

پیوند انیدرید مالئیک به کوپلیمر پروپیلن - اتیلن با روش اکستروژن : اندازه گیری چسبندگی پوشش پلیمری بر سطح فولاد ساده کربنی

هادی خبازی*، روح الله باقری**، محمد علی گلعداز**

دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

(دریافت مقاله: ۸۴/۴/۲۲ - دریافت نسخه نهایی: ۸۵/۱۰/۱۷)

چکیده - پلی پروپیلن به دلیل ساختار شیمیایی آن، تمایل کمی به چسبندگی به فلز یا دیگر سطوح را دارد. بنابراین، به منظور استفاده از آن به عنوان یک پوشش سطحی، لازم است که بر روی ساختار آن اصلاح شیمیایی صورت گیرد. در این تحقیق، پیوند انیدرید مالئیک به کوپلیمر قطعه‌ای پروپیلن- اتیلن در حضور آغازگر دی‌کیومیل پراکسید و در یک دستگاه اکسترودر تک مارپیچه انجام گرفت. مشخصه‌های کوپلیمر اصلاح شده توسط طیف سنجی مادون قرمز (IR)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون چسبندگی مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده به ازای ۱/۵^۱ pph از آن، برابر ۱/۲۸۳۲٪ شد که با افزایش بیشتر تا ۲ pph، اندکی کاهش نشان داد. آزمون چسبندگی، نیروی لازم برای جدا شدن پوشش از سطح فولاد را به ازای ۱ pph انیدرید مالئیک (میزان پیوند ۰/۵۸۱۶٪) ۱۷/۲۵ کیلو گرم نیرو نشان داد. واژگان کلیدی: پلی پروپیلن، اصلاح شیمیایی، انیدرید مالئیک، اکستروژن.

Grafting of Maleic Anhydride onto Co(propylene-b-ethylene) by Extrusion Process: Measurement of Adhesion to Steel Surface

H. Khabbazi, R. Bagheri, and M.A Golozar

Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan
Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

Abstract: Polypropylene (PP) has poor adhesion to metals and other surfaces for its chemical structure. Hence, chemical

** - استاد

* - کارشناس ارشد

modification of PP is necessary for metal surface coating application. In this research, grafting of maleic anhydride (MA) onto co (propylene-b-ethylene) in the presence of a dicumyl peroxide (DCP) was accomplished in a single screw extruder. Characteristics of the modified polymer were determined by Infra-red Spectroscopy (IR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and adhesion test. Maximum grafting of MA was found to be 1.2832% for 1.5 pph of MA. Adhesion test showed that the samples containing 1 pph of MA (degree of grafting is 0.5816%) had better adhesion to steel surface (17.25 kgf).

Keywords: Polypropylene, Chemical modification, Maleic anhydride, Extrusion.

۱- مقدمه

پلی پروپیلن که یکی از مهمترین رزینهای گرمانرم است، پلیمری است با مقاومت ضربه‌ای خوب و مقاومت شیمیایی عالی در برابر حمله اسیدها، بازها و نمک‌ها [۱]. علاوه بر این غیر سمی، بدون بو و ارزان قیمت بوده و به مقدار زیاد در داخل کشور تولید می‌شود. بنابراین می‌تواند پوشش مناسبی برای حفاظت فلزات در محیط‌های خورنده باشد. مشکل عمده‌ای که در چنین پوشش‌هایی وجود دارد، چسبندگی ضعیف پلیمر به سطح فلزات به دلیل ساختار غیر قطبی آن است. یکی از راه‌های رفع این مشکل، اصلاح شیمیایی ساختار پلیمر است. چون اصلاح ساختار پلی پروپیلن از طریق کوپلیمریزاسیون پروپن با مونومرهای عامل‌دار بسیار مشکل و پرهزینه است، بنابراین چنین اصلاحی توسط پیوند پلیمر با ترکیبات آلی انتخابی (کربوکسیلیک اسیدها، انیدریدها یا استرها) در حضور یک منبع رادیکال آزاد مطرح شد [۲].

مک کونل و همکاران در سال ۱۹۷۶، استفاده از پلی پروپیلن عامل دار شده را به عنوان پوشش پودری استفاده کرده و به بررسی آزمونهای انعطاف پذیری و چسبندگی بر روی آن پرداختند [۳]. در سال ۱۹۸۸، اتصال انیدرید مالئیک به پلیمرها از جمله پلی پروپیلن در یک اکسترودر دو مارپیچه توسط استریت و همکاران ارزیابی شد [۴]. هندورک در سال ۱۹۹۱، عامل دار کردن پلی پروپیلن را با انیدرید مالئیک و در حضور آغازگرهایی با نیمه عمر بسیار کوتاه مورد مطالعه قرار داد [۵]. بتنی و اگنلی در سال ۱۹۹۹، نتایج تحقیقات خود در زمینه عامل دار کردن پلی پروپیلن را گزارش دادند که در آن اثر عوامل مختلف روی فرایند پیوندزنی مورد بررسی قرار گرفت [۶ و ۷]. شی و همکاران در سال ۲۰۰۱، نحوه عامل دار کردن و مکانیزم

اتصال انیدرید مالئیک به پلی پروپیلن را در فاز مذاب مورد تجزیه و تحلیل قرار دادند [۸]. در سال ۲۰۰۲ پلی پروپیلن‌های عامل دار شده و نحوه تولید آنها در یک دستگاه اکسترودر دو مارپیچه توسط کو انجام شد [۹]. بتنی و اگنلی در سال ۲۰۰۲ اتصال انیدرید مالئیک روی زنجیره پلی پروپیلن را با استفاده از یک اکسترودر دو مارپیچه انجام دادند و به مطالعه بر روی خواص رئولوژیکی پلی پروپیلن اصلاح شده پرداختند [۱۰].

