

تهیه پلی تترا متیلن اتر گلیکول با وزن مولکولی مشخص و توزیع باریک با استفاده از پلیمر شدن حلقه گشای کاتیونی THF و اسیدهای پروتون دار

The Synthesis of Polytetramethylene Ether Glycol with Specific Molecular Weight and Narrow Distribution by Cationic Ring Opening Polymerization of THF and Protonated Acids

مژگان میرزا طاهری، مهدی باریکانی
تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵
دریافت: ۷۸/۵/۳۶، پذیرش: ۷۸/۱۱/۲

چکیده

پلی ال پلی تترا متیلن اتر گلیکول با متوسط عددی وزن مولکولی معین (تا ۵۰۰۰) از راه پلیمر شدن حلقه گشای کاتیونی جرمی روی ترا هیدرو فوران و با استفاده از سیستم سه جزئی کاتالیزورهای سولفوریک اسید دود کسده، سولفوریک اسید غلیظ و پر کلریک اسید سنتز شد. ساختار پلی ال یاد شده از مقایسه طیف زیر قرمز تبدیل فوریه نمونه سنتز شده و طیف پلی ال استاندارد بروشنی تایید شده و میزان شاخص پراکندگی (نسبت M_w به M_n) به کمک دستگاه کروماتوگراف زل تراوا اندازه گیری و در همه موارد کمتر از ۱/۲ گزارش شده است. نتایج اندازه گیری عدد هیدروکسیل نشان می دهد که با تغییر نسبت اسیدها می توان متوسط عددی وزن مولکولی را براحتی تا ۵۰۰۰ کنترل کرد. در پایان هر سنتز، ترا هیدرو فوران عمل نکرده براحتی قابل بازیافت بوده و می توان از آن در آزمایشهای دیگر استفاده کرد.

واژه های کلیدی: پلی تترا متیلن اتر گلیکول، ترا هیدرو فوران، پلیمر شدن زنده، پلیمر شدن حلقه گشای کاتیونی

Key Words: polytetramethylene ether glycol, tetrahydrofuran, living polymerization, cationic ring opening polymerization

مقدمه

همکاران کشف کردند [۶]. تحقیقات بعدی توسط شرکتهای دوپان و BASF منجر به تهیه دی الهای پلی ترا هیدرو فوران شد. الیگودی الهای پلی ترا هیدرو فوران (PTMEG) ساخت شرکتهای مزبور کاربرد های فراوانی در صنایع پلی یورتان [۷-۱۱] دارد. این الیگومرها از متوسط عددی وزن مولکولی ۶۵۰ تا ۲۹۰۰ برخوردار بوده و هر درشت مولکول در دو انتهای خود دارای دو گروه هیدروکسیل است.

این ترکیبات معمولاً از پلیمر شدن کاتیونی THF با آغازگر

پلیمر شدن کاتیونی ترا هیدرو فوران (THF) منجر به تهیه دو گروه از محصولات می شود. پلیمرهای سنگین پلی ترا هیدرو فوران و پلیمرهای سبک، که وزن مولکولی مشخص و قابل کنترل دارند و از گروههای انتهایی مشخص برخوردارند، عموماً با نام پلیمرهای دوسر عامل دار خوانده می شوند [۵-۱]. سنتز پلی ترا هیدرو فوران با وزن مولکولی زیاد زمانی ميسر شد که ماهیت زنده بودن پلیمر شدن THF را مروین و

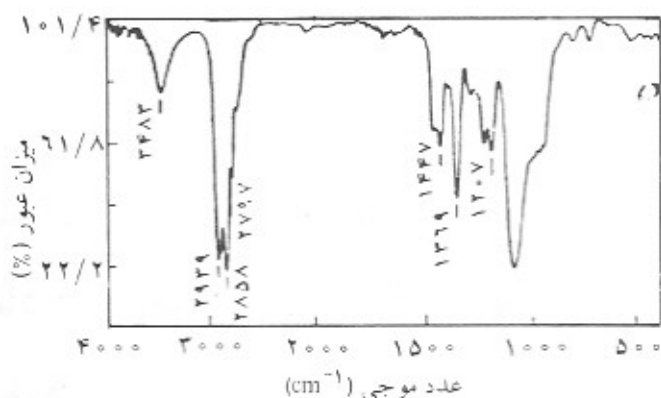
خریداری شد.

