भारतीय वैज्ञानिक एवं औद्योगिक अनुसंधान पत्रिका
वर्ष 18 अंक 1 जून 2010 पृ. 43-45

सूक्ष्म-तरंगों द्वारा निर्मित अलसी के तेल पर आधारित पॉलीऑल का अध्ययन

इरम शरमीन, दीवान अकरम, आरती वशिष्ठ, मो. यासीन शाह, फ़हमीना ज़फर एवं शरीफ अहमद
मैटीरियल्स शोध प्रयोगशाला, रसायन विज्ञान विभाग
जामिया मिल्लिया इस्लामिया, नई दिल्ली-110025

सारांश : घटते हुए पेट्रोलियम स्रोत एवं बढ़ती हुई पर्यावरणीय समस्याओं के कारण वनस्पति तेलों का प्रयोग कम अणुभार के बहुलकों जैसे पॉलीइस्टर, एल्किड, पॉलीएस्टर एमाइड, पॉलीइथर एमाइड, पॉलीइपॉक्सी, पॉलीयूरेथेन, पॉलीऑल आदि के संश्लेषण हेतु अधिक मात्रा में हो रहा है जिनका प्रयोग ल्यूबरिकेन्ट, एडहेसिव्ज़, बायोड़ीज़ल, कॉस्मेटिक्स एवं परतीय पदार्थ के क्षेत्र में संभव है। सामान्यतः इन बहुलकों का संश्लेषण बहु-पद विधि द्वारा उच्च तापमान एवं समय अवधि में कार्बनिक विलायकों की उपस्थिति में होता है। उपर्युक्त कमियों के निवारण हेतु अलसी के तेल पर आधारित पॉलीऑल का संश्लेषण सूक्ष्म तरंगों की प्रभा द्वारा कार्बनिक विलायक की अनुपस्थिति में किया गया। पॉलीऑल के नमूने को जाँच-परख कर इसके रासायनिक एवं यांत्रिक गुणों से मानक प्रयोगशाला विधि द्वारा पॉलीऑल की संरचना का विकिरण परीक्षण इसके स्पैक्ट्रल आँकड़ों (FTIR, NMR) द्वारा किया गया। प्रयोग के परिणामस्वरूप पाया गया कि पारंपरिक तापीय विधि द्वारा संश्लेषित पॉलीऑल की तुलना में इस विधि द्वारा कम अवधि में उच्च विशेषताओं के पॉलीऑल का संश्लेषण संभव है।

Studies on microwave synthesized polyol linseed oil

Eram Sharmin, Deewan Akram, Arti Vashishth, Md Yaseen Shah,
Fahmina Zafar & Sharif Ahmad
Materials Reaearch Laboratory, Department of Chemistry,
Jamia Millia Islamia, New Delhi - 110 025

Abstract

Depleting petroleum resources and increasing environmental concerns have accelerated the utilization of vegetable oils in the development of low molecular weight polymers like polyesters, alkyds, polyester amides, polyether amides, polyepoxies, polyurethanes, polyols and others, which are used in the field of lubricants, adhesives, biodiesel, cosmetics and coating materials. Generally, these polymers are synthesized by multi-step process at high temperatures and time periods in the presence of volatile organic solvents. To overcome the aformentioned drawbacks, polyol from linseed oil was synthesized through micro-wave irradiation in the absence of any organic solvent. Polyol sample was characterized by physico-chemical analysis through standard laboratory methods. The structure of polyol was confirmed by spectral analysis (FTIR, NMR). It was found that in comparison to the polyol synthesized by conventional methods, it was possible to develop linseed polyol with shorter period by this technique.

