

سنتز ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات به روش استری شدن متیل متاکریلات همراه اتیلن گلیکول

احسان رجبی روزبهانی^{۱*}، محسن مصلحی^۲، محمد جواد تقی زاده^۳

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی آلی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۲. پژوهشگر گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

۳. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

عهده دار مکاتبات: ehsan.rajabi1377@gmail.com

چکیده

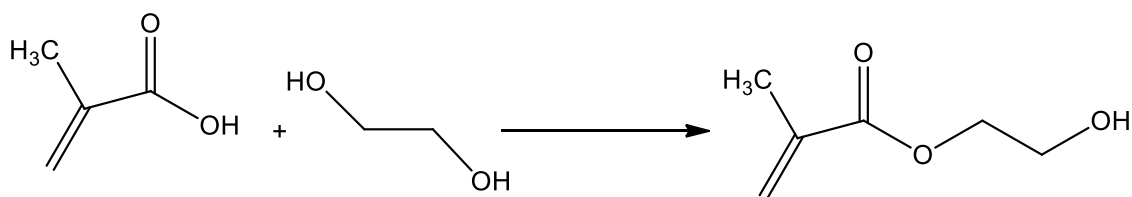
در این پژوهش به بررسی سنتز ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات که یک مونومر با کاربرد های زیادی مانند استفاده در صنعت چسب، رنگ و پزشکی است، که به روش استری شدن متیل متاکریلات با اتیلن گلیکول تحت شرایط اسیدی در دمای حدود ۱۲۰ درجه سلسیوس سنتز می شود پرداخته خواهد شد. روش متداول سنتز این ماده واکنش استری شدن متاکریلیک اسید با اتیلن گلیکول یا اتیلن اکساید است. این ماده طی یک مرحله با واکنش استری شدن سنتز شده و یک محصول جانبی به نام اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات تشکیل می دهد، که به راحتی قابل جداسازی از محصول با توجه به حلالیت آن در حلال هگزان و عدم حلالیت ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات در آن می باشد. ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات که به راحتی تحت آغازگر های رادیکالی پلیمریزه شده و پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات را که کاربرد های فراوانی دارد ایجاد می کند. این روش سنتز بازدهی و خلوص بالایی دارد که توانایی صنعتی شدن را دارد.

کلمات کلیدی: واکنش استری شدن، آغازگر رادیکالی، پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات

۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) به یک ماده شیمیایی اشاره دارد که یک ترکیب مونومر هیدروکسی استر است که برای حساسیت زدایی از ساختن پلیمرها مورد استفاده قرار می گیرد. HEMA با فرمول شیمیایی $C_6H_{10}O_3$ یک مایع شفاف و بی رنگ با بوی مشخص است و دمای جوش آن ۱۸۹ درجه سلسیوس می باشد [۱]. در رنگ‌های آکریلیک، چسب‌ها، درزگیرهای بی هوازی فلز، ناخن‌های مصنوعی، بایندر (binder) در صنایع کاغذ و نساجی، لنزهای تماسی چشم، مواد و چسب دندان پزشکی، لاک‌ها، در جراحی‌های مغز و اعصاب، ارتوپدی و جراحی‌های ترمیمی، جوهرها و پوشش‌های فرابنفش و رنگ‌های پایه آب از هیدروکسی اتیل متاکریلات استفاده می‌شود. از HEMA برای تولید و سنتز بسیاری از پلیمرها استفاده می‌گردد. هیدروکسی اتیل متاکریلات برای تولید پوشش‌های بسته بندی‌های غذایی به غیر از خوراکی‌های نوزادان و شیر انسان کاربرد دارد. البته مقدار مورد استفاده از آن نباید بیشتر از ۸/۴ درصد وزنی پوشش نهایی باشد [۲].

اولین سنتز ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات و پلیمریزاسیون آن در سال ۱۹۳۶ توصیف شد [۳]. همچنین اولین کاربرد پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات به عنوان هیدروژل در سال ۱۹۶۰ مورد بررسی قرار گرفت [۴]. و مطالعه اساسی تر این پلیمر در سال ۱۹۶۵ انجام شد [۵]. روش‌های متداول برای سنتز HEMA به صورت زیر می باشد.

