

# رابطه بین اتصالات

## عرضی و استحکام

### دراز مدت در

#### لوله‌های پلی اتیلن

ترجمه: مهندس فریده دبیران

Relationship between Degree of Crosslinking and long - term Strength in Polyethylene Tubes.

By: G Poschet, Wüzburg, Kunststoff 77 (1987) &, PP 792/796, 28/31

واژه‌های کلیدی:

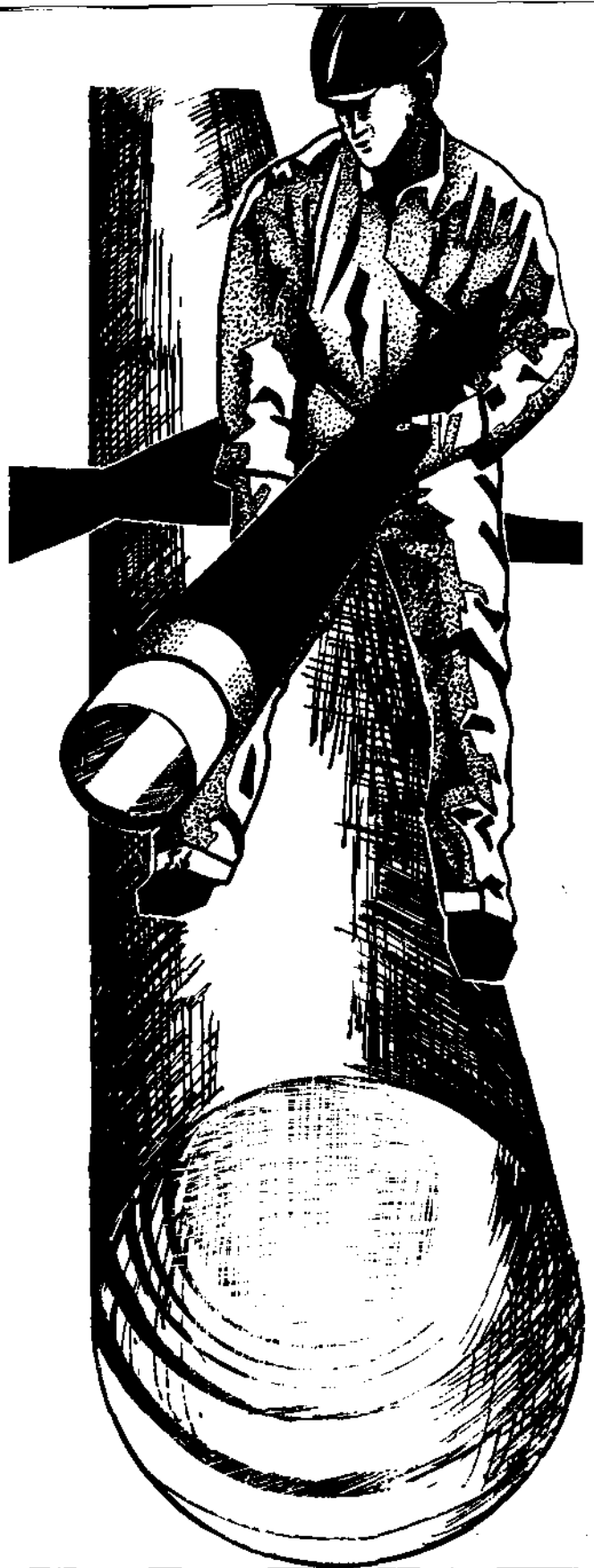
اتصال عرضی - لوله‌های پلی اتیلن - استحکام دراز مدت - کسر زلی - آزمایش

چکیده:

در این مقاله انواع روشهای ایجاد اتصال عرضی در پلی اتیلن‌های مسوره مصرف در ساخت لوله و فرایندهای مختلف مربوط به آن که توسط محققین مختلف انجام گرفته است توضیح داده می‌شود. رابطه بین اتصال عرضی و استحکام دراز مدت، با توجه به روشهای مختلف ایجاد اتصال عرضی برای لوله‌های پلی اتیلن مسوره بحث قرار می‌گیرد و نتایج بررسیهای انجام شده بر روی لوله‌های پلی اتیلن با اتصال عرضی، در بخشهای مجزا تشریح می‌شود. در این بخشها تاثیر عوامل مختلف از جمله درجه تبلور، جرم مخصوص، تورم، مدول کشسانی و... بر روی خواص این لوله‌ها و چگونگی ارتباط آنها با کسر زلی مورد بحث و بررسی قرار می‌گیرد.

Key Words:

Crosslinking, Polyethylene Tubes, Long - term Tubes, Gel fraction, Test.



نتایج بررسیهای انجام شده بر روی لوله‌های پلی اتیلن با ساختار اتصال عرضی شده

لوله‌هایی با قطر خارجی ۲۰ میلی‌متر و ضخامت دیواره ۲ میلی‌متر مورد استفاده قرار گرفتند. میزان اتصال عرضی آنها به گونه‌ای بود که کسرهای ژلی به اندازه کافی به مینیمم مقدار تعیین شده توسط استاندارد DIN ۱۶۸۹۲ نزدیک بودند و به علاوه در مواردی که روش تولید اجازه می‌داد، در حدود ۲۰٪ بالا و پایین این سطح قرار می‌گرفتند.

خواص استحکام در آزمون گسیختگی خزش تحت فشار داخلی

در یک تست گسیختگی خزشی تحت فشار داخلی، در دمای ۹۵ درجه سانتی‌گراد و با اختلاف فشار ۴/۴ نیوتن بر میلی‌متر مربع که برای مدت زمان ۱۰۰۰ ساعت به طول انجامید، تمام نمونه‌ها، از جمله آنهایی که با کسر ژلی ذکر شده در استاندارد DIN ۱۶۸۹۲ مطابقت نمی‌کردند، کوتاهترین زمان تعیین شده برای "شکست" را به دست آوردند. چگونگی رفتار استحکام درازمدت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد برای زمانهای حداکثر تا ۲۰۰۰ ساعت نیز مورد بررسی قرار گرفت. شرایط آزمایش به گونه‌ای انتخاب شده بودند که گسیختگی در سه فشار مختلف حاصل گردید. برای کلیه لوله‌ها و نسبت‌های گوناگون اتصال عرضی زمانهای شکست به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر از حداقل مقدار تعیین شده در استاندارد DIN ۱۶۸۹۲ بودند. لوله‌های اتصال عرضی شده با سای لین، پروکسید (هر دو فرایند) و لوله‌های اتصال عرضی شده با آزو، هنگامی که "محتوای ژلی" آنها نزدیک به حداقل مقدار تعیین شده توسط استاندارد هستند، بهترین خواص استحکام درازمدت را دارند. کسر ژلی بالاتر یا پایین‌تر، باعث زمانهای شکست کوتاهتری می‌شود. شایان توجه است که در نمونه‌های اتصال عرضی ایجاد شده توسط آزو، هنگامی که میزان اتصال عرضی بیش از مقدار مینیمم است، نتایج ضعیفتری نسبت به مواردی که میزان اتصال عرضی کمتر از مقدار مینیمم است، حاصل می‌شود.

