

## واژه‌های کلیدی:

فرایند اکستروژن واکنشی  
پلی‌الفین  
پیوندزنی مذاب  
عامل دار کردن  
آغازگر رادیکال آزاد

# اصلاح شیمیایی پلی‌الفین‌ها به روش اکستروژن واکنشی

محمد رضا جوزق‌کار، یوسف جهانی\*، حسن عربی، فرشید ضیائی

تهران پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه مهندسی فرایند

## چکیده ...

اکستروژن واکنشی، روشی جذاب در فراوری پلیمرها با رویکردی اقتصادی است که در کنار فرایند آمیزه‌سازی مذاب، واکنش‌های شیمیایی متعدد از جمله پلیمری شدن، پیوندزنی، ایجاد شاخه و ... نیز قابل انجام است. عدم استفاده یا کاهش میزان حلال، زمان کوتاه واکنش، پیوستگی فرایند و هزینه‌های نسبتاً پایین زیرساختی از دیگر مزایای این روش است که امروزه توجه فراوانی را در زمینه اصلاح شیمیایی اکثر پلیمرهای تجاری به ویژه پلی‌الفین‌ها به خود معطوف ساخته است. بنابراین در این تحقیق، اصلاح شیمیایی الفین‌ها که مرسوم‌ترین مواد تجاری مورد استفاده در دو حوزه صنعت و پژوهش‌های دانشگاهی هستند، مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش ابتدایی مقاله شرایط فرایندی مرسوم، سازوکارهای اصلاح رادیکال آزاد پلی‌الفین‌ها در حالت مذاب و همچنین دستورالعمل‌های عمومی به عنوان عوامل اساسی در کنترل ساختار محصول نهایی بیان شده است. در ادامه به نقد سنتز پلی‌الفین‌ها به روش عامل‌دار کردن واکنشی پرداخته شده است. این مواد که به عنوان پیش‌ماده در کوپلیمرسازی پیوندی دیگر پلی‌الفین‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، شامل پلی‌الفین‌های پیوند داده شده با متاکریلیک‌ها، اکسازلین، استایرن، فومارات و مالئیک انیدرید هستند.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

y.jahani@ippi.ac.ir

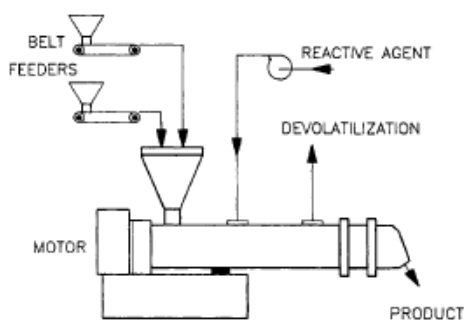
## ۱ مقدمه

اکسترودرها برای حل مسائل مربوط به انتقال جرم و حرارت ناشی از افزایش چشمگیر گرانشی در فرایندهای پلیمری شدن ناپیوسته، مورد استفاده قرار می‌گیرد. در راکتور ناپیوسته، هنگامی که پلیمری شدن پیش می‌رود، گرانشی افزایش می‌یابد و پس از مرحله خاصی مواد در حوزه اختلاط و انتقال حرارت غیرقابل کنترل و مدیریت می‌شوند. در این مرحله، می‌توان برای تکمیل واکنش، مواد در حال واکنش را به اکسترودر (شکل ۱)، انتقال داد. عامل دیگری که می‌تواند از طریق شرایط عملیاتی و مشخصات هندسی اکسترودر کنترل شود، زمان اقامت در سامانه است. عموماً زمان اقامت برای واکنش یکسان در مقایسه با راکتور ناپیوسته به طور قابل ملاحظه‌ای کم‌تر است. بنابراین زمان قرارگیری مواد در دمای بالا که منجر به تخریب پلیمر می‌شود، به طور ویژه‌ای قابل تنظیم است. توانایی اکسترودر در فراوری مواد گرانشی بدون نیاز به استفاده از هرگونه حلالی، باعث کاهش چشمگیر هزینه‌ها در مواد خام و در حوزه بازیابی حلال می‌شود. در نهایت در خصوص واکنش‌های اصلاح، فرایند REX ابزارهای آسانی را برای اتصالات عرضی شیمیایی و پیوندزنی پیشنهاد می‌دهد.

## ۲ انواع واکنش‌ها

نتایج پژوهش‌های گروه‌های مختلف تحقیقاتی نشان داد که واکنش‌های زیر در اکسترودر قابل انجام است [۷، ۸]:

- ۱- پلیمری شدن رادیکال آزاد، آنیونی، کاتیونی، تراکمی و کوردینانسیونی مونومرها یا الیگومرها به پلیمرهای با وزن مولکولی بالا
- ۲- کنترل تخریب و شبکه‌شدن پلیمرها (به‌ویژه پلی‌الفین‌ها) به وسیله شروع‌کننده رادیکال آزاد به منظور تهیه محصول با توزیع وزن مولکولی کنترل شده و غلظت عوامل فعال برای پیوندزنی
- ۳- عامل دار کردن پلیمرهای تجاری به منظور تولید مواد



شکل ۱ شکل کلی از فرایند اکستروژن واکنشی [۶]