در روش اول HEMA را می توان در یک مرحله از اسید متاکریلیک به همراه مقدار اضافی اتیلن گلیکول سنتز کرد. این واکنش را اسید سولفوریک کاتالیز می کند و هیچ افزودنی دیگری لازم نیست (شکل ۱). زمان کامل شدن واکنش ۱۸ ساعت و دمای لازم نیز ۶۰ درجه سلسیوس می باشد (واکنش استری شدن). بازدهی این روش تا ۸۳٪ می رسد [۶].



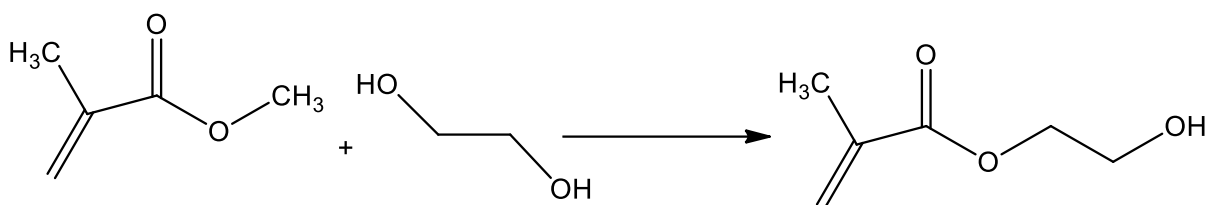
شکل ۱- سنتز HEMA با کمک استری شدن متاکریلیک اسید در حضور اتیلن گلیکول

در روش دوم برای سنتز HEMA از واکنش اتیلن اکساید و متاکریلیک اسید استفاده می شود (شکل ۲). عامل بازدارنده پلیمریزاسیون بنزیل استر، دمای واکنش ۶۶ درجه سلسیوس و زمان واکنش ۱۱۵ دقیقه می باشد بازدهی این روش حدود ۹۷٪ می باشد [۷].

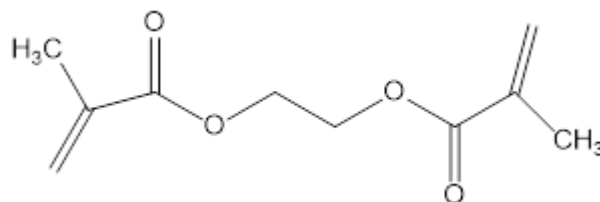


شکل ۲- سنتز HEMA با متاکریلیک اسید و اتیلن اکساید

روش سوم برای سنتز HEMA واکنش بین متیل متاکریلات و مقدار اضافی از اتیلن گلیکول است. کاتالیست این مرحله یک اسید مانند سولفوریک اسید یا پارا تولوئن سولفونیک اسید (PTSA) می باشد [۸]. در هر سه روش یک محصول جانبی نیز به نام اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات (EGDMA) به دست می آید که به راحتی قابل جدا سازی می باشد.



HEMA



EGDMA

شکل ۳- سنتز HEMA با متیل متاکریلات و اتیلن گلیکول و ساختار EGDMA

از آنجایی که HEMA یک محصول تجاری است، تهیه و جداسازی آن در یک مرحله بسیار مهم است. روش های اصلی از حلالیت HEMA در آب یا دی اتیل اتر و حل نشدن آن در هگزان استفاده می کنند. EGDMA در هگزان محلول است. بنابراین HEMA در دی اتیل اتر حل شده و اسنخراج می شود، سپس در خلاء تقطیر می شود [۸].

^۱ para toluene sulfonic acid

^۲ Ethylene glycol dimethyl acrylate

استفاده از رزین های تبادل یونی (Amberlyst A 21) یک روش ساده است برای حذف متاکریلیک اسید [۹] اما عملکرد نسبتاً ضعیف است. N,N' -Dicyclohexylcarbodiimide نیز برای حذف متاکریلیک اسید استفاده شده است [۸].

