

تهیه پلی اتیلن دارای پیوندهای عرضی سیلانی: بررسی عوامل موثر بر فرایند پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی

Preparation of Silane Grafting and Crosslinking of Polyethylene: Studies of the Factors Affecting the Grafting and Crosslinking Processes

محمود محراب زاده، جلیل مرشدیان، جلال برزین

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۲۶، پذیرش: ۱۳۹۵/۳/۲۷

چکیده

در این مقاله تهیه پلی اتیلن پیوندخورده با سیلان و ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی در آن و عوامل موثر بر فرایندهای مربوط بررسی و ارزیابی می شود. ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن بسیاری از خواص این پلیمر از جمله خواص گرمایی، الکتریکی، مکانیکی و شیمیایی را به ویژه در دماهای بالا بهبود می بخشد. ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی در پلی اتیلن، با توجه به اینکه نسبت به روشهای دیگر ایجاد پیوندهای عرضی مانند روشهای پروکسیدی و تشعشعی فرایندی ساده تر و کم هزینه تر است، مورد توجه صنایع مخصوصاً کابل سازیها قرار گرفته است. در این بررسی، پس از تهیه پلی اتیلن پیوندخورده با سیلان و ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی در آن، عوامل موثر بر فرایند پیوندزنی و ایجاد پیوندهای عرضی بررسی شده است.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن، سیلان، پیوندزنی، پیوندهای عرضی، مقدار ژل

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

مقدمه

پلی اتیلن از پر مصرف ترین مواد پلیمری در جهان بشمار می رود. این ماده به تنهایی یا همراه با مقاوم کننده های مختلف دارای مقاومت گرمایی خوب، انعطاف پذیری مناسب در دمای کم و مقاومت در برابر اکسایش، پرتوهای فرابنفش (UV)، اوزون و روغن ها و خواص مناسب دیگری است.

پلی اتیلن در حالت جامد دارای ساختاری نیمه بلوری بوده که از نواحی بلوری و بخشهای بی شکل بین آنها تشکیل یافته است. ناحیه بی شکل به علت وجود پیوندهای ضعیف بین مولکولی از نظر مکانیکی ضعیف و در کل باعث تضعیف خواص مکانیکی پلی اتیلن می شود. یکی از راههای بهبود این ضعف ایجاد پیوندهای عرضی است.

با ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن، پیوندهای شیمیایی کووالانسی بین نواحی مختلف آن ایجاد شده و سبب بهبود خواصی چون تغییر شکل گرمایی، سایش، مقاومت شیمیایی، مقاومت در برابر ضربه و شکست تحت تنشهای محیطی، مقاومت در برابر حلالها و مقاومت الکتریکی می شود. بهبود چنین خواصی باعث شده است که پلی اتیلن با پیوندهای عرضی در ساخت کابل های فشار قوی و لوله های انتقال آب داغ، گاز و مواد شیمیایی مصرف شود. به علاوه، پلی اتیلن دارای پیوندهای عرضی در محصولات قابل انقباض گرمایی مانند انواع تیوب، فیلم و درزگیر و عایقها مورد استفاده قرار می گیرد.

پلی اتیلن با پیوندهای عرضی به سه شیوه ناشی، پروکسیدی و سیلانی تهیه می شود. در سالیهای اخیر، تهیه روکشهای پلی اتیلنی کابلها،

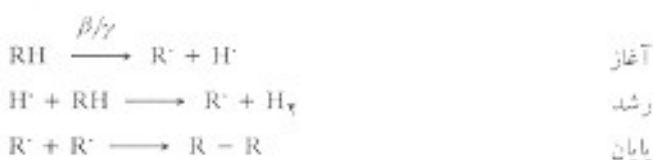
که در آنها به کمک سیلان پیوندهای عرضی ایجاد شده، به علت هزینه کمتر و سادگی فرایند، بطور روزافزون مورد توجه صنایع کابل سازی قرار گرفته است. مناسبانه پلی اتیلن با پیوندهای عرضی در ایران چندان مصرف ندارد و صنایع کابل سازی ایران هنوز از روش پرهزینه پروکسیدی برای روکش دهی کابل های فشار ضعیف و متوسط استفاده کرده و این نوع پلی اتیلن مصرفی خود را از کشورهای دیگر مانند کانادا و ژاپن تهیه می کنند.

روشهای ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن

پیوندهای عرضی در پلی اتیلن با روشهای شیمیایی یا تابشی ایجاد می شود. روش شیمیایی خود به دو دسته پروکسیدی و استفاده از ترکیبات سیلانی تقسیم می شود. در این بخش به بحثی اجمالی پیرامون روشهای یاد شده پرداخته می شود.

ایجاد پیوندهای عرضی به روش تابشی

در روش تابشی برای تهیه رادیکالها از الکترونهای فعال شده (تابشهای بتا) یا از امواج الکترومغناطیس (تابشهای گاما) استفاده می شود [۱] در این روش هیدروژن از زنجیر اصلی پلی اتیلن جدا می شود و رادیکال آزاد تولید می کند. از به هم پیوستن این رادیکالها و ایجاد پیوندهای C-C پلی اتیلن با پیوندهای عرضی تهیه می شود. واکنشهای مربوطه را می توان چنین نشان داد [۲]:



از آنجا که تابشهای گاما طی واکنشهای هسته ای مانند تابش از ایزوتوپ Co^{60} بوجود می آید، کنترل و احاطه بر این سیستمها مشکل است و نمی توان آنها را براحتی قطع یا خاموش کرد.

