

تابش گاما

Functionalization of PP Wax with Maleic Anhydride by Gamma-Ray

صادق محمدی ارباطی^{۱*}، نسیم شیخ^۲، فرامرز افتخار طارمی^۳

۱- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه شیمی؛ ۲- سازمان انرژی اتمی، مرکز تابش گاما؛ ۳- دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر

دریافت: ۱۳۹۴/۰۵/۰۸، پذیرش: ۱۳۹۷/۰۸/۰۸

چکیده

پیوند زنی تابش گامای از راه تشکیل مراکز فعال رادیکالی روی پلیمر با جداسدن هیدروژن نوع سوم به وسیله انرژی زیاد تابش گاما و سپس واکنش آن با مولومر انجام می‌پذیرد. در این پژوهش، عملیات پیوند زنی در مجاورت حلال راپلن و با استفاده از روش تابش دهی همزمان انجام شده است. اثر دوز تابش اعمال شده، ترکیب درصد اجزای واکنش دهنده و خود مولکولی هنگام تابش دهی روی بازده پیوند خوردگی مورد مطالعه قرار گرفته است. برای اندازه گیری و مقایسه نتایج پیوند خوردگی در نمونه‌های مختلف از نیتراسیون و طیف‌سنجی FTIR استفاده شده است. نتایج آزمونهای اندازه گیری حاکمی از انجام پیوند خوردگی به میزان مورد نظر در طرح بوده است.

واژه‌های کلیدی: عامل دار کردن، مالئیک انیدرید، واکنش پلی‌بروینیل، تابش گاما، پیوند خوردگی

Key Words: functionalization, maleic anhydride, polypropylene wax, gamma-ray, grafting

نقدیه

افزایش می‌دهد و باعث سازگاری کامپوزیت‌های مهندسی با پلی‌اولفینها می‌شود [۱-۵].

پیوند زنی تابش گامای از نوع پلیمرشدنهای رادویشیمیایی است. اگرچه پرتوها در ابتدا باعث تحریک مولکولها و ایجاد یون می‌شوند، ولی رادیکالها بطور غیر مستقیم می‌توانند از مولکولهای تحریک شده یا یونها حاصل شوند و بیشتر واکنشهای پلیمرشدن رادویشیمیایی با مکانیسم رادیکالی پیش می‌روند [۶].

موم PP را که محصول جانبی تولید PP و محصولی کم‌ارزش است می‌توان با مالئیک‌دار کردن به یک ماده ارزشمند تبدیل کرد و آن را به عنوان سازگار کننده در تهیه آلیاژها بکار برد. از فنون مختلف مالئیک‌دار کردن انواع محصولات مختلف تولید می‌شود.

در سالهای اخیر توجه زیادی به اصلاح پلی‌اولفینها به وسیله عامل دار کردن یا به کمک مهندسی مواد جدید با خواص بهتر معطوف شده است. پلی‌اولفینهای مهندسی و عامل دار شده اهمیت تجاری روزافزون یافته‌اند و کاربرد آنها در حال گسترش است. کوپلیمرشدن پیوندی روشی موثر برای دستیابی به پلی‌اولفینهای عامل‌دار است که با ایجاد خواص مطلوب در پلیمر، موجب افزایش کاربردها و اهمیت تجاری آن می‌گردد. پیوند زنی می‌تواند نیروی چسبندگی، نیروی کششی، مقاومت سایشی، رنگرزی و ظرفیت نگهداری رنگ کوپلیمر تولیدی را بهبود دهد. پیوند زنی پایداری نورشیمیایی و گرمایی را نیز

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: SMohammadi_us@yahoo.com

جدول ۱- ترکیب درصد نمونه‌ها

نمونه	موم PP	مالئیک انیدرید	زایلن	MAPP
۱	۵۰/۷۱	۶/۳۴	۴۲/۹۵	۰/۱۲۵
۲	۴۹	۱۲/۲۴	۴۲/۱۲	۰/۲۵
۳	۴۵/۳۶	۱۷/۰۱	۳۷/۶۲	۰/۳۷۵
۴	۴۲/۸۱	۲۱/۴۱	۲۵/۷۸	۰/۵

رونها

تهیه نمونه

برای تهیه نمونه‌ها ترکیب درصدهای وزنی مشخصی از موم PP، مالئیک انیدرید و زایلن انتخاب شدند. محدوده انتخابی ترکیب درصد برای هر یک از این مواد در جدول ۱ نشان داده شده است. در هر مورد پس از انحلال مالئیک انیدرید در زایلن، موم PP به محلول حاصل افزوده شد و با کمی گرمادهی و همزدن دستی محصولی همگن و شفاف بدست آمد. لازم به یادآوری است که مومها دارای وزن مولکولی کم بوده و شرایط انحلال آنها آسان است. هرچند که تابش‌دهی در دمای محیط صورت می‌گیرد، اما قسمتی از موم حل شده از حالت محلول خارج می‌شود و گراتروی نمونه را افزایش می‌دهد که در قسمت بررسی اثر نفوذ مولکولی به آن اشاره خواهد شد.

تابش‌دهی نمونه

تابش‌دهی نمونه‌های تهیه شده در ظروف در بسته و با سلول گاما ۲۲۰ آزمایشگاهی دارای چشمه رادیواکتیو کوبالت ۶۰ و سرعت تابش‌دهی $2/925 \text{ kGy/h}$ در دمای محیط انجام گرفت. تابش‌دهی در دوره‌های مختلف ($5-15 \text{ kGy}$) به منظور بررسی اثر میزان دوز بر بازده پیوندزنی انجام پذیرفت.

