تهیه پلی‌اتیلن دارای پیوندهای عرضی سیلانی: بررسی اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بر خواص فیزیکی و مکانیکی

Silane Grafting and Cross-linking of Polyethylene: Study on the Physical and Mechanical Properties of the Grafted and Cross-linked Polymer

جلیل مرشدیان، محمود محراب‌زاده، جلال برزین

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۷۷/۷/۱۹، پذیرش: ۷۷/۹/۱۸

چکیده

اثر پیوندزنی و همچنین ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌اتیلن از جمله دمای ذوب، بلورینگی، تخریب گرمایی، مقاومت الکتریکی حجمی، تغییرات تنش-کرنش در دماهای مختلف مطالعه و ارزیابی شده است. عوامل موثر بر فرایند پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی در مقاله قبل بررسی شده‌اند. پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی در پلی‌اتیلن سبب کاهش دمای ذوب، بلورینگی و افزایش دمای تخریب گرمایی و مقاومت الکتریکی حجمی می‌شود. از طرفی، این فرایند باعث افزایش استحکام کششی در دماهای بالا، حتی دمای ذوب پلی‌اتیلن می‌شود. ازدیاد طول تا پارگی پلی‌اتیلن پیوند شده و دارای پیوندهای عرضی سیلانی در دماهای بالا (۹۰ و ۱۲۰ °C) نسبت به پلی‌اتیلن خالص از افزایش چشمگیری برخوردار است.

واژه‌های کلیدی: پلی‌اتیلن، ایجاد پیوندهای عرضی، سیلان، پیوندزنی، خواص فیزیکی و مکانیکی

Key Words: polyethylene, crosslinking, silane, grafting, physical and mechanical properties

مقدمه

پلی‌اتیلن جامد پرمصرف‌ترین ماده پلیمری در جهان است و کاربردهای فراوانی دارد. این ماده در حالت جامد دارای ساختاری نیمه‌بلوری است که از نواحی بلوری و بخشهای بی‌شکل در بین آنها تشکیل یافته است [۱]. ناحیه بی‌شکل به علت وجود پیوندهای ضعیف بین‌مولکولی از نقطه‌نظر مکانیکی ضعیف است و در کل باعث تضعیف خواص مکانیکی پلی‌اتیلن می‌شود.

هرگاه بین زنجیرهای پلی‌اتیلن، به کمک ایجاد پیوندهای عرضی، پیوندهای شیمیایی کووالانسی بوجود آید، خواص پلی‌اتیلن از قبیل مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر ضربه، مقاومت به تغییر شکل گرمایی و سایش، مقاومت به شکست در اثر تنشهای محیطی، مقاومت در برابر حلالها و مقاومت الکتریکی بهبود می‌یابد. به دلیل این تغییر خواص، پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی در ساخت کابلهای فشار قوی، لوله‌های انتقال آب داغ، لوله‌های انتقال گاز و مواد شیمیایی، محصولات قابل انقباض گرمایی مانند تیوبها، فیلمها، درزگیرها و عایق‌کاریها بکار می‌رود [۴-۲]. در سالهای اخیر، تهیه روکشهای

پلی‌اتیلنی کابلها که به وسیله سیلان در آنها پیوندهای عرضی ایجاد شده، به علت هزینه کمتر و سادگی فرایند، مورد توجه رو به رشد صنایع کابل قرار گرفته است [۴،۵].

پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی به سه شیوه پروکسیدی [۵]، تابش‌دهی [۶] و سیلانی [۲،۳،۷] تهیه می‌شود.

روشها و مکانیسم ایجاد پیوندهای عرضی، فرایندهای ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی (فرایند سیوپلاس و مونوسیل) و عوامل موثر بر فرایندهای پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی به تفصیل در مقاله قبل [۷] تشریح شده است.

در این مقاله، اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی بر خواص فیزیکی و مکانیکی پلی‌اتیلن، مانند بلورینگی، دمای ذوب، دمای تخریب گرمایی، مقاومت الکتریکی حجمی، تنش تسلیم، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی بررسی و در بخش پایان اثر دما بر خواص مکانیکی پلی‌اتیلن دارای پیوندهای عرضی ارائه می‌شود.

تجربی

مواد

مواد مصرف شده عبارتند از: پلی‌اتیلن سبک ساخت پتروشیمی بندر امام از نوع LH۰۰۷۵ با شاخص ذوب ۰/۳g/۱۰min و چگالی ۰/۹۱۹ g/cm^3، وینیل تری متوکسی سیلان (دایناسیلان VTMO) به حالت مایع بی‌رنگ با دمای جوش ۱۲۳°C ساخت HULS آلمان، دی‌کومیل پروکسید (DCP) با درجه خلوص ۹۸ درصد و دمای ذوب ۴۹°C، کاتالیزور از ترکیبات مناسب قلع، ضداکسنده گرمایی Felectol H با دمای ذوب ۸۰°C و دوده از نوع N۵۵۰ ساخت ایران.

روشها و دستگاهها

تهیه آمیزه‌ها به کمک دستگاه مخلوط‌کن داخلی مدل Haake-RC ۹۰ انجام شده است. پس از اختلاط فیزیکی اولیه پلیمر با ضداکسنده و در مواردی با دوده، مخلوط وارد مخلوط‌کن شده و سپس، سیلان به آمیزه افزوده می‌شود. بعد از اختلاط در دمای زیر ۱۲۰°C، همراه با افزودن DCP به آمیزه، دما تا ۲۰۰°C افزایش می‌یابد.

پس از انجام عمل پیوندزنی، نمونه‌ها از دستگاه خارج شده و با دستگاه پرس داغ یا دستگاه تزریق شکل‌داده می‌شوند. سپس، در نمونه‌های شکل‌داده شده در مجاورت آب با دماهای مختلف (۲۰-۸۵°C)، پیوندهای عرضی ایجاد می‌گردند.

برای بررسی دمای ذوب و تغییر میزان بلورینگی نمونه از دستگاه DSC ساخت PL انگلستان و به منظور ارزیابی دمای تخریب گرمایی از دستگاه TG ساخت PL مدل ۱۵۰۰ استفاده شده است.

