

واژه‌های کلیدی:

پلی اتیلن
شاخه زنی
اصلاح شیمیایی
اکستروژن واکنشی

اهمیت شاخه‌زنی پلی اتیلن به کمک فرایندهای پس-اصلاحی

رضا پورقاسمی آستانه^{*}، یوسف جهانی^۲

۱ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، دانشجوی کارشناسی ارشد

۲ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، عضو هیئت علمی

چکیده ...

پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE)، رزینی تجاری و پر مصرف در کاربردهایی چون تولید فیلم‌ها، ظروف دمشی و ... است. این ماده دارای ساختاری پر شاخه بوده، طول این شاخه‌ها به صورت گسترده‌ای توزیع شده‌اند. LDPE به روش رادیکالی و تحت فشارهای بالا تولید می‌شود. ماهیت خطی زنجیرهای پلیمری انواع پلی اتیلن‌ها را می‌توان با استفاده از کومنومرهای بلندتر از اتیلن مثل بوتن و هگزن یا با استفاده از کاتالیزورهایی که الگومرهای فعال پلیمر شدن را تشکیل می‌دهند، برهم ریخت. اما استفاده از کاتالیزورها به دلیل محدودیت دسترسی و همچنین قیمت زیاد، در همه کشورها امکان پذیر نیست. روش‌های جایگزین برای ایجاد شاخه‌های بلند در ساختار پلیمر در غیاب کاتالیزورها، فرایندهای پس-اصلاحی (Post-modification) از جمله اکستروژن واکنشی (Reactive Extrusion) است. اخیراً از واکنش‌های رادیکالی در اصلاح پس-پلیمر شدن پلی‌الفین‌ها بهره گرفته شده است. در این روش، تغییر در درجه شاخه‌ای شدن با کنترل متغیرهای گوناگون از جمله دما، زمان اقامت، خوراک پراکسید، فشار و ... که به شدت روی خواص رئولوژیکی، تبلور و چگالی محصول تأثیر گذارند، امکان پذیر است. در این مقاله به معرفی فرایند اکستروژن واکنشی و کاربرد آن در پیوندزنی و شاخه‌زنی پلی اتیلن پرداخته شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

reza.poorghasemi@gmail.com

۱ مقدمه

خورده با سرعت کمتری تنش‌های وارده را رها می‌کنند و در نتیجه طیف آسودگی گسترده‌تری دارند که مبین رفتار کشسان‌تر ماده در هر دو حالت اعمال تنش به صورت برش و کشش است. حضور LCB باعث پیچیدگی رفتار حرارتی-رئولوژیکی (عدم پیروی از اصل انطباق زمان-دما) می‌شود. این پدیده در بسامدهای پایین آشکارتر است [۵]. در مقایسه با LCB، تأثیر SCB بر روی رئولوژی ضعیف‌تر است. از طرف دیگر، تأثیر LCB بر روی تبلور و خواص مکانیکی نهایی نسبتاً کم است، ولی نقش به‌سزایی بر روی خواص رئولوژیکی دارد. اثر افزودن مقادیر بسیار کمی از LCB بر رفتار رئولوژی خطی و غیرخطی، مدت مدیدی است که شناخته شده است و شامل حساسیت شدید و غیر معمول گرانیوی برشی صفر به دما یا انرژی‌های فعال‌سازی بالاتر، افزایش رقیق‌شوندگی برشی و سخت‌شوندگی کرنشی می‌شود که منجر به افزایش مقاومت پارگی و فرایندپذیری بهتر می‌شود. از لحاظ رئولوژیکی، پلیمرهای شاخه‌ای دارای استحکام مذاب بالاتری هستند که به طور چشمگیری به کشیدگی یکنواخت در فرایند فیلم‌سازی و رشد یکنواخت حباب‌ها در فرایند اسفنج‌سازی (Foaming) کمک می‌کند. این اصل برای پلی‌الفین‌ها به خوبی کاربرد دارد. وجود شاخه‌ها سبب افزایش نواحی بی‌نظم در کنار ساختار بلوری می‌شود و باعث تغییر نوع بلورها و کاهش دمای تبلور و همچنین نرخ تبلور نسبت به حالت زنجیر خطی می‌شود [۶ و ۷]. علاوه بر فرایندپذیری، شاخه‌ای کردن همچنین بر روی خصوصیات مانند خاصیت پوست‌کنی (Peeling) و چسبندگی چسب‌های حساس به فشار تأثیر می‌گذارد. دندریمرها (Dendrimers) یا دیگر پلیمرهای پرشاخه، کاربردهای مهمی در صنایع مختلف شامل پوشش‌دهی، افزودنی‌ها، رهایش دارو و نانوفناوری دارند [۷]. تفاوت در خواص مکانیکی پلی‌الفین‌ها ناشی از تفاوت در معماری مولکولی آن‌هاست که توسط وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی و مقدار و توزیع شاخه‌ها تعیین می‌شود. اگر شاخه‌های بلند پلیمری مانند LCB-HDPE سنتز شده به کمک کاتالیزور متالوسن، تعداد کم و طول زیادی داشته باشند، همانند زنجیرهای خطی، قابلیت تبلور دارند و روی خصوصیات حالت جامد تأثیر کمی دارند. ساختار پرشاخه LDPE با شاخه‌های بلند و کوتاه، منجر به تبلور کم و خصوصیات حالت جامد بسیار متفاوت با پلی‌اتیلن خطی می‌شود. وجود شاخه منجر به تغییر صورت‌بندی در پلیمر شاخه‌ای شده که باعث می‌شود نسبت به پلیمر خطی با همان وزن مولکولی،

