

# سنتز و بررسی خواص مشتقات کopolimerهای تترافلوئورواتیلن - وینیل الکل

Synthesis and Studies of Tetrafluoroethylene Vinylalcohol Copolymer Derivatives

احمد بنی هاشمی

دانشگاه شیراز، دانشکده علوم، بخش شیمی

## چکیده

در اثر هیدرولیز تعدادی از کopolimerهای تترافلوئورواتیلن - وینیل استات، کopolimerهای تترافلوئورواتیلن - وینیل الکل به دست می آید. از آنجا که پلی تترافلوئورواتیلن از نظر شیمیایی بی اثر است، این کopolimerها بیشتر به پلی وینیل الکل شباهت دارند. به همین دلیل در این تحقیق از پلی وینیل الکل به عنوان ترکیب مدل استفاده شده است. در اثر واکنش کopolimerهای به دست آمده، که گروههای عاملی هیدروکسیل دارند، با چند ماده آلی کopolimerهای جدیدی به دست می آید که خواص متفاوتی با کopolimerهای اولیه دارند. در این مقاله نتیجه بررسی و مقایسه خواص مختلف کopolimerهای جدید با خواص کopolimerهای اولیه گزارش می شود. کومونومرهای مورد استفاده علاوه بر وینیل استات، اتیلن یاورساتیک استر نیز به همراه دارند.

واژه‌های کلیدی: گرانروی مذاب، ضد چسبندگی، دمای انتقال شیشه‌ای، گرانروی ذاتی، کopolimer تترافلوئورواتیلن - وینیل الکل

**Key Words:** melt viscosity, antiadhesive, glass transition temperature, intrinsic viscosity, TFE/VA copolymer

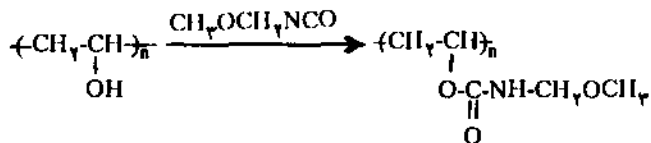
## مقدمه

گرما، اشتعال ناپذیر و دارای خواص ضد چسبندگی و ضریب اصطکاک پایین در دماهای زیادند.

قیمت پلی تترافلوئورواتیلن به دلیل مخارج زیاد در تهیه مونومر، خالص سازی و همچنین پلیمر کردن و شکل دهی آن نسبتا بالاست. علاوه بر آن، هزینه مربوط به تبدیل پلیمر به یک ماده قابل استفاده نیز زیاد است. این پلیمرها به دلیل انحلال ناپذیری، نداشتن انعطاف، بالا بودن نقطه ذوب و دمای انتقال شیشه‌ای محدودیتهایی به عنوان پلیمر صنعتی دارند. از این رو، در عمل کopolimerهایی مانند کopolimer تترافلوئورواتیلن - وینیل الکل از آن تهیه می شود که این محدودیتهای تا اندازه‌ای برطرف

پلی تترافلوئورواتیلن پلیمری خطی با وزن مولکولی بالاست که در ساختار خود اتمهای فلوئور دارد. این پلیمر دارای فرمول  $(CF_2-CF_2)_n$  بوده و از پلیمر کردن مونومر تترافلوئورواتیلن با دو روش تعلیقی و امولسیون به دست می آید. این پلیمر جامدی سفید رنگ با وزن مولکولی زیاد در حدود  $10^4$ - $10^6$  است. در نتیجه، گرانروی مذاب بالا دارد. پایداری زیاد آن ناشی از پیوندهای قوی کربن - فلوئور است. این نوع پلیمرها علاوه بر داشتن خواص الکتریکی و مکانیکی بسیار خوب و مقاومت گرمایی بالا، در برابر مواد شیمیایی نیز بی اثرند. این مواد عایق

مثالی دیگر در این مورد استخلاف ۱۰٪ از گروه عاملی با متوکسی متیل ایزوسیانات روی زنجیر پلی وینیل الکل است که می تواند بهترین خواص مکانیکی را به پلیمر بدهد [۱۲].



### تجزیه

مواد مورد استفاده پلیمرهای مختلفی از تترافلوئورواتیلن کو - وینیل استات بودند. همچنین، برای تجزیه کمی، آزمایشهای انحلال پذیری و واکنشهای انجام شده حلالهایی مانند اتر، پترولیوم اتر، متانول، اتانول، دی متیل فرماید، دی متیل سولفوکسید، پیریدین، تتراهیدروفوران، دی کلرومتان و موادی نظیر سیانوریک کلرید ایزوفورون دی ایزوسیانات، دی کتن، ۳- متوکسی بنزالدهید، کلروسولفونیک اسید و پاراتولوئن سولفونیل کلرید مصرف شدند. تمام مواد یاد شده از شرکت هوست آلمان تهیه شدند. در شناسایی کopolymerها روشهای طیف سنجی IR و NMR مورد استفاده قرار گرفتند. در طیف سنجی IR نمونه های کopolymer به صورت فیلم تشکیل یافته از حلال، تهیه شدند.

### نتایج و بحث

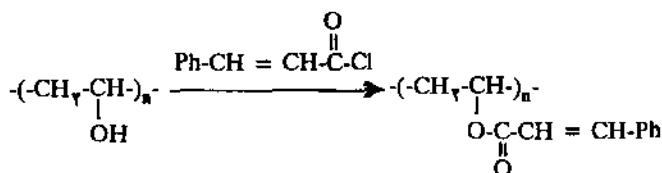
در این تحقیق چند پلیمر تترافلوئورواتیلن - کو - وینیل استات انتخاب شده اند که پس از هیدرولیز به پلیمرهای اصلاح شده شبیه پلی وینیل الکل تبدیل می شوند. از آنجا که پلی تترافلوئورواتیلن از نظر شیمیایی بی اثر است، تقریباً بیشتر این کopolymerها خواصی مشابه پلی وینیل الکل دارند. به همین دلیل در آزمایشهای انجام شده از پلی وینیل الکل به عنوان ترکیب نمونه استفاده شده است.

