

## شبکه‌ای کردن

On the Improvement of Physical and Mechanical Properties of PE by Crosslinking

فرود عباسی سورکی<sup>\*</sup>، جلیل مرشدیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۸۷/۷/۲۹، پذیرش: ۱۳۸۹/۱۱/۲۹

### چکیده

بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی اتیلن به روشهای متفاوتی انجام می‌شود. در این پژوهش از آغازگر دی‌کومیل پروکسید برای شبکه‌ای کردن و بهبود خواص پلیمر استفاده شده است. مدین منظور با استفاده از مخلوط کن در دمای ۱۱۵-۱۱۰<sup>o</sup>C مخلوط پراکنده‌ای از پلیمر، پروکسید و همداکسید حاصل شده و در ادامه اختلاط نهایی روی غلظت و در همان محدوده دمایی انجام شده است. آمپروهای تهیه شده در پرس زیر فشار ۱۵ MPa و دمای ۲۰۰<sup>o</sup>C پخت شده‌اند. روی نمونه‌های پخت شده، پس از تعیین مقدار ژل و پلی اتیلن خالص در دماهای مختلف آزمایشهای کشش، DSC، DMTA و چگالی سنجی انجام گرفته و خواص فیزیکی و مکانیکی آنها با هم مقایسه شده است. نتایج حاصل نشان‌دهنده تغییر و بهبود این خواص است.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن شبکه‌ای شده، دی کومیل پروکسید، مقدار ژل، استحکام کششی، بلورینگی، چگالی شبکه‌ای شدن

*Key Words: crosslinked polyethylene, DCP, gel content, tensile strength crystallinity, crosslinking density*

### مقدمه

را تا حدود ۳۰ درصد افزایش دهد و محدوده کاربردی آن را وسیعتر کند.

شبکه‌ای کردن به روشهای مختلفی انجام می‌شود که از جمله می‌توان به روشهای سبالی، پروکسیدی و پرئودهی به صورت پیوسته یا تاپوسته اشاره کرد.

امروزه، بیشتر پلی اتیلن شبکه‌ای شده (XLPE) تولید شده در پوشش دهی کابلها، صنایع بسته‌بندی، لوله‌های انتقال آب گرم، لوله‌ها و

پلی اتیلن یکی از پلیمرهای پر مصرف جهان است که به دلیل داشتن خواص بی نظیر، مصرف آن بطور مستمر در حال افزایش است. ضعف خواص در دماهای بالاتر از ۷۰<sup>o</sup>C باعث شده است تا فرایندهای اصلاحی مختلفی روی این پلیمر صورت گیرد و نتایج متفاوتی حاصل شود. شبکه‌ای کردن پلی اتیلن می‌تواند محدوده کاربرد دمایی این پلیمر

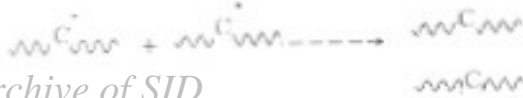
\* مسئول مکاتبات: پیام‌نگار: E.Abbasi@proxy.ape.ac.ir



کومیل الکل      = متیل استیرن



استوفون



Archive of SID

### تجربی

#### مواد و دستگاهها

پلی اتیلن سبک از شرکت اکسون بلژیک با چگالی  $0.922 \text{ g/cm}^3$ ، دمای ذوب  $113/5^\circ\text{C}$  و  $MFI = 4 \text{ g/10min}$  در شرایط  $190^\circ\text{C}$  و وزنه  $2/16 \text{ kg}$  است. دی کومیل پروکسید با خلوص 98 درصد از شرکت مرک، جداکننده و پایدار کننده نوری به ترتیب ایرگاکوکس H 900 و Tinovin 622 LD هر دو از شرکت سیباگایی است.

