



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

محمود برهانی ذرندی*

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 $^{\circ}C$ ۲۳۰ ذوب کرده، سپس با سرعت‌های متفاوت سرد شدند. درصد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از گرماسنجی روشی تفاضلی، طیفسنجی فروسرخ و نیز پراش پرتو ایکس تعیین شد. نتیجه‌های که به دست آمد این بود که درصد بلورینگی نمونه‌ها به سرعت سرد شدن آن‌ها بستگی دارد بهطوری که 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 ۵-۴۰ kGy مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر دز تابش روی بلورینگی نمونه‌ها به این صورت بود که مقدار بلورینگی با افزایش دز تا حدود ۳۰ kGy 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 شان می‌دهد که با استفاده از حلal 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 روشی تفاضلی؛ طیفسنجی فروسرخ؛ پراش پرتو/ایکس.

واکنش پلیمریزاسیون حضور دارند بسیار زیاد است، حل تحلیلی و عددی معادلات ریاضی هر فرایند پلیمریزاسیون بسیار دشوار است. به همین علت، سالهای است 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 متصاد است هنوز جا برای آزمایش‌های بیشتر باز است. از طرف دیگر حدود ۵۰ سال است که برای اصلاح خواص پلیمرها، از پرتوهای یوننده مثل پرتو X، پرتو گاما و تابش الکترونی با انرژی بالا [۲] استفاده می‌شود. تاثیر مهم تابش پر انرژی روی پلیمرهای آلی ایجاد یونش و برانگیختگی است و به دنبال آن گسیختگی پیوندهای شیمیایی، متلاشی شدن

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 نظری ترمودینامیک، پدیده‌های انتقال جرم و سینتیک واکنش‌ها نیز ضروری است. از آنجا که تعداد واکنش‌های شیمیایی که در

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 پرانژری 10 MeV با جریان بیشینه‌ی 16 mA و توان 80 kW در گستره‌ی $0\text{--}40\text{ kGy}$ با نرخ در 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 شکل ۱ حدود 0.3 g از نمونه را در کیسه توری فولادی قرار داده و آن را به مدت 12 ساعت در زایلن در حال جوش (140°C) 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.

$$\text{درصد استخراج} = \frac{\text{کاهش وزن در طول استخراج}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{درصد استخراج} = \left[\frac{(W_1 - W_2)}{(W_1 - W_0)} \right] \times 100 \quad (2)$$

$$\text{درصد ژل} = 100 - \text{درصد استخراج} \quad (3)$$

که در آن W_1 : وزن قفسه، W_2 : وزن قفسه با نمونه، W_0 : وزن قفسه با نمونه پس از بسته شدن کامل آن و W_4 : وزن نمونه و قفسه پس از استخراج و خشک شدن است.

زنجیره‌ی پلیمر را به همراه 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) [۴] رخ دهد. درصد بلوری شدن پلیمرهای نیمه-بلوری تأثیر زیادی روی خواص گرمائی، الکتریکی و مکانیکی آنها دارد بنابراین بررسی اثر تابش، روی تغییر بلوری شدن 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 پرانژری 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

Dr. Collin P200P Warm Press مدل P200P ساخت شرکت Warm Press آلمان.

شتاب دهنده‌ی الکترون رودترون، مدل TT200 محصول مشترک شرکت‌های IBA و LETA/CEA و اندازه‌گیری خواص گرمائی DSC 50-Shimadzu ژاپن. تعیین چگالی مدل DH-100 ژاپن.

FTIR مدل ۸۳۰۰ ساخت شرکت Shimadzu ژاپن.

تهییه نمونه و تابش دهی

گرانول پلیپروپیلن از طریق قالب‌بریزی تحت فشار با استفاده از Warm Press در دمای 200°C تحت کنترل دمایی به صورت صفحات یکنواخت به ضخامت حدود 2 mm و به ابعاد $12 \times 12\text{ cm}$ تهییه شدند. شرایط قالب‌بریزی 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.



