

پلی اتیلن سبک به روش پروکسیدی با استفاده از DSC، رئومتر و مخلوط کن داخلی

Kinetic Study of Cross-linking Reaction by Peroxide Method in LDPE Using DSC, a Rheometer and an Internal Mixer

اسماعیل قاسمی*، جلیل مرشدیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۰/۴/۲۰، پذیرش: ۸۱/۳/۲۰

چکیده

در این پژوهش، سینتیک ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن سبک (LDPE) بررسی شد. ابتدا، نمونه‌هایی با ۳.۲، ۵ و ۱۰ درصد وزنی دی کومیل پروکسید (DCP) تهیه گردید و سپس به سه روش متفاوت با استفاده از DSC (بطور نامرئی)، رئومتر و مخلوط کن داخلی هک (بطور همدم) سینتیک این واکنش بررسی شد. از نتایج بدست آمده از هر سه روش معلوم شد که معادله سینتیکی این واکنش از نوع درجه اول است و با تغییر درصد DCP و دمای واکنش درجه آن تغییر نمی‌کند. از هر سه روش مقادیر ثابت سرعت (ثابت کلی سرعت و LnK) و انرژی فعالساز بدست آمد. مشاهده شد که سرعت پخت در روش سوم با استفاده از مخلوط کن داخلی به علت اعمال تنش مکانیکی بیشتر افزایش می‌یابد و در نتیجه زمان پخت کوتاهتر می‌شود.

واژه های کلیدی: سینتیک، دی کومیل پروکسید، پلی اتیلن، رئومتر، مخلوط کن داخلی

Key Words: kinetics, di-cumyl peroxide, polyethylene, rheometer, internal mixer

مقدمه

تغییر خواص می‌توان ارائه داد این است که ایجاد پیوندهای عرضی، سبب تشکیل شبکه سه بعدی و وجود گره خوردگی باعث افزایش سختی ماده می‌شود [۶].

مواد حاصل که به پلی اتیلن با پیوندهای عرضی (PEX) موسوم است، کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی (سیم و کابل)، لوله (آب داغ)، مواد قابل انقباض گرمایی و اسفنج (تخت کفش) دارد [۷-۹].

امروزه با استفاده از روش ایجاد پیوندهای عرضی در انواع مختلف پلی اتیلن سعی بر افزایش پایداری گرمایی این ماده در حالت اعمال تنش است که علاوه بر آن، خواص مکانیکی (مقاومت در برابر ضربه، استحکام کششی) و مقاومت در برابر گرما، سایش و مواد شیمیایی و تولید ترک در اثر تنشهای محیطی (ESCR) و خواص مکانیکی در دماهای پایین بهبود می‌یابد [۵-۱]. دلیلی که برای این

* مسئول مکاتبات، پتو نگار: I. Ghasemi@proxy.ipi.ac.ir

۹۰ HBI system و رنومتر چرخشی ساخت شرکت المانی زولیک مدل ۴۳۰۸ استفاده شده است.

روشها

نمونه‌هایی با ۳،۲،۱،۰/۵ و ۵ درصد وزنی DCP با استفاده از مخلوط کن داخلی با چرخنده از نوع Cam با دور ۶۰ rpm و در دمای ۱۱۵ °C بدین ترتیب تهیه شد که ابتدا با اضافه کردن پلی اتیلن به دستگاه و اطمینان از ذوب و همگن شدن آن با عملیات سردسازی و حفظ دما (۱۱۵ °C) پروکسید اضافه شده و پس از گذشت حدود ۳ دقیقه مخلوط با سرعت از دستگاه خارج و تا انجام آزمایشهای بعدی در دمای حدود ۵ °C نگهداری شد.

برای انجام آزمایشهای همدمای از دستگاه رنومتر و مخلوط کن داخلی و برای انجام آزمایشهای ناهمدما از DSC استفاده شد. آزمایشهای DSC با سرعت ۱۰ °C/min در جو نیتروژن انجام گردید.