دستگاهها

میزان شاخص پراکندگی (M_w/M_n) به وسیله دستگاه کروماتوگراف زل تراوی (GPC) و اترز مدل 150°C مجهز به آشکارساز (refractive index) اندازه گیری شد. THF به عنوان فاز متحرک در دمای معمولی و ستونهای استاندارد استایراژل بکار رفت. برای درجه بندی دستگاه از حلال THF و استاندارد پلی استیرین استفاده شد. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه با دستگاه طیف سنج بروکر مدل IFS ۴۸ و با قرص KBr برداشت شد.

روش

در یک راکتور شیشه ای 250 mL مجهز به همزن، گرماسنج، سرد و دکانتور تعادل فشار، THF خشک شده زیر گاز نیتروژن به درون راکتور خورانه شد. مقدار مناسب از پرکلریک اسید به سیستم اضافه و بعد از همگن شدن، مقدار کافی از مخلوط سولفوریک اسید و سولفوریک اسید دود کننده از راه دکانتور تعادل فشار در مدت 15 دقیقه به سیستم اضافه شد. پس از نگهداشتن مخلوط واکنش برای مدت 3 تا 5 ساعت در دمای مناسب (همراه با همزدن و رفلاکس) با افزودن مقدار اضافی آب مقطر عمل پلیمر شدن پایان یافت و مرحله آبکافت آغاز شد. برای اطمینان، حدود 1 تا $1/5$ ساعت به مخلوط تا دمای جوش آب گرما داده شد. با این عمل، ضمن جوشش، THF های عمل نکرده براحتی در دمای 65°C به وسیله سرد جمع آوری و دوباره مورد استفاده قرار می گیرند. افزون بر این، اگر در مرحله پلیمر شدن زنجیرهای کوتاه پلیمری ایجاد شده باشد، در این مرحله در اثر گرما



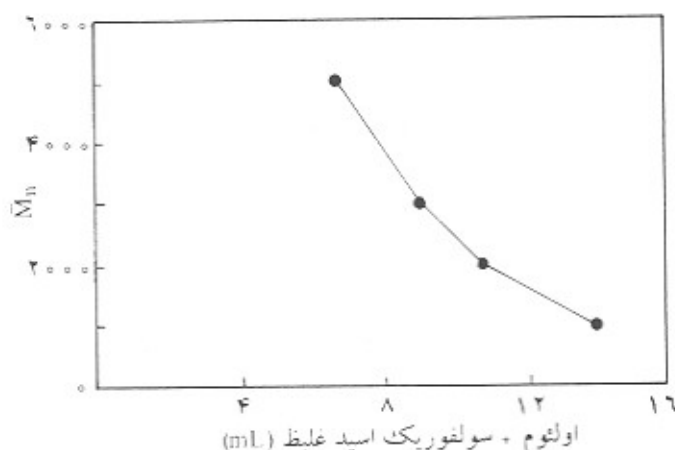
شکل ۱- طیف زیر قرمز تبدیل فوریه PTMEG سنتز شده.

اسیدی تهیه می شوند. پژوهشگران دریافته اند که در سیستم $\text{THF-CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ اسید بکار رفته بطور کامل در مرحله تعادل پلیمر - مونومر مصرف نمی شود و منجر به افزایش وزن مولکولی می شود [۶]. آنها هنگامی که از فلوتوروسولفونیک اسید استفاده کردند، متوجه شدند که به همان مقدار HF خورنده در محیط ایجاد شد. در سیستم $\text{THF-H}_2\text{SO}_4$ سرعت پلیمر شدن حتی در غلظتهای زیاد و اسید نامناسب بود. برای افزایش سرعت پلیمر شدن باید میزان هسته دوستی یون سولفات را کاهش داد. بدین منظور در این پژوهش از اسیدهای سولفوریک دود کننده، سولفوریک غلیظ و پرکلریک استفاده شد که نتیجه آن افزایش مناسب سرعت کلی پلیمر شدن بود [۶].

