



بررسی سنتز و ساختار پلی استر غیر اشباع از مالئیک انیدرید و استایرن اکساید

در محلول و در حالت جامد در ستون سیلیکا

محمد علی سمسارزاده^۱، فاطمه محمدی کاشانی^۲

^۱استاد راهنما، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

semsarzadeh@modares.ac.ir

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

Fateme_polymer1992@yahoo.com

چکیده

پلی استر غیر اشباع دارای کاربردهای فراوانی در ساخت رنگ و قطعات مقاوم است. در این تحقیق با واکنش مالئیک انیدرید و استایرن اکساید در حضور کاتالیست پیریدین و دی متیل آمینو پیریدین در دمای 60°C تا 110°C ، کوپلیمری با ۸۰ درصد تبدیل بدست آمده که ریز ساختارهای آن با استفاده از طیف‌های FTIR و $^1\text{H-NMR}$ گزارش گردیده است. از این نتایج به منظور بررسی پلیمریزاسیون در فاز جامد بدون تشکیل آب و با استفاده از سیلیکا ژل نتایج مثبتی بدست آمده است، بطوریکه ساخت این رزین، مطابق ثبت اختراعات آمریکا است و در جهت افزایش وزن مولکولی بوده که کاربردهای جدید این پلیمر را امکان پذیر می سازد.

کلمات کلیدی: پلی استر غیر اشباع، مالئیک انیدرید، استایرن اکساید، پیریدین، دی متیل آمینوپیریدین

۱. مقدمه

رزین‌های پلی استر غیر اشباع از نوع پلیمرهای رشد مرحله‌ای هستند که از تعامل مخلوط استوکیومتری، اسیدهای دو عاملی غیر اشباع و اشباع، یا انیدرید با الکل دو عاملی، یا اکسایدها ساخته می‌شوند. جزء اسید غیر اشباع برای تشکیل پلیمر با وزن مولکولی پایین ضروری است و در درجه اول از اسیدهای ۱،۲-اولفینی دو عامله مانند اسید مالئیک یا انیدریدها مشتق می‌شوند [۱]. در اصل، غیر اشباعیت مورد نظر در یک پلی استر را می‌توان هم از دی‌ال غیر اشباع و هم اسید غیر اشباع به دست آورد که به علت وجود سایت‌هایی برای کراس لینک شدن در ساخت و کاربرد پلی استر اهمیت بسیاری می‌یابد [۲].

پلی استری شدن یک واکنش تعادلی است و آب به عنوان یک محصول جانبی تولید می‌شود. به منظور رسیدن به تعادل، حذف مداوم آب به بازده بالاتر منجر خواهد شد. اشکال عمده واکنش‌های پلی استری شدن، زمان طولانی واکنش و دمای بالا در شرایط

بالک می‌باشد [۳]. روش دیگر، پلی‌استر را می‌توان با روش کوپلیمریزاسیون حلقه‌گشای کاتالیزوری از اپوکسایدها و انیدریدها بوجود آورد که با در نظر گرفتن تعداد اپوکسایدها و انیدریدها می‌توان به طراحی ساختارهای پلیمری و خواص مورد نظر دست یافت، بدون اینکه محصول جانبی داشته باشند. این‌نوویو پیشگام در تولید پلی‌استر با استفاده از اپوکسایدها و انیدریدها با کاتالیست تترا فنیل پورفیرینات آلومین متوکساید^۳ بود اما مقادیر کم وزن مولکولی و زمان واکنش طولانی مدت (روز) به وضوح یکی از معایب آن سیستم گزارش گردید. کوآتس از یک کاتالیزور بتا دی‌ایمیناتو زینک^۴ استفاده کرد که به‌طور مؤثر در کوپلیمریزاسیون اپوکساید و کربن دی‌اکسید برای تشکیل پلی‌کربنات‌ها و در تولید پلی‌استر به وسیله کوپلیمریزاسیون حلقه‌گشای اپوکسایدها و انیدریدهای حلقوی، قابل استفاده می‌گردد [۴]. در حالیکه بیشتر مطالعات بر اساس پروپیلن اکساید و سیکلو هگزان اکساید صورت گرفته است، استایرن اکساید به عنوان یک مونومر جایگزین از اکسیران‌های دیگر، مانند پروپیلن اکساید یا سیکلو هگزان اکساید با ماهیت الکترون کشندگی و ساختار سفت و سخت آن، به سرعت جایگزین و منجر به پلیمری با دمای شیشه‌ای نسبتاً بالا گردید [۵].

