Archive of SID

JARC

سمیه محمدیان‌گزاز* و مونا طاهری

استادیار گروه مهندسی شیمی، دانشگاه پیام نور تهران‌شمال، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۷، بازنگری: خرداد ۱۳۹۸، پذیرش: خرداد ۱۳۹۸

چکیده: در این پژوهش، اثر آلیاژسازی پلی‌الفین‌ها (پلی‌اتیلن و اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌مونومر EPDM) بر رفتار مذاب پلی‌پروپیلن بررسی شد. آلیاژهای سه‌گانه با ترکیب درصد متفاوت تهیه و برای بررسی رفتار مذاب برابر تنش، با استفاده از آزمون‌های رئولوژیکی و افت ورقه مذاب انجام شد. در آزمون روبش تنش، پلی‌پروپیلن خالص ضعیف‌ترین ویژگی را نشان داد و بیشترین ضریب اتلاف و کمترین مدول‌ها را داشت. با افزودن پلی اتیلن یا EPDM، کاهش در ضریب اتلاف رخ داد، مقادیر مدول افزایش یافت و کشسانی را تقویت شد. عامل‌های رئولوژیکی خزش بازگشت مذاب شامل گران‌روی برشی صفر، شیب خزش و درصد بازگشت کرنش بود. با افزایش مقدار پلی‌اتیلن یا EPDM، گران‌روی مذاب افزایش و شیب خزش کاهش داشت، که به مفهوم تقویت مقاومت مذاب بود. مقدار کرنش برگشتی، مرتبط با کشسانی، با افزایش هر دو جزء بالا رفت. اثر هم‌افزایی جالبی نیز مشاهده شد. هر جزء در مقدار بیشتر جزء دیگر، اثرگذارتر بود. بررسی افت ورقه داغ نشان داد که پلی‌پروپیلن با شدت بالایی افت داشت. نمونه‌های دارای ده درصد پلی‌اتیلن، در تمام مقادیر EPDM، مقدار و سرعت شکم‌دهی کمتر شد. نتایج تأیید کردند که آلیاژسازی با پلی‌اتیلن و اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌تکپار، ویژگی رئولوژیکی، مقاومت مذاب و کشسانی پلی‌پروپیلن را بهبود داد.

واژه های کلیدی: آلیاژ سه‌گانه، پلی‌الفین‌ها، ویژگی رئولوژیکی، ضریب اتلاف، کشسانی

مقدمه

از جنبه‌های مهم کاربردی علم شیمی و بسپار، پلاستیک‌های با استفاده وسیع در صنعت هستند که از مهمترین آن‌ها، پلی‌الفین‌ها هستند که به‌طور گسترده در داخل کشور، تولید و مصرف دارند. بنابراین، از دیدگاه شیمی کاربردی، مطالعه این بسپارها و بررسی و بهبود ویژگی و فرایندپذیری آن‌ها، بسیار با اهمیت و مفید است. خانواده پلی‌الفین‌ها ویژگی‌های مطلوبی مانند سختی، مقاومت شیمیایی، گرمایی و مکانیکی، نفوذپذیری، دمای کاربری بالا و بی‌اثربودن بر مواد غذایی دارد. مجموع این ویژگی‌ها و قیمت مناسب موجب شده است که این بسپار در مصارف متفاوت فرایند شکل‌دهی گرمایی (بسته‌بندی، خودرویی، کشاورزی، دارویی و...) مورد توجه قرار گرفته و جایگزین مناسبی برای بسپارهای معمول مورد استفاده در این فرایند مانند اکریلونیتریل‌بوتادی‌ان‌استایرن، پلی‌وینیل کلراید و پلی‌استایرن شود [۱]. در شکل‌دهی مواد پلاستیکی که به‌طور عمده در حالت مذاب انجام می‌گیرد، ویژگی رئولوژیکی این مواد نقش مهمی ایفا می‌کند [۲]. پلی‌الفین‌ها از

s.mohammadian@pnu.ac.ir

www.SID.ir

Archive of SID

جمله بسپارهای پر کاربرد در صنایع متفاوت هستند که فرآیند آن‌ها از روش‌های گوناگون قابل انجام است، کاربردهای بسیاری در زندگی روزمره ما داشته و مصرف آن‌ها به‌طور پیوسته در حال افزایش است [۳]. پلی‌پروپیلن یکی از پرکاربردترین بسپارهای تجاری است که به دلیل ویژگی فیزیکی و شیمیایی مناسبش، مورداستفاده قرار گرفته است. با این حال ضعف چقرمگی، سختی و ضربه از محدودیت‌های کاربردی این پلاستیک مهندسی است. مناسب‌ترین راه‌های بهبود فرایندپذیری پلی‌پروپیلن، تغییر در ساختار شیمیایی و یا آمیزه‌سازی با بعضی مواد دیگر است. اصلاح در ساختار شیمیایی با ایجاد شاخه‌های بلند جانبی، بالا بردن جرم مولکولی و پهن‌ترکردن توزیع وزن مولکولی انجام می‌گیرد که منجر به تولید انواع پلی‌پروپیلن با مقاومت مذاب بالا می‌شود که ویژگی مناسب‌تری دارند] ۴ تا ۶]. اما اصلاح شیمیایی روشی محدود و هزینه‌بر بوده و کمتر در دسترس است و افزون بر آن در تولید ورق به روش اکستروژن نیز مشکلاتی را به‌وجود می‌آورد. بنابراین، روش آمیزه‌سازی با مواد دیگر که از فرایندهای پس از واکنشگاه است، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. موادی که به این منظور به پلی‌پروپیلن افزوده می‌شوند، الیاف [۷ تا ۱۰]، پرکننده‌های معدنی [۱۱ تا ۱۵] و مواد هسته‌گذار [۱۶ تا ۲۰] را شامل می‌شود. پرکاربردتر از همه این‌ها، آلیاژکردن پلی‌پروپیلن با سایر بسپارهاست که می‌تواند راه حل مناسبی در بهبود ویژگی مذاب این بسپار محسوب شود. افزون بر پلی‌پروپیلن، پلی‌اتیلن نیز جزو پرمصرف‌ترین پلی‌الفین‌ها است و رتبه بالای استفاده از مواد پلاستیکی را به خود اختصاص داده است [۲۱ تا ۲۳]. آلیاژی از پلی‌الفین‌های متفاوت می‌تواند عیوب هر کدام از آن‌ها را پوشانده و ویژگی آمیزه را بهبود دهد و فرایندپذیری بهتری نیز نشان دهد که این موضوع در صنایع متفاوت و توسط پژوهشگران مورد توجه قرار گرفته است [۲۴ و ۲۵]. بسپار دیگر با ساختاری مشابه، اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌تکپار است که در واقع نوعی الاستومر است که ساختار الفینی دارد. افزودن این ماده به پلی‌الفین‌های دیگر، می‌تواند مقاومت ضربه و چقرمگی را بالا ببرد [۲۶]. همچنین، لازم به ذکر است که از ضعف‌های پلی‌پروپیلن مقاومت ضعیف مذاب آن و کشسانی بسیار پایین آن است که انجام برخی فرایندها را دشوار می‌سازد [۱]. آلیاژسازی می‌تواند بر این نقص چیره شود. بر حسب نوع بسپارهای انتخاب شده، سازگاری بین آن‌ها و ترکیب درصدشان می‌توان نتایج متفاوتی را به‌دست آورد. ویژگی مکانیکی و ریخت‌شناسی و نقش ساختار مولکولی در این آلیاژها به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است [۲۴ تا ۳۰]. در صورت عدم امتزاج‌پذیری دو بسپار یا استفاده از سازگارکننده، ویژگی به‌دست آمده بسیار مطلوب خواهد بود [۲۵]، ولی در مورد پلی‌الفین‌ها، به دلیل داشتن ساختارهای شیمیایی یکسان، امتزاج پذیری به‌نسبت مناسبی مشاهده می‌شود. اما همان‌طور که گفته شد، بیشتر فعالیت‌های انجام شده در این زمینه، بر ویژگی مکانیکی تمرکز داشته و ویژگی رئولوژیکی کمتر مورد توجه بوده است. به‌ویژه ویژگی مذاب آمیزه‌های پلی‌الفینی نیز بررسی دقیقی نشده است. در این پژوهش، آلیاژهای پلی‌الفینی در ترکیب درصدهای متفاوت تهیه شدند. رفتار مذاب و کشسانی نمونه‌ها از راه آزمون‌های رئولوژیکی، و رفتار کششی مذاب آن‌ها از راه افتادگی صفحه داغ بررسی شد. لازم به تأکید است که روش آزمون افتادگی صفحه داغ توسط پژوهشگران این پژوهش طراحی و برای بررسی مقاومت مذاب نمونه‌ها استفاده شد. با جمع‌بندی این موارد، امکان بررسی فرایندپذیری این مواد به‌وجود آمد.

