

شبکه‌ای کردن پیوسته پلی اتیلن به روش دو مرحله‌ای (سیوپلاس): اثر EVA روی خواص پلی اتیلن شبکه‌ای

Sioplas Crosslinking of PE: The Effect of EVA on Properties of XLPE

جلیل مرشدیان^{۱*}، حامد عزیزی، حمید صالحی مبارکه

تبریز، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۱/۰۷/۰۷، پذیرش: ۱۳۹۱/۰۹/۰۸

چکیده

در این پژوهش اثر اتیلن و سیلین (EVA) و شبکه‌ای کردن به روش سیلانی روی خواص مکانیکی و گرمایی پلی اتیلن بررسی شده است. مشاهده شد که افزودن EVA باعث افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. نتایج DSC نشان می‌دهد که در اثر افزودن EVA و شبکه‌ای کردن دمای ذوب پلی اتیلن کاهش می‌یابد. از آزمایش TGA معلوم می‌شود که با افزودن EVA و شبکه‌ای کردن، تحریک پلی اتیلن در دمای بالاتری اتفاق می‌افتد. افزودن EVA باعث افزایش مقدار زل و کاهش زمان پخت پلی اتیلن شبکه‌ای می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی اتیلن، اتیلن و سیلین استات، سیلان، مقدار زل، شبکه‌ای کردن

Key Words: polyethylene, EVA, silane, gel content, crosslinking

مقدمه

روش ابتدا توسط شرکت BICC و میلی‌فر در سال ۱۹۷۴ ابداع شد. در این روش پلی اتیلن، کاتالیزور و پروکسید و سایر مواد افزودنی با هم به یک اکسترودر با طول (D) ۳۰ خورنده شده و محصول نهایی در مجاورت آب یا بخار آب پخت می‌شود [۱]. فرایند دو مرحله‌ای (Sioplas) که این روش ابتدا در سال ۱۹۶۸ توسط شرکت دایکورنینگ ثبت شد. در این روش، ابتدا وینیل سیلان و پروکسید و پلی اتیلن با هم ترکیب شده و پلی اتیلن پیوند خورده با سیلان تهیه می‌شود. این ترکیب به صورت دانه (گرانول) در محیط خشک و دور از رطوبت نگهداری می‌شود. در مرحله بعد دانه‌های پلی اتیلن پیوند خورده با سایر افزودنیها مانند ضد اکسید و کاتالیزور مخلوط شده و سپس در مجاورت آب یا بخار آب پخت می‌شوند [۳].

پلی اتیلن شبکه‌ای در سالهای اخیر کاربردهای زیادی در صنایع مختلف ویژه در مواردی که لازمه آن تحمل دماهای بالاست پیدا کرده است. مثالهایی از این کاربردها عبارتند از پوشش‌دهی کابل و سیم، لوله‌های انتقال آب گرم و فیلمهای بسته‌بندی مواد غذایی مقاوم در برابر بخار [۱]. شبکه‌ای کردن پلی اتیلن معمولاً به سه روش تاش‌دهی، پروکسیدی و سیلانی انجام می‌شود. در بین این روشها، روش سیلانی به دلیل سهولت فرایند و عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت و خواص خوب محصول نهایی از اهمیت زیادی برخوردار است. روش سیلانی عمدتاً به دو صورت انجام می‌پذیرد: فرایند تک مرحله‌ای (Mooney) که این

*ستون مکاتبات، پیام‌نگار: J.Morshedian@prosys.ac.ir

جدول ۱ - فرمولبندی آمیزه‌های تهیه شده.