مهمترین مزیت استفاده از روشهای تابشی برای ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن عدم محدودیت در سرعت اکسروژن است؛ زیرا خطر پخت زودرس در آن وجود ندارد.

از سوی دیگر، برای ایجاد پیوندهای عرضی باید قطعات استوانه ای آنها را به حالت دوار زیر تابش قرار داد با اینکه از چند منبع تابش استفاده کرد و نیز برای شبکه ای کردن مقاطع ضخیم باید ولتاژهای زیادی تولید کرد که از عیوب این روش محسوب می شود [۳].

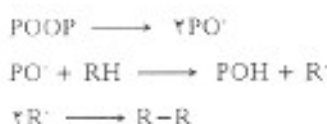
ایجاد پیوندهای عرضی با پروکسیدها

در اواسط دهه ۱۹۶۰ با افزودن پروکسید به پلی اتیلن همراه با

گرمادهی، پیوندهای عرضی ایجاد می شد. مهمترین پروکسید مصرفی در این روش دی کومیل پروکسید (DCP) است.

در این روش پروکسید تحت تاثیر انرژی گرمایی تجزیه شده و به رادیکال تبدیل می شود. این رادیکالهای آزاد در مجاورت زنجیر پلی اتیلن از آن هیدروژن جذب کرده و رادیکالهای آزاد زنجیر پلی اتیلن را تولید می کنند. رادیکالهای پلی اتیلن که از فعالیت بسیار زیادی برخوردارند با یکدیگر وارد واکنش می شوند و پیوندهای عرضی C-C را بوجود می آورند و ساختاری سه بعدی به پلیمر می دهند.

عملکرد پروکسیدها در ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن بدین گونه است [۲]:



ایجاد پیوندهای عرضی با سیلان

در این روش علاوه بر پروکسید به عنوان آغازگر، ماده ای دیگر موسوم به سیلان به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی نیز لازم است.

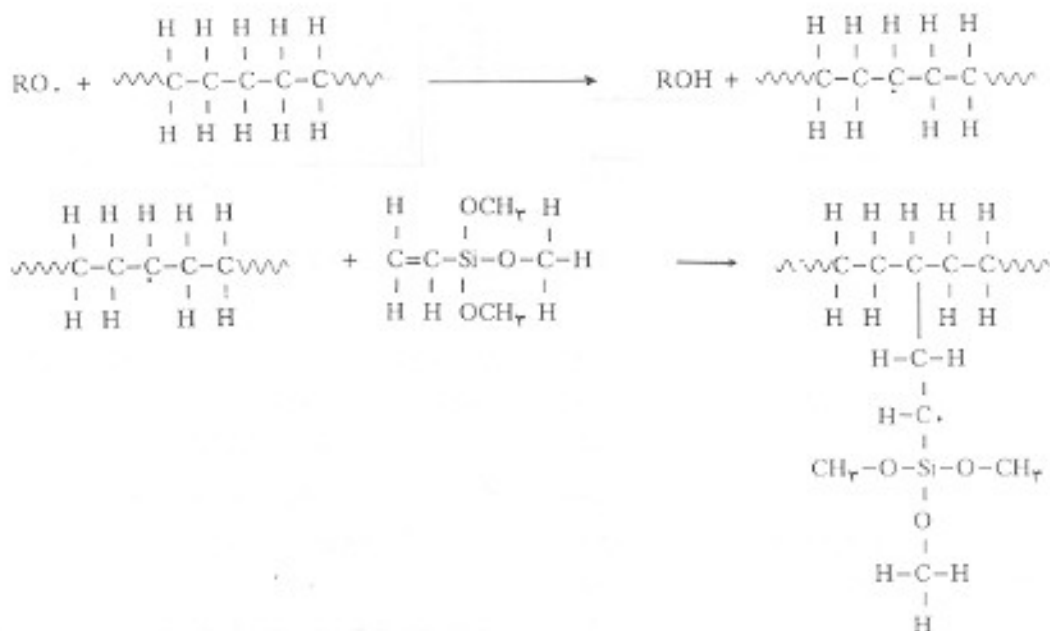
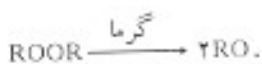
پروکسید باید به نحوی انتخاب شود که در دما و شرایط آمیزه سازی تا آنجا که ممکن است در مذاب پلی اتیلن پراکنده شود و با این کار باعث بکواختی پیوند خوردن گروههای سیلان بر زنجیرهای پلی اتیلن شود.

ترکیبات وینیل آلکوکسی سیلان، به علت داشتن پیوندهای دوگانه و قابلیت ایجاد پیوندهای عرضی با سرعت زیاد، از مناسبترین سیلانها برای این واکنشها بشمار می روند.

