

سنتز پلی بوتادی ان اپوکسید شده با استفاده از نانو خاک رس به عنوان کاتالیست انتقال دهنده

Synthesis of epoxidized polybutadiene using nanoclay as a phase transfer catalyst

میر محمد علوی نیکجه* و حسن حاجی فتحعلی

گروه شیمی، دانشگاه بین المللی امام خمینی (ره)، قزوین

دریافت مقاله اسفند ۱۳۸۸، بازبینی مقاله اردیبهشت ۱۳۸۹، پذیرش مقاله اردیبهشت ۸۹

چکیده: در این پژوهش با وارد کردن گروه های اپوکسید در ساختار پلی بوتادی ان با استفاده از روش تولید در جای اکساینده دی متیل دی اکسیران (DMD) و نانو خاک رس اصلاح شده (Cloisite ۳۰ B) به عنوان کاتالیست انتقال دهنده فاز، پلی بوتادی ان اپوکسید شده سنتز شد. فرایند تشکیل گروه های اپوکسید با استفاده از دستگاههای اسپکتروسکوپی NMR و FTIR در زمان های متفاوت مورد ارزیابی قرار گرفت و افزون بر آنکه در فرآورده های افزایش درصد اپواکسایش دیده شد، Cloisite ۳۰ B نشان داد که با پیوند دوگانه سیس بصورت انتخابی عمل می نماید و همچنین در زمان های اولیه واکنش نسبت اپوکسید سیس به اپوکسید ترانس را افزایش می دهد. از جمله مزایایی این روش: سریع بودن، دوستدار طبیعت بودن و شرایط بهینه آن است.

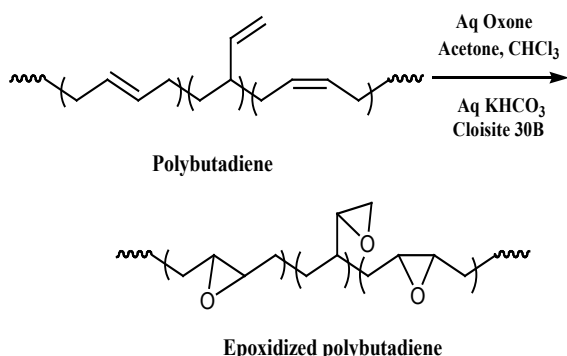
واژه های کلیدی: پلی بوتادی ان؛ نانو خاک رس اصلاح شده (Cloisite ۳۰ B)؛ اپواکسایش

مقدمه

معایی هستند. برای مثال، می توان به روش های اکسایش گرمایی [۲]، اکسایش با کمپلکس $\text{P}(\text{acac})_3$ [۳] و موارد دیگر اشاره کرد، که از جمله معایب این روش ها می توانیم به وقوع واکنش های جانبی متفاوت، همراه با فرایند اکسایش وهم چنین نیاز به دمای بالا در این روش ها اشاره داشت. مشخص است که با بیشتر شدن دمای واکنش و طولانی تر شدن زمان واکنش احتمال وقوع واکنش های جانبی نیز افزایش می یابد [۴]. در سال های گذشته اپواکسایش پلی بوتادی ان ها

وارد کردن یک یا چند گروه عاملی در زنجیره ی پلیمرهای دارای پیوند دوگانه کربن-کربن غیر کوانتوگه، می تواند منجر به ایجاد پلیمرهای با خواص جدید شود [۱]. اپواکسایش پلیمرهای دارای پیوند دوگانه، یکی از روش های رایج در بهینه سازی و اصلاح این دسته از پلیمرها به حساب می آید. گستردگی روش های انجام شده در این زمینه، اهمیت بهینه سازی ساختار پلی دی ان ها و به طور ویژه اپواکسایش را بازگو می کند ولی همه آنها دارای مزایا و

اکسنده استوکومتری در واکنش های اپواکسایش بسیاری از گروه های عاملی مانند آلکن ها، آرن ها، آمین ها، ایمین ها و سولفید ها به کار می رود [۱۶ و ۱۷]. از محلول آبی اکسون برای انجام واکنش اپواکسایش در سیستم های دو فاز با استفاده از کاتالیست انتقال دهنده فاز (PTC) استفاده می شود. در این گزارش ما از نانو خاک رس اصلاح شده به نام Cloisite ۳۰ B در نقش کاتالیست انتقال دهنده فاز بهره گرفتیم و توانستیم برای نخستین بار اپواکسایش پلی بوتادی را با استفاده از روش تولید درجای اکساینده (DMD) به همراه Cloisite ۳۰ B انجام دهیم.



