

کردن لاستیک نیتریل به روش دستگاهی

Quantitative and Qualitative Study of Parameters of Hydrogenation Reaction of
Nitrile Rubber by Instrumental Method

فرود عباسی سورکی^{۱*}، سیدمهرداد حلیلیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر، پانزدهم تیرماه، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۰/۹/۸، پذیرش: ۱۳۹۰/۱۲/۸

مکیده

یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی الاستومرهای دی‌ای هیدروژن‌دار کردن آنهاست که از این راه خواص فیزیکی و شیمیایی الاستومر مورد می‌باشد. بیونکه دوگانه موجود در زنجیر پلیمر مکان مستعدی برای تخریب اکسایشی، گرمایی و ایزومی است. با سوسان زنجیر اصلی پلیمر هنوز زیادی در مقاومت الاستومر در برابر عوامل تخریبی ایجاد می‌شود. در این پژوهش، لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده با استفاده از کاتالیزور هسکل-لادوم بر پایه کوبن تهیه شد و اثر پارامترهای مختلف واکنش بر درصد هیدروژن‌دار شدن مورد مطالعه قرار گرفت. روش‌های شیمیایی FTIR و H-NMR برای تعیین درصد سرنگی استفاده و مشخص شد که درصد هیدروژن‌دار شدن با افزایش زمان و دما در محفظه ثابت شش و کاتالیزور افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: الاستومرهای غیرشده، هیدروژن‌دار کردن، لاستیک نیتریل، لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار، ناهمگنی

Key Words: unsaturated elastomers, hydrogenation, NBR, HNBR, heterogeneous

عایقه‌ها و [۱]

مقدمه

ساختار و خواص پلیمرهای هیدروژن‌دار شده به ساختار پلیمر اولیه و درصد هیدروژن‌دار شدن بستگی دارد. بلورینگی پلیمر با افزایش درصد هیدروژن‌دار شدن افزایش می‌یابد. ولی دمای انتقال شیشه‌ای پلیمر نسبت به نوع پلیمر اولیه می‌تواند افزایش یا کاهش داشته باشد. با هیدروژن‌دار کردن الاستومر ۴۰.۱ پلی‌بوتادی-ان، پلی‌اتیلن بلوری حاصل می‌شود (واکنش ۱):

هیدروژن‌دار کردن پلیمرها در اوایل سال ۱۹۰۰ مورد توجه اشتودینگر، هریس و یومر قرار گرفت. بهترین کارهای اولیه و کشفهای هیدروژن‌دار کردن روی شکست زنجیرهای پلیمری برای تشکیل مایعات، گازها و روغن‌ها معطوف بود. هدف از این روش، سنتز موخه‌های مویز و روغن‌های روان‌کننده و محصولات برای پوششها و

*سازمان همکاری‌ها، آید: Labbasio.proxy.ip.ac.ir

جدول ۱ - حابجایی سینمایی پروونها در HNDK و HSDN [۱۰]

نوع پروونها	حابجایی سینمایی
-CH=CH-	۵/۵
[-CH(CN-)]	۲/۶
(-CH=CH-CH _۲ -)	۲/۱
[-CH _۲ -CH(CN)-]	۱/۶۵
-CH _۲ - of HNBR	۱/۲۵
-CH _۲ - of HNBR	۰/۸

جدول ۱ - مقایسه خواص FDS هیدروژن‌دار شده و UDFU [۱۱]

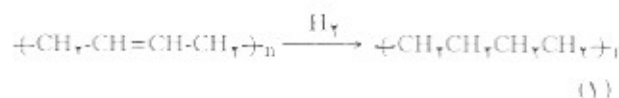
خاصیت	پلی بوتادی‌ان هیدروژن‌دار شده	پلی اتیلن سبک
مقاومت کششی (MPa)	۱۶/۲	۱۳/۱
ازدیاد طول (%)	۷۵۰	۶۰۰
مدول سفلی (MPa)	۱۰۳/۴	۱۳۷/۹
نقطه شکست (°C)	< ۷۳	< ۷۳
مقاومت صربه، آیزود	a	a
صربش شکست	۱/۵۰	۱/۵۱

۱۱. کششگی در نمونه‌ها مشاهده شد.

