

کوپلیمریزاسیون پیوندی پلی کلروپرن با متیل متا اکریلات به منظور کاربرد آن به عنوان چسب تک جزئی

ابوالفتح اکبرزاده و رامین محمد علی تهرانی *

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شهرری

دریافت: تیر 1389 : پذیرش: فروردین 1390

چکیده: سنتز و شناسایی کوپلیمر پیوندی به دست آمده از واکنش پلی متیل متا اکریلات با پلی کلروپرن در این مقاله تشریح شده است. این سنتز در حضور بنزوئیل پر اکساید بعنوان آغازگر، در دمای 90^oC در یک اتمسفر و در یک محیط بی اثر به مدت 3 ساعت صورت گرفته است. کوپلیمر پیوندی سنتز شده به وسیله ی روش های طیف سنجی IR¹H NMR . پس از سنتز، جداسازی و خالص سازی کوپلیمر پیوندی، جهت بهبود برخی از ویژگی ها فیزیکی - مکانیکی آن، ترکیبات رزین فنولیک گرما فعال، عامل چسبندگی، اکسید منیزیم و اکسید روی فعال به کوپلیمر پیوندی در فرمول بندی جدید اضافه شد. از ترکیب به دست آمده به عنوان چسب تک جزئی بر روی نمونه های چرمی استفاده گردید و مقاومت برشی و مقاومت در برابر پوسته- پوسته شدن آن با های دو جزئی معمولی مورد مقایسه قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: کوپلیمریزاسیون پیوندی- متیل متا اکریلات - پلی کلروپرن- بنزوئیل پر اکساید.

با دیگر ترکیبات استفاده وسیعی دارد [5]. پژوهش های اندکی در زمینه ی اصلاح پلی کلرو پرن به روش پیوندی با سایر پلیمرها صورت گرفته و هیچ گزارشی در مورد اصلاح پلی کلرو پرن به ویژه در مورد اصلاح چسبندگی آن بر روی سطوح مشکل ساز یافت نشده است. پیوند زنی، یک روش مرسوم و مهم برای بهبود ویژگی ها فیزیکی و شیمیایی الیاف آب گریز مانند الیاف پلی پروپیلن است [6].

تلاش های بسیاری جهت اصلاح پلیمرهای موجود از طریق ساخت آلیاژ پلیمری یا کوپلیمریزاسیون پیوندی انجام شده است [3-1]. از طریق این دو روش، مواد پلیمری بسیاری ساخته شده که از لحاظ ویژگی ها فیزیکی و شیمیایی متفاوت با ساختار پلیمر پایه هستند [4]. پلی کلرو پرن کاربرد وسیعی در چسب های فوری و کالاهای قالب گیری داشته و علاوه بر آن جهت مخلوط کردن

در این پژوهش به منظور حذف سخت کننده ایزوسیاناتی و بهبود برخی ویژگی‌ها فیزیکو- مکانیکی مانند مقاومت برشی (Shear Strength) - (Peel) چسب تک جزیی به دست آمده از کاپلیمریزاسیون پلی‌کلروپرن با متیل متا اکریلات، خالص سازی، شناسایی و فرمول بندی می‌شود. در ادامه، نتیجه‌ها به دست آمده با نمونه چسب دو جزیی متداول بر روی نمونه چرم مورد مقایسه قرار می‌گیرد.

مواد

پلی کلرو پرن (بای پرن 611) با وزن مولکولی 270000 میزان 38% کلر از شرکت بایر، روی اکسید و منیزیم اکسید از شرکت مرک، لاستیک کلرینه از شرکت بایر، رزین فنولیک فعال (Schenctady SP 154 CO) 2 -6 دی- ترسیو بوتیل-4- متیل فنول از شرکت بایر، متیل متا کریلات از شرکت آرکما فرانسه، سایر مواد شیمیایی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. 21 فرمولاسیون چسب‌های فوری پلی کلرو پرن پیوندی با متیل متا اکریلات و مقایسه‌ی آن‌ها با شاهد نشان