اساس نظری

DSC (الف)

مدل ریاضی عمومی برای تشریح سینتیک یک واکنش شیمیایی به صورت زیر است [۱۴]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(1-\alpha)^n \quad (1)$$

که در این معادله n درجه واکنش برحسب (s⁻¹)، $\frac{d\alpha}{dt}$ سرعت واکنش و α کسرواکنش داده و K ثابت کلی سرعت واکنش است.

وابستگی سرعت واکنش به دما در معادله بالا به وسیله معادله آرنیوس بیان می‌شود:

$$K = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

که در این معادله E_A انرژی فعالسازی برحسب K₀، J/mol ضرب R ثابت گازهاست.

واکنش ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن یک واکنش گرماده است و عموماً بعد از دمای ذوب پلی اتیلن یک پیک گرماده مطابق شکل ۱ مشاهده می‌شود. در اینجا تغییرات آنتالپی به تجزیه پروکسید و در پی آن واکنش ایجاد پیوندهای عرضی وابسته است و هر جزء واکنش داده از پلیمر تغییرات خاصی را در آنتالپی بوجود می‌آورد که به صورت ریاضی بدین صورت بیان

سه روس اساسی برای ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن وجود دارد که عبارتند از: روش پروکسیدی [۱۰]، روش سیلانی [۱۱،۱۲] و روش تابش دهی [۱۳].

از میان روشهای نامبرده روش پروکسیدی به دلیل ایجاد پیوندهای کربن-کربن (C-C) و مسائل اقتصادی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این روش با اعمال گرما و تجزیه پروکسید، رادیکالهای فعال پروکسید شکل می‌گیرد و در مجاورت پلی اتیلن این رادیکالها یک هیدروژن را از زنجیر هیدروکربن جذب کرده و تولید درشت رادیکال می‌کنند که با بهم پیوستن این درشت رادیکالها پیوند کربن-کربن و پیوندهای عرضی تشکیل می‌شود.

از آنجا که در این روش، ایجاد پیوندهای عرضی در فاز مذاب صورت می‌گیرد، آمیزه‌های دارای پروکسید باید در دماهای پایین فراورش شوند تا از پیش پخت محصول جلوگیری شود، ولی از طرف دیگر در محصولاتی که به صورت پیوسته تولید می‌شوند (اکستروژن) اعمال گرما اجتناب ناپذیر است، پس کنترل دقیق دما در قسمتهای مختلف این فرایند امری حیاتی است.

در این راستا، با وجود اینکه تولید کننده‌های پروکسید همواره منحنی زمان-دما می‌محصول خود را برای کمک به تنظیم فرایند اعمال می‌کنند، ولی شناخت کلی رفتار تولید پیوندهای عرضی نسبت به زمان و دما برای این فرایند بسیار مهم است. در واقع، بررسی سینتیک واکنش است که می‌تواند این اطلاعات را در اختیار گذارد.

در این پژوهش، سینتیک واکنش ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن به روش پروکسیدی با استفاده از رنومتر، گرماسنج پوشی تفاضلی (DSC) و مخلوط کن داخلی هکه مورد مطالعه قرار گرفته است.

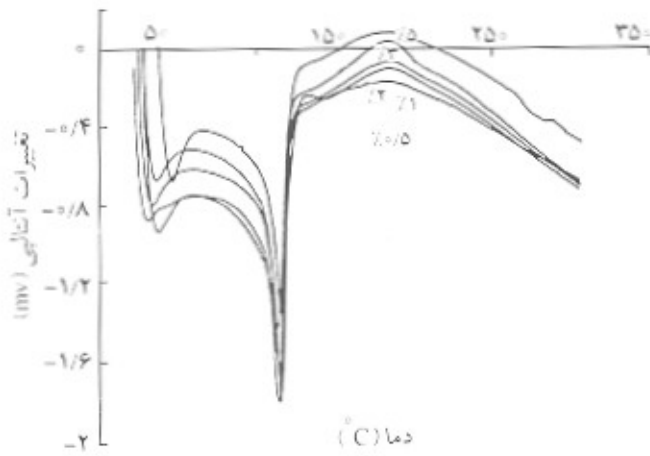
تجربی

مواد

در این پژوهش، پلی اتیلن سبک از نوع Poliran LF0200 با MFI=۲g/۱۰min و چگالی ۰/۹۲۰ g/cm^۳ ساخت شرکت پتروشیمی بندر امام و دی کومیل پروکسید (DCP) با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت هرکولس استفاده شده است.

