

تهیه اسفنج پلی اتیلن دارای پیوندهای عرضی با استفاده از تابش گاما

Preparation of Crosslinked Polyethylene Foam by Using Gamma Ray

محسن دانایی^۱، نسرين شيخ^۲، فرامرز افشار طارمی^{۱*}

۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده پلیمر، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵/۴۴۱۳

۲- سازمان انرژی اتمی، مرکز تابش گاما، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۳۴۸۶

دریافت: ۸۲/۸/۳، پذیرش: ۸۲/۱۱/۲۷

چکیده

در این مقاله، کارایی پیش برنده‌های ایجاد پیوند عرضی در افزایش بازده پیوند عرضی دار شدن با پرتودهی پلی اتیلن بررسی و معلوم شده است که این ترکیبات قابلیت زیادی در افزایش درصد ژل پلی اتیلن دارند. همچنین، اسفنج پلی اتیلن پیوند عرضی دار شده به روش پرتودهی تهیه شد. مقدار عامل پفزا، دمای مناسب و زمان لازم برای تخریب کامل آن معین گردید. در مرحله بعد، از روش قالبگیری فشاری برای تهیه اسفنج استفاده شد. شرایط مناسب برای انجام فرایند از قبیل دما، زمان قالبگیری و فشار پرس معین شد.

واژه‌های کلیدی

اسفنج، پرتودهی با گاما،
ایجاد پیوندهای عرضی، پلی اتیلن،
عامل پفزا

مقدمه

دو روش مرسوم برای تهیه اسفنج پلی اتیلن شبکه‌ای شده (دارای پیوندهای عرضی) وجود دارد [۵]. در روش اول این اسفنج با تجزیه گرمایی عامل شیمیایی نظیر پروکسید و تشکیل رادیکال پیوندهای عرضی در بین زنجیرهای پلیمری ایجاد می‌شود. همچنین، عامل پفزا در اثر

در حال حاضر، انواع مختلف اسفنج پلی اتیلن کاربردهای وسیع و روبه رشدی در صنایع بسته‌بندی، خودرو و عایق‌سازی دارند. اگر پیوندهای عرضی در بین مولکولهای این دسته از مواد ایجاد و آنها شبکه‌ای گردند، خواص مکانیکی و گرمایی بهتری خواهند یافت [۴-۱].

Key Words

foam, gamma irradiation,
crosslinking, polyethylene,
blowing agent

اتمسفری انجام شد،

- سلول گاما ۲۲۰ آزمایشگاهی دارای چشمه پرتوزایی کبالت ۶۰ و سرعت پرتو دهی ۲/۵۷ kGy/h برای پرتو دهی نمونه ها،
- دستگاههای DSC ساخت شرکت متلر و TGA ساخت دو پونت برای بررسی تجزیه گرمایی عامل پفزا،
- میکروسکوپ الکترونی استرئو اسکن ساخت کمبریج با بزرگنمایی ۱۰۰ و ۲۰۰ برابر برای تهیه تصاویر میکروسکوپی و
- رنومتر موئین ساخت شرکت سیست ایتالیا برای بررسی و مقایسه خواص رئولوژیکی نمونه های پلی اتیلن خالص و شبکه ای شده.

روشها

آمیزه سازی در غلتک و در دمای 150°C انجام و پلی اتیلن با عامل پفزا و سایر مواد افزودنی مخلوط شد. جدول ۱ نسبت مواد افزودنی در آمیزه های مختلف را نشان می دهد. سپس، آمیزه های حاصل در دمای 150°C در پرس آزمایشگاهی به ورقه های با ضخامت ۲ mm تبدیل شدند. این ورقه ها در مرحله بعد در سلول گاما ی آزمایشگاهی در معرض پرتو گاما ی کبالت ۶۰ در دمای محیط در دوزهای مختلف قرار گرفتند.