نمونه‌های اتصال عرضی شده از طریق تابش دهی دسته شعاع الکترونی رفتار کاملاً متفاوتی دارند. در این نمونه‌ها، کسرهای ژلی بالاتر، زمانهای شکست طولانی‌تری را در کل محدوده تغییرات، موجب می‌شوند. این امر به وضوح نشان می‌دهد که نتایج حاصله از ایجاد اتصال عرضی در حالت جامد با آنچه از ایجاد اتصال عرضی در حالت مذاب با استفاده از ترکیبات آزو و پروکسیدها به دست می‌آید، متفاوت است.

تفاوت‌های بین انواع مختلف روشهای ایجاد اتصال عرضی، هنگامی که زمان شکست به عنوان تابعی از کسر ژلی در یک فشار معین رسم شود، را می‌توان به وضوح مشاهده کرد (شکل ۱).

ماده اتصال عرضی دار شده با سای لین، در ناحیه مینیمم مقدار تعیین شده میزان اتصال عرضی، یک ماکسیمم نسبتاً باریکی به دست می‌دهد. داده‌های مربوط به نمونه‌های اتصال عرضی دار شده پروکسید که

گسترش فزاینده به کارگیری پلیمرها در صنعت، هر روزه کاربردهای نوینی را مژده می‌دهد. در مواردی که رقابت با فرایندها و مواد و مصالح سنتی به سود پلیمرها مقرون به صرفه بوده، جایگزینی بلافاصله انجام پذیرفته است. مقتضیات بومی، فرهنگی، اقلیمی موید یا نافی موفقیت چنین جایگزینی‌هایی است. در کشور ما، جهت آب رسانی بسیاری از روستاها پس از انقلاب از لوله‌های پلی اتیلن استفاده شده و مسی‌شود. آبیاری قطره‌ای یکی دیگر از زمینه‌های به کارگیری این نوع لوله‌هاست، همچنان که گسترش شبکه گازرسانی به شهر و روستاها نیز زمینه توسعه آبی کاربرد این نوع لوله‌ها خواهد بود. جدای از مسائل مربوط به قیمت، سهولت و سرعت نصب، مساله دوام یکی از جنبه‌هایی است که مستلزم کار تحقیقاتی می‌باشد.

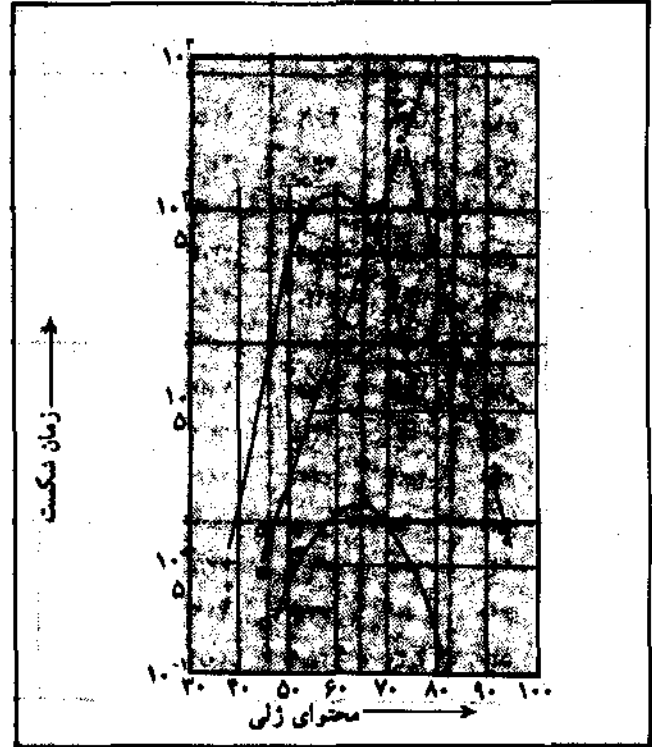
روشهای ایجاد اتصال عرضی در ساختار پلی اتیلن

چندین دهه از طرح ایجاد اتصالات عرضی پلی اولفین‌ها می‌گذرد [1]. لوله‌های پلی اتیلن با ساختار دارای اتصال عرضی، بیش از ۳۰ سال پیش برای اولین بار در آمریکا از طریق ایجاد اتصالات عرضی به روش تابش دهی تهیه شدند. در اوایل دهه ۱۹۶۰ تولید پلی اتیلن با اتصال عرضی به روش تابش دهی برای اولین بار در اروپا صورت گرفت. استفاده از ایجاد اتصالات عرضی توسط پروکسید برای تهیه لوله‌ها، با توسعه اتوکلاوهای اکستروژن مناسب، توسط انگل (Engel) امکان پذیر شد [2]. به دنبال این پیشرفت فرایند پونت - آ - موسون (Pont-à-Mousson) (PAM) به ثبت رسید. فرایند تشکیل اتصال عرضی با سای لین (Silane) که توسط کمپانی داون - کورنینگ (Dow Corning) ابداع شد، تحت تاثیر رطوبت انجام می‌شود، لذا مرحله ثانوی در تولید ضروری است. در سال ۱۹۷۵ کشف شد که پلی اتیلن را می‌توان با استفاده از ترکیبات آزو شبکه‌ای کرد [3] و برای اولین بار در سال ۱۹۷۷ لوله‌هایی به وسیله این فرایند که "لویونیل" نامیده می‌شود ساخته شد.

مشخصات لوله‌های اتصال عرضی‌دار که توسط روشهای مشروحه فوق ساخته شده‌اند در استاندارد DIN ۱۶۸۹۲ آمده است طبق استاندارد، میزان اتصال عرضی حاصله از طریق سنجش کسر ژلی تعیین می‌شود. با وجود این هیچگونه همبستگی معتبر عمومی بین کسر ژلی و استحکام درازمدت وجود ندارد، با این نتیجه که کسرهای ژلی مختلف بر طبق روش تهیه باید معین شوند.

