

کوپلیمر شدن پیوندی مونومرها

ABS

سارا شقاقی

S.Shaghghi@ipi.ac.ir

چکیده

در این پروژه، کوپلیمر شدن پیوندی همزمان مالئیک انیدرید (MA) و استایرن (St) بر ترپلیمر اکریلونیتریل - بوتادین - استایرن (ABS) به روش محلول درحلال تولوئن با استفاده از بنزوئیل پراکسید بعنوان شروع کننده انجام شد. کوپلیمر استایرن - مالئیک انیدرید که بعنوان محصول جانبی تولید می شود، جدا شد و بوسیله دستگاههای FT-IR و GPC شناسائی شد. محصول اصلی استایرن - مالئیک انیدرید پیوند خورده بر ABS، خصوصیات نظیر مقاومت در برابر گرما و سفتی کوپلیمر استایرن - مالئیک انیدرید را همراه با چقرمگی و فرآیند پذیری آسان رزین ABS را دارا می باشد. آنالیزهای حرارتی (DSC، TGA، DMA) محصولات مورد مطالعه قرار گرفتند. ویسکوزیته ظاهری محصولات نزدیک به ABS خالص در ۲۰۰ °C دمای شیشه ای شدن با افزایش میزان MA موجود در محصولات افزایش می یابد.

واژه های کلیدی: کوپلیمر شدن پیوندی؛ چقرمگی؛ فرایند پذیری آسان؛ مقاومت در برابر گرما

مقدمه :

کردند (۱۱-۱۰). آغاز شدن شیمیایی واکنش های پیوند خوردن نیز مورد توجه قرار گرفته است. ویلکی (Wilkie) و همکاران (۱۳-۱۲) پیوند خوردگی اکریلیک اسید بر ABS را مطالعه کرده و مشاهده کردند که کارآیی پیوند خوردگی برای اکریلیک اسید در مورد شروع نور شیمیایی تقریباً برابر با شروع شیمیایی است.

تاکنون هیچ گزارشی در خصوص پیوند خوردگی همزمان مالئیک انیدرید و استایرن بر ABS با استفاده از شروع کننده بنزوئیل پراکسید مشاهده نشده است.

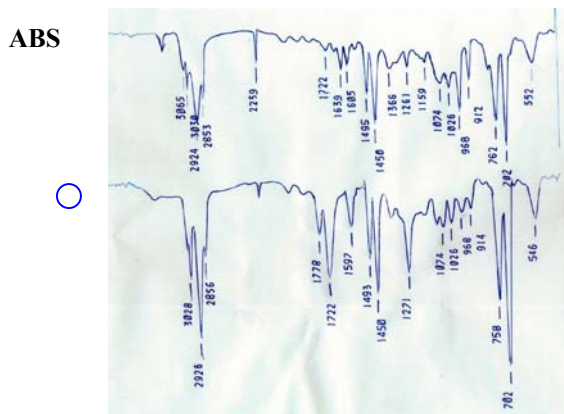
تحقیقات متعددی اخیراً در مورد پیوند خوردگی مونومرهای وینیلی بر ترپلیمر اکریلونیتریل - بوتادین - استایرن (ABS) انجام شده است (۸-۱). ابدل رازک (۹) پیوند خوردگی اکریلو آمید بر ABS توسط نور فرابنفش با استفاده از بنزوفنون جهت ایجاد یک مکان رادیکال را مطالعه کرده است. ویلکی (Wilkie) و همکاران پیوند خوردگی متا کریلیک اسید، اکریل آمید و اکریلیک اسید بر ABS توسط آنترسن حساس شده به شروع شیمیایی را مطالعه

که وارد واکنش نشده در متانول حل میشود. محصولات واکنش شامل:

- ۱- کوپلیمر استایرین - مالتیک انیدرید
 - ۲- استایرین و مالتیک انیدرید پیوند خورده بر ABS (کوپلیمر پیوندی).
- جهت جدا سازی کوپلیمر استایرین - مالتیک انیدرید محصول در استن خیسانده می شود. کوپلیمر استایرین - مالتیک انیدرید در استن محلول است.

نتایج و بحث

طیف های زیر قرمز ABS و استایرین - مالتیک انیدرید پیوند خورده بر ABS در شکل نشان داده شده است در طیف ABS، ارتعاشات خارج از صفحه خمشی (C-H) را در 912 cm^{-1} و 968 cm^{-1} می توان مشاهده نمود. ارتعاشات کششی باندهای اولیفینی (C-H) نیز در 3028 cm^{-1} مشاهده می شوند. از ظهور پیک ها در ناحیه 1722 cm^{-1} و 1778 cm^{-1} در طیف کوپلیمرهای پیوندی که نشان دهنده حلقه های انیدرید هستند، می توان نتیجه گیری کرد که پیوند خوردن مالتیک انیدرید بر ABS اتفاق افتاده است.