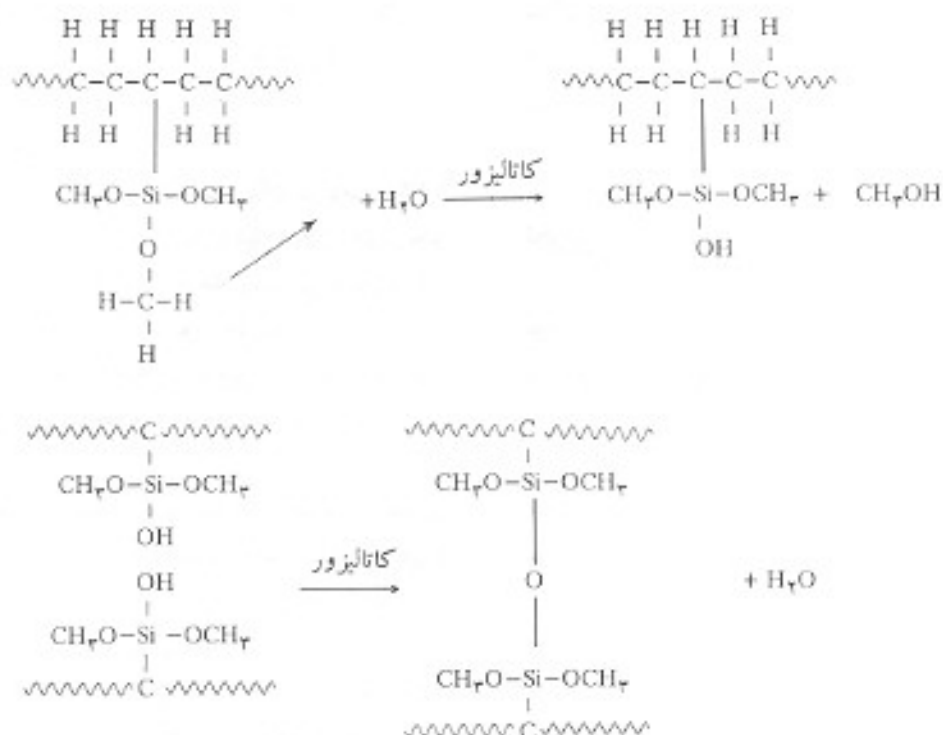
مکانیسم ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن به وسیله سیلان

ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن به وسیله سیلان شامل دو مرحله است [۴]. مرحله اول، پیوند خوردن سیلان به زنجیر پلی اتیلن و مرحله دوم، ایجاد پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلی اتیلن را شامل می شود. در مرحله اول وینیل سیلان روی پلی اتیلن در حالت مذاب پیوند زده می شود. برای انجام این کار، ابتدا بک پروکسید مناسب بر اثر اعمال گرما به رادیکال تبدیل می شود و سپس با گرفتن هیدروژن از زنجیر پلی اتیلن آن را به زنجیر رادیکالی تبدیل می کند. بعد از این مرحله، زنجیرهای رادیکالی با وینیل سیلان واکنش می دهد و پلی اتیلن شامل گروههای Si-O-R را بوجود می آورد.

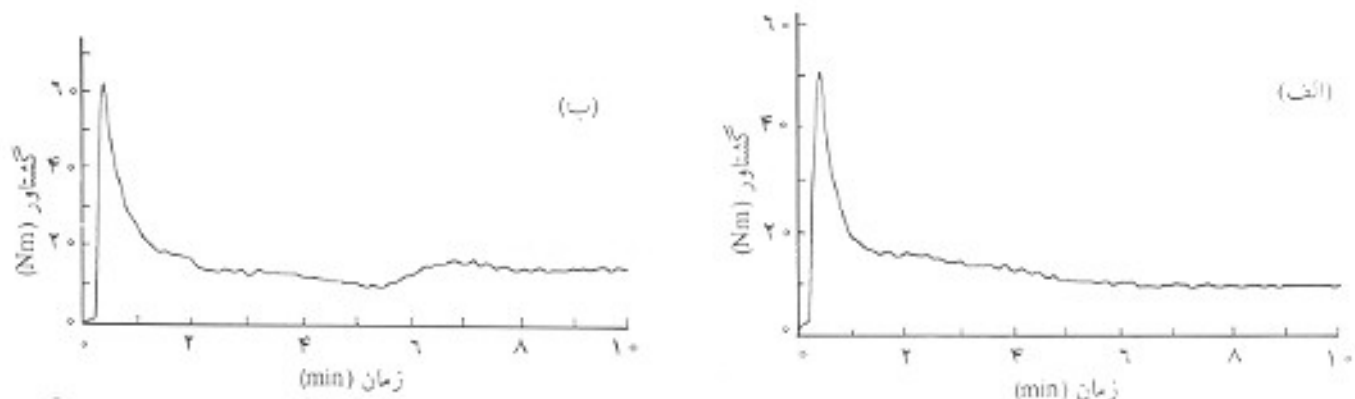
مکانیسم پیوندشدن وینیل سیلان در شکل ۱ نشان داده شده است [۲]. همان گونه که از واکنشها پیداست در ضمن فرایند پیوندشدن



شکل ۱ - مکانیسم پیوندزنی وینیل تری متوکسی سیلان بر زنجیرهای پلی‌اتیلن.



شکل ۲ - عملیات ایجاد پیوندهای عرضی در پلی‌اتیلنهای پیوند خورده.



شکل ۳- تهیه آمیزه: (الف) بدون عمل پیوندزنی و (ب) همراه با عمل پیوندزنی که با افزایش گشتاور همراه است.

فرایند مونوسیل (نک مرحله‌ای)

فرایند مونوسیل (Monosile) توسط BICC و میل‌افر در دهه هفتاد به ثبت رسیده است [۷]. در این روش، تمام اجزای لازم از جمله کاتالیزور متراکم‌کننده، سیلان و پروکسید به پلی‌اتیلن افزوده شده و در یک مرحله در حالت مذاب مخلوط می‌شوند. پیوندهای عرضی در آمیزه موردنظر پس از شکل‌گیری در مجاورت آب یا بخار آب ایجاد می‌شود [۶].

