



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

سنتز کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر پلی وینیل پیرولیدون توسط شروع رادیو شیمیایی اشعه g

مژگان میرزاطاهری^{*}، جلیل مرشدیان، حمید صالحی مبارکه

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، ص. پ. ۱۴۹۶۵/۱۱۵

[*M.Mirzataheri@ippi.ac.ir](mailto:M.Mirzataheri@ippi.ac.ir)

چکیده

با افزایش فراوان کاربرد پلیمرها، پژوهشگران برآنند تا در کنار روشهای مرسوم سنتز، با بهره‌گیری از پیشرفتهای چشمگیر علم پرتودهی در اصلاح خواص پلیمرها نظیر کوپلیمرسازی و پیوندزنی، پلیمرهایی با خواص ویژه و متناسب هر کاربردی را تهیه سازند. در این تحقیق کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر پلی وینیل پیرولیدون (PVP) با تاباندن اشعه گامای تابانده شده از چشمه Co^{60} در دزهای پرتودهی ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ kGy در دمای اتاق بر لوله های آزمایشگاهی حاوی محلول متیل استایرن و پلی وینیل پیرولیدون در حلالهای متفاوت (کلروفرم و DMF) و پر شده با گاز نیتروژن خالص تهیه شد و جهت تایید واکنشهای پیوندزنی از طیف سنجی زیر قرمز، آزمایش حلالیت و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. بیشترین راندمان وزنی محصول ۳۵٪ بود که از سیستم حاوی ۹۰ درصد حجمی مونومر متیل استایرن در حلال کلروفرم تحت تابش ۲۵ kGy اشعه g بدست آمد. این کوپلیمر در حلالهای متداول PVP نظیر آب، THF و الکلها حل نشده و بدلیل داشتن ماهیت دوگانه آبدوست- آبریز دارای کاربردهای عملی بسیار خوبی نظیر عامل سازگار کننده در آلیاژسازی پلیمرها، عامل امولسیون کننده در پلیمریزاسیون امولسیونی و همچنین ساخت غشاهای فراصاف کننده آبدوست-آبریزاند.

کلمات کلیدی: کوپلیمر پیوندی، متیل استایرن، پلی وینیل پیرولیدون، پرتودهی، اشعه γ

مقدمه

شیمی پرتودهی پلیمرها علمی است بین شیمی پلیمر و شیمی پرتودهی و در سیستم‌هایی قابل تعریف است که بتوانند تابش یونش کننده را جذب کنند [۱]. یکی از پر مصرف ترین منابع تابش امواج رادیو هسته ای، امواج γ هستند که از ^{60}Co و ^{137}Cs به صورت تک انرژی یا چند انرژی تولید می‌شوند. از کاربردهای شیمی تابش در پلیمرها می‌توان به پلیمر شدن، اصلاح مواد پلیمری توسط کوپلیمر کردن پیوندی، تولید محصولات مقاوم پلیمری، تولید پلیمرهای مقاوم حرارتی و مکانیکی، پخت مخلوط لاستیک و ضد عفونی کردند قطعات پلیمری برای مصارف پزشکی را ذکر نمود. از جدیدترین روشهای اصلاح شیمیایی پلیمرها، سنتز کوپلیمر پیوندی مونومرها با ساختاری متفاوت بصورت شاخه بر روی پلیمر پیکره می‌باشد. با استفاده از تکنیک پرتودهی براحتی می‌توان با صرف هزینه کمتر کوپلیمر پیوندی را سنتز نمود زیرا می‌توان هر گونه مرکز فعال را ایجاد و هر مونومری را چه در سطح و یا در حجم کوپلیمر پیوند نمود. عدم استفاده از مواد شیمیایی و کاتالیزور، امکان انجام فرآیند در یک محدوده وسیع دمایی و بالاخره کنترل سرعت فرآیند توسط سرعت پرتودهی از جمله مزایای این تکنیک هستند. معمولاً مونومر را بصورت مایع، محلول و یا بخار بر روی بسترهای پلیمری که به صورت فیلم، لیف یا حتی پودر اند با استفاده از روش پرتودهی پیوند می‌زنند. پیوندزنی تابشی برای هر گونه پیکره پلیمری قابل اجرا می‌باشد زیرا از شکست پیوندهای هالوژن-کربن و هیدروژن-کربن در اسکلت پلیمر، مکانهای پیوندزنی براحتی ایجاد می‌شود [۲].

