

مقایسه اثر سازگارکننده بر خواص الیاف آمیخته PET خالص و بازیافتی

Comparison of Compatibilizer Effect on Blend Fibers Including Virgin and Recycled PET

شیرین شفایی، نادره گلشن ابراهیمی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۵۵/۱۴۳

دریافت: ۸۵/۱/۳۱، پذیرش: ۸۵/۷/۱۸

چکیده

آمیخته PP/PET به علت اختلاف ضریب انحلال پذیری، آمیخته‌ای ناسازگار است. در این پژوهش، از سازگارکننده PP-g-MA برای ایجاد سازگاری بین دو جزء آمیخته استفاده شده است. پس از تهیه سازگارکننده در مخلوط کن و بررسی اثر عوامل مختلف بر تهیه آن سازگارکننده بهینه تولید شد. الیاف آمیخته ۶۰/۴۰ از PP/PET با درصد‌های مختلف از سازگارکننده، در دو گروه شامل PET خالص و بازیافتی تهیه شده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که سازگارکننده PP-g-MA باعث ریزتر شدن فاز PET در الیاف حاوی PET خالص می‌شود، اما در الیاف حاوی PET بازیافتی در مقادیر بیش از ۵ درصد وزنی از سازگارکننده، یکنواختی سطح مقطع الیاف کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش سازگارکننده خواص مکانیکی در هر دو گروه الیاف حاوی PET خالص و بازیافتی ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. کشش سرد باعث افزایش تبلور و در نتیجه از دیاد استحکام کششی الیاف می‌شود. البته، الیاف حاوی PET بازیافتی و همچنین الیاف سازگار شده نیز با اعمال کشش سرد خواص مکانیکی بهتری نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

پلی اتیلن ترفتالات، بازیافت،
پلی پروپیلن، سازگاری،
الیاف آمیخته‌ای

مقدمه

پلاستیکی، تنها به ۳۰ درصد از انرژی لازم برای تولید یک رزین جدید در شرایط مشابه نیاز دارد. امروزه، پژوهشها در باره آمیخته‌ها و کامپوزیت‌های ساخته شده از PET بازیافتی با چند ماده پلیمری مانند پلی اتیلن و پلی استیرن انجام شده است. آمیخته‌هایی از PET و پلی پروپیلن نیز گزارش

پلی اتیلن ترفتالات (PET) پلی استری است که به طور چشمگیر برای تهیه محصولاتمانند الیاف، فیلمها و کالاهای قالبگیری شده به کار می‌رود [۱]. بیشترین بازار مصرف PET برای ظروف، به ویژه بطریهای مواد نوشیدنی است. بازیافت این محصولات ضمن حذف ضایعات

Key Words

polyethylene terephthalate,
recycling, polypropylene,
compatibility, blend fibers

* مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: ebrahmn@modares.ac.ir

پلی اتیلن ترفتالات مصرفی محصول شرکت سایبک عربستان از نوع بطری با گرانروی ذاتی ۰/۸۵-۰/۸۲ و شاخص جریان مذاب ۷/۲g / ۱۰min است. پلی اتیلن ترفتالات بازیافتی با دمای ذوب ۲۴۸°C و شاخص جریان مذاب ۹/۷۵g / ۱۰min از بطریهای نوسابه شرکت زمزم تهیه و به وسیله آسیاب به چیپس تبدیل شد. همچنین، برای جلوگیری از تخریب مواد در حین ریسندگی، ایرگانوکس نوع B_{۲۱۵} ساخت شرکت سیباگایگی به مواد پلیمری اضافه شده است. به منظور عامل دار کردن PP، از آغازگر DCP با دمای ذوب ۴۳°C و انیدریدمالئیک (MA) ساخت شرکت مرک آلمان استفاده شد.

دستگاهها و روشها

در این پژوهش، برای عامل دار کردن پلی پروپیلن از دستگاه مخلوطکن داخلی با سرعت ۶۵rpm و دمای ثابت ۱۹۰°C استفاده شد. برای دستیابی به بیشترین درجه پیوندزنی، دو روش انتخاب شد. در هر دو روش، پس از رسیدن دمای محفظه به دمای مورد نظر، ۳۵g از PP به درون مخلوطکن وارد شد. در روش اول، پس از گذشت ۲ min ابتدا انیدریدمالئیک و ۳۰s پس از آن، شروع کننده DCP به محفظه اضافه شد [۸]. در روش دوم، ابتدا انیدریدمالئیک و DCP نرم و مخلوط شده و ۲ min پس از افزودن PP، به طور همزمان وارد محفظه شدند [۷]. در هر دو روش، پس از طی شدن زمان لازم (حداقل ۵ برابر نیمه عمر پروکسید در دمای فرایند) مواد از مخلوطکن تخلیه شدند. ترکیب مواد به کار رفته در جدول ۱ ارائه شده است [۷، ۱۰].

برای طیفسنجی نمونه‌های پیوندخورده، از دستگاه طیفسنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل FTS-۷ ساخت آمریکا استفاده شد. به منظور انجام آزمون FTIR، حدود ۲ تا ۳g از نمونه‌های عامل دار شده بین دو ورق نازک آلومینیم قرار داده شد و سپس به وسیله صفحات پرس با دمای ۲۱۰°C

جدول ۱ مقدار و نحوه اختلاط مواد برای عامل دار کردن پلی پروپیلن.

شماره آمیخته	مقدار MA (phr)	مقدار DCP (phr)	نحوه افزودن MA و DCP
۱	۲	۱	همزمان
۲	۲	۱	ناهمزمان
۳	۲	۰/۸	همزمان
۴	۲	۰/۸	ناهمزمان

شده است [۲]. اگرچه آمیخته‌سازی پلی اولفینها با پلاستیکهای مهندسی روشی اساسی برای بهبود خواص مکانیکی پلیمرهاست، ولی در اکثر موارد، آمیخته دو پلیمر از نظر ترمودینامیکی امتزاج ناپذیرند. این امتزاج ناپذیری و ناسازگاری می‌تواند خواص این مواد را تضعیف کند [۳]. از طرف دیگر، به دلیل امکان افت خواص در اثر فراورده دوباره طی بازیافت، معمولاً PET بازیافتی برای تولید محصولات می‌رود که تولید آنها مانند الیاف، نسبت به کالاهای اساسی نیاز به تجهیزات کمتری دارد [۴].

امروزه، یکی از روشهای متداول برای بازیافت بطریهای PET، آمیخته‌سازی ضایعات این بطریها با پلیمر خالص برای تولید الیاف پلیمری است که در این پژوهش از PP استفاده شده است. پژوهشها نشان می‌دهد که پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالات از جمله پلیمرهایی هستند که ضمن دارا بودن قابلیت لیف شدن، می‌توانند متبلور شوند و در اثر اختلاط شدید رشته‌هایی با آرایش یافتگی زیاد و خواص مطلوب تولید کنند. البته شکل و اندازه فاز پراکنده به وسیله پارامترهای کششهای عمودی و برشی و نیز خواص رئولوژیکی آمیخته پلیمری طی فرایند ذوب ریزی قابل کنترل است [۵]. با توجه به ناقطبی بودن PP و قطبی بودن PET و اختلاف زیادی که بین ضریب انحلال پذیری آنها وجود دارد، این دو پلیمر ناسازگار و امتزاج ناپذیرند و آمیخته اصلاح نشده آنها نمی‌تواند خواص مکانیکی مطلوبی نشان دهد. بنابراین، در آمیخته یاد شده نیاز به استفاده از روشهای سازگار سازی مناسب برای ایجاد چسبندگی بین سطحی مطلوب بین دو فاز است [۶].

برای پلی پروپیلن پیوندخورده با انیدریدمالئیک (PP-g-MA) در اکسترودر [۷] و همچنین پلی پروپیلن پیوندخورده با گلیسیدیل متاکریلات در مخلوطکن داخلی [۸]، پژوهشهایی انجام شده است. در ضمن، خواص الیاف PP با PET خالص، اما بدون سازگارکننده، نیز بررسی شده است [۹]. در این پژوهش، الیاف آمیخته‌ای همراه با مقادیر مختلف سازگارکننده (PP-g-MA) در دو گروه حاوی PET خالص و بازیافتی تهیه و خواص آنها مورد مطالعه قرار گرفته است.