مواد

پلی‌پروپیلن مورداستفاده در این پژوهش، از نوع هم‌بسپار با نام تجاری PI-0800 با چگالی ۰٫۹ g/cm^3، ساخت پتروشیمی بندر امام بود. پلی اتیلن HDPE (EX3) با چگالی ۰٫۹۴۵ g/cm^3، ساخت پتروشیمی اراک و بسپار اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌تکپار EPDM (Keltan 520) محصول شرکت DSM هلند بود.

آمیزه‌سازی

مقادیر متفاوت از پلی‌اتیلن (۱۰ و ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی بر مبنای پلی‌پروپیلن) و EPDM (۵ و ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی بر مبنای پلی‌پروپیلن) به پلی‌پروپیلن افزوده شد. در اینجا، فرمولاسیون

www.SID.ir

Archive of SID

آمیزه‌ها برپایه مقدار ثابت پلی‌پروپیلن انجام شده است، بدین ترتیب امکان تغییر مقدار فقط یکی از اجزا، از نمونه‌ای به نمونه دیگر فراهم شده است تا بررسی اثر اجزا در سطوح متفاوت ممکن شود. برای انجام محاسبات، به منظور ثابت نگه‌داشتن مقدار پلی‌پروپیلن و حذف تأثیرات آن و مشخص‌شدن تاثیرات دو جزء اصلی متغیر دیگر، مقدار پلی‌پروپیلن در تمام نمونه‌ها ثابت و پایه صد در نظر گرفته شد. سپس، در سطوح ثابت پلی‌اتیلن، مقادیر EPDM تغییر داده شد و برعکس. فرمولاسیون و نام‌گذاری نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. چگونگی نام‌گذاری نمونه‌ها به این ترتیب است که عدد نخست در کدگذاری نشان‌دهنده مقدار پلی‌اتیلن و عدد دوم مربوط به EPDM است.

مواد پس از اختلاط دستی، با یک رانشگر[1] دومارپیچه همسوگرد (L/D=۴۰)، ساخت شرکت Coperion Werner & Pfliederer (آلمان) با هم مخلوط شدند. شرایط دمایی رانشگر عبارت بود از ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰ درجه سانتی‌گراد و سرعت چرخش مارپیچ برای همه آمیزه‌ها، ثابت و برابر با ۲۰۰ rpm بود. مذاب به‌دست آمده از رانشگر با آب خنک شده و به صورت گرانول جمع‌آوری شد. برای بررسی ویژگی نمونه‌ها، از گرانول‌های به‌دست آمده، با دستگاه پرس (مدل mini test press، ساخت شرکت Toyoseiki، کشور ژاپن) در دمای ۲۲۰ °C و فشار MPa ۲۵ ورقه‌هایی با ضخامت‌های ۱٫۵ میلی‌متر تهیه شد.

روش‌ها

هدف اصلی از آزمایش‌های رئولوژیکی، بررسی رفتار گران‌روکشسان بسپار است. این آزمون‌ها با دستگاه MCR 300 ساخت شرکت .Paar Physica Co کشور آلمان، در حالت دو صفحه موازی (قطر ۲۵ mm)، در ناحیه گران‌روکشسان خطی انجام شد.

آزمون برشی دینامیکی درحالت تنش‌سنجی در دمای ۱۸۰ °C و بسامد ۰٫۰۵ rad/sec و دامنه تغییرات تنش دینامیکی درحالت نوسانی انجام شد. نتیجه مهم این آزمون تانژانت اتلاف برحسب تنش است که امکان بررسی تغییرات رفتار کشسان و گران‌رو مذاب را تحت تنش فراهم می‌آورد.