प्रस्तावना

वनस्पति तेल एक विशाल, सुआधारित, अहानिकारक, अप्रदूषित, जैव-अपघटीय परिवार है। यह उन बहुलकों को प्रदान करने में सफल है जिनका उपयोग अधिक मात्रा में पेट्रोलियम पर आधारित उत्पादकों के विकल्प में सक्षम है। वनस्पति तेलों पर आधारित बहुलक जैसे एल्किड, पॉलीएस्टर एमाइड, पॉलीइथर एमाइड, पॉलीयूरेथेन, पॉलीइपॉक्सी पॉलीओल्स, पॉलीएस्टर अनेक औद्योगिक क्षेत्रों में उपयोग में लाए जाते हैं [1-4]। इन बहुलकों का संश्लेषण पारंपरिक अभिक्रियाओं द्वारा अधिक तापमान एवं समय अवधि में होता है। कुछ उदाहरणों जैसे (1) संभावित अप्रत्याशित अभिक्रियाओं, एवं (2) विषमरूपी तापन

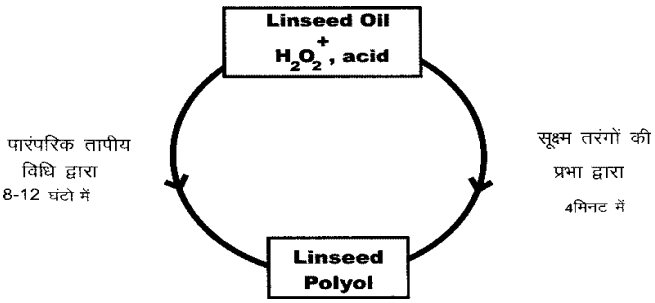
(अभिक्रिया हेतु पात्रों का बाहरी तापन) से अच्छी उत्पत्ति का आश्वासन नहीं होता। हरित-रसायन क्रांति उन सुरक्षित संश्लेषण विधियों का समथर्न करती है जो नवीनीकरणीय स्रोतों का उपयोग करते हुए सामान्य तापमान पर अहानिकारक, अवशेष रहित एवं सरल अभिक्रिया द्वारा होती है[5]। पिछले कुछ वर्षों में सूक्ष्म-तरंगों की प्रभा की सहायता से हुई संश्लेषण तकनीक को बहुलक विज्ञान क्षेत्र में अत्यधिक महत्ता प्राप्त हुई है। यह तकनीक महत्वपूर्ण विशेषतायें जैसे अभिक्रिया तापमान पर सजातीय तापन नियंत्रण, सुगठित, निश्चित-चुम्बकीय विलोडन एवं उत्कृष्ट सुरक्षा गुण दर्शाते हैं जिससे वर्तमान काल में सूक्ष्म-तरंग चलित तन्दूर हमारे रसोईघरों के साथ-साथ हमारी प्रयोगशालाओं एवं उद्योगों में प्रवेश कर गए हैं[6,7,8]।

इस शोध कार्य में सूक्ष्म-तरंगों की प्रभा द्वारा अलसी के तेल से पॉलीऑल के संश्लेषण का सर्वप्रथम प्रयत्न किया गया एवं एक घरेलू सूक्ष्म-तरंग चलित तन्दूर में इसका प्रयोग किया गया है। अलसी का तेल उत्तम शुष्क धर्म विशेषता दर्शाता है जिससे इसका प्रयोग व्यापक रूप में परतीय पदार्थों में होता है। पॉलीऑल एक महत्वपूर्ण भवन-खंडक के रूप में पॉलीयूरेथेन के संश्लेषण हेतु उपयुक्त है। यह पॉलीऑल वनस्पति बीजों के तेलों की हाइड्रोफार्मीकरण/ ओजोनीकरण अभिक्रिया के उपरान्त हाइड्रोजनीकरण अभिक्रिया द्वारा इपॉक्सिकरण अभिक्रिया के उपरान्त जलअपघटन एवं किण्वन अभिक्रिया द्वारा प्राप्त होता है[9, 10]। इन कार्यप्रणालियों की सफलतापूर्वक निष्पत्ति अलसी, करंज, सोयाबीन, कैनोला, रबर बीज आदि के वनस्पति तेलों पर संभव हुई है। यद्यपि उपरोक्त संश्लेषण प्रणालियां बहुचरणीय एवं दीर्घकालीन अभिक्रियाएं दर्शाती हैं तथा कुछ ऐसे भी उदाहरण है जिनमें अधिक तापमान का प्रयोग भी होता है।

