

واکنش مالئیک انیدرید با پلی اتیلن سنگین و تهیه پلی اتیلن مقاوم با استفاده از کلسیم کربنات

Maleic Anhydride Reaction of HDPE and Preparation of High Impact HDPE by Using Calcium Carbonate

محمدعلی سمسارزاده^۱، محمود محرابزاده^۲، محمد صالحی^۱

۱- دانشگاه تربیت مدرس، گروه پلیمر، ۲- پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۷/۷/۸، پذیرش: ۷۸/۲/۲۰

چکیده

پلی اتیلن سنگین با مالئیک انیدرید در دو سیستم محلول و توده واکنش می‌دهد. این واکنش به صورت پیوسته یا ناپیوسته و با استفاده از آغازگر یا اکسیژن انجام می‌گیرد. در این واکنش، با تشکیل مراکز فعال و شکست پیوند به صورت گسستگی از نوع بتا، مونومر یا پلیمر ترکیب می‌شود و با آن پیوند ایجاد می‌کند. با مشخص شدن تعداد مراکز فعال در سیستم محلول یا توده برای تهیه پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید از اکستروژن استفاده می‌شود. محصول قبل از ژل شدن مخلوط تولید می‌گردد که با استفاده از کلسیم کربنات مقاوم می‌شود و به این ترتیب مقاومت در برابر ضربه تا ده درصد افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: مالئیک انیدرید، پلی اتیلن سنگین، کلسیم کربنات، پلیمر شدن توده، سیستم محلول

Key Words: maleic anhydrid, high density polyethylene, calcium carbonate, bulk polymerization, solution system

مقدمه

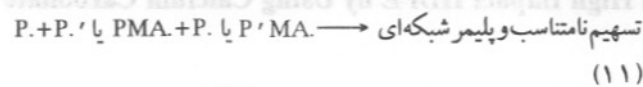
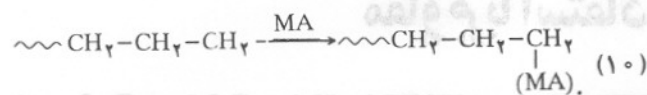
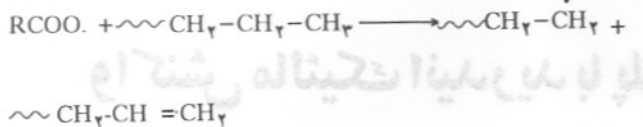
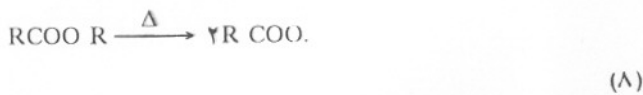
امروزه، تعداد زیادی از ترکیبات پلی‌اولفینی با مالئیک انیدرید پلیمرهای پیوندی تشکیل می‌دهند. در صنعت، به منظور بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی یا سازگاری از سیستمهای دو جزئی از نوع پلی‌اولفینها، پلی‌آمیدها، پلی‌استرها یا الاستومرها استفاده می‌شود که با بکارگیری پرکننده‌ها می‌توان خواص مکانیکی بهتری در آنها بوجود آورد [۱، ۲].

یکی از مسائل مهم در ساخت پلیمرهای پیوند خورده، انتخاب مواد و نوع سیستم به صورت محلول یا توده و به شکل پیوسته یا ناپیوسته است. این سیستمها باید از نظر سینتیکی نیز بررسی و با توجه به زمان، دما و غلظت مونومر یا آغازگر کنترل شوند تا محصول مناسب

بدست آید. در یک واکنش با کنترل تعداد مراکز فعال از تولید شبکه یا ژل، که مانع کاربرد و ساخت این مواد در صنعت می‌شود، می‌توان جلوگیری کرد [۳، ۴].

در این پژوهش، واکنش پلی اتیلن سنگین (HDPE) با مالئیک انیدرید در سیستم محلول و توده به صورتهای پیوسته و ناپیوسته بررسی شده و اثر عوامل مختلف مانند غلظت مالئیک انیدرید، آغازگر اکسیژن یا عوامل سینتیکی دیگر مانند زمان و دما مشخص شده است. بدین ترتیب، با مشخص کردن نوع واکنش، سینتیک و مراکز فعال می‌توان نوع محصول را مشخص و کنترل کرد. از نتایج تشخیص مراکز فعال پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید استفاده می‌شود تا محصولی با مقاومت بیشتر در برابر ضربه با استفاده از پرکننده کلسیم کربنات ساخته شود.

واکنشهای ۵ تا ۷ را می توان به صورت دقیقتری یعنی واکنشهای ۱۲-۸ نوشت.



