

کوپلیمریزاسیون اکریلونیتریل و نوربانادین

(بی سیکلو)

[۱/۲/۲] هپتا ۲ - ۵ (دین)

دکتر پرویز نور پناه

استادیار دانشکده صنایع نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده:

طی پژوهشی پلیمریزاسیون اکریلونیتریل و نوربانادین به صورت محلول انجام گرفت و قابلیت رسیدگی کوپلیمر حاصله مورد مطالعه واقع شد. در این کوپلیمریزاسیون از اسید ایتاکونیک به عنوان کومونومر سوم استفاده گردید. ویسکوزیته کوپلیمر نوربانادین در غلظت‌های مساوی بیشتر از ویسکوزیته کوپلیمر اکریلیک بدون داشتن نوربانادین بود. اسپکت جذب مادون قرمز کوپلیمر ایجاد شده، نشان داد که نوربانادین در کوپلیمر به صورت نورتری سیکلن در استخوانبندی اصلی زنجیر قرار گرفته است.

مقدمه

قابل استفاده است.

بزرگترین امتیاز پلیمرهای اضافی مانند پلی اکریلونیتریل در آن است که تقریباً به طور نامحدود می توان با کوپلیمریزاسیون خواص مورد نیاز را در آن بوجود آورد و در حقیقت تکنولوژی تولید الیاف پلی اکریلیک برپایه کوپلیمریزاسیون سیستماتیک استوار می باشد. امروزه اکثر الیاف اکریلیک تجارتي از کوپلیمرهائی ساخته می شوند که در زنجیر ملکولی آنها تا حدود ۱۵٪ وزن کوپلیمر واحدهای دیگری به جز اکریلونیتریل به عنوان واحد تکراری ملکول پلیمر را تشکیل می دهند.

بیشتر کومونومرهائی که در پلیمر الیاف اکریلیک به کار می روند عبارتند از وینیل استات و میتل اکریلات^۲، بعضی ترکیبات اسید سولفونیک^۳، و وینیل پیریدین و ترکیبات آمینها و ایمینها^۴، و بعضی از ترکیب اسیدهای کربوکسیلیک و اکسامیدها^۵، که این مواد در بیشتر موارد به منظور بهبود خاصیت حلالیت پلیمر و خاصیت رنگ پذیری الیاف تهیه شده می باشند.

هدف

یکی از مشکلات اساسی پلیمر و کوپلیمرهای اکریلیک مورد مصرف در صنایع نساجی (الیاف - نخ - پارچه) حساسیت خواهی

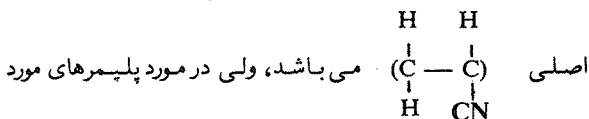
پلیمرهای تهیه شده از منومر اکریلونیتریل یکی از مهمترین مواد اولیه الیاف مصنوعی سنتزی قابل مصرف در صنایع نساجی را تشکیل می دهند.

از نظر میزان تولید الیاف مصنوعی سنتزی اکریلیک بعد از الیاف پلی استر و پلی آمید مقام سوم را در سطح جهانی دارا بوده و میزان تولید سالیانه آن در سالهای گذشته و پیش بینی تولید آن در سال ۱۹۹۰ در جدول شماره (۱) منعکس می باشد^۱.