इस शोध कार्य मे सूक्ष्म-तरंग तकनीक का लाभ उठाते हुए अलसी के तेल पर आधारित पॉलीऑल का संश्लेषण अत्यधिक घटित समय अवधि में किया गया है। संश्लेषित पॉलीऑल का विशेषीकरण स्पेक्ट्रल एवं भौत-यांत्रिकी विश्लेषण द्वारा किया गया। इन परिणामों का तुलनात्मक अध्ययन पारंपरिक रूप से निर्मित अलसी के तेल में व्युत्पन्न पॉलीऑल से किया गया[10-12]।

सामग्री एवं विधि

अलसी के बीजों (स्थानीय बाजार से) को सुखाकर, चूर्ण रूप में पीसकर इसका निष्कर्षण किया गया। निष्कर्षण सॉक्सलेट यंत्र द्वारा पेट्रोलियम ईथर विलयन (क्वथनांक, 60-80°C) पर किया गया। हाइड्रोजन परऑक्साइड (30%) [H_2O_2], सल्फ्यूरिक एसिड [H_2SO_4] एवं ग्लेशियल एसीटिक एसिड [CH_3COOH] (मर्क, मुंबई, भारत) का प्रयोग जैसे पाए गए वैसे ही किया। प्रयोग के लिये सूक्ष्म-तरंग चलित घरेलू तंदूर (नमूना LGMS 1927C) का उपयोग किया गया जो 230V- 50Hz आवृत्ति पर कार्य करता है।



चित्र 1 — Lpol एवं Mic-Lpol का संश्लेषण

Mic-Lpol निर्माण विधि : अलसी के तेल, CH_3COOH एवं H_2O_2 (कुछ बूंदें H_2SO_4 के साथ) को एक औंधी कीप से ढक कर फ्लास्क में रखा गया। इस मिश्रण सहित फ्लास्क को विभिन्न सूक्ष्म तरंगों की शक्ति से विभिन्न अवधि के लिये अनुकूलतम शक्ति एवं अभिक्रिया समय अवधि पाने के लिये प्रतिपादित किया गया।

प्रयोग विधियां : LO, Lpol और Mic-Lpol का स्पैक्ट्रा पर्किन एल्मर यंत्र 1750 FTIR स्पैक्ट्रोफोटोमीटर (नॉरवॉल्क, सी.टी.) द्वारा NaCl सेल के प्रयोग से किया गया। ^{1}H-NMR और ^{13}C-NMR स्पैक्ट्रा JEOL GSX 300 MHz FX-1000 स्पैक्ट्रोफोटोमीटर द्वारा किया गया, जिसमें क्रमानुसार ड्यूटिरेटेड क्लोरोफार्म [$CDCl_3$] और डाइमिथाइल सल्फॉक्साइड [DMSO] विलयन तथा टेट्रामिथाइल सिलेन [TMS] को आंतरिक स्टैंडर्ड के रूप में लिया गया था। भौत-रासायनिक विश्लेषण (आयोडीन मान, हाइड्रॉक्सिल मान, साबुनीकरण मान, अपवर्तनांक, इन्हेरेन्ट विस्कॉसिटी और आपेक्षित घनत्व) का निर्धारण अति उत्तम विधियों द्वारा सामान्य तापमान पर किया (28°C-30°C) गया।.