شماره آمیزه	PE (phr)	EVA (phr)	VTOMS (phr)	DCP (phr)	DBTDL (phr)	ایرگانونوکس ۱۰۱۰
۱	۱۰۰	۰	۰	۰	۰	۰
۲	۰	۱۰۰	۰	۰	۰	۰
۳	۱۰۰	۰	۱/۵	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۵
۴	۸۵	۱۵	۰	۰	۰	۰
۵	۹۵	۵	۱/۵	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۵
۶	۸۵	۱۵	۱/۵	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۵
۷	۷۵	۲۵	۱/۵	۰/۱۵	۰/۰۵	۰/۵

تری متوکسی سیلان (VTOMS) با نام تجاری Dynasilane VTOM ساخت شرکت سیلوتو آلمان با چگالی $۰/۹۷ \text{ g/cm}^3$ و دمای جوش ۱۲۳°C ، ضد اکسند از نوع فنولی با نام تجاری ایرگانونوکس ۱۰۱۰ از شرکت سیباگایگی با چگالی $۱/۴۵ \text{ g/cm}^3$ و دمای جوش ۱۲۰°C ، کاتالیزور دی‌بوتیل دی‌لوریت (DBTDL) از شرکت مرک با چگالی $۱/۰۴ \text{ g/cm}^3$ و دمای جوش ۲۰۵°C .

دستگاهها

طیف FTIR نمونه‌ها به وسیله دستگاه طیف‌سنج بروکر مدل IFS ۴۸ برداشت شد. برای بررسی خواص گرمایی از دستگاه گرماسنج پوشی تفاضلی و دستگاه گرماوژنی مدل ۱۵۰۰ هر دو ساخت شرکت polymer laboratory استفاده شد. برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده از دستگاه کشش اینسترون مدل ۶۰۲۵ استفاده شد که همه این دستگاهها ساخت کشور انگلستان است. بررسی خواص مکانیکی مطابق استاندارد ASTM D۶۳۸ انجام گرفت.

روشها

انواع آمیزه‌های تهیه شده در جدول ۱ خلاصه شده‌اند. برای

جدول ۲ - خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده.

شماره نمونه	استحکام کششی (N/mm^2)	درصد ازدیاد طول تا پارگی
۱	۱۲/۲	۵۷۶
۲	۱۶	۱۰۵۶
۳	۱۴/۵	۳۹۵
۴	۱۳/۵۲	۶۸۵
۵	۱۴/۹۷	۵۶۶
۶	۱۷/۲۳	۴۷۰
۷	۱۵/۳	۵۵۳

بهبود خواص در پلی‌اتیلن شبکه‌ای ارتباط مستقیم با میزان شبکه‌ای شدن و میزان شبکه‌ای شدن بستگی مستقیم به مقدار کاتالیزور و آب دارد [۴]. سرعت نفوذ آب به داخل پلیمر به ساختار آن وابسته است. افزودن موادی که باعث کاهش بلورینگی پلی‌اتیلن می‌شوند موجب افزایش سرعت نفوذ آب به داخل پلی‌اتیلن می‌شوند. در کابل‌های با ولتاژ پایین معمولاً همراه با پلی‌اتیلن سبک (LDPE) تا حدود ۲۵ درصد وزنی از EVA استفاده می‌شود [۵].

افزایش EVA باعث انعطاف‌پذیری در دمای پایین و افزایش استحکام ضربه‌ای پلی‌اتیلن می‌شود. همچنین، افزودن EVA موجب می‌شود که پذیرش پرکننده، چگالی و نفوذپذیری پلی‌اتیلن افزایش یابد. با افزودن EVA، به دلیل قطبی بودن گروه استات، ثابت دی‌الکتریک و ضریب اتلاف افزایش می‌یابد [۶].

با توجه به خاصیت چسبندگی زیاد کوپلیمرهای EVA به فلزات، در روکش کابل‌ها از EVA به عنوان یک عامل چسبنده بین لایه‌های مختلف استفاده می‌شود. این خاصیت EVA بویژه در ایالات متحده بکار گرفته می‌شود [۷].