مقالات متعددی درباره شناسایی میزان اتصال عرضی انتشار یافته است [4,5]، ولی این مقالات غالباً بر اساس نمونه‌های آزمایشگاهی تنظیم شده‌اند و معمولاً در مورد رفتار درازمدت صدق نمی‌کنند. از سوی دیگر طسی مطالعات گسترده‌ای که توسط برگمن (Bergmann) و روسین (Rosseen) انجام گرفت [6]، رفتار درازمدت، بدون رفتار درجه شبکه‌ای شدن، مورد بررسی قرار گرفت.

با دو روش مختلف تهیه شده اند رفتار مشابهی نشان می دهند، در اینجا امکان مشاهده یک ماکسیمم وجود نداشت، زیرا هیچ نمونه ای با محتوای ژلی کمتر از ۷۱٪ در دسترس نبود. در مورد محصولات اتصال عرضی دار شده توسط دسته شعاع الکترون، همان طور که قبلاً ذکر شد، زمانهای شکست با افزایش کسر ژلی افزایش پیدا می کنند. برای ماده اتصال عرضی دار شده توسط آزو، دوباره یک ماکسیمم در موقعیتی یافت می شود که نظیر حالت اتصال عرضی دار شدن توسط سای لین مربوط به مینیمم مقدار کسر ژلی تعیین شده است.



شکل ۱ - آزمایشات گسیختگی تنش تحت فشار داخلی، در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد، زمان شکست به عنوان تابعی از محتوای ژلی

- x اتصال عرضی توسط سای لین
- + اتصال عرضی توسط پروکسید (PAM)
- o اتصال عرضی توسط پروکسید (Engel)
- اتصال عرضی توسط دسته شعاع الکترونی
- اتصال عرضی توسط آزو

درجه تبلور و جرم مخصوص

درجه تبلور تاثیر بسزایی روی خواص گرمایی و مکانیکی دارد. مقادیر تبلور و دماهای ذوب که توسط گرماسنجی دیفرانسیلی (Differential Calorimetry) بر روی نمونه هایی از مقاطع عرضی لوله ها به دست آمده در جدول ۱ فهرست شده است (ابزار دقیق: مدل TA۳۰۰۰ ساخت متلر و گیسسن (Giessen, Mettler) سرعت افزایش دما  $10^{\circ}K/min$ ).

جرم تقریبی نمونه: ۸ میلی گرم) نتایج هیچ گونه روند هماهنگی با کسر ژلی ندارند. رفتار ذوب شدن باید در ارتباط با یکایک روشهای ایجاد اتصال عرضی در نظر گرفته شوند. لوله هایی که ایجاد اتصالات عرضی در آنها توسط سای لین یا به روش تابش دهی انجام گرفته است، به وضوح بالاترین درجه تبلور را به دست می دهند، که به نظر می رسد باید مستقل از میزان اتصال عرضی در این لوله ها باشد. دمای مذاب در لوله های ساخته شده از ماده اتصال عرضی دار شده در حالت مذاب، برای نمونه هایی که اتصالات عرضی بیشتری دارند، پایینتر است. در مورد این لوله ها، عموماً چنین استنباط می شود که میزان تبلور متناسب با افزایش میزان اتصال عرضی کاهش می یابد.

جرم مخصوص های اندازه گیری شده توسط روش شناوری  $DIN 53479$  به وضوح به درجه تبلور مربوط می شود.

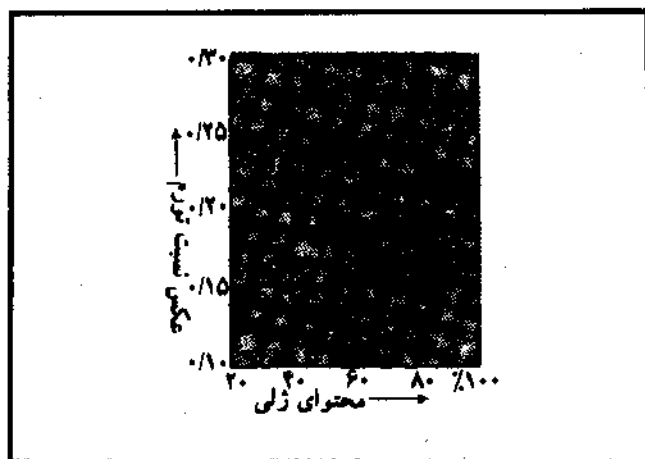
میزان اتصالات عرضی و نسبت تورم یافتگی

میزان اتصالات عرضی، بر اساس آنچه توسط کسر ژلی اندازه گیری شده، بنا بر روش  $DIN 16892$  تعیین شد. برای یافتن نسبت تورم یافتگی، قسمت هایی از لوله ها به مدت زمانی بیش از ۲ ساعت در دمای ۱۴۰ درجه سانتی گراد (بالای ناحیه ذوب بلوری) یا به مدت زمان بیش از ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در زایلن برای خیس خوردن فرو برده می شود. بعد از این زمانهای ذکر شده برای خیس خوردن نمونه در زایلن، وزن نمونه به یک مقدار عملاً ثابت می رسد. بنا بر این نسبت تورم یافتگی عبارت است از نسبت وزن بعد از خیس خوردن به وزن قبل از خیس خوردن.

در پایینتر از این دماها تورم یافتگی لوله های پلی اتیلن اتصال عرضی دار شده، نسبتاً جزئی است، و نسبتهای ترمی را که بین ۱/۲۱ و ۱/۲۸ متغیر است، به دست می دهد. اختلافات مقادیر اندازه گیری شده برای لوله های با میزان اتصالات عرضی گوناگون در برخی موارد در رابطه با دقت اندازه گیریها قابل توجه نیستند. بنا بر این چنین اندازه گیریهایی به عنوان وسیله ای برای تشخیص میزان اتصال عرضی مناسب نیستند.

