

سنتز پلیمرهای پیوندی بر پایه سلولز با استفاده از پلیمر شدن رادیکالی زنده

کاتالیز شده با فلز

مجتبی عباسیان^{۱*}، موسی پاک زاد^۲

^۱ دانشگاه پیام نور، دانشکده شیمی، صندوق پستی تهران ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

^۲ گروه شیمی دانشگاه زنجان، صندوق پستی ۳۱۳-۴۵۱۹۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۶/۱۶

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۱۷

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۲۶

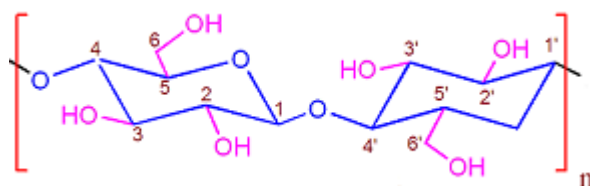
چکیده

کوپلیمری متشکل از وینیل بنزن (استایرن) و ۲- پروپین نیتریل (آکریلو نیتریل) با استفاده از روش پلیمر شدن رادیکال آزاد و پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) بر روی سطح سلولز پیوند زده شد. به این منظور، ابتدا استایرن در حضور آغازگر پتاسیم پرسولفات (PPS) به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد و تکنیک پلیمر شدن سوسپانسیونی بر روی سطح سلولز متصل شد. پلی استایرن پیوند شده بر روی سطح سلولز با استفاده از معرف N -برومو سوکسینیمید (NBS) برم دار شده تا درشت آغازگر لازم برای پلیمر شدن آکریلو نیتریل از طریق ATRP بدست آید. این درشت آغازگر قادر است در حضور سیستم کاتالیزوری مس (I) کلرید ($CuCl$) و لیگاند ۲ و ۲- بی پیریدین (Bpy) آکریلو نیتریل را از طریق ATRP پلیمریزه نماید. ساختار مواد سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و پایداری گرمایی آنها با آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) بررسی شدند.

واژگان کلیدی: سلولز، پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم، آکریلو نیتریل، وینیل بنزن، کوپلیمر پیوندی

۱- مقدمه

سلولز فراوان ترین زیست پلیمر طبیعی بر روی کره زمین و جز اصلی تشکیل دهنده بافت دیواره سلولی گیاهان می باشد. سلولز بدلیل داشتن خصوصیات منحصر بفردی مثل: زیست تخریب پذیری، فراوانی بالا، در دسترس بودن، تجدید پذیری، عدم سمیت و ... مورد توجه بسیار قرار گرفته است. در مقایسه با فیبرهای سنتزی و معدنی از جمله آرامید^۱ و فیبر شیشه که مدول الاستیسیته^۶ 65GPa و 80GPa را دارند، فیبرهای سلولزی از مدول الاستیسیته بالایی برخوردارند (137GPa)^۶.



شماي ۱- نمايش شماتيك ساختار سلولز

لذابه عنوان فیبر طبیعی و پرکننده در تولید مواد کامپوزیتی نقش به سزایی را دارا می‌باشد [۱]. از لحاظ شیمیایی، سلولز پلی ساکاریدی است که زنجیرهای مولکولی آن از واحدهای گلوکز بدون آب (AGU)^۱ که با پیوندهای گلیکوزیدی ۴→۱ به یکدیگر متصل شده‌اند، تشکیل شده است. هر واحد AGU نسبت به واحد کناری‌اش با اختلاف زاویه ۱۸۰° قرار گرفته است. از ترکیب دو واحد (دیمر) گلوکزی، سلوبیوز تشکیل می‌شود که واحد تکرار شونده در زنجیرهای پلیمری سلولز محسوب می‌شود. سلولز به دلیل دارا بودن شبکه‌های توسعه یافته پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بین اتم هیدروژن گروه هیدروکسیلی (3') با اتم اکسیژن حلقه کناری (5) و هیدروژن گروه هیدروکسیلی (2) با اکسیژن هیدروکسیل حلقه همسایه (6')، به شدت بلوری و معمولاً نامحلول می‌باشد (شماي ۱) [۲]. امروزه کاربرد اصلی سلولز در تهیه کاغذ، مقوا، غشاها و منسوجات است. با این حال گستردگی دامنه کاربرد سلولز بدلیل نامحلول بودن آن در اکثر حلال‌های رایج و فقدان خواص ذاتی موجود در پلیمرهای سنتزی با محدودیت مواجه شده است. تلاش‌های قابل توجهی برای اصلاح شیمیایی سلولز انجام شده است تا خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر سایش و فعالیت ضد میکروبی آن بهبود یابد [۳-۴]. یکی از روش‌های مطمئن برای ایجاد خواص شیمیایی و فیزیکی جدید در سلولز، اصلاح پیوندی می‌باشد. در روش اصلاح پیوندی، پلیمر بر روی سطح سلولز پیوند زده می‌شود. تکنیک‌های پلیمر شدن مختلفی برای پیوند زدن مونومرهای وینیلی بر روی سطح سلولز به منظور تغییر خواص فیبرهای سلولزی صورت گرفته است [۴و۵].

روش "پیوند از"² از طریق پلیمر شدن رادیکال آزاد با استفاده از سیستم‌های ردوکس، فرایندهای انتقال زنجیر یا تابش یکی از روش‌های مرسوم در این زمینه می‌باشد که در آنها رادیکال بر روی سطح سلولز تشکیل شده و مونومرهای وینیلی از جایگاه‌های رادیکالی تشکیل شده بر روی سطح سلولز رشد می‌کنند [۶].