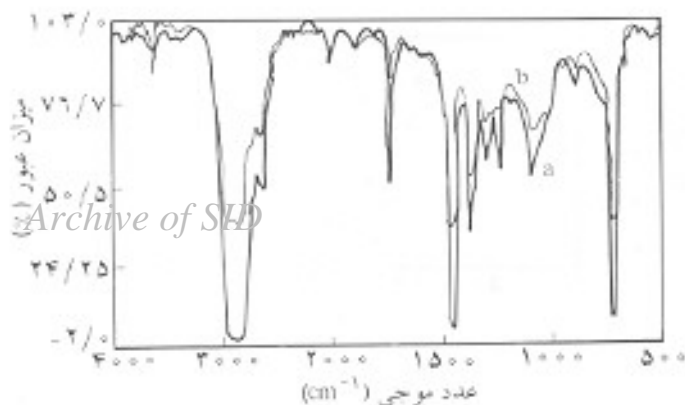
در این پژوهش پلی‌اتیلن سبک در اکسترودر تک پیچ طراحی و ساخته شده در داخل کشور با سیلان بطور پیوسته پیوند می‌خورد و سپس شبکه‌ای می‌گردد و در ادامه، اثر افزودن EVA روی مشخصات محصول بررسی می‌شود.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده برای تهیه آمیزه‌ها عبارتند از:

پلی‌اتیلن سبک (LDPE) با چگالی $۰/۹۳۲ \text{ g/cm}^3$ و $۱/۶ \text{ g/} ۱۰ \text{ min}$ MFI، محصول مجتمع پتروشیمی بندر امام، اتیل وینیل استات ساخت شرکت اکسون (۱۸ درصد وینیل استات، $d=۰/۹۴۳ \text{ g/cm}^3$)، دی‌کومیل پروکسید (DCP) با درصد خلوص ۹۸ و چگالی $۱/۰۲ \text{ g/cm}^3$ ، وینیل



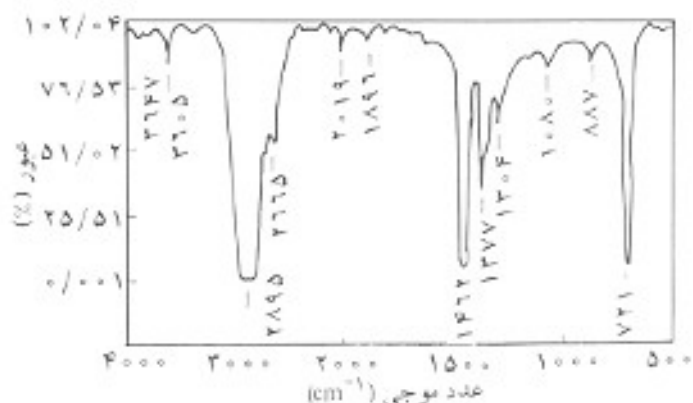
شکل ۳- طیف FTIR پلی‌اتیلن شبکه‌ای (a) و پلی‌اتیلن با EVA شبکه‌ای شده.

نمونه‌های تهیه شده جهت بررسی خواص در شرایط خشک جمع‌آوری شد. برای شکل‌دهی نمونه‌ها از پرس داغ در دمای 180°C استفاده شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت ۵ ساعت در آب 90°C جهت پخت قرار داده شد و پس از خشک کردن (سه ساعت در آون 100°C) برای تعیین مقدار ژل به صورت پودر درآمده و به مدت ۱۶ ساعت در زایلن جوشان قرار داده شد و پس از پنج ساعت، در آون خلاء در دمای 150°C قرار داده شده و درصد ژل در آنها مطابق استاندارد ASTM D ۲۷۶۵ اندازه‌گیری شد.