استفاده از اتیلن - سیلان - کوبلیمرها

اخیراً، محدوده جدیدی از پلیمرها با قابلیت ایجاد پیوندهای عرضی سیلانی به نام ویسیکو (Visico) معرفی شده است [۲]. این آمیزه‌ها با افزایش وینیل سیلان به راکتورهای پرفشار تهیه پلی‌اتیلن سبک ساخته می‌شوند.

تجربی

مواد

مواد مصرفی عبارتند از: پلی‌اتیلن سبک ساخت پتروشیمی بندر امام از نوع LH۰۰۷۵ با شاخص مذاب $3g/10min$ و چگالی $919g/cm^3$ ، وینیل تری متوکسی سیلان (دایناسیلان VTMO) به حالت مایع بی‌رنگ با دمای جوش $122^{\circ}C$ ساخت آلمان، دی‌کومیل پروکسید (DCP) با درجه خلوص ۹۸ درصد و دمای ذوب $49^{\circ}C$ ، کاتالیزور از ترکیبات مناسب قلع، ضداکسید گرمایی Felectal H با دمای ذوب $80^{\circ}C$ و دوده از نوع N۵۵۰ ساخت ایران.

روشها و دستگاهها

تهیه آمیزه‌ها به کمک دستگاه مخلوط‌کن داخلی هکس مدل RC ۹۰

رادیکالهای جدید پلی‌اتیلن ایجاد می‌شوند. به همین علت، نیاز به پروکسید اولیه در این واکنشها اندک است. در مرحله دوم، عملیات ایجاد پیوندهای عرضی در آمیزه‌های پیوند خورده، به کمک کاتالیزور مناسب و در مجاورت آب یا بخار آب کامل می‌شود. بدین صورت که پیوندهای Si-OR هیدرولیز شده و بعد از تراکم، پیوندهای O-Si-O را بوجود می‌آورد.

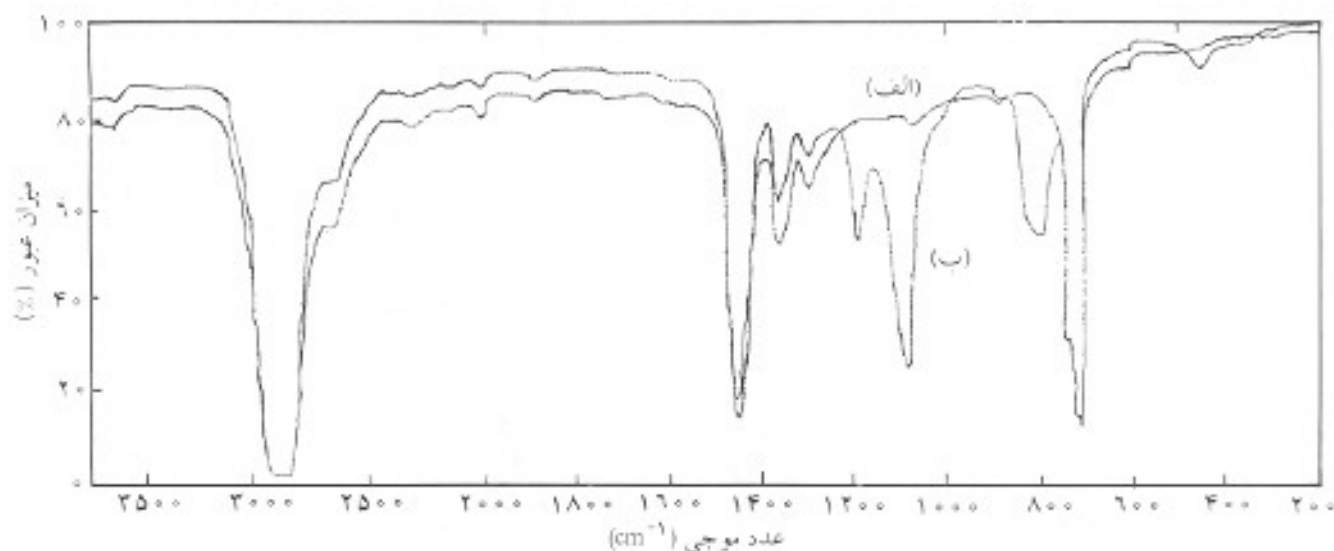
مکانیسم ایجاد پیوندهای عرضی در پلی‌اتیلن پیوند خورده در شکل ۲ آورده شده است [۲].

روتهای تهیه پلی‌اتیلن با پیوندهای عرضی به وسیله ترکیبات وینیل سیلان برای ایجاد پیوندهای عرضی در پلی‌اتیلن با ترکیبات وینیل سیلان دو روش اصلی وجود دارد که به ترتیب درباره آنها بحث می‌شود.

فرایند سیوپلاس (دو مرحله‌ای)

فرایند سیوپلاس (Sioplas) در شرکت داوکورنینگ در دهه ۱۹۶۰ ابداع شده است [۵]. براساس این روش ابتدا وینیل سیلان روی زنجیر پلی‌اتیلن پیوند زده شده و آمیزه پس از مرحله پیوندزنی بصورت دانه نگهداری می‌شود. در مرحله بعد، آمیزه پیوند خورده در حالت مذاب با کاتالیزور متراکم‌کننده مخلوط و شکل داده می‌شود. عملیات ایجاد پیوندهای عرضی پس از این مرحله و در مجاورت آب یا بخار آب صورت می‌پذیرد [۶].

