

عامل دار کردن استایرن-اتیلن-بوتیلن-استایرن (SEBS) با گلیسیدیل متاکریلات (GMA) بر اساس روش پیوند زنی رادیکال آزاد مذاب

علیرضا عالمی

تهران، خیابان حافظ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

Alireza.alami1373@gmail.com

چکیده

پیوند زنی رادیکال آزاد ترموپلاستیک الاستومر SEBS با گلیسیدیل متاکریلات (GMA) همراه با شروع کننده DCP با استفاده از دستگاه مخلوط کن داخلی مورد مطالعه قرار گرفت. در این تحقیق مقدار GMA و DCP بعنوان متغیرهای واکنش در نظر گرفته شد. مقدار بازدهی پیوند زنی با استفاده از دستگاه FTIR مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس این روش، نسبت پیک های شاخص Cm^{-1} ۱۷۳۰ مربوط به گروه کربونیل GMA و Cm^{-1} ۱۶۰۲ مربوط به SEBS بعنوان شاخصی از میزان پیوند زنی در نظر گرفته شد. نتایج حاکی از آن بود که در مقادیر ۰/۲ phr از DCP و ۱/۵ phr از GMA، بیشترین بازده پیوند زنی حاصل می شود. همچنین برای کمی سازی مقدار پیوند زنی، غلظت های مشخص از GMA با SEBS مخلوط شد و نتایج FTIR برای این نمونه ها مورد بررسی قرار گرفت. نمودار نسبت پیک های شاخص (A_{1730}/A_{1602}) در برابر غلظت GMA رسم شد. نمودار حاصل رفتار خطی داشت و میزان غلظت GMA موجد در SEBS محاسبه شد.

کلید واژگان: اصلاح شیمیایی، پیوند زنی، گلیسیدیل متاکریلات، SEBS

۱- مقدمه

در پژوهش های قبلی، نسبت سطح زیر پیک شاخص مونومر اصلاح کننده و پلیمر مورد نظر محاسبه و درصد پیوند زنی محاسبه شده است [۳]. در پژوهش پیش رو، عامل دار کردن SEBS با در نظر گرفتن غلظت مونومر گلیسیدیل متاکریلات و غلظت شروع کننده دی کیومیل پراکسید (DCP) بعنوان متغیر انجام شد و بازدهی واکنش با استفاده از آزمون FTIR محاسبه گردید.

۲- بخش تجربی

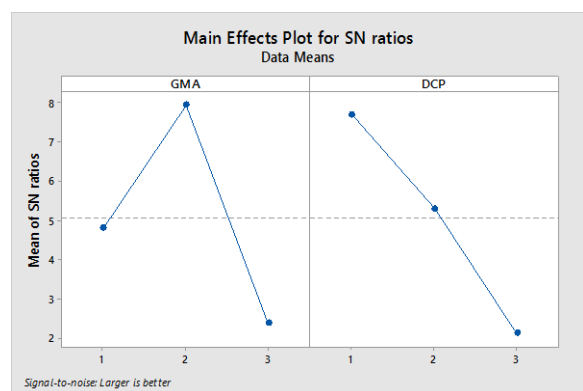
در این پژوهش از SEBS شرکت Dynasol با کد Calprene-H6170 شامل ۳۳ درصد واحد استایرنی استفاده شد. گلیسیدیل متاکریلات (GMA) شرکت سیگما با چگالی 1.078 gr/cm^3 و دمای ذوب 189°C جهت عامل دار کردن SEBS مورد استفاده قرار گرفت. شروع کننده دی کیومیل

سازگاری از راه اصلاح شیمیایی در آلیاژهای امتزاج ناپذیر پلیمری بسیار مورد توجه است. عامل دار کردن انواع لاستیک ها و ترموپلاستیک الاستومرها با موادی همچون مالئیک انیدرید (MA) و گلیسیدیل متاکریلات (GMA) جهت اختلاط با انواع پلیمرها از جمله پلی آمید ۶ مورد مطالعه بوده است [۱]. گلیسیدیل متاکریلات به دلیل داشتن گروه اپوکسی در ساختار خود، توانایی برهمکنش با انواع گروه های عاملی مانند OH، COOH، و NH_2 و ... را دارد. در فرآیند اصلاح شیمیایی به روش پیوند زنی رادیکال آزاد مذاب عواملی مانند: دمای فرآیند، غلظت مونومر اصلاح کننده، محفظه واکنش، سرعت اختلاط و ... بر بازدهی واکنش موثر خواهد بود [۲]. یکی از راه های برآورد بازدهی واکنش پیوند زنی، استفاده از پیک های شاخص در آزمون FTIR می باشد.