قدیمی‌ترین پلی‌الفین بلوری، LDPE است که اولین بار در سال ۱۹۳۰ توسط مجموعه ICI تولید شد. این پلیمر دارای مقادیر گوناگونی از شاخه‌های کوتاه و بلند است. نقطه ذوب و چگالی LDPE به ترتیب در محدوده 115°C – 100°C و 0.940 g/cm^3 – 0.910 g/cm^3 قرار دارند و دمای انتقال شیشه‌ای آن 125°C است. رزین تجاری LDPE معمولاً در راکتورهای اتوکلاو یا لوله‌ای پیوسته و تحت فشار بین 300 MPa – 150 MPa تولید می‌شود و عموماً شاخص پراکندگی آن بین ۵ تا ۹ است. رزین‌های تولیدی در راکتور اتوکلاو از توزیع وزن مولکولی بیشتری نسبت به راکتورهای لوله‌ای برخوردارند. خصوصیات جریان LDPE نسبت به سایر پلی‌الفین‌ها تا حدودی متفاوت است. به خصوص در جریان‌های کششی که رشته‌های آن به شکل یکنواخت‌تری کشیده شده، میزان کشیدگی در شکست آن‌ها بسیار بیشتر است [۳–۱]. LDPE در تولید ظروف پلاستیکی سبک، پاکت‌های شیر و آب‌میوه، عایق کاری سیم‌ها، پوشش گلخانه‌ها، فیلم‌های کشاورزی و همچنین کیسه‌های پلاستیکی، مورد استفاده قرار می‌گیرد. از مزایای پلی‌اتیلن‌ها می‌توان به قیمت پایین، فرایندپذیری خوب، مقاومت شیمیایی بالا، مقاومت ضربه و مقاومت الکتریکی خوب و استحکام مذاب آن‌ها اشاره کرد.

۲ تأثیر شاخه‌ها بر رفتار مواد

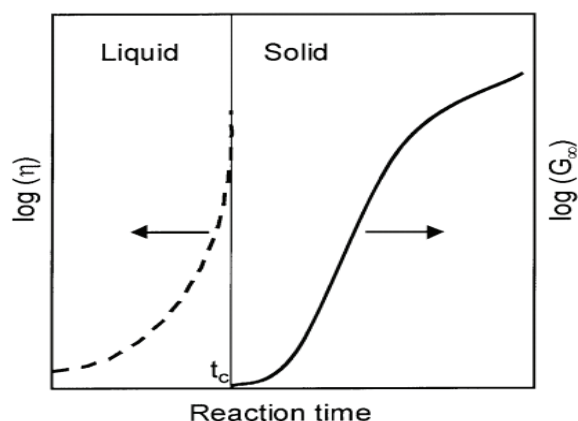
تعداد و طول هر دو ساختار شاخه‌های بلند زنجیر (LCB) و شاخه‌های جانبی کوتاه (SCB)، ویژگی‌های پلیمر را تحت تأثیر قرار می‌دهند و نحوه تأثیرگذاری آن‌ها نسبتاً مستقل از همدیگر است. طول و توزیع SCB می‌تواند برای کنترل خواصی از جمله سیستیک تبلور، سازگاری آلیاژها، خواص مکانیکی فیلم‌های دمشی و قالب‌گیری شده مانند استحکام پارگی، ضربه و مقاومت در برابر رشد ترک تنظیم شود. در نهایت وقتی که طول شاخه جانبی افزایش پیدا کند خواص مکانیکی و مقاومت ترک اصلاح می‌شوند. احتمالاً به دلیل اینکه SCB بر روی ریخت‌شناسی و غلظت مولکول‌های گره خورده تأثیر می‌گذارد، برای شروع ترک نیاز به انرژی بیشتری دارد [۴].

شاخه‌های بلند باعث ایجاد گره‌خوردگی‌های قوی با زنجیرهای مجاور می‌شوند که سبب پیچیده‌تر شدن الگوی آسودگی نسبت به حالت خطی می‌شود. زنجیرهای گره

مولکولی ایفا می‌کند و بارزترین ویژگی آن، وابستگی شدید به وزن مولکولی است [۹ و ۱۰].

در سال‌های اخیر از واکنش‌های رادیکالی برای اصلاح پس-پلیمر شدن پلی‌الفین‌ها استفاده شده است. شبکه‌ای کردن جزئی ماده ویسکوالاستیک از نظر صنعتی به دلایل گوناگون از جمله ایجاد استحکام مذاب برای رفتار فرایندی تا رسیدن به کشسانی شبه‌لاستیک برای بهبود دمای نرم‌شوندگی (Heat Distortion Temperature) مورد توجه قرار گرفته است. تغییرات در رفتار رئولوژیکی با درجه شبکه‌ای شدن را تنها می‌توان از طریق اندازه‌گیری همزمان عامل‌های گرانشی و کشسانی سامانه به طور کامل بررسی کرد. نقطه تأثیرگذار در تکامل شبکه، نقطه ژل است که پس از آن، ماده، رفتار شبه جامد چشمگیری نشان می‌دهد. ظهور نقطه ژل با گذشت زمان واکنش، در شکل ۲ نشان داده شده است. برای موادی که فرایند گرم‌انرم آن‌ها مد نظر است، مقادیر بالای شبکه‌ای شدن مناسب نیست [۴].

با وجود اینکه توزیع جرم مولی (Molar Mass Distribution)، همانند شاخه‌ای کردن نقش مهمی در تعیین حساسیت به شکست مذاب در ماده‌ای مشخص ایفا می‌کند، رابطه این دو عامل خطی نیست. درحالی که مقدار مشخصی از کشسانی مذاب برای اکستروژن پایدار نیاز است، مقادیر زیاد آن نیز زیان بخش خواهد بود. کاهش کشسانی مذاب منجر به تنش برشی بحرانی (Critical Shear Stress) بیشتر و شکست مذاب کمتر می‌شود و امکان افزایش خروجی در فرایند را فراهم می‌کند. پلیمرهای LCB عموماً وابستگی متفاوتی را نسبت به تاریخچه جریان از خود نشان می‌دهند.