عموماً، اکسترودرها برای ذوب، همگن کردن و پمپاژ پلیمرها از طریق حدیده (die) خاص، استفاده می‌شوند. در طول دهه‌های اخیر و به دلیل افزایش کاربرد مواد پلیمری با عملکرد بالا، مسیر تحقیق و توسعه پلیمر به تدریج تغییر یافت. سرعت معرفی پلیمرهای جدید به طور قابل توجهی کاهش پیدا کرد. بنابراین محققان به جای یافتن مواد جدید، بر اصلاح، آمیزه‌سازی واکنشی، تقویت و دیگر روش‌های بهبود مواد پیشین به منظور پرکردن خلأ موجود در کاربردهای خاص، تمرکز کردند. در نتیجه، اکسترودرهای تک و دوماریچ به طور فزاینده به عنوان راکتورهای جریان پیوسته برای اصلاح پلیمر استفاده شد. اصلاح پلیمر، تغییرات شیمیایی خاصی است که منجر به ایجاد خواص مطلوب، از جمله پایداری حرارتی افزایش یافته، خواص مکانیکی، چسبندگی و بصری بهبود یافته، تخریب‌پذیری و ... در پلیمر می‌شود [۱]. اکستروژن واکنشی (reactive extrusion (REX)) ابزاری کارا برای پلیمری کردن پیوسته مونومر و همچنین اصلاح شیمیایی پلیمرهای موجود است و به عنوان روش مهندسی در ترکیب دو فرایند جداگانه مرسوم تعریف می‌شود: واکنش‌های شیمیایی برای تشکیل یا اصلاح درشت‌مولکول‌های پلیمری و فراوری پلیمر به منظور تنوع ساختار در محصول نهایی [۲]. فرایندهای REX علاوه بر مذاب کردن، شامل ایجاد واکنش، همگن‌سازی اجزا و امکان فراهم‌سازی زمان کافی برای تکمیل واکنش‌ها، است. در فرایند REX مرسوم، واکنش‌دهنده‌ها عموماً از طریق قیف تغذیه به درون اکسترودر، خوراک‌دهی می‌شوند. با این وجود، واکنش‌دهنده‌ها از جنس گاز یا مایع می‌توانند در نقاط خاص در بخش واکنش، به وسیله درگاه‌های تزریق در مسیر بدنه اکسترودر، وارد شوند. مخلوط واکنش، سرتاسر اکسترودر منتقل می‌شود و پس از درجه نهایی دلخواه واکنش و حذف هرگونه محصول جانبی فرار، محصول پلیمری مذاب به دهانه حدیده پمپاژ می‌شود و سپس تحت عملیات خنک‌سازی، جامدسازی و دانه‌سازی قرار می‌گیرد. بنابراین تولید و فرایند می‌تواند در یک مرحله انجام پذیرد. واکنش‌هایی که قبلاً نیازمند چندین بخش از ابزارهای مختلف، به‌ویژه با عملیات ناپیوسته، بودند؛ از طریق REX در روش پیوسته بسیار کارایی کامل می‌شوند. مزایای REX در چندین مقاله [۳-۵] و بر اساس عواملی از جمله بهبود کنترل فرایند، عوامل اقتصادی و افزایش خواص مواد، مورد بحث قرار گرفته است.

برای کاربردهای پیوندزنی

۴- اصلاح پلیمر به وسیله پیوندزنی مونومر یا مخلوط مونومرها درون زنجیره اصلی پلیمرهای موجود به منظور بهبود خواص مختلف مواد. شروع‌کننده‌های رادیکال آزاد و تابش یون‌کننده می‌تواند برای ایجاد واکنش‌های شروع، مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تشکیل کوپلیمرهای درون زنجیری. عموماً این نوع واکنش شامل ترکیب گروه‌های فعال از چندین پلیمر برای تشکیل کوپلیمرهای پیوندی است.

واکنش‌های جفت‌شدن، شامل واکنش جورپلیمر با عامل جفت‌سازی چندعاملی یا عامل تراکم‌ساز به منظور ساخت وزن مولکولی به وسیله توسعه زنجیر یا شاخه‌دار کردن است.

### ۳ سنتز پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده

در این بخش روش‌های تبدیل پلی‌الفین‌ها به مواد اصلاحی که شامل عامل‌دار کردن فعال از طریق اکستروژن واکنشی است؛ معرفی می‌شود.

### ۳-۱ پیوندزنی ناشی از رادیکال آزاد مونومرهای غیراشباع به پلی‌الفین‌ها

متداول‌ترین روش عامل‌دار کردن لایه‌های پلی‌الفینی از طریق REX، پیوندزنی از طریق ایجاد رادیکال آزاد است. این فرایند شامل ترکیب آغازگر رادیکال آزاد (غالباً پروکسیدها) و مونومر یا درشت‌مونومر با پلی‌الفین در طول اکستروژر است. طرح ۱ انواع پیوندزنی‌های رادیکالی مونومرهای غیراشباع پلی‌الفین‌ها را نشان می‌دهد.

### ۳-۲ شرایط فرایندی

به منظور حصول بیشترین پیوند، بهینه‌سازی متغیرهای بسیاری لازم است تا واکنش‌های جانبی به حداقل برسد و طبیعت محصول پیوندخورده کنترل شود. این متغیرها در ادامه معرفی شده است [۹، ۸، ۲]:

• بازدهی اختلاط: اختلاط کارای مونومر(ها) و آغازگر با

لایه‌های پلی‌الفین مسأله مهمی برای موفقیت در این حوزه است. بازدهی اختلاط، تابعی از طراحی ماردون، دمای مذاب، فشار، خواص رئولوژیکی پلی‌الفین و حلالیت مونومر و آغازگر در پلی‌الفین است.

• دما: دمای فرایندی بالا عموماً منجر به تخریب پلی‌الفین‌ها و کاهش زمان نیمه‌عمر آغازگر و همچنین اصلاح سرعت یا ویژگی واکنش‌ها می‌شود. علاوه بر این برانحلال‌پذیری و رئولوژی تأثیرگذار است.

• فشار: استفاده از فشارهای بالاتر می‌تواند انحلال‌پذیری بالاتر مونومر یا آغازگر را در لایه پلی‌الفین مهیا سازد که می‌تواند منجر به کاهش تخریب به وسیله شکست زنجیر شود. فرایندهایی که شامل شکست پیوندها برای مثال، تجزیه آغازگر، تخریب به وسیله شکست زنجیر هستند تمایل به حجم فعال‌سازی بیشتری نسبت به فرایندهایی که شامل تشکیل پیوندها هستند (مانند رشد، ترکیب رادیکال-رادیکال)، دارند.

• زمان اقامت: زمان اقامت به وسیله سرعت خروجی، سرعت ماردون، طراحی ماردون و نسبت طول به قطر اکستروژر تعیین می‌شود.

