

یادداشت پژوهشی

# تأثیر پارامترهای فرایندی در بازده و درجه پیوند زنی پلی استایرن-کو-آکریلونیتریل بر لاتکس پلی بوتادی ان (g-ABS) به روش پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای

پژوهش‌نفت

سال نوزدهم

شماره ۵۹

صفحه ۶۶-۶۱، ۱۳۸۸

حیدر رنجبر<sup>۱\*</sup>، فردین سید نجفی<sup>۱</sup>، داریوش سالاری<sup>۲</sup> و علی اولاد<sup>۲</sup>

۱- مجتمع پتروشیمی تبریز، مرکز پژوهش پتروشیمی

۲- دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی

ranjbar1349@gmail.com

## مقدمه

کاربرد ذرات لاستیکی<sup>۱</sup> مانند ABS (آکریلونیتریل-بوتادی ان-استایرن) برای بهبود استحکام ضربه و چقرمگی پلاستیک‌های شکننده و شیشه‌ای بسیار رایج است. ABS، شامل پلی بوتادی ان (PB) پیوندی با کوپلیمر استایرن-آکریلونیتریل (SAN) است که به عنوان یکی از مهمترین اصلاح کننده‌های ضربه و عامل چقرمگی در ترموپلاستیک‌ها [۱] و در صنایع خودروسازی، به دلیل خواص مطلوب مربوط به سطح، فراوان به کار می‌رود. امروزه به ABS برای تهیه کامپوزیت‌های پلی‌کربنات-ABS، پلی‌آمید-ABS، پلی اتیلن ترفتالات-ABS، پلی اکزازولین-ABS و رزین‌های اپوکسی-ABS در صنعت و مراکز پژوهشی بسیار توجه می‌شود و نیاز بازار به این ذرات لاستیکی باعث شده که تولید سالانه آن به بیش از ۶/۵ میلیون تن در سال برسد. تولید صنعتی g-ABS با پیوند زدن مخلوط استایرن-آکریلونیتریل روی پلی بوتادی ان، با استفاده از آغازگرهای مناسب، انجام می‌شود. این ذرات لاستیکی با کوپلیمر استایرن-کو-آکریلونیتریل که جداگانه تهیه شده به نسبت‌های

## چکیده

در این کار پژوهشی، کوپلیمر پیوندی استایرن-آکریلونیتریل روی لاتکس پلی بوتادی ان، به روش پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای و به کمک سیستم آغازگر اکسیداسیون احیا، شامل کیومن هیدروپراکساید-ترا سدیم پیرو فسفات-سولفات آهن-دکستروز، تهیه و تأثیر آغازگر، عامل انتقال زنجیر، پروفیل دمایی، نسبت لاتکس پلی بوتادی ان به مونومر و نحوه تأثیر مونومرها بر کارایی و درجه گرافیتینگ مطالعه شده است. نتایج نشان می‌دهند با افزایش مقدار و زمان افزایش آغازگر در حضور عامل انتقال زنجیر، کارایی و درجه گرافیتینگ بهبود و با ازدیاد زمان افزایش مونومر، علاوه بر بهبود کارایی و درجه گرافیتینگ، درصد استایرن-کو-آکریلونیتریل آزاد کاهش می‌یابد. عدم استفاده از عامل انتقال زنجیر، کاهش چقرمگی کامپاند تهیه شده را سبب می‌شود. دمای بهینه برای انجام واکنش گرافیتینگ ۷۰ درجه سانتیگراد و زمان افزایش مونومر ۱۲۰ دقیقه به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: پلیمریزاسیون امولسیونی دانه‌ای، g-ABS، درجه پیوند، کارایی پیوند

یونیزه شده، ۲۰ گرم سورفاکتانت آنیونی (DPR)، ۱/۶ گرم آغازگر کیومن هیدروپراکساید، ۱/۲ گرم ترسیو دودسیل مرکاپتان و محلول کاهنده (شامل ۰/۳ گرم سولفات آهن، ۱/۶ گرم دکستروز، ۰/۸ گرم پیروفسفات سدیم و ۲۰ گرم آب دوبار یونیزه شده) به راکتور اضافه شد. ۱۷۶ گرم استایرن مونومر و ۶۰ گرم آکریلونیتریل به راکتور افزوده و واکنش پلیمریزاسیون در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد انجام شد (شکل ۱)؛ سپس درجه و کارایی گرافتینگ محصول اندازه‌گیری شد. برای افزودن آغازگر، مونومرها و عامل انتقال زنجیر، از پمپ دیافراگمی استفاده شد.