برای محاسبه میزان تغییر بلورینگی از سطح زیر منحنی ذوب نمونه‌ها نسبت به سطح زیر منحنی پلی‌اتیلن اولیه استفاده می‌شود. کاهش بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه است [۳]:

$$\text{درصد کاهش بلورینگی} = \frac{\Delta H_{PE} - \Delta H_{\text{نمونه}}}{\Delta H_{PE}} \times ۱۰۰$$

برای تعیین مقاومت الکتریکی‌حجمی، نمونه‌هایی با ابعاد ۱۰×۱۰ cm از پلی‌اتیلن دارای پیوندهای عرضی تهیه شده و در دستگاه اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی حجمی ساخت Devenport انگلستان به مدت ۶۰ s در جریان مستقیم (DC) ۵۰۰ V قرار گرفته است. مقاومت خوانده شده از روی دستگاه با کمک معادله زیر به مقاومت حجمی الکتریکی تبدیل شده است:

$$\rho v = \frac{RA}{t}$$

$$\log \rho v = \log \frac{RA}{t}$$

که در آن ρv مقاومت الکتریکی حجمی (Ω.cm)، R مقاومت خوانده شده از روی دستگاه (Ω)، A سطح مقطع الکترود بالایی مورد استفاده در دستگاه (cm^2) و t ضخامت نمونه (cm) است.

مقاومت الکتریکی حجمی را می‌توان به کمک معادله $C_v = \frac{1}{\rho_v}$ به رسانندگی الکتریکی‌حجمی تبدیل کرد.

برای بررسی استحکام کششی نمونه‌ها و ازدیاد طول تا پارگی از دستگاه کشش اینسترون مدل ۶۰۲۵ ساخت کشور آلمان و براساس استاندارد Din ۵۳۵۰۴ استفاده شده است. دستگاه موردنظر مجهز به محفظه گرمایی است که به کمک آن آزمونها در دماهای بالا انجام گرفته است.

نتایج و بحث

اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بر بلورینگی و دمای ذوب

پلی‌اتیلن ماده‌ای با T_g پایین است و بدین جهت انتظار می‌رود که نرم باشد،اماوجودبلورهادراین‌ماده‌از نرم بودن آن جلوگیری می‌کند. اصولا، بلورها زمانی بوجود می‌آیند که زنجیرهای پلی‌اتیلن به یکدیگر نزدیک شوند یا با تا خوردن در یک ناحیه معین در کنار هم قرار

جدول ۱ - اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بر بلورینگی و دمای ذوب.

نمونه‌های تهیه شده بدون دوده	مبنای مقایسه	کاهش بلورینگی (°C)	کاهش دمای ذوب
نمونه پیوند خورده (۱)	پلی‌اتیلن خالص	۵/۲۱۴	۲/۸۲
نمونه پیوندخورده (۱) با مقدار ژل ۶۲ درصد	نمونه پیوندخورده	۳/۵۹۴	۱/۷۱
نمونه پیوند خورده (۲)	پلی‌اتیلن خالص	۶/۴۵۳	۳/۷۲
نمونه‌دارای‌پیوندهای‌عرضی(۲)بامقدارژل۷۶درصد	نمونه پیوندخورده	۳/۳۶۶	۱/۷۰
نمونه پیوندخورده (۳)	پلی‌اتیلن خالص	۷/۴۴	۴/۵۶
نمونه‌دارای‌پیوندهای‌عرضی‌بامقدارژل ۸۸درصد	نمونه پیوندخورده	۴/۹۶۳	۱/۲۵

گیرند.

از کنار هم قرار گرفتن چندین بلور، فاز بلوری تشکیل می‌شود که در بین فاز بلوری فاز بی‌شکل بوجود می‌آید. در این فاز آزادی حرکت زنجیرها بیشتر است. اگر عاملی پیدا شود که باعث جلوگیری از نزدیکی و تا خوردن زنجیرها در کنار یکدیگر گردد، میزان بلورینگی کاهش می یابد.

در فرایندهای مختلف ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی، ابتدا عمل پیوندزنی سیلان بر روی زنجیر پلی‌اتیلن در حالت مذاب انجام می‌گیرد. پس از عمل پیوندزنی، پلی‌اتیلن می‌تواند شکل موردنظر را بگیرد و سپس سرد شود. عمل ایجاد پیوندهای عرضی بعد از جامد شدن پلی‌اتیلن انجام می‌شود.

پس از عمل پیوندزنی گروههای سیلان، به آمیزه مجال سردشدن داده می‌شود. از آنجا که هنوز پیوندهای عرضی در پلی‌اتیلن ایجاد نشده، زنجیرها همچنان آزادی حرکت دارند و می‌توانند به یکدیگر نزدیک شوند یا درهم تا بخورند، حتی در بلورها وارد شوند. بنابراین، پس از عمل پیوندزنی بلورها می‌توانند در پلی‌اتیلن تشکیل‌شوند، با این تفاوت که گروههای سیلان آویزان در فاز بلوری به عنوان نقص عمل می‌کنند و سبب بی‌نظمی در ایجاد بلورها و در نتیجه کاهش بلورینگی می‌شوند. بدیهی است که با افزایش سیلان پیوند خورده، کاهش بیشتری در بلورینگی مشاهده می‌شود.

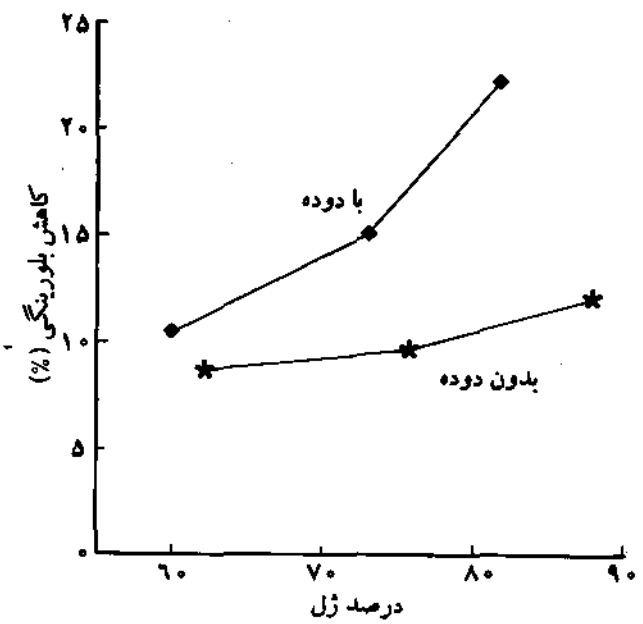
هنگامی که در پلیمر پیونده خورده در محیط آبی پیوندهای عرضی بوجود می‌آیند، وجود این پیوندها در پلیمر باعث افزایش بیشتر بی‌نظمی در بلورها و در نتیجه کاهش بیشتر بلورینگی می‌شود. این پدیده به کمک DSC پس از ذوب و انجماد مجدد پلیمرها قابل تشخیص است.

