

بررسی فرایند سرد شدن پلی پروپیلن گداخته، و اثر تابش پرتو الکترونی پر انرژی (۱۰ MeV) بر تغییر بلورینگی آن

محمود برهانی زرنندی^{*}

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 سرد شدن و دیگری تابش پرتو پرنرژی الکترونی روی تغییر بلورینگی پلی پروپیلن ساخت ایران پرداخته شده است. برای این کار نمونه‌های پلی پروپیلن را در قالبی تا دمای 230°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 به طوری 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 ۴۰-۵ 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 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: پلی پروپیلن؛ پرتو الکترونی؛ سرعت سرد شدن؛ بلورینگی؛ گرماسنجی روبشی تفاضلی؛ طیف سنجی فروسرخ؛ پراش پرتو ایکس.

مقدمه

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 یوننده مثل پرتو X، پرتو گاما و تابش الکترون‌های با انرژی بالا [۲] استفاده می‌شود. تأثیر مهم تابش پرنرژی روی پلیمرهای آلی ایجاد یونش و برانگیختگی است و به دنبال آن گسیختگی پیوندهای شیمیایی، متلاشی شدن

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

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.

تابش دهی نمونه‌ها با استفاده از شتاب دهنده‌ی رودترون با الکترون‌های پرانرژی ۱۰ MeV با جریان بیشینه‌ی ۱۶ mA و توان ۸۰ kW در گستره‌ی دز ۰-۴۰ 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 شکل ۱ 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 ($140^{\circ}C$) 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.

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

$$(2) \quad \text{درصد استخراج} = \left[\frac{(W_3 - W_4)}{(W_3 - W_1)} \right] \times 100$$

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

که در آن W_1 : وزن قفسه، W_3 : وزن قفسه با نمونه، W_4 : وزن قفسه با نمونه پس از بسته شدن کامل آن و W_5 : وزن نمونه و قفسه پس از استخراج و خشک شدن است.

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) [۴-۶] رخ دهد. درصد بلوری شدن پلیمرهای نیمه-بلوری تأثیر زیادی روی خواص گرمایی، 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 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 $200^{\circ}C$ تحت کنترل دمایی به صورت صفحات یکنواخت به ضخامت حدود ۲ mm و به ابعاد 12×12 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.



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 پلی پروپیلن 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 به کار گرفته شود.

برای اندازه‌گیری تغییرات شیمیایی و سنجش مقدار و نوع فراورده‌های حاصل از پرتو الکترونی، طیف فروسرخ نمونه‌های پلی پروپیلن 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 گروه‌های بلوری بی‌شکل نسبت داد. نسبت این دو مقدار برای تعیین شاخص تبلور یا نظم بلوری به کار می‌رود [۷-۹].

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

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 هر کدام از نمونه‌ها، درجه‌ی بلورینگی نمونه‌های پلی پروپیلن 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 60°C تا 230°C با سرعت افزایش دمای $10 \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$ قرار گرفتند، سپس با همان نرخ تا دمای 60°C 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.

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

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].

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

که X_c درجه‌ی بلورینگ—ی، A_a سطح آمورف و A_c سطح بلورین را نشان می‌دهد.

