

Functional Polyolefins: From Synthesis to Application

Polymerization
Quarterly, 2016
Volume 6, Number 2
Pages 29-42
ISSN: 2252-0449

Ahad Hanifpour, Naeimeh Bahri-Laleh*, Mehdi Nekoomanesh-Haghighi,
Majid Karimi

Polymerization Engineering Department, Iran Polymer and Petrochemical Institute,
P.O. Box 14975-112, Tehran, Iran

Received: 9 August 2015, Accepted: 1 September 2015

Abstract

Making polymer alloys, copolymerization, functionalization, preparing polymeric composites using inorganic components or adding additives such as plasticizers and stabilizers to polymers are new strategies to modify polymers suitable in new applications. Among these methods, functionalization of polyolefins counts as a useful strategy for synthesis of new materials with improved properties. Functional groups change the important properties of polyolefins such as adhesion, penetration, compatibility, resistance to solvents, rheological and surface properties like colorability and printability, therefore, the functionalization can extend their application to other fields including adhesives, colors and insulators. To obtain a polymer with some particular properties, besides the type of functional groups, it is necessary to control their contents. Therefore, development of methods for controlled synthesis of functionalized polyolefins by conventional industrial monomers has achieved great interest in academic and industrial research. In this paper, several different methods for synthesis of functional polyolefins, their properties and applications are discussed in brief.

Key Words

polyolefin,
functionalization,
living coordination polymerization,
catalyst,
synthesis

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: n.bahri@ippi.ac.ir

پلی‌اولفین‌های عامل‌دار: از سنتز تا کاربرد

احمد حنیف‌پور، نعیمه بحری لاله*، مهدی نکومش حقیقی، مجید کریمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۴/۵/۱۸، پذیرش: ۱۳۹۴/۶/۱۰

آلیاژ کردن پلیمرها، کوپلیمر کردن، ایجاد گروه‌های عاملی متنوع، تهیه کامپوزیت پلیمرها و اجزای معدنی یا افزودن مواد افزودنی، مانند نرم‌کننده‌ها و پایدارکننده‌ها به پلیمرها، از روش‌های نوین اصلاح خواص پلیمرها و ایجاد کاربردهای جدید برای آنهاست. در این میان، عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها روشی مفید برای سنتز مواد جدید با کاربردهای متنوع است. زیرا گروه‌های عاملی خواص مهم پلیمر، مانند چسبندگی، نفوذپذیری، امتزاج‌پذیری، مقاومت در برابر حلال، خواص رئولوژی و خواص سطحی، مانند رنگ‌پذیری، چاپ‌پذیری و قابلیت سازگاری آن را تغییر می‌دهند. بنابراین، با عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها می‌توان دامنه کاربرد آنها را در زمینه‌هایی مانند چسب، رنگ و عایق‌ها گسترش داد. برای اینکه پلیمر مجموعه‌ای از خواص مشخص را نشان دهد، افزودن بر نوع گروه عاملی، لازم است مقدار این گروه‌ها نیز کنترل شود. بنابراین، گسترش روش‌های سنتز کنترل شده پلی‌اولفین‌های عامل‌دار، با استفاده از مونومرهای متداول صنعتی، جایگاه ویژه‌ای در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعتی یافته است. با این چشم‌انداز، در مقاله پیش رو، روش‌های مختلف سنتز پلی‌اولفین‌های عامل‌دار و خواص و کاربرد آنها بررسی می‌شود.

چکیده



احمد حنیف‌پور



نعیمه بحری لاله



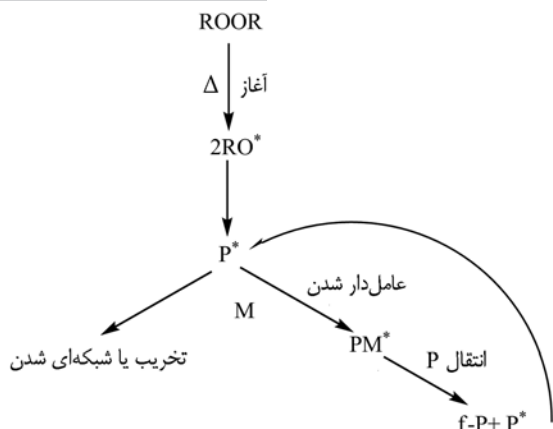
مهدی نکومش حقیقی



مجید کریمی

واژگان کلیدی

پلی‌اولفین،
عامل‌دار کردن،
پلیمر شدن کوئوردیناسی زنده،
کاتالیزور،
سنتز



$P =$ زنجیر پلی‌اولفین
 $P^* =$ درشت‌رادیکال
 $PM^* =$ درشت‌رادیکال عامل‌دار
 $M =$ پیوندزنی مونومر قطبی غیراشباع
 $RO^* =$ رادیکال اولیه
 $f-P =$ پلی‌اولفین عامل‌دار
 $ROOR =$ پراکسید

شکل ۱- مراحل عامل‌دار شدن پلی‌اولفین‌ها با سازوکار رادیکالی [۴].

می‌دهند و با جدا کردن هیدروژن، مواضع رادیکالی را در زنجیر ایجاد می‌کنند. گونه رادیکالی به‌وجود آمده می‌تواند تخریب و شبکه‌ای شده یا به نقطه آغاز واکنش پلیمر شدن مونومرهای قطبی تبدیل شود. در نبود عامل انتقال، انتقال زنجیر به زنجیر پلی‌اولفینی دیگر رخ می‌دهد و رادیکال جدیدی روی زنجیر دوم به‌وجود می‌آید. این رادیکال می‌تواند با مونومر قطبی وارد واکنش شود (شکل ۱).

این روش عامل‌دار کردن، معمولاً در دماهای بسیار زیاد اتفاق می‌افتد ($>200^\circ C$). در این شرایط، مشکلاتی مانند کنترل نشدن فرایند وجود دارد که به انجام واکنش‌های جانبی منجر می‌شود. در پلی‌پروپیلن، شکست زنجیر با عامل‌دار شدن رقابت می‌کند. درحالی‌که در پلی‌اتیلن مشکل شبکه‌ای شدن وجود دارد.

همان‌طور که در شکل ۲ برای پلی‌پروپیلن نشان داده شده است، گونه پراکسیدی R-O-O-R در اثر گرما، دو گونه رادیکالی R-O* را تولید می‌کند. این رادیکال‌ها می‌توانند به زنجیر پلیمر افزوده شوند و مرکز رادیکالی در زنجیر پلیمر ایجاد کنند. از زنجیر پلی‌پروپیلن اولیه در اثر سازوکار شکست زنجیر β ، زنجیری با انتهای رادیکالی و زنجیر دیگری با انتهای اشباع نشده به دست می‌آید. سپس، با افزودن مونومر عامل‌دار به سامانه، پلیمر شدن از موضع رادیکال آزاد شروع می‌شود. بدین ترتیب، مونومر عامل‌دار وارد زنجیر پلی‌اولفین

مقدمه

از زمانی که Karl Ziegler با کمک سامانه کاتالیزوری $TiCl_4/AlEt_3$ پلیمر شدن اتیلن و Natta پلیمر شدن فضاویژه پروپیلن را کشف کردند، پلیمر شدن α -اولفین‌ها در مقیاس صنعتی توسعه فراوانی پیدا کرده است [۱،۲].

امروزه کاربردهای گسترده پلیمرهای تجاری، به خانواده پلی‌اولفین‌ها (PO) تعلق دارد. این مواد شامل گرمانرم‌هایی مانند پلی‌اتیلن (PE)، پلی‌پروپیلن (PP)، پلی (۴-متیل-۱-پنتن)، پلی‌استیرن (PS) و الاستومرهایی مانند کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (EPR) و لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی‌ان (EPDM) هستند. پلی‌اولفین‌ها خواص مکانیکی و شیمیایی فوق‌العاده‌ای را نشان می‌دهند. این مواد دارای مزایایی مانند قیمت کم و فرایندپذیری زیاد بوده و بازیافت‌پذیر نیز هستند [۳]. با وجود کاربردهای گسترده پلی‌اولفین‌ها در صنایع مختلف، سازگاری آن‌ها با سایر پلیمرها به دلیل برخی نقص‌های ذاتی، مانند نداشتن گروه‌های عاملی فعال در ساختار پلیمر محدود شده است. همچنین، این موضوع موجب محدودیت کاربرد POها در چسب‌ها، رنگ‌ها و پوشش‌ها شده است.

از حدود ۲۰ سال پیش تلاش‌های دانشگاهیان و متخصصان صنایع بر رفع این نقص، با عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها، متمرکز شده است. مطالعات نشان داده است، با انتخاب درست کاتالیزور، کمک‌کاتالیزور، عامل انتقال زنجیر و واکنشگرها و ایجاد شرایط بهینه برای پلیمر شدن، سنتز پلی‌اولفین‌های عامل‌دار با گروه‌های عاملی متنوع امکان‌پذیر شده است.

