

# التحلل الحراري للبولي بيوتاديين

جواد كاظم جواد

جامعة الكوفة – كلية العلوم – قسم الكيمياء

## Abstract

This study involves the heating of commercial poly butadiene up to 500 C<sup>0</sup> by using Iron oxide as a catalyst to decrease the temperature needed for destroying the bonds in the polymer chains , the gases released from degradation were collected by cooling to - 20 C<sup>0</sup> . IR , UV , GC , GCmass Technique and some analysis for double bond were done to diagnose the released gases . The results of analyzed indicate that the released gas is 1-Butene .

## الخلاصة :

تضمن هذا البحث تسخين البولي بيوتاديين التجاري إلى درجة 500 م<sup>0</sup> وبوجود أكسيد الحديد كعامل مساعد لتقليل الحرارة اللازمة لتحطيم الأواصر الموجودة في سلاسل البوليمر . جمعت نواتج التحليل بالتبريد والتسييل إلى درجة 20 - م<sup>0</sup> . أجريت تحاليل IR , UV , GC , GCmass وبعض الفحوصات المخبرية لأواصر المزدوجة للغازات الناتجة من التحلل . تبين من خلال نتائج التحاليل والفحوصات بأن الغاز الناتج هو 1-Butene وليس المونومير 1,3 Butadiene .

## المقدمة :

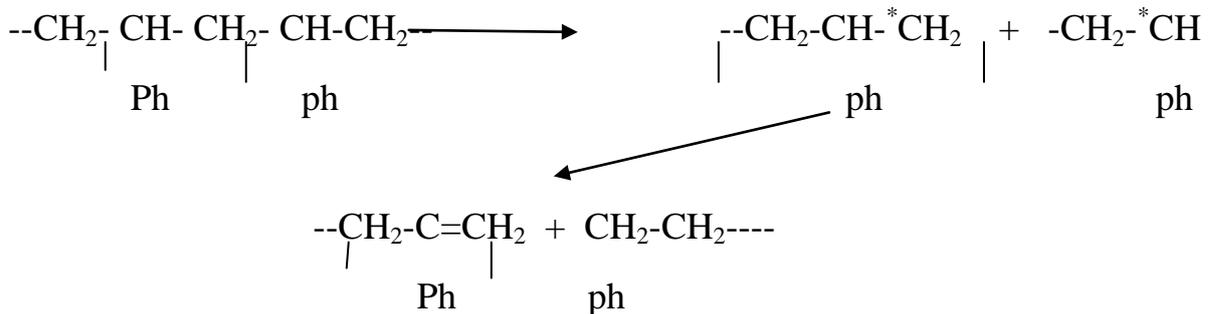
تعتبر عملية تحلل وتفكك البوليمرات من الطرق الشائعة لتحضير مونوميراتها وأهم أنواع التفكك هي :

١- التفكك باستخدام الموجات الصوتية Sonic Degradation

٢- التفكك باستخدام الأشعة النووية .

٣- التفكك الحراري Thermal Degradation

وقد اعتمدت طريقة التفكك الحراري في تحضير مونومير البيوتاديين من البولي بيوتاديين التجاري لما أشارت إليه بعض الأدبيات عن تسخين البوليمرات إلى درجات حرارية عالية تؤدي إلى تحطم السلاسل البوليمرية وتحرير المونومير المكون لها وبنسب متفاوتة من بوليمر لآخر إذ تصل في بعض الحالات إلى 100% كما في تحطيم التفلون و poly methyl styrene وهذا يعتمد على التركيب الفراغي للبوليمر ، طريقة تحضير البوليمر ، طبيعة تركيبه النهائي .<sup>(1)</sup> وقد وجد إن بداية التفكك لبعض البوليمرات المحضرة بالبلمرة الأنايونية أكثر ثباتاً من البوليمرات المحضرة ببلمرة الجذور الحرة بوجود البادئ ويتساوى معدل التفكك في الوزن لكلا النوعين عندما تصل النسبة 10% من وزن البوليمر .<sup>(2)</sup> كما اقترح عدد من الباحثين<sup>(3,4)</sup> تكون جذور حرة في جزيئة البوليمر عندما يسخن وهذه الجذور الحرة ذات الإعاقة الفراغية الكبيرة أما أن تعاود ارتباطها أي (تزدوج) ولا يحصل لها تغير في الوزن الجزيئي أو تنتهي فاعليتها عن طريق الانتقال لذرة واحدة بين الجزيئين بما يسمى بتفاعل الاضمحلال والذي يؤدي إلى تكوين أصرة مزدوجة عند طرف السلسلة كما موضح بالمعادلة