سال	۱۹۶۰	۱۹۷۰	۱۹۸۰	۱۹۹۰
میزان تولید (بر حسب تن)	۱۱۰,۰۰۰	۱,۰۰۰,۰۰۰	۲,۰۵۰,۰۰۰	۲,۶۵۰,۰۰۰

جدول شماره (۱)

ساختمان شیمیائی اکریلیک متشکل از واحدهای تکرارهای



مصرف برای تولید الیاف نساجی به علت وجود مشکلات عدیده در مراحل مختلف فرایند تولید الیاف - نخ - پارچه و مرحله نهائی از هموپلیمر اکریلیک استفاده نمی شود و معمولاً به صورت کوپلیمر

مکانیکی آن در اثر تغییرات درجه حرارت می باشد و این تغییرات خواص مکانیکی در محیط مرطوب شدیدتر است. تقریباً در حرارت های بالاتر از ۸۵ درجه سانتی گراد (حدود Tg) مقدار مدول اولیه الیاف اکریلیک مرطوب بسیار پائین بوده و در این حرارت ها این الیاف مقاومت خیلی کمی را در مقابل کشیدن دارا می باشند. مقاومت در حد پارگی این الیاف با افزایش درجه حرارت شدیداً کاهش یافته و تغییر بعد طولی آن در این محدوده حرارتی تا ۴ برابر افزایش می یابد. به عنوان مثال الیاف اکریلان اورلن و X_{54} (که همگی از کوپلیمرهای پلی اکریلونیتریل می باشند) در محیط مرطوب و در محدوده حرارتی 95°C و 220°C درجه حرارت تغییر بعد طولی تا ۱۰۰٪ داشته و مقاومت در حد پارگی آن ۳ برابر و مدول اولیه ۲۰ برابر کاهش یافته است.^۶ با توجه به این که قسمت اعظم الیاف اکریلیک مورد مصرف در صنایع نساجی در بعضی از مراحل باید تحت فرایندهای تر قرار گیرند (مانند شستشو، رنگرزی و تکمیل) لذا این تغییرات شدید خواص مکانیکی در محیط های گرم و مرطوب محدودیت هائی را در فرایندپذیری ایجاد می کند.

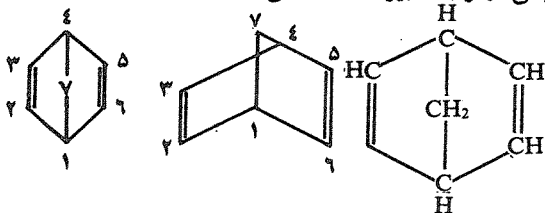
برای رفع این مشکل کوششهایی تا بحال از طریق ایجاد پیوندهای تقاطعی ملکولها و یا کوپلیمریزاسیون شاخه ای صورت گرفته است که در هر دو حالت کنترل فعل و انفعالات تقریباً مشکل می باشد و در اکثر موارد محصول نهائی به قدری خشک و غیرقابل انعطاف است که برای مصارف نساجی قابل استفاده نمی باشد و در نتیجه استفاده از این نوع روشها برای صنعت الیاف سازی بی فایده است.

چون تغییر خواص مکانیکی در محیط های گرم و مرطوب به مقدار زیادی ناشی از انعطاف پذیری زنجیر ملکولی پلیمر اکریلیک است لذا به نظر می رسد در صورت کاهش انعطاف پذیری زنجیر بتوان خواص مکانیکی را بهبود بخشید.

یکی از روشهای ممکن برای کاهش انعطاف پذیری زنجیر (علاوه بر ایجاد پیوندهای تقاطعی یا کوپلیمریزاسیون شاخه ای) کوپلیمریزاسیون با ملکولهای حلقوی می باشد به نحوی که ملکول حلقوی در استخوانبندی اصلی زنجیر ملکول پلیمر قرار گرفته و در نتیجه از انعطاف پذیری آن بکاهد. انجام این عمل در مورد پلیمرهای تراکمی تقریباً ساده می باشد (مثل وجود اسید ترفتالیک در پلی استرو یا تهیه پلی آمیدهای حلقوی) ولی ایجاد ساختمان شیمیائی مشابه در مورد پلیمرهای افزایشی به سادگی امکان پذیر نمی باشد.