جهت پیوند زنی حجمی، فیلم پلیمر در مونومر یا محلولش متورم می‌شود. بعد از نفوذ کامل مونومر و توزیع یکنواخت در کل حجم فیلم، سیستم را تحت تابش اشعه γ قرار می‌دهند. مونومر روی پلیمر پیکره پیوند زده می‌شود و یک کوپلیمر پیوندی ایجاد می‌گردد. همزمان با تشکیل کوپلیمر، جور پلیمر مونومر پیوند نخورده نیز در محل ایجاد می‌شود. جهت پیوندزنی سطحی، فیلم پلیمر را درون مونومر و یا محلولش قرار داده و بعد از جزئی تورم تابش می‌دهند کوپلیمر پیوندی روی سطح پلیمر بصورت یک لایه ایجاد می‌شود و در داخل فیلم واکنشی انجام نمی‌گیرد. ضخامت لایه پیوندی توسط تورم اولیه، زمان واکنش و میزان سرعت دزدهی کنترل می‌شود. بسته به ماهیت شیمیایی پلیمر (در هنگام پرتودهی) امکان انجام واکنشهای بسیاری نظیر شبکه‌ای شدن پلیمر پیکره، تخریب ساختمان پلیمر پیکره، واکنشهای اکسیداسیون و بالاخره جور پلیمر شدن مونومر پیوندزنی وجود دارد [۳-۴].

در این کار نوین تحقیقاتی کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر PVP با تابش اشعه گامای تابانده شده از چشمه ^{60}Co در دمای اتاق بر لوله های آزمایشگاهی حاوی محلول متیل استایرن و پلی وینیل پیرولیدون در حلالهای کلروفرم و DMF که نهایتاً با گاز اذت خالص پر شده بودند تحت دزهای پرتودهی ۲۵ و ۲۰ و ۱۵ و ۱۰ تهیه شد و جهت تایید واکنشهای پیوندزنی از طیف سنجی زیر قرمز، آزمایش حلالیت و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. محصول سنتز شده در آب حل نشده و دارای ماهیت دوگانه آبدوست-آبگریز است که منجر به استفاده آنها در کاربردهای خانگی نظیر شفاف کننده واکس کف پوشها، در صنایع نساجی برای افزایش میزان رنگ پذیری الیاف و افزایش مقاومت به گریس و روغن در الیاف سیلیکونی، در صنایع چسب سازی برای ایجاد یک فیلم ترموپلاستیک رطوبت پذیر که براحتی بر بسترهای قطبی می‌چسبند شده است.

تجربی

مواد

از پلی‌وینیل پیرولیدون شرکت فلوکا با وزن مولکولی ۳۶۰۰۰۰ تحت نام PVP k-90 با خلوص بالا جهت آزمایشهای پیوندزنی استفاده شد و به منظور آبگیری، آن را در آون خلاء در دمای ۶۰-۵۰ °C به مدت یک شبانه روز خشک نموده و در ظروف کاملاً بسته درون دسیکاتور حاوی سیلیکاژل نگهداری نمودیم. از متیل استایرن کاملاً خالص شرکت مرک جهت پیوندزنی بر PVP استفاده شد که جهت هر گونه آزمایش در دمای محیط نگهداری و مورد استفاده قرار گرفت. کلروفرم، متانول و DMF مورد مصرف همگی خالص و متعلق به شرکت مرک بودند.