كما أكد الباحثين بأن الأواصر الكربونية (C-C) من الموقع بيتا للأصرة المزدوجة تكون بؤرة لعملية التحطيم الحراري أثناء التفكك الحراري. كما ويتحدد التفكك على طبيعة البوليمر أيضا (5) ولكن تمكن الباحثين الروس من زيادة هذه النسبة باستخدام أحد أنواع أكسيد الحديد كعامل مساعد (6) وبعد إجراء تجارب التحلل الحراري للبولي بيوتاديين التجاري تبين من خلال التحاليل المستخدمة بأن الغاز الناتج 1-Butene وليس 1,3butadiene

### المواد الكيميائية والأجهزة المستخدمة :

بولي بيوتاديين تجاري مجهز من الشركة العامة للصناعات المطاطية وشركة الرشيد العامة ، أكسيد الحديد (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> GPR) ، Isopropanol ، انهدريد المالبك ، الهكسان ، البنزين شركة BDH الأنكليزية ، دليل ماء البروم المحضر . منظومة تقطير تجزيئي تنتهي بمصيدة ( Trap ) وتتصل بملف زجاجي ينتهي بقنينة جمع الغاز في المجمدة ، حمام مائي دوار من نوع Hakke يستخدم للتبريد ، أجهزة تحليل

( GC , UV , IR ) من نوع Shimadzo في شركة ابن سينا العامة ، جهاز GC-Mass في منظمة الطاقة الذرية العراقية .

### الجزء العملي :

شملت الدراسة التي أجريت لتفكك البولي بيوتاديين مرحلتين :

المرحلة الأولى (عدم وجود العامل المساعد)

يوضع 5 غم من البولي بيوتاديين في دورق زجاجي وبعد نصب المنظومة تم رفع درجة الحرارة تدريجيا إلى حوالي 500 م° ، وقد بدأت الغازات والأبخرة بالتححرر عند حوالي 50 م° داخل المنظومة الزجاجية وبدأت تتكثف في المكثف ويتجمع بالمصيدة المبردان عند 0 م° (المقطع الأول) ، وهناك جزء من الغازات لم تتكثف عند هذه الدرجة بل مرت خلال الملف الزجاجي المبرد عند 20 - م° وتجمعت في قنينة جمع الغاز المعدنية والمبردة عند 20 - م° أيضا داخل المجمدة (المقطع الثاني) . تم إعادة هذه التجربة مع تغيير في معدل التسخين لغرض زيادة كمية المقطع الثاني الذي قد يحتوي على المونومير 1,3 butadiene الذي يمتلك درجة غليان 5 - م° .

المرحلة الثانية (وجود العامل المساعد)

تم إعادة طريقة العمل السابقة باستخدام نسب من العامل المساعد (أكسيد الحديد) % (0.1 , 0.2 , 0.3) على التوالي مع استخدام التسخين التدريجي وجمعت نواتج التحلل الحراري ولم نرى سوى تغير طفيف جدا في سرعة تحلل البولي بيوتاديين مع تحسن قليل جدا في كمية المقطع الثاني الذي تم متابعته من خلال الوزن . كما وتم إجراء تجارب أخرى جمع فيها غاز المقطع الثاني بمذيب Isopropanol .