کopolymerهای با گروه عاملی هیدروکسیل در اثر واکنش با چند ماده آلی به پلیمرهای جدیدی تبدیل می شوند که بالطبع خواص متفاوتی نسبت به پلیمرهای اولیه دارند. سپس، خواص همه این پلیمرها از قبیل نقطه ذوب، انحلال پذیری، گرانشی ذاتی مورد بررسی قرار گرفتند.

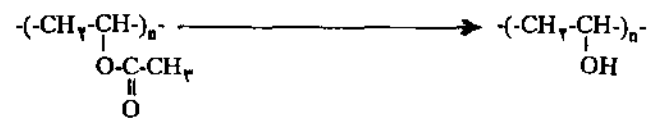
کopolymerهایی که مورد آزمایش قرار گرفته اند عبارتند از: تترافلوئورواتیلن (TFE) همراه با وینیل استات (Vina) که در اثر هیدرولیز به وینیل الکل (VA) تبدیل می شوند. بعضی از آنها کو مونومرهای اتیلن (ET) و وینیل استرورسایتیک اسید ۱۰ (Veova 10)

گردد. هرچند این کopolymerها محدودیتهای یاد شده را ندارد، ولی تغییر بیشتر در ساختار آنها مورد نیاز است. بنابراین، کopolymerهایی تهیه می شوند که دارای گروههای عاملی فعال باشند. در بین این گروهها، گروههای  $\text{SO}_3\text{H}$ ،  $\text{OH}$ ،  $\text{COOH}$ ،  $\text{NH}_2$  بیشتر مورد توجه و علاقه قرار گرفته اند. روی این گروههای عاملی واکنشهای شیمیایی مختلفی انجام می گیرد تا پلیمرهای به دست آمده دارای خواص جدیدی باشند [۷-۱۱].

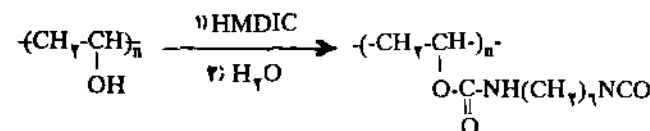
این کopolymerهای جدید، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی با پلی تترافلوئورواتیلن، PTFE، و کopolymerهای اولیه دارند که یکی از خصوصیات بارز آنها پایتیر بودن دمای انتقال شیشه ای آنها نسبت به PTFE است. به علاوه، گرانشی مذاب آنها کاهش پیدا می کند و باعث می شود که فراورش صنعتی آنها، راحت تر صورت گیرد. وجود گروههای عاملی فعال روی زنجیر پلیمر قرار دادن گروههای سیر نشده و فعال را روی این پلیمرها و در صورت لزوم ایجاد پیوندهای عرضی روی آنها را ممکن می کند که بدین ترتیب خاصیت فیزیکی پلیمر نهایی به شدت دستخوش تغییر می شود (واکنش زیر).



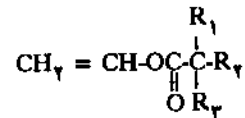
با افزودن یک حساس کننده مانند ۵ - نیترواسنافتن (5-nitroacenaphthene) محصولی ضد خش و خوردگی به دست می آید که به عنوان پوشش از آن استفاده می شود [۸ و ۹]. به علاوه می توان با استخلاف گروههای مختلف روی زنجیرهای پلیمر نفوذ پذیری فیلم پلیمر را نسبت به گازها و مواد مختلف تغییر داد و مقاومت آن را نسبت به این مواد کم یا زیاد کرد. به عنوان مثال، با تغییر گروه عاملی از استات به هیدروکسی (واکنش زیر)، نفوذ پذیری نسبت به گازهایی مثل  $\text{N}_2$ ،  $\text{CO}_2$ ،  $\text{H}_2$ ،  $\text{He}$ ،  $\text{Ar}$  کاهش می یابد [۱۰].



و نیز می توان با تغییر در گروه عاملی به وسیله هگزامتیلن دی ایزوسیانات (HMDIC)، پلیمری با کاربردهای پزشکی ساخت که قادر است در جذب و انتقال هیپارین دخالت کند [۱۱].

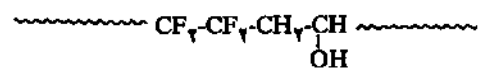


را به همراه داشتند که ترکیب اخیر یک الکیل کربوکسیلیک اسید نوع سوم است [۹ و ۱۳].



عدد ۱۰ تعداد کربنهای اسید را مشخص می‌کند و  $\text{R}_1$  و  $\text{R}_2$  و  $\text{R}_3$  گروه‌های الکیل خطی را نشان می‌دهد. جدول ۱ کوبلیمهای مورد آزمایش، درصد وزنی یا مولی کومونومرها و درصد وزنی عناصر را نشان می‌دهد.

قبل از آزمایش باید این کوبلیمها را خالص و خشک کرد. بدین منظور ابتدا کوبلیم در یک حلال مانند ۱، ۲-دی کلرواتان حل می‌شود. سپس، در متانول رسوبگیری و در حلال در مجاورت فسفرنتو-کسید خشک می‌گردد. کوبلیمهای خالص فلوئوردار که گروه عاملی دارند پس از هیدرولیز تجزیه کمی عنصری می‌شوند و خواص آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد. به علاوه روی این کوبلیمها واکنشهای شیمیایی گوناگونی انجام می‌گیرد و سرانجام خواص فیزیکی و شیمیایی محصولات به دست آمده آزمایش می‌شود. فرمول کلی این کوبلیمها به قرار زیر است:



هیدرولیز کوبلیمهای تترافلورواتیلن - وینیل استات در مورد هیدرولیز پلی وینیل استات به پلی وینیل الکل گزارشهایی وجود دارد [۱۴ و ۱۵]. برای هیدرولیز روشهای مختلفی پیشنهاد شده است که در محیط اسیدی یا بازی انجام می‌گیرد.