اخیراً دوشائو و حسین نژاد کاتالیزورهای سالین و پورفیرین بر پایه فلز کروم مانند کروم تترا فنیل پورفیرینات^۵ یا سالوفن (کروم کلراید)^۶ در ترکیب با (۴-دی متیل آمینوپیریدین)^۷، کمپلکس‌های مؤثری برای کوپلیمریزاسیون اپوکسایدها و انیدریدهای حلقوی، به ویژه برای کوپلیمریزاسیون استایرن اکساید و انیدریدها پیشنهاد نموده‌اند [۶و۵]. لو و همکارانش نیز نشان دادند که به‌طور قابل توجهی کاتالیزورهای نامتقارن Schiff-base^۸ در مقایسه با کاتالیست‌های مشابه که قبلاً برای کوپلیمریزاسیون حلقه‌گشای استایرن اکساید با مالئیک انیدرید استفاده می‌شد، فعالیت بالاتری از خود نشان می‌دهند [۷].

برای اولین بار شن^۹ و زو^{۱۰} در سال ۲۰۰۰ با استفاده از راکتورهای پر شده با کاتالیست‌های بر پایه سیلیکاژل پلیمریزاسیون متیل متاکریلات را به صورت پیوسته انجام دادند. پایداری ستون پر شده در کنترل پذیری واکنش مثبت گزارش شد [۸]. در سال‌های ۲۰۱۳ و ۲۰۱۴ پروفسور سمسارزاده^{۱۱} و همکاران از طراحی ستون پر شده با آلومینا برای پلیمریزاسیون وینیل استات در حضور کاتالیست کبالت استفاده کردند. این سامانه برای اولین بار در زمینه پلیمریزاسیون رادیکالی کنترل شده در حضور کاتالیست کبالت استیل استونات تحت بررسی قرار گرفت [۹]. در راستای این تحقیقات برای بررسی واکنش‌های مرحله ای ولی از نوع اضافی در ستون پر شده، از واکنش مالئیک انیدرید و استایرن اکساید استفاده گردید. لذا برای این کار واکنش کوپلیمریزاسیون مالئیک انیدرید و استایرن اکساید در حضور کاتالیست‌هایی که در بازار ایران موجود و دارای قیمت کمتر است، مانند پیریدین و دی متیل آمینو پیریدین، صورت گرفت و اثر دما و زمان بر روی درصد تبدیل در خارج از ستون گزارش شد و از این نتایج در پلیمریزاسیون حالت جامد نیز استفاده گردید.

۲. بخش تجربی

مالئیک انیدرید، استایرن اکساید، به‌عنوان مونومر از شرکت مرک بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. پیریدین، دی متیل آمینو پیریدین، هر دو به‌عنوان کاتالیست، تولوئن به‌عنوان حلال واکنش، دی کلرومتان به‌عنوان حلال پلیمر و هپتان به‌عنوان ضد حلال، سیلیکاژل ۶۰ (اندازه ذرات ۲۵۰ میلی متر) در نقش پر کننده ستون، همه از شرکت مرک خریداری شدند.