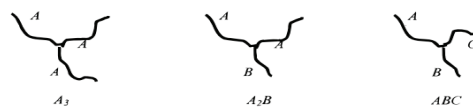
شکل ۲ گرانشی برشی پایا η و مدول تعادلی G' پلیمر شبکه‌ای. t_c زمان رسیدن به نقطه ژل را نشان می‌دهد [۴].

شعاع هیدرودینامیک کمتری داشته باشد [۵]. برای اینکه شاخه‌های جانبی، بلند نامیده شوند می‌بایست جرم مولکولی آن‌ها حداقل دو برابر جرم مولکولی گره‌خوردگی (Me) باشد. برای پلی‌اتیلن، مقدار Me حدود 1000 g/mol است. بنابراین شاخه‌ها باید حداقل دو برابر این اندازه باشند تا LCB شناخته شوند. طبق تعریف فوق، برای پلی‌اتیلن، شاخه‌ها باید حداقل طولی برابر با 70 واحد متیلنی داشته باشند تا LCB محسوب شوند [۸].

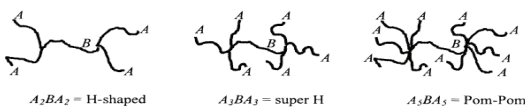
هاجیکریستیدیس و همکارانش با سنتز آنیونی پلی‌بوتادیان و سپس هیدروژن‌دار کردن تحت فشار به مدل‌های مختلفی برای پلی‌اتیلن با شاخه‌های بلند مطابق شکل ۱ دست یافتند. این مدل‌ها تنها کسر کوچکی از ساختارهای ممکن را ارائه می‌دهند که عوامل گوناگونی از جمله طول زنجیر اصلی پلیمر و شاخه‌های متصل به آن، تعداد شاخه‌ها و نحوه قرارگیری آن‌ها در طول زنجیر اصلی، بر خصوصیات پلیمر تولیدی تأثیر می‌گذارند [۸].

رفتار ویسکوالاستیک خطی پلیمرهای مذاب، وابستگی شدیدی به ساختار مولکولی دارد. برای پلیمرهای خطی، خواص ویسکوالاستیک خطی، منبع دقیقی از اطلاعات در مورد ساختار مولکولی است. وگا و همکارانش بررسی جامعی بر تأثیر شاخه‌های بلند روی رفتار ویسکوالاستیک خطی انجام داده‌اند. آن‌ها دریافتند که به طور کلی توزیع وزن مولکولی و نوع شاخه‌های بلند و چگونگی توزیع آن در طول زنجیر، رفتار رئولوژیکی ماده را تعیین می‌کنند. گرانشی در برش صفر (Zero-shear Viscosity) نقش مهمی در رئولوژی پلیمرها به عنوان تعیین‌کننده وزن

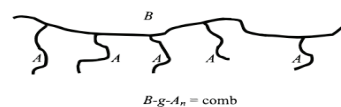
Stars:



α - ω Type:



Combs:



شکل ۱ انواع ساختارهای LCB [۸].

فضاویژه چند مکانی برای ایجاد ساختارهای شاخه بلند حین سنتز پلیمرها استفاده می‌شود. از معایب این روش می‌توان به دشواری کنترل فرایند و نیاز به فناوری‌های گران قیمت و جدید اشاره کرد.

تابش پرتوهای پر انرژی: با استفاده از انرژی بالای تابش پرتوهای پرانرژی همچون گاما و اشعه الکترونی، مولکول‌های پلیمر را برای تولید یون‌های مثبت - منفی تحریک کرده که سرانجام با ایجاد رادیکال‌ها، منجر به یک سری واکنش‌های شیمیایی می‌شود.

اکستروژن واکنشی: فرایندی است که از فواید آن می‌توان به سهولت، قیمت پایین و کنترل عالی فرایند اشاره کرد که در آن واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای در خلال اکستروژن از قبیل شبکه‌ای شدن، شاخه‌ای شدن و تخریب زنجیر پلیمر (Chain Scission) رخ می‌دهند. واکنش‌ها در حالت مذاب صورت گرفته و به دلیل اختلاط مناسب، بازده پیوندزنی مناسبی حاصل می‌شود. در این روش از آغازگرها برای شروع واکنش و از منومرهای چندعاملی به منظور نظم بخشیدن به ساختار استفاده می‌شود.

در سال‌های اخیر از واکنش‌های رادیکالی برای اصلاح پس‌پلیمر شدن (Post-polymerization) پلی‌الفین‌ها استفاده شده است. در ادامه به تشریح نقش عوامل مذکور در فرایند اکستروژن واکنشی پرداخته شده است.

۴ نحوه عملکرد آغازگر

فرایند اصلاح کردن در مخلوط‌کن‌های مکانیکی و اکسترودرها در غیاب حلال انجام می‌شود. با این وجود، برای رسیدن به مقادیر گرانیوی لازم و اصلاح شیمیایی یکنواخت، از دمای بالا (بسیار بیشتر از دمای ذوب پلی‌الفین) و آغازگر به عنوان تولیدکننده رادیکال آزاد به منظور فعال‌سازی واکنش پیوندزنی استفاده می‌شود. تنش مکانیکی و حرارتی و حضور رادیکال‌های آزاد، کنترل فرایند را بسیار سخت می‌کنند و مقادیر متنوعی از واکنش‌های جانبی را در درشت‌مولکول‌های پلی‌الفینی ایجاد می‌کنند [۱۲].

یکی از رایج‌ترین آغازگرهای به کار برده شده برای اصلاح پلی‌اتیلن‌ها، دسته پراکسیدها و به ویژه دی‌کیومیل پراکسید (DCP) است. برای رسیدن به محصول یکنواخت، باید پراکسید را به نحوی همگن در پلیمر توزیع کرد. در اینجا عدم واکنش پراکسید حین اختلاط، عامل مهمی محسوب می‌شود. حضور پراکسید می‌تواند منجر به واکنش‌های شبکه‌ای شدن شود. نرخ شبکه‌ای شدن با تغییر فشار، دما،

در صنعت از این نکته برای اصلاح برشی LDPE استفاده می‌شود ولی این پدیده ممکن است در برخی موارد مانند اسفنج‌سازی PP با شاخه‌های بلند، به صورت مشکل فرایندی عمل کند [۹].