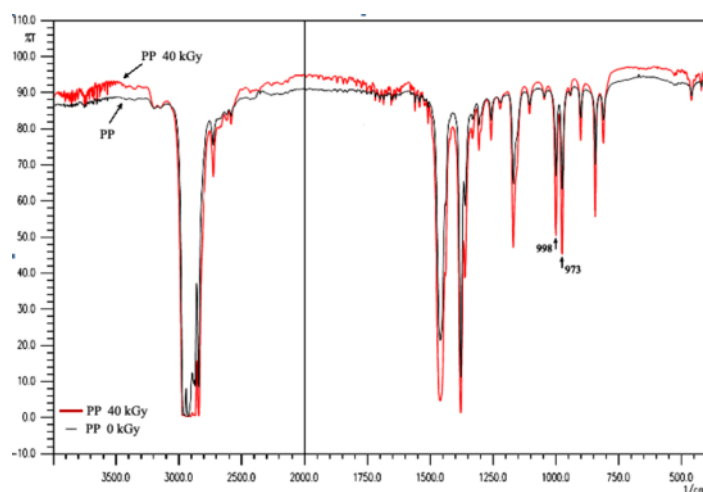
نتایج و بحث

تعیین محتوای ژل

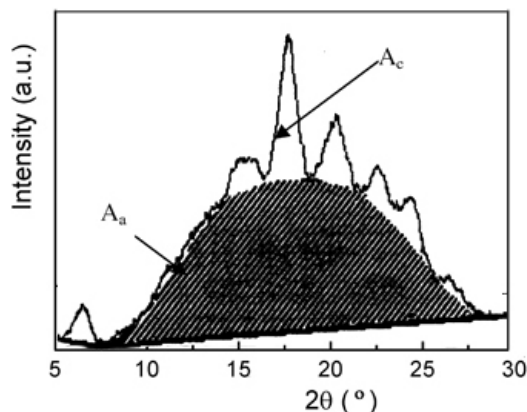
نمودار شکل ۴، درصد شبکه‌ای شدن نمونه‌ها را برحسب میزان دز جذبی نشان می‌دهند. چنانکه مشاهده می‌شود، با افزایش دز به‌وسیله‌ی نمونه‌ها، شبکه‌ای شدن (اتصال‌های عرضی) نمونه‌ها که بر اثر فرایند تولید ایجاد شده بودند، کاهش می‌یابد، تا در یک دز معین (که مقدار آن به نوع ماده بستگی دارد) دوباره افزایش می‌یابد. 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

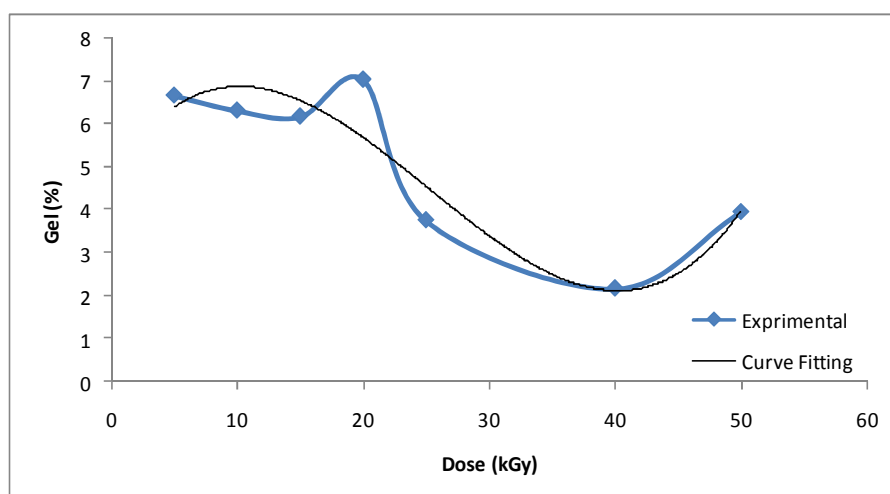
درصد بلورینگی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس، از حاصل تقسیم سطح زیر منحنی قله‌های بلورین بر سطح کل زیر نمودار شدت-زاویه حاصل از الگوی پراش به دست می‌آید. شکل ۳، شدت زاویه‌ی حاصل از پراش پرتو ایکس نمونه را نشان می‌دهد. چنانچه قله‌های وابسته به فاز بلوری را حذف کنیم یک منحنی صاف به دست می‌آید. ناحیه‌ی بالای این منحنی صاف به عنوان ناحیه‌ی بلوری و 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:



شکل ۲ طیف FTIR پلی‌پروپیلن تابش‌دهی شده و بدون تابش.