³ tetraphenylporphyrinatoalumin methoxide

⁴ β -diiminatozinc

⁵ chromium tetraphenylprophyrinato TPPCrCl

⁶ salophenCrCl

⁷ 4-N,N-dimethylamino- pyridine

⁸ asymmetrical Schiff-base catalysts

⁹ Shen

¹⁰ Zhu

¹¹ Semsarzadeh

۲-۱ سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین

در این واکنش مالئیک انیدرید و استایرن اکساید به منظور سنتز پلیمر تراکمی به صورت محلولی در حضور کاتالیست پیریدین با مقادیر مختلف مولی مطابق جدول ۱ به مخلوط ۲,۵ میلی مول استایرن اکساید (۰,۳ گرم) و ۲,۵ میلی مول مالئیک انیدرید (۰,۲۴ گرم) و ۱ میلی لیتر تولوئن به عنوان حلال به یک شیشه آزمایش ۱۰ میلی لیتری که مجهز به همزن مغناطیسی و واشر سیلیکونی برای درب آن بود، اضافه شد. سپس به مدت ۲۰ دقیقه توسط گاز نیتروژن هوا زدایی شد. بعد از هوازدایی، شیشه آزمایش در حمام روغن قرار گرفت و واکنش در دماهای مورد نظر و در زمان های متفاوت پیش رفت. پس از اتمام واکنش مخلوط واکنش در پتریدیش خالی شده و در محیط به مدت ۷۲ ساعت تحت دمای ۲۵ درجه سانتی گراد خشک شد. سپس ماده خشک شده در دی کلرومتان حل و در n -هیپتان رسوب داده شد. بعد از خشک شدن دوباره نمونه ها مانند شرایط قبل، با استفاده از روش وزن سنجی، درصد تبدیل واکنش اندازه گیری شد.

۲-۲ سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست دی متیل آمینو پیریدین

در این واکنش نیز مالئیک انیدرید و استایرن اکساید به منظور سنتز پلیمر تراکمی به صورت محلولی در حضور کاتالیست دی متیل آمینو پیریدین با مقادیر مختلف مولی مطابق جدول ۲ به مخلوط ۲,۵ میلی مول استایرن اکساید (۰,۳ گرم) و ۲,۵ میلی مول مالئیک انیدرید (۰,۲۴ گرم) و ۱ میلی لیتر تولوئن به عنوان حلال به یک شیشه آزمایش ۱۰ میلی لیتری که مجهز به همزن مغناطیسی و واشر سیلیکونی برای درب آن بود، اضافه شد. ادامه روند واکنش همانند آنچه در واکنش با کاتالیست پیریدین پیش رفت، صورت گرفت.

۲-۳ سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین در حالت جامد

در ستون سیلیکا

در این واکنش مالئیک انیدرید و استایرن اکساید به منظور سنتز پلیمر تراکمی در حضور کاتالیست پیریدین و تولوئن به عنوان حلال واکنش، مطابق جدول ۳ به ستون دارای مشخصات هندسی، قطر داخلی ستون: ۱ سانتی متر، قطر خارجی ستون: ۱,۵ سانتی متر، ارتفاع ستون: ۱۰ سانتی متر و پر شده با سیلیکا اضافه شد. آب (C°) ۹۰ در حمام به کمک المنت حرارتی، با استفاده از یک شیلنگ رابط از قسمت پایین به جداره ستون پمپ شده و پس از انتقال حرارت از قسمت فوقانی ستون مجدداً به حمام باز می گردد. بعد از مدت زمان ۴ ساعت مخلوط واکنش از ستون خارج شد و روند جداسازی و وزن سنجی پلیمر بدست آمده، همانند بخش ۲-۱ پیش رفت.

۳- نتایج و بحث

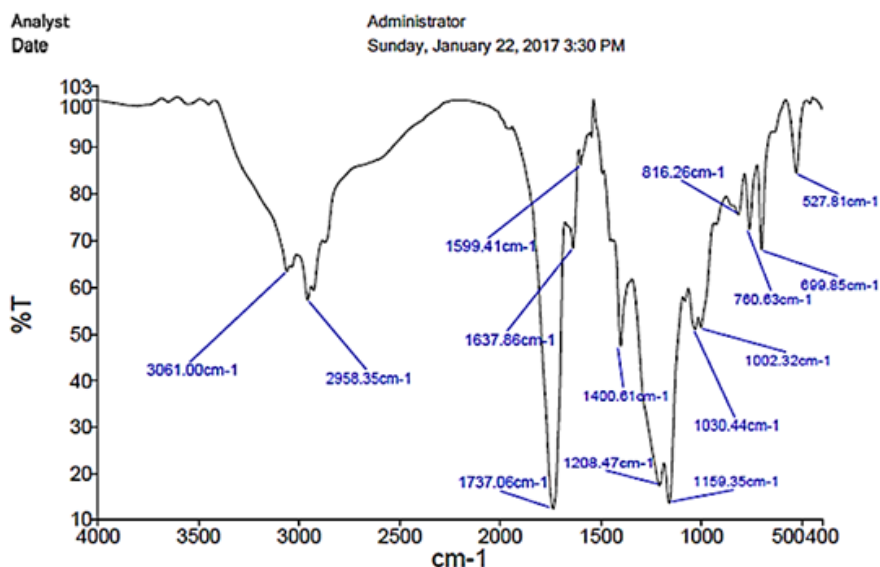
در ابتدا تشکیل کوپلیمر با کاتالیست پیریدین را با استفاده از آزمون های FTIR و $^1\text{H-NMR}$ مورد تأیید قرار داده شد و سپس در مورد درصد تبدیل واکنش ها بحث شد و در آخر سازوکار پیشنهادی از واکنش با کاتالیست پیریدین ارائه گردید.