با اندازه گیری نسبت تورم یافتگی در ۱۴۰ درجه سانتی گراد، مشاهده می شود که دما در حدود  $10^{\circ}K$  بالای دمای ذوب بلوری می باشد. پس یک رابطه خطی بین نسبت تورم یافتگی و کسر ژلی در یک محدوده وسیع وجود دارد. انحراف قابل ملاحظه ای از وابستگی خطی در مورد لوله های با ساختار اتصال عرضی دار شده توسط ترکیبات آزو مشاهده می شود. نسبت تورم یافتگی برای افزایشی در حدود ۲۰٪ کسر ژلی اندکی تغییر می کند. نمونه هایی که ایجاد اتصالات عرضی در آنها توسط پروکسیدها انجام گرفته است رفتار کاملاً متفاوتی دارند. در این مورد تفاوتی میزان اتصالات عرضی در کسرهای ژلی بالا، می تواند با حساسیت قابل ملاحظه بیشتری با استفاده از نسبت تورم یافتگی مشخص شود.

| درصد افزایش طول در شکست |           | استحکام کششی               |                           | در ۱۳۳°C<br>N/mm <sup>2</sup> تنش تسلیم | در ۲۳°C<br>ضریب استحکام کششی<br>N/mm <sup>2</sup> | جرم مخصوص<br>گرم بر سانتی متر مکعب | دمای ذوب<br>°C | درجه تبلور<br>% | محتوای زلی<br>% | شماره نمونه | انواع روشهای ایجاد اتصال عرضی |
|-------------------------|-----------|----------------------------|---------------------------|---|---|------------------------------------|----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------------------------|
| ۱۵۰°C<br>%              | ۲۳°C<br>% | ۱۵۰°C<br>N/mm <sup>2</sup> | ۲۳°C<br>N/mm <sup>2</sup> |   |   |                                    |                |                 |                 |             |                               |
| ۱۵۰                     | ۱۰۰       | ۱/۰۴                       | ۱۷/۵                      | ۲۲/۴                                    | ۷۵۰   | ۰/۹۴۰                              | ۱۲۹            | ۶۰/۱            | ۲۸              | ۱/۱         | سای لین                       |
| ۱۴۰                     | ۲۶۰       | ۱/۵۷                       | ۲۲/۶                      | ۲۳/۶                                    | ۶۱۰   | ۰/۹۴۲                              | ۱۳۰            | ۶۲/۳            | ۵۳              | ۱/۲         |                               |
| ۸۵                      | ۳۵۰       | ۱/۸۳                       | ۲۳/۶                      | ۲۲/۳                                    | ۵۴۵   | ۰/۹۴۱                              | ۱۳۱            | ۵۹/۹            | ۷۳              | ۱/۳         |                               |
| ۲۵۰                     | ۵۹۰       | ۱/۷۸                       | ۳۶/۴                      | ۲۳/۱                                    | ۷۵۰   | ۰/۹۲۹                              | ۱۳۰            | ۵۵/۶            | ۷۱              | ۲/۲         | پروکسید (PAM)                 |
| ۱۶۰                     | ۵۰۰       | ۱/۹۹                       | ۲۵/۳                      | ۲۱/۹                                    | ۵۶۰   | ۰/۹۲۷                              | ۱۲۷            | ۵۳/۷            | ۹۱              | ۲/۳         |                               |
| ۱۹۰                     | ۵۳۰       | ۱/۵۸                       | ۲۵/۲                      | ۲۳/۲                                    | ۷۵۰   | ۰/۹۲۸                              | ۱۲۸            | ۵۵/۰            | ۷۳              | ۳/۲         | پروکسید (Engel)               |
| ۱۳۰                     | ۲۶۰       | ۱/۸۱                       | ۲۱/۰                      | ۲۱/۰                                    | ۵۵۰   | ۰/۹۲۵                              | ۱۲۶            | ۵۰/۷            | ۹۴              | ۳/۳         |                               |
| ۵۷۰                     | ۵۷۰       | ۱/۳۴                       | ۲۹/۶                      | ۲۱/۶                                    | ۶۰۰   | ۰/۹۴۴                              | ۱۳۰            | ۵۷/۰            | ۲۵              | ۲/۱         | دسته شعاع الکترونی            |
| —                       | ۴۸۰       | —                          | ۲۴/۸                      | ۲۲/۱                                    | ۶۱۰   | ۰/۹۴۴                              | ۱۲۹            | ۵۸/۱            | ۶۸              | ۲/۲         |                               |
| ۱۴۰                     | ۳۵۰       | ۱/۸۴                       | ۲۲/۱                      | ۲۱/۷                                    | ۶۹۰   | ۰/۹۴۴                              | ۱۳۰            | ۵۷/۹            | ۸۳              | ۲/۳         |                               |
| > ۱۰۰۰                  | ۶۲۰       | —                          | ۳۱/۲                      | ۲۳/۳                                    | ۸۴۰   | ۰/۹۳۰                              | ۱۳۱            | ۵۴/۴            | ۵۲              | ۵/۱         | آزو                           |
| > ۱۰۰۰                  | ۶۱۰       | —                          | ۳۲/۸                      | ۲۱/۹                                    | ۷۵۰   | ۰/۹۲۹                              | ۱۳۱            | ۵۲/۶            | ۶۵              | ۵/۲         |                               |
| ۹۰۰                     | ۵۴۰       | ۲/۴۰                       | ۲۵/۹                      | ۲۰/۹                                    | ۶۳۰   | ۰/۹۲۷                              | ۱۲۹            | ۵۱/۷            | ۸۲              | ۵/۳         |                               |



شکل ۲ - عکس نسبت تورم به عنوان تابعی از محتوای زلی برای نمونه‌های اتصال عرضی ه: توسط سای لین، ب: اتصال عرضی توسط پروکسید ه: اتصال عرضی توسط دسته شعاع الکترونی، د: اتصال عرضی توسط آزو

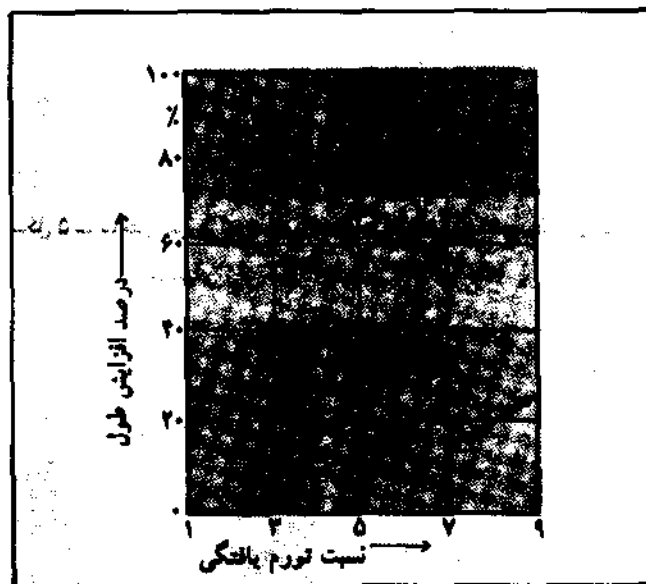
نمونه‌هایی که اتصالات عرضی آنها با استفاده از سای لین به وجود آمده است از نسبت‌های تورم یافتگی کوچکتر قابل ملاحظه‌ای نسبت به سایرین برخوردارند.