با توجه به واکنشهای رادیکالی، معادله‌های سینتیکی مربوط به واکنش پیشرفت و سرعت پلیمر شدن واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \left(\frac{r_i}{2k_t} \right)^{1/2} [M] \quad (13)$$

$$r_i = 2f k_d [I] \approx 2k_d [I] \quad (14)$$

$$R_p = k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} [I] [M] \quad (15)$$

که در این معادله‌ها R_p سرعت پیشرفت واکنش پیوندزنی، r_i سرعت تجزیه آغازگر، k_p ثابت سرعت واکنش پیشرفت، k_d ثابت سرعت واکنش تجزیه آغازگر و k_t ثابت سرعت واکنش پایان است. اگر غلظت آغازگر ثابت در نظر گرفته شود، معادله ۱۵ را می توان به صورت زیر نوشت:

$$k_p \left(\frac{k_d}{k_t} \right)^{1/2} = K \quad (16)$$

$$R_p = K[M] \quad (17)$$

با توجه به این فرضیات، در درصدهای تبدیل کم، از این معادله‌ها به منظور محاسبه ثابت سرعت و سرعت واکنش در سیستمهای محلول و توده به صورتهای ناپیوسته (در مخلوط کن) یا پیوسته (در اکسترودر) تا رسیدن به حداکثر پیوند خوردگی در قسمت اول واکنش استفاده شده است.

تجربی

پلی اتیلن سنگین بکار برده شده از نوع I_۳ مجتمع پتروشیمی اراک با MFI=۲۳g/۱۰min است. مالئیک انیدرید از نوع مرک با درجه خلوص

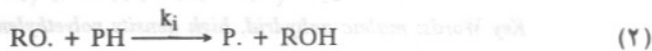
در ایران نیز ساخت این گونه محصولات، به علت تولید صنعتی پلی اتیلن سنگین و پلی اولفینهای دیگر و همچنین واردات مواد پلیمری مشابه با خواص مکانیکی مناسب و مقاوم، مورد توجه صنعت قرار گرفته است. همچنین، استفاده از تکنولوژی جدید وولکانیزه کردن دینامیکی سیستمهای دوجزئی مقاوم و الاستومری به منظور ساخت و تولید وسایل، قطعات و روکشهای مقاوم از نظر تولیدی مطرح شده است. بنابراین، برای شناخت و بررسی این روش از نظر سینتیکی و شناخت و ارائه نظریه‌های جدید با توجه به مراکز فعال در سیستمهای محلول یا توده و به صورتهای پیوسته و ناپیوسته نتایج تجربی بدست آمده، ساخت محصول بدون تشکیل ژل ضروری بنظر می‌رسد، تا با توجه به زمان، دما، درصد تبدیل برای کاربردهای صنعتی از آنها استفاده شود. در این مقاله، نتایج بررسیهای انجام شده در این زمینه گزارش می‌شود.

مکانیسم واکنش پیوند خوردن مالئیک انیدرید به پلی اتیلن سنگین واکنش پیوند خوردن مالئیک انیدرید به پلی اتیلن در اثر تشکیل رادیکالهای آزاد و تجزیه گرمایی پروکسید و ترکیب رادیکالهای بدست آمده با پلی اتیلن دارای سه مرحله است:

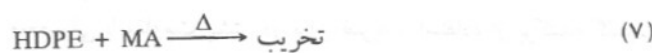
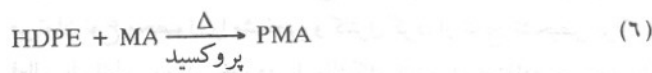
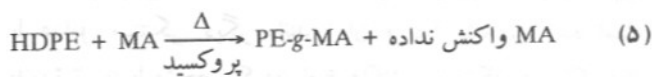
۱- تجزیه آغازگر،

۲- واکنش رادیکالهای آزاد با پلی اتیلن به صورت پیوندزنی و

۳-۴- مرحله پایان واکنش رادیکالهای فعال پلیمری و بدست آمدن پلیمر پیوندخورده که این مراحل به صورت معادله‌های زیر نوشته می‌شود:



علاوه بر واکنشهای پیوندزنی، در مرحله پیشرفت واکنشهای مهم دیگری نیز وجود دارد که به صورت زیر نوشته می‌شود:



نمونه خشک در ۲۵ ml دی کلروبنزن در دمای ۱۰۰°C حل می شود و تیتراسیون در همین دما با استفاده از محلول ۰/۰۱ N سود در اتانول و در مجاورت معرف آبی تیمول انجام می گیرد. در روش طیف نمایی FTIR از فیلم استفاده می شود و نمونه با ضخامت ۱۰۹-۸۰ μm در دمای ۱۸۰°C زیر فشار بیش از ۵ تن قرار می گیرد و سپس، در آون خلاء به مدت ۱۶ h در دمای ۵۰°C خشک می گردد. محاسبه درصد پیوند خوردگی مونومر در HDPE با استفاده از طول موج مالئیک انیدرید صورت می گیرد.