انجام واکنش در حالت مذاب، به دلیل هزینه کمتر و سهولت فرایند عملیاتی یک روش ارجح نسبت به روش‌های دیگر است که خود می‌تواند در ماشین‌های مختلفی از قبیل مخلوط کن داخلی [۶ و ۷]، اکسترودرهای تک مارپیچه [۱۱] و یا دو مارپیچه (همسو یا ناهمسو) انجام گیرد [۱۲ و ۱۳].

هدف از این تحقیق، پیوند انیدرید مالئیک به کوپلیمر قطعه‌ای پروپیلن-اتیلن در حضور آغازگر دی‌کیومیل پراکسید با استفاده از یک اکسترودر تک مارپیچه است که در آن با تغییر غلظت انیدرید مالئیک، بیشترین چسبندگی بر سطح فولاد ساده کربنی به دست آید.

۲- مواد و روش کار

۲-۱- مواد

در این تحقیق، از کوپلیمر قطعه‌ای پروپیلن-اتیلن پتروشیمی اراک با نام تجاری EPD 60R (۲/۱۶kg, ۲۳۰°C, ۳۵gr/۱۰min, MF.I = ۲) پایدارکننده حرارتی با نام تجاری ارگانوکس ۱۰۱۰^۳ از شرکت سیبا گایگی^۴ آمریکا، آغازگر دی‌کیومیل پراکسید و انیدرید مالئیک به ترتیب از شرکت‌های مرک^۵ و ریدل^۶ آلمان و نیز زایلن از پتروشیمی اصفهان استفاده شد.

جدول ۱ - مشخصات اکسترودر تک مارپیچه مورد استفاده

مقدار	نام مشخصه
۲۵	نسبت طول به قطر مارپیچ (L/D)
۱۹/۱ mm	قطر ماردون
۱۷۰، ۱۸۰، ۱۸۵، ۱۷۰ درجه سانتیگراد	پروفایل دما در اکسترودر
۱۰ دور بر دقیقه	دور مارپیچ

جدول ۲ - آزمایشات انجام شده برای تعیین بهترین میزان انیدرید مالئیک در ترکیب پلی پروپیلن

شماره آزمایش	پلی پروپیلن (pph)	انیدرید مالئیک (pph)	آغازگر دی کیومیل پراکسید (pph)
۱	۱۰۰	۰	۰
۲	۱۰۰	۰/۵	۰/۱
۳	۱۰۰	۱/۰	۰/۱
۴	۱۰۰	۱/۵	۰/۱
۵	۱۰۰	۲/۰	۰/۱

۵ آمیزه تهیه شده با مقادیر مختلف انیدرید مالئیک را نشان می‌دهد.

۲-۲-۲- روش کار

تهیه نمونه‌ها در ۳ مرحله انجام شد که در ذیل به آنها اشاره شده است.

۲-۲-۲-۲- تهیه پودر پلی پروپیلن اصلاح شده

۵ قسمت وزنی از گرانول پلی پروپیلن تهیه شده از مرحله (۲-۲-۱) را در یک ظرف شیشه‌ای درب دار وارد کرده و سپس ۲۰ قسمت وزنی از زایلن به آن اضافه شد تا یک محلول ۲۰ درصد وزنی تهیه شود. ظرف را در حمام روغن با دمای 128 ± 2 درجه سانتیگراد قرار داده و هر از چند گاهی، با یک همزن به آرامی هم زده شد تا زمانی که محلولی هموژن و شفاف به دست آید. در این حالت، نمونه را از حمام روغن خارج کرده و اجازه داده شد تا در دمای محیط سرد شود. هنگامی که دمای نمونه به دمای محیط رسید، درب ظرف را باز کرده و محصول ژل مانند به دست آمده، به یک ظرف اختلاط انتقال داده شد. سپس آن را با همزن برشی به شدت به هم زده و پس از آن برای انجام عملیات شستشو با استن، به قیف بوخنر