پلیمریزاسیون

در مورد اکثر مشتقات متاکریلیک، HEMA را می توان با آغازگرهای رادیکال یا با روش های مختلف (اشعه گاما، UV و پلاسما) پلیمریزه کرد و پلی هیدروکسی اتیل متاکریلات را بدست آورد. هنگامی که مونومر خالص می شود (بدون EGDMA، که یک محصول اتصال عرضی است)، یک پلیمر محلول می تواند سنتز شود، اما زمانی که مونومر حاوی درصد کمی EGDMA باشد، کوپلیمرهای آماده شده ژل های متورم شده در آب و در بسیاری از حلال های دیگر تولید می کنند. از آنجایی که PHEMA کاربردهای متعددی در زیست پزشکی دارد، خواص فیزیکی آن به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۰].

اثرات تحریک کننده و سمی

۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات یک محرک خفیف پوست است و ممکن است باعث حساسیت های پوستی در انسان شود. سمیت کم مونومر به طور گسترده پذیرفته شده است اما گزارش های کمی در مورد اثرات تحریک کننده (قوی) HEMA موجود است. تزریق داخل جلدی مونومر خام HEMA در غلظت های پایین همراه محلول نمک (۱٪) باعث تحریک بسیار خفیف در موش های صحرایی شد، در حالی که غلظت های بالاتر (تا ۲۰٪) با واکنش مشخص همراه بود [۱۱].

نتیجه ها و بحث

مواد و بخش تجربی

متیل متاکریلات، اتیلن گلیکول، پارا تولوئن سولفونیک اسید (PTSA)، هیدروکینون، اسید سولفوریک غلیظ (همه مواد ساخت شرکت مرک آلمان). نتایج حاصل با دستگاه FTIR مدل Spectrum 100 ساخت شرکت PerkinElmer و دستگاه GC-MS ساخت شرکت Agilent مدل ۵۹۷۷۵/۰۰۰۰ بررسی شد.