از رئولوژی کششی نیز می‌توان به عنوان ابزاری کلیدی به منظور بررسی اثر حضور شاخه‌های بلند نام برد. زاتلوکال در بررسی LDPE پرشاخه، بیان کرد که اگر زنجیرهای این ماده در اثر کشیده شدن در حالت مذاب به اندازه کافی به یکدیگر نزدیک شوند به دلیل وجود زنجیرهای شاخه‌ای، گره خوردگی‌های جدیدی ایجاد می‌شوند که مقاومت در برابر جریان کششی را افزایش می‌دهد. مطابق شکل ۳، وی و همکارانش نشان دادند که شاخه‌ای شدن باعث ظهور پدیده سخت شوندگی کرنشی در گرانیوی کششی می‌شود و بیشینه گرانیوی کششی با افزایش دما به نرخ‌های کششی بالاتر انتقال می‌یابد [۱۱].

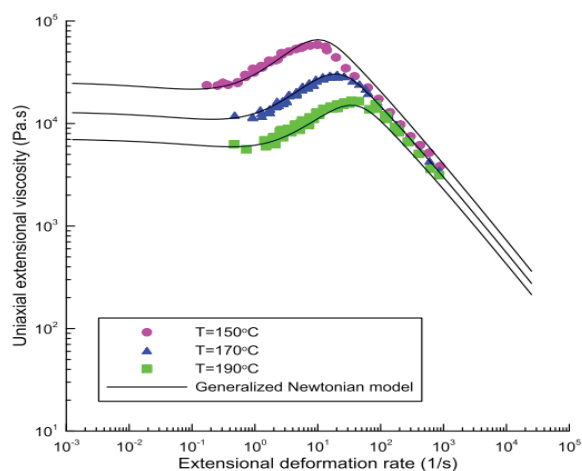
تغییر درجه شاخه‌ای شدن به کمک متغیرهای گوناگونی از جمله دما، مقدار پراکسید، زمان اقامت و ... که خصوصیات رئولوژیکی و نهایی مواد را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهند، امکان‌پذیر است.

۳ روش‌های کلی شاخه‌زنی

روش‌های مختلفی برای تهیه پلیمرهای با طول شاخه بلند پیشنهاد می‌شوند که عبارتند از:

- پلیمر شدن کنترل شده
- تابش پرتوهای پر انرژی
- اکستروژن واکنشی

پلیمر شدن کنترل شده: در این روش از کاتالیزورهای



شکل ۳ مقایسه گرانیوی کششی تک جهت LDPE در دماهای مختلف [۱۱].

است. ژانگ و همکارانش تأثیر مقادیر مختلف DCP را بر LDPE بررسی کردند و مطابق شکل ۴ نشان دادند که در مقادیر کم F_{gel} ، DCP سریعاً افزایش یافته در حالی که تغییرات MC ناچیز است. اما در مقادیر زیاد DCP، افزایش F_{gel} ناچیز بوده در حالی که MC به طور چشمگیری کاهش می‌یابد [۱۴].

تشکیل شبکه دارای اتصالات عرضی از تا خوردن زنجیرها در لایه (Lamella) بلور جلوگیری کرده، تبلور را کاهش می‌دهد و بنابراین چگالی شبکه‌ای شدن نیز کاهش می‌یابد. از طرفی با افزایش مقدار شبکه‌ای شدن در اثر افزایش مقدار مصرفی DCP چگالی نسبی افزایش می‌یابد. شبکه‌ای کردن نه تنها مدول ذخیره را بسیار افزایش داده بلکه باعث انتقال از حالت سیال به جامد با افزایش مقدار DCP می‌شود [۱۴].

جورجنسون و همکارانش از بنزن دی سولفونیل آزید برای شبکه‌ای کردن پلی اتیلن تحت تابش استفاده کردند و مشاهده کردند که شبکه‌ای کردن، تغییری در رفتار آسودگی زنجیر در فواصل کم ایجاد نمی‌کند. آن‌ها نشان دادند که افزودن بنزن دی سولفونیل آزید منجر به تشکیل شاخه‌های بلند در پلی اتیلن شده، باعث افزایش شدید گرانیروی به همراه افزایش رقیق شونده‌گی برشی و کشسانی مذاب می‌شود. به علاوه، هیچ اثری از تشکیل نمونه‌های با وزن مولکولی پایین مشاهده نشد که بیان‌گر قابلیت صرف نظر کردن از واکنش‌های رادیکالی منجر به برش زنجیر است [۵].

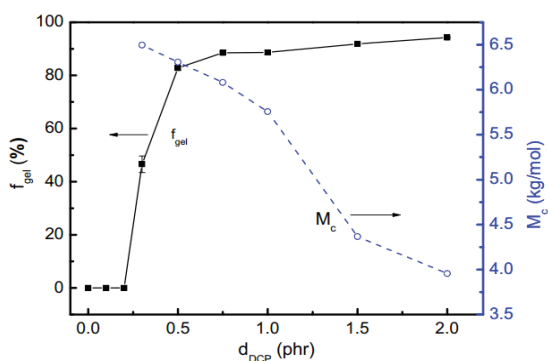
۵ نقش منومرهای چند عاملی

این منومرها ساختارهایی پرشاخه ایجاد می‌کنند که برای کاربرد در زمینه‌های بسته‌بندی و محصولات نقلیه به کار می‌روند و می‌توانند به صورت تک عاملی (تی اوره، مشتقات مونواکریلات)، دو عاملی (دی اکریلات‌ها،

