

## واژه‌های کلیدی:

فرایند اکستروژن واکنشی  
پلی‌اولفین‌ها  
مونومر قطبی  
آغازگر

# مروری بر پیوندزنی پلی‌اولفین‌ها با اکستروژن واکنشی

محمد شهبازی، یوسف جهانی\*

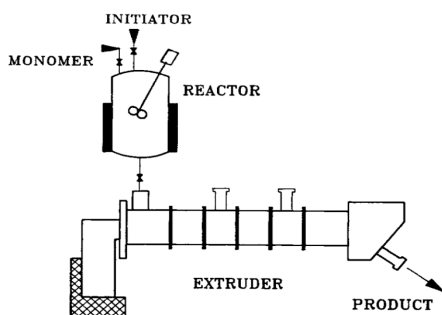
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

## چکیده ...

از آنجا که پلی‌اولفین‌ها ساختاری غیرقطبی دارند و آب‌گریز هستند، استفاده از اکستروژن واکنشی به‌صرفه‌ترین روش چه از لحاظ اقتصادی و چه از لحاظ زمانی برای حل این مشکل است. در واقع اکستروژن واکنشی روشی برای ارتقای خواص پلیمر و اصلاح ساختار آن است. در این میان استفاده از مونومرهای قطبی نظیر مالئیک‌انیدرید یا ترکیبات اکریلاتی، روش مرسوم محققان دانشگاهی و صنعتی برای قطبی کردن پلی‌اولفین‌ها است. در این پژوهش اصلاح شیمیایی پلی‌اولفین‌ها از طریق عوامل قطبی مورد بررسی قرار گرفته است. در بخش اول به سازوکار کلی واکنش پرداخته شده است. سپس واکنش‌های جانبی و شرایط کلی مورد نیاز واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه انواع مونومرهای معمول برای فرایند پیوندزنی و روش‌های آزمایشگاهی مرسوم برای ارزیابی مونومر پیوند زده شده به پلی‌اولفین مورد بحث قرار گرفته است.

\*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

y.jahani@ippi.ac.ir



شکل ۱ یکی از روش‌های مرسوم افزودن مواد اولیه در سامانه‌های اکستروژن واکنشی [۲]

## ۱ مقدمه

پیشرفت علم همواره در سیر تاریخی خود شاهد نقاط عطف و روبه‌رشدی بوده است که باعث شتاب گرفتن پژوهش‌ها و آزمایش‌های گوناگون در زمینه‌های مختلف شده است. علم پلیمر نیز به عنوان علمی جدید و روبه‌رشد از این قاعده مستثنی نیست؛ چرا که با پیشرفت علم پلیمر، لزوم فراوری موادی با ویژگی منحصر به فرد یا لااقل با ویژگی بهتر نسبت به پلیمرهای موجود، امری اجتناب‌ناپذیر قلمداد می‌شود. از آنجا که نمی‌توان برای تولید و سنتز مواد پلیمری، تنها متکی به روش‌های موجود در پتروشیمی‌ها شد، بنابراین همواره لزوم ابداع روشی که بتوان با استفاده از مواد موجود به مواد با ویژگی بهتر رسید احساس می‌شود. حدوداً ۵۰ سال پیش با اتکا به همین واقعیات استفاده از اکستروژن واکنشی (Reactive Extrusion) به عنوان روشی کم‌هزینه و البته اقتصادی پیشنهاد شد [۱]. بعد از آن اکستروژن واکنشی به یکی از مباحث داغ در محافل علمی و دانشگاهی تبدیل شد؛ به نحوی که در چندین مطالعه، محققان سعی بر آن داشتند که با استفاده از این روش موجبات اصلاح ساختار و در نتیجه بهبود خواص برخی از پلیمرها را فراهم آورند. باین حال در میان پلیمرها پلی‌اولفین‌ها به دلیل جذابیت‌های خاصی که در زمینه‌های مختلف صنعتی و کاربردی دارند بیش‌تر از بقیه پلیمرها برای اصلاح با فرایند اکستروژن واکنشی مورد توجه محققان قرار گرفت. در این میان می‌توان به پیوند زدن (Grafting) پلی‌اولفین‌ها با مونومرهای غیراشباع که در حضور پراکسیدها انجام می‌شود اشاره کرد. شایان‌گفتن است که واکنش‌های اکستروژن واکنشی، عموماً به حلال نیاز ندارند [۲]. شکل (۱) طرح‌واره کلی یکی از انواع این واکنش‌ها را نشان می‌دهد که در آن مواد مورد نیاز این فرایند، به صورت یک جا در قیف تغذیه وارد شده است؛ البته باید خاطر نشان کرد که مطابق برخی پژوهش‌ها، ترتیب ورود مواد نیز روی نتیجه نهایی مؤثر خواهد بود [۳]. از دیگر عوامل مؤثر می‌توان به نوع پراکسید و زمان اقامت آن در اکستروژر، زمان نیمه‌عمر پراکسید که برابر مدت زمانی است که نصف مقدار پراکسید مورد استفاده مصرف می‌شود و شرایط فرایندی واکنش، نظیر دما و فشار اشاره کرد [۴].