أجريت بعض الفحوصات المخبرية للتأكد من وجود الأصرة المزدوجة من خلال إمرار غاز المقطع الثاني في محلول ماء البروم المحضر من إذابة كمية من البروم في الماء المقطر وقد أعطت هذه التجربة كشفا إيجابيا من خلال اختفاء لون البروم ، كما وتم إجراء كشف Diels- Alder الذي يحدث بين مركبات Dienes مع انهدريد المالبك Maleic anhydride من خلال إذابة كمية من غاز المقطع الثاني في البنزين الذي يحتوي على كمية من الأنهدريد ولم يحصل التفاعل وانبعاث الحرارة . كما أجريت تحاليل وفحوصات أخرى للغازات الناتجة من عملية التفكك بأجهزة (GC , UV , IR) في مختبرات التحليلية لشركة ابن سينا العامة ، GC-Mass في مختبرات التحليلية لمنظمة الطاقة الذرية .

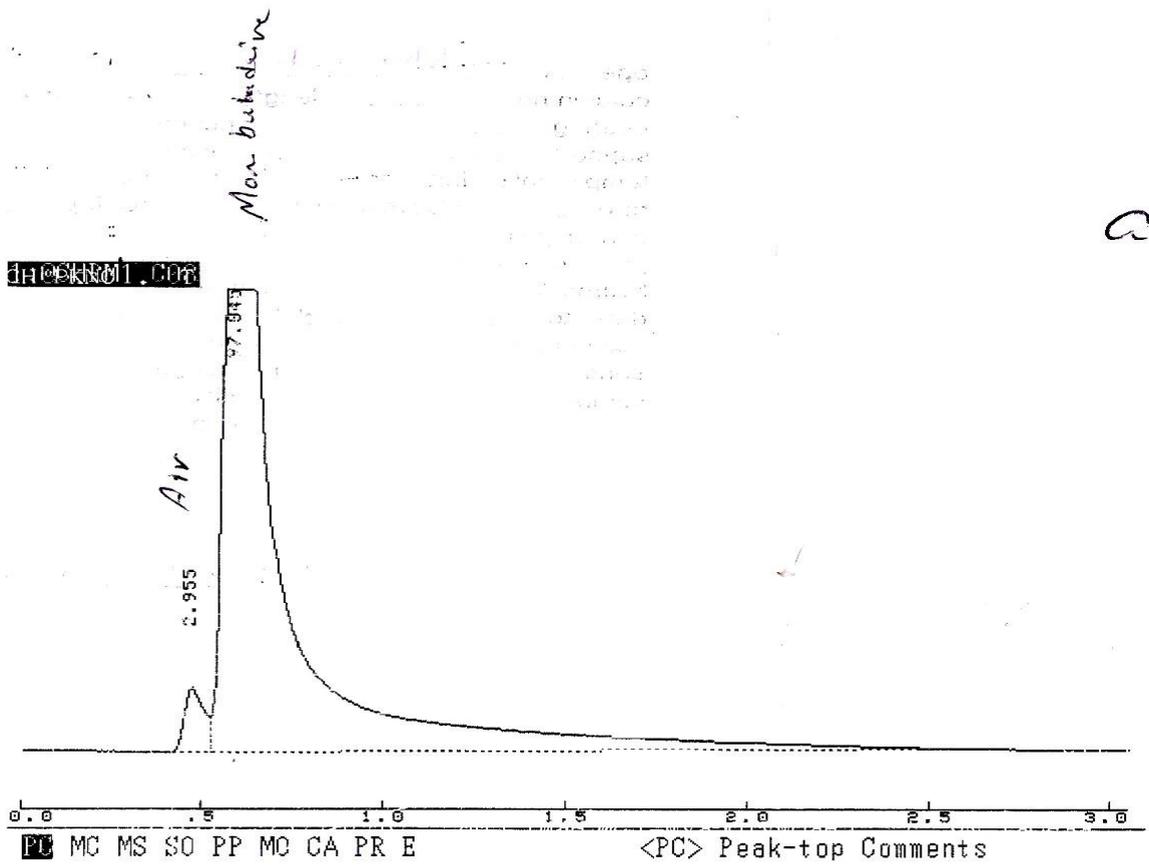
### النتائج والمناقشة :