دستگاهها

دستگاه آزمایشگاهی تابش اشعه گاما مدل Gammacell 220 (Gc-220) ساخت شرکت فوردین کانادا در مرکز تابش گاما از سازمان انرژی اتمی ایران جهت پرتو دهی نمونه‌ها استفاده شد. طیف زیر قرمز تبدیل فوریه بوسیله دستگاه طیف سنج بروکر مدل IFS ۴۸ برداشت شد. میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد استفاده از شرکت لیکا کمبریج مدل استریو اسکن ۳۶۰ بود.

روش کوپلیمر کردن پیوندی

به منظور بررسی جامع عمل پیوند زنی مونومر متیل استایرن بر PVP تعداد بسیار زیادی نمونه بصورت محلول در کلروفرم و DMF درون لوله‌های آزمایشی درپوش‌دار با ابعاد محاسبه شده و متناسب با ابعاد داخل محفظه دستگاه پرتو دهی بدین ترتیب تهیه شد که مقدار ۱/۵۴ گرم پودر PVP به هر لوله آزمایش اضافه شد (به منظور یکسان بودن شرایط واکنش در تمام لوله‌ها حجم ثابت ۲۲cc در نظر گرفته شد). آنگاه مقادیر حجمی متیل استایرن و حلال مطابق جداول ۱ و ۲ محاسبه و به درون هر لوله منتقل گردید [۵]. برای جلوگیری از بروز هر گونه اشتباه و خطا از سیستم کدگذاری نمونه‌ها استفاده شد و هر محلول ساخته شده با یک کد چهار رقمی مشخص گردید که در جداول ۱-۲ ارائه شده است.

جدول ۱- سیستم کدگذاری پیوندزنی متیل استایرن بر PVP در حلال کلروفرم.

درصد حجمی متیل استایرن در محلول پیوندزنی					مقدار تابش گاما (kGy)
۹۰	۷۰	۵۰	۳۰	۱۰	
۵۱۲۱	۴۱۲۱	۳۱۲۱	۲۱۲۱	۱۱۲۱	۱۰
۵۱۲۲	۴۱۲۲	۳۱۲۲	۲۱۲۲	۱۱۲۲	۲۰
۵۱۲۳	۴۱۲۳	۳۱۲۳	۲۱۲۳	۱۱۲۳	۲۵
۵۱۲۴	۴۱۲۴	۳۱۲۴	۲۱۲۴	۱۱۲۴	۱۵

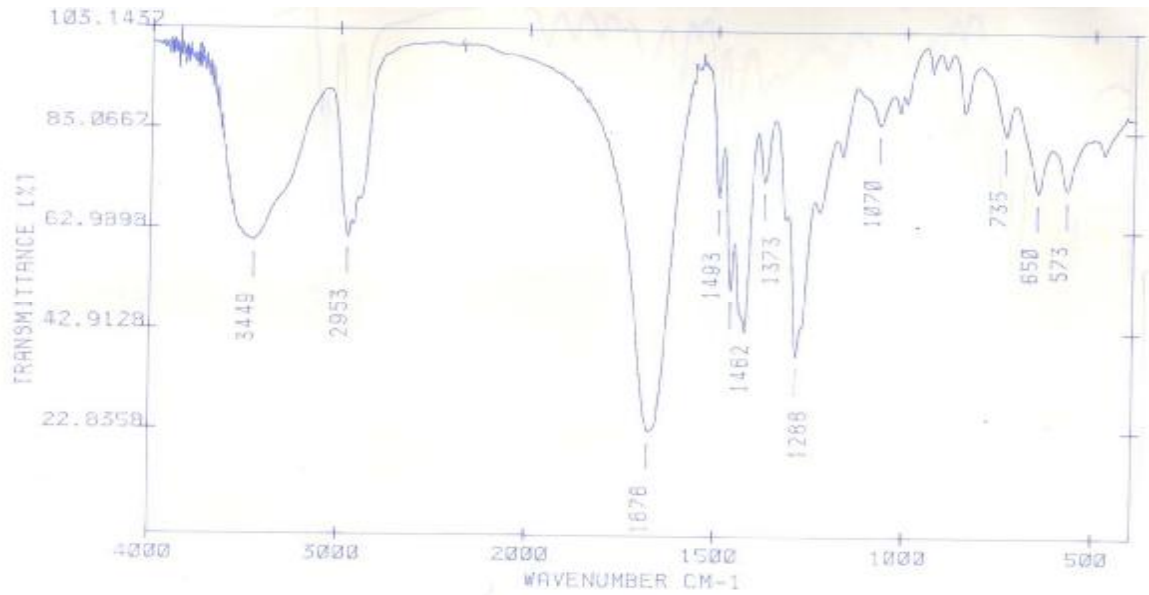
جدول ۲- سیستم کدگذاری پیوندزنی متیل استایرن بر PVP در حلال DMF

