

مطالعه پلی‌مریزاسیون در سری لینولئیک‌ها

نوشته :

مرتضی خسروی

دکتر در شیمی - دانشیار دانشکده علوم دانشگاه تهران

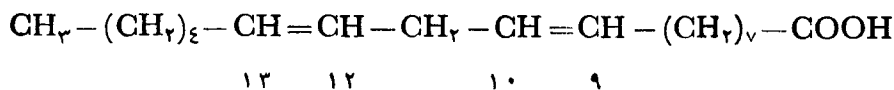
چکیده :

همانطور که میدانیم از پلی‌مریزاسیون حرارتی روغن کتان می‌توان اسیدهای دیمروتریمر مربوطه را تهیه نمود. در کارهای تجربی که اخیراً بر روی گلیسریدهای روغن دانه گل رنگ انجام گرفته است توانسته‌اند ترکیبات ماکرومولکولی حلقوی لینولئیکی با درجه پلی‌مریزاسیون ۸ بدست آورند اما تصور می‌رود که در شرایط مساعد بتوان پلی‌مرهای خطی یا انشعابی تهیه نمود.

مقدمه

همان طور که می‌دانیم مورد استفاده اسیدهای چرب اغلب در صنایع رزینی و نقاشی می‌باشد و به علت توجه بیشتری که به اسید لینولئیک می‌گردد، با توجه به این که ما راجع به ساختمان مولکولی اسیدهای دیمر حاصل از پلی‌مریزاسیون حرارتی روغن‌های سیکاتیو بخصوص روغن کتان قبلاً نکاتی را یادآور شده‌ایم^(۱) در این مقاله، به بررسی آخرین مطالعات انجام گرفته شده درباره این اسید می‌پردازیم^(۲). اسید لینولئیک در رشته زنجیر هیدروکربنه خطی خود دارای ۱۸ اتم کربن و دو پیوند دوگانه مجزا از یکدیگر است و در طبیعت به مقدار زیاد توأم با اسیدهای همدریف خود یافته می‌شود. سنتز آن مشکل و جدا کردن این اسید در لابراتوار به حالت خالص همیشه یک عمل خسته کننده برای شیمیست‌هاست و به علاوه در آخر عمل به علت نداشتن استاندارد (نمونه قابل مقایسه) نمی‌توان به نتیجه عمل مطمئن بود. این اسید دارای دو فرم ایزومری «Cis-Trans» و «Position» می‌باشد.

فرم Cis-Cis غیر کونژوگه «non conjugué» آن به فرمول :



می باشد که با توجه به ایزومری Cis-Trans و عدم تقارن مولکول می توان سه نوع ایزومری دیگر زیر را تشخیص داد.

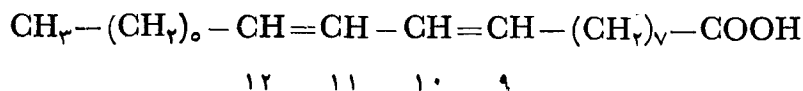
Cis 9-10 و Trans 12-13

Trans 9-10 و Cis 12-13

Trans 9-10 و Trans 12-13

عوامل شیمیائی زیادی قابلیت بوجود آوردن این ایزومرها را دارا می باشند. به عنوان مثال این ایزومرها می تواند از اثر قلیا بر روی گلیسرید هنگام تهیه اسید و یا از اثر خاک های رنگ بر روی روغن هنگام تصفیه ایجاد گردند.

فرم ایزومری دیگری که خیلی حائز اهمیت می باشد مربوط به جابجائی پیوند دوگانه در رشته زنجیر هیدروکربنه برای تشکیل یک سیستم کونژوگه خیلی پایدار نسبت به سیستم قبلی است. به کمک روش های مناسب امکان دارد که جابجائی پیوند دوگانه به نحوی انجام گیرد که محل پیوند دوگانه ۱-۹ تغییر نماید ولی پیوند دوگانه دیگر به عامل کربوکسیلیک نزدیک تر گردد. این عمل به هیچوجه مانع حالات ایزومری Cis-Trans قبلی نگردیده و مانند گذشته امکان چهار ایزومری برای این اسیددی انیک به فرمول:



«اسید اکتادی ان (۹-۱۰ و ۱۱-۱۲) اوئیک»

وجود دارد.