یکی از نکات بسیار مهم در فرایند سیوپلاس حفظ و نگهداری محصول پیوند خورده است. در این محصول، قبل از شکل‌دهی و مصرف، نباید هیچ پیوند عرضی زودهنگامی تشکیل شود. همچنین، تا آنجا که ممکن است باید از ناخالصیهای احتمالی به دور باشد تا در محصول نهایی دارای پیوندهای عرضی نقصی مشاهده نشود. برای کاهش این دو نقص روش دیگری به نام فرایند مونوسیل معرفی شده است.



شکل ۴- طیف IR برداشت شده از نمونه‌ها: (الف) پلی اتیلن و (ب) پلی اتیلن پیوند خورده با سیلان.

می‌گیرد. بعد از عمل استخراج، نمونه‌ها به آون خلاء با دمای 150°C منتقل می‌شوند تا وزن ژل ثابت گردد. به کمک تغییر وزن نمونه قبل و بعد از استخراج، درصد ژل قابل محاسبه است.

نتایج و بحث

شناسایی عمل پیوندزنی

پیوندزنی سیلان بر پلی اتیلن در مخلوط‌کن داخلی، با افزایش گرانیوی همراه است. بدین علت، در نمودار گشتاور- زمان، افزایش گشتاور در حین پیوندزنی مشاهده می‌شود (شکل ۳ الف و ب).

برای آشکارسازی پلی اتیلن پیوندخورده با سیلان، از نمونه طیف IR برداشت و با طیف IR پلی اتیلن خالص مقایسه شده است (شکل ۴). پیک مربوط به گروه آویزان سیلان در عدد موجی 1090 cm^{-1} در طیف IR نمونه تهیه شده کاملاً آشکار است.

الو مقدار سیلان و DCP بر پیوندزنی

با زیاد مقدار سیلان در آمیزه‌ها، میزان پیوند خوردن گروه‌های سیلانی افزایش می‌یابد، اما این افزایش خطی نیست و با اضافه کردن بیش از ۱۵ درصد سیلان تغییر چندانی در میزان پیوند خوردگی مشاهده نمی‌شود (شکل ۵).

انجام شده است. بعد از اختلاط فیزیکی اولیه پلیمر با ضد اکسنده و در مواردی با دوده، آمیزه وارد مخلوط‌کن شده و سپس سیلان به آن افزوده شده است. بعد از اختلاط در دمای زیر 120°C همراه با افزودن DCP به آمیزه، دما تا 200°C افزایش یافته است.

پس از پایان عمل پیوندزنی، نمونه‌ها از دستگاه خارج شده و با دستگاه پرس داغ یا دستگاه تزریق شکل‌دهی شده‌اند. سپس، در نمونه‌های شکل داده شده در مجاورت آب با دماهای مختلف پیوندهای عرضی ایجاد شده است.

برای شناسایی پلی اتیلن پیوندشده با سیلان و بررسی میزان نسبی پیوندزنی، فیلم نازکی از نمونه پیوندخورده به کمک پرس گرم تهیه می‌شود. سپس، سیلانهای آزاد واکنش نداده به کمک استخراج با حلال استون از فیلم جدا می‌شود. طیف نمونه‌های حاصل با دستگاه زیرقرمز تبدیل فوری (FTIR) پروکر مدل 48 و دستگاه IR فلیپس مدل PU 9700 گرفته شده‌است. پیک جذبی در عدد موجی 1090 cm^{-1} به عنوان مشخصه گروه آویزان سیلان بر زنجیر پلی اتیلن معرفی می‌شود.

برای بررسی مقدار نسبی پیوند خوردگی سیلان بر پلی اتیلن از نسبت پیک جذبی در عدد موجی 1090 cm^{-1} به پیک جذبی در عدد موجی 729 cm^{-1} مربوط به ارتعاشهای خمشی CHهای اتیلنی پلی اتیلن استفاده شده است.

برای بررسی چگالی پیوندهای عرضی در نمونه‌ها از معیار درصد ژل استفاده شده است. برای این منظور، ابتدا نمونه خرد می‌شود و به مدت ۱۶ ساعت عمل استخراج در زایلن جوشان انجام

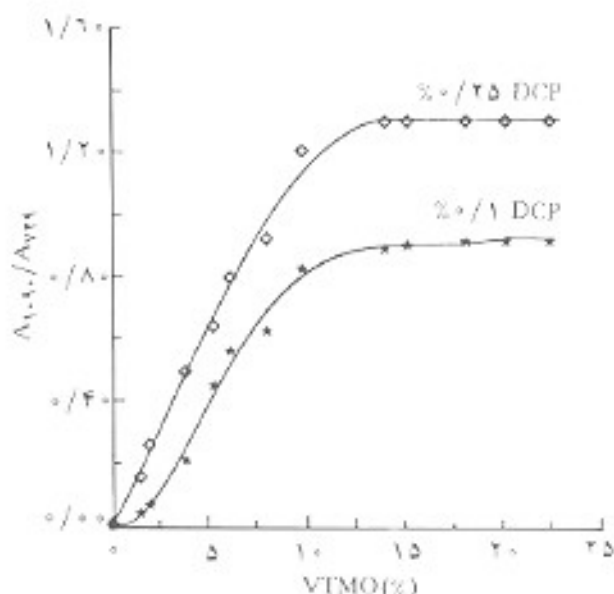
شکل‌دهی شده و آماده ایجاد پیوندهای عرضی می‌شوند. ایجاد پیوندهای عرضی در محیط آب و در مجاورت کاتالیزور موجود در آمیزه انجام می‌گیرد.