با این حال، تشکیل هموپلیمر، عدم کنترل بر روی دانسیته و وزن مولکولی پلیمر پیوندی و تخریب زنجیر اصلی سلولزی در روش‌های پلیمر شدن رادیکال آزاد، یک ضعف عمده برای این نوع پلیمر شدن محسوب می‌شود [۷]. تلاش‌های مستمر برای غلبه کردن بر مشکلات موجود در روش پلیمر شدن رادیکال آزاد با استفاده از روش‌های پلیمر شدن کنترلی کاتیونی و

¹ Anhydroglucose unit

² Grafting from

آنیونی صورت گرفت. با این حال، بدلیل نیاز به شرایط آزمایشگاهی نسبتاً مشکل برای انجام فرایندهای پلیمریزاسیون کاتیونی و آنیونی، پلیمری شدن یونی در جنبه‌های علمی و صنعتی بطور گسترده‌ای مورد قبول واقع نشده است. سنتز پلیمرهایی با ساختار مشخص و جرم مولکولی کنترل شده، باید در شرایط زنده و کنترل شده صورت بگیرد. روش‌های زنده یا کنترلی روش‌هایی هستند که متحمل مرحله اختتام نمی‌شوند [۸]. در دو دهه اخیر ظهور تکنیک‌های پلیمریزاسیون رادیکالی کنترلی یا زنده (CRP)^۱ از قبیل پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP)^۲ [۹-۱۱]، پلیمر شدن رادیکالی با حد واسط نیتروکسید (NMP)^۳ [۱۲-۱۵] و پلیمر شدن انتقال افزایشی - جدایشی بازگشت پذیر (RAFT)^۴ [۱۶ و ۱۷] تحولی را در علم پلیمر برای سنتز پلیمرهایی با جرم مولکولی تعریف شده، بوجود آورده است. اخیراً آیوپاک برای روش‌های CRP، نامگذاری پلیمریزاسیون رادیکالی غیرفعال سازی- برگشت پذیر را پیشنهاد داده است. تکنیک‌های CRP دارای خصوصیات هستند که عبارتند از: کاهش زنجیرهای رادیکالی در حال رشد بدلیل کاهش وقوع واکنش‌های اختتام برگشت ناپذیر و تشکیل زنجیرهای پلیمری مرده (بوسیله افزودن اجزایی که این اجزا، به دام انداختن برگشت پذیر گونه‌های رادیکالی فعال در حال انتشار را بعنوان گونه‌های غیر فعال، از طریق اختتام یا انتقال برگشت پذیر تضمین می‌کنند.

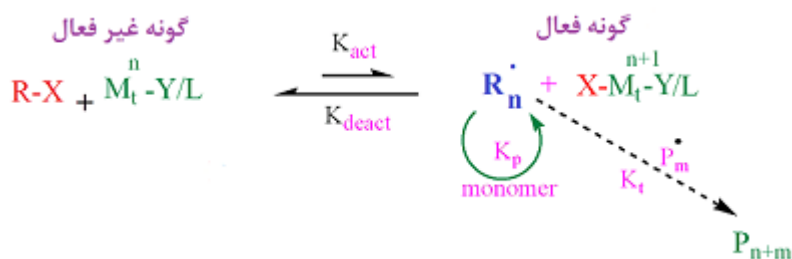
پلیمر شدن رادیکالی زنده کاتالیز شده با فلز که در اصطلاح پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم (ATRP) نیز گفته می‌شود، یکی از روش‌های پلیمر شدن رادیکالی کنترلی است که به شکل گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است [۱۸]. اساس پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم، شکست برگشت پذیر پیوند هالید-کربن انتهایی در یک آلکیل هالید (گونه غیر فعال) از طریق فرایند اکسایش-کاهش است که بوسیله کمپلکس فلز واسطه کاتالیز شده است (شماي ۲). در این فرایند، رادیکال‌ها از طریق فرایند شکست برگشت پذیر آلکیل هالید تولید می‌شوند. کمپلکس M_t^0/L_y در اثر از دست دادن یک الکترون و جذب هالوژن از R-X فرایند را کاتالیز می‌کند. رادیکال‌های فعال می‌توانند با منومر واکنش داده، انتشار یابند و یا با کسر یک اتم هالید از کمپلکس فلز اکسید شده، یک گونه غیر فعال آلکیل هالید تشکیل دهد. سپس آلکیل هالید دوباره توسط کمپلکس

¹Controlled radical polymerization

² Atom transfer radical polymerization

³ Nitroxide mediated polymerization

⁴ Reversible addition-fragmentation chain transfer



شماي ۲- مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم

فلزی فعال شده و انتشار می یابد، عبارت دیگر انتقالات بین رادیکال‌های در حال رشد و کاتالیزور، مرحله کلیدی در کنترل واکنش پلیمر شدن رادیکالی انتقال اتم است [۱۹]

در کار تحقیقی ارایه شده، از ترکیبی از روش‌های پلیمرشدن برای اصلاح پیوندی سلولز استفاده گردید. با این کار تمام مزایای روش‌های پلیمر شدن را برای اصلاح سلولز مورد استفاده واقع گردید. بر این اساس از ترکیب پلیمرشدن رادیکالی آزاد که یک روش ساده و مرسوم پلیمرشدن می‌باشد [۲۰ و ۲۱] با ATRP که قادر است پلیمرهایی با ساختار مشخص ایجاد نماید، اصلاح سلولز با شرایط مطلوب انجام گردید. برای این منظور، ابتدا اصلاح سطحی سلولز از طریق پلیمر شدن رادیکالی آزاد استایرن در حضور آغازگر PPS انجام گردید و در مرحله بعد پلی استایرن پیوند شده توسط معرف NBS برمدار شد تا درشت آغازگر لازم برای روش ATRP حاصل شود. در نهایت از پیوند زدن کنترل شده آکریلو نیتریل در حضور این درشت آغازگر ATRP، اصلاح مطلوبی از سلولز حاصل گردید. ساختار مواد سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، XRD و SEM و خواص گرمایی آنها نیز با آزمون TGA و DSC بررسی شدند.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

سلولز به شکل میکروکریستال (MCC) از شرکت مرک (Merck-Germany) تهیه گردید و بدون خالص سازی استفاده شد. مونومر استایرن از شرکت مرک خریداری شد و با استفاده از کلسیم هیدرید ابتدا آبگیری شده و سپس بوسیله تقطیر در خلا خالص سازی شد. مونومر آکریلو نیتریل از شرکت مرک خریداری شد و پس از شستشو توسط محلول NaOH (۱w/v) و آب مقطر، بوسیله سدیم سولفات بدون آب خشک گردید. آغازگر آزو بیس ایزو بوتیرو نیتریل (AIBN) از شرکت مرک خریداری شد و در داخل متانل نوبلور شد و سپس در دمای اتاق با استفاده از آن خلا خشک گردید. NBS از شرکت مرک خریداری شد و پس از نوبلور شدن در آب، در حضور فسفر پنتوکسید (P₄O₁₀) در دسیکاتور نگهداری گردید تا کاملاً خشک شود. CuCl(I) از شرکت مرک خریداری شد و پس از به همزده شدن در استیک اسید گلاسیال و شستشو با متانل، تحت خلا

خشک گردید. Bpy از شرکت مرک خریداری شد و بدون خالص سازی استفاده شد. سایر مواد مورد استفاده از شرکت مرک تهیه شدند.