## ۲ پلی‌اولفین‌ها

بی‌تردید پلی‌اولفین‌ها به عنوان مهم‌ترین و پرمصرف‌ترین پلیمرها نقش بی‌بدیلی در صنعت ایفا می‌کنند که همین مهم محققان را با شناخت هرچه بیش‌تر این پلیمرها ترغیب کرده است. در حقیقت پلی‌اولفین‌ها، پلیمرهایی هستند که از پلیمری شدن مونومرهای رادیکالی نظیر اتیلن و پروپیلن با سازوکارهایی مانند کئوردیناسیونی (Coordination) یا سازوکارهای مشابه مانند رادیکالی (Addition) سنتز می‌شوند. پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن پرمصرف‌ترین پلی‌اولفین‌ها محسوب می‌شوند که برخی از خواص این دو را مرور می‌کنیم.

### ۲-۱ پلی‌اتیلن

پلی‌اتیلن به گروهی از پلیمرها اطلاق می‌شود که از پلیمری شدن مونومر اتیلن به دست می‌آیند. HDPE، LDPE، MLDPE و LLDPE از پلیمرهای پرکاربرد این گروه به حساب می‌آیند. تفاوت این نوع پلیمرها در ویژگی‌های فیزیکی مانند بلورینگی، چگالی و جرم مولکولی است که هرکدام از تفاوت در نوع فرایند نشأت می‌گیرند (جدول ۱).

HDPE ساختاری خطی دارد، در حالی که LDPE شاخه‌ای است که همین مسأله منشأ تفاوت این دو پلیمر در میزان بلورینگی (Crystallinity) و انعطاف‌پذیری (Flexibility) دو پلیمر است. در مورد LLDPE باید گفت که میزان شاخه‌ای بودن آن کمتر از LDPE است. در حقیقت LLDPE از پلیمری شدن مونومر اتیلن با مونومرهایی نظیر بوتن-۱، هگزن-۱ و اکتن-۱ که

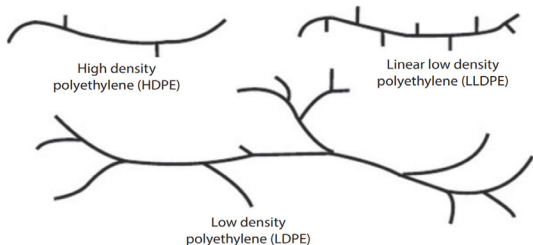
جدول ۱ انواع پلی اتیلن [۲۲]

Material	Chain Structure	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Crystallinity (%)	Process
LDPE	Branched	0.912-0.94	50	High pressure
LLDPE	Linear/less branched	0.92-0.94	50	Low pressure
HDPE	Linear	0.958	90	Low pressure

پلی اولفین شود. البته این روش راهی برای کاهش میزان تخریب زنجیرهایی می‌شود که عموماً با سازوکار شکست زنجیرها تخریب می‌شوند. به همین دلیل در فرایندهایی که تخریب، سازوکار غالب است از فشار بیشتری استفاده می‌شود.

(۴) زمان اقامت (Residence Time): این متغیر به نرخ خروجی، سرعت پیچ، طراحی پیچ و نسبت طول به قطر پیچ بستگی دارد. (۵) گاززدایی (Venting): باتوجه به این که همه مواد حاضر در واکنش نمی‌توانند به صورت صددرصد واکنش دهند؛ لازم است موادی که به صورت واکنش نداده در محیط واکنش هستند به منظور افزایش بازده واکنش مورد نظر از محیط واکنش خارج شوند. امری که تحت عنوان گاززدایی شناخته می‌شود. موادی که در حین واکنش از سامانه خارج می‌شوند عموماً به صورت گاز هستند.