دستگاهها

از دستگاه DSC ساخت شرکت انگلیسی پلیمر لاب مدل STA ۶۲۵، دستگاه مخلوط کن داخلی ساخت شرکت هکه مدل



شکل ۲- گرمانگاشتهای DSC برای نمونه‌ها با درصد‌های متفاوت DCP.

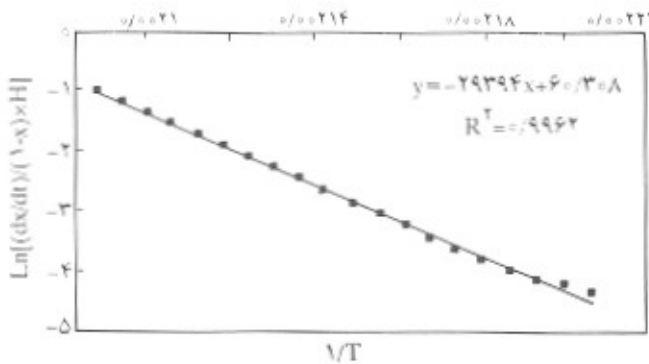
حال با بدست آوردن ΔH_f ، H° و ΔH_f از بیک DSC و رگرسیون خطی معادله (۷)، درجه واکنش $\ln k_0 \cdot (n)$ و انرژی فعالسازی (E) بدست می‌آید.

(ب) رنومتر

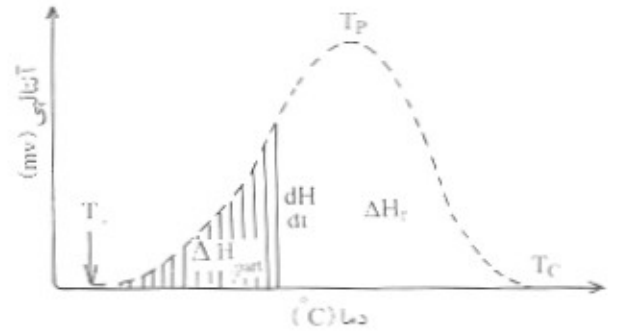
در آزمایش رنومتری در یک دمای ثابت با شروع واکنش ایجاد پیوندهای عرضی بعد از زمان (t_i) گشتاور افزایش می‌یابد و این تغییر گشتاور را می‌توان به سرعت واکنش ربط داد [۱۵]. اگر $1-\alpha$ واکنش نداده به صورت معادله زیر بیان شود:

$$1-\alpha = \frac{R_{\max} - R_t}{R_{\max} - R_{\min}} \quad (9)$$

که در آن R_{\min} حداقل گشتاور، R_{\max} حداکثر گشتاور و R_t گشتاور در لحظه t_i است و چنانچه درجه واکنش (n) برابر با یک فرض



شکل ۳- رگرسیون خطی داده‌های DSC برای نمونه دارای ۵ درصد DCP.



شکل ۱- بیک گرماده نمونه برای پخت پلی اتیلن.

می‌شود:

$$d\alpha = \frac{dH}{\Delta H_f} \quad (3)$$

که در این معادله ΔH_f سطح کل زیر منحنی بیک پخت و dH تغییرات آنالپسی اندازه‌گیری شده واکنش است. با مشتقگیری نسبت به زمان از معادله (۳) معادله (۴) بدست می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_f} \quad \text{یا} \quad \alpha^\circ = \frac{H^\circ}{\Delta H_f} \quad (4)$$

بنابراین، سرعت واکنش به صورت مستقیم با سطح زیر منحنی بیک حاصل از دستگاه DSC مرتبط خواهد بود و می‌توان نوشت:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_f} \quad (5)$$

$$(1-\alpha) = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_f} \quad (6)$$