عملیات جداسازی

پس از تابش‌دهی نمونه‌ها و خارج شدن ظروف از سلول گاما برای ارزیابی میزان پیوندزنی باید موم PP از بقیه مواد یعنی زایلن و مالئیک انیدرید پیوند نخورده جدا گردد. برای این منظور نمونه‌ها پس از خارج شدن از سلول گاما در مقدار مناسبی از زایلن حل می‌شود. سپس، با افزودن تدریجی این محلول به ستون سرد، موم PP رسوب می‌کند و از سایر اجزا جدا می‌شود. در مرحله بعد، موم PP خشک شده صاف و با استفاده از آون در محدوده دمایی $75-80^\circ\text{C}$ خشک می‌گردد.

اشاره می‌شود که به ازای هر نمونه با ترکیب درصد خاص، یک نمونه شاهد تهیه می‌شود. از نمونه‌های شاهد به این علت استفاده

مالئیک‌انیدرید کردن در حالت جامد زیر دمای ذوب پلیمر و روی سطح جامد انجام می‌گیرد که عدد اسیدی بدست آمده تابعی از سطح تحت تاثیر قرار گرفته است. با فرایندهای بر پایه حلال مقدار بیشتری از محصول مالئیک دار شده یکپوخت ایجاد می‌شود. هرچند که جابجایی و بازیابی حلال هزینه اضافی برای این نوع فرایندها بشمار می‌رود. در فرایندهایی که در آن از اکسنرودر به عنوان راکتور استفاده شده است، نیز گسستن مکانیکی زنجیرهای پلیمری باعث کاهش وزن مولکولی پلیمر شده است. در برخی فرایندها واکنشهای شیمیایی از قبیل اکسایش یا واکنش با الکلها یا آمین بکار گرفته می‌شوند که محصولات منحصر بفردی بدست می‌آید [۷].

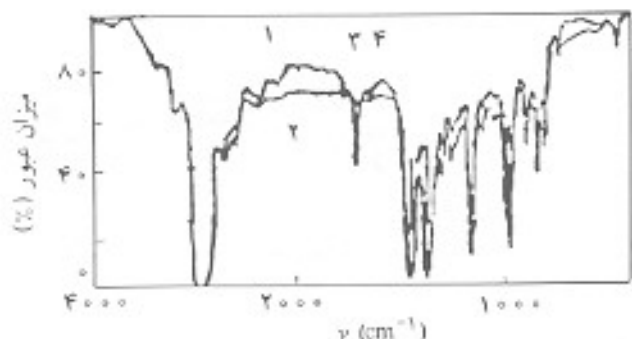
گنبد و همگرایش روی مالئیک‌دار کردن پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن به وسیله روش شیمیایی و بکارگیری آغازگر تلاش کرده‌اند [۸-۱۰]. زایلن موم پلی‌پروپیلن را در مجاورت منبع رادیکال آزاد و در یک امولسیون شامل آب و فعال کننده در سطح، مالئیک‌دار کرد [۷].

عملیات پیوندزنی می‌تواند در مجاورت حلال یا غیاب آن انجام پذیرد. از آنجا که هر دو جزء واکنش‌دهنده مالئیک انیدرید و موم پلی‌پروپیلن در دمای معمولی جامدند، عملیات پیوندزنی در غیاب حلال باید در دمای انجام گیرد که اجزای واکنش‌دهنده به حالت مذاب باشند تا بتوانند بهم‌کنش خوبی داشته باشند. همچنین، به دلیل امتزاج‌ناپذیری اجزای واکنش‌دهنده، که خواص قطبی متفاوت دارند و تشکیل سیستم دو فاز می‌دهند، همزدن مخلوط واکنش الزامی است. با ایجاد شرایط دمایی، همزدن و اعمال تابش گاما می‌توان عملیات پیوندزنی را انجام داد. در عملیات پیوندزنی در مجاورت حلال، که قادر به حل کردن اجزای واکنش‌دهنده است، دیگر دمای بالا برای ذوب کردن اجزای واکنش‌دهنده لازم نیست. هرچند همزدن به دلیل افزایش نفوذ و برخورد مولکولها موثر است. در این پژوهش، از روش پیوندزنی تابش القایی در مجاورت حلال استفاده شده است.

تجربی

مواد

موم پلی‌پروپیلن از پتروشیمی اراک با بلورینگی کم و دمای ذوب 145°C ، مالئیک انیدرید با خلوص بیش از ۹۹ درصد و دمای ذوب 56°C ، زایلن از نوع ایرومر پازایلن با درجه خلوص بیش از ۹۹ درصد، دمای جوش 128°C و چگالی $0/86 \text{ g/cm}^3$ هر دو از شرکت مرک بکار برده شده است.



شکل ۱- اولین طیف از نمونه پرتو دیده.

پیوندزنی نیز می‌شود. برای افزایش تعداد برخوردها و در نتیجه افزایش تعداد برخوردهای موثر و در پی آن افزایش بازده پیوند خوردگی، اثر افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها و کاهش گرانیوی بررسی شد.

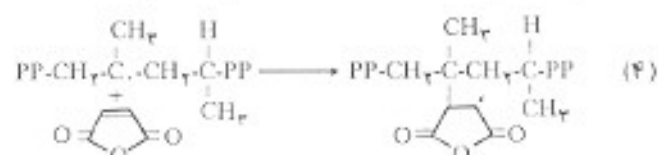
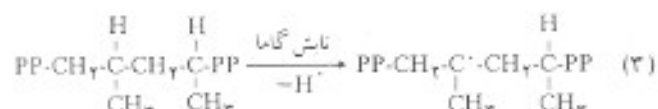
برای کاهش گرانیوی باید دما افزایش یابد یا نمونه با یکت ماده با گرانیوی کمتر رقیق گردد. در آزمایشهای انجام شده دما تغییر داده نشد، زیرا امکان این تغییر در داخل سلول گاما وجود نداشت، ولی با افزودن مقدار بیشتری حلال زایلین به نمونه‌ها، گرانیوی کاهش داده شد و نمونه‌هایی با گرانیوی مختلف تهیه گردید.