(۶) پلی اولفین (Polyolefin): نوع پلی اولفین به کار رفته (PP, EP, LDPE, LLDPE, HDPE) وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و خواص رئولوژیکی آن همگی باید برای رسیدن به واکنش پیوندزنی مساعد و مطلوب، مد نظر قرار بگیرند. همچنین باید عنوان کرد که واکنش‌های جانبی نیز وابستگی تنگاتنگی با نوع پلی اولفین مورد نظر دارند.



طرح ۱ تفاوت ساختاری LDPE و LLDPE، HDPE

هرکدام منجر به خواص متفاوتی می‌شوند، به دست می‌آید (طرح ۱).

## ۲-۲ پلی پروپیلن

پلی پروپیلن یکی دیگر از پرمصرف‌ترین پلی اولفین‌ها است که از پلیمری شدن مونومر پروپیلن در فشار ۳۰۰-۵ اتمسفر و دمای ۵۰-۸۰ درجه سانتی‌گراد در محفظه واکنش پلیمری شدن انجام می‌شود. تفاوت در نوع فرایند منجر به محصولات متنوع می‌شود در جدول ۲ خواص مهم پلی پروپیلن درج شده است.

## ۳ شرایط واکنش

عوامل مؤثر زیادی می‌توانند بر بهینه کردن شرایط واکنش به منظور رسیدن به حداکثرسازی میزان پیوندزنی و کمینه کردن واکنش‌های جانبی، تأثیرگذار باشند که از بین این عوامل می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱، ۴-۷]:

(۱) بازده اختلاط (Mixing Efficiency): میزان اختلاط مونومر و آغازگر با ماتریس پلی اولفین، عاملی حیاتی برای انجام موفق واکنش است. درحالت کلی بازده واکنش به عواملی همچون طراحی پیچ، دمای مذاب، فشار، خواص رئولوژیکی پلی اولفین و میزان حلالیت مونومر و آغازگر در پلی اولفین بستگی دارد.

(۲) دما (Temperature): به طور کلی افزایش دما موجب کاهش زمان نیمه‌عمر، افزایش ثابت واکنش و افزایش میزان حلالیت مونومر در پلیمر می‌شود. همچنین این متغیر می‌تواند بر خواص رئولوژیکی پلیمر تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته باشد. البته باید توجه داشت که افزایش دما به مقدار زیاد منجر به تخریب پلی اولفین می‌شود. به همین دلیل باید حد بهینه‌ای در نظر گرفته شود (جدول ۳).

(۳) فشار (Pressure): افزایش میزان فشار می‌تواند باعث افزایش میزان حلالیت مونومر و آغازگر در

جدول ۲ خواص پلی پروپیلن [۲۳]

Properties	Value	Unit
Density	0.90	g/cm <sup>3</sup>
Melt temperature (T <sub>m</sub> )	168-172	°C
Glass transition temperature (T <sub>g</sub> )	-16	°C
Elongation	10-700	%
Heat of combustion	46.0	kJ g <sup>-1</sup>
Thermal linear expansivity	6-10	10 <sup>-5</sup> K <sup>-1</sup>
Specific heat capacity	1.93	kJ kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Solid heat capacity (Cp)	2.81	kJ/kg °C
Thermal conductivity	0.24	Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

(۱۰) طراحی پیچ اکسترودر (Screw Design): از آنجا که در این فرایندها بیش تر از اکسترودر دو پیچه استفاده می شود و طراحی این اکسترودرها عموماً به نحوی است که قسمت های مختلف آن قابل جدا کردن هستند، می توان با استفاده از این قابلیت بهترین چیدمان عناصر پیچ را از میان چیدمان های مختلف به منظور دست یابی به حداکثر میزان پیوندزنی انتخاب کرد. چرا که چیدمان این عناصر بر متغیرهای مختلف واکنش نظیر بازده اختلاط، زمان اقامت، میزان گرمای واکنش، فشار و در نهایت بازده واکنش تأثیر مستقیم خواهد داشت.