پس از پرتو دهی درصد ژل نمونه ها مطابق با استاندارد ASTM D۲۷۶۵ اندازه گیری شد. بدین ترتیب که نمونه ها بمدت ۱۲ h در زایلن جوشان قرار گرفتند و عمل جداسازی انجام شد. سپس، برای خشک کردن نمونه ها در دمای 150°C در خلأ قرار گرفتند و پس از ثابت شدن وزن آنها و در نتیجه اطمینان از تبخیر کامل حلال، نمونه ها توزین شدند و درصد ژل به شکل زیر محاسبه شد:

$$(1) \text{ (وزن اولیه نمونه) / (وزن اولیه نمونه - وزن ثانویه نمونه) } = \text{درصد سل}$$

جدول ۱- آمیزه های آزمایش شده از نظر مقدار مواد افزودنی.

LDPE	ADCA	DCP	TMPTA	مواد (Phr) آمیزه
۱۰۰	۰	۰	۰	۱
۱۰۰	۱۰	۰	۱	۲
۱۰۰	۱۰	۰	۲	۳
۱۰۰	۱۰	۰	۳	۴
۱۰۰	۱۰	۱	۰	۵
۱۰۰	۱۰	۰/۵	۰/۵	۶

گرما تخریب می شود. در این فرایندها ایجاد پیوندهای عرضی و اسفنجی شدن محصول تقریباً به شکل همزمان انجام می شود [۴-۶].

در روش دوم که یکی از روشهای نوین شبکه ای کردن پلیمرهاست، زنجیرهای پلیمری در معرض پرتو قرار گرفته و با جذب مقدار (دوز) خاصی از انرژی پرتو با مکانیسم رادیکالی شکسته می شوند که در ادامه به یکدیگر متصل شده و دارای پیوندهای بین مولکولی می گردند [۷-۹]. در این روش شبکه ای شدن و اسفنجی شدن همزمان نبوده و پس از تشکیل پیوندهای عرضی به روش پرتو دهی، مرحله تخریب عامل پفزا و انبساط به روش گرمایی انجام می شود. این عدم همزمانی باعث می شود که اسفنج نهایی دارای سطحی صافتر و خواص مکانیکی بهتری باشد [۱۰]. یکی از مهمترین و کلیدی ترین پارامترهای مورد بررسی در شبکه ای کردن با پرتو دهی، مقدار دوز پرتو است. برای دستیابی به درصد پیوندهای عرضی زیاد با مقدار دوز کمتر می توان از مواد افزودنی خاصی استفاده کرد [۱۱].

در این مقاله ابتدا کارایی پیش برنده های ایجاد پیوندهای عرضی (crosslinking promoters) شامل پروکسیدها و مونومرهای چندعاملی در بالا بردن درصد ژل پلی اتیلن در اثر پرتو دهی ارزیابی شد و در ادامه چگونگی تهیه اسفنج پلی اتیلن مورد بررسی قرار گرفت.

تجربی

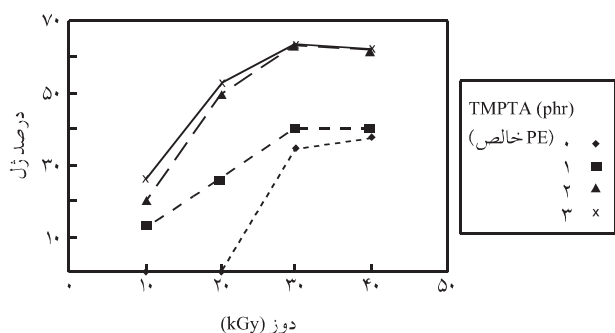
مواد

پلی اتیلن سبک (LDPE) از شرکت پتروشیمی بندر امام و با کد LF۰۲۰۰ تهیه شد. دی کومیل پروکسید (DCP) با خلوص ۹۸ درصد، ۲-اتیل-۲- (هیدروکسی متیل)-۱،۳- پروپان دی ال تری متاکریلات (TMPTA) با خلوص بیش از ۹۰ درصد پایدار شده با ۲۰۰ ppm هیدروکینون، مونومتیل اتر و آزودی کربن آمید (ADCA) با خلوص ۹۸ درصد به ترتیب به عنوان پروکسید، مونومر چندعاملی و عامل پفزا از شرکت مرک تهیه شدند.

