



تهیه پلی اتیلن ایمید از پلی اتیلن سنگین و بررسی خواص فیزیکی آن

محمد علی سمسارزاده*، محمد توکلی، ویدا پورسرخ آبی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۶/۲/۱۱، پذیرش: ۸۶/۹/۱۰

چکیده

پلی اتیلن ایمیدها به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی مناسب از نظر مهندسی اهمیت بسیار زیادی یافته‌اند. یکی از راه‌های اقتصادی ساخت پلی اتیلن ایمید از پلی اتیلن است. در این پژوهش، پلی اتیلن سنگین پیوند خورده با مالئیک انیدرید و ۴،۱-دی آمینو بوتان در زایلین جوشان با هم واکنش داده شدند. از واکنش انیدرید و دی آمین ابتدا آمید و کریوکسیلیک اسید حاصل شد. سپس، در اثر گرما و در مجاورت کاتالیزور اسیدی حلقه ایمیدی تشکیل شد. به کمک طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز محصول مراحل مختلف واکنش و تشکیل حلقه بررسی شد. شرایط و عوامل مختلف واکنش شامل دما، زمان و غلظت مونومر آمین به منظور بررسی پیشرفت واکنش و مقدار ژل در دمای جوش زایلین مورد توجه قرار گرفت. بررسی‌ها نشان داد که زمان حدود ۱۰ h و غلظت حدود ۹ برابر دی آمین شرایط بهینه واکنش است. پایداری و خواص گرمایی و رئولوژیکی پلی اتیلن اولیه، پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی اتیلن پیوند خورده با ایمید به کمک آزمون‌های تجزیه گرمائزنی، گرماسنجی پوششی تفاضلی و رئومتری اندازه‌گیری شد. همچنین، خواص فیزیکی پلی اتیلن ایمید نیز مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی اتیلن پیوند خورده با ایمید خواص بهتری دارند.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن ایمید،
مالئیک انیدرید، دی آمین،
مقدار ژل، تیتر کردن

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

semsarzadeh@modares.ac.ir

Study on the Synthesis and Physical Properties of Polyethylene Imide Derived from HDPE

M.A. Semsarzadeh*, M. Tavakoli and V. Poursorkh Abi

Polymer Engineering Group, Faculty of Engineering, Tarbiat Modares University,

P.O. Box: 14115/143, Tehran, Iran

Received 1 May 2007; accepted 1 December 2007

Abstract

Polyethylene imide was synthesized from the reaction of high density polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA) and 1,4-diaminobutane in boiling xylene. The chemical compositions of the reaction products were examined by Fourier transform infrared spectroscopy. Different conditions and parameters like the effect of temperature, time, monomer concentration and oxygen on the extent of reaction and gel content were studied and the best conditions of the reaction were determined. Thermal analysis using differential scanning calorimetry and thermogravimetry analysis was carried out to determine thermal stabilities and properties of the reaction products. Rheometry experiments were also performed to determine the rheological properties. The results show that PE-g-MA and PE-g-imide have better properties.

Key Words

polyethylene imide,
maleic anhydride, diamine,
gel content, titration.

(* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: semsarzadeh@modares.ac.ir

مقدمه

پلی ایمیدها اولین بار در سال ۱۹۰۸ میلادی کشف و سنتز شدند و در اوایل دهه ۱۹۶۰ اولین تولید صنعتی آنها به بازار عرضه شد. این پلیمرها همواره به دلیل خواص ویژه و منحصر به فرد و مقاومت گرمایی مورد توجه بوده‌اند، به همین دلیل در صنایع مختلف مانند هوافضا، الکترونیک و میکروالکترونیک، همچنین در لباس‌های مقاوم در برابر آتش و قطعات اتومبیل مصرف گسترده‌ای دارند. تا کنون متداول‌ترین روش تهیه پلی ایمیدها واکنش پلیمر شدن تراکمی دی‌انیدرید با دی‌آمین بوده است و این واکنش در حالت مذاب یا در حلال انجام می‌شود. دی‌آمین مورد استفاده می‌تواند آروماتیک یا آلیفاتیک باشد.

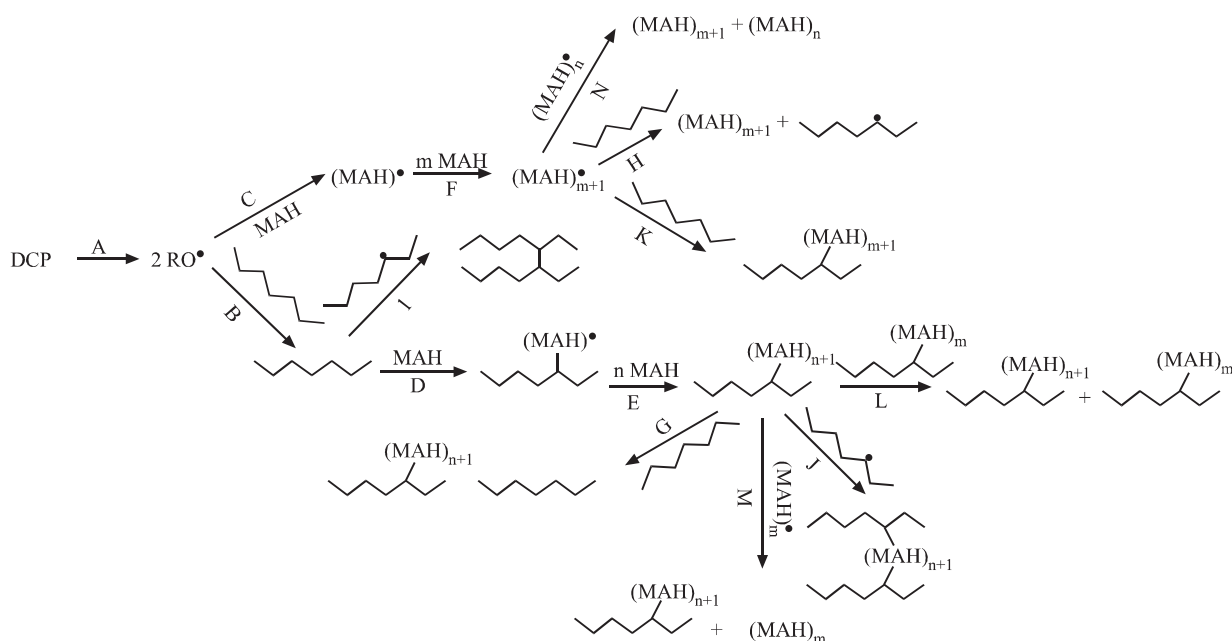
امروزه پلی اتیلن یکی از پرکاربردترین و مهم‌ترین پلیمر موجود است. اگرچه می‌توان انواع مختلفی از آن را با محدوده وسیعی از چگالی و گرانش تولید کرد، اما به علت برخی مسائل کاربرد آن محدود است. یکی از این معایب، ماهیت غیرقطبی پلی اتیلن است که موجب رنگ‌پذیری و چاپ‌پذیری ضعیف و همچنین چسبندگی کم آن با سایر پلیمرهای قطبی در آمیزه‌ها می‌شود. برای رفع این مشکلات با اتیلن و مونومرهای قطبی کوپلیمر آن تولید می‌شود، یا پلی اتیلن به کمک واکنش پیوندزنی رادیکال آزاد مولکول‌های قطبی سیرنشده روی زنجیر اصلی با آغازگرهای پروکسیدی، اصلاح می‌شود. یکی از این اصلاح‌کننده‌ها، مالئیک‌انیدرید است. در این مورد انتظار می‌رود که ساختار مولکولی پلی اتیلن در اثر این اصلاحات تغییر نکند، اما به طور

کلی این واکنش‌ها منجر به ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلی اتیلن می‌شوند [۱].