#### ۴ سازوکار واکنش

سازوکاری که می توان آن را برای واکنش پیوندزنی عنوان کرد در واقع شامل تولید رادیکال آزاد حین فرایند می شود. این رادیکال ها که عموماً توسط آغازگرهایی مانند پروکسیدها تولید می شوند مونومر مورد نظر را قادر به ایجاد پیوند با پلی اولفین می کنند، مونومرهای مرسوم، ترکیبات غیراشباع مانند مالیک انیدرید و مشتقات آن هستند. همان طور که در شکل (۲) مشهود است واکنش پیوندزنی به پلی اولفین ها با واکنش های جانبی متعددی همراه است که مهم ترین آن ها به شرح زیر است. شایان گفتن است که این واکنش ها با واکنش مطلوب همواره در رقابت هستند:

(۱) واکنش شبکه ای شدن پلی اولفین

(۲) ترکیب درشت رادیکال ها که منجر به کاهش

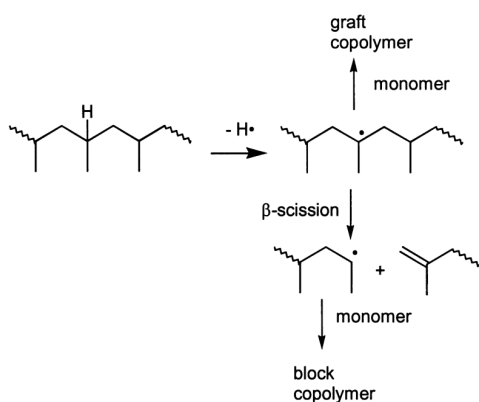
پیشروی واکنش می شود

(۷) مونومر (Monomer): مونومر در حقیقت عامل فعالی است که طی واکنش شیمیایی به پلی اولفین مورد نظر پیوند زده می شود. واکنشی که با عنوان (Grafting) شناخته می شود و در حقیقت از مهم ترین عامل در این واکنش محسوب می شود؛ به طوری که میزان حلالیت مونومر در پلی اولفین مذاب، توانایی واکنش پذیری مونومر با آغازگر و استعداد شرکت آن در واکنش های جانبی، هریک جزء عوامل تأثیرگذار بر محصول نهایی هستند.

(۸) آغازگر (Initiator): متغیرهای مرتبط با آغازگر از جمله زمان نیمه عمر، غلظت آن، میزان حلالیت آن در پلی اولفین، میزان فعالیت آن، واکنش های جانبی و ماهیت آغازگر همگی عوامل مؤثر بر میزان پیوندزنی هستند. (۹) عامل کمکی (Coagent): این عواملی به منظور بهبود میزان پیوندزنی یا کاهش اتصالات عرضی و واکنش های جانبی با مواد اولیه افزوده می شود.

جدول ۳ مقایسه دمای ذوب پلی اولفین های متداول [۲۴]

Polymer	T <sub>m</sub> (°C)
Polyethylene	135
Polypropylene	165
Polybutene-1	128
Polypentene-1	70
Polyhexene-1	-55
Polyheptene-1	-40
Polyoctene-1	-38
Polydodecene-1	45
Polyoctadecene-1	70



شکل ۳ واکنش پلی‌پروپیلن با پروکسید [۴]

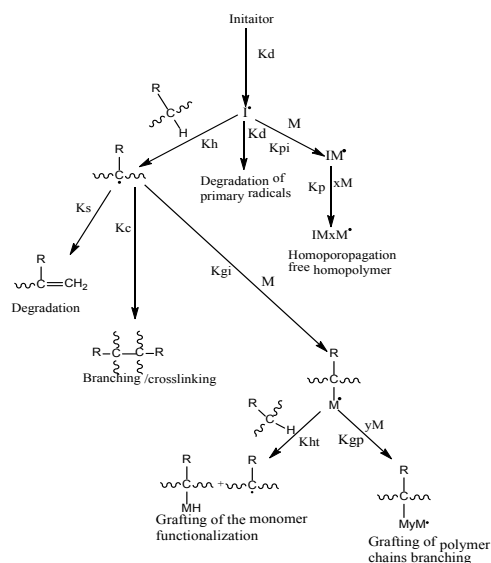
است که برای رسیدن به حداکثر میزان پیوندزنی باید تمام عوامل مؤثر بر اکستروژن واکنشی را تا حد ممکن کنترل یا بهینه کرد.

### ۵ مونومرها

تاکنون مونومرهای بسیاری با موفقیت به پلی‌اولفین‌ها پیوندزده شده‌اند که از میان آن‌ها می‌توان به مالئیک انیدرید، فومارات، متاکریلات‌ها، وینیل سیلان و استایرن اشاره کرد. غلظت مونومر، میزان حلالیت مونومر در مذاب پلیمر، فراریت مونومر، روشی که برای وارد کردن مونومر به مذاب پلیمر انتخاب می‌شود، میزان واکنش‌پذیری مونومر با پلیمر و آغازگر و همچنین استعداد مونومر برای هموپلیمر شدن، همگی عواملی کلیدی برای انتخاب مونومر برای اکستروژن واکنشی مورد نظر است. البته شرایط واکنش نیز از عوامل مؤثر بر روند واکنش است. برای مثال حداکثر دمای مجاز واکنش برای مالئیک انیدرید، متاکریلات به ترتیب ۱۵۰ و ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد گزارش شده است [۸-۱۱]. البته باید عنوان کرد که سقف دمای واکنش با افزایش غلظت مونومر یا افزایش فشار افزایش می‌یابد.