چنانچه به عنوان میزان اتصال عرضی به جای نسبت تورم یافتگی از عکس آن به مثابه معیاری از میزان اتصال استفاده شود، نموداری به دست می‌آید (شکل ۲) که اگرچه در اصل، مشابه است، ولی وسیله بهتری برای تعیین چگالی میزان اتصال عرضی را ارائه می‌دهد. این مزیت خصوصاً در کسرهای زلی بالا آشکار می‌گردد. نمونه‌ای که در آن ۱۰۰٪ اتصالات عرضی به وسیله پروکسیدها به وجود آمده باشد، دارای عکس نسبت تورم یافتگی به مقدار ۰/۴۲۷ است، که آشکارا جرم مخصوص بالای اتصالات عرضی آن را معلوم می‌کند. (تقریباً دو برابر نمونه‌ای که ۹۰٪ اتصالات عرضی آن توسط پروکسیدها به وجود آمده باشد).

آزمون تثبیت داغی

آزمون تثبیت داغی در ۱۵۰°C در یک کوره که انتقال گرما در آن

به‌طور همرفتی (کنوکسیون) بود، انجام گرفت. نمونه‌ها، بسازیکه‌هایی به‌عرض ۱۰ میلی‌متر بودند که در جهت طولی از لوله‌ها بریده می‌شدند. قبل از شروع آزمایش برای مدت ۱ ساعت تاپکاری می‌شدند، سپس با یک تنش کششی برابر  $0.15 N/mm^2$  بارگذاری و اندازه‌گیری می‌شدند. چنانچه دمای آزمایش در حدود  $20^\circ K$  بالای نقطه ذوب بلوری باشد نتیجه آزمایش اساساً به‌وسیله جرم مخصوص اتصالات عرضی نمونه به‌دست می‌آید. در شکل ۳ درصد افزایش طول بعد از ۱ ساعت بر حسب تورم یافتگی رسم شده است. این نمودار رابطه‌ای خطی را برای هر یک از روشهای ایجاد اتصالات عرضی نشان می‌دهد. همچنین (با مقایسه با جدول ۱) دیده می‌شود



شکل ۳ - درصد افزایش طول در آزمون تثبیت داغی، پس از یک

ساعت تحت بار بودن در دمای  $150^\circ C$

برای نمونه‌های ه: ایجاد اتصال عرضی توسط سای لین و دسته شعاع  
الکترونی ط: ایجاد اتصال عرضی توسط پروکسید: ایجاد اتصال عرضی  
توسط آزو

که نمونه‌هایی با درجه تبلوری مشابه روی یک خط راست قرار می‌گیرند. تغییر درجه تبلور با اتصالات عرضی، برای نمونه‌های اتصال عرضی‌دار شده با پروکسیدها و ترکیبات آزو، به‌طور مشهودی روی ضریب زاویه خطوط مستقیم تاثیر می‌گذارد. این امر ناشی از این حقیقت است که تورم یافتگی نمونه‌ها نه تنها در نواحی اتصال عرضی‌دار شده بی‌ریخت بلکه در نواحی بدون اتصالات عرضی بلوری نیز اتفاق می‌افتد.

مدول کشسانی

مدول کشسانی در  $20^\circ C$  و  $150^\circ C$  پنایر استاندارد  $DIN 53457$

بر روی نمونه‌های آزمایشی که در جهت درازا از لوله‌ها مطابق با الگوی شماره ۳ استاندارد  $DIN 53457$  بریده شده بودند، اندازه‌گیری شدند. انتظار می‌رود که این مدول اساساً به‌جرم مخصوص اتصالات عرضی بستگی داشته باشد. شکل ۴ این مطلب را تأیید می‌کند و نشان می‌دهد که هیچ گونه اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین روشهای متفاوت ایجادکننده اتصالات عرضی وجود ندارد. برون‌یابی خط به‌مدول کششی صفر محتوای ژلی حدود ۲۵٪ به‌دست می‌دهد. این نشان می‌دهد که یک شبکه بهم پیوسته تنها در صورتی تشکیل می‌شود که کسر ژلی از ۰/۲۵ تجاوز کند.

از طرف دیگر به‌وضوح از جدول ۱ می‌توان دید که مدول کششی در  $23^\circ C$  با افزایش کسر ژلی کاهش می‌یابد. تنها نمونه‌های اتصال عرضی‌دار شده به‌طریقه تابش‌دهی، با افزایش کسر ژلی، افزایش اندکی در مدول را نشان می‌دهند. در مورد نمونه‌های شماره ۲ و ۳ و ۵ که با افزایش کسر ژلی، درصد میزان تبلورشان کاهش می‌یابد و همچنین برای نمونه‌های شماره ۴ که درجه تبلور خود را با افزایش کسر ژلی حفظ می‌کنند، نتایج همان گونه است که انتظار می‌رود. به‌مرحله، وابستگی مدول کششی در  $23^\circ C$  به کسر ژلی، تنها می‌تواند بر اساس مطالعات شکل شناختی که تاکنون با توجه به تعاریف ساختار بلوری منتشر شده‌اند، توجیه شود.

#### آزمون‌های استحکام کششی

تهیه نمونه‌های آزمایشی و دماهای مورد استفاده در انجام آزمایش دقیقاً همان گونه بود که در اندازه‌گیریهای ضریب کششی به‌کار رفت. سرعت انبساط  $200 mm/min$  بود. در دمای انجام آزمایش برابر  $23^\circ C$  تنش در نقطه تسلیم به‌وضوح تحت تاثیر درجه تبلور قرار می‌گیرد (به‌جدول ۱ رجوع کنید). همچنین تاثیر اتصال عرضی روی افزایش طول تا پارگی، که معمولاً با افزایش میزان اتصال عرضی، کاهش نشان می‌دهد، قابل ملاحظه است. یک افزایش طول تا پارگی کوچک، فقط برای نمونه شماره ۱ که در  $23^\circ C$  به‌طور قابل ملاحظه‌ای اتصالات عرضی کمتری دارد، یافت می‌شود. این نمونه، دارای استحکام کششی پائینتر قابل ملاحظه‌ای نیز می‌باشد. از بین نمونه‌های دیگر آزمایش شده تنها نمونه شماره ۵/۳ کاهش شدید مشابهی در استحکام کششی نشان می‌دهد.

