

محمد مهدی خانی - گرافت PP-g-(Styrene-co-GMA)

(1) هدف و منطق پژوهش

هدف گرافت کوپلیمری روی پلی پروپیلن

(2) مواد اولیه، وسایل و دستگاه‌ها

الف (مواد اصلی :

برای یک نمونه آزمایشگاهی برابر با :

ماده	نقش	مقدار
PP گرانولی	بستر اصلی	10.00 g
Styrene	مونومر آروماتیک کمک گرافت	1.50 g
GMA	مونومر دارای گروه اپوکسی	1.00 g
BPO	آغازگر رادیکالی	0.07 g
Xylene	عامل تورم / فاز آلی	35 mL
آب دیونیزه	فاز سوسپانسیون	50 mL

ماده	نقش	مقدار
Acetone	شستشو و استخراج	150 تا 250 mL
N2	حذف اکسیژن	به مقدار کافی

(ب) وسایل و تجهیزات:

- بالن سه گردنه یا راکتور شیشه‌ای مقاوم به حلال

- همزن مغناطیسی یا مکانیکی

- هات پلیت با کنترل دما یا حمام روغن

- کندانسور رفلاکس

- ورودی نیتروژن

- سرنگ / قیف قطره‌ای

- قیف بوخزر و فیلتر

- آون خلأ

- ترازو با دقت 0.001 g

ج) دستگاه‌های آزمون:

- FTIR
- MFR / Melt Indexer
- TGA
- Contact Angle Meter

(3) نسخه آزمایشگاهی پیشنهادی برای بچ 10 گرمی

(3-1) فرمول پیشنهادی

PP = 10.00 g
Styrene = 0.15 g
GMA = 0.1 g
BPO = 0.07 g
Xylene = 35 mL
DI Water = 80 mL

(3-2) نسبت‌ها

• **Styrene:GMA = 1.5:1** وزنی

• **BPO = 0.7 wt%**

• **Xylene $\approx$ 3.5 mL/g PP**

• **Water $\approx$ 5 mL/g PP**

(3-3) طراحی 5 نمونه آزمایش

نمونه	GMA نسبت به PP	GMA (g)	Styrene (g)	BPO (g)	Xylene (mL)	Water (mL)
S0	0 wt%	0.00	0.00	0.00	0	0

نمونه	GMA نسبت به PP	GMA (g)	Styrene (g)	BPO (g)	Xylene (mL)	Water (mL)
S1	1 wt%	0.10	0.15	0.07	35	80
S2	2 wt%	0.20	0.30	0.07	35	80
S3	3 wt%	0.30	0.45	0.07	35	80
S4	4 wt%	0.40	0.60	0.07	35	80
S5	5 wt%	0.50	0.75	0.07	35	80

چگالی مواد در دمای اتاق:

GMA (Glycidyl Methacrylate): $\approx 1.07 \text{ g/mL}$.

Styrene: $\approx 0.909 \text{ g/mL}$.

تبدیل گرم به حجم برای مونومرها :

نمونه	GMA (g)	GMA (mL)	Styrene (g)	Styrene (mL)
S0	0.00	0.000	0.00	0.000
S1	0.10	0.093	0.15	0.165
S2	0.20	0.187	0.30	0.330
S3	0.30	0.280	0.45	0.495
S4	0.40	0.374	0.60	0.660
S5	0.50	0.467	0.75	0.825

اگر با پیپت یا سرنگ 1 mL کار می کنید، می توانید به این صورت بردارید:

نمونه	GMA	Styrene
S1	93 μ L	165 μ L
S2	187 μ L	330 μ L
S3	280 μ L	495 μ L
S4	374 μ L	660 μ L
S5	467 μ L	825 μ L

(4) دستورالعمل مرحله به مرحله

برای هر نمونه در جدول بخش 3-3، دستورالعمل زیر را انجام دهید:

(4-1) پیش آماده سازی PP

1. PP را جهت حذف رطوبت در آون در دمای 90 درجه سانتی گراد به مدت 2 ساعت خشک کنید و سپس جرم دقیق اولیه را ثبت کنید.
(به همراه درصد خطای ترازو)
2. جهت فرایند کوئنچ، ابتدا گرانول های PP را وزن کنید و داخل راکتور بریزید.
3. به ازای هر گرم PP گرانول، 3 میلی لیتر زایلین به راکتور اضافه کنید.
4. تا 140 درجه سانتی گراد دما را افزایش دهید. سرعت همزدن 300 rpm باشد.
5. گرانول های PP باید کاملاً در زایلین حل شوند.
6. این فرایند را 60 دقیقه انجام دهید.
7. سپس آب دیونیزه به مقدار کافی و یخ جهت فراهم کردن حمام یخ، تهیه کنید.
8. بلافاصله محلول داغ زایلین و PP را داخل حمام یخ قرار دهید تا پودرهای PP رسوب کند.
9. چندبار با آب دیونیزه و استون بشوید تا زایلین حذف شود.
10. ذرات PP را به اندازه کافی از هم فاصله دهید تا جلوه کلوخه شدن گرفته شود.