بخش تجربی

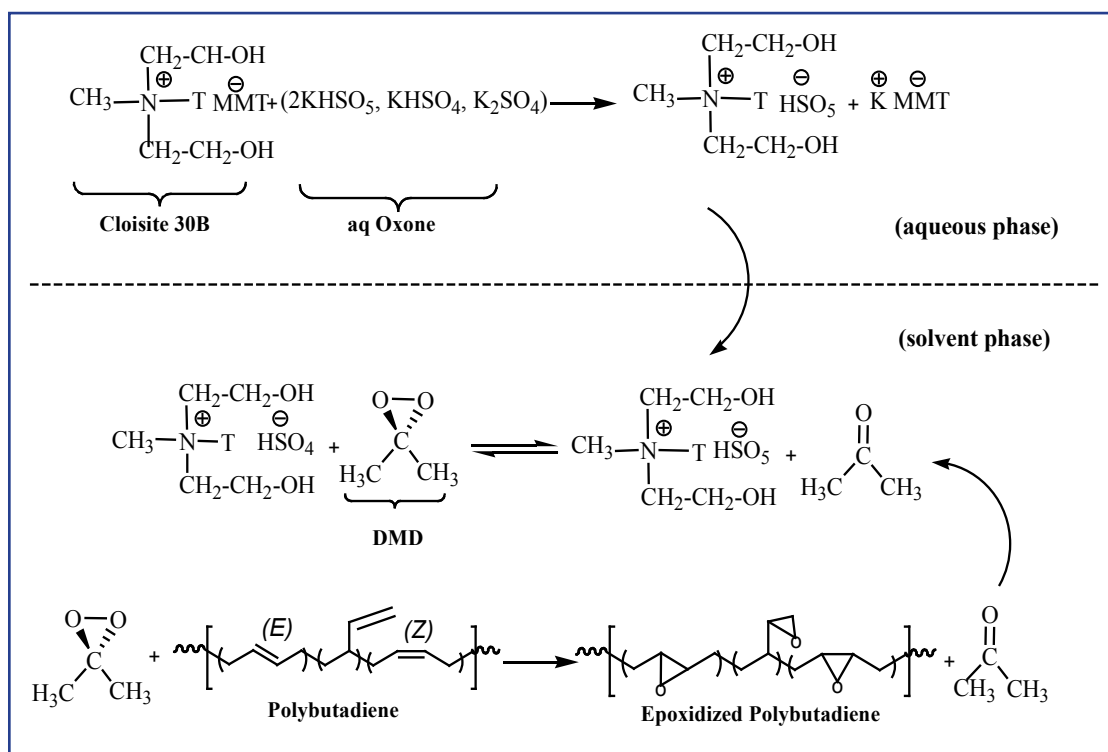
برای انجام این واکنش ۱،۴-سیس پلی بوتادی ان با مبهوسیهلی وزن مولکولی $10^6 \times (3-2)$ شامل ۹۸٪ پیوند دوگانه سیس، ۱،۴-سیس و ترانس پلی بوتادی ان با مبهوسیهلی وزن مولکولی $10^5 \times 1/2$ شامل ۳۶٪ سیس، ۵۵٪ ترانس و ۹٪ وینیل از شرکت Aldrich خریداری شد، نانو خاک رس اصلاح شده (Cloisite ۳۰ B) با $C_{14}H_{16}$ ، ۵٪، $C_{18}H_{20}$ ، ۶۵٪ و T= Southern clay شرکت Merck تهیه شد. کل واکنش اپواکسایش پلی بوتادی ان در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتر به همراه یک همزن مغناطیسی انجام شد بدین صورت که ابتدا مقدار ۰/۵ گرم از پلیمر پلی بوتادی ان با استفاده از همزن مغناطیسی در ۲۰ میلی لیتر حلال کلروفرم حل می شود و در حالی که محلول به شدت هم زده می شود مقدار ۵ میلی لیتر استون به بالن اضافه می شود، سپس مقدار ۵/۶۸ گرم پتاسیم بی کربنات در ۶۰ میلی لیتر آب