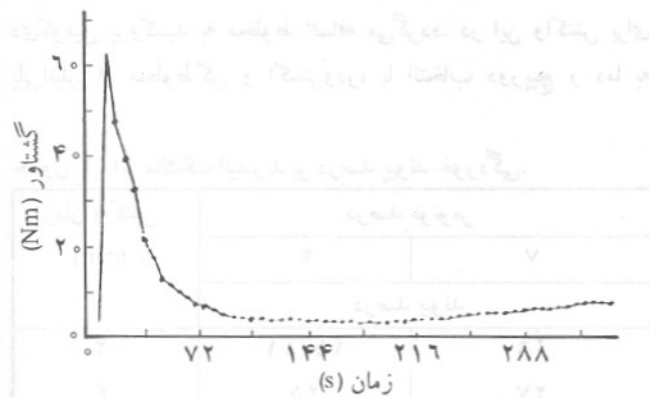
در این روش منحنی طیف به صورت گاوسی در نظر گرفته می شود و در حالت ایده آل منحنی جذب و طول موج λ نسبت به مقدار ماکسیم آن (λ_{max}) و انحراف آماری استاندارد آن (σ) با در نظر گرفتن ثابتهای C_A و ضریب ε_A مطابق با معادله ۱۸ نوشته می شود. شکل ۱ تغییرات اصلی و افزایش جذب در منحنی اصلی نمونه هایی از پلیمر پیوندی پلی اتیلن با مالئیک انیدرید را نشان می دهد [۵].

$$A_A = \frac{C_A \epsilon_A}{\sigma \sqrt{2\pi}} (\lambda - \lambda_{max})^2 / 2\sigma^2 \quad (18)$$

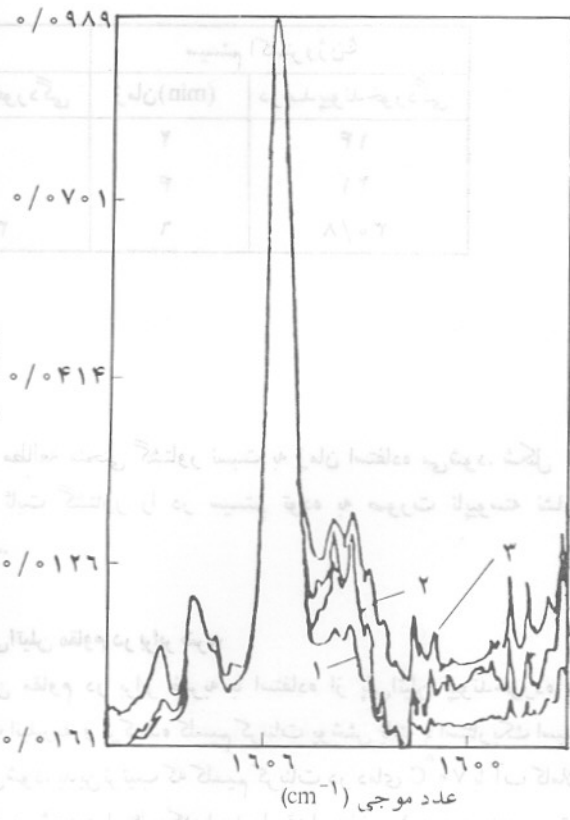
منحنی جذب از معادله ۱۸ با محاسبه درصد مالئیک انیدرید پیوند زده شده براساس طول موج جذب آن رسم می شود و درصد مالئیک انیدرید پیوند زده شده با توجه به میزان جذب آن در ۱۷۵۰-۱۸۳۰ cm⁻¹ نسبت به جذب استاندارد داخلی در ۷۶۰-۶۸۰ cm⁻¹ مطابق با معادله ۱۹ محاسبه می شود [۴].

$$\%MA = (211) \frac{A_{1830} + 0 / A_{1750} - 1660}{A_{760} - 680} \quad (19)$$

اندازه گیری خواص مکانیکی پلی اتیلن مقاوم در برابر ضربه استحکام کششی نمونه های پیوند خورده با مالئیک انیدرید، مطابق با استاندارد ASTM D ۶۳۸-۷۹ و با استفاده از دستگاه اندازه گیری



شکل ۲ - تغییرات گشتاور در سیستم توده به صورت ناپیوسته بر حسب زمان.



شکل ۱ - نسبت افزایش جذب در ۱۷۵۰-۱۸۳۰ cm⁻¹ در پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید.