اسید اکتادی ان	Cis 9-10	،	Cis 11-12	اوئیک
»	»	،	Trans 11-12	»
»	»	،	Trans 9-10	»
»	»	،	Cis 11-12	»

این فرم ایزومریزاسیون بوسیله عوامل مختلفی امکان پذیر می گردد که در میان آن ها اثر حرارت از سایرین آشکارتر می باشد.

با توجه به مطالب فوق شیمیست ها با فرض وجود یک نوع اسید تنها حداقل به هشت ایزومری در مخلوطی که خیلی مشکل ، قابل فرآکسیونه شدن است برخورد می کنند. چون آنالیز عنصری برای

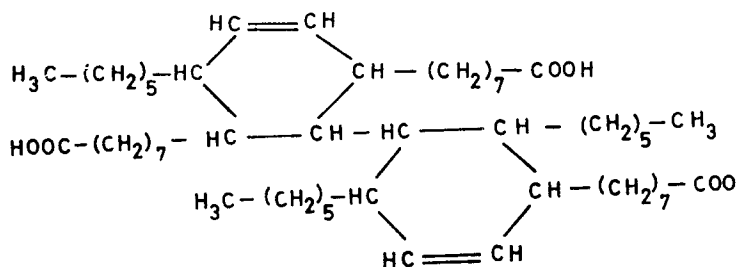
اما اگر هردو پیوند دوگانه در حالت Cis باشد امکان دو حالت وجود دارد :

- حالت اول : پیوندها از یکدیگر فاصله داشته و یا به عبارت دیگر غیر کونژوگه هستند که در این

حالت پلی‌مریزاسیونی نخواهیم داشت.

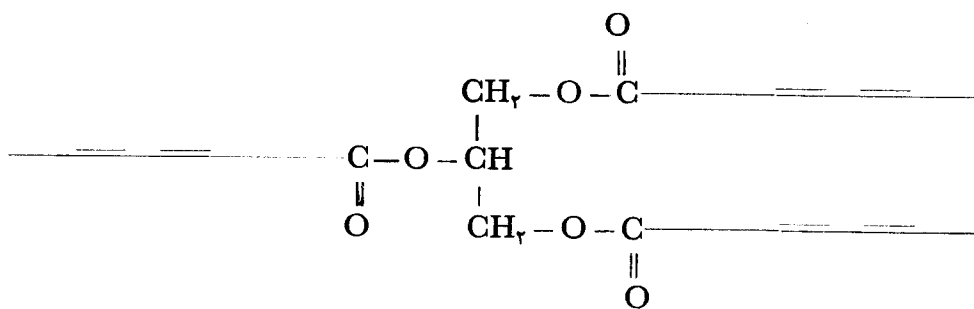
- حالت دوم : پیوندها به فرم کونژوگه است و در نتیجه بهترین شرایط را برای تشکیل اسید

لینولئیک تریمر خواهیم داشت.



«اسید لینولئیک تریمر (ترم آخری پلی‌مریزاسیون از نظر تئوری)»

از پلی‌مریزاسیون روغن‌های خشک شونده در راکتور بعد از یک مدت زمان کم و بیش طولانی و در حرارت °.۳۰۰-۲۹۰ ماده‌ای به نام استاندولی «Standolie» بدست می‌آید. واضح است که چون روغن‌ها تنها از تری‌گلیسرید اسید لینولئیک تشکیل نگریده است بنابراین در حین پلی‌مریزاسیون، فقط اسید لینولئیک به تنهایی پلی‌مریزه نمی‌گردد. با وجود این اسکلت ساختمانی تری‌گلیسرید لینولئیک را بصورت زیر شما تیزه می‌نمائیم که در آن خطوط ادامه پیدا کرده نماینده رادیکال هیدروکربند $\text{C}_{17}\text{H}_{31}$ می‌باشد.