تجربی

مواد

پلی پروپیلن استفاده شده در این پژوهش، محصول شرکت پتروشیمی اراک با نام تجاری V۳۰S و شاخص جریان مذاب (MFI) برابر با ۱۵g / ۱۰min و

خالص به مدت ۲۴ h در دمای ۱۱۰°C در گرمخانه خلاء قرار گرفتند [۱۱،۱۲]. سپس، پلی پروپیلن و پلی اتیلن ترفتالات در دو گروه آمیخته‌های خالص و بازیافتی با درصدوزنی ۶۰/۴۰ از PP/PET و درصدهای متفاوت سازگارکننده (جدول ۳) همراه با پایدارکننده، که مقدار آن برای تمام نمونه‌ها ۰/۵ phr بود، مخلوط و وارد اکسترودر شدند [۷،۱۳]. سرعت پیچ برای تمام نمونه‌ها ۱۱ rpm و دمای نواحی گرمایی از کیف تا حدیده برای نمونه‌های حاوی پلی اتیلن ترفتالات خالص به ترتیب ۲۱۰، ۲۴۰، ۲۵۵ و ۲۱۰°C و برای نمونه‌های حاوی پلی اتیلن ترفتالات بازیافتی ۲۱۰، ۲۴۰ و ۲۱۰°C بوده است. لازم به ذکر است که این شرایط به نحوی تنظیم شده که نمونه خروجی ضمن تداوم از سطحی صاف نیز برخوردار باشد.

به منظور بررسی خواص، نمونه‌هایی از این لیاف تحت آزمونهای کشش با دستگاه اینسترون مدل TM-SM، گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC) با دستگاه پلیمر لاب ساخت انگلستان و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) با دستگاه Philips مدل XL۳۰ ساخت هلند قرار گرفتند. لازم به ذکر است که نمونه‌ها برای آزمون SEM با استفاده از روش شکست در سرما تهیه شد. همچنین، آزمون رثومتري با دستگاه رثومتر مدل USD ۲۰۰ ساخت کشور اتریش انجام شد.

نتایج و بحث

اثر نحوه تهیه سازگارکننده

تمام نمونه‌های عامل دار شده در طول موج 1780 cm^{-1} پیک خاصی را نشان می‌دهند که حاکی از عامل دار شدن پلی پروپیلن است، در حالی که نمونه PP خالص (شکل ۱) فاقد این پیک است. درصد انیدریدمالئیک پیوندخورده با استفاده از نسبت شدت جذب نور در عدد موجی 1780 cm^{-1} به شدت جذب نور در عدد موجی 840 cm^{-1} (مربوط به گروه آلکیل) و بر اساس معادلات

جدول ۳ ترکیب درصد سازگار کننده در نمونه‌های PP/PET حاوی PET خالص و بازیافتی.

شماره آمیخته		۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
درصد سازگارکننده در نمونه									
دارای PET خالص		۲/۵	۵	۷/۵	۱۰	-	-	-	-
دارای PET بازیافتی		-	-	-	-	۲/۵	۵	۷/۵	۱۰

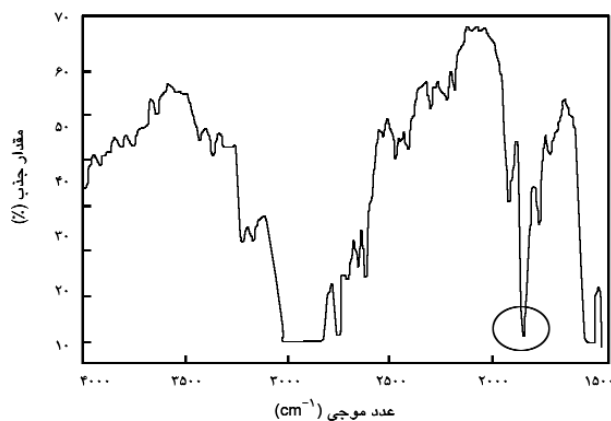
و اعمال فشار ۱۰۰ bar، فیلمهای نازکی به ضخامت ۱ mm تهیه شدند. فیلمهای جدا شده از ورقهای آلومینیمی، در گرمخانه خلاء به مدت ۴۸ h در دمای ۱۱۰°C قرار داده شد تا انیدرید مالئیک واکنش نداده روی فیلم از آن جدا شود و فیلم خالصی برای طیف‌گیری به دست آید. برای تیتراکردن نمونه‌های پیوند خورده از روش تیتراکردن اسید و باز استفاده شد و مقدار انیدرید مالئیک واکنش داده محاسبه شد [۷]. بدین منظور، حدود ۲ تا ۳g نمونه را به مدت ۱h به کمک بازروانی در زایلین جوشان حل شده و سپس بلافاصله به آن استون اضافه شد، تا رسوب سفید رنگی ایجاد شود. پس از صاف کردن رسوب، آن را چند مرتبه با استون شسته تا انیدریدهای واکنش نداده از آن خارج شوند. آن‌گاه، نمونه به دست آمده را درون گرمخانه خلاء در دمای حدود ۸۰°C قرار داده تا در مدت ۴۸ h استون موجود در آن تبخیر شود.

در نهایت حدود ۱g رسوب خشک شده را در ۱۰۰ mL تولوئن جوشان به مدت ۱ h حل کرده و پس از افزودن شناساگر فنول فتالئین در متانول (محلول ۱ درصد)، با محلول پتاس ۰/۱ نرمال در متانول-بنزین الکل با نسبت ۹/۱ تیترا کرده و با استفاده از مقدار پتاس مصرفی و بر اساس معادلات مربوط، درصد انیدرید مالئیک پیوندخورده محاسبه شد (جدول ۲). برای اندازه‌گیری شاخص جریان مذاب، دستگاه پلاستومتر ۲۰۰۰ ساخت ایران به کار گرفته شد.

برای تهیه لیاف از آمیخته‌ها از دستگاه آزمایشگاهی ریسندگی مذاب تک پیچ استفاده شد، که عمل اختلاط و ذوب را به طور هم‌زمان انجام می‌دهد. به علت این که امکان تهیه لیاف از دانه‌های نوع بطری با دستگاه یاد شده میسر نشد، این مواد پس از پودر شدن به وسیله مخلوط‌کن کوچک برقی، مورد استفاده قرار گرفتند. یاد آور می‌شود که هر بار مواد در مقادیر کم به مخلوط‌کن اضافه شدند و این فرایند چند مرتبه روی هر قسمت از مواد انجام شد تا مواد به خوبی به پودر تبدیل شدند. به منظور جلوگیری از آثار تخریبی آبکافت که به واسطه رطوبت ایجاد می‌شود، چیسهای PET بازیافتی به مدت ۶ h در دمای ۱۳۰°C و پودر PET

جدول ۲ نتایج درصد انیدریدمالئیک محاسبه شده با استفاده از طیفهای FTIR.

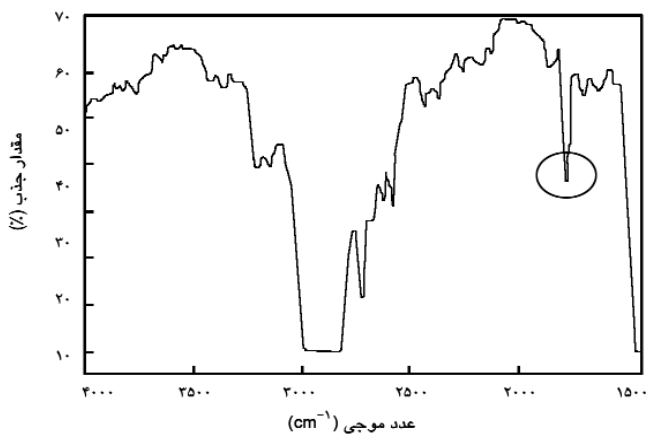
شماره نمونه	مقدار انیدرید مالئیک پیوندخورده (%)
۱	۰/۱۵
۲	۱/۴۴
۳	۰/۰۵۰۹
۴	۱/۰۹۴



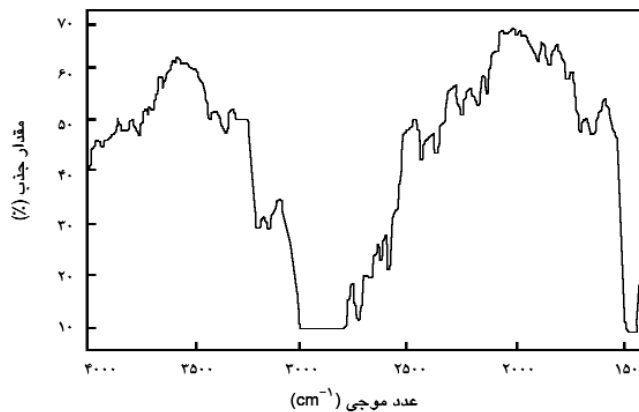
شکل ۳ طیف FTIR نمونه ۲.

