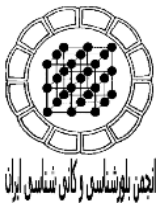
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیستم، شمارهٔ ۴، زمستان ۹۱، از صفحهٔ ۶۱۳ تا ۶۲۲



بررسی فرایند سردشدن پلی‌پروپیلن گداخته، و اثر تابش پرتو الکترونی پر انرژی (۱۰ MeV) بر تغییر بلورینگی آن

محمود برهانی زرندی[×]

گروه اتمی و مولکولی، دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، یزد

(دریافت مقاله: ۹۰/۲/۱، نسخه نهایی: ۹۰/۷/۳)

چکیده: در این کار پژوهشی به بررسی تأثیر دو عامل، یکی سرعت‌های متفاوت سردشدن و دیگری تابش پرتو پرانرژی الکترونی روی تغییر بلورینگی پلی‌پروپیلن ساخت ایران پرداخته شده است. برای این کار نمونه‌های پلی‌پروپیلن را در قالبی تا دمای $230\ ^{o}C$ ذوب کرده، سپس با سرعت‌های متفاوت سرد شدند. درصد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از گرماسنجی روبشی تفاضلی، طیف‌سنجی فروسرخ و نیز پراش پرتو ایکس تعیین شد. نتیجه‌ای که به دست آمد این بود که درصد بلورینگی نمونه‌ها به سرعت سرد شدن آن‌ها بستگی دارد به‌طوری‌که هرچه سرعت سرد شدن بیشتر باشد درصد بلورینگی کمتر خواهد شد. اثر تابش الکترون روی نمونه‌ی سرد شده در هوا نیز با دز تابشی متفاوت از kGy ۴۰-۵ مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر دز تابش روی بلورینگی نمونه‌ها به این صورت بود که مقدار بلورینگی با افزایش دز تا حدود kGy ۳۰ افزایش سپس با افزایش دز تابش، مقدار بلورینگی کاهش می‌یابد. محتوای ژل هر نمونه که میزان پیوند عرضی بین زنجیره‌ی آن را در ناحیه آمورف نشان می‌دهد که با استفاده از حلال زایلن به دست آمد. درصد بلورینگی آن‌ها نیز با استفاده از دما نگاشت، DSC و طیف‌سنج FTIR و نیز پراش پرتو ایکس تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: *پلی‌پروپیلن؛ پرتو الکترونی؛ سرعت سرد شدن؛ بلورینگی؛ گرماسنجی روبشی تفاضلی؛ طیف سنجی فروسرخ؛ پراش پرتو ایکس.*

مقدمه

پلیمرها، درشت مولکول‌هایی هستند که از تعداد زیادی مولکول کوچکتر بنام مونومر ساخته شده‌اند. لازم به یادآوری است که دانش پلیمری یکی از شاخه‌های علوم است که نسبت به رشته‌ها و دانش‌های دیگر پیشرفت قابل ملاحظه‌ای کرده است. رشد سریع دانش پلیمری به دلیل کاربردهای فراوان مواد پلیمری در ابعاد زندگی بشر مربوط می‌شود. پلیمرها از زمان استخراج مواد اولیه تا زمان مصرف، مراحل مختلف و طولانی را پشت سر می‌گذارند بر این اساس، برای تولید مواد پلیمری علاوه بر اطلاع از شیمی پلیمرها، تسلط بر علوم مهندسی واکنش‌های پلیمری نظیر ترمودینامیک، پدیده‌های انتقال جرم و سینتیک واکنش‌ها نیز ضروری است. از آنجا که تعداد واکنش‌های شیمیایی که در واکنش پلیمریزاسیون حضور دارند بسیار زیاد است، حل تحلیلی و عددی معادلات ریاضی هر فرایند پلیمریزاسیون بسیار دشوار است. به همین علت، سالهاست که پژوهشگران از طریق آزمایش‌های مختلف، نتایج دستاوردهای خود را گزارش کرده‌اند [۱] تا از طریق نتایج آزمایشگاهی به اجماع برسند ولی از آنجا که پلیمرها رفتار معینی ندارند و نتایج پژوهشگران متفاوت و گاهی متضاد است هنوز جا برای آزمایش‌های بیشتر باز است. از طرف دیگر حدود ۵۰ سال است که برای اصلاح خواص پلیمرها، از پرتوهای یونندهٔ مثل پرتو X، پرتو گاما و تابش الکترون‌های با انرژی بالا [۲] استفاده می‌شود. تاثیر مهم تابش پرانرژی روی پلیمرهای آلی ایجاد یونش و برانگیختگی است و به دنبال آن گسیختگی پیوندهای شیمیایی، متلاشی شدن

* نویسنده مسئول، تلفن: ۸۱۲۲۷۷۹ (۰۳۵۱)، نمابر: ۸۱۲۲۷۷۰ (۰۳۵۱)، پست الکترونیکی: mborhani@yazduni.ac.ir

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

زنجیره‌ی پلیمر را به‌همراه دارد. الکترون‌های جفت نشده‌ی حاصل از پیوندهای شکسته شده را رادیکال‌های آزاد می‌گویند. رادیکال‌های آزاد تولید شده در تغییر ساختار شیمیایی پلیمر و در نتیجه تغییر خواص فیزیکی آن نقش خواهند داشت. براساس نوع ساختار شیمیایی، ممکن است در پلیمر شکست زنجیره‌ها (پلی‌پروپیلن)[۳] و یا پیوند عرضی و شبکه‌ای شدن (پلی‌اتیلن) [۶-۴] رخ دهد. درصد بلوری‌شدن پلیمرهای نیمه-بلوری تأثیر زیادی روی خواص گرمائی، الکتریکی و مکانیکی آنها دارد بنابراین بررسی اثر تابش، روی تغییر بلوری‌شدن پلیمرهای تابش‌دهی شده امری لازم به نظر می‌رسد. در این پژوهش به سه روش مرسوم، به اندازه‌گیری درصد بلوری شدن پلی‌پروپیلن پرداخته‌ایم و اثر سرعت سرد شدن و تابش الکترون پرانرژی را روی تغییر بلوری شدن پلیمر نشان داده‌ایم.