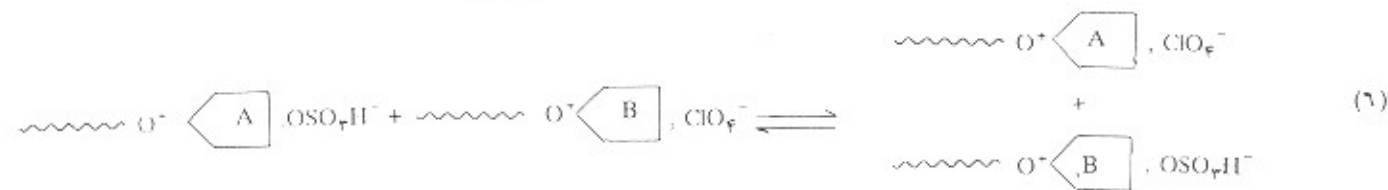
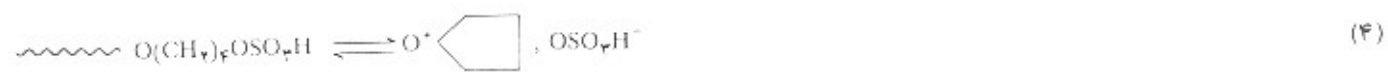
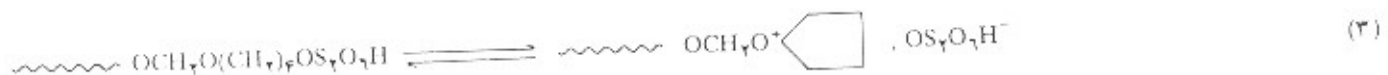
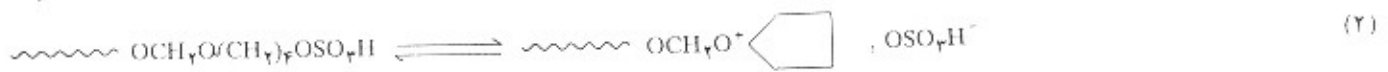
تجربی

مواد

تراهیدروفوران به دلیل تشکیل سریع پروکسید در آن در مجاورت پایدار کننده ای چون هیدروکسی تولوئن بوتیل دار (BHT) نگهداری می شود [۱۲، ۱۳]. THF براحتی آب و اکسیژن را جذب می کند که این ناخالصیها شدت مانع از پلیمر شدن آن می شوند. در این پژوهش، THF زیر گاز نیتروژن خشک تقطیر و برش میانی آن جمع آوری شد و سپس، روی کلسیم هیدرید و آلومینیم لیتیم هیدرید رفلاکس و تقطیر گردید. برای تهیه PTMEG با عدد اسیدی صفر، THF خشک شده روی الک مولکولی نوع ۴Å به منظور حذف ناخالصیهای چون بوتیل آلدهید نگهداری شد [۱۴]. بترن، پیریدین، فتالیک انیدرید، سولفوریک اسید ۹۸ درصد، سولفوریک اسید دود کننده ۶۵ درصد، پرکلریک اسید ۷۰ تا ۷۲ درصد، کلسیم هیدروکسید، کلسیم هیدرید و آلومینیم لیتیم هیدرید همگی از درجه آزمایشگاهی و از شرکت مرک



شکل ۲- منحنی درجه بندی متوسط عددی وزن مولکولی بر حسب مقدار اسید بکار رفته به ازای 6 mL از 6 HClO_4 و 112 g از THF.