بیشتر با استفاده از پراسیدهایی به مانند متا کلروپربنزیوئیک اسید (m-CPBA) صورت می پذیرفت [۵] که از جمله آن ها می توان به کارهای آقای کامرون و همکارانش در این زمینه اشاره کرد [۶ و ۷]. در فرایند های تجاری و صنعتی به منظور اپواکسایش، بیشتر از پراسیدها و به ویژه پراسیتیک اسید استفاده می کنند. با این وجود امروزه پراسیدها به علت خطرهای آلودگی های که برای انسان ها و محیط زیست به همراه داشته اند، کمتر مورد استفاده قرار می گیرند [۸]. از جمله اکسنده های مرسوم منابع اکسیژن، مولکول اکسیژن، هیدروژن پراکسید، اورگانیک هیدرو پراکسید و ... است که از پرکاربردترین آنها می توان به هیدروژن پراکسید (H_2O_2) اشاره داشت. امروزه از هیدروژن پراکسیدها در مجاورت فلزهای انتقالی [۹ و ۱۰] و کاتالیست های انتقال دهنده فاز [۱۱]، در اپواکسایش الفین ها استفاده های زیادی می شود. برای مثال، کوپلیمر خطی SBS را در مجاورت هیدروژن پراکسید و یک کاتالیست انتقال دهنده فاز اپوکسیده می کنند [۱۲]. البته باید به این نکته توجه داشت که بیشتر پراسیدهای آلی و پراکسی اسیدها در مقدارهای بالای اپواکسایش، واکنش های جانبی مهمی را نشان می دهند و وجود اسیدهای واکنش نکرده می تواند منجر به باز شدن حلقه های گروه اپوکسی در زنجیره پلیمری شود [۱۳]. مشکلات و معایب روش های پیشین اپواکسایش، مانند عدم ایمنی فرد آزمایش کننده، خطرناک بودن و قابلیت انفجار پراکسیدها که به عنوان منابع اکسیژن دهنده استفاده می شدند، دانشمندان را برآن داشت که به روش های تولید و مصرف هم زمان اکساینده در ظرف واکنش روی آورند [۱۴]. این شیوه به "روش تولید در جای" نامیده شده است و با استفاده از همین روش ما اخیراً گزارشی از اپواکسایش پلی بوتادی ان با اکساینده ی دی متیل دی اکسیران (DMD) در مجاورت تتران بوتیل آمونیوم برمید به عنوان کاتالیست انتقال دهنده فاز انجام دادیم [۱۵]. در حقیقت دی متیل دی اکسیران یک حلقه سه عضوی ناپایدار است که به عنوان عامل اکسایشی نقشی فعال، موثر و کارآمد دارد و به طور معمول از واکنش بین استون و اکسون به وجود می آید. اکسون (K_2SO_4 ، $KHSO_4$ و $2KHSO_5$)، اکسنده ای محلول در آب و یک منبع پایدار و در دسترس از پتاسیم مونو پرسولفات است که به عنوان یک عامل

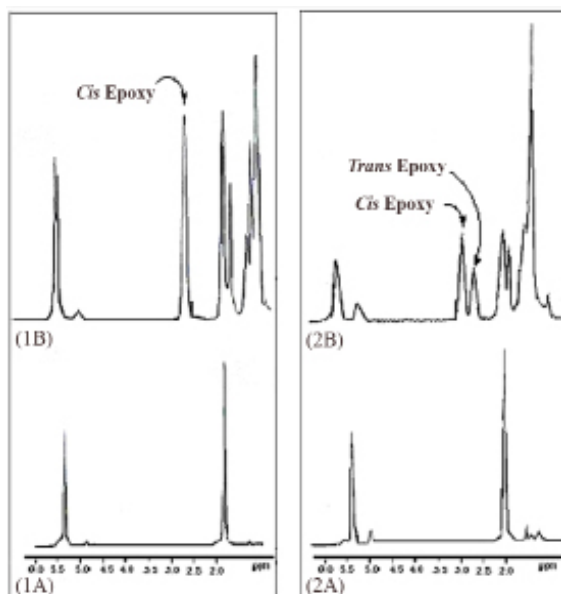
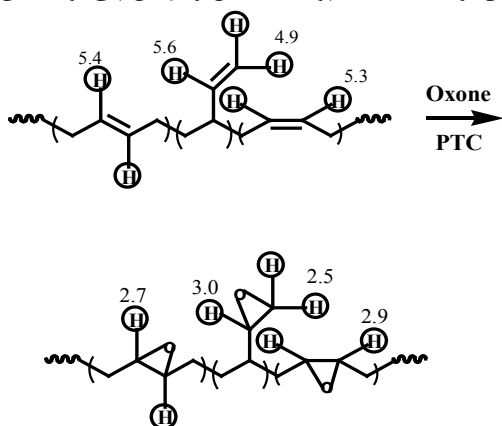
نتیجه‌ها و بحث