آزمایش خزش–بازگشت در دمای ۱۸۰ °C و حالت چرخش انجام شد. در ابتدا، بسپار به مدت ۱۰ دقیقه تحت تنش ۱۰ پاسکال قرار گرفت. سپس، تنش برداشته و مقدار بازگشت‌پذیری کرنش

جدول ۱ ترکیب نمونه‌ها و نام‌گذاری آن‌ها

نام‌گذاری نمونه‌ها	پلی‌پروپیلن (درصد وزنی بر PP)	پلی‌اتیلن (درصد وزنی بر PP)	EPDM (درصد وزنی بر PP)
پلی‌پروپیلن	۱۰۰	۰	۰
۱۰-۵	۱۰۰	۱۰	۵
۱۰-۱۰	۱۰۰	۱۰	۱۰
۱۰-۱۵	۱۰۰	۱۰	۱۵
۲۰-۵	۱۰۰	۲۰	۵
۲۰-۱۰	۱۰۰	۲۰	۱۰
۲۰-۱۵	۱۰۰	۲۰	۱۵
۳۰-۵	۱۰۰	۳۰	۵
۳۰-۱۰	۱۰۰	۳۰	۱۰
۳۰-۱۵	۱۰۰	۳۰	۱۵

1. Extruder

www.SID.ir

Archive of SID

نمونه‌ها با زمان بررسی شد. کمیت‌های مهم به‌دست آمده از این آزمایش، درصد کرنش برگشت‌پذیر (مرتبط با کشسانی)، شیب خزش و گران‌روی برشی صفر (مرتبط با مقاومت مذاب) هستند.

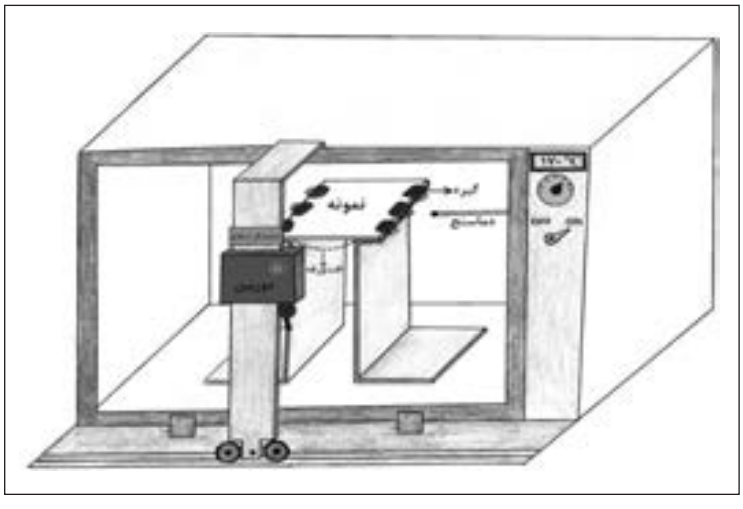
ریخت‌شناسی نمونه‌ها با یک میکروسکوپ الکترون نوری بررسی شد. در این نوع میکروسکوپ‌ها الکترون‌ها به سطح نمونه‌ها که پیشتر لایه نازکی از طلا به ضخامت ۱۰۰ تا ۵۰۰ آنگستروم بر آن کشیده شده برخوردکرده و پس از بازگشت الکترون‌ها تصویری از نمونه و پستی بلندی‌های آن مشخص می‌شود. در این پژوهش، از میکروسکوپ الکترونی مدل S360 ساخت شرکت Cambridge انگلستان استفاده شد.

آزمون افت ورقه داغ (شکم‌دادن) که به‌طور ویژه برای این پژوهش طراحی شد، با محفظه داغ، روی ورقه‌هایی با ضخامت ۱٫۵ mm میلی‌متر انجام گرفت. شکل ۱ طرح‌واره‌ای ساده‌ای از این آزمایش را نشان می‌دهد. ورقه بسپاری بر دو پایه فولادی قرار گرفته و با گیره از دو طرف بسته شد. مقدار تغییر ارتفاع در مرکز ورقه (جایی که بیشترین شکم‌دادن رخ می‌دهد)، با دوربینی با دقت بالا بر حسب سانتی‌متر ثبت و نمودار فاصله شکم‌دادن ورقه برحسب زمان رسم شد. این آزمون در دمای ۱۷۰ °C انجام و نتایج پس از سه دقیقه زمان پیش‌گرم، به مدت ۱۰ دقیقه با فاصله زمانی ۳۰ ثانیه ثبت شد. از شیب بخش خطی نمودار مقدار شکم‌دهی بر حسب زمان، سرعت افت محاسبه شد.

نتیجه ها و بحث

ریخت‌شناسی

شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن هر دو پلاستیک هستند و در حین فرایند به‌طور کامل ذوب و با هم مخلوط می‌شوند. همچنین، با هم آمیزش‌پذیر هستند و تشکیل یک فاز را می‌دهند. در عین حال، EPDM که از جنس لاستیک و ذوب نمی‌شود، در حین فرایند، نرم و به ذرات بسیار ریز خرد شده است و به صورت پراکنده در فاز پیوسته قابل مشاهده است. در مقدار ثابت ۵٪ از EPDM (مقایسه تصاویر الف و ب)، با افزایش پلی‌اتیلن از ۲۰ به ۳۰٪، تغییر ویژه‌ای در ریخت آلیاژها ایجاد نشده است. به بیان دیگر، پلی‌اتیلن با فاز پیوسته پلی‌پروپیلن درهم آمیخته است. در مقابل، با افزایش EPDM (تصاویر ب، ج و د) تعداد ذرات پراکنده شده، افزایش پیدا کرده است. همچنین، حالت چسبندگی و کش‌آمدن برخی از این ذرات به‌ویژه در تصویر (د) نشان‌دهنده چسبندگی سطحی مناسب بین لاستیک EPDM و دو فاز پلی اولفینی دیگر، یعنی پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن است. در مجموع، از تصاویر میکروسکوپ الکترون نوری می‌توان نتیجه گرفت که در