شکل ۱

این مونومر از یک طرف با وزن مولی ۸۸۴۳۷ به اندازه کافی دور از اتیلن و کلرور وینیل می‌باشد و در مقایسه، چنین وزنی خود می‌تواند نتیجه پلی‌مریزاسیون پیشرفته برخی از ترکیبات باشد (به عنوان مثال پلی‌اتیلنی که بیش از ۳۱ مول اتیلن دارد) و از طرف دیگر به علت داشتن سه شاخه انشعابی امکان انجام

واکنش‌های انتشار را در سه تاحیه از مولکول می‌دهد.

محاسبات ممکن روی پلی‌مرهای گلیسریدی

هرگاه مونومر با حرف A نمایش داده شود بر اثر پلی‌مریزاسیون، ترکیبات ماکرومولکولی

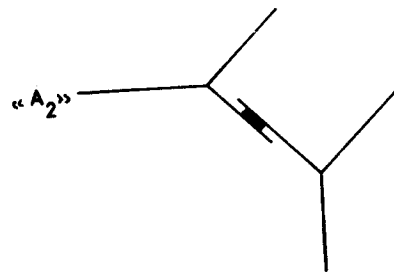
A_n ، A_2 ، A_3 ، A_4 ، A_5 و A_6 بدست خواهد آمد که مثلاً برای درجه پلی‌مریزاسیون « $DP=10$ »، پلی‌مر دارای وزن مولی ۸۸۲۳ خواهد بود.

- ساختمان مولکولی مونومر A کاملاً شناخته شده و مشخص می‌باشد.



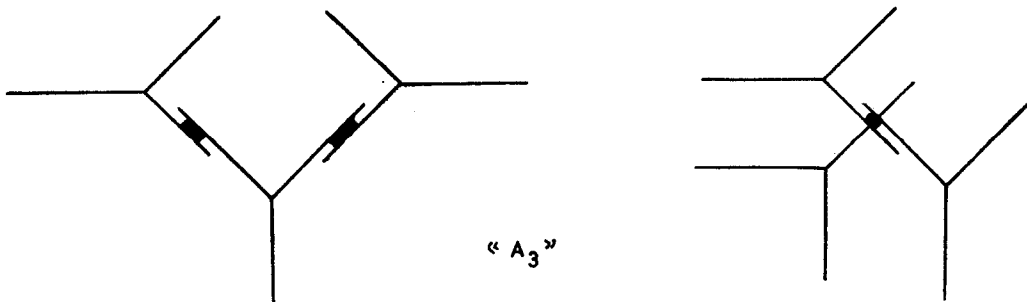
- از ترکیب دو رشته زنجیر هیدروکربنه لینولئیکی مولکول A_2 بدست می‌آید که در ساختمان

مولکولی دارای یک رادیکال اسید دی‌لینولئیک خواهد بود.



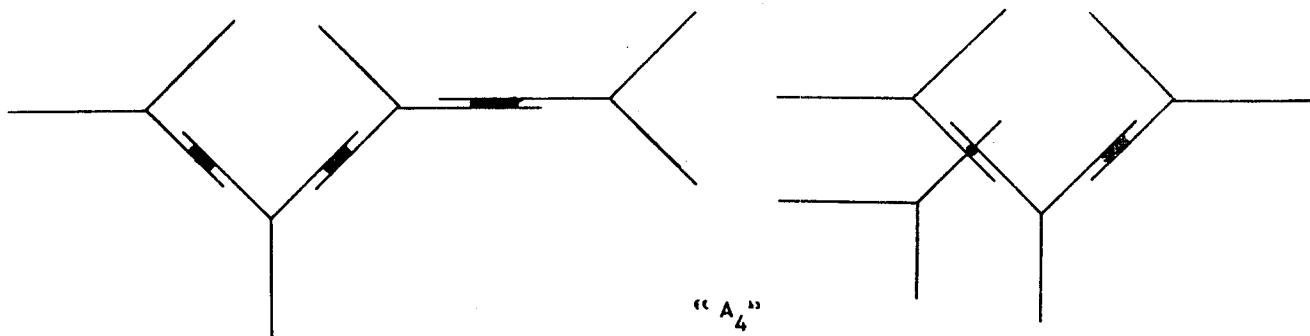
- برای تشکیل مولکول « A_3 » امکان دارد سه مولکول A بصورت دو رادیکال دی‌لینولئیک