دستگاهها

دستگاههای بکار گرفته شده در این پژوهش به قرار زیر است:

- غلتک آزمایشگاهی (two-roll mill) ساخت شرکت کولین به عنوان مخلوط کن،
- دستگاه قالبگیری فشاری ساخت شرکت کولین برای تهیه ورقه از آمیزه ها، در این دستگاه تهیه اسفنج پس از تخریب عامل پفزا و در فشار

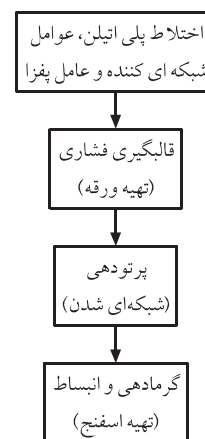


شکل ۱- اثر مونومر چندعاملی بر رفتار ژل شدن LDPE در اثر پرتو دهی با دوزهای مختلف.

قرار می گیرد، لازمه تشکیل اولین مقادیر ژل، رسیدن به درصدی بحرانی از اتصالات زنجیرهای بلند است. بدین معنی که تا غلظت گره های اتصال بین زنجیر به مقدار خاصی نرسد، ژل تشکیل نمی شود [۷]. نتایج این آزمایش نشان می دهد که ۲۰ kGy دوزی است که تا قبل از آن جذب پرتو در پلیمر منجر به ایجاد شاخه های طویل می شود و باعث ایجاد پیوندهای بین مولکولی نمی گردد. افزودن مونومر چندعاملی TMPTA اثر بسزایی در بالا بردن قابلیت ایجاد پیوند عرضی در LDPE به وسیله پرتو دهی دارد.

مطابق شکل ۱ این اثر بیشتر در مقادیر کم عوامل افزودنی یعنی از ۰ تا ۱ phr و از ۱ تا ۲ phr مشاهده می شود. برای آمیزه های دارای ۲ و ۳ phr از مونومر چندعاملی، تفاوت چندانی در رفتار ژل شدن در اثر تغییر دوز پرتو دیده نمی شود. به عبارت دیگر، افزودن بیش از ۲ phr از مونومر چندعاملی TMPTA اثر چندانی بر افزایش درصد ژل ندارد.

استفاده از مواد پیش برنده ایجاد پیوند عرضی باعث می شود تا این ترکیبات به عنوان نقاط اتکا عمل کرده و قبل از رسیدن به درصد شاخه



طرح ۱- مراحل تهیه اسفنج پلی اتیلن.

$$(۲) \quad \text{درصد سل} - ۱ = \text{درصد ژل}$$

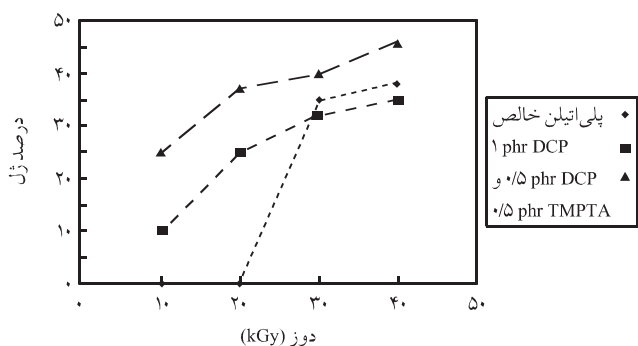
به منظور تعیین شرایط تهیه اسفنج (دما و زمان تخریب عامل پفزا) از روشهای تجزیه گرمایی DSC و TGA استفاده شد. برای تهیه اسفنج، پس از اختلاط مواد با مقدار بهینه و تبدیل این مخلوط به ورقه های با ضخامت ۲ mm، این ورقه ها در معرض پرتو گاما با دوز مناسب قرار گرفتند، سپس، از سلول گاما خارج شده و در دستگاه قالبگیری فشاری در دمای ۲۲۰°C در قالب بسته بمدت ۲/۵ min قرار گرفتند. پس از آن در اثر باز شدن قالب خمیر در فشار امکان انبساط پیدا کرده و اسفنج پلی اتیلن بدست آمد. این مراحل در طرح ۱ بطور خلاصه ارائه شده است.