لما كان غاز البيوتاديين الذي يمتلك درجة غليان منخفضة 5 - م° لذا فان عملية جمعه وإجراء التحاليل

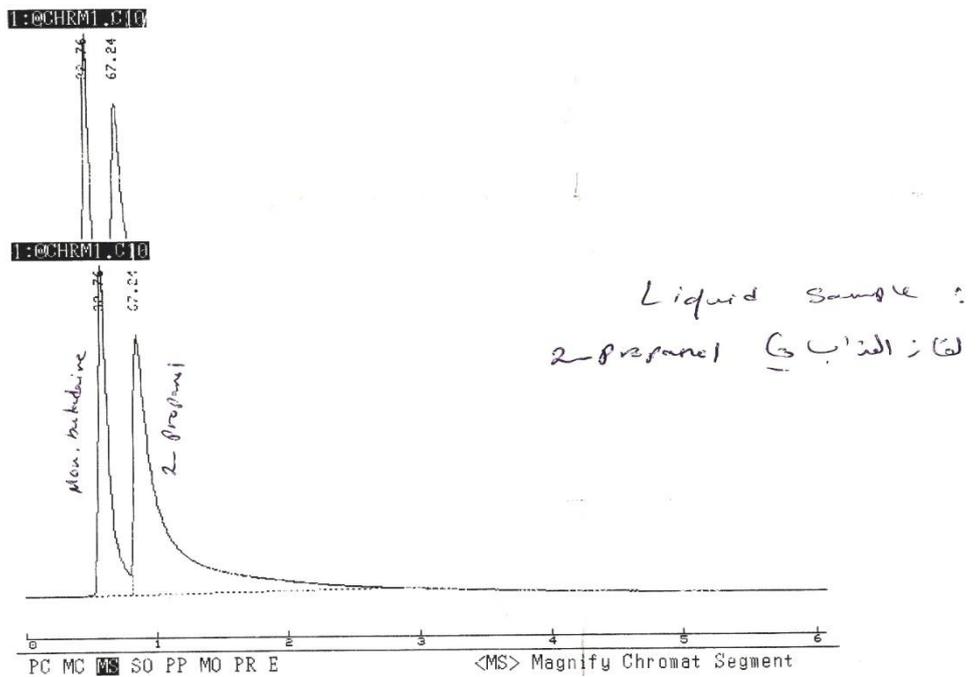
والفحوصات الخاصة له ليس بالأمر البسيط ، كما وان عدم توفر نموذج قياسي لهذا الغاز زاد من صعوبة الكشف والتحليل والتعرف عليه . لذا أجريت العديد من التجارب لتثبيت ظروف جمع وتسييل الغاز حتى تمكنا من السيطرة