### درجه و بازده پیوند زنی

۲ گرم پودر g-ABS به ۱۰۰ میلی‌لیتر استن اضافه و ۳۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد رفلکس و ۴۰ دقیقه با دور ۱۵۰۰۰ rpm سانتریفیوژ شد و جامد باقی‌مانده ۱ ساعت در آن در شرایط خلا قرار گرفت. کارایی و درجه گرافتینگ از روابط زیر محاسبه شد:

کارایی گرافتینگ (%) =

وزن SAN گرفت شده بر کل وزن SAN پلیمریزه شده  $\times 100$

درجه گرافتینگ (%) =

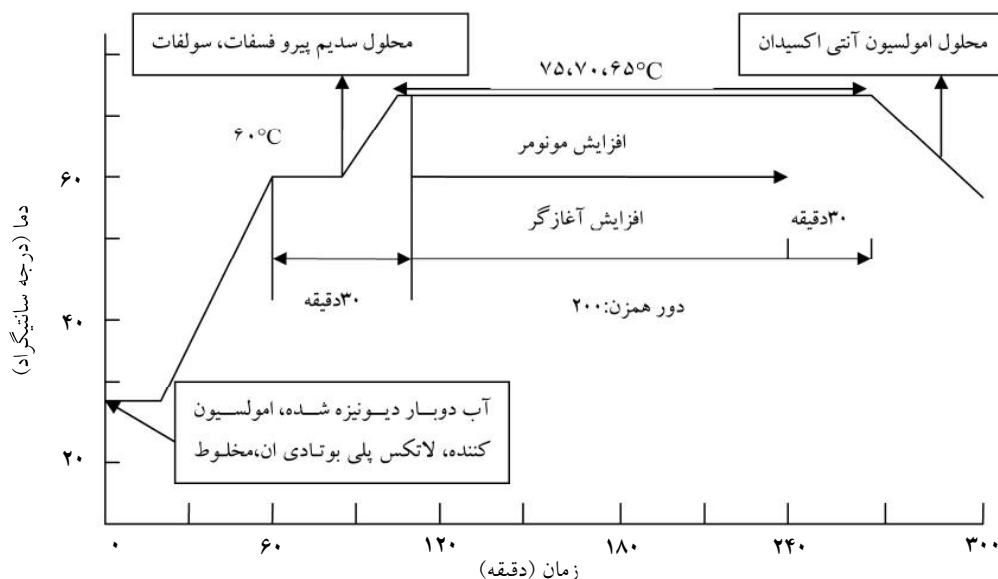
وزن SAN گرفت شده بر وزن پلی بوتادیان  $\times 100$

مختلف مخلوط و آمیزه‌سازی و رزین ABS تولید می‌شود [۲-۴]. برای رقابت در بازار تولید، افزایش ظرفیت تولید در واحد زمان با سیستم موجود یکی از بزرگترین چالش‌ها در این زمینه است. تولید g-ABS با لاستیک زیاد (نسبت زیاد PB به SAN) نه تنها ظرفیت واحد عملیاتی را افزایش می‌دهد، بلکه باعث انعطاف واحد در تولید محصولاتی با مقادیر متنوع لاستیک نیز می‌شود. کاهش نسبت مونومر به پلی بوتادیان باعث کاهش مقدار SAN پیوندی بر PB خواهد شد. بنابراین نحوه پیوند خوردن SAN روی PB نقشی کلیدی در این حالت دارد. اگر ذرات PB کاملاً با SAN پیوندی احاطه نشده باشند، ذرات PB به هم می‌چسبند و آمیزه تهیه شده دارای استحکام ضربه، چقرمگی، براقیت و پایداری حرارتی پایینی خواهد بود [۳]. در این کار پژوهشی، برای افزایش ظرفیت تولید در واحد زمان، تأثیر پارامترهای عملیاتی در بازده و درجه گرافتینگ پلی استایرن-کو-آکریلونیتریل بر لاتکس پلی بوتادیان مطالعه شده است.