نتایج آزمایشها که در دماهای بالا انجام گرفته برای تمام نمونه‌ها یک تصویر مشابه نشان می‌دهد. استحکام کششی با افزایش میزان اتصال عرضی افزایش پیدا می‌کند، در حالی که افزایش طول تا پارگی کاهش می‌یابد. افزایش طول تا پارگی برای نمونه‌های شماره ۵/۱ و ۵/۲ قابل اندازه‌گیری نبود، زیرا سنجش این افزایش طول، فراتر از محدوده عملکرد دستگاه مورد استفاده برای آزمایش بود.

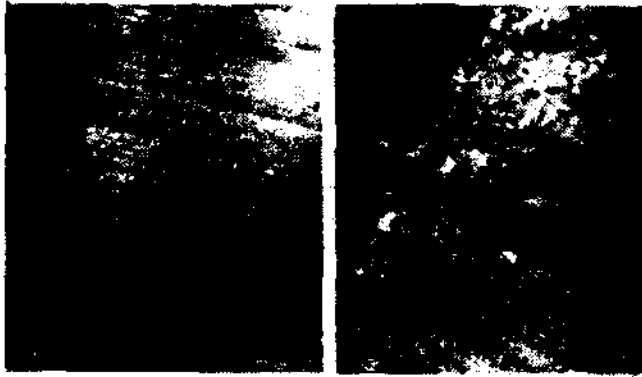
مطالعات میکروسکوپی

مقاطع "میکروتوم" (Microtome) به‌ضخامت ۱۰ میکرومتر از لوله‌ها

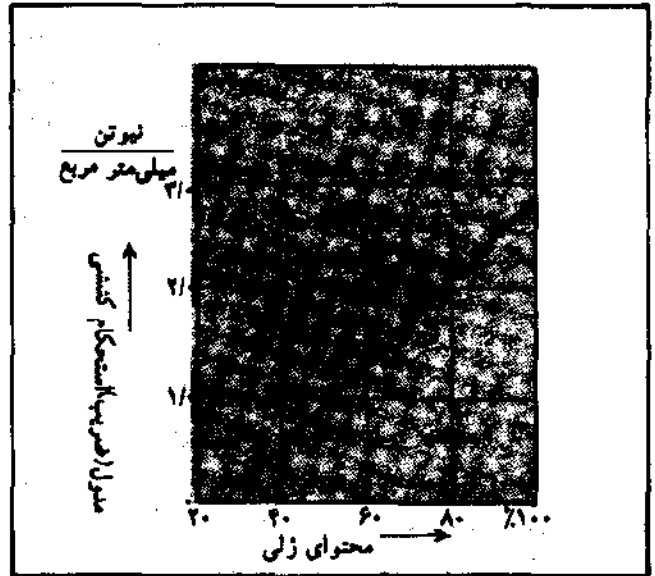
بریده شدند و توسط نور عبوری با بزرگنمایی ۱۵۰ برابر، توسط قطبندگی‌های متقاطع عکسبرداری شدند.

لوله پلی اتیلن اتصال عرضی دار گردیده با محتوای زلی ۲۸٪ (شکل ۵) ساختار بلوری را که برای یک لوله HDPE فاقد اتصال عرضی عادی است، نشان می‌دهد. با افزایش میزان اتصال عرضی ساختارهای طولتری تشکیل می‌شوند، که از وسط دیواره لوله به سمت بیرون گسترده شده‌اند، و برای میزان بالاتر اتصال عرضی درشت‌تر می‌شوند. به‌نظر می‌رسد که این ساختارهای طولی مبین این مطلب هستند که تغییرات در فرایند تبلور طی ایجاد اتصالات عرضی در حضور بخار آب می‌تواند رخ دهد.

کمر مشخص است. رگه‌های تیره باریک در اثر تهیه نمونه بوجود نیامده‌اند، اما ساختارهایی هستند که در لوله وجود دارند. این رگه‌ها در جهت مشابه نوع ویژه‌ای از ساختار طولی امتداد می‌یابند که در این نمونه می‌توان دید. این ویژگی‌ها ممکن است به خطوط جریان مرتبط باشند. ساختار بلوری لوله اتصالی عرضی دار شده با دسته شعاع الکترونی (شکل ۸)، مستقل از میزان اتصالات عرضی یکتواخت باقی می‌مانند و به ساختار لوله HDPE شبکه‌ای نشده منفرد مربوط می‌شوند.



شکل ۵ - ساختار بلوری نمونه‌های اتصال عرضی دار شده توسط سای لین با محتوای زلی ۲۸٪ (چپ) و ۲۳٪ (راست)



شکل ۶ - مدول استحکام کششی در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تابعی از محتوای زلی

تابی از محتوای زلی

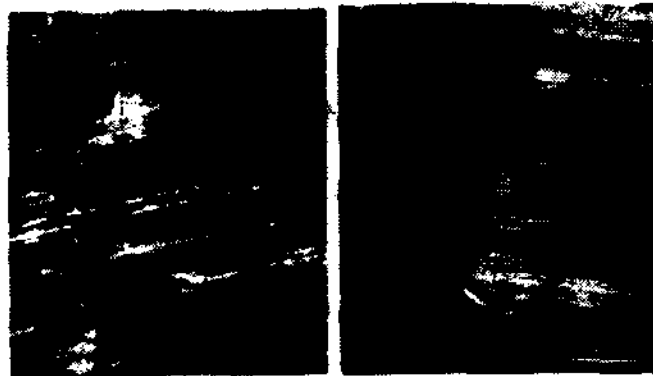
x اتصال عرضی توسط سای لین

+ اتصال عرضی توسط پروکسید (PAM)

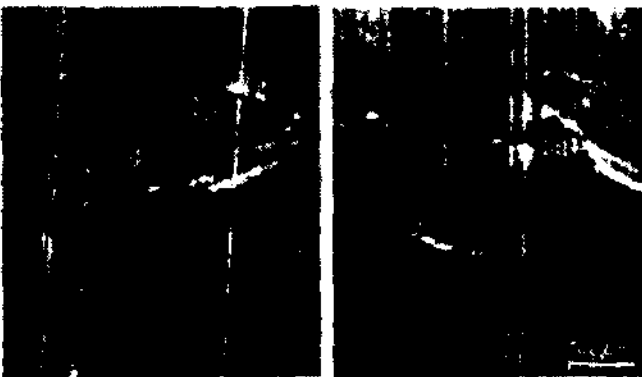
o اتصال عرضی توسط پروکسید (Engel)