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

پلیمری که در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت پلی-پروپیلن با نام تجاری PP C30S محصول مجتمع پتروشیمی بندر امام به صورت گرانول بود.

دستگاه‌ها و وسایل مورد نیاز

Warm Press مدل P200P ساخت شرکت Dr. Collin آلمان.

شتاب‌دهنده‌ی الکترون رودترون، مدل TT200 محصول مشترک شرکت‌های IBA و LETA/CEA.

اندازه‌گیری خواص گرمایی DSC 50- Shimadzu ژاپن.

تعیین چگالی مدل DH-100 ژاپن.

FTIR مدل ۸۳۰۰ ساخت شرکت Shimadzu ژاپن.

تهیه‌ی نمونه و تابش‌دهی

گرانول پلی‌پروپیلن از طریق قالب‌ریزی تحت فشار با استفاده از Warm Press در دمای ۲۰۰ ^oC تحت کنترل دمایی به صورت صفحات یکنواخت به ضخامت حدود ۲mm و به ابعاد ۱۲ × ۱۲ cm تهیه شدند. شرایط قالب‌ریزی و برنامه‌ی به کار رفته برای سرد شدن نمونه‌ها طوری انتخاب شدند تا نمونه‌های به دست آمده دارای درجه‌ی بلوری متفاوتی باشند:

سری اول نمونه‌هایی که مرحله‌ی گداخت و سرد کردن آنها بدون فشار و در هوا انجام گرفت.

سری دوم نمونه‌هایی که مرحله‌ی گداخت و سرد کردن آن‌ها در قالب صورت گرفت.

سری سوم نمونه‌هایی که مرحله‌ی گداخت و سرد کردن آن‌ها در قالب و تحت فشار ۱۰۰ بار قرار داشتند.

سری چهارم نمونه‌هایی که مرحله‌ی سرد کردن آن‌ها در محیط ازت بوده است.

تابش‌دهی نمونه‌ها با استفاده از شتاب دهنده‌ی رودترون با الکترون‌های پرانرژی ۱۰MeV با جریان بیشینه‌ی ۱۶mA و توان ۸۰kW در گستره‌ی دز ۴۰-۰ kGy با نرخ دز ثابت صورت گرفت.

آنالیز ژل

آنالیز ژل روی پلی‌پروپیلن اتصال عرضی شده برای تعیین کسر نامحلول نمونه‌ها انجام شد. زایلن، حلال پلی‌پروپیلن است، ولی وقتی بین زنجیره‌های پلی‌پروپیلن بر اثر تابش، اتصال عرضی ایجاد شود نامحلول می‌شود. با قرار دادن جرم معینی از نمونه تابش دیده در زایلن در حال جوش، و جدا کردن بخش نامحلول آن می‌توان درصد اتصال‌های عرضی در نمونه را تعیین کرد. این روش جدا کردن را استخراج می‌نامند. برای این کار بنابر شکل۱ حدود ۰٫۳ گرم از نمونه را در کیسه توری فولادی قرار داده و آن را به مدت ۱۲ ساعت در زایلن در حال جوش (۱۴۰ ^oC) قرار دادیم. در این مدت زنجیره‌های بدون اتصال عرضی حل شدند و بخش باقی مانده که همان زنجیره‌های متصل شده عرضی هستند جدا می‌شوند. با اندازه‌گیری جرم باقی مانده، درصد استخراج و سپس درصد ژل با استفاده از رابطه زیر تعیین می‌شوند.

$$\text{درصد استخراج (\%E)} = \frac{\text{کاهش وزن در طول استخراج}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \times ۱۰۰ \quad (۱)$$

$$\text{درصد استخراج} = \left[\frac{(W_۳ - W_۴)}{(W_۲ - W_۱)}\right] \times ۱۰۰ \quad (۲)$$

$$\text{درصد ژل} = ۱۰۰ - \text{درصد استخراج} \quad (۳)$$

که در آن $W_۱$: وزن قفسه، $W_۲$: وزن قفسه با نمونه، $W_۳$: وزن قفسه با نمونه پس از بسته شدن کامل آن و $W_۴$: وزن نمونه و قفسه پس از استخراج و خشک شدن است.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

شکل ۱ دستگاه استخراج.

پس از طی سیکل استخراج، نمونه‌ها با استون شستشو داده شدند و تا رسیدن به وزن ثابت، در خلأ خشک گردید و در نهایت درصد ژل شدن نمونه‌ها با استفاده از فرمول (۳)، محاسبه شد.

آنالیز گرمایی

پس از آزمایش DSC هرکدام از نمونه‌ها، درجه‌ی بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن از روی انتالپی ذوب تعیین شد. برای این کار هر بار حدود ۵mg از نمونه در بشقابک آلومینیومی زیر فشار ازت و در دمای بین ^{o}C ۶۰ تا ^{o}C ۲۳۰ با سرعت افزایش دمای $\frac{^{o}C}{\min}$ ۱۰ قرار گرفتند، سپس با همان نرخ تا دمای ^{o}C ۶۰ سرد شدند. نمودار آن با استفاده از یک کامپیوتر متصل به دستگاه رسم شد. گرمای ذوب و دمای ذوب نمونه‌ها از روی نمودار به دست آمدند و از معادله‌ی (۴) و با معلوم بودن گرمای ذوب نمونه‌ی ۱۰۰ درصد بلوری، درصد بلورینگی نمونه‌ها محاسبه شد.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o} \times ۱۰۰ \qquad (۴)$$

در معادله‌ی ۴ X_c درجه‌ی تبلور، ΔH_m گرمای ذوب نمونه و ΔH_o گرمای ذوب نمونه‌ی ۱۰۰٪ بلوری شده که مقدار آن برای پلی پروپیلن ۲۰۹J/g ذکر شده است[۳].