### بخش تجربی

در این کار پژوهشی، از فرایند نیمه پیوسته برای واکنش‌های گرافتینگ استفاده شده است [۵-۸].

پلیمریزاسیون در یک راکتور ۲ لیتری فشار بالا انجام شد. ۶۵۰ گرم لاتکس پلی بوتادیان، ۵۰۰ گرم آب دوبار



شکل ۱- پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای g-ABS

## نتایج و بحث

دو روش مهم برای سنتز ABS، فرایندهای توده‌ای و امولسیون هستند. ABS به روش توده‌ای با کوپلیمریزاسیون مونومرهای استایرن و آکریلونیتریل در حضور پلی بوتادیان تولید می‌شود. با تشکیل SAN، جدایی فازها اتفاق می‌افتد و مقداری از SAN در داخل ذرات PB محبوس و باعث توزیع پهن ذرات (۰/۵-۱ میکرون) می‌شود. مقدار PB وارد شده به توده ABS با ویسکوزیته و پایداری واکنش (مثلاً ژلی شدن PB) تا ۱۸٪ وزنی محدود می‌شود. به عبارت دیگر با پلیمریزاسیون امولسیونی می‌توان پلیمر با PB بالا را سنتز و اندازه ذرات و دانسیته پیوند عرضی را در داخل ماتریس SAN کنترل کرد. مونومر، روی لاتکس PB اضافه و با افزایش آغازگر رادیکالی پلیمریزه می‌شود. پلیمر شیشه‌ای تشکیل می‌شود و روی PB نفوذ می‌کند و به دلیل حل نشدن آن در لاستیک باعث تشکیل پوسته روی ذرات لاستیکی می‌شود. ذرات با نفوذ مونومر اضافی شروع به رشد می‌کنند و به پلیمر شیشه‌ای روی جداره لاستیک تبدیل می‌شوند. پودر g-ABS با اضافه کردن الکترولیت از لاتکس تهیه شده به روش کواگولاسیون بازیافت می‌شود. ذرات لخته شده سانتریفیوژ و کاملاً با آب شسته می‌شوند تا نمک و یا یون‌های سولفات باقی مانده حذف شوند. کیک حاصل، آب‌گیری و به پودر تبدیل می‌شود. در نهایت پودر حاصل با SAN مخلوط و آمیزه‌سازی و به گرانول تبدیل می‌شود.

زنجیره‌های SAN گرافت شده، نه تنها برای پخش و پایدار کردن ذرات PB در ماتریس SAN، بلکه برای تولید پایدار ABS نیز به کار می‌روند. لایه گرافت شده با Tg بالا روی ذرات PB با Tg پایین مانع چسبیدن ذرات در حین خشک شدن می‌شود. انتقال ذرات g-ABS با درجه گرافتینگ پایین از ظرف کواگولاسیون به خشک کن بسیار سخت است زیرا کلوخه‌ها به دیواره ظرف کواگولاسیون می‌چسبند. معیار سنتز g-ABS با مقدار لاستیک بالا، نه تنها به درجه گرافتینگ مناسب، بلکه به گرافتینگ با کارایی بالا روی سطح ذرات PB با افزایش تدریجی مونومرها نیاز دارد. مقدار PB که در پلیمریزاسیون امولسیونی برای سنتز g-ABS به کار رفته حدود ۵۵٪ است. در این کار پژوهشی