۹۹ درصد و آغاز گردی کومیل پروکسید با درجه خلوص ۹۹ درصد است. کلسیم کربنات بکار برده شده نیز دارای درجه خلوص ۹۰ درصد است. زایلن از شرکت مرک در سیستم محلول بکار برده شده و واکنش در دمای ۱۳۴°C در یک بالن سه دهانه انجام گرفته است. در سیستم توده به صورت ناپیوسته از مخلوط کن هک در دمای ۱۸۰°C با سرعتهای ۳۰ و ۶۰ rpm استفاده شده و در سیستم پیوسته از اکسترودر دو پیچی هم جهت با کنترل دما و سرعت استفاده شده است.

نتایج

تعیین میزان پیوند خوردگی مالئیک انیدرید میزان پیوند خوردگی مالئیک انیدرید به پلی اتیلن با استفاده از روش یعنی تیتراسیون و طیف نمایی با تعیین طیف جذبی FTIR انجام گرفته و نتایج دارای دقت عمل و تکرار پذیری لازم است [۴]. در روش تیتراسیون، نمونه ابتدا با استون کاملاً شسته می شود، بطوری که تمام مالئیک انیدرید باقیمانده کاملاً جدا می شود. سپس، ۰/۲ تا ۰/۳ از

جدول ۱- اثر مالئیک انیدرید و درصد پیوند خوردگی در پلی اتیلن.

| سیستم اکستروژن | | سیستم مخلوط ^ب | | سیستم محلول ^{الف} | |
|-------------------|------------|--------------------------|------------|----------------------------|------------|
| درصد پیوند خوردگی | زمان (min) | درصد پیوند خوردگی | زمان (min) | درصد پیوند خوردگی | زمان (min) |
| ۱۴ | ۲ | ۱۶ | ۲ | ۹/۱ | ۲ |
| ۲۱ | ۴ | ۲۷ | ۴ | ۱۱/۵ | ۴ |
| ۳۰/۸ | ۶ | ۳۷/۱ | ۶ | ۲۷ | ۸ |

(الف) HDPE ۵g، ۱۵/۵ درصد DCP و ۴ درصد وزنی MA در 60°C .

(ب) ۷ درصد وزنی مونومر MA در 180°C - 145°C .

(ج) 181°C - 186°C و سرعت ۲۰rpm.

منظور مطالعه منحنی گشتاور نسبت به زمان استفاده می شود. شکل ۲ مقدار ثابت گشتاور را در سیستم توده به صورت ناپیوسته نشان می دهد.

تهیه پلی اتیلن مقاوم در برابر ضربه

پلی اتیلن مقاوم در برابر ضربه با استفاده از پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید و پرکننده کلسیم کربنات پوشش یافته با استتاریک اسید تهیه می شود. بدین ترتیب که کلسیم کربنات در دمای 70°C با آب کاملاً مخلوط می شود و استتاریک اسید با مقدار وزنی ۱ درصد به صورت مذاب آماده و در هر ۱۵ دقیقه به میزان ۵ درصد به سیستم اضافه می گردد. سپس، محصول پوشش یافته با اسید، پس از ۳ دقیقه جداسازی و تحت خلاء خشک می شود.

تعیین درصد پیوند خوردگی مالئیک انیدرید

نمونه های پیوند خورده با مالئیک انیدرید با استفاده از زایلن و استون خالص سازی و تا ۴ مرتبه نمونه با استون شسته می شود تا مالئیک انیدرید واکنش نداده کاملاً جدا شود. نمونه خالص به مدت ۱۶ h در دمای 50°C خشک می گردد و ۲/۰ تا ۳/۰ g از نمونه خشک در ۲۵ cc کلروبنزن و اتانول (با نسبت ۱:۹) در دمای 100°C حل می شود و با محلول ۵ N سود در اتانول در مجاورت شناساگر آبی تیمول تیر می شود و با استفاده از نتایج حاصل درصد پیوند خوردگی محاسبه می گردد.

جدول ۳- تغییر گرانی سیستم محلول در واکنش پیوندزنی مالئیک انیدرید HDPE با افزایش غلظت مونومر در ۳۰ دقیقه پس از آغاز واکنش.

| درصد مونومر | درصد پیوند خوردگی | گرانی ذاتی (dL/g) |
|-------------|-------------------|-------------------|
| ۲ | ۹/۱ | ۰/۴۴ |
| ۴ | ۱۲/۱ | ۰/۴۶ |

استحکام کششی ساخت اینسترون مدل ۱۲۲۱ انجام شده است. مقاومت در برابر ضربه با استفاده از دستگاه اندازه گیری استحکام ضربه ای ساخت زوئیک مدل ۱۰-۳۴ مطابق با استاندارد ASTM D ۲۵۶-۷۳ انجام گرفته و میانگین حداقل ۶ نمونه گزارش شده است.

