

بررسی سینتیک واکنش ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن سبک به روش پروکسیدی با استفاده از DSC، رئومتر و مخلوط کن داخلی

Kinetic Study of Cross-linking Reaction by Peroxide Method in LDPE Using DSC, a Rheometer and an Internal Mixer

اسماعیل قاسمی*، جلیل مرشدیان

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۱/۳/۲۰ پذیرش: ۸۱/۴/۲۰

چکیده

در این پژوهش، سینتیک ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن سبک (LDPE) بررسی شد. ابتدا، نحوه هایی با درصد وزنی ۰/۵ و ۰/۱۰/۰/۲۰/۰/۳۰ دی کومیل پروکسید (DCP) تهیه گردید و سپس به سه روش متفاوت با استفاده از DSC (نطور تا همدما)، رئومتر و مخلوط کن داخلی هکه (نطور همدما) سینتیک این واکنش بررسی شد. از نتایج بدست آمده از هر سه روش معلوم شد که معادله سینتیک این واکنش از نوع درجه اول است و با تغییر درصد DCP و دمای واکنش درجه آن تغییر نمی کند. از هر سه روش مقادیر ثابت سرعت (ثابت کلی سرعت و $\ln K$) و انرژی فعالسازی بدست آمد. مشاهده شد که سرعت بخت در روش سوم با استفاده از مخلوط کن داخلی به علت اعمال تنش مکانیکی بیش افزایش می یابد و در نتیجه زمان بخت کوتاهتر می شود.

واژه های کلیدی: سینتیک، دی کومیل پروکسید، پلی اتیلن، رئومتر، مخلوط کن داخلی

Key Words: kinetics, di-cumyl peroxide, polyethylene, rheometer, internal mixer

تغییر خواص می توان ارائه داد این است که ایجاد پیوندهای عرضی، سبب تشكیل شبکه سه بعدی و وجود گره خوردهایی باعث افزایش سفتی ماده می شود [۶].

مواد حاصل که به پلی اتیلن با پیوندهای عرضی (PEX) موسوم است، کاربردهای زیادی در صنایع الکتریکی (سمپ و کابل)، لوله (آب داغ)، مواد قابل انقباض گرمایی و اسفنج (تخت کفشه) دارد [۷-۹].

مقدمة
امروزه با استفاده از روش ایجاد پیوندهای عرضی در انواع مختلف پلی اتیلن سعی بر افزایش پایداری گرمایی این ماده در حالت اعمال تنش است که علاوه بر آن، خواص مکانیکی (مقاومت در برابر ضربه، استحکام کششی) و مقاومت در برابر گرمایی، سایش و مواد شیمیایی و تولید ترک دراثر تنشهای محیطی (ESCR) و خواص مکانیکی در دمای های پایین بهبود می یابد [۱-۵]. دلیلی که برای این

* استاد مکاتب، پژوهشگاه پلیمر

HBI system ۹۰ و رنومتر جرخشی ساخت شرکت آلمانی زوینیک مدل ۴۳۰۸ استفاده شده است.

روشها نمونه هایی با ۳، ۲، ۱، ۰/۵ و ۰ درصد وزنی DCP با استفاده از مخلوط کن داخلی با چرخنده از نوع Cam با دور ۶۰ rpm در دمای ۱۱۵°C بدین ترتیب تهیه شد که ابتدا با اضافه کردن پلی اتیلن به دستگاه و اطمینان از ذوب و همگن شدن آن با عملیات سردسازی و حفظ دما (۱۱۵°C) پروکسید اضافه شده و پس از گذشت حدود ۳ دقیقه مخلوط برسرعت از دستگاه خارج و تا انجام آزمایشها بعدی در دمای حدود ۰°C نگهداری شد.

برای انجام آزمایشها همدم از دستگاه رنومتر و مخلوط کن داخلی و برای انجام آزمایشها ناهمدم از DSC استفاده شد. آزمایشها DSC با سرعت ۱۰°C/min در جوینستورن انجام گردید.