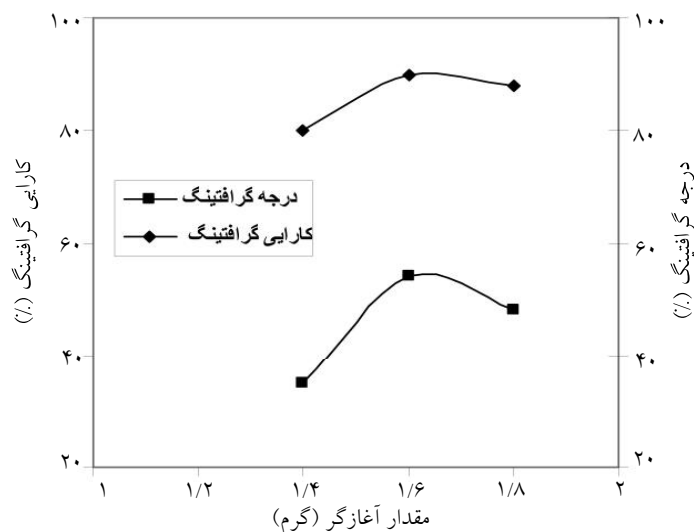
مقدار PB به کار رفته بیش از ۶۰٪ است (جدول ۱).

## تأثیر آغازگر

تأثیر مقدار آغازگر بر درجه و کارایی گرافتینگ در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار آغازگر، رادیکال‌های زیادی تولید و به دنبال آن تعداد سایت‌های در دسترس برای واکنش‌های گرافتینگ زیاد می‌شوند در نتیجه بازده و درجه گرافتینگ افزایش می‌یابد. اما افزایش بیش از حد رادیکال‌ها موجب واکنش‌های ناخواسته کوپلینگ می‌شود که طول زنجیره‌های گرافت شده و در نتیجه درجه و بازده گرافتینگ را کاهش می‌دهند. برای کنترل چنین واکنش‌هایی، آغازگر به صورت افزایشی به راکتور وارد شد. مقدار بهینه برای رسیدن به شرایط مطلوب ۱/۶ گرم با زمان افزایش ۱۳۰ دقیقه به دست آمد. ضمناً از عامل انتقال زنجیر برای

جدول ۱- شرایط پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای پلی (استایرن-آکریلونیتریل) بر روی پلی بوتادیان

مقادیر	شرایط
۵۰۰	آب مقطر (گرم)
۲۰	محلول امولسیون کننده (گرم)
۵۱۰، ۶۰۵، ۶۵۰	لاتکس پلی بوتادیان (۵۲٪) (گرم)
۶۱/۷۴	استایرن-۱ (گرم)
۲۰/۵۸	آکریلونیتریل-۱ (گرم)
۰/۴۸	عامل انتقال زنجیر-۱ (گرم)
۰/۶۵	آغازگر-۱ (گرم)
۱/۶	دکستروز (گرم)
۰/۰۳	سولفات آهن هیدراته (گرم)
۰/۸	تترا سدیم پیرو فسفات (گرم)
۱۱۴/۶۶	استایرن-۲ (گرم)
۳۸/۲۲	آکریلونیتریل-۲ (گرم)
۰/۷۲	عامل انتقال زنجیر-۲ (گرم)
۱/۱۵، ۰/۹۵، ۰/۷۵	آغازگر-۲ (گرم)
۷۰، ۹۰، ۱۲۰	زمان افزایش مونومر-۲ (دقیقه)
۸۰، ۱۰۰، ۱۳۰	زمان افزایش آغازگر-۲ (دقیقه)
۶۵، ۷۰، ۷۵	دمای واکنش (درجه سانتیگراد)
۱۰	امولسیون آنتی اکسیدان (گرم)