۲-۲-۱- پیوندزنی انیدرید مالئیک به پلی پروپیلن در اکسترودر

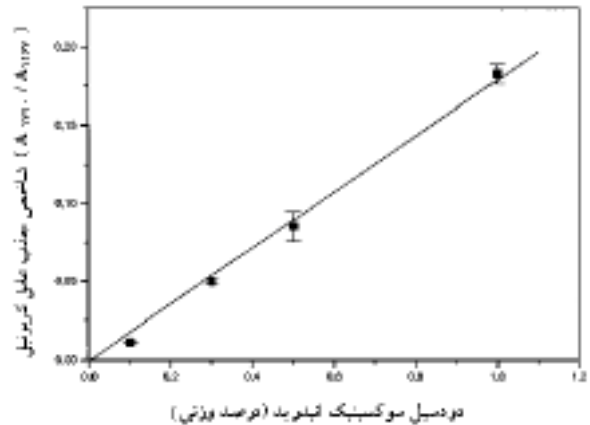
برای انجام این کار، ابتدا انیدرید مالئیک و آغازگر دی کیومیل پراکسید در حلال استن حل و به پلی پروپیلن تر شده با استن اضافه شد. مخلوط حاصل توسط یک همزن مکانیکی با دور بالا به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد تا کاملاً یکنواخت شود. با پهن کردن نمونه روی یک سطح صاف در دمای محیط، اجازه خروج کامل استن داده شد. پس از اطمینان از خشک شدن کامل پودر پلیمر، به قیف اکسترودر منتقل و اجازه داده شد تا در طی مدت زمان ۲ دقیقه و ۴۰ ثانیه، اتصال انیدرید مالئیک روی زنجیره پلی پروپیلن انجام شود. جدول (۱)، مشخصات هندسی اکسترودر تک مارپیچه و جدول (۲)،

صورت گرفت. سپس نمونه های پوشش داده شده را در یک آون همراه با چرخش جریان هوا، در دمای ۲۰۰ درجه سانتیگراد و به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده تا فیلمی هموار و یکنواخت تشکیل شود.

۳- اندازه گیریها

با استفاده از دستگاه طیفسنج مادون قرمز ساخت شرکت شیمادزو^۸ ژاپن مدل ۴۳۵، طیف های مادون قرمز نمونه ها گرفته شد. پس از اینکه نمونه ها از انیدرید مالئیک واکنش نکرده خالص سازی شدند، فیلمهای نازکی به ضخامت حدود ۰/۱ میلیمتر توسط پرس داغ ۳۰ تنی آزمایشگاه مرکزی پتروشیمی اراک تهیه شد. با توجه به طیفهای حاصل، مقدار شاخص کربونیل^۹ از نسبت A_{1790} / A_{1167} محاسبه شد [۱۴]. A_{1790} ، میزان جذب در عدد موجی (cm^{-1}) ۱۷۹۰، مشخصه گروههای کربونیل مربوط به حلقه ۵ ضلعی انیدریدی و A_{1167} ، مقدار جذب در عدد موجی (cm^{-1}) ۱۱۶۷، مشخصه گروههای CH_3 در پلیمر به عنوان شاهد باشد. از آنجا که شاخص کربونیل یک اندازه گیری نسبی است، بایستی از یک نمودار کالیبراسیون برای تعیین میزان واقعی انیدرید مالئیک واکنش کرده استفاده شود. در اینجا از منحنی کالیبراسیون مخلوط پلی پروپیلن و دودسیل سوکسینیک انیدرید موجود در مرجع [۱۴] استفاده شد، (شکل ۱).

آزمون چسبندگی مطابق استاندارد ASTM D 2197 انجام شد. برای این منظور، نمونه های فولادی به ابعاد $15 \times 2 \times 0.2$ سانتیمتر پوشش داده شدند (حدود ۱/۵ سانتیمتر از بالای نمونه بدون پوشش باشد). نمونه ها طوری در دستگاه اندازه گیری چسبندگی قرار داده می شوند که سر حلقه خراش^{۱۰} در تماس با قسمت بدون پوشش نمونه باشد. در ابتدا یک خراش با وزنه تخمینی روی نمونه ایجاد شد. در صورت جدا شدن پوشش از سطح، آزمون با وزنه های سبکتر ادامه یافت. کمترین وزنه ای که به ازای آن پوشش از روی سطح کنده شود، معیاری از چسبندگی در نظر گرفته شد. لازم به ذکر است که نتایج حاصل،

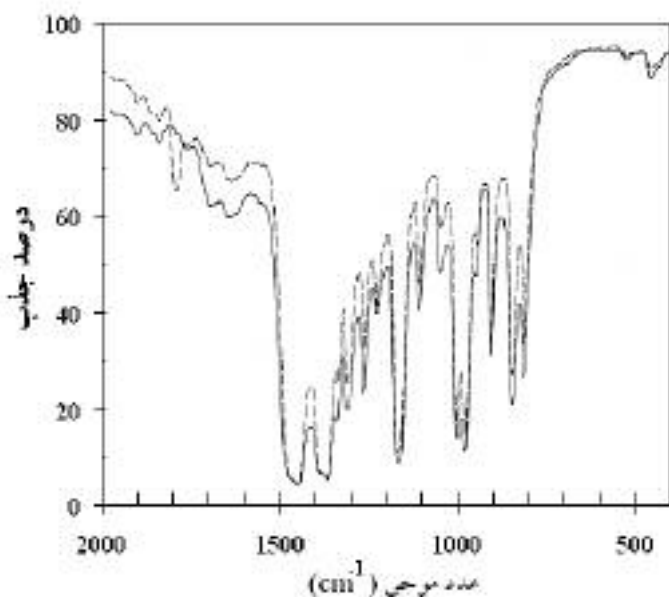


شکل ۱ - تغییرات شاخص جذب کربونیل بر حسب درصد وزنی دودسیل سوکسینیک انیدرید (منحنی کالیبراسیون اخذ شده از مرجع ۱۴)