(S_{Bmv} S)، (درصد ایزومر وینیل متوسط: ۱۱۷)، یک پلیمر دسته‌ای با پایداری اکسایشی و گرمایی بسیار عالی بدست می‌آید.

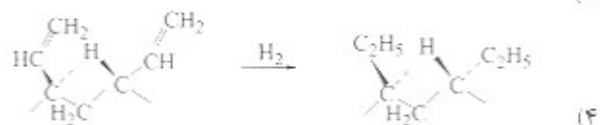
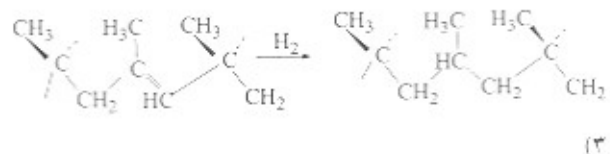
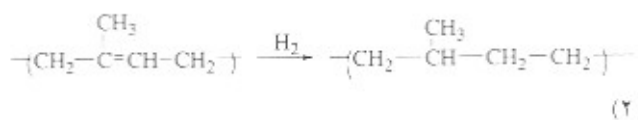
هیدروژن‌دار کردن پلیمرهای سیر نشده عامل‌دار مشکلات ویژه‌ای را به همراه دارد، زیرا بسیاری از گروه‌های عاملی باعث غیرفعال یا سمی شدن کاتالیزورهای آلی فلزی و اکسیدهای هیدروژن‌دار کردن می‌شود. این مسئله برای گروه‌های عاملی آمینی یا کربوکسیلی بسیار جدی‌تر است، زیرا سمیت کاتالیزور از واکنش هیدروژن‌دار شدن جلوگیری می‌کند و باعث کاهش درصد تبدیل واکنش می‌شود. از این رو، در صورت وجود این گروه‌ها باید از کاتالیزورهای مناسب یا روش‌های غیر کاتالیزوری یا از عوامل پوشاننده با محافظت کننده گروه‌های عاملی استفاده کرد [۵،۶]. مثلاً، از دی‌آمییدها برای هیدروژن‌دار کردن پلیمرهای سیر نشده دارای گروه‌های عاملی -CN، -PO(OCH_۲)_۲-NaSO_۳ و از بورتی فلوئورید به عنوان عامل محافظت کننده گروه‌های آمینی برای هیدروژن‌دار کردن پلی بوتادی‌ان به همراه وینیل استفاده می‌شود.

روش‌های زیادی برای سیر شدن پیوندهای دوگانه اولفینی وجود دارد. کاتالیزورهای تاهمگن و همگن می‌توانند برای این منظور بکار روند. این کاتالیزورها هر کدام محاسن و معایب خاص خود را دارند. شرح ۱ روش‌های مختلف هیدروژن‌دار شدن را شان می‌دهد [۷].



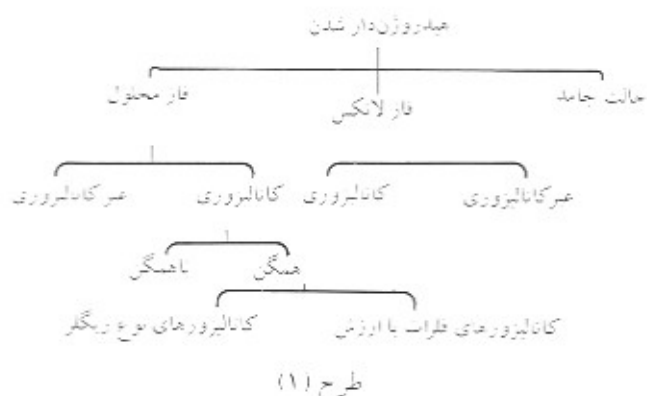
خواص پلی بوتادی‌ان هیدروژن‌دار شده و پلی اتیلن سبک در جدول ۱ مقایسه شده است.