۳-۱ شناسایی گروه های عاملی و ساختار کوپلیمر سنتزی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با کاتالیست

پیریدین در شرایط محلولی با استفاده از آزمون های FTIR و $^1\text{H-NMR}$

طیف FTIR نمونه کوپلیمر سنتزی با کاتالیست پیریدین در ناحیه عدد موجی بین 400 cm^{-1} تا 4000 cm^{-1} در شکل ۱ نشان داده شده است. در طیف نمونه کوپلیمر سنتز شده با کاتالیست پیریدین نمونه ۱ جدول ۱ در ناحیه عدد موجی cm^{-1} ۳۰۰۰ به بالا پیک های پهن OH دیده نشده است، در عدد موجی 1637 cm^{-1} می توان پیک پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ را مشاهده کرد و از طرفی جفت پیک های 1737 cm^{-1} و 1159 cm^{-1} تاییدی برای وجود گروه استری در نمونه سنتز شده با استفاده از کاتالیست پیریدین است و جفت پیک های 1159 cm^{-1} و 1208 cm^{-1} تاییدی برای وجود گروه C-O-C گروه استری تشکیل

شده است، همچنین پیک های مرتبط به تایید حلقه و تک استخلافه بودن آن (جفت پیک 699 cm^{-1} و 760 cm^{-1}) نیز دیده می شود.



شکل ۱- طیف FTIR نمونه کوپلیمر سنتزی مالئیک انیدرید - استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین

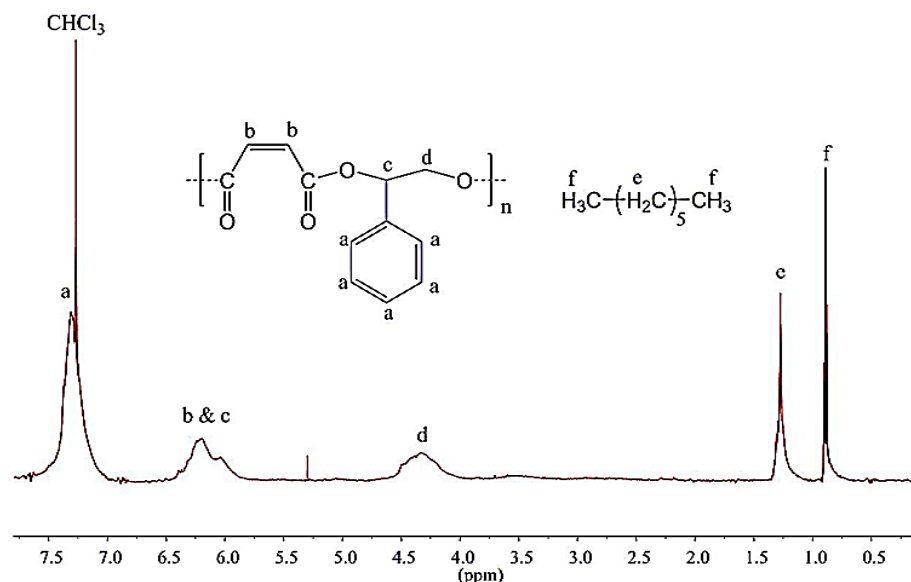
طیف $^1\text{H-NMR}$ پلیمر حاصله از واکنش شماره ۱ در جدول ۱ در حلال کلرفرم دوتره در شکل ۲ نشان داده شده است. پیک های ظاهر شده در ناحیه بین 7.0 ppm تا 7.13 ppm که با نماد a مشخص شده است، به هیدروژن های آروماتیک حلقه مربوط است. پیک های ظاهر شده در ناحیه 6.19 ppm که با نماد b مشخص شده است، مربوط به هیدروژن های پیوند دوگانه است. پیک های ظاهر شده در ناحیه 6.03 ppm و 4.33 ppm مربوط به هیدروژن های استایرن اکسایدی است که در واکنش شرکت کرده است. با توجه به شکل ۳ که مربوط به $^1\text{H-NMR}$ مونومر استایرن اکساید گرفته شده از سایت های معتبر است، چیزی که در آزمون $^1\text{H-NMR}$ مهم می شود، موقعیت های جابجایی شیمیایی پروتون های متصل به کربن c, d است، در حالت مونومری استایرن اکساید پیک های ظاهر شده در زیر 4 ppm است و چون پروتون c نزدیک به حلقه هست در اعداد بالاتر ظاهر می شود. در حالی که وقتی استایرن اکساید در زنجیر قرار می گیرد به خاطر نزدیک شدن به گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) و تشکیل گروه استری به اعداد بالاتر شیفیت می کند و همین روند برای پروتون d نیز رخ می دهد. پس می توان گفت که استایرن اکساید و مالئیک انیدرید باهم واکنش داده و گروه استری را بوجود آورده اند.