شکل ۱ دستگاه استخراج.

$$\%X_c = \frac{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho}\right)}{\left(\frac{1}{\rho_a} - \frac{1}{\rho_c}\right)} \quad (5)$$

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 0.856 و 0.936 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 به کار 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 998cm^{-1} به جذب گروه‌های کاملاً بلوری نسبت داده می‌شود. در حالی که جذب در 973cm^{-1} را می‌توان به جذب گروه‌هی بلوری بی‌شک نسبت داد. نسبت این دو مقدار برای تعیین شاخص تبلور یا نظم بلوری به کار می‌رود [۷-۹].

$$\frac{A_{973\text{cm}^{-1}}}{A_{998\text{cm}^{-1}}} = \text{شاخص تبلور} \quad (6)$$

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

آنالیز گرمایی

پس از آزمایش DSC هر کدام از نمونه‌ها، درجه‌ی بلورینگی نمونه‌های پلیپروپیلن از روی انتالپی ذوب تعیین شد. برای این کار هر بار حدود 5mg از نمونه در بشقابک آلومینیومی زیر فشار ازت و در دمای بین $^{\circ}\text{C}$ 230 تا 60 با سرعت افزایش دمای $\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}$ 10 قرار گرفتند، سپس با همان نرخ تا دمای $^{\circ}\text{C}$ 60 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 معادله (۴) و با معلوم بودن گرمای ذوب نمونه 100 درصد بلوری، درصد بلورینگی نمونه‌ها محاسبه شد.

$$\%X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_o} \times 100 \quad (4)$$

در معادله X_c درجه‌ی تبلور، ΔH_m گرمای ذوب نمونه و ΔH_o گرمای ذوب نمونه 100 % بلوری شده که مقدار آن برای پلیپروپیلن 20.9J/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].

$$X_c = A_a / (A_a + A_c) \quad (7)$$

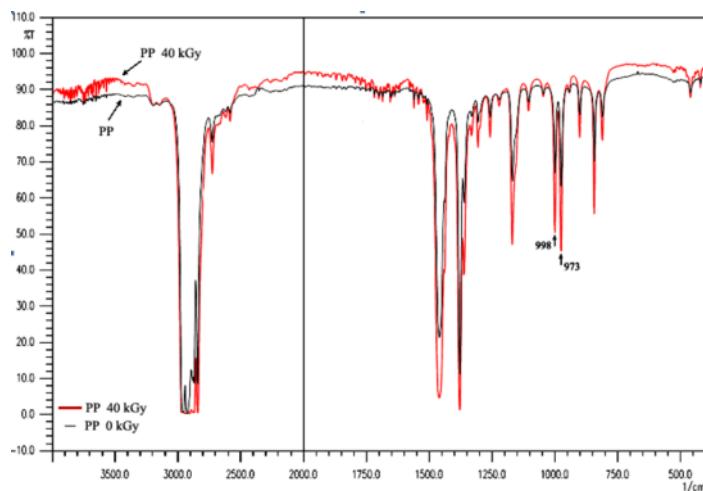
که Xc درجهٔ بلورینگی، Aa سطح آمورف و Ac سطح بلورین را نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

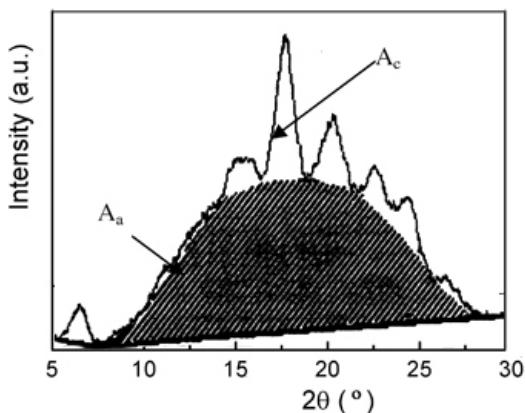
تعیین محتوای ژل

نمودار شکل ۴، درصد شبکه‌ای شدن نمونه‌ها را بر حسب میزان دز جذبی نشان می‌دهند. چنانکه مشاهده می‌شود، با افزایش دز به وسیلهٔ نمونه‌ها، شبکه‌ای شدن (اتصال‌های عرضی) نمونه‌ها که برآثر فرایند تولید ایجاد شده 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].