یا بصورت یک رادیکال تری‌لینولئیک با یکدیگر مجتمع شده باشد.



- اسکلت ساختمانی مولکولی A_4 می‌تواند به علت ترکیب « $A_2 + A_2$ » دارای سه رادیکال

دی‌لینولئیک یا به علت ترکیب « $A_3 + A$ » شامل یک رادیکال تری‌لینولئیک و یک رادیکال دی‌لینولئیک باشد.



- بالاخره پلی‌مریزاسیون بهمین ترتیب می‌تواند بصورت خطی یا انشعابی ادامه یابد بدون این که واکنش‌های سیکلیزاسیون به وقوع پیوندد.

واضح است که می‌توان تصور نمود پلی‌استرهای حاصل، از پلی‌کندا ناسیون گلیسرین با اسیدهای مونو، دی و تری بدست آمده‌اند. ساپونیفیکاسیون پلی‌مر موجب می‌گردد که ساختمان مولکولی ماکرو مولکول‌ها ساده‌تر گردد و در نتیجه بتوان اسکلت ساختمانی آن‌ها را بهتر تشخیص داد.

بوسیله محاسبه، کاملاً ساده است که وزن اسیدهای آزاد شده از عمل ساپونیفیکاسیون را تعیین نمود با توجه به اینکه هر مولکول گلیسرید مونومر یا پلی‌مر می‌تواند نسبت درصدهای مختلفی از اسیدهای مونو- دی - تری تولید نماید. برای درک بیشتر، نکات زیر را یادآور می‌شویم:

- اگر گلیسرید از مولکول‌های مونومر «A» تشکیل شده است کلیه اسیدهای بدست آمده از مونو اسیدها خواهد بود.

- اگر گلیسرید از مولکول‌های دimer « A_2 » تشکیل شده باشد ایجاد مخلوطی از چهار مولکول مونو اسید و یک مولکول دی اسید می‌نماید.

- اگر مولکول گلیسرید تریمر « A_3 » است بسته به اسکلت ساختمانی آن تولید «۳ مولکول مونو اسید و یک مولکول تری اسید» یا «۲ مولکول مونو اسید و دو مولکول دی اسید» می‌نماید.