نتایج و بحث

با گرفتن اولین طیف از نمونه پرتو دیده و مقایسه آن با نمونه شاهد مربوط، شکل ۱، بطور واضح اثر گروه کربونیل مشاهده شد و بدین ترتیب انجام پیوندزنی بین مالئیک انیدرید و موم پلی‌پروپیلن با بکارگیری تابش گاما تایید شد.

محتلترین و ساده‌ترین مکانیسمی که برای این پیوندزنی می‌توان پیشنهاد کرد، جورکافت (homolytic cleavage) هیدروژن از کربن نوع سوم و ایجاد رادیکال روی پلیمر در اثر انرژی حاصل از تابش‌دهی و در پی آن جفت شدن این درشت رادیکال با مولکول مالئیک انیدرید است (معادله‌های ۳ و ۴).

مرکز رادیکالی انتقال یافته به پیوند دوگانه می‌تواند با



می‌شود که با وجود دقت در انجام مرحله خالص‌سازی نمونه پرتو دیده مقداری از مالئیک انیدرید پیوند نخورده در نمونه موم PP جدا شده باقی می‌ماند. چون نمونه شاهد تابش ندیده با همان شرایط نمونه اصلی تهیه شده است، بنابراین فقط دارای مقداری مالئیک انیدرید باقیمانده است و هیچ مالئیک انیدرید پیوند نخورده‌ای ندارد. با تعیین اختلاف بین مقدار مالئیک انیدرید موجود در نمونه شاهد و کسر آن از مقدار کل مالئیک انیدرید موجود در نمونه اصلی، مقدار مالئیک انیدرید پیوند نخورده بدست می‌آید.

آزمونهای اندازه‌گیری

تیتراسیون: برای اندازه‌گیری میزان پیوند خوردگی، باید مقدار عامل پیوند خورده یعنی مقدار مالئیک انیدرید معین گردد. برای تعیین مقدار مالئیک انیدرید آن را به دی‌اسید هیدرولیز کرده و سپس با تیتراسیون نشی شدن اسید-باز در مجاورت شناساگر، مطابق با روش نورمن-گگی‌لرد، مقدار آن را محاسبه می‌کنند [۱۰]. در این روش از محلول ایزوپروپانول HCl (۵N / ۵) به عنوان تیتروکننده اسید، از محلول پتاس ائکلی (۵N / ۵) به عنوان تیتروکننده قلیایی و از محلول ۱ درصد آبی تیمول در دی‌متیل فرمامید (DMF) به عنوان شناساگر استفاده می‌گردد. با قرار دادن حجم قلیا و اسید مصرفی بدست آمده از تیتراسیون در معادله‌های ۱ و ۲ می‌توان عدد اسیدی و مقدار درصد پیوندزنی را بدست آورد:

$$\text{عدد اسیدی (mg KOH/g)} = (V_{\text{KOH}}(\text{mL}) \times N_{\text{KOH}}) \quad (1)$$

$$\text{پلیمر (g)} = (V_{\text{HCl}}(\text{mL}) \times N_{\text{HCl}}) \times 56.1$$

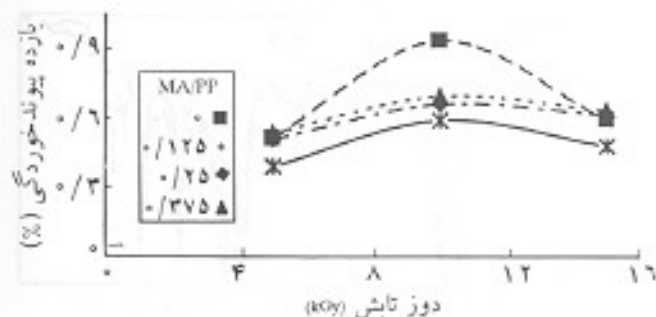
$$\% \text{MAH} = \frac{\text{عدد اسیدی} \times 9.8}{(2 \times 56.1)} \quad (2)$$

طیف‌سنجی FTIR: طیف زیر فرمز نمونه‌های موم PP پس از تابش‌دهی و عملیات جداسازی و همچنین نمونه‌های شاهد به کمک دستگاه طیف نوریسنجی FTIR ساخت بروکر مدل ۴۵ IPS برداشت و بررسی شد.

بررسی نفوذ مولکولی

برای افزایش بازدهی یک واکنش، از جمله واکنش کوپلیمر شدن پیوندی باید تعداد برخوردها افزایش داده شود تا احتمال انجام برخورد موثر، برخوردی که منجر به واکنش می‌شود، نیز افزایش یابد [۱۱]. عاملهای موثر بر افزایش تعداد برخوردها عبارتند از: افزایش غلظت واکنش دهنده‌ها و ضربه نفوذ که با افزایش دما، کاهش گرانیوی و همزدن سیستم واکنش قابل دستیابی است. هر عاملی که موجب افزایش نفوذ مونومر در سیستم پیوندزنی گردد، باعث افزایش

از بین رفته است. عدد جذب F را در واقع می توان معادل مقدار بدست آمده از سنجش تیتراسیون شاهد در نظر گرفت که مقدار مالئیک انیدرید پیوند نخورده موجود در نمونه را نشان می دهد. پس، برای افزایش پیوندزنی باید عدد جذب E افزایش و عدد جذب F کاهش یابد. از آنجا که نسبت دو پیک در یک طیف مورد بررسی و مقایسه قرار می گیرد، از این رو تفاوت ضخامت نمونه نمی تواند اثر چندانی در نتایج بگذارد. نمونه گذاری از راه آغشته سازی یک سمت قرص KBr خشک به نمونه ذوب شده صورت گرفت.



