

بررسی خواص مکانیکی آلیاژ پلی اتیلن سنگین و پلی اتیلن خطی سبک

Study of Mechanical Properties of HDPE/LLDPE Blend

همایون حسین خانلی، داوود امیری، مصلحت شکری آذر

پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، واحد پژوهش تکنولوژی پلیمر

دریافت: ۱۴/۷/۷۶، پذیرش: ۲۸/۱۰/۷۶

چکیده

در این مقاله اختلاط دوگانه پلی اتیلن خطی سبک و پلی اتیلن سنگین از صفر تا صد درصد از نظر خواص فیزیکی-مکانیکی نظیر استحکام کششی و ضربه ای و مقاومت در برابر پارگی و همچنین سختی بررسی شده است. خواص کششی مثل مدول، استحکام کششی در نقطه تسلیم و در نقطه پارگی و درصد ازدیاد طول در نقطه پارگی به عنوان تابعی از اجزای آلیاژ مطالعه شده است. چگونگی تغییرات این خواص در سه حالت بررسی می شود: درصد زیاد پلی اتیلن سنگین، درصد زیاد پلی اتیلن خطی سبک و حالت میانه. در دو حالت اول تغییرات این خواص نسبتاً خطی است، در حالی که در حالت سوم رفتار معکوس در تغییرات یا گاهی رفتار مخالف آنچه مورد انتظار است مشاهده می شود. توضیح و بررسی نتایج بدست آمده براساس نظریه هم بلوری و وجود قستهایی شامل شاخه پلی اتیلن خطی سبک در فاز بی شکل انجام شده است.

واژه های کلیدی: خواص مکانیکی، پلی اتیلن سنگین، پلی اتیلن خطی سبک، آلیاژ، تبلور

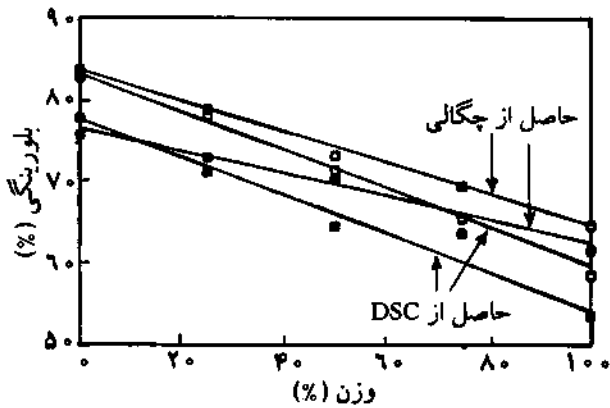
Key Words: mechanical properties, high density polyethylene, linear low density polyethylene, blend, crystallization

مقدمه

پلی اتیلن خطی سبک (LLDPE) بصورت خالص یا آلیاژ با مواد پلیمری دیگر، ماده بسیار با ارزشی است و هنوز هم کاربرد آن بصورت آلیاژ با پلی اتیلنهای دیگر روشی معمول در صنعت است. آلیاژ شدن پلی اتیلن خطی سبک با انواع دیگر پلی اتیلن، مانند پلی اتیلن سنگین (HDPE) [۱-۳]، پلی اتیلن با چگالی متوسط (MDPE) [۴،۵]، پلی اتیلن سبک (LDPE) [۴،۵] و پلی اتیلن بسیار سنگین (UHMWPE) [۶] انجام می شود، که در این آلیاژها به دلیل ایجاد پدیده هم بلوری خواص مکانیکی انواع متفاوت پلی اتیلن بهبود می یابد [۲،۴،۵،۷]. در آلیاژ شدن پلی اتیلن خطی سبک با پلی اتیلن سنگین، نسبت اختلاط روی رفتار بلورینگی اثر ویژه ای دارد. در آلیاژهای شامل فاز

غنی از پلی اتیلن سنگین افزایش بلورینگی مشاهده می شود. در آلیاژهایی که مقدار پلی اتیلن خطی سبک در آنها زیاد است با افزایش مقدار پلی اتیلن سنگین بلورینگی افزایش دائمی پیدا می کند [۷]. دلیل استفاده از پلی اتیلن خطی سبک در آلیاژهای مختلف می تواند به شرح زیر باشد:

- ۱- گر انرژی زیاد پلی اتیلن خطی سبک و حساسیت کم مذاب آن به نیروهای برشی که باعث افزایش دما و گشتاور در فرایند می شود.
 - ۲- خواص فیزیکی-مکانیکی آلیاژها که می تواند نقایص موجود در تک تک پلیمرها را از بین ببرد.
 - ۳- جنبه های اقتصادی [۸].
- برای مطالعه رفتار مذاب آلیاژهای پلی اتیلن با چگالیهای مختلف از



شکل ۲- بلورینگی برحسب ترکیب درصد LLDPE برای نمونه‌های: بطور ناگهانی سرد شده (■) و به آرامی سرد شده (□).

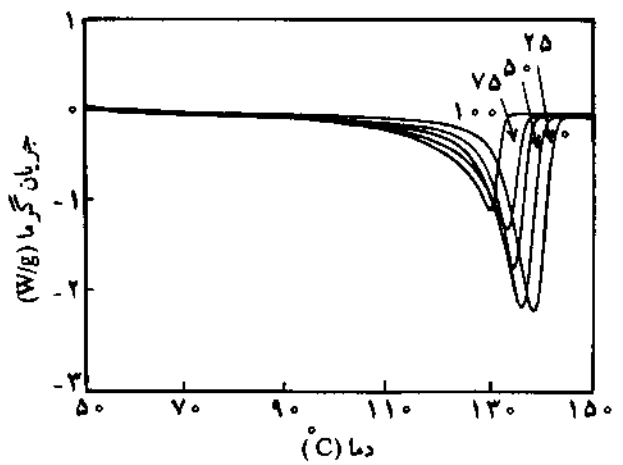
در ترکیبات غنی از LLDPE افزایش HDPE رشد را سرعت می‌بخشد، در حالی که سرعت هسته‌زایی در ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. این انحرافات در هسته‌زایی و رشد بلورها اختلافهایی را در شکل‌شناسی بلورها در نواحی مخصوص ایجاد می‌کند، که براساس آن تفاوت خواص مکانیکی در این نواحی توضیح داده می‌شود.

