

## تحلق البولّي ايزوبرين الاصطناعي

الدكتور حسين عبد الواحد\*

(قبل للنشر في 2006/5/9)

### □ الملخص □

تمت عملية تحلق البولّي ايزوبرين الاصطناعي باستخدام ايثيل ألومنيوم ثنائي الكلوريد و ثلاثي كلورو حمض الخل (كوسيط ومساعد وسيط). أدت عملية تحلق البوليمير المذكور إلى تشكل مركبات مختلفة أحادية، وثنائية، وثلاثية، ومتعددة الحلقات، حيث تمت دراستها باستخدام المطيافيات المعروفة مثل : مطيافية الأشعة تحت الحمراء (IR)، ومطيافية الطنين المغناطيسي النووي (NMR). استخدم في هذا العمل مذيب جديد هو التولوين، ونظام تحريض جديد أدى إلى الحصول على مردود عالٍ وصل حتى 93% من البوليمير المحلق التام الذوبان في المذيبات العطرية و 7% فقط من الهلام الشبكي عديم الذوبان.

الكلمات المفتاحية: تحلق البولّي إيزوبرين

\* أستاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سوريا.

## Cyclization of Synthetic Polyisoprene

Dr. Hussein Abd Al Wahid\*

(Accepted 9/5/2006)

### □ ABSTRACT □

The cyclization of synthetic polyisoprene has been carried out using ethyl dichloride aluminium ( $\text{Et AlCl}_2$ ) and trichloroacetic acid ( $\text{CCl}_3\text{COOH}$ ) (as catalyst and cocatalyst). This cyclization produces different products with mono, or di, or tri, or more rings, which were achieved using spectroscopy methods such as IR and NMR.

In this work, the new incitation system and the toluene (as new solvent) have been used to obtain completely soluble polycyclic polymer in aromatic solvents with yields of 93% and insoluble lattice jell with yields of 7% only.

**Keywords:** polyisopren cyclization.

---

\* Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

## المقدمة:

يتميز البوليمير الاصطناعي من نوع بولي ايزوبرين (P.I) بخواص مطاطية عالية تعيق عملية تصنيع الغشاء البوليميري غير المتناظر ذي الصفات الاصطفائية، لذلك تنحصر الأهمية في البحث عن طريقة تقلل من مرونته العالية، وتم ذلك عن طريق إجراء تفاعل تعلق كيميائي للسلسلة البوليميرية الخطية، حيث استخدم بولي ايزوبرين ذو وزن جزيئي وسطي  $\bar{M} = 110.000$ .

لاقت المحاولات الأولى لتصنيع الغشاء البوليميري غير المتناظر انطلاقاً من البوليمير (P.I) صعوبات بالغة بسبب خواصه المطاطية العالية التي تعطي هلاماً يعيق عملية التصنيع، لذا كان لا بد من تحسين مواصفات هذا البوليمير، وتمت هذه العملية اعتماداً على التعلق الكيميائي التي خفضت النسبة المئوية للروابط المضاعفة الخطية فيه، وأعطت خواصاً ميكانيكية عالية الجودة، أمكن بواسطتها التوصل إلى تحسن واضح في عمليات تصنيع الأغشية البوليميرية غير المتناظرة ذات الاصطفائية العالية، والتي تستخدم في الفترة عالية الدقة.

وجد الباحثان غوردون وتايلور [1,2]، اللذان تناولتا أعمالهما فكرة تعلق الديينات، أن طاقة التفعيل لتعلق المطاط الطبيعي من رتبة (32,7) ك.ك/مول. بينما طبق العالم اندرس [3] هذا التفاعل على بوليمير مشترك من نوع (بوتادين - ستيرين) باستخدام حمض كلور ستانك في محلول فينولي، وتمكن الباحث اغنيوتري ورفاقه [4,5] من تحديد عدد الحلقات المتكاثفة للبولي ايزوبرين المحلق جزئياً باستخدام كلور التيتان وحمض باراتولوين سيلفونيك، وحددا النسبة (Q) التي تعبر عن نسبة التعلق بواسطة طيف الطنين المغناطيسي النووي بالعلاقة الآتية:

$$Q = E / (\varepsilon - 8\beta)$$

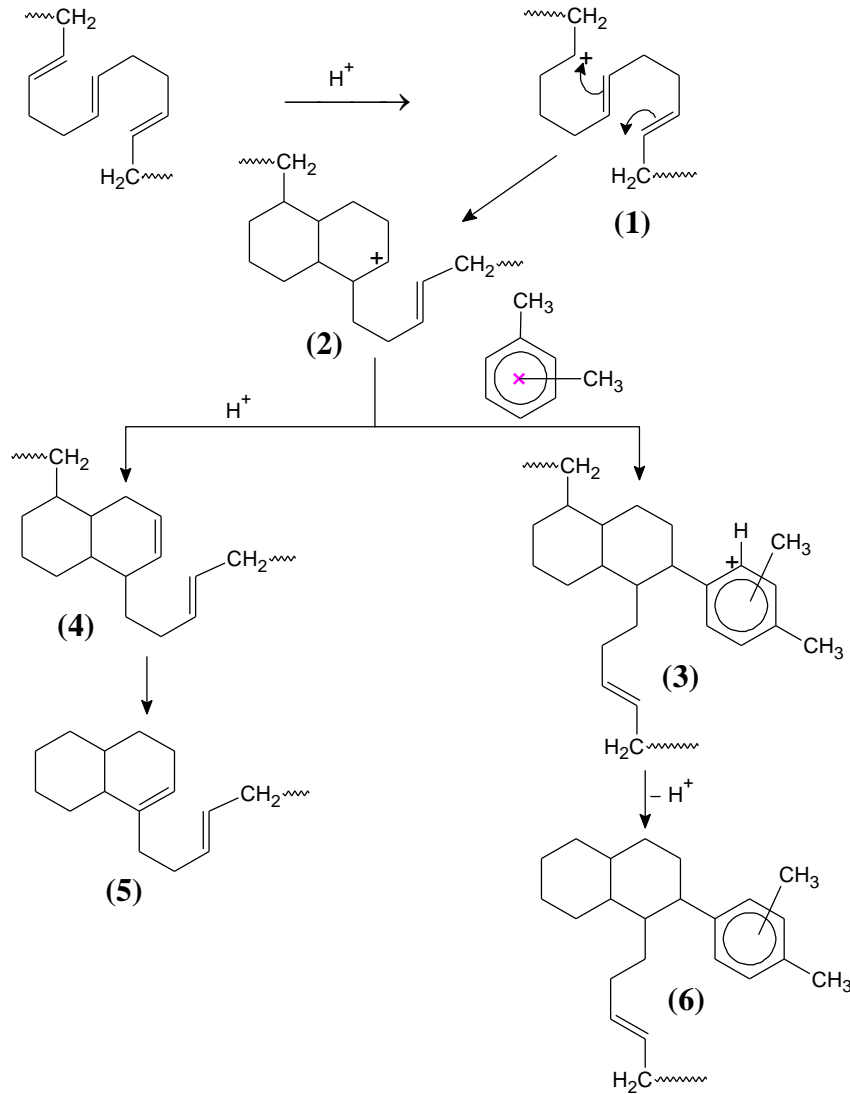
حيث تمثل  $E$  نسبة التكامل للبروتونات ( $H_3C-C$ )، و  $\varepsilon$  التكامل الخاص بكل البروتونات، و  $\beta$  التكامل الخاص بالبروتونات الايتيلينية، علماً أن ( $\beta, \varepsilon$ ) يمثلان البروتونات الموجودة ضمن الحلقات.

## الهدف من البحث:

يتجلى الهدف من هذا البحث بتحسين المواصفات الميكانيكية للديينات خاصةً البولي ايزوبرين عن طريق إجراء تعلق كيميائي في سلسلته الخطية، وذلك بغية إدخاله في تركيبة الكولوديون الخاص بتصنيع الغشاء البوليميري غير المتناظر والمستخدم في الأعضاء الاصطناعية كالبكرياس الاصطناعي، والكلية الاصطناعية، وغيرها، حيث تتمتع هذه الأغشية بنفوذية اصطفائية عالية تمكن من التحكم بحجم الجزيئات التي يسمح لها بالمرور، وكذلك الجزيئات الأخرى التي لا يسمح لها بالمرور عبر ثقوب الغشاء البوليميري غير المتناظر.

## آلية تعلق البولي ايزوبرين:

يؤدي تفاعل التعلق بوجود حمض قوي كحمض الكبريت أو حموض عضوية أمشتقاتها أو حموض لويس ( $BF_3, TiCl_4, SnCl_4$ ) إلى تخفيض عدد الروابط المضاعفة الايتيلينية بشكل تدريجي، وتشكل الحلقات ضمن سلسلة البوليمير الخطية كما هو موضح في الشكل (1).



الشكل (1): مخطط آلية التعلق في البولوي ايزوبرين.