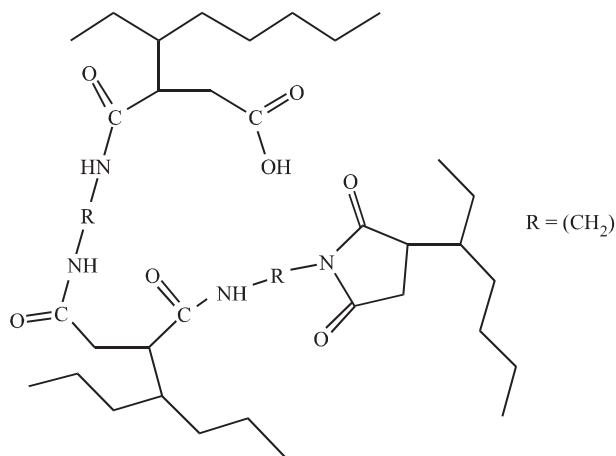
پلی اتیلن عامل دار شده از راه فرایند در حالت محلول و مذاب قابل تولید است. فرایند حالت مذاب، اکستروژن واکنشی نامیده می‌شود که پلیمر مذاب در اکسترودر با مونومر و آغازگر در دماهای زیاد مخلوط می‌شود. در فرایند محلول، پلیمر در حلالی مناسب در دمای زیاد حل می‌شود و مونومر و آغازگر نیز به محلول اضافه می‌شوند.

شکل ۱ نمای کلی ساز و کار پیوندزنی مالئیک‌انیدرید روی پلی اتیلن را با استفاده از آغازگر دی‌کومیل پروکسید نشان می‌دهد.

در این فرایند رادیکال‌های اولیه حاصل از تجزیه شروع‌کننده (RO^{\bullet}) یک هیدروژن از زنجیر اصلی پلی‌اولفین جذب می‌کنند و مرکز فعال رادیکالی به روی زنجیر اصلی منتقل می‌شود. بدین ترتیب، زنجیر پلیمر به یک درشت‌رادیکال تبدیل می‌شود که یک واکنش مطلوب است. علاوه بر این، رادیکال‌های اولیه ممکن است در هموپلیمر شدن، موجب واکنش‌های جانبی و نامطلوبی شوند که اولیگومرهای تولید شده از آن اتصال زیادی با زنجیر پلیمر ندارد. درشت‌رادیکال‌های تشکیل شده ناشی از جذب هیدروژن از زنجیر پلیمر به وسیله رادیکال‌های اولیه می‌توانند در واکنش‌های شاخه‌ای شدن، شبکه‌ای شدن و پیوندزنی مونومر شرکت کنند. درشت‌رادیکال‌های ایجاد شده روی زنجیر پلی اتیلن تمایل زیادی به شرکت در واکنش‌های شاخه‌ای شدن و شبکه‌ای شدن دارند، در حالی که درشت‌رادیکال‌های ایجاد شده روی زنجیر پلی پروپیلن تمایل زیادی به شرکت در واکنش شکست زنجیر دارند [۱].



شکل ۱- ساز و کار پیوندزنی مالئیک‌انیدرید روی پلی اتیلن [۲].



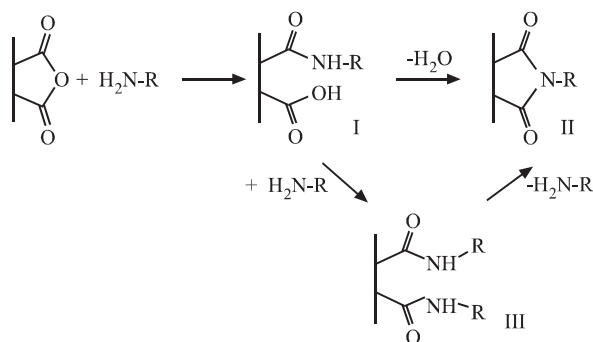
شکل ۳- ساختار ژل برای زنجیره‌های PE-g-MA پس از واکنش بادی آمین [۴].

این ماده با دی آمین آلیفاتیک (۱،۴-دی آمینو بوتان) واکنش داده شد و در نهایت پلی اتیلن ایمید با گروه‌های سوکسینیمید سنتز شد. این گروه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده‌اند. محصولات مراحل مختلف واکنش به کمک FTIR شناسایی شد. سپس، خواص پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی اتیلن ایمید اندازه‌گیری و با هم مقایسه شد. حین سنتز اثر عوامل مختلف روی مقدار پیشرفت واکنش و محصول مطلوب نیز بررسی شد.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی اتیلن سنگین (HDPE) محصول پتروشیمی تبریز (MFI = ۱۷-۱۹ g/۱۰min و $T_m = ۱۳۱/۷۲^\circ\text{C}$)، پلی اتیلن سنگین



شکل ۴- واکنش‌های محتمل بین انیدرید و آمین نوع اول [۶،۷].

پلی اولفین‌های عامل دار شده اغلب به عنوان عامل چسبندگی در فیلم‌های چندلایه به همراه PA و PET در صنایع بسته‌بندی، سازگارکننده در آمیزه‌های پلی اولفین با پلیمرهای قطبی تر مثل پلی استرها و پلی آمیدها و عامل پوشش برای فلزات استفاده می‌شوند. وجود گروه قطبی روی پلی اتیلن چسبندگی این مواد را افزایش می‌دهد. این پلی اولفین‌ها در تولید کامپوزیت‌هایی مانند پلی اتیلن سلولوز نیز اهمیت یافته‌اند. گاهی از یک دی آمین برای ایجاد اتصالات عرضی بین زنجیرها استفاده می‌شود.