نتایج و بحث

طیف‌سنجی

در شکل‌های ۱ و ۲ به ترتیب طیف‌های FTIR مربوط به پلی‌اتیلن، EVA و در شکل ۳ طیف‌های FTIR پلی‌اتیلن شبکه‌ای و آلیاژ پلی‌اتیلن و EVA شبکه‌ای شده نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، در اثر شبکه‌ای شدن پیکی در عدد موجی 1090cm^{-1} ظاهر می‌شود. همچنین، یکت موجود در عدد موج 1020cm^{-1} تغییر می‌کند. با توجه به اینکه جذب گروه‌های اندرید غیرحلقه‌ای، استات، SiOCH_3 و پیوند Si-O-Si به ترتیب در عدد‌های موجی 1724 ، 1020 ، 1090 و 1030cm^{-1} ظاهر می‌شود [۸]، وجود پییک جذبی در عدد موجی 1090cm^{-1} نشان دهنده وجود گروه‌های سیلانی است. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که افزایش EVA باعث کاهش شدت جذب پییک ظاهر شده در عدد موجی 1090cm^{-1} می‌شود که نشان دهنده مصرف بیشتر گروه‌های SiOCH_3 است. در این شکل یکت مربوط به عدد موجی 1030cm^{-1} با پییک ظاهر شده در عدد موجی

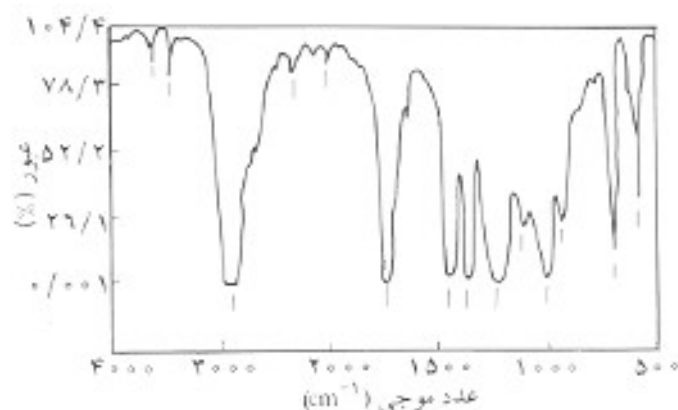


شکل ۱- طیف FTIR پلی‌اتیلن.

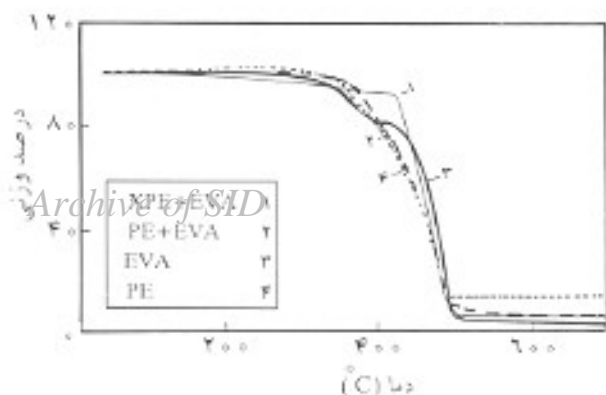
تهیه آمیزه‌ها از اکسترودر تک پیچه ساخت شرکت ایرانی مانوک استفاده شد. با توجه به اینکه فرایند دو مرحله‌ای است، کاتالیزور DBTDL و ضدآکسنده ایرگانوکس 1010 به صورت کاتالیزور پیمانه اصلی (استریج) به وسیله اکسترودر تهیه و به ترکیب اضافه شد. برای تهیه کوپلیمر یوندی ابتدا پلی‌اتیلن با EVA به صورت دستی مخلوط شده و به داخل اکسترودر خورنده شد و سپس به صورت دانه جمع‌آوری گردید. دانه‌های حاصل با سیلان و پروکسید مخلوط شده و به داخل اکسترودر خورنده شد. نیرخ دمایی اکسترودر شامل دماهایی 130 ، 150 ، 170 ، 190 ، 200 ، 210 و 220°C است. سرعت چرخش پیچ 40rpm بود.

95 درصد از دانه‌ها پیوند خورده با $0/5$ درصد از کاتالیزور پیمانه اصلی که دارای 10phr ضدآکسنده و 1phr DBTDL در LDPE بود، مخلوط شده و دوباره به داخل اکسترودر خورنده شد.