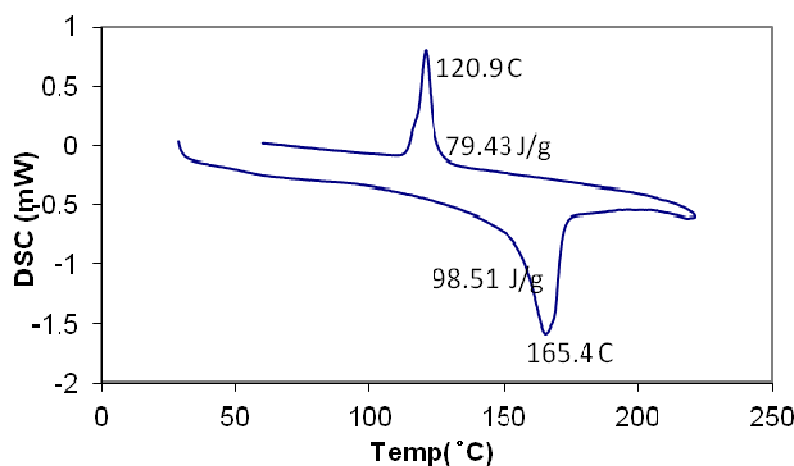
شکل ۳ محاسبه‌ی رابطه‌ی بین نواحی بلوری (A_c) و آمورف (A_a) در طیف پراش پرتو ایکس.



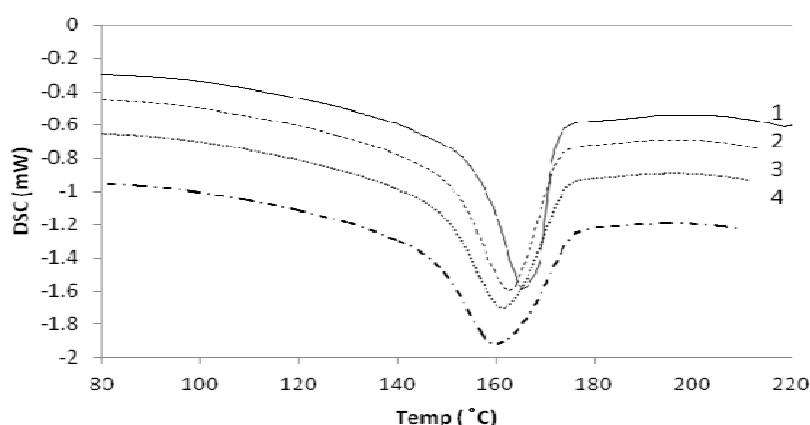
شکل ۴ درصد تشکیل ژل در نمونه‌ی PP بر حسب دز جذبی.

نمونه‌ی سرد شده 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) 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.

تحلیل دمانگاشت‌های گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)
به منظور پشتیبانی از نتایج FTIR و تعیین تغییرات ساختاری ایجاد شده در صفحات پلی پروپیلن، 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 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 پلی پروپیلن 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



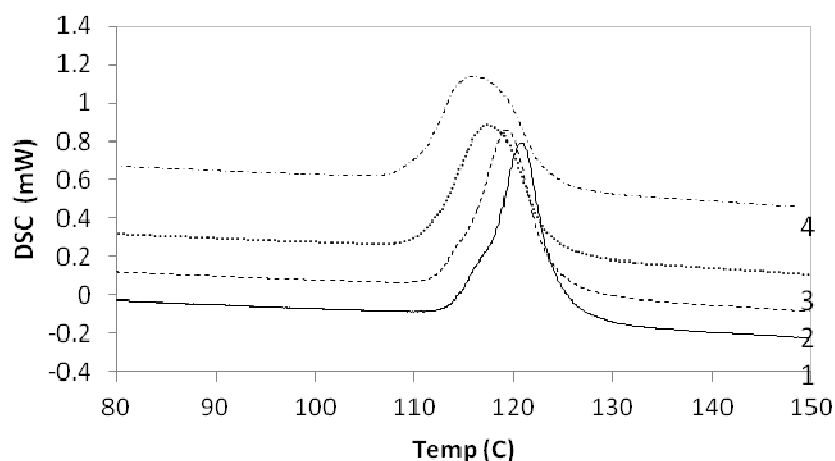
شکل ۵ دمانگاشت DSC وابسته به نمونه‌ی سرد شده در هوا.