که ΔH_p مربوط به قسمت واکنش داده پلی اتیلن و ΔH_r در ارتباط با سطح باقیمانده از بیک DSC است. با تلفیق معادلات (۱) و (۲) معادله زیر بدست می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^\circ = k_0 [\exp(-E_A / RT)] (1-\alpha)^n \quad (7)$$

و با قرار دادن معادلات (۴) و (۶) در معادله (۷) معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \frac{H^\circ}{\Delta H_f} = \ln k_0 + E_A \left(\frac{-1}{RT} \right) + n \ln \frac{\Delta H_r}{\Delta H_f} \quad (8)$$

جدول ۱- مقادیر گرمای ایجاد شده و دمایی که در آن بیشترین سرعت پخت وجود دارد.

دمای پخت ماکسیمم (°C)	گرمای پخت (J/g)	DCP (درصد وزنی)
۱۸۱	۱۰/۲۳	۵
۱۸۱	۸/۲۳	۳
۱۸۳	۶/۹۸	۲
۱۸۳/۱	۵/۵۹	۱
۱۸۴	۵/۵۲	۰/۵

رئومتری و رگرسیون خطی، ثابت کلی سرعت واکنش (K) و انرژی فعالسازی (E) حاصل می شود.

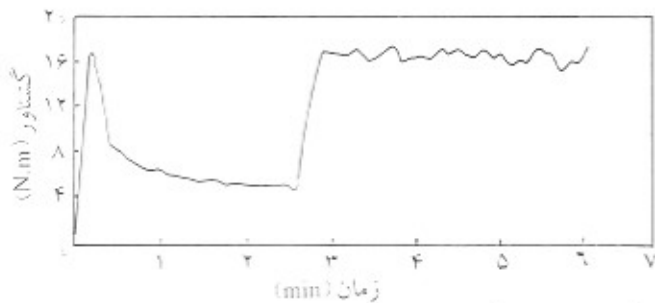
(ج) مخلوط کن داخلی هک

در این روش نیز افزایش گشتاور حاصل از شروع واکنش ایجاد پیوندهای عرضی به سرعت واکنش ربط داده می شود [۱۶] و با بدست آوردن منحنی گشتاور-زمان از دستگاه، ثابت کلی سرعت واکنش (K) و انرژی فعالسازی (E) بدست می آید. از نظر محاسبات این روش مشابه روش قسمت (ب) است.

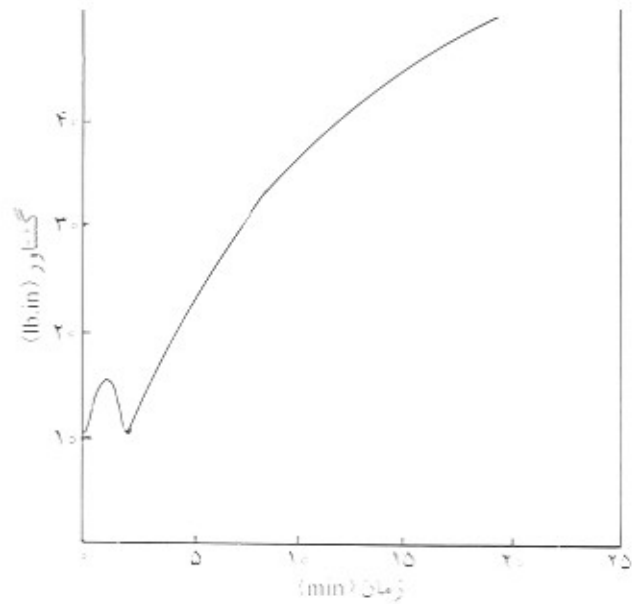
نتایج و بحث

بررسی سینتیک ایجاد پیوندهای عرضی نا همدم

گرمانگاشتهای DSC برای پنج نمونه تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست، سطح زیرمنحنی برای قسمت گرماده حاصل از پخت با زیاد شدن مقدار DCP در نمونه‌ها افزایش می یابد و تقریباً تمام نمونه‌ها بیشترین سرعت پخت را در



شکل ۲- منحنی گشتاور-زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در مخلوط کن داخلی هک.