۲-۲- دستگاه ها

طیف FT-IR با استفاده از طیف سنج زیرقرمز تبدیل فوریه شیماتزو (SHIMADZU) مدل 8400S ساخت ژاپن با تهیه قرص پتاسیم برمید (KBr) ثبت شد. آزمون پراش پرتو X (XRD) با استفاده از دستگاه زیمنس (SIEMENS) مدل D 5000 ساخت آلمان انجام گرفت. برای انجام آزمون، مولد پرتو X در 40 kV و 40 mA تنظیم شد و نمونه‌ها در معرض پرتو X با طول موج 0.154 nm قرار گرفتند. پرتوهای بازتابشی از نمونه، در دمای محیط و در محدوده زاویه 2θ برابر 2-70° جمع آوری و نمودارهای مربوط به شدت بازتابش آنها رسم شد. سرعت انجام آزمون 1°/min و اندازه گام‌ها 0.05° بود. شناسایی مورفولوژی پلی آکریلو نیتریل پیوند شده به کوپلیمر (استیرن- سلولز) با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S360 Mv2300 ساخت انگلستان، انجام گرفت. خواص گرمایی نمونه‌ها به وسیله دستگاه آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) METTLER-TOLEDO مدل 851e ساخت آمریکا و دستگاه گرماسنج روبشی تفاضلی (DSC) METTLER-TOLEDO مدل 822e ساخت آمریکا انجام گرفت. در آنالیز DSC، کالیبره کردن دستگاه با ایندیم و نقره انجام شد. از ظرف آلومینیم خالی به عنوان مرجع و جو نیتروژن استفاده شد. نمونه با وزن تقریبی 0.3 g با سرعت گرمادهی 10°C/min در گستره دمایی 30-250°C پویش شدند. از روی دما نگاشت به دست آمده، دماهای ذوب و انتقال شیشه‌ای معین شد. دمای انتقال شیشه‌ای (T_g) به عنوان نقطه میانه بین شروع و پایان تغییرات منحنی در جریان گرمایی در نظر گرفته شد.

۲-۳- پیوند زدن استایرن بر روی سلولز در حضور PPS

مقدار 1 گرم (1 g، 6/17 mmol) سلولز و 40 میلی لیتر (40 mL) آب مقطر در بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت نیم ساعت (0.5 h) جهت بدست آوردن مخلوط هموزنی بهم زده شد. سپس 0.08 g PPS (0.3 mmol) به محیط واکنش اضافه گردید و بعد از 10 دقیقه (10 min) 3 mL استایرن (26/2 mmol) افزوده شد و با گاز زدایی کردن، تحت اتمسفر نیتروژن و در دمای 60°C واکنش به مدت 2h ادامه یافت. در انتها مخلوط واکنش صاف گردید و سه مرتبه با متانول شستشو داده شد. جهت حذف هموپلیمرهای پلی استایرن از استخراج سوکسله استفاده شد. بدین صورت که رسوب به مدت 10h تحت دمای 100°C در حلال تولوئن بازروانی گردید. با عمل سانتریفوژ و صاف کردن، پلیمر پیوندی از

هموپلیمرهای تشکیل شده جداسازی و سپس در دمای 60°C تحت خلا به مدت ۲۴ h خشک شد. دوبار واکنش تکرار گردید و نتایج بدست آمده دقیقاً با نتایج قبلی یکسان بود.

۲-۴- برم دار نمودن کوپلیمر پیوندی استایرن-سلولز

۰/۵ گرم کوپلیمر پیوندی سلولز- استایرن در ۸ mL میلی لیتر CCl_4 خشک حل شد و سپس درون یک بالن دو دهانه ۱۰۰ mL مجهز به همزن مغناطیسی منتقل گردید. سپس ۰/۱g NBS (۰/۵۶ mmol) و ۰/۰۶g (۰/۰۳۶ mmol) آغازگر AIBN به بالن اضافه گردید. مخلوط واکنش بعد از ۲۰ min گاززدایی با گاز آرگون، تا دمای جوش CCl_4 حرارت داده شد و به مدت ۵ h بازروانی گردید و در طول این مدت محلول واکنش به رنگ مایل به قهوه‌ای در می‌آید. بعد از جدا سازی سوکسینیمید بوسیله عمل صاف کردن، محلول زیر صافی در خلا تغلیظ شد و کوپلیمر استایرن- سلولز برمه شده در متانول ترسیب گردید. رسوب صاف شده و در دی کلرومتان حل گردید و دوباره در متانول رسوب داده شد. کوپلیمر برمدار شده به مدت ۲۴ h تحت خلا و در دمای 60°C قرار گرفت و خشک گردید.