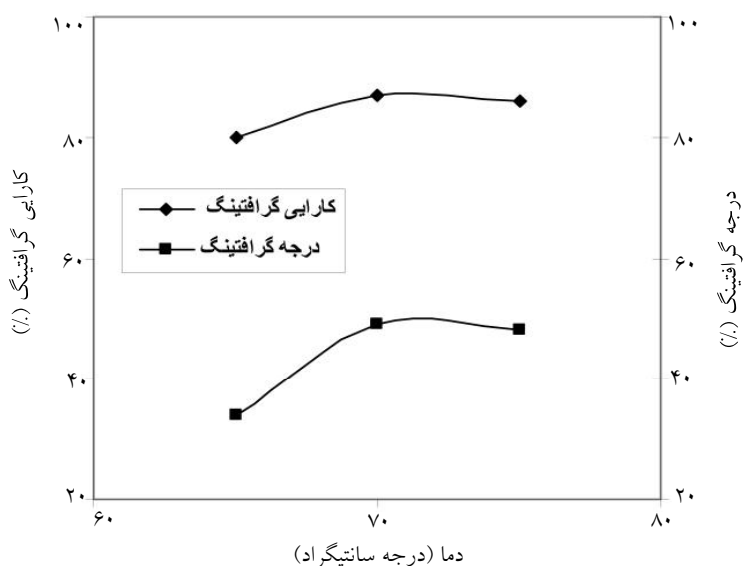


شکل ۲- تأثیر مقدار آغازگر بر کارایی و درجه گرافتینگ (در شرایط ثابت)

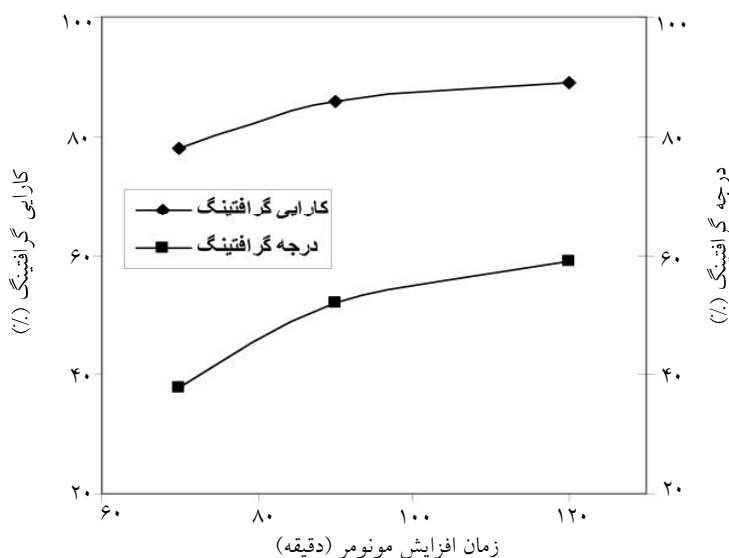
### تأثیر دما

مقدار انرژی لازم برای تجزیه زوج ردوکس  $\text{CHP-Fe}^{2+}$  پایین و در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد انجام واکنش‌های گرافتینگ ممکن می‌شود لذا برای جلوگیری از چنین واکنش‌هایی، زوج ردوکس در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد اضافه شد، زیرا با افزایش دمای پلیمریزاسیون کارایی و درجه گرافتینگ بالا می‌رود اما افزایش بیش از حد دما باعث تولید SAN آزاد می‌شود. برای رسیدن به کارایی و درجه گرافتینگ بالا، دمای بهینه ۷۰ درجه سانتیگراد انتخاب شد (شکل ۳).

کنترل طول زنجیرهای گرافت شده استفاده شد. با افزایش مقدار عامل انتقال زنجیر، جرم ملکولی SAN گرافت شده کاهش و در نتیجه تعداد زنجیرهای SAN گرافت شده افزایش می‌یابد و بنابراین ذرات رابر بهتر پوشش می‌پذیرند و در نهایت در ماتریس SAN بهتر پخش می‌شوند. همچنین با کاهش جرم ملکولی SAN گرافت شده، اختلاف ویسکوزیته SAN و g-ABS کاهش می‌یابد و باعث پخش بهتر در SAN می‌شود. مقدار بهینه عامل انتقال زنجیر ۱/۲ گرم به دست آمد.