مقدار پراکسید و نرخ اکستروژن تغییر می‌کند. پس از افزودن پراکسید به پلی‌اتیلن، افزایش سریع اولیه‌ای در محتوای ژل رخ می‌دهد. همچنین ممکن است تخریب مولکولی صورت گیرد. از طرفی، مقادیر چشمگیر شبکه‌ای شدن، جهت‌گیری مولکول‌ها در کنار یکدیگر را درون شبکه بلور دشوار می‌کند و بنابراین مقدار تبلور در پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده تحت فشار بالا بسیار کم است. بنابراین اصلاح پراکسیدی سامانه‌های بر پایه پلی‌اتیلن عموماً منجر به واکنش‌های شاخه‌ای شدن و شبکه‌ای شدن با افزایش جرم مولی میانگین و پهن شدن توزیع جرم مولی می‌شود. پراکسیدهای دارای دمای تجزیه پایین‌تر، در مراحل زودتری از فرایند اکستروژن فعال می‌شوند و این مزیتی برای انجام واکنش‌های اصلاحی محسوب می‌شود [۹ و ۱۳].

شبکه‌ای کردن با DCP با سازوکار رادیکال آزاد منجر به تولید شبکه‌های نامنظم با توزیع غیریکنواخت مکان‌های شبکه و مقادیر زیاد نقایص شبکه (حلقه یا زنجیر آویزان) با توزیع اندازه گسترده و در نتیجه ظهور طیف پهنی از آسودگی می‌شود. واکنش پیوندزنی در زیر نقطه ژل (Gel Point)، باعث تولید LDPE اصلاح شده با شاخه‌های بلند می‌شود که افزایش مدول کمپلکس با پیشرفت واکنش را به همراه دارد. شبکه دارای اتصالات عرضی زیاد، شامل زنجیرهای جانبی اساساً کوتاه می‌شود. همچنین شبکه‌ای کردن اتفاقی معمولاً باعث ایجاد گره خوردگی‌های حبس شده در بخشی از کسرهای سل (Sol) شبکه می‌شود که به عنوان اجزای آسودگی داخل شبکه عمل می‌کنند و به شدت بر حرکات زنجیر تأثیر می‌گذارند [۱۶-۱۴].

با افزایش غلظت DCP، وزن مولکولی متوسط پلی‌اتیلن افزایش می‌یابد و تشکیل ژل غیرقابل حلی پس از نقطه بحرانی آغاز می‌شود. در مقادیر کم DCP اثر اولیه اصلاح پراکسیدی روی LDPE، پهن شدن توزیع در انتهای دارای وزن مولکولی بالا است. در مقادیر بیشتر DCP و هنوز زیر نقطه ژل، طیف در هر دو سمت وزن مولکولی پایین و بالا پهن می‌شود که نشانگر غالب بودن هر دو پدیده شکست زنجیر و جفت شدن رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی است. برخی از این رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی تجزیه شده ممکن است به بخش‌هایی از شبکه حمله کرده، باعث کاهش قابل ملاحظه‌ای در جرم مولکولی بین اتصالات عرضی (MC)، بدون افزایش چشمگیر کسر ژل (F_{gel}) شوند. اثر کلی تجزیه پلیمر و جفت شدن رادیکال‌های آزاد درشت مولکولی، پهن شدن بیشتر توزیع وزن مولکولی



شکل ۴ اثر DCP روی F_{gel} و MC در LDPE شبکه‌ای شده [۱۴]

قرار می‌گیرند [۱۲]. شکل ۶ پیوندزنی منومر عامل‌دار (M) بر زنجیر اصلی پلی‌الفین را از طریق ایجاد درشت‌رادیکال‌ها و تبدیل موفق آن‌ها به گروه قطبی غیررادیکالی با ترکیب واکنش‌های پیوندزنی و انتقال در واکنش عامل‌داری پس-پلیمر شدن نشان می‌دهد.

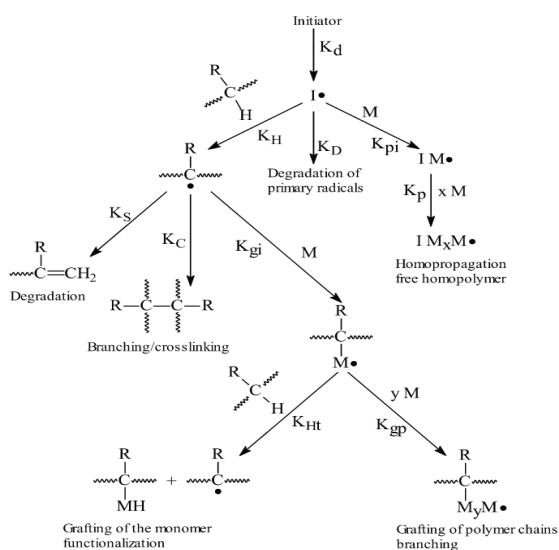
مهم‌ترین واکنش‌های جانبی توسط فعالیت و پایداری رادیکال‌های متفاوت تشکیل شده مشخص می‌شوند. رادیکال اولیه (ناشی از تجزیه آغازگر، K_d) می‌تواند با رایش هیدروژن از زنجیر اصلی پلی‌الفین، منجر به تشکیل درشت‌مولکول (K_H)، جورپلیمر شدن آزاد ماده عامل‌دار کننده (K_{pi}) یا تجزیه (K_D) شود. درشت‌رادیکال تولیدی از K_H می‌تواند در واکنش پیوندزنی با منومر قطبی (K_{gi}) درشت‌رادیکال عامل‌دار تولید کند و همچنین می‌تواند درشت‌مولکول شاخه‌ای/شبکه‌ای یا تجزیه شده را از طریق ترکیب (K_C) و واکنش شکست (K_S) تولید کند. درشت‌رادیکال عامل‌دار شده می‌تواند محصول عامل‌دار را از طریق واکنش انتقال هیدروژن (K_{HH}) تولید کند و واکنش جورپلیمر شدن منومر پیوندی (K_{gp}) را انتشار دهد. تعادل بین محصول و نمونه‌های نامطلوب به شدت به عوامل کلیدی از جمله ساختار ماده کمکی و شرایط عملی مثل نوع منومر و آغازگر، ترکیب شیمیایی درشت‌رادیکال‌های پلی‌الفینی بر اساس واحدهای منومری، نظم فضایی و توالی، نوع تجهیزات، زمان و دما بستگی دارد. قابلیت جورپلیمر شدن منومر، عاملی مهم در فرایند

مشتقات دی‌متاکریلات)، سه عاملی (تری‌متیلول‌پروپان‌تر ی‌متاکریلات، TMPTMA) یا چهارعاملی (تترامتیلول‌متان تتراکریلات) باشند [۱۷].