تتمتع سلسلة البوليمير الخطية بصفات مطاطية، ومرونة عالية، لذلك يلاحظ أنه بعد إجراء عملية التعلق عليها تصبح ذات صفات جديدة، ومختلفة عن صفاتها الأولية، إذ إن نسبة التغير فيها مرتبطة بطبيعة الوسيط، والمحرض المستخدم. أجريت عمليات دراسة، وتحسين مردود تفاعل تعلق البولوي ايزوبرين، حيث تم الحصول على مردود عالٍ وصل حتى 93% دون أن يظهر ناتجاً شبيكياً علماً أنه لا بد من الأخذ بالحسبان العوامل الآتية:

- درجة تركيز البوليمير.
- نسبة الوسيط (المحرض - مساعد المحرض) وطبيعتهما.
- زمن الراحة للمحرض في المحلول.
- درجة الحرارة.
- زمن التفاعل.

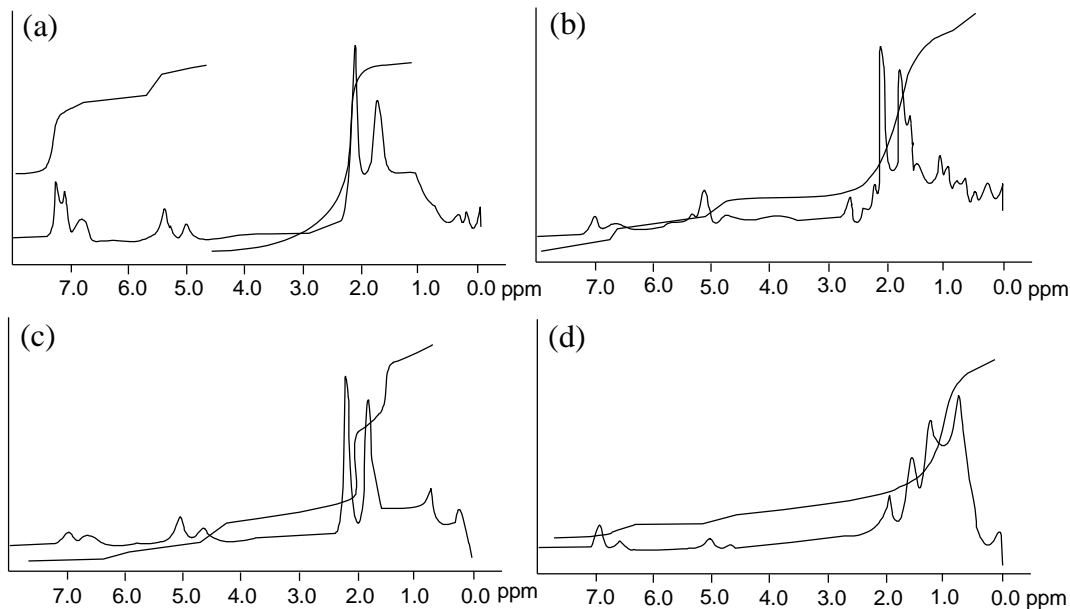
## الطرائق والأجهزة المستخدمة:

أجريت عملية تحلق البولي ايزوبرين باستخدام التولوين كمذيب، في درجة حرارة  $47\text{ C}^{\circ}$  وبتركيز أولي للبوليمير (90 m.M/L) باستخدام نظام محرض / مساعد محرض، من نوع  $\text{AlEtCl}_2/\text{CCl}_3\text{COOH}$ . وتم الكشف عنها باستخدام الأجهزة الطيفية الآتية: جهاز الـ  $^1\text{H-NMR}$  (90MHz)، جهاز الـ IR من نوع perkin-Elmer ذي حزميتين.

## القسم العملي:

### 1. أطياف الـ N.M.R:

سجلت أطياف الـ  $^1\text{H-NMR}$  على جهاز تردده (90 MHz) باستخدام المذيب  $(\text{C}_6\text{D}_6)$  في درجة حرارة الغرفة، ويمثل الشكل (2) هذه الأطياف.