در این گزارش اپوکسایش دو نوع پلی بوتادی ان جامد با استفاده از روش تولید در جای اکساینده دی متیل دی اکسیران (DMD) به همراه یک نوع کاتالیست انتقال دهنده فاز به نام نانو خاک رس اصلاح شده (Cloisite 30 B) انجام شد. نقش کاتالیست انتقال دهنده فاز در اپوکسید کردن ساختار پلیمر پلی بوتادی ان به تفصیل در شکل زیر آورده شده است. مرحله نخست این فرایند مربوط به مبادله یون بین نانو خاک رس اصلاح شده و اکسون است که منجر به تشکیل آلکیل آمونیم پرسولفات می شود که یک نمک آلی است و همچنین قابلیت انتقال به فاز آلی مخلوط را دارد و با استون در فاز آلی واکنش می دهد و با روش تولید در جای، دی متیل دی اکسیران در فاز آلی تشکیل می شود [۱۸]. در ادامه پیوندهای دوگانه ی غنی از الکترون در ساختار پلی بوتادی ان ها به حلقه سه عضوی ناپایدار دی متیل دی اکسیران حمله می کنند و در نهایت منجر به تشکیل اپوکسید پلی بوتادی ان می شود. طبیعی است

مقطر حل کرده و به ظرف واکنش افزوده می شود و در مرحله بعد مقدار ۷/۸ گرم اکسون و ۰/۵ گرم نانو خاک رس اصلاح شده در ۶۰ میلی لیتر آب مقطر حل می شود و به مخلوط واکنش اضافه می شود. pH مخلوط در این شرایط خنثی خواهد بود. هم زدن مخلوط تا بدست آمدن سیستم دوفازی ادامه پیدا می کند و در زمان های مشخصی پس از شروع واکنش، از مخلوط واکنش نمونه گیری می شود بدین صورت که فاز آلی از فاز آبی جدا می شود و با آب مقطر فراوان شسته می شود. سپس در آن خلا در دمای ۶۰- ۵۰ درجه سانتیگراد کاملاً خشک می گردد. تمام فراورده های به دست آمده با استفاده از این روش به وسیله ی $^1\text{H NMR}$ ، ^{13}C FTIR و NMR مورد شناسائی قرار می گیرند. طیف های FTIR به وسیله ی دستگاه Bomem MB - ۱۰۰ در حلال کلروفرم و طیف های $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ به وسیله ی دستگاه Bruker "Avance -۳۰۰ CRX" ۳۰۰ MHz در حلال کلروفرم دوتره شده گرفته شدند.



ppm است. در واکنش زیر و شکل ۱ به تفصیل محدوده سیگنال پروتون ها در پلیمر پلی بوتادی ان و اپوکسید پلی بوتادی ان مشخص شده است. همان طور که از طیف اپوکسید سیس و ترانس پلی بوتادی ان با



شکل ۱ طیف $^1\text{H NMR}$ سیس پلی بوتادی ان (۱A)، اپوکسید سیس پلی بوتادی ان (۱B)، سیس و ترانس پلی بوتادی ان (۲A) و اپوکسید سیس و ترانس پلی بوتادی ان (۲B) بعد از یک ساعت از شروع واکنش.

به وسیله وزن مولکولی 1.05×10^5 شامل ۳۶٪ سیس، ۵۵٪ ترانس و ۹٪ وینیل مشاهده می شود، هیچ گونه سیگنالی در ناحیه ۲٫۵ و ۳٫۰ ppm دیده نمی شود (شکل ۱، ۲B) که این به علت واکنش پذیری

پیوندهای دو گانه فقیر از الکترون، با سرعت بسیار کمتری اپوکسید می شوند. این امر به علت تمایل کمتر DMD به این پیوندها است. به طور کلی در واکنش های اپوکسایش روی پلی دی ان ها ابتدا ریز ساختارهای ۴،۱-سیس و ۴،۱-ترانس که چگالی الکترونی بیشتری دارند با DMD وارد واکنش شده و سپس پیوند دوگانه ۲،۱-وینیل با DMD به کندی واکنش می دهد. مطالعات صورت گرفته ثابت می کند که استخلاف یک هیدروژن روی پیوند دوگانه با یک گروه آلکیل که گروهی الکترون دهنده است، چگالی ابر الکترونی را روی پیوند دوگانه افزایش داده و در نتیجه سرعت واکنش را افزایش خواهد داد. از بین دو ساختار سیس و ترانس نیز، ساختار سیس که ناپایدارتر است سریع تر واکنش می دهد [۵].