همچنین، از هیدروژن‌دار کردن ۴۰۱ - پلی ایزوپرن، ۴۰۱ - پلی (۲ - متیل پنتادی‌ان) تک نظم و ۲۰۱ - پلی بوتادی‌ان هم نظم به ترتیب پلی (اتیلن - پروپیلن)، پلی پروپیلن نیمه منظم و پلی (۱ - بوتن) هم نظم بدست می‌آید (واکنش‌های ۲ تا ۴) [۳].

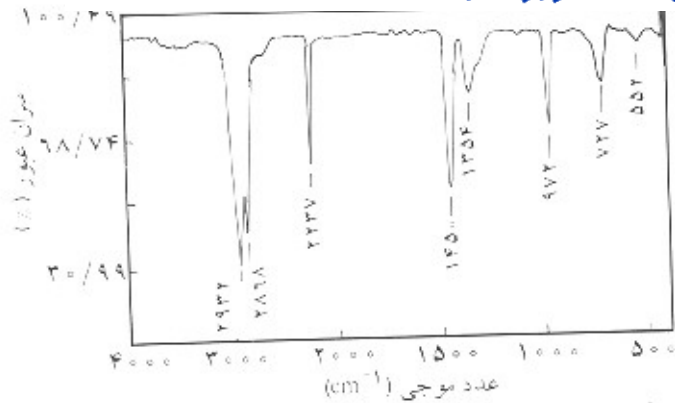


کارهای بسیاری روی هیدروژن‌دار کردن کوپلیمرهای دسته‌ای انجام شده است. کوپلیمرهای هیدروژن‌دار شده شامل کوپلیمرهای دی‌ان - دی‌ان یا کوپلیمرهای آروماتیک - دی‌ان است.

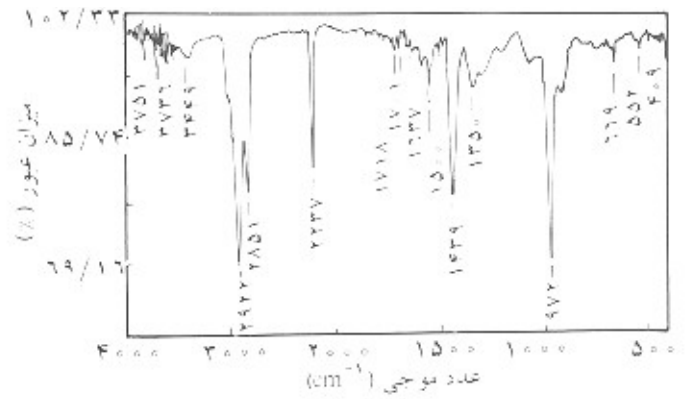
هیدروژن‌دار شدن کوپلیمرهای پلی ۲۰۱ - بوتادی‌ان (B_۱،۲) و پلی ۴۰۱ - بوتادی‌ان (B_۱،۴) باعث بهبود خواص تنش - کرنش می‌شود، زیرا در این فرایند پلی اتیلن بلوری محبوس در ناحیه لاستیکی ایجاد می‌شود [۴]. همچنین، با هیدروژن‌دار کردن استیرن - بوتادی‌ان - استیرن



این روش‌ها از نظر بهره، سمیت، انتقال کاتالیزور، واکنش‌های



شکل ۳. طیف FTIR لاستیک نتریل هیدروژن دار شده در فشار ۵۰ اتمسفر (زمان ۳ ساعت و دمای ۶۰°C).



شکل ۱. طیف FTIR لاستیک نتریل اولیه.

