

Reactions and Applications of Carbon Dioxide Fixation

Morteza Khosh Kish, Hossein Bohendi
Iran Polymer and Petrochemical, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

Received: 20 January 2013, Accepted: 28 April 2013

Abstract

Polymers and oligomers with reactive functional group have found wide range of applications in polymer science. Cyclic carbonates among reactive functional groups are commonly employed in varieties of chemical synthesis. These groups can form the backbone of a polymer or pendant to a polymer chain. Cyclic carbonates can react with many materials such as amines, alcohols and carboxylic acids and produce new materials with interesting features. Among different materials, reaction of cyclic carbonates with amines is very important which may be used in the synthesis of polyurethane without using toxic materials such as isosyanates.

Key Words

cyclic carbonate,
carbon dioxide fixation,
polycarbonate,
vinylene carbonate,
urethane

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.khoshkish@ippi.ac.ir

بسپارش

فصلنامه علمی-ترویجی

سال سوم، شماره ۱،

صفحه ۷۱-۶۰، ۱۳۹۲

ISSN: 2252-0449

واکنش‌ها و کاربردهای تثبیت دی‌اکسید کربن

مرتضی خوش‌کیش، حسین بوهندی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۷۵-۱۱۲

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۱۱/۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۲/۲/۸

پلیمرها و اولیگومرهای دارای گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر در علم پلیمر بسیار مهم‌اند. کربنات‌های حلقوی به عنوان یکی از گروه‌های عاملی واکنش‌پذیر بسیار کاربردی است. این گروه‌ها می‌توانند در اسکلت پلیمر وجود داشته باشند یا به‌طور آویزان به زنجیر پلیمری متصل شوند. کربنات‌های حلقوی از لحاظ شیمیایی به گونه‌ای هستند که می‌توانند با مواد مختلف از جمله آمین‌ها، الکل‌ها و کربوکسیلیک اسیدها واکنش دهند و مواد جدیدی با خواص مناسب ایجاد کنند. از میان مواد مختلف، واکنش کربنات‌های حلقوی با آمین‌ها بسیار اهمیت داشته و برای سنتز پلی‌یورتان‌ها بدون استفاده از ترکیبات سمی ایزوسیانات کاربرد دارند.

چکیده



مرتضی خوش‌کیش



حسین بوهندی

واژگان کلیدی

کربنات حلقوی،
تثبیت دی‌اکسید کربن،
پلی کربنات،
وینیل کربنات،
یورتان

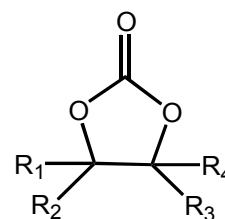
مقدمه

سنتر و کاربرد آلکیلن کربنات‌های حلقوی به عنوان حد واسط‌های فعال حدود ۵۰ سال قبل در مقالات بررسی شده است. آلکیل کربنات‌های پنج‌عضوی با ساختار کلی طرح ۱ موضوع مهم پژوهش‌هاست. به‌ویژه، اتیلن کربنات، $(R_{1-4} = H)$ EC و پروپیلن کربنات، $(R_{1-2} = H \text{ و } R_4 = CH_3)$ PC که طی ۴۰ سال به‌طور تجاری در دسترس بوده‌اند. به همین دلیل، بیشتر مقاله‌ها روی همین دو ماده متمرکز شده‌اند، به گونه‌ای که از سال ۱۹۵۰ اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات کاربرد گسترده‌ای به‌عنوان حدواسط‌های واکنش‌پذیر و حلال‌های خنثی پیدا کرده‌اند. جدول ۱، برخی از خواص این دو ترکیب را نشان می‌دهد.

افزون بر زیست‌تخریب‌پذیری و قدرت حلال‌پوشی زیاد این دو ترکیب، آنها دمای جوش و اشتعال زیاد، بو، سرعت تبخیر و سمیت کمی دارند. کاربرد پروپیلن کربنات‌ها به عنوان حلال در پاک‌کننده‌های روغن، رنگ و پاک‌کننده‌ها در چند سال اخیر رشد چشم‌گیری داشته است. به علاوه، اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات به عنوان رقیق‌کننده در رزین‌های اپوکسی و ترکیبات ایزوسیانات رشد زیادی داشته است. همچنین، ترکیبات یادشده به‌عنوان الکترولیت انتخابی در تولید باتری‌های لیتیم-آهن به‌کار برده می‌شوند. شیمی ترکیبات کربنات‌های حلقوی به‌گونه‌ای است که می‌تواند با انواع مختلف ناجورحلقه‌ها کوپلیمر شود یا با مونومرهای مختلف دوعاملی واکنش دهد. کربنات‌های آلیفاتیک به‌دلیل خواص متنوع مانند زیست‌تخریب‌پذیری و زیست‌سازگاری قابل توجه‌اند [۱].

واکنش کربنات‌های حلقوی

واکنش کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی با عوامل هسته‌دوست از دو مسیر اجرا می‌شود. طرح ۲ شماری از واکنش‌های ممکن را برای کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی نشان می‌دهد. بسته به هسته‌دوستی واکنشگر، ساختار کربنات حلقوی، دمای واکنش، اتم کربن



طرح ۱- ساختار کلی آلکیل کربنات پنج‌ضلعی [۱].

همسایه اکسیژن (مسیر a یا a') یا گروه کربونیل کربنات حلقوی پنج‌تایی (مسیر b) می‌تواند مورد حمله قرار گیرد [۲].

واکنش با آمین‌ها، الکل‌ها و تیول‌های آروماتیک

ترکیب‌های دارای هیدروژن فعال مانند فنول‌ها و رزین‌های فنولی، تیوفنول‌ها، آنیلین و ترکیبات مشابه در مجاورت کاتالیزورهای قلیایی با کربنات‌های حلقوی آلکیل‌دار می‌شوند.

طرح کلی واکنش در طرح ۳ نشان داده شده است. گروه X می‌تواند NH یا S باشد. فهرست کاتالیزورهایی که در این واکنش استفاده می‌شوند، نسبتاً طولانی است و شامل فسفین‌ها و فسفونیوم هالیدها، فلزات قلیایی، آمین‌های نوع سوم، هالیدهای فلزهای قلیایی، هیدروکسیدها، کربنات‌ها و آلکوکسیدهاست [۳].