شکل ۲- روند تغییرات پیوندزنی نمونه ها با تغییر دوز برای ترکیب درصد های مختلف.

بررسی رابطه بین میزان پیوند خوردگی و دوز تابش در پیوندزنی تابش القایی یکی از مهمترین عوامل موثر در بازده پیوند خوردگی، میزان کل تابش یا دوز اعمال شده است. بررسی نتایج آزمون تیتراسیون نشان می دهد که مقدار پیوندزنی با افزایش مقدار دوز از ۵ به ۱۰ kGy افزایش می یابد، ولی بعد از یک ماکسیمم در ۱۰ kGy، مقدار آن در ۱۵ kGy نه تنها افزایش پیدا نمی کند بلکه کاهش نیز می یابد. روند تغییرات پیوندزنی نسبت به دوز اعمال شده، برای ترکیب درصد های مختلف در شکل ۲ نشان داده شده است.

مولکول های مالئیک انیدرید دیگر جفت گردد و به طول زنجیر پیوندی افزوده شود یا با واکنش های پایانی از بین برود که به دلیل تمایل کم مالئیک انیدرید به پلیمر شدن حالت دوم محتملتر است.

پس از پی بردن به انجام پیوندزنی با مشاهده شکل ۱ و تعیین کیفی، در ادامه کار برای مقایسه میزان پیوندزنی در نمونه های مختلف از همه نمونه ها طیف برداشت شد. با بررسی پیک های مربوط این نتیجه حاصل شد که تنها سه پیک جذبی در این مطالعه می توانند مفید باشند که عبارتند از پیک های E، F و H.

لازم به توضیح است که داده های بکار گرفته شده در این شکل از آزمون تیتراسیون نتیجه شده است. هر منحنی در این شکل مربوط به یک ترکیب درصد است که روند تغییرات میزان پیوندزنی را در برابر دوز نشان می دهد. اعداد ذکر شده در بالای شکل نسبت درصد مالئیک انیدرید بر درصد پلی پروپیلن (MA/PP) برای هر منحنی است.

پیک E در ناحیه 1716 cm^{-1} مربوط به اثر ارتعاش کششی متقارن C=O در گروه مالئیک انیدرید است. هرچه این پیک قویتر باشد، مالئیک انیدرید بیشتری در نمونه وجود خواهد داشت.

پیک F در ناحیه 1645 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C مالئیک انیدرید است. هرچه این پیک ضعیفتر باشد، پیوندزنی که موجب از بین رفتن پیوند دوگانه می گردد بیشتر انجام شده است.

پیک H در ناحیه 1379 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش خمشی متقارن C-H در گروه متیل PP است، که در طول فرایند پیوندزنی تغییر نمی کند و ثابت باقی می ماند. بنابراین، می توان به عنوان استاندارد از آن استفاده کرد.

بر اساس طیف جذبی نمونه ها مقادیر جذب این سه ارتعاش بدست آمد. با تقسیم مقدار جذب پیک گروه کربونیل E بر مقدار جذب پیک ثابت H و همچنین تقسیم مقدار جذب پیک پیوند دوگانه F بر مقدار جذب پیک ثابت H و در انتها از تقسیم جواب این دو تقسیم، عددی بدست می آید که با آن میزان پیوندزنی را می توان در نمونه های مختلف مقایسه کرد.

و بطور خلاصه می توان نتیجه گرفت نسبت جذب گروه کربونیل به پیوند دوگانه مساوی نسبت جذب پیک E به H بر نسبت جذب پیک F به H.

افزایش عدد جذب E نشان دهنده افزایش مقدار مالئیک انیدرید در نمونه است و همچنین کاهش جذب F بیانگر افزایش مقدار مالئیک انیدرید پیوند نخورده است. به عبارت دیگر، مقدار پیوند دوگانه بیشتری

همان طور که در شکل ۲ بطور واضح مشخص است، روند پیوندزنی در همه نمونه ها با ترکیب درصد های مختلف دارای شکل تقریباً یکسانی است. همه منحنیها در دوز ۱۰ kGy دارای نقطه ماکسیمم اند و موید این مطلب است که در هر ترکیب درصدی، مناسبترین دوز تابش برای پیوند خوردگی، ۱۰ kGy است.

با برداشت طیف FTIR از نمونه و مقایسه طیف نمونه های دارای ترکیب درصد مشابه که مقدار تابش متفاوتی دیده اند، نتایج حاصل از تیتراسیون تایید شد. در شکل ۳ چهار طیف برای نسبت MA/PP = ۰/۱۲۵ به قرار زیر نمایش داده شده است:

- طیف ۱ نمونه شاهد (تابش ندیده)،
 - طیف ۲ نمونه تابش دیده به مقدار ۵ kGy،
 - طیف ۳ نمونه تابش دیده به مقدار ۱۰ kGy و
 - طیف ۴ نمونه تابش دیده به مقدار ۱۵ kGy
- با توجه به این طیفها موارد زیر را می توان برشمرد:
- همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می شود در دو ناحیه مشخص شده،

همان گونه که توضیح داده شد، با مصرف مالئیک انیدرید در واکنش پیوند دوگانه آن نیز از بین می‌رود و بنابراین پیک مربوط به آن در طیف ضعیفتر می‌گردد. پس، طیف ۲ نشان می‌دهد که با وجود انجام یونددزنی قسمتی از مالئیک انیدرید پیوند نخورده باقی مانده است.