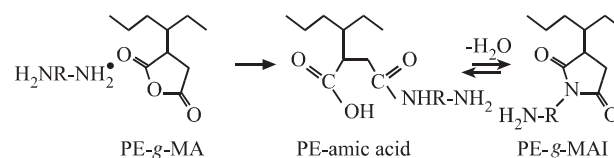
شکل ۲ ساز و کار اصلاح شیمیایی پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید (PE-g-MA) را با دی آمین‌ها نشان می‌دهد. یک گروه آمینی از مولکول دی آمین، پس از واکنش با HDPE، آزاد می‌ماند تا با سایر پلیمرها یا پرکننده‌ها برهم کنش داشته باشد. اما، اگر واکنش پذیری این گروه آمینی به اندازه کافی زیاد باشد، این گروه نیز می‌تواند با گروه MA دیگری واکنش دهد و منجر به تشکیل شاخه‌های بلند یا اتصالات عرضی شود [۳].

در شکل ۳ ساختار ژل پیشنهادی برای زنجیره‌های PE-g-MA پس از واکنش با دی آمین نشان داده شده است.

نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که آمین‌های نوع اول نسبت به آمین‌های نوع دوم و سوم در مقابل گروه‌های اسیدی و انیدریدی واکنش پذیرتر هستند. همچنین، گروه‌های انیدریدی روی پلیمر نسبت به گروه‌های کربوکسیلیک اسید واکنش پذیری بیشتری برای واکنش با آمین‌های نوع اول و دوم دارند. ساز و کار واکنش بین انیدرید و آمین که منجر به تشکیل آمید و اسید می‌شود، از نوع جانشینی هسته دوستی آسیل است [۵].

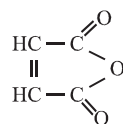
واکنش‌های محتمل که بین انیدرید و آمین نوع اول می‌تواند رخ دهد در شکل ۴ نشان داده شده است. این واکنش‌ها به شدت وابسته به دما هستند. مشاهده شد که کسر مولی تشکیل جزء III کوچک و قابل صرف نظر کردن است. همچنین، واکنش تشکیل جزء I برگشت پذیر است [۶،۷].

در این پژوهش، ابتدا از واکنش مالئیک انیدرید با پلی اتیلن سنگین، گروه سوکسینیک انیدرید روی زنجیره‌های پلی اتیلن قرار داده شد. سپس

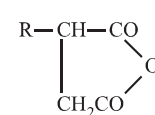


شکل ۲- ساز و کار واکنش PE-g-MA با دی آمین [۴].

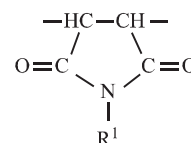
یک بالن حاوی ۲۰۰ mL زایلن جوشان (دمای ۱۳۵°C) در شرایط تقطیر بازگشتی حل شد و واکنش ۹۰ min ادامه یافت. سپس، محصول در استون رسوب داده و با استون اضافی شسته شد. بعد از آن نمونه‌ها خالص سازی شدند و درجه پیوندزنی آنها با تیتراژ معین شد. همین مراحل برای دو مقدار اولیه دیگر یعنی ۰/۸ و ۱/۶ g دی کومیل پروکسید تکرار شد.



مالئیک انیدرید



سوکسینیک انیدرید



واحد سوکسینیمید

شکل ۵- ساختار گروه‌های مالئیک انیدرید، سوکسینیک انیدرید و سوکسینیمید [۸].

تهیه پلی اتیلن پیوند خورده با گروه‌های آمیدی

در بالن با همان تجهیزات قبلی ۲ g پلی اتیلن مالئیک دار شده در ۱۰۰ mL زایلن جوشان حل شد. پس از این که محلول در همان دما به مدت ۱۵ h در جو نیتروژن گرما داده شد، ترکیب ۴،۱-دی آمینو بوتان با نسبت استوکیومتری مشخص (نسبت استوکیومتری برابر است با تعداد عوامل آمینی به کار برده شده با یک عامل انیدرید) به آن اضافه و پس از ۱۰ h واکنش، محصول در استون رسوب داده و شسته شد و پس از آن به مدت ۱۰ h در گرم خانه خلاء در دمای ۶۰°C خشک شد.

تهیه پلی اتیلن پیوند خورده با گروه‌های ایمیدی

محصول واکنش مرحله قبل در همان بالن در ۱۰۰ mL زایلن جوشان حل شد و کاتالیزور اسیدی پاراتولوئن سولفونیک اسید به آن اضافه شد. پس از ۵ h واکنش، محصول در استون رسوب داده شد.

تعیین مقدار پیوندزنی

مقدار مالئیک انیدرید در HDPE-g-MA و همچنین مقدار تبدیل آن به گروه‌های ایمیدی با تیتراژ کردن گروه‌های اسیدی پس از آبکافت کامل گروه‌های انیدریدی معین شدند. ۱ g از نمونه مورد نظر در همان بالن ذکر شده حاوی زایلن جوشان حل شد، پس از این که محلول شفاف به دست آمد، دمای محلول تا ۱۰۰°C کاهش یافت و ۰/۵ mL آب مقطر به محلول اضافه شد و تقطیر بازگشتی ۱ h ادامه یافت. سپس، دمای محلول تا ۹۰-۸۰°C پایین آورده شد و با محلول KOH در اتانول در مجاورت سه تا چهار قطره معرف ۱ درصد تیمول آبی در دی متیل فرمامید تیتراژ شد تا رنگ معرف آبی تیره ثابت ماند. مقدار مالئیک انیدرید پیوندی در نمونه HDPE-g-MA و مقدار باقی مانده آن پس از واکنش با دی آمین به کمک معادله‌های زیر محاسبه شد:

$$A.N = \frac{V(\text{mL}) \times N \times 56.1}{W(\text{g})} \quad (1)$$

$$MA (\text{wt} \%) = \frac{A.N \times 98}{2 \times 56.1} \quad (2)$$

پیوندخورده با مالئیک انیدرید (HDPE-g-MA) از شرکت کیمیا جاوید ($T_m = 130^\circ\text{C}$ و درجه پیوند ۱/۵٪)، ۴،۱-دی آمینو بوتان، حلال زایلن، مالئیک انیدرید، کاتالیزور پاراتولوئن سولفونیک اسید محصول شرکت Merck، آغازگر دی کومیل پروکسید (DCP) محصول شرکت Fluka، استون برای شست و شو، اتانول و پتاسیم هیدروکسید برای تهیه محلول استاندارد، حلال دی متیل فرمامید و معرف تیمول آبی برای تیتراژ کردن محصول شرکت Merck استفاده شد.

دستگاه‌ها

علاوه بر تجهیزاتی که برای سنتز و تیتراژ به کار رفته‌اند، سایر دستگاه‌هایی که برای شناسایی مواد استفاده شدند عبارتند از: طیف سنج تبدیل فوریه زیرقرمز FTS-7-BIO-ROAD، گرماسنج پویشی تفاضلی مدل PL DSC LTI-07 با سرعت گرمادهی و سرمایش برابر ۱۰°C/min و حداکثر دمای ۳۵۰°C، دستگاه تجزیه گرمائزنی (TGA) مدل PL STA 1500 با محدوده دمایی آزمایش برای نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۶۵۰°C و سرعت گرمادهی ۱۰°C/min زیر جو آرگون، رئومتر مدل Paar Physica UDS 200، آزمون برش نوسانی در دمای ۲۳°C با هندسه صفحات موازی و قطر دیسک‌ها برابر ۲۵ mm، فاصله بین دو صفحه ۱ mm، کرنش ۱ درصد و بسامد ۰/۱ تا ۵۰۰ s⁻¹.