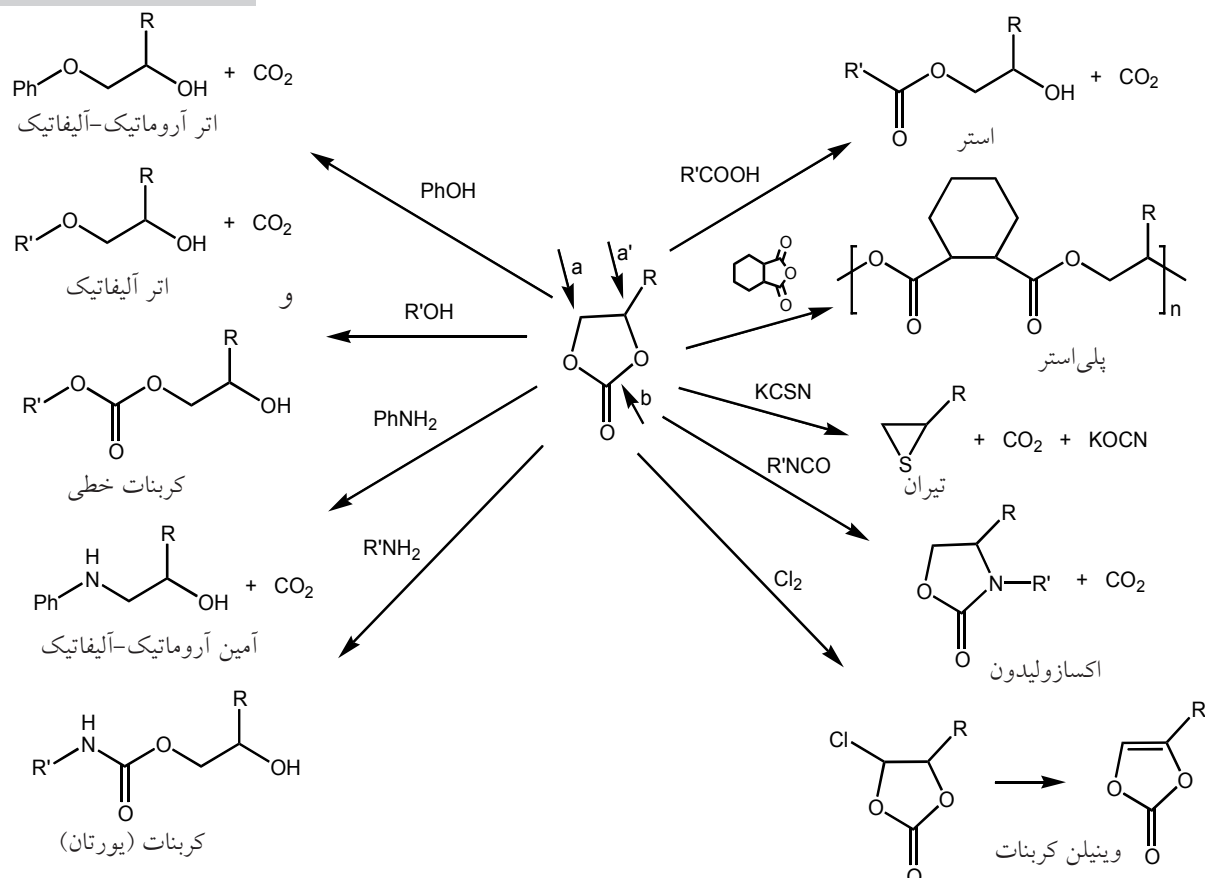
در کل، دماهای در محدوده $100-150^{\circ}\text{C}$ برای آلکیل‌دار شدن آمین‌ها و تیول‌ها مورد نیاز است، در حالی که دماهای بیشتر در محدوده $150-200^{\circ}\text{C}$ برای آلکیل‌دار شدن الکل‌ها مورد نیاز است. آشکارا واضح است، محصولات نشان داده شده در طرح ۳ به‌طور مستقیم می‌توانند از واکنش با اکسیران‌ها به‌دست آیند. اکسیران‌ها ارزان‌ترند و واکنش آلکیل‌دار شدن آنها در دمای کمتر انجام می‌شود. با این حال، در این کاربرد کربنات‌ها نسبت به اکسیران‌ها مزایای قابل توجهی دارند. کربنات‌ها سمیت کمتری دارند و نیازمند تجهیزات ایمنی کمتری هستند. افزون بر این، کربنات‌ها نیاز به دستگاه‌های فشار زیاد مورد نیاز کار با اکسیران‌های فرار را ندارند. از همه مهم‌تر، کربنات‌ها می‌توانند به عنوان واکنشگر و حلال عمل کنند و نیازی به استفاده از حلال نیست. این مزیت، موردی کلیدی در آلکیل‌دار شدن ترکیبات آروماتیک با دمای جوش زیاد است که کار کردن با آنها سخت است.

واکنش با کربوکسیلیک اسید

کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی با کربوکسیلیک اسیدها در مسیری مشابه با ترکیبات آروماتیک دارای هیدروژن فعال واکنش می‌دهند.

جدول ۱- خواص اتیلن کربنات و پروپیلن کربنات [۱].

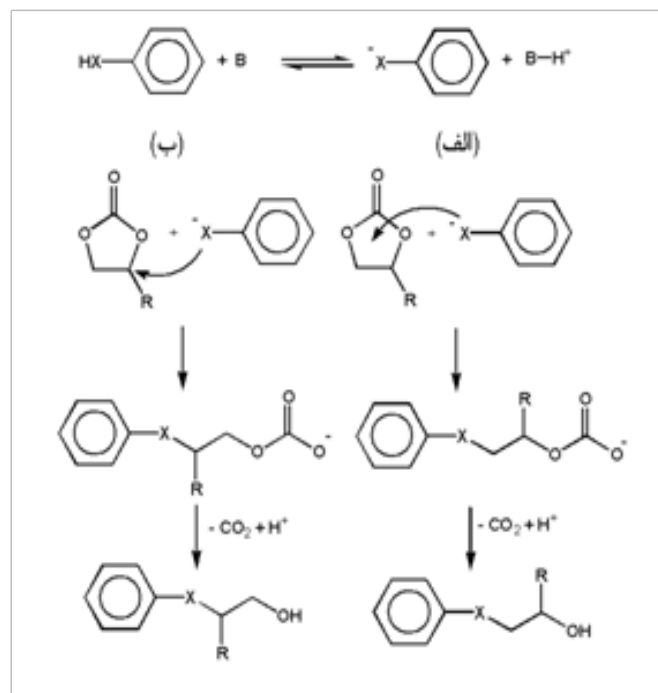
PC	EC	خاصیت
۲۴۲	۲۴۸	دمای جوش ($^{\circ}\text{C}$)
-۴۹	۳۶/۴	دمای انجماد-ذوب ($^{\circ}\text{C}$)
۱۳۵	۱۶۰	دمای اشتعال ($^{\circ}\text{C}$)
۲/۵۰	۲/۵۶	گرانروی در 25°C (cP)