جدول ۱ - کوبلیمهای مختلف همراه با درصد وزنی، مولی و درصد کربن و هیدروژن

مواد اولیه	کومونومرها	درصد وزنی کومونومرها	C	H	F
$\text{H}_1$	TFE/ET/VA	۴۷/۵/۱۰/۴۲/۵	۴۱/۱۶	۴/۹۷	-
$\text{H}_2$	TFE/VA	۲۳/۷۷	۴۰/۵۳	۴/۷۳	-
$\text{H}_3$	TFE/Veova 10/VA	۳۵/۵۷/۸	۵۲/۷۲	۵/۳۹	-
$\text{H}_4$	TFE/Veova 10/Vina	۲۳/۵/۷۲	۴۹/۲۱	۵/۳۴	-
$\text{H}_5$	TFE/VA	-	۴۱/۸	۴/۳	۳۴/۵
$\text{H}_6$	TFE/VA	-	۳۷/۹	۳/۹	۴۶/۳
$\text{H}_7$	TFE/VA	-	۴۴/۲	۴/۳	۳۰

اشودینگر پلی وینیل استات را در محیطی از محلول پتاس الکی هیدرولیز کرد [۱۶]. همچنین هیدرولیز کوبلیم وینیل استات همراه با اتیلن مورد آزمایش قرار گرفته است. در این مورد حلالها و روشهای مختلفی به کار برده شده‌اند.

در این تحقیق، کوبلیم TFE/Vina به محلولی از سدیم متیلات - متانول منتقل و مدت ۱۸ ساعت در دمای اتاق نگهداشته شد. پس از آن کوبلیم در آب رسوبگیری و پس از صاف کردن رسوب در حلال و در مجاورت فسفرنتوکسید خشک شد. در صورت لزوم عمل حل کردن و رسوبگیری را باید چند بار تکرار کرد.



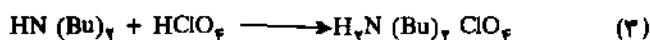
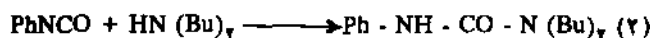
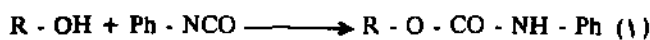
#### تعیین عدد هیدروکسیل

تعداد گروه هیدروکسیل اغلب به وسیله عدد هیدروکسیل (OH-No) بیان می‌شود. این عدد عبارت از مقدار میلی گرم پتاسیم هیدروکسید مصرف شده برای هیدرولیز یک گرم پلی وینیل استات در جسمى است که آن را به طور کامل به الکل تبدیل کند.

برای این منظور گروههای OH- پلیمر با فنیل ایزوسیانات، که در مقادیر اضافی وجود دارد، در دمای اتاق و در حضور روی (II) اکتانات ترکیب می‌شود و اضافی فنیل ایزوسیانات که دست نخورده باقی مانده است با مقدار مشخصی دی بوتیل آمین واکنش می‌دهد. باقیمانده دی بوتیل آمین واکنش نداده با پرکلریک اسید خشی و اندازه گیری می‌شود [۱۷-۱۹].

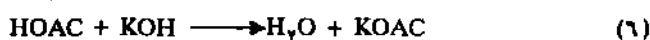
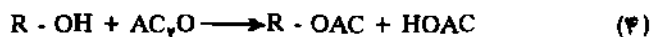
از این روش برای تجزیه پلیمرهایی که گروه OH- دارند استفاده

می شود. فرمول واکنشها به قرار زیر است:



در جدول ۲ عدد هیدروکسیل به دست آمده از چندین آزمایش باروش فنیل ایزوسیانات داده شده است.

کوپلیمر  $H_7$  توسط روش دیگری با استیک انیدرید [۲۰] مورد آزمایش قرار گرفت. بدین ترتیب که کوپلیمر با مخلوطی از استیک انیدرید/پیریدین در دمای  $100^\circ C$  ترکیب شده، باقیمانده استیک انیدرید با آب ترکیب و استیک اسید به دست آمده با KOH تیترو می شود:



جدول ۲ - عدد هیدروکسیل کوپلیمرها به وسیله روش فنیل ایزوسیانات

مواد	عدد هیدروکسیل
$H_1$	۵۶۲
$H_7$	۶۶۳
	۶۱۰
$H_7$	۲۷۳
$H_7$	۱۱۴
$H_5$	۱۹۵

\* اندازه گیری باروش مخلوط استیک انیدرید/پیریدین

یاد شده نامحلول است. به طور کلی انحلال پذیری کوپلیمرها نقش مهمی در انجام واکنش آنها بازی می کند.

### طیفهای IR و NMR

طیف IR کوپلیمرها به صورت فیلم گرفته شد (به صورت تشکیل فیلم از حلالهای متانول، تراهایدروفران یا دی کلرومتان). در شکل ۱ طیف کوپلیمر  $H_1$  (TFE/ET/VA) با درصد وزنی ۴۲/۵/۱۰/۴۷ نشان داده شده است.

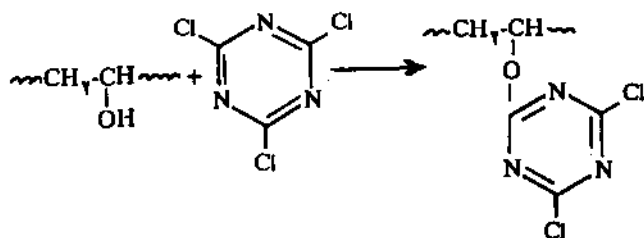
در این طیف نوار پهن OH- در  $3370\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. در  $1455\text{ cm}^{-1}$  نوارهای OH- و C-H و در  $1440\text{ cm}^{-1}$  نوار  $-CH_2$  مشخص است. نوارهای قوی  $1120\text{ cm}^{-1}$  و  $1180\text{ cm}^{-1}$  احتمالاً مربوط به پیوندهای C-O و C-F می باشند.

شکل ۲ طیف IR از پلیمر هیدرولیز نشده را نشان می دهد. در این شکل نوار قوی کربونیل در  $1740\text{ cm}^{-1}$  مربوط به وینیل استات و نوارهای  $1435\text{ cm}^{-1}$  و  $1375\text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $-CH_2$  و  $-CH_3$  است. نوار  $1240\text{ cm}^{-1}$  به C-O و نوار  $1180\text{ cm}^{-1}$  احتمالاً به C-F ارتباط دارد.