همچنین با مقایسه انتگرال های بدست آمده می توان رابطه ۱ را برای این کوپلیمر نشان داد که تأییدی بر تعداد و نسبت های هیدروژن های این کوپلیمر است.

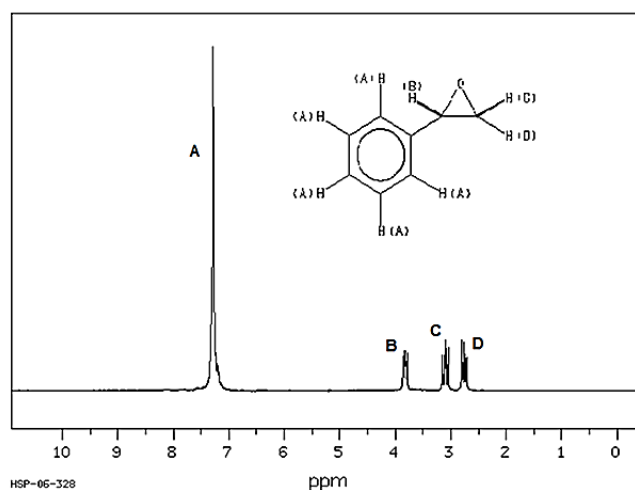
$$I_{1H}(a) = 5I_{1H}(c)$$

$$I_{1H}(b) = I_{1H}(d) = 2I_{1H}(c)$$

(۱)



شکل ۲- طیف $^1\text{H-NMR}$ نمونه کوپلیمر سنتزی مالئیک انیدرید - استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین



شکل ۳- طیف $^1\text{H-NMR}$ استایرن اکساید موجود در سایت

نتایج حاصله از طیف FTIR و $^1\text{H-NMR}$ با نمونه های موجود در مقالات تطابق بسیار زیادی نشان داده است [۷].

۲-۳ بررسی تبدیل واکنش در سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست

پیریدین

جدول ۱ مطابق توضیحات گفته شده در بخش ۲-۱ و تبدیل درصد آن‌ها بر اساس وزن سنجی بدست آمده است. با توجه به داده های بدست آمده افزایش دما بر روند افزایش درصد تبدیل تاثیر مثبتی داشته و با افزایش دما تا ۱۱۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت می توان به تبدیل درصد ۸۰ رسید. در دماهای ۸۰ و ۹۰ درجه سانتی گراد همان طور که مشاهده شده با افزایش زمان واکنش، درصد تبدیل نیز افزایش می یابد. شاید این سؤال پیش بیاید که با افزایش مقدار کاتالیست می توان به تبدیل درصدهای بالاتر دست یافت ولی این مسئله ریسک زیادی در این واکنش و حالت جامد خواهد داشت بگونه ای که با افزایش مقدار کمی کاتالیست امکان ژل شدن محصول به شدت افزایش یافته و به همین دلیل در این نوع واکنش ها ترجیح داده می شود که بجای افزایش کاتالیست زمان واکنش افزایش داده شود تا بتوان از آن نیز در شرایط حالت جامد استفاده نمود.