در این مقاله، روش‌های مختلف عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها معرفی و مزایا و معایب آن‌ها بررسی می‌شود. عامل‌دار کردن از روش‌های پس‌عامل‌دار کردن (post-functionalization)، پیوند اشباع نشده، پلیمر شدن زنده اولفین، عامل انتقال زنجیر، پلیمر شدن کوئوردینانسی انتقال زنجیر و کوپلیمر شدن انجام‌پذیر است. در ادامه این روش‌ها به طور مفصل توضیح داده می‌شوند.

پس‌عامل‌دار کردن

این روش معمولاً با ایجاد رادیکال آزاد در زنجیر پلیمر انجام می‌شود. برای تولید این رادیکال‌ها روی پلی‌اولفین‌ها چند روش وجود دارد. این روش‌ها شامل استفاده از آغازگرهای رادیکالی و تولید رادیکال با استفاده از پرتوهای X، γ و الکترونی هستند. این روش‌ها برای ایجاد گروه عاملی پراکسیدی روی پلی‌اولفین استفاده می‌شوند. گونه‌های رادیکالی با پیوند C-H زنجیر پلیمری واکنش

کرد، شکل ۳ [۴].

واکنش پیوند اشباع نشده انتهای زنجیر

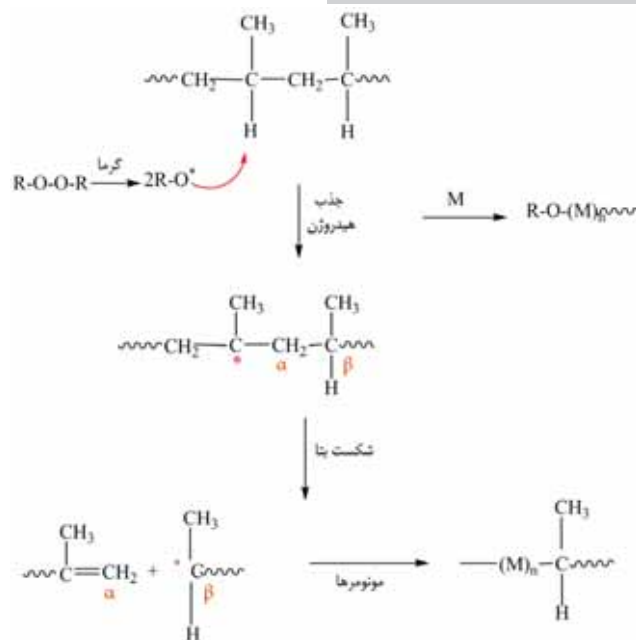
واکنش پلیمر شدن کوئوردینانسی از سه مرحله اصلی شروع، انتشار و اختتام تشکیل شده است. مرحله اختتام دو زنجیر در حال رشد به دو شکل انجام می‌شود:

- از روش ترکیب با عامل انتقال، در بیشتر مواقع از هیدروژن به‌عنوان عامل انتقال استفاده می‌شود [۵،۶] و

- حذف هیدروژن β که به تولید پیوند اشباع نشده در انتهای زنجیر پلیمر منجر می‌شود (شکل ۴).

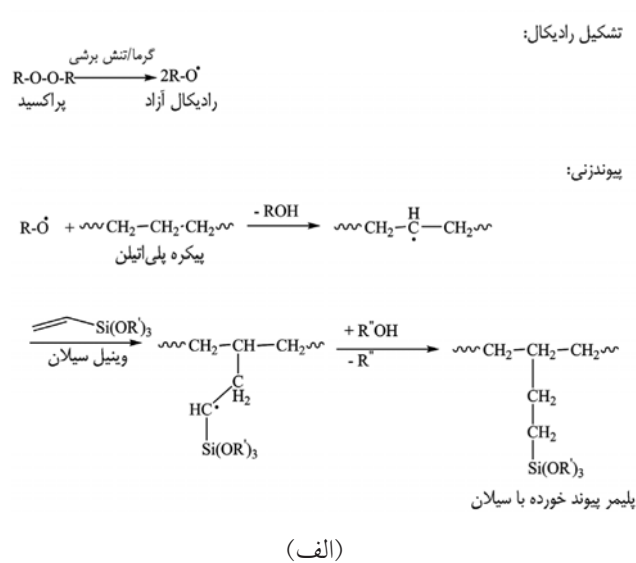
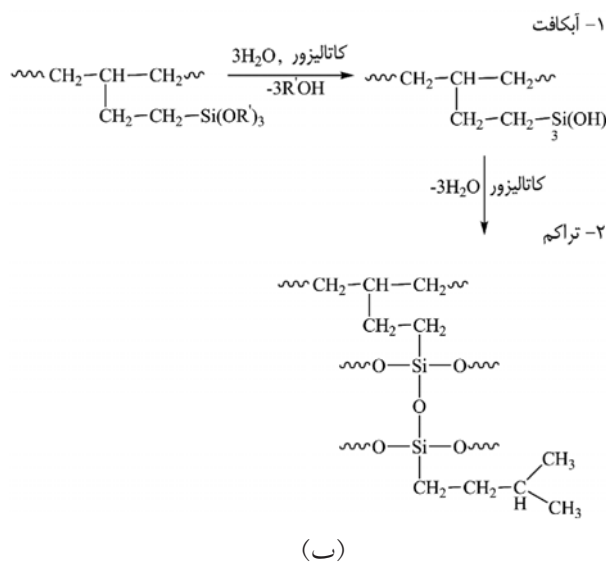
با انتخاب درست کاتالیزور و شرایط پلیمر شدن، افزایش مقدار واکنش‌های حذف هیدروژن β یا متیل β امکان‌پذیر است. این موضوع به ایجاد پیوند غیراشباع در انتهای زنجیر پلیمر منجر می‌شود. به‌وسیله این پیوند غیراشباع، می‌توان انواع گروه‌های عاملی را به زنجیر پلیمر متصل کرد.

Chung و Lu از هیدروبوئردار شدن پیوند دوگانه انتهای PP و اکسایش آن برای سنتز پلی‌پروپیلن دارای گروه مالیک انیدرید، هیدروکسیل و آمین استفاده کردند [۸]. این افراد از کاتالیزور راسمیک ras-Et[In]₂ZrCl₂/MAO در دمای بیش از ۶۰°C برای تولید پلی‌پروپیلن با گروه انتهایی وینیلی استفاده کردند. وینیلی، در اثر هیدروبوئردار شدن، گروه انتهایی بور ایجاد کرد. سپس، این گروه در اثر هیدروکسیل‌دار شدن، اکسایش و آمین‌دار شدن انواع زنجیرهای پلی‌پروپیلن با گروه‌های انتهایی متنوع را نتیجه داد، شکل ۵ [۹].

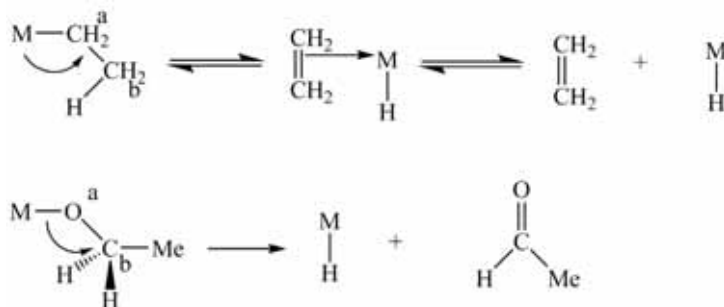


شکل ۲- عامل‌دار کردن زنجیر پلیمر با آغازکننده رادیکالی [۴].

می‌شود. در این حالت، مرکز رادیکالی در انتهای زنجیر قرار دارد. درنهایت، با انجام واکنش‌های انتقال زنجیر، رشد زنجیر پلیمر خاتمه می‌یابد و مرکز رادیکال به عامل انتقال زنجیر منتقل می‌شود. از متداول‌ترین ترکیبات استفاده شده برای عامل‌دار کردن پلیمرهای اولفینی، ترکیبات سیلانی هستند. این ترکیبات پس از واکنش زنجیر پلی‌اولفین با پراکسید و ایجاد رادیکال روی آن به سامانه افزوده شده و از موضع رادیکال به زنجیر پلی‌اولفین متصل می‌شوند. با انجام واکنش‌های بعدی که روی قسمت سیلانی انجام می‌شود، (آبکافت و آب‌گیری)، حتی می‌توان پلی‌اولفین‌ها را نیز شبکه‌ای



شکل ۳- (الف) ایجاد گروه عاملی سیلانی و (ب) آبکافت و شبکه‌ای شدن زنجیر پلی‌اتیلنی [۵].



شکل ۴- حذف هیدروژن β [۷].

