

مطالعه بر روی پیوندزنی مذاب انیدریدمالئیک بر روی

استایرن بوتادیان رابر

امید معینی جزنیⁱ، احمد عارف آذرⁱⁱ

چکیده

پیوند شدن مذاب انیدریدمالئیک به وسیله یک شروع کننده پراکسیدی بر استایرن بوتادیان رابر (SBR) با استفاده از یک دستگاه مخلوط کن داخلی مطالعه شده است. درصد انیدریدمالئیک پیوند خورده و درصد وزنی ژل با عمل تیتراسیون تعیین شد و برای توجیه این نتایج از طیف‌های FTIR استفاده شد. در این پژوهش ثابت شده است که هر دو واکنش پیوند شدن و شبکه‌ای شدن به موازات یکدیگر در کلیه فرمول‌بندی‌های تهیه شده پیش می‌روند و عمدتاً تحت تأثیر میزان انیدریدمالئیک (MAH) و بنزوئیل پراکساید (BPO) موجود در فرمول‌بندی نمونه‌ها هستند. میزان پیوند نسبتاً بالا همراه با میزان ژل پایین در غلظت‌های پایین از انیدریدمالئیک (1 phr) و بنزوئیل پراکساید (0.06 phr) حاصل شد. متغیرهای فرآیندی مانند نحوه تغذیه مواد، دما و درجه پرشدگی نیز بررسی شده است.

کلمات کلیدی

انیدریدمالئیک، استایرن بوتادیان رابر، پیوندزنی

Study of Maleic Anhydride Melt Grafting Onto Styrene - Butadiene Rubber

O. Moini Jazani and A. Aref Azar

ABSTRACT

Melt grafting of maleic anhydride onto SBR with a peroxide initiator has been studied by use of an internal mixer (Brabender plasticorder). The percentage of crosslinking (gel content) was measured by titration and the results was compared with FTIR spectrographs. It was revealed that both grafting and crosslinking reaction proceed simultaneously at all formulations and depend on the amount of maleic anhydride and peroxide.

High grafting with low gel content was achieved at low concentrations of maleic anhydride (1phr) and benzoyl peroxide (0.06 phr).

Processing parameters including temperature and material feeding method and fill factor were studied.

KEYWORDS

Maleic Anhydride, SBR, Grafting

گاهی اوقات ممکن است این روش‌ها تنها راه سنتز پلیمرهای

مورد نظر باشند. یکی از روش‌های مهم برای اصلاح شیمیایی

پلیمرها اتصال رادیکال آزاد منومرهای واکنش دهنده است که

عبارت است از واکنش یک پلیمر با منومر یا مخلوطی از

منومرهایی که توانایی ایجاد اتصالات بر روی اسکلت اصلی

۱- مقدمه

اصلاح شیمیایی پلیمرها به دو دلیل حائز اهمیت است: دلیل

اول این است که این روش‌ها، روش‌های سریع و کم هزینه برای

به دست آوردن پلیمرهای جدید هستند. دلیل دوم این است که

ⁱ دانشجوی دکتری مهندسی پلیمر؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ o_moini@yahoo.com

ⁱⁱ دانشیار دانشکده پلیمر؛ دانشگاه صنعتی امیرکبیر؛ arefazar@aut.ac.ir

-	شرکت مرک	-	HCL	اسیدکلریدریک
-	شرکت مرک	-	KOH	هیدروکسید پتاسیم

۳- دستگاه‌ها

آمیزه‌ساز استفاده شده در این کار یک دستگاه مخلوطکن داخلی (Internal Mixer Brabender Plasticorder) PL2200 است. حجم محفظه این دستگاه 60 ml و ضریب پرشدگی 70٪ است. همچنین برای بررسی طیف FTIR نمونه‌های استایرن بوتادی‌ان رابر مالته شده از دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز انتقال فوریه، مدل BOMEM کانادا موجود در آزمایشگاه شناسایی پلیمرها استفاده شد.