در طیف ۳ که مربوط به نمونه تابش دیده به مقدار ۱۰ kGy است پیک ناحیه ۲ بطور واضح بلندتر است و به عبارت دیگر، گروه کربونیل مالئیک انیدرید در نمونه افزایش یافته، درحالی که پیوندهای دوگانه مالئیک انیدرید مصرف شده و کاهش یافته است و این نشان دهنده افزایش یونددزنی در این دوز است.

در طیف ۴ که مربوط به نمونه تابش دیده به مقدار ۱۵ kGy است پیک ناحیه ۲ مقداری بلندتر از پیک ناحیه ۱ است. به عبارت دیگر، اگرچه یونددزنی در این مقدار تابش رخ داده است، ولی مقدار آن کمتر از یونددزنی در تابش ۱۰ kGy یعنی طیف ۳ است. بنابراین با توجه به طیفها و تفسیر ارائه شده در مورد آنها، ترتیب مقدار پیوند خوردگی در نمونه‌های بررسی شده در این شکل به صورت زیر است:

نمونه شاهد > نمونه ۵ kGy > نمونه ۱۵ kGy > نمونه ۱۰ kGy

برای بقیه نمونه‌ها نیز طیف FTIR برداشت شد. سپس، طیف نمونه‌ها یا

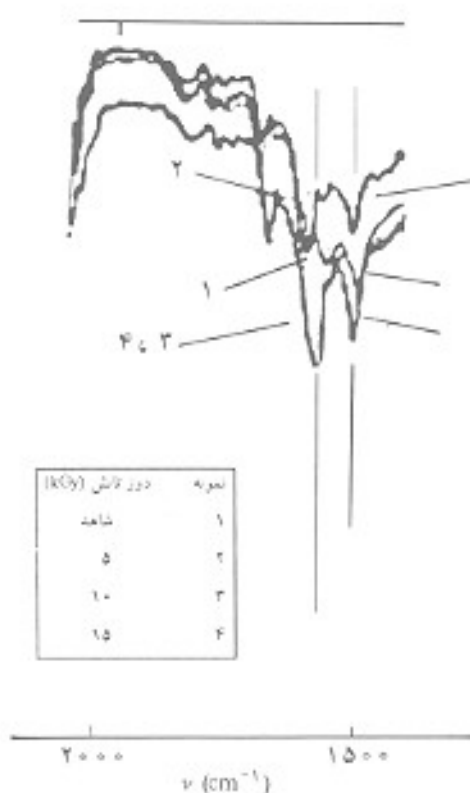


نمونه	دوز تابش (kGy)
۱	شاهد
۲	۵
۳	۱۰
۴	۱۵

شکل ۳- طیف نمونه‌ها با نسبت MA/PP = ۰ / ۱۲۵

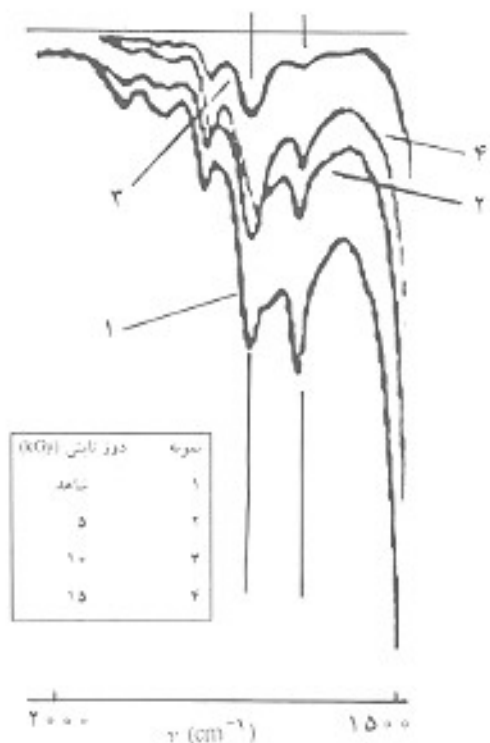
ناحیه ۱ مربوط به پیوند C=C و ناحیه ۲ مربوط به پیوند C=O، نمونه‌های مختلف جذبه‌های متفاوتی دارند. در طیف ۱، که مربوط به نمونه شاهد و تابش ندیده است، اثر قابل بحثی مشاهده نمی‌شود، از آنجا که نمونه تابش ندیده است، بنابراین هیچ یونددزنی مالئیک انیدرید در آن دیده نمی‌شود.

در طیف ۲، که مربوط به نمونه تابش دیده به مقدار ۵ kGy است، پیک ناحیه ۱ بلندتر است و به عبارت دیگر، تعداد زیادی پیوند دوگانه مربوط به مالئیک انیدرید پیوند نخورده در نمونه وجود دارد.