واکنش، زنجیره‌هایی با گروه انتهایی ید به دست آورد. او با استفاده از این کاتالیزور، PP هم‌آرایش با شاخص چندتوزیعی (PDI) باریک (۱/۲-۱/۰۵) تولید کرد. مطالعات سینتیکی بعدی نشان داد، پلیمر شدن به شکل زنده و بدون اختتام بوده است [۱۰]. بیشتر کاتالیزورهایی که در پلیمر شدن زنده اولفین‌ها استفاده می‌شوند، ترکیبات متالوسنی هستند که حلقه سیکلوپنتادی‌انیل و لیگاند آمیدو دارند [۱۱]. البته به‌تازگی گزارش شده است، کاتالیزورهای زیگلر-ناتای دارای لیگاند دی‌آلکوکسید یا دی‌آمیدو [۱۲] نیز می‌توانند پلیمر شدن زنده کوئوردینانسی انجام دهند. در شکل ۶ نمونه‌هایی از این کاتالیزورها آمده است.

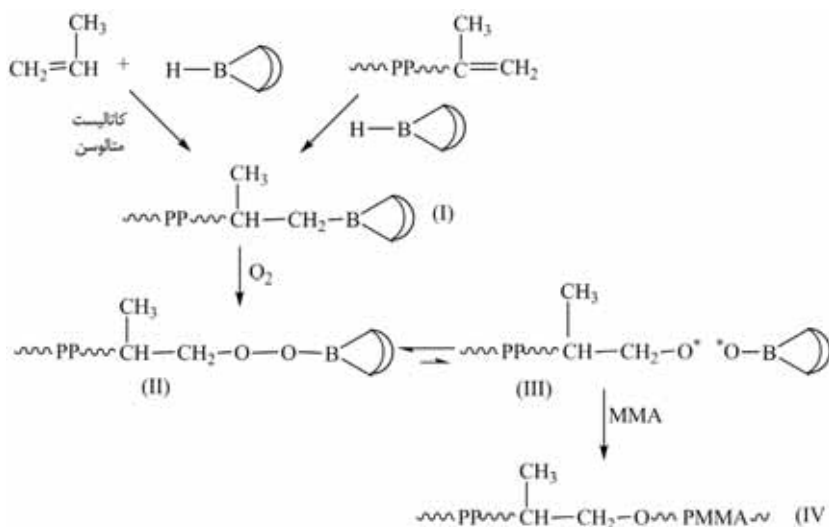
پلیمر شدن کوئوردینانسی انتقال زنجیر

در پلیمر شدن زنده، یک مولکول کاتالیزور به رشد تنها یک زنجیر پلیمر منجر می‌شود. روش پلیمر شدن کوئوردینانسی انتقال زنجیر (coordination chain transfer polymerization, CCTP)، افزون

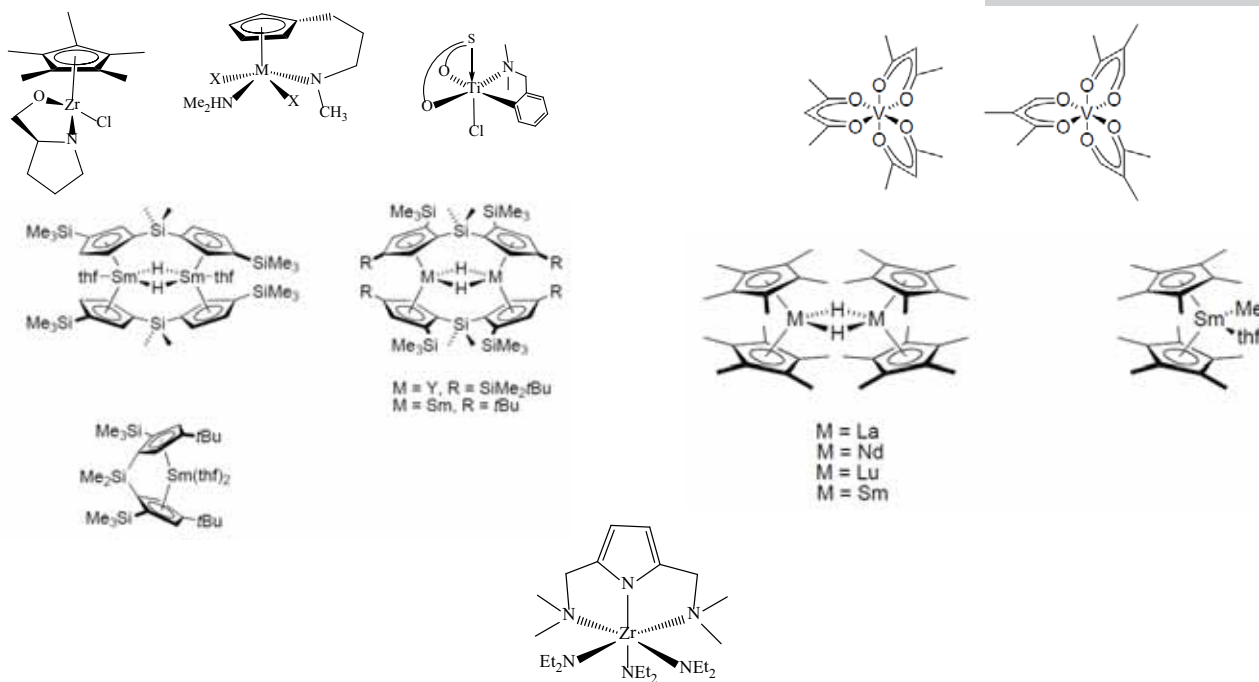
پلیمر شدن زنده اولفین‌ها

اگر عامل‌های اختتام به روشی حذف شوند، پلیمر شدن زنجیر پلیمر را می‌توان تا اتمام مونومر ادامه داد. این روش را پلیمر شدن زنده می‌گویند که از سال ۱۹۷۹ برای پلیمر شدن کوئوردینانسی مطرح شده است. در پلیمر شدن زنده از روشی قدیمی برای قراردادن گروه‌های عاملی قطبی در انتهای زنجیر استفاده می‌شود. اما در پلی اولفین‌ها، به‌کارگیری شرایط پلیمر شدن کوئوردینانسی زنده، برای سنتز پلی اولفین‌های عامل‌دار شده بسیار دشوار است. زیرا این روش، در شرایط خاصی انجام می‌شود و هر موضع فعال کاتالیزور تنها یک زنجیر پلیمر تولید می‌کند. در نتیجه، واکنش به مقدار کاتالیزور بیشتری نیاز دارد. بنابراین، بازده روش کوئوردینانسی زنده، کم است.

Doi پلی‌پروپیلن را در دمای کمتر از ۶۰°C از راه پلیمر شدن زنده و با استفاده از کاتالیزور همگن زیگلر-ناتا با فرمول V(acac)/Al(Et)₂Cl سنتز کرد. سپس با افزودن ید به سامانه در انتهای



شکل ۵- نحوه عامل‌دار کردن پلی‌پروپیلن با عامل‌های مختلف، به‌روش واکنش پیوند دوگانه انتهای زنجیر [۹].

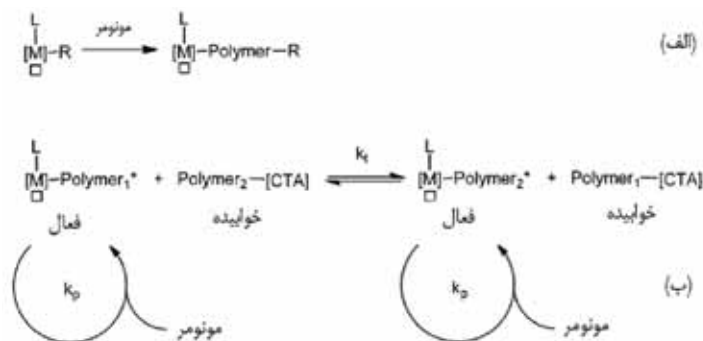


شکل ۶- نمونه‌ای از کاتالیزورهای استفاده شده برای پلیمرکردن زنده اولفین‌ها [۱۱، ۱۲].

