



بررسی اثر نسبت منومرهای تیولی به وینیلی بر وزن مولکولی الاستومرهای بر پایه پلی تیواتر

سید علی حرمشاهی^۱، امید معینی جزنی^۲، مجید سهرابیان^۳

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران. صندوق پستی: ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران. صندوق پستی: ۷۳۴۴۱-۸۱۷۴۶

^۳ گروه مهندسی مکانیک و انرژی، دانشگاه شهید بهشتی، تهران، ایران. صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۱۷۱۹

* مسئول مکاتبات، پیام نگار: o.moini@eng.ui.ac.ir

چکیده

الاستومرهای حاوی سولفور به دلیل مقاومت حرارتی بالا در مقایسه با سایر انواع الاستومرها از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. پلی تیواتر از جمله این الاستومرها است که به دلیل خواص حرارتی و مکانیکی خوب به وفور به عنوان آب‌بند پوششی در صنایع هوافضا استفاده می‌شود. تاکنون در تحقیقات صورت گرفته پیرامون سنتز الاستومرها، چگونگی مکانیزم سنتز پلی تیواتر و اثر پارامترهای سنتز از جمله نسبت منومرها بر وزن مولکولی پلیمر حاصل، بررسی نشده است. در این پژوهش اثر تغییر نسبت تیول به وینیل بر وزن مولکولی از طریق بررسی چگونگی مکانیزم سنتز پلی تیواتر مورد مطالعه انجام گرفت. پلی تیواتر در چهار نسبت تیول به وینیل ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ سنتز شد و در هر مرحله با استفاده از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) وزن مولکولی پلیمر سنتز شده تعیین شد. نتایج این آزمون نشان داد با افزایش نسبت تیول به وینیل وزن مولکولی پلیمر سنتز شده کاهش می‌یابد. برای تعیین ساختار پلیمر سنتز شده از آزمون تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FTIR) استفاده شد. نتایج آزمون تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز تشکیل گروه تیواتری در ساختار پلیمر را نشان داد.

کلید واژگان: پلی تیواتر، سنتز، وزن مولکولی

۱- مقدمه

پلیمرهای دارای گوگرد، به دلیل مقاومت بالا در برابر سوخت و به واسطه‌ی اتصالات عرضی، آب‌بندهای مناسبی برای صنایع هوافضا هستند [۱]. تیواترها از لحاظ ساختاری در واقع نوعی ترکیب سولفیدی هستند که دارای ساختار کلی $C-S-C$ می‌باشند. به عبارت دیگر پلیمری که دارای چند واحد تکراری از تیواتر باشد را پلی تیواتر می‌گویند [۲]. واکنش تیول با پیوند دوگانه کربن-کربن (وینیل یا بعبارت ساده ene) در تعداد زیادی از مقالات مورد ملاحظه قرار گرفته است. دو واکنش برای تیول^۱ با گروه‌های وینیل^۲ قابل ملاحظه است:

۱- واکنش افزایش رادیکال آزاد Thiol-ene (واکنش با پیوند دوگانه کربن-کربن غنی از الکترون یا با کمبود الکترون)

۲- واکنش کاتالیستی افزایشی مایکل تیول^۳ به پیوند دوگانه کربن-کربن با کمبود الکترون.

^۱ Thiol

^۲ Vinyl

^۳ Thiol-Michael



در حالت قابل قبول پلی تیواتر وزن مولکولی متوسط عددی بین ۵۰۰-۲۰۰۰ را داراست و ترجیحا این عدد باید بین ۱۰۰۰-۱۰۰۰۰ و در حالت مطلوب بین ۲۰۰۰-۵۰۰۰ می باشد [۲]. براساس مطالعات پیشین وزن مولکولی متوسط عددی مطلوب پلیمر مورد استفاده در فرمول آب بند پلی تیواتر به دلیل محدودیت های موجود در فرایند پذیری در وزن مولکولی های بالا در بازه ی (g/mol) ۱۰۰۰ - ۲۵۰۰ می باشد [۳]. در این پژوهش اثر تغییر نسبت مونومرها بر وزن مولکولی پلیمر سنتز شده مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از آزمون های FTIR, GPC مشخصه یابی آن انجام شد.

۲- بخش تجربی

• مواد

برای سنتز پلیمر پلی تیواتر از دو مونومر دی مرکاپتودی اگزا اکتان (DMDO) به عنوان مونومر تیولی و تری اتیلن گلیکول دی وینیل اتر (TEG-DVE) به عنوان مونومر وینیلی استفاده شد. مونومر سه عاملیتی تری آلایل سیانورات (TAC) به عنوان عامل شاخه زا در سنتز پلیمر به کار رفت. همچنین دیگر اجزای استفاده شده در سنتز، دو کاتالیست ۲،۲-آزوبیس متیل بوتیرو نیتریل (Vazo®67) و پتاسیم هیدروکساید بودند.