وارد شد. محصول ژل مانند را توسط حلال استن به خوبی شستشو داده و برای جداسازی کامل زایلن و همچنین خروج انیدرید مالئیک واکنش نکرده احتمالی، به مدت ۴ روز در یک آون خلا ۹۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد تا از خشک شدن نمونه، اطمینان کامل حاصل شود. در نهایت، به دلیل تاثیر به سزای اندازه ذرات پودر روی کیفیت نهایی پوشش، ذرات درشت تر از مش ۷۰ (۲۱۲ میکرون) با استفاده از الک آزمایشگاهی از پودر موجود جدا و 5 pph پایدار کننده حرارتی برای جلوگیری از تخریب حرارتی پلی پروپیلن اضافه شد. برای این کار، مقدار معینی از پودر پلیمر (۲۵۰ گرم) با مقدار لازم از ارگانوکس 1010 (۱/۲۵ گرم) در یک ظرف پلاستیکی $5/5$ لیتری به کمک میله شیشه ای به خوبی به مدت ۱۰ دقیقه به هم زده شد.^۷

۲-۲-۳- پوشش دهی سطح فولاد

برای باردار کردن و پاشش ذرات پودر پلی پروپیلن تهیه شده در مرحله (۲-۲-۲) روی صفحات فولادی، از دستگاه الکترواستاتیک پاششی مدل ITW Gema PG1 ساخت آلمان، استفاده شد. پوشش دهی بر روی فولاد ساده کربنی که سطح آن از قبل آماده سازی شده بود، با اعمال ولتاژ ۷۰ کیلو ولت



شکل ۲ - طیف مادون قرمز دو نمونه: پلی پروپیلن خالص (خط ممتد) و پلی پروپیلن اصلاح شده با ۱ pph انیدرید مالئیک (خط مقطع)

واکنشی که منجر به هموپلیمریزاسیون مونومرهای موجود در محیط شده و واکنشی که به پیوند زنی پلیمر موجود در محیط می‌انجامد. چنانچه رادیکال آزاد اولیه، واکنش خود را با مونومرها شروع کند، در ابتدا یک رادیکال مونومر تشکیل شده و در صورت ادامه واکنش با شمار زیادتری از مونومرها، الیگومرها یا پلیمرها شکل خواهند گرفت. پیوند زنی این الیگومرها یا پلیمرها بر روی زنجیره اصلی تقریباً ناممکن است زیرا، یک رادیکال مونومر در حال رشد معمولاً ظرفیت جذب هیدروژن محدودی داشته، مگر اینکه همچون رادیکال وینیل استات، رادیکال مونومری بسیار فعال باشد. از سوی دیگر، چنانچه رادیکال آزاد اولیه، یک هیدروژن (از کربن نوع سوم) در زنجیره اصلی پلیمر مورد نظر جذب کند، یک ماکرورادیکال ایجاد خواهد شد. در صورتی که این ماکرورادیکال با یک مونومر واکنش دهد، این مونومر بر روی زنجیره اصلی پلیمر پیوند شده و ماکرورادیکال شاخه‌ای ایجاد خواهد شد [۲]. مکانیزم پیشنهاد شده دیگری از واکنش پیوند زنی انیدرید مالئیک به زنجیره پلیمر در مرجع [۸] آورده شده است. با توجه به طیف‌های گرفته شده از نمونه‌های حاوی مقادیر

میانگین آماری ۶ آزمون چسبندگی انجام شده برای هر نمونه است. برای بررسی مورفولوژی و آنالیز سطح و همچنین سطح مقطع زیرلایه/ پوشش (فصل مشترک پوشش - زیرلایه) و مشاهده عیوب احتمالی بسیار ریز موجود در پوشش، از میکروسکوپ الکترونی روبشی ساخت شرکت فیلیپس هلند، استفاده شد.