هیدروکسیل، جذب در ناحیه 3448 cm^{-1} و پیوند باز اتری CH_2OCH_2 ، جذب در ناحیه 1111 cm^{-1} ، تشکیل ساختار $\text{H}(\text{O}(\text{CH}_2)_6)_n\text{OH}$ را تایید می‌کند. متوسط عددی وزن مولکولی با استفاده از عدد هیدروکسیل و معادله زیر محاسبه شد:

$$\bar{M}_n = \frac{56/1 \times 2000}{\text{عدد هیدروکسیل}} \quad (1)$$

عدد هیدروکسیل و عدد اسیدی به وسیله تجزیه گروهای انتهایی مطابق با روش استاندارد ASTM D 4274-94 و روش رفلکس فتالیک انیدرید اندازه گیری شد. برای بررسی اثر نوع و غلظت کاتالیزور تعداد مناسبی آزمایش با تک تک کاتالیزورها انجام شد. سپس، چند آزمایش با استفاده از ترکیب هر سه اسید در شرایط مناسب انجام شد که در نتیجه، پلی ال مزبور با وزن مولکولی مشخص و شاخص پراکندگی کوچک سنتز شد. نتایج این آزمایشها در جدول ۱ و منحنی درجه بندی بدست آمده در شکل ۲ آمده است [۱۵]. بدین منظور، در

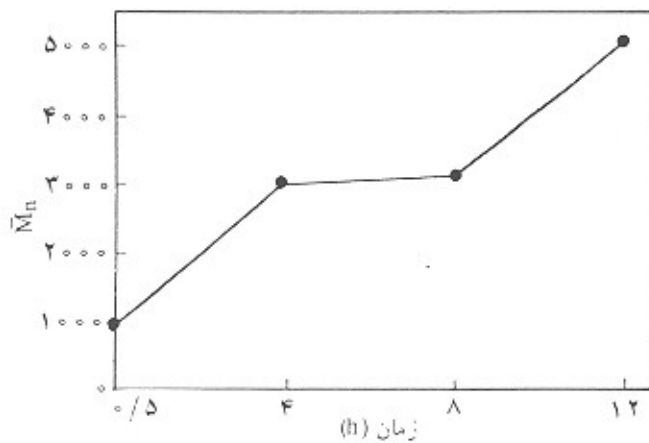
این زنجیر هاشکسته شده و THF آزاد می‌شود و بدین ترتیب می‌توان توزیع وزن مولکولی باریکی از محصول سنتز شده بدست آورد. پس از پایان مرحله آبکافت، مخلوط واکنش به صورت دو فاز در می‌آید که فاز بالایی همان محصول مورد نظر بوده و فاز پایینی یا فاز آبی دارای کاتالیزورهای اسیدی است. فاز روغنی به وسیله دکانتور جمع آوری و پس از حل کردن در بنزن، چند بار با آب شستشو داده می‌شود تا به $\text{PH}=7$ و محیط خنثی برسد. سپس، به کمک تقطیر در خلاء بنزن آن جداسازی و سرانجام مقادیر جزئی آب و بنزن باقیمانده از راه خشک کردن محصول در آون خلاء در دمای 50 تا 60°C به مدت ۲ ساعت خدایمی‌شود و بدین ترتیب محصول خالص شده PTMEG تهیه می‌گردد. این محصول به رنگ شیری بوده و در حالت مذاب مانند آب بیرنگ است.

نتایج و بحث

طیف زیر قرمز پلی ال سنتز شده در شکل ۱ آمده است. وجود گروه

جدول ۱- مشخصات برخی از پلی‌الهای سنتز شده (HClO_4 : ۶ mL و THF، ۱۱۲ g).

نمونه	H_2SO_4 : اولئوم	عدد هیدروکسیل	\bar{M}_n	قدرت اسیدی	شاخص پراکندگی	بهره واکنش (%)
S1	۴/۶:۶/۱	۴۹/۶	۲۲۶۲	۰/۰۴	۱/۱۴	۶۶
S2	۵/۹:۷/۹	۱۱۳	۹۹۰	۰/۰۳	۱/۱۴	۴۵
S3	۳/۸:۵/۲	۳۸	۲۹۵۴	۰/۰۲	۱/۰۱	۷۶
S4	۲/۹:۳/۸	۲۲/۹۲	۴۸۹۵	۰/۰۳	۱/۱	۷۸



شکل ۵- اثر افزودن THF در دو مرحله بر متوسط عددی وزن مولکولی.