### ۵-۱ پلی‌اولفین‌های اصلاح شده با مالئیک انیدرید

پیوند زدن مالئیک انیدرید به پلی‌اولفین دارای سابقه‌ای ۴۰ ساله است به گونه‌ای که تاکنون توانسته‌اند آن را با موفقیت به پلیمرهایی نظیر LDPE, HDPE, LLDPE



شکل ۲ طرح‌واره کلی واکنش مونومر با پلی‌اولفین [۵]

(۳) تخریب ماده پلیمری در حین فرایند در اثر تنش برشی وارده به آن

(۴) هموپلیمر شدن مونومر در حین فرایند

یکی از چالش‌های اساسی در کاهش میزان واکنش‌های جانبی، کنترل شرایط دستگاهی عملیات است تا بتوان شرایط را به نحوی بهینه کرد که واکنش‌های جانبی در حداقل میزان خود باشند. برای مثال باید اشاره کرد پلیمرهایی نظیر LDPE, HDPE, LLDPE در حین فرایند اکستروژن به دلیل ترکیب رادیکال‌ها با هم، مستعد شاخه‌ای شدن یا شبکه‌ای شدن هستند (شکل ۲)، که در اثر پیش‌روی این نوع واکنش‌ها شاهد ایجاد ژل در محیط واکنش و به تبع آن افزایش گشتاور دستگاه خواهیم بود که مطلوب نیست؛ چرا که موجب صرف انرژی بیشتر و نیز تولید محصول بی کیفیت‌تر خواهد شد. البته باید عنوان کرد که خود پدیده پیوندزنی موجب افزایش گرانی مذاب و در نتیجه مستلزم ایجاد گشتاوری بیش‌تر برای اختلاط خواهد بود. بنابراین باید محتاطانه با افزایش میزان گشتاور روبه‌رو شد. در حالی که پلی‌پروپیلن (PP) بیش‌تر از آن که متحمل واکنش‌های شاخه‌ای شدن یا شبکه‌ای شدن شود، مستعد واکنش تخریبی است که در آن رادیکال‌های ایجاد شده در حین واکنش با شکست بتا ( $\beta$ -scission) مواجه می‌شوند که تحت عنوان "کنترل رئولوژی" شناخته می‌شود (شکل ۳). بدیهی

همچنین محققان دریافته‌اند که با افزایش استایرن، علاوه بر افزایش درصد پیوندزنی شاخص جریان مذاب نیز روندی کاهشی از خود نشان می‌دهد که به نوبه خود صرفه‌جویی در انرژی محسوب می‌شود [۱۴، ۱۵]. تحقیق مشابه نشان داده که در صورت استفاده از یک درصد به نسبت زیاد مالئیک‌انیدرید، افزایش میزان دور پیچ (Screw) منجر به افزایش درصد پیوندزنی و کاهش میزان شاخص جریان مذاب (MFI) خواهد شد. این در حالی است که در همین تحقیق، محققان نتایج معکوس همین گزارش را در صورت استفاده از میزان کمی مالئیک‌انیدرید استنتاج کرده‌اند [۱۶]. باید خاطر نشان کرد که میزان درصد آغازگر مورد استفاده و مونومر مورد نظر هر دو روی خواصی نظیر شاخص جریان مذاب (MFI) و میزان پیوند تشکیل شده در محصول اثر مستقیم دارند که این مورد در اشکال ۴ و ۵ مشهود است.