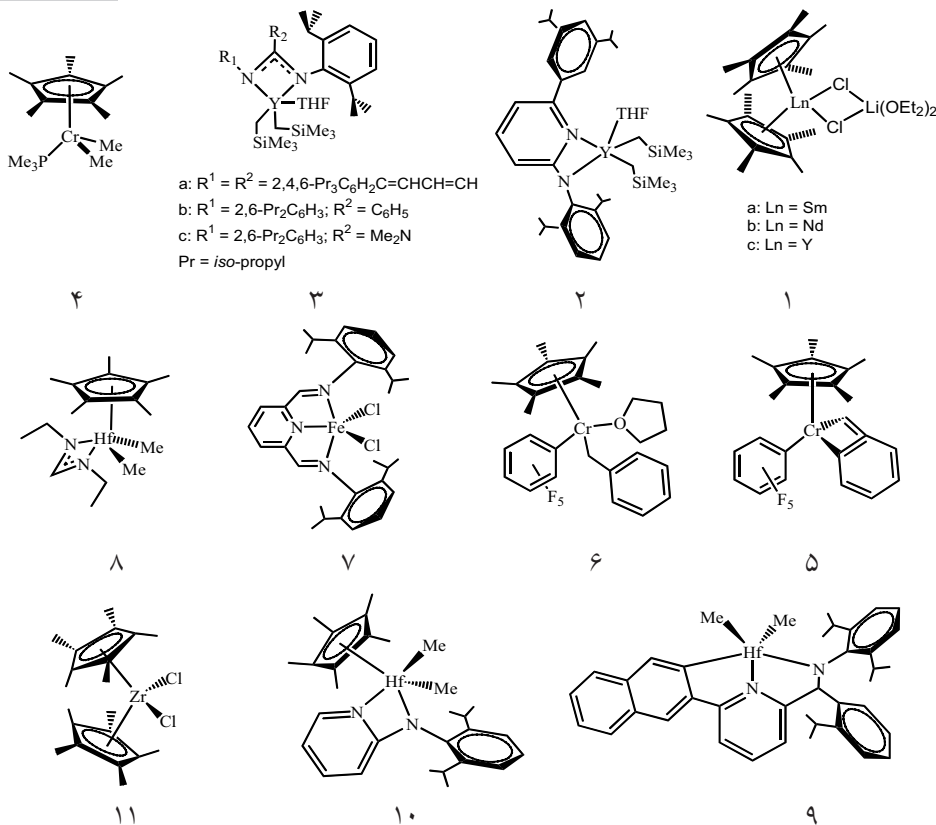
زنجیره‌های در حال رشد در پلیمر شدن زنده افزایش می‌یابد. برای عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها با این روش، زنجیر در حال رشد از کاتالیزور به عامل انتقال زنجیر منتقل می‌شود. وقتی زنجیر پلیمر به عامل انتقال متصل است، در اصطلاح گفته می‌شود که به حالت خوابیده (dormant) درآمده است. واکنش انتقال زنجیر، هم‌زمان در مواضع کاتالیزوری جدیدی را هم ایجاد می‌کند که همچنان در پلیمر شدن اولفین فعال‌اند. بنابراین، بازده کلی واکنش با وجود عامل انتقال کاهش نمی‌یابد. انتقال زنجیر از کاتالیزور به CTA موجب رشد چند زنجیر پلیمر به‌ازای یک مولکول کاتالیزور می‌شود. در این شرایط، توزیع وزن مولکولی باریکی به‌دست می‌آید. زنجیره‌های پلیمر نیز با عامل فلز واسطه انتهاپوشی دارند. در نتیجه، این زنجیره‌ها می‌توانند بیشتر عامل‌دار شوند. سرعت انتقال، نسبت به رشد

بر کاهش مصرف کاتالیزور، از هزینه پلیمر شدن نیز می‌کاهد. این روش موجب کنترل وزن مولکولی و ریزساختار و عامل‌دار شدن انتهای زنجیر نیز می‌شود. CCTP می‌تواند ساختار آماری کوپلیمر را نیز کنترل کند. افزون بر آن، CCTP برخلاف روش زنده، امکان رشد چند زنجیر پلیمر به‌ازای یک مولکول کاتالیزور را فراهم می‌کند.

CCTP بر پایه استفاده از کاتالیزور فلز واسطه و عامل انتقال زنجیر (CTA) قرار دارد. عامل انتقال زنجیر، ترکیبی است که هنگام پلیمر شدن موجب انتقال زنجیر از مرکز در حال رشد به خود یا برعکس می‌شود. در این حالت، زنجیر پلیمری در حال رشد قابلیت انتقال از کاتالیزور به عامل انتقال زنجیر را دارد. واکنش‌های انتقال زنجیر متوسط وزن مولکولی را کاهش می‌دهند. زیرا تعداد



شکل ۷- (الف) واکنش پلیمر شدن متداول و (ب) واکنش پلیمر شدن CCTP [۱۳].

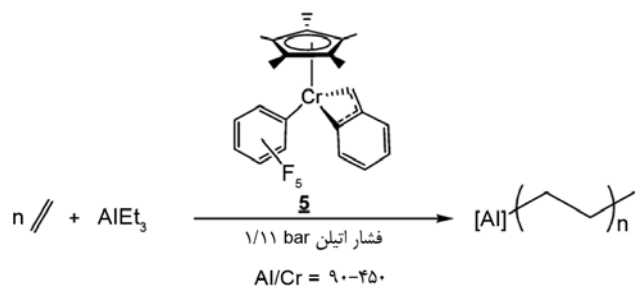


شکل ۸- پیش کاتالیزورهای استفاده شده برای پلیمرشدن CCTP اتیلن [۱۴].

سنتز کردند، شکل ۱۲ [۱۷].

Soga و همکاران درحالی $\text{Zn}(\text{Et})_2$ را به سامانه پلیمرشدن PP افزودند که با $\text{TiCl}_3/\text{AlEt}_3$ کاتالیز شده بود. آن‌ها با این روش، پروپیلن با گروه انتهایی Zn به دست آوردند. در نهایت، گروه انتهایی Zn با گروه‌های عاملی مختلف شامل هیدروکسی، کربوکسی و هالید جایگزین شد [۱۸]. در این واکنش، $\text{Zn}(\text{Et})_2$ به‌عنوان عامل انتقال عمل کرده و موجب انتقال زنجیر پلیمری از تیتانیوم به $\text{Zn}(\text{Et})_2$ شد [۱۹].

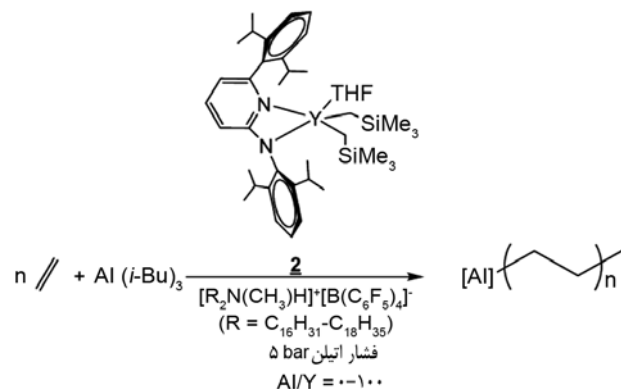
Marks و همکاران از آلکیل سیلان‌هایی استفاده کردند که



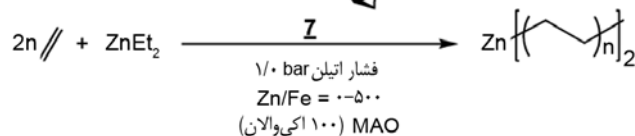
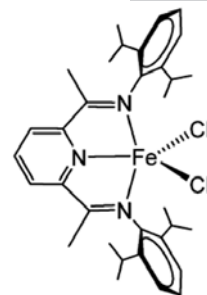
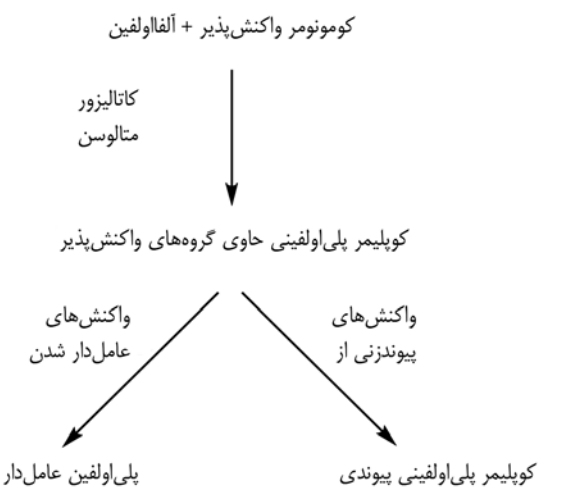
شکل ۱۰- شرایط واکنش CCTP اتیلن با استفاده از کاتالیزور ۵ [۱۶].

زنجیر سریع و برگشت‌پذیر است و روش‌های اختتام مانند حذف هیدروژن β اتفاق نمی‌افتد (شکل ۷).

پیش کاتالیزورهای متنوع به کار رفته برای CCTP اتیلن و برخی واکنش‌های مربوط به آن‌ها، در شکل‌های ۸ تا ۱۱ آمده است [۱۳]. CCTP برای α -اولفین‌های سنگین نیز کاربرد دارد. برای نمونه Sita و همکاران با استفاده از کاتالیزور ۸ در شکل ۸ و فعال‌کننده دارای بور $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ [PhNHMe₂] و ZnEt_2 ، پلی ۱-هگزن را



شکل ۹- شرایط واکنش CCTP اتیلن با استفاده از کاتالیزور ۲ [۱۵].