برای تهیه آمیزه، پلی اتیلن با مقادیر مختلف دی کومیل پروکسید، همچنین جداکننده و پایدار کننده نوری در مخلوط کن هکه در دمای  $110 - 115^\circ\text{C}$  پخش مخلوط می شود و در ادامه روی غلظت در همان شرایط اختلاط ادامه می یابد. پس از تهیه مخلوطی همگن، آمیزه ها در محل مناسب نگهداری می شود. آمیزه های تهیه شده در دمای  $200^\circ\text{C}$  و فشار  $15 \text{ MPa}$  در پرس پخت می شوند. تعیین مقدار ژل نمونه های پخت شده بر اساس استاندارد ASTM D2765 با استفاده از سیستم رفلاکس و حلال پارازایلین انجام و درصد ژل بر اساس معادله زیر محاسبه شده است:

$$100 \times \left(1 - \frac{W_1 - W_2}{W}\right) \quad (1)$$

که در آن W وزن نمونه اولیه،  $W_1$  وزن ظرف و نمونه قبل از آزمایش و  $W_2$  وزن ظرف و نمونه پس از آزمایش است.

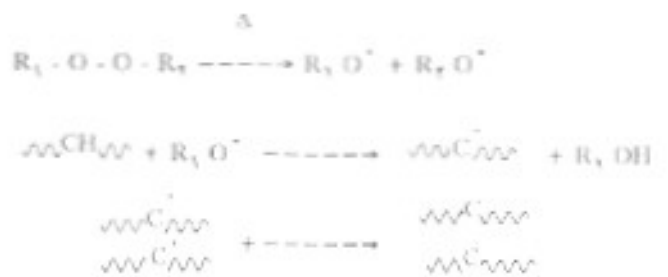
آزمون کشش مطابق استاندارد DIN 52504 در دمای محیط،  $50$ ،  $70$  و  $90^\circ\text{C}$  و به کمک دستگاه اینسترون مدل 6025 انجام و مدول سگانت 5 درصد، کرنش در نقطه شکست ( $\epsilon_b$ ) و استحکام کششی نمونه ها ( $\sigma_b$ ) در شرایط یاد شده برای همه نمونه ها معین شده اند. آزمون DMTA در دماهای  $1 \text{ Hz}$  و نیز آزمونهای تعیین چگالی و DSC روی نمونه های پخت شده و پلی اتیلن خالص با دستگاههای ساخت پلیر لاب انجام شده است.

غلظتهای انقباض گرمایی و اسلنجهای استفاده می شود. همچنین، از آمیزه های قابل شبکه ای شدن می توان به منظور قالبگیری تزریقی و فشاری استفاده کرد [1].

در این پژوهش، پلی اتیلن سبک با استفاده از دی کومیل پروکسید شبکه ای شده و پس از تعیین مقدار ژل، خواص فیزیکی و مکانیکی آن به وسیله آزمونهای کشش، گرماسنجی پوشش نفاذی (DSC)، تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) و چگالی سنجی بررسی شده است.

انکالسیم شبکه ای کردن به وسیله پروکسید

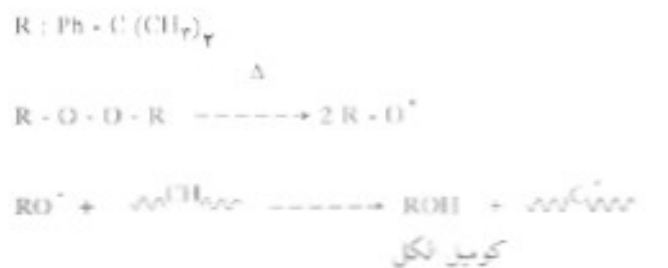
در این روش پروکسید در اثر گرما به دو رادیکال پروکسی شکسته می شود و هر رادیکال پروکسی با حمله به زنجیر پلی اتیلن ایجاد یک درشت رادیکال می کند. این درشت رادیکالها می توانند با یکدیگر واکنش داده و پیوندهای عرضی ایجاد کنند:



درشت رادیکالها می توانند در واکنشهای دیگری نیز شرکت کنند:



تجزیه دی کومیل پروکسید علاوه بر اینکه می تواند به شبکه ای شدن پلی اتیلن منجر شود، محصولات جانبی دیگری را نیز تولید می کند:



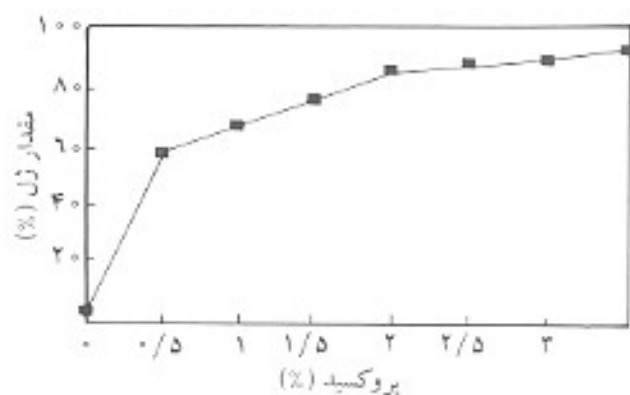
پلیمر دوباره تشکیل می‌شود، ولی به دلیل ممانعت‌های حاصل از پیوندهای عرضی ایجاد شده، امکان لغزش و تحرک آزادانه زنجیرها (افزایش گرانروی پلیمر) کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل وجود پیوندهای عرضی یاد شده در سیستم تبلور نقص‌های متعددی بوجود می‌آید. وجود این دو عامل باعث می‌شود که بلورهای تشکیل شده از لحاظ اندازه، مقدار و نیز توزیع بلورها نسبت به پلیمر غیر شبکه‌ای کاهش یابند [۲]. با توجه به اینکه پلی اتیلن پلیمری با  $T_g$  زیر  $0^\circ\text{C}$  است، مدول زیاد آن نسبت به لاستیک به دلیل وجود سیستم بلوری پلیمر است، به همین دلیل هر گونه تغییری در این سیستم موجب تغییر در مدول پلی اتیلن می‌شود. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، فرایند شبکه‌ای کردن باعث کاهش مقدار بلورینگی پلیمر می‌گردد، بنابراین با افزایش درصد پروکسید و در نتیجه افزایش تعداد پیوندهای عرضی، مدول سیر نزولی دارد. اشاره می‌شود که مقدار پروکسید مصرف شده حتی در مقدار حداکثر خود به اندازه‌ای نبوده است که پیوندهای عرضی ایجاد شده باعث افزایش مدول گردد.

#### کرنش شکست

آنچه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، نشان دهنده افزایش در روند تغییرات  $\epsilon_b$  با افزایش درصد پروکسید است. همان‌طور که در قسمت قبل توضیح داده شد، فرایند شبکه‌ای کردن باعث کاهش بلورینگی پلیمر می‌گردد. همچنین، پیوندهای عرضی ایجاد شده در ناحیه بی‌شکل باعث بهبود خواص این ناحیه می‌شود. هم‌زمانی افت بلورینگی و بهبود خواص ایجاد شده در ناحیه بی‌شکل امکان حرکت و لغزش زنجیرها روی یکدیگر و رسیدن به کرنشهای زیاد نسبت به پلی اتیلن غیر شبکه‌ای را فراهم می‌کند. این در حالی است که برای پلی اتیلن غیر شبکه‌ای تنها گره خوردگیهای فیزیکی موجب تقویت خواص در ناحیه بی‌شکل می‌شود که این گره خوردگیها در اثر تنش باز شده و رسیدن به کرنشهای زیاد را ناممکن می‌سازند. افزایش چگالی پیوندهای عرضی، بهبود هرچه بیشتر خواص در ناحیه بی‌شکل و کاهش بیشتر بلورینگی را باعث می‌شود و

جدول ۱- اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای محیط (سرعت کشش:  $200\text{ mm/min}$ ).

$\sigma_b$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_b$ (%)	مدول سکانت ۵٪ (N/mm <sup>2</sup> )	درصد پروکسید
۷/۴	۳۰۹	۱۵۷/۷	۰
۱۲/۸	۴۲۲	۱۳۱/۸	۰/۵
۱۴/۶	۴۰۴	۱۲۲/۸	۱/۵
۱۸/۷	۴۲۶	۱۰۶/۸	۲/۵
۱۶/۲	۳۴۵	۸۰/۹	۳/۵



شکل ۱- تغییرات مقدار زل با تغییر درصد پروکسید در پلی اتیلن شبکه‌ای شده.

#### نتایج و بحث

اثر مقدار پروکسید بر مقدار زل پلی اتیلن شبکه‌ای شده

بررسی شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پروکسید، مقدار زل نیز افزایش می‌یابد، ولی روند افزایش زل به صورت نمایی است. بنظر می‌رسد که اثر افزایش درصد پروکسید در مقادیر بالاتر، بیشتر به صورت افزایش چگالی پیوندهای عرضی بوده و اثر آن بر مقدار زل کمتر است.