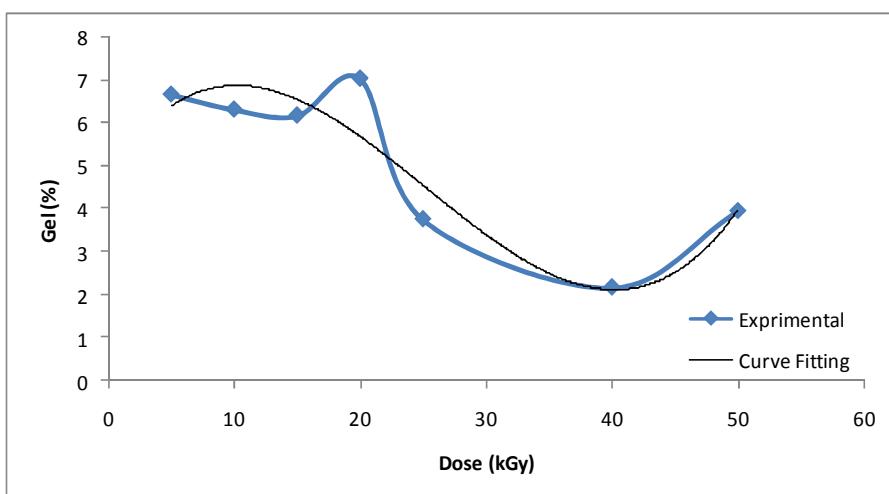
پراش اشعه ایکس
در صد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس، از حاصل تقسیم سطح زیر منحنی قله‌های بلورین بر سطح کل زیر نمودار شدت-زاویه حاصل از الگوی پراش به دست می‌آید. شکل ۳، شدت زاویه‌ی حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه را نشان می‌دهد. چنانچه قله‌های وابسته به فاز بلوری را حذف کنیم یک منحنی صاف به دست می‌آید. ناحیه‌ی بالای این منحنی صاف به عنوان ناحیه‌ی بلوری و ناحیه‌ی پایین آن تا خط مبدأ (خطی که ابتدا و انتهای بازهٔ ۲۰ مورد نظر را به هم مینواز) 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 باقیمانده سطح زیر منحنی محاسبه شده بر مساحت کل زیر نمودار تقسیم شد، بنابراین:



شکل ۲ طیف FTIR پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده و بدون تابش.



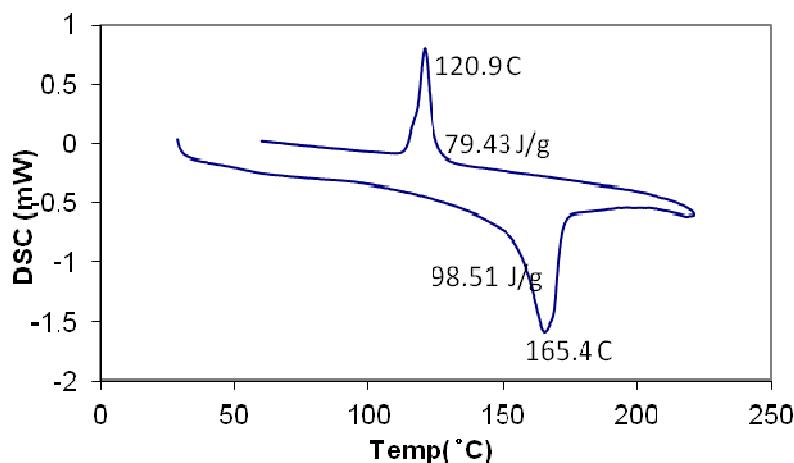
شکل ۳ محاسبه‌ی رابطه‌ی بین نواحی بلوری (Ac) و آمورف (Aa) در طیف پراش پرتو ایکس.



