

**Tài liệu này được dịch sang tiếng việt bởi:**



Xem thêm các tài liệu đã dịch sang tiếng Việt của chúng tôi tại:

<http://mientayvn.com/Tai_lieu_da_dich.html>

Dịch tài liệu của bạn:

<http://mientayvn.com/Tim_hieu_ve_dich_vu_bang_cach_doc.html>

Tìm kiếm bản gốc tại đây:

<https://drive.google.com/drive/folders/1Zjz7DM7W4iV1qojox5kc_UUiNpx2qSHR?usp=sharing>

|  |  |
| --- | --- |
| **PROPERTIES OF MODIFIED POLYMERS**  checked Gel Content  Crosslinking takes place upon subjecting the EVA or PE compoundsto irradiation. As a result the gel content is expected to increase with anincrease in radiation dose. But in practice the gel content increases initiallywith radiation doses up to 100 kGy for EVA and 50 kGy for PE after whichthe change becomes insignificant (refer to Figure IO). This is becausecrosslinked structure breaks down at higher irradiation doses. With theincrease in the concentration of multifunctional monomer (TMPTMA orTAC) level the gel content remains almost constant as in the case of EVA.Due to the balancing effect between crosslinking and chain scission takingplace simultaneously, the gel content does not change significantly with theincrease in multifunctional level. However the gel content increases linearlywith the vinyl acetate content in EVA (Figure 9) at a particular radiation dose (50 kGy) and sensitizer level (1%). As the vinyl acetate content increases,the number of most probable crosslinking sites is increased and thecrosslinking takes place to a greater extent [18].  **Tensile Properties**  Tensile strength and elongation at break of EVA with 1 % TMPTMA increase with the radiation dose up to 50 kGy. On further increase of the dose there is a decrease of these properties (Figure 11). This may be due to the fact that up to 50 kGy radiation dose and 1 % TMPTMA level large network structure is formed. At higher radiation dose or polyfunctional monomer level these network structures begin to breakdown. PE samples show a similar behavior, although the maximum at which the peak appears is different. For example, the plot of tensile strength versus radiation dose indicates a peak at 100 kGy dose for PE and 50 kGy for EVA. The optimum radiation dose decreases with the increase in vinyl acetate content (Figure 12). These are possibly related to the radical generation, and to the participation of these radicals in the crosslinking and chain scission. Chain scission is more predominant in the case of EVA. The tensile strength, as shown in the Figure 13 is related to the energy to break - the higher the energy to break, the higher the tensile strength. Modulus at 100% elongation increases marginally with radiation dose or monomer level due to crosslinking. A similar type of observations is made with other polymermultifunctional monomer combinations [ 12-193].  **Figure 10.**Variation of gel content of EVA and PE compounds with radiation dose and TMPTMA level.  **Figure 11.**Plots of tensile strength and elongation at break with radiation dose and TMPTMA level.  **Figure 12.**Plots of tensile strength vs. radiation dose of PE, EVA 12, EVA 28 and EVA 45.  **Figure 13.**Plot of energy to break vs. tensile strength.  The dependence of tensile strength on gel content (%) of three sets ofirradiated samples (i.e., EVA/TMPTMA,EVA/TAG, PE/TAC) is shown inFigure 14. In the case of EVA/TMPTMA and EVA/TAG systems the tensilestrength attains an optimum value after an initial steep increase. The effectof gel content on tensile strength for PE/TAC system is, however, marginal.This can be explained from the molecular structures of the base polymers.Due to I effect (Inductive effect) of the ester group present in EVA, the α-hydrogen atoms (with respect to -OCOCH, group) are more labile and easilyknocked out during irradiation even at lower dose, leading to the formationof large crosslinked structure, and hence increase in the gel content as wellas tensile strength. At higher radiation dose the crosslinked structure breaksdown to form small network structure. As a result the tensile strengthdecreases with gel content. In the case of PE, the tensile strength changesmarginally with gel content due to lack of the above structural feature andboth crosslinking and chain scission take place simultaneously over the wholerange of radiation doses.  **Electrical Properties**  As the polymers are irradiated, a large number of free radicals are formed, which initiate crosslinking reactions. As a result the polymers form large network structure. The movement of individual chain segment then gets restricted and as a result the dipole orientation polarization becomes low. Since dielectric constant and loss factor depend very much on orientation polarization [20], these properties decrease on irradiation. Figure 15 shows the results for the EVA-TMPTMA system. However, in addition to this crosslinking, aerial oxidation takes place on irradiation, leading to the formation of polar carbonyl groups. The extent of this oxidation increases with the radiation dose. The increased concentration of carbonyl group at higher radiation dose leads to increased degree of dipole polarization. As a result the loss factor for EVA in FigurelZ(a) increases beyond 100 kGy. The marginal change of ɛ’ beyond 20 kGy is due to lack of chain movement because of crosslinking and grafting and balancing effect between various reactions. The effect of TMPTMA level on dielectric constant and loss factor at three different temperatures (namely 3O°C,100°C and 140°C ) presented in Figure 15(b). It indicates that the loss factor decreases when TMPTMA (1X) is added to the system. But further increase of TMPTMA increases the tendency to crosslinking and grafting leading to a decrease in loss due to hindrance in chain mobility. However, as TMPTMA itself is highly polar, it contributes significantly to dielectric loss at higher dose. As a result this helps also in balancing the decreasing trend of loss factor. The same argument is true when the vinyl acetate content in EVA is varied [18]. In the case of polyethylene, which is a non polar plastic, incorporation of TMPTMA/TAC or increased irradiation dose increases the polarity.  However, the gel fraction is also changed with these factors. The net effect is very similar to the results discussed above. The maxima or minima in the dielectric loss vs. temperature plot will depend on the structure of the polymer, radiation dose, type and level of multifunctional monomer.  **Figure 14.**Variation of tensile strength with gel content of EVA/TMPTMA. EVA/TAC and PE/TAC.  **Figure 15.** Plots of dielectric constant and dielectric loss vs. (a) radiation dose and (b) TMPTMA level  **Dynamic Mechanical Properties**  Viscoelastic properties are important in many practical applicationsof polymers. It is well known that the loss tangent (tan δ) is low and nearzero when the material has elastic properties, and assumes higher values (δnear 90°) when the polymer has viscous properties. The temperature scan of tan δ reveals three transitions: γ (in the temperature range -140 to -lOO°C),p(-100 to -50°C) and a(-15 to +105°C) for PE and EVA copolymers(Figure 16). The height of tan δ in γ-relaxation due to movement of the mainchain of the polymers increases in irradiated samples. The correspondingtemperature of (tan δ)max shifts to higher value as the radiation dose isincreased. The molecular defects resulting from irradiation impede themotion of the molecular chains and increase the potential barrier whichcauses the γ-mechanical relaxation process [21]. Introduction of TMPTMAinto EVA causes a decrease in the (tan δ)maxγ-relaxation region due tocrosslinking. A similar behavior is observed for LDPE [21,22].  