اثر مقدار پروکسید بر خواص کششی

دمای محیط

تغییرات خواص کششی با تغییر درصد پروکسید در جدول ۱ نشان داده شده است. بررسی این نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد پروکسید بعضی از خواص (مدول سکانت ۵٪) سیر نزولی پیدا می‌کند و در مورد  $\sigma_b$  و  $\epsilon_b$  مقدار ماکسیممی در روند داده‌ها حاصل می‌شود، ولی  $\epsilon_b$  و  $\sigma_b$  نسبت به پلی اتیلن غیر شبکه‌ای بطور قابل توجهی تقویت شده است.

مدول سکانت ۵ درصد

بررسی روند مدول در جدول ۱، حاکی از سیر نزولی است. بنظر می‌رسد که چنین رفتاری به دلیل تغییرات ایجاد شده در شکل‌شناسی پلیمر است. پلی اتیلن پلیمری نیمه بلوری است که خواص مکانیکی آن به میزان زیادی وابسته به نواحی بلوری آن است. با توجه به اینکه فرایند شبکه‌ای کردن در بالاتر از دمای ذوب این بلورها انجام می‌شود، بنابراین، پیوندهای عرضی ایجاد شده در کل توده پلیمر بطور اتفاقی توزیع می‌شود. با پایین آمدن دما و سرد شدن پلیمر، نواحی بلوری در

جدول ۲ - اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای ۵۰ °C (سرعت کشش : ۲۰۰ mm/min).

$\sigma_b$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_b$ (%)	مدول سکانت ۵% (N/mm <sup>2</sup> )	درصد پروکسید
۶/۴	۲۰۲	۸۴/۲	۰
۱۱/۹	۵۲۳	۶۱/۳	۰/۵
۱۴/۷	۵۴۲	۵۱/۵	۱/۵
۱۴/۹	۴۸۲	۴۷/۷	۲/۵
۱۱/۶	۳۴۸	۴۵/۷	۳/۵

جدول ۳ - اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای ۷۰ °C (سرعت کشش : ۲۰۰ mm/min).

$\sigma_b$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_b$ (%)	مدول سکانت ۵% (N/mm <sup>2</sup> )	درصد پروکسید
۴/۱	۱۲۵	۳۹/۲	۰
۶/۹	۴۲۶	۳۸/۶	۰/۵
۱۰/۰	۵۲۷	۲۸/۷	۱/۵
۸/۳	۳۹۸	۲۹/۵	۲/۵
۷/۵	۳۲۹	۲۳/۹	۳/۵

نشان می‌دهد و برای  $\sigma_b$  و  $\epsilon_b$  یک مقدار ماکسیمم در روند داده‌ها مشاهده می‌شود.

مقایسه جدولهای ۱ و ۲، بیانگر آن است که  $\epsilon_b$  نمونه غیرشبه‌ای در دمای ۵۰ °C، کاهش ۳۰ درصدی یافته است. ولی، برای نمونه‌های شبکه‌ای،  $\epsilon_b$  حتی افزایش نیز یافته است که نشان دهنده تحرک بیشتر و آسانی لغزش بیشتر زنجیرها روی یکدیگر در فاز بی‌شکل است و به همین دلیل نیز مدول سکانت ۵ درصد در دمای ۵۰ °C نسبت به دمای محیط کاهش یافته است.

همچنین، مقایسه جدولهای ۱ و ۲ نشان می‌دهد که در دمای بالاتر از دمای محیط نمونه بهینه از لحاظ خواص، از ۲/۵ درصد پروکسید به ۱/۵ درصد تغییر یافته است. به عبارت بهتر، میزان بلورینگی و پیوندهای عرضی در این درصد پروکسید بهینه است و  $\sigma_b$  و  $\epsilon_b$  مدول سکانت ۵ درصد مقدار قابل قبول تری نسبت به نمونه ۲/۵ درصد پروکسید نشان می‌دهند.