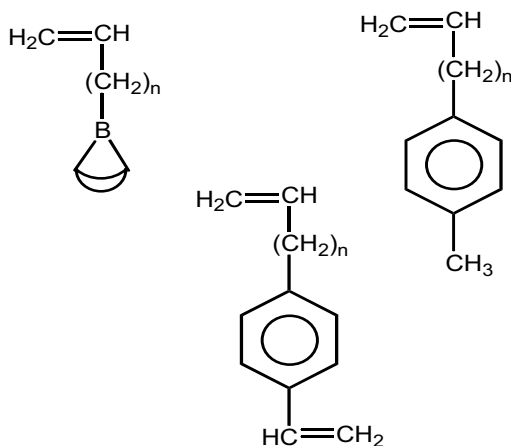
شکل ۱۱- شرایط واکنش CCTP اتیلن با استفاده از کاتالیزور ۷ [۱۳].

شکل ۱۳- طرح کلی عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها با استفاده از مونومرهای واکنش‌پذیر [۲۲].

انتهای زنجیر مورد توجه قرار گرفت. اما در سال‌های اخیر، برای به‌دست آوردن پلیمری با خواص جدید مطالعات روی CCTP بر کاتالیزورهایی متمرکز شده است که قابلیت تعیین ریزساختار پلیمر را نیز دارند.

کوپلیمر واکنش‌پذیر

از جنبه نظری، کوپلیمر شدن تصادفی α -اولفین‌ها با مونومرهای عامل‌دار، روشی بسیار آسان برای دستیابی به پلی‌اولفین‌های با گروه‌های جانبی عامل‌دار است. در این روش، اتصال گروه‌های عامل‌دار به زنجیر پلیمر، به شکل تصادفی و با مقدار کنترل شده امکان‌پذیر است. اما کوپلیمر شدن مستقیم α -اولفین‌ها و مونومرهای عامل‌دار با مشکل غیرفعال شدن کاتالیزور مواجه است. این موضوع، به دلیل تشکیل کمپلکس قوی میان کاتالیزور (اسید لوئیس) و جفت

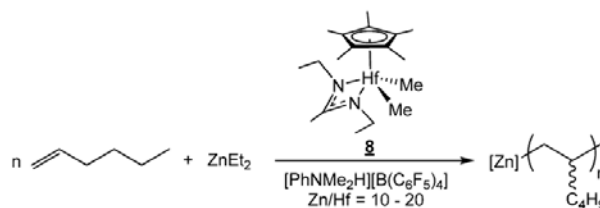


شکل ۱۴- انواع کومونومرهای واکنش‌پذیر به کار رفته برای سنتز پلی‌اولفین‌های عامل‌دار [۲۲].

دارای پیوند Si-H به‌عنوان عامل انتقال زنجیر، بودند. این گروه به پلیمر کردن اولفین‌ها با کاتالیزورهای مختلف، مانند $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{C}_3)$ و $\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ و $\text{Me}_4\text{C}_3)_2\text{LnH}]_2[\text{Me}_2\text{SiC}_5\text{Me}_4\text{tBuN}]$ و $\text{TiMe}+\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ پرداختند. آن‌ها، توانستند پلی‌اولفین‌های با گروه انتهایی سیلانی به‌دست آورند. شایان توجه است، در کاتالیزورهای مزبور $\text{Ln}=\text{Sm, Lu, Y, La}$ است [۲۰]. سایر واکنش‌های انجام شده روی گروه انتهایی سیلانی، به سنتز پلی‌اولفین‌هایی با گروه‌های انتهایی مختلف منجر شد.

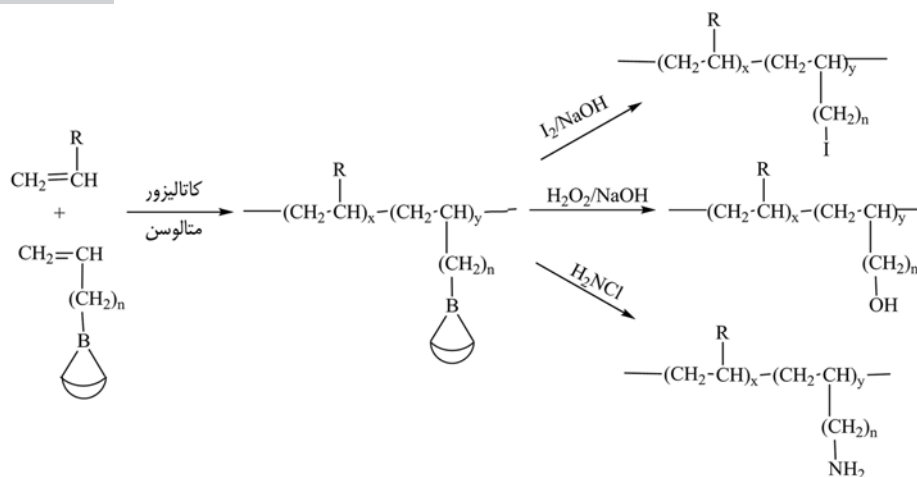
Kim و همکاران با استفاده از کاتالیزور متالوسن و تری‌متیل‌آلومینیم (TMA)، پلی‌اولفین‌هایی با انتهای آلومینیم سنتز کردند. سپس، با کمک $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ زنجیرهایی با گروه انتهایی هیدروکسیل به‌دست آوردند. در این واکنش، TMA به‌عنوان عامل انتقال زنجیر عمل کرد و موجب انتقال زنجیر از فلز زیرکونیم به آلومینیم شد [۲۱].

برای افزایش کارایی، نسبت مولی عامل انتقال زنجیر به کاتالیزور بسیار مهم است. هرچه این نسبت بیشتر باشد، کارایی انتقال بیشتر می‌شود. در نتیجه، تعداد زنجیرهایی که می‌توانند به‌ازای یک مولکول کاتالیزور گران‌قیمت رشد کنند، نیز بیشتر می‌شود. در نهایت، فرایند از لحاظ اقتصادی به‌صرفه‌تر است. در آغاز، CCTP به‌دلیل بحث اقتصادی کاتالیزور، کنترل وزن مولکولی و عامل‌دار کردن



شکل ۱۲- شرایط واکنش پلیمر شدن CCTP ۱- هگزن [۱۷].





شکل ۱۵- سنتز پلی اولفین عامل‌دار با استفاده از کوپلیمر شدن [۲۲].

پلی اولفین است.

عوامل کلیدی در سنتز کومونومرهای فعال عبارت‌اند از:

- پایداری گروه فعال در کاتالیزورهای متالوسنی و انحلال‌پذیری آن در حلال‌های هیدروکربنی، یعنی مونومر فعال باید با α -اولفین‌ها هم فاز بوده و اثر مخربی نیز روی کاتالیزورهای متالوسن نداشته باشد،

- قابلیت کوپلیمر شدن مناسب مونومر فعال با α -اولفین‌ها و

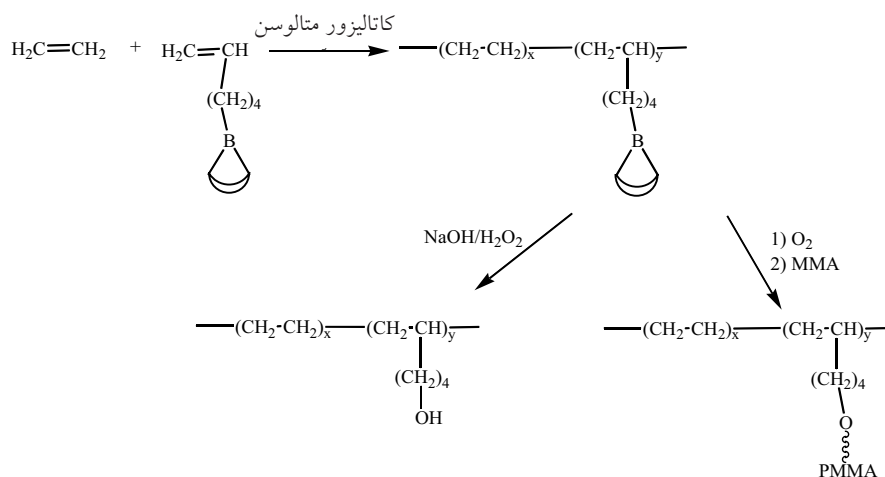
- مشارکت آسان گروه فعال در واکنش جانشینی درون‌مولکولی، پس از پلیمر شدن نیز باید به راحتی به سایر گروه‌های عاملی قطبی مانند OH و NH_2 تبدیل شود.