FTIR نیز در نمونه‌هایی با درصد DCP بیشتر، ارتفاع پیک در طول موج 1780 cm^{-1} بزرگتر شده و سطح زیر آن افزایش یافته است (مقایسه شکل‌های ۳ با ۲ و ۴). این امر حاکی از تشدید واکنش در اثر افزودن DCP است که باعث ایجاد رادیکال‌های آزاد شده، بازده واکنش MA با آن را افزایش می‌دهد [۷].

واکنش MA با PPL، واکنش گسستگی در محل β است که با شکسته شدن پروکسید به دو رادیکال شروع می‌شود. پروکسید با دریافت هیدروژن از پلی‌پروپیلن، پلی‌پروپیلن رادیکالی ایجاد می‌کند. این مولکول با گسستگی در محل β تجزیه شده و با MA واکنش می‌دهد. این واکنش در حالت مذاب و در مجاورت پروکسید بر سایر واکنشها (واکنش مستقیم MA با زنجیر پلی‌پروپیلن رادیکالی) غالب است. واکنش مستقیم MA با زنجیر PP بدون گسستگی در محل β فقط در حالت



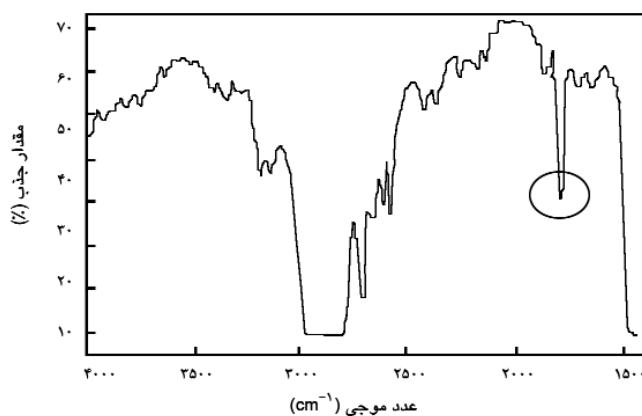
شکل ۴ طیف FTIR نمونه ۳.



شکل ۱ طیف FTIR نمونه PP خالص.

مربوط محاسبه شده است. این کمیت برای ۴ نمونه در جدول ۲ آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌های ۱ و ۳ که MA و DCP به طور هم‌زمان اضافه شده‌اند، نسبت به نمونه‌های ۲ و ۴ که مواد به طور ناهم‌زمان افزوده شده‌اند، درصد انیدرید مالئیک پیوند خورده افزایش یافته است. پیک عامل دار شدن نیز در شکل‌های ۲ و ۴ (افزایش ناهم‌زمان مواد) نسبت به شکل‌های ۳ و ۵ (افزایش هم‌زمان مواد) کوچکتر است. به علت انحلال‌پذیری کم انیدرید مالئیک در پلی‌پروپیلن، افزایش هم‌زمان MA و DCP مانع از اختلاط مناسب انیدرید مالئیک با PP می‌گردد و در نتیجه به هم‌پلیمر شدن MA منجر می‌شود. از طرف دیگر، مطابق جدول ۲ درصد انیدرید مالئیک پیوند خورده در نمونه‌های ۱ و ۲ که درصد DCP بیشتری نسبت به نمونه‌های ۳ و ۴ دارند، افزایش یافته است. در طیف‌های



شکل ۲ طیف FTIR نمونه ۱.

جدول ۵ نتایج شاخص جریان مذاب نمونه‌های عامل‌دار شده پلی پروپیلن.

شماره نمونه	MFI(g/۱۰min)
۱	۸/۱
۲	۲۵/۲
۳	۵/۵۴
۴	۱۶/۵۶

انیدرید مالئیک نشان داده شده است. این جدول نیز موید مطالب یاد شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، شاخص جریان مذاب نمونه‌هایی که نحوه افزودن انیدرید مالئیک و پروکسید در آنها به طور ناهم‌زمان بوده است، بیشتر از نمونه‌هایی است که مواد به طور هم‌زمان در آنها افزوده شده‌اند. همان‌طور که قبلاً گفته شد علت آن به انحلال‌پذیری MA ارتباط دارد. در ضمن، افزایش شکست زنجیرهای پلی پروپیلن با افزودن غلظت DCP باعث افزایش درصد پیوندزنی پلی پروپیلن و در نهایت افزایش شاخص جریان مذاب می‌شود. افزون بر این، کاهش شاخص جریان مذاب در نمونه‌های ۱ و ۳ نسبت به پلی پروپیلن خالص را می‌توان به هم‌پلیمر شدن انیدرید مالئیک نسبت داد که یکی از واکنش‌های جانبی پیوندزنی انیدرید مالئیک روی پلی پروپیلن است. این واکنش، به دلیل افزودن هم‌زمان DCP و انیدرید مالئیک در نمونه‌های ۱ و ۳ و انحلال‌پذیری کم انیدرید مالئیک در پلی پروپیلن رخ می‌دهد [۷، ۸].

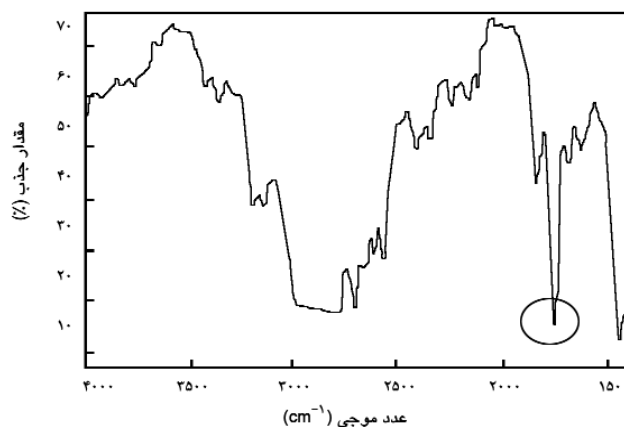
لازم به ذکر است، طبق نتایج FTIR حداکثر درجه پیوندزنی در مخلوطکن داخلی ۱/۹۴ درصد است که نسبت به نمونه تهیه شده در اکسترودر و نمونه تجاری که درجه پیوندزنی آنها ۰/۵ درصد است، افزایش چشمگیری داشته است [۷].

در نهایت، شرایط مساعد برای ایجاد سازگارکننده در مخلوطکن داخلی، دمای ۱۹۰°C، سرعت پیچ ۶۵ rpm و مقدار DCP و انیدرید مالئیک به ترتیب ۱ و ۲ phr تشخیص داده شد.

اثر سازگار کردن الیاف آمیخته

مطالعات میکروسکوپی

به منظور بررسی اثر سازگارکننده روی الیاف آمیخته، از نمونه‌های ۶۰/۴۰ از PP/PET در دو گروه حاوی PET خالص و بازیافتی، الیافی با ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد سازگارکننده، در شرایط بهینه‌ای که قبلاً ذکر شد،



شکل ۵ طیف FTIR نمونه ۴.

محلول یا جامد انجام می‌گیرد [۷]. در این پژوهش، نتایج FTIR با نتایج تیتراژ مقایسه شد. نتایج تیتراژ و تکرارپذیری آن در جدول ۴ ارائه شده است که نتایج FTIR را تایید می‌کند.

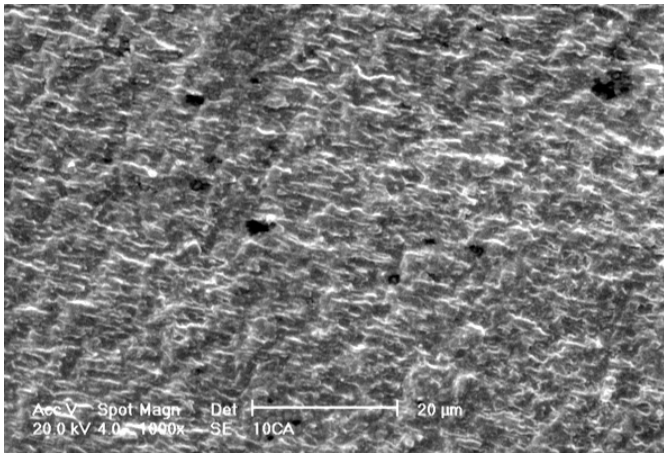
همان‌طور که در نتایج FTIR نیز ذکر شد، در نمونه‌های ۱ و ۳ که مواد به طور هم‌زمان اضافه شده‌اند، به علت انحلال‌پذیری کم انیدرید مالئیک در پلی پروپیلن، DCP و انیدرید مالئیک فازی مجزا تشکیل می‌دهند و انیدرید مالئیک در این فاز پلیمر می‌شود [۷]. ولی، در نمونه‌های ۲ و ۴ که مواد به طور ناهم‌زمان اضافه شده‌اند به علت این که انیدرید مالئیک زمان کافی برای اختلاط با PP دارد، درصد پیوندزنی افزایش یافته است. همچنین، میزان انیدرید مالئیک واکنش داده در نمونه‌های با درصد DCP بیشتر، افزایش یافته است.