محصول خروجی اکسترودر به صورت دانه جمع‌آوری شد و

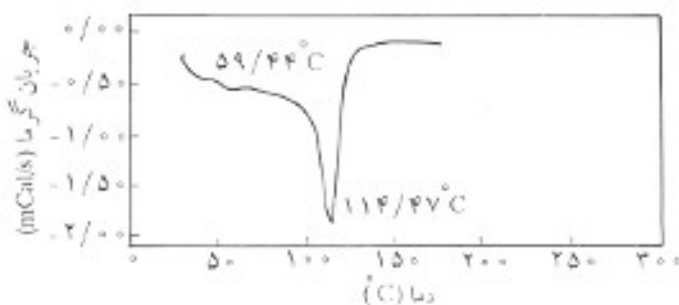


شکل ۲- طیف FTIR اتیلن وینیل استات.



شکل ۴- نمودار DSC پلی اتیلن.

1020 cm^{-1} ترکیب شده است.



خواص حرارتی

در شکل ۴ نمودار DSC مربوط به پلی اتیلن خالص و در شکل ۵ نمودارهای DSC پلی اتیلن با EVA، EVA و پلی اتیلن با EVA شبکه‌ای نشان داده شده است. EVA دارای دو پیک ذوب است که پهنای متفاوت دارند. وجود این دو پیک نشان دهنده وجود دو ساختار بلوری در فرایند ذوب EVA است. دمای ذوب کمتر مربوط به ساختارهای کمتر سازمان یافته و دمای ذوب بالاتر نزدیک به ساختار پلی اتیلن خالص است. در آلیاژ پلی اتیلن با EVA دمای ذوب نسبت به پلی اتیلن خالص کاهش نشان می‌دهد که دلیل این امر افزایش شاخه‌های جانبی در زنجیرهای پلی اتیلن و کاهش بلورینگی است.

در آلیاژ پلی اتیلن با EVA شبکه‌ای دو پیک ذوب مشاهده می‌شود. این دو پیک ایجاد دو ساختار بلوری مجزا را در اثر شبکه‌ای کردن نشان می‌دهند. وجود گروهای سیلان (علاوه بر گروهای وینیل استات) باعث بی‌نظمی در فرایند بلورینگی می‌شود.

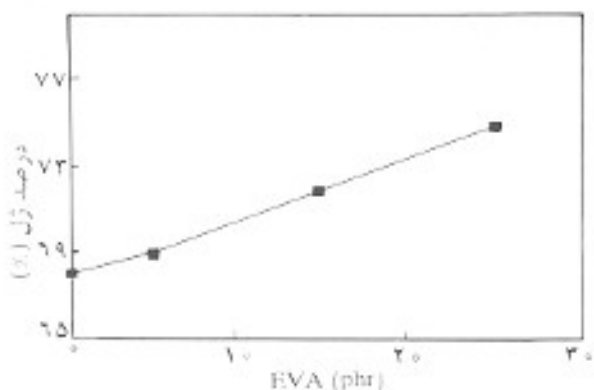
در شکل ۶ نمودار TGA نمونه‌های تهیه شده آورده شده است.

شکل ۶- اثر EVA و شبکه‌ای شدن بر رفتار تخریب پلی اتیلن.

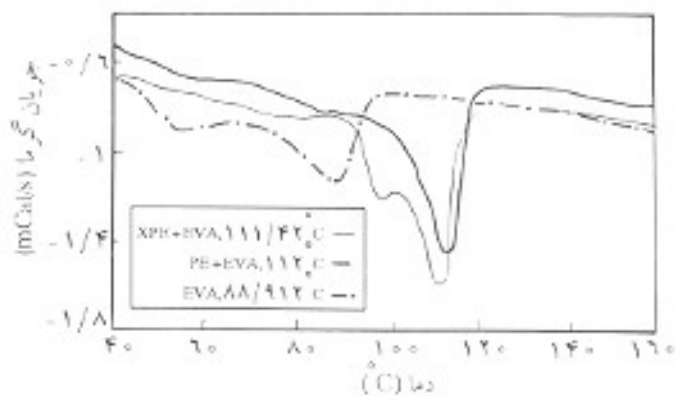
همان طور که دیده می‌شود EVA دارای فرایند تخریب دو مرحله‌ای است. مرحله اول تخریب در دمای 240°C و مرحله دوم تخریب در دمای 455°C شروع شده است. در آلیاژ پلی اتیلن و EVA فرایند تخریب تقریباً یک مرحله‌ای است. در اثر افزودن EVA شروع تخریب در دمای پایتتری نسبت به پلی اتیلن اتفاق می‌افتد. در اثر شبکه‌ای کردن دمای حداکثر سرعت تخریب از 240°C به 416°C افزایش می‌یابد. این افزایش به دلیل تشکیل ساختار شبکه‌ای سه بعدی پایدار و ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیرها در اثر شبکه‌ای کردن است.