واکنش پلی اتیلن با مالئیک انیدرید در سیستم محلول

در این روش پلی اتیلن در زایلن جوشان کاملاً حل می شود و سپس، مالئیک انیدرید محلول در ۵cc زایلن به آن اضافه می گردد و دی کومیل پروکسید نیز به صورت مشابهی در ۵cc زایلن حل و به محلول اضافه می شود. واکنش با مخلوط کردن در اتمسفر N_2 و رفلاکس ادامه می یابد. پلیمر پیوند خورده با استفاده از استون رسوب داده می شود و پس از جداسازی آن در دمای 50°C در آون خشک می گردد.

واکنش پلی اتیلن با مالئیک انیدرید در سیستم توده به صورت ناپیوسته در این روش پلی اتیلن در مخلوط کن کاملاً ذوب می شود (حدود دو دقیقه) تا گشتاور به مقدار ثابتی برسد. سپس، مقدار معینی مالئیک انیدرید به آن اضافه می شود و پس از مخلوط شدن، آغازگر دی کومیل پروکسید به مخلوط اضافه می گردد. در این واکنش برای پلی اتیلن از مخلوط کن و اکسترودر، با انتخاب دورپیچ و دما به

جدول ۲- اثر مالئیک انیدرید بر درصد پیوند خوردگی.

| درصد مونومر | | زمان واکنش (min) |
|-------------|------|------------------|
| ۴ | ۷ | |
| درصد پیوند | | |
| ۱۵/۱۱ | ۱۶ | ۲ |
| ۲۵ | ۲۷ | ۴ |
| ۳۴/۵ | ۳۷/۱ | ۶ |

جدول ۶- اثر اکسیژن در واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید.

| درصد پیوند خوردگی | | زمان (min) |
|-------------------|--------|------------|
| در نیتروژن | در هوا | |
| ۵ | ۵ | ۳۰ |
| ۷/۵ | ۹ | ۶۰ |
| ۱۲/۵ | ۱۴ | ۹۰ |
| ۱۴/۵ | ۱۷/۵ | ۱۲۰ |

تغییرات زیادی در گرانیوی مشاهده نمی شود (جدول ۳).

اثر زمان واکنش
اثر زمان واکنش در مورد سه سیستم محلول و توده به صورت پیوسته و ناپیوسته، با در نظر گرفتن مقدار مشخصی مالئیک انیدرید، پلیمر و آغازگر بررسی شده و نتایج آن در جدول ۵ نشان داده شده است. با استفاده از رگرسیون، ثابتهای واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید در سیستمهای مختلف با توجه به زمان اولیه آزمایشها و تارسیدن به نقطه ماکسیمم محاسبه شده است. نتایج محاسبات به صورت زیر است:

$$K_{\text{اکترودر}} = 0.69 \text{ min}^{-1}$$

$$K_{\text{مخلوط کن}} = 0.67 \text{ min}^{-1}$$

$$K_{\text{محلول}} = 0.91 \text{ h}^{-1}$$

اثر اکسیژن بر واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید به صورت مشابهی در جدولهای ۶ و ۷ نشان داده شده است.

اثر آغازگر
اثر آغازگر در سیستم محلول و توده بصورت پیوسته در جدول ۸ نشان

جدول ۴- تغییر درصد مونومر در واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید ۴ دقیقه پس از آغاز واکنش.

| درصد پیوند خوردگی | درصد غلظت مونومر |
|-------------------|------------------|
| ۹/۱ | ۲ |
| ۱۱/۵ | ۴ |
| ۲۷ | ۸ |

$$100 \times \frac{y}{\text{وزن انیدرید اولیه}} = \text{درصد پیوند خوردگی}$$

$$y = \frac{xM_{MA}}{2M_{NaOH}}$$

$$x = V_x N_x M_{NaOH}$$

که در این معادلهها V حجم، N نرمالیه و M وزن مولکولی سود است.

تعیین وزن مولکولی با استفاده از گرانیوی و خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر پیوند خورده

پلی اتیلن HDPE به مقدار ۰/۰۵ g در دی کلروبنزن جوشان حل می شود و گرانیوی نسبی آن با استفاده از گرانیوی سنج آبلهود در دمای حل شدن HDPE پیوند خورده در حلال دی کلروبنزن (دمای جوش ۱۳۵ °C) اندازه گیری می شود.