همان‌گونه که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، پیوند گروههای سیلان بر زنجیر پلیمر باعث کاهش دمای ذوب و بلورینگی پلی‌اتیلن می‌گردد. پس از عمل پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی و افزایش ژل در نمونه‌ها کاهش بلورینگی و دمای ذوب بیشتری مشاهده می‌شود که به دلیل ایجاد بی‌نظمی بیشتر در ایجاد بلورهاست. مشاهده کاهش دمای ذوب در ژلهای یادشده به علت ایجاد پیوندهای عرضی بطور جزئی است و همواره در محیط بلورهای پلی‌اتیلن وجود دارند.

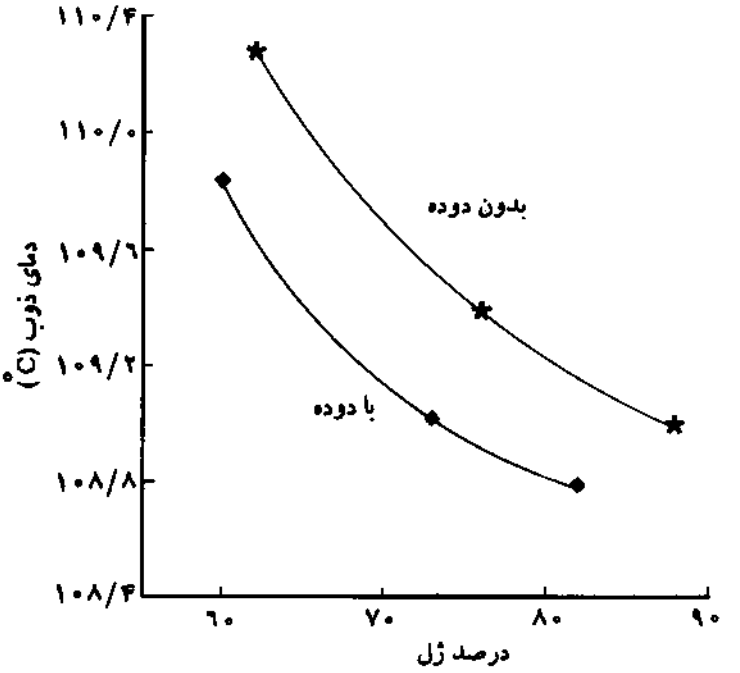
اثر دوده بر بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی

میزان بلورینگی در یک پلیمر نیمه‌بلوری مانند پلی‌اتیلن، که دارای فاز بلوری و بی‌شکل است، به درصد و اندازه بلورهای موجود در ساختار پلیمر ارتباط دارد. دوده در آمیزه به عنوان ماده‌ای خارجی در مذاب تلقی می‌شود و باعث ایجاد اختلالاتی در روند تبلور پلی‌اتیلن می‌گردد. وجود دوده در بین زنجیرهای پلی‌اتیلن مانع رشد و تشکیل کامل و طبیعی بلورها می‌شود و در نهایت بلورها به ابعاد و مقادیر اولیه خود نمی‌رسند و بلورینگی کاهش می‌یابد.

در شکل ۱ کاهش بلورینگی در اثر دوده (حدود ۲/۵ درصد)



شکل ۱ - اثر دوده بر بلورینگی نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی.



شکل ۲ - اثر دوده بر دمای ذوب نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی.

برای نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی نشان داده شده است. از طرفی وجود دوده در نمونه‌ها باعث کاهش دمای ذوب می‌گردد (شکل ۲). دمای ذوب بطور مستقیم به درصد و اندازه بلورها در ساختار پلیمر بستگی دارد. کاهش رشد بلورها و کاهش ابعاد و تعداد آنها، دمای ذوب نمونه‌ها را پایین می‌آورد.

اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بر دمای تخریب

پایداری گرمایی پلیمرها به مقاومت پیوندهای شیمیایی در ساختار زنجیر بستگی دارد. این مقاومت با ماهیت اتمهایی که ساختار زنجیر را تشکیل می‌دهند تغییر می‌کند. نوع و تعداد گروهها یا اتمهای آویزان نیز در مقاومت پیوندهای شیمیایی داخل زنجیر موثرند. نیروهای بین زنجیری نیز از اهمیت خاصی برخوردارند که در پلی‌اتیلنهای دارای پیوندهای عرضی سیلانی انرژی لازم برای شکستن پیوند Si-O، ۱۹۱/۱ و برای Si-C ۱۰۷/۹ kcal/mol است [۸].

با توجه به شکل ۳ عمل پیوندزنی باعث افزایش دمای تخریب پلی‌اتیلن شده است. این افزایش را می‌توان به ایجاد گره‌خوردگیهای فیزیکی بین گروههای آویزان سیلان ربط داد. با افزایش گروههای آویزان میزان این گره خوردگیهای فیزیکی بیشتر می‌شود و دمای تخریب پلی‌اتیلن بالاتر می‌رود. اشاره می‌شود که در شکل ۳ نسبت جذب پیک جذبی عدد موجی $1090\ cm^{-1}$ به پیک جذبی عدد موجی $729\ cm^{-1}$ مربوط به ارتعاشهای خمشی CHهای اتیلنی در پلی‌اتیلن است [۹].

از آنجاکه نیروهای موجود بین زنجیرهای پلی‌اتیلن بعد از دمای ذوب نیروهای ضعیف واندروالسی است، برای استحکام بخشیدن به این حالت ضعیف، عملیات ایجاد پیوندهای عرضی روی زنجیرهای پلی‌اتیلن انجام می‌گیرد. پیوندهای شیمیایی ایجاد شده از نوع کووالانسی است و نیروی بین زنجیرها را بمراتب تقویت می‌کند.