درصد حجمی متیل استایرن در محلول پیوندزنی					مقدار تابش گاما (kGy)
۹۰	۷۰	۵۰	۳۰	۱۰	
۵۲۲۱	۴۲۲۱	۳۲۲۱	۲۲۲۱	۱۲۲۱	۱۰
۵۲۲۲	۴۲۲۲	۳۲۲۲	۲۲۲۲	۱۲۲۲	۲۰
۵۲۲۳	۴۲۲۳	۳۲۲۳	۲۲۲۳	۱۲۲۳	۲۵
۵۲۲۴	۴۲۲۴	۳۲۲۴	۲۲۲۴	۱۲۲۴	۱۵

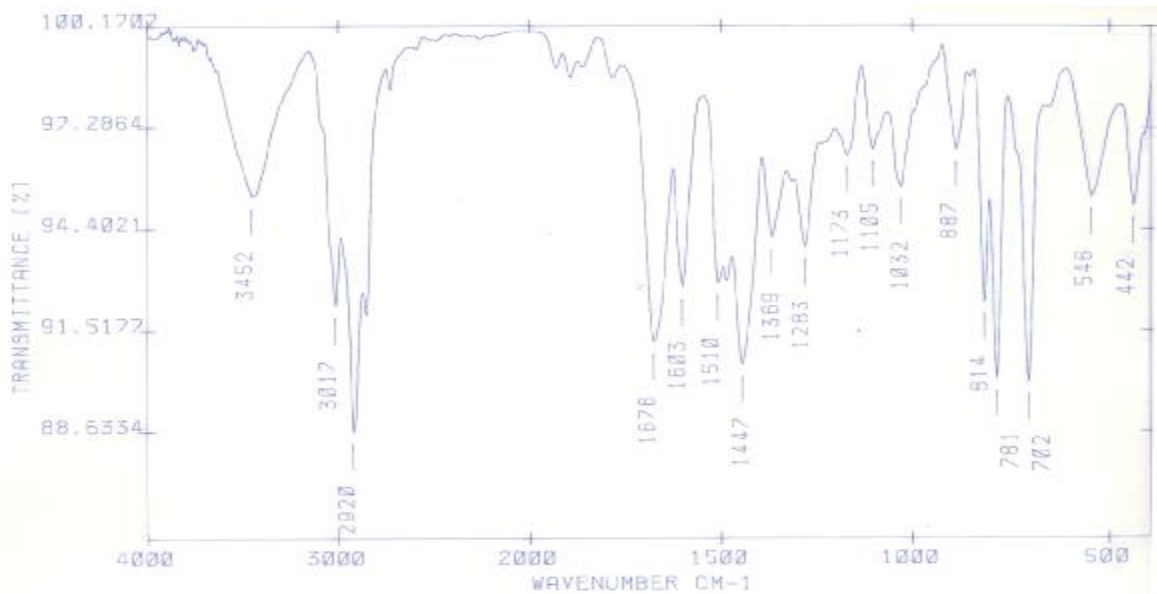
پس از پرتو دهی لوله های آزمایشگاهی، نمونه ها از محلول درون لوله خارج و در ضد حلال متانول رسوب داده شدند. کوپلیمر پیوند شده در متانول رسوب می کند در حالیکه PVP پیوند نشده، متیل استایرن پیوند نشده، جور پلیمر پلی متیل استایرن و بالاخر پلیمرهای پیوند شده کم وزن در متانول حل می شوند و بدین ترتیب عمل خالص سازی توسط حلال ضد حلال انجام می گیرد. به منظور رسوب گیری کامل تر از متانول سرد در حالیکه تحت همزدن های متوالی بود استفاده شد. برای جدا کردن رسوب از مابقی محلول از دستگاه سانتریفوژ با دور تقریبی ۲۶۰۰ rpm به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه استفاده شد تا بطور کامل کوپلیمر پیوند شده بر PVP از بقیه محصولات فرعی عمل پرتو دهی جدا و محصول خالص بدست آید. رسوب بدست آمده از این مرحله دوباره در حلال مربوطه (بطور جداگانه در کلروفرم ویا DMF) حل و در متانول رسوب داده شد و محلول مجدداً تحت عمل سانتریفوژ قرار گرفت. این عمل تا سه دفعه تکرار و نهایتاً رسوب بدست آمده با کاغذ صافی هایی که به دقت وزن شده بودند صاف شدند و در آون معمولی در دمای ۸۰-۶۰ °C به مدت چند شبانه روز تا تثبیت وزن خشک گردیدند. راندمان وزنی محصول در بهترین حالت در حلال کلروفرم ۳۵٪ و در حلال DMF ۳۱٪ بود.

