

شبکه‌ای کردن

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

فرود عباسی سورکی^{*}، جلیل مرشدیان
تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵
دریافت: ۱۳۸۷/۷/۲۹، پذیرش: ۱۳۸۷/۱۱/۲۹

چکیده

بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌اتیلن به روشهای متفاوتی انجام می‌شود. در این پژوهش از آغازگر دی‌کومیل پروکسید برای شبکه‌ای کردن و بهبود خواص پلیمر استفاده شده است. بدین منظور با استفاده از مخلوط کن در دمای ۱۱۵-۱۱۰^oC 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^oC پخت شده‌اند. روی نمونه‌های پخت شده، پس از تعیین مقدار ژل و پلی‌اتیلن 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: پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده، دی‌کومیل 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 سبانی، پروکسیدی و پرتودهی به صورت پیوسته یا تاپوسته اشاره کرد.

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

پلی‌اتیلن یکی از پلیمرهای پر مصرف جهان است که به دلیل داشتن خواص بی‌ظنیر، مصرف آن بطور مستمر در حال افزایش است. ضعف خواص در دماهای بالاتر از ۷۰^oC باعث شده است تا فرایندهای اصلاحی مختلفی روی این پلیمر صورت گیرد و نتایج متفاوتی حاصل شود. شبکه‌ای کردن پلی‌اتیلن می‌تواند محدوده کاربرد دمایی این پلیمر

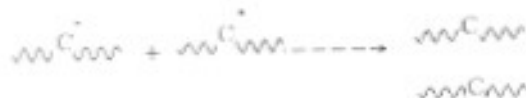
* مسئول مکاتبات: پیام‌نگار: E.Abbasi@proxy.ape.ac.ir



کومیل الکل = متیل استیرن



استوفون



تجربی

مواد و دستگاهها

پلی اتیلن سبک از شرکت اکسون بلژیک با چگالی 0.922 g/cm^3 ، دمای ذوب $113/5^\circ\text{C}$ و $MFI = 4 \text{ g/10min}$ در شرایط 190°C و وزنه $2/16 \text{ kg}$ است. دی کومیل پروکسید با خلوص ۹۸ درصد از شرکت مرک، جداکننده و پایدار کننده نوری به ترتیب ایرگاکوکس H ۹۰۰ و Tinovin ۶۲۲ 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°C و فشار 15 MPa در پرس پخت می شوند. تعیین مقدار ژل نمونه های پخت شده بر اساس استاندارد ASTM D۲۷۶۵ با استفاده از سیستم رفلاکس و حلال پارازایلین انجام و درصد ژل بر اساس معادله زیر محاسبه شده است:

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

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 ۵۲۵۰۴ در دمای محیط، 50°C و 70°C و به کمک دستگاه اینسترون مدل ۶۰۲۵ انجام و مدول سکانت ۵ درصد، کرنش در نقطه شکست (ϵ_b) و استحکام کششی نمونه ها (σ_b) در شرایط یاد شده برای همه نمونه ها معین شده اند. آزمون DMTA در دماهای دمایی و فرکانس ۱ Hz و نیز آزمونهای تعیین چگالی و DSC روی نمونه های پخت شده و پلی اتیلن خالص با دستگاههای ساخت پلیمر 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 [۱].

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 پوششی نفاذی (DSC)، تجزیه گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) و چگالی سنجی بررسی شده است.

نکات مهم شبکه ای کردن به وسیله پروکسید

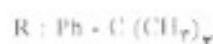
در این روش پروکسید در اثر گرما به دو رادیکال پروکسی شکسته می شود و هر رادیکال پروکسی با حمله به زنجیر پلی اتیلن ایجاد یک درشت رادیکال می کند. این درشت رادیکالها می توانند با یکدیگر واکنش داده و پیوندهای عرضی ایجاد کنند:



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:



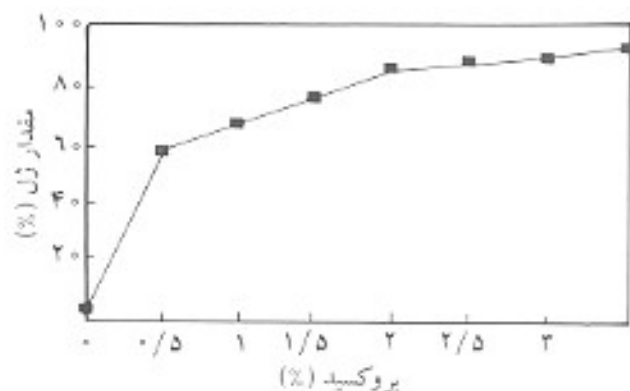
پلیمر دوباره تشکیل می‌شود، ولی به دلیل ممانعت‌های حاصل از پیوندهای عرضی ایجاد شده، امکان لغزش و تحرک آزادانه زنجیرها (افزایش گرانروی پلیمر) کاهش می‌یابد. همچنین، به دلیل وجود پیوندهای عرضی یاد شده در سیستم تبلور نقص‌های متعددی بوجود می‌آید. وجود این دو عامل باعث می‌شود که بلورهای تشکیل شده از لحاظ اندازه، مقدار و نیز توزیع بلورها نسبت به پلیمر غیر شبکه‌ای کاهش یابد [۲]. با توجه به اینکه پلی‌اتیلن پلیمری با T_g زیر 0°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 پلی‌اتیلن 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 ϵ_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 پلی‌اتیلن غیر شبکه‌ای را فراهم می‌کند. این در حالی است که برای پلی‌اتیلن 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.

جدول ۱- اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای محیط (سرعت کشش: ۲۰۰ mm/min).

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



شکل ۱- تغییرات مقدار ϵ_b با تغییر درصد پروکسید در پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده.

نتایج و بحث

اثر مقدار پروکسید بر مقدار ϵ_b پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده

بررسی شکل ۱ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار پروکسید، مقدار ϵ_b نیز افزایش می‌یابد، ولی روند افزایش ϵ_b 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 ϵ_b 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 σ_b و ϵ_b مقدار ماکسیممی در روند داده‌ها حاصل می‌شود، ولی ϵ_b و σ_b نسبت به پلی‌اتیلن 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. پلی‌اتیلن 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 انتزاعی 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).

درصد پروکسید	مدول سکانت ۵% (N/mm ²)	ϵ_b (%)	σ_b (N/mm ²)
۰	۸۴/۲	۲۰۲	۶/۴
۰/۵	۶۱/۳	۵۲۳	۱۱/۹
۱/۵	۵۱/۵	۵۴۲	۱۴/۷
۲/۵	۴۷/۷	۴۸۲	۱۴/۹
۳/۵	۴۵/۷	۳۴۸	۱۱/۶

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 ϵ_b به سرعت از مقدار ماکسیمم خود افت می‌کند.

استحکام کششی

بررسی جدول ۱ نشان دهنده یک مقدار ماکسیمم برای σ_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 σ_b و ϵ_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 گرماترماها 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 ۳ - اثر درصد پروکسید بر خواص مکانیکی XLPE در دمای ۷۰ °C (سرعت کشش: ۲۰۰ mm/min).

درصد پروکسید	مدول سکانت ۵% (N/mm ²)	ϵ_b (%)	σ_b (N/mm ²)
۰	۳۹/۲	۱۲۵	۴/۱
۰/۵	۳۸/۶	۴۲۶	۶/۹
۱/۵	۲۸/۷	۵۲۷	۱۰/۰
۲/۵	۲۹/۵	۳۹۸	۸/۳
۳/۵	۲۳/۹	۳۲۹	۷/۵

نشان می‌دهد و برای σ_b و ϵ_b یک مقدار ماکسیمم در روند داده‌ها مشاهده می‌شود.

مقایسه جدولهای ۱ و ۲، بیانگر آن است که ϵ_b نمونه غیرشبهه‌ای در دمای ۵۰ °C، کاهش ۳۰ درصدی یافته است. ولی، برای نمونه‌های شبهه‌ای، ϵ_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 σ_b و ϵ_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 شبهه‌ای می‌شود، به گونه‌ای که σ_b و ϵ_b در حد بسیار پایین و غیر قابل مقایسه با نمونه‌های شبهه‌ای 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).