#### ب) پلی‌اتیلن

پیوند زدن مالئیک‌انیدرید به انواع پلی‌اتیلن همواره یکی از علایق محققان و مهندسان در دهه‌های اخیر بوده است، چرا که با توجه به کاربرد روز افزون این پلیمر و همچنین خاصیت ضد قطبی آن این نیاز احساس می‌شود که باید به طریقی خاصیت قطبی به این پلیمر بخشید. از طرفی با مقایسه پلی‌اتیلن با سایر پلی‌اولفین‌ها نظیر پلی‌پروپیلن شاهد پدیده ایجاد اتصالات عرضی (Crosslink)، به عنوان واکنش جانبی غالب هستیم؛ چرا که در واکنش مربوط به پلی‌پروپیلن واکنش جانبی غالب، شکست زنجیر (Chain Scission)

و PP پیوند بزنند؛ به نحوی که این واکنش هم در سامانه‌های پیوسته (Extruder) و هم در سامانه‌های ناپیوسته (Internal Mixer) قابل انجام است.

فرایند پیوندزنی مالئیک‌انیدرید به پلی‌اولفین از سه جنبه قابل بررسی است:

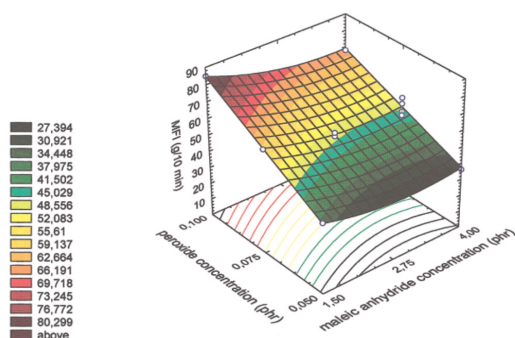
(۱) عاملیت مالئیک‌انیدرید و امکان تشکیل لیگو-مالئیک‌انیدرید: در ابتدا تصور می‌شد که ذرات مالئیک‌انیدرید به صورت جداگانه بر روی زنجیرهای پلی‌اولفین قرار می‌گیرند؛ اما با بررسی بیش‌تر این دیدگاه تغییر کرد.

(۲) توزیع مالئیک‌انیدرید در طول زنجیرهای پلیمری

(۳) ارتباط بین ماهیت، میزان پیوندزنی و بقیه جنبه‌های ساختاری پلی‌اولفین (مانند وزن مولکولی، چندتوزیعی و میزان شاخه‌ای بودن)

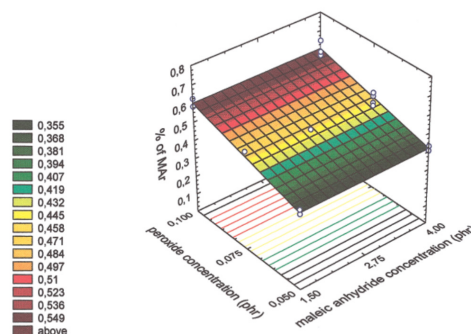
#### الف) پلی‌پروپیلن

پیوند زدن پلی‌پروپیلن نسبت به بقیه پلی‌اولفین‌ها دارای سابقه طولانی‌تری است [۱۲، ۱۳]. این امر مانند بقیه پلی‌اولفین‌ها نیازمند پروکسید است. پلی‌پروپیلن در حضور پروکسید متحمل شکست زنجیر می‌شود (Chain Scission)، پس باید شرایط واکنش و نوع پروکسید را به گونه‌ای انتخاب کرد که واکنش جانبی کمتر دخیل باشد. عموماً پروکسیدهایی مانند دی‌کیومیل‌پرکسید (DCP) به دلیل زمان نیمه‌عمر مناسب واکنش انتخاب می‌شوند. برخی از تحقیقات نشان داده‌اند که برای افزایش درصد پیوندزنی می‌توان از کمک عامل (Coagent) استایرن که الکترون‌دهنده است (Electron Donor) استفاده کرد،



شکل ۵ بررسی اثر میزان مالئیک‌انیدرید و پروکسید بر میزان شاخص

جریان مذاب [۱۵]



شکل ۴ اثر درصد مالئیک‌انیدرید و پروکسید بر میزان پیوندزنی [۱۵]

جدول ۴ اثر شرایط فرایند مختلف بر میزان پیوندزنی و واکنش‌های جانبی [۴]

شرایط	حداقل سازی			حداکثر سازی
	اتصالات عرضی	شکست زنجیر	جور پلیمر شدن	پیوندزنی
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

شده معمولاً در محدوده ۳-۱ درصد گزارش شده است؛ اندازه‌گیری همین مقدار کم، چالش محسوب می‌شود. در ثانی بیش‌تر پلی‌اولفین‌ها علی‌رغم داشتن حلال، حلالیت کمی دارند که این خود عملاً انجام برخی آزمایش‌های شناسایی دقیق مانند تیتراژ را سخت‌تر خواهد کرد [۴]. با این حال در ادامه به برخی از روش‌های مرسوم اشاره می‌شود.

