

# ایجاد پیوند عرضی در پلی اتیلن به روش سیلانی دومرحله‌ای: بررسی اثر آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید بر خواص پلی اتیلن شبکه‌ای

Sioplas Crosslinking of PE: Study the Effect of Alumina Trihydrate and Antimony Trioxide on Properties of XLPE

حامد عزیزی\*، جلیل مرشدیان، حمید صالحی مبارکه  
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵  
دریافت: ۸۱/۶/۲۴، پذیرش: ۸۱/۱۰/۷

## چکیده

استفاده از پلی اتیلن شبکه‌ای در صنعت سیم و کابل روزبه روز در حال گسترش است. یکی از خواص مهم در انتخاب ماده مناسب برای روکش کابل مقاومت آن در برابر اشتعال است که بدین منظور از افزودنیهای مختلف استفاده می‌شود. در این پژوهش، اثر آلومینیم تری هیدرات ( $Al(OH)_3$ ) و آنتیموان تریوکسید ( $Sb_2O_3$ ) روی خواص پلی اتیلن سبک که به روش سیلانی در آن پیوند عرضی ایجاد شده بررسی گردیده است. مشاهده شد که افزودن  $Al(OH)_3$  و  $Sb_2O_3$  باعث افزایش مقدار شاخص اکسیژن حدی می‌شود. با شبکه‌ای کردن پلی اتیلن مقدار این شاخص افزایش می‌یابد. در اثر افزودن  $Al(OH)_3$  و  $Sb_2O_3$  به پلی اتیلن استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. با شبکه‌ای کردن افت خواص مکانیکی در اثر این افزودنیها جبران می‌شود.

(مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پانزدهم، شماره ۶، صفحه ۲۸۸-۲۸۱، ۱۳۸۱)

## واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن، آلومینیم تری هیدرات،  
آنتیموان تریوکسید، ایجاد پیوند عرضی،  
شاخص اکسیژن حدی

## Key Words

polyethylene,  
alumina trihydrate,  
antimony trioxide,  
crosslinking, limited oxygen index

## مقدمه

بودن دمای کاربرد آن و مقاومت ضعیف آن در برابر شعله است. برای این منظور استفاده از پلی اتیلن شبکه‌ای (دارای پیوندهای عرضی، XLPE) برای روکشهای کابل و سیم مورد توجه زیادی قرار گرفته است. این ماده به سه

پلی اتیلن به دلیل خواص الکتریکی خوب همراه با چقرمگی مکانیکی، مقاومت خوب در برابر مواد شیمیایی، آسانی فرایند و ارزانی یک انتخاب مناسب برای کاربردهای مربوط به سیم و کابل است [۱]. مهمترین نقص این ماده پایین

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: H.Azizi@ipi.ac.ir

افت خواص مکانیکی محصول می‌شود. برخی از پژوهشگران خواص این افزودنیها را بررسی کرده‌اند [۳-۶].

در این پژوهش، اثر  $\text{Al}(\text{OH})_3$  و  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  روی خواص مکانیکی، خواص تخریبی و مقدار شاخص اکسیژن حدی پلی اتیلن سبک (LDPE) که به روش سیلانی شبکه ای شده است بررسی می‌شود.

## تجربی

### مواد

مواد مصرف شده در این پژوهش به قرار زیر است:

- پلی اتیلن سبک (LDPE) از نوع Poliran-LF0 200 با چگالی  $0.923 \text{ g/cm}^3$ ، شاخص جریان مذاب  $1/6 \text{ g}/10 \text{ min}$  و دمای ذوب  $114^\circ\text{C}$  محصول مجتمع پتروشیمی اراک،  
- وینیل تری متوکسی سیلان (VTMOS) به شکل مایع بی رنگ با دمای جوش  $123^\circ\text{C}$  و چگالی  $0.97 \text{ g/cm}^3$  محصول شرکت سیلوتوی آلمان،

- دی کیومیل پروکسید (DCP) با خلوص ۹۸ درصد، چگالی  $1.02 \text{ g/cm}^3$  و دمای ذوب  $49^\circ\text{C}$  ساخت شرکت هرکولس،

- آنتیموان تریوکسید با فرمول شیمیایی  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  به شکل پودر سفیدرنگ نامحلول در آب با چگالی  $5.2 \text{ g/cm}^3$  و دمای ذوب  $655^\circ\text{C}$ ،

- آلومینیم تری هیدرات (ATH) با فرمول شیمیایی  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  به شکل پودر سفیدرنگ نامحلول در آب با چگالی  $2.42 \text{ g/cm}^3$  و دمای تجزیه  $220^\circ\text{C}$  محصول مرک،

- ضد اکسنده نوع فنولی با نام تجاری ایرگانوکس ۱۰۱۰ با دمای ذوب  $120^\circ\text{C}$  محصول شرکت سیباگایگی،

- کاتالیزور دی بوتیل دی لوریت (DBTDL) با دمای جوش  $205^\circ\text{C}$  و چگالی  $1.4 \text{ g/cm}^3$  محصول شرکت Akzo و

- موم پلی اتیلن محصول شرکت هوخست آلمان.

