمان با هم تغییر می کنند. همچنین در این شکلها می توان یک روند افزایشی مشاهده نمود به این صورت که با افزایش نسبت EGME، تعداد پروتونهای از نوع V₂ و V₃ نیز افزایش می یابند. از مقایسه شکلهای ۲-۵ حضور یک نوع پروتون متفاوت نسبت به نمونه A (حلال مورد استفاده در سنتز این نمونه فاقد ترکیب اتری است) تأیید می شود.

برای بررسی دقیق تر گروههای مشاهده شده یکی از نمونه ها که حاوی درصد بیشتری از هیدروکسیل نوع V₂ و V₃ بود استیله شد.

برای این کار نمونه C انتخاب شد. شکل ۶ نشان دهنده طیفهای حاصله از اسپکتروسکوپی H-NMR نمونه C قبل از استیلاسیون و شکلهای ۷ و ۸ به ترتیب نشان دهنده طیفهای حاصله از اسپکتروسکوپی C-NMR قبل و بعد از استیلاسیون می باشند.

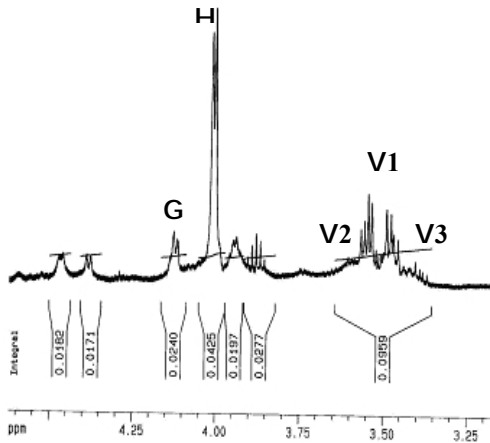
از مقایسه شکلهای ۴ و ۶ مشاهده می شود. پیکهای H و G (۴/۰ و ۴/۱) به ترتیب در H' و G' (۴/۵ و ۴/۶) ظاهر شده اند. همچنین پیکهای ۳/۴ و ۳/۶ به ۴/۱ و ۴/۲ شیفیت کرده اند.

معمولاً پروتونهای هیدروکسیل نوع اول و نوع دوم پس از استیلاسیون به ترتیب ppm ۰/۵ و ppm ۱ به سمت چپ شیفیت می کنند [7].

از مقایسه شکلهای ۶ و ۷ این پدیده مشاهده می شود و کاملاً مشهود است به طوری که پیکهای مربوط به H, G, V₁ هر کدام به اندازه ppm ۰/۵ پیکهای مربوط به V₂ و V₃ بیشتر از ppm ۰/۵ به سمت چپ شیفیت کرده اند بنابراین هیدروکسیلهای V₂ و V₃ از نوع دوم هستند.

نتیجه گیری

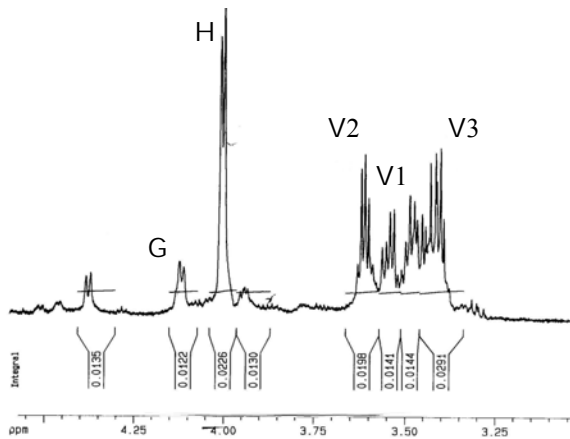
طبیعت و ریزساختار گروههای انتهایی هیدروکسیله متأثر از نوع حلال است. ماکرورادیکالهای موجود در سیستم بسته به محیط واکنش و قطبیت حلال در واکنشهای پایان شرکت می کنند.