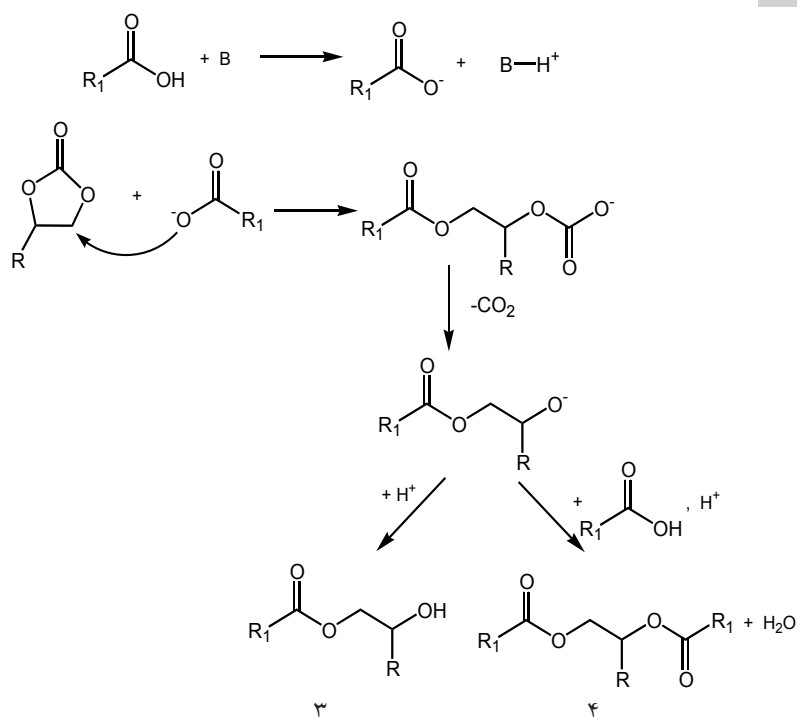
کاتالیزورها و دماهای مشابه مورد نیاز است. واکنش به شکل آلکیل دار شدن و استری شدن طبقه‌بندی می‌شود که شامل حمله هسته‌دوستی به کرین آلکیلن است (طرح ۴). با این حال، مخلوطی از محصولات ۳ و ۴ تولید می‌شود [۳].

کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی در واکنش با الکل‌های آلیفاتیک متفاوت از همتای آروماتیک آنها عمل می‌کنند. در حالی که اتیلن‌کربنات در واکنش با فنول از راه آلکیل‌دار شدن و حذف دی‌اکسیدکربن، ایجاد ۲-فنوکسی اتانول می‌کند، اتیلن‌کربنات در واکنش با متانول از راه مسیر استری شدن نشان داده شده در طرح ۵-الف، مخلوطی از دی‌متیل کربنات (DMC) و اتیلن گلیکول (EG) ایجاد می‌کند. DMC یک حد واسطه واکنش‌پذیر مفید در سنتز پلی‌کربنات دی‌ال‌هاست [۳].

همچنین، کربنات‌های حلقوی می‌توانند با دی‌ال‌ها واکنش دهند و ایجاد کربنات‌های جدید و پلی‌کربنات‌ها کنند (طرح ۵-ب). در نتیجه، کربنات‌های حلقوی می‌توانند جایگزینی مناسب برای مواد



طرح ۳- واکنش کربنات های حلقوی با ترکیبات آروماتیک دارای هیدروژن فعال [۳].



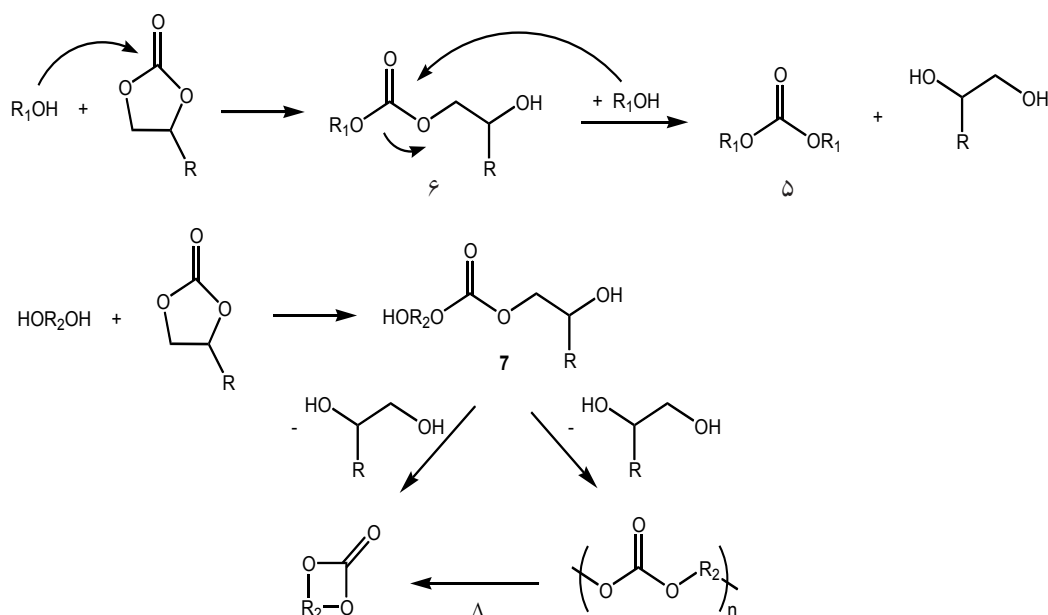
طرح ۴- واکنش کربنات حلقوی با کربوکسیلیک اسیدها [۳].

اولیه رایج مانند دی‌الکیل کربنات‌ها یا فسژن باشند.

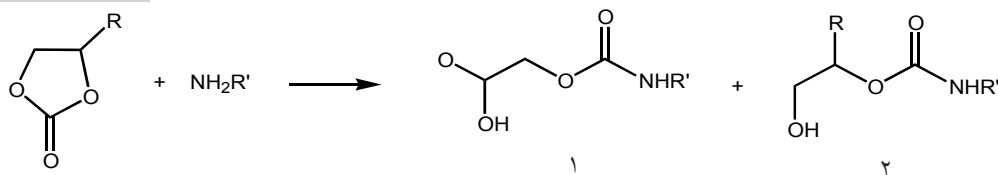
حلقوی پنج‌تایی مورد حمله قرار می‌گیرد تا گروه بتا- هیدروکسی‌یورتان تشکیل شود و حذف دی‌اکسیدکربن نیز انجام نمی‌پذیرد. واکنش کربنات‌های حلقوی پنج‌تایی تک‌استخلافی با آمین‌های آلیفاتیک نوع اول، در موقعیت گروه هیدروکسی منجر به

واکنش با آمین‌های آلیفاتیک

در واکنش با آمین‌های آلیفاتیک، گروه‌های کربونیل کربنات‌های



طرح ۵- (الف) واکنش کربنات‌های حلقوی با الکل‌های آلیفاتیک و (ب) واکنش استری شدن کربنات‌های حلقوی با دی‌ال‌ها [۳].