با انجام مطالعات فراوان، کومونومرهای دارای بور [۲۳]، پارامتیل‌استیرن [۲۴] و دی‌وینیل‌بنزن [۲۵] برای این منظور انتخاب شدند (شکل ۱۴). این کومونومرها پس از ورود به ساختار پلی اولفین، با کمک کاتالیزورهای متالوسن و در اثر واکنش با

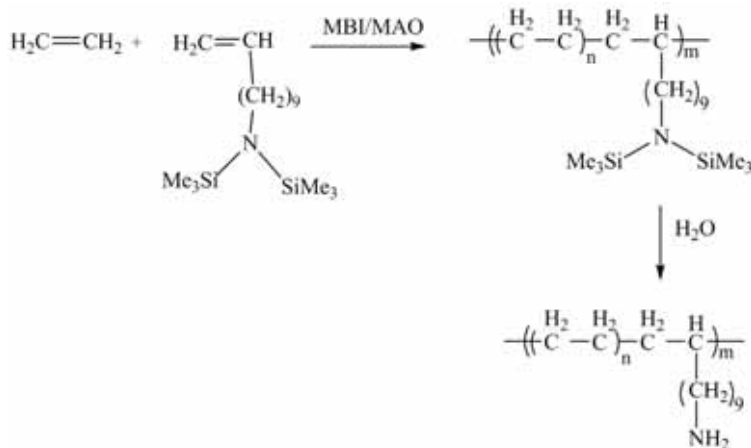
الکترون‌های غیرپیوندی نیتروژن، اکسیژن و هالید موجود در مونومرهای عامل‌دار اتفاق می‌افتد.

به منظور جلوگیری از غیرفعال شدن کاتالیزور، روش دومرحله‌ای به کار گرفته می‌شود. مرحله اول، شامل محافظت گروه عامل‌دار از تشکیل کمپلکس میان ناجوراتم‌های گروه عاملی و مواضع فعال کاتالیزور است. در مرحله دوم، پس از اتمام پلیمر شدن، از عامل محافظت‌کننده رفع حفاظت می‌شود. طرح کلی عامل‌دار کردن پلی اولفین‌ها به روش کوپلیمر واکنش‌پذیر در شکل ۱۳ آمده است [۲۲].

پایه اصلی این روش، سنتز کوپلیمر فعال و حدواسطی است که بتواند به پلیمر عامل‌دار تبدیل شود. همان‌طور که در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود، کومونومر واکنش‌پذیر با استفاده از کاتالیزورهای همگن متالوسن با مونومرهای اولفینی کوپلیمر می‌شود. این کومونومر، مستعد انجام واکنش‌های بعدی برای عامل‌دار کردن



شکل ۱۶- سنتز پلی اتیلن عامل‌دار به وسیله کوپلیمر شدن آن با ۵- هگزنیل-۹-BBN [۲۲].



شکل ۱۷- کوپلیمر شدن اتیلن با N,N-بیس(تری متیل سیلیل)-۱-آمینو-۱۰-ان دکن [۲۶].

از استیرین استفاده شد. این گروه چند ترکیب استیرین را تولید کردند که دارای گروه‌های قطبی مانند St-Cl، St-OSi و NSi₂-St بودند. سپس، با استفاده از کاتالیزور [rac-Me₂Si[2-Me-4-Ph(Ind)]₂]/ZrCl₂/MAO پلی پروپیلن تک‌آرایش دارای گروه‌های انتهایی آمین، هیدروکسی و کلر به دست آوردند. وزن مولکولی پلیمر ایجاد شده با نسبت [پروپیلن]/[St-NSi₂] متناسب بود. گروه محافظت‌کننده سیلانی به وسیله محلول اسیدی آبکافت شد تا در نهایت، پلی پروپیلن تک‌آرایش با گروه انتهایی NH₂ به دست آید (شکل ۱۸).

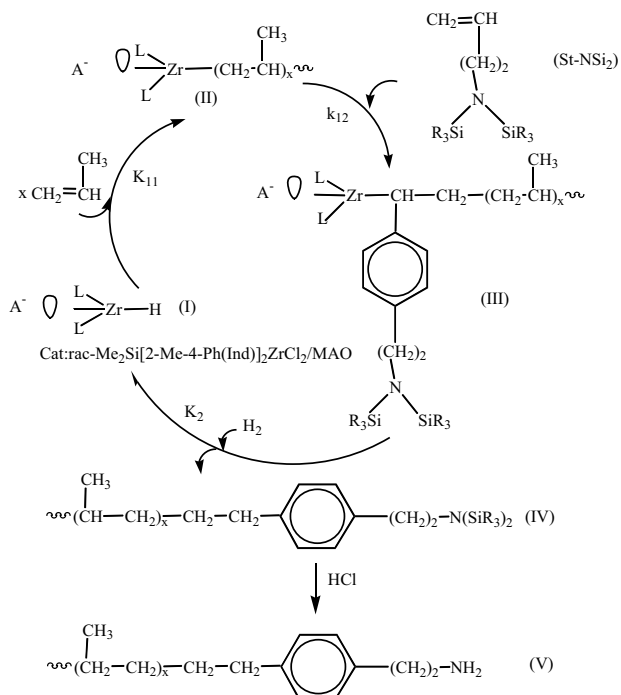
Fink و همکاران از MAO برای محافظت ۱-هیدروکسی-

واکنش‌دهنده‌های مناسب، می‌توانند به گروه‌های قطبی تبدیل شوند (شکل ۱۵). همچنین، این ترکیبات می‌توانند به‌عنوان آغازگر آنیونی یا رادیکالی در پلیمر شدن زنده کومونومرهای قطبی عمل کنند. بدین ترتیب، با روش پیوندزنی از (graft from) می‌توان گستره وسیعی از کوپلیمرهای اولفین با سایر مونومرهای قطبی را تولید کرد که سنتز آن‌ها با روش‌های پیشین بسیار سخت بود.

نمونه دیگری از کاربرد روش استفاده از کومونومرهای واکنش‌پذیر، کوپلیمر کردن مستقیم اتیلن و ۵-هگزنیل-۹-BBN (borabicyclo[3,3,1]nonane) در مجاورت کاتالیزور متالوسن است (شکل ۱۶).

گروه جانبی آلکیل-۹-BBN در پلی اولفین‌ها به شکل خودبه‌خود حتی در دمای کم (-۶۵°C) به پراکسید (B-O-O-C)، اکسید می‌شود. واکنش جور تجزیه (homolytic) پراکسید، رادیکال آلکوکسی (C-O*) و رادیکال بور (B-O*) تولید می‌کند. رادیکال آلکوکسی بسیار فعال است و می‌تواند به‌عنوان آغازگر رادیکالی، در مجاورت مونومرهایی مانند متاکریلات، وینیل استات و آکریلونیتریل عمل کند که مستعد پلیمر شدن با روش رادیکالی هستند. از سوی دیگر، رادیکال بور به کمک اوربیتال خالی P بور پایدار می‌شود.

Mülhaupt و همکاران N,N-بیس(تری متیل سیلیل)-۱-آمینو-۱۰-ان دکن را سنتز کردند. سپس، آن را با اتیلن به وسیله سامانه کاتالیزوری متالوسن و MAO کوپلیمر کردند. پس از آبکافت، برای حذف Si(CH₃)₃، پلی اتیلنی به دست آمد که دارای گروه‌های جانبی آلکیل آمین بود، شکل ۱۷ [۲۶].



شکل ۱۸- سنتز پلی پروپیلن تک‌آرایش با گروه انتهایی آمینی با استفاده از ترکیبات عامل‌دار استیرین [۲۷].

Dong و همکاران فرایند پلیمر شدن مستقیم را برای سنتز پلی پروپیلن تک‌آرایش با گروه انتهایی NH₂ به کار بردند [۲۷]. در شیمی این واکنش از کاتالیزور متالوسن در مجاورت ترکیبی

سوراخ کوچکی در فیلم پلیمری ایجاد شود، به شکل خودترمیم بازسازی می‌شود. از جنبه نظری افزایش چگالی انرژی خازن، با افزایش ثابت دی‌الکتریک پلیمر (ϵ) یا به کار بردن میدان الکتریکی (E) امکان‌پذیر است. امروزه، خازن‌های بر پایه BOPP به عنوان نبض‌تپنده ابزارآلات نظامی به شمار می‌روند. مطالعات نشان داده است، با عامل‌دار کردن BOPP، خواص آن برای استفاده به عنوان خازن، بهبود می‌یابد. برای نمونه، Chung و همکاران با استفاده از پلی پروپیلن‌های عامل‌دار، ثابت دی‌الکتریک و قدرت ضربه‌پذیری PP را بدون تغییر سایر خواص آن، افزایش دادند [۲۲].

کامپوزیت‌های پلیمری

پلی اولفین‌های عامل‌دار کاربردهای زیادی در صنایع چسب، رنگ و پوشش دارند. اما مهم‌ترین کاربرد آن‌ها، در تهیه کامپوزیت‌هاست. امروزه، کامپوزیت‌های بر پایه پلی اولفین‌ها-مواد معدنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند.