در جدول ۵، شاخص جریان مذاب نمونه‌های PP عامل‌دار شده با

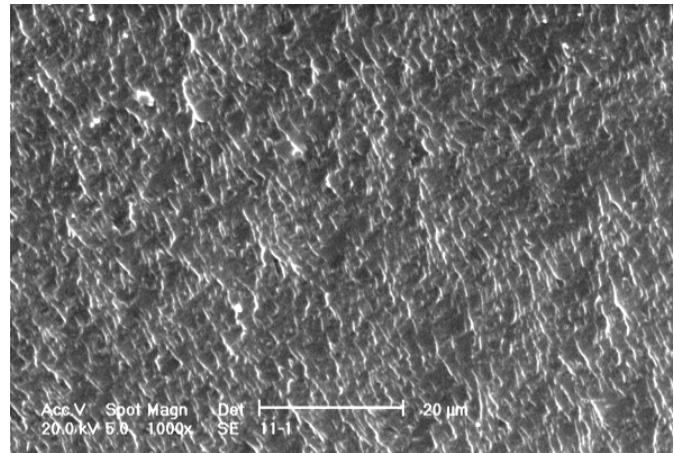
جدول ۴ نتایج تیتراژ پلی پروپیلن‌های عامل‌دار شده با انیدرید مالئیک.

شماره نمونه	V _۱ (mL)	V _۲ (mL)	*R _۱ (%)	*R _۲ (%)	R _{av} (%)
۱	۷/۳	۸/۱	۰/۳۵۷	۰/۳۹۶	۰/۳۷۶
۲	۶۵	۷۰	۳/۱۸۵	۳/۴۳	۳/۳۰۷
۳	۳/۱	۴	۰/۱۵۱	۰/۱۹۶	۰/۱۷۳
۴	۳۲/۳	۳۵/۶	۱/۵۸۲	۱/۷۴۴	۱/۶۶۳

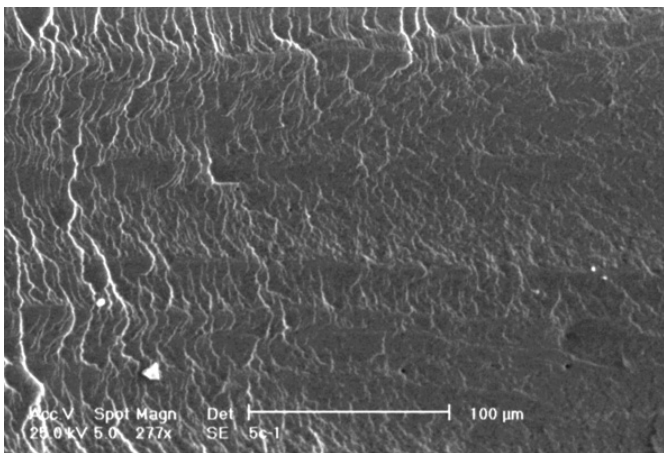
*R_۱ و R_۲ به ترتیب مقدار انیدرید مالئیک واکنش داده در آزمایش است.



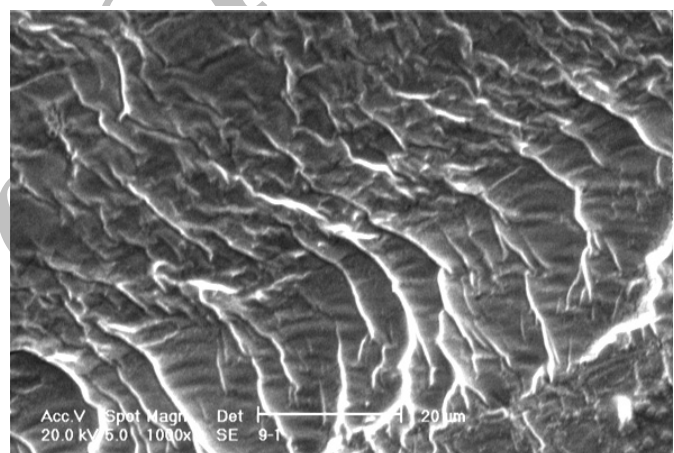
(د)



(الف)



(ه)

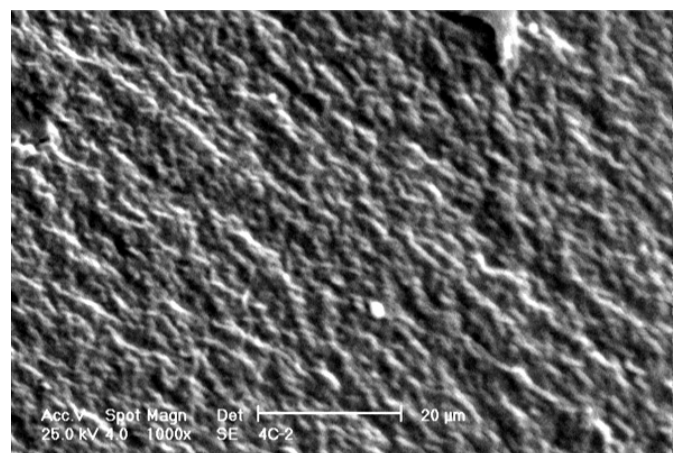


(ب)

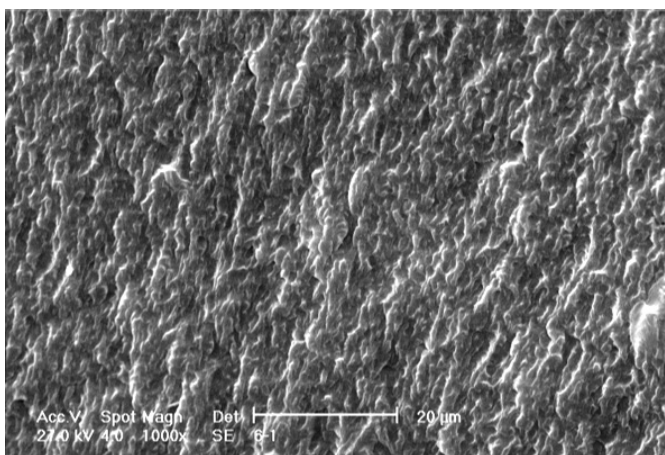
شکل ۶ تصویر SEM سطح شکست لیف آمیخته حاوی ۴۰ درصد وزنی PET خالص و درصدهای وزنی مختلف PP-g-MA: (الف) ۰، (ب) ۲/۵، (ج) ۵، (د) ۷/۵ و (ه) ۱۰.

تهیه شدند.

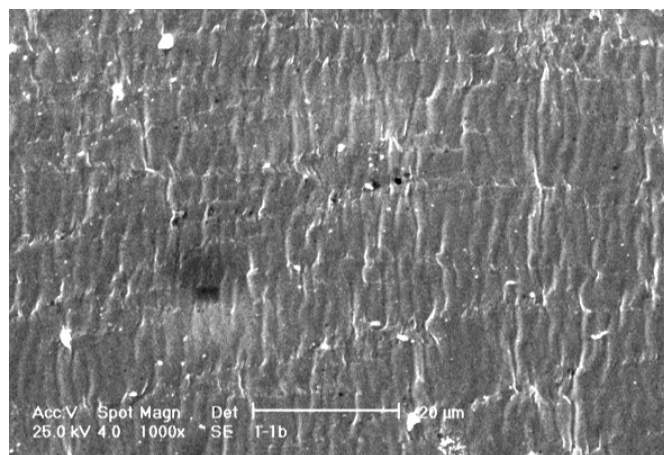
طبق پژوهشهای انجام شده، با افزودن سازگارکننده PP-g-MA به آمیخته PP/PET، بین PET و MA برهمکنش ایجاد می‌شود که اثر آن در اشکال میکروسکوپی ملاحظه می‌شود [۱۴]. همان‌طور که در شکل‌های ۶(الف) تا (ه) ملاحظه می‌شود در نمونه‌های حاوی PET خالص با افزودن ۲/۵ درصد سازگار کننده به آمیخته ۶۰/۴۰ از PP/PET، برهمکنش بین دو فاز نسبت به نمونه فاقد سازگار کننده، اندکی بهبود پیدا