در مورد جدولهای ۳ و ۴ نیز افزایش بیشتر دما سبب افت شدیدتر خواص بویژه در دمای ۹۰ °C برای پلی‌اتیلن غیر شبکه‌ای می‌شود، به گونه‌ای که  $\sigma_b$  و  $\epsilon_b$  در حد بسیار پایین و غیر قابل مقایسه با نمونه‌های شبکه‌ای است و آنچه در حد قابل قبول است تنها مدول

جدول ۴ - اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای ۹۰ °C (سرعت کشش : ۲۰۰ mm/min).

$\sigma_b$ (N/mm <sup>2</sup> )	$\epsilon_b$ (%)	مدول سکانت ۵% (N/mm <sup>2</sup> )	درصد پروکسید
۱/۶	۷۷	۱۱/۷	۰
۴/۳	۵۸۷*	۱۲/۳	۰/۵
۵/۳	۵۸۲*	۸/۶	۱/۵
۳/۶	۴۰۶	۵/۹	۲/۵
۲/۵	۲۷۲	۳/۸	۳/۵

\*: نمونه پاره نشدند

این روند با نمونه ۲/۵ درصد پروکسید ادامه می‌یابد. برای نمونه ۳/۵ درصد پروکسید چگالی پیوندهای عرضی آن قدر بالا می‌رود که با وجود کاهش بیشتر بلورینگی نسبت به نمونه ۲/۵ درصد پروکسید، این نمونه نمی‌تواند به کرنش نمونه پاد شده (یا نمونه‌های با پروکسید کمتر) برسد. به عبارت بهتر، در این مورد محدودیت بیشتری نسبت به نمونه با درصد پروکسید کمتر برای لغزش و حرکت زنجیرها روی یکدیگر وجود دارد و در نتیجه  $\epsilon_b$  به سرعت از مقدار ماکسیمم خود افت می‌کند.

#### استحکام کششی

بررسی جدول ۱ نشان دهنده یک مقدار ماکسیمم برای  $\sigma_b$  است. بطور کلی، استحکام کششی با افزایش بلورینگی، گره‌خوردگیهای فیزیکی و پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد. روند افزایش اولیه به دلیل اثر پیوندهای عرضی در تقویت فاز بی‌شکل است. ولی پس از یک ماکسیمم، کاهش استحکام کششی به دلیل چگالی زیاد پیوندهای عرضی و کاهش محسوس بلورینگی است. بنظر می‌رسد که در دمای محیط میزان پیوندهای عرضی شیمیایی و بلورینگی برای نمونه ۲/۵ درصد پروکسید در حالت بهینه است، به گونه‌ای که بیشترین  $\sigma_b$  و  $\epsilon_b$  برای این نمونه در مقایسه با نمونه‌های دیگر مشاهده می‌شود.

#### دماهای بیشتر از محیط

بطور کلی، افزایش دما در گرماترما موجب افزایش تحرک، انعطاف پذیری و فاصله بین زنجیرها شده و در نتیجه بسیاری از خواص مکانیکی گرماترما به دلیل کم شدن مقاومت زنجیرها در برابر حرکت افت می‌کند. چنانچه افزایش دما به حدی باشد که موجب تحرک زنجیرها در ناحیه بلوری شود، در این صورت پلیمر جریان یافته و خواص مکانیکی شدت تضعیف می‌شود.

بررسی جدول ۲ نشان دهنده همان روند جدول ۱ برای درصدهای مختلف پروکسید است. مدول سکانت ۵ درصد سیر نزولی

جدول ۵ - نتایج حاصل از آزمایشهای DMTA برای پلی اتیلن خالص و شبکه‌ای شده با درصد‌های مختلف پروکسید.