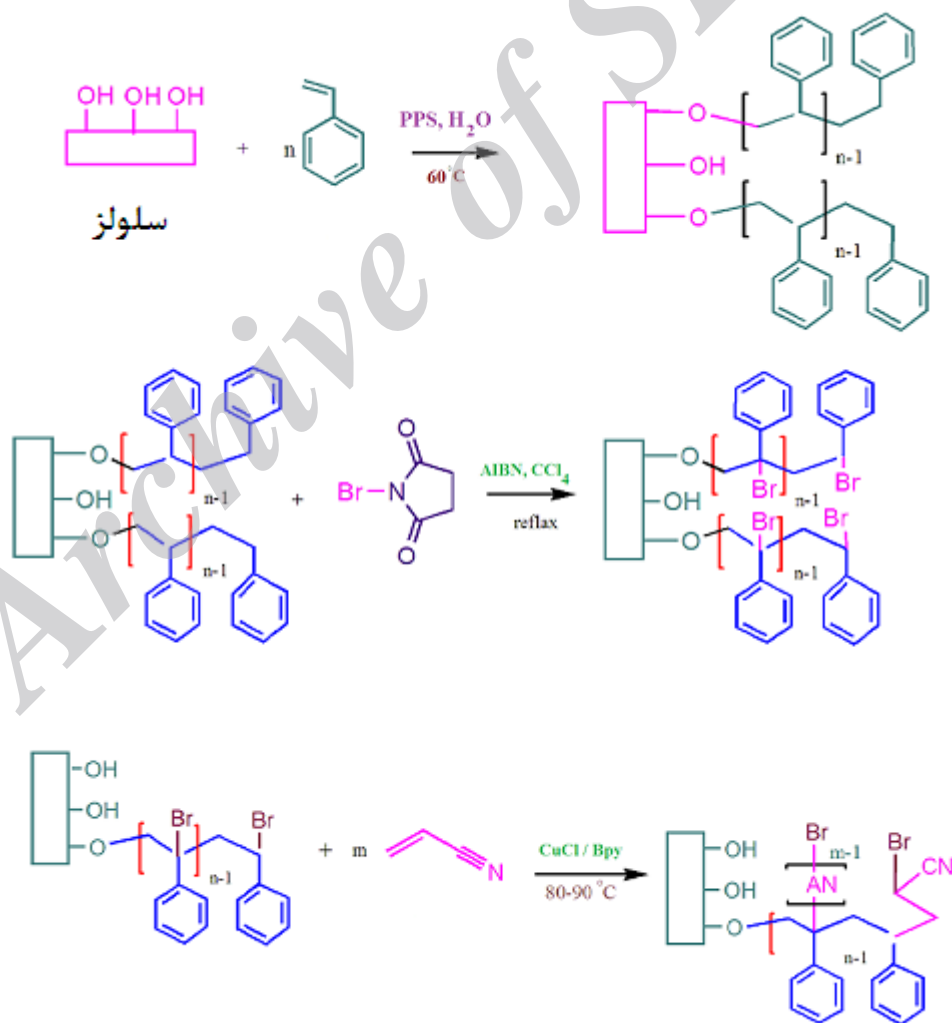
۲-۵- پیوند زدن آکریلونیتریل بر روی پلیمر استایرن-سلولز برمه شده با استفاده از روش ATRP

در بالن دو دهانه مجهز به همزن مغناطیسی، حلال THF (۳۰ میلی لیتر) و CuCl (۰/۰۲ گرم) وارد کرده و تحت جریان گاز آرگون مدت ۱۰ min دقیقه به هم زده شدند. سپس ۳ mL مونومر آکریلونیتریل (۴۵/۸ mmol) و ۰/۰۶g (۰/۳۸ mmol) bpy رسوب صاف گردید و در حالی که گاز زدایی در واکنش صورت می‌گرفت، ۰/۳g کوپلیمر استایرن- سلولز برمدار شده به عنوان درشت آغازگر واکنش به مخلوط افزوده شد و بعد از ۱۰ min گاززدایی در دمای $80-90^{\circ}\text{C}$ واکنش به مدت ۴۸ h ادامه یافت. در انتهای کار مخلوط ویسکوز حاصل با متانول سرد ترسیب داده شد و رسوب صاف گردید و محصول نهایی به مدت دو روز تحت خلا و در دمای 60°C قرار گرفت و خشک گردید. محصول خشک شده به مدت ۴۸ h به منظور حذف هموپلیمر پلی اکریلونیتریل توسط حلال تولوئن تحت استخراج سوکسله قرار گرفت. با عمل صاف کردن، پلیمر پیوندی جداسازی و خشک شد. دوبار واکنش تکرار گردید و از نظر تکرار پذیری نتایج مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج بدست آمده تایید گردید.

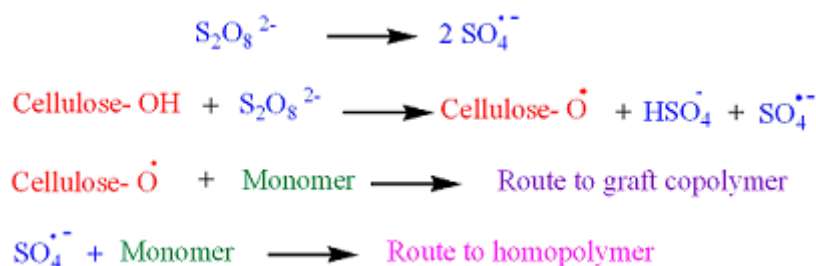
۳- بحث و بررسی نتایج

پیوند زدن کنترل شده آکریلونیتریل بر روی سطح سلولز طی سه مرحله اساسی انجام گرفت که در شمای ۳ نشان داده شده است. در کوپلیمری شدن پیوندی رادیکال آزاد سلولز، جایگاه های رادیکالی بر روی بدنه سلولز با استفاده از آغازگرهای شیمیایی و یا تابش ایجاد می‌شود. در کار پژوهشی حاضر، کوپلیمر پیوندی استایرن-سلولز با استفاده از تکنیک پلیمری شدن

سوسپانسیون، به کمک آغازگر شیمیایی PPS و در حضور آب به عنوان محیط واکنش سنتز شد. در شمای ۴، مکانیسم کلی ایجاد رادیکال بر روی سلولز با استفاده از آغازگر PPS نشان داده شده است [۲۲-۲۹]. چون مونومر استایرن نیز قابلیت همو پلیمر شدن را داراست، ممکن است در کنار پیوند شدن استایرن بر روی سلولز، مقداری هموپلیمر استایرن نیز تولید گردد. همو پلیمر تولید شده با عمل سوکسوله کردن در حلال تولوئن قابل جداسازیست. برای اثبات انجام پلیمریزاسیون استایرن بر روی سلولز آزمایش اندازه گیری زاویه تماس قطره آب بر روی سلولز خالص و پیوند شده با استایرن انجام گرفت. سلولز خالص با سرعت قطره آب را جذب خودش می کند بنابراین تفسیر اندازه زاویه تماس امکان پذیر نیست در حالیکه سلولز پیوند شده با استایرن، آب را بر روی خود جذب نمی کند. این موضوع اثبات می کند که با پیوند مونومرهای استایرن آب گریزی سلولز افزایش پیدا کرده است [۲۳-۲۴].