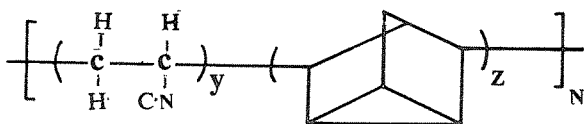
بررسی مقالات موجود نشان می دهد که مطالعاتی در زمینه کوپلیمریزاسیون منومرهای وینیلی با بعضی از ترکیبات حلقوی یک تائی و دوتائی انجام شده و در تحت شرایط خاصی می توان چنین کوپلیمریزاسیونی را انجام داد. یکی از ترکیبات حلقوی که می تواند با اکریلونیتریل کوپلیمر گردد نور برنادین یا بی سیکلو (۱/۲/۲) هپتا ۲-۵ دین است C_6H_7 که فورمول شیمیائی باز آن

با یکی از فرمهای زیر نشان داده می شود.



در این ملکول فاصله بین اتم های کربن شماره ۲ و ۶ و نیز ۳ و ۵ حدود $2/37\text{A}$ می باشد که $1/58$ برابر فاصله اتم های کربن - کربن در پلی اکریلونیتریل است.^۷

این منومر می تواند تحت شرایط ویژه با منومرهای وینیلی مختلف کوپلیمر شده و چنانچه شرایط کوپلیمریزاسیون مناسب انتخاب گردد، ملکول مذکور در زنجیر ملکولی کوپلیمر به صورت واحد شیمیائی نوتری سیکلن در استخوانبندی زنجیر اصلی به صورت زیر قرار می گیرد.^۸



در نتیجه وجود ملکول حلقوی در زنجیر ملکولی پلیمر از انعطاف پذیری آن می کاهد. هدف از این مطالعه انتخاب شرایط ویژه کوپلیمریزاسیون برای بدست آوردن کوپلیمر اکریلونیتریل و نور برنادین می باشد که ضمناً کوپلیمر بدست آمده قابلیت تبدیل به الیاف را نیز دارا باشد.

آزمایش

مواد

الف - منومر

- اکریلونیتریل دوباره تقطیر شده (AN)
- اسید ایتا کونیک به صورت جامد (IA)
- نور برنادین دوباره تقطیر شده (bi.c)

ب - حلال

- دی متیل سولفاکسید DMSO
- دی متیل استامید DMAC
- دی متیل فرم آمید DMF

ج - آغازکننده

- آزوبیس ایزوبوتیلونیتریل دوباره کریستالی شده از محلول گرم متانول گرم (AIBN)

د - مواد کمکی

- متانول
- آب مقطر

کوپلیمریزاسیون

یکی از روشهای اصلی تهیه پلیمر اکریلیک در صنعت

حلالهای فوق الذکر مناسب برای فرایند رسیدن ایاف و عملیات بعدی نبود (به علت عدم قابلیت کشیدگی) برای برطرف کردن این مشکل از اسید ایتا کونیک استفاده شد و کوپلیمر سه تایی تهیه گردید (استفاده از اسید ایتا کونیک در کوپلیمر پلی اکریلیک باعث می گردد که ایاف حاصله از نظر خواص مکانیک به خصوص درصد کشیدگی به مقدار زیادی بهبود یابند)^۱.

وزن ملکولی پلیمر (متوسط وزن ملکولی \overline{MW})

متوسط وزن ملکولی کوپلیمرهای به دست آمده با اندازه و یسکوزیمنی محلول پلیمر و با استفاده از رابطه هگینز^۱ و رابطه زیر^۱ محاسبه گردید.

$$[\eta] = 3.46 \times 10^{-4} \overline{MW}^{0.733}$$

که در آن $[\eta]$ عبارت است از ویسکوزیته حد و \overline{MW} متوسط وزن ملکولی وزنی می باشد. اندازه گیری ویسکوزیته پلیمر محلول در حلال DMF و در حمام آب با درجه حرارت ثابت ۳۰ درجه سانتی گراد و توسط ویسکومتر او به لود انجام گرفت.