۴- روش‌ها

فرمول‌بندی نمونه‌های استفاده شده برای پیوندزنی در جدول (۲) آورده شده است. بعد از طراحی این فرمول‌بندی‌ها، براساس دانسیته هر جزء مقدار آن برای اختلاط در دستگاه مخلوط کن داخلی محاسبه شد. نحوه اختلاط اجزا بدین ترتیب بود که ابتدا SBR به داخل مخلوط کن وارد شده و بعد از یکنواخت شدن گشتاور در دقیقه چهارم MAH و سپس در دقیقه پنجم BPO به داخل دستگاه اضافه شد. شرایط عملیاتی برای این فرآیند، دما 60°C و سرعت اختلاط 50 rpm و همچنین زمان اختلاط 10 min در نظر گرفته شد.

جدول (۲): فرمول‌بندی‌های استفاده شده برای واکنش پیوندزنی MAH بر روی SBR

فرمولاسیون	SBR(phr)	MAH(phr)	BPO(phr)
a	100	1	0/6
b	100	1/5	0/6
c	100	2	0/6
d	100	2/5	0/6
e	100	2	0/1
f	100	2	0/14
g	100	2	0/2

برای محاسبه درصد پیوندزنی MAH بر روی SBR از روش تیتراسیون استفاده شد. بدین ترتیب که یک گرم از لاستیک پیوند خورده در 100 ml تولوئن به مدت 3 ساعت تحت رفلکس در دمای 60°C حرارت داده شد. بعد از سپری شدن این مدت 50 ml آب سریعاً به سیستم اضافه شد که بلافاصله سه فاز تشکیل گردید: 1- فاز آلی حاوی SBR پیوندخورده با MAH؛ 2- فاز آبی شامل MAH واکنش نداده؛ 3- فاز ژل شامل

پلیمر را دارند [۱]. بر این مبنا عامل‌دار کردن پلیمرها به وسیله پیوند خوردن مذاب گروه‌های قطبی غیراشباع بر روی اسکلت اصلی پلیمر با شروع کننده‌هایی از قبیل پراکسیدهای آلی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است [۲] - [۴]. انیدریدمالئیک بخصوص به منظور سازگاری پلی اولفین‌ها با ترموپلاستیک‌های قطبی (مانند پلی‌آمیدها و پلی‌استرها) و بالابردن چسبندگی آنها به الیاف شیشه در کامپوزیت‌های پلیمری، بر پلی‌اولفین‌ها پیوند خورده‌اند [۵]. واکنش پیوند خوردن انیدریدمالئیک بر پلی‌اتیلن [۲]، پلی پروپیلن [۶] و اتیلن پروپیلن رابر [۸] به صورت مذاب قبلاً توسط Gaylord و همکارانش مطالعه کرده‌اند. همچنین اخیراً پیوند خوردن انیدریدمالئیک بر اتیلن- پروپیلن دی ان منومر را karger - kocsis و Grigoryeva مطالعه کرده‌اند که جنبه‌های مختلفی را از جمله اثر غلظت انیدریدمالئیک، غلظت پراکسید، دما، دور، درجه پرشدن محفظه اختلاط و زمان اختلاط بررسی کرده‌اند [۷]. در تحقیقات Greco و همکارانش پیوندزنی مذاب دی بوتیل‌مالئات بر اتیلن پروپیلن مطالعه شده است [۹]، [۱۰]. تحقیق حاضر به منظور مطالعه پیوند خوردن انیدریدمالئیک به وسیله یک شروع کننده پراکسیدی بر روی استایرن بوتادی‌ان رابر صورت گرفته است. استایرن بوتادی‌ان رابر یک لاستیک غیراشباع با زمینه کاربرد وسیع و گسترده است که اغلب برای بهبود ضربه‌پذیری ترموپلاستیک‌هایی مثل پلی پروپیلن استفاده می‌شود. هدف از اینکار، بررسی شرایط فرآیندی در پیوندزنی انیدریدمالئیک بر استایرن بوتادی‌ان رابر و مشخص کردن شرایطی است که به یک لاستیک پیوندخورده با درجه شبکه‌ای (میزان ژل) پایین منجر شود.