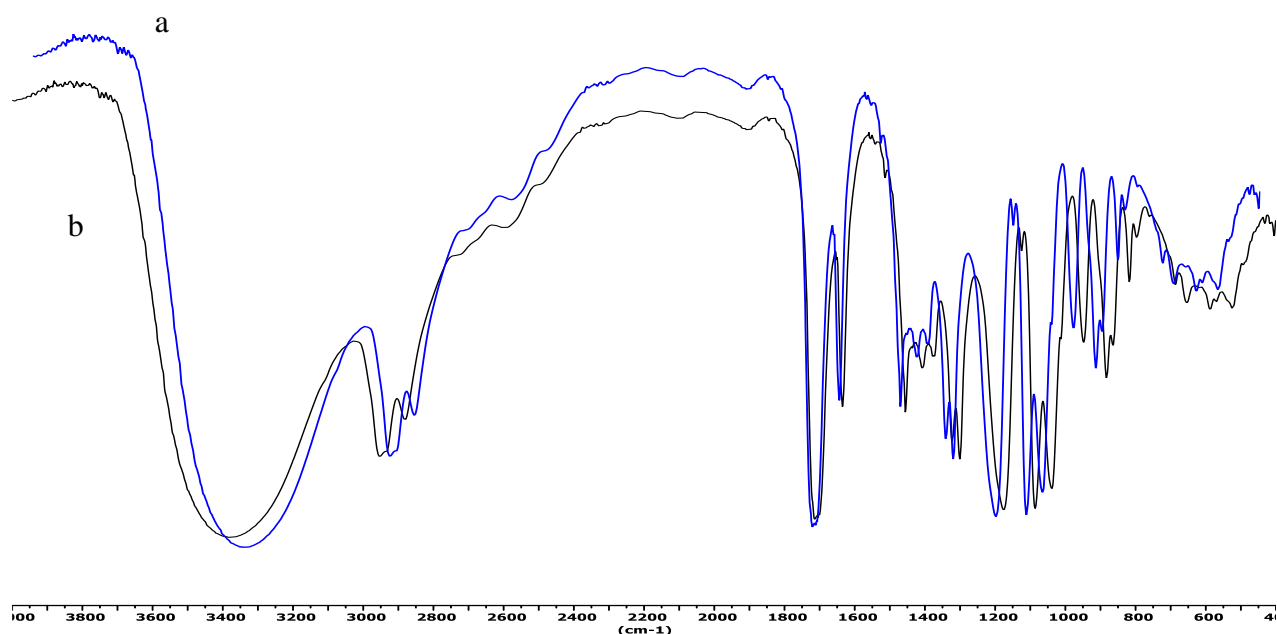
روش کار

ابتدا مقدار ۵ گرم متیل متاکریلات را به بالن سه دهانه مجهز به کندانسور (مبرد) و همزن مکانیکی ریخته و به آن ۰/۰۵ گرم هیدروکینون به عنوان عامل بازدارنده اضافه می شود. مخلوط به مدت نیم ساعت در دمای محیط هم زده شد، سپس به آن ۰/۳ گرم پارا تولوئن سولفونیک اسید به عنوان کاتالیست افزوده و به مدت نیم ساعت با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه هم زده می شود. در ادامه دما را تا ۱۲۰ درجه سلسیوس بالا برده و در نهایت ۴ گرم اتیلن گلیکول به صورت قطره قطره اضافه می شود. زمان لازم برای کامل شدن واکنش ۴ ساعت است. محصول با بازدهی ۹۰ درصد تشکیل شد و محصول جانبی این واکنش نیز اتیلن گلیکول دی متیل آکریلات (EGDMA) است. واکنش در حضور مقدار کاتالیستی اسید سولفوریک نیز انجام شد که

بازدهی به ۷۵ درصد رسید.

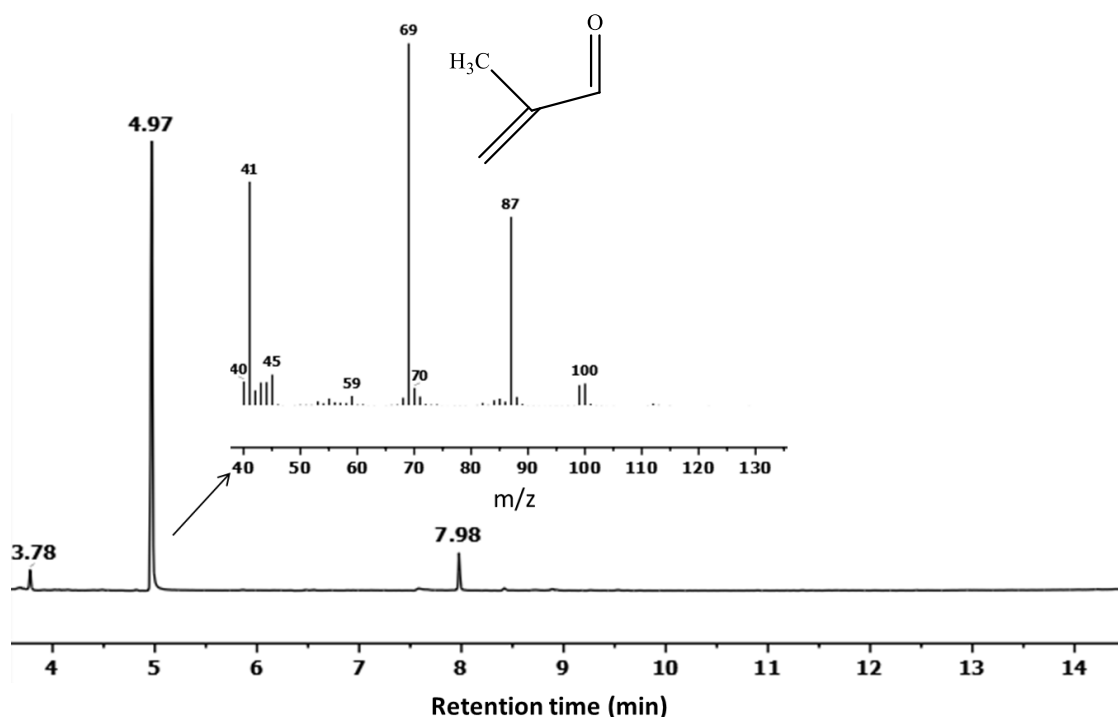
نتایج

بررسی های طیف IR و مقایسه با طیف های مرجع تشکیل HEMA را اثبات می کند (شکل ۴). پیک های مربوط به ناحیه 3373 cm^{-1} و 2946 cm^{-1} به ترتیب مربوط به OH الکلی و CH کششی آلکن می باشند. همچنین پیک مربوط به ناحیه 1710 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل و پیک در 1635 cm^{-1} مربوط به C=C آلکنی می باشد. پیک قوی در ناحیه 1176 cm^{-1} نیز مربوط به C-O کششی استر است.