### دستگاهها

برای تهیه آمیزه‌ها از اکسترودر تک پیچه تکه ای با  $L/D$  برابر ۳۱ ساخت شرکت ایرانی مانوک استفاده شد. دستگاه کشش اینسترون مدل ۶۰۲۵ ساخت انگلستان برای بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها مطابق استاندارد ASTM D ۶۳۸ و دستگاه تجزیه گرمائزنی (TGA) مدل ۱۵۰۰ ساخت شرکت Polymer Laboratory انگلستان برای بررسی رفتار تخریبی نمونه‌ها بکار گرفته شد.

روش پروکسیدی، تابش دهی و سیلانی شبکه ای می‌شود. با شبکه ای کردن ماکسیمم دمای کاربردی پلی اتیلن افزایش می‌یابد. همچنین، پدیده درختی شدن که حاصل اثر متقابل الکتریسته و رطوبت است برای پلی اتیلن شبکه ای بسیار کمتر از پلی اتیلن خالص مشاهده می‌شود. از میان روشهای مختلف شبکه ای کردن پلی اتیلن، روش سیلانی دومرحله‌ای (سیوپلاس) به دلیل آسانی فرایند و عدم نیاز به تجهیزات گرانقیمت و خواص خوب محصول نهایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

از دیگر خواص مطلوب در کابلها، مقاومت خوب در برابر شعله و همچنین تولید دود کم و گازهای سمی در هنگام سوختن است. برای این منظور از بازدارنده‌های اشتعال که معمولاً آمیزه‌های هالوژن داراند استفاده می‌شود. به دلیل سمیت و آثار بد زیست محیطی و قیمت بالای آمیزه‌های هالوژن دار استفاده از ترکیبات غیرهالوژنی مورد توجه فراوان قرار گرفته است. این مواد معمولاً اکسیدهای فلزی مانند آنتیموان تریوکسید، آلومینیم تری هیدرات و منیزیم هیدروکسیداند. استفاده از اتیلن وینیل استات (EVA) به همراه مقادیر زیادی آلومینیم تری هیدرات و روی بورات و استفاده از ترکیبات کلسیم/منیزیم و ترکیبات آهن برای کاهش دود در آمیزه‌های روکش کابل معمول است [۲].

معمولاً مکانیسم اثر بازدارنده‌های اشتعال به پنج دسته تقسیم می‌شود:

- تغییر شیمی فرایند تفکافت (پیرولیز)، بطوری که مواد غیر فرار بیشتری تولید و مقادیر کمتری گازهای قابل اشتعال حاصل گردد.

- کاهش شار گرمایی از شعله به پلاستیک جامد که موجب کاهش سرعت تفکافت و تولید گازهای قابل اشتعال می‌شود. این مکانیسم مستلزم استفاده از پرکننده‌های غیر آلی در پلاستیک است که در صورت قرار گرفتن آن در معرض شعله لایه ای از پرکننده روی سطح پلاستیک تشکیل می‌شود و مانند سدی در برابر جریان گرما به سوی پلیمر عمل می‌کند.

- آزاد کردن گازهای بی اثر (مانند بخار آب) که غلظت گازهای آتشگیر را در محیط کاهش می‌دهد.

- جذب گرمای حاصل به وسیله واکنشهای گرماگیر که گرمایی را که موجب تخریب پلاستیک می‌شود جذب می‌کند (هیدروکسیدهای فلزی).

- تولید مواد شیمیایی که اثر آنها بر واکنش سوختن، شعله را خفه می‌کند.

در هنگام استفاده از هیدروکسیدهای فلزی برای بالا بردن مقاومت در برابر شعله نیاز به استفاده از مقادیر زیاد این پرکننده هاست. این امر باعث

## روشها

## تهیه آمیزه‌ها

برای بررسی اثر دو بازدارنده اشتعال آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید، ابتدا این مواد به مدت ۱۲ ساعت در  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده شدند تا کاملاً رطوبت‌گیری شوند. سپس، مقادیر ۱۰، ۲۰ و ۳۰ phr از این افزودنیها انتخاب شد. برای این منظور ابتدا این مواد با پلی اتیلن به صورت دستی مخلوط شده و به داخل اکسترودر منتقل شد. نیمرخ دمای اکسترودر  $130^{\circ}\text{C}$  تا  $190^{\circ}\text{C}$  بود. مخلوط پلی اتیلن با بازدارنده اشتعال به صورت گرانول جمع‌آوری شد. سپس، عمل پیوندزنی سیلان با افزودن سیلان و پروکسید در داخل اکسترودر با نیمرخ دمای  $130^{\circ}\text{C}$  تا  $210^{\circ}\text{C}$  انجام شد. در تمام آمیزه‌ها مقدار سیلان و پروکسید ثابت و به ترتیب برابر  $1/5$  و  $0/15$  phr است. پلی اتیلن پیوند خورده حاصل در مرحله بعد با کاتالیزور پیمانان اصلی (مسترچ) که دارای ضد اکسنده و کاتالیزور بود مخلوط شده و به داخل اکسترودر خوراندن شد. ترکیب حاصل به شکل گرانول جمع‌آوری شده و سپس نمونه‌ها برای آزمونه‌های مختلف شکل دهی و پخت شدند. شرایط شکل دهی و پخت نمونه‌ها در مقاله قبلی آمده است [۷].