11. ذرات PP را به روش آون یا قراردادن در دمای اتاق خشک کنید تا به وزن ثابت برسید.

12. این ذرات، برای نمونه شاهد و نمونه مجهول، در مراحل بعدی استفاده و توزین می‌شوند.

(4-2) تورم PP

1. بعد از خشک شدن پودر PP کوئنچ شده، حمام داغ یا هیتر با کنترل بالا را آماده و راکتور (بالن سه دهانه) را مستقر کنید.

2. ابتدا گاز نیتروژن را جهت خارج کردن اکسیژن در راکتور، باز کنید. گاز نیتروژن تا مرحله شستشو جریان یابد.

3. 10 گرم PP کوئنچ شده را داخل راکتور بریز.

4. مقدار 35 میلی‌لیتر Xylene را اضافه کنید.

5. دما را به مدت 3 دقیقه تا در 130 درجه سانتی‌گراد بعد از تثبیت دما، نگهدارید.

6. با سرعت 400 rpm هم بزنید.

7. از حل شدن PP شدیداً جلوگیری شود. باید ذرات PP معلق باشند.

8. بعد از سه دقیقه یا مشاهده حل شدن ذرات زیر این زمان، مقدار 80 میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه کنید.

9. دما را به 90°C برسانید و 60 min با همان سرعت قبلی هم بزنید تا PP متورم شود. (از تبخیر اب دیونیزه جلوگیری شود)

(3-4) افزودن مونومر و آغازگر

1. بعد گذشت 60 دقیقه از مرحله تورم این مراحل را آغاز کنید.
2. خوراک از قل آماده‌ی BPO + GMA + Styrene در 10 میلی‌لیتر زایلین، را که در دمای اتاق به‌صورت یکنواخت مخلوط کردید برای نمونه، آماده کنید.
3. مخلوط را قطره‌ای وارد راکتور کنید، نه یک‌باره. (به وسیله سرنگ یا دستگاه کنترل‌پذیر)
4. دما را روی 90°C حفظ کنید.
5. واکنش را 3 ساعت ادامه بدهید.

(4-4) پایان واکنش

1. بعد از گذشت 3 ساعت از افزودن کامل مونومرها در مرحله قبل، مراحل زیر را انجام دهید
2. حرارت را قطع کنید.
3. اجازه بدهید دما تحت N_2 به دمای محیط برسد.
4. جامد/مایع را از هم جدا کن.

(4-5) شستشو و خالص سازی

1. نمونه را با آب DI چندبار بشور تا اجزای محلول خارج شوند.
2. سپس با استون استخراج کنید تا مونومر آزاد و هموپلیمر حذف شود.
(نسبت استون به زایلین راکتور بهینه باشد تا شستشو ناخالصی ها کامل شود. مقدار استون و اب دیونیزه مصرفی جهت شستشو گزارش شود)
3. شستشو را آن قدر ادامه بدهید تا بوی مونومر نماند و جرم نمونه پایدار شود.
4. در پایان، نمونه را در آون خلأ خشک کنید تا به جرم ثابت برسد.
5. نمونه شاهد (PP خام کوئچ) و محصول یا نمونه های مجهول S1 تا S5 را تحت Hot Press به ابعاد 5 در 5 سانتی متر با ضخامت 0.4 میلی متر تهیه کنید.
6. از آنجا که سایز بچ نمونه، 10 گرم است، بهتر آنکه از وزن کل نمونه S1 تا S5 را، 10 فیلم 5 در 5 سانتی متر با ضخامت 0.4 میلی متر بسازید. یعنی برای هر فیلم بین 0.9 تا 1 گرم از نمونه. (اعداد فرضی است و توسط اپراتور می تواند بهینه شود).
7. برای نمونه شاهد کافیت تنها 0.9 تا 1 گرم را بردارید و پرس کنید.
8. ابعاد و ضخامت برای همه فیلم ها و همه نمونه ها یکسان باشد.
9. در صورت نیاز، از کل جرم یک نمونه به صورت پودر رسوب شده، قبل از ساختن فیلم، مقادیر مورد نیاز جهت انجام آزمون ها بردارید (به مقدار یکسان برای تمام نمونه ها) از جرم باقی مانده نمونه، فیلم ها را بسازید.