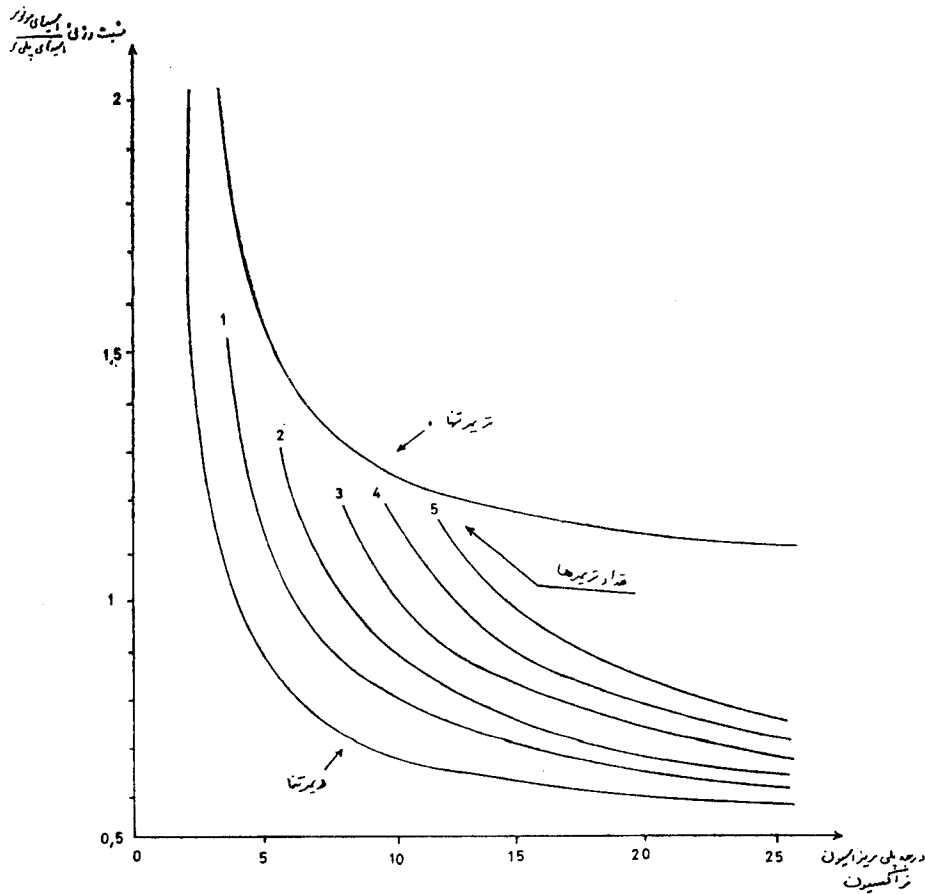
- بالاخره بدین ترتیب امکان دارد برای هر درجه از پلی‌مریزاسیون بطور تقریب وضعیت و نسبت درصد اسیدهای مختلف را تعیین نمود.

تمام این مطالب از نظر تئوری جالب توجه می‌باشد اما متأسفانه هیچ روشی تا کنون امکان تفکیک دimer را از تریمر بطور کامل نمی‌دهد و فقط بطور تقریب می‌توان از روی وزن اسید مونومر و مجموع وزن اسیدهای «دimer+تریمر» وضعیت را بطور کمی مشخص نمود.

مثال :

هرگاه گلیسرید از مولکول‌های دimer A_2 تشکیل شده باشد چون تولید چهار مولکول مونواسید و یک مولکول دی‌اسید می‌نماید با توجه به وزن مولکولی هر کدام از اسیدها رابطه وزنی $\frac{\text{مونواسید}}{\text{دی‌اسید}}$ برابر ۲ خواهد گردید. اما این نوع محاسبه برای مولکول‌هایی با درجه پلی‌مریزاسیون بالاتر پیچیده‌تر است بطوریکه این نسبت برای مولکول A_3 بسته به این که رادیکال‌های تری‌لینولثیک یا دی‌لینولثیک ایجاد نماید به ترتیب برابر ۲ و ۱٫۲۵ خواهد شد.

هرگاه بر روی محور x ها درجه پلی‌مریزاسیون فراکسیون و بر روی محور y ها نسبت وزنی اسیدهای مونومر به اسیدهای پلی‌مر پرده شود منحنی تغییرات بصورت شکل ۲ در خواهد آمد. ضمناً در کارهای تجربی اغلب به یک مرحله حد وسط برخورد می‌شود که خم تغییرات آن‌ها بین دو منحنی فوقانی و تحتانی روی گراف قرار دارد. با استفاده از این دیاگرام ملاحظه می‌شود که نسبت وزنی اسیدهای مونومر به اسیدهای پلی‌مر به ازاء درجه پلی‌مریزاسیون ۱۰ می‌تواند از ۱٫۱۸ تا ۰٫۶۸ تغییر نماید.



شکل (۲)

کارهای تجربی

تری گلیسرید لینولئیک که در اغلب روغن‌ها مخلوط با سایر گلیسریدها وجود دارد، جمع‌آوری آن بطور خالص کار بسیار مشکلی می‌باشد. در این تجربیات J. PETIT^(۲) از روغن گل رنگ (Huile de Carthame) به علت مواد سازنده مناسب آن استفاده نموده است. همان‌طور که جدول ۱ نشان می‌دهد این روغن فقط محتوی مقدار خیلی جزئی از اسید لینولئیک است که می‌تواند مزاحم در واکنش‌های پلی‌مریزاسیون باشد (سایر اسیدها مزاحم عمل نیستند).