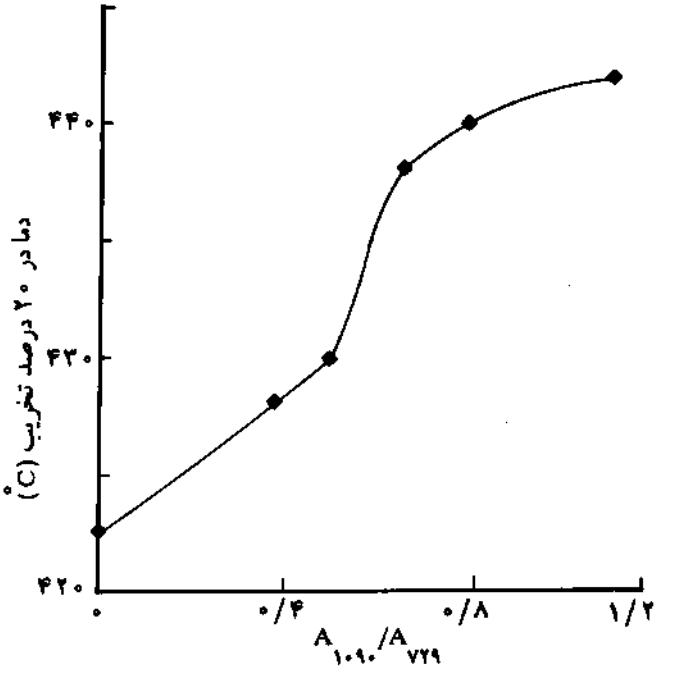
در شکل ۴ مشاهده می‌شود که افزایش پیوندهای عرضی در نمونه‌های همراه با دوده و بدون آن موجب افزایش دمای تخریب پلی‌اتیلنهای دارای پیوندهای عرضی می‌شود.

وجود دوده باعث شده است که بلورینگی آمیزه‌های همراه با دوده نسبت به آمیزه‌های بدون دوده کاهش یابد و از طرفی، میزان شبکه‌ای شدن نیز کمتر شود. در نهایت، کاهش نقطه تخریب آمیزه‌ها در مجاورت دوده نسبت به نمونه‌های بدون دوده‌مشاهده‌می‌شود(شکل۴).

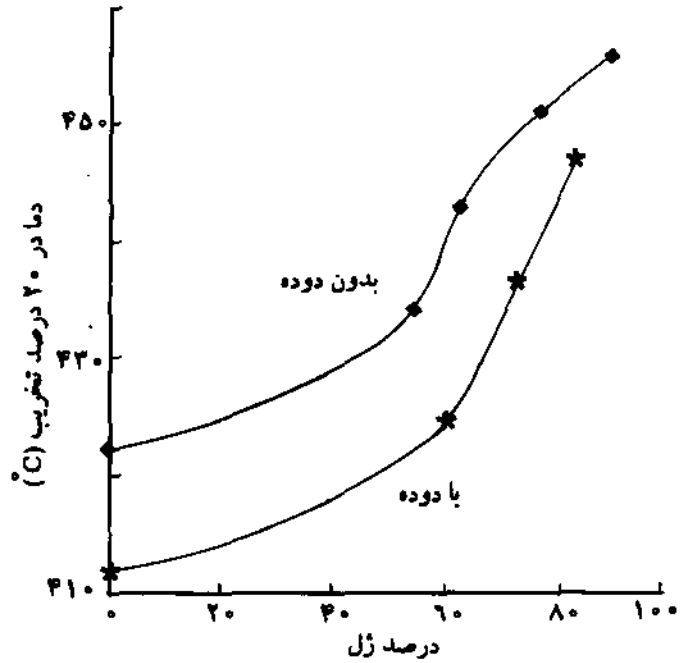
اثر ایجاد پیوندهای عرضی و دوده بر مقاومت الکتریکی حجمی

با افزایش تعداد پیوندهای عرضی که در نمونه‌ها، مقاومت الکتریکی حجمی افزایش می‌یابد. بنظر می‌رسد احتمالا پیوندهای عرضی، مانند مقاومتهای بیشمار، مانع حرکت و عبور راحت الکترونها در بین زنجیرها می‌شود و بدین طریق الکترونها مقداری از انرژی خود را در بین پیوندها از دست می‌دهند و در نتیجه، مقاومت الکتریکی حجمی ماده شبکه‌ای شده افزایش می‌یابد (شکل ۵).

وجود دوده در آمیزه دارای پیوندهای عرضی، باعث کاهش



شکل ۳ - اثر پیوندزنی بر دمای تخریب.



شکل ۴ - اثر ایجاد پیوندهای عرضی و دوده بر دمای تخریب.

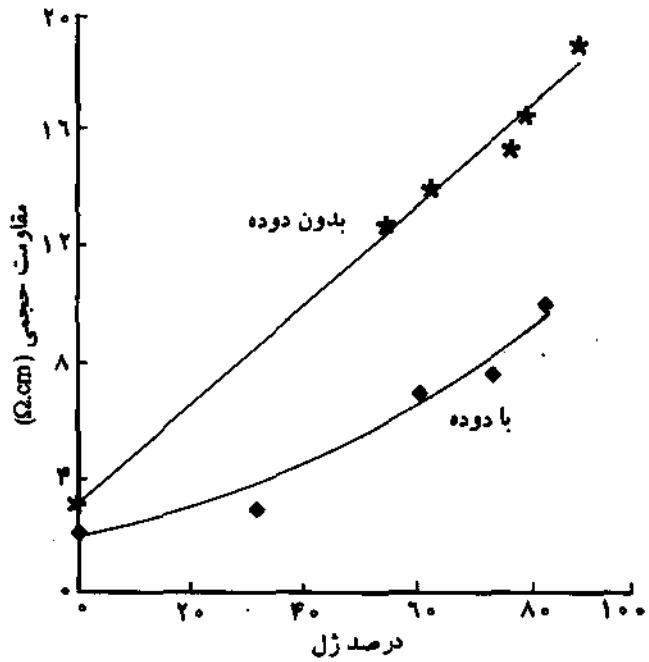
مقاومت الکتریکی حجمی نسبت به آمیزه بدون دوده می‌شود. دوده ذاتا ماده‌ای نیم‌رساناست که الکترونهای ناپایدار بسیاری در سطوح لایه‌ای خود دارد. انتقال الکترون از یک لایه به لایه دیگر در دوده‌های خشک تابعی از تماسهای اتفاقی بلورها یا ذرات است و به چگالی یا درجه تراکم بستگی دارد [۱۰]. با توجه به نتایج بدست آمده، افزودن دوده باعث کاهش مقاومت الکتریکی حجمی نسبت به نمونه‌های بدون دوده می‌شود، اما آمیزه‌های با مقاومت الکتریکی حجمی بیشتر از $10^{10}\Omega.cm$ هنوز در محدوده مواد نارسانا قرار دارند [۱۱]. در ادامه بحث به بررسی تغییرات خواص مکانیکی پلی‌اتیلن شبکه‌ای شده نسبت به پلیمر اولیه می‌پردازیم.