• روش سنتز پلیمر پلی تیواتر

برای سنتز پلیمر پلی تیواتر ابتدا مونومر DMDO به همراه TAC در یک بالن چهار دهانه ی مجهز به ورودی گاز، همزن و دماسنج با یکدیگر مخلوط می شوند و شروع به همزدن می شود. بالن از نیتروژن خشک پر می شود و محلول پتاسیم هیدروکسید با غلظت ۵۰٪ اضافه می گردد. مخلوط واکنش تا دمای ۷۶ °C گرم می شود. سپس محلولی از آغازگر رادیکالی (Vazo-67) AMBN در TEG-DVE وارد واکنش می شود. بعد از گذشت ۲ ساعت دما در ۷۰ °C نگه داشته می شود. در ادامه به مدت یک ساعت، همان مقدار اولیه از آغازگر رادیکالی به ۹ قسمت تقسیم شده و اضافه می شود. مخلوط واکنش تا ۱۰۰ °C گرما داده می شود و برای ۲ ساعت تا ۸۰ °C سرد می شود. در انتها به مدت ۱۰۵ دقیقه در دمای ۷۴ °C در آن قرار می دهیم تا فرآیند سنتز کامل گردد [۴]. برای بررسی اثر نسبت مونومرها بر وزن مولکولی پلیمر نسبت مونومر DMDO بر TEG-DVE در چهار سطح ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ تغییر داده شد.

جدول (۱): تغییر نسبت مونومرها برای سنتز پلی تیواتر

نام پلیمر	Mole Ratio (Thiol/Vinyl)	TEG-DVE (Mole)	DMDO (Mole)	%wt TAC %wt TEG_DVE	Mole Ratio Vazo-67/ TEG-DVE
P ₁	۰/۵	۲	۱	۰/۱	۸/۲۳ * ۱۰ ^{-۳}
P ₂	۱	۱	۱	۰/۱	"
P ₃	۱/۵	۰/۶۶	۱	۰/۱	"
P ₄	۲	۰/۵	۱	۰/۱	"

مشخصه یابی پلیمر سنتز شده

FTIR

از آزمون FTIR به منظور تشخیص پیوند تیواتری موجود در ساختار پلی تیواتر سنتز شده، استفاده شد. این آزمون در دانشگاه اصفهان و با استفاده از دستگاه مدل FT/IR-6300 ساخت ژاپن JASCO انجام شد.

GPC



برای سنجش وزن مولکولی پلیمر سنتز شده از آزمون کروماتوگرافی ژل تراوایی (GPC) استفاده شد. در این آزمون از حلال DMSO یا دی متیل سولفوکساید استفاده شد. این آزمون در محل آزمایشگاه مرکزی دانشگاه اصفهان انجام شد.

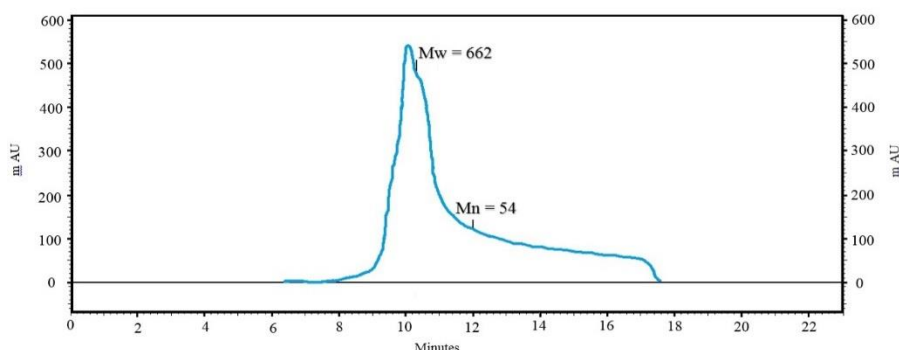
۳- نتایج و بحث

سنتز پلیمر پلی تیواتر در چهار سطح تیول به وینیل ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ طبق روش بیان شده انجام شد و جهت تعیین وزن مولکولی هر پلیمر سنتز شده از آزمون GPC استفاده شد. جدول (۲) اطلاعات به دست آمده از این آزمون را نشان می‌دهد.

جدول (۲): اطلاعات آزمون GPC برای پلیمرهای P₁ تا P₄

شماره پلیمر	نسبت مولی وینیل/ تیول	وزن مولکولی متوسط وزنی (g/mol)	وزن مولکولی متوسط عددی (g/mol)	شاخص پراکندگی (PDI)
P ₁	۰/۵	۲۵۴۱	۱۱۸۴	۲/۱۴۶
P ₂	۱	۱۲۷۰	۸۴۲	۱/۵۰۸
P ₃	۱/۵	۹۹۱	۵۷۳	۱/۷۲۹
P ₄	۲	۸۴۷	۳۱۲	۲/۷۱۴

در روش استفاده شده برای رادیکالی کردن سولفور از روش کاتالیستی استفاده می‌شود و پتاسیم هیدروکساید نقش رادیکالی کردن اتم سولفور را دارد. برای اثبات این مدعا یک نمونه‌ی سنتز بدون پتاسیم هیدروکساید انجام شد و در نهایت از پلیمر سنتز شده آزمون GPC به عمل آمد که نتیجه‌ی آن در شکل (۱) آمده است.