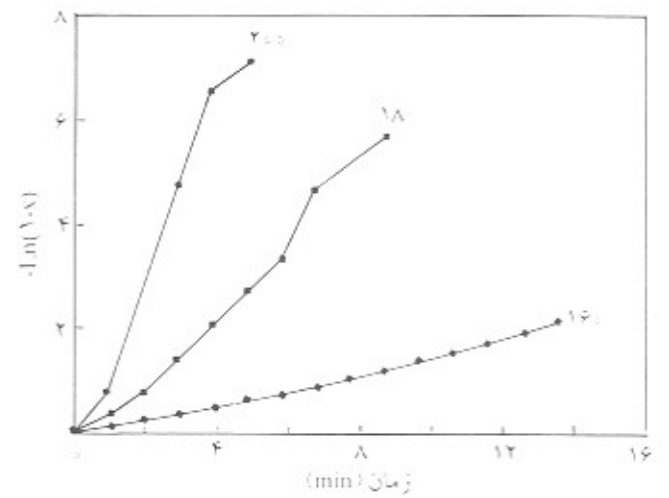


شکل ۴- منحنی رئومتری برای نمونه دارای ۵ درصد DCP در ۱۷۰°C.

شود، معادله زیر بدست می آید:

$$\ln(1-\alpha) = -K(t-t_i) \quad (10)$$

در صورتی که این فرض درست باشد، معادله (۹) به صورت یک خط راست خواهد بود و با بدست آوردن R_{max} , R_{min} , R_i از منحنی



شکل ۵- منحنی $-\ln(1-X)$ بر حسب زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در دماهای ۱۸۰، ۱۶۰ و ۲۰۰°C.

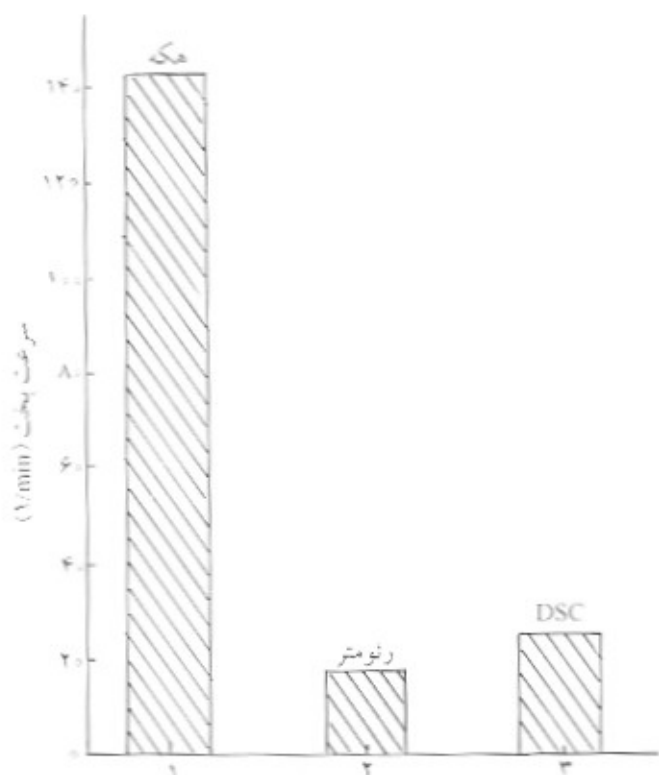
درصد DCP	٪۵	٪۱	٪۳	٪۵	
انرژی فعالسازي (kcal/mol)	۴۹	۴۷/۷۶	۵۳/۸۵	۵۷/۳۳	۵۲/۱۰۹
$\ln k_0$	۵۲/۲۳۲	۵۲/۱۳۸	۵۸/۴۴۷	۵۹/۲۱۸	۵۳/۵۸

روی شکل نشان داده شده است. این محاسبات برای سایر نمونه‌ها تکرار شد و برای همه خط راستی از رگرسیون بدست آمد. مقادیر E_A و $\ln k_0$ نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است و همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار E_A و $\ln k_0$ تغییرات چندانی با درصد DCP نشان نمی‌دهد.