### ۵-۳-۱ روش شیمیایی

در این روش ابتدا پلیمر مورد نظر را در حلال مناسب حل می‌کنیم تا میزان مونومر آزاد موجود ته‌نشین شود، سپس با حرارت دادن و تیتراژ کردن آن، می‌توان در مورد میزان مونومر پیوند زده شده به ارزیابی نهایی رسید [۴، ۲۰].

### ۵-۳-۲ طیف سنجی مادون قرمز

طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، روشی مرسوم برای ارزیابی میزان پیوند انجام شده به ساختار پلی‌اولفین است. در بیشتر پژوهش‌ها از این طیف‌سنجی به عنوان معیاری برای نتیجه‌گیری نهایی استفاده شده است [۴، ۱۵، ۱۹-۲۱]. در این روش هر پیوند متناسب با ماهیتی که دارد قله منحصر به فرد خود را نشان می‌دهد (جدول ۵).

### ۵-۳-۳ روش رزونانس مغناطیسی هسته

مزیت روش رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) نسبت به بقیه روش‌ها بالاتر بودن میزان دقت آن است که به دو روش قابل انجام است. ۱- هیدروژنی (H NMR) ۲- کربنی (C NMR). اما همان‌طور که عنوان شد این روش به دلیل پایین بودن محدوده میزان پیوندزنی با

است [۱، ۴، ۵]. با این تفاسیر باید شرایطی را برای اکستروژن واکنشی در پلی‌اتیلن به وجود آورد که حداقل میزان اتصالات عرضی را داشته باشیم [۱۷، ۱۸].

### ۵-۲ پلی‌اولفین‌های اصلاح شده با ترکیبات اکریلاتی

ترکیبات اکریلاتی نیز یکی از مونومرهای شناخته شده برای پیوند زدن به پلی‌اولفین‌ها به شمار می‌آیند. در بیش‌تر پژوهش‌ها، محققان از ترکیب‌های ساده این خانواده نظیر متاکریلات‌ها برای پیوند زدن به پلی‌اولفین مورد نظر استفاده کرده‌اند. در این واکنش‌ها همانند واکنش‌های مشابه از آغازگر برای شروع و پیشروی واکنش‌ها استفاده می‌شود. آغازگرهای مورد استفاده عموماً ترکیب‌های پروکسیدی مانند دی‌کیومیل پروکسید یا ترکیب‌های مشابه هستند [۴]. برخی محققان برآنند که با استفاده از سامانه اکستروژن واکنشی، شرایطی را فراهم آورند که پیوند زدن و آلیاژ کردن را به صورت هم‌زمان انجام دهند. مزیت این کار علاوه بر صرفه اقتصادی و سرعت انجام کار، قابلیت پیوند زدن ترکیبات پیچیده‌تر به پلی‌اولفین است [۱۲، ۱۹].

### ۵-۳ روش‌های مشخصه‌یابی

روش‌های مشخصه‌یابی (Characterization) عموماً با محدودیت‌های خاصی همراه هستند. اندازه‌گیری میزان مونومر پیوند زده شده نیز از این قاعده مستثنی نیست. به صورت کلی در اندازه‌گیری میزان مونومر پیوند زده شده در حین اکستروژن واکنشی با چند چالش مهم برخورد خواهیم کرد. در مرحله اول چون میزان مونومر پیوند زده شده با توجه به پژوهش‌های انجام

جدول ۵ قله FTIR مربوط به مواد مرسوم پیوندزده شده به پلی‌اولفین‌ها [۴]

Grafted monomer	Functional group	Comment	IR band(s) $\text{cm}^{-1}$ <sup>a</sup>
MAH	C=O	Single unit	1792 <sup>b</sup> , 1860
MAH	C=O	Attributed to oligo(MAH), also $\alpha$ , $\beta$ -unsaturated anhydride	1784 <sup>b</sup> , 1860
Maleic acid	C=O		1713
DBM	C=O		1736
GMA	C=O		1730
HEMA	C=O, OH		1730, 3420
AA	C=O		1710
VTMS	C-OSiMe <sub>3</sub>		799, 1088, 1192
IPO	-C(O-)(=N-)		1658
Oxazoline (2)	-C(O-)(=N-), C=O		1671, 1734

### ۶ نتیجه‌گیری

پیوند زدن مونومر قطبی، روشی مناسب برای بهبود ضعف پلی‌اولفین‌های غیرقطبی است که می‌تواند قابلیت‌هایی نظیر ۱- امکان آلیاژ شدن با پلیمرهای قطبی نظیر نایلون‌ها، ۲- افزایش میزان چسبندگی به سطوح فلزی و ۳- استفاده به عنوان سازگارکننده (Compatibilizer) در آلیاژهای پلیمری را فراهم آورد.