اثر EVA روی مقدار ژل

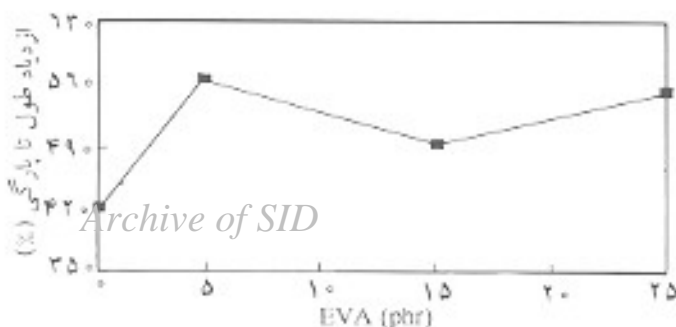
در شکل ۷ نمودار تغییرات درصد ژل برحسب مقدار EVA نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، افزودن EVA باعث می‌شود که تعداد شاخه‌های جانبی زیاد شده و میزان بلورینگی پلی اتیلن کاهش و فاز بی‌شکل افزایش یابد. در نتیجه، میزان نفوذ آب به درون ساختار پلیمری بیشتر شده و واکنشهای هیدرولیز و تراکم بیشتری انجام می‌شود.



شکل ۷- نمودار تغییرات درصد ژل با افزایش مقدار EVA.



شکل ۵- اثر EVA و شبکه‌ای شدن بر رفتار ذوب پلی اتیلن.



شکل ۱۰- اثر مقدار EVA روی ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن شبکه‌ای.

می‌شود که درصد ازدیاد طول تا پارگی از ۳۹.۵ به ۴۷.۰ درصد افزایش یابد (شکل ۱۰). دلیل این امر ازدیاد طول تا پارگی زیاد EVA نیست به پلی اتیلن است که باعث لغزش بیشتر زنجیرها روی همدیگر می‌شود.

نتیجه‌گیری

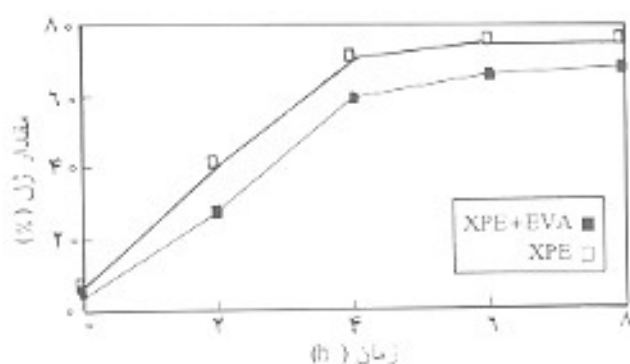
دمای ذوب پلی اتیلن با افزایش EVA کاهش می‌یابد. در اثر شبکه‌ای کردن پلی اتیلن، دو پیک ذوب در نمودار DSC مشاهده می‌شود که مربوط به ایجاد دو ساختار بلوری در اثر شبکه‌ای کردن است.

با افزودن EVA نقطه شروع تخریب پلی اتیلن در دمای پایین‌تری اتفاق می‌افتد و در اثر شبکه‌ای کردن پلی اتیلن دمای شروع تخریب گرمایی به میزان زیادی افزایش می‌یابد.