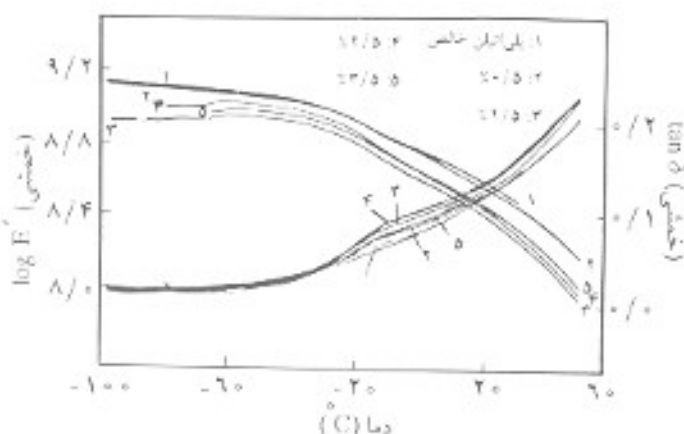
درصد پروکسید	دمای انتقال $\gamma$ (°C)	E' (Pa) در ناحیه لاستیکی (°C)	E' (Pa) در ناحیه شیشه‌ای (°C)	$\tan \delta$ (خمشی) در ماکسیمم انتقال $\beta$	دمای انتقال $\beta$ (~ T <sub>g</sub> ) (°C)
۰	-۱۱۲/۴۸	۵/۵۴۶ × ۱۰ <sup>۸</sup>	۱/۲۵۲ × ۱۰ <sup>۹</sup>	۰/۰۶۳۳۴	-۱۴/۵۸
۰/۵	-۱۱۰/۱۰	۵/۳۷۶ × ۱۰ <sup>۸</sup>	۱/۱۵۹ × ۱۰ <sup>۹</sup>	۰/۰۷۳۴	-۱۱/۲۲
۱/۵	-	۳/۷۶۲ × ۱۰ <sup>۸</sup>	۰/۸۹۱ × ۱۰ <sup>۹</sup>	۰/۰۷۸۵	-۱۳/۴۰
۲/۵	-	۴/۲۰۰ × ۱۰ <sup>۸</sup>	۱/۰۵۹ × ۱۰ <sup>۹</sup>	۰/۰۸۸۷	-۱۰/۰۲
۳/۵	-	۴/۲۲۹ × ۱۰ <sup>۸</sup>	۰/۹۴۴ × ۱۰ <sup>۹</sup>	۰/۰۷۳۰	-۱۳/۴۴

### Archive of SID (۱۱۱۱) انتقالهای مختلفی نشان می‌دهد.

برای پلی اتیلن شاخه‌دار سه انتقال در دماهای حدود ۶۷، ۲۳ - و ۱۲۳ °C ذکر شده است. این انتقالها به ترتیب آسایش  $\beta$  و  $\alpha$  نامیده می‌شوند [۴]. پیک انتقال  $\beta$  در نزدیکی ۶۷ °C (آسایش  $\alpha$ ) را به حرکت و انتقال در ناحیه بلوری نسبت می‌دهند. پیک  $\beta$  را مربوط به حرکت زنجیرهای جانبی و شاخه‌های روی پیکره اصلی زنجیر می‌دانند. از طرفی، پیک  $\beta$  را به حرکت‌های قطعه‌ای زنجیر اصلی در ناحیه بی‌شکل نیز نسبت می‌دهند. آسایش  $\gamma$  را به دلیل چرخش هندلی می‌دانند که شامل چند گروه منبیل (کمتر از ۷) متعلق به پیکره زنجیر است و ارتباطی به  $T_g$  پلیمر ندارد [۴،۵]. از سه انتقال یاد شده برای پلی اتیلن، دو انتقال  $\beta$  و  $\gamma$  مربوط به فاز بی‌شکل است. بنابراین هر گونه تغییری در فاز بی‌شکل باید روی این دو انتقال اثر بگذارد. فرایند شبکه‌ای کردن با ایجاد محدودیت در حرکت زنجیرهای پلیمر در فاز بی‌شکل از یک سو از انتقالهای استهلاکی و تلف کننده انرژی جلوگیری می‌کند و در نتیجه موجب افزایش دمای انتقالها، بویژه  $\beta$  می‌شود و از سوی دیگر با کاهش بلورینگی، تغییر در اندازه و توزیع بلورها، اتلاف انرژی را در انتقالهای مختلف افزایش داده و دمای این