نسبت درصد	نوع
۶۴۱	اسید پالمیتیک
۲۱۷	» استاریک
۱۰۵۴	» اولئیک
۷۹۹۶	» لینولئیک
۰٫۸۴	» لینوئیک
ناچیز	» آراشیدیک

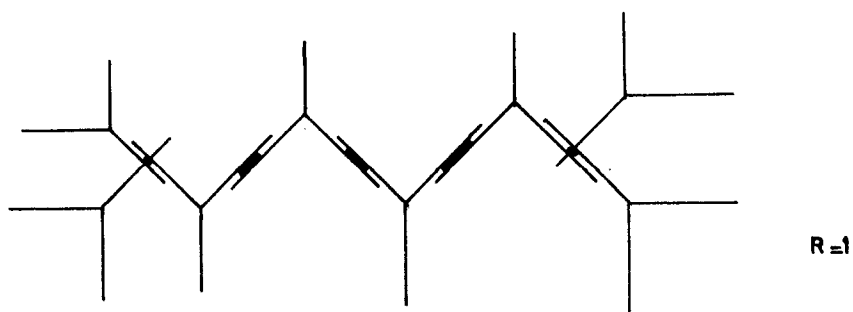
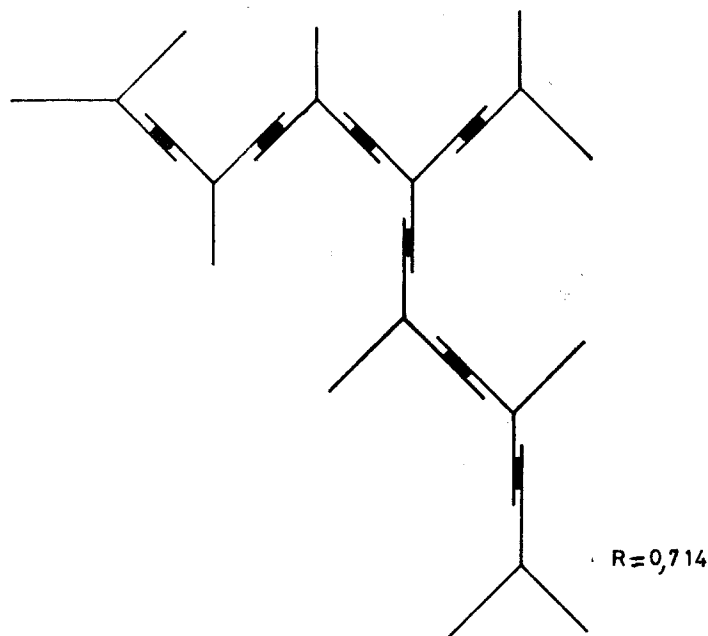
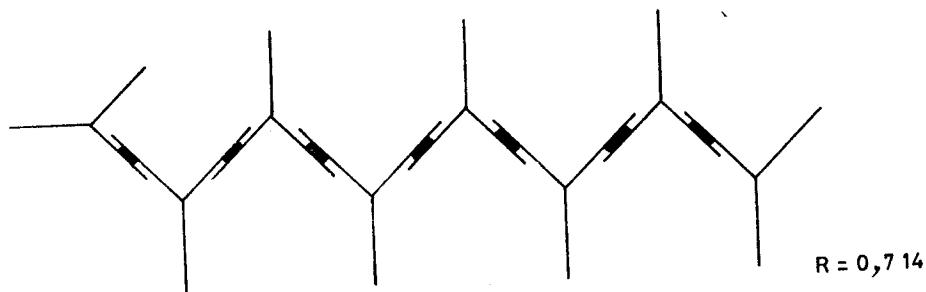
جدول ۱- اسیدهای سازنده روغن Carthame