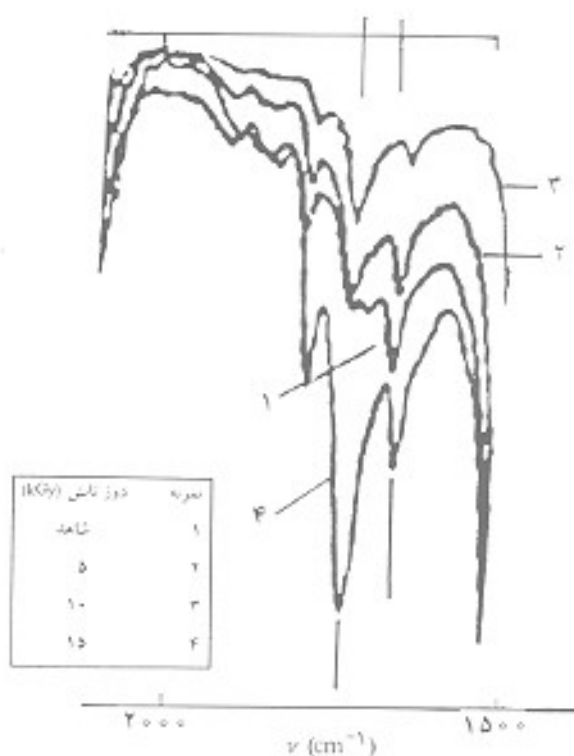


نمونه	دوز تابش (kGy)
۱	شاهد
۲	۵
۳	۱۰
۴	۱۵

شکل ۴- طیف نمونه‌ها با نسبت MA/PP = ۰ / ۲۵



شکل ۶- طیف نمونه‌ها با نسبت MA/PP = ۰/۵



شکل ۵- طیف نمونه‌ها با نسبت MA/PP = ۰/۲۷۵

با سرعت مناسبی انجام می‌گیرد. اشاره می‌شود که هوموپلیمر شدن مالئیک‌انیدرید به علت تمایل کم آن به پلیمر شدن، در جرم مولکولی کم و حتی الیگومر محدود می‌شود و هوموپلیمر شدن در غلظت‌های بیشتر مالئیک‌انیدرید و تابش با انرژی بیشتر محتملتر است. با افزایش دوز تابش از ۱۰ به ۱۵ kGy و در واقع افزایش انرژی بیش از مقدار مورد نیاز، بازده پیوندزنی کاهش می‌یابد که احتمال دخالت دو عامل وجود دارد:

الف- شکست زنجیرهای پلیمر PP در این انرژی، ایجاد مراکز فعال رادیکالی زیاد و در پی آن ترکیب مجدد آنها و همچنین ایجاد پیوند عرضی که می‌تواند با مصرف انرژی ناشی و کاهش سطح و مراکز فعال رادیکالی در دسترس مونومرها باعث کاهش بازده گردد.

ب- افزایش سرعت هوموپلیمر شدن مونومرها در این انرژی که با کاهش مقدار مونومرهای آزاد از سرعت کوپلیمر شدن پیوندی کاسته می‌شود. همچنین، مراکز فعال تشکیل شده در پلیمر در غیاب مونومر ترجیحاً با تسهیم نامتاسب یا فرایند انتقال به زنجیر مخصوصاً با حلال یا ایجاد پیوند عرضی از بین می‌روند. به هر حال، پیوندزنی در ۱۵ kGy بیشتر از ۵ kGy است [۱۲].

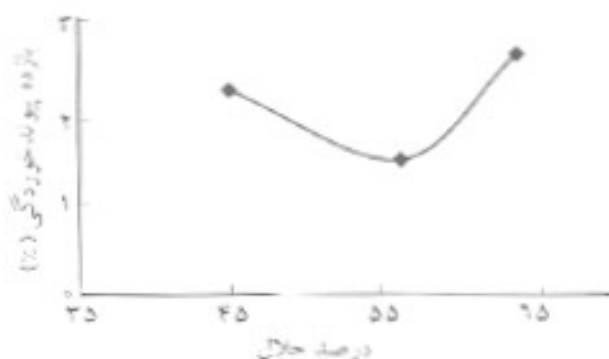
بررسی رابطه بین میزان پیوند خوردگی و ترکیب درصد نمونه‌ها

بررسی نتایج بازده پیوندزنی در نمونه‌های دارای ترکیب

نسبت MA/PP یکسان که با دوزهای مختلف تابش دیده‌اند با هم مقایسه شد (شکل‌های ۶-۴). لازم به ذکر است که در مورد همه این طیفها در ناحیه مشخص شده، روال بالا تکرار می‌گردد.

نتایج دو آزمون تتراسیون و طیف‌سنجی نشان می‌دهد که در تابش‌دهی به مقدار ۵ kGy، انرژی حاصل از تابش برای شروع پیوندزنی با ایجاد رادیکال روی موم PP کافی نیست و در واقع واکنش به مرحله فعالسازی لازم از طریق تماس واکنش‌دهنده‌ها با پروتو، نمی‌رسد و مقادیر بازده پیوندزنی کم است.

عموماً برای جورکافت پیوندهای کربن-هیدروژن پلیمر، تابش‌دهی گامای پر انرژی بکار گرفته می‌شود تا تعداد زیادی از رادیکالهای آزاد واکنش‌پذیر در فرایند ایجاد شود [۱۲]. احتمالاً با افزایش مقدار دوز تابش از ۵ به ۱۰ kGy، انرژی کافی در اختیار واکنش‌دهنده‌ها قرار می‌گیرد، بطوریکه تعداد رادیکالهای اولیه آغازگر پیوند خوردگی، افزایش قابل توجهی می‌یابد. از طرفی، مقدار مونومرهای در دسترس برای پیوندزنی نیز مناسب می‌شود. زیرا با وجود افزایش همزمان سرعت هوموپلیمر شدن مونومرها و سرعت کوپلیمر شدن پیوندی با افزایش انرژی تابش، هنوز سرعت هوموپلیمر شدن مونومرها به اندازه‌ای افزایش نمی‌یابد که با مصرف مونومرها اثر زیادی بر سرعت کوپلیمر شدن پیوندی داشته باشد و با حرکت آزادانه مونومرها به سوی مکانهای پیوندزنی، کوپلیمر شدن پیوندی

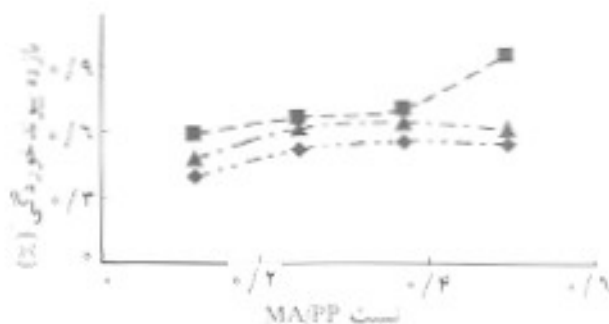


شکل ۹- نمودار بررسی بازده پیوندزنی با افزایش حلال و نحوه مونوکونی.