اثر مقدار سیلان و DCP بر مقدار ژل

با توجه به شکل ۷، در اثر افزایش درصد سیلان مقدار ژل در نمونه‌های دارای پیوندهای عرضی زیاد می‌شود. این افزایش با روند افزایش مقدار پیوندهای ایجاد شده بر اثر زیاد شدن مقدار سیلان نیز مطابقت دارد.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، افزایش مقدار ژل روندی خطی ندارد و غالباً به صورت نمایی است. با افزایش سیلان، واکنشها تا جایی پیش می‌روند که تقریباً بین تمام زنجیرها پیوندهای عرضی ایجاد می‌شود و زمانی که این پیوندها زیاد شد، سیلانهای موجود نمی‌تواند خود را به نقاط فعال باقیمانده برساند و عملاً وجودی زائد خواهد داشت. پس، افزایش میزان سیلان بیش از حدود ۱۵ درصد بر میزان پیوندهای عرضی و درصد ژل اثر زیادی ندارد و مقدار ژل تقریباً ثابت می‌ماند.

تغییر DCP از ۱٪ به ۲۵٪ درصد باعث افزایش مقدار ژل در نمونه‌ها می‌شود (شکل ۷). این افزایش مقدار ژل را می‌توان به ایجاد رادیکالهای پلی‌اتیلن اولیه بیشتر، پیوند خوردن سریعتر سیلان بر زنجیرها و مسصرف بیشتر آن در زمان کمتر نسبت داد. از آنجا که روند پیوند خوردن سیلانها به زنجیر رادیکالی باید پشت سرهم و بتناوب انجام گیرد و پیوند خوردن سیلان بر زنجیر موجب تولید رادیکالهای دیگر پلیمر می‌شود و از طرفی، خطر ایجاد پیوندهای عرضی زودرس به شیوه پروکسیدی (که موجب غیر یکواختی در سیستم ایجاد پیوندهای عرضی



شکل ۵- اثر مقدار سیلان و DCP بر پیوندزنی.

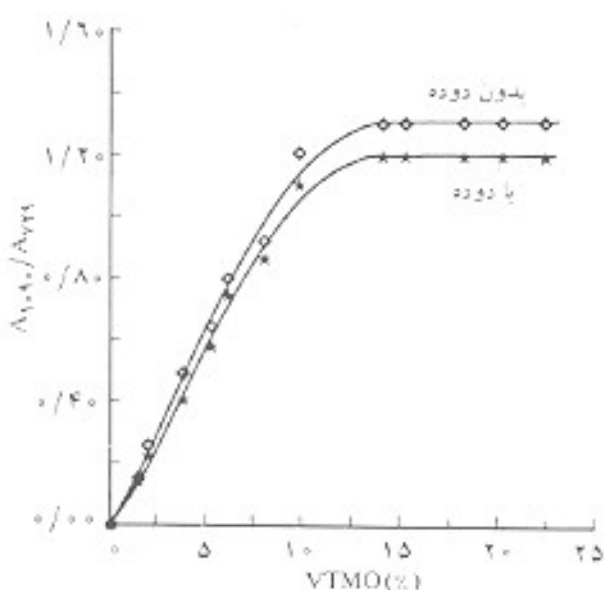
همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار DCP اولیه از ۱٪ به ۲۵٪ درصد، تولید رادیکالهای اولیه پلی‌اتیلن بیشتر شده و نسبت پیک جذب 1090 cm^{-1} به پیک جذبی 824 cm^{-1} در حالت استفاده از DCP به مقدار ۲۵٪ درصد افزایش می‌یابد. بنابراین، میزان پیوند خوردگی گروههای سیلان بر زنجیرهای پلی‌اتیلن در یک زمان معین بیشتر شده است.

اثر دوده بر پیوندزنی

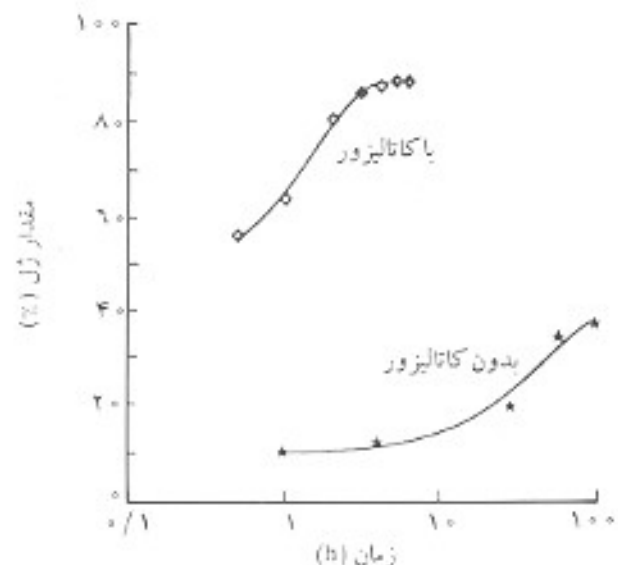
پیوندزنی سیلان برای درصد مشخصی از DCP برای دو نمونه در مجاورت دوده و بدون آن انجام شده و پیکهای جذبی FTIR آنها در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میزان پیوند خوردگی در نمونه‌های همراه با دوده دارای روند کاهشی است. دوده دارای سطحی فعال همراه با عوامل و گروههای شیمیایی مختلف است. این گروهها که از قطبیت زیادی برخوردارند با زنجیرهای پلیمر پیوندهای فیزیکی و شیمیایی ایجاد می‌کنند. در این راستا به نظر می‌رسد که دوده با مصرف مکانهای رادیکالی از یک طرف و ایجاد مانعهای فضایی از طرف دیگر، میزان حمله گروههای سیلان به رادیکالهای پلی‌اتیلن را در یک زمان خاص کاهش می‌دهد و در کل، باعث کاهش میزان پیوند خوردگی می‌شود.

