

تعیین ریزساختار کوپلیمر استیرن- بوتیل آکریلات با روش طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳

Microstructure Determination of Styrene/Butyl Acrylate Copolymer by ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

فرشید ضیایی، مهدی نکومنش حقیقی

مرکز تحقیقات پلیمر ایران

دریافت: ۷۴/۶/۷، پذیرش: ۷۴/۹/۲۶

چکیده

در این پژوهش توزیع توالبها و متوسط عددی طول آنها در کوپلیمر استیرن-بوتیل آکریلات با روش طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳ بدست آمده است. با مطالعه طیفهای کربن گروه کربونیل بوتیل آکریلات و کربن نوع چهارم حلقه بنزنی استیرن می‌توان چگونگی توزیع توالبهای کوپلیمر را، که به وسیله کوپلیمر شدن محلول سنتز شده است، بدست آورد. نتایج حاصل درباره توزیع توالبهای سه‌تایی مونومرها مطابقت خوبی با نتایج محاسبات نظری دارد.

واژه‌های کلیدی: استیرن، بوتیل آکریلات، کوپلیمر شدن محلول، توالی سه‌تایی، رزونانس مغناطیسی هسته کربن ۱۳

Key Words: styrene, butylacrylate, solution copolymerization, triad sequence, ^{13}C NMR

مقدمه

روی ریزساختار کوپلیمرهای استیرن - اتیل آکریلات [۲] و استیرن - متیل متاکریلات [۳] انجام گرفته است. مطالعات انجام شده در ارتباط با ریزساختار کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات روی کوپلیمر شدن امولسیون [۴] و کوپلیمر شدن توده بوده است [۵]. این پژوهشگران درباره نحوه توزیع توالبها، طول متوسط عددی آنها و اثر درصد تبدیل بر توزیع توالبهای سه‌تایی مطالعه کرده‌اند.

برای بررسی ریزساختار باید مطالعاتی در زمینه سینتیک کوپلیمر شدن انجام داد. با توجه به سرعتهای واکنش در سینتیک کوپلیمر شدن در مدل مارکوف مرتبه اول یا مدل انتهایی می‌توان احتمال وجود دو مونومر هم‌نوع یا غیر هم‌نوع را درون زنجیرهای کوپلیمر حساب کرد. مثلاً، احتمال تشکیل دو تایی SS در زنجیر هوموپلیمر، PSS، با نسبت سرعت رشد درشت رادیکال با گروه انتهایی استیرن S^* به S،

کوپلیمرهای استیرن - آلکیل آکریلات، بویژه کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات، کاربردهای مهمی به عنوان پیونددهنده و در صنایع رنگ، چسب، پوشش‌دهی دارند. یکی از مسائل مهم در کوپلیمرها مطالعه ریزساختار آنهاست، زیرا اصولاً هرگونه تغییر ریزساختار و اثر آن بر توزیع توالبهای مونومری بر خواص نهایی کوپلیمر اثر قابل ملاحظه‌ای دارد.

طیف‌نمایی رزونانس مغناطیسی هسته یکی از مفیدترین و قابل اعتمادترین روشها برای شناسایی ساختار پلیمرها و کوپلیمرهاست و نتایج مطالعات زیادی درباره ریزساختار انواع کوپلیمرها با این روش منتشر شده است [۱].

در مورد کوپلیمرهای استیرن - آلکیل آکریلات، تحقیقاتی

$$(BBS) = P_{BB} P_{BS} \quad (11)$$

$$(SBS) = P_{BS}^2 \quad (12)$$

معادله‌های تبدیل سه تاییها به دو تاییها و غیره و همین طور متوسط عددی طول توالی واحدهای مونومری S و B را می‌توان از معادله‌های ۱۳ تا ۱۷ بدست آورد [۱]:

$$(SS) = (SSS) + \frac{1}{4}(SSB) \quad (13)$$

$$(BB) = (BBB) + \frac{1}{4}(SBB) \quad (14)$$

$$(SB) = (SBS) + \frac{1}{4}(SSB) + (BSB) + \frac{1}{4}(SBB) \quad (15)$$

$$(S) = (SS) + \frac{1}{4}(SB) \quad (16)$$

$$(B) = (BB) + \frac{1}{4}(SB) \quad (17)$$

در معادله‌های ۱۸ و ۱۹، \bar{n}_S و \bar{n}_B متوسط عددی طول توالی مونومر S و B است:

$$\bar{n}_S = \frac{(BSB) + (SSB) + (SSS)}{(BSB) + [(SSB)/2]} \quad (18)$$

$$\bar{n}_B = \frac{(SBS) + (SBB) + (BBB)}{(SBS) + [(SBB)/2]} \quad (19)$$

از شاخصهای دیگر برای مطالعه ریزساختار تعیین توزیع طول زنجیرهای مختلف S و B است. احتمال یا کسر مولی $(N_B)_I$ و $(N_S)_I$ برای تشکیل زنجیرهای S و B به طول I طبق روابط ۲۰ و ۲۱ بیان می‌شود [۶]:

$$(N_S)_I = (P_{SS})^{(I-1)} P_{SB} \quad (20)$$

$$(N_B)_I = (P_{BB})^{(I-1)} P_{BS} \quad (21)$$

به عبارت دیگر، با استفاده از معادله‌های ۲۰ و ۲۱ می‌توان کسر مولی طول زنجیر مونومرهای مختلف S و B را اندازه‌گیری کرد.

معادله‌های ارائه شده همگی براساس مشخصه لحظه‌ای سیستم تعریف شده‌اند. با افزایش درصد تبدیل در یک راکتور ناپیوسته نسبت دو مونومر S و B در سیستم تغییر کرده و بدین ترتیب همه معادله‌ها نیز

به مجموع سرعت‌های رشد S^* به S و B با معادله زیر بیان می‌شود [۶]:

$$P_{SS} = \frac{R_{SS}}{R_{SS} + R_{SB}} = \frac{K_{SS}[S^*][S]}{K_{SS}[S^*][S] + K_{SB}[S^*][B]} = \frac{r_S[S]}{r_S[S] + r_B[B]} \quad (1)$$

در این معادله R_{SS} و R_{SB} به ترتیب سرعت‌های واکنش اضافه شدن مونومر S و B به درشت رادیکالی است که در انتهای آن مونومر S وجود دارد (K_{SS} و K_{SB} ثابت‌های رشد متناظرند) و r_S و r_B نسبت‌های واکنش‌پذیری مونومر استیرن و بوتیل آکریلات است.

به همین ترتیب، احتمال‌های P_{SB} و P_{BS} و P_{BB} به ترتیب برای تشکیل دو تاییهای SB، BS و BB با معادله‌های ۲ تا ۴ بیان می‌شود:

$$P_{SB} = \frac{[B]}{r_S[S] + r_B[B]} \quad (2)$$

$$P_{BS} = \frac{[S]}{r_B[B] + r_S[S]} \quad (3)$$

$$P_{BB} = \frac{r_B[B]}{r_B[B] + r_S[S]} \quad (4)$$

با توجه به احتمال‌های بیان شده می‌توان متوسط عددی طول توالی مونومر S و B را که با \bar{n}_S و \bar{n}_B بیان می‌شود معین کرد. \bar{n}_S متوسط عددی طول توالی مونومر S در یک رشته پیوسته است که به هر انتهای رشته واحدهای B متصل شده و \bar{n}_B متوسط عددی طول توالی مونومر B در یک رشته پیوسته است که به هر انتهای آن واحدهای S وصل شده است. \bar{n}_S و \bar{n}_B با استفاده از معادله‌های ۵ و ۶ بدست می‌آید:

$$\bar{n}_S = \frac{1}{P_{SB}} = \frac{r_S[S] + r_B[B]}{[B]} \quad (5)$$

$$\bar{n}_B = \frac{1}{P_{BS}} = \frac{r_B[B] + r_S[S]}{[S]} \quad (6)$$

به همین ترتیب می‌توان احتمال‌های تشکیل سه تاییها را با توجه به معادله‌های ۷ تا ۱۲ حساب کرد [۴]:

$$(SSS) = P_{SS}^2 \quad (7)$$

$$(SSB) = P_{SS} P_{SB} \quad (8)$$

$$(BSB) = P_{SB}^2 \quad (9)$$

$$(BBB) = P_{BB}^2 \quad (10)$$

نگهداری شد. یادآور می‌شود که از مونومرهای استیرن و بوتیل آکریلات تازه تهیه شده استفاده گردید.
 آغازگر گرمایی نوع بنزوئیل پروکسید حاوی ۲۵ درصد آب از شرکت مرک تهیه و به وسیله تبلور مجدد در کلروفرم خالص سازی شد. بدین ترتیب که ابتدا محلول سیر شده‌ای از آغازگر در کلروفرم در دمای ۴۰ °C تهیه شد. سپس، این محلول به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲ °C - قرار گرفت تا بلورهای ماده حاصل شود. بلورها جداسازی دوباره به همین ترتیب متبلور و خالص سازی شد.
 تولوئن متعلق به شرکت مرک بود و بدون هیچ گونه عملیات خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت.

دستگاه

برای مطالعه و اندازه گیری کمی توزیع توالیهای مونومری از دستگاه FT-NMR بروکر مدل AC-۸۰ استفاده شد.

روش کوپلیمر شدن

ابتدا مونومرها به نسبت مولی ۵۰:۵۰، تولوئن به نسبت ۳۰ درصد مولی و آغازگر با غلظت ۰/۰۵ mol/L با یکدیگر مخلوط شدند. سپس، محلول حاصل به وسیله سرنگ به داخل آمپولها (به مقدار ۱/۲ تا ۱/۶ g) تزریق شد و آمپولها از راه خط خلاء به پمپ متصل شدند و عمل گاززدایی انجام گرفت. آن گاه، همه آمپولها با هم درون حمام آب گرمی قرار گرفتند، که دمای آن در ۸۰ ± ۰/۱ °C تنظیم شده بود.
 در مرحله بعد آمپولها از داخل حمام در زمانهای مختلف خارج شده و به داخل یک محفظه حاوی نیتروژن مایع فرورده شدند، تا عمل

تغییر می‌کنند. پس برای مطالعه تغییرات یاد شده باید از مشخصه کلی سیستم استفاده شود. به همین منظور با انتگرال گیری از معادله‌های بالا می‌توان مشخصه کلی سیستم را بدست آورد. مثلا، مشخصه کلی تشکیل سه تایی SSS به صورت معادله ۲۲ تعریف می‌شود [۴]:

$$\langle SSS \rangle = \frac{\int_0^x SSS(x) dx}{x} \quad (22)$$

که در این معادله x درصد تبدیل است.