جهت مشتق‌سازی پلی‌اولفین‌ها و الاستومرهای اولفینی، از روش پیوندزنی از مونومرهای آکریلیکی استفاده می‌شود [7]. اولفین‌های به کار رفته مانند پلی پروپیلن با درصدهای متفاوتی از ایتاکونیک اسید یا مشتقات آن مانند مونو متیل استرها و دی متیل استرها با وزن مولکولی مشابه، به عنوان سازگارکننده در نانوکامپوزیت‌های خاک رس پلی اولفین استفاده می‌شود [11-8]. از زمان تجاری شدن پلی اتیلن و پلی پروپیلن، مشتق‌سازی پلی‌اولفین‌ها از طریق پیوند زنی با مونومرهای آکریلیک قطبی بسیار مورد توجه قرار گرفته است [12 13].

های زیادی در مورد مشتق‌سازی پلی‌اولفین‌ها از طریق پیوندزنی مونومرهای وینیلی و آکریلیکی روی زنجیره‌های آب گریز صورت گرفته است. ترکیبات به دست آمده به عنوان پلیمرهای سازگار با مخلوطی از پلی‌اولفین و پلیمر قطبی دیگر مورد استفاده قرار [14-17].

چسب‌های فوری متداول دو جزیی بر پایه پلی کلرو پرن بدلیل داشتن سخت کننده ایزوسیاناتی سرطان زا و همچنین وجود مشکل در هنگام استفاده، پژوهشگران را به تلاش برای پیدا کردن جایگزین مناسب تشویق می‌کند.

1 فرمول چسب پلی کلرو پرن پیوندی با متیل متا اکریلات و شاهد

		فرمولاسیون (گرم)	
		1	
1	پلی کلروپرن	100	100
2	چسبناک‌کننده	45	45
3	منیزیم اکسید	5	5
4	کوپلیمر پیوندی	15	15
5	حلال برای تنظیم مقدار درصد جامد تا 20%		

2 چسب‌هایی برای ساخت کفش‌های چرمی و لاستیک‌های ترموپلاستیک
(براساس حلال و مقاومت گرمایی)

	2	
پلی کلرو فعال	100	100
رزین فنولی ک فعال	45	65
سیلیکا (Aerosil-R200)	2	2
منیزیم اکسید	5	6
آنتی اکسیدان (BHT)	1	1
کوپلیمر پیوندی	15	0
روی اکسید فعال	1	1
لاستیک کلرینه	10	10

بشرح ذیل انجام شد: (مقادیر به کار رفته در واکنش پیوند زنی بر
(

5/66 % تولوئن را به واکنشگر افزوده و سپس 5/13% کلروپرن در حال هم زدن (230 rpm) به آن افزوده شد. در این مرحله بتدریج دمای واکنش به 90

8% مونومر متیل متا اکریلات در مدت 3 ساعت به محلول اضافه شد. واکنش کوپلیمریزاسیون پیوندی با افزایش بنزوئیل پراکسید در تولوئن شروع، ادامه و متوقف شده و پس از پایان واکنش پیوند زنی برای از بین بردن رادیکال‌های آزاد واکنش نداده و نیز به حداقل رساندن واکنش‌های انتقال زنجیر از 0/13 2-6 دی ترسیو بوتیل-4 - متیل فنل بعنوان آنتی اکسیدان استفاده شد. برای کنترل درصد جامد نهائی از حلال اتیل متیل کتون بعنوان رقیق کننده استفاده شد. پس از کنترل درصد جامد نهائی مخلوط واکنش در حمام یخ و نمک، سرد و سپس 3 فرمولاسیون مخلوط را نشان می دهد.

لازم به ذکر است که در نمونه چسب 2 (شاهد) از لاستیک کلرینه استفاده شد.