■ اتصال عرضی توسط دسته شعاع الکترونی

• اتصال عرضی توسط آزو



شکل ۶ - ساختار بلوری نمونه‌های اتصال عرضی دار شده توسط پروکسید (فرایند PAM) با محتوای زلی ۷۱٪ (چپ) و ۹۱٪ (راست)



شکل ۷ - ساختار بلوری نمونه‌های اتصال عرضی دار شده با پروکسید (فرایند انگل) با محتوای زلی ۷۳٪ (چپ) و ۹۴٪ (راست)

لوله ساخته شده از مواد ایجاد کننده اتصال عرضی توسط فرایند (PAM) (شکل ۶) ساختارهای طولی را نشان می‌دهند که در میکروگرافها به صورت نواحی تیره قابل مشاهده هستند. با ازدیاد اتصالات عرضی، ساختار بلوری، ریز بافتتر می‌شود. یک ساختار بلوری دیگر در نواحی تیره قابل مشاهده است. در نمونه اتصال عرضی دار گردیده توسط فرایند انگل نیز (شکل ۷) با ازدیاد اتصالات عرضی، ساختار بلوری ریزتر می‌شود. در این مورد نیز نواحی متفاوتی قابل تشخیص است. اگرچه مرزهای آنها نسبت به نمونه‌های دارای اتصال عرضی (PAM)

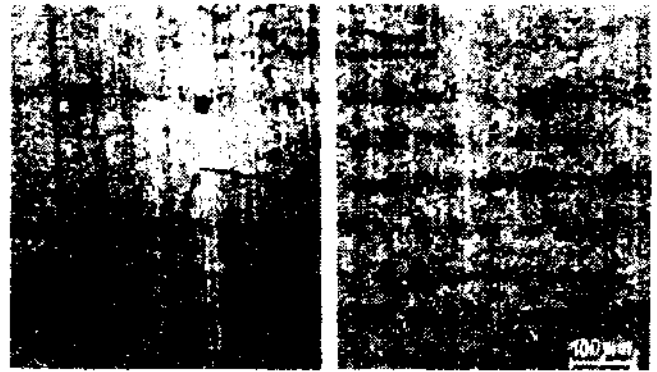
انواع مختلف پلی اتیلن، بر حسب روش اتصال عرضی دارشدن مورد استفاده قرار می گیرند. این بدین معنی است که باید از منحنی های استحکام دراز مدت با ترازهای مختلف شروع شود. علاوه بر این شکل شناسی پلی اتیلن اتصال عرضی دار شده متناسب با میزان مختلف اتصال عرضی تغییر می کند. این امر نه تنها از کاهش در درجه تبلور که فرایندهای ایجاد کننده اتصال عرضی در حالت مذاب را همراهی می کند، بلکه از کاهش اندازه بلور با افزایش میزان اتصال عرضی هم مشهود می باشد. همچنین ساختارهای طولی تری تشکیل می شوند و این ساختارها نیز بستگی به نوع روش ایجاد اتصال عرضی دارند. این ساختارها به ویژه برای لوله های اتصال عرضی دار شده توسط سای لین و با فرایند (PAM) به وضوح آشکار می شوند. تنها برای لوله های اتصال عرضی دار با روش تابش دهی که فرایند آن در فاز جامد روی می دهد، هیچ گونه تغییری با توجه به ساختار بلوری و میزان اتصال عرضی وجود ندارد.

در لوله های پلی اتیلنی دارای اتصال عرضی، سیستم های دو فازی بررسی می شوند. برای فرایندهای ایجاد اتصال عرضی که در حالت مذاب انجام می شوند، فاز بلوری با افزایش اتصالات عرضی و همچنین تغییرات شکل شناسی آن کاهش می یابد. درحالی که در جایی که اتصال عرضی روی می دهد فاز بی ریخت افزایش می یابد. درعین حال خواص مکانیکی به علت افزایش جرم مخصوص اتصالات عرضی تغییر می یابند. تغییراتی که در دو فاز روی می دهد در جهات مخالف یکدیگرند. پس افزایش اتصالات عرضی تمایل به خزش را در فاز بی ریخت کم می کند، درحالی که مدول استحکام کششی در دمای زیر ناحیه ذوب بلوری به واسطه حضور جزء بلوری کوچکتر کاهش می یابد.

اثرات حضور اتصال عرضی در استحکام کششی و تنش تسلیم در دمای محیط به وضوح روشن نیستند. تنها نمونه های اتصال عرضی دار به روش تابش دهی، افزایش در مدول استحکام کششی با افزایش میزان اتصال عرضی نشان می دهند. در این ماده، رفتار مکانیکی متفاوت قابل ملاحظه ای به صورت تابعی از میزان اتصال عرضی مشهود است. آزمایشهای انجام شده بالای ناحیه ذوب بلوری اساساً چگالی اتصالات عرضی را اندازه گیری می کنند. این آزمایشها به وضوح نشان می دهند که با افزایش اتصالات عرضی، مدول استحکام کششی افزایش می یابد. در تستهای استحکام کششی نیز معلوم می شود که تنش شکست با یک میزان اتصال عرضی بالاتر، افزایش پیدا می کند، درحالی که افزایش طول تا پارگی کاهش می یابد.

این سوال که آیا نسبت تورم یافتگی سنجش بهتری از میزان اتصال عرضی به دست می دهد یا کسر ژلی، در محدوده متغیرهایی که در اینجا بررسی شدند، قابل پاسخگویی نیست. با این حال، مسلم است که برای محتوای ژلی بالا (بالای ۹۰٪) عامل تورم یافتگی یک معیار حساستر است.