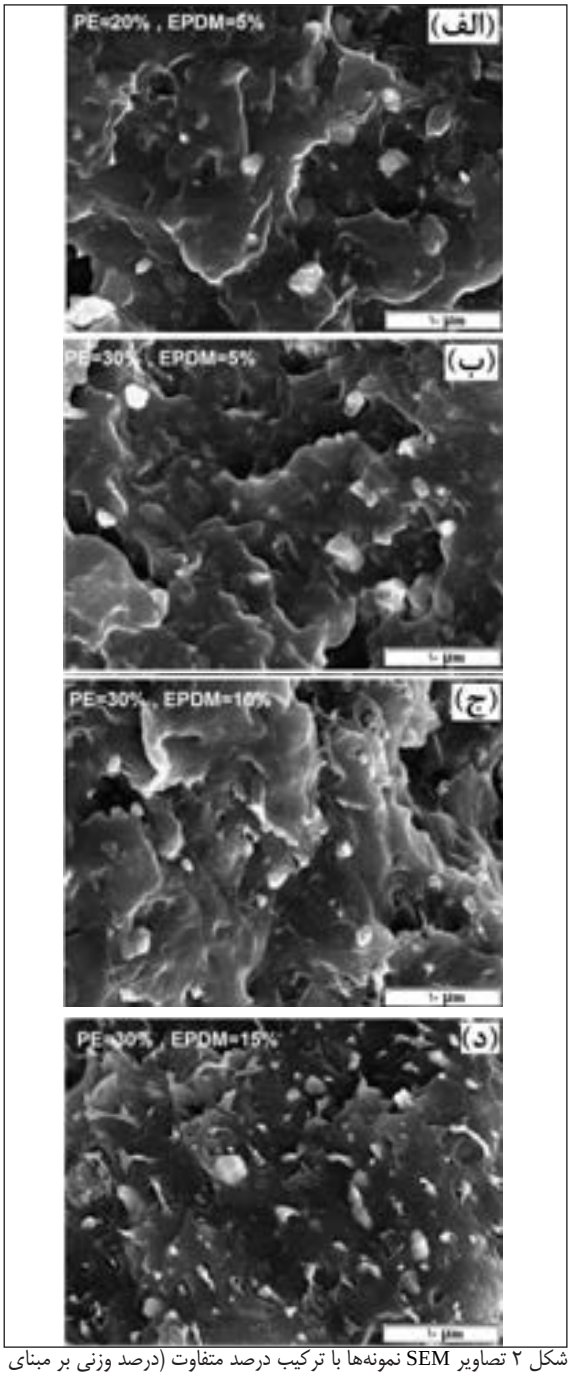


شکل ۱ طرح‌واره‌ای ساده از آزمون شکم‌دادن در این پژوهش

www.SID.ir

Archive of SID

شرایط اختلاط اعمال شده، پراکنش مطلوبی در مواد به‌دست آمده است.



شکل ۲ تصاویر SEM نمونه‌ها با ترکیب درصد متفاوت (درصد وزنی بر مبنای جزء پلی‌پروپیلن)

برش‌سنجی

در این پژوهش، از آزمون‌های رئولوژیکی مذاب متفاوت برای بررسی کشسانی آلیاژهای پلی‌الفینی استفاده شده است. از آنجا که تنش برشی، از مواردی است که مذاب‌های بسپاری حین فرایندهای شکل‌دهی متفاوت با آن مواجه هستند، در مرحله نخست، بررسی تغییرات رئولوژیکی با تنش برشی بررسی شده است.

همان‌طور که می‌دانیم، مذاب بسپارها گران‌روکشسان[1] هستند و ویژگی رئولوژیکی مهم در حالت مذاب (حالت برشی) آن‌ها، مدول کشسان (G') و مدول گران‌رو (G") هستند، که از نسبت این دو کمیت ضریب اتلاف[2] (tanδ=G"/G') به دست می‌آید. هرچه ضریب اتلاف کمتر باشد، یعنی بسپار پلاستیک‌تر است و هرچه این عامل بالاتر باشد، به مفهوم آن است که کشسانی کمتر بوده و بسپار بیش‌تر گران‌رو رفتار می‌کند. به‌عبارت دیگر وقتی tanδ کمتر می‌شود، مذاب بسپار قوی‌تر بوده و بهتر کش می‌آید و در فرایند به سادگی دچار پارگی نمی‌شود. از عیوب پلی‌پروپیلن خالص آن است که ویژگی مذاب به‌نسبت ضعیفی دارد که در اینجا سعی شده با آلیاژکردن این ضعف تا حدی بهبود داده شود. شکل‌های ۳ و ۴ تغییرات tanδ، G' و G" را در برابر تنش‌های برشی متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پلی‌پروپیلن خالص ضعیف‌ترین ویژگی را نشان داده است، یعنی بیشترین ضریب اتلاف (حدود ۱۲) و کمترین مقدار مدول را دارد که این موضوع نشان‌دهنده ضعف مذاب این بسپار است.

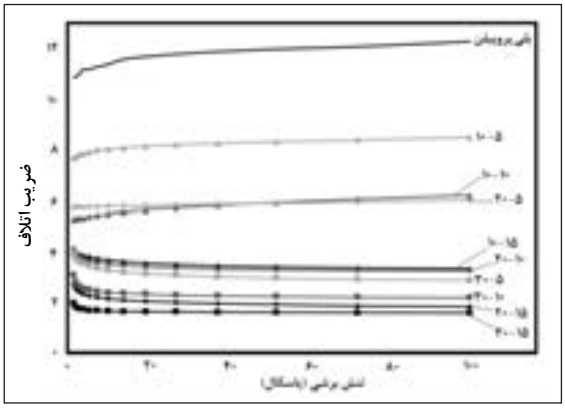
با افزودن مقداری پلی‌اتیلن یا EPDM به پلی‌پروپیلن، روند کاهش در ضریب اتلاف رخ می‌دهد و tan (به مقادیر کمتر میل می‌کند (شکل ۳). در واقع افزایش کشسانی مشاهده شده و مقادیر مدول هم تقویت شده‌اند. در مقدار ثابت EPDM، با افزایش درصد پلی‌اتیلن، کاهش چشم‌گیر در ضریب اتلاف همراه با افزایش هر دو مدول G' و G" دیده می‌شود که شدت افزایش در G' بیشتر است (شکل ۴). پلی‌اتیلن بسپار چقرمه‌تری نسبت به پلی‌پروپیلن است و به‌خودی‌خود در برابر نیروی وارده مقاومت بالاتری دارد.