## آزمونها و بررسی خواص

برای اندازه‌گیری میزان اشتعال‌پذیری و اثر بازدارنده‌های اشتعال روی پلی اتیلن از روش اندازه‌گیری حداقل اکسیژن مورد نیاز برای سوختن استفاده شد. روش کار بر اساس استاندارد ASTM D 2۸۶۳ است. در این روش حداقل اکسیژن لازم در یک مخلوط نیتروژن و اکسیژن برای سوختن ۲ اینچ یا زمان ۳ دقیقه از سوختن نمونه بر حسب درجه به عنوان شاخص اکسیژن حدی (limited oxygen index, LOI) در نظر گرفته می‌شود. نمونه‌های مورد استفاده به شکل نوار با طول ۱۵ cm، پهنای ۵ cm و ضخامت ۲ cm است.

مقدار ژل در نمونه‌های پخت شده مطابق استاندارد ASTM D ۲۷۶۵ اندازه گرفته شد. برای این منظور مقدار  $10/3$  از نمونه‌های ریز شده به یک قفس توری وزن شده با مش ۱۲۰ منتقل شد و در دستگاه رفلکس در درون زایلن جوشان به مدت ۱۶ ساعت قرار داده شد. سپس به مدت ۵ ساعت نمونه‌ها در آون خلاء تحت دمای  $150^{\circ}\text{C}$  و خلاء  $85\text{ mmHg}$  قرار گرفت. با اندازه‌گیری وزن قفس دارای نمونه‌ها قبل و بعد از آزمایش درجه ژل مطابق با معادلات زیر محاسبه شد:

$$(1) \quad 100 \times \text{وزن اولیه} / \text{مقدار کاهش وزن} = \text{درصد استخراج}$$

$$(2) \quad \text{درصد استخراج} - 1 = \text{درصد ژل}$$

## نتایج و بحث

## بررسی خواص آتشگیری

همان‌طور که اشاره شد، برای بررسی خواص آتشگیری از شاخص اکسیژن حدی استفاده شد که معیاری برای تخمین آتشگیری نسبی مواد پلیمری است. با توجه به اینکه در حدود ۲۱ درصد هوارا اکسیژن تشکیل می‌دهد، موادی که LOI آنها بزرگتر از ۲۱ است در هوا نمی‌سوزند. از آنجا که اعمال شرایط آزمایش باید دقیق باشد، بنابراین LOI نمی‌تواند معیار مطلق برای تعیین میزان آتشگیری یک پلیمر باشد. در جدول ۱ انواع نمونه‌های تهیه شده و میزان LOI آنها آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، آمیزه ۲ که پلی اتیلن شبکه‌ای است مقدار LOI بیشتری از پلی اتیلن خالص دارد. به عبارت دیگر، شبکه‌ای کردن پلی اتیلن باعث شده است که مقاومت در برابر آتشگیری افزایش یابد. بطور کلی، مکانیسم سوختن پلاستیکها تقریباً باهم مشابه است. بدین ترتیب که پلاستیکها وقتی در معرض گرمای کافی قرار می‌گیرند ساختار پلیمری آنها تخریب شده و گازهای فرار تولید می‌کنند. این گازها گرما را از شعله به پلاستیک منتقل می‌کنند و در نتیجه موجب تفکافت بیشتر پلاستیک و تولید بیشتر گازهای آتشگیر می‌شوند. برای بالا بردن مقاومت در مقابل آتشگیری دو راه کلی وجود دارد:

- جلوگیری از انجام واکنش تخریب گرمایی یا کند کردن آن و

- انتقال و تغییر جهت واکنش تخریب در سایر جهات.

در اثر شبکه‌ای کردن، پیوندهای عرضی بین زنجیرها ایجاد می‌شود. این نوع پیوندها از نوع کووالانسی بوده و از مقاومت بهتری در مقابل تخریب برخوردارند، بنابراین در اثر شبکه‌ای کردن پایداری پلیمر افزایش می‌یابد و در نتیجه، انرژی گرمایی بیشتری برای انجام واکنش تخریب در پلی اتیلن لازم است و به همین مقدار اکسیژن مورد نیاز برای سوختن هم افزایش می‌یابد.