محدودیت‌هایی همراه است؛ چرا که برخی پیوندهای موجود در ماده یا ساختار بلوری موجود در ماهیت پلیمر، ممکن است منجر به نشان دادن قله‌هایی شود که نتیجه آن ایجاد اشتباه در تفسیر قله‌های موجود است [۴].



## مراجع

- Xanthos M., *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, Hanser Publishers (Germany), **1992**.
- Tzoganakis C., *Reactive Extrusion of Polymers: A Review*, *Advances in Polymer Technology*, 4, 321-330, **1989**.
- Razavi Aghjeh M., Nazockdast H., Assempour H., Parameters Affecting the Free-radical Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Linear Low-density Polyethylene in an Internal Mixer, *Journal of Applied Polymer Science*, 1, 141-149, **2006**.
- Moad G., *The Synthesis of Polyolefin Graft Copolymers by Reactive Extrusion*, TCI, **1998**.
- Passaglia E., Coiai S., and Augier S., Control of Macromolecular Architecture During the Reactive Functionalization in the Melt of Olefin Polymers, *Progress in Polymer Science*, 9, 911-947, **2009**.
- Janssen L., *Reactive Extrusion Systems*, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- Chung T M., *Functionalization of Polyolefins*, 1st Edition, U.S.A, **2002**.
- Zhu Y., An L., and Jiang W. Monte Carlo Simulation of the Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene at Higher Temperature, *Macromolecules*, 10, 3714-3720, **2003**.
- Wu W., *Mechanistic Studies of Radical-mediated Polyolefin Modifications*, Queen's University, Canada, **2009**.
- Moad G., Solomon D H., *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Edition, U.S.A, **2006**.
- Brandrup, J., Immergut, E.H., *Handbook Polymer*, Eds. Wiley, 3rd Edition, New York, **1989**.
- Oromehie A, Hashemi S. A., Meldrum I. G., Waters D. N., Functionalisation of Polypropylene with Maleic Anhydride and Acrylic Acid for Compatibilising Blends of Polypropylene with Poly (Ethylene Terephthalate), *Polymer International*, 1, 117-120, **1997**.
- Krause-Sammartino L., Lucas J. C., Reboredo M. M., Aranguren M. I., Maleic Anhydride Grafting of Polypropylene: Peroxide and Solvent Effects, *Plastics, Rubber and Composites*, 3, 117-123, **2006**.
- Li Y., Xie X-M., Guo B-H., Study on Styrene-assisted Melt Free-radical Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene, *Polymer*, 8, 3419-3425, **2001**.
- Bettini S., Ruvolo Filho A., Styrene-assisted Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 3, 1430-1438, **2008**.
- Bettini S., Agnelli J., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. II. Effect of Rotor Speed and Reaction Time, *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 256-263, **1999**.
- Samay G., Nagy T., White J L., Grafting Maleic Anhydride and Comonomers onto Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, 11, 1423-1433, **1995**.
- Li C., Zhang Y., Zhang Y., Melt Grafting of Maleic Anhydride onto Low-density Polyethylene/polypropylene Blends, *Polymer Testing*, 2, 191-195, **2003**.
- Jahani Y., Goudarzian N., Rheology and Morphology of Polypropylene in Situ Grafted and Blended with Methyl Methacrylate/n-buthylacrylate Copolymer, **2015**.
- Gaylord N. G., Kumar V., Mehta R., Tazi M., High Density Polyethylene-g-maleic Anhydride Preparation in Presence of Electron Donors, *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 359-371, **1989**.
- Bettini S., Agnelli J., Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion, *Journal of Applied Polymer Science*, 13, 2706-2717, **2002**.
- Chanda M., Roy S. K., *Industrial Polymers, Specialty Polymers, and Their Applications*, CRC press, Chanda, **2008**.
- Subramanian M. N., *Polymer Blends and Composites: Chemistry and Technology*, John Wiley & Sons, U.S.A, **2017**.
- Kaminsky W., Polyolefins, in *Handbook of Polymer Synthesis*, CRC Press, 11-82, U.S.A, **2004**.