اسپکتروسکپی مادون قرمز

با توجه به این که یکی از بهترین روشها برای آگاهی از ساختمان ملکولی پلیمر تعیین اسپکت جذب مادون قرمز آن می باشد لذا برای تعیین ساختمان کوپلیمر نور برنآدین و مقایسه آن در هر مورد که لازم بود اسپکت جذب مادون قرمز بر روی نمونه ها تهیه گردید. در هر مورد نمونه با استفاده از KBr به صورت قرص درآمده و سپس تحت تأثیر اشعه مادون قرمز قرار گرفت.

بررسی نتایج

جدول شماره (۲) مقدار منومرهای مصرف شده و میزان کوپلیمرهای تولید شده را برای ۶ نمونه کوپلیمر دوتائی و سه تائی نشان می دهد.

شماره نمونه	مقدار منومر (گرم)			درصد وزنی منومر			درصد جولی منومر			مقدار پلیمر تولید شده
	bi.c	IA	AN	bi.c	IA	AN	bi.c	IA	AN	
۱	۶۰/۵	۲/۵	۹۰/۶	۴/۰۶	۵/۲۵	۹۰/۶	۲/۲۱	۲/۵	۹۵/۳	۸۲/۵
۲	۶۰/۵	۲/۵	۹۰/۶	۵/۴۲	۹۲/۵	۰/۶۷	۲/۵	۲/۵	۹۵/۳	۵۳/۵
۳	۶۰/۵	۰	۹۵/۷	۰	۹۵/۷	۲/۲۱	۰	۲/۵	۹۵/۳	۷۲/۱
۴	۴۰/۳	۳	۹۳/۱	۰	۹۳/۱	۰	۳	۴	۹۵/۸	۷۲/۱
۵	۴۰/۳	۳	۹۳/۱	۱/۰۳	۹۳/۱	۰/۴۵	۳	۳	۹۵/۸	۸۵/۴
۶	۴۰/۳	۳	۹۳/۱	۱/۸۱	۹۳/۱	۰/۴۵	۳	۳	۹۵/۸	۶۳/۲

جدول شماره (۲)

مقدار حلال برای پلیمریزاسیون برای هر نمونه ۱۵۰cc دی متیل سولفاکسید (DMSO) و درجه حرارت پلیمریزاسیون در هر مورد ۵۵c و زمان پلیمریزاسیون برای سه نمونه اول ۱۸ ساعت و برای سه نمونه دیگر ۱۶ ساعت و مقدار آغازکننده (AIBN) آزیوبیس ایزو بوتیلونیتریل برای سه نمونه اول ۱ گرم و برای سه نمونه دوم در هر مورد ۰/۷ گرم بوده است.

الیاف سازی روش کوپلیمریزاسیون در محلول است که در این آزمایش از این روش استفاده شده است. پس از انجام کوپلیمریزاسیون و آماده کردن کوپلیمر بلافاصله آزمون حلالیت بر روی آن انجام گرفته و در صورت حل شدن پلیمر در حلال، محلول قابل رسیدن، تهیه و فرایندهای رسیدن و مراحل بعدی بر روی آن انجام گرفت و سپس مشخصات کوپلیمر ارزیابی گردید. عمل پلیمریزاسیون در دستگاه آزمایشگاهی رنگرزی دوار صورت گرفته است.

