



دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر
پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی
گرایش مهندسی صنایع پلیمر

عنوان:

مطالعه خواص جمع پذیری و مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن سبک:
اثر وزن مولکولی و درصد کشش

PARSETHYLENE KISH

پاییز ۱۳۹۳

چکیده

جمع‌پذیری حرارتی (Heat Shrinkability) و مقاومت در برابر شکست محیطی (Environmental Stress Cracking Resistance) به عنوان دو خواص مهم برای پلی‌اتیلن در کاربردهایی مانند فیلم و لوله حائز اهمیت می‌باشند. هدف اصلی در این پژوهش بررسی اثر وزن مولکولی بر جمع‌پذیری حرارتی و مقاومت شکست محیطی پلی‌اتیلن سبک بود. همچنین اثر درصد کشش بر خواص جمع‌پذیری حرارتی پلی‌اتیلن سبک بررسی شد. بدین منظور آزمونهای جمع‌پذیری حرارتی و مقاومت شکست محیطی برای دو نمونه‌ی پلی‌اتیلن با وزن مولکولی متفاوت بر اساس استانداردهای مربوطه انجام شد. نتایج حاصل از آزمون جمع‌پذیری حرارتی نشان دادند که با افزایش درصد کشش میزان جمع‌پذیری حرارتی افزایش می‌یابد. از طرفی با افزایش درصد کشش میزان طول برگشت نشده در نمونه‌ی پلی-اتیلن نیز افزایش یافت. نتایج حاصل از آزمون مقاومت شکست محیطی حاکی از آن بود که افزایش وزن مولکولی مقاومت شکست محیطی پلی‌اتیلن را نیز افزایش می‌دهد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	مقدمه
2	فصل اول: کلیات
3	1-1- هدف
3	1-2- روش کار و تحقیق
4	فصل دوم: تئوری
5	1-2- پلی اتیلن (PE)
7	2-2- انواع پلی اتیلن
8	1-2-2- پلی اتیلن با تراکم بالا (پلی اتیلن سنگین یا پلی اتیلن نرم) HDPE
9	2-2-2- پلی اتیلن با تراکم پایین (پلی اتیلن سبک یا پلی اتیلن سخت) LDPE
10	2-2-3- پلی اتیلن نیمه متراکم (پلی اتیلن سبک خطی) LLDPE
12	2-2-4- پلی اتیلن با دانسیته متوسط MDPE
12	2-2-5- پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا HMWPE
13	2-3- مهمترین ویژگی‌های ذاتی PE جهت کاربرد
13	2-3-1- چگالی
14	2-3-2- MFI
14	2-3-3- توزیع وزن مولکولی
14	2-4- جمع پذیری حرارتی
16	2-5- دمای کشش
17	2-6- زمان کشش

- 7-2- دما و زمان جمع پذیری 19
- 8-2- بلورینگی و اتصالات عرضی 21
- 9-2- کاربردهای جمع پذیری در صنعت 23
- 1-9-2- صنایع بسته بندی 24
- 2-9-2- تهیه لوله‌های کوچک حرارتی 24
- 10-2- مقاومت شکست محیطی (ESCR) 28
- 1-10-2- مورفولوژی پلی اتیلن 29
- 2-10-2- منشاء مقاومت شکست محیطی (ESCR) 30
- 3-10-2- اثر چگالی و بلورینگی بر مقاومت شکست محیطی 31
- 4-10-2- اثر شاخه‌های جانبی کوتاه 31
- 11-2- کاربرد 32
- فصل سوم: مواد و روشها 33
- 1-3- مواد 34
- 2-3- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده برای تهیه ی نمونه‌ها 34
- 1-2-3- مخلوط کننده ی داخلی 34
- 2-2-3- دستگاه قالب گیری حرارتی تحت فشار 35
- 3-3- آزمون‌ها 36
- 1-3-3- آزمون جمع پذیری حرارتی 36
- 2-3-3- آزمون مقاومت شکست محیطی 38
- فصل چهارم: نتایج و بحث 41
- 1-4- نتایج مربوط به آزمون جمع پذیری حرارتی پلی اتیلن 42

45-2-4 نتایج مربوط به آزمون مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن

47 فصل پنجم: نتیجه‌گیری و پیشنهادات

48-1-5 نتایج

49-2-5 پیشنهادات

50 منابع

PARSETHYLENE KISH

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 2-1- ساختار شیمیایی مونومر اتیلن و پلیاتیلن.....	5
شکل 2-2- ساختار HDPE.....	9
شکل 2-3- ساختار LDPE.....	10
شکل 2-4- ساختار LLDPE.....	11
شکل 2-5- نمودار درصد جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده بر حسب دمای کشش [۵]	16
شکل 2-6- نمودار جمع پذیری حرارتی و طول غیر قابل برگشت بر حسب زمان کشش [۵].....	18
شکل 2-7- نمودار جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده نهایی بر حسب دمای جمع پذیری [۵].....	20
شکل 2-8- نمودار جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده نهایی بر حسب زمان جمع پذیری [۵].....	20
شکل 2-9- نمودار درصد جمع پذیری حرارتی به عنوان تابعی از درجه ی حرارت را برای نمونه ی HDPE [۹].....	23
شکل 2-10- فرایند تولید لوله [۱۲].....	25
شکل 2-11- قاعده ی کلی جمع پذیری حرارتی [۱۲].....	26
شکل 2-12- وابستگی جمع پذیری حرارتی به درجه ی حرارت مواد پلی اتیلن با چگالی پایین در نقطه ی ذوب °C ۱۱۰ [۱۲].....	27
شکل 2-13- مدول الاستیک بر حسب نقطه ذوب.....	28
شکل 2-14- نواحی آمورف و کریستالی در پلیاتیلن [۴].....	30
شکل 3-1- دستگاه مخلوط کننده ی داخلی (Brabender W350 EHT).....	35

- 36..... شکل 3-2- دستگاه قالب گیری حرارتی تحت فشار (Hot press)
- 37..... شکل 3-3- دستگاه آزمون جمع پذیری (کشش)
- 38..... شکل 3-4- دستگاه شیارزن
- 39..... شکل 3-5- نگهدارنده نمونه و سوار شده در داخل لوله آزمایش
- 40..... شکل 3-6- دستگاه آزمون مقاومت شکست محیطی

PARSETHYLENE KISH

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
12	جدول 1-2- برخی از خواص فیزیکی و حرارتی انواع مختلف PE.....
جدول 2-2	- درصد بلورینگی، میزان ژل، درصد جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده
21	برای نمونه‌های آلیاژ PE/EVA [5].....
34	جدول 1-3- مشخصات نمونه‌های پلی اتیلن.....
39	جدول 2-3- شرایط استاندارد آزمایش.....
44	جدول 1-4- نتایج آزمون جمع پذیری.....
46	جدول 2-4- نتایج آزمون مقاومت شکست محیطی.....

مقدمه

تصور جهان پیشرفته کنونی بدون وجود مواد پلیمری مشکل می‌باشد. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی تا ابزار دقت و پیچیده پزشکی و علمی بکار می‌روند. ساختمان پلیمرها با مولکول‌های بسیار دراز و زنجیر گونه با ساختمان فلزات کاملاً متفاوت است. این مولکول‌های بلند از اتصال و بهم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی مرسوم به منومر تشکیل شده‌اند. در این میان از مهمترین و پر کاربرد ترین پلیمرها میتوان پلی اتیلن (PE) را نام برد. پلی اتیلن یکی از پر مصرف ترین پلیمرها با مصرف عمومی می‌باشد. این پلیمر نسبتاً ارزان، به آسانی فرایند و به محصول تبدیل می‌شود. علاوه بر این‌ها، PE دارای انعطاف پذیری و چقرمگی نسبتاً مطلوب، خواص عایق الکتریکی عالی، مقاومت شیمیایی بسیار خوب و جذب رطوبت بسیار کم است. اما جدا از مزایای فوق، PE دارای ضعف‌هایی است که موجب محدودیت کاربرد آن می‌شوند. مهمترین ضعف‌های PE شامل خواص مکانیکی (مقاومت کششی، مدول پیچشی، مقاومت تحت تنش‌های هیدرواستاتیک) نسبتاً پایین، چسبندگی پایین به سطوح قطبی و از جمله مقاومت در برابر تنش‌های محیطی (ESCR) ضعیف و درجه حرارت‌های کاربردی نسبتاً پایین می‌باشد.

فصل اول

کلیات

PARSETHYLENE KISH

۱-۱- هدف

پلی اتیلن (PE) یکی از پر مصرف ترین پلیمرها با مصرف عمومی می باشد. این پلیمر نسبتاً ارزان، به آسانی فرایند و به محصول تبدیل می شود. علاوه بر این ها، PE دارای انعطاف پذیری و چقرمگی می باشد. خواص عایق الکتریکی عالی، مقاومت شیمیایی بسیار خوب و جذب رطوبت بسیار کم است. جمع پذیری حرارتی و مقاومت شکست محیطی از جمله خواص مهم محصولات پلی اتیلن برای کاربردهایی مانند صنایع تولید فیلم و لوله می باشد. نتایج حاصل از مطالعات محققان نشان می دهند در زمینه جمع پذیری حرارتی علاوه بر پارامترهای فرآیندی مانند دمای کشش، سرعت کشش، نسبت کشش و دمای جمع پذیری پارامترهای ساختاری پلی اتیلن مانند وزن مولکولی، توزیع وزن مولکولی، وجود شاخه های جانبی و توزیع آنها نیز موثر می باشند. پارامترهای ساختاری پلی اتیلن اشاره شده در فوق به همراه بلورینگی این پلیمر بر مقاومت تنش محیطی نیز بسیار اثرگذار هستند.

۱-۲- روش کار و تحقیق

در این تحقیق ابتدا با استفاده از مقالات و گزارش سایر محققین پدیده های ESCR و جمع پذیری PE و عوامل موثر بر آنها بررسی می شوند. سپس نمونه هایی از ورقه های PE تهیه می شوند و آزمون های ESCR و جمع پذیری برای آنها انجام می شوند.

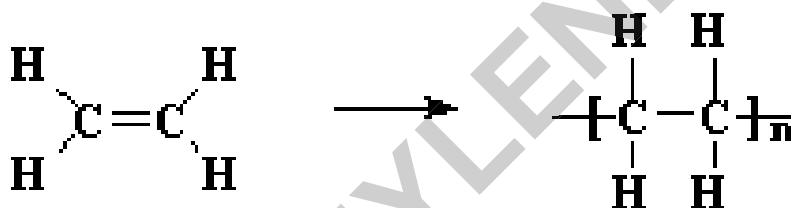
فصل دوم

تئوری

PARSETHYLENE KISH

۲-۱- پلی اتیلن^۱ (PE)

پلی اتیلن‌ها خانواده‌ای از رزینها (گرمانرم) می‌باشند که از طریق پلیمریزاسیون گاز اتیلن (C_2H_4) بدست می‌آیند. از طریق کاتالیست و روش پلیمریزاسیون این ماده می‌توان خواص مختلفی همچون چگالی، شاخص جریان مذاب (MFI^2)، بلورینگی، درجه شاخه‌ای و شبکه‌ای شدن، وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی را در آنها کنترل کرد. پلی اتیلن شامل ساختار بسیار ساده‌ای است، به طوری که ساده‌تر از تمام پلیمرهای تجاری می‌باشد. یک مولکول پلی اتیلن زنجیر بلندی از اتم‌های کربن است که به هر اتم کربن دو اتم هیدروژن چسبیده است (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱- ساختار شیمیایی مونومر اتیلن و پلی اتیلن.