اندازه‌گیری چگالی

چگالی نمونه‌های تابش دیده و نمونه‌ی تابش ندیده با استفاده از دستگاه تعیین چگالی و بنابر استاندارد JIS-Z8807 اندازه‌گیری شدند. برای تعیین درصد بلورینگی از فرمول (۵) استفاده شد [۴،۳].

$$\%X_c = \frac{\left(\frac{۱}{\rho_a} - \frac{۱}{\rho}\right)}{\left(\frac{۱}{\rho_a} - \frac{۱}{\rho_c}\right)} \qquad (۵)$$

که در آن ρ_a و ρ_c به ترتیب چگالی در فاز کاملاً آمورف و کاملاً بلوری است که مقدار آن نیز برای پلی‌پروپیلن به ترتیب برابر ۰٫۸۵۶ و ۰٫۹۳۶ است [۳،۷].

طیف سنجی فروسرخ

یکی از روش‌های مهم در شناسایی مولکول‌های موجود در مواد استفاده از تابش فروسرخ (IR) است از آنجا که هر پیوند مولکولی دارای بسامد ارتعاشی خاصی است، بسامدهایی از پرتو فروسرخ که با بسامدهای طبیعی مولکول مورد نظر برابر باشد جذب می‌شود. بنابراین طیف فروسرخ می‌تواند برای شناسایی مولکول‌ها به‌کار گرفته شود.

برای اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی و سنجش مقدار و نوع فراورده‌های حاصل از پرتو الکترونی، طیف فروسرخ نمونه‌های پلی‌پروپیلن مورد تابش قرار گرفته از FTIR مدل ۸۳۰۰ استفاده شد (شکل ۲). با توجه به اینکه جذب گروه‌های متیل در طول واکنش‌های اکسایشی ثابت است در طیف فروسرخ، مقدار جذب در $۹۹۸cm^{-1}$ به جذب گروه‌های کاملاً بلوری نسبت داده می‌شود. در حالی‌که جذب در $۹۷۳\ cm^{-1}$ را می‌توان به جذب گروه‌هی بلوری بی‌شکل نسبت داد. نسبت این دو مقدار برای تعیین شاخص تبلور یا نظم بلوری به کار می‌رود [۷-۹].

$$\text{شاخص تبلور} = \frac{A_{973cm^{-1}}}{A_{998cm^{-1}}} \qquad (۶)$$

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

پراش اشعه ایکس

درصد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس، از حاصل تقسیم سطح زیر منحنی قله‌های بلورین بر سطح کل زیر نمودار شدت- زاویه حاصل از الگوی پراش به دست می‌آید.

شکل۳، شدت زاویه‌ی حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه را نشان می‌دهد. چنانچه قله‌های وابسته به فاز بلوری را حذف کنیم یک منحنی صاف به دست می‌آید. ناحیه‌ی بالای این منحنی صاف به عنوان ناحیه‌ی بلوری و ناحیه پایین آن تا خط مبنا (خطی که ابتدا و انتهای بازه‌ی 2θ مورد نظر را به هم وصل می‌کند) به عنوان ناحیه‌ی آمورف در نظر گرفته می‌شود. در این پژوهش با استناد به بررسی‌های صورت گرفته [۱۰] به منظور تعیین بلورینگی پلی‌پروپیلن، قله‌های بلورین نمونه‌ها با استفاده از نرم‌افزار اکسل حذف و باقیمانده‌ی سطح زیر منحنی محاسبه شده بر مساحت کل زیر نمودار تقسیم شد، بنابراین:

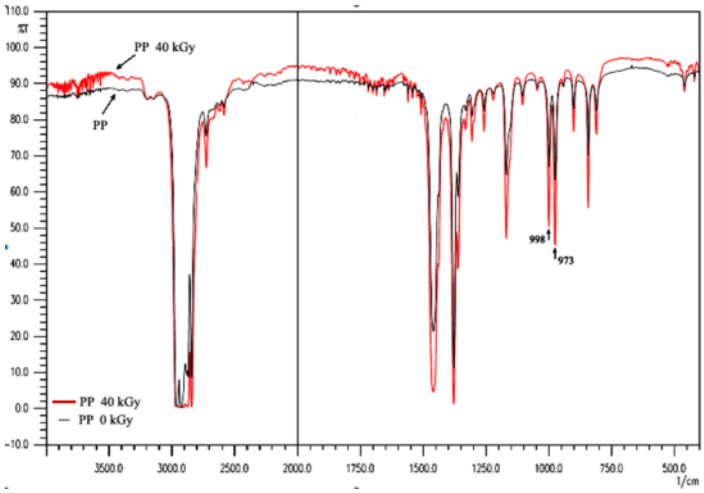
$$X_c = A_a / (A_a + A_c) \qquad (۷)$$

که Xc درجه‌ی بلورینگی، Aa سطح آمورف و Ac سطح بلورین را نشان می‌دهد.

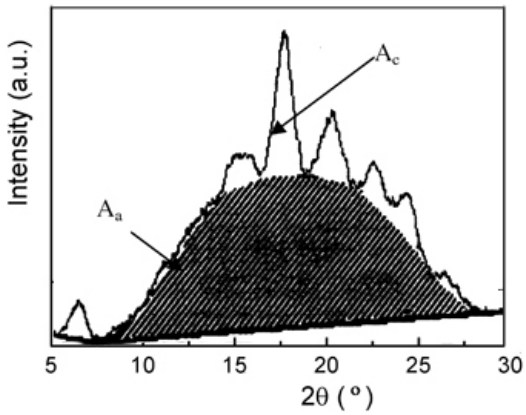
نتایج و بحث

تعیین محتوای ژل

نمودار شکل ۴، درصد شبکه‌ای شدن نمونه‌ها را برحسب میزان دز جذبی نشان می‌دهند. چنانکه مشاهده می‌شود، با افزایش دز به‌وسیله‌ی نمونه‌ها، شبکه‌ای شدن (اتصال‌های عرضی) نمونه‌ها که براثر فرایند تولید ایجادشده بودند، کاهش می‌یابد، تا در یک دز معین (که مقدار آن به نوع ماده بستگی دارد) دوباره افزایش می‌یابد. یعنی از آنجا به بعد، با افزایش دز جذبی، چگالی اتصال‌های عرضی افزایش می‌یابد، که می‌توان به اتصال‌های عرضی ایجاد شده بین اتصال‌های عرضی قبلی نسبت داد [۱۱].