اثر ایجاد پیوندهای عرضی بر تنش تسلیم

بطور کلی، تنش تسلیم به بلورینگی پلیمرها بستگی دارد. ایجادپیوندهای عرضی در پلی‌اتیلن باعث تغییرات، بی‌نظمی و کاهش بلورینگی می‌شود و در نتیجه موجب از بین رفتن تنش تسلیم می‌گردد. شکل ٦ رفتار کششی پلی‌اتیلن خالص و شکل ۷ از بین رفتن تنش تسلیم را در پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی نشان می‌دهد.

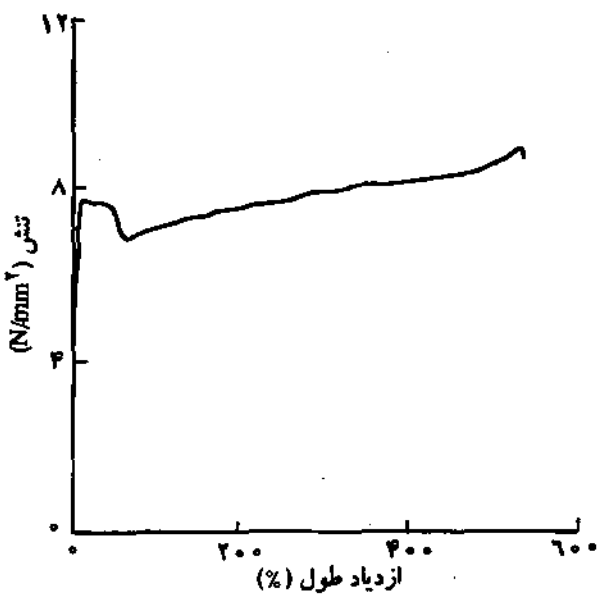
اثر پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی

ساختار پلی‌اتیلن به گونه‌ای است که زنجیرها به صورت درهم رفته‌اند و

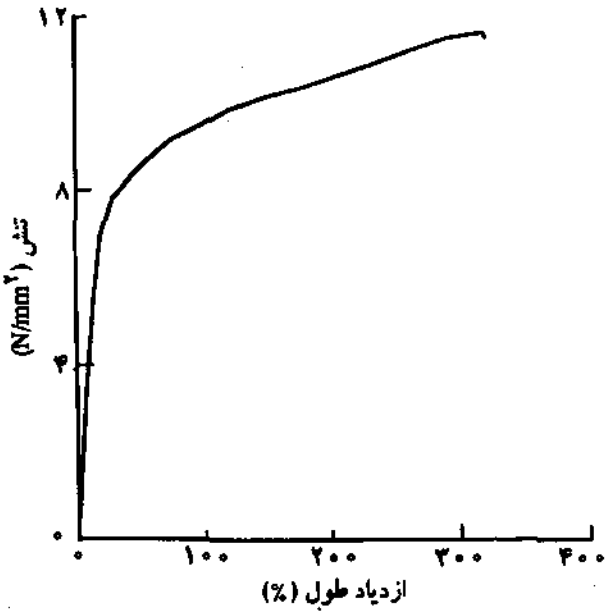


شکل ۵ - اثر ایجاد پیوندهای عرضی و دوده بر مقاومت الکتریکی حجمی.

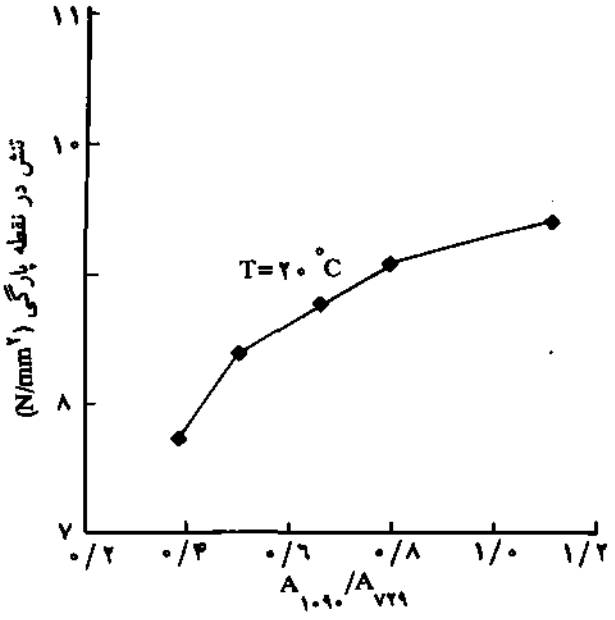
با اعمال نیروی کشش، زنجیرها از هم باز می‌شوند که نتیجه آن افزایش طول قطعه است. با ادامه اعمال نیرو نهایتا زنجیرها پاره می‌شوند. با ایجاد گروههای آویزان سیلان بر زنجیرهای پلی‌اتیلن به کمک عملیات پیوندزنی، استحکام کششی نمونه‌ها با افزایش مقدار گروههای آویزان



شکل ٦ - رفتار کششی پلی‌اتیلن.



شکل ۷ - از بین رفتن تنش تسلیم در پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی.