از کوپلیمرهای  $H_1$ ،  $H_7$  و  $H_5$  طیف  $^1H-NMR$  در  $DMSO-d_6$  گرفته شد. شکل ۳ طیف کوپلیمر  $H_7$  را نشان می دهد که پیک گروه OH- در ۳/۵-۴ ppm ظاهر می شود. بعد از واکنش با ترکیبات مختلف این پیک ناپدید می شود.

### واکنشهای انجام شده

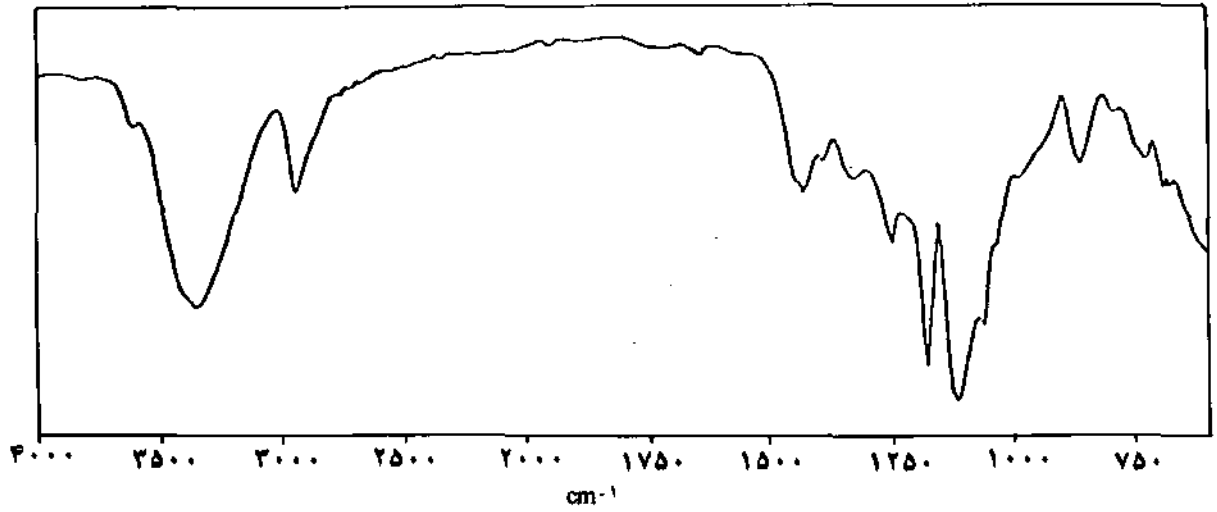
واکنش با سیانوریک کلرید: سیانوریک کلرید (۲ و ۴ و ۶ - تری کلرو - ۱ و ۳ و ۵ - تری آزین) با گروه هیدروکسیل واکنش می دهد و پیوند کووالانسی جدیدی را به وجود می آورد. در این صورت ممکن است یک، دو یا هر سه اتم کلر استخلاف شود. بدین ترتیب، پلیمرهای شاخه ای ایجاد می شوند. در این واکنشها، کوپلیمرهای  $H_1$ ،  $H_7$  و  $H_5$  با سیانوریک کلرید مورد آزمایش قرار گرفتند:



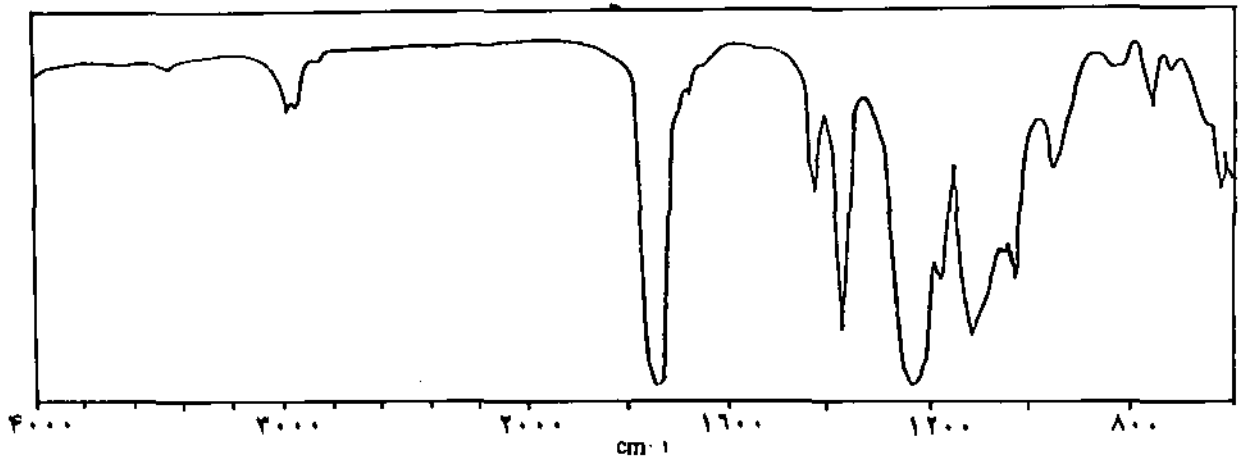
واکنش کوپلیمر  $H_1$  با نسبت مولی ۱/۱ از سیانوریک کلرید و گروه OH- در مخلوطی از استون و دی متیل فرامید (۱/۱) در دمای اتاق انجام شد و بعد از چند دقیقه محصول نامحلولی به دست آمد که پس