(5) آزمون‌ها، متریک‌ها، دستگاه‌ها، فرمول‌ها و نحوه گزارش

برای تمام متریک‌ها و آزمون‌ها، همزمان روی PP خام کوئنچ (شاهد) و تمام

نمونه‌ها (محصول نهایی پس از شستشو و خشک شدن) انجام شود.

نام و مشخصات وسیله اندازه‌گیری به همراه دقت وسیله اندازه‌گیری گزارش شود.

برای مثال، پیپت 10 میلی‌لیتر با دقت ± 0.01 میلی‌لیتر

برای هر آزمون، متغیرها، پارامترها، جداول، نمودار یا طیف، و هر اطلاعات قابل استخراج و تفسیر گزارش شود.

هر آزمونی که به دلیل نبود تجهیزات امکان انجام نیست، در گزارش نهایی، ذکر شود.

راهنمای آزمون و گزارش، برای هر نمونه در ذیل مشاهده می‌شود:

GE و GP : (5-1)

موارد الزام گزارش:

- جرم اولیه خشک PP کوئنچ (قبل از افزودن به راکتور)
- جرم نهایی محصول بعد از شستشو، استخراج، و خشک کردن تا جرم ثابت

- جرم و حجم هر مونومر به صورت جدا (قبل از افزودن به راکتور)
- حجم و جرم کل مخلوط مونومرها (کل مونومر خوراک) (قبل از افزودن به راکتور)

MFR (or MFI) : (5-2)

دستگاه : Melt Indexer

موارد الزام گزارش:

دمای آزمون، بار، زمان پیش گرمایش، میانگین 3 تکرار

میانگین و انحراف معیار

شرایط برای همه نمونه‌ها یکسان باشد. برای مثال 250 سانتی‌گراد برای همه نمونه‌ها

خروجی : g/10 min

FTIR : (5-3)

دستگاه : FTIR یا FTIR/ATR

آزمون در بازه‌ی (4000 تا 500 cm^{-1}) رخ دهد.

موارد الزام گزارش :

بازه اسکن، تعداد اسکن، پیک‌های شاخص، نوع روش (ATR یا KBr)، وضوح اعداد و شدت پیک در طیف، اصل طیف‌ها

TGA : (5-5)

دستگاه : TGA

شرایط پیشنهادی

• 25 تا 600 °C

• 20 °C/min

• N₂

موارد الزام گزارش :

بازه دما

نرخ گرمایش

اتمسفر N₂

T_{onset}

T_{max}

درصد residue در پایان آزمون

Contact Angle : (5-6)

دستگاه : Contact Angle Meter

شرایط مرجع : قطره 5 μL ، 5 نقطه، دمای اتاق

موارد الزام گزارش:

- پنج زاویه
- میانگین
- انحراف معیار
- عکس قطره

Gel Content : (5-7)

موارد الزام گزارش :

- جرم اولیه نمونه قبل از استخراج ژل
- جرم باقیمانده نامحلول پس از استخراج
- درصد ژل

DSC : (5-8)

موارد الزام گزارش :

- T_m
- ΔH_m

- X_c
- آیا heat-cool-heat انجام شده یا نه

(6) فرم گزارش

به همراه نمونه‌های فیلم شده ، نام و مشخصات دستگاه‌ها و دقت آنها، برای اندازه‌گیری‌ها، مقادیر به همراه نام و خطای دستگاه اندازه‌گیری گزارش شود.

اپراتور باید برای نمونه شاهد و هر نمونه مجهول 5 گانه این موارد را اعلام کند:

- کد نمونه

- جرم PP
- جرم و حجم Styrene
- جرم و حجم GMA
- جرم BPO
- حجم xylene
- حجم آب
- دمای واقعی واکنش
- زمان واقعی واکنش
- سرعت همزدن
- توصیف ظاهر خام محصول قبل از شستشو
- جرم نهایی خشک
- GP
- GE
- MFR
- FTIR peaks
- TGA Tonset / Tmax / residue
- Contact angle average
- Gel content

• DSC data

• هرگونه انحراف یا تفاوت روش کار یا وسیله یا نسبت مواد نسبت به پروتکل