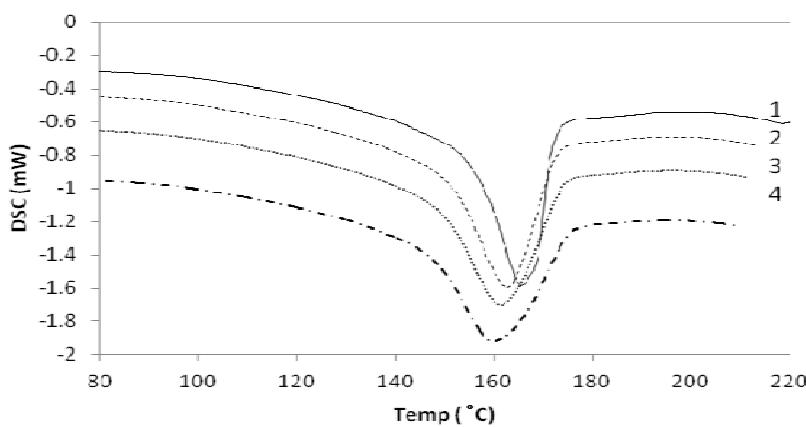
شکل ۴ درصد تشکیل ژل در نمونه‌ی PP بر حسب دز جذبی.

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 (T_m) جابجای 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.

تحلیل دمانگاشت‌های گرماسنجی روشی تفاضلی (DSC) به منظور پشتیبانی از نتایج FTIR و تعیین تغییرات ساختاری ایجاد شده در صفحات پلیپروپیلن، اندازه‌گیری‌های DSC به دست 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 تجزیی 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 ذوب



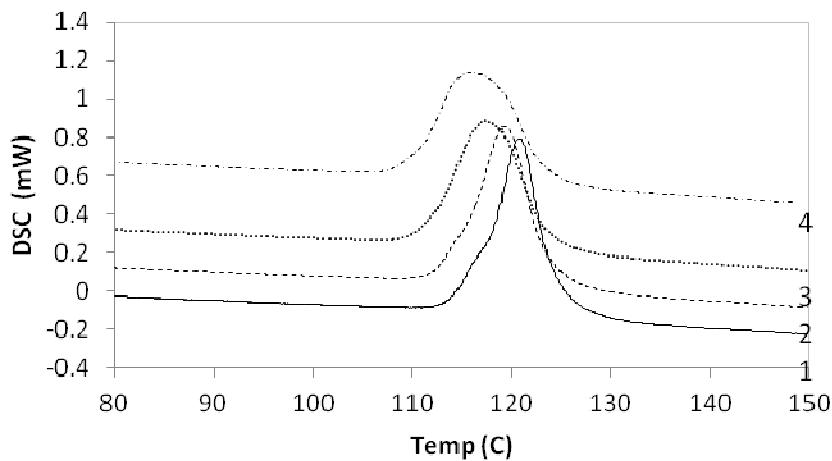
شکل ۵ دمانگاشت DSC وابسته به نمونه‌ی سرد شده در هوا.



شکل ۶ منحنی DSC پلی پروپیلن ذوب شده در (۱): هوا، (۲) کاست، (۳): تحت فشار و (۴): ازت.

جدول ۱ تغییرات دمای ذوب و بلورینگی و دمای ذوب نمونه‌های pp سرد شده در شرایط مختلف

نمونه	شرایط سرد شدن	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	% X_c	بلورینگی
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	