بررسی سینتیک ایجاد پیوندهای عرضی همدم

(الف) مطالعات رنومتر

شکل ۴ منحنی رنومتری (گشتاور-زمان) برای نمونه دارای ۵ درصد DCP و دمای 180°C را نشان می‌دهد. با رسم معادله (۹) بر حسب زمان و بدست آوردن یک خط کاملاً راست برای تمام نمونه‌ها، با این روش نیز اثبات می‌شود که معادلات



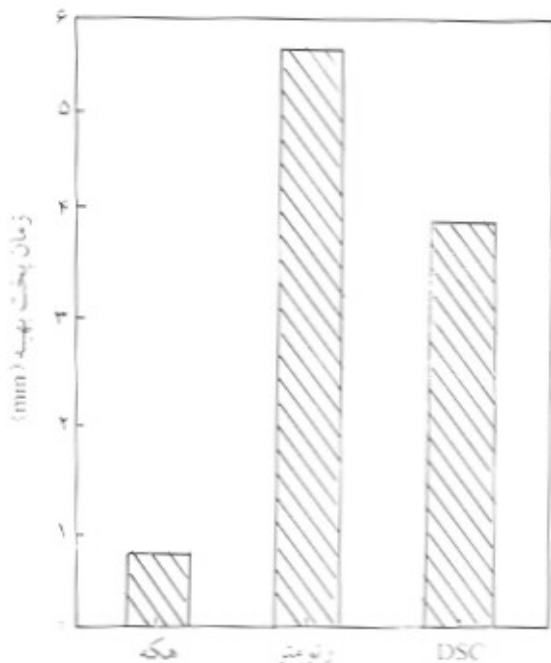
شکل ۴- مقایسه سرعت پخت با استفاده از DSC، رنومتر و مخلوط‌کن داخلی هک در دمای 180°C .

دمای حدود $180 \pm 3^\circ\text{C}$ نشان می‌دهند. جدول ۱ مقدار گرمای ایجاد شده (ΔH) و دمایی را که در آن بیشترین سرعت پخت وجود دارد نشان می‌دهد.

با استفاده از معادله (۸) و رسم $\ln(H^0/\Delta H_t) - n \ln(\Delta H_t/\Delta H_0)$ بر حسب $1/T$ مقدار E_A/R و $\ln k_0$ به ترتیب شیب خط و عرض از مبدا بدست می‌آید.

باید توجه داشت که در اینجا ابتدا n برابر یک فرض شده و در صورتی که خط حاصل ضریب رگرسیون بالایی داشته باشد، این فرض ناپدید می‌شود. در این پژوهش نیز در مورد هر پنج نمونه این فرض صادق است و ثابت شد که درجه واکنش از نوع اول و مستقل از مقدار عامل ایجاد پیوندهای عرضی (DCP) است.

یک نمونه از محاسبات در مورد نمونه‌های دارای ۵ درصد DCP در شکل ۳ که تغییرات $\ln [(dx/dt)/(1-x)H]$ را بر حسب عکس دما نشان می‌دهد، ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، یک خط راست از رگرسیون خطی بدست می‌آید که مقادیر R و Y



شکل ۵- مقایسه زمان پخت بهینه با استفاده از DSC، رنومتر و مخلوط‌کن داخلی هک در دمای 180°C .

جدول ۳- مقادیر کلی ثابت سرعت در دماها و درصدهای مختلف DCP حاصل از رنومتر.