پلی اتیلن اولین بار بطور اتفاقی توسط شیمیدان آلمانی سنتز شد. او در سال ۱۸۹۸ هنگام حرارت دادن دی‌آزومتان، ترکیب مومی شکل سفیدی را سنتز کرد که بعدها پلی اتیلن نام گرفت. اولین روش سنتز صنعتی پلی اتیلن بطور تصادفی توسط (از شیمیدان‌های ICI) در ۱۹۳۳ کشف شد. این دو دانشمند با حرارت دادن مخلوط اتیلن و بنزالدئید در فشار بالا، ماده‌ای موم مانند بدست آوردند. علت این واکنش وجود ناخالصی‌های اکسیژن‌دار در دستگاه‌های مورد استفاده بود که بعنوان ماده آغازگر پلیمریزاسیون عمل کرده بود. در سال ۱۹۳۵ یکی دیگر از دانشمندان ICI این روش را

¹ Polyethylene

² Melt flow index

توسعه داد و تحت فشار بالا پلی اتیلن را سنتز کرد که این روش اساسی برای تولید صنعتی گونه‌ای از PE تحت عنوان پلی اتیلن سبک (LDPE)^۱ در سال 1939 شد. در طول واکنش مولکول‌های اتیلن به صورت زنجیره‌هایی به طول ۵۰ تا ۵۰۰۰۰ واحد (مونومر) تبدیل می‌شوند و گاز اتیلن به یک ماده جامد سفید رنگ تغییر حالت می‌دهد.

در ادامه توسعه فرایند تولید PE استفاده از کاتالیزورهای مختلف رواج یافت. در این میان کاتالیزور فیلیپس^۲، کاتالیزور زیگلر-ناتا^۳ و کاتالیزور متالوسن^۴ از دیدگاه صنعتی مورد توجه قرار گرفتند. استفاده از هر یک از این کاتالیست‌ها و بر اساس شرایط متفاوت پلیمریزاسیون منجر به تولید PE با ساختار و خواص متفاوت می‌شود.

مهمترین مزایا و معایب پلی اتیلن به شرح ذیل می‌باشند.

- مزایا

- (۱) قیمت پایین
- (۲) فرایندپذیری آسان
- (۳) خواص الکتریکی مطلوب
- (۴) مقاومت شیمیایی بالا
- (۵) شفافیت مناسب در فیلم‌های نازک
- (۶) بدون بوی زننده و سمیت
- (۷) نفوذ ناپذیری خوب در برابر آب در هنگام استفاده در بسته بندی و در کاربردهای کشاورزی و ساختمانی

^۱ Linear low density polyethylene

^۲ Phillips

^۳ Ziegler-Natta

^۴ Metallocene

- معایب

(۱) مورد اکسیداسیون قرار می‌گیرد

(۲) در حالت توده، کدر می‌شود

(۳) مقاومت کم در مقابل خراشیدن

(۴) مقاومت اشتعال‌پذیری پایین

(۵) میزان فیلرپذیری نسبتاً پایین

اما یکی از آسانترین راه‌ها برای شناسایی PE سوزاندن آن می‌باشد که مشخصه‌های ذیل را شامل می‌شود.

در شعله می‌سوزد و بعد از حذف شعله همچنان به سوختن ادامه می‌دهد.

شعله زرد متمایل به نارنجی با پایه آبی دارد.

تقریباً بدون دود می‌سوزد.

به راحتی در شعله چکه می‌کند.

بوی سوختن آن شبیه شمع در حال سوختن (پارافین) است [۱۰ و ۱۱].

۲-۲- انواع پلی‌اتیلن

ضمن انجام واکنش پلیمریزاسیون، تعدادی شاخه جانبی نیز در طول زنجیره اصلی ایجاد می‌شود که تفاوت تعداد و طول این زنجیره‌های جانبی باعث و به وجود آمدن چند نوع پلی‌اتیلن می‌شود که در زیر به آنها اشاره می‌کنیم [۱۱].

۲-۱- پلی اتیلن با تراکم بالا (پلی اتیلن سنگین یا پلی اتیلن نرم) HDPE (High Density Polyethylene)

هرگاه در طی فرآیند پلیمریزاسیون پلی اتیلن تعداد زنجیره‌های جانبی کم و طول آنها کوتاه باشد (بین 2 تا 4 اتم) امکان نزدیک شدن زنجیره‌های اصلی به یکدیگر و تشکیل ساختار بلوری (با سرد شدن مذاب پلی اتیلن) به وجود می‌آید که به این نوع پلی اتیلن، HDPE می‌گویند؛ پلی اتیلن خطی سخت تر از پلی اتیلن شاخه ای است اما پلی اتیلن شاخه ای آسان ترورزان ترساخته می‌شود. شکل این پلیمر بسیار کریستالی است. بلورینگی این پلیمر ۸۰ تا ۹۵ درصد است و چگالی این محصول بالای ۰/۹۴۱ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد.

این محصول در سال 1939 به صورت تجاری به بازار عرضه شد، این پلیمر در درجه حرارت ۱۸۰ تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد و در فشاری بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ اتمسفر تولید می‌شود. در درجه حرارت ۱۱۰ درجه سانتی گراد ذوب می‌شود. شکل ۲-۲ این پلی اتیلن را نشان می‌دهد.

مزایا: از مهم ترین ویژگی‌های HDPE که سبب کاربرد وسیع آن شده است می‌توان به هزینه پائین تولید، فرآیند پذیری آسان و نفوذ ناپذیری خوب در برابر رطوبت اشاره کرد.

معایب: نفوذ پذیری بالا در برابر اکسیژن، هیدروژن، بو، عطرها و نقطه نرمی پائین.

دیگر خواص: اشیاء ساخته شده از این پلیمر دارای خواص عمومی خوب، حالت نرمش زیاد، سطح خارجی سخت، مقاومت الکتریکی خوب و بدون بو و مزه و دارای خواص شیمیایی مقاوم در برابر اسیدها، بازها، الکل‌ها و مقاومت کم در مقابل اتر، کتون، استر، روغن، چربی می‌باشند.

کاربردها: ظروف خانگی، اسباب بازی، لوازم پزشکی، فیلم‌ها و ظروف بسته بندی، بطری‌های قالب

گیری شده دمشی، انواع قالب گیری تزریقی [۱۱].



HIGH DENSITY POLYETHYLENE (HDPE)

شکل ۲-۲- ساختار HDPE

۲-۲-۲- پلی اتیلن با تراکم پایین (پلی اتیلن سبک یا پلی اتیلن سخت) LDPE (Low Density Polyethylene)

هرگاه در طی فرآیند پلیمریزاسیون پلی اتیلن تعداد زنجیره‌های جانبی زیاد و طول آنها متوسط و بلند باشد، امکان نزدیک شدن زنجیره‌های اصلی به یکدیگر کاهش می‌یابد و بی‌نظمی آنها (با سرد شدن مذاب پلی اتیلن) افزایش می‌یابد که به این نوع پلی اتیلن، LDPE می‌گویند؛ بلورینگی این پلیمر ۵۰ تا ۷۰ درصد است و چگالی این محصول بین ۰/۹۱ تا ۰/۹۲۵ گرم بر سانتی متر مکعب می‌باشد. چگالی آن به علت اشتغال حجم بیشتر کاهش یافته است.

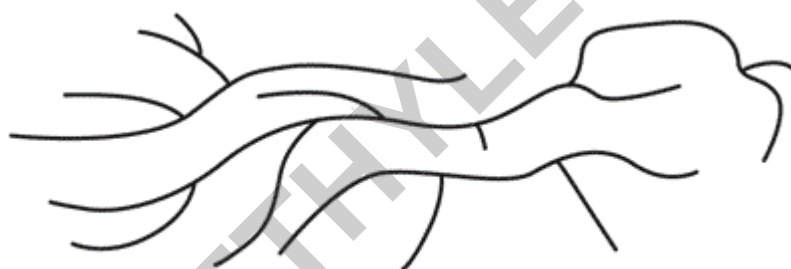
این محصول در سال ۱۹۵۵ به صورت تجاری به بازار عرضه شد، این پلیمر در درجه حرارت ۵۰ تا ۸۰ درجه سانتی گراد و در فشاری بین ۱ تا ۴ اتمسفر تولید می‌شود. چون این پلیمر در فشار و درجه حرارت پایین تهیه می‌گردد با صرفه تر بوده و هزینه تولید کمتری دارد. این پلیمر در درجه حرارت ۱۳۰ درجه سانتی گراد ذوب می‌شود.

مزایا: همانند HDPE دارای هزینه تولید اندک، فرآیند پذیری آسان و نفوذ ناپذیری خوب در برابر رطوبت است. سیل پذیری حرارتی LDPE و LLDPE در دمای بین ۱۰۶ تا ۱۱۲ درجه سانتی گراد است که این دما، پائین ترین دمای نرمی پلیمرهای بسته بندی معمول می‌باشد.

معایب: نفوذ ناپذیری کم در برابر گازها، نرمی، نقطه نرمی پائین و جریان سرد نسبتاً بالا، مقاومت خراش پائین، نفوذ بو بالا، جذب گرد و غبار (استاتیک) و مقاومت کم در برابر روغن.

دیگر خواص: شفافیت، تغییر طول زیاد و نرمی.

کاربردها: حدود نیمی از LDPE و LLDPE مصرفی در بسته بندی به صورت انواع فیلم که به دو روش دمشی و اکستروژن تولید می‌شوند، مصرف می‌شود. ساخت انواع ظروف خانگی و بهداشتی مثل: سطل، زنبیل، جعبه‌های حمل و نقل، انواع اسباب بازی و انواع لوازم پزشکی و صنعتی. از دیگر کاربردهای LDPE می‌توان به انواع قالب گیری‌های تزریقی و دمشی برای تولید قطعات و ظروفی که نیاز به نرمی و انعطاف پذیری بالا دارند و همچنین مواردی که ظرف تحت فشار است اشاره کرد. ساختار LDPE در شکل ۲-۳ نشان داده شده است [۱۱].



LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE)

شکل ۲-۳- ساختار LDPE

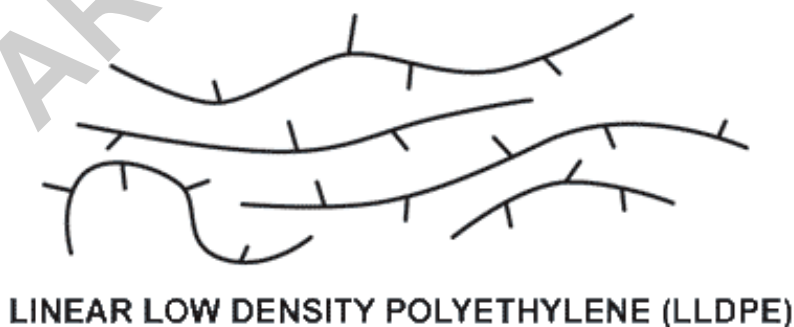
۲-۲-۳- پلی اتیلن نیمه متراکم (پلی اتیلن سبک خطی) LLDPE (Linear Low Density Polyethylene)

هرگاه در طی فرآیند پلیمریزاسیون پلی اتیلن تعداد زنجیرهای جانبی زیاد و طول آنها کوتاه باشد، پلیمر حاصل شده خواصی بین HDPE و LDPE (خواص به LDPE نزدیک تر است) را دارا می‌باشد که به آن LLDPE می‌گویند؛ بلورینگی این پلیمر ۵۰ تا ۷۰ درصد است و چگالی این محصول تقریباً در محدوده چگالی LDPE (یعنی ۰/۹۱ تا ۰/۹۳) می‌باشد.

تفاوت LDPE و LLDPE: خواص خانواده LDPE مانند استحکام پارگی، مقاومت ضربه، کشش و انعطاف پذیری با افزایش چگالی کاهش می‌یابد. (هرگاه تعداد و طول زنجیرهای جانبی کاهش پیدا کند این امر سبب نزدیک شدن زنجیرهای اصلی به هم و کاهش بی‌نظمی و افزایش بلورینگی و در نتیجه افزایش چگالی می‌شود).

به عنوان مثال بین سختی و چگالی رابطه مستقیم وجود دارد یعنی با افزایش چگالی، سختی نیز افزایش می‌یابد، همچنین مقاومت پائین LDPE در برابر روغن با افزایش چگالی بهبود می‌یابد. فیلم پلی اتیلن به تنهایی نمی‌تواند خلاء را نگه دارد زیرا مقاومت آن در برابر نفوذ گازها کم است و این مشکل نیز در LLDPE با نزدیک شدن زنجیرهای اصلی به هم کمتر دیده می‌شود. محدودیت‌های دیگر LDPE نظیر مقاومت خراش پائین، نفوذ بو بالا، جذب گرد و غبار (استاتیک) و مقاومت کم در برابر روغن‌ها نیز در LLDPE کمی بهبود می‌یابد.