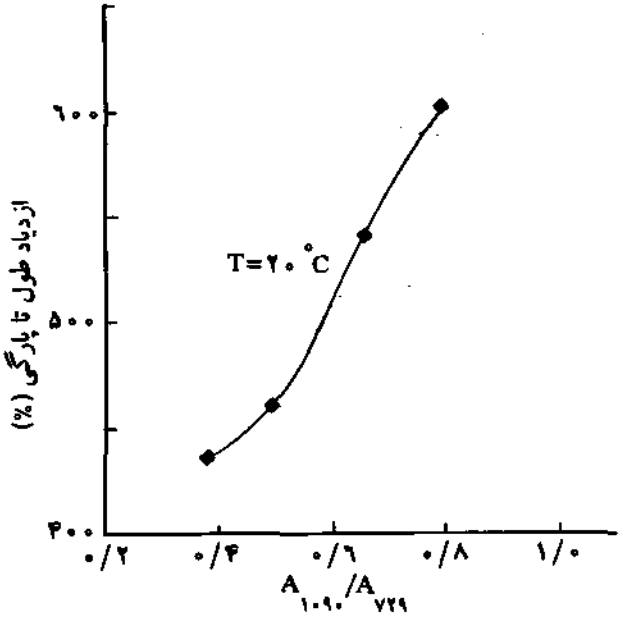
شکل ۸ - اثر پیوندزنی بر استحکام کششی.

افزایش می‌یابد. این پدیده احتمالا به دلیل ایجاد گره‌خوردگیهای فیزیکی بین گروههای آویزان سیلانی است. میزان این گره‌خوردگیها با ازدیاد تعداد آنها افزایش می‌یابد و باعث می‌شود که نمونه‌ها در نقطه پارگی افزایش طول بیشتر و همچنین استحکام کششی بالاتری را نسبت به نمونه‌هایی که گروههای آویزان کمتری دارند نشان دهند. در شکلهای ۸ و ۹ بترتیب اثر پیوندزنی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی پلیمرهای پیوندشده نشان داده شده است.

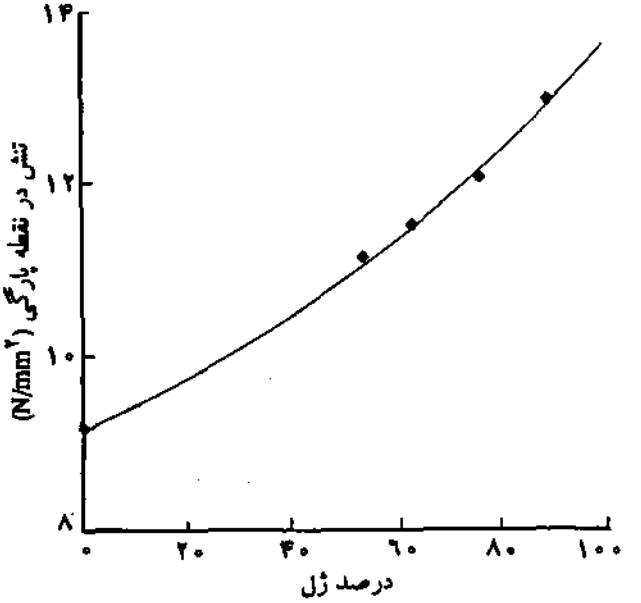
هنگامی که در نمونه‌ها پیوندهای عرضی ایجاد شود، این عمل باعث ایجاد پیوندهای شیمیایی بین گروههای آویزان و به تبع آن سبب پایدارتر شدن زنجیرهای درهم رفته پلی‌اتیلن می‌گردد. بنابراین، نمونه می‌تواند هنگام اعمال کشش تا نقطه پارگی نیروی بیشتری را تحمل کند (شکل ۱۰). شکل ۱۱ اثر ایجاد پیوندهای عرضی را بر ازدیاد طول تا پارگی نشان می‌دهد. آزادی حرکت زنجیرها در اثر ایجاد پیوندهای عرضی کاسته می‌شود و نمونه‌ها نمی‌توانند ازدیاد طول زیادی داشته باشند. بنابراین، ازدیاد طول نمونه‌های شبکه‌ای شده نسبت به پلی‌اتیلن کمتر می‌گردد. ایجاد پیوندهای عرضی بیشتر در نمونه‌ها باعث افزایش نسبی پایداری زنجیرهای درهم رفته پلی‌اتیلن می‌شوذ که در نتیجه، نمونه‌ها کرنش بیشتری را تحمل می‌کنند. افزایش کرنش تا هنگامی رخ می‌دهد که پیوندهای عرضی از حرکت و لغزش قسمتی از زنجیرها که بین پیوندهای عرضی‌اند جلوگیری نکنند، اما زمانی که تعداد پیوندهای عرضی از حدی بیشتر شود (در اینجا ۷۶ درصد ژل برای نمونه‌های بدون دوده) لغزش زنجیرها روی یکدیگرکاهش می‌یابد و در نتیجه، نمونه در کرنشهای کمتری پاره می‌شوند.

بررسی خواص مکانیکی پلی‌اتیلن پیوندخورده و نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی در دماهای بالاتر

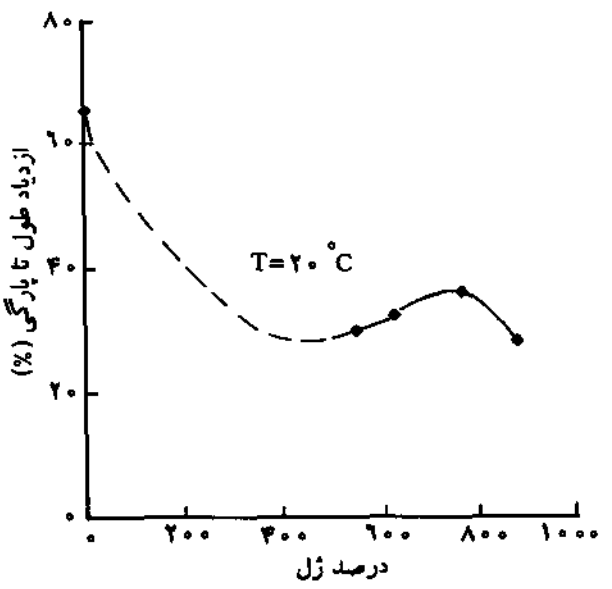
زمانی که پلیمر در دماهای بالاتر قرار گیرد، تحرک زنجیرها بیشتر شده ومقاومت پلیمر نسبت به تنشهای اعمالی کمتر می‌شود. در پلیمرهای نیمه‌بلوری، تضعیف خواص مکانیکی در دماهای بالاتر به علت تحرک زیاد زنجیرها در فاز بی‌شکل است. حال اگر افزایش دما به حدی برسد که علاوه بر تحرک زیاد فاز بی‌شکل، تحرک ناحیه بلوری نیز شروع



شکل ۹ - اثر پیوندزنی بر ازدیاد طول تا پارگی.