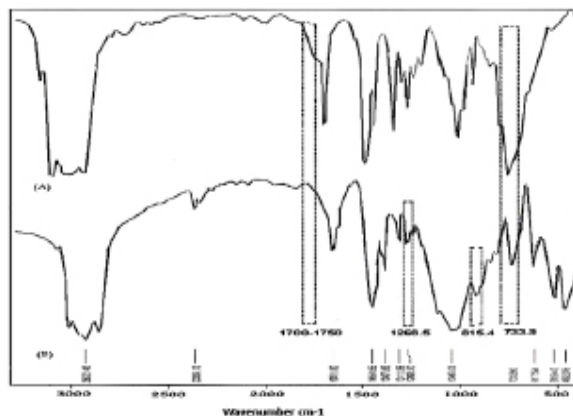
باید به این نکته توجه داشت که در فرایند اپوکسایش از حل شدن اکسون در آب یون HSO_4^- تولید می شود و این یون قابلیت نفوذ به فاز آلی حاوی پلیمر را ندارد و به وسیله ی کاتالیست انتقال فاز ۳۰ B Cloisite که قادر است با گروه آلکیل غیر قطبی خود به فاز آلی حاوی پلیمر منتقل شود، متصل شده و با تشکیل حدواسط دی متیل دی اکسیران فرایند اپوکسایش را روی پلیمر مذکور انجام دهد. در واکنش های انجام شده از پتاسیم بی کربنات به عنوان نمک تامین کننده بافر استفاده می شود. بافر $\text{K}_2\text{SO}_4/\text{KHSO}_4$ سبب تثبیت pH در گستره ی ۷-۸٫۵ می شود که در این pH، غلظت کم H^+ و OH^- موجب واکنش حلقه گشایی دی اکسیران، و یا حلقه اپوکسی فرآورده نمی شود. از روی طیف های $^1\text{H NMR}$ فرآورده های سنتز شده و با استفاده از رابطه ارایه شده به وسیله ی جیان و همکارانش، بازده اپوکسایش مربوط محاسبه شد [۱۹].

$$\text{Epoxy (mol\%)} = \frac{A_{2.7-3.0}}{A_{2.7-3.0} + A_{4.9-5.6}} \times 100$$

میزان اپوکسی در پلیمر مربوط را می توان از انتگرال سطح زیر منحنی مربوط به رزونانس پروتون های سیس، ترانس و وینیل و انتگرال سطح زیر منحنی رزونانس پروتون های اپوکسی در طیف $^1\text{H NMR}$ به دست آورد. که $A_{4.9-5.6}$ و $A_{2.7-3.0}$ به ترتیب انتگرال مناطق زیر منحنی سیگنال های ۴٫۹-۵٫۶ و ۲٫۷-۳٫۰

و ^1H NMR به وسیله ی داده های طیف سنجی IR نیز تایید می شود. از آنجایی که گروه اپوکسی به زنجیره پلیمر وارد می شود لذا در طیف IR بیشتر روی حرکات کششی متقارن در حلقه اپوکسی توجه شده است که این پیک در حدود گستره ی 1127 cm^{-1} - 1259 cm^{-1} مشاهده می شود. نوار دیگری که در طیف نمونه اپوکسید شده مشاهده شد مربوط به حرکات های کششی نامتقارن باز و بسته شدن تنفسی حلقه است، به طوری که وقتی پیوند کربن - اکسیژن منقبض می شود، پیوند کربن - کربن کشیده می شود، این پیک در حدود گستره ی 834 cm^{-1} - 815 cm^{-1} مشاهده شد. پلیمر سیس پلی بوتادی ان پیک قوی در حدود ناحیه 733 cm^{-1} دارد، که مربوط به حرکات خمشی پیوند کربن - هیدروژن است. در طیف اپوکسی سیس پلی بوتادی ان پیک مربوط به حلقه اپوکسی در ناحیه 815 cm^{-1} و 1268 cm^{-1} مشاهده شد (شکل ۳).