نتایج و بحث

پس از تعیین راندمان وزنی محصول در هر واکنش مشاهده شد که در دزهای پرتو دهی ۱۵ و ۱۰ kGy ویا در درصدهای حجمی ۵۰ و ۳۰ و ۱۰ از مونومر در محلول، راندمان پیوندزنی تقریباً صفر بود. با افزایش درصد حجمی مونومر به ۷۰ و ۹۰ درصد و همچنین افزایش دز به ۲۵ kGy و ۲۰ kGy راندمان بهبود یافت بنحویکه بیشترین راندمان از سیستم حاوی ۹۰ درصد حجمی مونومر در کلروفرم در دز ۲۵ kGy حاصل شد. بنابراین کلروفرم نسبت به DMF از قدرت حلالیت بهتری در این سیستم برخوردار است. سپس این محصول جهت شناسائی مورد آزمون طیف سنجی قرار گرفت که طیف FTIR مربوط به PVP (شکل ۱) و طیف FTIR کوپلیمر پیوندی در شکل ۲ ارائه شده است.



شکل ۱- طیف FTIR مربوط به PVP خالص.

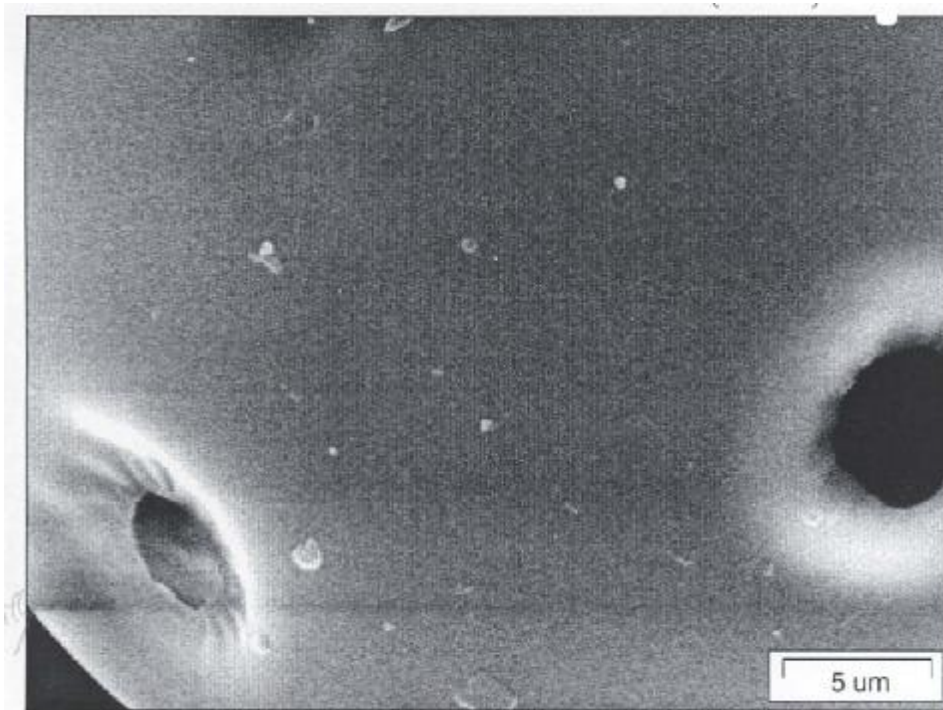