۰/۲ می‌باشد. نسبت سیگنال به نویز روش تاگوچی در برابر سطوح تغییر متغیرها (GMA و DCP) در شکل ۱ نشان داده شده است.

جدول ۲. محاسبه نسبت سطح پیک های شاخص آزمون FTIR نمونه‌های پیوند خورده با GMA.

نمونه	A _{۱۶۰۲}	A _{۱۷۳۰}	نسبت A _{۱۷۳۰} /A _{۱۶۰۲}
SE1	۸/۷۳۳۶	۱۳/۰۹۶۴	۱/۴۹۹۵
SE2	۲۴/۷۸۲۳	۳۹/۰۰۵۷	۱/۵۷۳۹
SE3	۱۰۱/۳۴۷۳	۲۲۵/۵۷۴۲	۲/۲۲۵۸
SE4	۶۸/۵۲۱۴	۲۸/۰۱۰۰	۴/۰۸۶۵
SE5	۳۴/۶۹۳۴	۹۱/۷۴۲۳	۲/۶۴۴۴
SE6	۵۶/۷۴۷۸	۸۱/۶۲۹۴	۱/۴۳۸۵
SE7	۷۵/۶۰۳۸	۱۷۶/۵۱۷۶	۲/۳۳۴۸
SE8	۴۷/۹۶۰۲	۷۱/۳۰۷۸	۱/۴۸۶۸
SE9	۳۹/۲۸۶۵	۲۵/۵۱۹۷	۰/۶۴۹۶



شکل ۱. نسبت سیگنال به نویز روش تاگوچی در برابر سطوح تغییر متغیرها (شماره ۱ تا ۳ محور افقی بیان کننده سطح تغییر هر متغیر است).

همان طور که در جدول ۲ مشخص است در هر نمونه در غلظت ثابت از GMA، با افزایش مقدار شروع کننده پراکسیدی، به دلیل افزایش احتمال وقوع واکنش‌های جانبی مانند هموپلیمریزاسیون، از میزان احتمال واکنش پیوند زنی کاسته می‌شود که این روند کاهشی با کاهش نسبت A_{۱۷۳۰}/A_{۱۶۰۲} قابل مشاهده است. با توجه به مقدار بهینه

پراکسید (DCP) برای شروع واکنش پیوند زنی مورد استفاده قرار گرفت. با در نظر گرفتن غلظت GMA و مقدار DCP بعنوان متغیر در سه سطح، نمونه‌ها مانند جدول ۱ بر اساس روش تاگوچی (بر مبنای ۱۰۰ phr از SEBS و ۴۰ گرم از کل) طراحی شدند. برای انجام فرآیند پیوند زنی رادیکال آزاد در کلیه نمونه‌ها از دستگاه مخلوط کن داخلی با حجم ۶۰ cc شرکت برابندر در دمای ۲۴۰ °C و دور ۶۰ rpm استفاده شد.

جدول ۱. آماده سازی نمونه‌ها بر اساس روش تاگوچی.

نمونه	مقدار GMA (phr)	مقدار DCP (phr)
SE1	۱	۰/۲
SE2	۱	۰/۵
SE3	۱	۰/۸
SE4	۱/۵	۰/۲
SE5	۱/۵	۰/۵
SE6	۱/۵	۰/۸
SE7	۲	۰/۲
SE8	۲	۰/۵
SE9	۲	۰/۸

برای بررسی بازدهی میزان واکنش پیوند زنی بر اساس سطح پیک‌های شاخص 1730 cm^{-1} گروه کربونیل GMA (A_{۱۷۳۰}) و 1602 cm^{-1} مربوط به SEBS (A_{۱۶۰۲}) از دستگاه FTIR مدل BOMEM ساخت کانادا استفاده شد. برای جداسازی ناخالصی‌های موجود در نمونه‌ها (مانند مونومر عمل نکرده و ...)، تمامی نمونه‌ها در استون به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط شسته شدند.

۳- نتایج و بحث

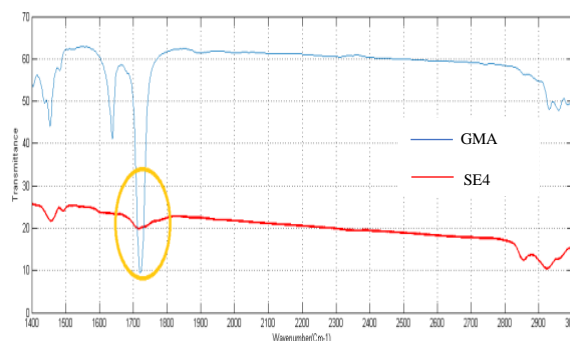
نتایج حاصل از محاسبه سطح زیر پیک های شاخص GMA و SEBS پس از نرمال سازی داده‌های آزمون FTIR نسبت به پیک ثابت 1602 cm^{-1} مربوط به SEBS در جدول ۲ آورده شده است. پس از بررسی نسبت سیگنال به نویز (SNr) روش تاگوچی (بر اساس نسبت A_{۱۷۳۰}/A_{۱۶۰۲}) مشخص شد مقدار بهینه برای GMA مقدار ۱/۵ phr و برای DCP مقدار ۰/۵ phr

