

# بررسی کمی و کیفی پارامترهای واکنش هیدروژن دار

## کردن لاستیک نیتریل به روش دستگاهی

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

فرود عباسی سوزکی<sup>۱\*</sup>، سیدمهرزاد حبیبیان

نویسنده: پژوهشگاه پلیمر، تهران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۸۰/۸/۸، پذیرش: ۱۳۸۱/۷/۸

### چکیده

یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی الاستومرهای دی‌ای هیدروژن دار کردن آنهاست که از این راه خواص مکانیکی و شیمیایی الاستومر مورد می‌باشد. بیونکه دو گونه موجود در زنجیر پلیمر مکان شیمیایی برای تحریک اکسایشی، گرمایی و آروسی است. با سر دادن زنجیر اصلی پلیمر به روش زیادی در مقاومت الاستومر در برابر عوامل تحریک ایجاد می‌شود. در این پژوهش، لاستیک نیتریل هیدروژن دار شده با استفاده از کاتالیزور هسکلر اصلاح بر پایه کربن تهیه شد و اثر پارامترهای مختلف واکنش بر درصد هیدروژن دار شدن مورد مطالعه قرار گرفت. روش‌های شیمیایی FTIR و <sup>1</sup>H-NMR برای تعیین درصد سرنگاری استفاده و مشخص شد که درصد هیدروژن دار شدن با افزایش زمان و دما در محلول نایت سیم و کاتالیزور افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: الاستومرهای غیرشده، هیدروژن دار کردن، لاستیک نیتریل، لاستیک نیتریل هیدروژن دار، پایداری

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

### مقدمه

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

\* مسئول مکاتبات: sabbasiz@proxy.ipac.ir

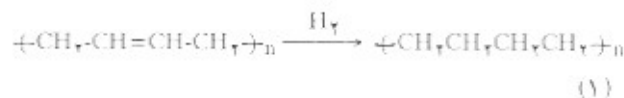
### عایقه‌ها و [۱]

ساختار و خواص پلیمرهای هیدروژن دار شده به ساختار پلیمر اولیه و درصد هیدروژن دار شدن بستگی دارد. بلورینگی پلیمر با افزایش درصد هیدروژن دار شدن افزایش می‌یابد، ولی دمای انتقال شیشه‌ای پلیمرها نسبت به نوع پلیمر اولیه می‌تواند افزایش یا کاهش داشته باشد. با هیدروژن دار کردن الاستومر ۴۰۱ پلی بوتادی‌ان، پلی اتیلن بلوری حاصل می‌شود (واکنش ۱):

جدول ۱ - مقایسه خواص PBR هیدروژن‌دار شده و LDPE [۲].

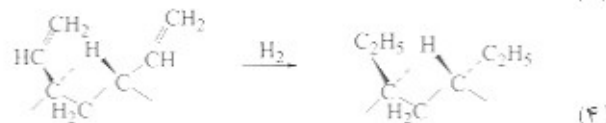
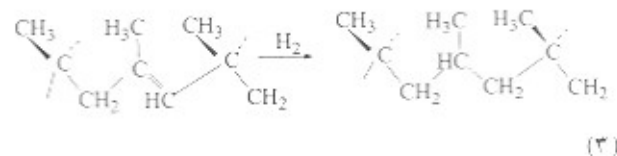
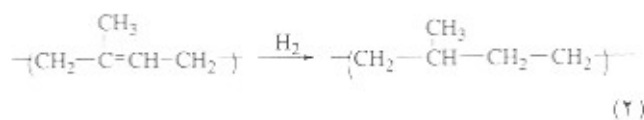
خاصیت	پلی‌بوتادین هیدروژن‌دار شده	پلی‌اتیلن سبک
مقاومت کششی (MPa)	۱۶/۲	۱۳/۱
ازدیاد طول (%)	۷۵۰	۶۰۰
مدول سفتی (MPa)	۱۰۳/۴	۱۳۷/۹
نقطه شکست (°C)	< ۷۳	< ۷۳
مقاومت صربه، آیزود	a	a
صربش شکست	۱/۵۰	۱/۵۱

۱. شکستگی در نمونه‌ها مشاهده شد.