طیف‌سنجی را نشان می‌دهد.

همان گونه که در این شکلها مشاهده می‌شود، وقتی که مقدار مونومر مالئیکه انیدرید در محیط واکنش افزوده می‌گردد، احتمالاً با دراختیار بودن مقدار مناسب از مونومر آزاد برای پیوندزنی در مکانهای فعال تشکیل شده به وسیله تابش گاما، سرعت کوپلیمر شدن پیوندی زیاد می‌شود و در نتیجه، بازده پیوندزنی در تمام دوزها بویژه در دوز ۱۰ kGy افزایش می‌یابد. با افزایش بیشتر نسبت MAPP و در واقع با افزایش بیشتر غلظت مونومر در محیط دو نوع اثر متفاوت مشاهده می‌گردد؛ یکی کاهش بازده پیوندزنی است که در دوزهای نامناسب دیده می‌شود، کاهش بازده در دوز ۱۵ kGy می‌تواند به علت افزایش سرعت هموپلیمر شدن مونومر در برابر سرعت کوپلیمر شدن پیوندی، در مجاورت غلظت زیاد مونومر و در انرژی زیاد این دوز باشد، به طوری که مونومرها فرصت کوپلیمر شدن پیوندی را نمی‌یابند و با تشکیل هموپلیمر غلظت مونومر آزاد کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه از بازده پیوندزنی کاسته می‌شود. اما در دوز ۵ kGy احتمالاً تابش با انرژی کمتر قدرت ایجاد تعداد مناسبی از مراکز فعال پیوندزنی را روی پلیمر ندارد و از طرفی، غلظت مونومر نیز به حدی افزایش یافته است که هموپلیمر شدن در برابر کوپلیمر شدن پیوندی واکنش غالب است و بدین ترتیب بازده پیوند خوردگی کاهش می‌یابد.

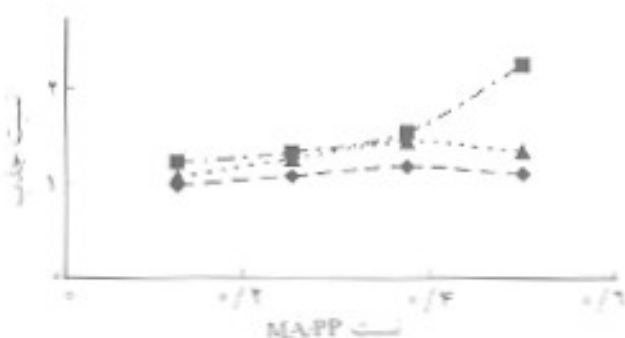
اگر دیگر افزایش بازده پیوندزنی است که در دوز بهینه ۱۰ kGy مشاهده می‌شود، چون در این حالت انرژی بهینه به سیستم داده می‌شود، این انرژی نه چندان کم است تا غلظت مکانهای پیوندزنی، که به وسیله انرژی تابش گاما روی پلیمر ایجاد می‌گردند، کاهش یابد و نه آن قدر زیاد است که سرعت تشکیل هموپلیمر از مونومر را افزایش دهد و در نتیجه غلظت مونومر در محیط واکنش را کاهش دهد. بنابراین، بازدهی در نسبت MAPP=۰/۵ و در دوز ۱۰ kGy دارای مقدار ماکسیمم است.



شکل ۷- نمودار روند تغییرات پیوندزنی نسبت به تغییر MAPP در دوزهای مختلف: ۵ (◆)، ۱۰ (■) و ۱۵ kGy (▲).

درصدهای متفاوت نشان دهنده وابستگی این دو پارامتر به هم است. در شکل ۷ روند تغییرات پیوندزنی نسبت به تغییرات MAPP در دوزهای مختلف برای نمونه‌های ۱-۴ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل ۷ مشاهده می‌گردد، روند تغییرات منحیثاً در دوزهای مختلف از نسبت MAPP=۰/۱۲۵ تا MAPP=۰/۳۷۵ یکسان و رو به فزونی است، هرچند این رشد از نسبت ۰/۱۲۵ تا MAPP=۰/۳۷۵ با شیب ملایمتری صورت پذیرفته است. ولی از نسبت ۰/۳۷۵ به بعد دواتر متفاوت مشاهده می‌گردد، بطوری که در دوز بهینه ۱۰ kGy بازده پیوندزنی افزایش زیادی پیدا می‌کند در حالی که در بقیه دوزها بازده کاهش می‌یابد.

ترکیب درصد نمونه‌های بررسی شده در شکل ۷ در جدول ۱ داده شده است. از داده‌های آزمون طیف‌سنجی FTIR نیز برای رسم منحنی استفاده شده که نتایج در شکل ۸ نشان داده شده است. برای رسم این منحنی از معادله ۵ برای همه نمونه‌ها استفاده شده است. تشابه شکلهای ۷ و ۸، مطابقت نتایج دو آزمون تیراسیون و



شکل ۸- نمودار بررسی نسبت جذب $Ac=O/Ac-O$ با تغییر MAPP در دوزهای مختلف: ۵ (◆)، ۱۰ (■) و ۱۵ kGy (▲).