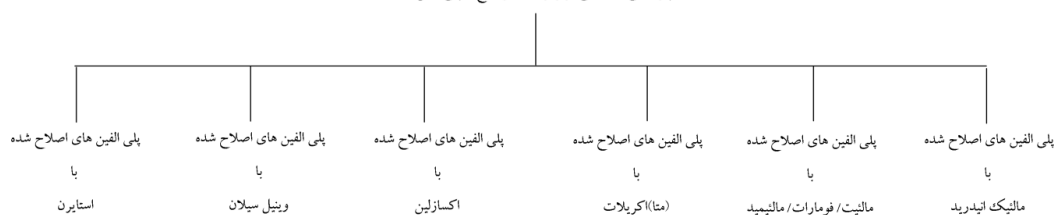
• گازگیری/ هواگیری: حذف مونومرهای بدون تغییر، حلال‌ها، و عوامل ثانویه اغلب با اعمال خلأ به مذاب پلیمری

• پلی‌الفین(ها): نوع پلی‌الفین (LDPE، LLDPE، EP، PP، HDPE) وزن مولکولی آن و توزیع وزن مولکولی (و متغیرهای رئولوژیکی مربوط) باید هنگام انتخاب مواد در نظر گرفته شوند. مقدار و نوع واکنش جانبی به پلی‌الفین انتخابی بستگی دارد.

• مونومر(ها): متغیرهای اصلی غلظت مونومر، انحلال‌پذیری آن در مذاب پلی‌الفینی، فراریت آن، فعالیت مونومر نسبت به آغازگر و رادیکال‌های ایجادشده و استعداد مونومر به جورپلیمر شدن است.

• آغازگر(ها): متغیرها شامل زمان نیمه‌عمر و غلظت آغازگر، انحلال‌پذیری و ضریب تقسیم آغازگر در پلی‌الفین

پیوندزنی رادیکالی مونومرهای غیراشباع به پلی‌الفین‌ها



طرح ۱ انواع پیوندزنی‌های رادیکالی مونومرهای غیر اشباع به پلی‌الفین‌ها

جدول ۱ اثر شرایط فرایندی روی واکنش‌های جانبی و بازده پیوندزنی [۵،۱۲-۱۴]

شرایط	حداقل سازی			حداکثر سازی
	اتصالات عرضی	شکست زنجیر	جور پلیمر شدن	
بازده اختلاط	افزایش	افزایش	افزایش	افزایش
دما	افزایش	کاهش	---	افزایش
فشار	افزایش	کاهش	افزایش	افزایش
غلظت مونومر	---	افزایش	افزایش	افزایش
غلظت رادیکال	کاهش	کاهش	کاهش	افزایش
غلظت عامل ثانویه	---	افزایش	---	افزایش

(ب) شکست زنجیر ناشی از رادیکال در پلی‌الفین‌ها (به ویژه در پلی‌پروپیلن و پلی‌آلفا‌الفین‌ها)  
 (ج) تخریب ناشی از برش لایه‌های پلی‌الفین  
 (د) جور پلیمر شدن (homopolymerization) مونومر  
 مهم‌ترین چالش محققان در بهینه‌سازی شرایط فرایندی برای رسیدن به بیشترین بازده و کمینه‌سازی واکنش‌های جانبی است [۵،۱۲،۱۳،۱۴]. جدول ۱ اثر شرایط فرایندی را بر واکنش‌های جانبی و بازده پیوندزنی نشان می‌دهد. به دلیل گسترده بودن جوانب مختلف این حوزه، در این مقاله تنها به بررسی اجمالی پلی‌الفین‌های اصلاح شده با عوامل مختلف پرداخته شده است و جوانب دیگر در کارهای بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

### ۳-۴ پلی‌الفین‌های اصلاح شده با مالئیک‌انیدرید

پیوندزنی رادیکالی مالئیک‌انیدرید به لایه‌های پلی‌الفینی، سابقه بیش از ۴۰ سال دارد. تعداد زیادی از مقاله‌ها و اختراعات، شرایط مختلف فرایندی و پیوندزنی را در این حوزه مورد بررسی قرار داده‌اند.

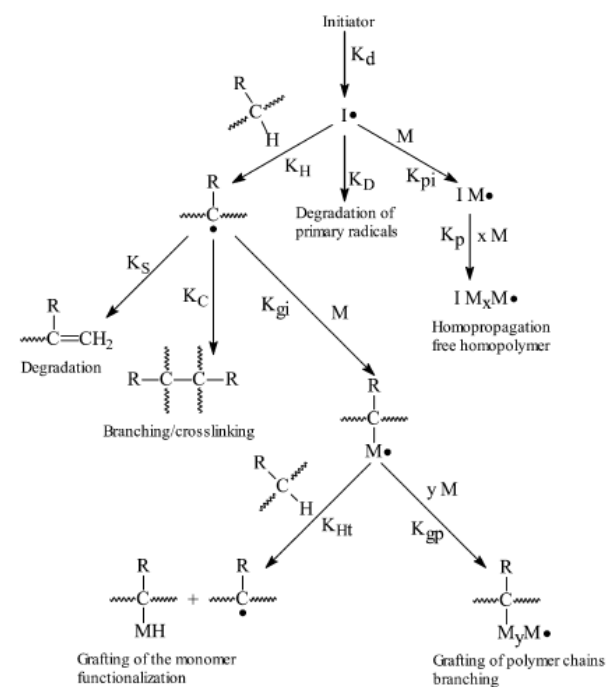
### ۳-۵ پلی‌پروپیلن

پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پروپیلن اغلب به منظور ایجاد سازگاری بین پلیمرهای قطبی و غیرقطبی، اتصال بین پروپیلن و پرکننده‌های آلی و چسبندگی به فلزات، انجام می‌شود. این واکنش‌ها اغلب در حضور پروکسیدهای معدنی انجام می‌گیرد و می‌تواند در حالت جامد، مذاب یا در حلال انجام پذیرد. واکنش‌های پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پلی‌پروپیلن در حضور پروکسید هم در رئومترهای گشتاور