1. Viscoelastic 2. Loss factor

www.SID.ir

Archive of SID

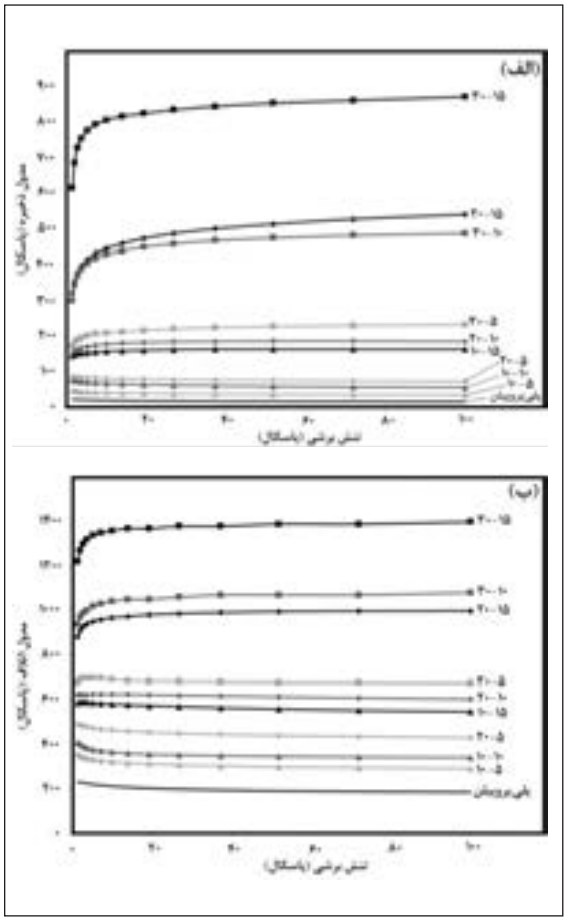
همچنین، شاخه‌های جانبی در نوع پلی‌اتیلن استفاده شده در این پژوهش، و جرم مولکولی آن، باعث می‌شود که مقاومت مذاب بیشتری نیز داشته باشد. بنابراین، با افزایش آن به آلیاژ، مذاب تقویت شده و عامل‌های رئولوژیکی بهبود پیدا می‌کنند. از سوی دیگر، در مقادیر ثابت پلی‌اتیلن، افزایش مقدار EPDM، کاهش قابل‌توجه در ضریب اتلاف و بهبود مدول‌ها به‌دست آمده است. از آن‌جا که این پلی‌الفین که به‌عنوان جز سوم آلیاژ استفاده شده، نوعی لاستیک است، به‌خودی‌خود کشسانی بالایی دارد و در حالت ذوب آمیزه، هنوز هم ماهیت لاستیک خود را حفظ می‌کند و از این طریق به تقویت ویژگی رئولوژیکی مذاب کمک می‌کند. همچنین، حالت چسبندگی ایجاد شده بین فازها بر اثر وجود فاز لاستیکی نیز در این مشاهده بی‌تأثیر نیست.



شکل ۳ تغییرات ضریب اتلاف نمونه‌ها در برابر تنش برشی

نکته قابل توجه آن است که هرچه ماهیت مذاب آلیاژها کشسان‌تر شده باشد، شکل رفتار آن‌ها نیز تغییر کرده است. یعنی در حالت مذاب پلی‌پروپیلن و مقادیر کم اجزای دوم و سوم، ضریب اتلاف افزایش کمی داشته، سپس، به مقدار ثابتی می‌رسد.

در حالی‌که با افزایش درصد دو جز پلی اتیلن و EPDM، ضریب اتلاف کاهش یافته، سپس به ثبات می‌رسد، تغییرات مشابهی را در نمودارهای مرتبط به مدول کشسان و گران‌رو می‌توان دید. این مشاهده، به‌احتمال مرتبط با پدیده‌های گران‌روی‌کشسانی بسپار است. نیروی وارده سعی بر نظم‌دادن زنجیره‌های بسپاری در جهت نیرو دارد که به دلیل ماهیت گران‌روی‌کشسانی بسپار، با مقاومت روبرو می‌شود. هرچه زنجیرها کشسان‌تر عمل کنند، این مقاومت هم بیشتر است. پس با افزودن پلی‌اتیلن و EPDM که جزء کشسان را بالا برده‌اند، روند نمودارها تغییر می‌کند و مدول با افزایش تنش بالا می‌رود و همچنین، ضریب اتلاف کاهش یافته و رفتار کشسان‌تر می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود هم مدول کشسان G (و هم مدول گران‌رو G (در تمام آلیاژها افزایش یافته است. مقدار افزایش یافتن G (بیشتر از G (است که این مسئله کاهش tan (و بهبود کشسانی را تأیید می‌کند.



شکل ۴ تغییرات مدول ذخیره (الف) و اتلاف (ب) نمونه‌ها در برابر تنش برشی

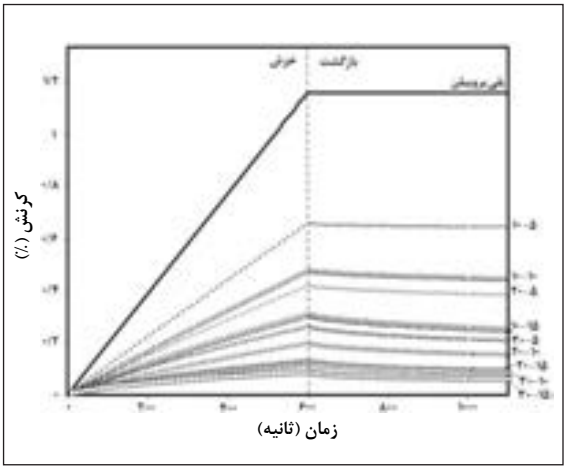
خزش بازگشت

از آزمون‌های مؤثر رئولوژیکی مذاب برای بررسی کشسانی،

www.SID.ir

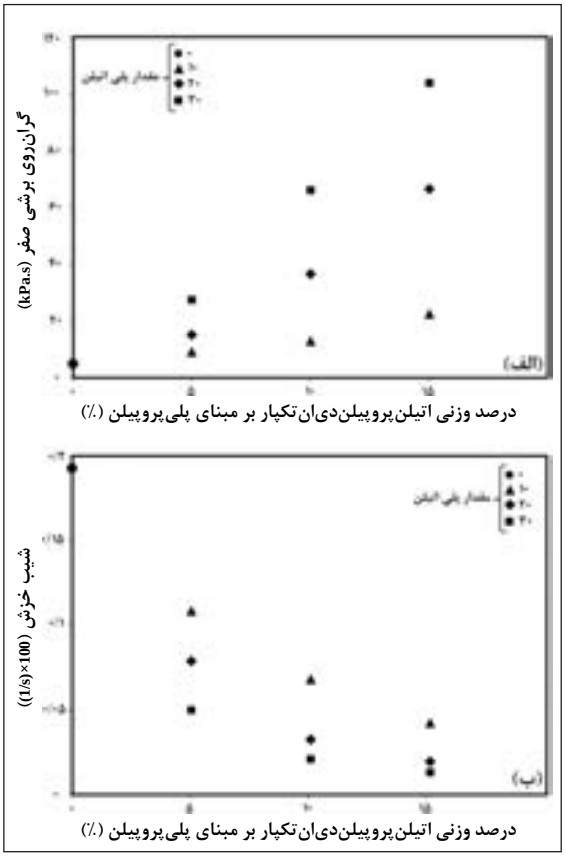
Archive of SID

آزمون خزش بازگشت است. در این‌جا، مقدار افزایش کرنش برشی مذاب (در حالت صفحات موازی) تحت نیروی ثابت با زمان ترسیم می‌شود و پس از قطع نیرو مقدار برگشت و مقدار باقی‌مانده از کرنش حداکثر، قابل بررسی است. شکل ۵، نمودار خزش بازگشت نمونه‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است، تفاوت‌های قابل توجهی در منحنی‌های مربوط به آلیاژهای متفاوت و پلی‌پروپیلن خالص دیده می‌شود. برای بررسی دقیق‌تر، سه عامل مهم که قابل استخراج، شامل گران‌روی کمپلکس برشی صفر، شیب خزش و درصد بازگشت کرنش، مطالعه شد. دو عامل نخست مربوط به سفتی مذاب و مرتبط با مقاومت مذاب بوده و عامل سوم به مقدار کشسانی و برگشت‌پذیری کرنش مربوط می‌شود.