نتایج و بحث

اثر مواد افزودنی پیش برنده ایجاد پیوند عرضی

برای ایجاد پیوندهای عرضی در اسفنج پلی اتیلن از پرتو گاما استفاده شد و به منظور کاهش دوز مورد نیاز، ترکیباتی به فرمولبندی اضافه گردید. ترکیباتی که به عنوان عوامل پیش برنده ایجاد پیوند عرضی در این کار مورد بررسی قرار گرفتند، مونومر چند عاملی TMPTA و پروکسید از نوع DCP بودند.

اثر مونومر چندعاملی بر رفتار ژل شدن LDPE با تغییر دوز پرتو در شکل ۱ آمده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، در مورد پلی اتیلن خالص در اثر دوزهای کمتر از ۲۰ kGy هیچ ژلی تشکیل نمی شود. زیرا، بطور کلی هنگامی که پلی اتیلن خالص در معرض پرتو



شکل ۲- اثر مشترک DCP و TMPTA بر رفتار ژل شدن LDPE در اثر پرتو دهی با دوزهای مختلف.

مولکولهای آن با یکدیگر در اثر پرتو دهی می شود که طبق نظر بوریلو [۱۱] احتمالاً منجر به عدم شرکت آنها در واکنش ایجاد پیوندهای عرضی می گردد.

شکل ۲ اثر DCP و همچنین وجود مشترک DCP و TMPTA را در آمیزه نشان می دهد. همان طور که از نمودار پیداست آمیزه های دارای DCP در مقایسه با LDPE خالص از قابلیت بیشتری برای شبکه ای شدن در اثر پرتو دهی در دوزهای کم (زیر ۳۰ kGy) برخوردارند. اما این مقدار کارایی تا دوز ۳۰ kGy مطرح است و پس از آن با سرعت کمتری ادامه می یابد.

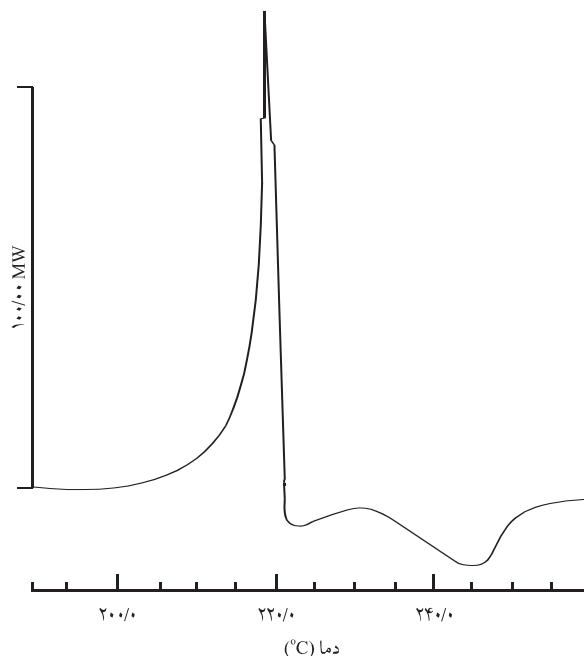
افزودن TMPTA به آمیزه های دارای DCP باعث افزایش درصد ژل در دوز یکسان می شود. بدین ترتیب که آمیزه ۶ یعنی آمیزه دارای ۰/۵ phr از هر یک از دو عامل افزودنی در مقایسه با سایر آمیزه ها دارای درصد ژل بیشتری است. این امر ناشی از اثر همکرداری DCP و TMPTA است.