طرح ۶ - واکنش کربنات‌های حلقوی با آمین‌های آلیفاتیک [۲].

واکنش عامل کاربامات پلیمر ۱ با عامل ایجاد پیوند عرضی برای تولید پلیمر شبکه‌ای شده ۲ [۱]. اگرچه پوشش‌های مشابه را می‌توان به‌سادگی از راه مخلوط کردن پلی‌ایزوسیانات با یک پلی‌ال به‌دست آورد. بخارهای پلی‌ایزوسیانات که طی چنین شرایطی ایجاد می‌شوند، خطرناک و کنترل‌کردن آنها سخت است. در مثال بالا، ایزوسیانات به موادی با خطر کمتر (۱) تبدیل می‌شود. پوشش‌های حاصل از این روش خواص بهتری از جمله مقاومت عالی در برابر شرایط محیطی (باران‌های اسیدی)، ضربه، هیدرولیز و خوردگی نشان می‌دهند که این خواص برای پوشش‌های مصرفی در صنایع خودرو لازم‌اند [۱].

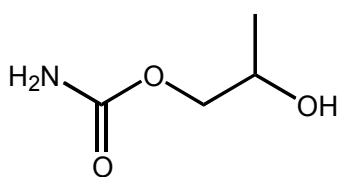
کاربردهای پلیمرهای دارای عامل کربنات‌های حلقوی

بسیاری از کاربردهای پلیمرهای دارای عامل کربنات‌های حلقوی شامل واکنش گروه کربنات‌های حلقوی با آمین‌هاست. بسیاری از اطلاعات کاربردی در ثبت اختراعات گزارش شده است [۷].

پلیمرهای خطی

Kihara و Endo بیس (کربنات‌های حلقوی) مشتق شده از اپوکسی رزین‌ها را با آمین‌ها واکنش دادند تا پلی‌هیدروکسی یورتان‌های خطی را به‌دست آورند [۸]. به‌خاطر واکنش‌پذیری و گزینش پذیری زیاد واکنش کربنات حلقوی-آمین، محیط واکنش روی پلیمر شدن اثرگذار نبوده و واکنش قابلیت انجام در طیف وسیعی از حلال‌ها را دارد [۹].

Lee و همکاران پلی‌هیدروکسی یورتان‌های خطی را از



طرح ۷- هیدروکسی پروپیلن کربنات [۱].

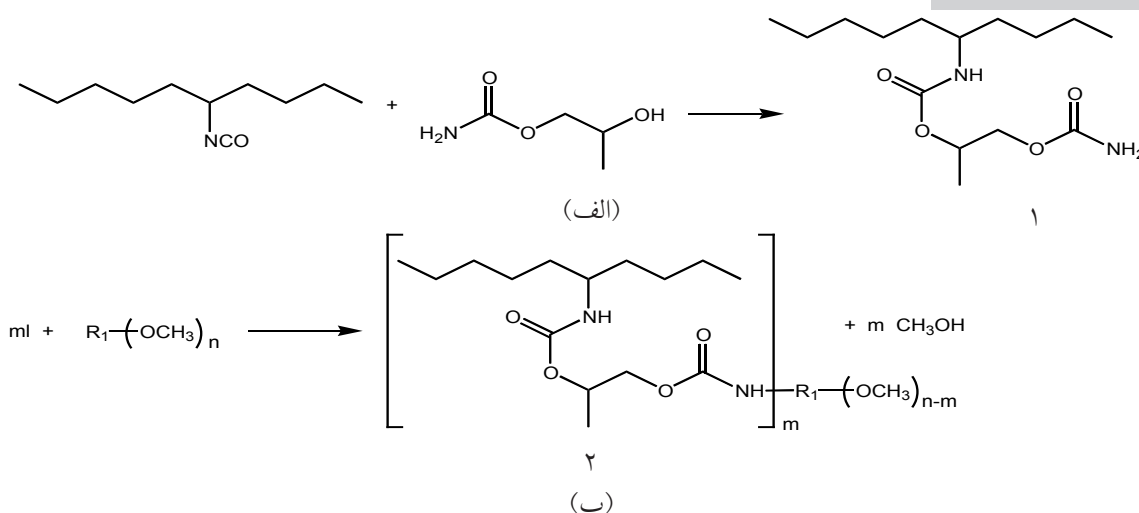
ایجاد بتا-هیدروکسی یورتان‌هایی با دو ساختار ایزومری می‌شود (طرح ۶).

مطالعات درباره ایزومرها نشان می‌دهد، محصول حاوی ۷۰ تا ۷۵٪ از ایزومر ۱ و ۲۵ تا ۳۰٪ از ایزومر ۲ است. در دماهای بیش از ۱۰۰°C بتا-هیدروکسی یورتان‌ها با یک آمین دیگر واکنش داده، تولید اوره دواستخلافی می‌کند [۲]. واکنش می‌تواند دست‌خوش انواع کاتالیزورهای اسیدی، بازی و فلزی قرار گیرد. تری‌اتیل آمین، پی‌پرازین، تتراپوتیل آمونیوم برومید، استیک اسید یخی، متان‌سولفونیک اسید و متاتین به عنوان موثرترین کاتالیزورها شناخته شده‌اند [۵]. مطالعات کمی درباره سازوکار و سینتیک واکنش کربنات‌های حلقوی با آمین‌های آلیفاتیک انتشار یافته است. گزارش‌ها نشان می‌دهند، سازوکار می‌تواند پیچیده و متأثر از برخی عوامل باشد. این عوامل عبارتند از [۶]:

- نسبت غلظت کربنات حلقوی و آمین،
- قطبیت حلال،
- وجود گونه‌های پروتون دهنده و
- وجود پذیرنده‌های پیوند هیدروژنی.

آلکیلن کربنات‌های پنج‌ضلعی با آمین‌های نوع اول و بعضی از آمین‌های نوع دوم در دمای اتاق واکنش می‌دهند. اگرچه بیشتر واکنش‌ها می‌تواند بدون وجود کاتالیزور انجام شود، می‌توان از مواد قلیایی برای افزایش سرعت واکنش استفاده کرد. واکنش آمین‌ها با کربنات‌های حلقوی به شکل گرمازا انجام می‌گیرد. بنابراین، سرعت افزودن اجزا باید کنترل شود. به عنوان مثال، از واکنش پروپیلن کربنات (PC) با آمونیاک هیدروکسی پروپیلن کربنات (HPC) تولید می‌شود (طرح ۷).