عليه من خلال تسيله عبر ملف زجاجي ينتهي بقنينة جمع الغاز يوضعان داخل مجمدة عند درجة 20 - م° . وبعد فحص نواتج التحلل الحراري للمقطعين الأول والثاني بجهاز GC تبين بأن المقطع الأول يحتوي على 21 مادة تراوحت نسبها % ( 0.3348 – 19.966 ) ولم يتم التعرف على هذه المواد لعدم وجود مواد قياسية وابتعادها عن درجة غليان غاز 1,3butadiene . أما المقطع الثاني والذي كنا نتوقع بأنه يحتوي على غاز البيوتاديين لأنه جمع عند درجة 20 - م° فقد ظهرت حزمتان الأولى تطابقت مع الهواء ونسبتها حوالي 3% والثانية غاز نسبته 97% كما في الشكل (1) تقريبا لم يتمكن من التعرف عليه بهذا التكنيك GC لعدم توفر غاز 1,3butadiene القياسي . كما وأجري فحص لغاز المقطع الثاني المذاب بكحول الأيزوبروبانول أيضا وظهر الكروماتوغرام عبارة عن حزمتين الأولى تطابقت مع الغاز المجهول والأخرى تطابقت مع كحول الأيزوبروبانول كما في الشكلين (2) و (3) . بعدها أجريت سلسلة من التجارب الهدف منها زيادة كمية المقطع الثاني بالنسبة لمواد المقطع الأول من خلال تغيير معدل ودرجة حرارة التسخين كالبداية بدرجة حرارة عالية وليست درجة حرارة المختبر مع الانتهاء بدرجة 500 م° ، ولكن تبين بأن التسخين التدريجي الذي يبدأ من درجة حرارة المختبر حتى الانتهاء بدرجة 500 م° هي المثالية من خلال المقارنة بكمية المقطع الثاني بسبب عدم السماح للجزيئات والجذور الحرة المتكونة بالترتب . لذا تم التوجه لاستخدام العوامل المساعدة التي تقلل من درجة حرارة التفكك لبعض البوليمرات ويزيد من الناتج حسب ما أكد عليه الباحثين الروس (6) وحسب اعتقادنا بأن العامل المساعد ينتشر داخل السلاسل البوليمرية وقد يعمل كمادة شائبة تساعد على تكوين مواقع ضعيفة في السلاسل مما قد يؤدي إلى سهولة كسرها . لذا استخدم أكسيد الحديد المتوفر بنسب % ( 0.1 , 0.2 , 0.3 ) ومن خلال متابعة كمية المقطع الثاني تبين بأن تفكك البولي بيوتاديين لا يتأثر بوجود أو عدم وجود العامل المساعد . ولعدم توفر غاز قياسي من 1,3butadiene كي يتم التعرف على الغاز المجهول للمقطع الثاني في تكنيك GC لذا أجريت على هذا الغاز بعض الفحوصات المختبرية للتأكد من وجود الأصرة المزدوجة ، حيث تم إمرار الغاز في محلول ماء البروم المحضر بإذابة كمية من البروم في الماء المقطر وكانت النتيجة اختفاء لون ماء البروم مما يدل على وجود الأصرة المزدوجة في الغاز المجهول .