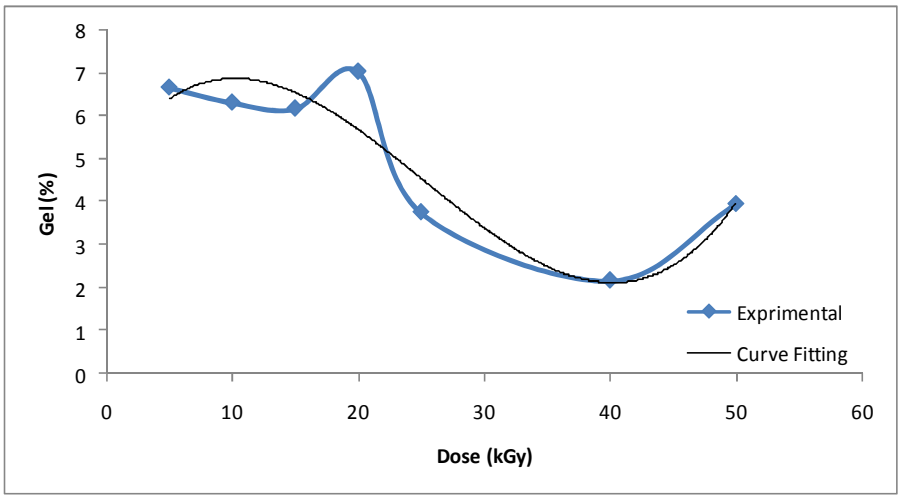


شکل۲ طیف FTIR پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده و بدون تابش.



شکل ۳ محاسبه‌ی رابطه‌ی بین نواحی بلوری (Ac) و آمورف (Aa) در طیف پراش پرتو ایکس.

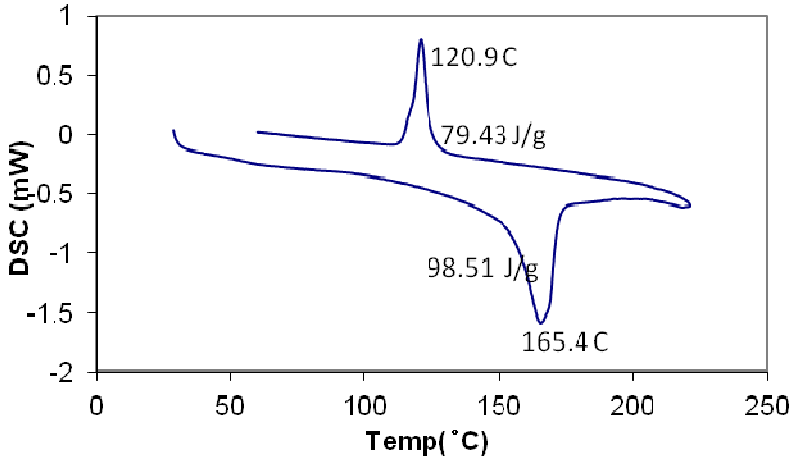
[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]



شکل ۴ درصد تشکیل ژل در نمونه‌ی PP بر حسب دز جذبی.

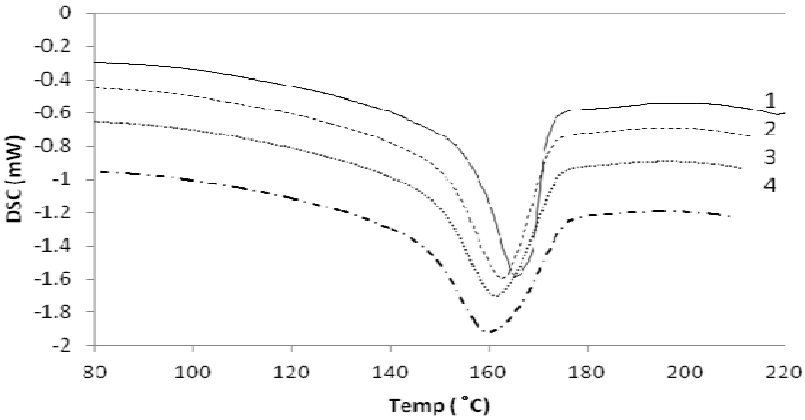
تحلیل دمانگاشت‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

به منظور پشتیبانی از نتایج FTIR و تعیین تغییرات ساختاری ایجاد شده در صفحات پلی‌پروپیلن، اندازه‌گیری‌های DSC به‌دست آمده و نمودارهای دمایی حاصل برای محاسبه‌ی درجه بلوری شدن مورد تحلیل قرار گرفتند. برای این کار ۱۲ دمانگاشت DSC با توجه به شرایط یاد شده در بخش تجربی تهیه شدند. یک نمونه از این دمانگاشت‌های وابسته به نمونه‌ی سرد شده در هوا در شکل ۵ آورده شده است. شکل ۶ رفتار نقطه‌ی ذوب و بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن سرد شده در شرایط مختلف را نشان می‌دهد، چنانکه مشاهده می‌شود هرچه بلورینگی بیشتر باشد قله‌های تبلور نمونه‌ها در نمودار باریک‌تر شده و به سمت دماهای بالاتر با سطح زیر قله‌ی بیشتر جابجا می‌شوند. این آشکارا نشان می‌دهد که دمای تبلور و دمای تبلور نمونه‌ی سردشده در مجاورت هوا بیشتر از نمونه‌های دیگر است. جدول ۱ نیز دمای ذوب، دمای تبلور و دمای ذوب نمونه‌های سرد شده با شرایط فراوری متفاوت را نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود دمای ذوب (Tm) جابجایی قابل ملاحظه‌ای را به سمت مقادیر بزرگتر در مقایسه با نمونه‌هایی که سریعتر سرد شده‌اند نشان می‌دهد. واضح است که گستره‌ی دمایی ذوب نشان می‌دهد که درصد بلوری شدن به سرعت سرد شدن بستگی دارد و هرچه سرعت سرد شدن کمتر باشد گستره‌ی دمایی ذوب کوچکتر، دمای ذوب بالاتر و تکامل بلورها بیشتر می‌شود. شکل ۷ مربوط به بخش تبلور دمانگاشت‌های DSC است که به خوبی همان رفتار ناحیه‌ی ذوب بلوری را نشان می‌دهد.