از این ماده در صنعت پوشش خودرو برای آماده‌سازی رزین‌های پلی‌یورتان استفاده می‌شود. پژوهشگران واکنش (HPC) با عامل ایزوسیانات در پلی‌آکریلات را برای آماده‌سازی عامل کاربامات به‌دست آورده‌اند (طرح ۸-الف). محصول به‌دست آمده را با یک عامل ایجاد پیوندزنی مانند هگزامتوکسی متیل ملامین ترکیب کردند. پخت مخلوط حاصل، پوشش یورتان پیوند عرضی یافته را به عنوان محصول نهایی ایجاد کرد (طرح ۸-ب).



شکل ۸- (الف) سنتز رزین‌های پلی‌یورتان برای پوشش خودرو و (ب) واکنش HPC با عامل ایزوسیانات پلیمرها.

حلقوی با آمین) نسبت داده شد که وجود این گروه‌ها منجر به ایجاد پیوند هیدروژنی می‌شود.

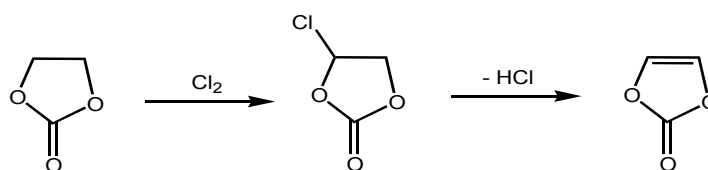
در یک مطالعه مشابه، Rokicki و Wojciechowski [۱۲]، کربنات‌حلقوی را از انواع رزین‌های اپوکسی تهیه کردند. سپس، این مواد دارای کربنات حلقوی را با سامانه‌های رزین اپوکسی-آمین مخلوط کردند. افزایش رزین کربنات حلقوی منجر به کاهش گرانشی فرمول‌بندی‌ها، زمان ژل شدن کوتاه‌تر و پیک گرمایی کمتر در طول پخت شد. همچنین، مقاومت ضربه‌ای، انعطاف‌پذیری و چسبندگی نیز بهبود یافت. با اینکه واکنش کربنات‌حلقوی و آمین‌ها در دمای معمولی نسبتاً سریع است، ولی مخلوط‌های پلیمری با عامل کربنات‌حلقوی و آمین‌های نوع اول چندعاملی، دارای زمان انبارش کوتاه است [۷]. مهارکردن عامل آمینی می‌تواند به پایداری مخلوط پوشش کمک کند، یک روش استفاده از آمین‌های مهار شده توسط کیتیمین است. کیتیمین‌ها از راه هیدرولیز یا پخت به آمین‌ها تبدیل می‌شوند. سپس، گروه آمین حاصل می‌تواند به سرعت با کربنات حلقوی وارد واکنش شود [۱۳]. به‌طور مشابه، پلیمرهای جامد دارای گروه‌های کربنات‌حلقوی می‌توانند با نمک‌های کاربامات جامد آمین‌ها مخلوط شوند و در سامانه‌های پوشش

واکنش بیس (کربنات‌های حلقوی) حاصل از رزین بیس فنول A-دی‌گلیسیدیل اتر با آمین‌های مختلف تهیه کردند [۱۰]. پایداری گرمایی پلی‌هیدروکسی یورتان‌ها تحت تاثیر ساختار دی‌آمین بود که پلیمرهای بر پایه آمین‌های آروماتیک بیشترین پایداری گرمایی را داشتند. این پلیمرها در بسیاری از حلال‌های آلی رایج انحلال‌ناپذیر بودند که به‌علت قطبیت زیاد و پیوند هیدروژنی بود.

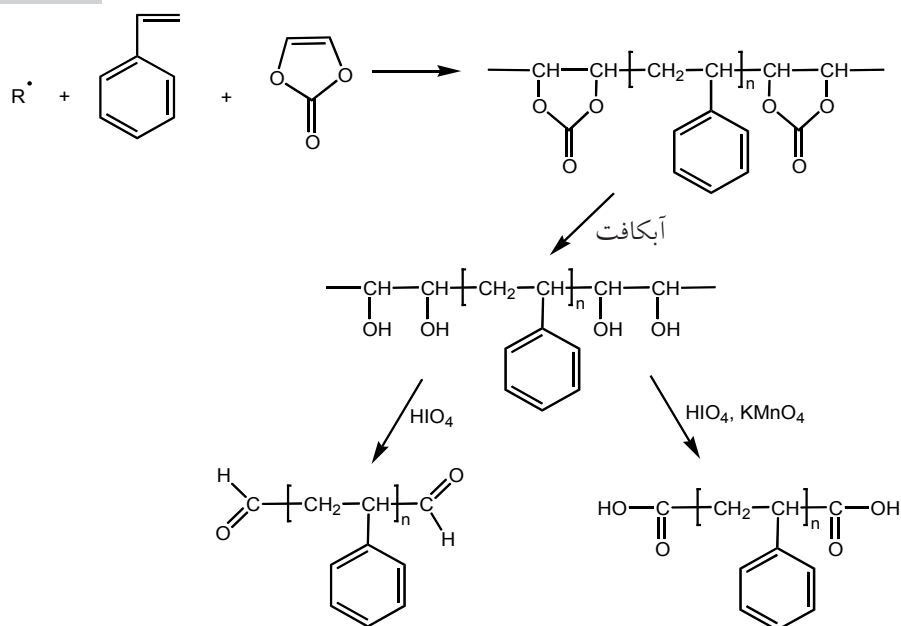
سامانه‌های گرماسخت

Rokicki و Lewandowski [۱۱]، بخشی از گروه‌های اپوکسی در رزین‌های اپوکسی بیس فنول A را به گروه‌های کربنات حلقوی تبدیل کردند تا اثر گروه کربنات حلقوی را روی خواص سامانه‌های پخته شده با آمین بررسی کنند.

نتایج نشان داد، با افزایش درصد کربنات، چگالی اتصال عرضی کمتر می‌شود. با اینکه آمین‌های نوع اول نسبت به اپوکسی دوعاملی بودند، ولی نسبت به کربنات‌حلقوی تک‌عاملی هستند. حتی با وجود چگالی اتصالات عرضی کمتر، بسیاری از خواص کششی مواد بهبود یافت. این اثر به وجود گروه‌های کربنات حلقوی و همچنین گروه‌های یورتان (ایجاد شده به‌وسیله واکنش کربنات



طرح ۹- سنتز ترکیب وینیلن کربنات [۲۷].



طرح ۱۰-کوپلیمر شدن وینیلن کربنات با استیرن و اثر پریدیک اسید و پرمنگنات بر کوپلیمر [۲۷].