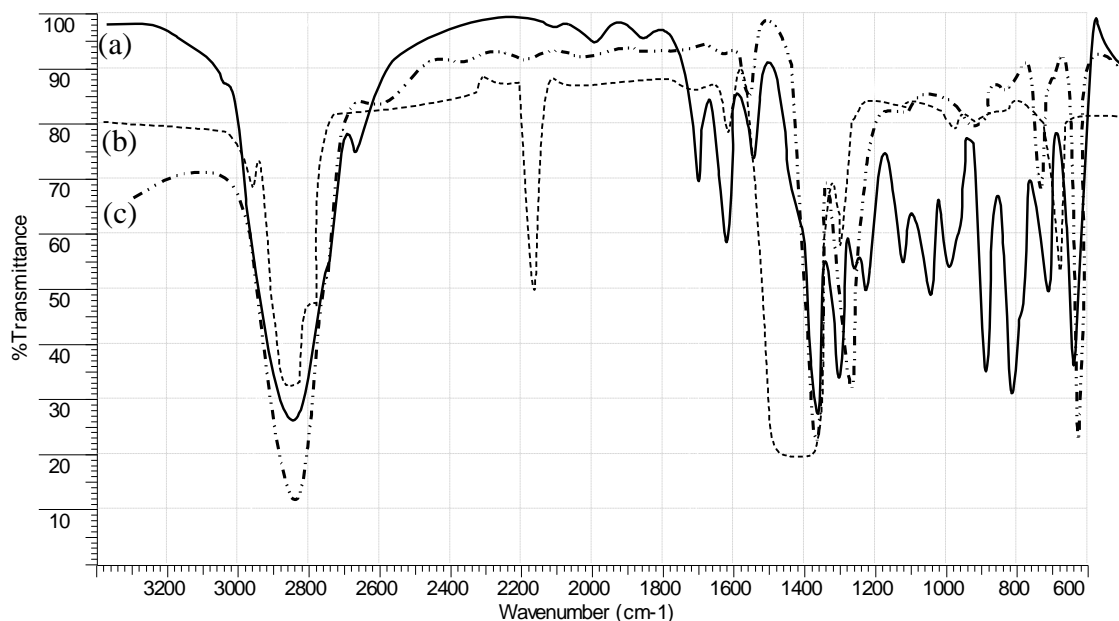
الشكل (2): أشكال أطياف  $^1\text{H-NMR}$  للبوليمير P.I قبل وبعد التحلق: (a) بولي ايزو برين قبل التحلق 100% (C=C)، (b) بولي ايزو برين بعد التحلق ، 49% (C=C) الخطية المتبقية، (c) بولي ايزو برين بعد التحلق 29% (C=C) الخطية المتبقية، (d) بولي ايزو برين بعد التحلق 11% (C=C) الخطية المتبقية.

يلاحظ من خلال مقارنة الخطوط الطيفية (a , b) اختفاء القمة في  $\delta = 4.86\text{ ppm}$  (ايزو برين 3,4) و  $\delta = 5.28\text{ ppm}$  (1,4 – cis و 1,4 – trans)، وهذا ما يشير إلى تحلق البوليمير واختفاء الرابطة المضاعفة.

### 2. أطياف الـ I.R:

سجلت أطياف الـ IR باستخدام جهاز perkin-Elmer ذي حزميتين، وباستخدام مذيب  $(\text{C}_6\text{D}_6)$  بتركيز 5% وزناً. يوضح الشكل (3) هذه الأطياف. نلاحظ من هذا الشكل أن المركبات المحلقة تبدي تناقصاً في شدة الامتصاص

الخاص بتشوه الرابطة (=CH-)، حيث تتسبب عصابة الامتصاص عند ( $810\text{ cm}^{-1}$ ) إلى الاهتزازة التشوهية (=CH-) في زمرة حلقي الهكسيل للمنتج المحلق، وينسب الامتصاصان عند ( $902\text{ cm}^{-1}$ ) و ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) العائدين للاهتزازة التشوهية للرابطة C-H خارج المستوي لوحداث المونومير الفينيلي 1,2.