شکل۵ دمانگاشت DSC وابسته به نمونه‌ی سرد شده در هوا.

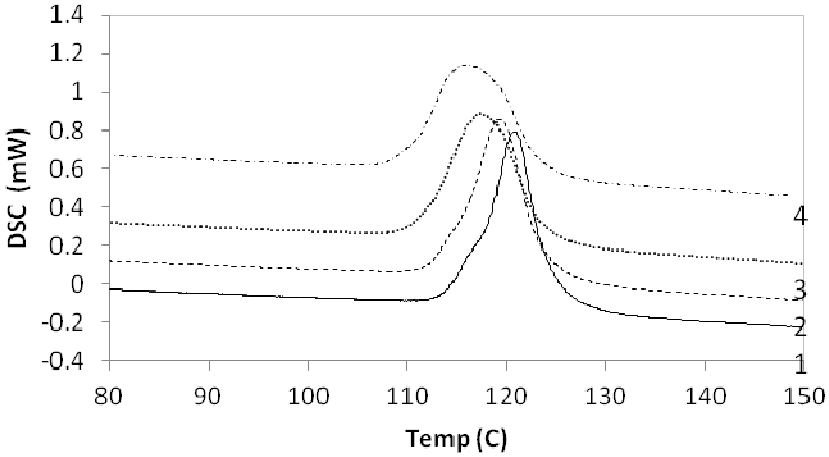
[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]



شکل۶ منحنی DSC پلی پروپیلن ذوب شده در (۱): هوا، (۲) کاست، (۳): تحت فشار و (۴): ازت.

جدول۱ تغییرات دمای ذوب و بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های pp سرد شده در شرایط مختلف

نمونه	شرایط سرد شدن	$T_c\,(^\circ C)$	$T_m\,(^\circ C)$	$\Delta H_m\,(J/g)$	بلورینگی $\%X_c$
۱	نیتروژن	۱۱۷٫۶۷	۱۵۹٫۶۸	۸۳٫۳۱	۳۹٫۸۶
۲	تحت فشار	۱۱۸٫۵۲	۱۶۰٫۴۵	۸۳٫۸۵	۴۰٫۱۲
۳	کاست	۱۱۹٫۳۸	۱۶۲٫۵۶	۹۳٫۳۲	۴۴٫۶۵
۴	هوا	۱۲۰٫۹۱	۱۶۵٫۴۳	۹۸٫۵۱	۴۷٫۱۳



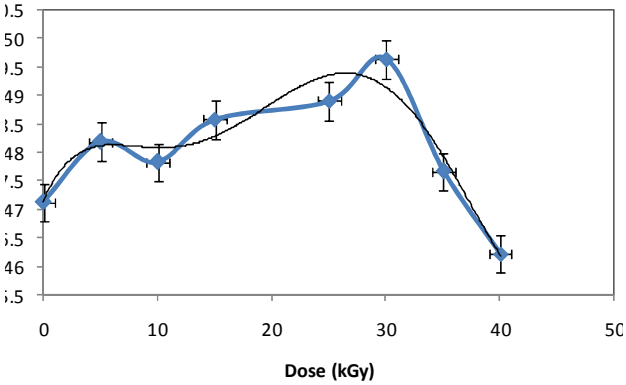
شکل۷ منحنی DSC پلی پروپیلن سرد شده در (۱): هوا، (۲) کاست، (۳): تحت فشار و (۴): ازت

شکل ۸ نمودار تغییرات بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن سرد شده در هوا را که در دزهای مختلف تابش‌دهی شده‌اند نشان می‌دهد چنانکه مشاهده می‌شود بلورینگی نمونه‌ها نخست افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. افزایش اولیه را می توان به شکست زنجیره‌ها نسبت داد که در این حالت زنجیره‌ها می‌توانند در بخش بلوری نمونه قرار گیرند. اما تابش بیشتر باعث شکست ناحیه‌ی بلوری و در نتیجه کاهش بلورینگی می‌شود [۱۳]. نتایج حاصل از نمودار نشان می‌دهد که تابش روی ناحیه‌ی بلوری پلی‌پروپیلن هم تأثیر داشته و به‌طور کلی به شکل کاهش قابل ملاحظه‌ای در بلوری شدن ظاهر می‌شود. گرمای ذوب (ΔHm) و درجه‌ی بلوری شدن، نخست به آرامی افزایش یافته و سپس به سرعت کاهش می‌یابد تا به مقدار کمینه‌ی خود در دز kGy ۴۰ می‌رسد. این رفتار می‌تواند بر اساس این واقعیت باشد که پلی‌پروپیلن یک پلیمر نیمه‌بلوری

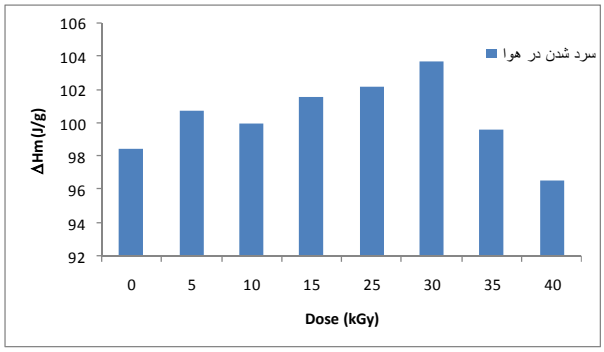
[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