خواص کامپوزیت به شکل، اندازه، توزیع و پخش ذرات بستگی دارد. برای اینکه کامپوزیت خواص مدنظر را نشان دهد، باید سطح مشترک خوبی میان اجزای معدنی و ماتریس پلیمری وجود داشته باشد. در حقیقت، باید نوعی چسبندگی و پیوند میان دو جزء وجود داشته باشد. برای این منظور، بهترین راهکار استفاده از پلیمرهای عامل‌دار است تا نوعی پیوند شیمیایی میان گروه عاملی موجود در زنجیر پلیمر و جزء معدنی تشکیل شود. در غیر این حالت اجزای معدنی، نه تنها خواص را تقویت نمی‌کنند، بلکه وجود آن‌ها در ماتریس پلیمری، مانند حفره به حساب آمده و باعث تنزل خواص می‌شود. اگر هیچ نوع گروه عاملی در ساختار پلیمر نباشد، از عامل‌های جفت‌کننده استفاده می‌شود تا بتوان اجزای آلی و معدنی را به یکدیگر وصل کرد. یک نوع عامل اتصال، ماده‌ای با فرمول زیر است:



که در آن، OR گروهی آبکافت شونده مانند متوکسی، اتوکسی یا استوکسی است. X نیز نشان‌دهنده گروهی مانند متاکریلوکسی، اپوکسی و آمینوست. بیشتر عامل‌های اتصال بر پایه سیلیکون هستند. این مواد دو گروه عاملی انتهایی آلی و معدنی دارند که باعث به هم چسبیدن اجزای آلی و ماتریس پلیمری می‌شوند.

در مجموع سه روش برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاک رس وجود دارد:

- پلیمر شدن درجا،

۱۰-ان دکن به طور درجا استفاده کردند. سپس، با استفاده از $Et(Ind)_2ZrCl_2$ و $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2$ به طور مستقیم PP و PE دارای گروه‌های جانبی هیدروکسی را سنتز کردند [۲۸-۳۲].

Kashiwa و همکاران کاتالیزور ansa-زیرکونیم ویژه‌ای را سنتز کردند که ازدحام فضایی زیادی داشت. این ویژگی موجب محافظت خوب مواضع فعال کاتالیزور شد (شکل ۱۹). آن‌ها از این سامانه برای کوپلیمر کردن اتیلن و ۱-هیدروکسی-۱۰-ان دکن استفاده کردند. در نهایت، پلی اتیلنی با گروه‌های جانبی هیدروکسی به دست آوردند [۳۳].

افزون بر عامل‌دار کردن پلی اولفین‌ها با استفاده از روش کوپلیمر شدن واکنش‌پذیر، کوپلیمر کردن مونومرهای اولفینی با مونومرهای وینیلی قطبی، مانند وینیل استات، وینیل کلرید، آکریلونیتریل و وینیل اتر نیز برای سنتز پلی اولفین‌های عامل‌دار مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، Allen و همکاران کاتالیزوری را بر پایه پالادیم با لیگاندهای دی‌ایمین ویژه سنتز کردند. سپس، با استفاده از آن اتیلن را با متیل آکریلات کوپلیمر کردند [۳۴]. نتایج به دست آمده نشان داد، با ازدیاد غلظت متیل آکریلات، تعداد مونومرهای متیل آکریلات وارد شده به زنجیر نیز افزایش می‌یابد.

کاربردهای پلیمرهای عامل‌دار

پلیمرهای ذخیره‌کننده انرژی

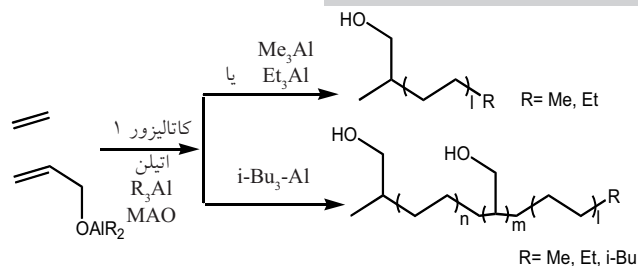
فناوری ذخیره انرژی برای استفاده و مدیریت آن، از چالش‌های مهم علم و صنعت است. ابزارهای ذخیره‌کننده انرژی، مانند سلول‌های سوختی، باتری‌ها و خازن‌های الکتروشیمیایی گران بوده و برای کاربردهای خاصی استفاده می‌شوند. خازن‌ها، در ساده‌ترین حالت شامل دو صفحه رسانا (الکترودهای مثبت و منفی) هستند که با ماده دی‌الکتریک (هوا، سرامیک یا پلیمر) از هم جدا شده‌اند.

برخلاف باتری‌ها، که دارای چگالی انرژی زیاد و توان کم هستند، خازن‌ها معمولاً توان زیاد و چگالی انرژی کمی دارند. چالش اصلی، افزایش چگالی انرژی خازن است که به کمک صفحه‌ای با خاصیت دی‌الکتریک زیاد کنترل می‌شود. به تازگی خازن‌های بر پایه فیلم پلیمری، به دلیل وزن و قیمت کم و فرایندپذیری آسان، برای تولید فیلم نازک با سطح بزرگ مورد توجه قرار گرفته‌اند [۳۵]. همچنین خازن‌های مزبور، شکل‌پذیری آسان و انعطاف‌پذیری زیادی در برابر فشار دارند. امروزه، خازن‌های بر پایه فیلم پلیمری از پلی پروپیلن جهت‌یافته دومحوری (BOPP) ساخته می‌شوند [۳۶]. این خازن‌ها با وجود چگالی انرژی کم ($2 J/cm^3$)، هنگام شارژ و تخلیه هیچ اتلاف انرژی نشان نمی‌دهند. همچنین، چنانچه

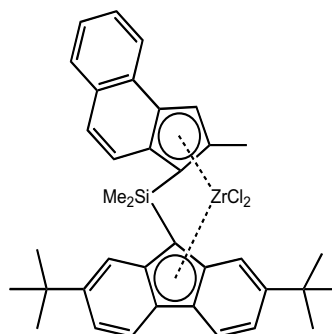
استفاده می‌شود. نتایج به‌دست آمده، نشان‌دهنده افزایش دمای ذوب و کاهش دمای تبلور نمونه‌های نانوکامپوزیتی نسبت به ماتریس خالص آن‌ها بود.

کاربرد کوپلیمرها یا پلی‌اولفین‌های عامل‌دار

همان‌طور که اشاره شد، نوع صنعتی شده این کوپلیمرها، اتیلن‌وینیل استات است. این کوپلیمرها چسب‌هایی هستند که در بسته‌بندی، نساجی و پوشش روی فلزات به‌کار می‌روند. رزین اتیلن‌وینیل استات به‌شکل ذاتی انعطاف‌پذیر، چقرمه و شفاف است. این رزین‌ها چون زیست‌تخریب‌پذیر نیستند و با بدن برهم‌کنشی ندارند، در سامانه‌های دارورسانی نیز کاربرد دارند. اسفنج‌های اتیلن‌وینیل استات نیز در کشتی‌ها و برای ساخت صندلی و تشک‌های ورزشی به‌کار می‌روند.



کاتالیزور ۱:



شکل ۱۹- کوپلیمر شدن اتیلن با ۱-هیدروکسی-۱۰-ان دکن با کاتالیزور متالوسنی [۳۳].

- آمیزه‌سازی محلول و

- آمیزه‌سازی مذاب.

در این مقاله، روش‌های مختلف عامل‌دار کردن پلی‌اولفین‌ها شامل روش‌های پس‌عامل‌دار کردن، پیوند اشباع نشده انتهای زنجیر پلیمر، پلیمر شدن زنده اولفین‌ها، پلیمر شدن کوئوردینانسی انتقال زنجیر و کوپلیمر واکنش پذیر بررسی شد. همچنین، به کاربردهای پلی‌اولفین‌های عامل‌دار، مانند کاربرد در باتری‌های ذخیره‌کننده انرژی، کامپوزیت‌ها و نیز کاربرد کوپلیمر اولفین‌ها با مونومرهای قطبی پرداخته شد. خواص پلی‌اولفین‌های عامل‌دار به نوع گروه عاملی نشانده شده روی زنجیر پلیمر بستگی دارد. این موضوع باعث می‌شود، پلیمرهای عامل‌دار در زمینه‌های مختلفی مانند چسب، پوشش و کامپوزیت‌ها به‌کار روند. همچنین، پلیمرهای عامل‌دار در شرایطی کاربرد می‌یابند که سازگاری این پلیمرها با پلیمرهای دیگر مدنظر باشد. البته باید اشاره کرد، روش عامل‌دار کردن نیز دارای اهمیت است. زیرا روش انتخاب شده بر خواص پلیمر تولید شده و در نهایت بر کاربرد آن اثرگذار است.