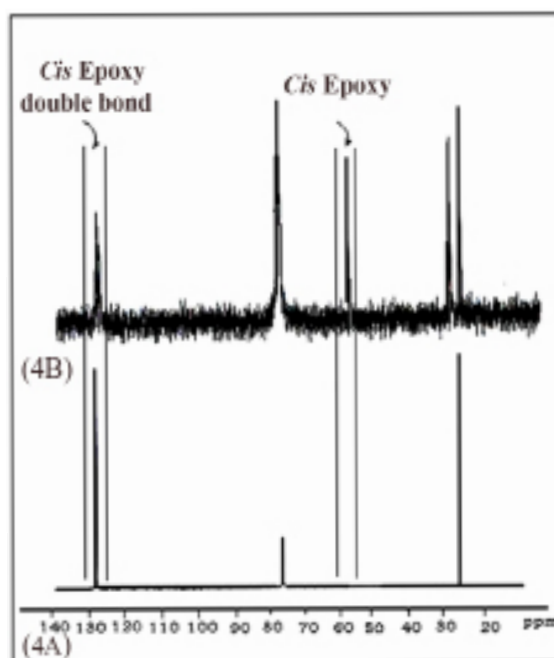
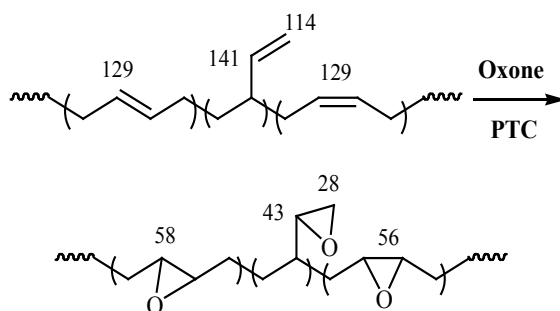
افزون بر این با استفاده از طیف های NMR و IR به دست آمده، مشخص می شود که هیچ گونه واکنش جانبی مهمی از جمله باز شدن حلقه گروه اپوکسی رخ نداده است چرا که سیگنالی در گستره ی ناحیه 3.0 - 4.5 ppm در ^1H NMR، گروه کربونیل در گستره ی 1750 cm^{-1} و گروه کربونیل آلدیدی و یا اسیدی در گستره ی 1700 cm^{-1} در طول فرایند اپوکسایش مشاهده نمی شود. در ادامه نقش زمان واکنش روی درصد واکنش اپوکسایش سیس پلی



شکل ۳ طیف FTIR سیس پلی بوتادی ان (A) و اپوکسید آن (B) بعد از یک ساعت از شروع واکنش.

کمتز پیوند های دوگانه وینیلی با دی متیل دی اکسیران DMD، در مقایسه با پیوندهای دوگانه سیس و ترانس است.

رزونانس های ^{13}C NMR پلاستیک های طبیعی اپوکسید شده، برای نخستین بار به وسیله ی گمر و گلوب، بررسی و تعیین شد [۲۰]. بعد از این کار رزونانس های ^{13}C NMR پلیمرهای اپوکسید شده ای مانند ۴،۱- پلی بوتادی ان مشخص شد [۲۱ و ۲۲]. محدوده ی سیگنال های کربن در پلی بوتادی ان و اپوکسید پلی بوتادی ان در واکنش زیر و شکل ۲ نمایش داده شده است:



شکل ۲ طیف ^{13}C NMR سیس پلی بوتادی ان (۴A) و اپوکسید آن (۴B) بعد از یک ساعت از شروع واکنش.

رس اصلاح شده نسبت به پیوند دوگانه سیس عنوان کرد، چنان که سیس پلی بوتادی آن شامل ۹۸٪ سیس و سیس و ترانس پلی بوتادی آن تنها شامل ۳۵٪ سیس است. همچنین، همان طور که از روی نمودارها پیداست، سرعت واکنش اپوکسایش با پیشرفت واکنش کاهش می یابد. این امر به علت، اثرهای القایی گروه های اپوکسی تولید شده است. وضعیت مشابهی نیز در واکنش پلی بوتادی آن ها با پراسیدهای آلی نیز وجود دارد. در ادامه به بررسی مقدار اپوکسی سیس به اپوکسی ترانس و تغییرهای آن در مجاورت PTC و عدم مجاورت آن پرداختیم (شکل ۶).