۴- نتایج و بحث

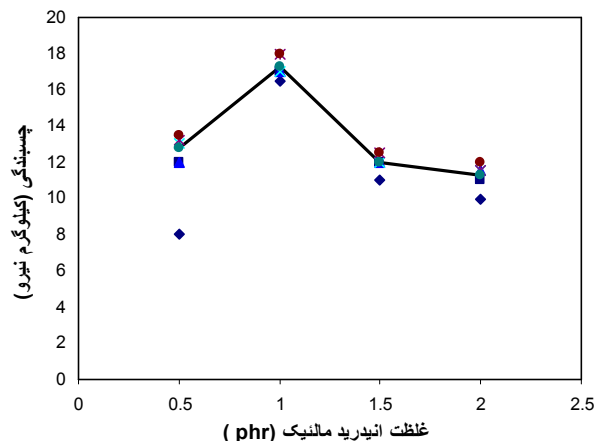
شکل (۲)، طیف مادون قرمز مربوط به دو نمونه فیلم از کوپلیمر پروپیلن-اتیلن خالص و اصلاح شده با ۱ pph انیدرید مالئیک را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک موجود در عدد موجی (1790 cm^{-1}) ، گویای پیوند انیدرید مالئیک روی زنجیره پلی پروپیلن اصلاح شده است که چنین پیکی در نمودار مربوط به پلی پروپیلن خالص وجود ندارد. تشکیل چنین پیوندی را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد. اولین مرحله از واکنش پیوند انیدرید مالئیک به پلیمر، تجزیه آغازگر و تشکیل رادیکالهای آزاد اولیه است. رادیکالهای آزاد اولیه ممکن است در دو واکنش کاملاً متفاوت مصرف شوند،

جدول ۳ - درصد وزنی انیدرید مالئیک واکنش کرده

شماره آزمایش	غلظت اولیه انیدرید مالئیک	$C.I = A_{1790} / A_{1167}$	$\% MA_T$
۱	۰	۰	۰
۲	۰/۵	۰/۰۷۰۱	۰/۳۹۱۶
۳	۱/۰	۰/۱۰۴۱	۰/۵۸۱۶
۴	۱/۵	۰/۲۲۹۷	۱/۲۸۳۲
۵	۲/۰	۰/۱۷۹۸	۱/۰۰۴

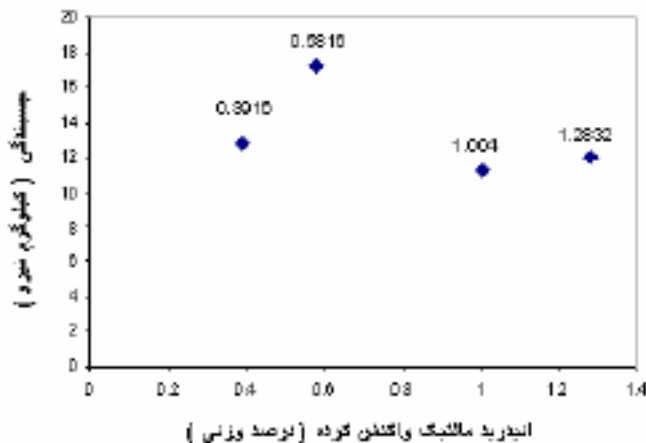
پوشش - زمینه ایجاد می‌شود، به یکدیگر می‌چسبند. ابتدا یک سطح تماس کافی در سطح مشترک با عملیات آماده سازی مکانیکی و شیمیایی به وجود می‌آید. بعد از پوشش دهی پلیمر، عوامل شیمیایی قطبی در ساختار پلیمر سعی در بالابردن نیروهای بین اتمی و بین مولکولی کرده تا بتوان به بالاترین چسبندگی دست یافت. نیروهای واندروالس معمولترین این نیروها هستند که به عنوان پیوندهای ثانویه شناخته می‌شوند. تمام شواهد بر این دلالت دارد که برای ایجاد پیوندهای شیمیایی قویتر در لایه مرزی سطح مشترک، نیاز به استفاده از راهکارهای خاص است که واکنش گروههای جانبی ویژه در طول زنجیر پلیمر با سطح فلز، استفاده از زیر لایه فعال شیمیایی، تشکیل پیوند و شبکه‌ای شدن به طور همزمان بر روی سطح زمینه های نافع از جمله این راهکارها هستند [۱۵].

آنچه که در شکل (۴) نیز کاملاً مشهود می‌باشد، توجه به این نکته است که چسبندگی در مقادیر بالا از مالئیک واکنش کرده کاهش پیدا می‌کند. در حقیقت یک مقدار مشخص از گروههای عاملی که در فرایند اصلاح شیمیایی ساختار پلی پروپیلن حاصل می‌شود، برای به دست آمدن بیشترین مقدار چسبندگی کافی است. عامل دار کردن اضافی نه تنها باعث افزایش چسبندگی نمی‌شود، بلکه باعث کاهش آن نیز می‌شود. اعتقاد بر این است که این کاهش چسبندگی را احتمالاً می‌توان به میزان جذب آب بیشتر نسبت داد [۱۵]. جدول (۴)، درصد میزان جذب آب نمونه‌های خالص و اصلاح شده را بر حسب درصد انیدرید مالئیک واکنش کرده نشان می‌دهد. همان طور که در جدول (۵)



شکل ۳ - تغییرات چسبندگی بر حسب مقدار انیدرید مالئیک اولیه در پوشش پلی پروپیلن به سطح فولاد با استفاده از ۰/۱ pph دی کیومیل پراکسید