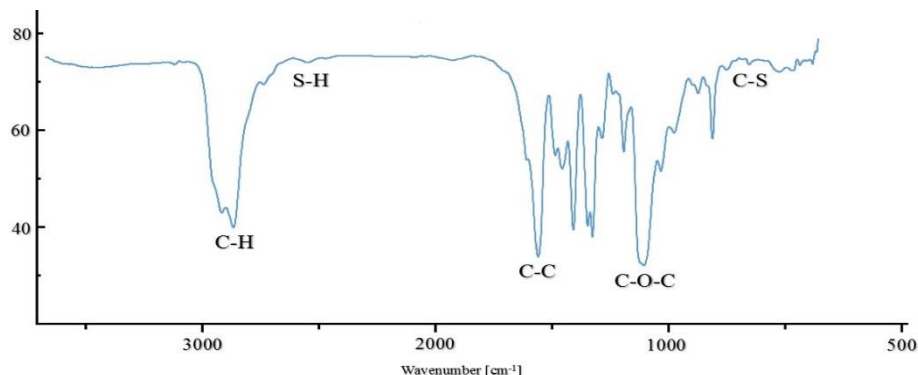


شکل (۱): نمودار GPC پلیمر سنتز شده بدون استفاده از پتاسیم هیدروکساید

از نمودار حاصل شده می‌توان دریافت که تعداد کمی از گروه‌های تیولی رادیکالی شده و در نهایت اکثر آن‌ها وارد واکنش نشده‌اند. و این نشان از نقش اساسی پتاسیم هیدروکساید در رادیکالی کردن گروه‌های تیولی دارد. اما در مکانیزم افزایش کاتالیست، AMBN نقش ایجاد یک جفت الکترون بر روی یکی از کربن‌های موجود در پیوند دوگانه‌ی عامل وینیلی را دارد. پس هر چقدر مقدار تیول بیشتر باشد هر گروه تیولی سهم کمتری از تعداد اتصال گروه‌های وینیلی خواهد داشت و به این طریق با کاهش طول زنجیرها وزن



مولکولی کاهش می‌یابد. در نتیجه پلیمر P1 به خاطر وزن مولکولی مناسب به عنوان بهترین نمونه انتخاب می‌شود. برای نشان دادن پیوندهای تشکیل شده در پلیمر سنتز شده از آزمون FTIR استفاده شد که نتیجه‌ی این آزمون در شکل (۲) قابل مشاهده است.



شکل (۲): طیف FTIR مربوط به پلیمر P1

مطابق شکل (۲) عدد موج S-H، در ساختار پلیمر پلی‌تیواتر 2550.4 cm^{-1} می‌باشد. پیوند C-S به علت ضعیف بودن و امکان تغییر مکان آن، در تعیین ساختمان مولکولی ارزش کمی دارد. عدد موج $665/321 \text{ cm}^{-1}$ در طیف جذب FTIR پلی‌تیواتر پیوند C-S را نشان می‌دهد. برای پلی‌تیواتر پیوند C-H در عدد موج $2864/74 \text{ cm}^{-1}$ دارای پیک است. مطابق طیف جذبی FTIR برای پلی‌تیواتر عدد موج پیوند $C=C$ $1564/95 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. همچنین در طیف اثرها مشخص‌ترین جذب مربوط به باندهای قوی در ناحیه $1085-1150 \text{ cm}^{-1}$ است که برای ساختار پلی‌تیواتر طبق طیف مادون قرمز این باند دارای عدد موج $1114/65 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد.

۴- نتیجه‌گیری

۱. پلیمر پلی‌تیواتر در چهار نسبت وینیل/تیول ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ سنتز شد که نتایج GPC نشان می‌دهد که پلیمر با نسبت تیول به وینیل ۰/۵ با وزن مولکولی متوسط عددی (g/mol) ۱۱۸۴ و شاخص پراکندگی ۲/۱۴۶ بهترین پلیمر سنتز شده بود.
۲. آزمون FTIR برای پلیمر نشان می‌دهد که پیوندهای شیمیایی پلی‌تیواتر به خوبی تشکیل شده‌است و در عدد موج مشخص برای هر پیوند دارای پیک است.

مراجع

- [۱] Cosman, M. A. (2007). *Polymer blend and compositions and methods for using the same*. US Patent. 2006029144 A1.
- [۲] Zook, J. D., Demoss, S., Jordan, D. W., & Rao, Ch.B. (2001). *Composition and method for producing fuel resistance liquid polythioether polymer with good Low temperature flexibility*. US Patent 6172179 B1.
- [۳] Pajel, C., Jr, A. M., & Zabrecky, G. (2014). *Polythioethers Moisture Curable Compositions and Methods for their Manufacture and Use*. US Patent 8901256.
- [۴] Virnelson, B., Keledjian, R., Lin, R., & Rao, C. B. (2017). *U.S. Patent No. 9,533,798*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.