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

جدول ۱ 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



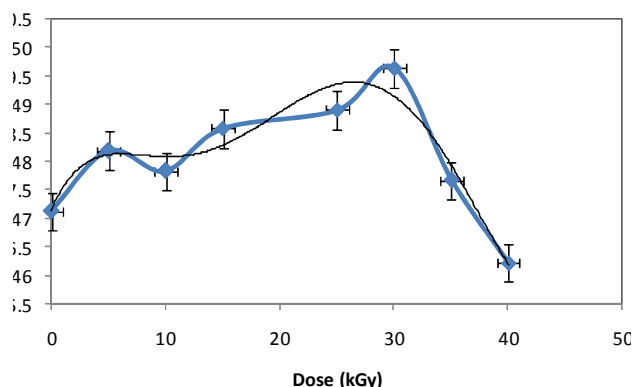
شکل ۷ منحنی DSC پلی پروپیلن سرد شده در (۱): هوا، (۲) کاست، (۳): تحت فشار و (۴): ازل.

[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 (ΔH_m) و درجه‌ی بلوری شدن، نخست به آرامی افزایش یافته و سپس به سرعت کاهش می‌یابد تا به مقدار کمینه‌ی خود در دز ۴۰ kGy می‌رسد. این رفتار می‌تواند بر اساس این واقعیت باشد که پلی‌پروپیلن یک پلیمر نیمه‌بلوری

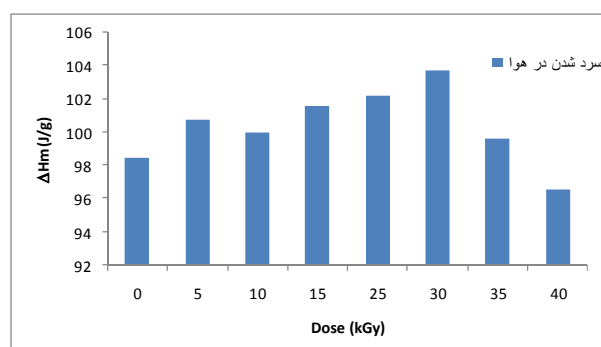
شکل ۸ نمودار تغییرات بلورینگی نمونه‌های پلی‌پروپیلن سرد شده در هوا را که در دزهای مختلف تابش‌دهی شده‌اند نشان می‌دهد چنانکه مشاهده می‌شود بلورینگی نمونه‌ها نخست افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. افزایش اولیه را می‌توان به شکست زنجیره‌ها نسبت داد که در این حالت زنجیره‌ها می‌توانند در بخش بلوری نمونه قرار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

می شود.

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



شکل ۸ تغییرات درصد بلورینگی نمونه های پلی پروپیلین تابش دهی شده با دزهای مختلف به روش DSC.



شکل ۹ تغییرات آنتالپی ذوب نمونه های پلی پروپیلین سرد شده در هوا بر حسب دز.

است که در آن نواحی بلوری وجود دارد که در بافت آمورف جا گرفته اند. این بدان معناست که محل تغییرات القا شده در اثر تابش در هریک از این نواحی مجزا، تأثیر مهمی روی خواص ساختاری نمونه بازی می کند. در دزهای تابش کم بیشتر واکنش برش زنجیره ای رخ می دهد که باعث افزایش تحرک مولکولی می شود و این امکان را فراهم می آورد که برخی از زنجیره های شکسته شده در ناحیه ی بلوری قرار گرفته باعث افزایش ناحیه ی بلوری شود. این پدیده با این حقیقت همخوان است که دمای تابش دهی بزرگتر از دمای انتقال فاز شیشه پلی پروپیلین است. در نتیجه می تواند منجر به ایجاد تحرک مولکولی کافی برای زنجیره های شکسته شده شود تا دوباره آرایش یافته و متبلور شوند. افزایش دز تابش باعث افزایش برش زنجیره همراه با کاهش تعداد و طول زنجیره های مناسب برای تبلور دوباره می شود که باعث کاهش سریع در دمای ذوب و درجه ی بلورینگی می شود [۷]. کاهش در دمای ذوب پلی پروپیلین تابش دهی شده و کاهش در گرمای ذوب آن (شکل ۹) با افزایش دز تابش، علامت آشکاری از نقایص بلوری و کاهش اندازه ی بلور هاست. جدول ۲ نیز به روشنی تغییرات وابسته به دمای تبلور (T_c)، دمای ذوب (T_m)، دمای تبلور (ΔH_c) و دمای ذوب (ΔH_m) با افزایش دز تابش را نشان می دهد. این فرایند می تواند به تشکیل اتصال های عرضی نسبت داده شود که فشردگی زنجیره ها را کاهش داده و تحرک ماکروآدیکال ها را محدود می کند در نتیجه ترکیب دوباره ی آن ها انجام نشده و در نتیجه باعث کاهش تبلور می شود. تغییرات القاشده به وسیله تابش در ساختار بلوری پلی پروپیلین به شکل کاهش در نقطه ی ذوب، دمای تبلور و درجه ی بلوری شدن تمام نمونه ها مشاهده