مختلفی از انیدرید مالئیک، مقدار شاخص کربونیل محاسبه شد و با رجوع به شکل (۱)، مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده در جدول (۳) آورده شده است. شکل (۳) نشان می‌دهد که با افزایش غلظت انیدرید مالئیک در ابتدا قدرت چسبندگی افزایش یافته، از یک مقدار حداکثر گذشته و بعد از آن کاهش در مقدار چسبندگی مشاهده می‌شود. بیشترین مقدار چسبندگی (۱۷/۲۵ کیلوگرم نیرو) به غلظت ۱ pph انیدرید مالئیک مرتبط می‌شود. بر اساس نظریه جذب سطحی، چسبندگی پلیمر به سطح فولاد توجیه می‌شود. این نظریه بیان می‌کند که به شرط رسیدن به یک تماس مولکولی کافی در سطح مشترک، مواد به علت نیروهای بین اتمی و بین مولکولی که بین اتمها و مولکولهای



شکل ۴ - نیروی لازم برای کنده شدن پوشش بر حسب درصد وزنی انیدرید مالئیک واکنش کرده

جدول ۴ - جذب آب بر حسب مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده

انیدرید مالئیک واکنش کرده (% وزنی)	۰	۰/۳۹۱۶	۰/۵۸۱۸	۱/۰۰۴	۱/۲۸۳۲
جذب آب (% وزنی)	۰/۳۴	۰/۵۸	۱/۰۹	۱/۳۲	۱/۶۵

جدول ۵ - میزان انیدرید مالئیک واکنش کرده بر حسب غلظت اولیه انیدرید مالئیک

غلظت انیدرید مالئیک (pph)	۰	۰/۵	۱/۰	۱/۵	۲/۰
انیدرید مالئیک واکنش کرده (% وزنی)	۰	۰/۳۹۱۶	۰/۵۸۱۸	۱/۲۸۳۲	۱/۰۰۴

مشاهده می‌شود، افزایش در غلظت اولیه انیدرید مالئیک از ۰/۵ تا ۱/۵، باعث افزایش در مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده شده است. اما اضافه نمودن ۲ pph انیدرید مالئیک، کاهش در مقدار پیوند به پلیمر را نشان می‌دهد. تغییرات مشاهده شده در پیوند انیدرید مالئیک به پلیمر را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد.

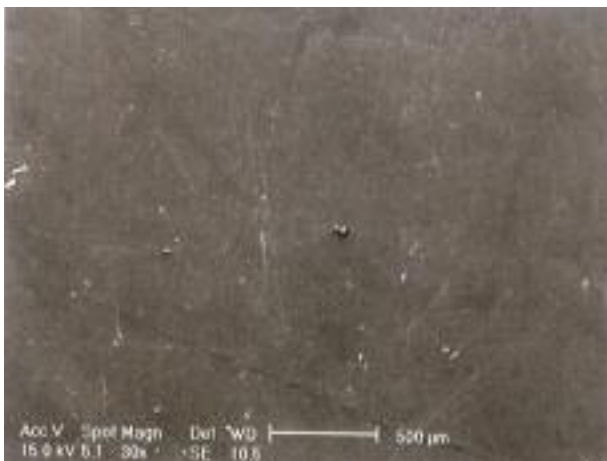
افزایش در غلظت اولیه انیدرید مالئیک تا ۱/۵ pph احتمال برخورد رادیکال انیدرید مالئیک با ماکرورادیکالهای حاصل از پلی پروپیلن در اثر گرما را افزایش داده و در نتیجه مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده افزایش می‌یابد. اما، وقتی که غلظت انیدرید مالئیک موجود در پلیمر مذاب از یک مقدار معینی بیشتر شود، به علت عدم سازگاری این ترکیب با پلیمر احتمال تجمع مولکولهای آن با یکدیگر و با کیومیل

هیدروپراکسید خیلی بیشتر می‌شود. همچنین احتمال تشکیل قطراتی ریز پخش شده از مخلوط این مواد در ماتریس پلیمر هم وجود دارد. بنابراین، در چنین حالتی است که احتمال هموپلیمریزاسیون انیدرید مالئیک و تشکیل پلی انیدرید مالئیک افزایش می‌یابد. در نتیجه، واکنش پیوند انیدرید مالئیک به زنجیره های مولکولی پلیمر کاهش می‌یابد. اثر دور مارپیچ، زمان واکنش در اکسترودر و مقدار آغازگر پراکسید بر مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده با پلی پروپیلن توسط سایر پژوهشگران بررسی شده است [۶ - ۸].

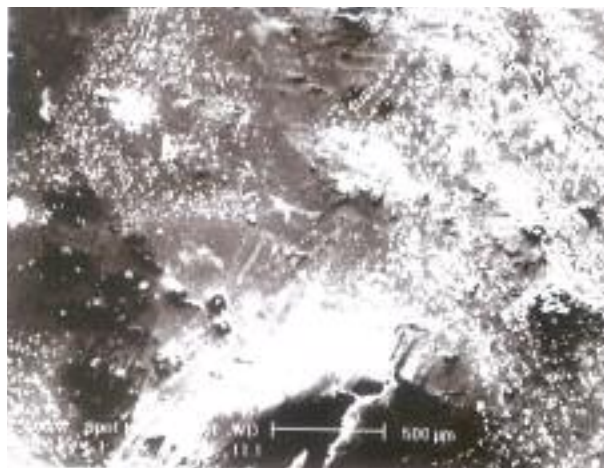
شکلهای (۵) و (۶) به ترتیب تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح دو نمونه پلی پروپیلن اصلاح نشده (خالص) و اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود، نمونه پلیمر خالص احتمالاً به دلیل شاخص جریان مذاب پایین