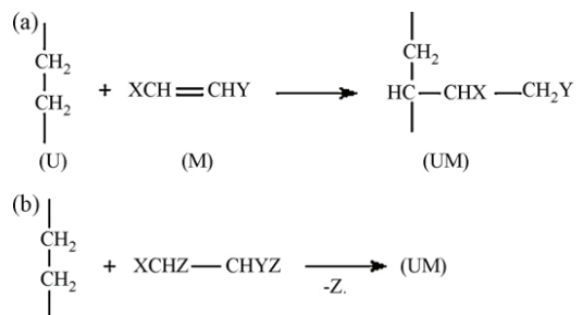
از منومرهای چندعاملی برای رسیدن به درجه بالای از شبکه‌ای کردن و شتاب دادن به این فرایند استفاده می‌شود. منومر TMPTMA به عنوان عامل کمک‌کننده در شبکه‌ای کردن PVC، PE، اتیلن وینیل استات و الاستومرها شناخته شده است. این ماده به بهبود بازده شبکه‌ای کردن و خواص فیزیکی LDPE تحت تابش کمک می‌کند [۱۸].

طرح بسیار ساده‌ای از واکنش مورد نظر در شکل ۵ نشان داده شده است ولی توضیحی درباره نحوه بازآرایی و معماری مولکولی درشت‌مولکول‌ها نمی‌دهد. در بسیاری از کاربردها، تعداد نمونه‌های قطبی پیوند خورده بسیار پایین و معمولاً کمتر از ۱٪ مولی است و در نتیجه ۹۹٪ پلی‌اتیلن، دست نخورده باقی می‌ماند.

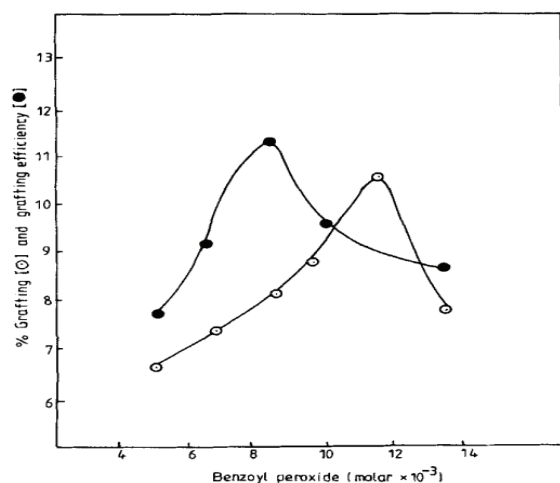
زنجیر PE می‌تواند دچار واکنش‌های دیگر موثر بر متوسط وزن مولکولی، پراکندگی و خطی شدن زنجیر شود. درشت‌مولکول نهایی علاوه بر قطبیت بیشتر، ممکن است ساختاری متفاوت با پلیمر اولیه داشته باشد. در نتیجه، علاوه بر تعدیل میزان عامل‌داری، کنترل معماری نهایی نیز حائز اهمیت است. شاخه‌ای شدن/شبکه‌ای شدن و تجزیه، مهم‌ترین واکنش‌های جانبی حین پس-اصلاح پلی‌الفین‌ها هستند. این واکنش‌ها به همراه پیوندزنی احتمالات وقوع متفاوتی دارند که برای هر پلی‌الفینی می‌توان آن‌ها را به کمک متغیرهای واکنش از جمله سازوکار پیوندزنی، دما، ساختار منومر، ترکیب خوراک و زمان واکنش تعدیل کرد. از آنجاکه عوامل کمکی قطبی به طور کامل در محیط آب‌گریز فراهم شده توسط مذاب پلی‌الفین حل نمی‌شوند، واکنش‌ها اساساً در سطح مشترک رخ می‌دهند که در نتیجه توسط بازده اختلاط و طراحی پیچ اکسترودر نیز تحت تأثیر



شکل ۶ تصویر کلی فرایند پس‌اصلاح رادیکالی پلی‌الفین [۱۲].



شکل ۵ نمایش تصویری ساده از فرایند پیوندزنی [۱۲].



شکل ۷ اثر غلظت آغازگر بوتیل اکریلات بر درصد پیوندزنی و بازده پیوندزنی روی LDPE [۲۰].

چو و همکارانش از TMPTMA به عنوان عامل کمکی شبکه‌ای کردن برای LDPE تحت تابش اشعه الکترونی استفاده کردند. این ماده در حین تابش با ایجاد رادیکال‌های آزاد منومری بیشتر برای واکنش با رادیکال‌های آزاد پلیمری و در نتیجه تشکیل شبکه پلیمری سه بعدی بزرگتر کمک می‌کند. تشکیل این شبکه‌ها می‌تواند با حفاظت از زنجیر اصلی پلیمری در برابر شکستن، واکنش شکست زنجیر را به تأخیر اندازد. از طرفی مقادیر اضافی رادیکال‌های آزاد منومری باعث برتری واکنش شکست زنجیر نسبت به واکنش تشکیل شبکه می‌شوند. شایان گفتن است که وجود تابش برای عمل کردن TMPTMA الزامی است و در غیر این صورت، TMPTMA عمل نکرده در ماده باعث تضعیف نیروهای بین مولکولی زنجیرهای LDPE و کاهش مقاومت کششی شده، حتی می‌تواند به عنوان نرم‌کننده عمل کرده، مانع نزدیک شدن مولکول‌های پلیمری به یکدیگر شود [۲۱].