و مونومر، فعالیت رادیکال تشکیل شده توسط آغازگر، واکنش‌های جانبی و طبیعت هرگونه محصول جانبی مشتق شده از آغازگر، فراریت و سمیت آغازگر هستند.  
 • طراحی ماردون/اکسترودر: اکسترودرهای واکنشی اغلب ساختار مدولار دارند که اجازه تنظیم اجزای ماردون و بخش‌های بدنه را می‌دهد. این قدرت انتخاب و جای‌گذاری برای بهبود متغیرهایی از قبیل بازدهی اختلاط، زمان اقامت، میزان گرمادهی برشی، فشار و بازدهی تبخیر مواد، مفید است.  
 زانتوس و همکارانش به طور مفصل هر یک از متغیرهای فوق را بررسی کرده‌اند [۲].

### ۳-۳ واکنش‌های جانبی در طول پیوندزنی

به طور خلاصه می‌توان واکنش‌های رخ داده در فرایند پسااصلاحی رادیکالی پلی‌الفین‌ها را به صورت زیر خلاصه کرد (طرح ۲).  
 فرایند فاز مذاب پلی‌الفین‌ها همان‌طور که در طرح ۲ نیز قابل مشاهده است اغلب همراه با واکنش‌های جانبی زیر است [۲، ۱۱، ۱۲]:  
 الف) اتصالات عرضی ناشی از رادیکال در پلی‌الفین‌ها (به ویژه در پلی‌اتیلن)



طرح ۲ طرح کلی پسا-اصلاح رادیکالی پلی‌الفین‌ها [۱۰]

مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده ندارد ولی MFI را کاهش می‌دهد و این به دلیل ممانعت از واکنش هر چه بیشتر پروکسید با زنجیرهای پلیمری است. این کاهش در ترکیب درصدی بالاتر پروکسید چشمگیرتر است. پروپیلن پیوندزده شده با مالتیک‌انیدرید همچنین به‌عنوان سازگارکننده در آلیاژهای مختلف مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۶].

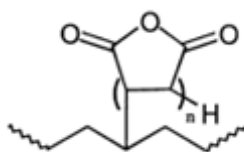
### ۳-۶ پلی اتیلن

همانند پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن نیز به دلایل ذکر شده با مالتیک‌انیدرید پیوند زده می‌شود. برخلاف پروپیلن واکنش‌های جانبی در این نوع پیوندزنی از نوع شبکه‌ای شدن است [۲]. محققان همواره سعی در بررسی متغیرهای مختلف فرایندی برای کاهش این دسته از واکنش‌های جانبی بوده‌اند.

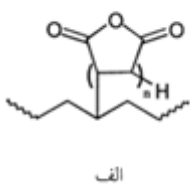
در پیوندزنی پلی‌اتیلن سنگین (HDPE) هینن و همکارانش [۱۷] نشان دادند که مالتیک‌انیدرید واکنش داده اغلب به صورت قطعه‌های الیگومالتیک‌انیدرید ظاهر می‌شوند. (شکل ۴)

در پلی‌اتیلن سبک خطی (LLDPE) و اتیلن‌پروپیلن شواهدی بر حضور پیوندهای الیگومالتیک‌انیدرید در عوامل متیلنی (شکل ۵-الف) و واحدهای سوکسینیک‌انیدرید در عوامل متیلن (شکل ۵-ب) وجود دارد [۱۸].

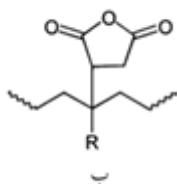
اخیراً جاتاناساکولونگ و همکارانش [۱۹] آمیزه واکنشی گرمانرم نشاسته و پلی‌اتیلن پیوندزده شده با مالتیک‌انیدرید به‌عنوان سازگار کننده را با کیتوسان تهیه کردند. همچنین



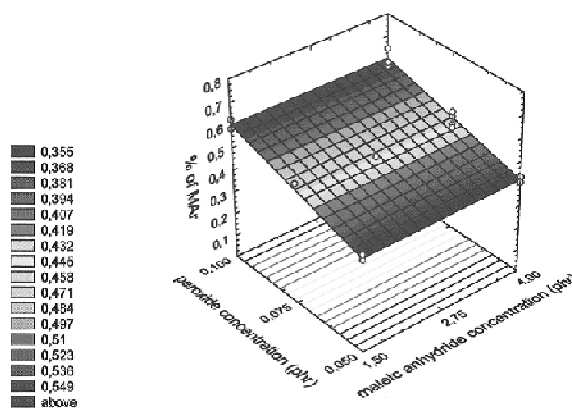
شکل ۴ الیگومالتیک‌انیدرید تشکیل شده در فرایند پیوندزنی آن با HDPE [۱۷]



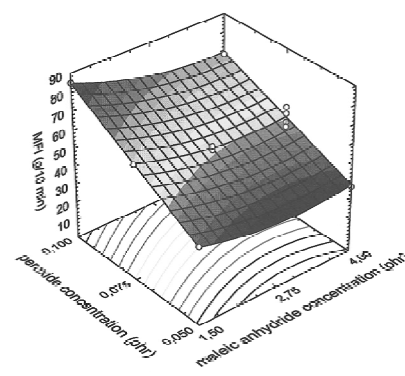
شکل ۵ پیوندزنی انیدرید با LLDPE [۱۸]