شکل ۱- طیف های FT-IR برای ABS و کوپلیمرهای پیوندی

تعدادی کار تحقیقاتی در خصوص پیوند خوردگی مالتیک انیدرید بر پلی اتیلن با دانسیته پائین (۱۴) و پروپیلن تک نظم (۱۵) گزارش شده اند.

در این مقاله پیوند خوردگی همزمان مالتیک انیدرید (MA) و استایرین بر ترپلیمر اکریلونیتریل - بوتادیِن - اس - استایرین (ABS) در حلال تولوئن با استفاده بنزوئیل پراکسید گزارش شده است. خصوصیات محصول مورد بررسی قرار گرفت.

تجربی

مواد

کلیه مواد استفاده شده در این پژوهش مرک بودند.

برای بررسی ساختار محصولات از طیف FT-IR

مدل Bruker AFS 48 استفاده شد. تجزیه

گرماوزنی مدل TGA 1500 (BL) استفاده شد.

نمونه ها به دمای نهایی $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ با سرعت پویش

$600\text{ }^{\circ}\text{C}$ با سرعت پویش $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ رسیدند.

گرماسنج پویشی تفاضلی مدل PL جهت بررسی

دمای شیشه ای T_g استفاده شد

آزمایشات در راکتور یک لیتری شیشه ای دارای همزن

سه پره ای بیضوی مکانیکی و حمام آب انجام شد. رزین

ABS در مونومر استایرین و حلال تولوئن در اتمسفر

نیتروژن حل گردید.

پس از آنکه دمای راکتور به درجه حرارت مورد نظر

رسید محلول تولوئن حاوی مالتیک انیدرید و بنزوئیل

پراکسید توسط پمپ دارای سیستم سنجش بتدریج به داخل

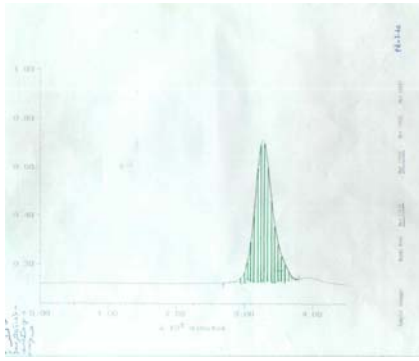
راکتور وارد شد. نمونه هایی از مخلوط در حال واکنش در

زمانهای مختلف تهیه گردید و درصد پیوند خوردگی آنها

تعیین شد. محصولات در آون تحت خلاء در دمای

$110\text{ }^{\circ}\text{C}$ خشک شدند. در پایان زمان مورد نظر برای هر

واکنش محصولات با متانول شسته شدند. مالتیک انیدریدی

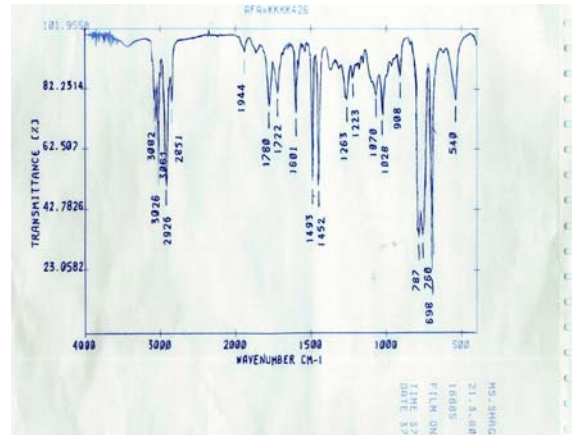


$$M_w =$$

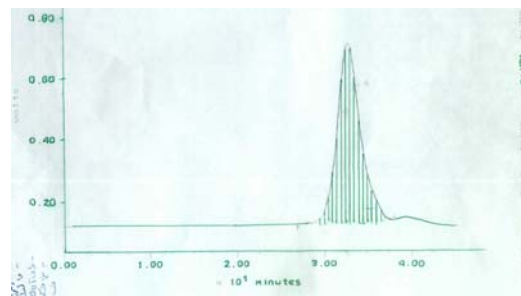
شکل ۳ - آنالیز GPC کopolیمرهای استایرن - مالنیک انیدرید

منحنی های تجزیه گرما وزنی برای ABS و کopolیمرهای پیوندی در زیر نشان داده شده است. منحنیها نشان میدهند که یک تغییر قابل توجه ای در رفتار حرارتی ABS بدلیل شاخه های پیوند بوجود می آید. همانطور که انتظار می رفت پیوند خوردن همزمان استایرن و مالنیک بر ABS موجب می گردد که دمای شروع تخریب (IDT) و دمای T₅₀ (دمایی که در آن ۵۰٪ از مواد تخریب میشوند) پایین تر از ABS خالص گردد. دلیل آن را میتوان پیوند خوردن کopolیمرهایی از استایرن و مالنیک انیدرید با وزن مولکولی کم بر ABS دانست .