تعیین شرایط تخریب عامل پفزا (زمان و دما)

از آنجاکه دو مسأله اصلی در تهیه اسفنج، تعیین دما و زمان لازم برای تخریب عامل پفزا است، از این رو برای تعیین دمای تخریب از دستگاه DSC با سرعت گرمادهی ۱۰ °C/min استفاده شد (شکل ۳).

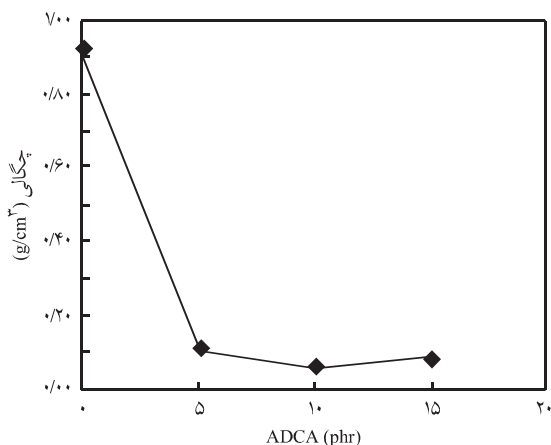
طبق شکل ۳ مشاهده پیک گرماده در دمای ۲۲۰ °C نشانگر آن است که دمای تخریب ADCA برابر با ۲۲۰ °C است. اما به منظور تعیین دقیق زمان تخریب کامل عامل پفزا از روش TGA استفاده شد. با توجه به این مطلب که دمای تجزیه عامل پفزا ۲۲۰ °C است، آزمون TGA به شکل همدمای در دمای یاد شده انجام می شود.

شکل ۴ نمودار TGA عامل پفزا را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می گردد، در این دما پس از گذشت ۲/۵ min عامل پفزا بطور

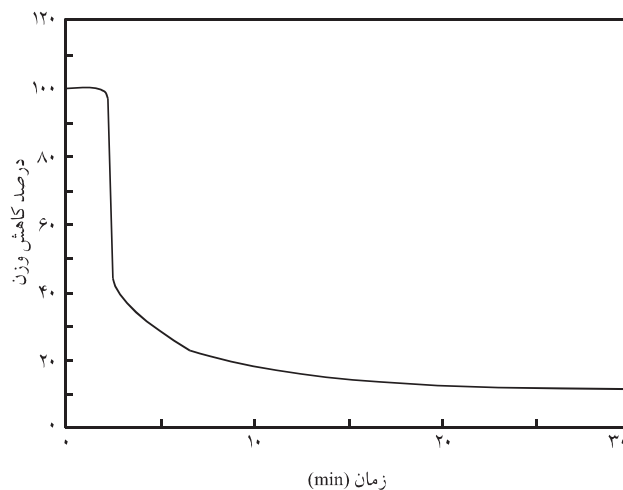


شکل ۳- گرمانگاشت DCS عامل پفزا.