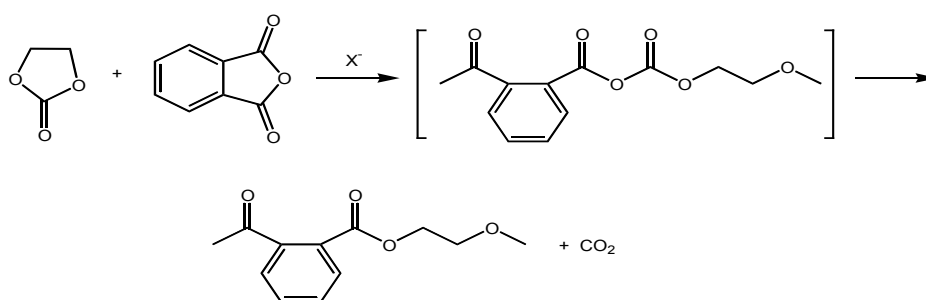
الکترولیت‌ها

اتیلن و پروپیلن کربنات به‌عنوان حلال برای الکترولیت‌های یونی استفاده شده‌اند. پلیمرهای این مواد نیز به خوبی بررسی شده‌اند [۱۹،۲۰]. Golden و همکاران مونومر DOA را در پروپیلن کربنات پلیمر کردند تا ژل دارای گروه‌های کربنات حلقوی نرم شده با پروپیلن کربنات را تهیه کنند. سپس، یون لیتیم را وارد آن کردند [۲۱]. همچنین، آنها پلی‌وینیلن کربنات دارای یون لیتیم را به‌وسیله $^{13}CNMR$ مطالعه و اثبات کردند، این یون با گروه کربونیل کربنات حلقوی کوئوردینانس شده است. در یک کاربرد بی‌نظیر این پژوهشگران، وینیلن کربنات را برای انحلال یک میله سخت معدنی پلیمر فلزی به کار بردند [۲۲]. سپس، آنها وینیلن کربنات را در مجاورت یک عامل اتصال عرضی پلیمر کردند تا پلیمر فلزی را

پودری استفاده شوند [۱۴].

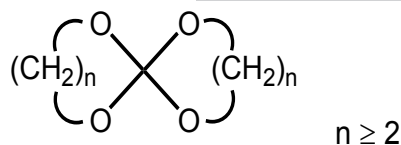
تثبیت آنزیم‌ها

Chen و همکاران پلیمرهای دارای وینیلن کربنات را برای تثبیت آنزیم‌ها استفاده کرده‌اند [۱۵،۱۶]. Mauz و همکاران دانه‌های پلیمری شبکه‌ای شده دارای گروه‌های کربنات حلقوی را تهیه کردند که قابل استفاده در تثبیت پنسیلین آسیلاز است [۱۷]. یک کاربرد مفید تثبیت آنزیم در یک ثبت اختراع گزارش شده است. این گزارش شامل تهیه پوششی با گروه‌های کربنات حلقوی و سپس افزایش آنزیمی است که می‌تواند با کربنات حلقوی واکنش دهد. این پوشش خواص ضدآلودگی بهتری نسبت به پوششی که به آن فقط آنزیم اضافه شده داشت [۱۸].



طرح ۱۱- استفاده از کربنات حلقوی برای تولید اسفنج‌های پلیمری [۲۷].

محدوده‌های ترکیبی امتزاج‌پذیر بودند. این امتزاج‌پذیری به‌وسیله برهم‌کنش‌های احتمالی گروه کربنات‌حلقوی با سایر پلیمرها توجیه می‌شود که به‌کمک FT-IR بررسی شده است.



طرح ۱۲- ساختار اسپیروارتوکربنات [۲۷].

در ماتریس سخت پلیمری محبوس کنند.

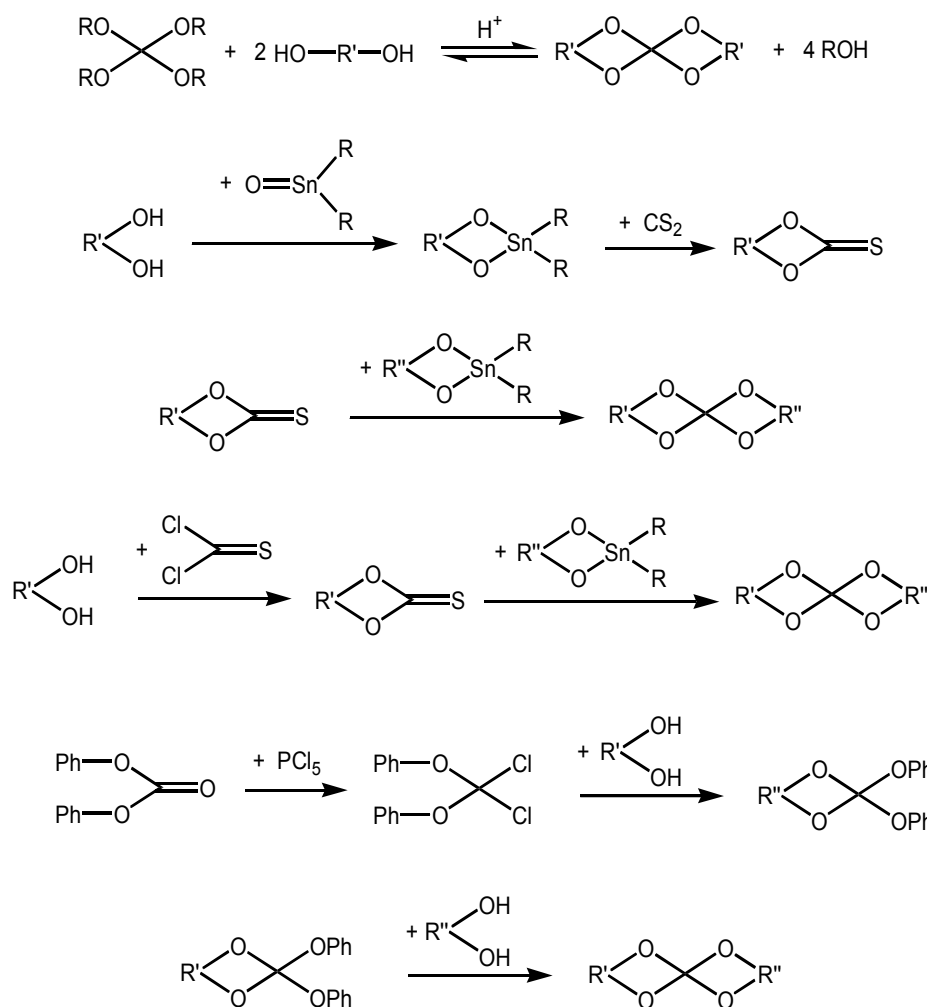
آمیژه‌های پلیمری

Park و همکاران، امتزاج‌پذیری PDOMA با کوپلیمرهای متیل‌متاکریلات-اتیل‌آکریلات را مطالعه کردند [۲۳]. آمیژه‌ها در تمام محدوده‌های ترکیبی امتزاج‌پذیر بودند. در حالی که آمیژه‌های کوپلیمرهای متیل‌متاکریلات-اتیل‌آکریلات با PGMA امتزاج‌ناپذیر بودند. در یک مطالعه مشابه، کوپلیمرهای PDOM با اتیل‌آکریلات برای سازگاری با پلی‌متیل‌متاکریلات و پلی‌وینیل‌کلرید بررسی شد [۲۴]. کوپلیمرهای کربنات‌حلقوی با سایر پلیمرها در تمام