### انحلال پذیری کوپلیمرها

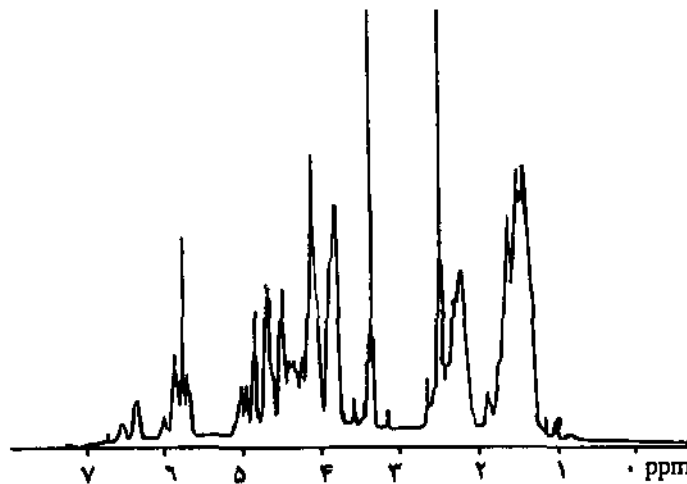
انحلال پذیری کوپلیمرها در حلالهای آلی بستگی به نوع و درصد مونومرهایی دارد که در ساختار آنها شرکت کرده اند. کوپلیمرهای  $H_1$ ،  $H_7$ ،  $H_5$  در حلالهای قطبی بدون پروتون مانند دی متیل فرامید، دی متیل سولفوکسید و پیریدین حل می شوند و در سایر حلالها متورم می گردند یا نامحلول اند. متانول کوپلیمر  $H_1$  را حل می کند در حالی که حلالهای آلی دیگر نظیر اتانول، ایزوپروپانول، تری فلوئورواتانول، هگزاfluئوروایزوپروپانول نمی توانند کوپلیمرهای  $H_1$ ،  $H_7$  را حل کنند. کوپلیمر  $H_7$  با داشتن تعداد زیادی از Veova غیر از متانول و دی متیل سولفوکسید در سایر حلالها نامحلول است. حلالهایی که می توان پلیمرها را در آنها رسوب داد عبارتند از آب، اتانول، پترولیوم اتیل، کوپلیمر  $H_7$  دارای انحلال پذیری بسیار خوبی است، در حالی که  $H_5$  در حلالهای آلی



شکل ۱ - طیف IR کوپلیمر H<sub>1</sub>، (تشکیل فیلم از متانول)



شکل ۲ - طیف IR کوپلیمر H<sub>4</sub> (تشکیل فیلم از دی کلرومتان)



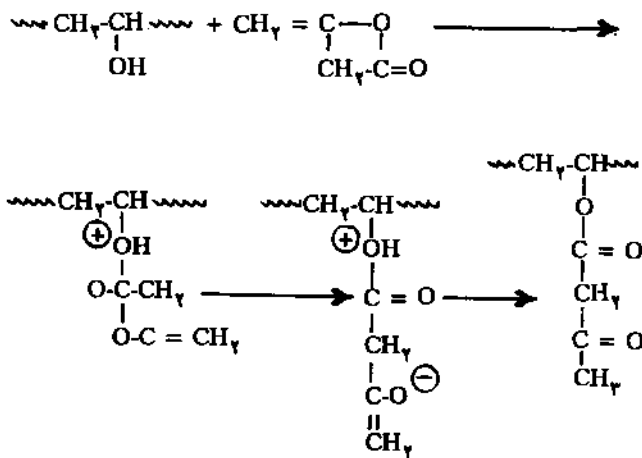
شکل ۳ - طیف 1H-NMR، 400 MHz، کوپلیمر H<sub>4</sub> در DMSO-d<sub>6</sub>

خواص پلیمر با توجه به طیف IR و تجزیه کمی عناصر بررسی شد. در اثر تشکیل گروه اورتان نوارهای کربونیل در  $1640 \text{ cm}^{-1}$  و  $1720 \text{ cm}^{-1}$  و نوار آمیدی در  $1520 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. گروههای OH- به طور کامل واکنش نمی دهند. در جدول ۳ نتایج این واکنشها در دو حلال دیوکسان و DMF، زمان واکنش و مقادیر مختلف IPDI و مواد اولیه و درصد وزنی نشان داده شده است.

کوپلیمرهای  $H_1$  و  $H_2$  در زمان و دماهای مختلف با IPDI واکنش دادند و از محصولات به دست آمده فیلم تهیه شد و انحلال پذیری آنها با ترکیبات اولیه مقایسه گردید.

کاهش انحلال پذیری محصولات به دست آمده نسبت به ترکیبات اولیه نشان دهنده پلیمر شدن ماده اولیه است. این انحلال پذیری در دمای اتاق و بعد از ۲۴ ساعت تغییری نمی کند. انجام واکنش در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۵ ساعت سبب کاهش انحلال پذیری می شود و نیز افزایش غلظت IPDI از  $1/1$  به  $2/1$  (براساس گروه OH-) با ثابت نگهداشتن سایر پارامترها انحلال پذیری را کاهش می دهد. واکنش با دی کتن: مشتقات استواستیک اسید پلی وینیل الکلها مورد توجه بسیاری است، زیرا گروههای استیل استات مستعد برای سایر واکنشها می باشند.

پلی وینیل استات به راحتی در اثر واکنش پلی وینیل الکلها با دی کتنها به دست می آید.



اشتودینگر و هابرل [۲۱] واکنش پلی وینیل الکل را با دی کتن در استیک اسید بدون آب و سدیم استات خشک به عنوان کاتالیزور در دمای  $50-60^\circ\text{C}$  انجام داده اند. چنانچه از پلی وینیل الکل استفاده شود که گروه استات آن کاملاً صابونی نشده باشد، مخلوطی از پلی وینیل استات - استیل استات به دست می آید.

کوپلیمرها در مقادیر مختلف با استیک اسید و سدیم استات به شدت به هم زده شدند و به مخلوط حاصل در دمای  $50$  تا  $60^\circ\text{C}$  دی کتن

از یک ساعت صاف شد (۱ - AB)، در آزمایش دیگر نسبت سیانوریک کلرید و گروه OH- به  $3/1$  تغییر کرد و محلول کدر روی استون ریخته شد و رسوبی به دست آمد (۶ - AB).

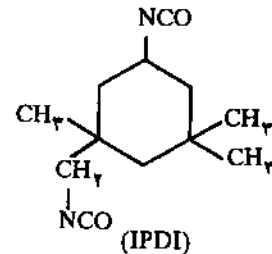
واکنش کوپلیمر  $H_2$  در دمای اتاق و حلالهای استون و DMF (۱/۱) رسوب سفید رنگی تولید کرد که بعد از یک ساعت صاف شد و پس از شستشو با استون خشک گردید (۳ - AB). همین آزمایش با نسبت دیگری از گروه OH- و وینیل الکل و سیانوریک کلرید (۳/۱) انجام شد (۷ - AB). آزمایشهای مشابهی با دو کوپلیمر دیگر و با نسبتهای مختلف از گروه OH- و سیانوریک کلرید نیز به عمل آمد.