اساس نظری

(الف) DSC

مدل ریاضی عمومی برای تشریح سینتیک یک واکنش شیمیایی به صورت زیر است [۱۴]:

$$\frac{dx}{dt} = K(1 - \alpha)^n \quad (1)$$

که در این معادله α درجه واکنش بر حسب (s^{-1}) سرعت واکنش و n کسر واکنش داده و K ثابت کلی سرعت واکنش است. وابستگی سرعت واکنش به دما در معادله بالا به وسیله معادله آریوس بیان می شود:

$$K = k_0 \exp(-E_A/RT) \quad (2)$$

که در این معادله E_A انرژی فعالسازی بر حسب J/mol ، k_0 ضریب نمایی و R ثابت گازهاست.

واکنش ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن یک واکنش گرماده است و عموماً بعد از دمای ذوب پلی اتیلن یک پلی گرماده مطابق شکل ۱ مشاهده می شود. در اینجا تغییرات آنتالپی، به تجزیه پروکسید و در پس آن واکنش ایجاد پیوندهای عرضی وابسته است و هر جزء واکنش داده از پلیمر تغییرات خاصی را در آنتالپی بوجود می آورد که به صورت ریاضی بدین صورت بیان

می شود: سه روش اساسی برای ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن وجود دارد که عبارتند از: روش پروکسیدی [۱۰]، روش سیلانی [۱۱، ۱۲] و روش تابش دهی [۱۳].

از میان روشهای نامبرده روش پروکسیدی به دلیل ایجاد پیوندهای کربن-کربن (C-C) و مسائل اقتضایی از اهمیت خاصی برخوردار است. در این روش با اعمال گرما و تجزیه پروکسید، رادیکالهای فعال پروکسید شکل می گیرد و در مجاورت پلی اتیلن این رادیکالها یک هیدروژن را از زنجیر هیدروکربن جذب کرده و تولید درشت رادیکال می کنند که با بهم پیوستن این درشت رادیکالها پیوند کربن-کربن و پیوندهای عرضی تشکیل می شود.

از آنجاکه در این روش، ایجاد پیوندهای عرضی در فاز مذاب صورت می گیرد، آمیزه های دارای پروکسید باید در دمای پایین فراورش شوند تا از پیش پخت محصول جلوگیری شود، ولی از طرف دیگر در محصولاتی که به صورت پیوسته تولید می شوند (اکسیژن) اعمال گرما اجتناب ناپذیر است، پس کنترل دقیق دما در قسمتهای مختلف این فرایند امری حیاتی است.

در این راستا، با وجود اینکه تولید کننده های پروکسید همواره منحنی زمان- دمای محصول خود را برای کمک به تنظیم فرایند اعمال می کنند، ولی شناخت کلی رفتار تولید پیوندهای عرضی نسبت به زمان و دما برای این فرایند بسیار مهم است. در واقع، بررسی سینتیک واکنش است که می تواند این اطلاعات را در اختیار گذارد. در این پژوهش، سینتیک واکنش ایجاد پیوندهای عرضی در پلی اتیلن به روش پروکسیدی با استفاده از رنومتر، گرما سنج پویشی تفاضلی (DSC) و مخلوط کن داخلی هکه مورد مطالعه قرار گرفته است.

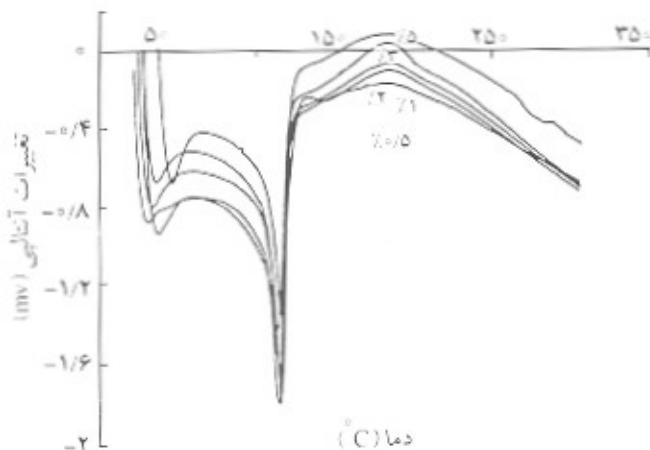
تجزیی

مواد

در این پژوهش، پلی اتیلن سبک از نوع Poliran LF0200 با MFI=۲g/10min و چگالی ۰.۹۶۰ g/cm³، ساخت شرکت پتروشیمی بندر امام و دی کومیل پروکسید (DCP) با خلوص ۹۸ درصد ساخت شرکت هر کولس استفاده شده است.