جدول ۱- کوپلیمریزاسیون مالئیک انیدرید - استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین

نمونه	مقدار میلی مول پیریدین	دما (°C)	زمان (h)	درصد تبدیل (%)
۱	۰,۰۲	۱۱۰	۴	۶۳
۲	۰,۰۳	۱۱۰	۴	ژل
۳	۰,۰۲	۱۱۰	۵	۸۰
۴	۰,۰۲	۹۰	۲	۳۷
۵	۰,۰۲	۹۰	۴	۵۸
۶	۰,۰۲	۹۰	۶	۶۲
۷	۰,۰۲	۹۰	۸	۶۸
۸	۰,۰۳	۹۰	۲	ژل/۴۳
۹	۰,۰۳	۹۰	۴	ژل
۱۰	۰,۰۲	۸۰	۲	۳۳
۱۱	۰,۰۲	۸۰	۵	۶۰
۱۲	۰,۰۳	۸۰	۶	۶۵
۱۳	۰,۰۲	۶۰	۴	۴۵
۱۴	۰,۰۳	۶۰	۵	۵۴

۳-۳ بررسی تبدیل واکنش در سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست

دی متیل آمینو پیریدین

جدول ۲ مطابق توضیحات گفته شده در بخش ۲-۲ و تبدیل درصد آن‌ها بر اساس وزن سنجی بدست آمده است که دیده شده روند افزایش دما تأثیری مناسبی بر افزایش درصد تبدیل واکنش ندارد، و با توجه به داده‌ها می‌توان اینطور نتیجه گرفت که با حضور این کاتالیست و افزایش دما پیوند دوگانه موجود در مالئیک انیدرید باز شده و باهم واکنش داده و تبدیل به ژل غیرقابل حل شده است. وقتی دما را از ۱۱۰ به ۹۰ درجه سانتی‌گراد رسانده شده این روند ژل شدن کمتر اتفاق افتاده و وقتی ماده باقی‌مانده را بعد از خشک شدن در دی کلرومتان و هپتان رسوب داده شد، مقداری پلیمر در نمونه دیده شد که حاصل مالئیک انیدرید باقی مانده ای است که تبدیل به ژل نشده است. متعاقباً وقتی دما کاهش داده شد میزان درصد تبدیل بدون پدیده ژل شدن افزایش یافته است. با افزایش میزان کاتالیست نیز می‌توان به درصد تبدیل بالاتری از این واکنش دست یافت ولی خطر ژل شدن زیادتر می‌گردد.

جدول ۲- کوپلیمریزاسیون مالئیک انیدرید - استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست دی متیل آمینو پیریدین

نمونه	مقدار میلی مول DMAP	دما (°C)	زمان (h)	درصد تبدیل (%)
۱	۰,۰۲	۱۱۰	۱	ژل
۲	۰,۰۲	۹۰	۲	ژل/۴۷
۳	۰,۰۲	۹۰	۴	ژل / ۲۷
۴	۰,۰۲	۸۰	۴	۴۵
۵	۰,۰۱	۸۰	۴	۴۰
۶	۰,۰۲	۶۰	۴	۴۱
۷	۰,۰۲۵	۶۰	۴	۵۵

۳-۴ بررسی تبدیل واکنش در سنتز کوپلیمر تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین در حالت جامد در ستون سیلیکا

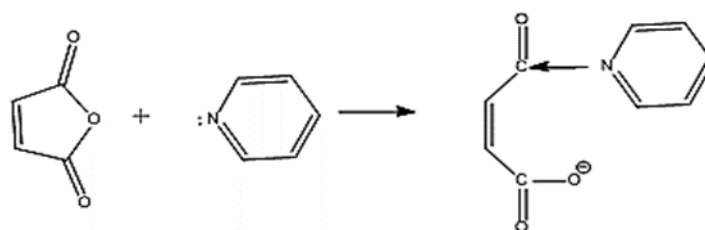
جدول ۳ مطابق توضیحات گفته شده در بخش ۲-۳ و تبدیل درصد آن‌ها بر اساس وزن سنجی بدست آمده است. داده‌ها نشان داده که این واکنش در ستون پرشده با سیلیکا و در حالت جامد صورت گرفته و این در حالی است که هیچگونه همزنی در شرایط واکنش وجود نداشته است. پلیمرهای بدست آمده از خارج ستون به شدت رنگ قهوه‌ای داشته ولی در حالت جامد، سیلیکای موجود در ستون توانایی جذب بالای رنگ پلیمر را داشته و آنرا تبدیل به پلیمری زرد رنگ درآورده ولی از طرفی با افزایش سیلیکا باعث کاهش درصد تبدیل پلیمر شده است.