به طور کلی، انحلال پذیری محصولاتی که در دماهای بالاتر تهیه می شوند با آنهایی که در دمای اتاق به دست می آیند چندان تفاوتی ندارد. از آنجا که انحلال پذیری محصولات به دست آمده با ترکیب اولیه تفاوت زیادی ندارد، احتمال شبکه‌ای شدن مولکولها کمتر به نظر می رسد.

محصولات به دست آمده همگی حالت کشسان دارند. تجزیه کمی عنصری وجود نیتروژن را در مولکول نشان می دهد که خود دلیل انجام واکنش است، ولی همانطور که اشاره شد واکنش هر سه اتم کلر ممکن نبوده است.

به طور خلاصه می توان گفت که سیانوریک کلرید با پلیمرهای دارای گروه OH- واکنش می دهد و با ازدیاد مقدار سیانوریک کلرید حالت شبکه‌ای در مولکول مشاهده نمی شود.

واکنش با ایزوفورون دی ایزوسیانات (IPDI): برای این منظور پلیمر اولیه در  $30$  تا  $35$  میلی لیتر دیوکسان یا دی متیل فراماید حل شد و محلول IPDI در یکی از این حلالها قطره قطره به محلول اضافه گردید. سپس مخلوط گرم شد و پلیمر محلول بعد از سرد شدن در آب رسوب کرد. محصول سفید رنگ به دست آمده توسط دستگاه مرکز گریز جداسازی و در دمای  $50^\circ\text{C}$  در مجاورت فسفر پنتوکسید خشک شد. پس از آن پلیمر به دست آمده در دی متیل فراماید حل و توسط دستگاه مرکز گریز خالص شد. سرانجام محصول در مخلوطی از هگزان و پروپانول رسوبگیری و بعد از جداسازی خشک شد و تغییرات انحلال پذیری آن مورد بررسی قرار گرفت.

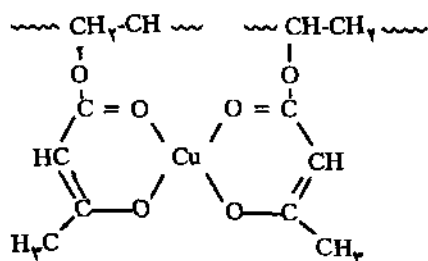


۱- ایزوسیاناتو - ۲- ایزوسیاناتو متیل - ۳ و ۵ و ۵- تری متیل سیکلو هگزان (IPDI)

جدول ۳- شرایط و نتایج آزمایش واکنش پلیمرهای مختلف با ایزوفنیل دی ایزوسیانات (IPDI)

شماره محصول	درصد وزنی		مقدار محصول		دما	حلالها	IPDI		مقادیر پلیمر اولیه		پلیمر اولیه	
	N	H	C	g			h	°C	دیوکسان DMF ml	g		mmol
AB-۱۴	۶/۹۲	۷/۶۸	۵۲/۹۱	۱/۶	۸	رفلاکس	-	۲۰	۲	۱۰	۱	H <sub>۱</sub>
AB-۱۵	۸/۹۶	۷/۴۲	۵۳/۶	۲/۶	۲	۱۰۰	۲	-	۱/۶	۱۰	۱	
AB-۱۶	۸/۵۷	۷/۰۳	۵۵/۰۷	۱/۲	۲	۱۰۰	۳۰	-	۱/۱۰	۱۰	۰/۵۷	H <sub>۲</sub>
AB-۱۷	۷/۵۱	۷/۵۱	۵۲/۶۲	۰/۶	۲	رفلاکس	۳۰	-	۰/۲۸	۲/۵	۰/۵۲	AB-۴
AB-۱۸	۲/۹۸	۲/۷	۳۶/۰۶	۰/۶	۲	رفلاکس	۳۰	-	۰/۵۵	۵	۰/۴۸	AB-۵

می شود که به فرمول زیر است:



تشکیل کمپلکس مس با از بین رفتن نوار انولی در طیف IR مشخص می شود. در ضمن نوارهای  $1600\text{ cm}^{-1}$  و  $1510\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کمپلکس مس دیده می شود که این نوارها در طیف کمپلکس  $\text{Cu}^{2+}$  با استیل استات نیز ملاحظه می گردد.

به طور خلاصه می توان گفت که واکنش گروه OH- کوبلیمرها با مقداری بیش از اکی والان دی کتن در شرایط ملایم انجام می گیرد. انحلال پذیری محصول تغییر محسوسی نمی کند، ولی وجود محصول با طیف IR، تجزیه کمی عنصری و تشکیل کمپلکس کی لیتی مس مشخص می شود، مقدار زیاد کربن در تجزیه عنصری نشان دهنده واکنش گروه الکلی با دی کتن است.

واکنش با ۳- متوکسی بنزالدهید: هریک از دو کوبلیمر H<sub>۱</sub> و H<sub>۲</sub> در دی کلرومتان ریخته شد و سپس ۳- متوکسی بنزالدهید به آن اضافه گردید [۲۳]. بعد از مدت کوتاهی سفیدرنگ اسید به آن افزوده شد و مخلوط ۲۴ ساعت در دمای اتاق و تاریکی به هم خورد. پس از ریختن مخلوط در آب پلیمر از فاز آبی جدا شد.

طیف IR محصول به دست آمده با پلیمرهای اولیه مقایسه شد، ولی تفاوتی مشاهده نشد. تجزیه عنصری نیز تفاوتی را نشان نداد. واکنش با

تازه تقطیر شده به آهستگی اضافه شد. بعد از نیم ساعت مخلوط همگنی به دست آمد. واکنش پس از دو ساعت تکمیل و پلیمر به دست آمده حل شد. قسمت حل نشده با دستگاه مرکز گریز از محلول جدا سازی و محلول در آب ریخته شد تا زیادی سدیم استات و استیک اسید در آب حل شود. پلیمر به دست آمده در تراهیدروفوران حل و چندین بار در آب رسوبگیری شد و سرانجام در دمای  $40^\circ\text{C}$  در خلاء و در مجاورت فسفر پنتوکسید خشک شد.