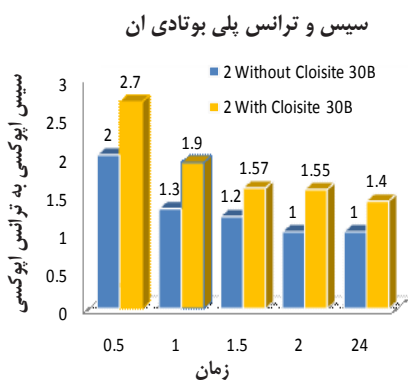
نتیجه های به دست آمده از شکل ۶ ثابت کرد که نانو خاک رس اصلاح شده (Cloisite 30 B) که به عنوان کاتالیست انتقال دهنده فاز عمل می کند، در زمان های اولیه شروع واکنش، نسبت اپوکسید

بوتادی آن و سیس و ترانس پلی بوتادی آن در مجاورت کاتالیست انتقال دهنده فاز (PTC) و عدم وجود آن بررسی شد و نتیجه های آن در شکل ۱ و ۲ آورده شده است. این نتیجه های از انتگرال سطح زیر منحنی طیف های ¹H NMR حاصل شده است.

همان گونه که از شکل های ۴ و ۵ پیداست، سرعت واکنش اپوکسایش در دو پلیمر به صورت زیر است:

سیس و ترانس پلی بوتادی آن (۳۵٪ سیس، ۵۵٪ ترانس، ۹٪ وینیل) > سیس پلی بوتادی آن (۹۸٪ سیس)

این در حالی است که وجود نانو خاک رس اصلاح شده سبب افزایش درصد اپوکسایش، پلیمر سیس پلی بوتادی آن می شود ولی در پلیمر سیس و ترانس پلی بوتادی آن این مقدار کاهش پیدا می کند. دلیل این تفاوت را می توان در انتخابی عمل کردن نانو خاک



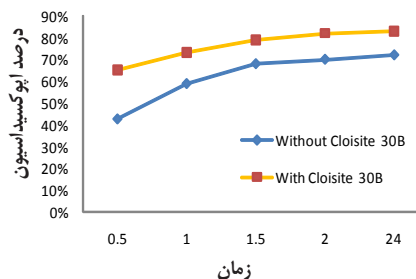
شکل ۶ نسبت اپوکسید سیس به اپوکسید ترانس پلیمر پلی بوتادی آن (۳۵٪ سیس، ۵۵٪ ترانس، ۹٪ وینیل) در زمان های متفاوت.

سیس به ترانس را افزایش داده است و با پیوند دوگانه سیس به صورت انتخابی عمل می کند.

نتیجه گیری

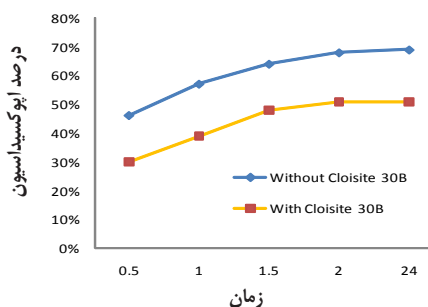
اپوکسایش دو نوع پلیمر پلی بوتادی آن به روش تولید در جای اکساینده دی متیل دی اکسیران در مجاورت نانو خاک رس اصلاح شده Cloisite 30 B به عنوان کاتالیزور انتقال دهنده فاز برای اولین بار انجام شد. با استفاده از این نوع خاک رس اصلاح شده، درصد اپوکسایش در پلیمر سیس پلی بوتادی آن افزایش پیدا نمود

سیس پلی بوتادی آن



شکل ۴ اپوکسایش سیس پلی بوتادی آن (۹۸٪ سیس) بر حسب زمان در مجاورت Cloisite 30 B و عدم مجاورت آن.

سیس و ترانس پلی بوتادی آن



شکل ۵ اپوکسایش سیس و ترانس پلی بوتادی آن (۳۵٪ سیس، ۵۵٪ ترانس، ۹٪ وینیل) بر حسب زمان در مجاورت Cloisite 30 B و عدم مجاورت آن.