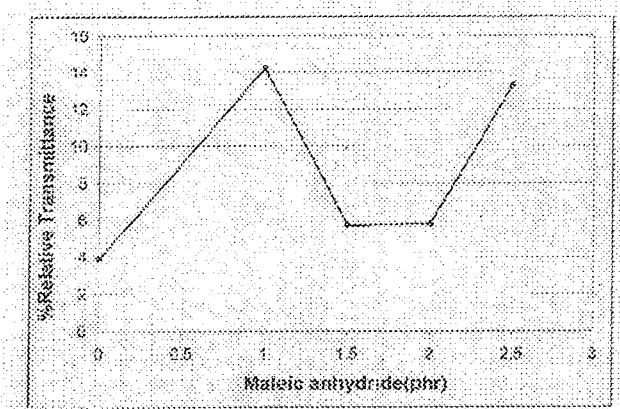
۲- مواد

مشخصات مواد بکاررفته در پیوندزنی انیدریدمالئیک بر استایرن بوتادی‌ان رابر در جدول (۱) آورده شده است.

جدول (۱): مشخصات مواد بکار رفته در فرآیند پیوندزنی

MAH بر روی SBR

مواد	نام اختصاری	نام تجاری	سازنده	ویژگی
استایرن بوتادی‌ان رابر	SBR	poliran	پتروشیمی بندر امام	۲۴/۵٪
انیدرید مالئیک	MAH	-	شرکت مرک	باند استایرن نقطه ذوب ۵۳°C
بنزوئیل پراکساید	BPO	-	شرکت مرک	نقطه ذوب ۱۰۵°C
				۱۰۰



شکل (۱): طیف‌های FTIR، SBR خالص و SBR مالنه شده (فرمولاسیونهای a, b, c, d)

درصد عبور نسبی (مصرف گروه‌های وینیلی) به عنوان تابعی از غلظت انیدریدمالئیک

با توجه به اینکه SBR مخلوطی از مولکول‌های خطی و شاخه‌ای پیوندخورده MAH می‌تواند بر روی زنجیرهای خطی (ریزساختار سیس و ترانس) یا بر روی زنجیرهای شاخه‌ای (ریزساختار ۱ و ۲ وینیل) اتفاق بیفتد [۱۱]، علت روند تغییرات درصد انیدریدمالئیک پیوند خورده را شاید بتوان بدین ترتیب توجیه کرد که در غلظت ۱ phr از MAH با وجود کم بودن غلظت سازگارکننده و تفکیک پراکساید احتمال تشکیل ساختارهای شبکه‌ای افزایش می‌یابد، ولیکن با توجه به نتایج حاصل از طیف‌های FTIR، می‌توان فهمید که در این حالت مصرف گروه‌های وینیلی به وسیله واکنش این گروه‌ها با انیدریدمالئیک شدیداً افزایش یافته است. در واقع، این گروه‌ها؛ که محل‌های مستعدتری برای تشکیل ساختار شبکه‌ای نسبت به محل سیس و ترانس هستند، تحت اشغال گروه‌های MAH درمی‌آیند و نتیجتاً به پائین آمدن درصد ژل و افزایش درصد پیوندخورده منجر می‌شود؛ ولیکن در فرمول‌بندی b با توجه به کمتر شدن درصد عبور نسبی؛ که نشان دهنده کمتر شدن مصرف گروه‌های وینیلی به وسیله واکنش با انیدریدمالئیک و افزایش حمله گروه‌های MAH به سمت محل‌های سیس و ترانس SBR است، احتمال شبکه‌ای شدن لاستیک از طریق گروه‌های وینیلی؛ که گروه‌های مستعدی برای تشکیل ساختارهای شبکه‌ای با توجه به شکل فضایی آن است، افزایش و درصد پیوندزنی کاهش می‌یابد. در فرمول‌بندی c همانند حالت قبل، مصرف گروه‌های وینیلی کاهش می‌یابد و به دلیل بالاتر بودن غلظت انیدریدمالئیک و با توجه به این مطلب که SBR و MAH درحالت مذاب امتزاج ناپذیرند، و واکنش پیوندخورده به سرعت نفوذ MAH به درون SBR نیز بستگی دارد (البته در این سری از فرمولاسیون‌ها غلظت پراکسید ثابت