کاربردها: از مهم‌ترین کاربردهای LLDPE فیلم‌های استرچ است که برای نگهداری بارها در حمل و نقل استفاده می‌شود. (اتیلن وینیل استات EVA نیز یکی دیگر از مواد لفاف پیچی پر مصرف است). همچنین فیلم‌های شریک نیز برای لفاف پیچی کلی محصولات و یا نگهداری چند واحد با یکدیگر برای حمل و نقل استفاده می‌شوند. شکل ۲-۴ ساختار LLDPE را نشان می‌دهد [۱۱].



شکل ۲-۴- ساختار LLDPE

۴-۲-۲ - پلی اتیلن با دانسیته متوسط (MDPE (Medium Density Polyethylene)

پلی اتیلن MDPE نوعی پلی اتیلن با محدوده ی چگالی بین $0.940-0.926 \text{ gr/cm}^3$ می باشد. تراکم آن نسبت به HDPE کمتر است. MDPE را می توان با کاتالیزور کروم/سیلیکا، کاتالیزور زیگلر ناتا یا کاتالیزورهای متالوسن تولید نمود. این پلی اتیلن مقاومت ضربه ای خوبی دارد. مقاومت شکست بهتری نسبت به HDPE دارد و همچنین حساسیت آن نیز نسبتاً کمتر است. این نوع پلی اتیلن به طور معمول در تولید لوله های پلاستیکی، اتصالات لوله کشی، لوله های گاز و نفت، کیسه، بسته بندی فیلم و کیسه های حامل استفاده می شود [۱۴].

۵-۲-۲ - پلی اتیلن با وزن مولکولی بسیار بالا (HMWPE (Ultra High Molecular Weight Polyethylene)

این پلیمر با وزن مولکولی ۳ تا ۶ میلیون، با استفاده از پلیمریزاسیون کاتالیزور متالوسن تهیه می شود. ماده ی مذبور از فرآیندپذیری دشوارتری برخوردار بوده ولی خواص آن عالی است. هنگامی که از طریق تشعشع یا استفاده از مواد افزودنی شیمیایی، این پلیمر تماماً شبکه ای شود، پلی اتیلن یاد شده دیگر گرمانرم نخواهد بود. این ماده با پخت حین قالبگیری یا بعد از آن یک گرما سخت واقعی با استحکام کششی، خواص الکتریکی و استحکام ضربه ای خوبی در دامنه ی وسیعی از دماها خواهد بود. UHMWPE برای ساخت فیبرهای (الیاف) بسیار قوی برای جایگزینی کولار، برای استفاده در جلیقه های ضد گلوله به کار می رود همچنین ورقه های بزرگ این پلیمر، به جای یخ برای زمین های یخی اسکیت و هاکی روی یخ استفاده می شود. انواع دیگر پلی اتیلن شامل HDXLPE، XPE، VLDPE، می شوند [۱۰ و ۱۱].

جدول ۱-۲ اطلاعات مربوط به برخی از خواص فیزیکی و حرارتی انواع مختلف PE را ارائه می کند.

جدول ۱-۲ - برخی از خواص فیزیکی و حرارتی انواع مختلف PE.

نوع پلی اتیلن	دمای انتقال شیشه‌ای T_g °C	دمای ذوب T_m °C	چگالی gr/cm^3	میزان بلورینگی (%)
LDPE	-۹۵ تا -۱۳۰	۱۰۷ تا ۱۲۵	۰/۹۱۲ تا ۰/۹۳	۵۳ تا ۳۳
LLDPE	-۱۰۳ تا -۱۳۷	۱۰۵ تا ۱۱۵	۰/۹۳۵ تا ۰/۹۱	۵۳ تا ۳۳
HDPE	-۸۰ تا -۱۲۰	۱۳۵ تا ۱۴۵	۰/۹۶ تا ۰/۹۴	۹۰ تا ۴۵

۲-۳- مهم‌ترین ویژگی‌های ذاتی PE جهت کاربرد

مهم‌ترین ویژگی‌های ذاتی پلی اتیلن‌های تجاری برای انتخاب نوع آنها در کاربردهای صنعتی شامل موارد ذیل می‌باشند [۱۱۰ و ۱۱۱].

(۱) چگالی

(۲) MFI

(۳) توزیع وزن مولکولی

۲-۳-۱- چگالی

همان‌طور که قبلاً اشاره شد چگالی انواع پلی اتیلن‌ها در محدوده $0.91 gr/cm^3$ تا 0.96 است و علت اینکه آن را تا سه رقم اعشار ذکر می‌کنند این است که تحقیقات نشان داده است 0.03 تغییر در چگالی باعث تغییر قابل توجه‌ای در ویژگی‌های PE می‌شود. بر این اساس همان‌طور که در قسمت‌های قبل نیز اشاره شد یک روش دسته‌بندی PE چگالی آنها است. به طور کلی با افزایش چگالی، خطی بودن، سفتی، استحکام کششی، استحکام پارگی، دمای نرم شدن، شکنندگی، عمر خمشی، تمایل به ترک برداشتن افزایش می‌یابد [۱۱۰ و ۱۱۱].

کاربردی ترین نشانه ارتباط دهنده ویژگی‌های پلی اتیلن به متوسط وزن مولکولی MFI است. این پارامتر (نمایه مذاب) وزن (گرم) پلی اتیلنی است که در عرض ده دقیقه از میان یک روزنه ثابت در دمای ۱۹۰ درجه سانتیگراد بیرون می‌آید، و این در حالی است که وزنه استاندارد بر روی پیستون محفظه رانش که حاوی سه گرم پلی اتیلن است، قرار دارد. نمایه مذاب تا حدودی (اما نه دقیق) نسبت معکوس با گرانیوز مذاب دارد. بنابراین با افزایش وزن مولکولی متوسط، کاهش می‌یابد. نمایه مذاب بیشتر، نشان دهنده روانی بیشتر در دماهای فرآورش است. این نماد در اصل برای نشان دادن ویژگی‌های سیلانی (روانی) به عنوان معیاری از قابلیت اکستروژن شدن است. به طور کلی با افزایش نمایه مذاب، استحکام کششی، مقاومت پارگی، دمای نرم شدن و چقرمگی پلی اتیلن کاهش می‌یابد [۱۱۰].

۲-۳-۳- توزیع وزن مولکولی

توزیع وزن مولکولی نیز اثر بارزی بر روی ویژگیهای PE دارد. یک معیار جهت سنجش توزیع وزن مولکولی نسبت متوسط وزن مولکولی وزنی به متوسط وزن مولکولی عددی، M_w/M_n ، می‌باشد. بر اساس مطالعات انجام گرفته، غالباً با افزایش توزیع وزن مولکولی استحکام کششی، دمای نرم شدن و چقرمگی کاهش می‌یابد و شکنندگی و تمایل به ترک برداشتن افزایش می‌یابد [۱۱۰].

۲-۴- جمع پذیری حرارتی

جمع پذیری حرارتی فرآیندی است که طی آن یک ماده پلیمری در معرض حرارت کاهش ابعاد می‌دهد. پلیمرها با خاصیت جمع پذیری حرارتی کاربردهای متنوعی از جمله در صنایع بسته بندی وسیم و کابل دارند. برای تهیه ی یک محصول پلیمری با خاصیت جمع پذیری حرارتی مناسب نیاز به تغییر ساختار آن حین فرآیند شکل دهی و تهیه ی محصول می‌باشد. در حقیقت برای تهیه ی

محصول پلیمری با خاصیت جمع پذیری حرارتی، پلیمر حین تهیه ی محصول تحت یک میدان تنش (غالباً کششی) در دمای مناسب (غالباً بالاتر از دمای محیط و زیر دمای ذوب پلیمر) قرار می گیرد. البته اگر پلیمر دارای اتصالات عرضی باشد دمای کشش می تواند بالای نقطه ی ذوبش باشد. سپس پلیمر تحت تنش، سرد می شود به نحوی که زنجیرهای پلیمری جهت گیری شده ناشی از تنش اعمالی با سرد شدن پلیمر تا حد زیادی جهت گیری ایجاد شده را حفظ می کند. با گرم شدن مجدد محصول پلیمری تهیه شده تحت شرایط فوق الذکر در شرایط کاربرد، زنجیرهای پلیمری جهت گیری شده با برگشت به حالت کویلی شکل تغییر ابعاد پلیمر را باعث می شوند [۱۳].

جمع پذیری حرارتی پلیمر تحت تاثیر پارامترهای فرآیندی و ساختاری می باشد. مهمترین پارامترهای فرآیندی جمع پذیری حرارتی عبارتند از:

- دمای کشش
- درصد کشش
- زمان کشش
- دمای جمع پذیری
- زمان جمع پذیری

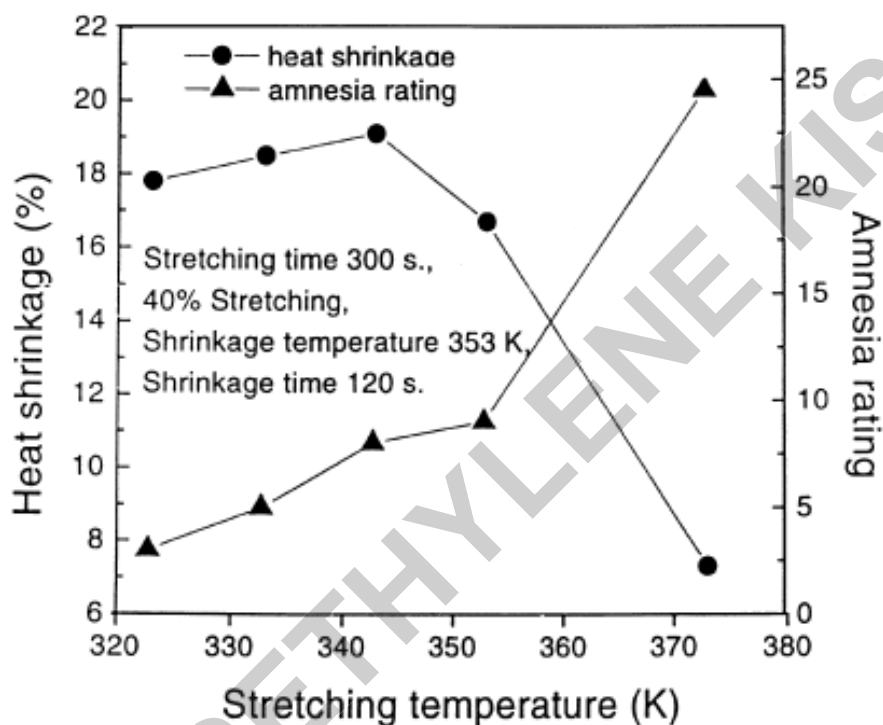
مهمترین پارامترهای ساختاری جمع پذیری حرارتی عبارتند از:

- بلورینگی
- شاخه ی جانبی
- اتصالات عرضی
- وزن مولکولی

در ذیل به اجمال به بررسی این پارامترها بر خواص جمع پذیری حرارتی پرداخته می شود.

۲-۵- دمای کشش

شکل ۲-۵ اثر دمای کشش را بر میزان جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده برای نمونه ی آلیاژ (PE/EVA (50:50Wt%) شبکه‌ای شده با روش پرتودهی الکترونی را نشان می‌دهد [۵].