The β-relaxation comes around -100°C to -50°C and is very weak due to short vinyl acetate side group, while it is more intense in polyethylene due to short and long branching [21]. At higher temperatures a sharp peak (namely α-relaxation) is observed for all unirradiated and irradiated samples. With an increase in irradiation dose and multifunctional monomer level, the (tanδ)max shifts to the lower temperature. The value of (tan δ)max increases with an increase in irradiation dose. The α-relaxation is related to the melting peaks and their temperature is governed by the crystallinity and the most probable crystalline thickness [21].The crosslinking and grafting takes place on irradiation which modify the molecular structure and hinder the growth of the crystal. The α-relaxation peak height increases with an increase in vinyl acetate content due to decrease in elastic characteristic. The corresponding temperature shifts to lower value which indicates decrease in crystallinity due to more crosslinking with increasing vinyl acetate content [18]. | **CÁC TÍNH CHẤT CỦA POLYMER BIẾN TÍNH**  Hàm lượng gel  Phản ứng khâu mạch xảy ra khi cho các hợp chất EVA hoặc PE tiếp xúc với bức xạ. Do đó, hàm lượng gel theo dự kiến sẽ tăng theo liều lượng bức xạ. Nhưng trong thực tế, ban đầu hàm lượng gel tăng theo liều lượng bức xạ đến 100 kGy đối với EVA và 50 kGy đối với PE sau đó sự thay đổi không còn đáng kể nữa (tham khảo Hình IO). Nguyên nhân là vì cấu trúc khâu mạch sẽ bị phá vỡ ở liều lượng chiếu xạ cao. Với sự tăng nồng độ của mức monomer đa chức (TMPTMA hoặc TAC), hàm lượng gel gần như giữ nguyên không đổi như trong trường hợp EVA. Do tác động cân bằng giữa phản ứng khâu mạch và phản ứng làm gãy mạch diễn ra đồng thời, hàm lượng gel không thay đổi đáng kể khi tăng mức đa chức. Tuy nhiên, hàm lượng gel tăng tuyến tính với hàm lượng vinyl acetate trong EVA (Hình 9) ở một liều lượng bức xạ cụ thể (50 kGy) và mức chất làm nhạy (1%). Khi hàm lượng vinyl acetate tăng, số vị trí khâu mạch khả dĩ nhất tăng và phản ứng khâu mạch diễn ra với mức độ lớn hơn [18].  **Tính chất kéo**  Độ bền kéo và độ giãn khi đứt của EVA pha 1% TMPTMA tăng theo liều lượng chiếu xạ đến 50 kGy. Khi tăng liều lượng chiếu xạ thêm nữa, những tính chất này sẽ suy giảm (Hình 11). Nguyên nhân có thể là vì đến liều lượng chiếu xạ 50 kGy và mức TMPTMA 1%, cấu trúc mạng lớn hình thành. Ở liều lượng chiếu xạ và mức monomer đa chức cao, những cấu trúc mạng này bắt đầu bị phá vỡ. Các mẫu PE cũng có những tính chất tượng tự, mặc dù cực đại tại đó peak xuất hiện lại khác. Chẳng hạn như đồ thị độ bền kéo đứt theo liều lượng chiếu xạ có một peak ở liều 100 kGy đối với PE và 50 kGy đối với EVA. Liều lượng chiếu xạ tối ưu giảm khi tăng hàm lượng vinyl acetate (Hình 12). Những đặc tính này có liên quan đến sự tạo bức xạ, và sự tham gia của các gốc tự do này trong phản ứng khâu mạch và phản ứng làm gãy mạch. Phản ứng làm gãy mạch chiếm ưu thế hơn trong trường hợp EVA. Theo hình 13, độ bền kéo có liên quan đến năng lượng phá vỡ-năng lượng phá vỡ càng cao, độ bền kéo càng lớn. Mô đun đàn hồi ở độ giãn 100% tăng nhẹ theo liều lượng bức xạ hoặc mức monomer do phản ứng khâu mạch. Những đặc tính này cũng có ở các tổ hợp monemer đa chức khác [12-193].  Hình 10. Sự thay đổi hàm lượng gel của các hợp chất EVA và PE theo liều lượng bức xạ và mức TMPTMA.  Hình 11. Đồ thị của độ bền kéo và độ giãn khi đứt theo liều lượng bức xạ và mức TMPTMA.  Hình 12. Đồ thị của độ bền kéo theo liều lượng chiếu xạ của PE, EVA 12, EVA 28 và EVA 45.  Hình 13. Đồ thị năng lượng phá vỡ theo độ bền kéo.  Sự phụ thuộc của độ bền kéo vào hàm lượng gel (%) của ba tập hợp mẫu được chiếu xạ (bao gồm EVA/TMPTMA,EVA/TAG, PE/TAC) được biểu diễn trong Hình 14. Trong trường hợp của các hệ EVA/TMPTMA và EVA/TAG, độ bền kéo đạt giá trị tối ưu sau khi tăng mạnh ở giai đoạn ban đầu. Tuy nhiên, ảnh hưởng của hàm lượng gel đến độ bền kéo đối với hệ PE/TAC không rõ ràng. Điều này có thể giải thích được từ các cấu trúc phân tử của các polymer nền. Do ảnh hưởng của nhóm ester (hiệu ứng cảm ứng) trong EVA, các nguyên tử hydro α (đối với nhóm –OCOCH) không ổn định và dễ dàng bị đẩy ra trong quá trình chiếu xạ ngay cả ở liều lượng thấp, dẫn đến sự hình thành cấu trúc khâu mạch lớn, và do đó tăng hàm lượng gel cũng như độ bền kéo. Ở liều lượng chiếu xạ cao, cấu trúc khâu mạch bị phá vỡ để hình thành cấu trúc mạng nhỏ. Do đó, độ bền kéo giảm theo hàm lượng gel. Trong trường hợp của PE, độ bền kéo thay đổi không rõ rệt theo hàm lượng gel do thiếu đặc tính cấu trúc ở trên và phản ứng khâu mạch cũng như phản ứng làm gãy mạch diễn ra đồng thời trên toàn bộ khoảng liều lượng chiếu xạ.  