ماتول از شرکت مرک و لاستیک آکریلونیتریل ۳۳ درصد باگرازیوی مونی ۵۶ از شرکت JSR تهیه شد. کبسول گاز هیدروژن با خلوص ۹۹/۹۹۹۹ درصد مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاهها

از راکتور ۶۰۰ ml تحت فشار مجهز به همزن بردهای دارای نافل و سیستم گرمادهی قابل کنترل ساخت شرکت par برای انجام واکنش هیدروژن دار کردن استفاده شد.

برای تهیه طیفهای زیرقرمز از دستگاه FTIR ساخت شرکت بروکر مدل ۴۸ IFS و طیفهای NMR در حلال کلروفرم از دستگاه NMR مدل JNM-EX۹۰A استفاده شد.

روش هیدروژن دار کردن

۲g نمونه پلیمری لاستیک نتریل در ۱۰۰ ml حلال استون حل و به راکتور منتقل شد. کاتالیزور پالادیم به میزان ۳ درصد وزنی بر پایه وزن پلیمر به محلول افزوده شد و پس از همگن شدن کامل کاتالیزور، در محیط هیدروژن راکتور تا دمای مورد نظر گرم شد و تحت فشار کار

جدول ۳ اثر افزایش فشار در واکنش هیدروژن دار شدن (زمان ۳ ساعت و دمای ۶۰°C).

درصد هیدروژن دار شدن (طیف NMR-II)	نسبت پیک ۹۷۳ به ۲۲۳۷ در طیف FTIR	نوع لاستیک
۰	۱/۶۰۵	NBR(virgin)
۵۶/۸	۰/۸۲۴	HNBR (P=۲۰atm)
۶۴/۶	۰/۶۳۸	HNBR (P=۵۰atm)

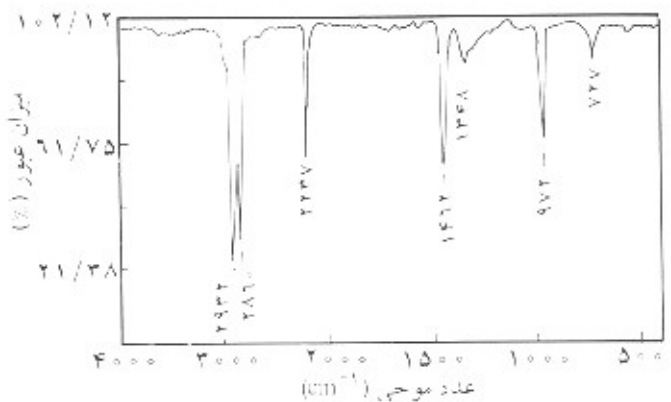
انتخابی و جانی متفاوت اند.

کاتالیزورهای همگن به دلیل ایجاد سطح بیشتر که به صورت مولکولی است شرایط واکنش ساده تری را نسبت به نوع ناهمگن لازم دارند، در حالی که جداسازی آنها معمولاً بسادگی صورت نمی گیرد. در این پژوهش، از کاتالیزور ناهمگن پالادیم بر پایه کربن برای هیدروژن دار کردن لاستیک نتریل استفاده شده است. تجزیه و تعیین مشخصات نمونه های اولیه و پس از واکنش به وسیله دستگاه FTIR و NMR انجام شده است.