شمای ۳- واکنش پلیمری شدن پیوندی آکریلو نیتریل بر روی سلولز



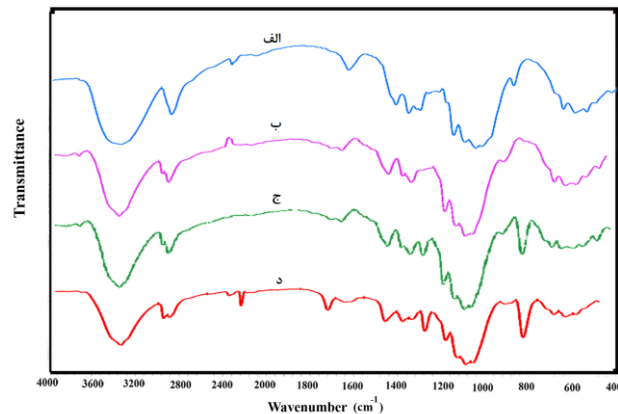
شماى ۴- مکانیسم پلیمریزاسیون پیوندی سلولز در حضور PPS به عنوان کاتالیست پلیمریزاسیون رادیکال آزاد

شکل ۱، طیف FT-IR ساختار سلولز، کوپلیمر استایرن-سلولز و کوپلیمر برمه شده را نشان می‌دهد. در طیف FT-IR سلولز (شکل ۱-الف) نوارهای جذب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های OH- و C-H متیلی به ترتیب در نواحی ۳۳۴۰ و ۲۸۹۰ cm⁻¹ ظاهر شده‌اند و جذب مربوط به ارتعاشات کششی C-O در نواحی ۱۱۶۳-۹۰۰ cm⁻¹ دیده می‌شود. در شکل ۱-ب، پیک جدید ظاهر شده در ۱۴۴۸ cm⁻¹، ۱۴۹۱ cm⁻¹ و ۱۶۳۱ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی حلقه فنیل مرتبط به استایرن است. در شکل ۱-ج پیک مشاهده در ۸۰۴ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Br می‌باشد.

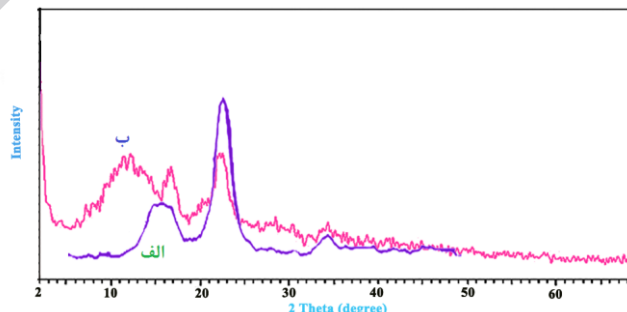
۱-۳- پیوند زدن آکریلونیتریل بر روی پلیمر استایرن-سلولز برمه شده با استفاده از روش ATRP

فرایندهای پلیمری شدن رادیکالی کنترل شده، متحمل مرحله اختتام نمی‌شوند بلکه یک نوع اختتام برگشت پذیر برای آنها در نظر گرفته می‌شود. هنگامی که رادیکال در حال انتشار با عامل کنترل کننده زنجیر، برای ایجاد یک زنجیر غیرفعال واکنش می‌دهد، این عامل سبب ایجاد رادیکال پایدار شده و پلیمر شدن به شکل کنترل شده در می‌آید [۲۴-۲۶]. واضح است که این واکنش‌ها کنترل شده و زنده‌اند و در انتهای شاخه‌های جانبی پلی آکریلونیتریل، اتم‌های برم موجودند که در صورت وجود شرایط مساعد هم‌چنان قابلیت رشد طول زنجیرها را دارند و می‌توانند مدت‌های طولانی این قابلیت را حفظ کنند. شکل ۱(د) طیف FT-IR ساختار ترپلیمر (آکریلونیتریل-استایرن-سلولز) را نشان می‌دهد در طیف FT-IR ترپلیمر مربوطه در مقایسه با طیف FT-IR کوپلیمر استایرن-سلولز، پیک شاخص و جدید ظاهر شده در ناحیه ۲۲۴۳ cm⁻¹ مربوط به گروه نیتریل (CN) در پلی آکریلونیتریل است.

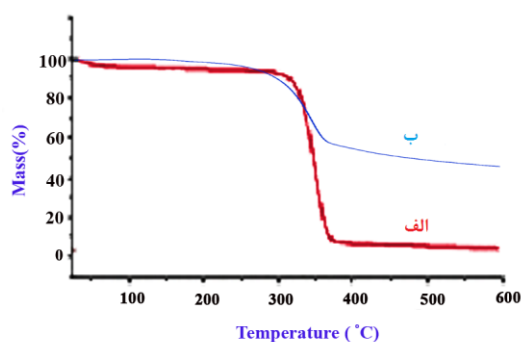
پیک ظاهر شده در محدوده ۲۳۰۰-۲۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به گاز نیتروژن استفاده شده برای کالیبراسیون FT-IR می‌باشد که می‌بایستی توسط اپراتور محترم حذف می‌گردید که متأسفانه حذف نگردیده است و در تمام طیف‌های گرفته شده موجود است.