اثر غلظت مونومر

اثر غلظت مونومر در سیستمهای محلول و توده به صورت پیوسته و ناپیوسته با در نظر گرفتن زمان، بررسی و نتایج حاصل به صورت درصد پیوند خوردگی و گرانیوی در جدولهای ۴-۱ نشان داده شده است. با افزایش غلظت مونومر، درصد پیوند خوردگی نیز افزایش می یابد (جدول ۴)، در حالی که با افزایش زمان واکنش از ۴ به ۳۰ دقیقه

جدول ۵- اثر زمان بر پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید.

| سیستم توده پیوسته | | سیستم توده ناپیوسته | | سیستم محلول الف | |
|-------------------|------------|---------------------|------------|-----------------|------------|
| درصد پیوند | زمان (min) | درصد پیوند | زمان (min) | درصد پیوند | زمان (min) |
| ۸ | ۱/۳ | ۱۵/۱ | ۲ | ۶/۵ | ۳۰ |
| ۱۲/۲ | ۲/۱۵ | ۲۵ | ۴ | ۱۱/۵ | ۶۰ |
| ۱۶/۳ | ۳ | ۳۴/۵ | ۶ | ۱۴ | ۹۰ |
| ۲۰/۱ | ۳/۴۵ | - | - | ۱۷ | ۱۲۰ |

(الف) ۵g HDPE، ۰/۱۵ درصد DCP، ۴ درصد وزنی MA در ۱۳۴ °C.

(ب) ۶۰g HDPE، ۰/۱۵ درصد DCP، ۴ درصد وزنی MA در ۱۸۰-۱۴۵ °C.

(ج) ۸۰۰g HDPE، ۰/۱ درصد DCP، ۴ درصد وزنی MA در ۱۸۰-۱۴۵ °C.

جدول ۷- اثر اکسیژن بر واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید

| زمان (min) | درصد پیوند خوردگی | |
|------------|-------------------|--------|
| | در نیتروژن | در هوا |
| ۳۰ | ۵ | ۵ |
| ۶۰ | ۷/۵ | ۹ |
| ۹۰ | ۱۲/۵ | ۱۴ |
| ۱۲۰ | ۱۴/۵ | ۱۷/۵ |

جدول ۹- تغییرات گرانیوی ذاتی پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید با زمان واکنش در سیستم محلول.

| زمان واکنش (min) | درصد پیوند خوردگی | گرانیوی ذاتی |
|------------------|-------------------|--------------|
| ۳۰ | ۱۲/۱ | ۰/۴۶ |
| ۶۰ | ۱۴/۲ | ۰/۳۹ |
| ۹۰ | ۱۶/۲ | ۰/۳۶ |

۱۲/۱ به ۱۶/۲ افزایش می‌یابد، بنابراین با معادل قرار دادن وزن مولکولی، حداکثر مراکز فعال پلیمر معادل ۲۶ محاسبه می‌شود، در حالی که در سیستم توده، به صورت ناپیوسته، تعداد این مراکز بمراتب کمتر است و مقدار آن معادل ۶ محاسبه شده است. جدول ۱۰ مراکز فعال و میزان پیوند خوردگی در سیستم توده را نشان می‌دهد. درباره این سیستم بطور کامل در مقاله‌ای دیگر بحث شده است [۵].

از طرفی، با افزایش گرانیوی در حالت‌های توده و پیوسته یا ناپیوسته احتمال واکنش و تشکیل مراکز فعال کمتر می‌شود. نتایج حاصل از این محاسبات در جدول‌های ۳ و ۹ نشان داده شده است. از آنجا که آزادی زنجیرهای پلیمری موجب می‌شود تا مواضع فعال از زنجیر پلیمر در اثر واکنش با آغازگر یا اکسیژن تشکیل رادیکال‌های فعال دهند، بنابراین میزان تشکیل این مواضع در حالت محلول نسبت به توده افزایش می‌یابد. از سویی، چون مونومر نیز نسبت به واکنش‌های رادیکالی فعال است و وارد این واکنش‌ها می‌شود و از آنجا که در زمان واکنش طولانی‌تر درصد پیوند خوردگی نیز نسبت به توده در دمای 134°C کمتر از حالت محلول است، رقابت بین واکنش رادیکالی مونومر-مونومر بیش از واکنش انتهای زنجیرهای پلیمر یا مراکز کربن از نوع سوم در زنجیر پلیمر با مالئیک انیدرید می‌شود. در این فرضیات شاخه‌های کوتاه HDPE معادل یک کربن نوع سوم به هزار کربن از زنجیر پلیمر است، به همین ترتیب در مورد شاخه‌های بلند که دارای کربن نوع سوم با گروه‌های اتیل یا آلکیل‌اند تقریباً همین نسبت عددی در نظر گرفته می‌شود [۶]. چون گرانیوی پلیمر پیوند خورده نسبت به پلی اتیلن کاهش زیادی نشان می‌دهد (جدول‌های ۹ و ۱۰)، بنابراین واکنش‌های پیوندی نوع گسستگی بتا در سیستم محلول امکان‌پذیر می‌شود و مراکز فعال مطابق با واکنش‌های ۷ و ۹ در اثر تشکیل پیوندهای دوگانه در زنجیر