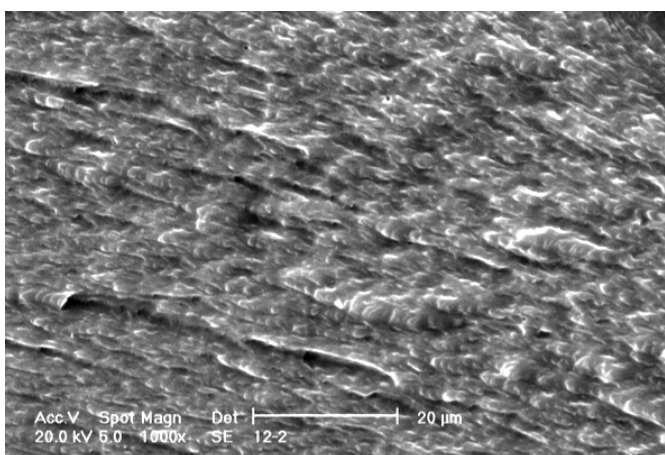
(ج)



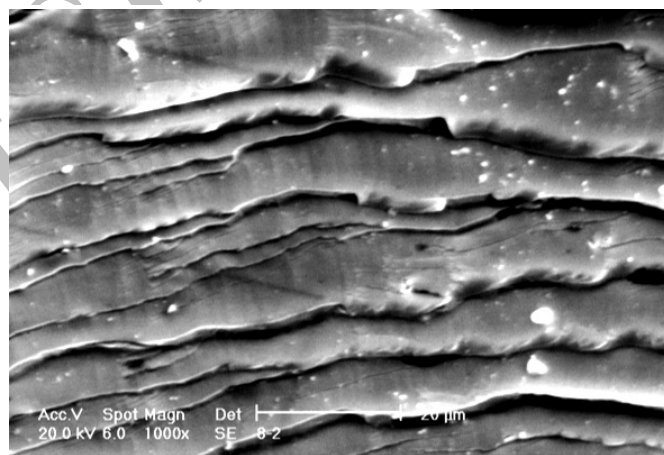
(د)



(الف)



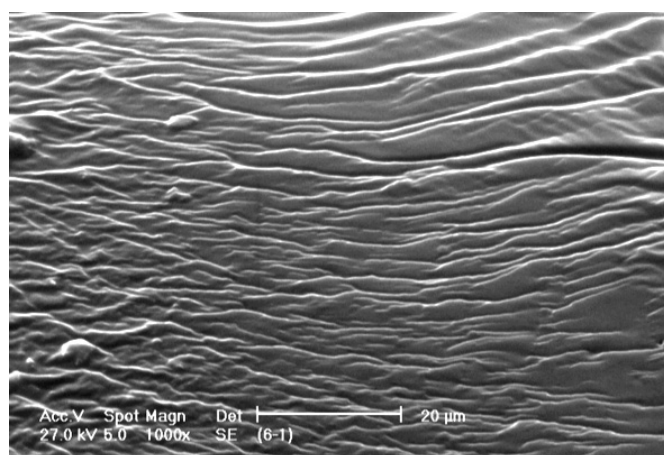
(ه)



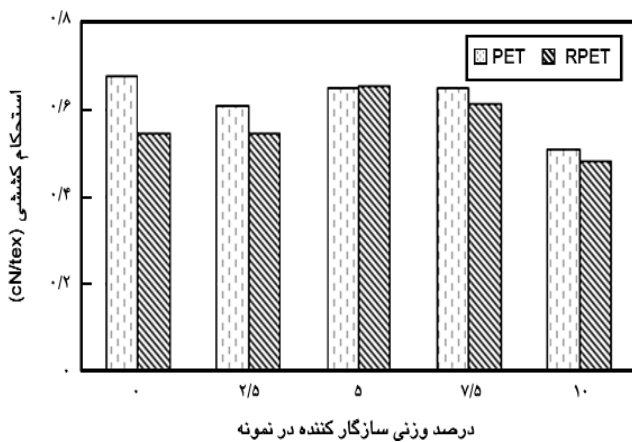
(ب)

شکل ۷ تصویر SEM سطح شکست لیف آمیخته حاوی ۴۰ درصد وزنی PET بازیافتی و درصدهای وزنی مختلف PP-g-MA: (الف) ۰، (ب) ۲/۵، (ج) ۵، (د) ۷/۵ و (ه) ۱۰.

کرده است. ولی، به علت اینکه این برهم‌کنش کامل نیست، شکست در سطح مشترک دو فاز رخ می‌دهد که باعث ایجاد شیارهایی در سطح PP می‌شود. در حالی که این شیارها قبلاً با ذرات PET پر شده بودند [۱۳]. ریزساختار لیف در مقادیر بیشتر سازگارکننده تا ۵ و ۷/۵ درصد (شکلهای ۶ (ج) و (د)) با ۲/۵ درصد سازگارکننده کاملاً متفاوت است. در این دو مورد، اندازه ذرات کاهش پیدا کرده است، به طوری که ذرات PET به خوبی به ماتریس PP چسبیده‌اند. این مسئله باعث افزایش

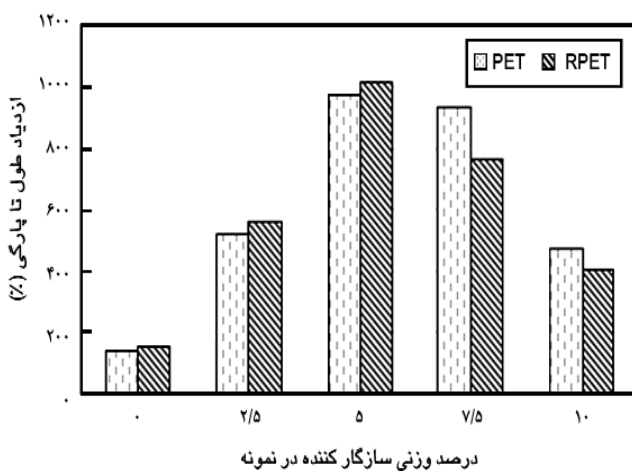


(ج)



شکل ۸ استحکام کششی الیاف آمیخته سازگار شده.

PET خالص، کمتر است. این نتایج، با نتایج حاصل از SEM منطبق است. با افزایش سازگارکننده تا ۵ درصد وزنی، استحکام کششی الیاف در هر دو گروه خالص و بازیافتی به بیشترین مقدار نسبت به سایر مقادیر سازگارکننده می‌رسد. همان‌طور که از نتایج SEM برمی‌آید، برهم‌کنشهای دو فاز کامل‌تر شده، اندازه ذرات PET کاهش یافته و در نتیجه چسبندگی بین دو پلیمر بیشتر می‌شود. این مسئله باعث انتقال بهتر نیرو در طول آمیخته می‌شود. در نتیجه این پدیده، فصل مشترک بین PET و PP مانند نقطه ضعفی برای آمیخته عمل نمی‌کند و ذرات PET نقش تقویت کننده را برای فاز PP ایفا می‌کنند. با افزایش مقدار سازگارکننده تا ۱۰ درصد، در نمونه‌های خالص و بازیافتی، دوباره استحکام کششی نمونه کاهش می‌یابد. علت این مسئله، همان‌طور که درباره تصاویر SEM نیز گفته



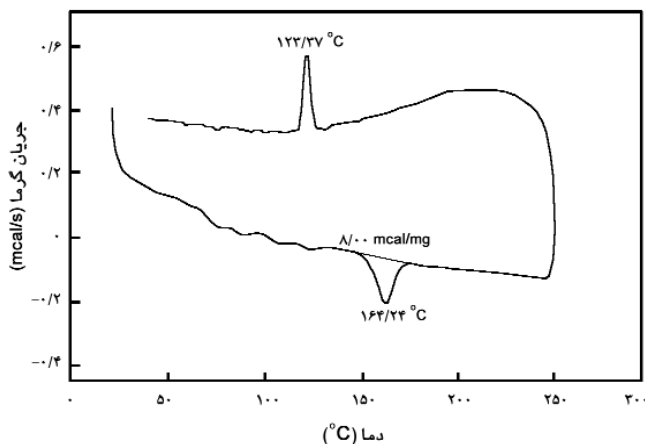
شکل ۹ ازدیاد طول تا پارگی الیاف آمیخته سازگار شده.

چسبندگی بین سطحی و انتقال بهتر نیرو در سطح آمیخته می‌شود [۱۵، ۱۶]. افزایش سازگارکننده به میزان ۱۰ درصد وزنی (شکل ۶(ه)) باعث ریزتر شدن فاز PET می‌شود.

تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های حاوی PET بازیافتی در شکلهای (الف) تا (ه)) ملاحظه می‌شود. مشابه الیاف سازگار شده دارای PET خالص، با افزودن ۲/۵ درصد سازگارکننده، برهم‌کنش دو فاز نسبت به نمونه فاقد سازگارکننده افزایش می‌یابد، ولی به علت برهم‌کنش ناقص، شکست در فصل مشترک آنها رخ می‌دهد. طبق مطالعات انجام شده [۱۳، ۱۷]، افزودن سازگارکننده باعث ریزتر شدن فاز PET می‌شود. بدین ترتیب، چسبندگی دو فاز افزایش می‌یابد و امکان عبور نیروی وارد شده از روی ذرات به جای تجمع در اطراف آنها فراهم می‌شود که این مطلب در ارتباط با نمونه حاوی ۵ درصد سازگارکننده (شکل ۷(ج)) به وضوح مشاهده می‌گردد. لازم به ذکر است که تخریبهای گرمایی و مکانیکی انجام شده در PET بازیافتی، زنجیره‌های این پلیمر را دچار شکستگی کرده و تعداد گروههای انتهایی این زنجیره‌ها را برای اتصال به مولکولهای سازگارکننده افزایش می‌دهد. این امر باعث افزایش سازگاری و چسبندگی آمیخته تا مقدار ۵ درصد از سازگارکننده می‌شود [۸]. با افزایش سازگارکننده (شکلهای ۷(د) و ۷(ه))، به دلیل وزن مولکولی کم آن و نیز اتصال بهتر مولکولهای آن به زنجیره‌های PET بازیافتی، نمونه‌های حاوی این ماده شکننده‌تر عمل کرده است. با وجود برهم‌کنش بیشتر سازگارکننده با ذرات PET بازیافتی کارایی آن کمتر شده است [۱۳]. به طور کلی می‌توان گفت در نمونه‌های حاوی PET خالص، با افزودن ۵ درصد وزنی سازگارکننده، نمونه از یکنواختی بهتری برخوردار می‌شود که این حالت در ۷/۵ درصد سازگارکننده افزایش یافته و در ۱۰ درصد به حداکثر می‌رسد. درحالی که یکنواختی در نمونه‌های حاوی PET بازیافتی تا مقدار ۵ درصد وزنی سازگارکننده افزایش و در مقادیر بیشتر آن کاهش می‌یابد.

آزمون کشش

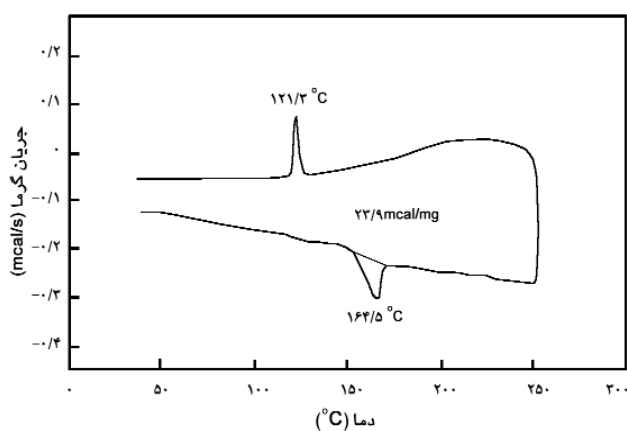
استحکام کششی: استحکام کششی که حاصل محاسبه حداکثر نیرو برچگالی خطی الیاف است، برای الیاف آمیخته سازگار شده دارای PET خالص و بازیافتی در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزودن ۲/۵ درصد سازگارکننده به آمیخته، استحکام کششی لیف نسبت به نمونه فاقد سازگارکننده کاهش یافته است. البته افت استحکام کششی نمونه دارای PET بازیافتی و سازگار شده نسبت به نمونه بدون سازگارکننده از افت نمونه مشابه دارای



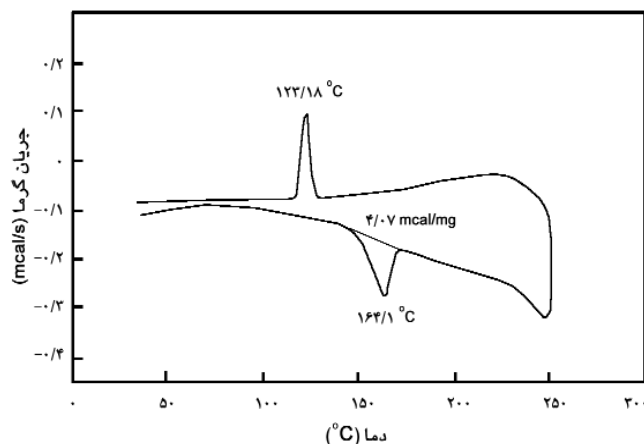
شکل ۱۲ نمودار DSC لیف آمیخته PET/PP-g-MA/PP (۶۰/۵/۴۰).

نبود.

ازدیاد طول تا پارگی: ازدیاد طول تا پارگی در الیاف آمیخته سازگار شده دارای PET خالص و بازیافتی در شکل ۹ نشان داده شده است. همان طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش سازگارکننده، ازدیاد طول الیاف آمیخته ابتدا افزایش و سپس کاهش پیدا کرده است. زیرا، با افزودن سازگارکننده و افزایش بر هم کنش دو فاز، ذرات فاز متفرق PET ریزتر شده و چسبندگی دو فاز بیشتر می‌شود. البته اگرچه افزایش چسبندگی بین دو پلیمر باعث بیشتر شدن ازدیاد طول تا پارگی در نمونه می‌شود [۹]، ولی افزودن مقادیر بیشتر سازگارکننده به دلیل وزن مولکولی کم آن، با وجود افزایش چسبندگی دو فاز، باعث شکنندگی شدن آمیخته و کاهش ازدیاد طول تا پارگی آن می‌شود [۸].



شکل ۱۳ نمودار DSC لیف آمیخته PP/PP-g-MA/RPET (۶۰/۵/۴۰).

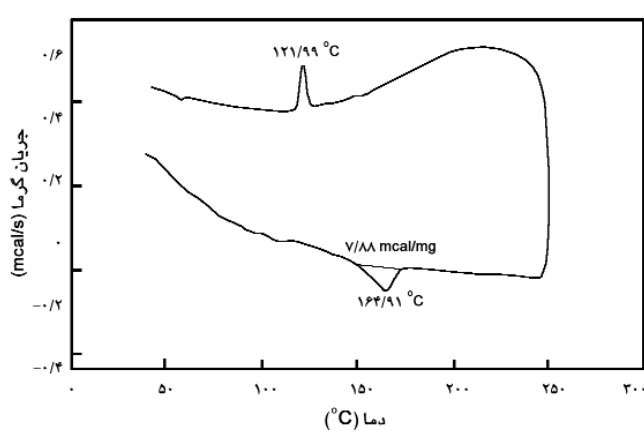


شکل ۱۰ نمودار DSC لیف آمیخته PP/PET (۶۰/۴۰).

شد، تغییر ساز و کار شکست آمیخته است.

نکته قابل توجه دیگر این است که با وجود کاهش استحکام کششی در نمونه‌های سازگار شده دارای PET خالص، سازگارکننده در الیاف حاوی PET بازیافتی باعث افزایش استحکام کششی شده است. به طوری که استحکام کششی نمونه‌های حاوی PET بازیافتی با ۵ و ۷/۵ درصد سازگارکننده، تقریباً در حد استحکام کششی لیف دارای PET خالص و بدون سازگارکننده است.

علت کاهش یا عدم تغییر استحکام کششی الیاف با افزایش سازگارکننده، عدم امکان جمع آوری الیاف به وسیله دستگاه جمع‌کننده بوده است. زیرا، در اثر افزودن سازگارکننده گرانبوی آمیخته افت می‌کند. این امر نیازمند کاهش دور دستگاه ریسندگی مذاب است که امکان‌پذیر



شکل ۱۱ نمودار DSC لیف آمیخته PP/RPET (۶۰/۴۰).

جدول ۶ دماهای ذوب، تبلور و درصد تبلور پلی پروپیلن در الیاف آمیخته PP/PET.