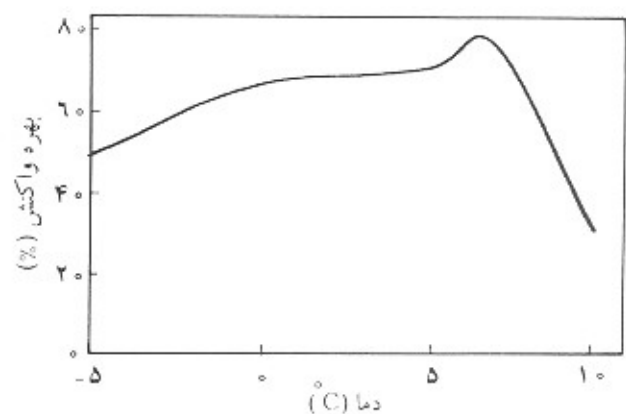
مختلف انجام شد (شکل ۳). در دمای 7°C بیشترین بهره واکنش حاصل می‌شود و با افزایش دما بهره شدت کاهش پیدا می‌کند. از 7°C تا دمای 5°C نیز بهره واکنش نسبتاً زیاد است، ولی با کاهش بیش از آن بهره افت شدیدی دارد [۱۷].

برای بررسی اثر زمان پلیمر شدن، سنتز PTMEG در فاصله زمانی ۰/۵ تا ۸ ساعت به ازای نسبت حجمی H_2SO_4 : اولئوم معادل $2/5/8/3$ و $6/0$ mL از HClO_4 و 112 g از THF بررسی شد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که بعد از ۴ ساعت پلیمر به متوسط عددی وزن مولکولی ثابتی می‌رسد و بعد از آن افزایش چشمگیری در \bar{M}_n مشاهده نمی‌شود. بنابراین، زمان ۴ ساعت برای پلیمر شدن کافی بنظر می‌رسد [۱۸].

برای مشاهده اثر افزودن THF در چند مرحله، ملاحظه شد که پس از گذشت ۸ ساعت از پلیمر شدن به ازای نسبت حجمی H_2SO_4 به اولئوم معادل $2/5/8/3$ و $6/0$ mL از HClO_4 و 112 g از THF، با افزودن مجدد 112 g تراپتولفوران، متوسط عددی وزن مولکولی افزایش چشمگیری داشت، یعنی به دلیل وجود مراکز فعال در محیط، با افزودن THF در مرحله بعد پلیمر شدن ادامه یافته است (شکل ۵) که این موضوع حاکی از زنده بودن پلیمر شدن است [۱۹].

نتیجه‌گیری

پلی‌ترامتیلن‌اترگلیکول از پلیمر شدن کاتیونی THF با استفاده از اسیدهای پروتون‌دار سولفوریک اسید دود کننده ۶۵ درصد، سولفوریک اسید ۹۸ درصد و پرکلریک اسید ۷۰ تا ۷۲ درصد تهیه

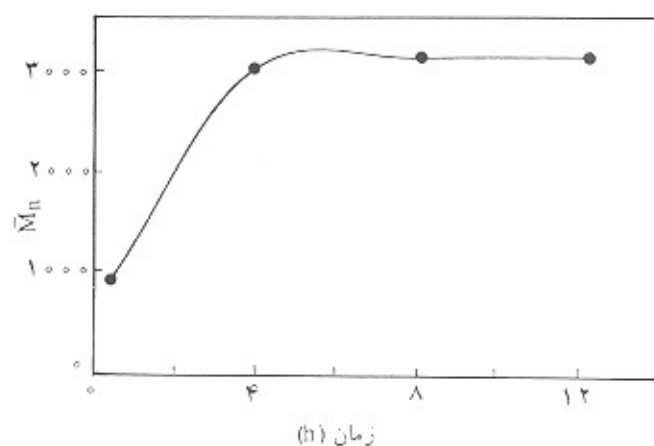


شکل ۳- اثر دما بر بهره واکنش پلیمر شدن.