فرمولاسیون نمونه چسب‌های 1 2 یکسان است. حلال را داخل بشر مناسب ریخته و اکسیدها، رزین و سیلیکا به آن افزوده می شود. سپس پلی کلرو پرن و لاستیک کلرینه شده به آن افزوده می شود و تا رسیدن به ویسکوزیته ثابت، هم زدن ادامه می یابد. ویسکوزیته نمونه ها در گستره 2800-3000

کوپلیمریزاسیون پیوندی

برای هر بار از واکنش کوپلیمریزاسیون پیوندی از یک واکنشگر استوانه ای آزمایشگاهی چهار دهانه 3 لیتری دو جداره شیشه ای به منظور کنترل دما استفاده شد. واکنشگر آزمایشگاهی مذکور مجهز به یک چگالنده، همزن مکانیکی، ترمومتر و دهانه تزریق گاز نیتروژن مجهز بوده که در آن از حمام روغن جهت گرم کردن واکنش استفاده شد. سنتز آزمایشگاهی کوپلیمر پیوندی پلی کلروپرن و متیل متا اکریلات از طریق پلیمریزاسیون محلولی

3 فرمولاسیون در روش پیوندزنی

		مواد اولیه
13/48	100	611
8/09	60	متیل متاکریلات
66/50	493	
0/07	0/5	بنزوئیل پراکسید
11/70	87	اتیل متیل کتون
0/14	1	6-2 ترسیو- بوتیل-4-متیل

هموپلیمرمتاکریلات و پلی کلروپرن پیوند نشده جهت خالص سازی از طریق استخراج حلالی به مدت 72 ساعت سوکسله شد. تا هموپلیمر PMMA به دست آمده از مخلوط جدا شود. برای این منظور از اسید استیک به عنوان حلال استخراج کننده استفاده شد. باقیمانده جامد به دست آمده پس از حذف PMMA PCP (PCP-g-P(MMA)) است جهت اندازه گیری درصد تبدیل منومر به کوپلیمر پیوندی، مقدار کوپلیمر پیوندی به دست آمده در مخلوط و نیز میزان کارایی پیوند زنی از طریق روابط زیر

جداسازی و خالص سازی کوپلیمر پیوندی (PCP-g-P(MMA)) پنج گرم از محلول به دست آمده از واکنش پیوندزنی پلی کلروپرن با متیل متاکریلات را برداشته، با 50 میلی لیتر متانول مخلوط شد. با افزایش قطبیت محیط واکنش مخلوط پلیمری تشکیل شده ترسیب داده شد. رسوب به دست آمده صاف شد. ابتدا به مدت 24 ساعت در دمای اتاق و سپس به مدت دو ساعت در یک آون خلاء 50 درجه سانتی گراد خشک شد. مخلوط پلیمری به دست آمده که شامل پلی کلروپرن پیوند شده با متیل متاکریلات،

$$PC \% = \frac{\text{وزن (PCP)} - (\text{وزن کس جامد})}{\text{وزن منومر MMS}} \times 100$$

PC%: درصد تبدیل منومر به پلیمر

$$GR \% = \frac{\text{وزن PCP-g-P(MMA)}}{\text{وزن PCP}} \times 100$$

GR%: درصد نسبت پیوندزنی

$$GE \% = \frac{\text{وزن PCP-g-P(MMA)}}{(\text{وزن PCP-g-P(MMA)}) + \text{وزن PMMA}} \times 100$$