تجربی

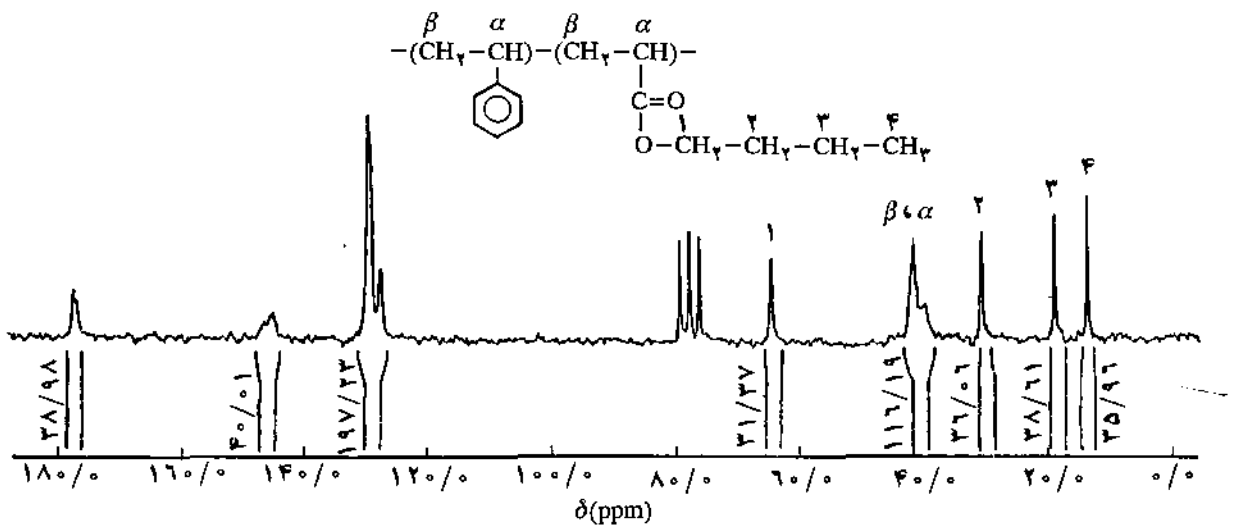
در این قسمت توضیحاتی درباره مواد و روش خالص سازی آنها، مشخصات دستگاه مورد استفاده و چگونگی کوپلیمر شدن برای مطالعه ریزساختار داده می‌شود.

مواد

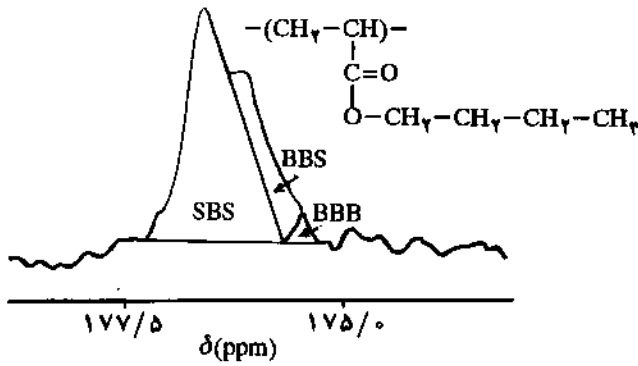
استیرن مورد استفاده همراه با ۲۰ ppm ماده بازدارنده ۴-ترسیوبوتیل پیروکاتکول از شرکت مرک تهیه شد.

پس از شستشوی مونومر (سه بار با سود ۵% و سه بار با آب مقطر) به آن مقدار کافی Na₂SO₄ افزوده شد تا خشک گردد. سپس، مخلوط زیر خلاء تقطیر شد، برش میانی آن جدا گردید و در دمای ۱۸ °C - نگهداری شد.

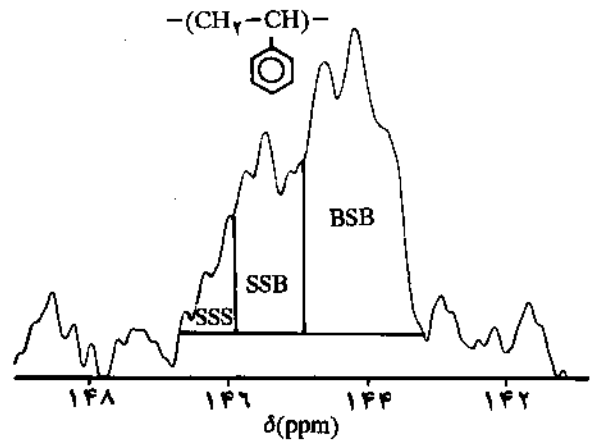
بوتیل آکریلات مصرفی همراه با ۲۰۰ ppm ماده بازدارنده هیدروکینون مونومیتیل اتر از شرکت مرک تهیه شد و به همان روش قبلی شستشو، خشک، تقطیر و برش میانی آن جداسازی و در ۱۸ °C -



شکل ۱- طیف ¹³C NMR نمونه کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات.