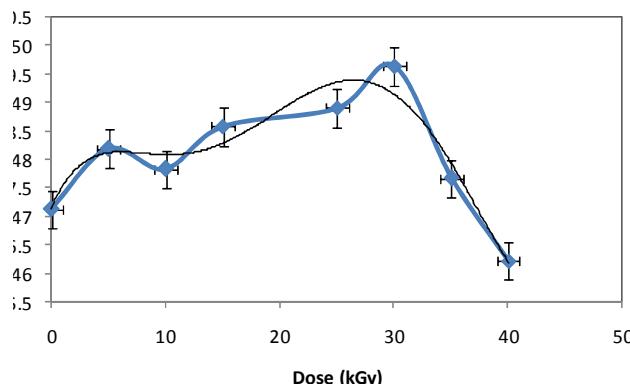
شکل ۷ منحنی DSC پلی پروپیلن سرد شده در (۱): هوا، (۲) کاست، (۳): تحت فشار و (۴): ازت

[۱۳]. نتایج حاصل از نمودار نشان می‌دهد که تابش روی ناحیه‌ی بلوری پلی‌پروپیلن هم تأثیر داشته و به طور کلی به شکل کاهش قابل ملاحظه‌ای در بلوری شدن ظاهر می‌شود. گرمای ذوب (ΔH_m) و درجه‌ی بلوری شدن، نخست به آرامی افزایش یافته و سپس به سرعت کاهش می‌یابد تا به مقدار کمینه‌ی خود در دز 40 kGy می‌رسد. این رفتار می‌تواند بر اساس این واقعیت باشد که پلی‌پروپیلن یک پلیمر نیمه‌بلوری

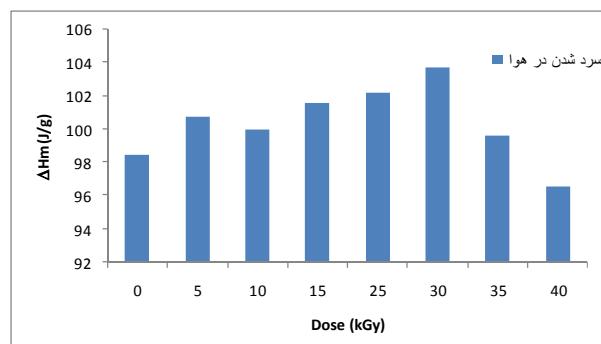
شکل ۸ نمودار تغییرات بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن سرد شده در هوا را که در دزهای مختلف تابش دهی شده‌اند نشان می‌دهد چنانکه مشاهده می‌شود بلورینگی نمونه‌ها نخست افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. افزایش اولیه را می‌توان به شکست زنجیره‌ها نسبت داد که در این حالت زنجیره‌ها می‌توانند در بخش بلوری نمونه قرار گیرند. اما تابش بیشتر باعث شکست ناحیه‌ی بلوری و در نتیجه کاهش بلورینگی می‌شود

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 پلیپروپیلن تابش‌دهی شده با دزهای مختلف به روش DSC.



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

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 حرک 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 پلیپروپیلن است. در نتیجه می‌تواند منجر به ایجاد حرک 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 (شکل ۹) با افزایش دز تابش، علامت آشکاری از نقايس بلوری و کاهش اندازه‌ی بلورهاست. جدول ۲ نیز به روشنی تغییرات وابسته به دمای ذوب (Tc)، دمای ذوب (Tm)، دمای تبلور (ΔH_c) و دمای ذوب (ΔH_m) با افزایش دز تابش را نشان می‌دهد. این فرایند می‌تواند به تشکیل اتصال‌های عرضی نسبت داده شود که فشردگی زنجیره‌ها را کاهش داده و حرک ماکرورادیکال‌ها را محدود می‌کند در نتیجه ترکیب دوباره‌ی آن‌ها انجام نشده و در نتیجه باعث کاهش تبلور می‌شود. تغییرات القا شده به وسیله تابش در ساختار بلوری پلیپروپیلن به شکل کاهش در نقطه‌ی ذوب، دمای تبلور و درجه‌ی بلوری شدن تمام نمونه‌ها مشاهده شده.