درصد تبلور (Xc)	T _c (°C)	T _m (°C)	نوع آمیخته
۱۳/۶	۱۲۳/۲	۱۶۴/۱	(۶۰/۴۰)PP/PET
۲۶/۳	۱۲۲	۱۶۴/۹	(۶۰/۴۰)PP/RPET
۲۶/۷	۱۲۳/۴	۱۶۴/۲	(۶۰/۵/۴۰)PET /PP-g-MA/PP
۷۹/۷	۱۲۱/۳	۱۶۴/۵	(۶۰/۵/۴۰)PP/PP-g-MA/RPET

دمای تبلور (T_c) وابسته به نوع مواد در آمیخته است که اثر آن در جدول تا حدودی مشاهده می شود، به طوری که نمونه های حاوی PET بازیافتی در هر دو گروه با سازگارکننده و بدون آن، دارای دمای تبلور پایین تری نسبت به نمونه های حاوی PET خالص اند. پژوهشها نشان می دهد که در پدیده تبلور آمیخته های PP/PET، فاز پراکنده PET به عنوان هسته برای فاز PP عمل می کند [۱۸]. بنابراین، با توجه به اینکه در تمام نمونه ها ابتدا عمل ذوب و سپس تبلور انجام می پذیرد، کاهش دمای تبلور در نمونه های حاوی PET بازیافتی به دلیل فرایندهای گرمایی و مکانیکی انجام شده روی زنجیرهای PET بازیافتی است که موجب کوتاه شدن زنجیرهای آن می شود [۱۹]. این امر باعث می شود که در این آمیخته ها برای تبلور نیاز به کاهش انرژی گرمایی ماده تا دماهای پایین تر باشد تا این زنجیرها تثبیت شده و فاز PP بتواند روی آنها شروع به تبلور کند.

با مقایسه نتایج این آزمون برای نمونه های حاوی PET خالص و بازیافتی، مشاهده می شود که تا مقادیر ۵ درصد وزنی از سازگارکننده، نمونه های حاوی PET بازیافتی بهتر عمل کرده اند. ولی پس از این مقدار، عملکرد روندی معکوس می یابد. نکته مهم دیگر در این نتایج، افزایش بسیار زیاد ازدیاد طول تا پارگی در الیاف سازگار شده نسبت به الیاف بدون سازگارکننده است. علت این مسئله برهم کنش بیشتر دو فاز، کاهش گرانیوی و در نهایت افزایش تغییر شکل در اثر افزایش سازگارکننده است [۷، ۹].

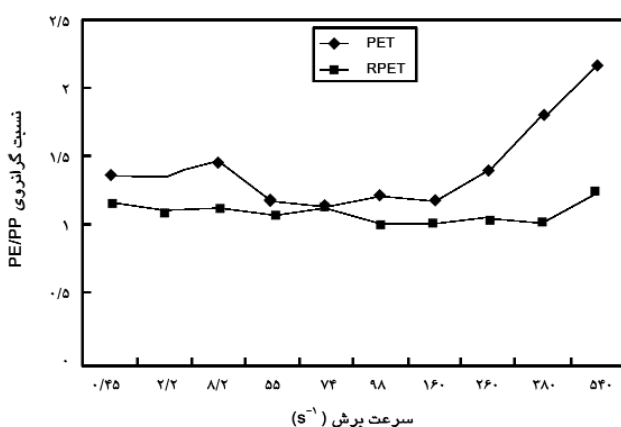
اثر کشش الیاف

میزان بلورینگی: داده های استخراج شده از نمودارهای DSC برای الیاف آمیخته سازگار شده (شکلهای ۱۰ تا ۱۳) در جدول ۶ ارائه شده است. میزان بلورینگی نمونه ها با استفاده از معادله زیر به دست آمد [۷]:

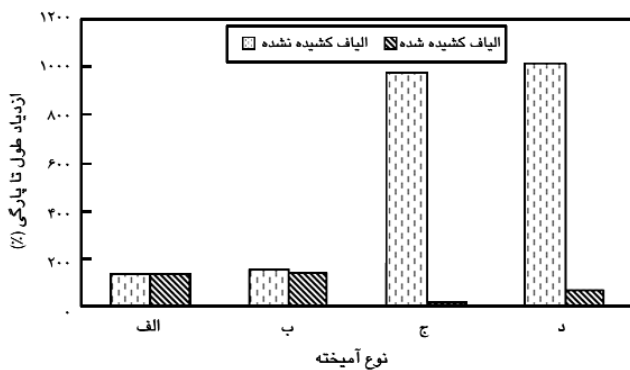
$$X_c = \frac{\Delta H_m}{x \Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

که در آن ΔH_m^0 و ΔH_m گرمای ذوب فاز ماتریس، به ترتیب در شرایط مورد نظر و حالت استاندارد (تبلور کامل) و x درصد وزنی فاز ماتریس است. ΔH_m^0 برای پلی پروپیلن ۵۰ cal/g است [۷].

با توجه به نمودارهای DSC، پیک ذوب برای PET در آمیخته PP/PET مشاهده نمی شود، زیرا در این آمیخته فاز پراکنده PET به عنوان هسته برای هسته گذاری گویچه های PP، که در جهت شعاعی رشد می کنند، عمل می کند [۱۸]. با توجه به جدول ۶ تغییر محسوسی در T_m نمونه ها مشاهده نمی شود. زیرا، دمای ذوب فقط بستگی به تکامل بلورها دارد و تغییر اجزا بر آن اثری ندارد [۷]. از طرف دیگر،



شکل ۱۴ نمودار نسبت گرانیویها در آمیخته PP/PET و PP/RPET بر حسب سرعت برش.



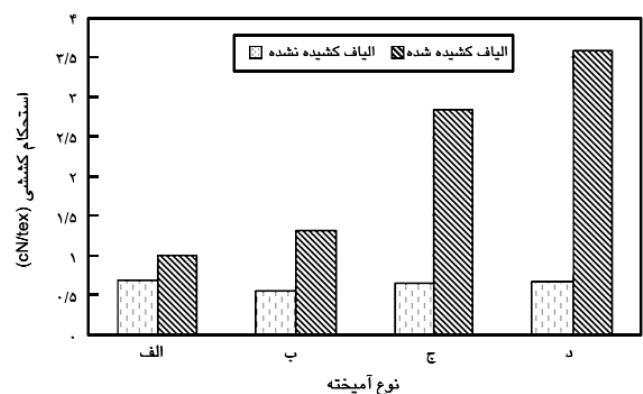
شکل ۱۶ نتایج ازدیاد طول تا پارگی الیاف آمیخته: (الف) دارای PET خالص، (ب) دارای PET بازیافتی، (ج) سازگار شده دارای PET خالص و (د) سازگار شده دارای PET بازیافتی.

بازیافتی نسبت به آمیخته‌های حاوی PET خالص در کشش سرد است. استحکام کششی در نمونه‌های همراه با سازگار کننده و کشیده شده نسبت به نمونه‌های سازگار شده و کشیده نشده و همچنین نسبت به نمونه‌های بدون سازگار کننده و کشیده شده افزایش پیدا کرده است. این امر، همان‌طور که گفته شد به دلیل اثر سازگارکننده به عنوان عامل هسته‌زا در پدیده تبلور است.

از آنجا که استحکام کششی علاوه بر تبلور، به آرایش یافتگی زنجیرها نیز وابسته است، بنابراین اگرچه تبلور نمونه (د) در حدود سه برابر نمونه (ج) شده است، اما به دلیل اثر آرایش یافتگی، این اختلاف در استحکام کششی آنها مشاهده نمی‌شود [۲۱].

ازدیاد طول تا پارگی: نتایج ازدیاد طول تا پارگی در الیاف کشیده شده از هر دو نوع لیف با سازگارکننده و بدون آن و نیز نمونه‌های دارای PET خالص و بازیافتی در شکل ۱۶ ارائه شده است. به منظور مقایسه بهتر، نتایج ازدیاد طول تا پارگی در الیاف کشیده نشده نیز در این شکل آورده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در نمونه‌های بدون سازگارکننده، ازدیاد طول تا پارگی در الیاف کشیده شده نسبت به نمونه‌های کشیده نشده تغییر چندانی نکرده است. زیرا، با وجود تبلور بیشتر نمونه‌های یاد شده در اثر کشش، دو فاز در این نمونه‌ها از چسبندگی و برهم‌کنش مطلوبی برخوردارند. ازدیاد طول تا پارگی ارتباط مستقیم با چسبندگی دو فاز دارد [۱۷].

نکته مهم دیگر کاهش زیاد ازدیاد طول تا پارگی در نمونه‌های سازگار شده و کشیده شده، نسبت به الیاف کشیده نشده است. علت این امر وجود سازگارکننده و اثر آن بر افزایش هسته‌زایی و در نتیجه افزایش تبلور است که منجر به کاهش ازدیاد طول تا پارگی در نمونه می‌شود.



شکل ۱۵ نتایج استحکام کششی الیاف آمیخته: (الف) دارای PET خالص، (ب) دارای PET بازیافتی، (ج) سازگار شده دارای PET خالص و (د) سازگار شده دارای PET بازیافتی.

نکته قابل توجه دیگر در این جدول افزایش میزان تبلور فاز PP در نمونه‌های حاوی PET بازیافتی، در هر دو گروه نمونه‌های سازگار شده و بدون سازگارکننده است. با توجه به شکل ۱۴، در این نمونه‌ها نسبت گرانبه‌های دو پلیمر به عدد یک نزدیکتر شده است که باعث برهم‌کنش و سازگاری بیشتر دو فاز و هسته‌گذاری راحت‌تر فاز PP روی فاز PET می‌گردد و چون این مرحله کنترل‌کننده پدیده تبلور است، بنابراین تبلور نمونه افزایش می‌یابد.