است که در آن نواحی بلوری وجود دارد که در بافت آمورف جا گرفته‌اند. این بدان معناست که محل تغییرات القا شده در اثر تابش در هریک از این نواحی مجزا، تأثیر مهمی روی خواص ساختاری نمونه بازی می‌کند. در دزهای تابش کم بیشتر واکنش برش زنجیره‌ای رخ می‌دهد که باعث افزایش تحرک مولکولی می‌شود و این امکان را فراهم می‌آورد که برخی از زنجیره‌های شکسته شده در ناحیه‌ی بلوری قرار گرفته باعث افزایش ناحیه‌ی بلوری شود. این پدیده با این حقیقت همخوان است که دمای تابش‌دهی بزرگتر از دمای انتقال فاز شیشه پلی-پروپیلن است. در نتیجه می‌تواند منجر به ایجاد تحرک مولکولی کافی برای زنجیره‌های شکسته شده شود تا دوباره آرایش یافته و متبلور شوند. افزایش دز تابش باعث افزایش برش زنجیره همراه با کاهش تعداد و طول زنجیره‌های مناسب برای تبلور دوباره می‌شود که باعث کاهش سریع در دمای ذوب و درجه‌ی بلورینگی می‌شود [۷]. کاهش در دمای ذوب پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده و کاهش در گرمای ذوب آن (شکل۹) با افزایش دز تابش، علامت آشکاری از نقایص بلوری و کاهش اندازه‌ی بلورهاست. جدول ۲ نیز به روشنی تغییرات وابسته به دمای تبلور (Tc)، دمای ذوب (Tm)، دمای تبلور (ΔHc) و دمای ذوب (ΔHm) با افزایش دز تابش را نشان می‌دهد. این فرایند می‌تواند به تشکیل اتصال‌های عرضی نسبت داده شود که فشردگی زنجیره‌ها را کاهش داده و تحرک ماکروراديکال‌ها را محدود می‌کند در نتیجه ترکیب دوباره‌ی آن‌ها انجام نشده و در نتیجه باعث کاهش تبلور می‌شود. تغییرات القاشده به وسیله تابش در ساختار بلوری پلی‌پروپیلن به شکل کاهش در نقطه‌ی ذوب، دمای تبلور و درجه‌ی بلوری شدن تمام نمونه‌ها مشاهده می‌شود.

با استفاده از منحنی DSC دمای ذوب نمونه‌های مختلف و درصد بلورینگی هر نمونه در هر دز، محاسبه و در جدول ۲ نشان داده شدند.



شکل ۸ تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌های پروپیلن تابش‌دهی شده با دزهای مختلف به روش DSC.



شکل ۹ تغییرات آنتالپی ذوب نمونه‌های پلی‌پروپیلن سرد شده در هوا بر حسب دز.

جدول ۲ تغییرات بلورینگی و گرمای ذوب نمونه‌های پلی‌پروپیلن با دزهای مختلف از طریق نمودار DSC.

دز تابشی (kGy)	$T_m\,(^\circ C)$	$T_c\,(^\circ C)$	$\Delta H_c\ (J/g)$	$\Delta H_m\ (J/g)$	بلورینگی X_c %
۰	۱۶۵٫۴۳	۱۲۰٫۹۱	۷۹٫۴۳	۹۸٫۵۰	۴۷٫۱۳
۵	۱۶۸٫۶۵	۱۲۲٫۵۴	۸۰٫۲۳	۱۰۰٫۷۱	۴۸٫۱۹
۱۰	۱۶۶٫۵۴	۱۲۱٫۳۲	۸۰٫۱۵	۹۹٫۹۶	۴۷٫۸۳
۱۵	۱۶۸٫۸۵	۱۲۲٫۸۹	۸۱٫۲۹	۱۰۱٫۵۵	۴۸٫۵۹
۲۵	۱۶۹٫۰۸	۱۲۳٫۱۳	۸۱٫۷۵	۱۰۲٫۲۲	۴۸٫۹۱
۳۰	۱۷۰٫۴۶	۱۲۳٫۷۴	۸۲٫۹۵	۱۰۳٫۷۴	۴۹٫۶۴
۳۵	۱۶۶٫۳۲	۱۲۱٫۰۸	۸۰٫۰۳	۹۹٫۶۳	۴۷٫۶۷
۴۰	۱۶۲٫۱۳	۱۱۷٫۹۵	۷۸٫۲۵	۹۶٫۶۰	۴۶٫۲۲

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

چگالی

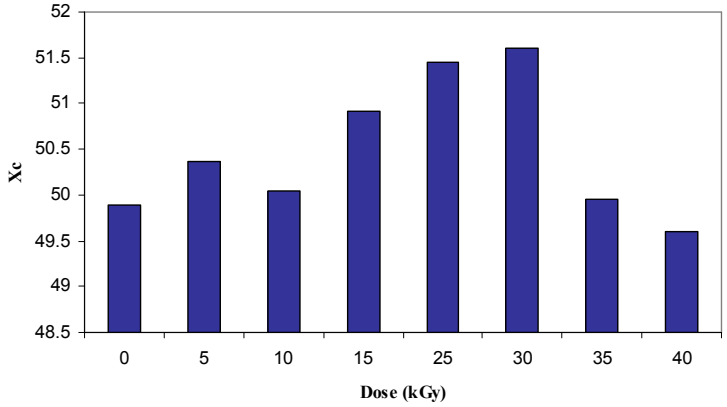
در جدول ۳ چگالی نمونه‌های تابش داده شده و نمونه‌ی تابش داده نشده که با استفاده از دستگاه تعیین چگالی و برپایه‌ی استاندارد JIS-Z8807 اندازه‌گیری شد آورده شده‌اند، و درصد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از فرمول (۵) تعیین شد. شکل ۱۰ تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌ها را بر حسب دز تابشی نشان می‌دهد. چنانکه مشاهده می‌شود درصد بلورینگی نمونه‌ها تا دز ۳۰kGy افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

علت افزایش درصد بلورینگی نمونه‌ها با دز، تا حدود kGy ۳۰ را می‌توان به برش زنجیره‌ها در طی تابش‌دهی نسبت داد. بر اثر برش زنجیره‌ها، ماکرومولکول‌ها شکسته شده و راحت‌تر می‌توانند وارد لایه‌های بلوری شوند که برحسب تکامل بهتر ناحیه‌ی بلوری و در نتیجه افزایش بلورینگی آن می‌شود [۸]. در دزهای بالاتر که شکست زنجیره‌ها غالب می‌شود به نظر می‌رسد که به علت کوچک شدن طول، زنجیره‌ها نتوانند در جهت قرارگرفتن در فاز بلوری خم شوند. از طرفی درست است که اتصال‌های عرضی، به ناحیه‌ی آمورف مربوط می‌شود، ولی شکست زنجیره‌ها در همه‌ی نواحی آمورف و بلوری رخ می‌دهد که می‌تواند به کاهش درصد بلورینگی منجر شود.