روش‌ها

خالص سازی نمونه‌ها

۱ g پلی اتیلن مالئیک دار شده در ۱۰۰ mL زایلن جوشان حل شد و پس از ۴ h تقطیر بازگشتی با سه برابر استون رسوب داده شد، سپس نمونه پلی اتیلن مالئیک دار شده و رسوب داده شده، با استون اضافی شسته و در گرم خانه خلاء برای ۱۲ h در دمای ۸۰°C خشک شد. با این مراحل مالئیک انیدرید غیر پیوندی از HDPE-g-MA جدا می‌شود.

تهیه پلی اتیلن مالئیک دار شده (HDPE-g-MA)

۶ g پلی اتیلن سنگین، ۳ g مالئیک انیدرید و ۰/۴ g دی کومیل پروکسید در

جدول ۲- اثر زمان بر مقدار پیشرفت واکنش.

زمان واکنش (h)	[COOH] (10 ⁻⁴ mol)
۰	۳/۱
۳	۲/۳
۶	۱/۹
۸	۱/۷۵
۱۰	۱/۷
۱۵	۱/۶

[COOH]: مقدار گروه‌های کربوکسیلیک اسید باقی مانده (بر حسب مول) در یک گرم نمونه.

انیدریدی باز شده و تبدیل به گروه‌های آمید - اسید شوند، ادامه می‌یابد. زمان ۱۰h که برابر تبدیل ۴۵ درصد است، برای انجام مرحله آمیدی شدن مناسب به نظر می‌رسد (طیف FTIR نیز این مطلب را تأیید می‌کند). نتایج در جدول ۲ آمده است.

برای بررسی اثر دما چند مرتبه واکنش در دماهای مختلف تکرار شد. مقدار گروه کربوکسیلیک اسید در پایان هر واکنش اندازه‌گیری و مشاهده شد که با افزایش دما مقدار تبدیل گروه‌های کربوکسیلیک به دلیل افزایش برخورد مولکول‌ها افزایش یافته است. بهترین دما، برای انجام واکنش، دمای جوش زایلین (۱۳۵°C) است. نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است.

برای بررسی اثر مقدار دی آمین اولیه، سه آزمایش در شرایط یکسان (دمای ۱۳۵°C و زمان ۱۰h) اما با نسبت‌های متفاوت از دی آمین تکرار شد. در این آزمایش‌ها با افزایش دی آمین غلظت گروه‌های کربوکسیلیک کاهش بیشتری می‌یابد، ولی به طور هم‌زمان به مقدار تشکیل ژل نیز می‌افزاید که در بخش بعدی توضیح داده می‌شود. نتایج در جدول ۴ آمده است.

برای بررسی اثر هوا، آزمایش در شرایط یکسان در دو جو هوا و

جدول ۳- اثر دما بر مقدار پیشرفت واکنش.

دما (°C)	[COOH] (10 ⁻⁴ mol)
۹۵	۲/۲
۱۱۰	۲
۱۲۰	۱/۸
۱۳۵	۱/۷

(^۱) در یک گرم نمونه.

که A.N عدد اسیدی، V حجم محلول KOH مصرفی، N نرمالیه محلول KOH و W وزن پلیمر است.

تعیین مقدار ژل

مقدار ژل طبق استاندارد ASTM D 238 معین شد. بدین ترتیب که نمونه در صافی استیل با مش ۱۲۰ قرار داده شد. وزن دقیق نمونه (W₁) و وزن نمونه به همراه صافی استیل (W₂) اندازه‌گیری شد. پس از این که صافی استیل و نمونه ۸h در زایلین جوشان غوطه‌ور شدند، در گرم‌خانه قرار داده شدند تا حلال کاملاً خارج شود. صافی و نمونه پس از خشک شدن کامل نمونه توزین شدند (W₃). مقدار ژل از معادله (۳) به دست آمد [۱]:

$$\% \text{Gel} = 100 - \{(W_2 - W_3) / W_1 \times 100\} \quad (3)$$

نتایج و بحث

اثر عوامل مختلف بر پیشرفت واکنش پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و دی آمین

سه آزمایش با مقادیر مختلف آغازگر انجام شد. درصد پیوندزنی حاصل از هر یک طبق جدول ۱ است. با افزایش مقدار آغازگر مقدار پیوندزنی نیز افزایش یافته است. از این نمونه‌ها در مراحل بعدی استفاده شد. در بررسی اثر زمان مشخص شد که سرعت کاهش غلظت گروه انیدریدی در مراحل اولیه واکنش بیشتر است. این پدیده به دو علت است. اول این که در ابتدای واکنش غلظت مواد اولیه واکنش‌گر (انیدرید و آمین) زیاد است و علت دوم این است که با پیشرفت واکنش حلقه انیدریدی باز می‌شود و با کاهش انیدریدها غلظت گروه‌های اسیدی بیشتر و واکنش‌پذیری گروه اسیدی کمتر از انیدرید می‌شود.

مرحله بعدی واکنش، تشکیل حلقه ایمید است. تشکیل حلقه از راه حذف و خروج مولکول آب از گروه‌های آمید - اسید مناسب‌تر از حذف دی آمین است. پس این مرحله واکنش تا جایی که تمام حلقه‌های

جدول ۱- نمونه‌های HDPE-g-MA تولید شده.

مقدار DCP (g)	میزان پیوندزنی (%)
۰/۴	۰/۵
۰/۸	۱/۰
۱/۶	۱/۳

جدول ۴- اثر مقدار دی آمین بر میزان پیشرفت واکنش.

نسبت استوکیومتری (DAB/MA)	$[\text{COOH}]^{(1)} (10^{-4} \text{mol})$
۰	۳/۱
۱	۷/۹
۲	۷/۸
۴	۱۷/۵

(۱) در یک گرم نمونه.

جدول ۶- اثر مقدار دی آمین بر مقدار ژل.

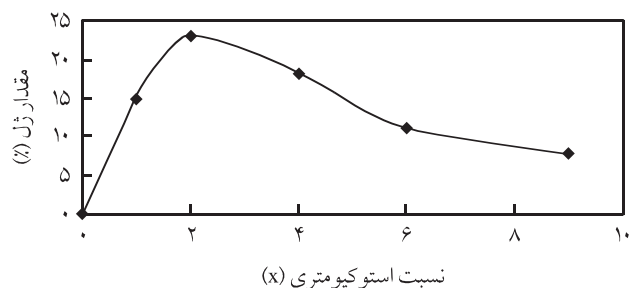
نسبت استوکیومتری (DAB/MA)	مقدار ژل (%wt)
۰	۰
۱	۱۵
۲	۲۳
۴	۱۸
۶	۱۱
۹	۸

متفاوت پیوند مالئیک انیدرید انجام شد. مقدار ژل به دست آمده در هر آزمایش در جدول ۷ آمده است.