دما (°C)	DCP (%)	ثابت سرعت (1/min)
۱۶۰	۰/۵	۰/۱۵۸۹
۱۶۰	۱	۰/۱۴۸۸
۱۶۰	۲	۰/۱۳۶۲
۱۶۰	۳	۰/۱۵۱۹
۱۶۰	۵	۰/۱۶۲۵
۱۸۰	۰/۵	۰/۵۹۳۴
۱۸۰	۱	۰/۵۸۶۸
۱۸۰	۲	۰/۵۸۶۱
۱۸۰	۳	۰/۶۳۰۴
۱۸۰	۵	۰/۵۹۴۴
۲۰۰	۰/۵	۱/۸۷۰۲
۲۰۰	۱	۱/۷۷۶۶
۲۰۰	۲	۱/۹۰۵۸
۲۰۰	۳	۱/۹۵۹۶
۲۰۰	۵	۱/۴۷۴۲

جدول ۴- مقادیر کلی ثابت سرعت در دماها و درصدهای مختلف DCP حاصل از مخلوط کن داخلی هک.

دما (°C)	DCP (%)	ثابت سرعت (1/min)
۱۶۰	۰/۵	۰/۵۷۵۹
۱۶۰	۱	۱/۱۹۹۴
۱۶۰	۲	۱/۴۲۴۳
۱۶۰	۳	۱/۴۶۶۸۳
۱۶۰	۵	۳/۱۵۱۶
۱۸۰	۰/۵	۰/۸۷۵۳
۱۸۰	۱	۱/۶۷۱۳
۱۸۰	۲	۱/۸۸۸۵
۱۸۰	۳	۲/۷۱۴۷
۱۸۰	۵	۲/۹۹۷۶
۲۰۰	۰/۵	۵/۲۴۲۳
۲۰۰	۱	۲/۹۹۲۸
۲۰۰	۲	۳/۷۷۷۹
۲۰۰	۳	۴/۲۰۶۵
۲۰۰	۵	۹/۱۷۸۹

سیستیک ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن در دمای ثابت نیز از درجه اول پیروی می کند و به مقدار DCP بستگی ندارد و با افزایش دما فقط سرعت واکنش زیاد می شود (ثابت سرعت) و در درجه واکنش تغییری رخ نمی دهد.

شکل ۵ منحنی $\ln(1-x)$ - \ln را بر حسب زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در دماهای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C نشان می دهد. از ضریب زاویه این خطوط مقدار ثابت سرعت K به صورت کلی بدست می آید و با رسم مقدار $\ln K$ در برابر $1/T$ مقدار انرژی فعالسازی نیز حاصل می شود که در جدول ۳ آمده است. همان طور که از این جدول پیداست، ثابت کلی سرعت با افزایش دما زیاد می شود و در یک دمای ثابت با مقدار درصد DCP تغییر محسوسی را نشان نمی دهد.

(ب) مطالعات در مخلوط کن داخلی هک

شکل ۶ منحنی گشتاور- زمان بدست آمده از مخلوط کن داخلی برای نمونه دارای ۳ درصد DCP را در دمای ۱۸۰ °C نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست، پس از اضافه کردن DCP به مذاب پلی اتیلن بر اثر ایجاد پیوندهای عرضی گشتاور دستگاه افزایش می یابد و پس از کامل شدن واکنش مقدار آن ثابت می شود. با انجام

محاسبات مشابه با قسمت (الف) معلوم می شود که در این روش نیز درجه واکنش برابر یک بوده و مستقل از دما و مقدار DCP در نمونه هاست.

جدول ۴ مقادیر ثابت کلی سرعت بدست آمده و انرژی فعالسازی را در دماهای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C و درصدهای مختلف DCP نشان می دهد. همان طور که از جدول ۴ مشخص است، ثابت کلی سرعت با افزایش دما زیاد می شود و با افزایش مقدار DCP در نمونه ها در یک دمای ثابت تغییرات محسوسی را نشان می دهد.

افزایش K با دما به سرعت بیشتر تجزیه DCP در دمای بالاتر برمی گردد و این درحالی است که با افزایش DCP در یک دمای ثابت (زیادتر شدن تعداد رادیکالهای پروکسید) احتمال حمله به زنجیرهای پلیمری بیشتر می شود و ثابت سرعت واکنش افزایش می یابد.