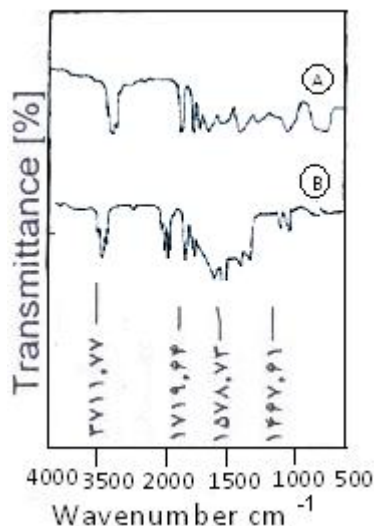
GE%: کارایی پیوندزنی

بخش پلی متیل متا اکریلات در طیف IR کوپلیمر پیوندی نسبت داده می شود. شکل 1 طیف IR کوپلیمر پیوندی مذکور را نشان می دهد. همچنین در طیف $^1\text{H NMR}$ که در حلال تهیه شد، پیک تک شاخه ای در $0/95 \text{ ppm}$ دیده می شود که به پروتون های آلفا متیل و پیک تک شاخه ای دیگر در $3/5 \text{ ppm}$ دیده می شود که به پروتون های گروه متوکسی (OCH_3^-) در باقیمانده پلی متیل متا اکریلات نسبت داده می شوند. نتیجه ها به دست آمده از طیف IR و طیف $^1\text{H NMR}$ در کوپلیمر مذکور نشان از عمل پیوند زنی موفق پلی متیل متا اکریلات بر روی ساختار پلی کلرو پرن می دهد. شکل 2 طیف $^1\text{H NMR}$ کوپلیمر پیوندی مذکور را نشان می دهد.

داده های به دست آمده از محاسبات فوق در شرایط دمایی 70 6 ساعت زمان پیوندزنی به ترتیب

82/6 % 44/3 % 68 %

کوپلیمر پیوندی پلی متیل متا اکریلات، و پلی کلرو پرن -PCP (g-P(MMA) سنتز شده پس از خالص سازی، با روش های طیف IR $^1\text{H NMR}$ شناسایی و تعیین ساختار شد. کوپلیمر پیوندی مذکور را در تولوئن حل کرده و سپس محلول به دست آمده بر روی بستری از اندوده جیوه پخش شد. از فیلم خشک، طیف IR تهیه شد. در طیف IR کوپلیمر پیوندی جدا شده از همو پلیمر پلی متیل متا اکریلات P(MMA) پیک شاخصی در cm^{-1} 1719 نشان داد که به گروه کربونیل (C=O) در پیوند استری



شکل 1 (A): طیف IR پلی کلرو پرن پیوند نشده و (B): طیف IR پلی کلرو پرن پیوند شده با متیل متا اکریلات

نتیجه ها و بحث

مکانیزم پیوندزنی پلی کلروپرن با متیل متا اکریلات

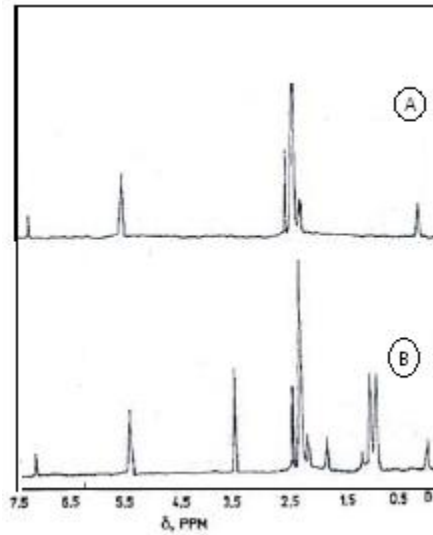
در پیوندزنی متیل متا اکریلات بر روی ماتریس پلیمری پلی کلروپرن (PCP) با استفاده از بنزوپرواکسید و ایجاد مراکز فعال رادیکال های آزاد با شکست پیوند پراکسیدی در مولکول BPO و باز شدن پیوند کربن- کربن دوگانه به وسیله ی رادیکال آزاد و یا ربایش اتم هیدروژن آلفا- متیلن در پلی کلروپرن انجام می شود. مکانیسم این کوپلیمریزاسیون بصورت شماتیک در زیر