دستگاهها

از دستگاه DSC ساخت شرکت انگلیسی بلیمر لاب مدل ۶۲۵ STA دستگاه مخلوط کن داخلی ساخت شرکت هکه مدل



شکل ۲- گرمانگاشتهای DSC برای نمونه‌های درصدهای مختلف DCP

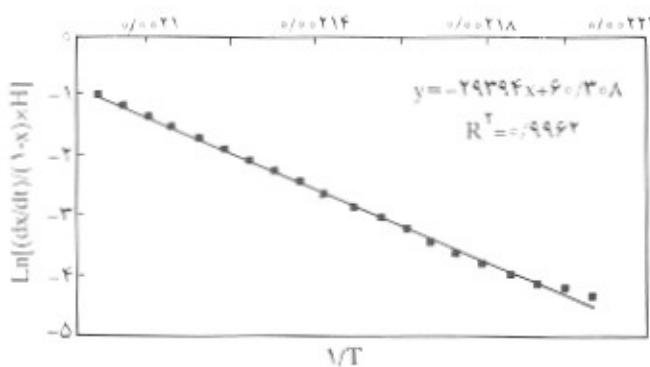
حال با پدست آوردن ΔH_t , H° و ΔH_r از یک DSC و رگرسیون خطی معادله (۷)، درجه واکنش (n) و انرژی فعالسازی (E) بدست می‌آید.

(ب) دنومتر

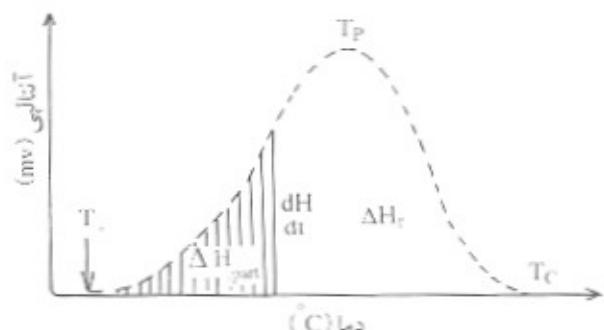
در آزمایش رئومتری دریک دمای ثابت با شروع واکنش ایجاد پیوندهای عرضی بعد از زمان (t_1 ، گشتاور افزایش می‌باید و این تغییر گشتاور را می‌توان به سرعت واکنش ربط داد [۱۵]. اگر α -اکسر واکنش نداده به صورت معادله زیر بیان شود:

$$1 - \alpha = \frac{R_{\max} - R_1}{R_{\max} - R_{\min}} \quad (4)$$

که در آن R_{\min} حداقل گشتاور، R_{\max} حداکثر گشتاور و R_1 گشتاور در لحظه t_1 است و چنانچه درجه واکنش (n) برابر با یک فرض



شکل ۳- رگرسیون خطی داده‌های DSC برای نمونه دارای ۵ درصد DCP



شکل ۱- پیک گرماده نمونه برای پخت پلی اتیلن.

می‌شود:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{\Delta H_t} \quad (3)$$

که در این معادله ΔH_t سطح کل زیر منحنی پیک پخت و dH تغییرات آنتالپی اندازه گیری شده واکنش است، با مشتقگیری نسبت به زمان از معادله (۴) معادله (۵) بدست می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_t} \quad \text{یا} \quad \alpha^\circ = \frac{H^\circ}{\Delta H_t} \quad (4)$$

بنابراین، سرعت واکنش به صورت مستقیم با سطح زیر منحنی پیک حاصل از دستگاه DSC مرتبط خواهد بود و می‌توان نوشت:

$$\alpha = \frac{\Delta H_p}{\Delta H_t} \quad (5)$$

$$(1 - \alpha) = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_t} \quad (6)$$

که ΔH_p مربوط به قسمت واکنش داده پلی اتیلن و ΔH_r در ارتباط با سطح باقیمانده از پیک DSC است.