جدول ۲ تغییرات بلورینگی و گرمای ذوب نمونه های پلی پروپیلین با دزهای مختلف از طریق نمودار DSC.

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

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 ۳۰ kGy افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

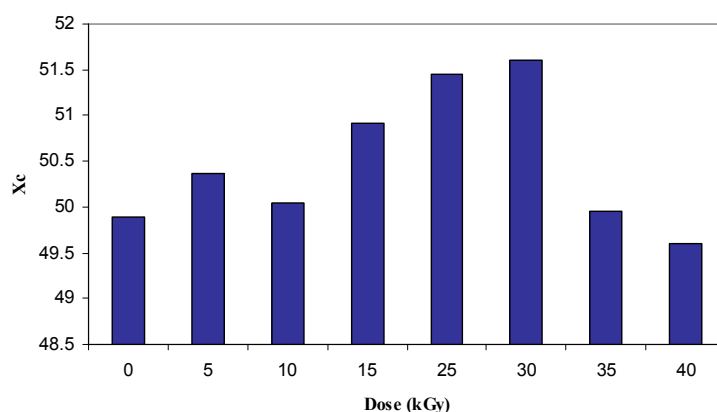
علت افزایش درصد بلورینگی نمونه‌ها با دز، تا حدود ۳۰ kGy را می‌توان به برش زنجیره‌ها در طی تابش‌دهی نسبت داد. بر اثر برش زنجیره‌ها، ماکرومولکول‌ها شکسته شده و راحت‌تر می‌توانند وارد لایه‌های بلوری شوند که بر حسب تکامل بهتر

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.

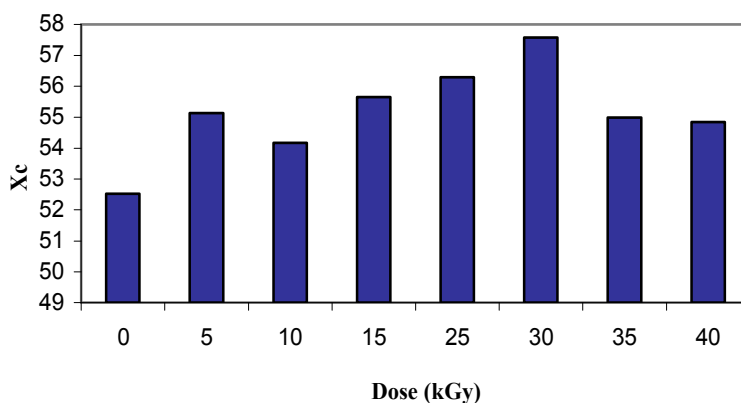
شاخص تبلور یا درجه‌ی بلورینگی که از طیف فروسرخ محاسبه شد، در شکل ۱۱ برای نمونه‌های پلی پروپیلن تابش‌دهی شده ترسیم شده است. در نمونه‌ها افزایش نسبی شاخص تبلور با افزایش دز تابشی مشاهده می‌شود.

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

دز تابشی (kGy)	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۵	۳۰	۳۵	۴۰
دانشیه 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



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.

آنالیز طیف XRD

به طور کلی تغییرات ریزساختاری حاصل از پرتو دهی را می توان با بررسی پراش پرتو ایکس نمونه ها بررسی کرد. شکل ۱۲ طیف پرتو ایکس پلی پروپیلن تابش داده شده با دزهای مختلف را نشان می دهد. این ماده دارای یک تپه [قله ی] آمورف و چهار قله ی بلورین است. تپه [قله ی] آمورف در زاویه $2\theta = 18^\circ$ و 21.8° های کریستالی در زوایای 14.2° و 17.1° و 18.7° قابل مشاهده اند.