شکل ۳- طیف گسترده کربن کربونیل مونومر بوتیل آکریلات.



شکل ۴- طیف گسترده کربن نوع چهارم حلقه بنزنی مونومر استیرن.

کربنهای α و β از بوتیل آکریلات در $41/3$ و $24/4-26/3$ ppm و کربنهای شماره ۱، ۲، ۳ و ۴ به ترتیب در $18/9$ ، $30/5$ ، $63/9$ و $13/5$ ppm نمایان می‌شوند [۴].

با توجه به این طیف می‌توان توزیع توالی سه‌تایی مونومر استیرن و بوتیل آکریلات را در زنجیرهای کوپلیمر بررسی کرد. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود دو ناحیه مهم برای مطالعه ریزساختار وجود دارد. یکی کربن نوع چهارم حلقه بنزنی مونومر استیرن در ناحیه $144-146$ ppm و دیگری کربن گروه کربونیل از مونومر بوتیل آکریلات در ناحیه $175-176$ ppm است.

چنانچه کربنهای متعلق به مونومرهای یادشده در مجاورت مونومرهای هم‌نوع یا غیرهم‌نوع واقع شوند، از نظر فرکانس رزونانسی تحت تاثیر قرار می‌گیرند و مقداری جابه‌جایی در مکان پیک حاصل می‌شود [۴]. با توجه به اینکه در زنجیر کوپلیمر انواع توزیع توالی سه‌تایی با مرکزیت استیرن و (SSB, SSS, BSB) و با مرکزیت بوتیل آکریلات (SBS, BBS, BBB) وجود دارد، می‌توان از سطوح زیر منحنی به مقدار هر یک از آنها در زنجیر کوپلیمر پی برد.

شکل ۲ طیف گسترده کربن نوع چهارم حلقه بنزنی مونومر استیرن

پلیمر شدن در آنها متوقف گردد.

عمل رسوب‌دهی پلیمر بدین صورت انجام گرفت که محلول پلیمر به ضدحلال (متانول) اضافه شد و رسوب پلیمر جمع‌آوری گردید. مقدار ضدحلال ۲۰ تا ۲۵ برابر حلال مصرفی بود.

نتایج و بحث

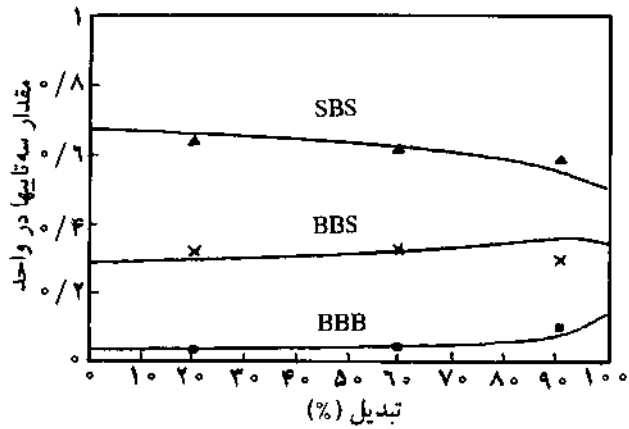
در طیف ^{13}C NMR وضعیت کربنهای ۱۳ موجود در نمونه پلیمر مشخص می‌شود. نمونه مورد استفاده برای طیف‌سنجی ^{13}C NMR محلول ۴۰ درصد وزنی کوپلیمر در کلروفرم دوتریم‌دار بود. طیفها در دمای $23^{\circ}C$ ، تعداد ۲۰۰۰ تا ۲۵۰۰ پویش، با زمان پویش ۸ ثانیه و زاویه چرخش (flip) ۹۰ برداشت شد.

همان‌طور که از شکل ۱ پیداست، کربنهای وضعیت α و β از استیرن بین $40-46$ ppm، کربن حلقه بنزنی متصل به کربن $-CH$ در $145-146/1$ ppm و کربنهای حلقه بنزنی در وضعیتهای ارتو، متا و پارا به ترتیب در $128/6$ ، $127/2$ و $126/0$ ppm ظاهر می‌شوند.