مشاهده می شود که مقدار ژل با افزایش درصد مالئیک انیدرید افزایش می یابد. چون با ثابت ماندن دی آمین و افزایش مقدار مالئیک انیدرید احتمال این که یک دی آمین بین دو مالئیک انیدرید مشترک شود، افزایش می یابد. اکسیژن هوا نیز ممکن است، بر مقدار ژل اثر داشته باشد. بر طبق جدول ۸ مقدار ژل در هوا در مقایسه با نیتروژن افزایش یافته است. این افزایش مقدار ژل را می توان به اکسایش زنجیرهای پلی اتیلن در مجاورت اکسیژن هوا یا باز شدن حلقه انیدرید در اثر رطوبت هوا نسبت داد. درشت رادیکال های حاصل از اکسایش می توانند با هم واکنش دهند و ژل تشکیل شود.

نتایج آزمایش طیف سنجی FTIR

شکل ۷ طیف مربوط به پلی اتیلن اولیه را نشان می دهد. پیک در ناحیه 720 cm^{-1} مشخصه پلی اتیلن است. طیف HDPE-g-MA خریداری شده در شکل ۸ نشان داده شده است. پیک در طول موج 1714 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل در کربوکسیلیک اسید و پیک در 1782 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل انیدرید است. از ارتفاع پیک ها مشخص می شود که گروه کربونیل بیشتر به حالت اسیدی وجود دارد، حلقه



شکل ۶- اثر مقدار دی آمین بر میزان ژل.

نیتروژن تکرار شد. ملاحظه می شود که مقدار پیشرفت واکنش در نیتروژن بیشتر است. این پدیده می تواند به دلیل آبکافت گروه انیدرید و تبدیل آن به اسید در هوا یا واکنش کربن دیوکسید موجود در هوا با گروه آمینی باشد (جدول ۵).

اثر عوامل مختلف بر مقدار ژل

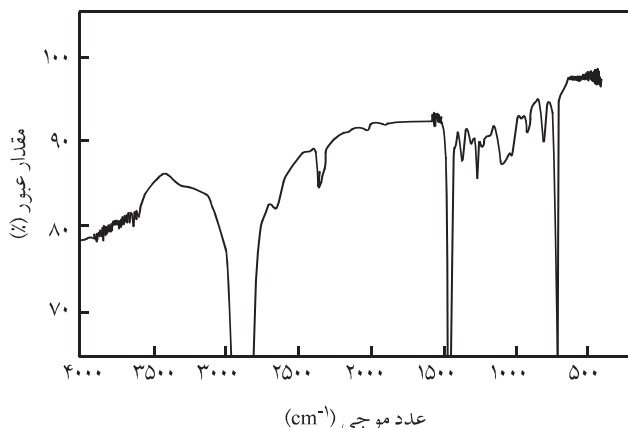
برای بررسی اثر مقدار دی آمین، واکنش با شرایط یکسان (دمای 135°C ، زمان 10 h و 4 g HDPE-g-MA) و مقادیر متفاوت دی آمین انجام شد. در صد ژل به دست آمده در هر مرحله در جدول ۶ و شکل ۶ آمده است. مشاهده می شود که با افزایش نسبت دی آمین تا مقدار ۲، مقدار ژل افزایش می یابد، اما، با افزایش بیشتر نسبت استوکیومتری مقدار ژل کاهش می یابد. علت این است که هر چه مقدار دی آمین بیشتر باشد، احتمال واکنش انیدرید با یک مولکول دی آمین مجزا افزایش یافته و از احتمال واکنش دی آمین با دو انیدرید روی زنجیرهای جداگانه کم می شود. بنابراین، اتصالات بین مولکولی کمتر شده و مقدار ژل کاهش می یابد، تا به مناسب ترین مقدار آن یا ۹ برسد. سایر پژوهشگران نیز از این عدد به عنوان مقدار بهینه استفاده کرده اند [۹].

برای بررسی اثر درصد پیوندزنی مالئیک انیدرید، چند واکنش در همان شرایط و نسبت استوکیومتری ۹ و با پلی اتیلن هایی با درصد های

جدول ۵- اثر هوا بر مقدار پیشرفت واکنش.

زمان واکنش (h)	$[\text{COOH}]^{(1)} (10^{-4} \text{mol})$ در هوا	$[\text{COOH}]^{(1)} (10^{-4} \text{mol})$ در نیتروژن
۰	۳/۱	۳/۱
۳	۳	۲/۳
۶	۲/۴	۷/۹
۸	۲/۱	۱۷/۵

(۱) در یک گرم نمونه.

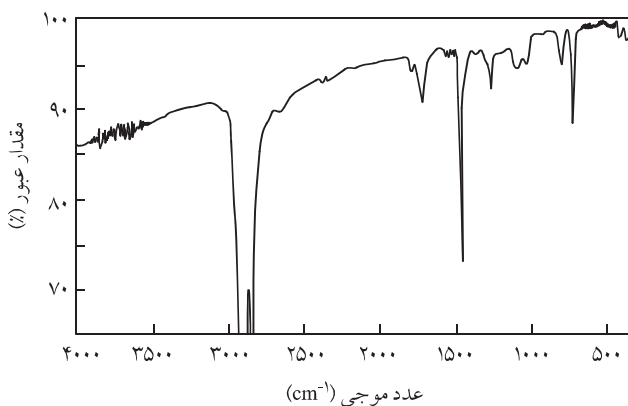


شکل ۷- طیف FTIR برای پلی اتیلن اولیه.

حاصل از این نمودارها در جدول ۹ آمده است. ملاحظه می شود که گروه های انیدرید و ایمید پایدار گرمایی را افزایش می دهند. از عوامل مهم پایدار کننده می توان به موارد زیر اشاره کرد: وجود برهم کنش های قوی بین زنجیرها در اثر وجود گروه های قطبی انیدرید و ایمید در روی زنجیر نسبت به مولکول غیر قطبی اولیه، شبکه ای شدن که حین واکنش پیوندزنی روی می دهد (نمونه PE-g-MA دارای ۷۱ درصد ژل و نمونه PE-g-imide دارای ۸ درصد ژل بود)، وجود گروه ایمید در نمونه PE-g-imide که پایداری گرمایی بسیار خوبی دارد و گروه آمینی که به طور آزاد روی زنجیر وجود دارد و می تواند به شکل رباینده رادیکال (ROO, R) عمل کند.