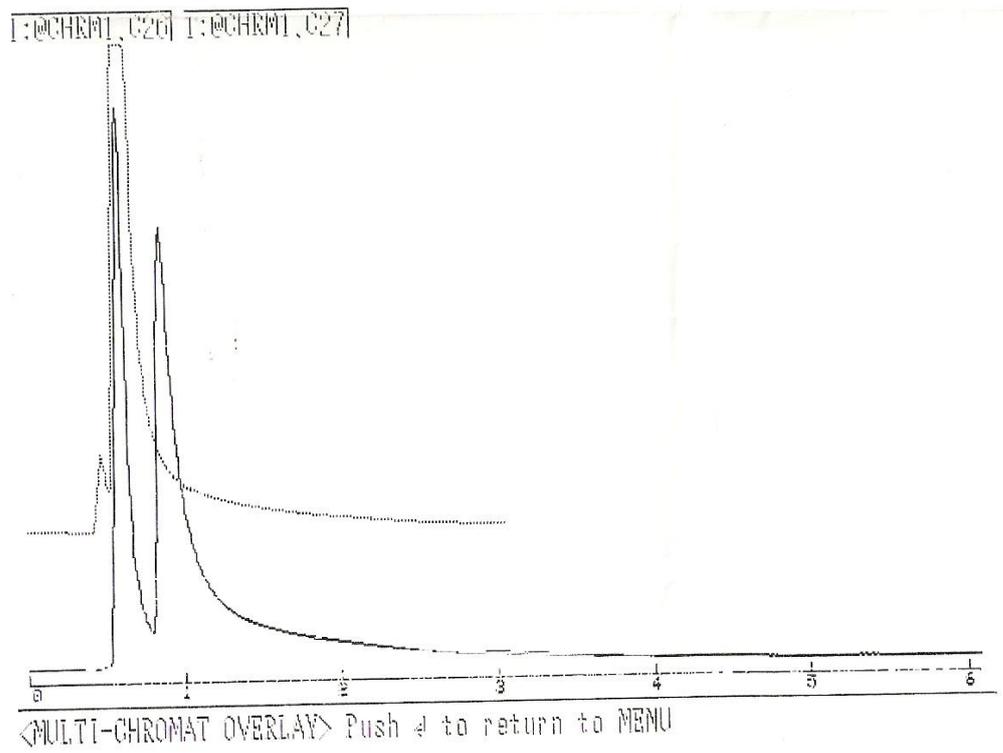
أما تحاليل الأشعة تحت الحمراء IR فلم نستطع إجرائها للغاز لعدم توفر المعدات الخاصة به لذا تم إجراء تحليل IR لمحلول الغاز المذاب في مذيب الأيزوبروبانول وقد ظهرت حزمة صغيرة عند حوالي  $1640\text{ cm}^{-1}$  وهذه الحزمة لاتنتهي لمركبات Dienes و إنما لمركبات الألكين حيث تحصل إزاحة لهذه الحزمة إلى  $1600\text{ cm}^{-1}$  عندما يحتوي المركب على أواصر مزدوجة متعاقبة (7) كما في الشكل (4) ، لذا تم إجراء الفحص عن الأصرة المزدوجة المتعاقبة عن طريق استخدام تحليل الأشعة فوق البنفسجية UV وذلك بإذابة الغاز بمذيب الهكسان ، ومن خلال متابعة الحزم الامتصاصية التي ظهرت عند  $280\text{ nm}$  بدلا من  $215\text{ nm}$  الخاصة بالأواصر المزدوجة المتعاقبة ، وكانت هذه النتيجة تدعم بان الغاز ليس 1,3butadiene . كما وتم إجراء اختبار آخر هو تفاعل Diels- Alder الذي يحدث بين مركبات Dienes مع انهدريد المالبنيك Maleic anhydride (7) وذلك من خلال إذابة كمية من غاز المقطع الثاني في البنزين الذي يحتوي على كمية من الأنهدريد ولم يحصل أي تفاعل أو انبعاث الحرارة . ولهذا أصبح لنا دليلا قاطعا بان الغاز المجهول ليس 1,3butadiene . وبعد إرسال نموذج من غاز المقطع الثاني المجهول لتحليله بجهاز GC-Mass في منظمة الطاقة الذرية العراقية ظهرت حزمة Base line عند حوالي 56 وبعد مطابقتها مع المراجع الخاصة بالجهاز تبين بان هذا الغاز هو 1-Butene وليس 1,3butadiene كما في الشكل رقم (5) .