از جدول ۱ مشاهده می‌شود که افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید در مقدار ۳۰ phr باعث افزایش LOI می‌شود. در مقادیر ۱۰ و ۲۰ phr مشاهده می‌شود که تغییر چندانی در مقدار LOI مشاهده نمی‌شود. همان‌طور که گفته شد، برای بهبود کارایی هیدروکسیدهای فلزی استفاده از مقادیر زیاد آنها لازم است.

مقایسه آمیزه‌های ۶ و ۱۰ با آمیزه‌های ۱ و ۲ نشان می‌دهد که شبکه‌ای کردن همراه با افزودن بازدارنده اشتعال باعث بهبود مقاومت در مقابل اشتعال‌پذیری می‌شود.

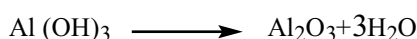
هیدروکسیدهای فلزی معمولاً در اثر واکنش گرم‌گیر در هنگام گرمادهی تجزیه شده و آب و اکسیدهای فلزی را به وجود می‌آورند.

جدول ۱ - مقدار شاخص اکسیژن حدی آمیزه های تهیه شده.

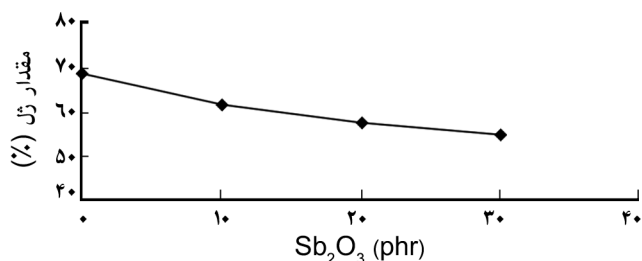
LOI (%)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (phr)	ATH (phr)	VTMOS (phr)	LDPE (phr)	آمیزه
۱۷	۰	۰	۰	۱۰۰	۱
۲۰/۴	۰	۰	۷۵	۱۰۰	۲
۲۲	۰	۳۰	۰	۱۰۰	۳
۱۹/۷	۰	۱۰	۷۵	۱۰۰	۴
۲۱	۰	۲۰	۷۵	۱۰۰	۵
۲۴	۰	۳۰	۷۵	۱۰۰	۶
۱۸	۳۰	۰	۰	۱۰۰	۷
۱۹	۱۰	۰	۷۵	۱۰۰	۸
۲۰	۲۰	۰	۷۵	۱۰۰	۹
۲۲	۳۰	۰	۷۵	۱۰۰	۱۰
۲۶	۱۵	۱۵	۷۵	۱۰۰	۱۱

شیشه‌ای نفوذنا پذیر در سطح قطعه پلیمری تشکیل می‌شود. در ضمن، با توجه به واکنش تفکافت می‌توان گفت که ذوب گرماگیر این ماده در ۶۵۸°C باعث اتلاف گرمای واکنش شده و در نتیجه سرعت تخریب کاهش می‌یابد و مقدار گرمای بیشتری برای تخریب لازم می‌شود. در اثر افزودن سیلان و شبکه‌ای کردن پلی اتیلن مقدار LOI افزایش می‌یابد که دلیل این امر افزایش پایداری گرمایی پلیمر است. اثر Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی میزان اشتعال پذیری پلیمر کمتر بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> همراه با ترکیبات هالوژن دار بویژه کلر دارای کارایی بالاتری است. از جدول ۱ مشاهده می‌شود که آمیزه ۱۱ که دارای هر دو نوع بازدارنده اشتعال است مقدار LOI بالاتری دارد. این افزایش به دلیل تاثیر همزمان دو مکانیسم مختلف بازدارندگی مربوط به دو نوع بازدارنده اشتعال است.

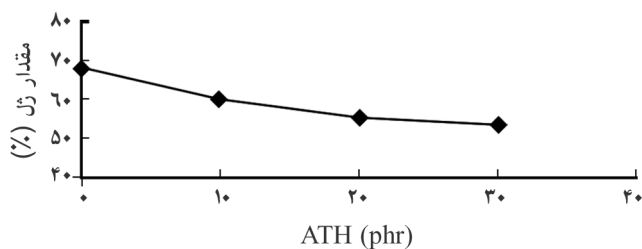
آلومینیم تری هیدرات در دمای ۲۲۰ تا ۲۴۰°C در واکنش آب‌زدایی گرمایی تجزیه شده و ۳۴ درصد وزنی آب تولید می‌کند. مقدار بخار آب آزاد شده باعث می‌شود که از مقدار گازهای آتشگیر کم شده و بر مقدار گازهای غیر آتشگیر افزوده شود. همچنین، تجزیه گرماگیر این ماده باعث می‌شود که گرما از پلیمر گرفته شود و سرعت تخریب کاهش یابد:



افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به پلی اتیلن خالص باعث افزایش مقدار LOI می‌شود. مکانیسم عمل Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> کاملاً مشخص نیست. بنظر می‌رسد که در درصدهای زیاد Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در اثر رقیق شدن فاز جامد پلیمری مقدار مواد قابل اشتعال کم می‌شود. همچنین، در اثر سوختن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> یک لایه



شکل ۲ - نمودار تغییرات مقدار ژل آمیزه های تهیه شده با آنتیموان تری‌اکسید (آمیزه‌های ۸ تا ۱۰).