افزودن EVA باعث افزایش میزان زل و کاهش زمان بخت می‌شود. با اضافه کردن EVA استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن افزایش می‌یابد. شبکه‌ای کردن باعث بهبود استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی آلیاژ پلی اتیلن با EVA می‌شود. مقدار بهینه EVA برابر ۱۵ phr است.

مراجع

1. Roberts B. E. and Verne S.; Industrial Application of Different Methods of Crosslinking Polyethylene; *Plast. Rubb. Process. Appl.*, **4**, 135-9, 1984.
2. Sultan B. A. and Palmolf M.; Advances in Crosslinking Technology; *Plast. Rubb. Process. Appl.*; **21**, 65-73, 1994.
3. Thomas B. and Bowery M.; Crosslinked polyethylene



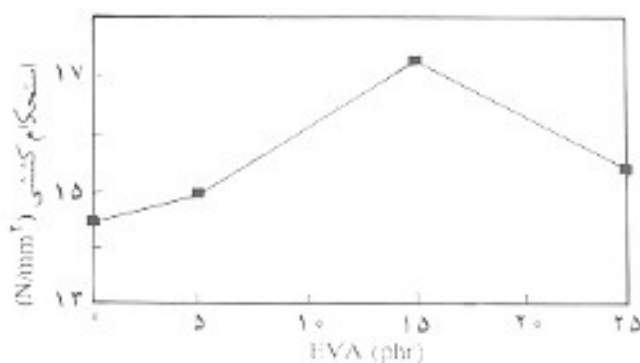
شکل ۸- اثر زمان بخت بر مقدار زل.

و در نتیجه میزان شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد.

در شکل ۸ اثر زمان شبکه‌ای شدن روی مقدار زل برای دو نمونه پلی اتیلن پیوند خورده و آلیاژ پلی اتیلن و EVA پیوند خورده شده با سیلان در دمای ۹۰ °C نشان داده شده است. وجود EVA باعث افزایش سرعت شبکه‌ای شدن می‌شود. دلیل این افزایش، زیاد شدن سرعت نفوذ آب به داخل شبکه پلیمری در اثر وجود EVA است.

خواص مکانیکی

در شکلهای ۹ و ۱۰ به ترتیب اثر EVA روی استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن شبکه‌ای در دمای محیط نشان داده شده است. در شکل ۹ دیده می‌شود که با زیاد شدن مقدار EVA استحکام کششی از $14/5 \text{ N/mm}^2$ به $17/23 \text{ N/mm}^2$ افزایش می‌یابد. افزودن EVA باعث می‌شود که پدیده سخت شدن در اثر کشش (Strain hardening) نقش موثرتری را در استحکام کششی نسبت به بلورینگی داشته باشد. در درصدهای بالای EVA (۲۵ درصد) استحکام کششی مقداری افت می‌کند. این افت به دلیل کاهش بلورینگی در مقادیر EVA بالاست که باعث لغزش آسانتر زنجیرها روی هم می‌شود. افزودن EVA موجب



شکل ۹- اثر مقدار EVA روی استحکام کششی پلی اتیلن شبکه‌ای.

- Properties and Electrical Conductivity for EVA-LDPE Blends; *Polym.*; **34**, 10, 2030-37, 1993.
7. Dutton P. W., Recent Developments in polymers for Wire and Cable; RAPRA Technolog Ltd, 1995.
8. Palmott M., Hjerthberg T. and Sultan B., Crosslinking Reaction of Ethylene Vinyl Silane Copolymers at Processing Temperatures; *J. Appl. Polym. Sci.*; **42**, 11930-1203, 1991.
- Insulations Using the Sioplas Technology; *wire journal*, 88-92, May 1997,
4. ETAL. S. Kinetics of Silane Grafting and Moisture Crosslinking of Polyethylene and Ethylene Propylene Rubber; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 1153-64, 1992.
5. Inoue et al., Power cable; US pat. 5,775,145, Jun. 30, 1998.
6. Ray I. and Khashtgir D., Correlation Between Morphology with Dynamic Mechanical, Thermal, Physicochemical