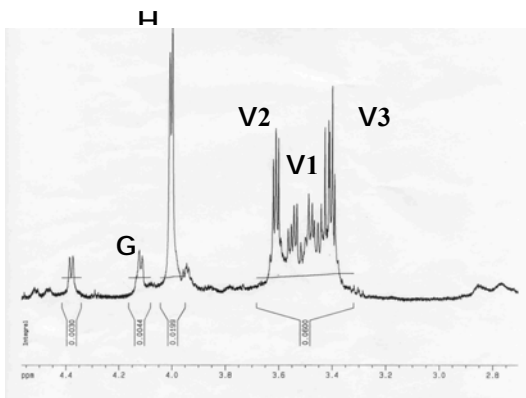
شکل ۲- طیف H-NMR نمونه سنتز شده A

جدول ۱- نسبتهای استفاده شده از حلالها درستز

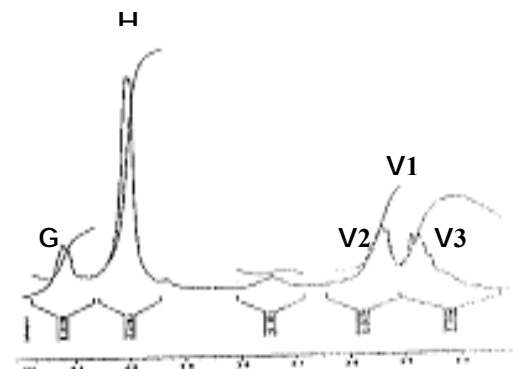
شماره نمونه	۲-پروپانل	اتیلن گلیکول منواتیل اتر	اتیلن گلیکول منواتیل اتر / ۲-پروپانل
A	۱	۰	۰
B	۱/۲۵	۱	۰/۸۰
C	۲/۶۴	۱	۰/۳۷
D	۵	۱	۰/۲۰



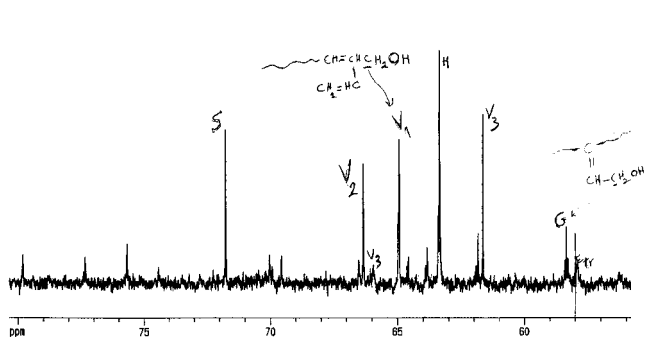
شکل ۳- طیف H-NMR نمونه سنتز شده B



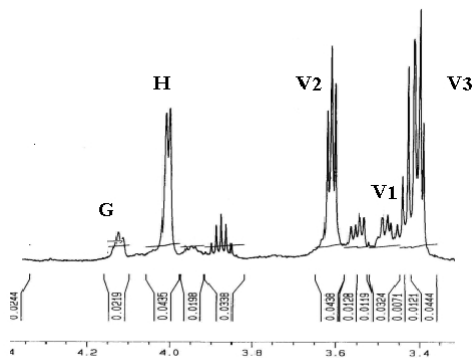
شکل ۴- طیف H-NMR نمونه سنتز شده C



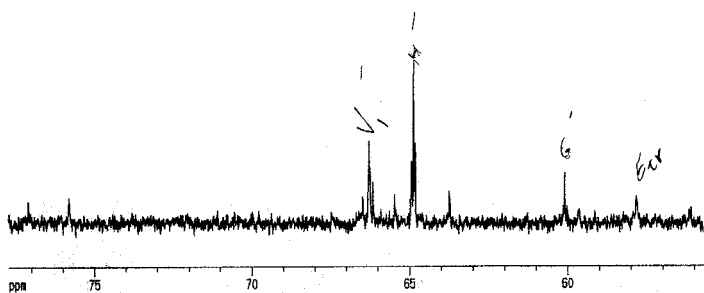
شکل ۱- طیف H-NMR نمونه پلی ال تجارتي در ناحیه ۴/۵ - ۲/۵



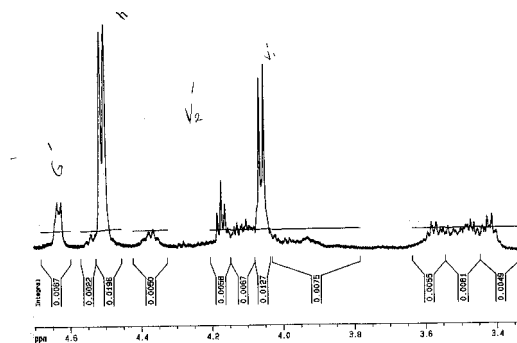
شکل ۷- $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه C بعد از استیلاسیون



شکل ۵- طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه سنتز شده D



شکل ۸- $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه C قبل از استیلاسیون



شکل ۶- $^1\text{H-NMR}$ نمونه C بعد از استیلاسیون

REFERENCE

- 1-D. M. French, Rubb. Chem. Technol. 42 (1969)71.
- 2-S.F. Reed, J. Polymer Sci. part A. 9 (1971) 2029
3. G. Fage, Q.T. Pham, Macromol. Chem. 79 (1978) 1011
4. Q.T. Pham, S. Poletto, Macromol. Chem. Phys. 195(1994) 3901.
5. Authors of this paper .
6. J.L. Pradel, B. Boutevin, B. Ameduri, J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. 38(2000) 3293.

۷. شناسایی ترکیبات آلی، مجید میرمحمدصادقی