جدول ۳- کوپلیمریزاسیون مالئیک انیدرید - استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین در در حالت جامد در ستون سیلیکا

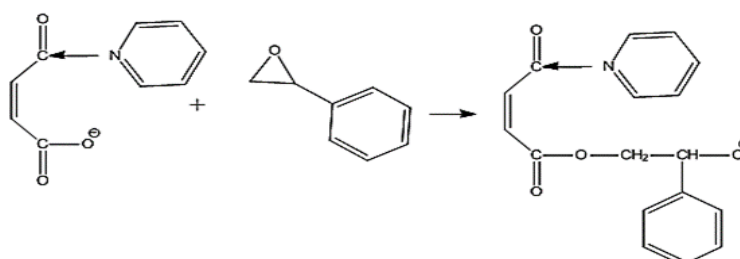
درصد تبدیل (%)	ارتفاع سیلیکا (Cm)	[SO] : [MA] : [PYR] [Mol] : [Mol] : [mMol]	نمونه
۱۵	۲	۲,۵ : ۲,۵ : ۰,۰۰۲	۱
۲۵	۴	۱۰ : ۱۰ : ۰,۰۸	۲
۵۰	۱	۱۰ : ۱۰ : ۰,۰۸	۳

۳-۴ سازوکار واکنش کوپلیمریزاسیون تراکمی مالئیک انیدرید و استایرن اکساید با استفاده از کاتالیست پیریدین

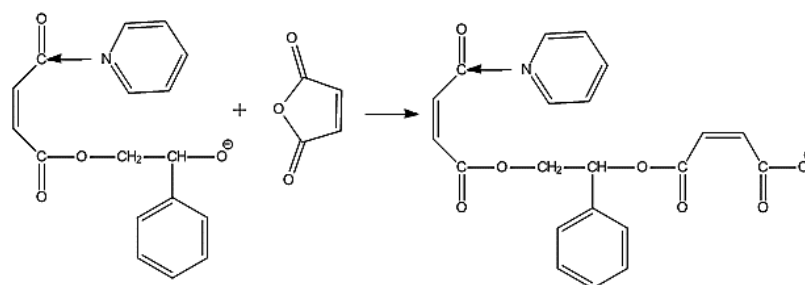
(۱) فعال سازی مالئیک انیدرید با پیریدین، در واقع این فعال سازی مالئیک انیدرید موجب غیر فعال شدن پیریدین می‌شود و این ترکیب انیدرید- پیریدینی می‌تواند باعث جلوگیری هموپلیمریزاسیون اپوکساید شود [۱۰].



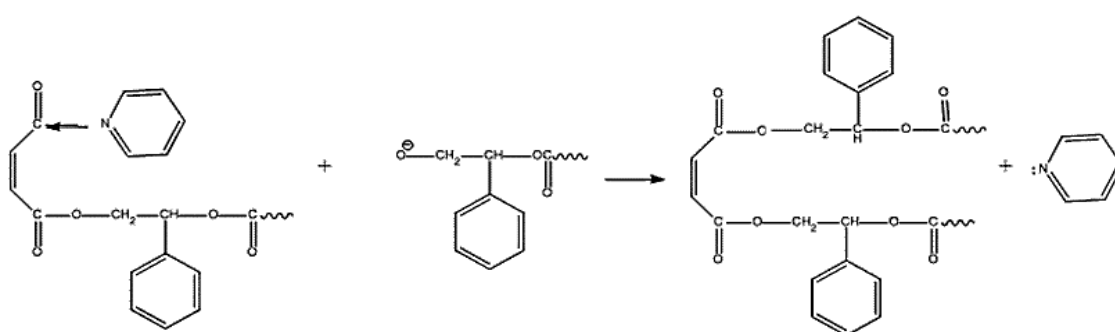
(۲) واکنش آنیون کربوکسیل با اپوکساید:



۳) واکنش آنیون آلکوکساید با انیدرید که با ادامه این روند می‌توان به پلی‌استر دست یافت.