لاستیک اتصال عرضی داده شده (فازژل). فاز ژل از طریق توری از فاز آبی و آلی جدا شد و سپس با استفاده از قیف شیردار فاز آلی از فاز آبی جدا گردید و بر روی فاز آلی عمل تیتراسیون انجام گرفت. بدین ترتیب که چند قطره معرف تیمول بلو به عنوان شاخص تغییر رنگ به فاز آلی پس از اندکی گرم کردن اضافه شد. بعد از این عمل محلول ۰/۰۵ نرمال KOH در اتانول به قدری به آن اضافه شد که رنگ سیستم از زرد به آبی تغییر پیدا کرد و مقدار حجم استفاده شده از KOH ثبت شد. بعد از این مرحله، محلول ۰/۰۵ نرمال HCl در ایزوپروپانول برای مرحله دوم تیتراسیون (تیتراسیون معکوس) استفاده شد تا رنگ سیستم به زرد تغییر پیدا کرد و مقدار حجم استفاده شده از HCl نیز ثبت شد سپس بر مبنای تعریف عدد اسیدی مقدار MAH پیوندخورده بر طبق فرمول‌های (۱) و (۲) محاسبه گردید.

(۱)

$$N^{\circ} \text{ acid (mgKOH/gr rubber)} = \frac{\text{mlKOH} * N_{\text{KOH}} * 56.1}{1 \text{gr rubber}}$$

$$\% \text{ MAH that react} = \frac{N^{\circ} \text{ acid} * 98 * \text{gr rubber}}{2 * 56.1 * \text{gr MAH}} \quad (2)$$

مقداری از فاز آلی به دست آمده در بخش استخراج، قبل از عمل تیتراسیون، بر روی یک شیشه ساعت و سپس به مدت ۱۰ دقیقه در یک آون به دمای ۱۰۰°C قرار داده شد تا یک فیلم مناسب برای تهیه طیف FTIR به دست آید.

۵- نتایج و بحث

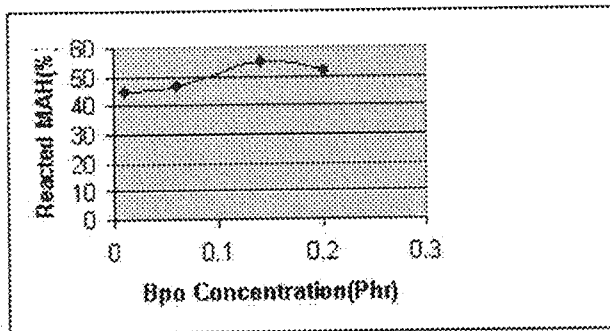
۵-۱- اثر غلظت MAH

در این بخش، به بررسی گسترش واکنش پیوندزنی MAH بر SBR بررسی می‌شود (غلظت BPO ثابت در نظر گرفته شده است). نتایج درصد پیوندزنی MAH بر روی SBR از طریق عمل تیتراسیون و بر طبق فرمول (۲) در جدول (۳) آورده شده است.

جدول (۳): درصد انیدرید مالئیک پیوندخورده بر روی SBR و

درصد وزنی ژل

درصد وزنی ژل (%)	درصد انیدرید مالئیک پیوندخورده (%)	
	فرمولاسیون	درصد انیدرید مالئیک پیوندخورده
۷۳	a	۶۶/۱۱
۸۱	b	۳۹/۲
۷۴	c	۴۶/۶
۷۶	d	۴۰/۲