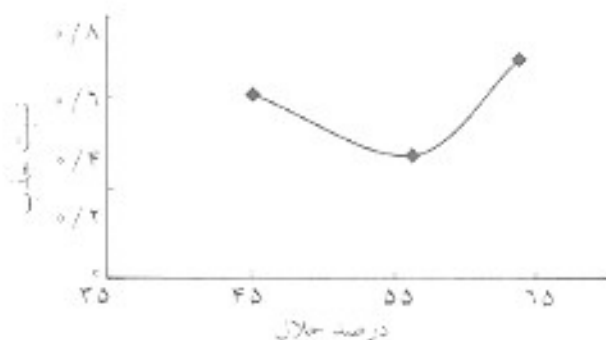
FTIR در مورد نمونه‌های اخیر در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج این آزمون با آزمایش تیراسیون مطابقت دارند. همچنین، طیف مربوط به آن در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

نتیجه‌گیری

کوپلیم‌شدن پیوندی تابش القایی موم پلی‌پروپیلن در مقدار دوز تابش ۱۰kGy دارای بیشترین بازده پیوندزنی است. همچنین، بازده پیوندزنی تابعی از ترکیب درصد اجزای واکنش دهنده است. نمونه دارای ۳۶ درصد زایلن، ۴۳ درصد موم پلی‌پروپیلن و ۲۱ درصد مالئیک انیدرید (با نسبت MA/PP=۰/۵) دارای بیشترین بازده پیوندزنی با روش تابش دهی همزمان است. نفوذ مولکولی عامل موثری در افزایش بازده پیوندزنی است و می‌توان نتیجه گرفت که اگر امکان همزدن و گرمادهی در هنگام تابش دهی وجود داشته باشد، بازده پیوندزنی زیادی بدست می‌آید.

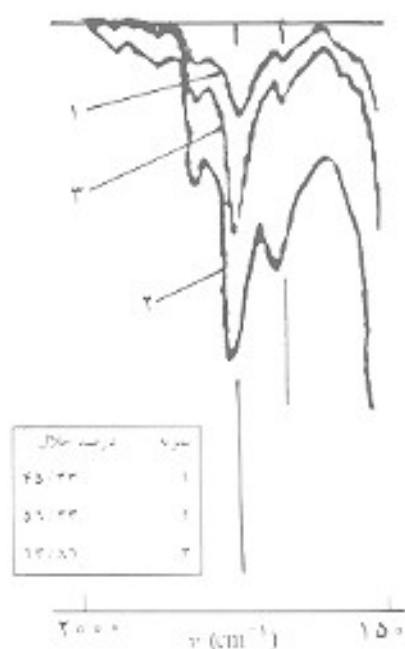
منابع

1. *The Chemical Modification of Polymers*; Cetusa R. J. (Ed.), Academic, New York, 1978.
2. Hurtrez G., Wilson D. J. and Reiss G., NATO ASI Series-89 Polymer Blend Mixtures; 149, 1985.
3. Pelikarpov A. P. and Krul L. P., Dokl. Akad. Nauk BSSR; 34, 7, 627, 1990.
4. Xu G. and Lin S., Toughened plastic of ips-b-iPP/ips/iPP polyblends; *Polym. Mater. Sci. Eng.*; **70**, 151, 1994.
5. Mukherjee A. K. and Gupta B. D.; *J. Macromol. Sci., Chem. Ed.*; **A19**, 7, 1069, 1983.
6. Charlesby A.; *Atomic Radiation and Polymers*; 1, Pergamon, London, 1960.
7. Roberts et al., High Clarity Emulsions Containing High Melt Viscosity Maleated Polypropylene; US Pat. 5,360,862; 1994.
8. Gaylord N. G., Mehta R., Kumar V. and M. Tazi.; High Density Polyethylene-g-Maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors; *J. Appl. Polym. Sci.*; **38**, 359-71, 1989.



شکل ۱۰- نمودار اثر افزایش حلال و نفوذ مولکولی با استفاده از داده‌های FTIR.

بررسی رابطه بین میزان پیوند خوردگی و نفوذ مولکولی نتایج کاهش گرانیوی به وسیله افزایش حلال و در نتیجه افزایش تحرک مولکولی در بازده پیوندزنی در شکل ۹ نشان داده شده است. با افزایش حلال، در ابتدا به علت کاهش نامحسوس گرانیوی از طرفی و کاهش غلظت واکنش دهنده‌ها از طرف دیگر، افتی در بازده پیوندزنی مشاهده می‌گردد. ولی، با افزایش بیشتر حلال و کاهش چشمگیر گرانیوی نفوذ و تحرک مولکولی افزایش می‌یابد، در نتیجه احتمالاً برخورد مولکولی و بازده پیوندزنی افزایش می‌یابد و این افزایش بازده با وجود کاهش غلظت واکنش دهنده‌ها به حدی است که حتی از بازده نمونه اولیه نیز بیشتر خواهد بود. داده‌های طیف‌سنجی



شکل ۱۱- طیف نمونه‌های بررسی اثر نفوذ مولکولی.

عامل دار کردن موم پلی پروپیلن با مالئیک انیدرید به وسیله ...

- فیزیک (جلد دوم)، انتشارات مرکز نشر دانشگاهی، تهران، ۱۳۷۱.
12. Lu; Wen-Tong P., Nonaqueous battery with special Separator, Bridgewater, NJ; US Pat. 4,740,433; 1988.
13. Singh D. K. and Ray A. R.; Radiation-induced grafting of N,N'-dimethylaminoethyl methacrylate onto chitosan films; *J. Appl. Poly. Sci.*; **66**, 869-77, 1977.

9. Gaylord N. G.; Nondegradative Reaction of Maleic Anhydride and Molten Polypropylene in the Presence of Peroxides; *J. Polym. Sci.*; **21**, 23-30, 1983.
10. Gaylord N. G. and Mehta R., Peroxide-Catalyzed Grafting of Maleic Anhydride onto Molten Polyethylene in the Presence of Polar Organic Compounds; *J. Polym. Sci., Chem. Ed.*; **A26**, 1189-98, 1989.

۱۱ - باروگگ م، ترجمه حسن پور م، خدادادی ق، متدین اول غ، شیمی