پلیمریزاسیون در محلول

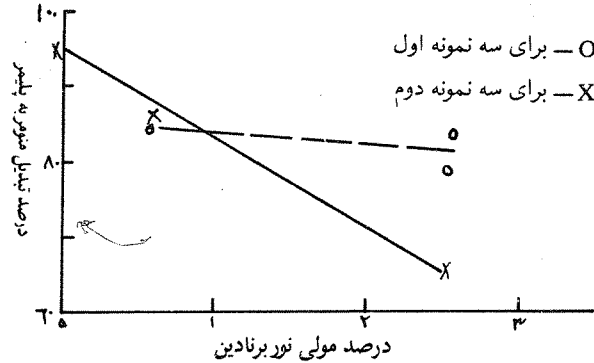
در بطری های رنگرزی به ظرفیت ۳۰۰ سانتی متر مکعب مقدار حلال مورد نیاز را ریخته ابتداء برای مدت ۳۰ دقیقه یک جریان سریع گاز نیتروژن از حلال عبور داده و سپس جریان گاز قطع و مقدار محاسبه شده اکریلونیتریل و بقیه کومونمر (یا کومونرها) به بطری اضافه گردید، پس از بستن درب بطری آن را با دست به طور کامل برای چند دقیقه تکان داده تا تمام اجزاء داخل بطری حل گردد. درب بطری را باز و مقدار محاسبه شده و لازم (AIBN) دوباره کریستالی شده که در مقدار بسیار کمی از حلال اولیه حل شده به آن اضافه گردید، و مجدداً جریان گاز نیتروژن برای مدت ۱۰ دقیقه از داخل محلول بطری گذرانده و پس از قطع جریان گاز درب بطری محکم گردید و در داخل حمام رنگرزی دوار که دارای درجه حرارت مطلوب بوده قرار داده و در مدت و درجه حرارت معین عمل پلیمریزاسیون در داخل حمام ادامه یافت. پس از پایان عملیات محصول به دست آمده را خارج کرده و به متانول خالص ریخته تا کوپلیمر به صورت تکه های جامد در متانول راسب شود. تکه های جامد توسط دستگاه مخلوط کن کاملاً ریز شده و سپس کوپلیمر روی صافی شیشه ای شماره ۱ جمع آوری و چندین بار با مخلوط آب مقطر و متانول شسته شد و بالاخره با متانول خالص شستشو و محصول نهائی در آون تحت خلأ و حرارت ۵۰ درجه سانتی گراد برای مدت ۲۴ ساعت خشک گردید و پس از معین کردن وزن آن در دسیکاتور محتوی P_2O_5 ذخیره شد.

آزمون حلالیت

آزمون حلالیت بر روی یک گرم از نمونه کوپلیمر حاصل انجام گرفت. برای حل کردن نمونه فقط از حلالهای آلی و معمولی پلیمر اکریلیک یعنی DMF و DMSO و DMAC استفاده گردید و چنانچه نمونه مورد آزمون در حرارت معمولی حل نمی شد معمولاً تا حرارت 100c^۰ برای حداکثر دو ساعت همراه با همزدن توسط همزن مغناطیسی ادامه می یافت. کوپلیمرهای تولید شده همگی در حلالهای مذکور حل گردیدند.

محلول ۱۵٪ کوپلیمر اکریلونیتریل و نور برنآدین در هیچیک از

به طوری که مشاهده می گردد علاوه بر مقدار آغازکننده و درصد اکریلونیتریل که نقش اصلی را در مقدار تبدیل کومنومرها به کوپلیمر دارد کومنومر نور برنآدین عامل مؤثری در این پلیمریزاسیون بوده و با افزایش مقدار آن در پلیمریزاسیون از مقدار تبدیل کاسته شده است. شکل شماره (۱) منحنی تغییرات درصد پلیمر تولید شده را نسبت به درصد مولی کومنومر نور برنآدین نشان می دهد.



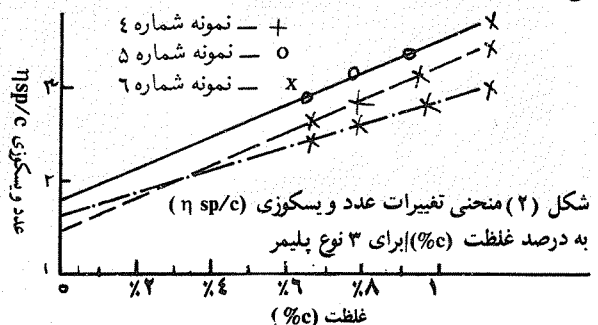
شکل (۱) منحنی تغییرات درصد پلیمر تولیدی نسبت به درصد مولی کومنومر نور برنآدین

کومنومر نور برنآدین نه تنها در مقدار تبدیل کومنومرها به پلیمر تأثیر داشته بلکه در ویسکوزیته پلیمر محلول بسیار مؤثر بوده است. جدول شماره (۳) نتایج حاصل از اندازه گیری ویسکوزیته محلول پلیمر به منظور تعیین وزن ملکولی را نشان می دهد.