خواص پلی‌بوتادین هیدروژن‌دار شده و پلی‌اتیلن سبک در جدول ۱ مقایسه شده است.

همچنین، از هیدروژن‌دار کردن ۴۰۱ - پلی‌ایزوپرن، ۴۰۱ - پلی (۲ - متیل پنتادین) تک‌نظم و ۲۰۱ - پلی‌بوتادین هم‌نظم به ترتیب پلی‌اتیلن - پروپیلن، پلی‌پروپیلن نیمه‌منظم و پلی (۱ - بوتن) هم‌نظم بدست می‌آید (واکتهای ۲ تا ۴) [۳].



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

هیدروژن‌دار شدن کopolیمrهای پلی ۲۰۱ - بوتادین (B<sub>1,2</sub>) و پلی ۴۰۱ - بوتادین (B<sub>1,4</sub>) باعث بهبود خواص تنش - کرنش می‌شود، زیرا در این فرایند پلی‌اتیلن بلوری محبوس در ناحیه لاستیکی ایجاد می‌شود [۴]. همچنین، با هیدروژن‌دار کردن استیرن - بوتادین - استیرن

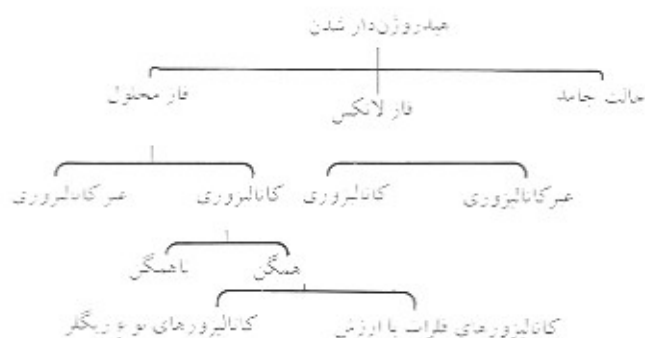
جدول ۲ - حابجایی شیمیایی پروتونها در HNBR و NBR [۸]

نوع پروتونها	حابجایی شیمیایی
-CH=CH-	۵/۵
[-CH(CN-)]	۲/۶
(-CH=CH-CH <sub>2</sub> -)	۲/۱
[-CH <sub>2</sub> -CH(CN)-]	۱/۶۵
-CH <sub>2</sub> - of HNBR	۱/۲۵
-CH <sub>2</sub> - of NBR	۰/۸

(S B<sub>mv</sub> S)، (درصد ایزومر وینیل متوسط: ۱۱۷)، یک پلیمر دسته‌ای با پایداری اکسایشی و گرمایی بسیار عالی بدست می‌آید.

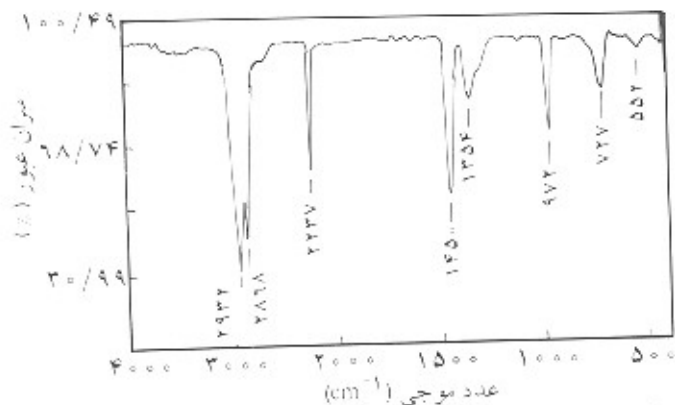
هیدروژن‌دار کردن پلیمرهای سیر نشده عامل‌دار مشکلات ویژه‌ای را به همراه دارد، زیرا بسیاری از گروه‌های عاملی باعث غیرفعال یا سمی شدن کاتالیزورهای آلی فلزی واکتههای هیدروژن‌دار کردن می‌شود. این مسئله برای گروه‌های عاملی آمینی یا کربوکسیلی بسیار جدی‌تر است، زیرا سمیت کاتالیزور از واکنش هیدروژن‌دار شدن جلوگیری 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 محافظت‌کننده گروه‌های عاملی استفاده کرد [۵،۶]. مثلاً، از دی‌آمییدها برای هیدروژن‌دار کردن پلیمرهای سیر نشده دارای گروه‌های عاملی -CN، -PO(OCH<sub>2</sub>)<sub>۲</sub>-NaSO<sub>۳</sub> و از بورتی فلوئورید به عنوان عامل محافظت‌کننده گروه‌های آمینی برای هیدروژن‌دار کردن پلی‌بوتادین به همراه وینیل استفاده می‌شود.