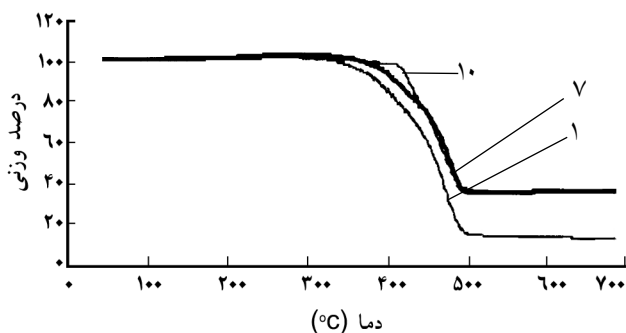
شکل ۱ - نمودار تغییرات مقدار ژل آمیزه های تهیه شده با آلومینیم تری هیدرات (آمیزه‌های ۴ تا ۶).

دارای ATH با نمودار پلی اتیلن خالص نشان می‌دهد که شروع تخریب در اینجا تقریباً مشابه پلی اتیلن خالص و حتی در دمای تقریباً کمتر اتفاق می‌افتد. دلیل این تجزیه زودرس دمای تجزیه پایینتر ATH (حدود  $220^{\circ}\text{C}$ ) نسبت به پلی اتیلن خالص است. اما، همان‌طور که مشاهده می‌شود، تخریب تا دمای حدود  $430^{\circ}\text{C}$  بکندی صورت می‌گیرد. کاهش سرعت تخریب مربوط به تجزیه گرماگیر ATH است که گرما را از پلاستیک می‌گیرد و در نتیجه سرعت تخریب گرمایی کم می‌شود. از طرفی، همان‌طور که دیده می‌شود، مقدار مواد جامد باقیمانده در دمای حدود  $700^{\circ}\text{C}$  برای نمونه دارای ATH حدود ۱۵ درصد است که تقریباً دو برابر مقدار مواد جامد باقیمانده برای پلی اتیلن خالص است. این امر نشان دهنده تولید مواد فرار کمتر در هنگام افزودن ATH است که یک خاصیت مطلوب در انتخاب یک بازدارنده اشتعال است. در نمودار TGA مربوط به پلی اتیلن شبکه‌ای شده دارای ATH تغییر چندانی مشاهده نشد.

در شکل ۴ هم دیده می‌شود که افزودن  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  باعث اندکی زیاد شدن دمای شروع تخریب پلی اتیلن خالص می‌گردد. همچنین، مقدار مواد جامد باقیمانده در دمای  $700^{\circ}\text{C}$  برای پلی اتیلن دارای  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  حدود ۴۲ درصد است که حدود ۳ برابر مقدار مواد باقیمانده برای پلی اتیلن خالص است. دلیل این امر پایداری گرمایی بیشتر  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  و تولید مواد فرار کمتر است.

#### اثر افزودن بازدارنده اشتعال بر خواص مکانیکی پلی اتیلن شبکه‌ای بررسی استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول

در جدول ۲ استحکام کششی، درصد ازدیاد طول تا پارگی و مدول پلی اتیلن خالص (نمونه ۱)، پلی اتیلن شبکه‌ای شده (نمونه ۴)، پلی اتیلن خالص دارای ATH (نمونه ۲)، پلی اتیلن شبکه‌ای شده دارای ATH (نمونه ۵)، پلی اتیلن خالص دارای  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (نمونه ۳) و پلی اتیلن شبکه‌ای شده دارای  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (نمونه ۶) نشان داده شده است. همان‌طور



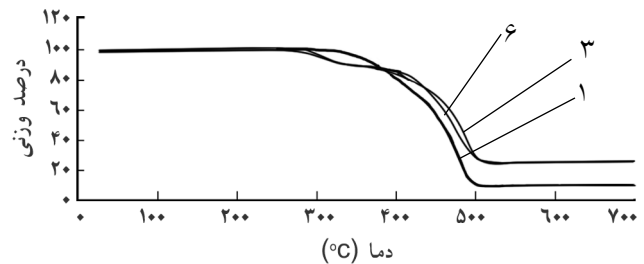
شکل ۴- نمودار تجزیه گرماورزی نمونه‌های ۱، ۷ و ۱۰.