با تلفیق معادلات (۵) و (۶) معادله زیر بدست می‌آید:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \alpha^\circ = k_0 [\exp(-E_A / RT)] (1 - \alpha)^n \quad (7)$$

و با قرار دادن معادلات (۴) و (۶) در معادله (۷) معادله زیر حاصل می‌شود:

$$\ln \frac{H^\circ}{\Delta H_t} = \ln k_0 + E_A \left(\frac{-1}{RT} \right) + n \ln \frac{\Delta H_r}{\Delta H_t} \quad (8)$$

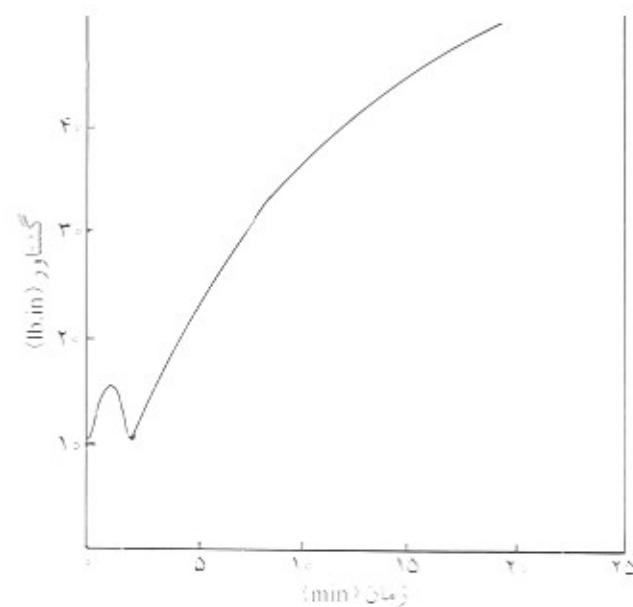
جدول ۱- مقادیر گرمای ایجاد شده و دمایی که در آن بیشترین سرعت پخت وجود دارد.

دماهی پخت ماکسیمم (°C)	گرمای پخت (J/g)	DCP (درصد وزنی)
۱۸۱	۱۰/۲۳	۵
۱۸۱	۸/۲۳	۳
۱۸۳	۶/۹۸	۲
۱۸۳/۱	۵/۵۹	۱
۱۸۴	۵/۵۲	۰/۵

رنومتری و رگرسیون خطی، ثابت کلی سرعت واکنش (K) و انرژی فعالسازی (E) حاصل می شود.

(ج) مخلوط کن داخلی هکه

در این روش نیز افزایش گشتاور حاصل از شروع واکنش ایجاد پیوندهای عرضی به سرعت واکنش ربط داده می شود [۱۶] و با بدست آوردن منحنی گشتاور- زمان از دستگاه، ثابت کلی سرعت واکنش (K) و انرژی فعالسازی (E) بدست می آید. از نظر محاسبات این روش مشابه روش قسمت (ب) است.



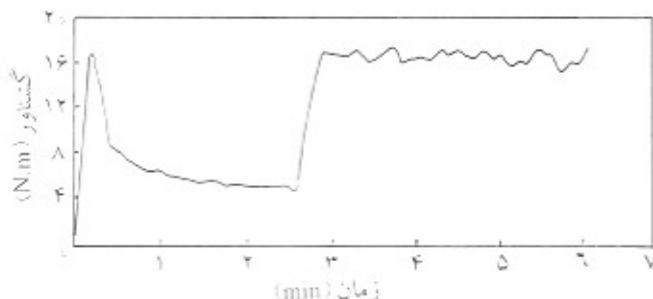
شکل ۴- منحنی رنومتری برای نمونه دارای ۵ درصد DCP در ۱۶۰°C