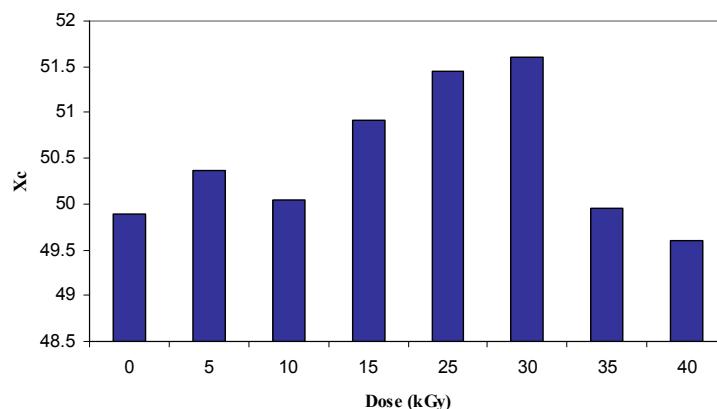
جدول ۲ تغییرات بلورینگی و گرمای ذوب نمونه‌های پلیپروپیلن با دزهای مختلف از طریق نمودار DSC

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

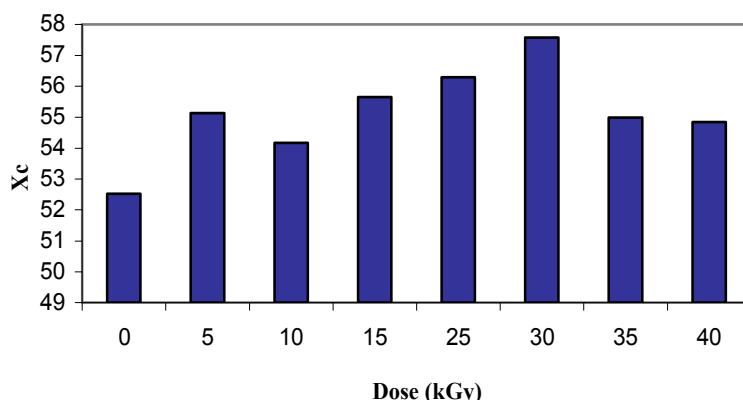
ناحیه‌ی بلوری و در نتیجه افزایش بلورینگی آن می‌شود [۸]. در دزهای بالاتر که شکست زنجیره‌ها غالباً می‌شود به نظر می‌رسد که به علت کوچک شدن طول، زنجیره‌ها نتوانند در جهت قرارگرفتن در فاز بلوری خم شوند. از طرفی درست است که اتصال‌های عرضی، به ناحیه‌ی آمورف مربوط می‌شود، ولی شکست زنجیره‌ها در همه‌ی نواحی آمورف 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 تابش-دهی شده ترسیم شده است. در نمونه‌ها افزایش نسبی شاخص تبلور با افزایش دز تابش مشاهده می‌شود.

جدول ۳ تغییر بلورینگی پلی پروپیلن با دزهای مختلف از طریق اندازه‌گیری چگالی

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



شکل ۱۰ تغییرات درصد بلورینگی (اندازه‌گیری شده به روش اندازه‌گیری چگالی) پلی پروپیلن تابش‌دهی شده بر حسب دزهای مختلف



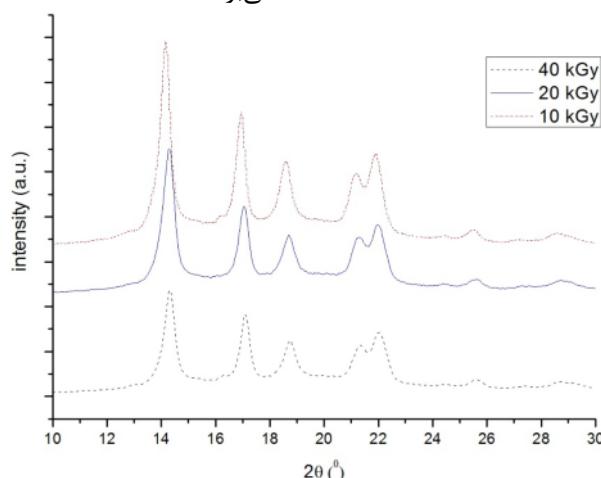
شکل ۱۱ نمودار تغییرات درصد بلورینگی (اندازه‌گیری شده به روش FTIR) پلی پروپیلن تابش‌دهی شده بر حسب دزهای مختلف.