آزمون قدرت برشی و پوسته - پوسته شدن

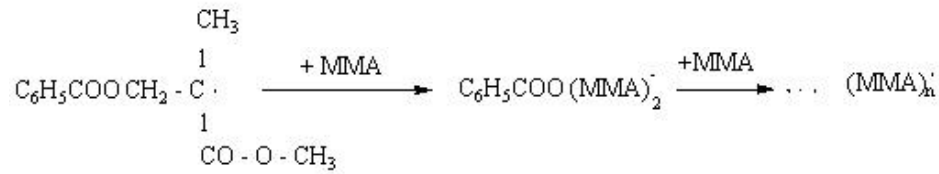
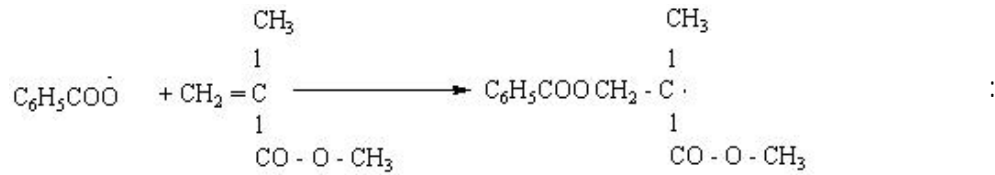
- پوسته شدن در شرایط خشک و تر (غوطه ور کردن نمونه ها به مدت 6 20 % به وسیله ی یک دستگاه تست کشش مدل (2500.Instrone Model WO)

2 1 - جهت چسباندن رویه به زیره چرمی کفش در شرایط تر و خشک

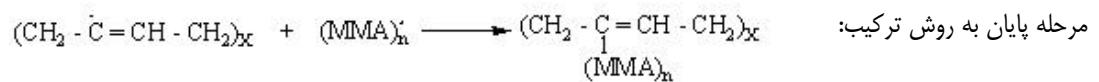
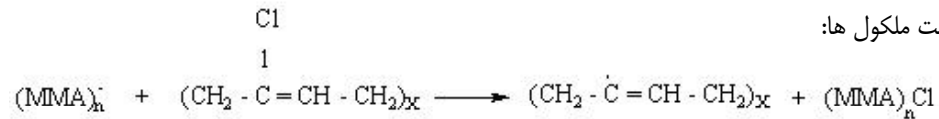
4



شکل 2 (A): طیف 1H NMR پلی کلرو پرن پیوند نشده و شکل 2 (B): طیف 1H NMR پلی کلرو پرن پیوند شده با متیل متا اکرلات



مرحله انتقال درشت ملکول ها:



4 - پوسته شدن اتصال چرم به چرم به وسیله ی فرمولاسیون کوپلیمر پیوندی و شاهد

4

فرمولاسیون	kg/cm -					
	خشک	ماهیت شکست		ماهیت شکست	خشک	ماهیت پیر
کوپلیمر پیوندی	5/21	SSL %100	3/48	SSL %100	4/10	SSL %100
	4/71	SUL %50 SSL %50	2/50	NC %100	2/80	C %100

SSL: Surface of sole leather

SUL: Surface of upper leather

C: Cohesive failure of adhesive within the layer but not at all the interface

NC: Normal Cohesive failure of adhesive within the layer but not at all the interface

سنتز و با روش های مرسوم شناسایی و فرمول بندی شد. PCP-g-P(MMA) به دست آمده به عنوان چسب تک جزئی در مقایسه با چسب پلی کلروپرن پیوند نشده دو جزئی با سخت کننده ایزوسیاناتی، از ویژگی ها فیزیکی- مکانیکی (مقاومت برشی) (-) با توجه به اینکه چسب های دو جزئی فوری متداول صنعتی اغلب حاوی سخت کننده سرطان زا و مشکل استفاده هستند، پیشنهاد می شود نتیجه ها به دست آمده از این تحقیق جایگزین مناسبی برای این نوع چسب ها را معرفی نموده باشد و مورد استفاده قرار گیرد.

کاملاً واضح است که نمونه های تهیه شده از کوپلیمر پیوندی در اثر پیر شدگی تمایل کمتری به پوسته- چسب شاهد برخوردار است. قدرت اتصال در کوپلیمر تهیه شده 48% بیشتر از شاهد است. نتیجه ها قدرت برش اتصالات چرم به چرم برای نمونه های تهیه شده و شاهد در جدول 5 نتیجه ها فوق نشان می دهد که کوپلیمر پیوندی تهیه شده دارای - پوسته شدن بیشتری نسبت به چسب شاهد