جدول ۱- اثر درصد تبدیل بر مقادیر توالیهای سه‌تایی و متوسط طول توالی مونومر استیرن (\overline{LnS}) در برابر درصد تبدیل در $S_0 = 0/5$.

| \overline{LnS} | سه‌تاییهای با مرکزیت B | | | سه‌تاییهای با مرکزیت S | | | نوع داده‌ها | درصد تبدیل |
|------------------|------------------------|--------|--------|------------------------|--------|--------|-------------|------------|
| | SBS | SBB | BBB | SSS | SSB | BSB | | |
| ۱/۵۵۲۳ | ۰/۶۷۰۵ | ۰/۲۹۶۶ | ۰/۰۳۳ | ۰/۲۰۷۵ | ۰/۲۹۶۵ | ۰/۴۹۵۹ | نظری | ۲۰ |
| ۱/۵۲ | ۰/۶۵ | ۰/۳۲ | ۰/۰۳ | ۰/۱۸ | ۰/۳۲ | ۰/۵ | تجربی | |
| ۱/۵۳۰۱ | ۰/۶۳۴۶ | ۰/۳۲۳۴ | ۰/۰۴۱۹ | ۰/۱۷۷۹ | ۰/۳۳۶۹ | ۰/۴۸۵۱ | نظری | ۵۹/۵ |
| ۱/۵۴ | ۰/۶۳ | ۰/۳۳ | ۰/۰۴ | ۰/۲۰ | ۰/۳۰ | ۰/۵۰ | تجربی | |
| ۱/۵۳۲۸ | ۰/۵۵۹۷ | ۰/۳۶۴۳ | ۰/۰۷۵۸ | ۰/۱۴۱۶ | ۰/۴۱۱۸ | ۰/۴۴۶۵ | نظری | ۹۰/۵ |
| ۱/۴۷ | ۰/۵۹ | ۰/۳۱ | ۰/۱۰ | ۰/۰۸ | ۰/۴۸ | ۰/۴۴ | تجربی | |

توضیح: S_0 درصد مولی مونومر استیرن در خوراک است.



شکل ۵- توزیع متوسط سه تاییها با مرکزیت بوتیل آکریلات در برابر درصد تبدیل $f_{S_0} = 0/5$.

با استفاده از معادله‌های ۱۲ تا ۱۷ و نتایج ارائه شده در جدول ۱ می‌توان درصد مولی استیرن و بوتیل آکریلات را معین کرد (جدول ۲) که روش دیگری برای تعیین ترکیب درصد کوپلیمر است. همان‌طور که از این جدول پیداست با افزایش درصد تبدیل، ترکیب درصد استیرن درون کوپلیمر کاهش می‌یابد و دلیل آن زیاد بودن واکنش‌پذیری مونومر استیرن در ترکیب درصد خاص مونومرهای مصرفی است.

طبق معادله ۲۲ می‌توان تغییرات توزیع توالی سه تایی استیرن و بوتیل آکریلات را همراه با داده‌های تجربی جدول ۱ در مقابل درصد تبدیل رسم کرد (شکل‌های ۴ و ۵). همان‌طور که از منحنیهای نظری و نتایج تجربی برداشت می‌شود مقادیر SBS و BSB بیش از سه تاییهای دیگر، و مقادیر SSS و BBB کمتر از سایر سه تاییهاست که نشان می‌دهد کوپلیمر از نوع تناوبی است. مقادیر نسبتی واکنش‌پذیری هر دو مونومر نیز کمتر از یک است، بنابراین نتیجه کاملاً درست است، چون کوپلیمر متناوب دارای چنین خصوصیتی است. افزایش BBB و کاهش SSS با درصد تبدیل، به دلیل بیشتر بودن واکنش‌پذیری استیرن نسبت به بوتیل آکریلات است. این بدان معنی است که با افزایش درصد تبدیل، کسر مولی استیرن در خوراک کاهش می‌یابد.