در حین واکنش کopolیمر استایرن - مالنیک انیدرید هم تشکیل میشود. طیف FT-IR آن در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز GPC نشان می دهد که متوسط وزن مولکولی آن بین ۴۱۷۱ و ۱۷۹۳۰ می باشد (شکل ۳).

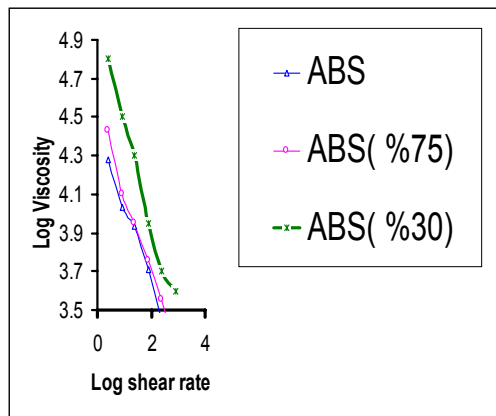


شکل ۲ - طیف FT-IR کopolیمر استایرن - مالنیک انیدرید



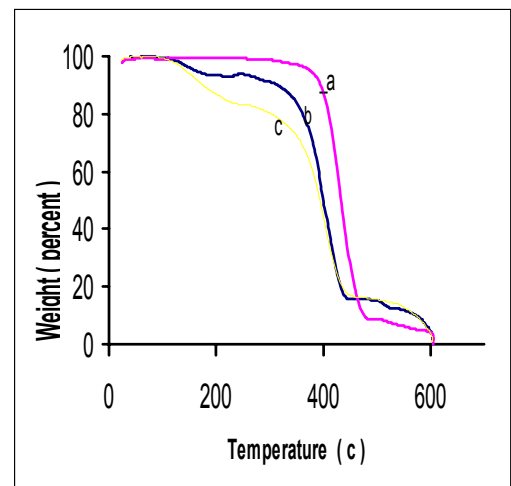
$$M_w = 4171$$

نمودارهای ویسکوزیته در برابر سرعت برش برای ABS و کوپلیمرهای پیوندی در شکل ۷ نشان داده شده است. مقادیر ویسکوزیته بسیار نزدیک به ABS در دمای 200°C می باشد.



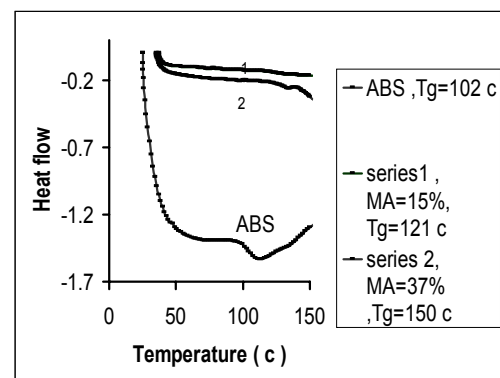
شکل ۷- ویسکوزیته ظاهری در برابر سرعت برش برای ABS و کوپلیمرهای پیوندی حاوی ۷۵ و ۳۰ درصد ABS

مقاومت ضربه ای کاهش زیادی را بدلیل بوجود آمدن پیوندن دارد (ارقام بترتیب 10 J/m و 70 J/m برای کوپلیمرهای پیوندی حاوی ۳۰ و ۱۰ درصد ABS می باشد). در حالی که استحکام کششی نزدیک به ABS خالص (حدود 30 MPa برای هر دو حالت) است. تحلیل رفتار مکانیکی دینامیکی نموداری از افت مدول E در برابر دما را برای و پلیمرهای پیوندی (شکل ۶) ارائه میدهد. جابجائی داخلی در دماهای پائین و بالای انتقال تاکید می کند که پیوند خوردن اتفاق افتاده است.