Các tính chất điện  Khi polymer được chiếu xạ, một số lượng lớn gốc tự do hình thành, chúng sẽ khởi tạo phản ứng khâu mạch. Do đó, các polymer hình thành cấu trúc mạng lớn. Sự di chuyển của từng đoạn mạch sẽ bị hạn chế và do đó độ phân cực định hướng lưỡng cực sẽ thấp. Bởi vì hằng số điện môi và hệ số tổn hao phụ thuộc rất nhiều vào độ phân cực định hướng [20], những tính chất này giảm theo cường độ chiếu xạ. Hình 15 biểu diễn kết quả của hệ thống EVA-TMPTMA. Tuy nhiên, cùng với quá trình khâu mạch này, quá trình oxy hóa trong không khí cũng diễn ra trong thời gian chiếu xạ, dẫn đến sự hình thành các nhóm cacbonyl phân cực. Mức độ oxy hóa này tăng theo liều lượng chiếu xạ. Nồng độ của nhóm carbonyl tăng ở liều lượng chiếu xạ cao dẫn đến sự tăng mức độ phân cực. Do đó, hệ số tổn hao của EVA trong HìnhZ(a) tăng hơn 100 kGy. Sự thay đổi không rõ rệt của ɛ’ trên 20 kGy do thiếu sự di động của mạch do hiệu ứng khâu mạch và hiệu ứng ghép cũng như hiệu ứng cân bằng giữa các phản ứng khác nhau. Ảnh hưởng của mức TMPTMA đến hằng số điện môi và hệ số tổn hao ở ba nhiệt độ khác nhau (cụ thể 3O°C,100°C và 140°C ) được biểu diễn trong Hình 15(b). Chúng ta thấy rằng hệ số tổn hao giảm khi thêm TMPTMA (1X) vào hệ. Nhưng sự tăng thêm TMPTMA làm tăng khuynh hướng khâu mạch và quá trình ghép dẫn đến sự giảm tổn hao do cản trở tính di động của mạch. Tuy nhiên, bởi vì chính TMPTMA cũng phân cực mạnh, nó đóng góp đáng kể vào tổn hao điện môi ở liều lượng chiếu xạ cao. Do đó, điều này cũng giúp cân bằng khuynh hướng giảm của hệ số tổn hao. Lập luận này cũng đúng khi hàm lượng vinyl acetate trong EVA thay đổi [18]. Trong trường hợp polyethylene, đây là loại nhựa không phân cực, sự kết hợp của TMPTMA/TAC hoặc liều lượng chiếu xạ tăng làm tăng độ phân cực.  Tuy nhiên, phần gel cũng thay đổi theo những yếu tố này. Hiệu ứng tổng thể rất giống với những kết quả trình bày ở trên. Cực đại hoặc cực tiểu trong đồ thị tổn hao điện môi theo nhiệt độ sẽ phụ thuộc vào cấu trúc của polymer, liều lượng chiếu xạ, loại và mức monomer đa chức.  Hình 14.Sự thay đổi độ bền kéo theo hàm lượng gel của EVA/TMPTMA. EVA/TAC và PE/TAC.  Hình 15. Đồ thị của hằng số điện môi và tổn hao điện môi theo (a) liều lượng chiếu xạ và (b) mức TMPTMA  Tính chất cơ động lực học  Tính chất đàn hồi nhớt quan trọng trong nhiều ứng dụng thực tế của polymer. Như chúng ta đã biết tang số tổn hao (tan δ) nhỏ và gần bằng không khi vật liệu có các tính chất đàn hồi, và nhận giá trị cao (δ gần 90°) khi polymer có tính chất nhớt. Sự thay đổi của tan δ theo nhiệt độ cho chúng ta thấy ba dịch chuyển: γ (trong khoảng nhiệt độ -140 đến -lOO°C),p(-100 đến -50°C) và a(-15 đến +105°C) đối với đồng polymer PE và EVA (Hình 16). Độ cao của tan δ trong phục hồi γ do sự di chuyển của mạch chính của polymer tăng trong các mẫu được chiếu xạ. Nhiệt độ tương ứng của (tan δ)max  dịch sang giá trị cao hơn khi liều lượng chiếu xạ tăng. Các khuyết tật phân tử do chiếu xạ làm cản trở chuyển động của các mạch phân tử và tăng hàng rào thế gây ra quá trình phục hồi cơ học γ [21]. Việc đưa TMPTMA vào EVA cũng làm giảm vùng phục hồi (tan δ)maxγ do khâu mạch. LDPE cũng có tính chất tương tự [21,22].  Phục hồi β cũng đạt khoảng 100°C cho đến -50°C và rất yếu do nhóm biên vinyl acetate ngắn, trong khi nó mạnh hơn trong polyethylene do sự gắn nhánh ngắn và dài [21]. Ở nhiệt độ cao, peak rõ nét (cụ thể là phục hồi α) cũng xuất hiện trên tất cả các mẫu không chiếu xạ và chiếu xạ. Khi tăng liều lượng chiếu xạ và mức monomer đa chức, (tanδ)max dịch chuyển sang nhiệt độ thấp hơn. Giá trị của (tan δ)max tăng theo sự tăng liều lượng chiếu xạ. Phục hồi α liên quan đến đỉnh nóng chảy và nhiệt độ của chúng bị chi phối bởi độ kết tinh và độ dày kết tinh khả dĩ nhất [21]. Phản ứng khâu mạch và ghép xảy ra khi chiếu xạ làm biến đổi cấu trúc phân tử và cản trở sự tăng trường của tinh thể. Độ cao của peak phục hồi α tăng theo sự tăng hàm lượng vinyl acetate do sự giảm đặc tính đàn hồi. Nhiệt độ tương ứng dịch sang giá trị thấp hơn cho thấy sự giảm độ kết tinh do phản ứng khâu mạch mạnh hơn theo sự tăng hàm lượng vinyl acetate. |