با در نظر گرفتن سه سطح متغیر در مقادیر GMA و DCP بررسی شد. برای بررسی بازدهی واکنش از طیف FTIR استفاده شد. همچنین برای محاسبه کمی مقدار درصد پیوند زنی از اختلاط فیزیکی GMA با SEBS در غلظت‌های مشخص از GMA استفاده شد. نتایج بررسی نسبت A_{1730}/A_{1602} طیف FTIR نشان داد، با افزایش مقدار شروع کننده پراکسیدی (در غلظت ثابت از GMA) به علت وقوع واکنش‌های جانبی از میزان واکنش پیوند زنی کاسته می‌شود. بر اساس این نتایج مقادیر بهینه GMA و DCP به ترتیب برابر ۱/۵ phr و ۰/۲ به دست آمد. همچنین از برازش نتایج بررسی نسبت A_{1730}/A_{1602} طیف FTIR در برابر غلظت‌های مشخص از GMA مخلوط شده با SEBS، مشخص شد میزان درصد پیوند زنی برای نمونه SE4 (که دارای مقادیر بهینه از GMA و DCP است) برابر ۷۷/۸۹۸۷ می‌باشد.

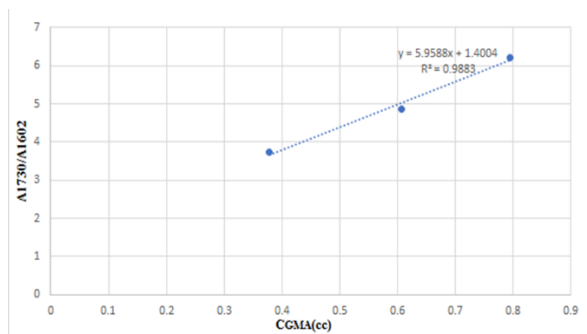
مراجع

- [1] S. Aparna, D. Purnima, and R. B. Adusumalli, "Review on Various Compatibilizers and its Effect on Mechanical Properties of Compatibilized Nylon Blends," *Polym. Plast. Technol. Eng.*, vol. 56, no. 6, pp. 617–634, Apr. 2017.
- [2] G.-H. Hu, J.-J. Flat, and M. Lambla, "Free-radical grafting of monomers onto polymers by reactive extrusion: principles and applications," in *Reactive Modifiers for Polymers*, Dordrecht: Springer Netherlands, 1997, pp. 1–83.
- [3] R. Mauler, "Functionalization of styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer with glycidyl methacrylate (GMA)," *J. Appl. Polym. Sci.*
- [4] M. Pracella and D. Chionna, "Functionalization of Styrene-Olefin Block Copolymers by Melt Radical Grafting of Glycidyl Methacrylate and Reactive Blending with PET," *Macromol. Symp.*, vol. 169, no. 1, pp. 173–182, May 2001.

GMA و DCP، نمونه SE4، نمونه بهینه (از منظر بیشترین میزان GMA پیوند خورده) برآورد شد. در شکل ۲ پیک FTIR مربوط به SE4 نشان داده شده است. برای محاسبه کمی درصد پیوند زنی، غلظت‌های مشخصی از GMA با SEBS به طور فیزیکی مخلوط شدند و نمودار نسبت A_{1730}/A_{1602} در برابر غلظت GMA موجود در SEBS رسم شد. مانند پژوهش‌های قبلی، نمودار حاصل رفتار خطی داشت [۴]. در شکل ۳ این روند قابل مشاهده است. بر اساس نمودار شکل ۳ برای نسبت A_{1730}/A_{1602} برابر ۴/۰۸۶۵ در SE4، مقدار غلظت GMA موجود در آن برابر ۰/۴۵۰۸ cc حاصل شد. این میزان غلظت از GMA حاکی از درصد پیوند زنی برابر ۷۷/۸۹۸۷ برای SE4 می‌باشد.



شکل ۲. طیف FTIR نمونه SE4 و GMA خالص.



شکل ۳. نمودار برازش شده نسبت A_{1730}/A_{1602} در برابر غلظت GMA موجود در SEBS.

۴- نتیجه‌گیری

عامل دار کردن SEBS با مونومر GMA در حضور شروع کننده DCP با استفاده از روش پیوند زنی رادیکال آزاد مذاب