परिणाम एवं विवेचना

पॉलीऑल की निर्माण कला एल्कीन की हाइड्रॉक्सीकरण क्रियाविधि के समान होती है जहां इपॉक्साइड इन्टरमीडिएट बनता है। पुनः इसका कार्बन-कार्बन द्विबन्ध पर एन्टी-योग अभिक्रिया के अनुकूल एसिड-जल अपघटन होता है व 1,2-डाईऑल का निर्माण होता है[11,12]।

सामान्यतः पॉलीऑल का संश्लेषण, हाइड्रोफार्माइलीकरण, ओज़ोनीकरण या एन्जाइमेटिक विघटन विधि के समान एक बहुचरणीय प्रक्रिया है जो अधिक तापमान पर होती है। पारंपरिक परएसिड अभिक्रिया द्वारा पूर्ण हाइड्रॉक्सीकरण अभिक्रिया हेतु 8-12 घंटे की आवश्यकता होती है। परन्तु सूक्ष्म-तरंग तकनीक द्वारा अभिक्रिया का समय घटकर मात्र चार मिनट हो जाता है। इस तथ्य की संक्षिप्त व्याख्या अगले अनुच्छेद में प्रस्तुत है।

पारंपरिक प्रणालियों द्वारा रासायनिक अभिक्रियाओं में ऊष्मा का स्थानान्तरण अभिक्रिया मिश्रण के पात्र की दीवार से होता है, जो पात्र की दीवार पर स्थानीय अतिरिक्त तापन एवं उच्च-तापमान उत्पन्न करते हैं। इस असमांगी तापन के कारण अतिरिक्त उत्पादक उत्पन्न हो जाते हैं। यहां उष्मीय ऊर्जा पदार्थ की सतह पर विकिरण ऊष्मा या संवहन तापन द्वारा परित्रित होती है। सूक्ष्म-तरंग तंदूर में सूक्ष्म-तरंगों की प्रभा द्वारा रासायनिक अभिक्रिया उन अणुओं में होती है जो ध्रुवीय क्षमता दर्शाते हैं। यहां विद्युत-चुम्बकीय क्षेत्र में आणविक घूर्णन, घर्षण व परिक्रमण के कारण अत्यधिक ताप उत्पन्न होता है जो शीघ्रतम रासायनिक अभिक्रिया में सहायक है। यहां सूक्ष्म-तरंगों की ऊर्जा विद्युत चुम्बकीय स्रोत के साथ आणविक आकर्षण द्वारा सीधे अभिक्रिया मिश्रण में स्थानान्तरित होती है। इससे फ्लास्क अंतरवस्तु का शीघ्र, चयनात्मक, सीधा एवं समांगी तापन बहुत कम समय अवधि में अच्छे उत्पादन हेतु सहायक है। पारंपरिक तापन की अपेक्षा इस तकनीक में पात्र की दीवारें सम्मिलित नहीं हैं। इस कारण स्थानीय अतिरिक्त तापन द्वारा क्षति जैसे अतिरिक्त अभिक्रिया, कम उत्पादन, इत्यादि यहां सम्पूर्ण रूप से विलुप्त हैं[6-9]।

Mic-Lpol के स्पैक्ट्रल आँकड़े विशेष अवशोषित बैड एवं पीक -OH (3429.4cm^{-1}, $\delta = 5.26\text{-}5.30$ppm एवं $\delta = 59.8\text{-}60$ppm क्रमानुसार IR, ^{1}H-NMR एवं ^{13}C-NMR स्पैक्ट्रा पर) को दर्शाते हैं। विद्यमानता के साथ-साथ घटित क्षमता वाली $\delta = 5.34$ppm और $\delta = 130\text{-}125$ppm बची हुई LO की असंतृप्ता के लिये है। पॉलीऑल में पारंपरिक प्रणाली द्वारा जो संरचना बनती है वह Mic Lpol की संरचना की पुष्टि करती है[11,12]।