نتایج آزمایش DSC

نمونه های این آزمایش مثل نمونه های آزمایش قبل است. در مرحله اول (مرحله تبلور) نمونه ها تا دمای 150°C گرم شدند و پس از ۵ min ماندن



شکل ۸- طیف FTIR برای HDPE-g-MA قبل از گرمادهی.

جدول ۷- اثر مقدار مالئیک انیدرید پیوند خورده بر مقدار ژل.

مقدار ژل (%wt)	درصد پیوند مالئیک انیدرید
۴/۴	۰/۵
۵/۵	۱
۶/۹	۷۳
۸	۷۵

انیدرید در برابر رطوبت هوا ناپایدار است و باز می شود. چون سرعت واکنش آمیدی شدن اسید کمتر از انیدرید است، لازم است که این ماده قبل از واکنش ۱ h در گرم خانه خلاء با دمای 180°C خشک و سپس ۱۵ h در زایلن جوشان گرما داده شود، تا گروه اسیدی به انیدرید تبدیل شود. در طیف مربوط به این ماده پس از گرمادهی (شکل ۹) دیده می شود که تقریباً تمام گروه های اسیدی به انیدرید تبدیل شده اند (بیک مشخصه انیدرید در طول موج های 1782 و 1863 cm^{-1} ظاهر می شوند). این نمونه آماده واکنش با دی آمین است. شکل ۱۰ طیف محصول واکنش با دی آمین را در نسبت ۹ برابر و زمان ۱۰ h در زایلن جوشان نشان می دهد. بیک پیوندهای آمیدی در نواحی 1565 و 1645 cm^{-1} و بیک گروه اسیدی در ناحیه 1714 cm^{-1} دیده می شود.

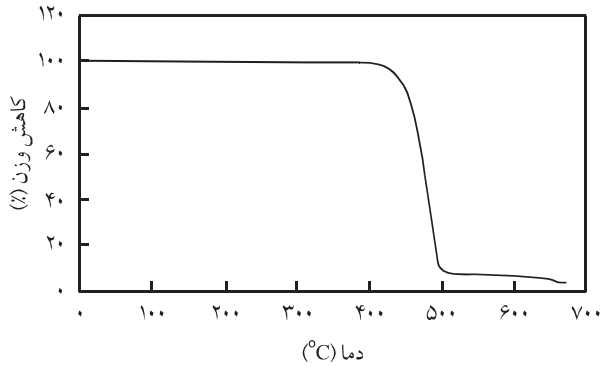
شکل ۱۱ طیف ماده به دست آمده پس از گرمادهی محصول مرحله قبل را نشان می دهد، بیک مربوط به تشکیل گروه ایمیدی در نواحی 1702 و 1776 cm^{-1} دیده می شود.

نتایج آزمایش TGA

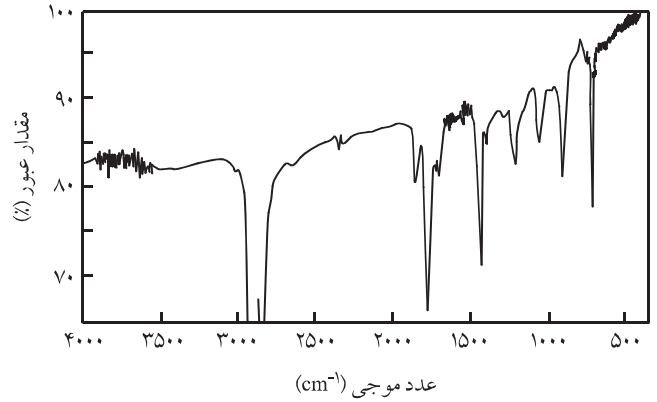
نتایج برای HDPE قبل از واکنش، HDPE-g-MA و پلی اتیلن پیوند خورده با ایمید به ترتیب در شکل های ۱۲ تا ۱۴ آمده است. بدین وسیله می توان اثر انیدرید و ایمید را روی پایداری گرمایی زنجیر پلی اتیلن سنگین بررسی کرد. آزمایش شکل ۱۲ زیر جو آرگون انجام شد، برای شکل ۱۳ درجه پیوندزنی پلی اتیلن ۷/۵ درصد است و شکل ۱۴ برای ایمید حاصل از واکنش با نسبت استوکیومتری ۹ به دست آمده است. نتایج

جدول ۸- اثر هوا بر مقدار ژل.

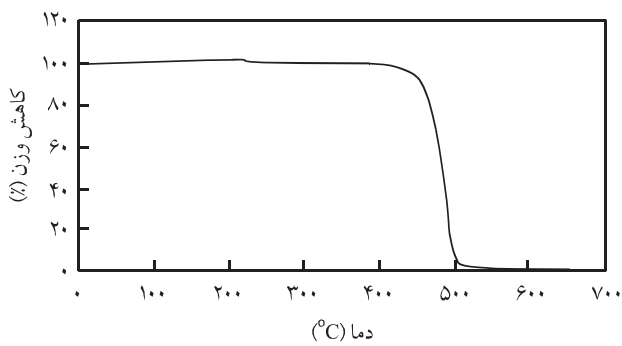
نسبت استوکیومتری (DAB/MA)	درصد وزنی ژل در هوا	درصد وزنی ژل در نیتروژن
۲	۲۵/۵	۲۳
۶	۱۳/۸	۱۱
۹	۱۱	۸



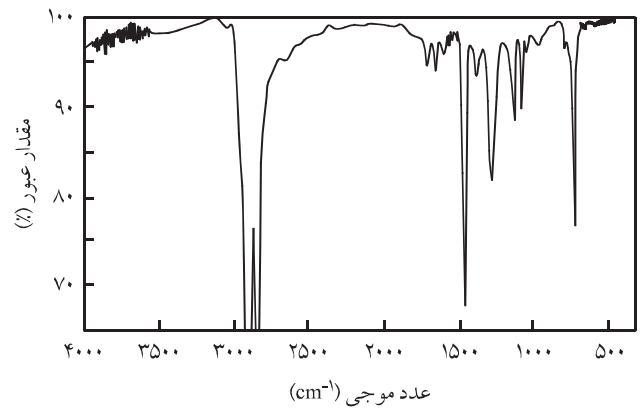
شکل ۱۲- نمودار TGA برای HDPE قبل از واکنش.



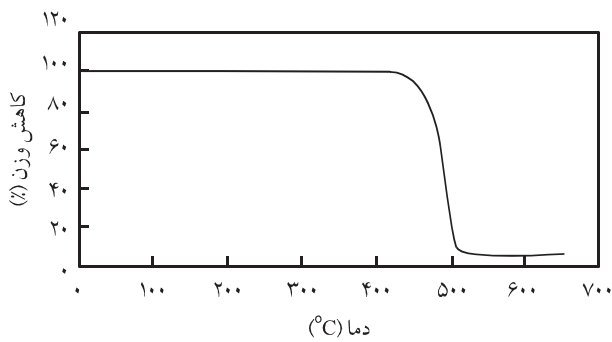
شکل ۹- طیف FTIR برای HDPE-g-MA پس از گرمادهی.