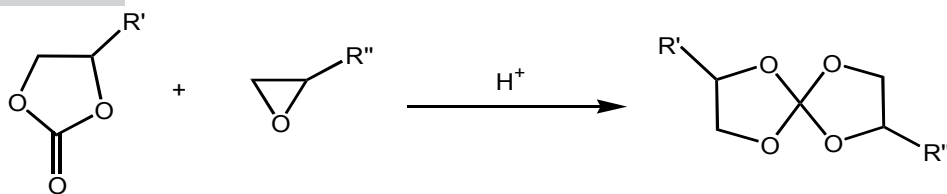
پلیمرشدن نوری

DOA و DOMA به‌عنوان مونومرهای ناپایدار و با قابلیت پلیمرشدن آسان توصیف شده‌اند. Decker و همکاران [۲۵] و szum و همکاران [۷]، از این سرعت زیاد پلیمرشدن بهره برده و مونومرهایی با عامل کربنات‌حلقوی را برای طراحی سامانه‌های نورپلیمری با واکنش سریع استفاده کرده‌اند.

استفاده از مونومر با عامل کربنات‌حلقوی این امکان را می‌دهد که سامانه‌های نورپلیمری بدون استفاده از آغازگر نوری طراحی شوند. همچنین، Podszum و همکاران اولیگومرهای چندعاملی یورتانی دارای گروه‌های کربنات‌حلقوی را برای کاربردهای دندان‌پزشکی تهیه کرده‌اند [۲۶].



طرح ۱۳- روش‌های سنتز اسپیروارتوکربنات [۲۷].



طرح ۱۴- سنتز اسپیروارتوکربنات از راه کربنات حلقوی [۲۷].

Hashida و همکاران [۲۹] روش معکوسی را در فناوری اسفنج ارائه دادند که شامل تبدیل دی‌اکسیدکربن به کربنات حلقوی است. کاهش رسانایی گرمایی اسفنج‌های پلی‌یورتان از راه تبدیل دی‌اکسیدکربن داخل اسفنج به کربنات حلقوی پنج‌ضلعی امکان‌پذیر است. دی‌اکسیدکربن به‌طور شیمیایی از راه واکنش با گروه‌های اپوکسی تثبیت می‌شود. در این روش، اسفنج‌های سخت گرم‌مقاوم پلی‌یورتان بدون استفاده از کلروفلوئوروکربن‌ها سنتز می‌شوند [۲۷].

سنتز اسپیروارتوکربنات

اسپیروارتوکربنات‌ها (spiroorthocarbonates, SOC) از دو ترکیب حلقوی با یک کربن مرکزی، که به چهار اتم اکسیژن متصل شده است، تشکیل می‌شود (طرح ۱۲). دو حلقه استال در شرایط قلیایی پایدار است، اما به‌راحتی به‌وسیله کاتالیزورهای کاتیونی واکنش حلقه‌گشایی را انجام می‌دهند.

به‌طورکلی، اسپیروارتوکربنات‌ها در مجاورت اسیدهای لوئیس به روش کاتیونی پلیمر می‌شوند. اما بعضی از آنها که شامل پیوند دوگانه‌اند، شبیه کربنات‌های حلقوی می‌توانند به روش رادیکالی پلیمر شوند. روش‌های متنوعی برای سنتز اسپیروارتوکربنات‌ها وجود دارد (طرح ۱۳).

می‌توان اسپیروارتوکربنات‌های پنج‌ضلعی را به آسانی در یک مرحله از واکنش اکسیران با کربنات حلقوی پنج‌ضلعی، در مجاورت اسید لوئیس به‌عنوان کاتالیزور با بازده بیش از ۷۰ درصد سنتز کرد (طرح ۱۴).

نتیجه‌گیری

پلی‌کربنات‌ها به‌طور معمول از دو روش کلی پلیمر شدن مرحله‌ای و پلیمر شدن حلقه‌گشا سنتز می‌شوند. در پلیمر شدن مرحله‌ای برای سنتز، از مواد اولیه‌ای مانند فشرن و مشتقات آن و ترکیبات دی‌هیدروکسیل استفاده می‌شود. پلیمر شدن حلقه‌گشا روش سنتزی

پلیمر شدن وینیل کربنات

وینیل کربنات، یک حلقه پنج‌ضلعی دارای پیوند دوگانه کربن-کربن در داخل حلقه است که خواص ویژه‌ای را از خود نشان می‌دهد. این ترکیب طبق طرح ۹ از اتیلن کربنات هالوژن‌دار شده به‌دست می‌آید.

وینیل کربنات در شرایط پلیمر شدن رادیکالی جامد سفید رنگی ایجاد می‌کند. در حالت هیدرولیز، این جامد سفیدرنگ محصولی با قابلیت انحلال‌پذیری در آب ایجاد می‌کند که دارای واحد تکراری $[-CH(OH)]_n-$ است.

کوپلیمر شدن وینیل کربنات با استیرن پس از هیدرولیز موجب تهیه کوپلیمر (استیرن - وینیل گلیکول) می‌شود. این کوپلیمر تحت تاثیر پریدیک اسید به پلی‌استیرن با گروه‌های انتهایی آلدهید تبدیل می‌شود (طرح ۱۰) یا اینکه در اثر پریدیک اسید و پتاسیم‌پرمنگنات تبدیل به پلی‌استیرن با گروه‌های انتهایی کربوکسیلیک اسید می‌شود [۲۷].

کربنات‌های حلقوی در تشکیل اسفنج‌های پلیمری

دی‌کربوکسیلیک اسیدها به همراه انیدریدهای حلقوی در مجاورت کاتالیزورهای قلیایی و در دمای زیاد با کربنات‌های حلقوی واکنش داده و تولید پلی‌استر می‌کنند. این فرایند همراه با آزادسازی دی‌اکسیدکربن است. به اثبات رسیده است، در مجاورت Sn، Ti و کاتالیزورهای بازی انجام واکنش باعث ایجاد یک حد واسط کربوکسیلیک-کربونیک انیدرید می‌شود که با حذف دی‌اکسیدکربن، باعث تشکیل استر حاصل می‌شود (طرح ۱۱). واکنش کربنات حلقوی با انیدریدهای حلقوی توسط Rokicki و همکاران [۴] برای تولید اسفنج‌های اپوکسی بررسی شد.