شکل ۲-۵- نمودار درصد جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده بر حسب دمای کشش [۵]

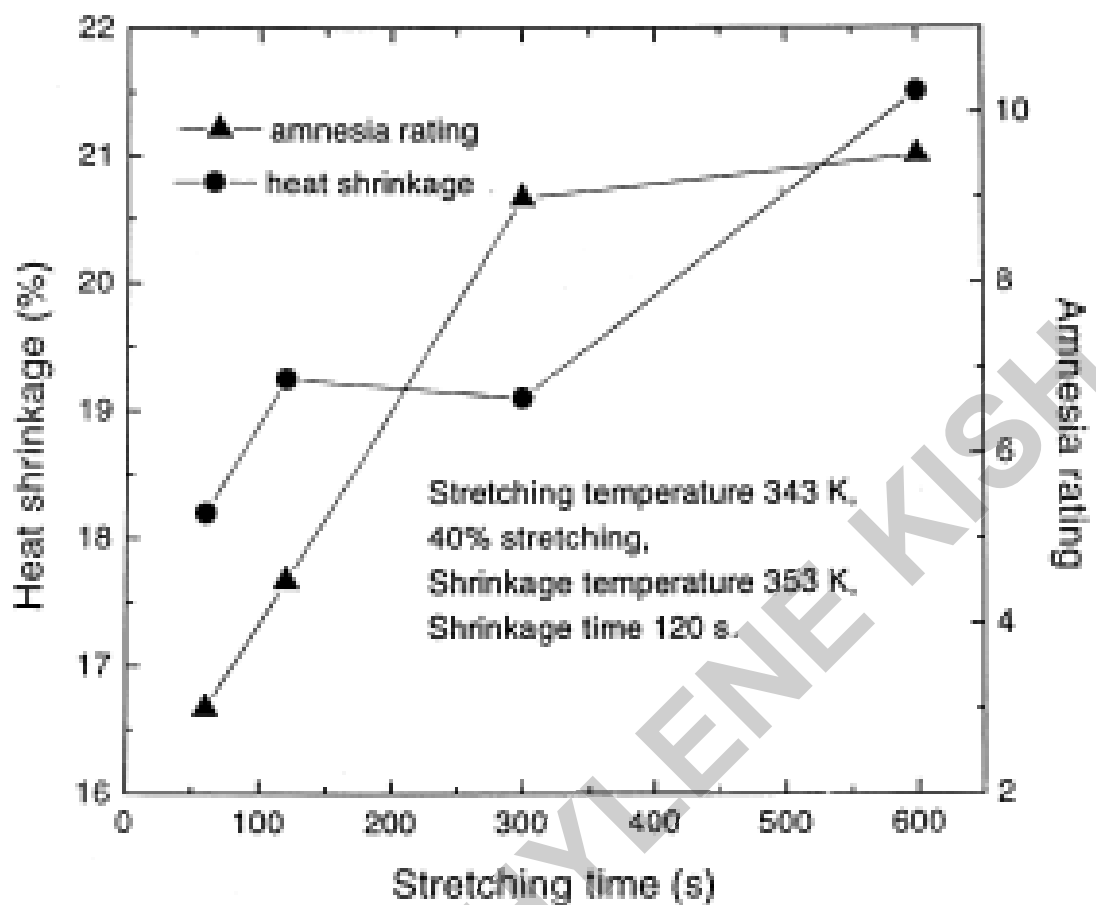
بر اساس این نتایج افزایش دما تا حدی مشخص (۳۴۳K) اثر چندانی بر میزان جمع پذیری ندارد، اما با افزایش دما بالاتر از دمای (۳۴۳K) میزان جمع پذیری حرارتی نمونه کاهش می‌یابد و البته میزان طول برگشت نشده نیز افزایش می‌یابد. این نتایج نشان می‌دهد که دمای بهینه برای اعمال کشش نمونه، با هدف دستیابی به مقدار جمع پذیری بهینه، وجود دارد.

تفسیر ارائه شده توسط محققین در این زمینه بدین صورت بوده است که در دمای بالای (۳۴۳K) برخی از بلورهای کوچک با دمای ذوب پایین تحت اعمال کشش تخریب می‌شوند که به دلیل سرد کردن سریع نمونه‌های تحت کشش، مجدد تشکیل نمی‌شوند.

به عبارت صریح تر میزان نواحی بلورینه ی نمونه‌ها تحت کشش در دماهای بالای (۳۴۳K) پس از سرد شدن سریع، کاهش می‌یابند. از آنجاییکه نواحی بلورینه به عنوان منشاء اتصالات عرضی فیزیکی میان زنجیرها تلقی می‌شوند و موجب افزایش قابلیت برگشت پذیری زنجیرها پس از تغییر شکل آنها می‌باشند، با کاهش میزان بلورینگی، جمع پذیری حرارتی نیز کاهش می‌یابد [۵].

۲-۶- زمان کشش

شکل ۲-۶ اثر زمان کشش را بر میزان جمع پذیری حرارتی و طول غیر قابل برگشت برای نمونه آلیاژ (PE/EVA (50:50wt% شبکه‌ای شده نشان می‌دهد [۵].



شکل ۲-۶- نمودار جمع پذیری حرارتی و طول غیر قابل برگشت بر حسب زمان کشش [۵]

این نتایج نشان می‌دهند که با افزایش زمان کشش در حالی که درصد کشش ۴۰٪ و دمای کشش ۳۴۳K ثابت می‌باشند، میزان جمع پذیری حرارتی و همچنین طول غیر قابل برگشت، برای نمونه افزایش می‌یابد.

برای تفسیر این نتایج بر اساس آنچه محققان اشاره کرده اند ابتدا لازم است تا روابط نحوه ی محاسبه ی جمع پذیری حرارتی و طول برگشت نشده نهایی نمونه ذکر گردد:

$$Sh = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$$

(۱-۲)

$$Ar = \frac{l_2 - l_0}{l_0}$$

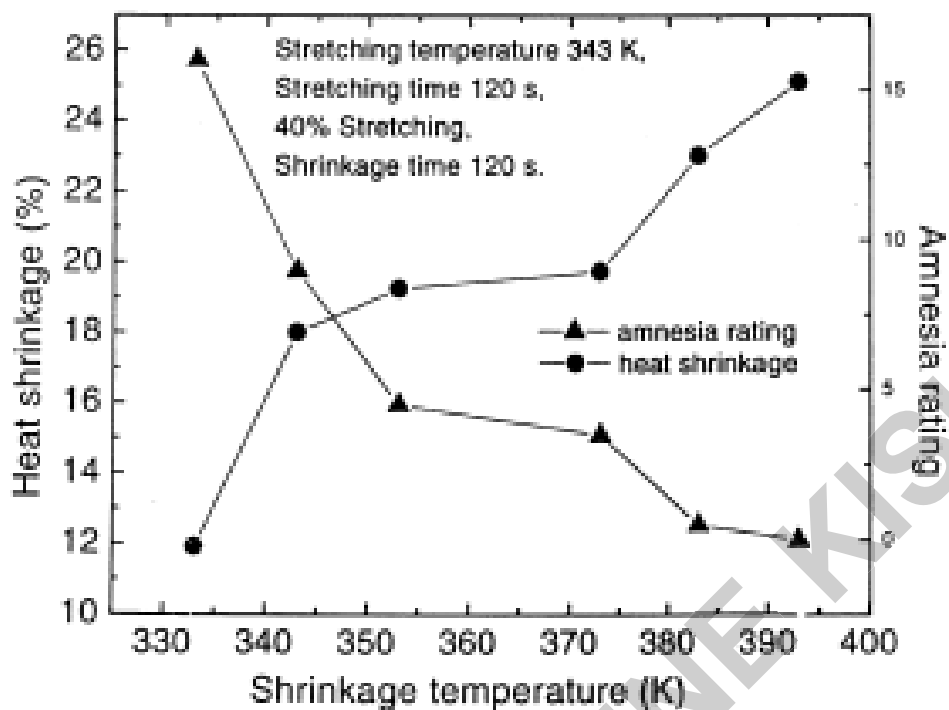
(۲-۲)

رابطه ی ۱-۲ و ۲-۲ به ترتیب نحوه ی محاسبه ی جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده ی نهایی در نمونه‌ها را ارائه می‌کنند.

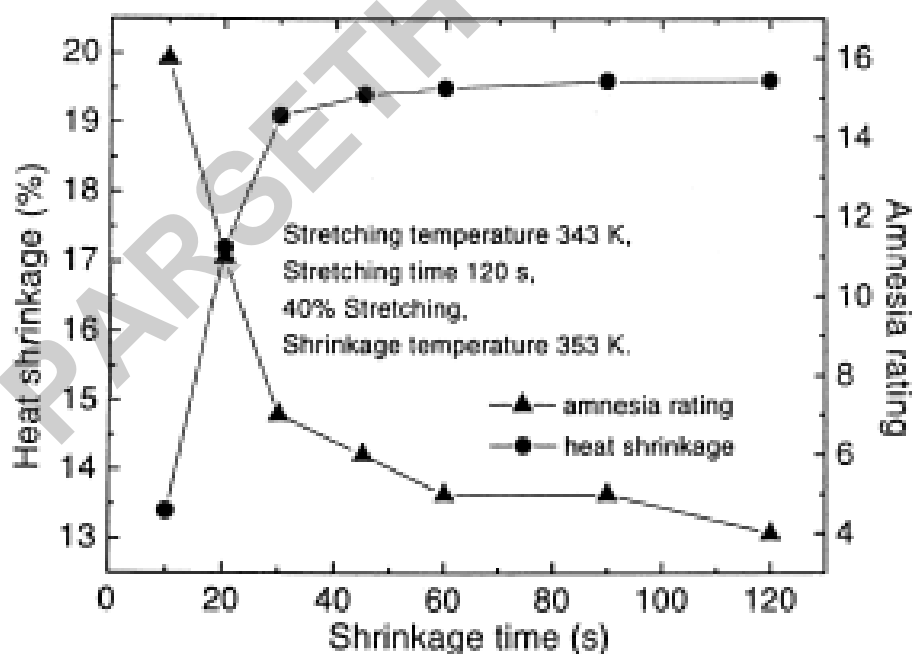
Sh میزان جمع پذیری حرارتی و Ar به عنوان معیاری از طول برگشت نشده پس از جمع پذیری حرارتی می‌باشند، L1 طول نمونه ی کشیده شده پس از گذشت زمان ۲۴ ساعت از کشش می‌باشد، L0 طول اولیه نمونه قبل از کشش است و L2 طول نهایی نمونه بعد از جمع پذیری حرارتی می‌باشد. با افزایش زمان کشش در دما و درصد کشش ثابت، میزان تغییر شکل پایدار در نمونه افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر هر دو مقدار پارامترهای L1 و L2 افزایش می‌یابند. نتایج نشان می‌دهند این افزایش برای پارامتر L1 بیشتر از پارامتر L2 می‌باشد. بدین ترتیب هر دو مقدار جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده ی نهایی در نمونه با افزایش زمان کشش افزایش می‌یابد [۵].

۲-۷- دما و زمان جمع پذیری

شکل‌های ۲-۷ و ۲-۸ به ترتیب اثر دمای جمع پذیری حرارتی و زمان جمع پذیری حرارتی را بر میزان جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده نهایی برای نمونه ی PE/EVA (50:50Wt%) نشان می‌دهند [۵].



شکل 2-7- نمودار جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده نهایی بر حسب دمای جمع پذیری [۵]



شکل 2-8- نمودار جمع پذیری حرارتی و میزان طول باقی مانده نهایی بر حسب زمان جمع پذیری [۵]

این نتایج حاکی از آن هستند که در حالی که دیگر شرایط فرآیند جمع پذیری حرارتی ثابت است، افزایش دمای جمع پذیری حرارتی و زمان جمع پذیری حرارتی موجب افزایش میزان جمع پذیری حرارتی و کاهش طول برگشت نشده ی نهایی می شوند. در حقیقت با افزایش دما و زمان جمع پذیری حرارتی قابلیت تحرک زنجیرها برای برگشت به حالت کویلی شکل افزایش می یابد و بدین ترتیب میزان جمع پذیری حرارتی افزایش و میزان طول باقی مانده ی نهایی کاهش می یابد [۵].

۸-۲- بلورینگی و اتصالات عرضی

جدول ۲-۲ درصد بلورینگی، میزان ژل، درصد جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده را برای نمونه های آلیاژ PE/EVA شبکه ای شده با روش پرتودهی در دز پرتودهی ۵۰ kGy را ارائه می کند.