روش‌های زیادی برای سیرشدن 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].

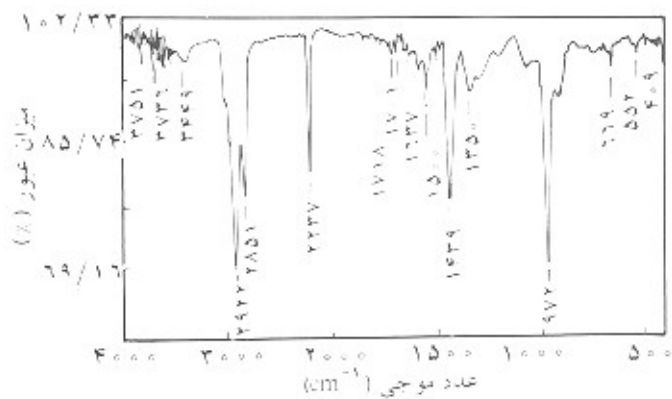


طرح (۱)

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



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



شکل ۱. طیف FTIR لاستیک نیتریل 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 هیدروژن‌دار 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 ۹۰ مدل JNM-EX۹۰A استفاده شد.

#### روش هیدروژن‌دار کردن

۲g نمونه پلیمری لاستیک نیتریل 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 هیدروژن‌دار شدن (زمان ۳ ساعت و دمای ۶۰°C).

درصد هیدروژن‌دار 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)

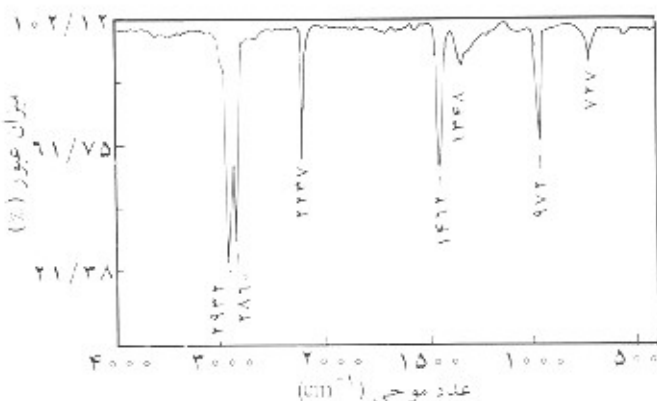
انتخابی و جانی متفاوت اند.

کاتالیزورهای همگن به دلیل ایجاد سطح بیشتر که به صورت مولکولی است شرایط واکنش ساده‌تری را نسبت به نوع ناهمگن لازم دارند، در حالی که جداسازی آنها معمولاً پیچیدگی صورت نمی‌گیرد. در این پژوهش، از کاتالیزور ناهمگن پالادیم بر پایه کربن برای هیدروژن‌دار کردن لاستیک نیتریل استفاده شده است. تجزیه و تعیین مشخصات نمونه‌های اولیه پس از واکنش به وسیله دستگاه FTIR و NMR انجام شده است.