اگر سرعت ایجاد پیوندهای عرضی و زمان بهینه جهت ایجاد این پیوندها در سه روش با استفاده از DSC، رنومتر و مخلوط کن داخلی هک با توجه به مشخصات هر سیستم محاسبه و مقایسه شوند، شکلهای ۷ و ۸ بدست می آید. سرعت ایجاد پیوندهای عرضی یا همان سرعت پخت از معادله زیر بدست می آید [۱۶]:

ثابت می ماند، ولی ثابت سرعت افزایش می یابد. در روش نا همدمما بیشترین سرعت پخت در حدود $3^{\circ}\text{C} = 180$ است و با افزایش درصد DCP مقدار گرمای ایجاد شده بر اثر واکنش گرماده افزایش می یابد.

با توجه به نتایج بدست آمده، سه روش یاد شده از نطابق خوبی برخوردار است، ولی سرعت پخت در مخلوط کن داخلی به علت اعمال تنش مکانیکی بیشتر در حین واکنش ایجاد پیوندهای عرضی افزایش می یابد.

مراجع

- 1- Chaing W. Y., and Liao W. F., "Composition and Properties of Cross-linked Polyethylene as an Insulator Material", *J. Elastomers. Plast.*, **15**, 455-463, 1983.
- 2- Thorburn B., "Cross-linking Techniques for Electrical Jacketing Materials", *ANTEC '94*, 1379-1385, 1994.
- 3- Whit G., and Stephan J., "Cross-linked Polyethylene pipe", *ANTEC '97*, 3798-3801, 1997.
- 4- Suwanda D.; and Blahe S. T., "The Reactive Modification of Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.* **33**, 24, 1585-1591, 1993.
- 5- Mavis N., Sarmoria C., Enrique M., and Brandolin A., "An improved kinetic Model for the Peroxide Initiated Modification of PE", *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 10, 2085, 1999.
- 6- Krupa J., and Solvgt A., "Mechanical Properties of Uncross-linked and Cross-linked LDPE", *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 973-980, 2001.
- 7- Ciuprina F., and Teissedre G., "Polyethylene Cross-linking and water Treeing", *Polymer*, **42**, 7841-7846, 2001.
- 8- White C. C., and Wagenblaste J., "Separation, Size Reduction and Processing of XLPE from Electrical Transmission and Distribution Cables," *polym. Eng. Sci.* **40**, 4, 863-879, 2001.
- 9- Bremmer T., and Rudin A., "Effect of Polyethylene Structure on Peroxide Cross-

$$V^0 = \frac{100}{t_{90} - t_{20}} \quad (11)$$

که در آن t_{90} زمان رسیدن به پخت ۹۰ درصد و t_{20} زمان رسیدن به پخت ۲۰ درصد است.

نتیجه گیری

در روش همدمما با افزایش مقدار DCP انرژی فعالسازی تقریباً

- linking of LDPE, *Polym. Eng. Sic.*, **32**, 14, 939-947, 1992.
- 10- Bremner T., and Rudin A., "Modification of High Density Polyethylene by Reaction with Di-cumyl Peroxide". *Plast. rubber process. Appl.*, **13**, 1, 161-170, 1990.
- 11- Fukuoka T., "Kinetic study on Grafting of vinylsilane to Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.* **40**, 12, 2511-2523, 2000.
- 12- Gavn, "Process for Cross-linking Thermoplastic Silane Polymer". US Pat. 367, 030; 1994.
- 13- Fleming L., and Frontiev I. *Orbital and Organic Chemical Reaction*, Jon Wiley & Sons Ltd, London., 1978.
- 14- Kim L., and Sen A. K., "Kinetic of Silane Grafting and Moisture Cross-linking of Polyethylene." *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1153-1164, 1992.
- 15- Manley T. R. and Qayyum M.M., "kinetic of Cross-linking of LDPE With n-t-Butyl Peroxide", *Polymer*, **14**, 159-160, 1973.
- 16- Achintya K., Hattachavyya A.S.B., De P.P. and Anil K. Behomic, "Study on Cross-linking of EPDM/PE Blends by Thermoanalytical Techniques", *J. Therm. Anal.* **37**, 19-38, 1991.