شکل ۳- تأثیر دما بر درجه و کارایی گرافتینگ (در شرایط ثابت)



شکل ۴- تأثیر زمان افزایش مونومر بر کارایی و درجه گرافتینگ (در شرایط ثابت)

پژوهشی g-ABS به روش پلیمریزاسیون امولسیون دانه‌ای تهیه و تأثیر مهم‌ترین پارامترهای عملیاتی بر بهبود کارایی و درجه گرافتینگ مطالعه شد. شرایط بهینه برای رسیدن به کارایی و درجه گرافتینگ بهینه به این شرح به دست آمدند:

- ۱- مقدار آغازگر ۱/۶ گرم با زمان افزایش ۱۳۰ دقیقه
- ۲- مقدار عامل انتقال زنجیر ۱/۲ گرم
- ۳- دمای محیط واکنش ۷۰ درجه سانتیگراد
- ۴- زمان افزایش مونومر ۱۲۰ دقیقه برای سنتز g-ABS با مقدار رابر ۶۰ درصد.

#### تشکر و قدردانی

بدین وسیله تهیه‌کنندگان این مقاله تشکر و قدردانی خود را از مسئولان شرکت پتروشیمی تبریز به خاطر حمایت‌های مالی از این تحقیق ابراز می‌دارند.

#### زمان افزایش مخلوط استایرن-آکریلونیتریل

با افزایش زمان دوزینگ مونومر، درجه و کارایی گرافتینگ زیاد می‌شود (شکل ۴) زیرا در صورت افزایش یک‌باره مونومر، تعدادی از مونومرها در واکنش‌های هوموپلیمریزاسیون شرکت می‌کنند در نتیجه SAN آزاد تشکیل شده زیاد می‌شود. در این کار پژوهشی زمان بهینه برای افزایش مونومر ۱۲۰ دقیقه، برای نسبت لانکس به مونومر (۶۰ به ۴۰)، به دست آمد.

#### نتیجه گیری

پلیمرهای چقرمه شده با ذرات لاستیک، مانند پلی بوتادیان، به دلیل اکسیداسیون فاز رابر مقاومت کمی در برابر حرارت و شرایط بد محیطی دارند. این مقاومت ضعیف با گرافتینگ مناسب هسته پلی بوتادیان با پوسته پلی استایرن-آکریلونیتریل افزایش می‌یابد. در این کار

## منابع

- [1] Lovell P. A. & El-Aasser M.S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons, 1997.
- [2] Brydon A., Burnett G.M. & Cameron G.G., "Free-radical grafting of monomers to polydienes. I. effect of reaction conditions on grafting of styrene to polybutadiene", *Journal of polymer science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 11, No. 12, pp. 3255-3269, 1973.
- [3] Huang N.J. & Sundberg D.C., "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. 1. A detailed kinetic model for solution polymerization", *Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33, No. 15, pp. 2533-2549, 1995.
- [4] Huang N.J. & Sundberg D.C., "Fundamental studies of grafting reactions in free radical copolymerization. II. grafting of styrene, acrylate, and methacrylate monomers onto cis-polybutadiene using AIBN initiator in solution polymerization", *Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 33, No.15, pp. 2551-2570, 1995.
- [5] Daniels E.S., Dimonie V.L., El-Aasser M.S. & Vanderhoff J.W., "Preparation of ABS (acrylonitrile/butadiene/styrene) latexes using hydroperoxide redox initiators", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 41, No. 9, pp. 2463-2477, 1990.
- [6] Merkel V.L., El-Aasser M.S. & Vanderhoff J.W., "Process parameters and their effect on grafting reaction in core/shell latexes", *Journal of polymer science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 25, No. 7, pp. 1755-1767, 1990.
- [7] Vilasagar S., *Enhanced polymerization process*, U.S. Patent 6784253, 2004.
- [8] Okaniwa M., "Synthesis of poly (dimethylsiloxane) and poly (butadiene) composite particles and properties of their grafted polymer particles", *Polymer*, Vol. 41, No. 2, pp. 453-560, 2000.
- [9] Sun S., Tan Z., Zhou C., Zhang M. & Zhang H., "Effect of ABS grafting degree and compatibilization on the properties of PBT/ABS blends", *Polymer Composite*, Vol. 28, No. 4, pp. 482-492, 2007.