رزین‌های اپوکسی شامل گروه‌های اپوکسی در مجاورت دی‌اکسیدکربن به‌طور جزئی به کربنات حلقوی تبدیل می‌شوند که می‌توان در مجاورت انیدریدهای حلقوی و دمای زیاد (۲۰۰-۱۴۰°C) و نمک‌های کربوکسیلات فلزات قلیایی به عنوان کاتالیزور پخت شوند. چگالی اسفنج‌های اپوکسی با تغییر غلظت گروه‌های کربنات حلقوی در رزین اصلاح شده و دمای واکنش قابل تنظیم است.

گروه‌های کربنات‌حلقوی از روش‌ها و مواد گوناگون سنتز کرد. هدف مهم به‌کاربردن کربنات‌های حلقوی، تشکیل ترکیبات پلی‌هیدروکسی‌یورتان‌های خطی و پیوند عرضی یافته به‌وسیله واکنش ترکیبات حاوی عامل کربنات حلقوی با آمین‌های چندعاملی است.

این روش، مسیر منحصر به‌فردی برای تولید پلی‌یورتان‌های با خواص ویژه است. سایر روش‌های پیوندزنی عرضی عامل کربنات حلقوی مطالعه شده است اما جامعیت زیادی ندارند [۲۷].

مراجع

- John H.C., Reactive Application of Cyclic Alkylene Carbonates, *Am. Chem. Sci.*, **20**, 184-196, 2003.
- Rokicki G., Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiro Orthocarbonates as Monomers, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 259-342, 2000.
- Clements J.H., Reactive Application of Cyclic Alkylene Carbonates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 663-674, 2003.
- Rokicki G., and Kowalczyk T., Cyclic Carbonates and Spiro Orthocarbonates Prospective Monomers in the Chemistry in the Polymers, *Polymer*, **43**, 407-416, 1998.
- Fikovsky O.L. and Shapovalov L.D., Nonisocyanate Polyurethane: Synthesis, Nano-Structuring and Application, *II International Scientific and Technical Conference Polymer*, 2005.
- Webster D.C. and Crain A.L., Synthesis and Application of Cyclic Carbonate Functional Polymers in Thermosetting Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 275-282, 2000.
- Webster D.C., Cyclic Carbonate Functional Polymers and Their Application, *Prog. Org. Coat.*, **47**, 77-86, 2003.
- Kihara N. and Endo T., Synthesis and Properties of Poly(hydroxyurethane)s, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, **31**, 2765-2773, 1993.
- Burgel T. and Fedtke M., Epoxy Resins with Cyclic Carbonate Structures, *Polym. Bull.*, **30**, 61-68, 1993.
- Kim M.R., Kim H.S., Ha C.S., Park D.W., and Lee J.K., Synthesis and Thermal Properties of Poly(hydroxyl)urethanes by Polyaddition Reaction of Bis(cyclic carbonate) and Diamines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2735-2743, 2001.
- Rokicki G. and Lewandowski M., Epoxy Resins Modified by Carbon Dioxide, *Die. Angew. Makromol. Chem.*, **148**, 53-66, 1987.
- Rokicki G. and Wojciechowski C., Epoxy Resin Modified by Aliphatic Cyclic Carbonates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 647-659, 1990.
- Iwamura G., Konno E., and Shoji A., *JP 01146966*, 1989.
- Webster D.C., *US Pat. 6,339,129*, 2002.
- Chen G., Vander Does L., and Bantjes A., Investigations on Vinylene Carbonate. V. Immobilization of Alkaline Phosphatase onto LDPE Films Cografterd with Vinylene Carbonate and N-vinyl-N-methylacetamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 25-36, 1993.
- Chen G., Van der Does L., and Bantjes A., Investigations on Vinylene Carbonate. VI. Immobilization of Alkaline Phosphatase onto Poly(vinylene carbonate)-Jeffamine Hydrogel Beads, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1189-1198, 1993.
- Mauz O., Noetzel S., and Sauber K., *Ger 3629176*, 1988.
- Iwamura G., Kuwamura S., Shoji A., and Kito K., *JP 02227471*, 1990.
- Kubota T., *JP 03156803*, 1991.
- Nagai M., Oda S., and Manobe I., *JP 62-254303*, 1987.
- Golden J.H., Chew B.G.M., Zax D.B., Disalvo F.J., Frechet J.M.J., and Tarascon J.M., Preparation of Propylene Carbonate Acrylate and Poly(propylene carbonate Acrylate) Electrolyte Elastomer Gels, C-NMR Evidence for -cyclice Carbonate Interaction, *Macromolecules*, **28**, 3468-3470, 1995.
- Golden J.H., Disalvo F.J., Frechet J.M.J., Silcox J., Thomas M., Elman., *J. Science*, **273**, 782-784, 1996.
- Park S.Y., Lee H.S., Ha C.S., and Park D.W., Synthesis of

- Poly(2-oxo-1,3-dioxolane-4-Yl) Methyl Methacrylate by Polymer Reaction of Carbon Dioxide and Miscibility of its Blends with Copolymers of Methyl Methacrylate and Ethyl Acrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2161-2169, 2001.
24. Park S.Y., Park H.Y., Lee H.S., Park S.W., Ha C.S., and Park D.W., Synthesis of Poly(2-oxo-1,3-dioxolane-4-Yl) Methyl Methacrylate-co-ethyl Acrylate] by Incorporation of Carbon Dioxide in to Epoxide Polymer and the Miscibility Behavior of its Blends with Poly(methyl methacrylate) or Poly(vinyl chloride), *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39**, 1472-1480, 2001.
25. Decker C. and Moussa K., A New Class of Highly Reactive Acrylic-Monomers, 1. Light-Induced Polymerization, *Macromol. Chem. Rapid. Commun.*, **11**, 159-167, 1990.
26. Podszun W., Kruger J., Finger W., Heiliger L., and Casser C., *US Pat.* 5,763,622, 1998.
27. Rokicki G., Aliphatic Cyclic Carbonates and Spiroortho Carbonates as Monomers, *Prog. Poly. Sci.*, **25**, 259-342, 2000.
28. Hashida T., Ueno T., Nakamoto H., and Suzuki M., Improvement of Thermal Insulation for Polyurethane Foam by the Conversion of Carbon Dioxide to an Organic Carbonate Compound, *High Perform. Polym.*, **10**, 81-91, 1998.