نتیجه گیری

چسب به دست آمده از کوپلیمر پیوندی پلی متیل متا اکریلات با پلی کلروپرن (به عنوان ماتریس پلیمری) (PCP-g-P(MMA))

- -

5

فرمولاسیون	Kg/ cm ²					
	خشک	ماهیت شکست		ماهیت شکست	خشک	ماهیت پیر شدگی شکست
کوپلیمر پیوندی	18/1	%100 SUL	14/3	%100 SSL	15/3	%100 SSL
	17/5	%100 SUL	13/8	%100 SSL	14/3	%100 SUL

- [1] Olabisi, O; Roberson, L.M; Shaw, M.T; Polymer-Polymer Miscibility, Tribological behavior of polymer nanocomposites produced by dispersion of nanofillers in molten thermoplastics; Academic Press, New York, Sec. 2, Chap.7 (1979).
- [2] Paul, D.R; Newman, S; Polymer Blend, Crystallization behaviour of poly(phenylene sulphide)/polystyrene blend; Academic Press, New York, Chap.6 (1978).
- [3] Bhowmick, A.K; Chiba, T; Inous, T; J. Appl. Polym. Sci. 50 2055 (1993).
- [4] Ceresa, R.J; Block and Grfat Copolymerization; Wiley, New York, Vol. 1 (1976).
- [5] Severine, F; Pegorao, M; Di La Laride Andew; Macromolecular Chemie, 190 177 (1991).
- [6] Jannasch, P; Wessler, B; J. Polym. Sci. Chem. Ed.A, 33 1465 (1995).
- [7] Elangovan, V.J; Saccubai, S; J. Appl. Polym. Sci., 44, 2179 (1992).
- [8] Dakova, B; Carbonnelle, Ph; Lamberts, L; Evers, M; Electrochim. Acta 37 2077 (1992).
- [9] Keown Robert, W; Wilimington, DE; Process for the preparation of chloroprene solution suitable for contact adhesives, U S Patent 4136671, May 29, (1979).
- [10] Koch, S; Manual for the rubber industry, Farbenfabriken Bayer AG, Lerekusem, Germany, (1972).
- [11] Srinivasan, K.S.Y; Radhakrishnan, N; Kuttralam Pillai, M; J. Appl. Polym. Sci. 37, 1551 (1989).
- [12] SATRA Adhesive test method, AM 1-22 (1972).
- [13] Specification for permanent rubber based adhesive for footwear industry, IS 4663 (1968).
- [14] Periyakaruppan, Pr; Footwear and Engineering, Dissertation M. tech., Anna University, Madras, India, Jan, (1994).
- [15] Jou, C-H; Yun, S-M.L; Hwang, M-C; Yu, D-G; Chou,W-L; Lee, J-S; Yang, M-E; Polym. Adv. Technol., 18, 235-239 (2007).
- [16] Buchenska, J; J. Appl. Polym. Sci., 65, 1955-1966 (1997).
- [17] Bhattacharya, S.D; Inamda, M.S; J. Appl. Polym. Sci.103, 1152-1165 (2007).

Graft copolymerization of polychloroprene with methylmethacrylate and its application as a single component Adhesive

A. Akbarzadeh and R. Mohammad Ali Tehrani^{2,*}

Department of Chemistry, Faculty of Basic Science, Islamic Azad University, Shahr-e-Rey Branch, Tehran, Iran.

Received: July 2010, Revised: December 2010, Accepted: April 2011

Abstract: Graft copolymerization of polychloroprene (CR) with methyl methacrylate (MMA) was carried out in toluene using benzoyl peroxide as an initiator at 90 °C under standard pressure of inert atmosphere for 3 hours. The IR and ¹H NMR studies on the graft copolymer showed the occurrence of grafting. After synthesis, isolation and purification of the graft copolymer, the mechanical adhesive properties of the formulated graft copolymer were measured. The peel and shear strengths of the single component adhesive thus formulated were measured and compared with those of its two component adhesive substitute.

Keywords: Graft copolymers, polychloroprene, methyl methacrylate, benzoyl peroxide.

*Corresponding author Email: rmt@iausr.ac.ir