عوامل مؤثر در ایجاد پیوندهای عرضی

پس از مرحله پیوندزنی گروههای سیلان بر زنجیر پلی‌اتیلن، نمونه‌ها



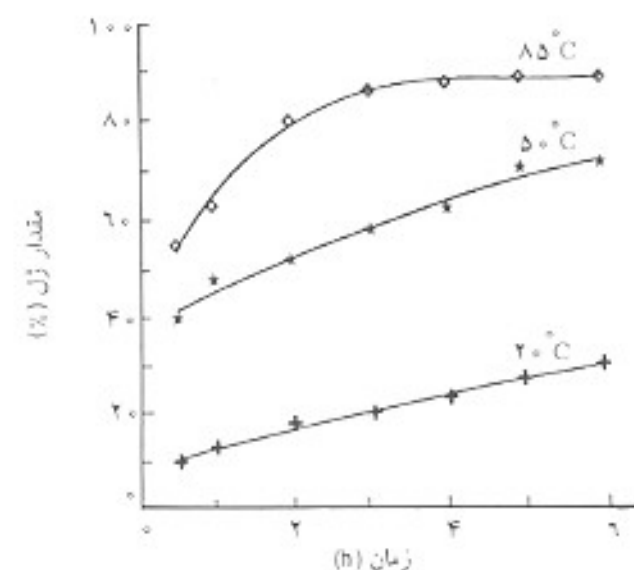
شکل ۶- اثر وجود دوده بر پیوندزنی.



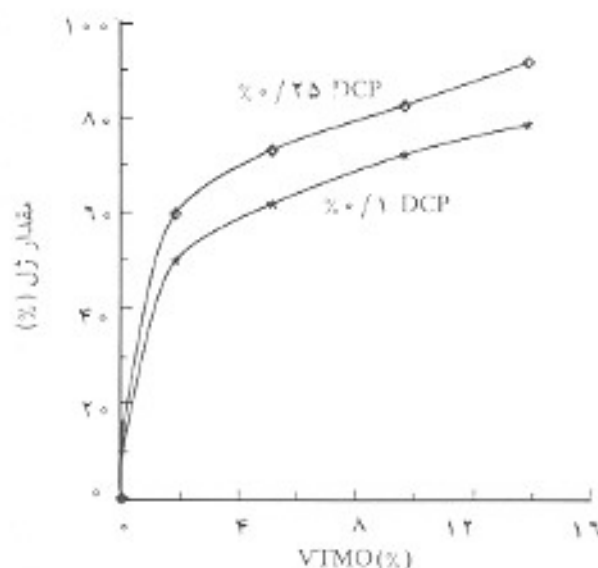
شکل ۹- اثر وجود کاتالیزور بر مقدار ژل در دمای 85°C ، ۹/۶ درصد VTMO و ۰/۲۵ درصد DCP.

پیداست که وجود دوده در نمونه‌های یکسان، کاهش مقدار ژل را در زمانی معین به دنبال دارد.

با ثابت در نظر گرفتن عاملهای دیگر، اثر وجود و نبود کاتالیزور بر سرعت ایجاد پیوندهای عرضی بررسی شده است. نبود کاتالیزور باعث کندی افزایش درصد ژل می‌شود و در زمانی معین وجود کاتالیزور، مقدار ژل بسیار بیشتری را در نمونه‌های یکسان ایجاد می‌کند (شکل ۹). اگرچه نقش واقعی کاتالیزور در این فرایند هنوز ناشناخته



شکل ۱۰- اثر دمای آب بر مقدار ژل ۹/۶ درصد VTMO و ۰/۲۵ درصد DCP.

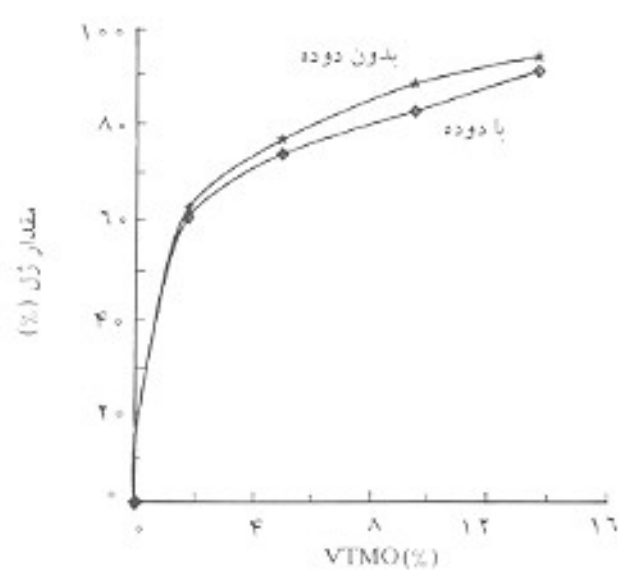


شکل ۷- اثر مقدار سیلان و DCP بر درصد ژل شدن بدون دوده و در دمای 85°C .

سیلانی می‌شود) نیز باید از بین برود، مقدار رادیکالهای اولیه پلی‌اتیلن نباید خیلی زیاد باشد. بنابراین، حداکثر DCP مصرفی در این روش کمتر از ۰/۳ درصد ذکر شده است [۴].