سکانت ۵ درصد است که به دلیل درصد بلورینگی بیشتر نسبت به نمونه‌های شبکه‌ای است. بنظر می‌رسد که در دماهای ۷۰ °C و ۹۰ °C و بویژه در دمای اخیر، به دلیل شروع ذوب بلورها برای پلی اتیلن سبک که از محدوده دمایی ۹۰ - ۷۰ °C شروع می‌شود [۳]، نمونه غیر شبکه‌ای حتی در پیوندهای عرضی فیزیکی خود (بلورها) دچار ضعف می‌شود و به همراه حرکت شدید زنجیرها در فاز بی‌شکل، که گره خوردگیهای فیزیکی را نیز بشدت تحت تأثیر قرار می‌دهد، باعث می‌شود تا نمونه‌های غیر شبکه‌ای بسادگی پاره شوند. در مورد نمونه‌های شبکه‌ای وجود پیوندهای عرضی که به عنوان گره خوردگیهای پایدار عمل کرده و امکان نقل شدن زنجیرها را در هم ایجاد می‌کنند، امکان رسیدن به  $T_g$  بالا فراهم می‌آید.

بدینوسیله است که در جدول ۵ درصد و کاهش  $T_g$  در دمای ۷۰ و نیز ۹۰ °C نسبت به دماهای پایینتر (محیط و ۵۰ °C) به دلیل همین حرکت شدید زنجیرهاست که در فاز بی‌شکل در اثر افزایش دما ایجاد شده است. بررسی بیشتر جدول ۴ نشان دهنده خاصیت لاستیکی نمونه‌های شبکه‌ای شده در دمای ۹۰ °C است، به گونه‌ای که  $T_g$  و مدول سکانت ۵ درصد مقادیر کمی را نشان می‌دهند. اما، مقدار  $T_g$  در حد قابل قبول است و نمونه‌های ۰/۵ درصد و ۱/۵ درصد پروکسید در محدوده کنش دستگاه کنش سنج پاره نمی‌شوند. افت مقدار  $T_g$  برای نمونه‌های ۲/۵ و ۳/۵ درصد پروکسید با وجود مقدار مدول کمتر نسبت به نمونه‌های با درصد کمتر پروکسید می‌تواند به دلیل چگالی بیشتر پیوندهای عرضی و احتمالاً به دلیل ضعفهایی باشد که در درصدهای بیشتر پروکسید ایجاد شده و در دمای ۹۰ °C تشدید می‌شود. اشاره می‌گردد که در شبکه‌ای کردن با استفاده از پروکسید، به دلیل محصولات جانبی حاصل از تجزیه پروکسید، جابجایی میکروسکوپی و ماکروسکوپی در سیستم ایجاد می‌شود که با افزایش درصد پروکسید این مسئله تشدید می‌شود.



شکل ۲ - دانگاشتهای DMTA پلی اتیلن خالص و شبکه‌ای شده با درصد‌های مختلف پروکسید.

الر مقدار پروکسید بر منحنیهای DMTA

پلی اتیلن در این آزمایش با تغییر دما در یک فرکانس سین (معمولاً

جدول ۶ - نتایج حاصل از آزمایش DSC برای پلی اتیلن خالص و شبکه‌ای با درصد‌های مختلف پروکسید.

دمای ذوب (°C)	سطح زیر پیک ذوب (mcal/mg)	نمونه‌ها با درصد‌های مختلف پروکسید
۱۱۱	۱۳/۲۲	۰
۱۰۸*	۱۲/۲۹	۰/۵
۱۰۸/۵		۱/۵
۱۰۶/۳	۱۱/۶۰	۲/۵
۱۰۵	۹/۹	۳/۵

\* : نیمه مشکوک است.

که در بخش‌های قبل توضیح داده شد و جدول ۶ نیز نشان می‌دهد، شبکه‌ای کردن باعث کاهش اندازه بلورها و مقدار آنها می‌گردد.

#### اثر مقدار پروکسید بر چگالی پلیمر

همان‌طور که قبلاً<sup>۱</sup> نیز اشاره شد، پلی اتیلن از دو فاز بی‌شکل و بلوری تشکیل شده است. چگالی این دو فاز با هم متفاوت است. تغییر میزان هر کدام از این دو فاز موجب تغییر چگالی پلیمر می‌شود. شکل ۳ اثر کاهنده درصد پروکسید بر چگالی پلی اتیلن شبکه‌ای شده نشان می‌دهد.