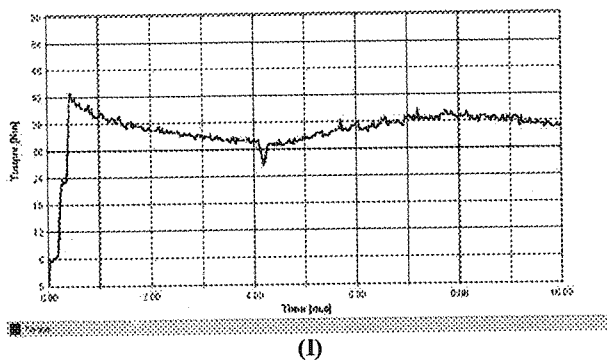


شکل (۲): اثر غلظت BPO بر درصد انیدریدمالئیک پیوندخورده بر روی SBR

$T = 160^{\circ}\text{C}$, $N = 50 \text{ rpm}$

۵-۳- اثر دما

برای بررسی اثر دما فرمول بندی C در دو حالت دمای ۱۶۰C و ۱۹۰C بررسی شد. همانطور که از شکل (۳) مشخص است در دمای ۱۹۰C است به دلیل تجزیه کامل و سریع، شروع کننده سرعت افزایش گشتاور تا حدود دقیقه ۷ بیشتر از حالت دمای ۱۶۰C است که این امر از یک طرف می تواند به افزایش غلظت رادیکال در محیط و نهایتاً بالا رفتن نسبی درصد انیدریدمالئیک پیوندخورده در یک محدوده زمانی خاص مربوط باشد و از طرفی تجزیه سریع BPO، به احتمال بالا رفتن شدید غلظت رادیکال های SBR و متعاقباً ایجاد ساختارهای شبکه ای SBR منجر می گردد، ولیکن از دقیقه ۷ به بعد به دلیل دمای بالای محفظه، دستگاه SBR شروع به تخریب کرده و گشتاور آن نیز افت می کند؛ که این امر بعد از خروج نمونه از دستگاه کاملاً مشهود بود، به طوری که نمونه کاملاً تخریب شده بود.



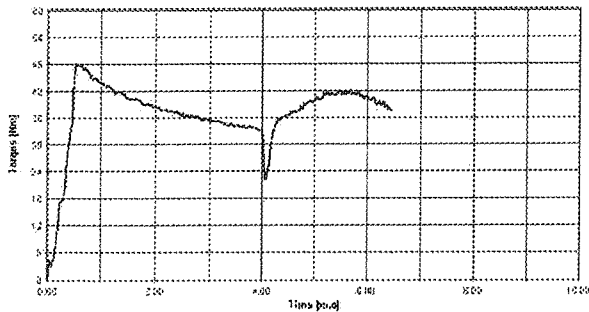
(I)

نگاه داشته شده است)، افزایش درصد پیوندزنی در این حالت را می توان به بالا رفتن سرعت نفوذ MAH به درون SBR نسبت داد.

در فرمول بندی d با وجود افزایش مجدد مصرف گروه های وینیلی به وسیله واکنش با انیدریدمالئیک درصد پیوندزنی کاهش پیدا کرده است که می توان این امر را به بالا بودن غلظت رادیکال های MAH به وسیله تفکیک پراکسید؛ که شرایط را برای واکنش های رقابتی و متوالی از جمله هموپلیمریزاسیون MAH فراهم می آورد، نسبت داد. دلیل دیگر شاید افزایش روند جدایی فازی بین SBR و MAH باشد که به جای پیوند خوردن، به واکنش های جانبی شروع می کنند و درجه شبکه ای شدن را نیز افزایش می دهند. نکته قابل توجه در این مبحث آن است که در هر یک از حالت های ذکر شده، رقابت بین واکنش های مطلوب پیوند خوردن، واکنش های شبکه ای شدن و هموپلیمریزاسیون نامطلوب انیدریدمالئیک وجود دارد که در هر یک از این موارد ممکن است یکی از سه واکنش ذکر شده بر دو مورد دیگر غالب گردد که این امر بستگی به ثوابت سرعت این واکنش ها و شرایطی مثل غلظت انیدریدمالئیک بستگی دارد.

۵-۲- اثر غلظت BPO

در شکل (۲) اثر غلظت BPO بر درصد پیوندزنی MAH در یک غلظت ثابت از MAH برای فرمول بندی های c, e, f, g نشان داده شده است. همان طور که از شکل مشخص است افزایش مقدار BPO تا ۰/۱۴ phr درصد پیوندزنی را افزایش می دهد و این امر به وسیله تولید رادیکال های بیشتر از MAH و زنجیر SBR است که احتمال واکنش پیوندزنی را افزایش می دهد. به هر حال، افزایش مقدار BPO از ۰/۱۴ به ۰/۲ phr درصد پیوندزنی را کاهش می دهد و این امر، نشان دهنده آن است که افزایش غلظت BPO تا یک حد مشخص درصد پیوندزنی را افزایش می دهد و از آنجا به بعد، به دلیل بیشتر شدن احتمال واکنش های شبکه ای شدن برای زنجیرهای SBR (به دلیل غلظت های فوق العاده زیاد از زنجیرهای رادیکاله SBR) درصد پیوندزنی کاهش می یابد. در واقع، می توان گفت که احتمال تشکیل یک ساختار شبکه ای نسبت به یک ساختار پیوندخورده بیشتر است.