شکل ۱- طیف FTIR: (الف) سلولز خالص (ب) کوپلیمر استایرن- سلولز (ج) استایرن- سلولز برمه شده و (د) ترپلیمر (آکریلو نیتریل- استیرن- سلولز) الگوی پراش پرتو ایکس، تغییرات مربوط به ساختار کریستالی نمونه را بررسی می‌کند. در شکل ۲، طیف XRD مربوط به سلولز، آکریلونیتریل و کوپلیمر آکریلو نیتریل-استایرن رشد یافته بر روی سلولز مشاهده می‌گردد. همچنان که از طیف اثبات می‌شود، بلورینگی سلولز دچار تغییر گردیده است و علی‌رغم تغییر، باز خاصیت بلورینگی خود را حفظ نموده است. در طیف مربوط به ترپلیمر، سه قسمت بلوری قابل شناسایی است. قسمت اصلی مربوط به بلورینگی سلولز است که علی‌رغم ترپلیمر شدن، بلورینگی خود را حفظ نموده است و پیک‌های مربوط به استایرن و آکریلونیتریل به طیف XRD سلولز اضافه شده است. این طیف‌ها در مقایسه با طیف‌های TGA/DSC تفسیر یکسانی از پیوند شدن را نشان می‌دهد و بیان‌گر این است که میزان پیوند نتوانسته است زیاد ساختار سلولز را تحت تاثیر قرار دهد. در حقیقت کاهش شدت پیک موجود در $2\theta = 22^\circ$ نسبت به سلولز اولیه [۲۲-۲۵] و $2\theta = 17^\circ$ نسبت به طیف XRD هموپلیمر آکریلو نیتریل [۲۴-۲۶]، کاهش بلورینگی را نشان می‌دهد. همچنین این مطلب بیان‌گر این نکته است که پیوند بصورت سطحی بر روی سلولز رشد پیدا نموده است و با وجود رشد مولکول‌های حجیم استایرن بر روی سلولز، بلورینگی سلولز حفظ گردیده است.



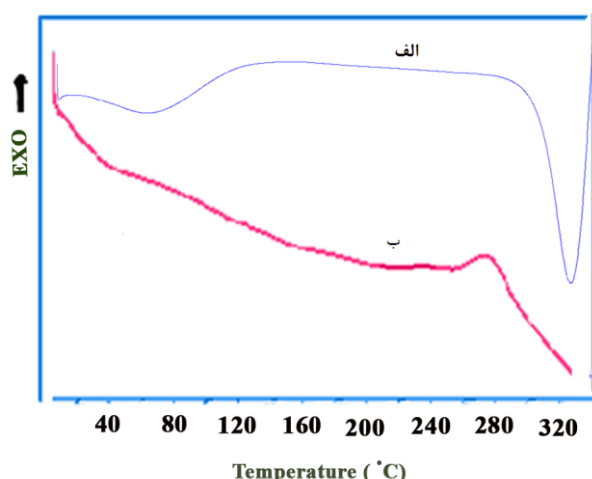
شکل ۲- الگوی XRD: (الف) سلولز و (ب) ترپلیمر (آکریلو نیتریل استایرن- سلولز)



شکل ۳: آنالیز وزن سنجی حرارتی: (الف) سلولز و (ب) ترپلیمر (آکریلو نیتریل- استایرن- سلولز)

شکل ۳، نمودار TGA ترپلیمر (آکریلو نیتریل- استایرن- سلولز) را نشان می‌دهد. با عنایت به مراحل تخریب سلولز و استایرن (سلولز خالص در حدود ۲۵۰ الی ۳۵۰ درجه سانتی گراد و همچنین استایرن در حدود ۳۵۰ الی ۴۶۰ درجه سانتی گراد)، بنابراین از داده‌های نمودار TGA می‌توان استنباط نمود که در حدود ۳۰٪ پلیمر مربوط به سلولز خالص است که تا دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد دچار تخریب گردیده است و همچنین حدود ۲۰٪ تخریب زنجیرهای پلیمری تا دمای ۵۰۰°C اتفاق افتاده است که این تخریب مربوط به پلی استایرن خواهد بود. از دمای ۵۰۰°C به طرف دماهای بالا شروع تخریب سیانیدهای قرار گرفته بر روی استایرن آغاز خواهد گردید. هم چنین با بررسی شکل ۳ می‌توان پی برد که پایداری حرارتی سلولز پیوند شده با پلی استایرن و پلی اکریلو نیتریل نسبت به سلولز خالص، کاهش یافته است. بدلیل پیوند شدن پلی اکریلو نیتریل و پلی استایرن بر سطح سلولز و نفوذ بین زنجیرهای سلولزی، بلورینگی سلولز کاهش یافته است و لذا در بررسی آنالیز گرمایی، تخریب سلولز پیوند شده نسبت به سلولز خالص زودتر شروع شده است. با این حال، تخریب سلولز پیوند شده نسبت به سلولز خالص با شیب ملایم‌تر و در گستره دمایی پهن‌تر همراه است در حالی که تخریب سلولز خالص با شیب تند و در محدوده دمایی کوچکی اتفاق افتاده است [۲۷]. نتایج حاصل از بررسی های XRD نیز این نظریه را اثبات می‌کند.

شکل ۴ ترموگرام DSC مربوط به سلولز و ترپلیمر (آکریلو نیتریل- استایرن- سلولز) را نشان می‌دهد. با توجه به گزارش‌های متعددی که در مورد دمای انتقال شیشه‌ای سلولز خالص داده شده است [۲۳]، برای سلولز خالص دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۸۰°C بدست می‌آید. همچنین قرار دادن گروه‌های پلی استایرن و آکریلونیتریل باعث تغییر در T_g سلولز خواهد گردید. شاخه‌دار شدن و افزایش پخش شدگی جرم مولکولی باعث کاهش T_g در پلیمرها خواهد گردید. به دلیل اینکه شاخه‌دار شدن باعث افزایش فضاهای خالی در پلیمرها خواهد شد و این مساله از تراکم در پلیمرها جلوگیری می‌کند و باعث کاهش T_g در پلیمر خواهد گردید.