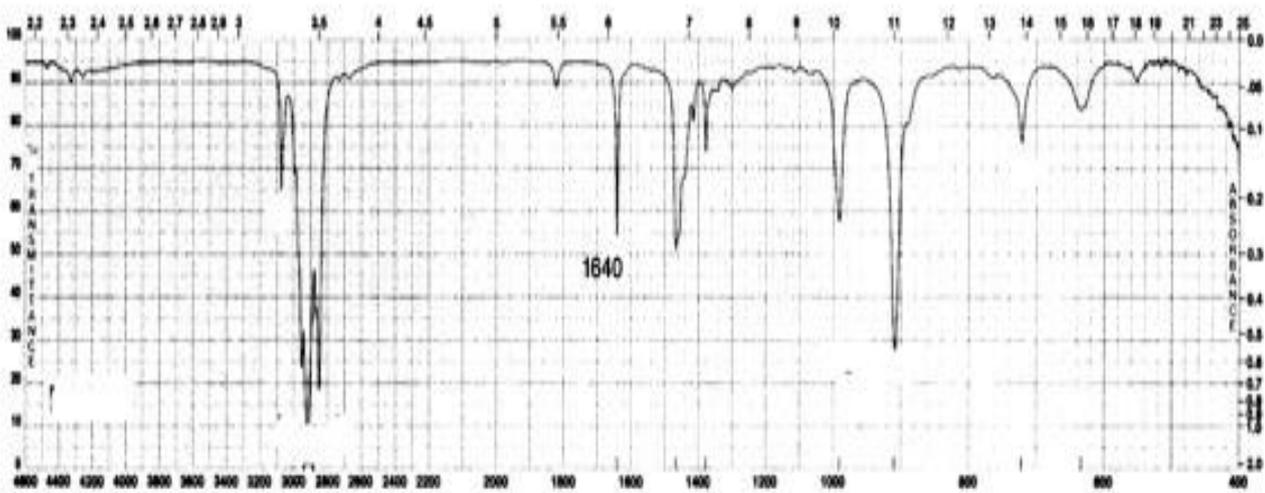
الشكل رقم (1)



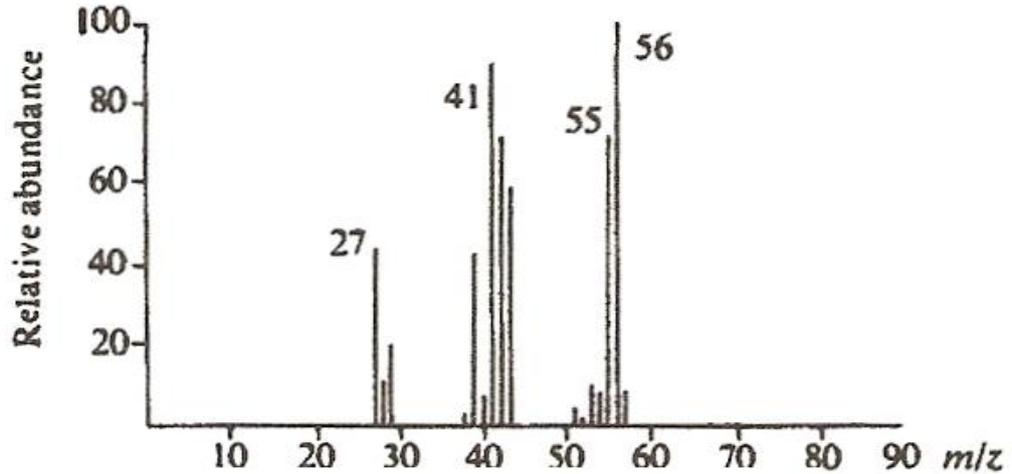
الشكل رقم (2)



الشكل رقم (3)



الشكل رقم (4) يمثل طيف IR للمركب الناتج



الشكل رقم (5)

يمثل طيف GC-Mass للمركب الناتج

### References:

- 1- Collins F. H. and Kraus D.A. ; Technical Papers, Thirty-first, Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineering . Montreal, Quebec, Canada, May 7-10, XIX, (1973) .
- 2- Throne J.L., Technical Papers, Forty-Third, Annual Technical Conference, Society of Plastics Engineers, Washington, D.C., 29- May 2, Vol. XXX1, (1985) .
- 3- MC-Curdy G.L., and Delong C.E. (To the Dow chemical Company) U.S. Pat., 2, 740, 157 (Mar. 3, 1956) .
- 4- Nakamura M., (To the Dow chemical Company) U.S. Pat., 3, 960, 792, (June, 1, 1976).
- 5- Grassie N., In Encyclopedia of polymer Science and Technology Interscience , New York , 1966 .
- 6- Lyckin T.P., Fomenko A.T., Chem. Abs., Vol., 102, 204322r, (1985) .
- 7- Morrison & Boyd " Organic Chemistry" P 876, 1976 .