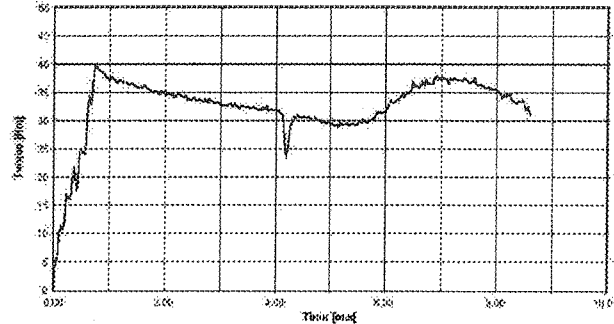
(II)

شکل (۴): نمودار گشتاور در زمان برای فرمولاسیون d.

I حالت اضافه کردن مجزای مواد

II حالت اضافه کردن همزمان مواد

$T = 16.0^{\circ}\text{C}$ و $N = 50 \text{ rpm}$



(II)

شکل (۳): نمودار گشتاور- زمان فرمولاسیون C در دو حالت

I) $T = 16.0^{\circ}\text{C}$ II) $T = 190.0^{\circ}\text{C}$ $N = 50 \text{ rpm}$

۵-۴- اثر نحوه اضافه کردن مواد

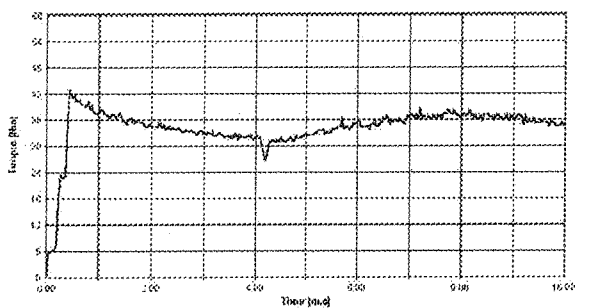
برای بررسی نحوه اضافه کردن مواد، اجزای فرمول بندی d در دو حالت به دستگاه تغذیه شد. در حالت اول، مثل مابقی فرمول بندی‌ها ابتدا انیدریدمالئیک را در دقیقه ۴ و سپس بنزئیل پراکساید را در دقیقه ۵ به سیستم اضافه شد و در حالت دوم، انیدرید مالئیک و بنزئیل پراکساید را با هم در دقیقه ۴ به سیستم اضافه شد. در مورد اضافه کردن همزمان مواد، همان‌طور که از شکل (۴) مشخص است، گشتاور تقریباً از دقیقه ششم شروع به افت کرد و این در حالی است که وقتی مواد به صورت مجزا از هم به سیستم اضافه شدند، گشتاور تا دقیقه ۱۰ پیش رفت که شاید بتوان این امر را به فعال شدن سریع BPO در حالت تغذیه همزمان مواد و احتمال رخ دادن واکنش‌های جانبی در اثر تفکیک پراکساید و کلاً جلو افتادن واکنش شبکه‌ای شدن نسبت به پیوند خوردن نسبت داد؛ و از طرفی، شاید علت دیگر این امر احتمال نفوذ بیشتر MAH به درون SBR در حالت اضافه کردن مجزای مواد نسبت به اضافه کردن همزمان مواد باشد. جدول (۴) نتایج درصد پیوند زنی را در حالت اضافه کردن همزمان و مجزای مواد نشان می‌دهد که نتایج این جدول تایید کننده مطالب ذکر شده و موثر بودن اضافه کردن مجزای مواد است:

جدول (۴): نتایج درصد پیوند زنی MAH بر روی SBR در دو حالت متفاوت تغذیه مواد به دستگاه

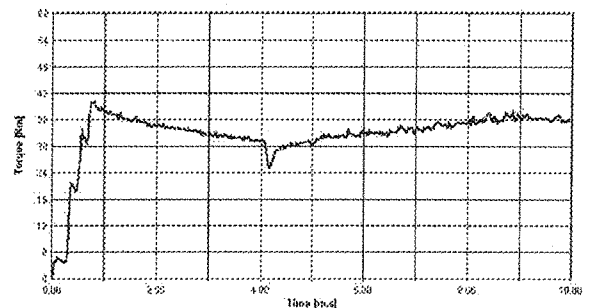
درصد وزنی ژل (%)	درصد انیدریدمالئیک پیوند خورده (%)	فرمولاسیون
۷۹/۲	۳۷/۲۴	I اضافه کردن همزمان
۷۶	۴۰/۲	II اضافه کردن مجزا