محصول واکنش پلیمر H<sub>۲</sub> بعد از خشک شدن بیرنگ و شدیداً آبدوست بود، ولی محصولات واکنش پلیمرهای H<sub>۱</sub> و H<sub>۲</sub> مواد جامد سخت و آبگریزی بودند. انحلال پذیری استیل استات به دست آمده مورد بررسی قرار گرفت و با کوبلیمرهای اولیه مقایسه شد.

در طیف IR کوبلیمرهای به دست آمده، نوارهای OH- در  $3370\text{ cm}^{-1}$  کاملاً از بین رفته است و برای این منظور باید دی کتن را به مقدار زیادتری به کار برد. در طیف IR محصول، نوارهای کربونیل در  $1710\text{ cm}^{-1}$  تا  $1760\text{ cm}^{-1}$  و نوار انولی در  $1620\text{ cm}^{-1}$  ملاحظه می شود. چنانچه واکنش بدون دی کتن انجام گیرد و فقط از استیک اسید استفاده شود، هیچ واکنشی صورت نمی گیرد. در تجزیه کمی عناصر محصول این مسئله تأیید می شود.

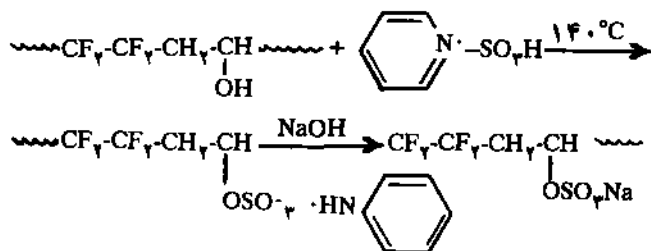
نوار پهن OH- در  $3370\text{ cm}^{-1}$  ملاحظه شد و نوار انولی در  $1625\text{ cm}^{-1}$  دیده نشد. آرانز [۲۲] در مقاله ای مشخص کرده است که استیل استات به دست آمده از پلی وینیل الکلها می توانند کمپلکس کی لیتی مس ایجاد کنند. این مسئله در مورد کوبلیمرهای به دست آمده نیز صادق است.

چنانچه محلول ۱٪ کوبلیمرهای استیل استات در  $\text{TiH}_2$  به محلول ۰/۱ مولار مس استات در آب اضافه شود رسوب سبزی ایجاد

پلیمرهای H<sub>β</sub> و H<sub>γ</sub> نیز به همین ترتیب بود.

پلیمر H<sub>β</sub> با روش دیگری مورد آزمایش قرار گرفت [۲۴]. بدین ترتیب که این پلیمر در محلولی از دی کلرومتان با فسفریک اسید، استیک اسید و آلدئید جوشانده و مخلوط آزوتروپ و دی کلرومتان پس از تقطیر جدا شد و بقیه مخلوط ۲ ساعت در دمای ۱۲۰°C گرما دید. به کمک دستگاه مرکز گریز مواد حل شده جداسازی و محلول به آب اضافه شد. محصول به دست آمده دارای درصد بسیار متفاوتی از عناصر نسبت به مواد اولیه بود. مقدار کربن در پلیمر اولیه ۲۵/۳% و مقدار کربن در محصول به دست آمده ۴۱% بود. مقدار کربن به دست آمده نشان می دهد که گروههای الکل در حدود ۴۵% واکنش داده اند. طیف IR باقیمانده گروه -OH را مشخص کرد و طیف حلقه های آروماتیک در ۱۵۶۰ تا ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> مشخص بود.

واکنش با کلروسولفونیک اسید: تهیه استرسولفونیک اسید پلی وینیل الکلها تاکنون با سولفوریک انیدرید و پیریدین یا کلروسولفونیک اسید و پیریدین انجام گرفته است. در این مورد کopolymerهای به دست آمده از TFE/VA با کلروسولفونیک اسید در پیریدین طبق واکنشهای زیر ترکیب می شود:



نمک پیریدین پلیمر سولفوندار بعد از خنثی شدن با سدیم هیدروکسید به وسیله فراصاف کردن (ultrafiltration) در مقابل آب خالص شده، سپس با روش جامد کردن در دمای زیر صفر و خلاء و در حضور فسفرنتوکسید خشک می شود. در آزمایشهای انجام شده کopolymerهایی با مقادیر مختلف وینیل الکل مورد بررسی قرار گرفتند.

مقدار درصد کربن، هیدروژن و گوگرد براساس مقدار درصد کopolymerهای اولیه و با قبول صد درصد استری شدن گروههای -OH و تشکیل نمک سدیم محاسبه شد. مقدار درصد کربن و هیدروژن به طور چشمگیری از مقدار محاسبه شده بیشتر و مقدار درصد گوگرد در تمام حالات کمتر بود. علاوه بر آن مقدار نیتروژن بین ۲ تا ۴ درصد بود که مربوط به وجود پیریدین در پلیمر است. به همین علت، ترکیب بعد از افزایش NaCl دوباره با فراصاف کردن خالص شد. به این ترتیب، پیریدینیوم به مقدار زیادی جدا شد و مقدار نیتروژن به کمتر از ۰/۳ درصد رسید. در طیف <sup>1</sup>H-NMR نیز ارتفاع پیک مربوط به یون پیریدینیوم به مقدار زیادی کاهش یافت. تجزیه کمی عنصری چندان دقیق نبود، علت آن را می توان نمگیر (hygroscopic) بودن محصول دانست که

بدین ترتیب گروه -OH با H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> استری می شود و خواص محصول تغییر می کند.

در طیف IR نوار مربوط به گروه -OH در اغلب کopolymerها کاملاً حذف می شود و ارتعاشات استر سولفونیک اسید در ۱۴۲۰ cm<sup>-1</sup> و ۱۲۰۰ cm<sup>-1</sup> دیده می شوند. این کopolymerها انحلال پذیری بهتری نسبت به کopolymerهای اولیه دارند و در دی متیل سولفوکسید، دی متیل فرماید، پیریدین، استون، متانول، دی کلرومتان، دی کلرواتان و استیک اسید حل می شوند.

در طیف NMR نیز گروههای -OH از بین می روند و اتم هیدروژن مجاور گروه سولفونیک نسبت به گروه CH<sub>2</sub> زنجیر اصلی به نسبت ۲ به ۱ مشاهده می شود که نشان دهنده واکنش پلیمر اولیه است. این پلیمرها خواص پلی الکترولیتها را نشان می دهند.