شکل ۵ نمودار خزش بازگشت نمونه‌ها در حالت برشی بر مذاب نمونه‌ها

شکل ۶ گران‌روی برشی صفر و شیب خزش را برای مقادیر متفاوت اجزای آلیاژ نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که این دو کمیت با هم ارتباط معکوس دارند. یعنی هرچه گران‌روی بیشتر باشد، مقدار کرنش در برابر نیروی مشخص کمتر است. بنابراین، شیب خزش که نماینده نرخ کرنش بیشتر است، کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، همین مقاومت به جریان در برابر نیرو، نشان‌دهنده مقاومت مذاب بسپار نیز است. با افزایش مقدار پلی‌اتیلن و یا EPDM، گران‌روی مذاب نمونه‌ها افزایش و شیب خزش کاهش نشان می‌دهد که در واقع همسو با افزایش مدول نتایج رئولوژی پیشین است. به‌عبارت دیگر، مذاب تقویت‌شده و در برابر نیرو به مقاومت بیشتری می‌رسد. بنابراین، گران‌روی بیشتر و سرعت تغییر شکل (کرنش خزشی) کمتری دارد.



شکل ۶ گران‌روی برشی صفر (الف) و شیب خزش (ب) به‌دست آمده از آزمون خزش بازگشت

مقدار کرنش برگشتی در شکل ۷ آمده است. این کمیت که مرتبط با مقدار کشسانی آلیاژهای بسپاری است، با افزایش هر دو جزء پلی‌پروپیلن و EPDM بالا رفته است. نکته قابل مشاهده دیگر، همگرابودن نمودارها است. به این مفهوم که در مقادیر EPDM کمتر، تأثیر افزایش پلی‌اتیلن هم کمتر بوده و تفاوت بین درصدهای گوناگون آن چشمگیر است. حال آن که با افزایش مقدار EPDM، مقدار اثرگذاری پلی‌اتیلن نیز بیشتر شده و درصدهای

www.SID.ir

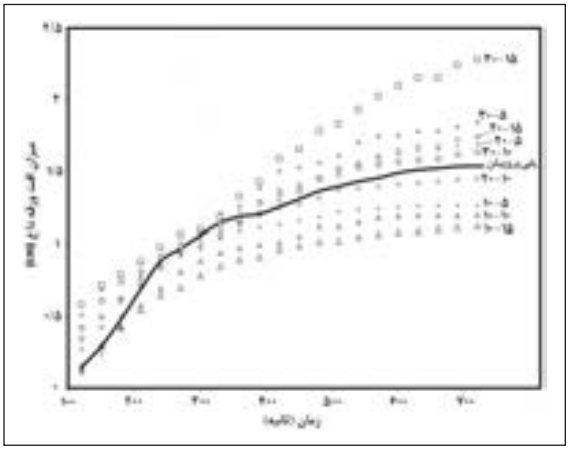
Archive of SID

کمتر آن هم اثرگذار بوده‌اند. در اینجا، نوعی اثر هم‌افزایی دیده می‌شود که به‌احتمال از سطح بین فازی، چسبندگی سطوح و برهم‌کنش‌های متقابل زنجیره‌های این دو فاز است. افزایش مقدار کرنش بازگشتی معادل با افزایش درصد کشسانی نمونه‌ها است. با افزایش پلی‌اتیلن و EPDM، کرنش بازگشتی و در واقع کشسانی آلیاژ بیشتر شده است. این نتیجه، مشابه با روند کاهش در ضریب اتلاف در آزمون برش سنجی است که پیشتر بحث شده است.

شکل ۷ مقدار کرنش برگشتی (درصد کشسانی) به‌دست آمده از خزش بازگشت

افت ورقه داغ

در این بخش، ورق‌های بسپاری که به‌طور افقی با پایه‌هایی از دو طرف نگه‌داشته شده، داغ و مقدار افت (در وسط ورقه) با نیروی وزن خودش، در طول زمان بررسی شد. به مدت دوازده دقیقه، به‌تقریب هر سی ثانیه، مقدار افتادگی ورق داغ ثبت شد و از نمودار افت ورق با زمان، مقدار نهایی افتادگی و سرعت افتادن ورقه داغ به دست آمدند. شکل ۸ مقادیر افت ورقه داغ را بر حسب زمان نشان می‌دهد که برای همه نمونه‌ها حالت افزایشی دارد. همچنین، عامل مقاومت مذاب، چگالی و مقدار وزن ورقه‌ها که با هم برابر نیست هم بر نتایج اثرگذار است. همان‌طور که از نمودارها مشخص است، در پنج دقیقه ابتدای آزمون، آلیاژها به طور ملایم دچار افت شده‌اند، در حالی‌که ورقه پلی‌پروپیلن با شدت بیشتری شکم داده است. در ادامه، برخی نمونه‌های آلیاژی همچنان ملایم به افت ادامه داده‌اند و برخی دیگر از نمونه‌ها که سنگین‌تر بوده‌اند، با شدت بالایی بر اثر وزن به پایین کشیده شده‌اند.