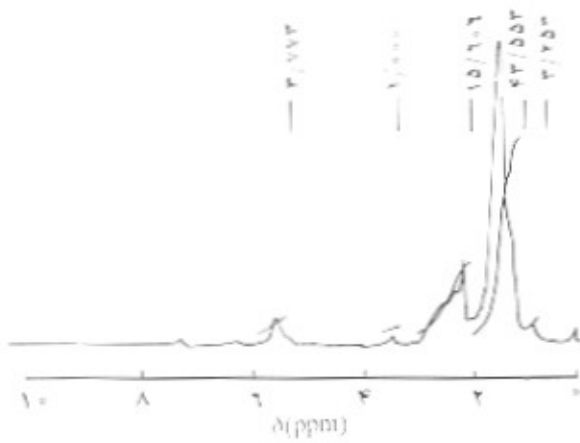
تجربی

نواد

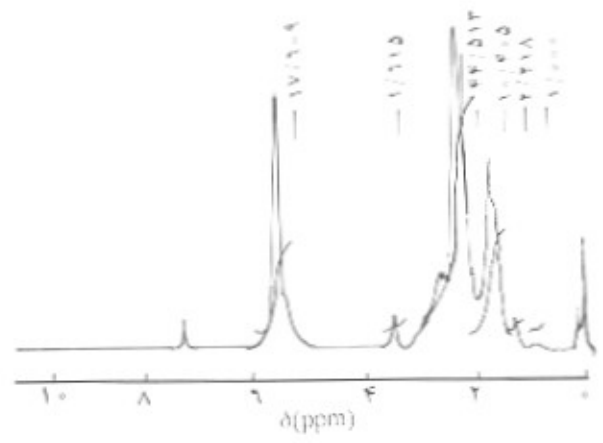
کاتالیزور ۱۰ درصد پالادیم بر پایه کربن با مساحت سطح ذرات ۹۵۰ m²/g و حجم کمی تخلخل ۰.۹ ml/g، به همراه حلالهای استون و



شکل ۲. طیف FTIR لاستیک نتریل هیدروژن دار شده در فشار ۲۰ اتمسفر (زمان ۳ ساعت و دمای ۶۰°C).



شکل ۶- طیف $^1\text{H-NMR}$ لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده در فشار ۵۰ اتمسفر (زمان ۳ ساعت و دمای 60°C).



شکل ۴- طیف $^1\text{H-NMR}$ لاستیک نیتریل اولیه.

هیدروژن قرار گرفت. پس از پایان زمان واکنش، پلیمر به وسیله متانول از محلول رسوبگیری، تخلیص و مشخصات آن تعیین شد.

نتایج و بحث

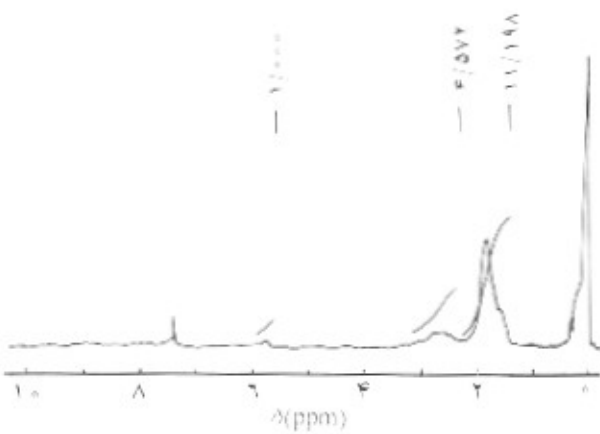
یکی از مهمترین فواید برای تعیین درصد سیرشدگی پلیمر یا تعیین درصد یوندهای دوگانه در ساختار پلیمرها روش طیف‌سنجی NMR است. همچنین می‌توان از طیف‌سنجی IR برای تعیین درصد سیرشدگی استفاده کرد که نسبت به NMR روش ساده‌تر و سریع‌تری است. NBR سه بیک مشخصه در اعداد موجی 970 cm^{-1} (ارتعاش خمشی پیوند C-H مربوط به مونومر بوتادیان در حالت ترانس)، 920 cm^{-1} (ارتعاش خمشی مربوط به مونومر بوتادیان در

حالت ۱ و ۲) و 750 cm^{-1} (ارتعاش خمشی مربوط به مونومر بوتادیان در حالت سیس) نشان می‌دهد. این لاستیک همچنین بیک مشخصه‌ای در 2237 cm^{-1} دارد که مربوط به جذب گروه $\text{C}\equiv\text{N}$ در این لاستیک است.