شماره نمونه	درصد مولی Bi.C پلیمر تغذیه شده	SP/C		
		۰/۶۴	۰/۸۷	۱
۴	۱/۶۰	۲/۳۰	۲/۴۹	۲/۷۰
۵	۰/۶۴	۲/۹۱	۳/۱۲	۳/۶۰
۶	۲/۴۹	۲/۶۲	۲/۸۰	۳/۲۴

جدول شماره (۳)

افزودن کومنومر نور برنآدین باعث افزایش شدید ویسکوزیته محلولهای پلیمرهای محتوی این کومنومر در مقایسه با پلیمر تهیه شده بدون داشتن کومنومر نور برنآدین است. از طرف دیگر به طوری که در شکل (۲) نشان داده شده است شیب منحنی عدد ویسکوزیته (η_{sp}/c) به درصد غلظت (%c) برای این دو نوع پلیمر کاملاً متفاوت می باشد.



شکل (۲) منحنی تغییرات عدد ویسکوزیته (η_{sp}/c) به درصد غلظت (%c) برای نوع ۳ پلیمر

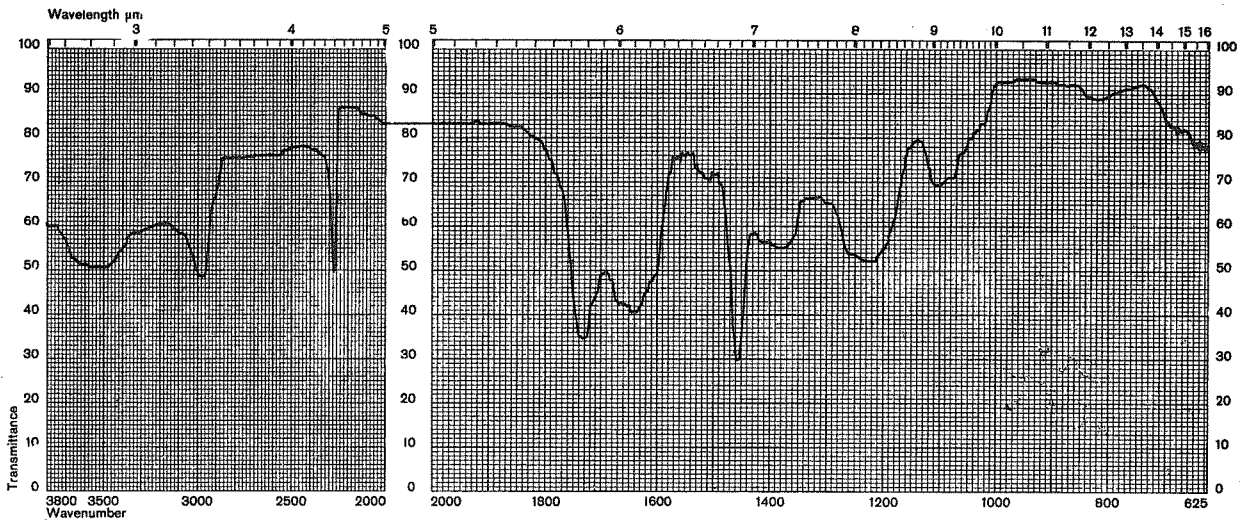
در نتیجه با این که با افزایش درصد نور برنآدین در کوپلیمر عدد ویسکوزیته برای غلظت های مساوی افزایش یافته است ولی عدد ویسکوزیته محدود $[\eta]$ و متوسط وزن ملکولی پلیمرها که با استفاده از رابطه (۱۱) محاسبه گردیده است به همین نسبت افزایش نیافته و حتی برای پلیمر با ۲/۴۹ درصد مولی نور برنآدین وزن ملکولی کاهش یافته است. افزایش عدد ویسکوزیته و تغییر شیب منحنی برای کوپلیمرهای محتوی نور برنآدین به مقدار زیاد می تواند ناشی از وجود عامل شیمیائی حلقوی در استخوانبندی زنجیر ملکولی پلیمر باشد نه افزایش وزن ملکولی و در چنین صورتی در مورد کوپلیمر محتوی نور برنآدین به علت وجود عامل حلقوی رابطه (۱۱) برای تعیین وزن ملکولی صحیح نبوده و حداقل ضرایب α و K در رابطه فوق بایستی تغییر نماید (در رابطه ۱۱ ضرایب فوق برای پلیمر و کوپلیمرهای اکریلیک که عوامل شیمیائی استخوانبندی زنجیر ملکولی به صورت خطی است معمولاً $\alpha = 0.733$ و $k = 3/46$ می باشد).