جدول ۱۰- تغییرات گرانیوی ذاتی پلی اتیلن پیوند خورده با درصد مالئیک انیدرید.

| درصد پیوند خوردگی | گرانیوی ذاتی (dL/g) |
|-------------------|---------------------|
| ۱۵/۱ | ۰/۵۳ |
| ۲۵ | ۰/۵۱ |
| ۳۴/۵ | ۰/۵۰۴ |

داده شده است. از آنجا که دما، زمان و دورپیچ در سیستم پیوسته یکسان است، آغازگر در ایجاد مراکز فعال رادیکالی پلی اتیلن اثر زیادی ندارد. با اینکه، افزایش غلظت آغازگر موجب افزایش پیوند خوردگی می‌گردد، اما این افزایش به صورت مستقیم معادل تاثیر مقدار آغازگر نیست. در سیستم محلول، مقداری از پیوند خوردگی در پلی اتیلن ممکن است در اثر رادیکال‌های آزادی که به وسیله اکسیژن هوا تشکیل و فعال شده است، انجام شود.

بحث

واکنش پیوندزنی پلی اتیلن با مالئیک انیدرید عمدتاً یک واکنش رادیکالی است که رادیکالها قبل از واکنش باید تشکیل شوند. بنابراین، با دینتر گرفتن حداکثر تعداد مراکز تشکیل شده رادیکالی بر حسب $\mu\text{eq/g}$ یا mol/g و با استفاده از وزن مولکولی پلیمر قبل و بعد از واکنش پیوندزنی با مالئیک انیدرید از طریق اندازه‌گیری گرانیوی ذاتی، تعداد مراکز فعال محاسبه می‌گردد. به همین جهت، چنانچه واکنش جدیدی در حین تعیین گرانیوی ذاتی پلیمر در دی‌کلروبنزن (100°C) صورت نگرفته باشد، با توجه به جدول ۹ و زمان واکنش از نتایج گرانیوی استفاده می‌گردد. در این حالت درصد پیوند خوردگی از

جدول ۸- اثر درصد آغازگر DCP بر واکنش پیوندزنی HDPE با مالئیک انیدرید در سیستم محلول و توده.

| زمان (min) | درصد پیوند خوردگی | |
|------------|-------------------|------------|
| | سیستم محلول | سیستم توده |
| ۰/۰ | - | ۰/۱۶ |
| ۰/۰۷۵ | ۹/۱ | - |
| ۰/۱۵ | - | ۱۷/۵ |
| ۰/۱۵ | ۱۲/۱ | - |

واکنش به صورت پیوسته با سرعت ۳۰ و ۴ درصد وزنی مونومر MA است.

جدول ۱۲ - مقاومت در برابر ضربه HDPE پیوند خورده دارای ۱۰ درصد کلسیم کربنات.

| درصد وزنی پلی اتیلن پیوند خورده | مقاومت در برابر ضربه (J/M) |
|---------------------------------|----------------------------|
| - | ۲۴/۸۵ |
| ۰/۶۲۵ | ۲۵/۷۰ |
| ۰/۸۰۵ | ۲۷/۴۴ |

جدول ۱۱ استحکام کششی نمونه‌های ساخته شده را با بکار بردن ۱۰ درصد کلسیم کربنات و اضافه کردن پلیمر با درصد پیوند خوردگی با مالئیک انیدرید به ترتیب برابر ۰/۶۲۵ و ۰/۸۰۵ درصد را نشان می‌دهد. جدول ۱۲ مقاومت در برابر ضربه نمونه‌های ساخته شده را با توجه به مقدار پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید نشان می‌دهد.

نمونه‌های ساخته شده به کمک دستگاه تریق با تنظیم دما روی ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰°C تهیه شده است. خواص مکانیکی پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی اتیلن دارای ۱۰ درصد کلسیم کربنات پوشش یافته با استتاریک اسید نشان می‌دهد که با توجه به مقدار بسیار کم پلی اتیلن پیوند خورده (کمتر از یک درصد) مدول کشسانی که معمولاً در اثر اضافه کردن کلسیم کربنات کاهش می‌یابد، تقریباً ثابت می‌ماند و مقاومت در برابر ضربه محصول به علت چسبندگی ذرات کلسیم کربنات به پلی اتیلن تا ۱۰ درصد افزایش می‌یابد.

نتیجه‌گیری

واکنش پیوندزنی پلی اتیلن سنگین با مالئیک انیدرید در سیستم محلول و توده تا ۲/۶ درصد قبل از ژل شدن انجام می‌گیرد. تعداد مراکز فعال در سیستم محلول نسبت به توده ۴/۳ مرتبه بیشتر است و سرعت تبدیل در سیستم توده بسیار کمتر از سیستم محلول است. با توجه به فرضیات سینتیکی، ثابتهای سرعت در این سیستم بیش از سیستم محلول است. از نظر مکانیکی کمتر از ۱ درصد پلی اتیلن پیوند خورده با ۱۰ درصد کلسیم کربنات پوشش یافته با استتاریک اسید موجب افزایش مقاومت در برابر ضربه می‌شود.