شکل ۱۰ - اثر ایجاد پیوندهای عرضی بر استحکام کششی.



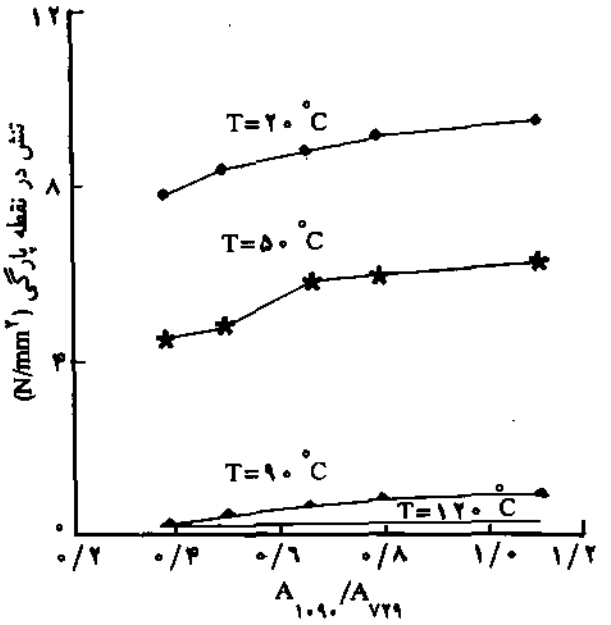
شکل ۱۱ - اثر ایجاد پیوندهای عرضی بر ازدیاد طول تا پارگی.

شود، خواص مکانیکی بشدت تضعیف می‌شود.

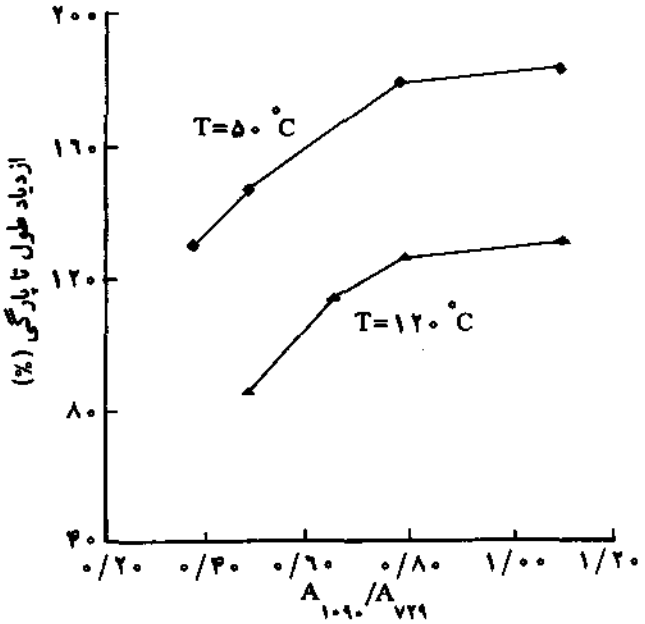
رفتار پلی‌اتیلن پیوند خورده و دارای پیوندهای عرضی در دماهای ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ °C بررسی شده است. با افزایش دما زنجیرهای پلی‌اتیلن آزادی حرکت بیشتری پیدا می‌کنند و با نیروی کمتری جریان می‌یابند و پاره می‌شوند. از آنجاکه در نمونه‌های پیوند شده فقط در هم رفتگیهای فیزیکی بین گروههای آویزان سیلانی و زنجیرهای پلی‌اتیلن وجود دارد، در نتیجه در دماهای بالاتر ایجاد پیوند اثر چندانی بر بهبود استحکام کششی پلی‌اتیلن ندارد. البته با افزایش تعداد گروههای آویزان، به علت در هم رفتگیهای فیزیکی بیشتر، نیروهای لازم برای شکست و ازدیاد طول تا پارگی افزایش نسبی نشان می‌دهد. شکل ۱۲ اثر دما بر استحکام کششی پلیمر پیوند خورده و شکل ۱۳ اثر دما بر ازدیاد طول تا پارگی را برای پلیمر پیوندخورده نشان می‌دهد.

در اثر ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیرها، نمونه‌ها می‌توانند در دمای بالاتر پایداری بیشتری داشته باشند و وجود پیوندهای عرضی از پاره شدن سریع نمونه‌ها جلوگیری می‌کند. پیوندهای عرضی باعث افزایش تنش در نقطه پارگی می‌شود. این افزایش تنش در دماهای بالاتر مشهودتر است. در دمای ۹۰ و ۱۲۰ °C پلی‌اتیلن بدون پیوندهای عرضی با اعمال تنش بسیار اندکی جریان می‌یابد و پاره می‌شود. ایجاد پیوندهای عرضی موجب افزایش استحکام پلی‌اتیلن شده و از پارگی زودهنگام آن در دمای بالا، بویژه در دماهای بالاتر از ذوب، جلوگیری می‌کند.

شکل ۱۴ اثر دما بر استحکام کششی پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در شکل نیز مشاهده می‌شود استحکام کششی با افزایش میزان ژل افزایش می‌یابد. شکل ۱۵ اثر دما برازدیاد طول تا پارگی را برای پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی نشان می‌دهد. بررسی این نمودارها نشان می‌دهد که اثر پیوندهای عرضی در دماهای بالاتر در ازدیاد طول تا پارگی مشهودتر است. در این دماها پلیمر به آسانی جریان می‌یابد و زنجیرها عملا هیچ استحکامی ندارند و سریعا پاره می‌شوند. پیوندهای عرضی باعث پایداری بیشتر زنجیرها در کنار



شکل ۱۲ - اثر دما بر استحکام کششی پلی‌اتیلن پیوند خورده.