جدول ۲-۲- درصد بلورینگی، میزان ژل، درصد جمع پذیری حرارتی و میزان طول برگشت نشده برای

نمونه های آلیاژ PE/EVA [۵]

Blend ratio PE : EVA (wt/wt)	Gel fraction (%)	Crystallinity (%)	Heat shrinkage (%)	Amnesia rating
30 : 70	93.1	16.2	13.4	1.5
40 : 60	92.5	18.2	15.8	2.0
50 : 50	90.1	20.0	16.4	2.0
60 : 40	87.5	25.1	18.8	5.0
70 : 30	85.8	31.1	20.0	6.0

بر اساس این نتایج افزایش میزان ژل به همراه کاهش میزان بلورینگی منجر به کاهش میزان جمع پذیری حرارتی و همچنین کاهش میزان طول برگشت نشده می شود.

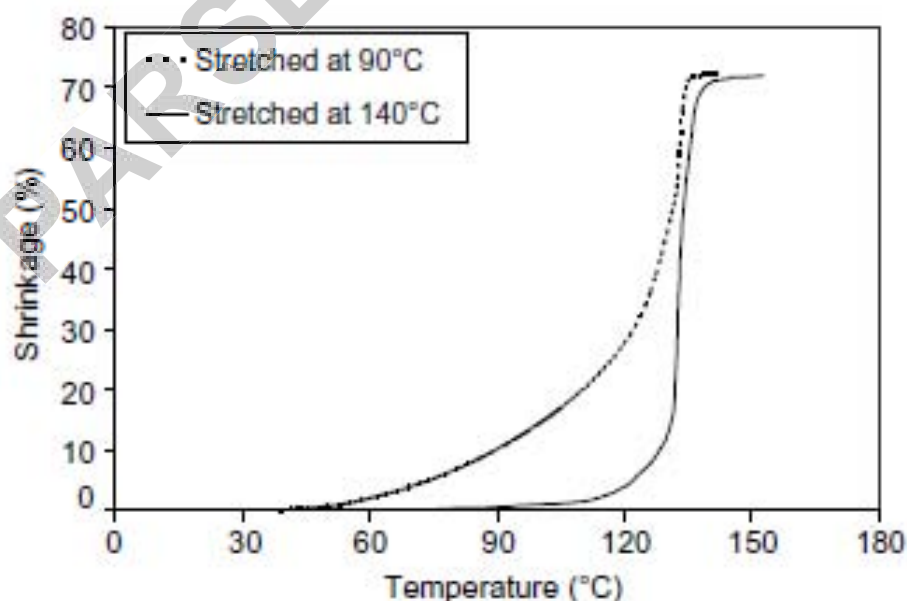
در تفسیر این نتایج بیان شده است که جمع پذیری حرارتی متأثر از دو عامل برگشت پذیری الاستیک و نواحی بلورینه به عنوان قفل‌های مکانیکی برای زنجیرهای پلیمری می‌باشد. در حقیقت نقش نواحی بلورینه به عنوان قفل‌های مکانیکی برای زنجیرهای پلیمری مربوط به جلوگیری از عدم برگشت طول نمونه پس از کشش و سرد شدن و قبل از قرار گرفتن در دمای جمع پذیری حرارتی است که در حقیقت بر اساس رابطه ی ۲-۳ با افزایش میزان بلورینگی L1 افزایش می‌یابد که منجر به افزایش میزان جمع پذیری حرارتی می‌شود.

از طرف دیگر کاهش میزان ژل و در حقیقت اتصالات عرضی میان زنجیرها منجر به کاهش رفتار الاستیک و افزایش رفتار ویسکوز ماده ی پلیمری می‌گردد و به عبارتی میزان جمع پذیری حرارتی کاهش و میزان طول برگشت نشده افزایش می‌یابد [۵].

$$Sh = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$$

(۲-۳)

شکل ۲-۹ درصد جمع پذیری حرارتی به عنوان تابعی از درجه ی حرارت را برای نمونه ی HDPE شبکه‌ای شده توسط روش شیمیایی و با استفاده از ترکیبات پراکساید را نشان می‌دهد [۹].



شکل ۲-۹- نمودار درصد جمع پذیری حرارتی به عنوان تابعی از درجه ی حرارت را برای نمونه ی

[۹]HDPE

بر اساس نتایج حاصل از این نمودار نمونه‌های کشیده شده در دمای °C ۱۴۰ دارای دمای جمع پذیری حرارتی بالاتر نسبت به نمونه‌های کشیده شده در دمای °C ۹۰ می‌باشد.

تحلیل ارائه شده برای این نتایج بدین ترتیب است که در دمای °C ۱۴۰ نواحی بلورینه ی پلی اتیلن ذوب می‌شوند که پس از کشش نمونه و سرد شدن آن تشکیل مجدد ساختار بلورینه ی پلی اتیلن منجر به نواحی بلورینه ی درشت تر با ضخامت لاملای بالاتر می‌باشد. افزایش ضخامت لاملا موجب افزایش دمای ذوب بلورها می‌شود. از طرفی نتایج حاصل از مطالعات محققان نشان می‌دهد دمای جمع پذیری حرارتی ارتباط تنگاتنگ و مستقیم با دمای ذوب بلورها دارد. به عبارتی با افزایش دمای ذوب بلورها دمای جمع پذیری حرارتی افزایش می‌یابد [۹].

۲-۹- کاربردهای جمع پذیری در صنعت

پلیمرهای با قابلیت جمع پذیری دارای کاربردهای گسترده‌ای هستند.

- صنایع بسته بندی
- برق
- تجهیزات الکترونیکی و کابل
- تهیه لوله‌های کوچک حرارتی
- تهیه اتصالات معمولی

کاربردهای معمول عبارتند از:

- عایق‌های الکتریکی اولیه
- نصب روکش کابل و تعمیر

- جبران کشش
- حفاظت در برابر خوردگی و گرمای لوله ی جمع شدنی در رشته مهندسی الکترونیک
- صنعت فیلم
- حال به شرح برخی از کاربردها می پردازیم: [۱ و ۳ و ۵ و ۹]

۲-۹-۱- صنایع بسته بندی

بسته بندی و کیوم روشی از بسته بندی میباشد که هوا را قبل از دوخت از بسته خارج میکنند. این روش میتواند در هر دو نوع بسته بندی سخت و انعطاف پذیر استفاده گردد.

این نوع بسته بندی زمان نگهداری محصول را افزایش می دهد زیرا با حذف هوا از محیط، رشد میکروبها را متوقف می کند. محیط خلاء و فاقد اکسیژن، باکتریهای هوازی را غیر فعال می سازد. این نوع کیسهها برای بسته بندی بیشتر انواع محصولات قابل استفاده اند و وابسته به نوع نیاز شرکت تولید کننده محصول می توان در آن تغییرات دلخواه را ایجاد نمود. موارد استفاده کیسههای و کیوم در صنایع غذایی به ویژه بسیار گسترده و متنوع است. به عنوان مثال انواع غذاهای خام و آماده طبخ همچون محصولات آبی، مرغ و گوشت و انواع محصولات لبنی را می توان با استفاده از این کیسهها بسته بندی نمود. کاربرد این کیسهها محدود به این نبوده و از آنها می توان برای عرضه محصولات صنعتی و حتی تبلیغی نیز سود جست.

۲-۹-۲- تهیه لولههای کوچک حرارتی

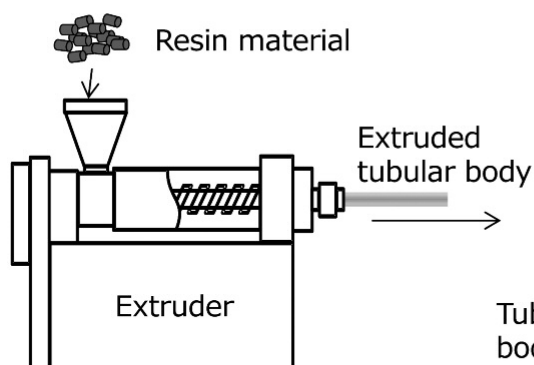
فرآیند تولید لوله شامل سه مرحله است:

اکستروژن

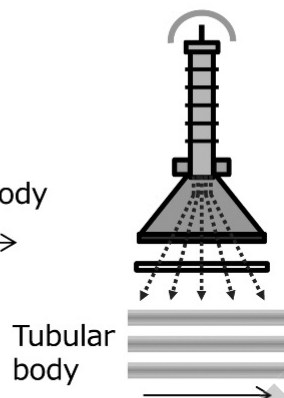
الکترون تایش اشعه

انبساط

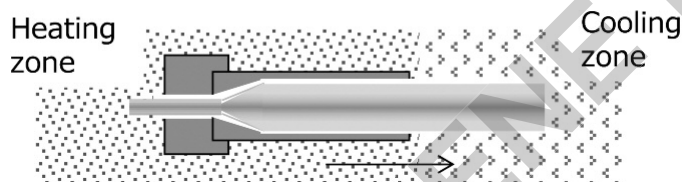
Extrusion process



Electron beam irradiation process

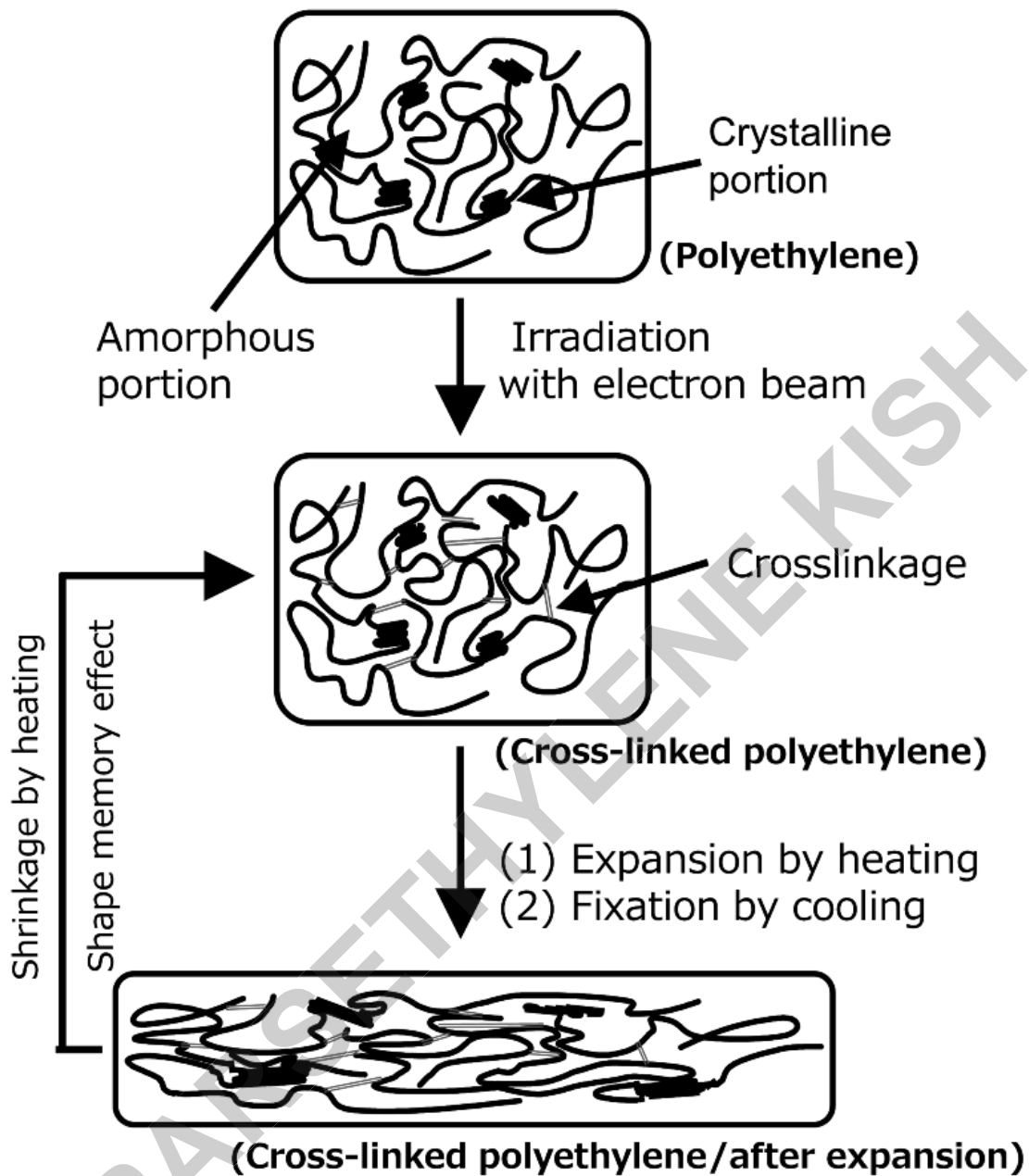


Expansion process



شکل ۲-۱۰- فرایند تولید لوله [۱۲]