۵-۵- اثر ضریب پرشدگی محفظه

برای بررسی اثر ضریب پرشدگی فرمول بندی C در دو ضریب پرشدگی ۷۵٪ و ۹۰٪ مورد بررسی شد. شکل (۵) نمودار گشتاور زمان این دو نمونه را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است نمونه‌ای که ضریب پرشدگی بالاتری دارد (۹۰٪) زودتر تخریب شده و گشتاور آن نیز بعد از حدود دقیقه ۷، شروع به افت شدید کرد و همچنین بعد از اضافه کردن BPO در دقیقه ۵، سرعت افزایش گشتاور نیز بسیار بالاست که این امر به دلیل شبکه‌ای شدن شدید SBR می‌تواند باشد و احتمالاً از هم گسیختگی زنجیرهای SBR بعد از دقیقه ۷ به کاهش در منحنی گشتاور- زمان آن منجر شده است.



(I)

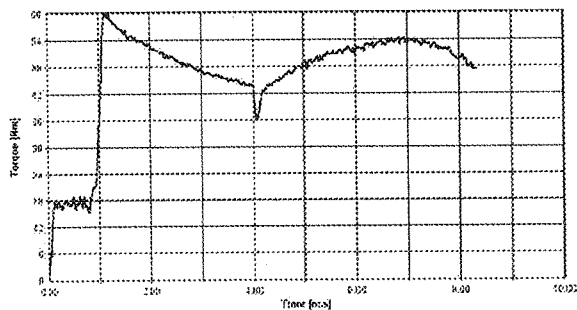


(I)

همچنین ضریب پرشدگی بالا می‌تواند بشدت تخریب SBR را تسریع بخشد.

۷- مراجع

- [۱] S. AL-Malaika; "Reactive modifiers for polymers" Blackie Academic & Professional 1997.
- [۲] Gaylord, N.G.; Metha, M.; "J Polym Science" Polym Lett Ed 481, 20 1982.
- [۳] Greco R., Maglio, G.; Musto, P.; "J Appl Polym Sci" 2513, 37 1987
- [۴] Ganzveld, K.J.; Janssen, LPBM.; "Polym Eng Sci" 467, 32 1992
- [۵] Karger-Kocsis, J.; Paul, D.R.; Bucknall, C.B.; "Polymer Blends" chapter 3J Newyork wiley, 395-428, 1999
- [۶] Gaylord, N.G.; Mishra, M.K.; "J Polym Sci" 23, 21 1983.
- [۷] Grigoryeva, O.P.; Karger-Kocsis, J; "Eur Polym J" 1419, 36 2000
- [۸] Gaylard N.G.; Menta, M.R.; "J Appl Polym Sci" 2541 33. 1987
- [۹] Greco, R.; Musto, P.; Riva, F.; "J Appl Polym Sci" 789, 37 1989
- [۱۰] Greco, R.; Musto, P.; "J Appl Polym Sci" 781, 44 1992.
- [۱۱] Sanchez.; Solis, A.; Estrada, M.R.; Cruz, M.J.; Manero, O.; "Advances in Polymer Technology" 34 19, 2000



(II)

شکل (۵): نمودار گشتاور-زمان فرمولاسیون C برای دو حالت

I) F.F = ۰/۷۵ II) F.F = ۰/۹

۶- جمع بندی

برپایه تحقیق صورت گرفته بر روی پیوندزنی رادیکال آزاد مذاب MAH بر SBR نتایج زیر حاصل شد: بالاترین درصد پیوندزنی در غلظت ۱ phr (۶۶/۱۱٪) و ۲ phr (۴۶/۶٪) از MAH با غلظت ۰/۰۶ phr از بنزوئیل پراکساید به دست آمد. و با توجه به تأثیر شرایط فرآیندی بر بازده فرآیند پیوندزنی بهترین شرایط بدین ترتیب به دست آمد: دما = 160°C - دور = ۵۰ rpm - ضریب پرشدگی = ۷۵٪ از جهت و نحوه اضافه کردن مواد به صورت مجزا نتیجه مطلوب‌تری حاصل شد. با توجه به تأثیر هر یک از عوامل ذکر شده می‌توان خاطر نشان کرد که در این سیستم اولاً غلظت MAH و BPO بر بازده این فرآیند تأثیرگذار است و ثانیاً از جهت شرایط فرآیندی دمای بالا و