مشاهده می‌شود، افزایش در غلظت اولیه انیدرید مالئیک از ۰/۵ تا ۱/۵، باعث افزایش در مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده شده است. اما اضافه نمودن ۲ pph انیدرید مالئیک، کاهش در مقدار پیوند به پلیمر را نشان می‌دهد. تغییرات مشاهده شده در پیوند انیدرید مالئیک به پلیمر را می‌توان به صورت زیر توجیه کرد.

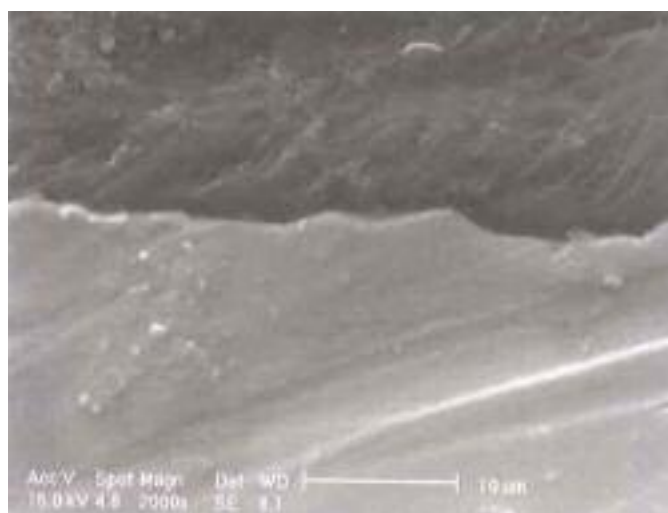
افزایش در غلظت اولیه انیدرید مالئیک تا ۱/۵ pph احتمال برخورد رادیکال انیدرید مالئیک با ماکرورادیکالهای حاصل از پلی پروپیلن در اثر گرما را افزایش داده و در نتیجه مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده افزایش می‌یابد. اما، وقتی که غلظت انیدرید مالئیک موجود در پلیمر مذاب از یک مقدار معینی بیشتر شود، به علت عدم سازگاری این ترکیب با پلیمر احتمال تجمع مولکولهای آن با یکدیگر و با کیومیل



شکل ۶ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش کوپلیمر پروپیلن-اتیلن اصلاح شده با ۱ pph انیدرید مالئیک



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از سطح پوشش کوپلیمر پروپیلن-اتیلن خالص



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از فصل مشترک پوشش پلیمر اصلاح شده حاوی ۱ pph انیدرید مالئیک و سطح فولاد

جذب فیزیکی بیشتر، موجب خیس شدن آن سطح می‌شود. شکل (۷)، تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از فصل مشترک پوشش پلی پروپیلن اصلاح شده با ۱ pph انیدرید مالئیک را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، به دلیل سیالیت و جریان پذیری بسیار خوب پوشش روی سطح فولاد، سطح زمینه به خوبی با پلی پروپیلن اصلاح شده خیس شده و چسبندگی بالایی بین پوشش و سطح زمینه ایجاد شده است.

خود، ضمن تشکیل پوشش از سیالیت خوبی برخوردار نبوده و سطحی نایکنواخت و ناهموار را ایجاد می‌کند. در صورتی که سطح پوشش به دست آمده از نمونه اصلاح شده بسیار صاف و یکنواخت بوده و مذاب آن ضمن تشکیل فیلم از سیالیت خوبی برخوردار بوده است که علت این امر را می‌توان عمدتاً به اصلاح شیمیایی ساختار پلیمر نسبت داد. انیدرید مالئیک پیوند شده به پلی پروپیلن حین پوشش دهی و تشکیل فیلم با سطح فولاد سازگاری برقرار کرده و سطح با

۵- نتیجه گیری

چسبندگی کافی به نظر می‌رسد. عامل دار کردن اضافی حتی منجر به کاهش خاصیت چسبندگی می‌شود. بیشترین و کمترین درصد انیدرید مالئیک واکنش کرده در نمونه های با غلظت اولیه ۱/۵ pph و ۵/۰ انیدرید مالئیک به ترتیب برابر با ۱/۲۸۳۲ و ۳۹۱۶/۰ درصد وزنی شد. آزمون چسبندگی به روش خراش هم نمونه اصلاح شده با ۱ pph انیدرید مالئیک را بهترین نمونه از نظر قدرت چسبندگی معرفی کرده است. مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده برای این نمونه، ۵۸۱۶/۰ درصد وزنی بوده است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دانشکده‌های مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی اصفهان که در انجام آزمایشات مورد نیاز همکاری داشته‌اند، قدردانی می‌شود. همچنین از مسئولین محترم آزمایشگاه مرکزی پتروشیمی اراک به منظور تهیه فیلم های نازک مورد نیاز در آزمون طیف سنجی مادون قرمز تشکر می‌شود.