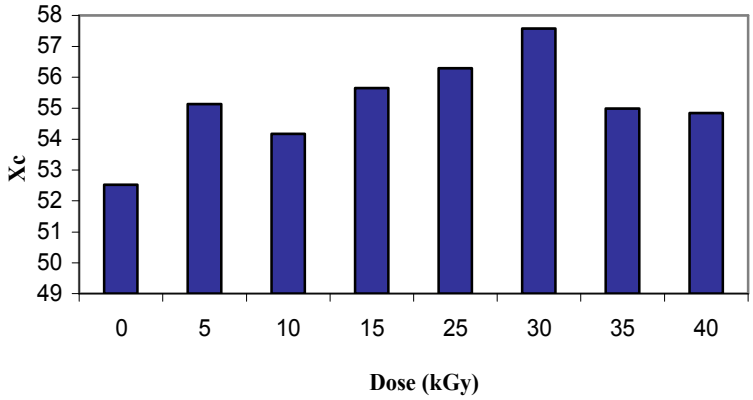
شاخص تبلور یا درجه‌ی بلورینگی که از طیف فروسرخ محاسبه شد، در شکل ۱۱ برای نمونه‌های پلی پروپیلن تابش‌دهی شده ترسیم شده است. در نمونه‌ها افزایش نسبی شاخص تبلور با افزایش دز تابشی مشاهده می‌شود.

جدول ۳ تغییر بلورینگی پلی‌پروپیلن با دزهای مختلف از طریق اندازه‌گیری چگالی

دز تابشی (kGy)	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
دانسیته ρ	۰٫۸۹۰۵	۰٫۸۹۱۱	۰٫۸۹۰۷	۰٫۸۹۱۸	۰٫۸۹۲۵	۰٫۸۹۲۷	۰٫۸۹۰۶	۰٫۸۹۰۱
بلورینگی % X_c	۰٫۴۹	۰٫۵۲	۰٫۵۱	۰٫۵۰	۰٫۴۹	۰٫۵۰	۰٫۴۸	۰٫۴۸



شکل۱۰ تغییرات درصد بلورینگی (اندازه‌گیری شده به روش اندازه‌گیری چگالی) پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده بر حسب دزهای مختلف



شکل ۱۱ نمودار تغییرات درصد بلورینگی (اندازه‌گیری شده به روش FTIR) پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده بر حسب دزهای مختلف.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

آنالیز طیف XRD

به طور کلی تغییرات ریزساختاری حاصل از پرتودهی را می‌توان با بررسی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها بررسی کرد. شکل ۱۲ طیف پرتو ایکس پلی‌پروپیلن تابش داده شده با دزهای مختلف را نشان می‌دهد. این ماده دارای یک تپه [قله‌ی] آمورف و چهار قله‌ی بلورین است. تپه [قله‌ی] آمورف در زاویه °۱۸= ۲θ قله‌های کریستالی در زوایای °۱۴٫۲ و °۱۷٫۱، °۱۸٫۷ و °۲۱٫۸ قابل مشاهده‌اند.

با استفاده از این روش درصد بلورینگی برخی از نمونه‌ها محاسبه شده است. شکل ۱۳ تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌ها با ذرهای مختلف را نشان می‌دهد.

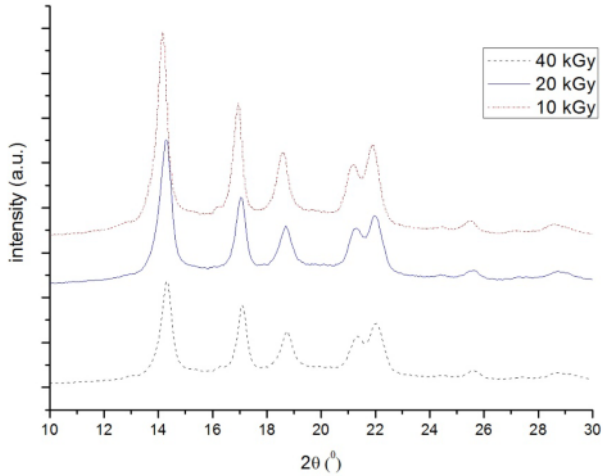
بر اساس نتایج بدست آمده می‌توان استنباط کرد که با افزایش دز تابش و به دنبال آن کاهش درصد فاز آمورف در ساختار پلیمر، درصد بلورینگی نمونه‌ها افزایش یافته است. با افزایش دز تابش، بلورینگی پلی‌پروپیلن زیاد می‌شود، به گونه‌ای که با پهن شدن قله‌های بلورین مشهود است. افزایش پهنای قله‌های بلوری به دلیل تغییر اندازه‌ی واحدهای سازنده‌ی ماده و نیز اثرهای شکست زنجیره‌ی پلیمری است که با افزایش دز تابش روشن‌تر به نظر می‌رسد.

محاسبه‌ی اندازه بلورک‌های پلی‌پروپیلن

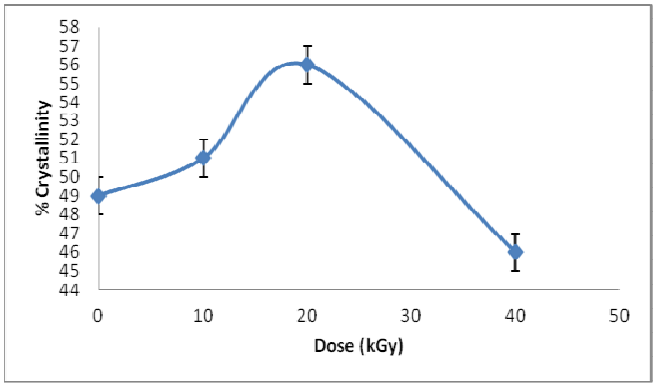
به منظور محاسبه اندازه بلورک‌های پلی‌پروپیلن از رابطه‌ی دبی - شرر استفاده شده است[۱۲]

$$L = \frac{۰.۹\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (۸)$$

که در آن θ زاویه پراش و λ طول موج Cu Kα برابر با ۱٫۵۴۰۶ $\dot{A}$ ، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و L قطر بلورک‌هاست می‌باشد. مقادیر به دست آمده از این رابطه در جدول ۴ آورده شده‌اند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که پرتو الکترونی باعث کاهش ابعاد بلورک‌های پلیمر می‌شود. به طور کلی با افزایش تنش‌های حاصل از پرتو، به دلیل شکست اولیه‌ی زنجیره‌ها و سپس آرایش دوباره‌ی مناطق بلورین، اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش می‌یابد[۷،۸]. همچنین عامل شکست بلورها در دزهای بالاتر از ۳۰kGy ساختار را به سمت آمورف شدن پیش می‌برد [۹].