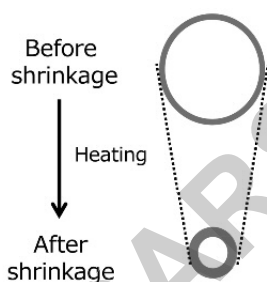
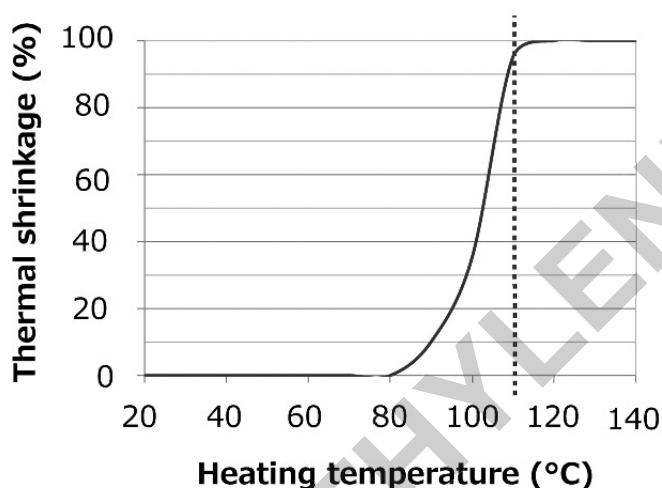
پلی اتیلن رابه شکل لوله با استفاده از اکسترودر اکستروود شده و سپس شبکه‌ای می‌شود. لوله‌های شبکه‌ای شده توسط الکترون با انرژی بالا پرتودهی می‌شود و پس از آن منبسط می‌شود در منطقه‌ی گرم نرم و با فشار داخلی یا وسایل دیگر منبسط می‌شود بخش خصوصی در جهت شعاعی سرد می‌شود. برای درست کردن شکل انبساط به عنوان آخرین مرحله‌ی جمع‌شدنی حرارتی است [۱۲].



شکل ۲-۱۱- قاعده ی کلی جمع پذیری حرارتی [۱۲]

پلی اتیلن رزین کریستالی از یک منطقه ی کریستالی و آمورف تشکیل شده است. هنگامی که پرتو الکترون واکنش اتصال عرضی در مناطق بی شکل رخ می دهد پلی اتیلن شبکه ای شده در دمای بالاتر از نقطه ی ذوب کریستالی گرم می شود نرم می شود به قدری که منبسط می شود. هنگامی که سرد می شود شکل منبسط شده بارشد مناطق کریستالی نگه داشته می شود درمقابل زمانی که پلی اتیلن

شبكة‌ای شده ی منبسط در دمای بالاتر از نقطه ی ذوب بلوری دوباره گرم می‌شود مواد به دلیل وجود زنجیره‌های مولکولی شبکه‌ای شده ی ناحیه آمورف یه صورت شکل اولیه نرم و جمع می‌شود. لوله‌های جمع شدنی حرارتی به نقطه ی ذوب مواد رزین پایه بستگی دارد. لوله جمع شدنی حرارتی از پلی اتیلن با چگالی کم (LDPE نقطه ی ذوب ۱۱۰ درجه ی سانتی گراد) ساخته شده است. انقباض حرارتی در دمای کمی بالاتر از نقطه ی ذوب ۱۱۰ درجه ی سانتی گراد کامل می‌کند و به شکل اولیه خود قبل از انبساط برگردانده می‌شود [۱۲].



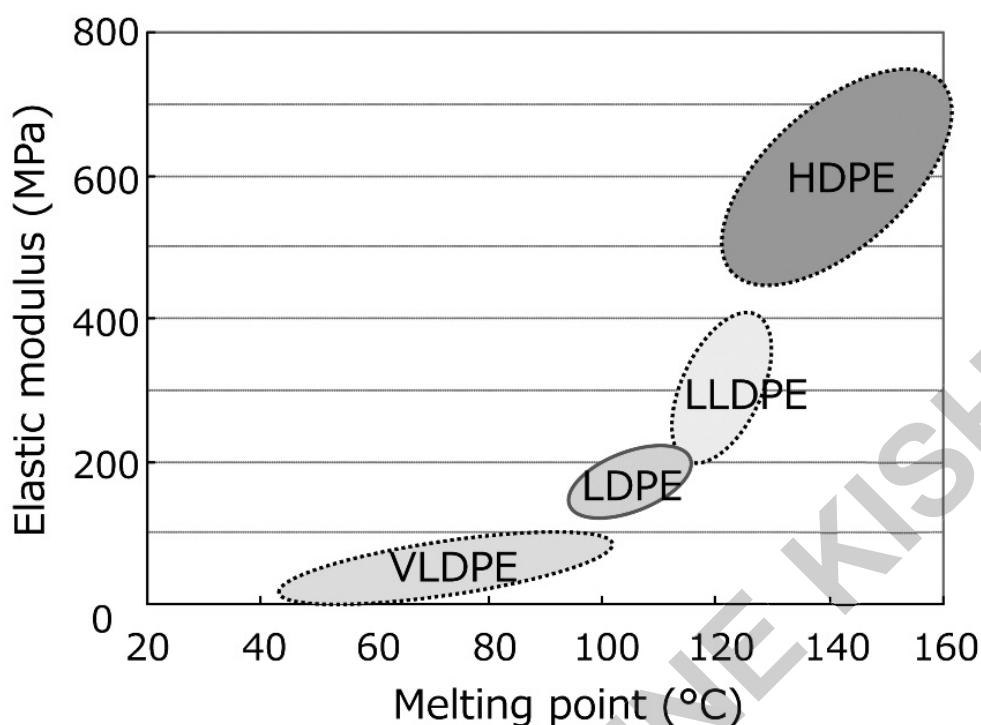
Thermal shrinkage (%)

$$= 100 \times \frac{\text{Outside dia. after expansion} - \text{Outside dia. after shrinkage}}{\text{Outside dia. after expansion} - \text{Outside dia. after extrusion}}$$

شکل ۲-۱۲- وابستگی جمع پذیری حرارتی به درجه ی حرارت مواد پلی اتیلن با چگالی پایین در نقطه ی

ذوب ۱۱۰ °C [۱۲]

شکل زیر رابطه بین نقطه ذوب و مدول الاستیک از انواع مختلفی از پلی اتیلن را نشان می‌دهد.



شکل ۲-۱۳- مدول الاستیک بر حسب نقطه ذوب

این نمودار نشان می‌دهد وقتی که نقطه ی ذوب افزایش می‌یابد از آن جایی که ضخامت دیواره ی لوله کاهش می‌یابد استحکام آن باعث مشکل در قرار گیری لوله بر روی قطعات الکترونیکی یا اجزای سازنده آن می‌شود در نتیجه چنین پلی اتیلنی کارایی انقباض حرارتی راکاهش می‌دهد و ممکن است دلیل آسیب حرارتی به قسمت‌های الکترونیکی یا همان اجزای سازنده شود [۱۲].

۲-۱۰- مقاومت شکست محیطی (ESCR)

شکست تنش محیطی، شکست ماده ی پلیمری به دلیل ترک‌ها و شکاف‌ها در حد میکرو ایجاد شده در سطح ماده ی پلیمری ناشی از اثرات محیطی و تنش می‌باشد. مقاومت ماده ی پلیمری در برابر چنین شکستی به مقاومت شکست محیطی (ESCR) معروف است.

در حقیقت اثرات محیطی و تنش ایجاد شده، توسعه ی شکاف‌ها در حد میکرو را در ماده ی پلیمری تسریع می‌کند. مواد فعال سطحی در محیطی با سطح ماده ی پلیمری برهمکنش ایجاد می‌کنند و

حفره‌ها در حد میکروسکوپی داخل زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌شود. در چنین شرایطی اعمال تنش‌ها حتی به میزان پایین روی ماده ی پلیمری موجب ترکیب و رشد حفره‌های کوچک و تبدیل آنها به ترک‌های ریز و در ادامه ترک‌های درشت تر می‌گردد که در نهایت منجر به شکست ماده ی پلیمری می‌شود.

با توجه به اینکه در بسیاری از فرآیندهای شکل دهی مواد پلیمری از جمله پلی اتیلن مانند فرآیند قالبگیری تزریقی، اکستروژن، قالبگیری دمشی، در محصولات پلیمری میزانی تنش حاصل از فرآیند شکل دهی به صورت حبس شده وجود دارد، همچنین حین استفاده از محصولات پلیمری اعمال و وجود تنش اجتناب ناپذیر می‌باشد، شناخت پدیده ی شکست تنش محیطی و عوامل موثر بر آن حائز اهمیت می‌نماید. در ادامه ضمن اشاره به مقاومت شکست محیطی برای پلی اتیلن عوامل موثر بر آن نیز به اجمال بررسی می‌شوند [۴].

۲-۱۰-۱- مورفولوژی پلی اتیلن

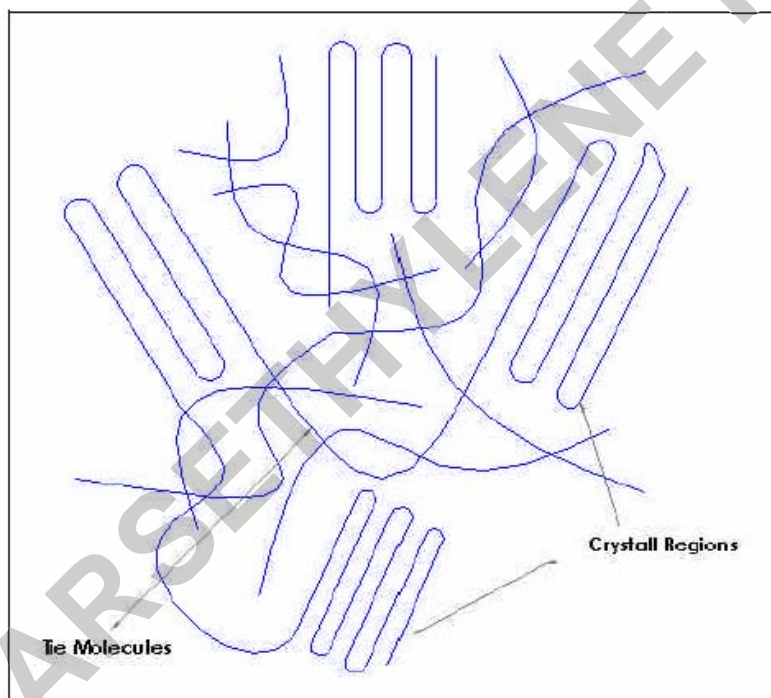
شکل ۲-۱۴ مورفولوژی ماده ی پلی اتیلن را به صورت الگووار نشان می‌دهد. همانگونه که در این شکل نیز مشاهده می‌شود پلی اتیلن دارای نواحی بلورینه و نواحی آمورف می‌باشد. در نواحی بلورینه زنجیره‌های پلیمری با نظم فضایی مشخص و با چگالی بالا ساختار سه بعدی تشکیل می‌دهند. از طرف دیگر در نواحی آمورف زنجیره‌های پلیمری به صورت اتفاقی و بدون هیچگونه نظمی همراه با گره خوردگی و با چگالی کمتر نسبت به نواحی بلورینه در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. علاوه بر این دو ناحیه، ناحیه ی سومیه که سطح مشترک میان نواحی آمورف و بلورینه می‌باشد نیز در پلی اتیلن وجود دارد. زمانی که زنجیره‌های مولکولی در طول مرز مشترک بین نواحی آمورف و بلورینه دنبال می‌شوند سه حالت مختلف مشاهده می‌شود:

۱. گسترش زنجیره‌های پلیمری از یک ناحیه ی بلورینه و پایان آنها در ناحیه ی آمورف.