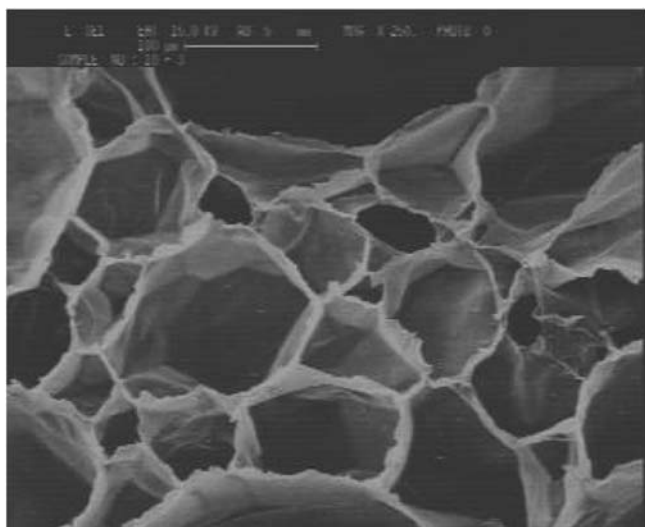
بحرانی در پلیمر پیوندهای عرضی ایجاد کنند. این مسأله بویژه در مورد مونومرهای چند عاملی حائز اهمیت است. متوقف شدن سریع افزایش درصد ژل در دوزهای بیشتر را نیز می توان چنین توجیه کرد که احتمالاً دو پدیده شکست زنجیر و ایجاد پیوندهای عرضی بطور همزمان رخ می دهند که در نمودار به شکل ثابت شدن درصد ژل ظاهر شده است. در توجیه این پدیده که پس از افزایش غلظت مونومر چند عاملی از ۲ به ۳ phr کارایی بیشتری مشاهده نمی شود نیز می توان گفت که زیاد شدن بیش از حد غلظت مونومر چند عاملی باعث درگیر شدن



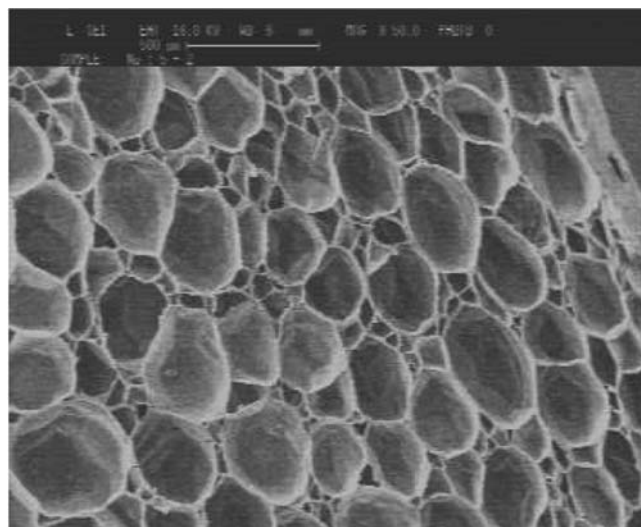
شکل ۵- اثر مقدار عامل پفزا بر چگالی اسفنج در دوز ۳۰ kGy و ۱ phr از مونومر TMPTA.



شکل ۴- گرمانگاشت TGA عامل پفزا در دمای ۲۲۰ °C.



شکل ۸- تصویر SEM اسفنج دارای ۱۵ phr از ADCA با بزرگنمایی ۲۰۰ برابر.

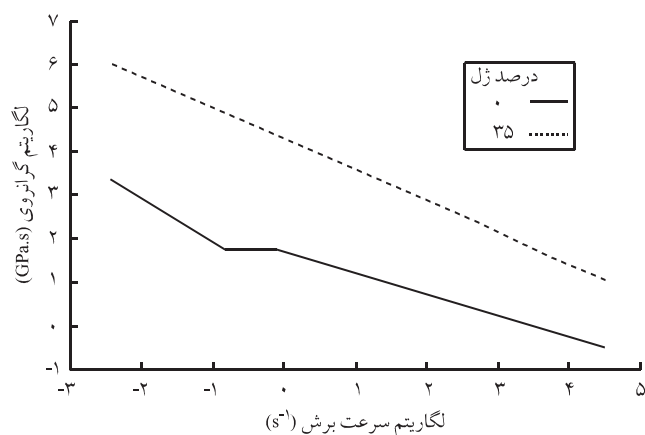


شکل ۶- تصویر SEM اسفنج دارای ۵ phr از ADCA با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر.