شود، معادله زیر بدست می آید:

$$\ln(1-a) = -K(t - t_0) \quad (10)$$

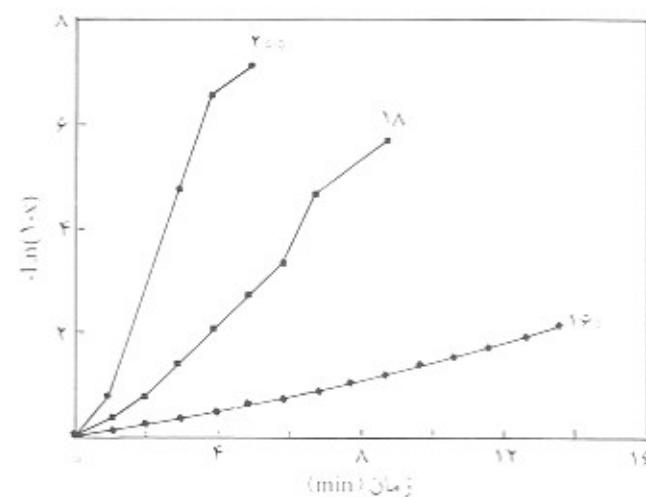
نتایج و بحث

بررسی سیستمیک ایجاد پیوندهای عرضی ناهمدما گرمانگاشتهای DSC برای پنج نمونه تهیه شده در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که از شکل پیداست، سطح زیرمنحنی برای فسمت گرماده حاصل از پخت با زیاد شدن مقدار DCP در نمونه ها افزایش می باید و تقریباً تمام نمونه ها بیشترین سرعت پخت را در



شکل ۶- منحنی گشتاور- زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در مخلوط کن داخلی هکه.

در صورتی که این فرض درست باشد، معادله (۹) به صورت پک خط راست خواهد بود و با بدست آوردن R_{\min} , R_{\max} و t_0 از منحنی



شکل ۵- منحنی $\ln(1-x)$ - زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در دمای ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰°C

جدول ۲- مقادیر E_A و $\ln k_0$ برای نمونه های مختلف.

$\% \text{O}_2$	$\% \text{N}_2$	$\% \text{CO}_2$	$\% \text{Ar}$	$\% \text{H}_2\text{O}$	DCP درصد
۵۲/۱۰۹	۵۷/۲۳	۵۳/۸۵	۴۷/۷۶	۴۹	انرژی فعالسازی (kcal/mol)
۵۳/۵۸	۵۹/۲۱۸	۵۸/۴۴۷	۵۲/۱۳۸	۵۲/۲۲۲	$\ln k_0$

روی شکل نشان داده شده است. این محاسبات برای سایر نمونه ها تکرار شد و برای همه خط راستی از رگرسیون بدست آمد.

مقادیر $\ln k_0$ و E_A نمونه ها در جدول ۲ ارائه شده است و همان

طور که مشاهده می شود، مقادیر $\ln k_0$ و E_A تغییرات چندانی با درصد DCP نشان نمی دهد.

بررسی سیستم ایجاد بیوندهای عرضی همدمان (الف) مطالعات رنومتری شکل ۴ منحنی رنومتری (گشتاور- زمان) برای نمونه دارای ۵ درصد DCP و دمای 180°C را نشان می دهد.

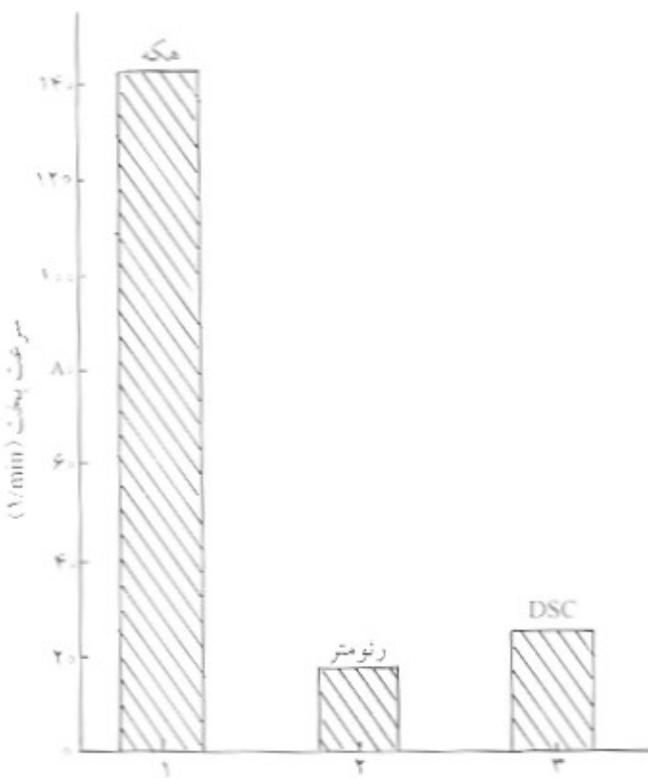
بارسم معادله (۹) بر حسب زمان و بدست آوردن یک خط کاملاً راست برای تمام نمونه ها، با این روش نیز اثبات می شود که معادلات