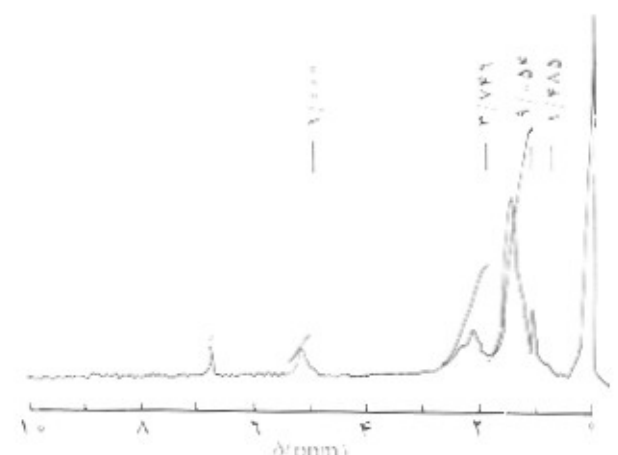
جابجایی شیمیایی پروتونها در طیف رزونانس مغناطیسی هسته لاستیک نیتریل در جدول ۲ آمده است. درصد هیدروژن دار شدن واکنش به وسیله NMR از طریق رابطه زیر قابل محاسبه است [۹].

درصد هیدروژن‌دار شدن

$$(\%) = \left[\frac{A \cdot 5 [c(\text{ACN})]}{2.4(A+B)} \right] \left[\frac{A}{B} [2(A-c(\text{ACN}))] \right] \cdot 100 \quad (1)$$



شکل ۷- طیف $^1\text{H-NMR}$ لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده در زمان ۱/۵ ساعت (فشار ۵۰ اتمسفر و دمای 60°C).

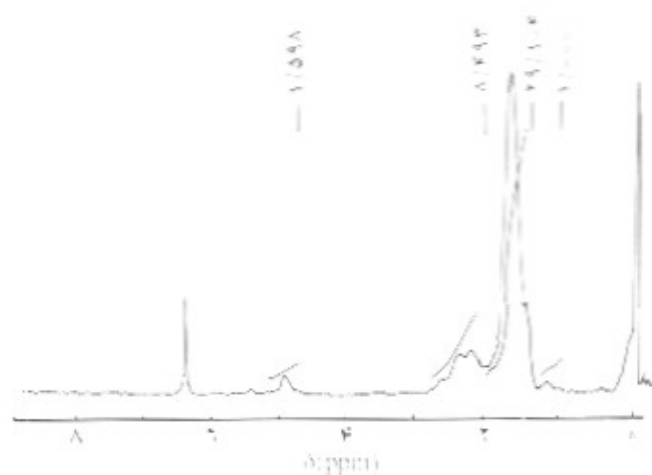


شکل ۵- طیف $^1\text{H-NMR}$ لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده در فشار ۲۰ اتمسفر (زمان ۳ ساعت و دمای 60°C).

طیف‌نمایی IR را نشان می‌دهد. اثر افزایش فشار بر واکنش هیدروژن در شدن در شکلهای ۶ تا ۴ نشان داده شده است. با استفاده از رابطه ۱ و سطح زیر پیکر مربوط به جابجایی شیمیایی، درصد هیدروژن در شدن محاسبه شد که نتایج در جدول ۳ آمده است.

شکلهای ۶ تا ۸ طیفهای ¹H-NMR مربوط به اثر افزایش زمان را در واکنش هیدروژن در شدن نشان می‌دهد. همان‌طور که از این طیفها مشخص است، نسبت سطح زیر پیکر جابجایی شیمیایی ۵/۵ و ۱/۶۵، کاهش یافته است که نشان دهنده افزایش درصد هیدروژن در شدن و افزایش پروتونهای متصل به کربن پیوند دوگانه است.

همچنین، درصد هیدروژن در شدن با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد که نتایج در جدول ۴ آمده است.



شکل ۸ - طیف ¹H-NMR لایسنگ نیتریل هیدروژن‌دار شده در زمان ۷ ساعت فشار ۵۰ اتمسفر و دمای ۶۰°C.