भौतिक-यांत्रिक परीक्षण समान परिणाम, जैसा कि Lpol में होता है, को दर्शाता है।

निष्कर्ष

Mic-Lpol का संश्लेषण Lpol की अपेक्षा अत्यधिक कम समय अवधि में हुआ। तथापि, Mic-Lpol संरचनात्मक एवं भौतिक-यांत्रिक गुणधर्म Lpol के समान दर्शाता है। इस कारण अलसी के तेल पर आधारित पॉलीऑल उत्पन्न करने के लिये सूक्ष्म-तरंग की तकनीक एक उपयोगी उपकरण समान उपयुक्त है। समान रूप से सूक्ष्म-तरंग की तकनीक का लाभ उठाते हुए वनस्पति तेलों पर आधारित बहुलकों का अच्छा उत्पादन कम समय अवधि में एक सम्पूर्ण कुटुम्ब के समान विकसित हो सकता है जो चिकनाई, चिपकाने वाले पदार्थ, स्याही, सौंदर्य प्रसाधन, ईंधन व परत पदार्थ में पारंपरिक प्रणाली द्वारा संश्लेषित बहुलकों के समान आश्चर्यजनक बहुमुखी प्रयोग पा सकते हैं।

आभार

RA ग्रांट्स न. 9/466 (0102) 2K8-EMR-1 और 9/466 (0092) 2K7-EMR-1 के लिए क्रमानुसार डा. इरम शरमीन और डा. फ़हमीना जफर CSIR, का आभार प्रकट करती हैं। दीवान अकरम, आर्ती वशिष्ठ व मो. यासीन शाह वित्तीय सहायता हेतु U.G.C. का आभार व्यक्त करते हैं।

संदर्भ

1. ओकीमेन एफ ई, पवित्थरैन सी एवं बकारे आर ओ, *यूरोपियन जर्नल ऑफ लिपिड साइंस एन्ड टैक्नोलॉजी,* **107** (2005) 330-336.
2. खोट एस एन, लसकाला जे जे, कैन ई, मौर्ये एस एस, विलियम जी आई, यामेसे जी आर, कौसीफौग्लू एस एच एवं वूल आर पी, *जर्नल ऑफ एप्लाइड पॉलीमर साइंस,* **82** (2001) 703-723.
3. गनर एफ एस, यागसी वाय एवं एरसीयस ए टी, *प्रोग्रेस इन पॉलीमर साइंस,* **31** (2006) 633-670.
4. गंसटोन एफ, *यूरोपियन जर्नल ऑफ लिपिड साइंस एन्ड टैक्नोलॉजी,* **103** (2001) 307-314.
5. टैंग एस, बॉर्नी आर, स्मिथ आर एवं पॉलिएकॉफ एम, *ग्रीन कैमिस्ट्री,* **10** (2008) 268-269.
6. हूगेनबूम आर एवं शूबर्ट यू एस, *मैक्रौमॉलीक्यूल्स रैपिड कम्यूनिकेशन,* **28** (2007) 368-386.
7. दास एस, मुखोपाध्याय ए के, दत्ता एस एवं बासू डी, बूलेटिन मैटीरियल *साइंस,* **31** (7) (2008) 943-956.
8. नचटर एम, ऑन्डरूचका बी, बौनराठ डब्ल्यू एवं गम ए, *ग्रीन कैमिस्ट्री,* **6** (2004) 128-141.
9. ब्लैकवेल एच इ, *ऑर्गेनिक बायोमॉलीक्यूलर कैमिस्ट्री,* **1** (2003) 1251-1255.
10. पेट्रविक जेड एस, *पॉलीमर रिव्यू,* **48** (2008) 109-155.
11. शरमीन ई, अशरफ एस एम एवं अहमद एस, *इंटरनेशनल जर्नल ऑफ बायोलॉजिकल मैक्रोमॉलिक्यूल्स,* **40** (2007) 407-422.
12. अकरम डी, शरमीन ई एवं अहमद एस, *मैक्रोमॉलिक्यूलर सिम्पोजिया,* **277** (2009) 130-137.