۲. گسترش زنجیرهای پلیمری از ناحیه ی بلورینه و ادامه ی آنها با طول نسبتا کمی در ناحیه ی آمورف و سپس برگشت مجدد آنها به همان ناحیه ی بلورینه.

۳. گسترش زنجیرهای پلیمری از یک ناحیه ی بلورینه و عبور کامل آنها از ناحیه ی آمورف و وارد شدن آن به ناحیه ی بلورینه ی دیگر.

در حقیقت عقیده بر آن است که منشاء مقاومت تنش محیطی ناشی از زنجیرها در حالت سوم می باشد که به tie مولکول نیز معروف است. این زنجیرها به عنوان پیونددهنده ی نواحی بلورینه ی مجاور عمل می کند [۴].



شکل ۲-۱۴- نواحی آمورف و بلورینه در پلی اتیلن [۴]

۲-۱۰-۲- منشاء مقاومت شکست محیطی (ESCR)

همانگونه که در بخش قبل اشاره شد منشاء مقاومت تنش محیطی برای پلی اتیلن، tie مولکولها می باشند. دلیل این اظهار نظر دو مورد می باشد.

اول اینکه نتایج حاصل از مطالعات محققان نشان داده است پس از شکست تنش محیطی پلی اتیلن بلورینگی آن تا حدی افزایش می‌یابد، این افزایش بلورینگی به بلورینگی شیمیایی^۱ معروف می‌باشد. طی فرآیند شکست محیطی زنجیرها در سطح مشترک بین نواحی آمورف و بلورینه^۲ شکسته می‌شوند و بخشی از زنجیر پس از شکست به ناحیه ی بلورینه اضافه می‌شود.

دومین استدلال برای منشاء مقاومت شکست محیطی توسط tie مولکول‌ها آن است که تنش در سطح مشترک بین نواحی آمورف و بلورینه از دیدگاه ترمودینامیکی نسبت به ناحیه ی آمورف بالاتر می‌باشد و شکست زنجیرها در ناحیه ی سطح مشترک محتمل تر است [۴].

۲-۱۰-۳- اثر چگالی و بلورینگی بر مقاومت شکست محیطی

نتایج حاصل از مطالعات نشان می‌دهد که با افزایش بلورینگی و به تبع آن چگالی پلی اتیلن مقاومت تنش محیطی ماده کاهش می‌یابد.

با افزایش میزان بلورینگی میزان نواحی بلورینه و در حقیقت سطح مشترک میان نواحی آمورف و بلورینه افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر سطوحی که در آنها زنجیرها تنش به میزان بالاتر را تحمل می‌کنند افزایش می‌یابد و بدین ترتیب مقاومت شکست محیطی ماده محتمل تر می‌گردد [۴].

۲-۱۰-۴- اثر شاخه‌های جانبی کوتاه

به خوبی مشخص شده است که شاخه‌های جانبی کوتاه قابلیت بلورینگی را از زنجیر اصلی پلی اتیلن می‌گیرند و به عبارتی مانع بلورینگی پلی اتیلن می‌شوند. همانگونه که در قسمت قبل توضیح داده شد، کاهش میزان بلورینگی موجب افزایش مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن می‌شود. بنابراین ایجاد شاخه‌های جانبی کوتاه روی زنجیرهای پلی اتیلن و به تبع آن کاهش میزان بلورینگی پلی اتیلن موجب افزایش مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن می‌شود. در پایان این بخش شایان ذکر است که

¹ Chemicrystallization

² tie molecules

برخی از محققان به این مطلب عقیده دارند که کاهش میزان بلورینگی اگر از حدی فراتر رود موجب کاهش مقاومت شکست محیطی می‌گردد [۴].

۲-۱۱- کاربرد

برنامه‌ی کاربردی مقاومت شکست محیطی عبارتند از صنایع بسته بندی (بطری-ظروف-فویل-فیلم) صنعت برق و الکترونیک (سیم و کابل) پزشکی (آزمایشگاهی-اجزای ایمپلنت) در صنعت (مخازن-لوله و پوشش‌ها) [۴].

PARSETHYLENE KISHI

PARSETHYLENE KISH

فصل سوم
مواد و روش ها

۳-۱- مواد

در این پروژه از نمونه‌های پلی اتیلن با نام تجاری LDPE0.200 و LDPE2100 به ترتیب مربوط به پتروشیمی بندر امام ولاله استفاده شدند. برخی از مشخصات این نمونه‌های پلی اتیلن در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱- مشخصات نمونه‌های پلی اتیلن

نام تجاری	MFI (gr/10 min)	چگالی (gr/cm^3)
LDPE0.200	۲	۰/۹۲
LDPE2100	۰/۴	۰/۹۲

۳-۲- دستگاه و تجهیزات مورد استفاده برای تهیه ی نمونه‌ها

۳-۲-۱- مخلوط کننده ی داخلی

نمونه‌های پلی اتیلن توسط دستگاه مخلوط کننده ی داخلی (Brabender W350 EHT) در دمای 160°C و با سرعت پیچ ۶۰ rpm و به مدت زمان ۱۰ دقیقه فرآیند شدند. شکل ۳-۱ دستگاه مخلوط کننده ی داخلی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۱- دستگاه مخلوط کننده ی داخلی (Brabender W350 EHT)

۳-۲-۲- دستگاه قالب گیری حرارتی تحت فشار

به منظور تهیه ی صفحات با ابعاد مناسب برای آزمون های جمع پذیری حرارتی ومقاومت شکست محیطی از دستگاه قالب گیری فشاری ساخت شرکت آلمان Dr.colline در دمای 160°C و تحت فشار ۱۰۰ بار به مدت ۵ دقیقه استفاده شد. شکل ۳-۲ دستگاه قالب گیری حرارتی تحت فشار را نشان می دهد.



شکل ۳-۲- دستگاه قالب گیری حرارتی تحت فشار (Hot press)

۳-۳- آزمون‌ها

۳-۳-۱- آزمون جمع پذیری حرارتی

برای انجام آزمون جمع پذیری حرارتی نمونه‌ها ی دمبلی شکل با ضخامت ۲mm در دمای 80°C توسط دستگاه آزمون کشش (Instron 44 model ، شکل ۳-۳) به میزان ۵۰ و ۱۵۰ درصد کشیده شده اند سپس نمونه‌ها تحت کشش تا دمای محیط سرد و پس از ۲۴ ساعت در داخل آون با دمای 80°C قرارداده شد. میزان جمع پذیری حرارتی نمونه‌ها براساس رابطه ی ۳-۱ محاسبه گردید.

$$Sh = \frac{l1 - l2}{l1}$$

(۱-۳)

L1= طول نمونه کشیده شده بعد از ۲۴ ساعت

L2= طول نهایی نمونه بعد از جمع پذیری

همچنین پارامتر Ar به عنوان معیاری از طول غیرقابل برگشت نمونه براساس رابطه ی ۲-۳ محاسبه شد.

$$Ar = \frac{l2 - l0}{l0}$$

(۲-۳)

L2= طول نهایی نمونه بعد از جمع پذیری

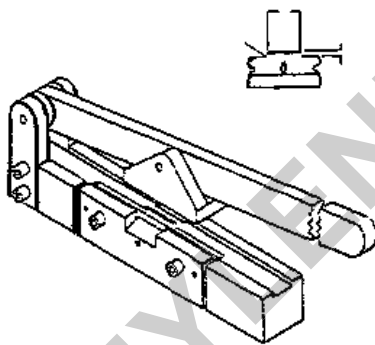
L0= طول اولیه ی نمونه



شکل ۳-۳- دستگاه آزمون جمع پذیری (کشش)

۲-۳-۳- آزمون مقاومت شکست محیطی

به منظور ارزیابی حساسیت و مقاومت پلاستیک‌های پلی اتیلنی در برابر رشد ترک ناشی از ترکیب تنش و عوامل محیطی از آزمون ESCR استفاده می‌شود. در این آزمون ابتدا از یک قالب مستطیلی برای بریدن نمونه‌هایی با ابعاد $(۱۳ \pm ۰/۸)$ $(۲/۵ \pm ۳۸)$ با استاندارد D1928 استفاده شد، سپس از یک دستگاه شیارزن (jig) مطابق شکل ۳-۴ جهت ایجاد شیار و بریدگی کنترل شده در امتداد طولی و در مرکز سطح نمونه‌ها مطابق با شرایط استاندارد آزمایش در جدول ۲-۳ استفاده گردید.



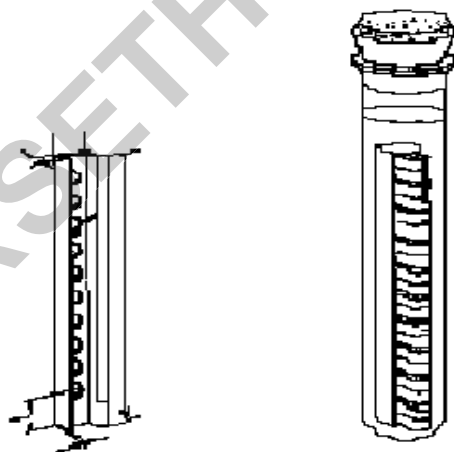
شکل ۳-۴- دستگاه شیارزن

همچنین از یک مایع دارای عوامل فعال سطحی نظیر صابون یا یک مایع آلی که چندان جذب پلیمر نشود نظیر نانیل فنوکسی پلی اتانول (اتیلن اکسی Igepal Go.630: Nonylphenoxy poly ethanol) (ethyleneoxy) با نام تجاری اگیپال به طور خالص جهت انجام آزمایش استفاده گردید.

جدول ۳-۲- شرایط استاندارد آزمایش

دمای حمام (°C)	عمق in.	شکاف mm	ضخامت		شرایط	نمونه
			in.	mm		
۵۰	۰/۰۱۲	۰/۳۰	۰/۰۷۰	۱/۷۵	Min Max	نمونه
	۰/۰۱۵	۰/۴۰	۰/۰۸۰	۲/۰۰		

پس از آماده سازی نمونه‌ها، ۱۰ نمونه ی دارای شکاف مناسب به وسیله گیره، حداقل به مدت ۳۰ تا ۳۵ ثانیه تحت خمش قرار داده شدند. سپس نمونه‌ها را داخل کانال نگهدارنده قرار داده و در فاصله ی زمانی کمتر از ۱۰ دقیقه کانال در داخل لوله آزمایش قرار داده شد. سپس بلافاصله تا حدود ۱۳ میلی متر بالاتر از سطح آخرین نمونه لوله ی آزمایش را از اگیپال ۱۰٪ تازه با دمای °C ۱+۲۳ پر گردیده و با چوب پنبه‌ای که با فویل آلومینیوم پوشانده شده (مطابق شکل ۳-۵)، درب لوله را بسته و لوله ی آزمایش درون حمام با دمای ثابت قرار داده شد.



شکل ۳-۵- نگهدارنده نمونه و سوار شده در داخل لوله آزمایش

نمونه‌ها در فواصل زمانی خاص ۲۴ یا ۴۸ ساعت یکبار بازدید شده و تعداد کل شکست‌ها یادداشت گردید. مدت زمان انجام آزمایش ۱۰۰۰ تا ۱۵۰۰ ساعت است. شکل ۳-۶ دستگاه آزمون مقاومت شکست محیطی را نشان می‌دهد.