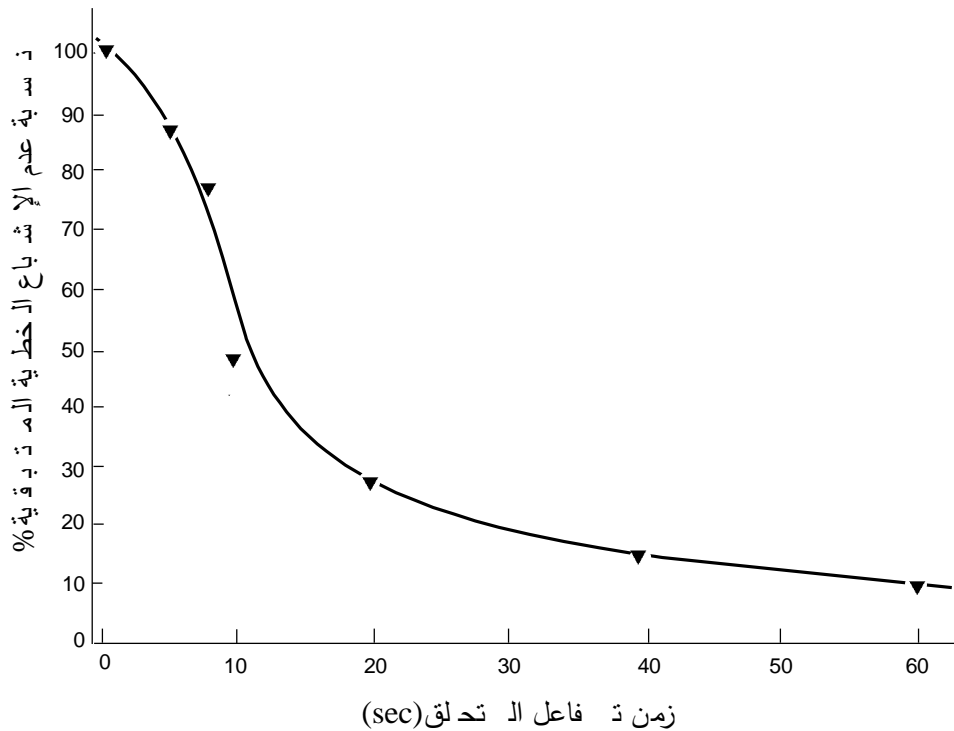
الشكل (3): أطياف الأشعة تحت الحمراء لمركبات البولي إيزوبرين: (a) مركب الـ P.I قبل التحلق 100% عدم الإشباع الخطي، (b) مركب الـ P.I بعد التحلق 49% عدم الإشباع الخطي، (c) مركب الـ P.I بعد التحلق 13% عدم الإشباع الخطي.

## مناقشة النتائج:

أدت الطريقة المستخدمة في هذا البحث إلى تخفيض الهلام الشبكي الذي ظهر باستخدام مذيبات أخرى كالكسولين مثلاً، وتم الحصول على نواتج ذوابة بشكل كامل في المركبات العطرية والمذيبات القطبية. يبين الجدول (1) العلاقة بين مردود التفاعل، وزمن تفاعل التحلق، والنسبة المئوية لعدم الإشباع، كما يوضح الخط البياني في الشكل (4) العلاقة بين زمن التحلق، ونسبة عدم الإشباع الخطية المتبقية، ونلاحظ من هذه العلاقة أنه كلما ازداد زمن التحلق، انخفضت النسبة المئوية لعدم الإشباع الخطي المتبقي، والعكس صحيح.

الجدول (1): العلاقة بين مردود التفاعل وزمن التفاعل، والنسبة المئوية لعدم الإشباع.

60	40	20	10	8	5	0	زمن التحلق (sec)
11	17	29	49	78	87	100	النسبة المئوية لعدم الإشباع (%)
93	92	91	90	87	82	-	المردود (%)



الشكل (4): العلاقة بين زمن التحلق، ونسبة عدم الإشباع الخطية المتبقية.

## الخلاصة:

تعد عمليات تحلق البوليميرات الدينية الهدف الرئيس الذي عالجته العديد من العلماء، وتناولته العديد من الأبحاث، وتتبع أهميته من أنه يغير، ويحسن مواصفات البوليمير الأولي، خاصة الخواص الميكانيكية، ولكن بقيت هناك صعوبات كثيرة في هذا المجال من أهمها تشكل هلام شبكي ناتج عن تشبك البوليمير في أثناء تفاعل التحلق، والذي بدوره يؤدي إلى خفض المردود بنسبة كبيرة.

تم في هذا العمل استبدال المذيبات القديمة بمذيب جديد، وهو التولوين، وكذلك أجريت التجارب بنظام تحريضي جديد (وسيط/ مساعد وسيط) التي أدت إلى مردود عالٍ وصل حتى 93% والحصول على نواتج ذوابة بشكل كامل في المذيبات العطرية.

## المراجع:

1. Gordon M. (2001), "Cyclization of Polyisopren" Ind. Eng. Chem.43, 386.
2. Gordon M, Taylor J.S. (2002), "Thermodynamic properties of deines". J. App. Chem.3, 537.
3. Andres H. A., (1984), "Cyclization of Polyisopren". A. Rub. Age. New York, 56, 361.
4. Agnihotri R. K. Falcon D. L., Hood E. P., Lesoine L. G., Nee-Dham C. Dand Offenback J.A. (2003), "Cyclization of Polyisopren". Phot.Sci.Emg.16, 343.
5. Agnihotri R. K., Falcon D. L., Fredricks E. C. (2003), "<sup>1</sup>H-NMR – Spectroscopy of Polyisopren". J. Polym. Science, part A1, 10, 1839.