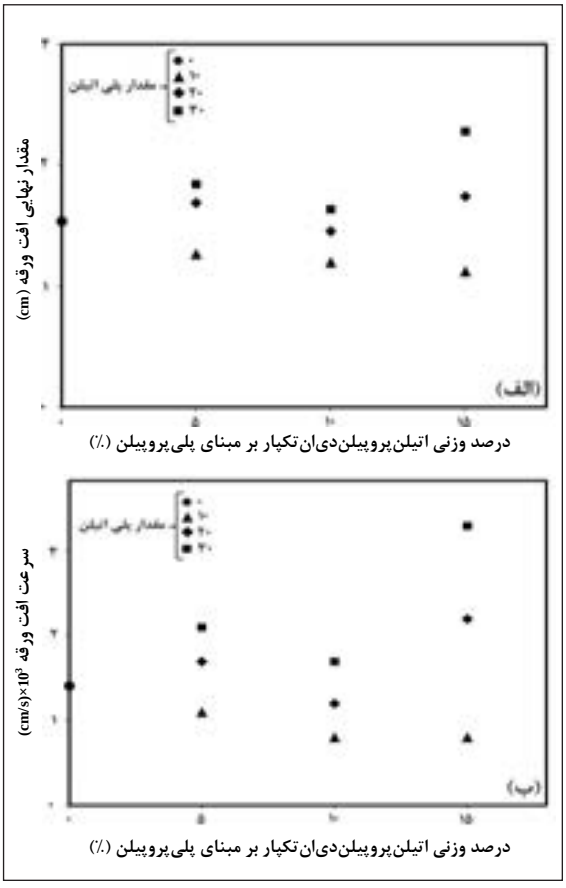
شکل ۸ افت ورقه داغ نمونه‌های متفاوت بر حسب زمان

شکل ۹ مقدار نهایی افت ورقه و سرعت افت ورقه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که نمونه‌های دارای ده درصد پلی‌اتیلن، در تمام مقادیر EPDM، مقدار و سرعت شکم‌دهی کمتری نسبت به نمونه خالص داشته و با افزایش غلظت EPDM، این کمیت‌ها کاهش می‌یابند که به معنی بهبود رفتار مذاب آلیاژ است. در سایر درصدهای پلی‌اتیلن نیز، با افزایش EPDM تا پنج و ده درصد، مقدار شکم‌دادن نمونه کاهش یافته و همچنین سرعت فروافتادن ورقه (شیب نمودار) نیز کم می‌شود. این به مفهوم تأثیر مثبت EPDM بر رفتار دما بالای آلیاژ پلی‌الفینی است. پلی‌اتیلن در مقادیر خیلی کم، اثر مطلوب بر نتیجه این آزمون دارد که به دلیل مقاومت مذاب خوب آن است. اما از یک ترکیب درصد به بعد، مقدار افت ورقه با افزودن پلی‌اتیلن افزایش و شدت می‌یابد. باید توجه داشت که در اینجا وزن ورقه عامل مهمی است که در نمونه‌های متفاوت ثابت نیست. با توجه به چگالی متفاوت اجزای آمیزه، چگالی نمونه‌ها نیز متغیر است. با توجه به چگالی اجزای آلیاژ که برای پلی‌اتیلن، پلی‌پروپیلن و EPDM روند کاهشی دارد، مشخص است که EPDM افزون‌بر بهبود کشسانی مذاب، وزن نمونه را هم کاهش داده است، اما نمونه‌های دارای پلی‌اتیلن بیشتر،

www.SID.ir

Archive of SID

چگالی بیشتر دارد و مقدار افت ورقه داغ آن‌ها تحت وزنشان بیشتر است. بنابراین، در مقادیر کم و متوسط پلی‌اتیلن و تمام مقادیر EPDM، بهبود در رفتار کشسانی مذاب مشهود است.



شکل ۹ مقدار نهایی افت ورقه (الف) و سرعت افت ورقه (ب) به‌دست آمده از آزمون افت ورقه داغ

Ø Ì¿

در این پژوهش، آلیاژ سه‌گانه PP/HDPE/EPDM با ترکیب درصدهای متفاوت تهیه و ویژگی رئولوژیکی و رفتار مذاب آن‌ها با آزمون‌های رئولوژیکی (برش‌سنجی و خزش بازگشت) و افت ورقه داغ بررسی و نتایج زیر به‌دست آمد:

– پلی‌پروپیلن خالص، ضعیف‌ترین ویژگی رئولوژیکی را برابر تنش‌های برشی متفاوت نشان داد. با افزودن مقداری پلی‌اتیلن یا EPDM به پلی‌پروپیلن، مقادیر ضریب اتلاف و مدول تقویت شد. افزایش G (بیشتر از G (بود که این مسئله کاهش ضریب اتلاف و بهبود کشسانی را تأیید کرد.

– سه عامل مهم آزمون رئولوژیکی خزش بازگشت مذاب شامل گران‌روی کمپلکس برشی صفر، شیب خزش و درصد بازگشت کرنش است. دو مورد نخست مربوط به سفتی مذاب است و مرتبط با مقاومت مذاب و مورد سوم به مقدار کشسانی نمونه مربوط می‌شود. با افزایش مقدار پلی‌اتیلن و یا EPDM، گران‌روی مذاب نمونه‌ها افزایش و شیب خزش کاهش نشان داد. مقدار کرنش برگشتی که مرتبط با مقدار کشسانی آلیاژهای بسپاری است، با افزایش هر دو جزء پلی‌اتیلن و EPDM بالا رفت. در مقادیر EPDM کمتر، تأثیر افزایش پلی‌اتیلن کمتر و با افزایش مقدار EPDM، مقدار اثرگذاری پلی‌اتیلن نیز بیشتر شد.

– در افت ورقه داغ، آلیاژها به‌طور ملایم دچار کاهش شدند، درحالی‌که پلی‌پروپیلن با شدت بیشتری شکم داد. نمونه‌های دارای ده درصد پلی‌اتیلن، در تمام مقادیر EPDM، مقدار و سرعت شکم‌دهی کمتری نسبت به نمونه خالص داشتند و با افزایش غلظت EPDM، این کمیت‌ها کاهش یافتند که به معنی بهبود رفتار مذاب آلیاژ است. در سایر درصدهای پلی‌اتیلن نیز، با افزایش EPDM تا پنج و ده درصد، مقدار شکم‌دادن نمونه کاهش یافت. همچنین، سرعت فروافتادن ورقه نیز کم شد که به مفهوم تأثیر مثبت EPDM بر رفتار دما بالای آلیاژ پلی الفینی است. مقدار افت ورقه با افزودن پلی‌اتیلن، به علت وزن بیشتر، شدت یافت.

– نتایج تأیید کرد که آلیاژسازی با پلی‌اتیلن و اتیلن‌پروپیلن‌دی‌ان‌تکپار، ویژگی رئولوژیکی مذاب پلی‌پروپیلن و مقاومت کششی آن را بهبود داده، و آلیاژها کشسانی و مقاومت مذاب بیشتری نسبت به پلی‌پروپیلن خالص دارند. در مقادیر کم و متوسط پلی‌اتیلن و تمام مقادیر EPDM، بهبود رفتار کشسانی مذاب مشهود بود.

www.SID.ir

Archive of SID

[1] Karger-Kocsis, J.; "Polypropylene", Kluwer Academic Publisher, London 1st ed., 845-852, 1999.