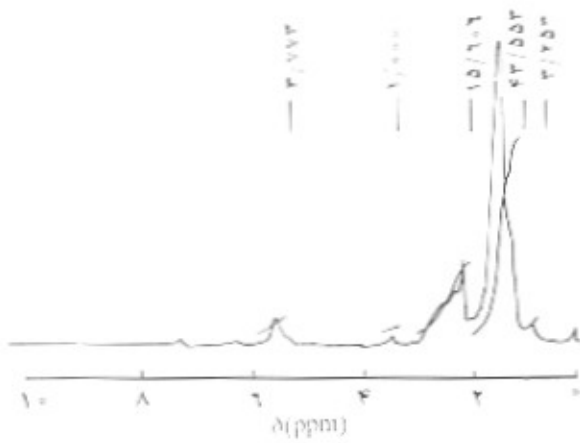
#### تجربی

نواد

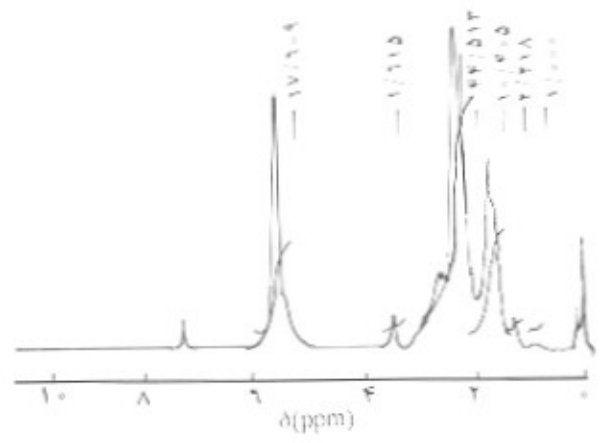
کاتالیزور ۱۰ درصد پالادیم بر پایه کربن با مساحت سطح ذرات ۹۵۰ m<sup>2</sup>/g و حجم کمی تخلخل ۰.۹ ml/g، به همراه حلالهای استون و



شکل ۲. طیف FTIR لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار 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  $60^\circ\text{C}$ ).



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

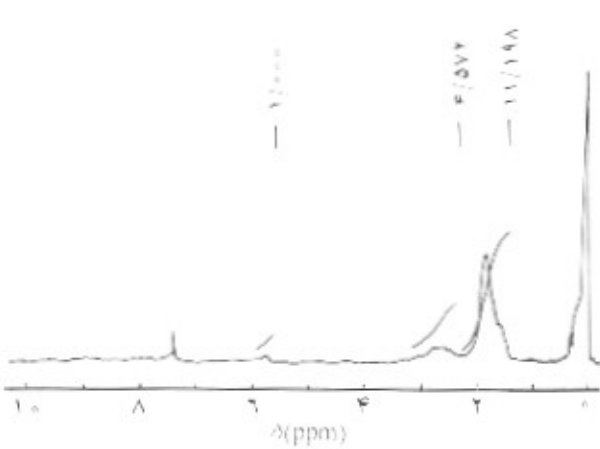
یکی از مهمترین فواید تعیین درصد سیرشدگی پلیمر یا تعیین درصد یوندهای دوگانه در ساختار پلیمرها روش طیف‌سنجی NMR است. همچنین می‌توان از طیف‌سنجی IR برای تعیین درصد سیرشدگی استفاده کرد که نسبت به NMR روش ساده‌تر و سریع‌تری است. NBR سه پیک مشخصه در اعداد موجی  $970\text{cm}^{-1}$  (ارتعاش خمشی پیوند C-H مربوط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