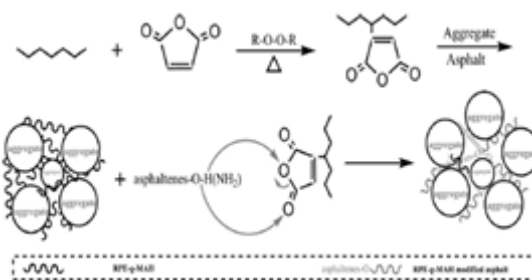
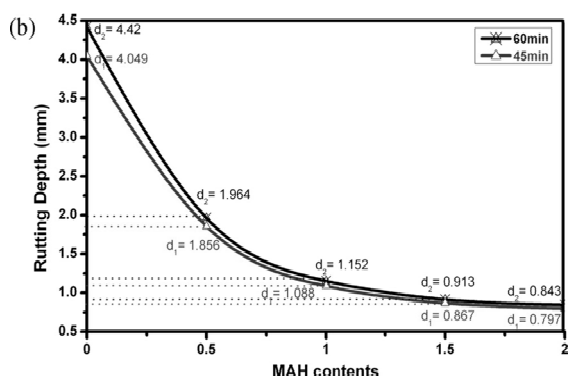
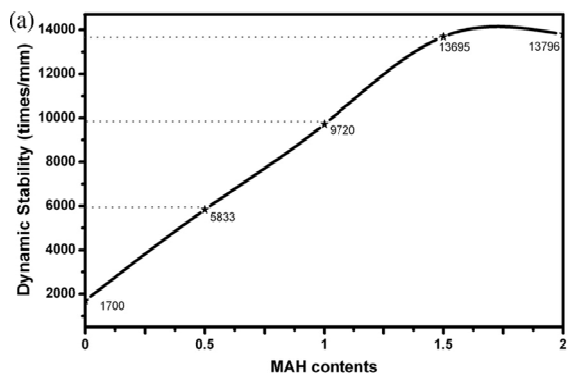
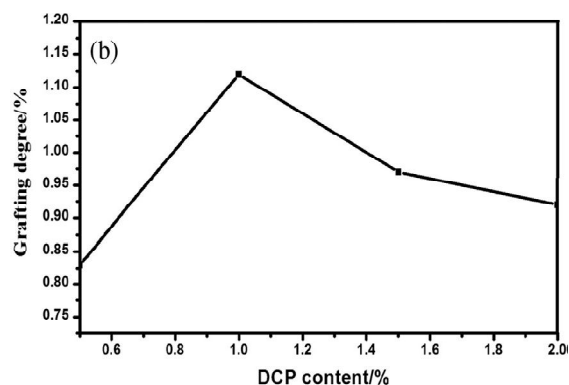
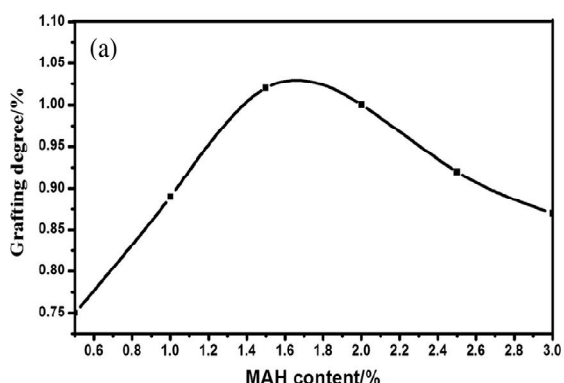
و هم در اکسترودرهای تک و دو مارپیچه بررسی شده است. انجام این فرایندها همواره همراه با واکنش‌های جانبی اجتناب‌ناپذیر (شکست زنجیر در پلی‌پروپیلن) همراه است. بتینی و همکارانش [۱۵] اثر غلظت‌های مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید را روی درصد پیوندزنی و خواص پلیمر نهایی بررسی کردند. شکل‌های ۲ و ۳ اثر متغیرهای مختلف را بر درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده، نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که افزایش میزان پروکسید منجر به افزایش درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده و MFI می‌شود. افزایش میزان مالتیک‌انیدرید پیوندزده شده با افزایش پروکسید به دلیل مواجهه هرچه بیشتر درشت‌رادیکال‌ها با مالتیک‌انیدرید است و افزایش در MFI، با افزایش درصد پروکسید هنگامی که مالتیک‌انیدرید برای پیوند وجود نداشته باشد به دلیل پدیده شکست زنجیر است. این در حالی است که افزایش در غلظت اولیه مالتیک‌انیدرید تأثیر چندانی در درصد



شکل ۲ اثر ترکیب درصدی مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید بر درصد مالتیک‌انیدرید واکنش داده شده [۱۵]



شکل ۳ اثر ترکیب درصدی مختلف پروکسید و مالتیک‌انیدرید بر شاخص جریان مذاب (MFI) [۱۵]



طرح ۳ تهیه پلی اتیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید برای بهبود خواص آسفالت [۲۰]

این سازگار کننده برای بهبود خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت پلی استایرن و هیبرید سلولزرس مورد استفاده قرار گرفته است.

دکونگ ما و همکارانش [۲۰] روش جدیدی برای بهبود پایداری دمایی آسفالت با بهره گیری از پیوندزنی مالئیک انیدرید به پلی اتیلن بازیافته (reclaimed) معرفی کردند. طرح کلی پژوهش آن‌ها در ادامه آمده است (طرح ۳). در این کار نشان داده شد که افزایش دمای فرایند موجب افزایش درجه پیوندزنی و همچنین شاخص جریان مذاب می شود. این در حالی است که افزایش بیش از حد دما درجه پیوندزنی را کاهش می دهد. آن‌ها دمای فرایندی را در بازه ۱۶۰ تا ۱۹۰ درجه سانتی گراد انتخاب کردند. همچنین نتایج پژوهش آن‌ها نشان داد که درجه پیوند با افزایش میزان مالئیک انیدرید افزایش یافته و به میزان بیشینه آن که ۱/۵ درصد وزنی بود، رسید و بعد از این مقدار، درجه پیوندزنی کاهش یافت (شکل ۶). همانطور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، علاوه بر این، پروکسید نیز میزان بهینه ای برای حصول بیشترین درصد پیوند از خود نشان داد (۱ درصد وزنی). نتایج به دست آمده از آسفالت ترکیب شده با پلی اتیلن بازیافته پیوند زده شده با مالئیک انیدرید نشان داد که پایداری در دمای بالا و همچنین مقاومت به چرخش و حرکت این آمیزه نسبت به آسفالت خالص بهبود یافته است (شکل ۷ و ۸).