در این مقاله نتایج حاصل از اصلاح شیمیایی ساختار پلی پروپیلن روی چسبندگی آن بر سطح فولاد مورد بررسی قرار گرفت. چسبندگی پوشش روی سطح فولاد با افزایش غلظت اولیه انیدرید مالئیک، ابتدا سیر صعودی داشته و سپس روند نزولی را دنبال می‌کند. افزایش در غلظت اولیه انیدرید مالئیک تا ۱/۵ pph، احتمال برخورد رادیکال انیدرید مالئیک را با ماکرو الکیل رادیکال پلی پروپیلن افزایش داد و در نتیجه باعث افزایش میزان انیدرید مالئیک واکنش کرده شد. عدم افزایش انیدرید مالئیک واکنش نکرده با افزایش بیشتر مقدار اولیه آن را می‌توان به تجمع مولکولهای انیدرید با یکدیگر و با پراکسید به دلیل سازگاری آنها و احتمال افزایش هموپلیمریزاسیون انیدرید مالئیک نسبت داد. افزایش در مقدار انیدرید مالئیک واکنش کرده بیشتر از یک حد معین منجر به افزایش در خاصیت چسبندگی پوشش نمی‌شود. در حقیقت استفاده از یک مقدار مشخص از گروههای عاملی به دست آمده در فرایند اصلاح شیمیایی ساختار پلی پروپیلن، برای انجام واکنش شیمیایی و اصلاح

واژه نامه

- | | | |
|---------------------------|-----------------|-------------------|
| 1. pph (part per hundred) | 5. Merck Co. | 9. carbonyl index |
| 2. Melt Flow Index | 6. Riedl co. | 10. indenter- |
| 3. Irganox 1010 | 7. tumbled mix | |
| 4. Ciba Geigy Co | 8. Shimadzu Co. | |

مراجع

1. Mocre, E.P., *Polypropylene Handbook*, 1996.
2. Al-Malaika, S., *Reactive Modifiers for Polymers*, Chapman & Hall, 1997.
3. McConnell, R.L., Taylor, R.B., and Grant, R.B., "Powder Coating Composition Comprising a Particulate form of a Carboxylated Polyolefin", *U.S.patent*, No. 3932368, Jan. 13, 1976.
4. Strait, et al., "Method of Grafting Maleic Anhydride to Polymers", *U.S.patent*, No. 4762890, August 9, 1988.
5. Hendewek, "Polypropylene Composition and Method for Functionalization of Polypropylene", *U.S.patent*, No. 5001197, Mars 19, 1991.
6. Bettini, S.H.P., and Agnelli, J.A.M., "Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. I. Effect of Maleic Anhydride and Peroxide Concentrations on the Reaction", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.74, pp. 247-255, 1999.
7. Bettini, S.H.P., and Agnelli, J.A.M., "Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Processing. II. Effect of Rotor Speed and Reaction Time", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.74, pp. 256-263, 1999.
8. Shi, D., Yang, J., Yao, Z., Wang, Y., Huang, H., Jing, W., Yin, J., and Costa, G., "Functionalization of Isotactic Polypropylene with Maleic Anhydride by Reactive Extrusion: Mechanism of Melt Grafting", *Journal of Polymer*, Vol 42, P 5549-5557, 2001.
9. Coe, "Functionalized Polypropylenes and Process for Production", *U.S.patent*, No. 6426389, July 30, 2002.

10. Bettini, S.H.P., and Agnelli, J.A.M., "Grafting of Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, pp. 2706-2717, 2002.
11. Sclavonsa, M., Franquineta, P., Carliera, V., Verfailliea, G., Fallaisa, I., Legrasa, R., Laurentb, M., and Thyriomb, F.C., "Quantification of the Maleic Anhydride Grafted onto Polypropylene by Chemical and Viscosimetric Titrations, and FTIR Spectroscopy", *Journal of Polymer*, Vol. 41, pp. 1989-1999, 2000.
12. Bortolon ,et al., "Process for Modifying Polypropylene with Maleic Anhydride", *U.S. patent*, No. 6437049, August 20, 2002.
13. Assoun, L., Manning, S.C., and Moore, R.B., "Carboxylation of Polypropylene by Reactive Extrusion with Functionalized Peroxides", *Journal of Polymer*, Vol. 39, No. 12, pp. 2571-2577, 1998.
14. Sclavonsa, M., Franquineta, P., Carliera, V., Verfailliea, G., Fallaisa, I., Legrasa, R., Laurentb, M., and Thyriomb, F.C., "Quantification of the Maleic Anhydride Grafted onto Polypropylene by Chemical and Viscosimetric Titrations, and FTIR Spectroscopy", *Journal of Polymer*, Vol. 41, pp. 1989-1999, 2000.
15. Lin, C.H, and Lee, W.L, "An Investigation on the Modification of Polypropylene by Grafting of Maleic Anhydride Based on the Aspect of Adhesion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 70, pp. 383-387, 1998.