مطلب حائز اهمیت دیگر، افزایش تبلور فاز PP در نمونه‌های دارای سازگارکننده در هر دو گروه، شامل PET خالص و بازیافتی است. علت آن اثر سازگارکننده به عنوان عامل هسته‌زاست. بدین ترتیب که با افزایش سازگار کننده به دلیل افزایش برهم‌کنش بین دو فاز، موقعیت‌های هسته‌زایی PP روی فاز PET بیشتر می‌شود که این امر منجر به افزایش درصد تبلور نمونه می‌شود [۲۰].

استحکام کششی: نتایج استحکام کششی نمونه‌های کشیده شده از هر دو نوع لیف با سازگارکننده و بدون آن و نیز نمونه‌های دارای PET خالص و بازیافتی در شکل ۱۵ آمده است. به منظور مقایسه بهتر، نتایج استحکام کششی الیاف کشیده نشده نیز در این شکل نشان داده شده است. این اعداد نیز حاصل محاسبه حداکثر نیرو بر چگالی خطی لیف است.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در تمام نمونه‌ها استحکام کششی الیاف کشیده شده نسبت به نمونه‌های کشیده نشده افزایش یافته است که علت آن آرایش یافتگی بیشتر هر دو فاز PET و PP در اثر کشش سرد است [۱۷]. البته در نمونه‌های ب و د این افزایش بیشتر است که علت آن همان‌طور که قبلاً گفته شد، افزایش تبلور آمیخته‌های حاوی PET

افزودن سازگارکننده PP-g-MA باعث ریزتر شدن ساختار و افزایش برهم‌کنش در آمیخته‌های حاوی PET خالص شده است. با توجه به زنجیره‌های کوتاه‌تر PET بازیافتی و امکان اتصال بیشتر آنها با سازگارکننده، الیاف دارای PET بازیافتی تا ۵ درصد وزنی از این ماده، خواص مکانیکی بهتری نسبت به آمیخته‌های حاوی PET خالص دارند. ولی، با افزودن مقادیر بیشتر سازگارکننده این روند عکس می‌شود. اعمال کشش سرد روی نمونه‌های بهینه سازگار شده و بدون سازگارکننده، باعث افزایش آرایش یافتگی و بهبود خواص مکانیکی الیاف در هر دو گروه آمیخته‌های حاوی PET خالص و بازیافتی می‌شود. البته نمونه‌های حاوی PET بازیافتی در اثر اعمال کشش سرد به دلیل تبلور بیشتر، خواص مکانیکی بهتری نسبت به نمونه‌های حاوی PET خالص دارند.

نمونه‌های دارای سازگارکننده، به علت نقش هسته‌زایی این ماده در فرایند تبلور، نسبت به نمونه‌های فاقد آن در کشش سرد خواص بهتری نشان می‌دهند.

مراجع

1. Pegoretti A. and Penati A., Recycled Poly(ethylene terephthalate) and its Short Glass Fibers Composites: Effects of Hygrothermal Aging on the Thermo-mechanical Behaviour, *Polymer*, **45**, 7995-8004, 2004.
2. Santos P. and Pezzin S.H., Mechanical Properties of Polypropylene Reinforced with Recycled PET Fibers, *J. Mater. Proc. Technol.*, **143-144**, 517-520, 2000.
3. Friedrich K., Evstatiev M., Fakirov S., Evstatiev O., Ishii M. and Harrass M., Microfibrillar Reinforced Composites from PET/PP Blends: Processing, Morphology and Mechanical Properties, *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 107-116, 2005.
4. Pegoretti A. and Penati A., Effects of Hygrothermal Aging on the Molar Mass and Thermal Properties of Recycled Poly(ethylene terephthalate) and its Short Glass Fibers Composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 233-243, 2004.
5. Biacs P., Cserhati L. and Haidekker B., Recycling of Plastics for Use in the Food Industry, *Internat. Polym. Sci. Technol.*, **25**, 17-34, 1998.
6. Pang Y.X., Jia D.M., Hu H.J., Hourston D.J. and Song M., Effects of a Compatibilizing Agent on the Morphology, Interface and Mechanical Behaviour of PP/PET Blends, *Polymer*, **41**, 357-365, 2000.
7. Dehkordi M.R., *Melt Spinning of Partially Compatible PP/PET Blend*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Iran, 1999.
8. Golmohammadi A.S., *Investigation of Effective Parameters on the Mechanical Properties of PP/PET Microfibrillar Composite*, MSc Thesis, Amir Kabir University of Technology, Iran, 2004.
9. Hassannejad M., *Investigation of Effective Parameters on Melt Spinning of Polypropylene Blend Modified by Poly(ethylene terephthalate)*, MSc Thesis, Tarbiat Modares University, Iran, 1999.
10. Lin C.W. and Lee W.L., An Investigation on the Modification of Polypropylene by Grafting of Maleic Anhydride Based on the Aspect of Adhesion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 383-387, 1998.
11. Smith D.N., Harrison L.M. and Simmons A.J., A

همان‌طور که مشاهده می‌شود برای نمونه سازگار شده حاوی PET بازیافتی، با وجود تبلور بیشتر آن، ازدیاد طول تا پارگی نسبت به نمونه سازگار شده حاوی PET خالص مقدار بیشتری را نشان می‌دهد. زیرا، با افزایش مقدار سازگارکننده تا ۵ درصد وزنی، نمونه‌های حاوی PET بازیافتی به علت زنجیره‌های کوتاه‌تر و قابلیت برهم‌کنش بیشتر با مولکولهای سازگارکننده، بازدهی بیشتری از نظر چسبندگی دو فاز در یکدیگر ایجاد می‌کنند. بنابراین، ازدیاد طول تا پارگی در نمونه افزایش می‌یابد.

نتیجه گیری

اضافه کردن ناهم‌زمان انیدریدمالئیک و پروکسید و همچنین استفاده از درصد بیشتر پروکسید به سامانه پیوندزنی PP با انیدریدمالئیک باعث افزایش درصد پیوندزنی PP می‌شود.

- Survey of Schemes in the United Kingdom Collecting Plastic Bottles for Recycling, Resources, *Conserv. Recycl.*, **25**, 17-34, 1999.
12. Matthews V., Overview of Plastics Recycling in Europe, *Plast. Rubber Compos. Proc. Appl.*, **19**, 197-204, 1993.
 13. Wser Y., Leterrier Y. and Manson J., Effect of Inclusions and Blending on the Mechanical Performance of Recycled Multilayer PP/PET/Sio_x Films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 910-918, 2000.
 14. Yoon K. H., Lee H.W. and O.Ok Park, Properties of Poly(ethylene terephthalate) and Maleic Anhydride-Grafted Polypropylene Blends by Reactive Processing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 389-39, 1998.
 15. Wang Q., Liu C. and Chen Z., Pan Milling Preparation of Polypropylene-g-Maleic Anhydride and its Compatibilizing Effect on Polyamide 6/Polypropylene Blend, *Polym. J.*, **33**, 7, 522-527, 2001.
 16. Becker D., Roeder J., Oliveira R.V.B., Soldi V. and Pires A.T.N., Blend of Thermosetting Polyurethane Waste with Polypropylene: Influence of Compatibilizing Agent on Interface Domains and Mechanical Properties, *Polym. Test.*, **22**, 225-230, 2003.
 17. Xiao W., Polypropylene/Poly(vinyl acetate) Blend Fiber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1023-1030, 1994.
 18. Li Z.M., Wei Yang W., Li L.B., Huxi B., Huang R. and Yang M.B., Morphology and Nonisothermal Crystallization of in-situ Microfibrillar PET/PP Blend Fabricated through Slit-Extrusion, Hot-stretch Quenching, *J. Polym. Sci.*, **2**, 74-385 2004.
 19. Frounchi M., Mehrabzadeh M., and Ghiaee R., Studies on Recycling of Poly(ethylene terephthalate) Beverage Bottles, *Iran Polym. J.*, **6**, 4, 269-272, 1997.
 20. Uvall J., Sellitti C., Myers C., Hiltner A. and Baer E., Interfacial Effects Produced by Crystallization of Polypropylene with Polypropylene-g-maleic anhydride Compatibilizers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 207-216, 1994.
 21. Keum J.K. and Song H.H., Thermal Deformation of Oriented Noncrystalline Poly(ethylene terephthalate) Fibers in Presence of Mesophase Structure, *Polymer*, **46**, 939-945, 2005.