درصد پروکسید	مدول سکانت ۵% (N/mm ²)	ϵ_b (%)	σ_b (N/mm ²)
۰	۱۱/۷	۷۷	۱/۶
۰/۵	۱۲/۳	۵۸۷*	۴/۳
۱/۵	۸/۶	۵۸۲*	۵/۳
۲/۵	۵/۹	۴۰۶	۳/۶
۳/۵	۳/۸	۲۷۲	۲/۵

*: نمونه پاره شدند

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

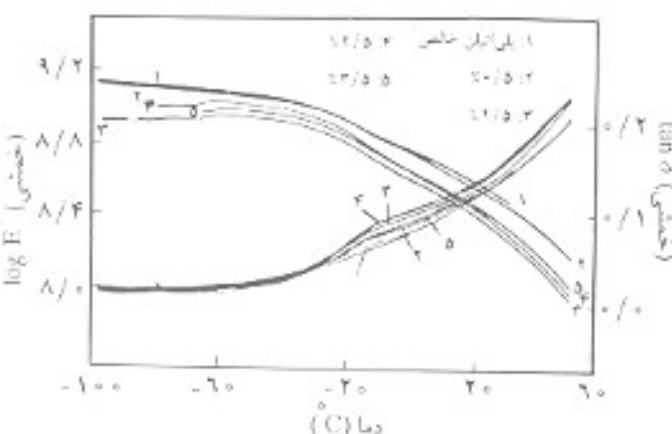
درصد پروکسید	دمای انتقال γ (°C)	E' (Pa) در ناحیه لاستیکی (°C)	E' (Pa) در ناحیه شیشه ای (°C)	$\tan \delta$ (خمشی) در ماکسیمم انتقال β	دمای انتقال β (~ T _g (°C))
۰	-۱۱۲/۴۸	۵/۵۴۶ × ۱۰ ^۸	۱/۲۵۲ × ۱۰ ^۹	۰/۰۶۳۳۴	-۱۴/۵۸
۰/۵	-۱۱۰/۱۰	۵/۳۷۶ × ۱۰ ^۸	۱/۱۵۹ × ۱۰ ^۹	۰/۰۷۳۴	-۱۱/۲۲
۱/۵	-	۳/۷۶۲ × ۱۰ ^۸	۰/۸۹۱ × ۱۰ ^۹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

(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 β و α نامیده می‌شوند [۴]. پیک انتقال β در نزدیکی ۶۷ °C (آسایش α) را به حرکت و انتقال در ناحیه بلوری نسبت می‌دهند. پیک β را مربوط به حرکت زنجیرهای جانبی و شاخه‌های روی پیکره اصلی زنجیر می‌دانند. از طرفی، پیک β را به حرکت‌های قطعه‌ای زنجیر اصلی در ناحیه بی‌شکل نیز نسبت می‌دهند. آسایش β 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 β و γ 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 β 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 شدت 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 فتل شدن زنجیرها را در هم ایجاد می‌کنند، امکان رسیدن به T_g بالا فراهم می‌آید.

بدینوسیله استانت مدول سکانت 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 مشوک است.

نتیجه گیری

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 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.

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.

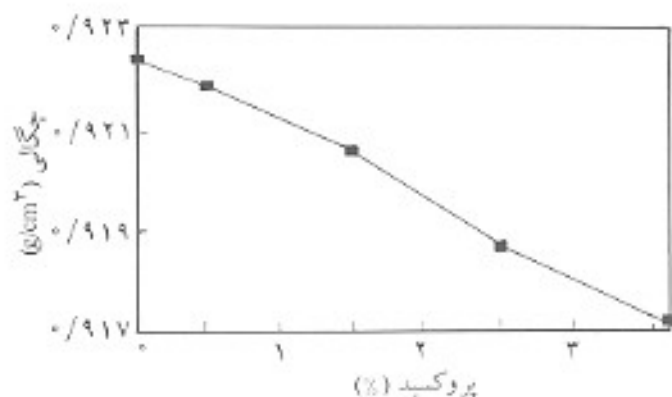
با افزایش مقدار پروکسید، پیوندهای عرضی و چگالی آنها افزایش می‌یابد. فرایند شبکه‌ای کردن موجب بهبود خواص کششی پلی اتیلن بویژه در دماهای بالا می‌شود. به گونه‌ای که استحکام کششی و کرنش شکست نمونه‌های شبکه‌ای شده در دماهای بالا به مراتب بیشتر از نمونه غیر شبکه‌ای است. نتایج حاصل نشان دهنده وجود یک مقدار 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.

اثر مقدار پروکسید بر دمای گشایش 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.