علی و همکارانش از TMPTMA به عنوان منومر سه عاملی برای آلیاژهای LDPE/PP تحت تابش اشعه الکترونی استفاده کردند و مشاهده کردند با افزایش مقدار TMPTMA از صفر تا ۵٪ وزنی و افزایش مقدار تابش، محتوای ژل سامانه افزایش می‌یابد. مقادیر زیاد LDPE در سامانه باعث افزایش مقدار ژل می‌شود درحالی که مخلوط‌های غنی از PP میزان ژل کمتری نشان دادند [۲۲].

سیکونیا و همکارانش از مائیک اندرید به عنوان ماده عامل‌دارکننده، ۲ و ۵ بیس (ترت بوتیل پراکسی) -۲ و ۵-دی

پیوندزنی است. اکریلات‌ها، متاکریلات‌ها، استایرن، مائیک اندرید، وینیل سیلان‌ها و برخی از منومرهای چند عاملی با موفقیت به پلی‌الفین‌های مختلف پیوند زده شده‌اند. می‌توان از طریق واکنش سریع بین درشت‌رادیکال‌های تشکیل شده و پیوند دوگانه منومرهای غیراشباع به عنوان عامل کمکی برای عامل‌داری، در جهت بهبود پیوندزنی حرکت کرد و بنابراین از تجزیه رادیکال‌ها (K_p) و گسترش زنجیر (K_t) ممانعت کرد. این ویژگی تا حد زیادی توسط چگالی الکترونی پیوندهای دوگانه منومر تعیین می‌شود. البته عواملی چون ممانعت فضایی و حلالیت/سازگاری با مذاب پلیمر نیز می‌توانند نقش مهمی ایفا کنند. درشت‌رادیکال‌های حاصل از پلی‌الفین‌های خطی را می‌توان رادیکال‌های آلکیل در نظر گرفت که در نتیجه، حاوی گروه‌های استخلافی اهداکننده الکترون به ترتیب در حالت‌های نوع سوم، دوم و اول هستند. سینتیک اضافه شدن رادیکال ظاهراً توسط اثر متقابل بین آنتالپی واکنش و انتقال بار حین فرایند واکنش و اثرات قطبی هسته‌دوستی و الکترون‌دوستی استخلافات کنترل می‌شود [۱۲].

در سال‌های اخیر، علاقه زیادی به پیوندزنی منومرهای وینیلی به پلی‌الفین‌ها ایجاد شده است. این پیوندزنی می‌تواند در حلالی خنثی صورت گیرد اما روش پیوندزنی مستقیم منومر به مذاب پلی‌الفین در حضور آغازگر رادیکال آزاد ترجیح داده می‌شود. دلیل عملی استفاده از دمای بالا، لزوم آن برای ذوب شدن پلیمر است. دما بر ثابت سرعت واکنش‌های گوناگون آغاز و انتشار تأثیر می‌گذارد [۱۹].

راوال و همکارانش از پیوند زدن بوتیل اکریلات بر روی LDPE در حضور آغازگر بنزوئیل پراکسید و حلال تولوئن برای بهبود سازگاری بین سطحی آلیاژ LDPE و پلی‌آمید ۶ استفاده کردند و از تغییرات رفتار حلالیت برای اثبات رخداد پیوندزنی استفاده کردند. حضور شاخه‌های پلی بوتیل اکریلات بر روی زنجیر LDPE باعث ایجاد پایداری حرارتی به دلیل افزایش قطبیت می‌شود. آن‌ها اثر غلظت آغازگر را بر واکنش پیوندزنی مطابق شکل ۷ بررسی کردند. افزایش اولیه در درصد و بازده پیوندزنی به دلیل افزایش غلظت رادیکال‌های تشکیل شده از تجزیه آغازگر است. بنابراین هر چه غلظت آغازگر بیشتر باشد، انتقال زنجیر به پلیمر و درصد و بازده پیوندزنی بیشتر خواهند بود. افزایش بیشتر غلظت آغازگر به دلیل وقوع واکنش‌های اختتام بیشتر، وزن مولکولی متوسط شاخه‌های جانبی را کاهش می‌دهد. این دو اثر متضاد دلیل ظهور قله در نمودار هستند.

متیل هگزان به عنوان آغازگر پراکسیدی و همچنین بوتیل ۳- (۲-فوریل) پروپونات (BFA) به عنوان عامل کمکی مناسب برای جلوگیری از تخریب پلی پروپیلن تک‌نظم (IPP) و کمک به واکنش‌های درون درشت‌مولکولی، برای اصلاح آلیاژ LDPE و IPP استفاده کردند. استفاده از BFA با هدف کمک به کنترل واکنش‌های جانبی ناشی از رادیکال‌ها و تشکیل کوپلیمرهای پیوندی بین سطحی انجام گرفت. تجزیه و تحلیل ریخت‌شناسی مخلوط مکانیکی دو پلیمر اولیه، تأییدکننده ناسازگاری پلیمرها و کروی شکل بودن فاز متفرق IPP است. درحالی که پس از اصلاح، قطر فاز متفرق کاهش می‌یابد و از بین رفتن شکل کروی آن را می‌توان به سازگاری بین پلیمرها نسبت داد [۲۳].