اسفنج می شود و این مقدار بهینه عامل پفزا است. زیرا، اگر مقدار عامل پفزا کم باشد، اسفنجی شدن به شکل مناسب رخ نمی دهد و سلولها کوچک و رشد نیافته باقی خواهند ماند و چنانچه مقدار آن از حد معینی تجاوز کند، به دلیل فشار زیاد گاز تولیدی پارگی سلولها رخ می دهد. تصاویر SEM (تصاویر ۶ تا ۸) این امر را تأیید می کنند. همان طور که مشاهده می شود، در تصویر ۶ سلولها اندازه های متفاوتی دارند. در تصویر ۷ سلولها تقریباً به اندازه یکسانی رسیده اند و در تصویر ۸ سلولها بیش از اندازه رشد یافته و در آستانه پارگی قرار گرفته اند.

انتخاب فرمولبندی

به منظور انبساط مناسب اسفنج یا به عبارتی افزایش کشسانی آن، ایجاد

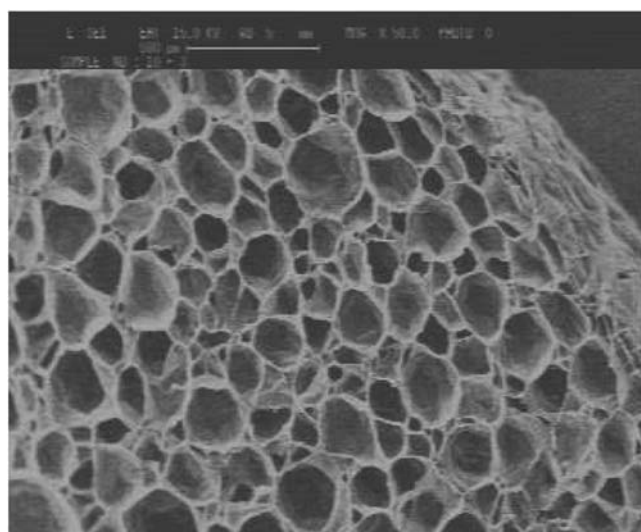


شکل ۹- مقایسه رفتار رئولوژیکی پلی اتیلن خالص و شبکه ای شده در دمای ۲۲۰°C.

ناگهانی شروع به تخریب می کند. افزون بر آن، در حدود ۲۰ درصد مواد باقیمانده از عامل پفزا وجود دارد که در این دما تخریب نمی شود. با توجه به شکل های ۳ و ۴ دمای ۲۲۰°C بهترین دما برای فرایند ساخت اسفنج است. عمل تخریب در این دما در مدت کوتاهی (۲/۵ min) انجام می گیرد.

اثر مقدار عامل پفزا بر تشکیل اسفنج و چگالی آن

شکل ۵ اثر مقدار عامل پفزا بر چگالی اسفنج را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می گردد، افزایش عامل پفزا فقط تا مقدار خاصی باعث کاهش چگالی



شکل ۷- تصویر SEM اسفنج دارای ۱۰ phr از ADCA با بزرگنمایی ۱۰۰ برابر.

مطابقت دارد [۱۲]، با توجه به شکلهای ۱ و ۲، آمیزه ۲ یعنی آمیزه دارای ۱ phr از مونومر چندعاملی با مقدار دوز پرتوی ۳۰ kGy دارای درصد ژلی در همین محدوده است، بنابراین آمیزه ۲ انتخاب شد. همچنین، مقدار عامل پفزا از نوع ADCA در این فرمولبندی ۱۰ phr معین شد تا منجر به ایجاد اسفنجی با ساختار سلول بسته و منظم و با حداقل چگالی شود.

نتیجه گیری

عوامل افزودنی اثر زیادی در بهبود رفتار ژل شدن پلی اتیلن در اثر پرتو دمی نشان می دهند. افزون بر این، وجود مشترک پروکسید و مونومر چندعاملی TMPTA رفتار همکرداری این دو عامل را باعث می شود. برای تولید موفقیت آمیز اسفنج بهینه درصد مونومر چندعاملی TMPTA، ۱ phr و مقدار دوز ۳۰ kGy معین شد.