نتیجه‌گیری

تأثیر پارامترهای فشار و زمان بر واکنش هیدروژن در شدن لایسنگ نیتریل در این پژوهش بررسی شد و فون طیف‌نمایی IR و ¹H-NMR جهت تعیین درصد پیوندهای دوگانه در ساختار پلمر بکار گرفته شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در محضت ثابت کاتالیزور و NBR در حلال استون، با افزایش فشار و زمان درصد هیدروژن در شدن نیتریل می‌بند.

قدردانی

از خاتم مهندس عسکری مسئول آزمایشگاه طیف‌سنجی FTIR تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Cowey C. M. and King J. G.: "The Hydrogenation-Cracking Rubber"; *Rubb. Chem. Tech.*, **8**, 360, 1953
2. Mats I., Bikales M., Overberger G. and Menges G.: (Eds.) *Hydrogenation: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; **7**, 807. John Wiley & Sons, 1987
3. Makino K., Ikeyama M. and Tanaka Y.: "Structural Characterization of 1,2-PB by ¹³C-NMR Spectroscopy: Signal Assignment in Hydrogenated PB"; *Polymer*, **23**, 287, 1982.
4. H. I. I. A. E.: "Recent Advances in Atomic Polymerization"

که در این معادله (ACN) جزء مولی آکریلونیتریل در ¹H-NMR A سطح زیر پیکر پروتونهای باقیمانده از پیوندهای دوگانه و B سطح زیر پیکر پروتونهای زنجیر میشل در ¹H-NMR است.

شکلهای ۳ تا ۱ اثر فشار در واکنش هیدروژن در شدن را نشان می‌دهد.

پیکر $\delta = 2.237$ ، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، مربوط به جذب گروه CN است و با توجه به اینکه کاتالیزور مصرفی هیچ گونه تغییری در ماهیت آن ایجاد نمی‌کند، به عنوان پیکر مرجع مورد استفاده قرار گرفته است.

برای بررسی کلسی میزان هیدروژن در شدن است پیکر $\delta = 9.73$ cm⁻¹ به $\delta = 2.237$ cm⁻¹ محاسبه شده است. پیکر $\delta = 9.73$ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش حسی پیوند C-H در حالت نیتریل است که با پیروفت واکنش هیدروژن در شدن و سیر شدن پیوندهای دوگانه پیکر $\delta = 9.73$ cm⁻¹ کو-جذب و نسبت آن به پیکر $\delta = 2.237$ کمتر می‌شود.

بررسی این شکلهای نشان می‌دهد که با انجام واکنش و افزایش فشار، درصد هیدروژن در شدن افزایش پیدا می‌کند که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.

طیف ¹H-NMR این نمونه در هر صفحه نتایج حاصل از

جدول ۴ - تأثیر زمان بر واکنش هیدروژن در شدن لایسنگ نیتریل و فشار (50 atm)

زمان (ساعت)	درصد هیدروژن در شدن
۱/۵	۵۸
۳	۶۴/۶
۷	۷۶

8. Singha N. K. and Sivaram S.; "A New Method to Hydrogenate Nitrile Rubber in the Latex Form"; *Rubb. Chem. Technol.*; **68**, 281, 1995.
9. Marshall A. J., Jobe I. R. and Dee T.; Taylor C., "Determination of The Degree of Hydrogenation in HNBR"; *Rubb. Chemn. Tech.*; **63**, 244, 1990.

- Rubb. Chem. Tech.*; **54**, 627, 1981.
5. Bhattacharjee S., Bhowmick A. K., Avasthi B. N., "Hydrogenation of Liquid Carboxylated Nitrile Rubber"; *Makromol. Chem.*; **193**, 659-667, 1992.
6. Yokota K. and Hirabayashi T., "Hydrogenation of Alternating Butadiene-Methyl Methacrylate Copolymer"; *Polym. J.*; **13**, 813, 1981.
7. Rempel G. L., "Catalytic Hydrogenation of Nitrile Butadiene Rubber"; *Polymer Preprints*; **41**, 2, 1507-1508, 2000.