### ۳-۷ پلی الفین اصلاح شده با مالئیت / فومارات / مالئیمید

پیوندزنی فاز مذاب مالئیت های دی آلکیل (شکل ۹- الف) و فومارات های مختلف (شکل ۹- ب) به PP [۲۱]، LLDPE [۲۲] و EP [۲۳] به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته

شکل ۷ پایداری دینامیکی و عمق چرخش مخلوط آسفالت اصلاح شده با ریکلیم-پلی اتیلن پیوند زده شده با مالئیک انیدرید (اثر میزان مالئیک انیدرید) [۲۰]

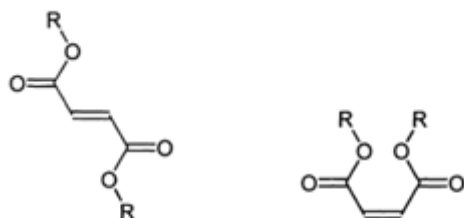


(Tert-Butylaminoethyl (TBAEMA) methacrylate) (۱ درصد وزنی)، گلیسیدیل متاکریلات (Glycidyl methacrylate) (۰/۸ درصد وزنی)، هیدروکسی ایتل متاکریلات (Hydroxyethyl methacrylate) (۰/۴ درصد وزنی)، ۲- (دی‌متیل‌آمینو) اتیل متاکریلات (Dimethylamino) ethyl methacrylate (TBAEMA)-۲ (۰/۳ درصد وزنی) اخیراً الملیکا و ادیان‌تو [۲۵] به بررسی اصلاح واکنشی پروپیلن با گلیسیدیل متاکریلات در حضور کومونومرهای واکنشی پرداختند. نتایج نشان داد که در غیاب کومونومر واکنشی، به منظور بهبود میزان پیوند، نیاز به افزایش میزان آغازگر پروکسیدی است؛ اما افزایش آن موجب بالارفتن میزان واکنش‌های جانبی شد. این در حالیست که افزایش کومونومرهای واکنشی حتی در میزان کم باعث بهبود میزان پیوندزنی و کاهش واکنش‌های جانبی شد. طرح ۴ واکنش‌های رخ داده در حضور و عدم حضور کومونومر واکنشی در پیوندزنی گلیسیدیل متاکریلات با پروپیلن را نشان می‌دهند.

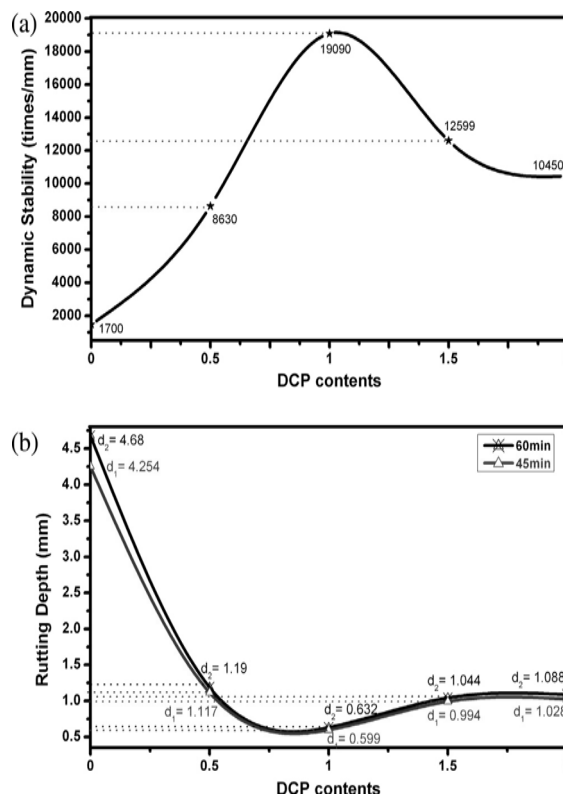
### ۳-۹ پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده با اکسازولین

در دهه‌های اخیر استفاده از اکسازولین در اصلاح واکنشی پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است. روش‌های مختلفی برای الحاق عامل‌های اکسازولین به پلی‌الفین‌ها از طریق پیوندزنی رادیکال آزاد پیشنهاد شده است. پیوندزنی القایی رادیکال آزاد ۲-ایزوپروپنیل-۲-اکسازولین (IPO) به PP در حضور DHBPY به وسیله لیو و باکر [۲۶] گزارش شده است.

واینیو و همکاران [۲۷] از مشتقات مالئیت (شکل ۱۰) برای تولید PP با عاملیت اکسازولین با اکستروژن دو مرحله‌ای، استفاده کردند. بازده پیوندزنی وابسته به متغیرهای فرایندی، بین ۵ تا ۵۰ درصد بود.



شکل ۹ الف) مالئیت‌دی‌آلکیل، ب) فومارات [۲۱، ۲۲]



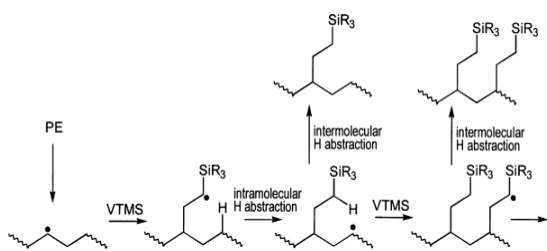
شکل ۸ پایداری دینامیکی و عمق چرخش مخلوط آسفالت اصلاح شده با ریکلیم-پلی‌اتیلن پیوند زده شده با مالئیک‌انیدرید (اثر میزان پروکسید) [۲۰]

است. استفاده از استرهای مالئیت به دلیل تبخیر شدن و سمیت کمتر نسبت به مالئیک‌انیدرید مورد توجه قرار گرفته است. با این وجود واکنش‌پذیری کمتری نسبت به رادیکال آزاد و در نتیجه کاهش بازده پیوند دارد. اغلب مطالعات در این زمینه درون راکتور صورت گرفته است و مطالعات کمی روی پیوندزنی به وسیله REX انجام گرفته است.