شرایط فرایند اسفنجی شدن به این شکل معین شد که آمیزه ها بمدت ۲/۵ min در دمای ۲۲۰°C در قالب بسته قرار می گیرند. بدلیل بسته بودن قالب، خمیر پلیمری اجازه انبساط پیدا نمی کند، اما با باز شدن قالب، اسفنجی شدن بطور یکنواخت در محصول آغاز شده و اسفنجی با کیفیت از لحاظ چگالی و ساختار سلولی تهیه می شود.

پیوند عرضی در زنجیر پلیمر لازم است. برای بررسی کشسانی، آزمون رئومتری روی نمونه هایی از پلی اتیلن با درصد ژل متفاوت انجام شد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل دیده می شود، با زیاد شدن درصد ژل گرانشی مذاب به مقدار چشمگیری افزایش می یابد و رفتار آن غیر نیوتونی تر می شود که بیانگر افزایش کشسانی مذاب پلیمری است [۱۳].

بنابراین، اگر پیوندهای عرضی در ساختار پلیمری وجود نداشته باشد یا کم باشد در مرحله انبساط، به دلیل کم بودن گرانشی و نیز کشسانی، مذاب پلیمر تحمل فشار گاز را نداشته، پارگی سلولها و تشکیل یک ساختار سلول باز نامنظم رخ می دهد. از طرف دیگر، افزایش بیش از حد پیوندهای عرضی منجر به تشدید کشسانی مذاب می شود و از این رو انبساط بخوبی انجام نمی گیرد. این مسأله در آزمایشهای انجام گرفته نیز مشاهده شد، به طوری که در نمونه خالص (درصد ژل صفر) پارگی سلولها رخ می دهد و ساختار سلول باز پدید می آید. اما، نمونه های دارای درصد ژل زیاد (بیش از ۵۰ درصد) انبساط خوبی نداشته و محصول اسفنج بدست آمده در حین سرد شدن انقباض می یابد. بدین ترتیب مقدار مناسب درصد ژل برای تهیه اسفنج پلی اتیلن در حد متوسط بین ۳۰ تا ۴۰ درصد معین شد که با نتایج سایر محققان

مراجع

- Kelempner D. and Kurtc F., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Hanser, New York, Chap.3, 1991.
- Saunders J.H. and Hansen R.H., *Plastic Foams*, Marcel Dekker, New York, Chap.1, 1972.
- Rosen S., *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York, Chap.1, 1982.
- Trageser D.A., Crosslinked Polyethylene Foam Processes, *Radiat. Phys. Chem.*, **9**, 261-270, 1993.
- Physically Cross-Linked Polyethylene Foam*, SlimAce.Furukawa Review, No.22, 2002.
- Abe S. and Yamaguchi M., Study of the Foaming of Crosslinked Polyethylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2146-2155, 2001.
- Chapiro A., *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, John Wiley & Sons, New York, Chap.8, 1962.
- Charlby A., *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon, London, Chap.2, 1960.
- Singh A. and Silverman J., *Radiation Processing of Polymers*, Hanser, Munich, Chap.2, 1991.
- Kemmotsu T. and Okada M., Improvement of the Surface of Polyethylene Foamed Sheet by Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, **42**, 97-100, 1993.
- Burillo G. Galician M., Del pilar carreon M., Vazquez M., and Adem E., Crosslinking of Recycled Polyethylene by Gamma Irradiation in the Presence of Sensitizers, *Rad. Phys. Chem.*, **60**, 73-78, 2001.
- Sagane N. and Harayama H., Radiation Crosslinked Polyethylene Foam, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 99-108, 1981.
- Gedde W., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, Chap.6, 1995.