به طوری که قبلاً اشاره شد: یکی از روشهای مؤثر برای مطالعه فعل و انفعال پلیمریزاسیون نور برنآدین استفاده از اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) می باشد. به همین دلیل نمونه های تهیه شده کوپلیمر به طریق مادون قرمز مورد اسپکتروسکوپی قرار گرفت که در شکل (۳) نشان داده شده است.

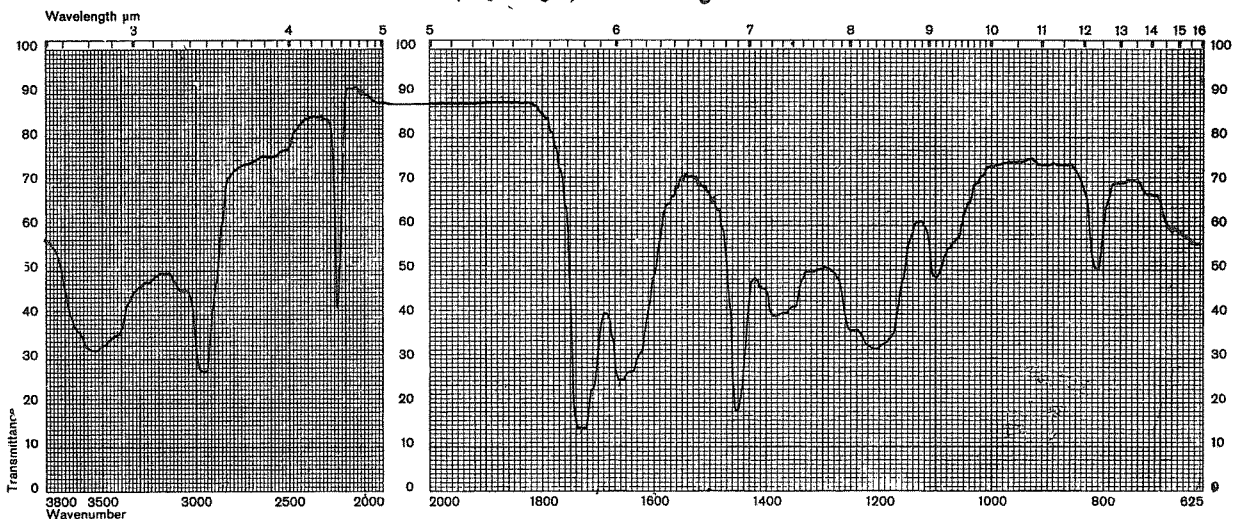
شکل A-۳ مربوط به نمونه شماره ۴ می باشد که در آن از کومنومر نور برنآدین استفاده نشده و شکلهای B-۳ و C-۳ مربوط به نمونه های شماره ۵ و ۶ است که در هر دو کومنومر نور برنآدین به کار رفته است. به طوری که مشاهده می گردد در اسپکترو جذب هر دو نمونه ۵ و ۶ یک جذب قوی در طول موج حدود ۱۲/۴ میکرون وجود دارد که در اسپکترو جذب نمونه شماره ۴ چنین جذبی وجود ندارد، این امر نشان دهنده این است که کومنومر نور برنآدین در فعل و انفعال کوپلیمریزاسیون شرکت داشته و به صورت نورتری سیکلن در استخوانبندی زنجیر ملکولی قرار گرفته و از طرف دیگر به علت عدم جذب در طول موجهای حدود ۶/۴ میکرون و ۱۴/۱ میکرون در نمونه های ۵ و ۶ که در مورد هموپلیمر نور برنآدین به دست می آید و مربوط به واحدهای دیگر غیر از نورتری سیکلن است^{۱۱}. می توان نتیجه گرفت که هیچ واحد دیگر از این منومر مانند واحدهای غیر اشباع در زنجیر ملکولی کوپلیمر وجود ندارد.