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

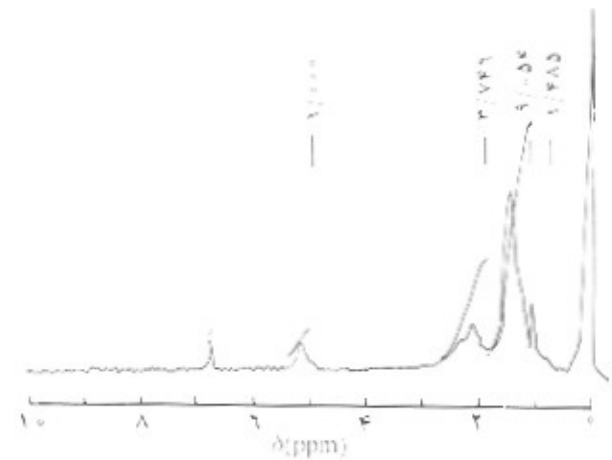
جابجایی شیمیایی پروتونها در طیف رزونانس مغناطیسی هسته لاستیک نیتریل در جدول ۲ آمده است. درصد هیدروژن دار شدن واکنش به وسیله NMR از طریق رابطه زیر قابل محاسبه است [۹].

درصد هیدروژن‌دار شدن

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



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

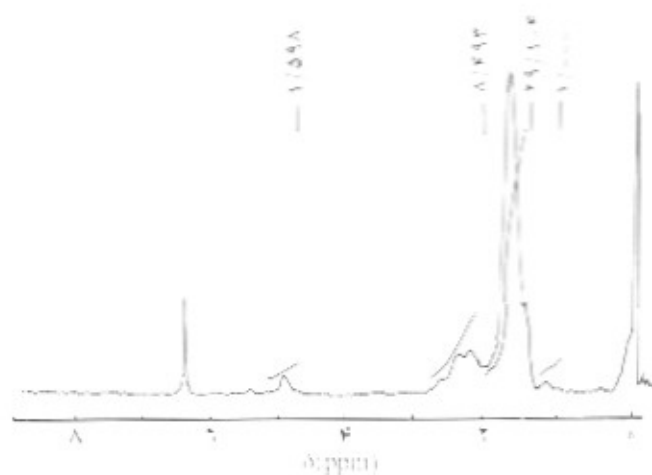


شکل ۵- طیف  $^1\text{H-NMR}$  لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده در فشار ۲۰ اتمسفر (زمان ۳ ساعت و دمای  $60^\circ\text{C}$ ).

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  $^1\text{H-NMR}$  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  $^1\text{H-NMR}$  لاستیک نیتریل هیدروژن‌دار شده در زمان ۷ ساعت فشار ۱۰ مگاپاسکال و دمای  $60^\circ\text{C}$ .

### نتیجه‌گیری

تأثیر پارامترهای فشار و زمان بر واکنش هیدروژن در شدن لاستیک نیتریل در این پژوهش بررسی شد و فون طیف‌نمایی IR و  $^1\text{H-NMR}$  جهت تعیین درصد پیوندهای دوگانه در ساختار پلمر بکار گرفته شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که در محصلت ثابت کاتالیزور و  $^1\text{H-NMR}$  در حلال استون، با افزایش فشار و زمان درصد هیدروژن در شدن نریل می‌بند.

### قدردانی

از خاتم مهندس عسکری مسئول آزمایشگاه طیف‌سنجی  $^1\text{H-NMR}$  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  $^{13}\text{C}$  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  $\delta(\text{ACN})$  جزء مولی آکریلونیتریل در  $^1\text{H-NMR}$  A سطح زیر پیکر پروتونهای باقیمانده از پیوندهای دوگانه و B سطح زیر پیکر پروتونهای راجع می‌شود در  $^1\text{H-NMR}$  است.

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

پیکر  $2227\text{cm}^{-1}$  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 کنس میزان هیدروژن در شدن است پیکر  $973\text{cm}^{-1}$  به  $2227\text{cm}^{-1}$  محاسبه شده است. پیکر  $973\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش حسی پیوند  $\text{C-H}$  در حالت نریل است که با پیوستن واکنش هیدروژن در شدن و سیر شدن پیوندهای دوگانه پیکر  $973\text{cm}^{-1}$  کو-هیر و نسبت آن به پیکر  $2227$  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  $^1\text{H-NMR}$  این نمونه در هر صفحه نتایج حاصل از

جدول ۴- تأثیر زمان بر واکنش هیدروژن در شدن آدامی  $60^\circ\text{C}$  و فشار ۱۰ مگاپاسکال

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.