### Archive of SID

#### نتیجه گیری

با افزایش مقدار پروکسید، پیوندهای عرضی و چگالی آنها افزایش می‌یابد. فرایند شبکه‌ای کردن موجب بهبود خواص کششی پلی اتیلن ویژه در دماهای بالا می‌شود، به گونه‌ای که استحکام کششی و کرنش شکست نمونه‌های شبکه‌ای شده در دماهای بالا به مراتب بیشتر از نمونه غیر شبکه‌ای است. نتایج حاصل نشان دهنده وجود یک مقدار بهینه پروکسید (در مقدار پیوندهای عرضی) برای رسیدن به خواص کششی مطلوب است. افزایش درصد پروکسید موجب کاهش بلورینگی (سطح زیر پیک ذوب)، اندازه بلورها (دمای ذوب)، چگالی و نیز مدول پلی اتیلن می‌گردد. نتیجه گیری قاطعی را در مورد روند تغییرات دمای انتقالها با شبکه‌ای کردن نمی‌توان ارائه داد.

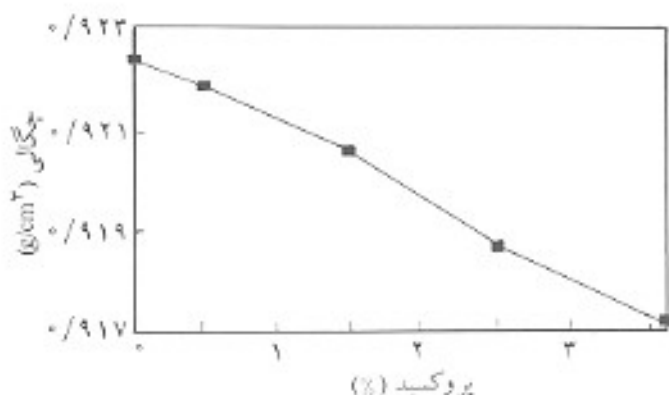
انتقالها را کاهش می‌دهد. تغییر این انتقالها از نظر شدت (مقدار اتلاف انرژی در ماکسیمم) و دمای انتقال بستگی به غلبه این آثار بر یکدیگر دارد [۶]. جدول ۵ نتایج حاصل از این آزمایش را برای پلی اتیلن شبکه‌ای با درصد‌های مختلف پروکسید و پلی اتیلن غیر شبکه‌ای نشان می‌دهد. تغییرات مدول و  $\tan \delta$  برای پلی اتیلن خالص و پلی اتیلن شبکه‌ای با درصد‌های مختلف پروکسید در شکل ۲ نشان داده شده است. افت تدریجی مدول به دلیل تغییراتی است که با افزایش دما در فاز بی‌شکل ایجاد می‌شود. همچنین، مشاهده می‌گردد که مدول نمونه‌های شبکه‌ای شده در ناحیه شیشه‌ای به دلیل کاهش بلورینگی کمتر از مدول پلی اتیلن غیر شبکه‌ای است. بنظر می‌رسد که روند تغییرات مشخصی در مورد دمای انتقالها با شبکه‌ای کردن وجود ندارد.

#### اثر مقدار پروکسید بر دمانگاشتهای DSC

در جدول ۶ سطح زیر پیک ذوب (نشان دهنده میزان بلورها) و دمای ذوب (نشان دهنده اندازه بلورها) پلی اتیلن شبکه‌ای شده با درصد‌های مختلف پروکسید و نیز پلی اتیلن غیر شبکه‌ای ارائه شده است. همان‌طور

#### مراجع

1. Bhowmick A. Kand Stephens H.L.; *Handbook of Elastomers (New Development and Technology)*, Marcel Dekker, 1988.
2. Venkatraman S. and Kleiner L.; *Properties of Three Types of Crosslinked Polyethylene*, *Adv. Polym. Tech.*; **3**, 3, 265, 1989.
3. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; **6**, John Wiley & Sons, 1986.
4. Perepecheo I. I.; *Low Temperature Properties of Polymer*; Mir, 1980.
5. Mc Crum N. G., Buckley C. P. and Buchnall C. B.; *Principles of Polymer Engineering*; Oxford University, 1988.
6. Murayama T.; *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*; Elsevier Scientific, 1978.



شکل ۳ - تغییرات چگالی پلی اتیلن با تغییر درصد پروکسید در دمای محیط.