شکل ۳-۶- دستگاه آزمون مقاومت شکست محیطی

PARSETHY/GENE KISH

فصل چہارم

نتیجہ و بحث

۴-۱- نتایج مربوط به آزمون جمع پذیری حرارتی پلی اتیلن

جدول ۴-۱ نتایج مربوط به آزمون جمع پذیری برای نمونه ی پلی اتیلن A (نمونه با وزن مولکولی بالاتر) را در دو درصد کشش متفاوت و برای نمونه ی B (نمونه با وزن مولکولی پایین تر) تنها در یک درصد کشش را ارائه می دهد.

نتایج جمع پذیری حرارتی گرفته شده در دو درصد کشش متفاوت برای نمونه ی پلی اتیلن (A) نشان می دهند که با افزایش درصد کشش جمع پذیری حرارتی افزایش می یابد و البته مقدار پارامتر Ar به عنوان معیاری از طول برگشت داده نشده طی جمع پذیری حرارتی نیز با افزایش درصد کشش افزایش می یابد.

درحقیقت با افزایش درصد کشش نمونه میزان جهت گیری زنجیرها در ساختار پلی اتیلن افزایش یافته که پس از سرد کردن نمونه ی کشیده شده و تحت کشش جهت گیری زنجیرها در راستای تنش اعمال شده به همراه تنش اعمال شده در نمونه حفظ می شود سپس با افزایش دما به میزان کافی نمونه با درصد کشش بالاتر و حاوی زنجیرها با جهت گیری بالاتر و میزان تنش ذخیره شده ی بالاتر رفتار کشسانی بیشتری نشان می دهد به طوری که درصد بالاتری از جمع پذیری حرارتی برای نمونه رخ می دهد. از طرف دیگر افزایش میزان طول برگشت ناپذیر طی فرآیند جمع پذیری حرارتی برای نمونه تحت درصد کشش بالاتر ناشی از افزایش حرکت های غیر قابل برگشت برای زنجیرها تحت فرآیند کشش مانند لغزش بین زنجیرها با زشدن گره خوردگی ها می باشد به عبارت دیگر افزایش درصد کشش منجر به اتفاق رفتار ویسکوز بالاتر نمونه نیز می شود که این رفتار به صورت عدم برگشت پذیری بیشتر تغییر شکل برای نمونه ی تحت درصد کشش بالاتر در آزمون جمع پذیری حرارتی مشاهده می شود. همچنین نتایج مربوط به آزمون جمع پذیری حرارتی نشان می دهند بین دو نمونه ی پلی اتیلن با وزن مولکولی مختلف تحت درصد کشش یکسان (۱۵۰ درصد) حین آزمون جمع پذیری حرارتی نمونه با وزن مولکولی بالاتر میزان جمع پذیری حرارتی بیشتری نشان می دهد و از

طرفی میزان تغییر طول غیرقابل برگشت (معیار Af) برای نمونه باوزن مولکولی بالاتر نیز حین فرآیند جمع پذیری حرارتی کمتر است . این نتایج فوق نشان می دهند رفتار کشسانی برای نمونه باوزن مولکولی بالاتر بیشتر است و به عبارت دیگر نمونه با وزن مولکولی پایین رفتار ویسکوز بیشتری نشان می دهد . عمده دلیل تفاوت رفتار این نمونه ها تفاوت در میزان گره خوردگی های فیزیکی (Entanglements) می باشد . البته با توجه به اینکه دمای انجام آزمون جمع پذیری حرارتی برای نمونه $80^{\circ}C$ بوده است که این دما زیر نقطه ی ذوب نمونه ها ی پلی اتیلن می باشند . به نظر می رسد توجه به مقدار بلورینگی نمونه ها نیز در راستای تحلیل نتایج جمع پذیری حرارتی ضروری می نماید برای پلیمرهای نیمه بلورینه نواحی بلورینه خود به عنوان اتصالات فیزیکی بین زنجیرها عمل می کند که از طرفی موجب افزایش رفتار کشسانی نمونه ها و از طرفی تا درصدی از میزان اعمال کرنش نمونه ها در مقابل تغییر شکل نمونه ها و به عبارت دقیق تر حرکت زنجیرها مقاومت می کند . اما در درصد های کشش بالا (بالای نقطه تسلیم) نواحی بلورینه ی پلی اتیلن فرو می پاشد که بدین ترتیب اثر آنها در زمینه ی رفتار کشسانی و کاهش حرکت زنجیرها حائز اهمیت نمی باشد .

جدول ۴-۱- نتایج آزمون جمع پذیری

کد ماده	درصد کشش	میزان جمع پذیری	میزان طول غیر قابل برگشت
A	۵۰	۱۴/۳۳	۲/۸
A	۵۰	۱۵/۳۰	۴
A	۱۵۰	۳۲	۳۶
A	۱۵۰	۲۷/۰۶	۳۸
B	۱۵۰	۳۰/۷۳	۲۸

کد A: MFI=0.4, LDPE2100

کد B: MFI=2, LDPE0200

۴-۲- نتایج مربوط به آزمون مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن

جدول ۴-۲ نتایج مربوط به آزمون مقاومت شکست محیطی برای نمونه‌های پلی اتیلن با وزن مولکولی متفاوت نشان می‌دهد این نتایج حاکی از آن است که نمونه با وزن مولکولی بالاتر دارای مقاومت شکست محیطی بالاتر نیز می‌باشد. همانطور که در فصل تئوری اشاره شد مهم ترین عوامل تاثیر گذار بر مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن عبارتند از وزن مولکولی؛ میزان شاخه‌های جانبی و میزان بلورینگی می‌باشد در این میان غالباً اثر عوامل مختلف اشاره شده بر مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن توسط اثر tie مولکول بررسی می‌شود. به خوبی شناخته شده است که افزایش وزن مولکولی پلی اتیلن موجب افزایش tie مولکول‌ها میان نواحی بلورینه آن می‌شود بدین ترتیب با افزایش وزن مولکولی پلی اتیلن همان گونه که نتایج این تحقیق نیز نشان می‌دهد میزان مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن افزایش می‌یابد.

همان طور که در بخش تئوری اشاره شد یکی دیگر از عوامل مهم موثر بر میزان مقاومت شکست پلی اتیلن نمونه‌ها ی پلی اتیلن میزان بلورینگی آنها می‌باشد. براساس نتایج آزمون DSC برای نمونه‌های پلی اتیلن مورد استفاده در این پژوهش (در اینجا آورده نشده است) مقدار بلورینگی پلی اتیلن با وزن مولکولی کمتر (نمونه ی A) نسبت به پلی اتیلن با وزن مولکولی بالاتر (نمونه ی B) بیشتر است به خوبی شناخته شده است.

به خوبی مشخص شده است که نقص‌ها و رشد ترک‌ها برای پلیمرها ی نیمه بلورینه تحت تنش‌های محیطی در سطح مشترک نواحی آمورف و بلورینه رخ می‌دهد. لذا با افزایش میزان نواحی بلورینه سطوح مشترک مستعد جهت شکست طی اعمال تنش‌های محیطی بیشتر و به عبارتی مقاومت شکست محیطی کاهش می‌یابد. بنابراین از دیدگاه میزان بلورینگی نیز برای نمونه ی B با میزان بلورینگی کمتر شرایط مقاومت ESCR بهتری دارد. به عبارتی همانند وزن مولکولی از لحاظ میزان بلورینگی نیز پلی اتیلن با وزن مولکولی بالاتر (نمونه ی B) شرایط بهتری دارد.

جدول ۴-۲- نتایج آزمون مقاومت شکست محیطی

نام کد	زمان شکست (hr)
A	۱۲۰
B	۴۰

کد A: MFI=0.4, LDPE2100

کد B: MFI=2, LDPE0200

PARSETHYLENEKISH

PARSETHYLENE KISH

فصل پنجم

نتیجہ گیری و پیشہ داری

۵-۱- نتایج

1. افزایش درصد کشش موجب افزایش جمع پذیری حرارتی پلی اتیلن می شود.
2. افزایش درصد کشش جایی که درصد کشش بالاتر از نقطه‌ی تسلیم نمونه‌ی پلی اتیلن باشد میزان طول برگشت‌ناپذیر را نیز افزایش می دهد.
3. افزایش وزن مولکولی موجب افزایش مقاومت شکست محیطی پلی اتیلن می شود.

PARSETHYLENE KISH

۵-۲- پیشنهادات

1. بررسی اثر شبکه‌ای کردن ساختار پلی‌اتیلن بر جمع‌پذیری حرارتی و مقاومت شکست

محیطی پلی‌اتیلن.

2. بررسی اثر شاخه‌های جانبی بلند و توزیع وزن مولکولی بر جمع‌پذیری حرارتی پلی‌اتیلن.

3. بررسی اثر طول و توزیع شاخه‌های جانبی کوتاه بر مقاومت شکست محیطی نمونه‌های پلی-

اتیلن.

PARSETHYLENE KISH

- [1] The influence of branch length on the deformation and microstructure of polyethylene R. A. Bubeck and H. M. Baker The Dow Chemical Company, Building 433A, Midland, MI 48640, USA (Received 7 December 1981; revised 8 March 1982)
- [2] Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.) vorgelegt der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg von Frau Dipl.-Ing. Bistra Andersen geb. am 09.01.1973 in Ruse, Bulgaria
- [3] Examination of the relationship between ESCR and the molecular structure of HDPE blow molding grades Zsolt Dudás (36) Product development engineer Petchem Technology and Project Development, Product- and Application Development Department (TVK plc)
- [4] Understanding Environmental Stress Crack Resistance (ESCR) in Rotomolded Polyethylene Tanks Raed Al-Zubi, Ph.D. National Innovation Specialist, Poly Processing Company Dr. A. Brent Strong, Lorin Farr Professor of Entrepreneurial Technology Professor of Manufacturing Engineering Technology, Brigham Young University Marshall Lampson, VP of Innovation, Poly Processing Company
- [5] Heat shrinkability of electron-beam-modified thermoplastic elastomeric films from blends of ethylene-vinylacetate copolymer and polyethylene S. Chattopadhyay, T.K. Chaki, Anil K. Bhowmick* Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology, Kharagpur 721 302, India
- [6] Short-term mechanical and structural approaches for the evaluation of polyethylene stress crack resistance J. Cazenave a, R. Seguela b,* , B. Sixou a, Y. Germain c a Groupe d'Etude de Mé'tallurgie Physique et de Physique des Mate'riaux, INSA de Lyon, Batiment Blaise Pascal, 69621 Villeurbanne, France b Laboratoire Structure et Proprie'te's de l'Etat Solide, Universite' de Lille 1, Batiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq, France c Total Petrochemicals Research, Industrial Zone C, Feluy 7181, Belgium

- [7] Kinetics of environmental stress cracking in high density polyethylene R. A. Bubeck The Dow Chemical Company, Plastics Department R and D, 433A bu//ding, Midland MI 48640, USA
- [8] Characteristics of heat shrinkable High Density Polyethylene Crosslinked by γ -Irradiation Phil hyun kang and Young chang Nho Korea Atomic Energy Research Institute 150 Dukjin-dong,yusong-gu Taejon 305-353,Korea
- [9] Thermal and shrinkage behaviour of stretched peroxide-crosslinked high-density polyethylene H.A. Khonakdar a,* , J. Morshedian a, M. Mehrabzadeh a, U. Wagenknecht b, S.H. Jafari b,c
- [10] www.fa.wikipedia.org
- [11] [www.fa. Parsethylene-kish.com\user files\uplouds\polyethylene.pdf](http://www.fa.Parsethylene-kish.com/user_files/uploads/polyethylene.pdf)
- [12] Nano-Composite Heat-Shrinkable Tubing Satoshi YAMASAKI*, Shinya NISHIKAWA, Hiroshi HAYAMI, Hayato AOI, Ryouhei FUJITA and Tomoyoshi KISHIMOTO
- [13] Effect of interchain crosslinking on the shrinkability of the blends consisting of grafted low-density polyethylene and carboxylated nitrile rubber J.K. Mishra, S. Raychowdhury, C.K. Das
- [14] http://en.wikipedia.org/wiki/Medium-density_polyethylene