۶ نتیجه‌گیری

حضور شاخه‌های بلند در ساختار پلی‌الفین‌ها باعث

بهبود چشمگیر فرایندپذیری و خواص رئولوژیکی این مواد می‌شود. یکی از مهم‌ترین روش‌های ایجاد شاخه‌های بلند، فرایند اکستروژن واکنشی در حالت مذاب است که کنترل بهتر و هزینه کمتری در مقایسه با روش‌های کاتالیزوری دارد و برخلاف روش‌های کاتالیزوری که حین سنتز پلیمرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، روش اکستروژن واکنشی پس از سنتز پلیمر و برای اصلاح آن به کار می‌رود. در این روش به منظور پیشبرد واکنش، حضور آغازگرها و منومرهای چند عاملی اجتناب‌ناپذیر است. در مورد LDPE با توجه به فعالیت بسیار زیاد درشت‌رادیکال‌های آن، رقابت شدیدی بین واکنش‌های شبکه‌ای شدن/شاخه‌ای شدن وجود دارد. بنابراین انتخاب نوع و مقدار آغازگر و منومر و همچنین شرایط فرایندی از اهمیت بالایی برای دستیابی به تعداد شاخه‌های مورد نظر برخوردار هستند.

مراجع

1. Nield S. A., Budman H. M., and Tzoganakis C., "Control of a LDPE Reactive Extrusion Process," *Control Eng. Pract.*, 8, 911–920, **2000**.
2. White J. L., Choi D., and Choi C.-H., "Crystallization and Structure Development in Polyolefin Processing," *Arab. J. Sci. Eng.*, 27, 69–97, **2002**.
3. Santamaria A. and White J. L., "Rheological Properties, Shrinkage and Melt Spinning Instability of Blends of Linear Polyolefins with Low Density Polyethylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 209–224, **1986**.
4. Channell A. D. and Clutton E. Q., "The Effects of Short Chain Branching and Molecular Weight on the Impact Fracture Toughness of Polyethylene," *Polymer*, 33, 4108–4112, **1992**.
5. Jorgensen J. K., Stori A., Redford K., and Omundsen E., "Introduction of Long-chain Branches in Linear Polyethylene by Light Cross-linking with 1, 3-benzenedisulfonyl azide," *Polymer*, 46, 12256–12266, **2005**.
6. Chae H. G., Kim B. C., Im S. S., and Han Y. K., "Effect of Molecular Weight and Branch Structure on the Crystallization and Rheological Properties of Poly (butylene adipate)," *Polym. Eng. Sci.*, 41, 1133–1139, **2001**.
7. Gao C. and Yan D., "Hyperbranched Polymers: from Synthesis to Applications," *Prog. Polym. Sci.*, 29, 183–275, **2004**.
8. Hadjichristidis N., Xenidou M., Iatrou H., Pitsikalis M., Poulos Y., Avgeropoulos A., Sioula S., Paraskeva S., Velis G., and Lohse D. J., "Well-defined, Model Long Chain Branched Polyethylene. 1. Synthesis and Characterization," *Macromolecules*, 33, 2424–2436, **2000**.
9. Gahleitner M., "Melt Rheology of Polyolefins," *Prog. Polym. Sci.*, 26, 895–944, **2001**.
10. Vega J., Aguilar M., Peón J., Pastor D., and Martínez-Salazar J., "Effect of Long Chain Branching on Linear-Viscoelastic Melt Properties of Polyolefins," *e-Polymers*, 2, 624–658, **2002**.
11. Zatloukal M., "Measurements and Modeling of Temperature-Strain Rate Dependent Uniaxial and Planar Extensional Viscosities for Branched LDPE Polymer Melt," *Polymer*, 104, 258–267, **2016**.
12. 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**.
13. Manley T. R. and Qayyum M. M., "The Effects of Varying Peroxide Concentration in Crosslinked Linear Polyethylene," *Polymer*, 12, 176–188, **1971**.
14. Zhang X., Yang H., Song Y., and Zheng Q., "Rheological Behaviors of Randomly Crosslinked Low Density Polyethylene and its Gel Network," *Polymer*, 53, 3035–3042, **2012**.
15. Curro J. G., Pearson D. S., and Helfand E., "Viscoelasticity of Randomly Crosslinked Polymer Networks. Relaxation of Dangling Chains," *Macromolecules*, 18, 1157–1162, **1985**.
16. Gustafsson B., Boström J., and Dammert R. C., "Stabilization of Peroxide Crosslinked Polyethylene," *Macromol. Mater. Eng.*, 261, 93–99, **1998**.
17. Romani F., Corrieri R., Braga V., and Ciardelli F., "Monitoring the Chemical Crosslinking of Propylene Polymers Through Rheology," *Polymer*, 43, 1115–1131, **2002**.
18. Tai H., "Molecular Structural Evolution in Crosslinking Low Density Polyethylene–Trimethylolpropane Trimethacrylate Systems," *Polym. Eng. Sci.*, 41, 95–106, **2001**.
19. Russell K. E., "Free Radical Graft Polymerization and Copolymerization at Higher Temperatures," *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1007–1038, **2002**.
20. Raval H., Singh Y. P., Mehta M. H., and Devi S., "Grafting of Low Density Poly (ethylene) with Butyl Acrylate: Synthesis and Characterisation," *Polym. Int.*, 24, 99–104, **1991**.
21. Chew W. S., "Investigation of TMPTMA Added ABS, LDPE, HDPE and EVA with Electron Beam." PhD Thesis, UTAR, **2015**.
22. Ali Z. I., Youssef H. A., Said H. M., and Saleh H. H., "Influence of Electron Beam Irradiation and

Polyfunctional Monomer Loading on the Physico-Chemical Properties of Polyethylene/Polypropylene Blends,” *Adv. Polym. Technol.*, 25, 208–217, **2006**.

23. Cicogna F., Coiai S., Moliterni D., Ruggeri G.,

Coltelli M., Lazzeri A., and Passaglia E., “Co-agent Mediated Functionalization of LDPE/iPP Mixtures for Compatibilization of WEEE-Recovered Polyvinylchloride,” *Polym. Int.*, 65, 621–630, **2016**.