واکنش با پاراتولوئن سولفونیل کلرید: واکنش کopolymerهای H<sub>γ</sub> و H<sub>β</sub> مطابق آنچه در مورد کلروسولفونیک اسید انجام شد، در پیریدین با تراهدروفران صورت گرفت. در این مورد، واکنش در دمای اتاق در مدت ۲۰ تا ۲۴ ساعت کامل شد. مقدار کلروسولفونیک اسید مصرفی حدود ۵۰% بیش از مقدار ترکیب گروههای هیدروکسیل بود. محلول واکنش در اتر سرد با حجمی معادل ده برابر محلول ریخته و رسوب جدا شد. رسوب به دست آمده در استون حل و سپس در آب رسوبگیری شد. کopolymer جدا شده سفید رنگ و به هم پیوسته بود.

در طیف IR نوار مربوط به گروه -OH کاملاً از بین رفته و ارتعاشات نوار سولفونیک استر در ۱۴۲۰ و ۱۲۰۰ cm<sup>-1</sup> قابل تشخیص بود، علاوه بر آن انحلال پذیری آنها نسبت به پلیمرهای اولیه خیلی بهتر بود.

### نتیجه گیری

نتایج نشان می دهد که از نظر انحلال پذیری همه پلیمرها، اعم از پلیمرهای اولیه و هیدرولیز شده و سایر پلیمرهای اصلاح شده در حلالهای دی متیل فرماید، دی متیل سولفوکسید و با چند استثنا در متیل اتیل کتون محلول بودند و در حلالهای تراکلروکربن، هگزان، سیکلو هگزان، اکتان، آب و به طور کلی در حلالهای معمولی نامحلول اند. در بین حلالها، از دی متیل فرماید و در بین غیر حلالها از آب، متانول اتر و اتر نفت برای کار کردن با مخلوط واکنشها بهتر می توان استفاده کرد. ترکیباتی که در زنجیر جانبی آنها پیوند دوگانه وجود دارد را می توان با واکنشهای رادیکالی به پلیمرهایی با پیوند عرضی تبدیل کرد. علاوه بر آن، واکنشهای انجام شده را می توان در مورد ترکیباتی مانند ایزوسیاناتها و دی اسید کلریدها اجرا کرد که دو گروه عاملی دارند و محصول را شبکه ای می کنند. سرانجام خواص الکتریکی و مکانیکی جالب توجه این پلیمرها امکان تحقیقات



بیشتری را در این زمینه فراهم می‌سازند.

#### قدردانی

از استاد دکتر شولتر سرپرست گروه شیمی پلیمر دانشگاه ماینس آلمان که این تحقیق در آنجا صورت گرفت و حمایت‌های مالی وزارت تحقیق و تکنولوژی و کارخانه هوخست آلمان و همچنین از وزارت علوم و آموزش عالی و دانشگاه شیراز که امکان انجام این مسافرت را فراهم آوردند، صمیمانه قدردانی می‌شود.

#### مراجع

- 9 Neumuller O.A., Rompps Chemie Lexikon, 7. Aufl., France, Chemie Verlagshandlug, Stuttgart, 1977, S. 3803.
- 10 Finch C.A., Polyvinyl Alcohol, Wiley, London, 1973, S. 91.
- 11 Ref. 10, S. 152.
- 12 Warson H., Polyvinyl Alcohol in S.A. Müller, Ethylene, and its Industrial Derivatives, Benn, London, 1969, S. 1019.
- 13 Shell Resin Intermediates Veoval Technical Bolleitin RES/VVX/3 (3rd Ed.).
- 14 Kainer F., PVA, Ferdinand Eoke Verlag Stuttgart 1949.
- 15 Sikoria, and Co - Worker (Duslo, n.p. Sala, Zech), Chem.Prum 32(15), 259 - 64 (1982).
- 16 Staudinger H., Frey K., Starch W., Ber. Dtsch. Chem. Ges, 60, 1782 (1927).
- 17 Reed D.H., Crichfield F.E., Elde D.K., Anal. Chem., 35, 571 (1963).
- 18 Methoden Der Analytischen Chemie, Bd.4, Kaiser R., Quantitative Bestimmung Organischer Funktioneller Gruppen Akadem. Verlagsgesellschaft, Frankfurt a. Main, S. 219, 1966.
- 19 Gyenes L., Titrationen in Nichtwass Rigen Medien, 3. Aufl., Eake Verlag, Stuttgart, S. 455, 1970.
- 20 Bestimmung der Hydroxylzahl, DIN 53 240, Dez. 1971.
- 21 Stuadinger H., und Haerberle M.M., Mokromol. Chem. 9, 52 (1953).
- 22 Arranz G., Sonchez - Chaves M. and Tarrin C.M., Die Angew. MakromolChem., 143, 101 (1986).
- 23 Schneider P. in Houben Weyl, 4. Ed. Bd . 14/2, S. 719.
- 24 Ref. 21, S. 720.

- 1 Perfluorocarbon Ion Exchange Membranes, The Electrochemical Society Meeting. Oct. 1977.
- 2 Perfluorocarboxylate Polymer Membranes, Ukihashi H., Yamabe M., American Chemical Society, 1982.
- 3 AZEC system - New Ion Exchange Membrane Chlor - Alkali - Process, Nagamujra. N., Ukihashi H., Shiragami O., International Chlorine Symposium, London, 1982.
- 4 Ion - Exchange Membrane for the Chlor - Alkali - Process, Seko M., The Electrochemical Society Meeting, May 1981.
- 5 Simmrock K.H., Griesenbeck E., Jorissen J., Rodermund R., Chem. Ing. Tech., 53, 10 (1981).
- 6 Lohr G., Mondt J., Graff H., (Hoechst AG), D.O.S. 33 47 655 (31. Dez. 1983).
- 7 Yamabe M., Kojima G., Kaja S., Yokohama K. (Asahi Glass Co.), D.O.S. 31 31 441 (7. Aug. 1981).
- 8 Shell Resin Intermediates, Veova 10, Technical Bulletin RES/VVX/3 (3rd edition).