شکل ۲- طیف FTIR کopolymer پیوندی متیل استایرن بر PVP تهیه شده از سیستم حاوی ۹۰ درصد حجمی مونومر در کلورفرم با دوز ۲۵ kGy.

در مورد نمونه پیوند شده پیک مشخصه حلقه بنزنی یا گروه فنیل که در ساختار شیمیایی متیل استایرن وجود دارد در مناطق ۷۰۲ و ۷۸۱ و مناطق بین ۱۶۷۶ تا ۱۹۴۲ و جذب های وینیلی در ۲۹۲۰ و ۲۸۴۹ تعقیب شد. حضور پیک قوی منطقه ۷۰۲ و افت شدت پیکهای مناطق ۱۲۸۸ و ۱۶۷۶ که مربوط به PVP می باشد پیوند خوردگی متیل استایرن بر PVP را اثبات می کند.

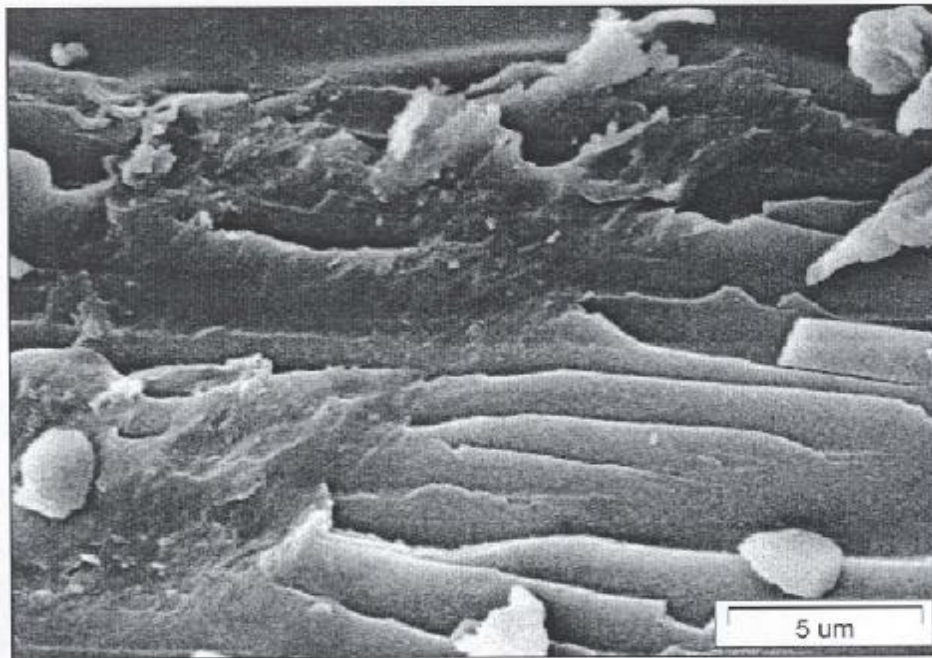
میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

به منظور مشاهده مورفولوژی کوپلیمرهای پیوندی متیل استایرن بر PVP و مقایسه آن با PVP پیوند نشده از این تکنیک در شرایط یکسان با بزرگ نمایی ۴۰۰۰ استفاده شد. این تصاویر (۳ و ۴) نشان می دهند که مورفولوژی PVP پس از پیوند زنی تغییر کرده است.