منابع

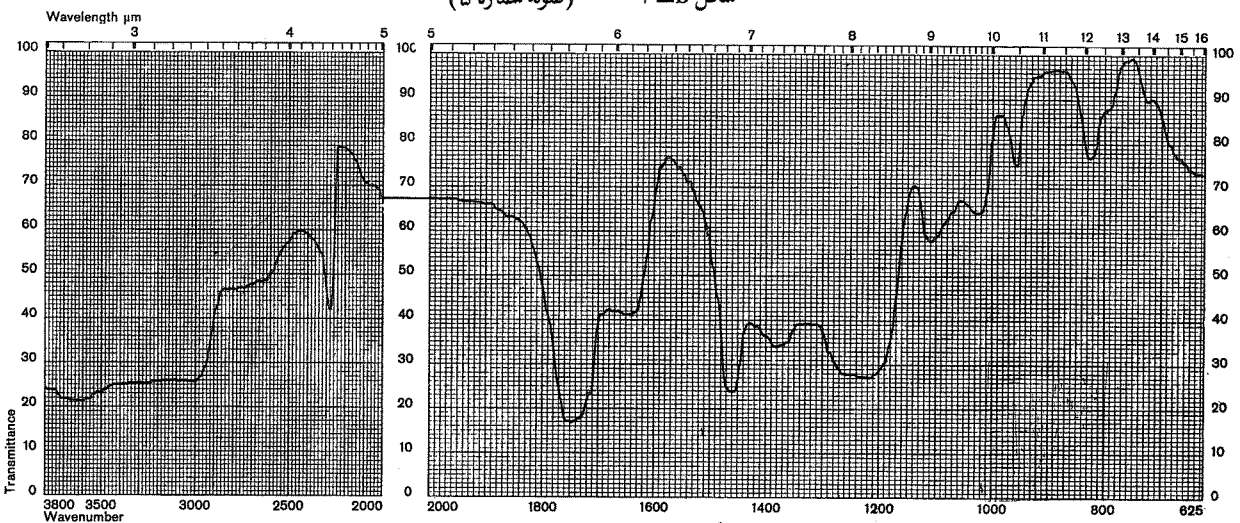
1. Markt information, Bayer Textile, 1983.
2. E.M. Hicks, et al. Text. prag 3(1), 64 (1971).
3. B.P.I.061, 585, — U.S.P.3.426, 104. J.A.6, 613, 135.
4. A.I. Ageyev, et al. palym, sci, ussrk 12, 2249 (1979)F. Danusso, Eur, palym, J.6, 1261 (1970) Italian P. 824, 453.
5. F.P.I, 560, 569- u.s.p.3, 520, 855.
6. J.C. Guthrie, J. Text. Inst. 48, T193 (1957).
7. C.F. Wilcon, et al, J.Am. Chem. Soc. 82, 2450 (1960).



شکل ۳-ا (نمونه شماره ۴)



شکل ۳-ب (نمونه شماره ۵)



شکل ۳-ج (نمونه شماره ۶)
شکل (۳) اسپکت جذب مادون فرمز برای سه نوع پلیمر