این روغن در آتمسفر بی‌اثر (inerte) بمدت ۴ ساعت در حرارت ۲۹۲°C پلی‌مریز شده است و بعداً ده مرتبه عمل اکستراکسیون در حرارت معمولی به کمک استن بر روی آن انجام گرفته تا مواد پلی‌مریزه نشده (که محلول در استن است) از قسمت پلی‌مریزه شده (نامحلول در استن) جدا گردد. وزن مولکولی برش پلی‌مریزه شده پس از عاری شدن از استن به روش تقطیر Isopiezitique برابر ۶۸۷۵ بدست آمده است که به درجه پلی‌مریزاسیون خیلی نزدیک به ۸ مربوط می‌گردد (ارزش تئوری ۷۰۵). از طرف دیگر قسمتی از آن بطور کامل صابونی و بعداً اسیدها طبق روش‌های کلاسیک آزاد شده است. از تقطیر در خلاء کامل برش‌های قابل تقطیر، نسبت وزنی اسیدهای تقطیر شده به اسیدهای تقطیر نشده برابر ۳۰۷٪ گردیده است.

تفسیر نتایج

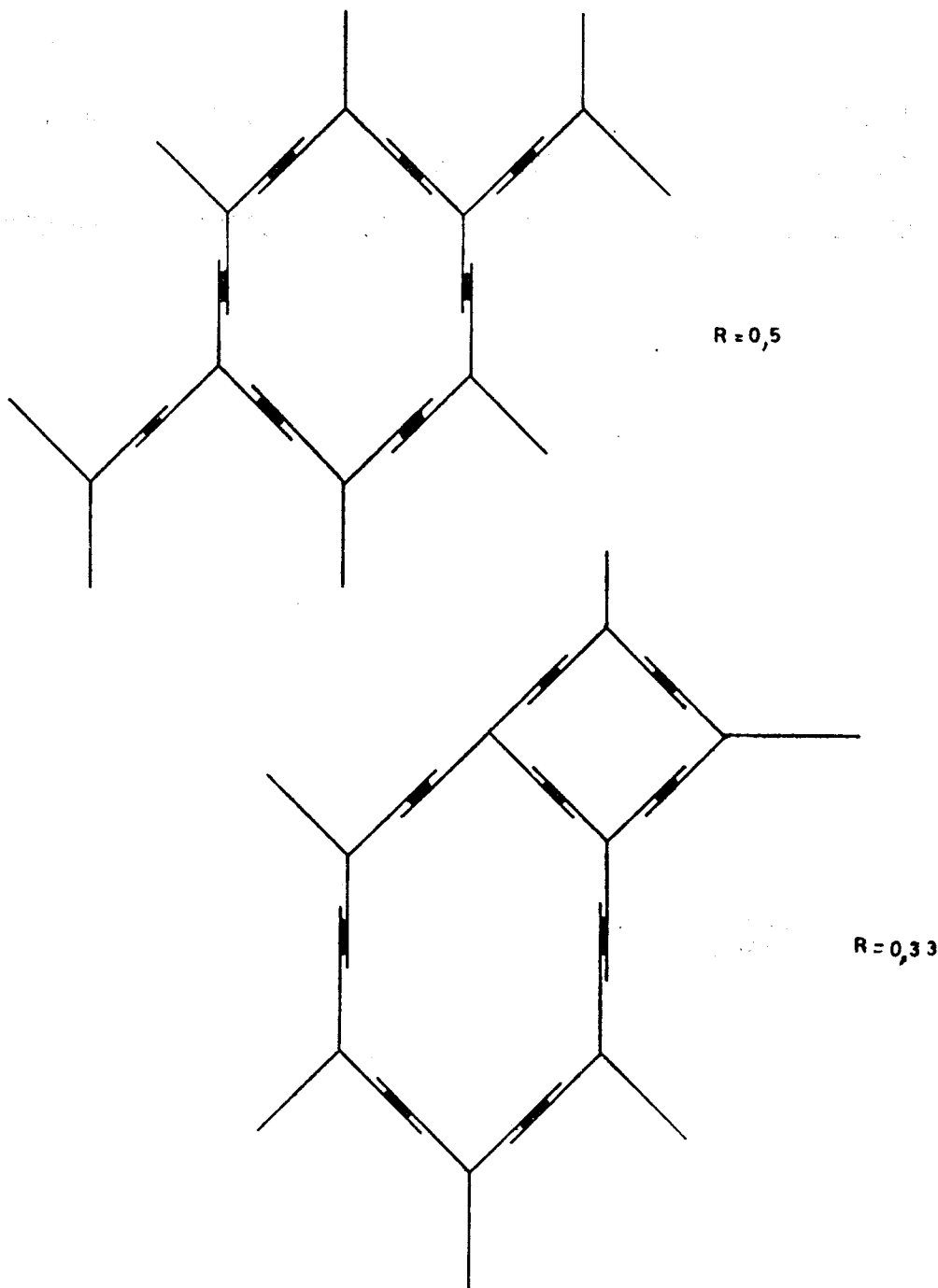
از مقایسه نتایج بدست آمده بطریق تجربی با مطالب بیان شده در قسمت تئوری، نتیجه گرفته