اثر افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تری‌اکسید بر مقدار ژل در شکلهای ۱ و ۲ به ترتیب نمودار تغییرات درصد ژل آمیزه‌های تهیه شده با آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تری‌اکسید آورده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، افزودن این پرکننده‌ها باعث کاهش نسبی درصد ژل می‌شود. نکته قابل توجه این است که حتی با وجود افزودن ۳۰ phr تغییرات درصد ژل چندان زیاد نیست. کاهش نسبی درصد ژل را می‌توان به این صورت توجیه کرد که در اثر افزودن ATH و  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  به پلی اتیلن این پرکننده‌ها بین زنجیرها قرار گرفته و مقدار آب در دسترس زنجیرهای پلیمری و گروه‌های متوکسی سیلان کم می‌شود. با توجه به اینکه میزان شبکه‌ای شدن پلی اتیلن بستگی به مقدار آب موجود در داخل ساختار پلیمری دارد، بنابراین با کم شدن مقدار آب مقدار درصد ژل هم کم می‌شود. از طرفی، ممکن است مقداری از گروه‌های سیلانی جذب پرکننده‌ها شوند و در نتیجه مقدار گروه‌های متوکسی سیلان پیوند خورده کاهش پیدا می‌کند [۸].

از شکلهای ۱ و ۲ دیده می‌شود که درصد ژل با افزایش ATH کاهش بیشتری نسبت به  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  نشان می‌دهد. این امر را می‌توان چنین توجیه کرد که با توجه به اینکه واکنش تجزیه گرماگیر و خروج آب از ATH در دمای کمتری نسبت به  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  اتفاق می‌افتد (نسبت به  $658^{\circ}\text{C}$ ) در دمای فرایند ( $200^{\circ}\text{C}$ ) مقداری آب آزاد می‌شود که به عنوان یک منبع داخلی برای شبکه‌ای کردن تلقی می‌شود. در اثر این شبکه‌ای شدن (هر چند به مقدار کم) نفوذ مولکولهای آب به داخل توده پلیمر مشکل شده و موجب کاهش مقدار ژل در زمان پخت یکسان می‌شود.

#### اثر افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تری‌اکسید بر رفتار تخریب نمونه‌های شبکه‌ای شده

در شکل ۳ نمودارهای TGA آمیزه‌های ۱، ۳ و ۶ و در شکل ۴ نمودارهای TGA آمیزه‌های ۱، ۷ و ۱۰ آورده شده است. مقایسه نمودار پلی اتیلن



شکل ۳- نمودار تجزیه گرماورزی نمونه‌های ۱، ۳ و ۶.

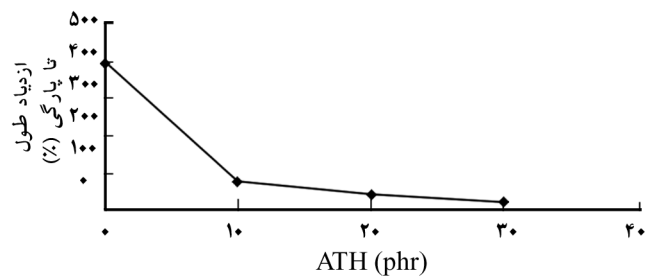
جدول ۲- اثر بازدارنده اشتعال بر خواص مکانیکی نمونه های مختلف.

شماره نمونه*	ATH (phr)	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (phr)	استحکام کششی (N/mm <sup>۲</sup> )	ازدیاد طول تا پارگی (%)	مدول (N/mm <sup>۲</sup> )
۱	۰	۰	۱۲/۲	۵۷۶	۱۴۹
۲	۳۰	۰	۸۴	۲۲/۹۴	۱۶۰
۳	۰	۳۰	۱۰/۵	۴۸	۱۹۰
۴	۰	۰	۱۴/۵	۳۹۵	۱۴۲
۵	۳۰	۰	۱۱/۷	۲۱/۸۵	۲۱۷
۶	۰	۳۰	۱۲/۷	۳۰	۳۵۰
۷	۱۵	۱۵	۱۱/۷	۲۳/۰۶	۲۴۶/۵

\* نمونه های ۱ تا ۳ پلی اتیلن خالص و نمونه های ۴ تا ۷ پلی اتیلن شبکه ای اند.

کاهش شدید ازدیاد طول تا پارگی می شود. شبکه ای کردن باعث می شود که لغزش زنجیرها مقداری مشکلتر شود. بنابراین، مقدار کاهش درصد ازدیاد طول تا پارگی کم می شود. همچنین، با توجه به جدول ۲ دیده می شود که در اثر افزودن ATH مدول افزایش می یابد. دلیل این افزایش، بالا رفتن سختی آمیزه است. در اثر شبکه ای کردن مدول آمیزه به میزان زیادی بالا رفته است.