نیز اثرهای شکست زنجیره‌ی پلیمری است که با افزایش دز تابش روش‌تر به نظر می‌رسد.

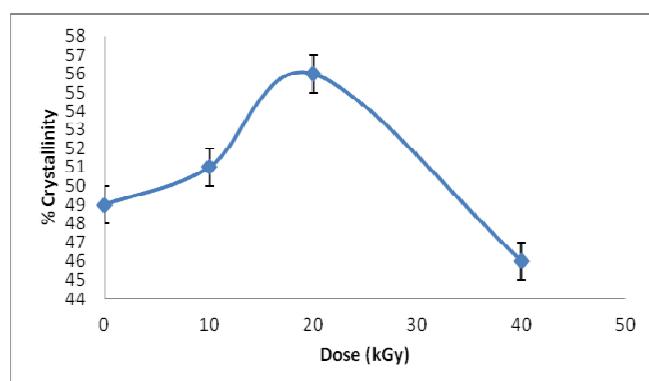
محاسبه‌ی اندازه بلورک‌های پلیپروپیلن به منظور محاسبه اندازه بلورک‌های پلیپروپیلن از رابطه‌ی دبی - شرر استفاده شده است [۱۲]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (8)$$

که در آن θ زاویه پراش و λ طول موج Cu K α برابر با 1.5406 \AA ، β پهنه‌ی 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 اولیه زنجیره‌ها و سپس آرایش دوباره‌ی مناطق بلورین، اندازه‌ی بلورک‌ها کاهش می‌یابد [۷,۸]. همچنین عامل شکست بلورها در ذرهای بالاتر از 30 kGy ساختار را به سمت آمورف شدن پیش می‌برد [۹].



شکل ۱۲ طیف پرتو ایکس پلیپروپیلن تابش‌دهی شده با ذرهای مختلف.



شکل ۱۳ نمودار تغییرات درصد بلورینگی نمونه‌های پلیپروپیلن تابش‌دهی شده با ذرهای مختلف به روش XRD

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 ذرهای مختلف را نشان می‌دهد. این ماده دارای یک تپه [قله‌ی] آمورف و چهار قله‌ی بلورین است. تپه [قله‌ی] آمورف در زاویه $2\theta = 18^\circ$ - 21.8° کریستالی در زوایای 14.2° و 17.1° و 18.7° و 21.8° 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 بپهنه‌ی قله‌های بلوری به دلیل تغییر اندازه‌ی واحدهای سازنده‌ی ماده و

جدول ۴ ابعاد کریستالیت‌های بدست آمده از رابطه‌ی دبی شرر بر حسب دزهای تابش.

۴۰	۲۵	۱۰	.	دبی تابشی (kGy)
۱۴/۲	۱۴/۳	۱۳/۹	۱۲/۷	۲۰ (°)
۰/۹۳۷	۰/۳۲۶	۰/۴۰۳	۰/۶۷۳	β
۰/۱۵۱۷۷۱	۰/۴۳۸۰۰۲۲	۰/۳۵۵۷۹۶	۰/۲۱۲۶۱۵	L(nm)

"Crosslinking of recycled polyethylene by gamma and electron 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] Mandelkern 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.

برداشت

عوامل متعددی نظیر سرعت سرد شدن پلیمر گداخته، بازپخت پلیمرها، شرایط تولید و تابش پرتوهای یوننده 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 کاملاً متفاوتند، به طوری که 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 ۳۰ kGy را می‌توان به تخریب ناحیه‌ی بلوری، کوچک شدن بخش‌های بلوری نمونه، افزایش برش زنجیره‌ها همراه با کاهش تعداد و طول زنجیره‌های 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.,