### ۳-۸ پلی‌الفین‌های اصلاح‌شده با (متا)اکریلات

مونومرهای (متا)اکریلات مختلف با موفقیت به پلی‌الفین‌ها، پیوندزده شده است. بازده پیوندزنی به دست آمده با PP اغلب کم‌تر از ۲۰ درصد گزارش شده که وابسته به نوع مونومر است. لیو و همکارانش [۲۴] مطالعات مقایسه‌ای برای بررسی اثر استرهای متاکریلات عاملی مختلف را بر PP انجام دادند. نتایج بررسی آن‌ها نشان داد که بازده پیوند زنی (درصد وزنی) به شرح ذیل است:

ان- (۲-هیدروکسی-پروپیل) متاکریلامید (Hydroxypropyl) methacrylamide (HPMA-۲)-N (۱ درصد وزنی)، ترت-بیوتیل-آمینواتیل متاکریلات



طرح ۵ واکنش پلی اتیلن با وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS) [۲۹]

دودکان به عنوان مدلی برای پلی اتیلن کشف شد [۲۹]. آن‌ها پیشنهاد دادند که پیوندزنی همانند طرح ۵ رخ می‌دهد و شامل یک مرحله انتقال اتم هیدروژن درون مولکولی است (R=OMe).

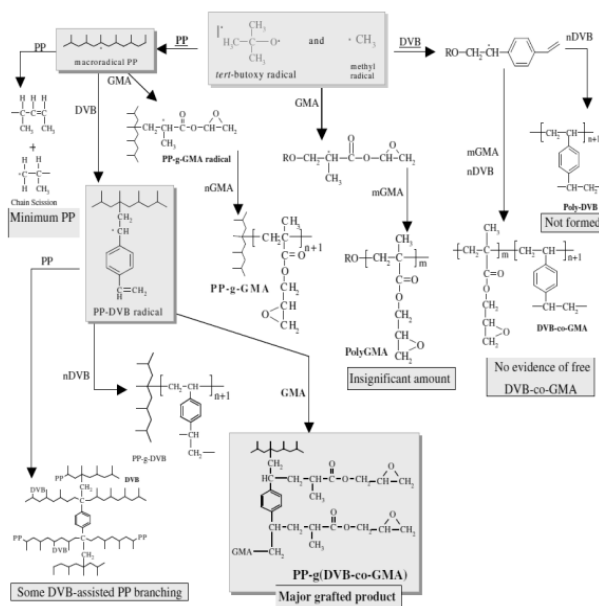
### ۳-۱۱ پلی الفین‌های اصلاح شده با استایرن

گرچه پیوندزنی استایرن به پلی الفین‌ها به وسیله چندین گروه گزارش شده است، اما استایرن و آلفا-متیل استایرن اغلب به عنوان عامل ثانویه هنگامی که پیوندزنی مالئیک انیدرید و متاکریلیک مد نظر باشد مورد استفاده قرار می‌گیرند. مطالعاتی در مورد استفاده از استایرن برای بهبود پیوندزنی واکنشی گلیسیدیل متاکریلات به PP و مشتقات آلفا-متیل استایرن برای الحاق ایزوسیانات به PP، گزارش شده است [۳۰].

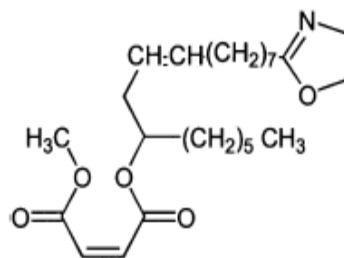
### ۴ نتیجه گیری

اکستروژن واکنشی ابزاری مفید و تطبیق پذیر با شرایط مختلف برای فراوری پلیمرها با هزینه کم است که موجب افزایش ارزش اقتصادی این مواد می‌شود و از هزینه فرایندی قابل مقایسه‌ای برای واکنش‌های شیمیایی مختلف از قبیل پلیمری شدن، پیوندزنی، شاخه دار کردن و عامل دار کردن... برخوردار است. برخی مزایای مشهود فرایند پلیمری شدن به وسیله اکستروژن واکنشی شامل موارد زیر می‌شود:

- فرایند مذاب بدون حلال
- فرایند پیوسته با شروع از کوچکترین واحد (مونومر) تا حصول پلیمر با کاربرد ویژه
- کنترل زمان اقامت و توزیع زمان اقامت
- ادغام جریان‌های اکستروژنی دیگر همراه با فرایند پلیمری شدن
- قابلیت تطبیق پذیری با اکثر مونومرها در فرایند پیوندزنی از جمله: مالئیک انیدرید، مالئیت، فومارات، متاکریلات، اکسازلین، وینیل سیلان و استایرن.



طرح ۵ سازوکار واکنش گلیسیدیل متاکریلات به PP در حضور دی وینیل بنزن (DVB) [۲۵]



شکل ۱۰ ساختار مالئیت استفاده شده به منظور ایجاد عامل اکسازولین در PP [۲۷]

### ۳-۱۰ پلی الفین‌های اصلاح شده با وینیل سیلان

اصلاح پلی الفین‌ها با وینیل سیلان‌ها (به عنوان مثال وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS)، وینیل تری اتوکسی سیلان (VTES) یا سیلان‌های کم تر رایج همانند ۳- (تری متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات) به طور گسترده مطالعه شده است. کاربرد گسترده این مواد در تولید پلی الفین‌های شبکه‌ای قابل پخت با رطوبت است که در صنعت کابل سازی استفاده می‌شود. پلی الفین‌های پیوند خورده با سیلان می‌تواند به عنوان پیش ماده در کوپلیمرهای پیوندی مورد استفاده قرار گیرد [۲۸]. وینیل سیلان‌ها به راحتی جوړپلیمر نمی‌شوند. سازوکار پیوندزنی به وسیله فورسیث و همکارانش با استفاده از