این پژوهش از سولفوریک اسید دود کننده استفاده شد. در این حالت، یونهای پروسولفیت حاصل در مقایسه با یونهای سولفیت نسبت یونها را افزایش داد و به تهیه یا ایجاد مراکز فعالتر درشت استرها منجر شد. اگر این فرضیه معتبر باشد معادله‌های ۲ و ۳ برقرار است. اما، ملاحظه می‌شود (معادله ۴) که حتی در غلظتهای زیاد $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$ ، متوسط عددی وزن مولکولی بندرت از ۱۰۰۰ بیشتر است [۶]. برای افزایش بیشتر سرعت پلیمر شدن از HClO_4 استفاده شد که در این شرایط، تعادلی طبق معادله ۵ برقرار می‌شود [۱۶].

در این حالت طبق معادله ۶، به دلیل امکان وقوع تبادل یونی هر درشت مولکول می‌تواند به صورت پرکلرات وجود داشته باشد و چون میزان هسته دوستی یون پرکلرات کمتر از یون سولفیت است، تعادل بین استر پرکلرات و زوج یون آن بیشتر به سمت زوج یون پیش می‌رود که نتیجه آن افزایش مناسب سرعت کلی پلیمر شدن است.

برای بررسی اثر دما، سنتز پلی‌ترامتیلن‌اترگلیکول در دماهای



شکل ۴- اثر زمان پلیمر شدن بر متوسط عددی وزن مولکولی.

نه به پلی‌ترامین اترنگلیکول با وزن مولکولی مشخص و...

6. Penczek S.; *Cationic Ring-Opening Polymerization*; II, Springer-Verlag, Germany, 1985.
7. Sun S. J. et al.; *J. Polym. Sci.*; **33A**, 5, 787, 1995.
8. Yagci Y. et al.; *Polymer*; **38**, 11, 2861, 1997.
9. Harison J. R.; *J. Elast. Plast.*; **17**, 1, 6, 1985.
10. Zhang D. G. et al.; *J. Polym. Sci.*; **36B**, 16, 2961, 1998.
11. Liu L. Z., Jiang B. Z. and Zhou N.; *Polymer*; **37**, 17, 3937, 1996.
12. Drefuss P.; *Poly(tetrahydrofuran)*; Science, USA, 1982.
13. Hashi H. T.; *Macromolecules*; **28**, 16, 5547, 1995.
14. Tomomatsu; U.S. Pat.; 3 935 272; 1976.
- 15 - باریکاتی مهدی، میرزا طاهری مژگان، پروژه ستر پلی‌ال PTMEG، انتشارات پژوهشگاه پلیمر ایران، ۱۳۷۸.
16. Matsuda K. et al.; *Polym. Prepr.*; **15**, 468, 1974.
17. Matsuda K. et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **20**, 2821, 1974.
18. Matsuda K.; *Chem. Tech.*; **4**, 12, 744, 1974.
19. Matsuda K.; *ACS Meeting Polym. Div., Prepr.*; Japan, April 4, 1974.

می‌شود. پلیمر شدن در دماهای 14°C - 10°C برای ۵ / ۰ تا ۸ ساعت انجام شده است و مشاهده می‌شود که دمای 7°C برای مدت ۵ ساعت می‌تواند بهترین شرایط برای رسیدن به تعادل باشد. اندازه‌گیریهای عدد هیدروکسیل نشان می‌دهد که با تغییر نسبت اسیدها، متوسط عددی وزن مولکولی براحتی تا ۵۰۰۰ یا شاخص پراکندگی $1/2$ قابل کنترل است. این محصول به رنگ شیری بوده و در حالت مذاب مثل آب بیرنگ است.

مراجع

1. Malucelli G. et al.; *Polymer*; **37**, 12, 2565, 1996.
2. Ali S. A. M. and Hourston D. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**, 11, 1915, 1993.
3. Ali S. A. M. and Hourston D. J. et al.; *Eur. Polym. J.*; **29**, 2, 137, 1993.
4. Denizligil S. et al.; *Macromol. Rapid Commun.*; **16**, 5, 387, 1995.
5. Shibayama M. et al.; *Polymer*; **39**, 16, 3759, 1998.