مراجع

1. Semsarazadeh M. A.; *Proceeding of the International*

جدول ۱۱ - استحکام کششی HDPE پیوند خورده دارای ۱۰ درصد کلسیم کربنات.

| مدول الاستیسیته | حداکثر درصد تغییر طول | درصد پلی اتیلن پیوند خورده |
|-----------------|-----------------------|----------------------------|
| ۷۸۰/۱ | ۲۰/۱۵ | ۰/۰۰ |
| ۷۸۰/۹ | ۲۱/۸۵ | ۰/۶۲۶ |
| ۷۸۵ | ۲۲/۵۰ | ۰/۸۰۵ |

پلیمر با مالئیک انیدرید بوجود می‌آید که در جدولهای ۳ و ۱۰ نیز نشان داده شده است، با افزایش غلظت مونومر یا پیوند خوردگی نیز گرانشی ذاتی پلیمر پیوند خورده فقط به مقدار کمی تغییر می‌یابد، در حالی که درصد پیوند خوردگی به علت وجود مونومر افزایش می‌یابد و حداقل ۵۰ درصد از مونومرهای اضافه شده برای تشکیل مراکز فعال و افزایش درصد پیوند خوردگی فعال می‌شود که موجب افزایش جزئی گرانشی ذاتی پلیمر می‌شود.

در سیستم توده نیز به صورت پیوسته و ناپیوسته، تجزیه گرمایی پلی اتیلن یا نوع پیوند خورده آن (واکنش از نوع ۷) و واکنش شبکه‌ای یا ژل شدن (واکنش از نوع ۱۱) به علت افزایش دما و زمان، زیادتر می‌شود. بنابراین، در حالت توده احتمالاً مکانیسم واکنش کاملاً متفاوت بوده و همچنین مکانیسم جذب مراکز فعال به صورت ناهمگن است.

مهمترین آثار فیزیکی حاصل از پیوندزنی مالئیک انیدرید به پلی اتیلن، کاهش درصد بلورینگی پلیمر پیوند خورده است. بهترین خواص مکانیکی پلیمر را با اضافه کردن کلسیم کربنات پوشش یافته با استتاریک اسید می‌توان مشاهده کرد. از آنجا که کلسیم کربنات قطبی و پلی اتیلن HDPE غیرقطبی است، اتصال سطحی بین پلیمر و کلسیم کربنات بسیار کم است و در نتیجه، با اضافه کردن کلسیم کربنات در خواص مکانیکی مانند استحکام کششی، مدول کششی یا مقاومت در برابر ضربه اثر خاصی مشاهده نمی‌شود، ولی با بکار بردن مقدار بسیار کم پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید گروههای قطبی کریونیل در انتهای برخی از زنجیرهای پلیمر که با پلی اتیلن کاملاً مخلوط شده است، با گروههای استری پوشش استتارات روی سطح کلسیم کربنات پیوندهای هیدروژنی تشکیل می‌دهد و موجب افزایش چسبندگی این ذرات به پلیمر می‌گردد و به همین دلیل، مقاومت در برابر ضربه پلی اتیلن افزایش می‌یابد و می‌توان محصولی با مقاومت در برابر ضربه بیشتری تولید کرد.

استفاده از کلسیم کربنات پوشش یافته در تولید پیوسته HDPE یا نوع پیوند خورده آن باعث کاهش کشش سطحی و افزایش چسبندگی و در نتیجه باعث کم شدن مشکلات حاصل از ناهمگنی در تولید می‌گردد.

- 1423-1433, 1995.
5. Sclarons M., Carlier V., De Roover B. and Franquinet D.;
J. Appl. Poly. Sci.; **65**, 1205, 1996.
6. Semsarzadeh M. A., Mehrabzadeh M. and Satehi M.; *Int. J.*
Polym.; To be Published.
7. Kim Y. M., Kim C. H., Park J. K., Kim J. W. and Min T.
I.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **60**, 2469, 1996.

Conference of Polymer Technology; 230, 1997

- ۲ - سمسارزاده محمدعلی، محمودی نژاد محمود، شریعتمداری حمیرا،
مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره ۴، صفحه ۲۴۵،
۱۳۷۶.
3. Collyer A. A.; *Rubber Toughened Engineering Plastics*;
Chapman & Hall, 1994.
4. Samay G., Nagy T. and White J. L.; *Appl. Polym. Sci.*; **56**,