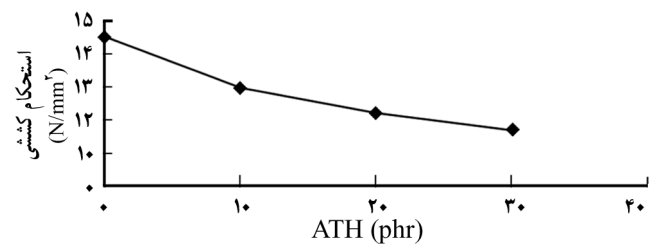
از جدول ۲ دیده می شود که افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به پلی اتیلن باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی می شود. با شبکه ای کردن استحکام کششی مقداری بهبود پیدا می کند و میزان کاهش ازدیاد طول تا پارگی هم کم می شود. همچنین مشاهده می شود که افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> باعث ازدیاد مدول می شود. با شبکه ای کردن مدول به میزان زیادی بالا می رود. در این جدول خواص مکانیکی آمیزه شماره ۱۱ (نمونه ۷) برای مقایسه آورده شده است.



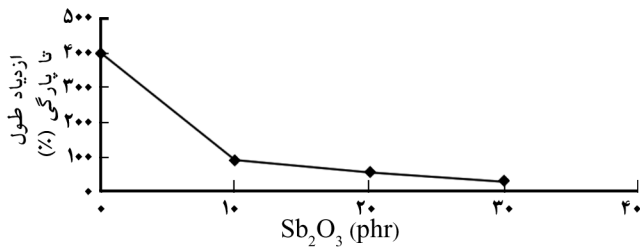
شکل ۶ - نمودار تغییرات ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن شبکه ای با افزودن آلومینیم تری هیدرات.

که مشاهده می شود، در اثر افزودن آلومینیم تری هیدرات استحکام کششی افت پیدا می کند. با توجه به اینکه آلومینیم تری هیدرات جزء پرکننده های تقویت کننده نیست، افزودن آن باعث می شود که در ماتریس پلیمری تخلخلهایی ایجاد شود و در نتیجه گره خوردگیها براحتی باز شوند و نیروی کمتری برای شکست نمونه ها لازم باشد. در اثر شبکه ای کردن، پیوندهای شیمیایی بین گروههای سیلان ایجاد می شوند و میزان پذیرش پرکننده ها هم افزایش می یابد، بنابراین میزان استحکام کششی زیاد می شود.

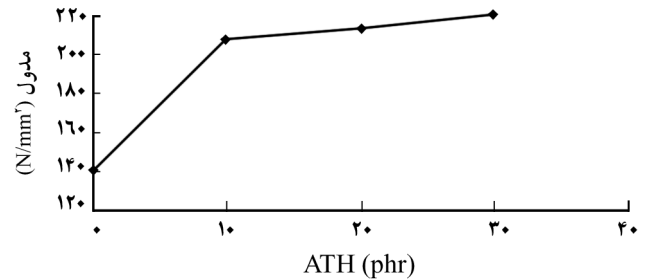
از جدول ۲ مشاهده می شود که افزودن ATH باعث کاهش شدید درصد ازدیاد طول تا پارگی می شود. وجود ATH به عنوان یک عامل خارجی بین زنجیرها ضمن ایجاد تخلخل در ماتریس پلیمری باعث سهولت لغزش زنجیرها، به دلیل وجود فصل مشترک ضعیف بین مواد افزودنی با زنجیرهای پلی اتیلن، در اثر نیروی کششی شده و موجب



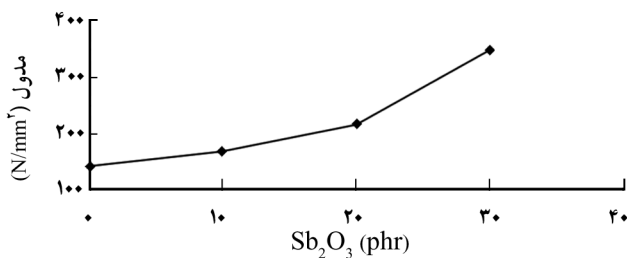
شکل ۵ - نمودار تغییرات استحکام کششی پلی اتیلن شبکه ای با افزودن آلومینیم تری هیدرات.



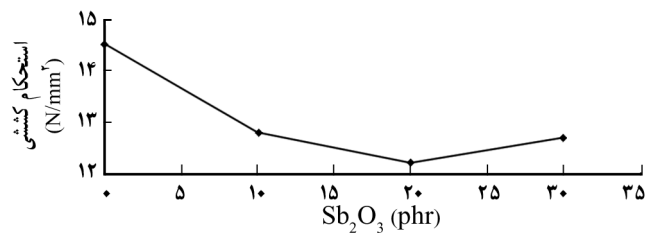
شکل ۹ - نمودار تغییرات ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن شبکه‌ای با افزودن آنتیموان تریوکسید.



شکل ۷ - نمودار تغییرات مدول پلی اتیلن شبکه‌ای با افزودن آلومینیم تری هیدرات.



شکل ۱۰ - نمودار تغییرات مدول پلی اتیلن با افزودن آنتیموان تریوکسید.