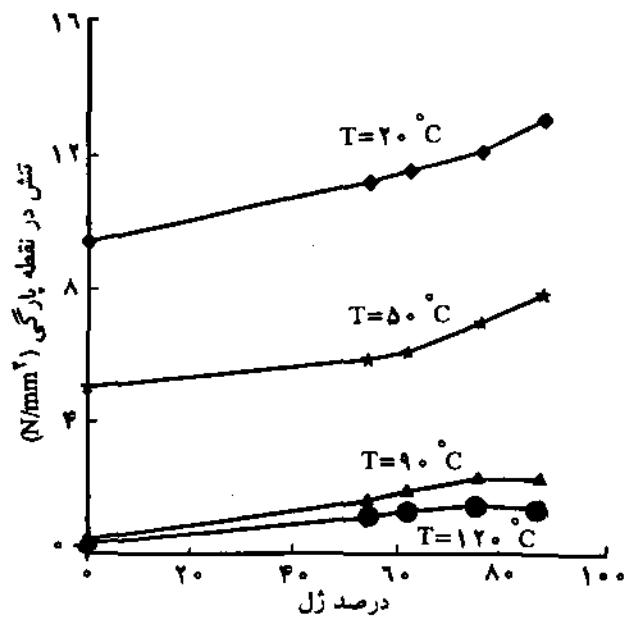


شکل ۱۳ - اثر دما بر ازدیاد طول تا پارگی پلی‌اتیلن پیوندخورده.

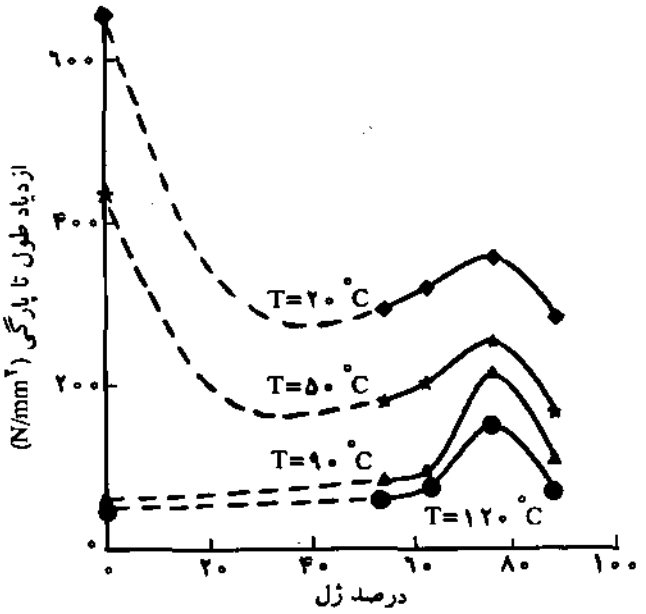
یکدیگر و در نتیجه باعث ازدیاد طول بیشتر در آنها می‌شود.

نتیجه‌گیری

- به علت پیوندزنی اولیه و ایجاد پیوندهای عرضی ثانویه، کاهش محسوسی در بلورینگی و دمای ذوب پلی‌اتیلن پیوند خورده با سیلان نسبت به پلی‌اتیلن اولیه بوجود می‌آید.



شکل ۱۴ - اثر دما بر استحکام کششی پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی.



شکل ۱۵ - اثر دما بر ازدیاد طول تا پارگی پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی.

- وجود دوده در نمونه‌ها باعث ایجاد اختلالاتی در روند تشکیل بلورها می‌شود و موجبات کاهش بیشتر بلورینگی و دمای ذوب نسبت به نمونه‌های بدون دوده را فراهم می‌آورد.
- پیوندخوردن گروههای سیلانی بر زنجیر پلی‌اتیلن باعث افزایش نسبی پایداری گرمایی نمونه می‌شود و ایجاد پیوندهای عرضی موجب افزایش بیشتر این پایداری و دمای تخریب می‌گردد.
- ایجاد پیوندهای عرضی باعث افزایش مقاومت الکتریکی حجمی در پلی‌اتیلن می‌شود.
- ایجاد پیوندهای عرضی در نمونه‌ها موجب از بین رفتن تنش تسلیم در منحنیهای تنش -کرنش پلی‌اتیلن می‌شود.
- در نمونه‌های پیوندخورده با افزایش میزان پیوند، استحکام کششی افزایش نسبی نشان می‌دهد و ایجاد پیوندهای عرضی باعث افزایش بیشتر استحکام کششی می‌گردد. این روند در دماهای بالاتر مانند ۵۰، ۹۰ و ۱۲۰ °C نیز ادامه می‌یابد.
- ازدیاد طول تا پارگی برای نمونه‌های پیوندخورده با افزایش تعداد پیوند افزایش نسبی نشان می‌دهد.
- با افزایش چگالی پیوندهای عرضی، ازدیاد طول تا پارگی افزایش نسبی نشان می‌دهد، ولی در صورتی که تعداد پیوندهای عرضی بسیار زیاد شوند ازدیاد طول تا پارگی کاهش پیدا می‌کند و این رفتار در دماهای بالاتر نیز حاکم است.
- در دماهای بالا مانند ۹۰ و ۱۲۰ °C پلی‌اتیلن هیچ‌گونه استحکامی ندارد و با تنش اندکی پاره می‌شود. استحکام کششی با افزایش میزان ژل در دماهای بالا نیز افزایش می‌یابد. در این حالت، نمونه‌ها با نیروی

کششی بیشتری پاره می‌شوند و قبل از پاره شدن افزایش طول بیشتری را نسبت به حالت بدون پیوندهای عرضی تحمل می‌کنند.

مراجع

1 Rodrigez F.; *Principle of Polymer System*; 2nd ed., Mc Graw Hill 1985.

2 Vogt H.; Shafen L.; Kunststoffe; 82, 9, 59, 61, 1992.

3 Narkis M., Tzur A. and Vaxman A.; *Polym. Eng. Sci.*; **25**, 13, 856-962, 1985.

4 Cameron R., Lien K. and Lorigan P.; *Wire J. Int.*; 56-58, Dec. 1990.

5 Dufton P. W.; *Recent Developments in Polymers for Wire and Cable*, Rapra Technology, 1995.

6 Qing Y., Wenying X. and Ranby B.; *Polym. Eng. Sci.*; **31**, 22, 1561-66, 1991.

۷- محراب‌زاده محمود، مرشدیان جلیل، برزین جلال، مجله علوم وتکنولوژی پلیمر، سال یازدهم، شماره اول، صفحه ۳، بهار ۱۳۷۷.

8 Kerr J. A.; *in Handbook of Chemistry and Physics*; Lide D. R. (Ed.), CRC, New York, 1992.

۹- پاویا، لمپمن و کریز، ترجمه موثق، نگرشی بر طیف‌سنجی، انتشارات علمی - فنی، ۱۳۷۰.

10 Hetfleis J.; *Chemistry*; **77**, 1843, 1993.

11 Van Krevelen D. W.; *Properties of Polymers*; Elsevier, 1992.