دمای حدود $180^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$ نشان می دهد. جدول ۱ مقدار گرمای ایجاد شده (ΔH) و دمایی را که در آن بیشترین سرعت پخت وجود دارد نشان می دهد.

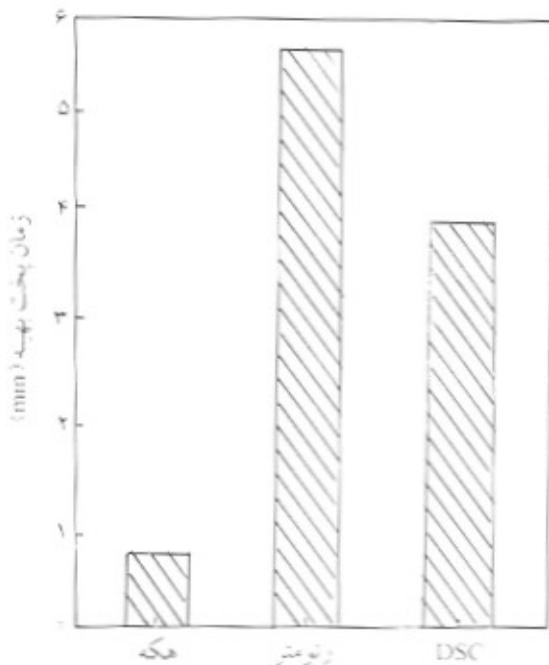
با استفاده از معادله (۸) ورسم $\ln(H^0 / \Delta H_{t_f}) - n \ln(\Delta H_f / \Delta H_{t_i})$ به ترتیب شب خط و عرض از مبدأ بدست می آید.

باید توجه داشت که در اینجا بایستد n برابر یک فرض شده و در صورتی که خط حاصل ضرب رگرسیون بالایی داشته باشد، این فرض نایبی می شود. در این پژوهش نیز در مورد هر پنج نمونه این فرض صادق است و ثابت شد که درجه واکنش از نوع اول و مستقل از مقدار عامل ایجاد بیوندهای عرضی (DCP) است.

یک نمونه از محاسبات در مورد نمونه های دارای ۵ درصد DCP در شکل ۳ که تغییرات $[H] = [(dx/dt)/(1-x)]$ را بر حسب عکس دما نشان می دهد، ارائه شده است. همان طور که مشاهده می شود، یک خط راست از رگرسیون خطی بدست می آید که مقادیر Y و R



شکل ۸- مقایسه سرعت پخت با استفاده از DSC ، رنومتر و مخلوط کن داخلی هکه در دمای 180°C .



شکل ۷- مقایسه زمان پخت بهینه با استفاده از DSC ، رنومتر و مخلوط کن داخلی هکه در دمای 180°C .

جدول ۴- مقادیر کلی ثابت سرعت در دمای و درصدهای مختلف حاصل از مخلوط کن داخلی هکه DCP

دما (°C)	(٪) DCP	ثابت سرعت (1/min)
۱۶۰	۰/۵	۰/۰۵۷۵۹
۱۶۰	۱	۱/۱۹۹۴
۱۶۰	۲	۱/۴۲۴۳
۱۶۰	۳	۱/۴۶۶۸۳
۱۶۰	۵	۳/۱۰۱۶
۱۸۰	۰/۵	۰/۰۸۷۵۳
۱۸۰	۱	۱/۶۷۱۳
۱۸۰	۲	۱/۸۸۸۵
۱۸۰	۳	۲/۷۱۴۷
۱۸۰	۵	۲/۹۹۷۶
۲۰۰	۰/۵	۰/۰۲۴۲۳
۲۰۰	۱	۲/۹۹۲۸
۲۰۰	۲	۳/۷۷۷۹
۲۰۰	۳	۴/۰۰۶۵
۲۰۰	۵	۹/۱۷۸۹

محاسبات مشابه با قسمت (الف) معلوم می شود که در این روش نیز درجه واکنش برابر یک بوده و مستقل از دما و مقدار DCP در نمونه هاست.