شکل ۸ - نمودار تغییرات استحکام کششی پلی اتیلن شبکه‌ای با افزودن آنتیموان تریوکسید.

#### اثر مقدار Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر خواص مکانیکی پلی اتیلن شبکه‌ای

در شکل‌های ۸، ۹ و ۱۰ به ترتیب اثر مقدار Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول پلی اتیلن شبکه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در اثر افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی افت پیدا می‌کند. دلیل این کاهش سهولت افزایش لغزش زنجیرها و باز شدن آسانتر گره خوردگیها در اثر افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است که در نتیجه نیروی کشش کمتری جهت شکستن نمونه لازم است و نمونه زودتر می‌شکند. همان‌طور که از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، مدول با افزایش مقدار Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> زیاد می‌شود. این تغییر به دلیل افزایش سختی در اثر افزودن Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> است.

#### نتیجه‌گیری

- افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید و شبکه‌ای کردن باعث بهبود خواص مقاومت در برابر اشتعال‌پذیری پلی اتیلن می‌شود.

#### اثر مقدار ATH بر خواص مکانیکی پلی اتیلن شبکه‌ای

در شکل ۵ اثر ATH بر استحکام کششی پلی اتیلن شبکه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با زیاد شدن مقدار ATH استحکام کششی افت پیدا می‌کند. با زیاد شدن مقدار ATH، در ماتریس پلیمری تخلخل‌های بیشتری ایجاد می‌شود. افزودن ATH باعث می‌شود که این مواد در بین زنجیرها قرار گیرند و بنابراین نیروی کمتری برای بازکردن گره خوردگیها لازم خواهد بود.

اثر افزودن ATH بر ازدیاد طول تا پارگی پلی اتیلن شبکه‌ای در شکل ۶ نشان داده شده است.

در این شکل دیده می‌شود که افزودن ATH به پلی اتیلن شبکه‌ای باعث کاهش شدید درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. با زیاد شدن مقدار ATH ازدیاد طول تا پارگی کمتر می‌شود.

اثر مقدار ATH بر مدول پلی اتیلن شبکه‌ای در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن ATH باعث افزایش مقدار مدول می‌شود و دلیل این امر افزایش سختی نمونه‌ها در اثر افزودن ATH است.

کردن باعث افزایش مقاومت در برابر تخریب پلی اتیلن می‌شود.  
 - افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید باعث افت خواص مکانیکی پلی اتیلن می‌شود.  
 - با شبکه‌ای کردن میزان افت خواص مکانیکی کمتر خواهد شد.

- برای بهبود مقاومت در برابر اشتعال استفاده از مقادیر زیاد بازدارنده‌های اشتعال لازم است.  
 - ترکیب دو نوع بازدارنده اشتعال باعث بهبود قابل توجه مقاومت در برابر اشتعال پلی اتیلن می‌گردد.  
 - افزودن آلومینیم تری هیدرات و آنتیموان تریوکسید و شبکه‌ای

### مراجع

1. Robert B.E. and Verne S., "Industrial Applications of Different Methods of Crosslinking Polyethylene"; *Plast. Rubber: Proc. Appl.*; **4**, 135-139, 1984.
2. Dufton P.W., "Recent Development in Polymer for Wire and Cable", RAPRA Technology, 1995.
3. Baillet C., and Delfosse L., "The Combustion of Polyolefins Filled with Metallic Hydroxides and Antimony Trioxide"; *Polym. Deg. Stab.*; **30**, 89-99, 1990.
4. Rychly J. and Vesely K., "Use of Thermal Methods in the Characterization of the High-Temperature Decomposition and Ignition of Polyolefins and EVA Copolymers Filled with  $Mg(OH)_2$  and  $Al(OH)_3$  and  $CaCO_3$ "; *Polym. Deg. Stab.*; **30**, 57-72, 1990.
5. Peter R., Hornsby L. and Watson L., "A Study of the Mechanism of Flame Retardance and Smoke Suppression in Polymers Filled with Magnesium Hydroxide"; *Polym. Deg. Stab.*; **30**, 73-87, 1990.
6. Yeh J.T., Yang H.M., and Huang S.S., "Combustion of Polyethylene Filled with Metallic Hydroxides and Crosslinkable Polyethylene"; *Polym. Deg. Stab.*; **50**, 229-234, 1995.
7. مرشدیان جلیل، عزیزی حامد، صالحی مبارکه حمید، شبکه‌ای کردن سیلانی پلی اتیلن به روش دو مرحله‌ای (سیوپلاس): اثر EVA روی خواص پلی اتیلن شبکه‌ای، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال چهاردهم، شماره ۵، صفحه ۲۸۶-۲۸۱، ۱۳۸۰.
8. Liptak P., "Moisture Crosslinking of Unplasticised PVC Filled with Aluminium Hydroxide"; *Int. Polym. Sci. Tech.*; **21**, 8, T/50-T/53, 1994.