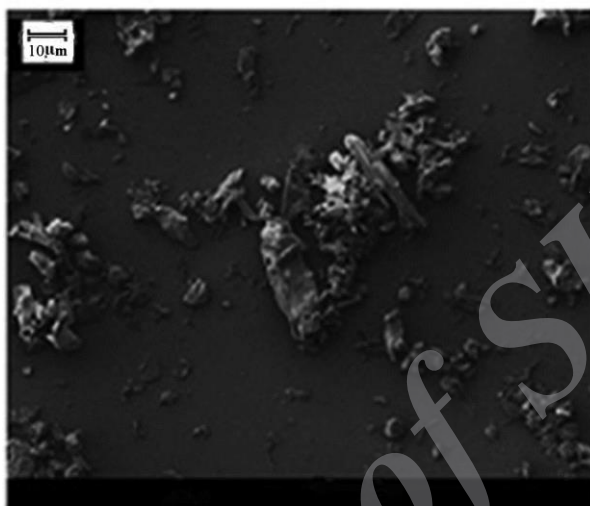


شکل ۴- دما نگاشت: (الف) سلولز و (ب) ترپلیمر (آکریلو نیتریل - استایرن - سلولز)

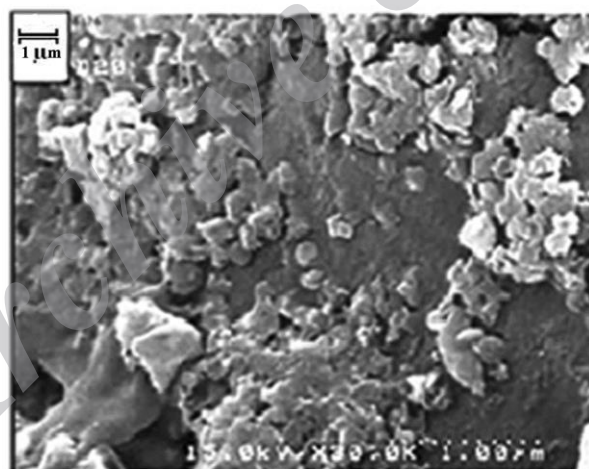
به دلیل استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی آزاد برای رشد پلی استایرن از یک سو باعث افزایش شاخه‌دار شدن در پلیمر خواهیم گردید و از طرف دیگر باعث افزایش فضاهای خالی و همچنین افزایش پلی دیسپرسیتهی پلیمر خواهیم بود. بر این اساس T_g پلیمر در حدود 75°C درجه سانتی گراد تغییر پیدا کرده است و همچنین به دلیل هم سازگار نمودن سلولز و پلی استایرن و پلی آکریلونیتریل، T_g دیگری که مربوط به پلی استایرن می‌باشد در دمای 100°C ظاهر شده است. همچنین دمای مشاهده شده در 245°C درجه سانتی گراد مربوط به نقطه ذوب ترپلیمر بدست آمده است که نقطه ذوب حاصل در مقالات زیادی اثبات گردیده است [۲۸].

شکل ۵، تصویر SEM مربوط به ترپلیمر (آکریلو نیتریل - استایرن - سلولز) را نشان می‌دهد. با مقایسه تصویر SEM ترپلیمر حاصله با تصویر SEM مربوط به سلولز خالص [۲۵]، اتصال مونومرهای استایرن و آکریلو نیتریل بر روی سطح سلولزی که باعث تغییر مورفولوژی سطح می‌گردد، اثبات می‌شود. سطح صاف پلیمر سلولز خالص، بعد از پیوند شدن پلیمرهای استایرن و آکریلونیتریل تغییر ساختار پیدا نموده است. به دلیل اینکه خالص سازی همو پلیمرهای پیوند نشده به سلولز خالص با استفاده از عمل سوکسله کردن انجام گرفته است، بنابراین تغییر در مورفولوژی سطحی سلولز مربوط به پیوندهای انجام شده سطحی بر روی سلولز خواهد بود. در مقایسه با سلولز خالص مورفولوژی سطحی دچار تغییر عمده گردیده است و سطوح ناهموار و پوشش‌های کلوخه‌ای مربوط به پلیمر پیوندی بر روی سلولز اضافه گردیده است. این تغییرات حاصل افزوده شدن پلیمرهای پیوندی بر روی سلولز خالص می‌باشد. اگر پلیمریزاسیون سطحی انجام نمی‌گرفت از نظر مورفولوژی بایستی تغییرات کلی در سلولز هم انجام پذیر نمی‌گردید.

برای اثبات زنده بودن واکنش پلیمری شدن آکریلو نیتریل، آزمایش شاهد انجام گرفت. بر این اساس محلول درشت آغازگر بدون استفاده از کاتالیزور Bpy و CuCl و در حضور مونومر آکریلو نیتریل و تحت دمای $90-85^{\circ}\text{C}$ و به مدت 60 h حرارت داده شد و در نهایت عمل رسوب گیری انجام گرفت. بعد از خشک کردن پلیمر بدست آمده و خالص سازی هموپلیمرهای



الف



ب

شکل ۵- عکس SEM: (الف) سلولز و (ب) ترپلیمر (آکریلو نیتریل - استایرن - سلولز)

احتمالی تشکیل شده و آنالیز پلیمر، تغییری در پلیمر ایجاد نگردید و این واکنش اثبات می کند که پلیمر شدن کنترل شده در حضور کاتالیزور های مربوطه قابل انجام است. همچنین آزمایش شاهد دیگری برای اثبات زنده بودن عمل پیوند بر روی سلولز انجام گرفت. بدین ترتیب که اگر پلیمری شدن بصورت زنده باشد، بایستی پس از خاتمه واکنش و خشک کردن محصولات، اگر بتوان شرایط پلیمری شدن رادیکالی زنده را محیا نمود، باید واکنش پلیمر شدن قادر به انجام باشد و از طریق محل های فعال

ایجاد شده بر روی سلولز پلیمر شدن انجام گیرد. بر این اساس واکنش افزوده شدن آکریلونیتریل پس از خاتمه واکنش و در حضور کاتالیزور CuCl و لیگند Bpy انجام گرفت و عمل خالص سازی همو پلیمرها از پلیمرهای پیوندی انجام گرفت و دوباره شاهد بودیم که منومر ثانویه بر روی سلولز افزوده گردیده است و شاهد افزایش وزن سلولز بودیم. بنابراین اثبات مجددی بود بر اینکه پلیمر شدن بصورت کنترل شده انجام شده است.