با استفاده از این روش درصد بلورینگی برخی از نمونه ها محاسبه شده است. شکل ۱۳ تغییرات درصد بلورینگی نمونه ها با دزهای مختلف را نشان می دهد.

بر اساس نتایج بدست آمده می توان استنباط کرد که با افزایش دز تابش و به دنبال آن کاهش درصد فاز آمورف در ساختار پلیمر، درصد بلورینگی نمونه ها افزایش یافته است. با افزایش دز تابش، بلورینگی پلی پروپیلن زیاد می شود، به گونه ای که با پهن شدن قله های بلورین مشهود است. افزایش پهنای قله های بلوری به دلیل تغییر اندازه ی واحدهای سازنده ی ماده و

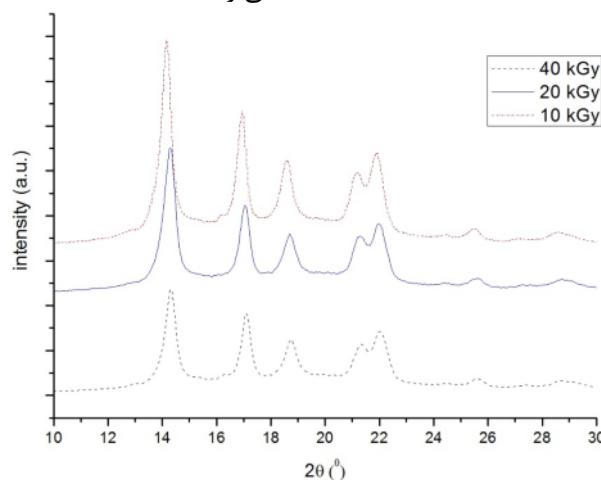
نیز اثرهای شکست زنجیره ی پلیمری است که با افزایش دز تابش روشن تر به نظر می رسد.

محاسبه ی اندازه بلورک های پلی پروپیلن

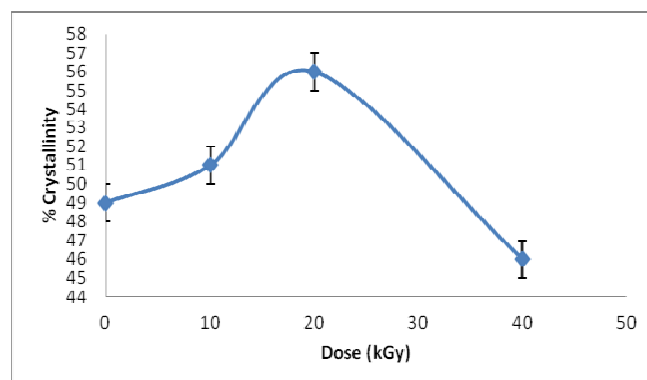
به منظور محاسبه اندازه بلورک های پلی پروپیلن از رابطه ی دی - شرر استفاده شده است [۱۲]

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

که در آن θ زاویه پراش و λ طول موج $\text{Cu K}\alpha$ برابر با $1.5406 \text{ \AA}$ ، β پهنای قله در نصف ارتفاع بیشینه و L قطر بلورک هاست می باشد. مقادیر به دست آمده از این رابطه در جدول ۴ آورده شده اند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که پرتو الکترونی باعث کاهش ابعاد بلورک های پلیمر می شود. به طور کلی با افزایش تنش های حاصل از پرتو، به دلیل شکست اولیه ی زنجیره ها و سپس آرایش دوباره ی مناطق بلورین، اندازه ی بلورک ها کاهش می یابد [۷، ۸]. همچنین عامل شکست بلورها در دزهای بالاتر از 30 kGy ساختار را به سمت آمورف شدن پیش می برد [۹].



شکل ۱۲ طیف پرتو ایکس پلی پروپیلن تابش دهی شده با دزهای متفاوت.



شکل ۱۳ نمودار تغییرات درصد بلورینگی نمونه های پروپیلن تابش دهی شده با دزهای مختلف به روش XRD.

جدول ۴ 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 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

- "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", AIP Press, Woodbury New York (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 Journal 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.
- [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.,