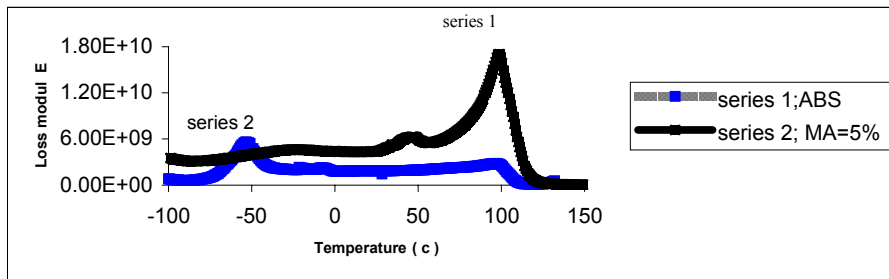


شکل ۸- تجزیه گرما وزنی ABS: a و درصد پیوند b: ۲۵٪ و درصد پیوند c: ۷۰٪

حضور مالئیک انیدرید در کوپلیمرهای پیوندی موجب افزایش دمای شیشه ای شدن می گردد. گرماسنج پویشی تفصیلی (DSC) برای ABS و کوپلیمرهای پیوندی در شکل (۵) نشان می دهد که دمای شیشه ای T_g با افزایش میزان MA افزایش می یابد.

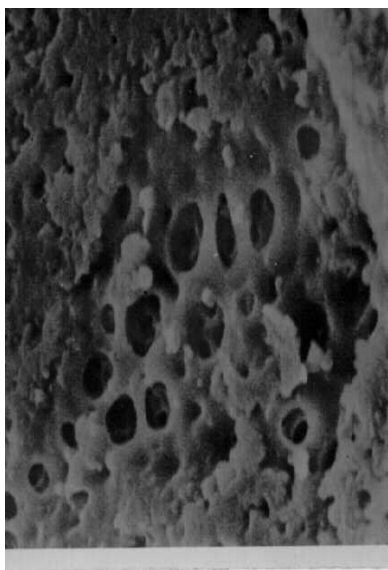


شکل ۹- دما نگاشت ABS و کوپلیمرهای پیوندی حاوی ۵ و ۳۷ درصد MA



شکل ۶- رفتار مکانیکی دینامیکی ABS و کوپلیمر پیوندی حاوی ۵ درصد MA

شکل ۸ نشان می‌دهد که پیوند خوردن هم زمان استایرین و مالئیک انیدرید بر ABS موجب می‌گردد که فاز لاستیکی موجود در ABS پراکندگی بهتری را پیدا کند.



(b)



(a)

شکل ۸ - میکروسکوب الکترونی روبشی
a: ABS و کوپلیمر پیوندی: b

6. R.M. Silverstein, G.C.Bassler, and T.C. Morrill, **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 4th ed., John Wiley & Sons New York, 1981.

7.N.-J. Huang and D.C.Sundberg,J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem., 33, 2571 (1995).

8.N.-J.Huang and D.C.Sundberg,J. Polym.Sci.Part A Polym.Chem.,33,2533 (1995).

9.E.A. del-Razik, J, Photochem. Photobiol. A.Chem., 69,121 (1992).

10.M.Suzuki and C.A.Wilkie, J.Poly.Sci. Part A. Polym. Chem., 33, 1025 (1995).

11.C.Deacon and C.A.Wilkie,Eur. Polym.J., 32, 451 (1996).

12.J.A.Chandrasiri and C.A.Wilkie,J. Polym. Sci. Port A, Polym. Chem., 34,. 1113 (1996).

13.D.D.Jiang and C.A. Wilkie, J. Polym. Sci, Part A Polym. Chem., 35, 965 (1997).

14.G.Geuskens and M.N Kanda,Eur Polym. J., 27,877 (1991).

15.G.Geuskens and P.Thiraun,Eu Polym. J., 29, 351 (1991).

نتیجه گیری

کوپلیمر شدن پیوندی استایرین - مالتیک انیدرید بر ABS باعث می شود که محصول خواصی نظیر مقاومت گرمائی را از کوپلیمر و چقرمگی و فرایند پذیری را از رزین ABS می گیرد..منحنیهای ویسکوزیته محصول نزدیک به ABS خالص است.

مراجع

1.S.Porejko, W.Gabera, and J.Kulesza, J.Polym. Sci. A-2, 5,563 (1969).

2.S.N. Sathe, G.S.S. Rago, and S.Devi., J.Appl. Polym. Sci., 53, 239 (1994)

3.F. Ide and A.Hasegawa,J.Appl.Polym. Sci., 18, 963 (1974).

4.S.J.Park,C.H.Shin,C.K.Kim,and B.K. Kim, Polymer (Korea), 13, 347 (1989).

5. B.Madhusudhanrao,and aghunathrao, Polym-Plast,Technol. Eng.,38(5),967 (1999).