- [9] R. A. Sheldon and R. A. Van Santen, Catalytic Oxidation. World Scientific, Singapore 1995
- [10] P. Wu, T. Tatsumi, T. Komatsu and T. Yashima, J. Catal. 202, 245 (2001).
- [11] Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, J. Molecular Catalysis A: Chemical 2008.
- [12] Jian X. and Hay A. S., J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1990, 29, 1183.
- [13] Zuchowska D., Polymer. 1980, 21, 514.
- [14] W. Adam, H. L. Hadjarapoglou, Tetrahedron Lett., 41, 5021, 2000
- [15] M. M. Alavi nikje, A. Rafiee and M. Haghshenas. Designed Monomers and Polymers, Vol. 9, No. 3, pp. 293–303 (2006)
- [16] M. M. Alavi Nikje and M. A. Bigdeli, Phosphor. Sulfur Silicon 179, 1445 (2004).
- [17] M. M. Alavi Nikje, M. A. Bigdeli and M. M. Heravi, Phosphor. Sulfur Silicon 177, 15 (2002).
- [18] V. K. Aggarwal, Ch. Lopin, F. Sandrinelli, J. Am. Chem. Soc., 125, 7596, 2003.
- [19] D. R. Burfield, K. L. Lim, K. S. Law, S. C. Ng, Polymer, 25, 995, 1984.
- [20] R. V. Gemmer, M. A. Golub, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edu., 16, 2985, 1978.
- [21] J. E. Davey, M. J. R. Loadman, Br. Polym. J., 16, 134, 1984.
- [22] J. G. Dorsey, G. F. Dorsey, A. C. Rutenberg, L. A. Green, Anal. Chem., 49, 11, 1977.

و نشان داد که در زمان های اولیه واکنش نسبت اپوکسید سیس به اپوکسی ترانس در پلیمر سیس و ترانس پلی بوتادی ان بیشتر می شود به این معنی که این نوع PTC نسبت به پیوند دوگانه سیس به صورت انتخابی عمل می کند. از آنجایی که واکنش در محیط خنثی انجام می پذیرند، تنها فراورده ی واکنش های مذکور، پلیمرهای اپوکسی بوده و هیچ واکنش جانبی دیگری مانند باز شدن حلقه های اپوکسی رخ نمی دهد. انتخاب گری DMD و عدم وقوع واکنش های جانبی، به وسیله ی طیف های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و FT IR محصولات به طور کامل اثبات شده است. همان طور که مشاهده شد سرعت واکنش های اپوکسایش در دو نوع پلیمر پلی بوتادی ان به صورت زیر است:

سیس و ترانس پلی بوتادی ان (۳۵٪ سیس، ۵۵٪ ترانس، ۹٪ وینیل) > سیس پلی بوتادی ان (۹۸٪ سیس)

و می توان نتیجه گرفت که سرعت واکنش اپوکسیده شدن در ساختارهای متفاوت پلی بوتادی ان به قرار زیر است:

۲،۱- وینیل > ۴،۱- ترانس > ۴،۱- سیس

مراجع

- [1] M. P. McGrath, E. D. Sall and S. J. Tremont, Chem. Rev. 95, 381 (1995).
- [2] Stenberg B., Ahlblad G., Reitberger T., Terselius B: Polym. Degrad. Stab. 1999, 65, 179
- [3] Gerbase A. E., Gregorio J. R., Martinelli M., von Holleben M. L. A., Jacobi M. A. M., Freitas L., Calcagno C. I. W., Mendes A. N. F., Pires M. L.: Catal. Today 2000, 57, 241
- [4] Roy S., Gupta B. R., De S. K. in: Elastomer Technology Handbook, N. P. Cheremisinoff (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL 1993, pp. 635–660.
- [5] Aguiar M., Menezes S. C., Akcelrud L., Macromol. Chem. Phys. 195, 1994, 3937.
- [6] Cameron G. G. and Duncan A. W. S., Makromol. Chem. 1983, 184, 1153.
- [7] Cameron G. G., Qureshi M. Y. and Rudin A., Makromol. Chem. 1986, 187, 2761.
- [8] H. Lee, K. Neville, Handbook of Epoxy Resins, McGraw Hill, New York, 1976.

Synthesis of epoxidized polybutadiene using nanoclay as a phase transfer catalyst

Mir Mohammad Alavi Nikje* and Hassan Haji Fathali

Faculty of science, Department of Chemistry, Imam Khomeini International University, Qazvin, Iran

Received February 2010, Revised April 2010, Accepted April 2010

Abstract: Epoxidized polybutadiene was synthesized using in situ generated dimethyl dioxirane (DMD) as an oxidant and Cloisite 30B as a phase transfer catalyst (PTC). The formation of epoxy groups monitored by using FT-IR and NMR spectroscopy methods in various reaction times. In addition, a significant selectivity and significant yield increments have been perceived toward *Cis* carbon-carbon double bonds epoxidation in comparison with *Trans* epoxidation. The method was fast and eco-friendly and can be considered as a versatile method in polybutadiene epoxidation.

Keywords: Epoxidized polybutadiene; In situ generated dimethyl dioxirane (DMD); Cloisite 30B; Phase transfer catalyst (PTC)