مراجع

1. Arzoumanidis G. and Amoco C.D., Commercial Polypropylene Catalyst Tailor-Made for the Amoco-Chisso Gas Phase Process, *Polyolefin. J.*, **1**, 131-137, 2014.
2. Karimi M. and Bahri-Laleh N., Coordination Polymerization of α -olefins by Phillips Catalysts, *Polymerization (Persian)*, **5**, 44-59, 2015.

3. Seifali Abbas-Abadi M. and Nekoomanesh M., Estimation of Pyrolysis Product of LDPE Degradation Using Different Process Parameters in a Stirred Reactor, *Polyolefin. J.*, **2**, 39-47, 2015.
4. Yussuf A.A., Silane Grafting and Crosslinking of Metallocene-catalysed LLDPE and LDPE, *Malay. Polym. J.*, **2**, 58-71, 2007.
5. Bahri-Laleh N., Effect of Halocarbon Promoters on Polyethylene Properties Using MgCl₂ (Ethoxide Type)/TiCl₄/AlEt₃/H₂ Catalyst System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1780-1786, 2010.
6. Bahri-Laleh N., Mehdipor-Ataei S., Nekoomanesh-Haghighi M., and Seifali M., Activation of Ziegler-Natta Catalysts by Organohalide Promoters: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2526-2533, 2012.
7. Valente A., Mortreux A., Visseaux M., and Zinck P., Coordinative Chain Transfer Polymerization, *Chem. Rev.*, **113**, 3836-3857, 2013.
8. Chung T.C., Synthesis of Functional Polyolefin Copolymers with Graft and Block Structures, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 39-85, 2002.
9. Lu B. and Chung T.C., Maleic Anhydride Modified Polypropylene with Controllable Molecular Structure: New Synthetic Route via Borane-Terminated Polypropylene, *Macromolecules*, **31**, 5943-5946, 1998.
10. Doi Y., Suzuki S., and Soga K., Living Coordination Polymerization of Propene with a Highly Active Vanadium-Based Catalyst, *Macromolecules*, **19**, 2896-2900, 1986.
11. Coates G.W., Hustad P.D., and Reinartz S., Catalysts for the Living Insertion Polymerization of Alkenes: Access to New Polyolefin Architectures Using Ziegler-Natta Chemistry, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, **41**, 2236-2257, 2002.
12. Fokken S., Spaniol T.P., Massa W., and Okuda J., Titanium Complexes of Chelating Bis(phenolato) Ligands with Long Titanium-Sulfur Bonds. A Novel Type of Ancillary Ligand for Olefin Polymerization Catalysts, *Organometallics*, **15**, 5069-5072, 1996.
13. Britovsek G.J.P., Cohen S.A., Gibson V.C., Maddox P.J., and Van Meurs M., Iron-Catalyzed Polyethylene Chain Growth on Zinc: Linear α -Olefins with a Poisson Distribution, *Angew. Chem., Internat. Ed.*, **41**, 489-491, 2002.
14. Kretschmer W.P., Meetsma A., Hessen B., Schmalz T., Qayyum S., and Kempe R., Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-Terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-Weight Distribution, *Chem. Eur. J.*, **12**, 8969-8978, 2006.
15. Mani G. and Gabbaï F.P., A Neutral Chromium (III) Catalyst for the Living "Aufbaureaktion", *Angew. Chem.*, **116**, 2313-2316, 2004.
16. Kretschmer W.P., Meetsma A., Hessen B., Schmalz T., Qayyum S., and Kempe R., Reversible Chain Transfer between Organoyttrium Cations and Aluminum: Synthesis of Aluminum-Terminated Polyethylene with Extremely Narrow Molecular-Weight Distribution, *Chem.-A Eur. J.*, **12**, 8969-8978, 2006.
17. Zhang W., Wei J., and Sita L.R., Living Coordinative Chain-Transfer Polymerization and Copolymerization of Ethene, α -Olefins, and α,ω -Nonconjugated Dienes using Dialkylzinc as "Surrogate" Chain-Growth Sites, *Macromolecules*, **41**, 7829-7833, 2008.
18. Shiono T., Yoshida K., and Soga K., Synthesis of Terminally Hydroxylated Isotactic Polypropylene Using Zn(C₂H₅)₂ and Oxygen as Chain Transfer and Quenching Reagents, *Die Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, **11**, 169-175, 1990.
19. Shiono T., Yoshida K., and Soga K., Synthesis of Terminally Hydroxylated Isotactic Polypropylene Using Zn(C₂H₅)₂ and Oxygen as Chain Transfer and Quenching Reagents, *Die Makromolekulare Chemie., Rapid. Commun.*, **11**, 169-175, 1990.
20. Koo K., Fu P.F., and Marks T.J., Organolanthanide-Mediated Silanolytic Chain Transfer Processes. Scope and Mechanism of Single Reactor Catalytic Routes to Silapolyolefins, *Macromolecules*, **32**, 981-988, 1999.
21. Kaminsky W., Metallocene Based Polyolefin Nanocomposites, *Materials*, **7**, 1995-2013, 2014.
22. Chung T.C.M., Functional Polyolefins for Energy Applications, *Macromolecules*, **46**, 6698-6671, 2013.
23. Chung T.C., Rhubright D., and Jiang G.J., Synthesis of Polypropylene-Graft-Poly(Methyl Methacrylate) Copolymers by the Borane Approach, *Macromolecules*, **26**, 3467-3471, 1993.
24. Chung T.C., Janvikul W., and Lu H.L., A Novel "Stable" Radical Initiator Based on the Oxidation Adducts of Alkyl-9-BBN, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 705-706, 1996.
25. Chung T.C. and Dong J.Y., A Novel Consecutive Chain Transfer Reaction to p-Methylstyrene and Hydrogen during Metal-

- locene-Mediated Olefin Polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 4871-4876, 2001.
26. Schneider M.J., Schäfer R., and Mülhaupt R., Aminofunctional Linear Low Density Polyethylene Via Metallocene-Catalysed Ethene Copolymerization with N,N-Bis(Trimethylsilyl)-1-Amino-10-Undecene, *Polymer*, **38**, 2455-2459, 1997.
27. Dong J.Y., Wang Z.M., Hong H., and Chung T.C., Synthesis of Isotactic Polypropylene Containing a Terminal Cl, OH, or NH₂ Group via Metallocene-Mediated Polymerization/Chain Transfer Reaction, *Macromolecules*, **35**, 9352-9359, 2002.
28. Hakala K., Helaja T., and Löfgren B., Metallocene/Methylaluminoxane-Catalyzed Copolymerizations of Oxygen-Functionalized Long-Chain Olefins with Ethylene, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **38**, 1966-1971, 2000.
29. Aaltonen P. and Löfgren B., Synthesis of Functional Polyethylenes with Soluble Metallocene/Methylaluminoxane Catalyst, *Macromolecules*, **28**, 5353-5357, 1995.
30. Aaltonen P., Fink G., Löfgren B., and Seppälä J., Synthesis of Hydroxyl Group Containing Polyolefins with Metallocene/Methylaluminoxane Catalysts, *Macromolecules*, **29**, 5255-5260, 1996.
31. Aaltonen P. and Löfgren B., Functionalization of Polyethylenes via Metallocene/Methylaluminoxane Catalyst, *Eur. Polym. J.*, **33**, 1187-1190, 1997.
32. Hakala K., Löfgren B., and Helaja T., Copolymerizations of Oxygen-Functionalized Olefins with Propylene Using Metallocene/Methylaluminoxane Catalyst, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1093-1097, 1998.
33. Kashiwa N., Matsugi T., Kojoh S.I., Kaneko H., Kawahara N., Matsuo S., Nobori T., and Imuta J.I., Functionalization of Polyethylene Based on Metallocene Polar Polymer Segments, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **41**, 3657-3666, 2003.
34. Allen K.E., Campos J., Daugulis O., and Brookhart M., Living Polymerization of Ethylene and Copolymerization of Ethylene/Methyl Acrylate Using "Sandwich" Diimine Palladium Catalysts, *ACS Catal.*, **5**, 456-464, 2015.
35. Sarjeant W.J.Z.J. and Macdougall F.W., Pulse Handling Capability of Energy Storage Metallized Film Capacitors, *Plasma Science, IEEE Transact.*, **1**, 110-113, 2000.
36. Takeuchi K., Terano M., and Taniike T., Sol-Gel Synthesis of Nano-Sized Silica in Confined Amorphous Space of Polypropylene: Impact of Nano-Level Structures of Silica on Physical Properties of Resultant Nanocomposites, *Polymer*, **55**, 1940-1947, 2014.
37. Bahri-Laleh N., Activation of Ziegler-Natta Catalysts by Organohalide Promoters: A Combined Experimental and Density Functional Theory Study, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2526-2533, 2012.