در شکل‌های ۶ و ۷ کسر مولی $[NS]$ و $[NB]$ برای تشکیل زنجیرهای S و B به طول ۱، ۲ و ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، کسر مولی S بیشتر از SS و SSS و کسر مولی B بیشتر از BB و BBB درون زنجیرهای کوپلیمر است. نتایج نظری و تجربی این مطلب را تایید می‌کند. از آنجا که مقادیر به صورت کسر مولی بیان شده است، پس $S + SS + SSS$ و $B + BB + BBB$ تقریباً برابر یک خواهد شد. در صورتی که مقادیر S و B برابر یک باشد، کوپلیمر صد در صد تناوبی خواهد بود.

جدول ۲- مقادیر نظری و تجربی ترکیب درصد کوپلیمر.

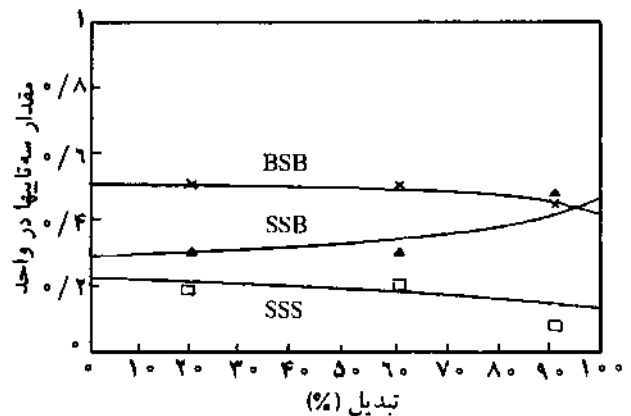
| درصد تبدیل | نوع داده‌ها | F_S |
|------------|-------------|-------|
| ۲۰ | نظری | ۵۴/۳ |
| | تجربی | ۵۲/۷ |
| ۵۹/۵ | نظری | ۵۳/۵ |
| | تجربی | ۵۳/۶ |
| ۹۰/۵ | نظری | ۵۲/۲ |
| | تجربی | ۵۱/۶ |

توضیح: F_S متوسط ترکیب درصد استیرن در کل کوپلیمر است.

و تقسیم‌بندی نواحی سه‌مونومری با مرکزیت این مونومر را نشان می‌دهد. در شکل ۳ نیز طیف گسترده کربن کربونیل مونومر بوتیل آکریلات و تقسیم‌بندی نواحی سه‌مونومری با مرکزیت این مونومر نشان داده شده است. این تقسیم‌بندی با توجه به گزارشهای موجود [۴،۵] انجام شده است. چنانچه دستگاه FT-NMR مورد استفاده دارای قدرت مغناطیسی بالاتری باشد، تفکیک و جداسازی نواحی بهتر و اندازه‌گیریها دقیق‌تر می‌شود و می‌توان آرایش‌مندی کوپلیمر را مطالعه کرد [۷].

با توجه به شکل‌های ۲ و ۳ و بهنجار کردن (normalization) سطوح زیر منحنی برای نمونه‌ای با ترکیب درصد اولیه مونومرهای ۵۰:۵۰ در درصد‌های تبدیل مختلف، می‌توان غلظت سه تاییهای مونومر استیرن و بوتیل آکریلات را بدست آورد.

بنابراین، با توجه به رابطه ۲۲ و حل عددی آن به‌وسیله کامپیوتر و وجود مقادیر نسبتی واکنش‌پذیری $r_S = 0/88$ و $r_B = 0/20$ [۸] می‌توان برای حالت‌های متفاوت توزیع سه تایی استیرن و بوتیل آکریلات مقدار سه تاییها و متوسط عددی طول مونومر استیرن را در نمونه بدست آورد (جدول ۱).



شکل ۴- توزیع متوسط سه تاییها با مرکزیت استیرن در برابر درصد تبدیل با $f_{S_0} = 0/5$.