۴- نتیجه گیری

کوپلیمر آکریلو نیتریل - استایرن با استفاده از ترکیبی از روش‌های پلیمر شدن رادیکال آزاد و پلیمر شدن رادیکالی کنترل شده بر روی سطح سلولز پیوند زده شد. به این منظور، ابتدا استایرن در حضور آغازگر PPS به روش پلیمر شدن رادیکال آزاد و تکنیک پلیمر شدن سوسپانسیونی بر روی سطح سلولز متصل شد. پلی استایرن پیوند شده بر روی سطح سلولز با استفاده از معرف NBS برم‌دار گردید تا درشت آغازگر لازم برای پلیمر شدن آکریلو نیتریل از طریق ATRP بدست آید. این درشت آغازگر قادر است در حضور سیستم کاتالیزوری CuCl(I) و لیگاند Bpy آکریلو نیتریل را از طریق ATRP پلیمریزه نماید. نتایج بدست آمده از طیف‌های FT-IR، نشان می‌دهد که کوپلیمر آکریلو نیتریل - استایرن بر سطح سلولز پیوند شده است. با بررسی نتایج حاصل از TGA می‌توان مشاهده کرد که اتصال این گروه‌ها بر سطح سلولز موجب افزایش پایداری گرمایی سلولز نسبت به سلولز خالص نشده است. با این حال، تخریب سلولز پیوند شده نسبت به سلولز خالص با شیب ملایم‌تر و در گستره دمایی پهن‌تر همراه است در حالی که تخریب سلولز خالص با شیب تند و در محدوده دمایی کوچکی اتفاق افتاده است. از طرفی، بررسی نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نشان می‌دهد که میزان بلورینگی سلولز نیز کاهش یافته است که با نتایج بدست آمده از TGA همخوانی دارد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از دانشگاه پیام نور تبریز برای فراهم آوردن امکانات لازم برای اجرای این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

۶- منابع

- [1] M. Mashhadi Aghaii, R. Mohammad Ali Tehrani, *Journal of Applied Chemistry (Persian)*, 35 (2015) 33.
- [2] Y. Habibi, *Chem Soc Rev*, 43(2014) 1519.
- [3] W.Y. Li, A. X. Jin, C. F. Liu, R. C. Sun, A. P. Zhang, J. F. Kennedy, *Carbohydr Polym*, 78 (2009) 389.
- [4] E. Tang, K. Du, X. Feng, M. Yuan, S. Liu, D. Zhao, *Eur Polym J*, 66 (2015) 228.

- [5] N. A. Rosli, I. Ahmad, I. Abdullah, F. H. Anuar, F. Mohamed, *Carbohydr Polym*, **125** (2015) 69.
- [6] E. Malmström, A. Carlmark, *Polym Chem*, **3** (2012)1702.
- [7] A. Carlmark and E. E. Malmstrom, *Biomacromolecules*, **4** (2003) 1740.
- [8] A. A. Entezami, M. Abbasian, *Iran Polym J*, **15** (2006) 583.
- [9] M. Abbasian, S. Esmaily Shoja, M. Shahparian, *Polym Plast Technol*, **51** (2012) 1589.
- [10] M. Abbasian, A. Fathi, A. A. Entezami, M. Jaymand, *Iran J Polym Sci Technol (Persian)*, **24** (2012) 433.
- [11] M. Abbasian, N. Khakpour Ali, *J Macromol Sci, A*, **50** (2013) 966.
- [12] M. Abbasian, S. Esmaily Shoja Bonab., P. Shoaefifar, A. A. Entezami, *J Elastom Plast*, **44** (2012) 205.
- [13] M. Abbasian, S. Esmaily Shoja Bonab, *Braz J Chem Eng*, **29** (2012) 285.
- [14] M. Abbasian, S. Esmaily Shoja ,M. Shahparian, *Iran Polym J*, **22** (2013) 209.
- [15] M. Abbasian, R. Mahi, *J Exp Nanosci*, **9** (2014) 785.
- [16] S. Demirci, A. Celebioglu, T. Uyar, *Carbohydr Polym*, **113** (2014) 200.
- [17] Y. Kodama, M. Barsbay, O. Güven, *Radiat Phys Chem*, **94** (2014) 98.
- [18] K. Matyjaszewski, J.Xia, *Chem Rev*, **101** (2001) 2921.
- [19] K. Matyjaszewski, *Handbook of Radical Polymerization*, ed. K. Matyjaszewski, T. P. Davis, John Wiley and Sons, Hoboken, (2002) 361.
- [20] H. Hosein Zadeh, *Journal of Applied Chemistry (Persian)*, **6** (2011) 21.
- [21] F. Azizi Nejad, N. Delkhah Akbar, M. Shabani, *Journal of Applied Chemistry (Persian)*, **4** (2009) 45.
- [22] T. Toledano-Thompson, M. I. Loria-Bastarrachea, M. J. Aguilar- Vega, *Carbohydr Polym*, **62** (2005), 67.
- [23] D. Roy, J. T. Guthrie, S. Perrier, *Macromolecules*, **38** (2005) 10363.
- [24] J. Yu, Y. Liu, X. Xiaohuan Liu, C.Wang, J. Wang, F. Chu, C. Tang, *Green Chem*, **16** (2014) 1854.
- [25] R. L. De Oliveira, H. Da Silva Barud, R. M. N. D Assuncao, C. Da Silva Meireles, G. O. Carvalho, G. R. Filho, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeir, *J Therm Anal Calorim*, **106** (2011) 703.
- [26] N. U. Nguyen-Thai, S. C. Hong, *Carbon*, **69** (2014) 571.
- [27] M. Coskun, M. M. Temuz, *Polym Int*, **54** (2005) 342.
- [28] M. W. Weimer, J. M. J. Frechet, I. Gitsov, *J Polym Sci, A*, **36** (1998) 955.