۴) جانشین‌سازی پیریدین با یون آلکوکسید نیز به پلی‌استر منجر می‌شود:



۵) واکنش ژل شدن در سیستم‌های با وجود اپوکسایدها با واکنش خیلی کمی از انیدریدها می‌تواند رخ دهد، بدین گونه که احتمالاً یک آنیون به یکی از فرم‌های رزونانسی مالئیک انیدرید متصل می‌شود و منجر به محصولی دوغاملی شده که توانایی کراس لینکی را بالا می‌برد و از آنجا که این واکنش را باید بتوان در حالت جامد نیز مورد استفاده قرار داد، زمان، غلظت و دما باید بدور از شرایط ژل شدن باشد.

۴- نتیجه‌گیری

کوپلیمریزاسیون مالئیک انیدرید و استایرن اکساید به صورت اضافی ولی مرحله ای است که مقدار تبدیل درصد آن تا ۸۰٪ بدون تشکیل آب با کاتالیست پیریدین با افزایش دما، ازدیاد می‌یابد. استفاده از این واکنش در پلیمریزاسیون فاز جامد نشان داد که پلیمریزاسیون در ستون حاوی سیلیکا ژل نیز امکان پذیر است و ادامه واکنش در آن با نوآوری جدید در فاز جامد آماده ساخت است.

- 1) Shah, M; Zondervan, E; Haan, A. (2011), "Process Modeling for the Synthesis of Unsaturated Polyester", *Polymer Engineering & Science*, 51(12), 2495–2504.
- 2) Mohammad, N.A., (2007). "Synthesis, characterization and properties of the new unsaturated polyester resins for composite applications", (Doctoral dissertation, USM)..
- 3) Loo, M.B, 2010, "Microwave-Assisted Polycondensation Reactions of Anhydrides with Glycols", Master Thesis Project: P&E-2396.
- 4) Hosseini Nejad, E. and Paoniasari, A. (2013). "Catalytic Ring-Opening Copolymerization of Limonene Oxide and Phthalic Anhydride: Toward Partially Renewable Polyesters". *Macromolecules*, 46 (3), pp 631–637.
- 5) Liu, J. and Bao, Y.-Y. (2013). "Binuclear chromium–salan complex catalyzed alternating copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides". *Polymer Chemistry*, 4(5), 1439-1444.
- 6) Hosseini Nejad, E. Paoniasari, A. (2013). "Semi-aromatic polyesters by alternating ring-opening copolymerisation of styrene oxide and anhydrides", *Polymer Chemistry*, 3(5), 1308–1313
- 7) Liu, Dengfeng, et al. (2015). "Alternating ring-opening copolymerization of styrene oxide and maleic anhydride using asymmetrical bis-Schiff-base metal (III) catalysts." *Catalysis Science & Technology* 5(1) : 562-571.
- 8) Shen, Y. Zhu, S. Zeng, F. & Pelton, R. H. (2000). Atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate by silica gel supported copper bromide/multidentate amine. *Macromolecules*, 33(15), 5427-5431.
- 9) M. A. Semsarzadeh, P. Alamdari, (2013). Cobalt-Mediated Radical Polymerization of Vinyl Acetate in an Alumina Column Using Suspended Poly Vinyl Acetate. *Polym Res*, 20, 276
- 10) Fischer, R. F. (1960). "Polyesters from epoxides and anhydrides." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 44.143: 155-172.

Investigation of the Synthesis and Structure of Unsaturated Polyester from Maleic Anhydride and Styrene Oxide in Solution and in Solid State Using Column of Silica

Mohammad Ali Semsarzadeh

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering ,
University of Tarbiat Modares, Tehran, Iran, semsarzadeh@modares.ac.ir

Fatemeh Mohammadi Kashani

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering,
University of Tarbiat Modares, Tehran, Iran, Fateme_polymer1992@yahoo.com

Abstract. Unsaturated polyester used in paint and high strength material. In this research maleic anhydride and styrene oxide were used with pyridine and dimethylaminopyridine to make the unsaturated polyester of 80% yield at 60 °C-110 °C. The structure of the polyesters were studied by FTIR and ¹H-NMR. The results were used to study the solid state polymerization of this reaction reported from the recent U.S patent. Silica gel used in the column indicated that the conversion is positive that makes the investigation of solid state polymerization possible.

Keywords: Unsaturated polyester, Maleic anhydride, Styrene oxide, Pyridine, Dimethylaminopyridine