شکل ۴- طیف IR ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات نمونه مرجع (a) و نمونه سنتزی (b)

با توجه به زمان بازداری و شکست های مولکولی می توان اثبات کرد که ماده مورد نظر سنتز شده است (شکل ۵). پیک در $4/9\text{ min}$ مربوط به HEMA و پیک در $7/9\text{ min}$ مربوط به کاتالیزگر اضافی بوده و پیک در $3/7\text{ min}$ مربوط به EGDMA می باشد. شکست اصلی در 69 m/z برای قسمتی از مولکول است که اتیلن گلیکول از آن جدا شده است.



شکل ۵- طیف GC-MS نمونه سنتز شده ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات

نتیجه گیری

در این پژوهش روش های متداول سنتز ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات و کاربرد های آن بحث شد و روش سنتز آن با واکنش استری شدن متیل متاکریلات با اتیلن گلیکول به عنوان یک روش قابل استفاده در صنعت تشریح گردید. روش های دیگری نیز برای سنتز این ترکیب پر مصرف وجود دارد که بلا شک روش (های) مورد بررسی در این پژوهش بالاترین بازدهی و درصد خلوص را دارا می باشند. با توجه به مصارف خاص و انبوه این ماده می توان بازار خوبی را برای آن متصور شد.

منابع

- [۱] "2-hydroxyethyl methacrylate_msd". ChemSrc: A Smart Chem-Search Engine.
- [۲] Macret, M., & Hild, G. Hydroxyalkyl methacrylates: Kinetic investigations of radical polymerizations of pure 2-hydroxyethyl methacrylate and 2, 3-dihydroxypropyl methacrylate and the radical copolymerization of their mixtures. *Polymer*, 23(1), 81-90, 1982.
- [۳] Nemours, E. D. P. D. Methacrylate resins. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(10), 1160-1163, 1963.

[۴] Wichterle, O., & Lim, D. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 185(4706), 117-118, ۱۹۶۰.

[۵] Refojo, M. F., & Yasuda, H. Hydrogels from 2-hydroxyethyl methacrylate and propylene glycol monoacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 9(7), 2425-2435, 1965.

[۶] Torosyan, S. A., Biglova, Y. N., Mikheev, V. V., Khalitova, Z. T., Gimalova, F. A., & Miftakhov, M. S. Synthesis of fullerene-containing methacrylates. *Mendeleev Communications*, ۲۲(۴), ۱۹۹-۲۰۰, ۲۰۱۲.

[۷] Radugina, A. A., Bocharova, I. V., Matkovskii, P. E., Golubev, V. A., & Brikenshtein, K. M. A. (1987). Esterification of acrylic and methacrylic acids with olefin oxides catalyzed by nitroxyl radicals. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 36, ۲۰۸۳-۲۰۸۶, ۱۹۸۷.

[۸] Montheard, J. P., Chatzopoulos, M., & Chappard, D. 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA): chemical properties and applications in biomedical fields. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 32(1), 1-34, 1992.

[۹] Tippett, J. T., & O'brien, T. P. Procedure for purifying 2-hydroxyethyl methacrylate and some methods for using it impure in plant histology. *Laboratory practice*, 1975.

[۱۰] Rogers, J. M., Daston, G. P., Ebron, M. T., Carver, B., Stefanadis, J. G., & Grabowski, C. T. Studies on the mechanism of trypan blue teratogenicity in the rat developing in vivo and in vitro. *Teratology*, 31(3), 389-399, 1985.

[۱۱] Gerrits, P. O., & Horobin, R. W. Glycol methacrylate embedding for light microscopy: basic principles and trouble-shooting. *Journal of histotechnology*, 19(4), 297-311, 1996.