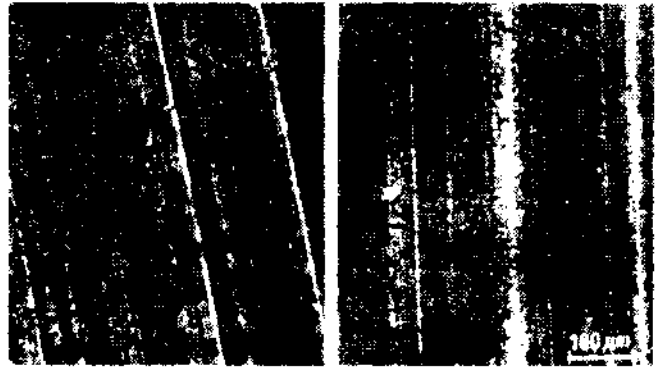
این مطالعه در ارائه شرح منسجمی در مورد شکل شناسی و خواص



شکل ۸ - ساختار بلوری نمونه های اتصال عرضی دار شده با دسته شعاع الکترونی با محتوای ژلی ۴۵٪ (چپ) و ۸۳٪ (راست)

این موضوع برای چنین روش ایجاد اتصالات عرضی، که در مورد جامد در دمای اتاق روی می دهد مورد انتظار است.

نمونه اتصال عرضی دار شده با آزو نیز (شکل ۹) بدون توجه به میزان اتصال عرضی، ساختار یکنواختی را نشان می دهد. در این نمونه ها ساختارهای طولی مشاهده نمی شوند. ساختار بلوری با افزایش میزان اتصال عرضی ریزتر می شود.



شکل ۹ - ساختار بلوری نمونه های اتصال عرضی دار شده توسط آزو با محتوای ژلی ۵۲٪ (چپ) و ۸۲٪ (راست)

ایجاد کردن اتصالات عرضی در لوله های پلی اتیلن باعث حرکت بخش پرسیپ (steeply falling part) منحنی های استحکام دراز مدت به سمت زمانهای طولانی تر می شود. با ایجاد اتصالات عرضی کافی، افزایش عمر لوله به ۵۰ سال امکان پذیر خواهد بود. می توان فرض کرد که ایجاد اتصالات عرضی، به طور محسوسی تراز ناحیه تخت را در منحنی استحکام دراز مدت تغییر نمی دهند، بلکه فقط آن را تا زمانهای طولانی تری می گسترانند. وقتی ما منحنی های استحکام دراز مدت را برای انواع مختلف پلی اتیلن با جرم مخصوص های گوناگون در نظر می گیریم، درمی یابیم که زمانهای شکست برای فشار تفاضلی مشابه، به توان دوم یا توانهای بیشتر عدد ۱۰ قابل تغییر است.

## REFERENCES

- [1] Charlesby, A: Crosslinking of polyethylene Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A 215 (1952) P.187
- [2] De - PS 1679826 (1967) Engel, T.
- [3] Agren, L., Bauer, K.: AZO - vernetzte PE-Rohre. *Hanstech. Rundsch* (1983) 1.S.18-22
- [4] Köhalein, E: Über die Vernetzung von Äthylen - polymeren und Copolymeren, *Kunststoffe* 65 (1975) 9, S. 583-588
- [5] Voigt, H. U: Über den Vernetzungsgrad von VPE und die Problematik seiner Messung. *Kautsch, Gummi, kunststoffe* 29 (1976) 1. S. 17-24
- [9] Roseen, R.A; Bergmann, J.E. Examination of Cross-Linked Polyethylene for Heating Systems, *Plastics pipes IV* (1979) P. 391-397
- [7] Ifwarson, M; Eriksson, p. Zwölf Jahre Erfahrung bei der Untersuchung von vernetztem PE. *Kunststoffe* 76 (1986) 3,S.245/248 (1364)



مکانیکی مواد پلی اتیلن اتصال عرضی دار شده برای کلیه روشهای ایجاد آن، نیز موفق نبوده است. برای اینکه بتوان به دقت اثرات انواع گوناگون اتصالات عرضی را بر روی خواص مکانیکی و رفتار استحکام دراز مدت ارزیابی کرد، لازم است که تمام لوله‌ها از ماده اولیه مشابهی با استفاده از فرایندهای مختلف تهیه شوند، و این به خاطر ماهیت فرایندها امکان‌پذیر نیست. هر چند، چنین به نظر می‌رسد که تفاوتها از نظر تکنولوژی در یک روش ایجاد اتصالات عرضی معین، مثلاً در فرایند پروکسید، از این جنبه دارای اهمیت چندانی نیستند.

مهمترین نتیجه‌ای که از بررسی استحکام دراز مدت حاصل شد، این است که وقتی عمل ایجاد اتصالات عرضی در حالت مذاب صورت می‌گیرد یا هنگامی که در طی عمل ایجاد اتصال عرضی، تغییر تبلور می‌تواند رخ دهد، همیشه یک ناحیه بهینه در رسم زمان شکست بر حسب میزان اتصالات عرضی وجود دارد. برای ماده سای لین، این بهینه در حوالی مینیمم کسر زلی تعیین شده می‌باشد. از آنجا که مواد مورد آزمایش فقط دارای سه کسر زلی متفاوت بودند، ناحیه بهینه را به طور دقیق نمی‌توان تعیین کرد. با وجود این حد بالایی ۷۵٪ برای محتوای زلی در لوله‌های اتصال عرضی دار شده توسط سای لین مناسب به نظر می‌رسد. لوله‌های اتصال عرضی دار شده با پروکسید فقط در دو کسر زلی متفاوت آزمایش شدند. در اینجا نیز اگرچه معلوم می‌شود که محتوای زلی باید تا ماکسیمم در حدود ۷۰٪ می‌بایست کافی باشد. لوله‌های اتصال عرضی دار شده با ازو، دوباره بهینه مشخصی را در حول محتوای زلی مینیمم تعیین شده نشان می‌دهند. در این مورد ناحیه بهینه بسیار باریک به نظر می‌رسد، در این مورد مناسب است که محتوای زلی را در گستره ۷۰٪ تا ۷۵٪ محدود کنیم.

لوله اتصال عرضی دار شده با تابش دهی تنها نوعی است که در دمای محیط تولید می‌شود. در این مورد زمان شکست با افزایش اتصالات عرضی طولانیتر می‌شود. برای این روش ایجاد اتصالات عرضی، احتیاج به تعیین حد بالایی کسر زلی نیست. بعد از گرما دادن، خاصیت بلوری پلی اتیلن اتصال عرضی دار شده با تابش دهی به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و برای لوله‌هایی که در بالاتر از ناحیه ذوب بلوری گرما دیده‌اند، بار دیگر باید انتظار داشت که کاهش در استحکام دراز مدت با افزایش اتصالات عرضی مشاهده شود. یعنی در مواردی که نمی‌توان احتمال گرم شدن لوله‌ها را در بالای ناحیه ذوب بلوری مردود دانست، ممکن است مناسب باشد که حتی در مورد لوله‌های تابش دهی یک حد بالایی برای کسر زلی تعیین شود.