جدول ۴ مقادیر ثابت کلی سرعت بدست آمده و انرژی فعالسازی را در دمای های ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C و درصدهای مختلف DCP نشان می دهد. همان طور که از جدول ۴ مشخص است، ثابت کلی سرعت با افزایش دما زیاد می شود و با افزایش مقدار DCP در نمونه ها در یک دمای ثابت تغییرات محسوسی را نشان می دهد. افزایش K با دمای سرعت بیشتر تجزیه DCP در دمای بالاتر بر می گردد و این در حالی است که با افزایش DCP در یک دمای ثابت (زیادتر شدن تعداد رادیکالهای بروکسید) احتمال حمله به زنجیرهای پلیمری بیشتر می شود و ثابت سرعت واکنش افزایش می یابد.

اگر سرعت ایجاد پیوندهای عرضی و زمان بهینه جهت ایجاد این پیوندها در سه روش با استفاده از DSC، رنومتر و مخلوط کن داخلی هکه با توجه به مشخصات هر سیستم محاسبه و مقایسه شوند، شکل های ۷ و ۸ بدست می آید. سرعت ایجاد پیوندهای عرضی یا همان سرعت پخت از معادله زیر بدست می آید [۱۶]:

$$\text{محلل} \text{ مکنیکوپلی} \text{ پلی} \text{ سال} \text{ پانزدهم، شماره} \text{ دوم، خرداد-تیر} \text{ ۱۳۸۱}$$

جدول ۳- مقادیر کلی ثابت سرعت در دمای و درصدهای مختلف حاصل از رنومتر DCP

دما (°C)	(٪) DCP	ثابت سرعت (1/min)
۱۶۰	۰/۵	۰/۰۵۸۹
۱۶۰	۱	۰/۱۴۸۸
۱۶۰	۲	۰/۱۳۶۲
۱۶۰	۳	۰/۱۰۱۹
۱۶۰	۵	۰/۱۶۲۵
۱۸۰	۰/۵	۰/۰۹۳۴
۱۸۰	۱	۰/۰۸۶۸
۱۸۰	۲	۰/۰۸۶۱
۱۸۰	۳	۰/۰۶۳۰۴
۱۸۰	۵	۰/۰۹۴۴
۲۰۰	۰/۵	۱/۰۸۷۰۲
۲۰۰	۱	۱/۷۷۶۶
۲۰۰	۲	۱/۹۰۵۸
۲۰۰	۳	۱/۹۰۹۶
۲۰۰	۵	۱/۰۷۴۲

سیستمک ایجاد پیوندهای عرضی در پلی ایلن در دمای ثابت نیز از درجه اول پیروی می کند و به مقدار DCP بستگی ندارد و با افزایش دما فقط سرعت واکنش زیاد می شود (ثابت سرعت) و در درجه واکنش تغییری رخ نمی دهد.

شکل ۵ منحنی (X-Ln) - رابر حسب زمان برای نمونه دارای ۳ درصد DCP در دمای های ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ °C نشان می دهد. از ضریب زاویه این خطوط مقدار ثابت سرعت K به صورت کلی بدست می آید و با رسم مقدار K Ln در برابر $1/T$ مقدار انرژی فعالسازی نیز حاصل می شود که در جدول ۳ آمده است. همان طور که از این جدول پیداست، ثابت کلی سرعت با افزایش دما زیاد می شود و در یک دمای ثابت با مقدار درصد DCP تغییر محسوسی را نشان نمی دهد.