شکل۱۲ طیف پرتو ایکس پلی پروپیلن تابش‌دهی شده با دزهای متفاوت.



شکل ۱۳ نمودار تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌های پروپیلن تابش‌دهی شده با دزهای مختلف به روش XRD.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]

جدول۴ ابعاد کریستالیت‌های بدست آمده از رابطه‌ی دبی شرر بر حسب دزهای تابش.

دز تابشی (kGy)	۰	۱۰	۲۵	۴۰
2θ (°)	۱۲٫۷	۱۳٫۹	۱۴٫۳	۱۴٫۲
β	۰٫۶۷۳	۰٫۴۰۳	۰٫۳۲۶	۰٫۹۳۷
L(nm)	۰٫۲۱۲۶۱۵	۰٫۳۵۵۷۹۶	۰٫۴۳۸۰۲۲	۰٫۱۵۱۷۷۱

برداشت

عوامل متعددی نظیر سرعت سرد شدن پلیمر گداخته، بازپخت پلیمرها، شرایط تولید و تابش پرتوهای یونیده کننده روی تغییر خواص ساختاری پلیمرهای نیمه بلوری تأثیر می‌گذارند. بلورینگی پلیمرهایی که در شرایط یکسان تولید شده‌اند ولی سرعت سرد شدن آن‌ها متفاوت بوده و در نتیجه، با یکدیگر کاملا متفاوتند، به طوری‌که هرچه سرعت سرد شدن کمتر باشد بلورینگی نمونه‌ها افزایش می‌یابد که این را می‌توان به زمان کافی برای شکل‌گیری منظم زنجیره‌ها نسبت داد. همچنین اثر دز تابش روی تغییر بلورینگی نمونه‌هایی که در شرایط یکسان تولید و سرد شده‌اند بررسی شد. تغییر بلورینگی این نمونه‌ها را می‌توان به دو اثر مهم شکست زنجیره‌ها، (و تشکیل گروه‌های کربونیل) و تشکیل اتصال‌های عرضی بین زنجیره‌ها نسبت داد. افزایش بلورینگی به برش زنجیره‌ها در ناحیه‌ی آمورف و کوتاه شدن آن‌ها و احتمال قرار گرفتن زنجیره‌های کوتاه شده در ناحیه‌ی بلوری مربوط می‌شود. اما کاهش درصد بلورینگی در دزهای بالاتر ۳۰kGy را می‌توان به تخریب ناحیه‌ی بلوری، کوچک شدن بخش‌های بلوری نمونه، افزایش برش زنجیره‌ها همراه با کاهش تعداد و طول زنجیره-های مناسب برای تبلور نسبت داد.

مراجع

[1] Charlesby A., Pinner S. H., Worrall R., *"Analysis of Radiation-Induced Ionic Polymerization of Isobutene"*, Proceedings of the Royal Society of London 259 (1960) 386-402.

[2] Larina T.G., Klinshpont E.R., *"Formation and reaction of macroradicals in radiolysis of polyethylene-aerosil compositions"*, Polym.Sci.USSR 30 (1988) 1329-1335.

[3] Isasi R. J., Mandelkern L., Galante M. J., Alamo R. G., *"The Degree of Crystallinity of Monoclinic Isotactic Poly(propylene)"*, J. Polymer Science Part B 34 (1999) 323-334.

[4] Adem E., Avalos-Borja M., Carrillo D., Vázquez M., Sanchez E., Carreón M.P., Burillo G., *"Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electrón beam irradiation"*, Radiat. Phys. Chem. 52 (1998) 171.

[5] Sperati C.A., Franta W.A., Starkwater H.W., *"The molecular structure of polyethylene V. The effect of chain branching and molecular weight on physical properties"*, J. Am. Chem. Soc. 75 (1953) 6127.

[6] Burillo G., García A., Aguirre M.E., Castillo L.F.Del, Vázquez C., Ogawa T., *"New crosslinking agent for vinyl polymers. I. PVC"*, Radiat. Phys. Chem. 46 (1995) 945.

[7] Mandelkemn L., Alamo R.G., *"Physical Properties of Polymers Handbook"*, AipPress, Woodbury NewYork (1996) 55.

[8] Heldon R. P. S., *"Density and degree of crystallinity in polymers"*, Polymer Lett, 1 (1963) 655.

[9] Huy T.A, Adhikari R., Lupke T., Henning S., Michler G.H., *"Molecular deformation mechanisms of isotactic polypropylene in α-and β-crystal forms by FTIR spectroscopy"*, J. Appl. Polym. Sci. Part B 42 (2004) 4478-4488.

[10] Wang shujun, Yu jinglin, Gao wenyuan, *"Use of X-ray Diffraction (XRD) for Identification of Fritillaria According to Geographical Origin"*, American Jurnal of Biochemistry and Biotechnology 1 (2005) 207-211.

[11] Sawasaki T, Nojiri A., *"Radiation crosslinking of polypropylene"*, Radiation Physics and Chemistry 31 4-6 (1988) 877-886.

[12] Patterson A. *"The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination"* Phys. Rev. 56 (1939) 978–982.

[13] Rado R., Zelenak P., *"Applications of crosslinked polyethylene"*, Int. Polym. Sci. Tech 19 (1992) 72-77.

[14] Sirota A. G., Verkhovets A. P., Slender V. L., *"Strength characteristic properties of polyethylene crosslinked by radiational-chemical method"*, Radiat. Phys. Chem. 46 (1995) 999-1005.

[Downloaded from ijcm.ir on 2024-04-20]