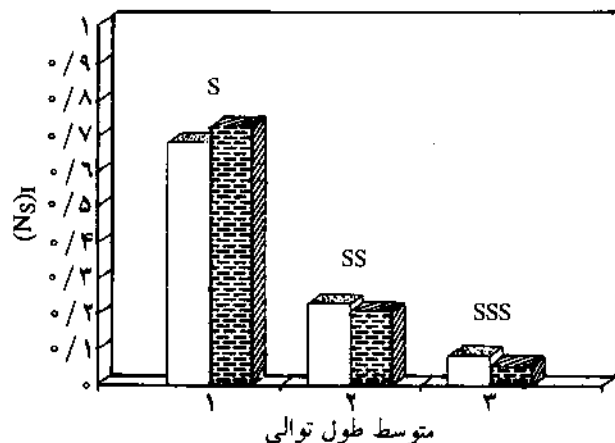
مغناطیسی هسته کربن ۱۳ می‌توان نحوه توزیع متوسط طول توالیهای دو مونومر را اندازه‌گیری کرد و بدین ترتیب ریزساختار کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات را مطالعه کرد. کوپلیمر استیرن - بوتیل آکریلات از دسته کوپلیمرهای متناوب است و نتایج نظری و تجربی در این مورد مطابقت خوبی نشان می‌دهند. بدین ترتیب که توالیهای SBS و BSB درون زنجیرهای کوپلیمر بیشترین مقدار و توالیهای SSS و BBB کمترین مقدار را دارد.

قدردانی

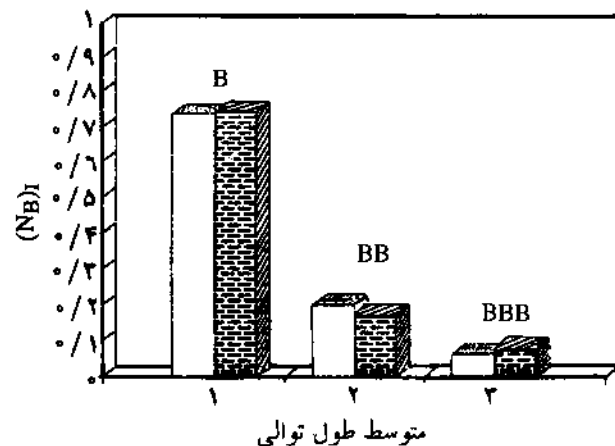
از پژوهشگاه صنعت نفت که کمک فراوانی در برداشت طیفهای NMR کردند صمیمانه قدردانی می‌شود.

مراجع

- 1 Randall J. C.; *Polymer Sequence Determination* ¹³C n. m. r. Method; Academic, New York, 1977.
- 2 Johnston J. E., Bassett D. R. and McRury R. B.; *Emulsion Polymers and Emulsion Polymerization*; Bassett D. R. and Hamielec A. E. (Eds.), ACS, Washington, DC, 389, 1981.
- 3 Brar A. S. and Kapur G. S.; *Polym. J.*; **20**, 371, 1988.
- 4 Darricades M. F. L., Pichot C., Guillot J., Rios G. L., Cruz M. A. and Guzman C. C.; *Polymer*; **27**, 889, 1989.
- 5 Brar A. S., Sunita and Satyanarayana C. V. V.; *Polym. J.*; **24**, 879, 1992.
- 6 Odian G.; *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, 1970.
- 7 Kamide K. and Hisatani K.; *Polym. J.*; **24**, 1377, 1992.
- ۸- ضیایی فرشید، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، مرکز تحقیقات پلیمر ایران، ۱۳۷۳.



شکل ۶- نتایج نظری و تجربی توزیع طول توالی مونومر استیرن درون زنجیر کوپلیمر: نظری (□) و تجربی (▣).



شکل ۷- نتایج نظری و تجربی توزیع طول توالی مونومر بوتیل آکریلات درون زنجیر کوپلیمر: نظری (□) و تجربی (▣).

نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج بدست آمده معلوم می‌شود که با روش طیف‌نمایی