(ب) مطالعات در مخلوط کن داخلی هکه
شکل ۶ منحنی گشتاور- زمان بدست آمده از مخلوط کن داخلی برای نمونه دارای ۳ درصد DCP را در دمای ۱۸۰ °C نشان می دهد. همان طور که از شکل پیداست، پس از اضافه کردن DCP به متاب پلی ایلن بر اثر ایجاد پیوندهای عرضی گشتاور دستگاه افزایش می یابد و پس از کامل شدن واکنش مقدار آن ثابت می شود. با انجام

ثابت می ماند، ولی ثابت سرعت افزایش می باید. در روش ناهمدمایشین سرعت پخت در حدود $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ است و با افزایش درصد DCP مقدار گرمای ایجاد شده بر اثر واکنش گرماده افزایش می باید.

با توجه به نتایج بدست آمده، سه روش یاد شده از نظر این خوبی برخوردار است، ولی سرعت پخت در مخلوط کن داخلی به علت اعمال تنش مکانیکی بیشتر در حین واکنش ایجاد پیوندهای عرضی افزایش می باید.

مراجع

- 1- Chaing W. Y., and Liao W. F., "Composition and Properties of Cross-linked Polyethylene as an Insulator Material", *J. Elastomers. Plast.*, **15**, 455-463, 1983.
- 2- Thorburn B., "Cross-linking Techniques for Electrical Jacketing Materials", *ANTEC '94*, 1379-1385, 1994.
- 3- Whit G. , and Stephan J., "Cross-linked Polyethylene pipe", *ANTEC '97*, 3798-3801, 1997.
- 4- Suwanda D.; and Blahe S. T., "The Reactive Modification of Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.* **33**, 24, 1585-1591, 1993.
- 5- Mavis N., Sarmoria C., Enrique M., and Brandolin A., "An Improved kinetic Model for the Peroxide Initiated Modification of PE", *Polym. Eng. Sci.* **39**, 10, 2085, 1999.
- 6- Krupa J., and Solvgt A.; "Mechanical Properties of Uncross-linked and Cross-linked LDPE", *J. Appl. Polym. Sci.* **8**, 973-980, 2001.
- 7- Ciuprina F., and Teissedre G., "Polyethylene Cross-linking and water Treeing", *Polymer*, **42**, 7841-7846, 2001.
- 8- White C. C., and Wagenblaste J., "Separation, Size Reduction and Processing of XLPE from Electrical Transmission and Distribution Cables," *polym. Eng. Sci.* **40**, 4, 863-879, 2001.
- 9- Bremmer T., and Rudin A., "Effect of Polyethylene Structure on Peroxide Cross-

$$V^0 = \frac{100}{t_{10} - t_{20}} \quad (11)$$

که در آن t_{10} زمان رسیدن به پخت ۹۰ درصد و t_{20} زمان رسیدن به پخت ۲۰ درصد است.

نتیجه گیری

در روش همدما با افزایش مقدار DCP انرژی فعالسازی تقریباً

- linking of LDPE, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 14, 939-947, 1992.
- 10- Bremner T., and Rudin A., "Modification of High Density Polyethylene by Reaction with Di-cumyl Peroxide". *Plast. rubber process. Appl.*, **13**, 1, 161-170, 1990.
- 11- Fukuoka T., "Kinetic study on Grafting of vinylsilane to Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.* **40**, 12, 2511-2523, 2000.
- 12- Gavt, "Process for Cross-linking Thermoplastic Silane Polymer". US Pat. 367, 030; 1994.
- 13- Fleming L., and Frontiev I. *Orbital and Organic Chemical Reaction*, Jon Wiley & Sons Ltd, London., 1978.
- 14- Kim L., and Sen A. K., "Kinetic of Silane Grafting and Moisture Cross-linking of Polyethylene." *J. Appl. Polym. Sci.* **44**, 1153-1164, 1992.
- 15- Manley T. R. and Qayyum M.M., "kinetic of Cross-linking of LDPE With n-t-Butyl Peroxide", *Polymer*, **14**, 159-160, 1973.
- 16- Achintya K., Hattachavyya A.S.B., De P.P. and Anil K. Behomic, "Study on Cross-linking of EPDM/PE Blends by Thermoanalytical Techniques", *J. Therm. Anal.*, **37**, 19-38, 1991.