می‌شود که علیرغم زمان طولانی پلی‌مریزاسیون، وزن مولکولی پلی‌مرهای حاصله کوچک است و ضمناً نسبت وزنی اسیدها از حدود حد (یعنی حتی برای درجه پلی‌مریزاسیون بی‌نهایت) خارج گردیده است. طبق اصول باید این نسبت بین ۱۱۸ و ۷۲ ر. تغییر نماید. اما نتیجه بدست‌آمده از تجربه (که واقعیت دارد) با مطالب تئوری (پیش‌بینی شده) وفق نمی‌دهد. با وجود این، تصورات تئوری برای پلی‌مریزاسیون‌هایی که ایجاد مولکول‌های خطی یا انشعابی می‌نمایند با ارزش باقی خواهد ماند اما هنگامی که مولکول‌های حلقوی درجین



R : نسبت وزنی اسیدهای مونومر به اسیدهای پلی‌مر ■ : پیوند از نوع دیمر ● : پیوند از نوع تریمر
 شکل ۳- منظره اسکلت ساختمانی پلی‌مرهای خطی و انشعابی با درجه پلی‌مریزاسیون ۸

عمل تشکیل شود دیگر نمی‌تواند بکار برده شود زیرا اگر با درجه پلی‌مریزاسیون ۸ فقط یک واکنش سیکلیزاسیون انجام گیرد نسبت وزنی اسیدها به ۰٫۵ و اگر دومین واکنش سیکلیزاسیون روی همین مولکول انجام گرفته باشد این نسبت به ۰٫۳۳ ر. تقلیل خواهد یافت. بطور خلاصه نتایج بدست آمده از تجربه، نشان دهنده تشکیل یک ماکرومولکول سیکلیزه با درجه پلی‌مریزاسیون ۸ می‌باشد (شکل ۳ و ۴).



R : نسبت وزنی اسیدهای مونومر به اسیدهای پلی‌مر ■ : پیوند از نوع دایمر ● : پیوند از نوع تریمر

شکل ۴- منظره ساختمان مولکولی پلی‌مرهای حلقوی با درجه پلی‌مریزاسیون ۸

با توجه به نتایج حاصل از تجربه ، معهدنا نویسنده عقیده دارد در شرائط مساعد امکان انجام واکنش های زنجیری وجود دارد که این موضوع خود می تواند سوژه ای جهت تحقیقات بعدی در این زمینه باشد .

فهرست مراجع

- 1) M.KHOSROVI , Memoirs of the Faculty of Engineering , Tehran universtiy. ۱972 , N^o 24 , Page 179 – 184
- 2) J. PETIT , Double – Liaison , Paris. 1972 , N^o 208 , Page 25/567 – 33/575