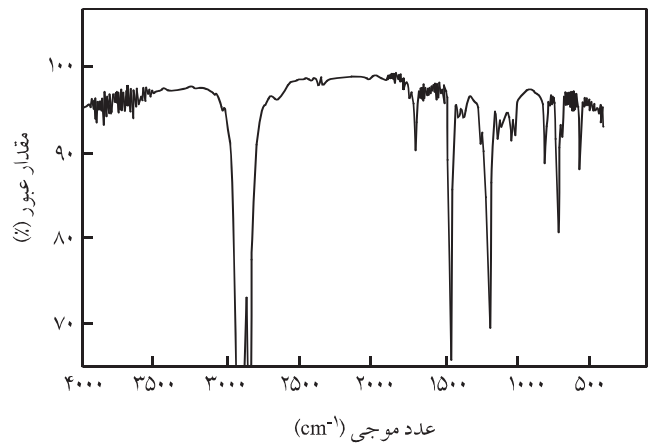
شکل ۱۳- نمودار TGA برای HDPE-g-MA.



شکل ۱۰- طیف FTIR برای پلی اتیلن دارای گروه های آمید - اسید.



شکل ۱۴- نمودار TGA برای HDPE-g-imide.



شکل ۱۱- طیف FTIR برای HDPE-g-imide.

جدول ۱۰ آمده است.

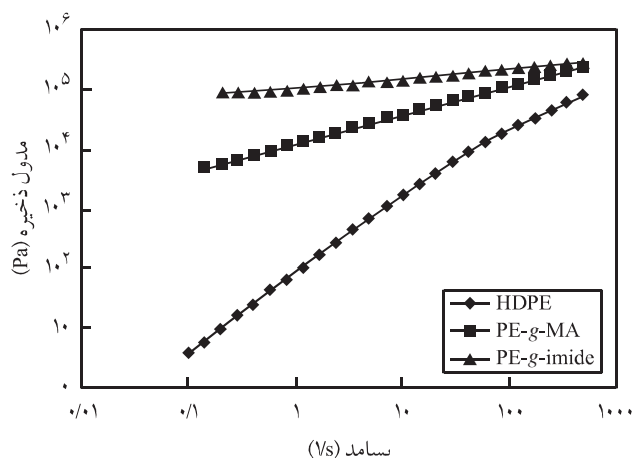
دمای شروع تبلور در نمونه های پیوند خورده با انیدرید و ایمید افزایش یافته است. چون برهم کنش های قوی بین گروه های جانبی انیدرید و ایمید روی زنجیر اصلی، موجب هسته گذاری می شود، به نظر می رسد که این روند با افزایش مقدار پیوندزنی افزایش می یابد. درجه تبلور (DC) مطابق معادله (۴) معین شد:

$$DC(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \times 100 \quad (4)$$

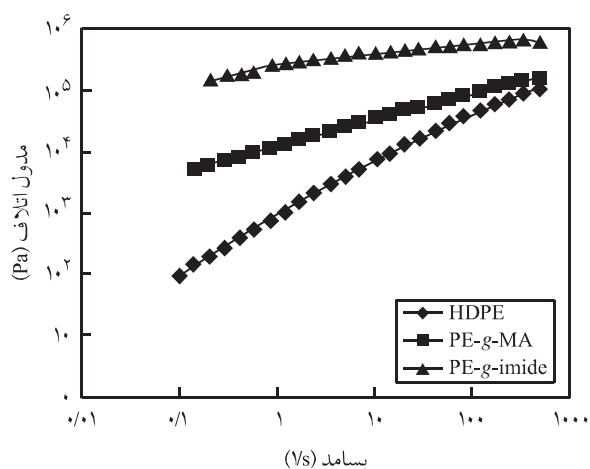
در این دما تا دمای محیط سرد شدند. نتایج در جدول ۱۰ آمده است. در مرحله دوم (مرحله ذوب) نمونه ها از دمای محیط تا دمای ۳۵۰°C گرم شدند. آنتالپی ذوب، درجه تبلور و دمای ذوب به دست آمده در

جدول ۹- دماهای شروع و پایان تخریب برای نمونه ها.

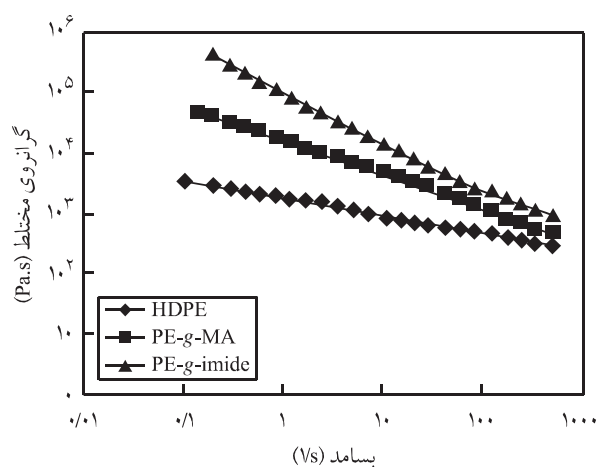
نوع پلیمر	دمای شروع (°C)	دمای پایان (°C)
HDPE	۵۰۸	۴۲۰
PE-g-MA	۵۱۳	۴۲۴
PE-g-imide	۵۲۰	۴۲۹



شکل ۱۵- منحنی مدول ذخیره بر حسب بسامد در ۲۳۰°C.



شکل ۱۶- منحنی مدول اتلاف بر حسب بسامد در ۲۳۰°C.



شکل ۱۷- منحنی گرانی مختلط بر حسب بسامد در ۲۳۰°C.

ΔH_f° آنتالپی ذوب نمونه که در جدول ۱۰ نشان داده شده است و ΔH_f° آنتالپی ذوب پلی اتیلن بلوری که برابر $70/1 \text{ cal/g}$ است.

مشاهده می شود که درجه تبلور پلی اتیلن پیوند خورده با انیدرید و پلی اتیلن پیوند خورده با ایمید نسبت به پلی اتیلن اولیه کاهش یافته است. برهم کنش های قطبی و همچنین اتصال زنجیرها در اثر شبکه ای شدن، موجب کاهش تحرک زنجیرها می شوند. این دو گروه باعث ایجاد فاصله بین زنجیرها نیز می شوند. کاهش تحرک و افزایش فاصله موجب کاهش درجه تبلور و در نتیجه کاهش آنتالپی تبلور و آنتالپی ذوب نسبت به پلی اتیلن اولیه می شود. کاهش دمای ذوب در اثر کوچک شدن گویچه ها به علت اتصال زنجیرها به یک دیگر است که به عنوان نقص، ساختار بلوری را مغشوش می کند.