## مراجع

1. Biesenberger J. A. and Gogos C. G., Reactive Polymer Processing," *Polym. Eng. Sci.*, 20, 838–846, **1980**.
2. Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers, Germany, **1992**.
3. Kamal M. R. and Ryan M. E., Reactive Polymer Processing: Techniques and Trends," *Adv. Polym. Technol.*, 4, 323–348, **1984**.
4. Rauwendaal C., *Polymer Extrusion*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 5 th Edition, Germany, **2014**.
5. Saldivar-Guerra E. and Vivaldo-Lima E., *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*. John Wiley & Sons, United States, **2013**.
6. Tzoganakis C., Reactive Extrusion of Polymers : A Review. *Adv. Polym. Tech.*, 9, 321-330, **1989**.
7. Raquez J., Narayan R., and Dubois P., Recent Advances in Reactive Extrusion Processing of Biodegradable Polymer-Based Compositions, *Macromol. Mater. Eng.*, 293, 447–470, **2008**.
8. Al-Malaika S., *Reactive Modifiers for Polymers*. Springer Science & Business Media, **2012**.
9. Dean Shi Q. S. and Yin J., *Preparation of Functional and Reactive Polyolefin as Well as Their Application*, 1st Edition, Novapublisher React. Funct. Polym. Res. Adv., **2008**.
10. Passaglia E., Coiai S., and Augier S., Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers," *Prog. Polym. Sci.*, 34, 911–947, **2009**.
11. Barroso M. *Reactive and Functional Polymers Research Advances*., Nova publishers, New York **2007**.
12. G. Beyer and C. Hopmann, *Reactive Extrusion: Principles and Applications*. Wiley, United States, **2017**.
13. Ortiz Rodríguez E., *Numerical Simulations of Reactive Extrusion in Twin Screw Extruders*, University of Waterloo, **2010**.
14. Fink J. K., *Reactive Polymers Fundamentals and Applications: a Concise Guide to Industrial Polymers*, William Andrew, United States, **2013**.
15. Bettini S. H. P. and Agnelli J. A. M., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by," *J. Appl. Polym. Sci.*, 83, 2706–2717, **2002**.
16. Bettini S. H. P., de Mello L. C., Muñoz P. A., and Ruvolo Filho A., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, in the Presence and Absence of Styrene, for Compatibilization of Poly (Ethylene Terephthalate)/(Ethylene–Propylene) Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 1001–1009, **2013**.
17. Wenzel C. B., De Groot H. J. M., and Lugtenburg J., 13 CNMR Study of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polyethylene , Polypropene , and Ethene- Propene Copolymers, *Macromolecules*, 29, 1151–1157, **1996**.
18. Bray T., Damiris S, Grace A., Moad G, O’Shea M., Ezio Rizzardo, and Gary Van Diepen “Developments in the Synthesis of Maleated Polyolefins by Reactive Extrusion,” *Macromol. Symp.*, 129, 109–118, **1998**.
19. Jantanasakulwong K., Leksawasdi N., Seesuriyachan P., Wongsuriyasak S., Techapun C., and Ougizawa T., Reactive Blending of Thermoplastic Starch and Polyethylene-graft-Maleic Anhydride with Chitosan as Compatibilizer," *Carbohydr. Polym.*, 153, 89–95, **2016**.
20. Ma, D., Zhao D., Zhao J., Du S., Pang J., Wang W., and Fan C., Functionalization of Reclaimed Polyethylene with Maleic Anhydride and its Application in Improving the High Temperature Stability of Asphalt Mixtures, *Constr. Build. Mater.*, 113, 596–602, **2016**.
21. Kim T. H. and Lee N. G., Melt-Grafting of Maleimides Having Hindered Phenol Group onto Polypropylene," *Bull. Korean Chem. Soc.*, 24, 1809–1813, **2003**.
22. Rosales C., Perera R., Ichazo M., Gonzalez J., Rojas H., Sanchez A., and Diaz Barrios A., Grafting of Polyethylenes by Reactive Extrusion. Influence on the Molecular Structure," *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 161–176, **1998**.

23. Zhang M., Duhamel J., Van Duin M., and Meessen P., Characterization by Fluorescence of the Distribution of Maleic Anhydride Grafted onto Ethylene- Propylene Copolymers, *Macromolecules*, 37, 1877-1890, **2004**.
24. Liu N. C., Xie H. Q., and Baker W. E., Comparison of the Effectiveness of Different Basic Functional Groups for the Reactive Compatibilization of Polymer Blends," *Polymer*, 34, 4680-4687, **1993**.
25. Al-Malaika S. and Eddiyanto E., Reactive Processing of Polymers: Effect of Bifunctional and Tri-Functional Comonomers on Melt Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene," *Polym. Degrad. Stab.*, 95, 353-362, **2010**.
26. Liu N. C. and Baker W. E., Basic Functionalization of Polypropylene and the Role of Interfacial Chemical Bonding in its Toughening," *Polymer*, 35, 988-994, **1994**.
27. Vainio T., Hu G., Lambla M., and Seppälä J., Functionalization of Polypropylene with Oxazoline and Reactive Blending of PP with PBT in a Corotating twin Screw Extruder," *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 883-894, **1997**.
28. Matsumura A. and Nishiguchi M., Heat-resistant Silane Crosslinked Resin Molded Body and Method of Producing the Same, Heat-resistant Silane Crosslinkable Resin Composition and Method of Producing the Same, Silane Master Batch, and Heat-resistant Product Using Heat-resistant Silane Crosslinked Resin Molded Body., *US Pat. 20160208060*, **2016**.
29. Forsyth J. C., Baker W. E., Russell K. E., and Whitney R. A., Peroxide-Initiated Vinylsilane Grafting: Structural Studies on a Hydrocarbon Substrate," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 35, 3517-3525, **1997**.
30. Burton E., Woodhead M., Coates P., and Gough T., Reactive Grafting of Glycidyl Methacrylate onto Polypropylene," *J. App. Polym. Sci.*, 117, 2707-2714, **2010**.