الو دوده و کاتالیزور بر مقدار ژل

همان‌گونه که قبلاً اشاره شد، وجود دوده باعث کاهش میزان پیوند خوردگی سیلان بر زنجیرهای پلی‌اتیلن می‌شود. از شکل ۸ نیز



شکل ۸- اثر دوده بر مقدار ژل شدن در دمای 85°C و ۰/۲۵ درصد DCP.

مجموعی را نشان نمی‌دهد.

افزایش سریع مقدار ژل در لحظات اولیه به علت در هم رفتن سریع گروه‌های سیلانول و ایجاد پیوندهای عرضی زیاد است. با گذشت زمان گروه‌های سیلانول مصرف شده و افزایش چشمگیری در مقدار ژل مشاهده نمی‌شود.

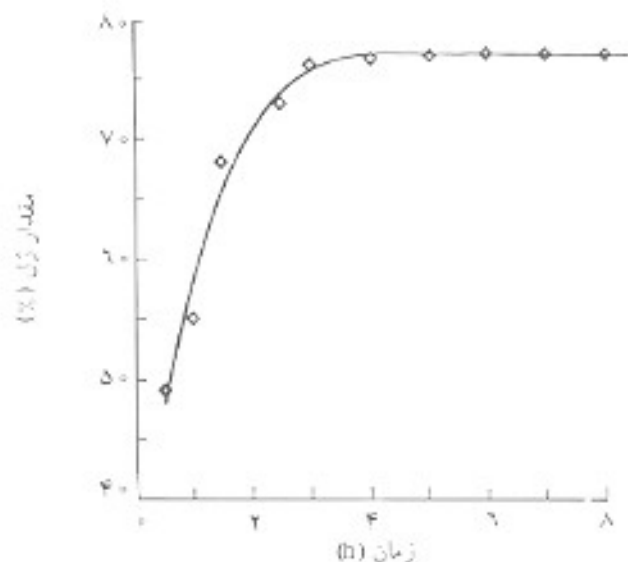
نتیجه‌گیری

- افزایش مقدار سیلان باعث افزایش نسبی میزان پیوند خوردگی در پلی‌اتیلن می‌شود.
- وجود دوده در آمیزه‌ها باعث کاهش میزان پیوند خوردگی سیلان بر زنجیر پلی‌اتیلن می‌شود.
- همان‌گونه که افزایش مقدار سیلان و DCP موجب ازدیاد میزان پیوند خوردگی می‌شود، این عوامل باعث افزایش پیوندهای عرضی نیز می‌شوند.
- وجود دوده باعث کاهش درصد ژل می‌شود که خود نشان‌دهنده کاهش چگالی پیوندهای عرضی است.

- وجود کاتالیزور مناسب بر پایه قلع در آمیزه‌ها زمان ایجاد پیوندهای عرضی را از چند روز به چند ساعت کاهش می‌دهد و افزایش زمان قرار گرفتن نمونه‌ها در مجاورت آب باعث افزایش مقدار ژل می‌شود. در ضمن با افزایش دمای آب تا 85°C مقدار ژل در زمانی معین افزایش می‌یابد.

مراجع

- 1 Qing Y., Wenying X. and Ranby B.; *Polym. Eng. Sci.*; **31**, 22, 1561-66, 1991.
- 2 Duffan P. W.; *Recent Developments in Polymers for Wire and Cable*; Rapra Technology, 1995.
- 3 Qu B. J. and Ranby B.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **48**, 701-9, 1993.
- 4 Sen A. K. et al.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 1153-64, 1992.
- 5 *Fur. Plast. News*; **11**, 31-2, 1976.
- 6 Ludwigshafen H. V.; *Kunststoffe Ger. Plast.*; **82**, 9, 59-61, 1992.
- 7 Swarbrick P.; *Elect. Rev.*; **200**, 4, 23-5, 1977.



شکل ۱۱- اثر زمان بر مقدار ژل در دمای 85°C ، $5/2\%$ درصد VTMO و $5/25\%$ درصد DCP.

است، اما بر اساس نظریه‌های موجود گمان می‌رود که کاتالیزور در کنار آب بطور نسبی هیدرولیز می‌شود و تولید هیدروکسیدی از قلع می‌کند که کاتالیزور اصلی است. تصور می‌شود که این کاتالیزور کمپلکسی با پیوندهای ضعیف Si-O-Sn تشکیل می‌دهد و سپس هیدرولیز گروه‌های آلکوکسی سیلان به سیلانول انجام می‌پذیرد. در مرحله بعد نیز کاتالیزور مربوط با ایجاد واسطه در بین گروه‌های آویران متصل به زنجیر باعث جذب آب و ایجاد پیوندهای Si-O-Si می‌شود.

اثر دمای آب بر مقدار ژل

شکل ۱۰ اثر دمای آب را بر مقدار ژل نمونه‌ای با پیوندهای عرضی نشان می‌دهد. افزایش دمای آب از 20°C به 50°C و پس از آن به 85°C ازدیاد مقدار ژل را در زمانی معین نشان می‌دهد. بنظر می‌رسد که افزایش دمای آب، هیدرولیز آلکوکسی سیلانها را سریعتر می‌کند و در زمانی معین با افزایش دما در نمونه‌های یکسان، افزایش مقدار ژل مشاهده می‌شود.

اثر زمان بر مقدار ژل

همان‌گونه که از شکل ۱۱ آشکار است، برای نمونه‌ای مشخص با گذشت زمان، مقدار ژل از صفر در ابتدای ایجاد پیوندهای عرضی شروع به افزایش می‌کند و پس از حدود چهار ساعت، مقدار ژل تغییر