[2] Throne, J.L.; "Technology of thermoforming", Carl hanser Verlag, Munich 1st ed., chapter 9, 1996.

[3] Mir, S.; Yasin, T.; Halley, P.; Siddiqi, M.; Nicholson, T.; Carbohydrate Polymers 83, 414-421, 2011.

[4] Tang, H.; Dai, W.; Chen, B.; Polymer Engineering and Science 48, 1339-1344, 2008.

[5] Yang, M.; Li, J.; Guo, S.; Polym Eng Sci. 57, 821–829, 2017.

[6] Duscher, B.; Schausberger, A.; Polymer Engineering and Science 58, 1596–1603, 2018.

[7] Kasemphaibulsuk, P.; Holzner, M.; Kuboki, T.; Hrymak, A.; Polymer Composite 39, 4322-4332, 2018.

[8] Zhang, D.; He, M.; Luo, H.; Qin, S.; Yu, J.; Guo, J.; J Vinyl Addit Techn. 24, 233-238, 2018.

[9] Bhattacharyya, D.; Bowis, M.; Jayaraman, K.; Compos Sci Technol. 63, 353-365, 2003.

[10] Takano, N.; Zako, M.; Fujitso, R.; Nishiyabu, K.; Compos Sci Technol. 64, 2153-2163, 2004.

[11] Guldaş, A.; Gullu, A.; Çankaya, A.; Polym Advan Technol. 28, 1179-1184, 2017.

[12] *

* محمدیان گزاز، سمیه؛ عزیزی، حامد؛ کرابی، محمد؛ قاسمی، اسماعیل؛ نشریه علوم و تکنولوژی بسپار، شماره ۳، ۲۰۱–۱۹۵، ۱۳۸۵.

[13] *

* رنجبر، مصطفی؛ ثابت‌زاده، مریم؛ عارف‌آذر، احمد؛ بخشنده، غلامرضا؛ رنجبر، اعظم؛ نشریه علوم و تکنولوژی بسپار، شماره ۵، ۴۱۲–۴۰۳، ۱۳۹۲.

[14] *

* آلبویه، علیرضا؛ فریدون، عبدالحسین؛ نشریه علوم و تکنولوژی بسپار، شماره ۵، ۴۳۹–۴۲۳، ۱۳۹۳.

[15] Habibi, K.; Castejon, P.; Martínez, A.; Arencon, D.; Adv Polym Sci. 37, 3315-3324, 2018.

[16] Mohammadian, S.; Ghasemi, I.; Karrabi, M.; Azizi, H.; Iran Polym J. 15, 637-644, 2006.

[17] Phulkerd, P.; Nakabayashi, T.; Iwasaki, S.; Yamaguchi, M.; J Appl Polym Sci. 136, 47295-47306, 2019.

[18] Li, J.; He, W.; Long, L.; Zhang, K.; Xiang Y.; Zhang, M.; Yin, X.; Yu, J.; J Vinyl Addit Techn. 24, 58-67, 2018.

[19] Yu, Y.; Zeng, F.; Chen, J.; Kang, J.; Yang, F.; Cao, Y.; Xiang, M.; Polym Composite. 40, 440-448, 2019

[20] *

* منافی، محمدرضا؛ منافی، پدرام؛ شیرزاد، معصومه؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۳، ۱۱۱–۹۷، ۱۳۹۵.

[21] *

* رشنو، آرش؛ سپیده دم، سید محمدجواد؛ احمدی، شروین؛ جهان لتیباری، احمد؛ محبی، روح الله؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۲، ۲۱–۱۵، ۱۳۹۱.

[22] *

* ارومیه‌ای، عبدالرسول؛ طاهرزاده لاری، طاهره؛ کلاته، خدیجه؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۱۵، ۹۰–۸۳، ۱۳۸۹.

[23] *

* مهدوی، حسین؛ عنایتی نوک، مجتبی؛ نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی، شماره ۱۵، ۲۷–۲۱، ۱۳۸۹.

[24] Su, R.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q.; Chinese J Polym Sci. 28, 249–25, 2010.

[25] Nwabunma, D.; Kyu, T.; "Polyolefin blends", Wiley, New Jersey, 2008.

[26] Li, Q.; Zhang, Y.; Li, H.;, Peng, Z.; Zhang, Y.; Hu, Y., Polyolefins J. 5, 85-95, 2018.

[27] Danella, O.J.; Manrich, S.; Polym Sci-A. 45, 1086- 1092, 2003

[28] Ghosh, A.; Sciamanna, S.F.; Dahl, J.E.;

www.SID.ir

Archive of SID

Liu, S.; Carlson, R.M.K.; Schiraldi, D.A.; J Polym Sci Pol Phys. 45, 1077-1089, 2007.

[29] Krishnan, A.; George, K.E.; Polym Advan Technol. 25, 955-962, 2014.

[30] Vervoort, S.; den Doelder, J.; Tocha, E.; Genoyer, J.; Walton, K.L.; Hu, Y.; Munro, J.; Jeltsch, K.; Polymer Engineering and Science 58, 460–465, 2018.

www.SID.ir

Archive of SID

JARC

Study on the rheological behaviour and the elasticity of polyolefin terblends having various compositions

S. Mohammadian-Gezaz* and M. Taheri

Assistant prof. in chemical engineering group, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Recieved: December 2018, Revised: May 2019, Accepted: May 2019

Abstract: In this work, the effects of blending with polyolefins (PE and EPDM) on the melt behavior of PP were studied. Terblends having various compositions were produced and the melt behavior under stress was investigated using the rheological and sagging tests. In the stress sweep test, PP showed the poorer properties, the higher damping factor, and the lower modulus. By adding PE and EPDM, damping factor decreased, the modulus increased, and the elasticity improved. Rheological parameters of creep recovery test included zero shear rate viscosity, creep slope, and recovered strain. With increasing the PE and EPDM content, zero shear rate viscosity increased and creep slope decreased, meaning more strength of melt. Recovered strain increased as the PE and EPDM levels increased, hence the elasticity. An interesting synergistic effect was also observed. Each component was more effective at higher levels of another. The sagging rate of pure PP was very intensive, in comparison with the blends. At 10% of PE, at every level of EPDM, rate and amount of sagging decreased. Results proved that the blending with PE and EPDM improved the rheological behavior, melt strength, and the elasticity of PP.

Keywords: Terblend, Polyolefins, Rheological behavior, Damping factor, Elasticity

Corresponding author Email: s.mohammadian@pnu.ac.ir

www.SID.ir