نتایج آزمایش رئومتری

تغییرات مدول های ذخیره و اتلاف و گرانی مختلط در ۲۳۰°C بر حسب بسامد برای سه نمونه پلی اتیلن، پلی اتیلن پیوند خورده با انیدرید و ایمید اندازه گیری شد. در شکل های ۱۵ و ۱۶ مدول های ذخیره و اتلاف نمونه ها نشان داده شده است. این دو مدول برای نمونه های پیوند خورده بیشتر است. کاهش تحرک زنجیرها به دلیل شبکه ای شدن و شاخه ای شدن در اثر پیوندزنی و همچنین وجود گروه های قطبی باعث افزایش مدول شده است. افزایش وزن مولکولی در اثر پیوندزنی نیز موجب افزایش مدول می شود. در شکل ۱۷ تغییرات گرانی مختلط

جدول ۱۰- نتایج آزمون DSC نمونه ها.

نمونه مورد آزمایش	PE-g-MA	PE-g-imide	HDPE
دمای شروع تبلور (°C)	۱۲۱/۵۳	۱۲۲/۵۲	۱۲۰/۰۱
آنتالپی تبلور (cal/g)	-۱۸۳۰	-۱۵/۶۶	-۲۱/۸۰
آنتالپی ذوب (cal/g)	۱۸/۴۸	۱۴/۴۹	۲۶/۴۱
DC (%)	۲۶	۲۱	۳۸
دمای ذوب (°C)	۱۳۰	۱۲۸/۹۸	۱۳۷/۷۲

نتیجه گیری

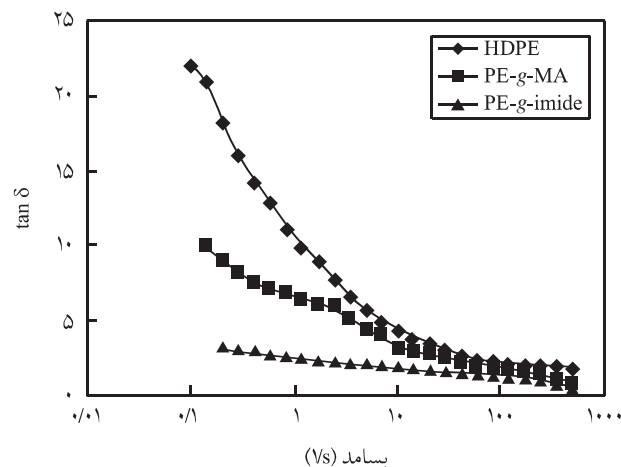
در این پژوهش، ابتدا پلی اتیلن پیوندخورده با مالئیک انیدرید ساخته شد. سپس، این ماده با دی آمین واکنش داده شد و در نهایت با گرمادهی و در مجاورت کاتالیزور اسیدی حلقه ایمیدی تشکیل شد. با بررسی اثر عوامل مختلف روی پیشرفت واکنش در شرایط دمایی جوش زایلن، زمان ۱۰h و نسبت ۹ برابر دی آمین به عنوان شرایط مناسب برای واکنش به دست آمد. به کمک طیف سنجی تبدیل فوریه زیرقرمز پیشرفت مراحل مختلف واکنش یعنی تشکیل گروه های انیدرید، گروه های آمید - اسید و حلقه ایمیدی روی زنجیر پلی اتیلن تأیید شد. نتایج آزمایش های DSC و TGA روی پلی اتیلن سنگین اولیه، پلی اتیلن پیوند خورده با مالئیک انیدرید و پلی اتیلن پیوند خورده با ایمید نشان داد که نمونه های پیوند خورده پایداری گرمایی بیشتر و خواص بهتری دارند. نتایج آزمایش های رئومتر نشان داد که این مواد مدول، گرانیوی و کشسانی بیشتری نیز دارند.

قدردانی

بدین وسیله مولفان از قطب علمی مهندسی شیمی دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می کنند.

مراجع

- Clark D.C., Baker W.E. and Whitney R.A., Peroxide Initiated Comonomer Grafting of Styrene and Maleic Anhydride onto Polyethylene: Effect of Polyethylene Microstructure, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 96-107, 2001.
- Zhu Y., Zhang R. and Jiang W., Grafting of Maleic Anhydride onto Linear Polyethylene: A Monte Carlo Study, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5714-5724, 2004.
- De Gooijer J.M., Scheltus M. and Koning C.E., Amine Modified Polyethylenes, Prepared in Near Critical Propane, as Adhesion Promoting Agents in Multilayered HDPE/PET Films, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 86-94, 2001.
- Colbeaux A., Fenouillot F., Gerard J-F., Taha M. and Wautier H., Diamine Coupling of Maleic-Anhydride-Modified Polyethylene, *Polym. Int.*, **54**, 692-697, 2005.
- Song Z. and Baker W.E., Chemical Reactions and Reactivity of Primary, Secondary and Tertiary Diamines with Acid Functionalized Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **30**, 1589-1600, 1992.
- Liu H.Y., Cao K., Huang Y., Yao Z., Li B-G. and Hu G.H., Kinetics and Simulation of the Imidization of Poly(styrene-co-maleic anhydride) with Amines, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2744-2749, 2006.
- Tessier M. and Marechal E., Study of Amine-Anhydride and Amide-Anhydride Reactions on Low Molecular Weight and on Oligomers and Polymers, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 2785-2810, 1988.
- Doi T., Copolymer Production Process, *US Pat. 5,548,031*, 1996.
- De Gooijer J.M., Haan A., Scheltus M., Vondervoort L.S.V.D. and Koning C., Modification of Maleic Anhydride Grafted Polyethylene with 1,4-diaminobutane in Near Critical Propane, *Polymer*, **40**, 6493-6498, 1999.
- Semsarzadeh M.A. and Barikani S.M., Sol-Gel Transition and Equilibrium Shear Modulus of Poly(vinyl chloride) and Plasticizer, *Macromol. Symp.*, **239**, 245-250, 2006.



شکل ۱۸- منحنی $\tan \delta$ بر حسب بسامد در 230°C .

مختلط نمونه ها نشان داده شده است. افزایش گرانیوی در نمونه های پیوندی نیز دلایل مشابه افزایش مدول دارد.

در شکل ۱۸ تغییرات $\tan \delta$ (نسبت G'/G'') بر حسب بسامد نمونه ها نشان داده شده است. کشسانی در نمونه های پیوندی نسبت به پلی اتیلن اولیه افزایش یافته است (یعنی کاهش $\tan \delta$). برای یک مذاب پلیمری زمان آسایش تابعی از اندازه درشت مولکول (یعنی وزن مولکولی و وجود شاخه های جانبی) است. در نتیجه در نمونه های پیوندی به دلیل وجود شاخه های جانبی، زمان آسایش افزایش و در نتیجه اتلاف کاهش می یابد [۱۰].