شکل ۳- تصویر SEM متعلق به PVP خالص.

در تصویر SEM مربوط به PVP (شکل ۳) ذراتی خال مانند و یا حفره‌هایی ملاحظه می‌شود که می تواند ناشی از انواع آلودگی ها و یا احتمالاً جذب آب بر سطح ذرات PVP باشد. در تصویر کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر PVP (شکل ۴) صفحه‌های مسطحی ملاحظه می‌شود که حاوی میله‌های کشیده شده می‌باشند و بی آنکه جدائی فازی اتفاق افتد بر سطح پلیمر چسبیده‌اند و نشان دهنده تغییر ساختار و مورفولوژی ذرات PVP با عمل پیوندزنی با متیل استایرن‌اند. از آنجائیکه در تمام آزمایشها پودر PVP به مدت یک هفته در محلول متیل استایرن تا قبل از پرتودهی نگهداری شده بود، عمل پیوندزنی هم در سطح و هم در حجم ذرات PVP انجام گرفته است. همچنین در تصاویر کوپلیمرهای پیوندی سنتز شده ساختار بلورین خاصی مشاهده نشد که حاکی از تشکیل کوپلیمری با ساختار آمورف و بی شکل می باشد نظیر آنچه که در کوپلیمرهای تصادفی انتظار می رود.



شکل ۴- تصویر SEM متعلق به کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر PVP تهیه شده از محلول حاوی ۹۰ درصد حجمی مونومر در کلروفرم با دز ۲۵ kGy.

نتیجه‌گیری

در این کار نوین تحقیقاتی کوپلیمر پیوندی متیل استایرن بر PVP از طریق پرتودهی محلولهای حاوی پودر PVP و متیل استایرن در کلروفرم و DMF با اشعه گاما در دزهای مختلف ۲۵، ۲۰، ۱۵ و ۱۰ سنتز شد. نتایج حاصل از طیف سنجی، پیوندزنی متیل استایرن بر PVP را اثبات می‌کند. بالاترین راندمان وزنی محصول ۳۵٪ بود که از سیستم حاوی ۹۰ درصد حجمی مونومر در حلال کلروفرم در دز ۲۵ kGy بدست آمد. درحالیکه راندمان وزنی محصول در درصدهای حجمی کم از متیل استایرن و یا دزهای پرتودهی پائین ناچیز بود. در تصاویر میکروسکوپ الکترونی محصولات هیچگونه جدائی فاز مشاهده نشد و ساختار PVP نظیر ساختار بیشکل در کوپلیمرهای تصادفی می‌باشد. از آنجائیکه پرتودهی در سیستمهای کاملاً محلول انجام شد، پیوندزنی هم در سطح و هم در حجم پلیمر انجام گرفته است. در این تحقیق نقش عوامل مختلف جهت بهبود پیوندزنی نیز بررسی شد که نتایج آن در مقاله دیگری ارائه می‌شود. این کوپلیمر در ساخت غشاهای آبدوست-آبگریز بکار خواهد رفت.

منابع و مراجع

1. V.S. Ivanor, Radiation Chemistry of Polymers, VSP, the Netherlands, (1992).
2. H. J. Chun, S. M. Chou, et al., Appl. Polym. Sci., 72, 251, (1999).
3. L. Jinxing, L. Xian, J. Appl. Polym. Sci. 81, 2881-2887, (2001).
4. V. T. Stannett, Comprehensive Polymer Science, Pergamon Press, New York, (1989).
۵. مژگان میرزاطاهری، "گزارش پروژه تهیه آزمایشگاهی کوپلیمر پیوندی PVP با مونومرهای آگریز"، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، اسفند (۱۳۸۲).