سرعت کم هسته‌زایی با افزایش سرعت رشد همراه است و یک شکل‌شناسی با توزیع وسیعی از اندازه گویچه‌ها را باعث می‌شود (یعنی تشکیل یکنواخت گویچه‌های خیلی کوچک یا خیلی بزرگ) که کاهش خواص مکانیکی مانند استحکام کششی و مدول در ترکیبات غنی از HDPE را با افزایش مقدار LLDPE توجیه می‌کند. به عبارت دیگر، در ترکیبات غنی از LLDPE سرعت رشد افزایش می‌یابد و به سرعت هسته‌زایی غلبه پیدا می‌کند، بطوری که بلورینگی بیشتر می‌شود. بنابراین، استحکام کششی با ازدیاد مقدار HDPE افزایش می‌یابد [۷، ۱۰].

هم بلوری دو جزء ترکیب، ممکن است برای تولید پیوندهای عرضی داخلی یا پیوندهای ظاهری در ترکیب درصدهای مشخص از آلیاژ (شکل ۲) جواب مناسبی باشد. در این شکل نشان داده می‌شود که ممکن است بخشهایی از فاز بلوری LLDPE در چندین بلور وجود داشته باشد، بنابراین روی ارتباط داخلی بلورها و کاهش بلورینگی اثر می‌گذارد. این مطلب در شکل ۳ نیز نشان داده شده است که با افزایش مقدار پلی‌اتیلن خطی سبک بلورینگی کاهش می‌یابد [۹، ۱۰].

تجربی

مواد مشخصات موادی که برای آزمایشها بکار رفتند در جدول ۱ آمده است.

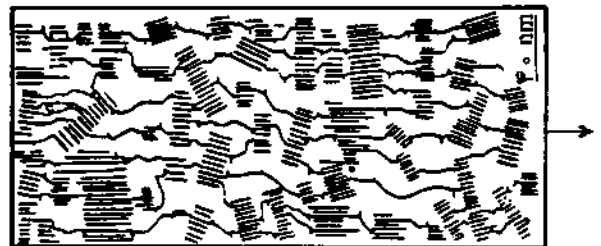


شکل ۱- گرمانگاشت DSC ترکیب درصدهای مختلف آلیاژ در حالت خنک شدن آرام.

DSC استفاده می‌شود. از شکل ۱ معلوم می‌شود که منحنی گرماده بلورینگی آلیاژ پلی‌اتیلن خطی سبک و پلی‌اتیلن سنگین تنها دارای یک پیک است و این مطلب تاییدی بر امتزاج پذیری صددرصد آلیاژهای حاصل از آلیاژسازی این دو ماده است [۹]. در این مقاله، نحوه آلیاژسازی و خواص فیزیکی-مکانیکی آلیاژهای تهیه شده از LLDPE و HDPE و تغییرات خواص ناشی از ساختار بلورینگی آلیاژ بررسی می‌شود.

اساس نظری

ایجاد هم‌بلوری در آلیاژ پلی‌اتیلن سنگین و پلی‌اتیلن خطی سبک از نتایج آزمایشهای DSC (شکل ۱) و پرتوایکس استنباط می‌شود. در تمام ترکیب درصدهای مختلف حاصل از آلیاژسازی این دو نوع پلی‌اتیلن هم‌بلوری مشاهده می‌شود که با تغییر ترکیب درصد آلیاژ، مقدار آن نیز متفاوت خواهد بود، بطوری که در ترکیب درصد غنی از HDPE با افزایش LLDPE، سرعت هسته‌زایی کاهش یافته و رشد بلورها افزایش می‌یابد.



شکل ۲- ساختار شبکه‌ای درون یک لیفچه (بخشهای خالی نواحی بی‌شکل و سربیکان جهت تنش و آرایش یافتگی را نشان می‌دهد).

تبدیل می شوند. دانه های تهیه شده با اکسترودر در آون $70^{\circ}C$ به مدت ۲ ساعت قرار می گیرند تا خشک گردند. جدول ۲ ترکیب درصد آلیاژهای مورد آزمایش را نشان می دهد.

اندازه گیری خواص

برای انجام آزمایشهای خواص، نمونه های دانه ای شکل به وسیله اکسترودر با حدیده T شکل و اکسترودر فیلم دمشی به فیلم تبدیل شدند. ضخامت فیلم تولید شده با این دو اکسترودر بترتیب 50 ± 400 و 5 ± 40 μm است. نیم رخ دما شبیه به نیم رخ دمای اکسترودر دانه ساز بکار برده شده برای اختلاط است. شرایط فرایند و خنک کردن برای تمام نمونه ها یکسان در نظر گرفته شد، اما تنشهای باقیمانده در نمونه ها ممکن است متفاوت باشد که به سینتیک هم بلوری بستگی دارد. از این رو، امکان دارد که تفاوتی در ساختار نهایی بوجود آید.

اندازه گیری خواص کششی در دمای محیط روی نوارهای بریده شده از فیلمها طبق روش ASTM D 882 انجام گرفته است. فاصله اولیه فکها 50 mm و سرعت کشش 500 mm/min بوده است. سپس از منحنی مربوط، خواص کششی (بر اساس مقدار متوسط برای ۵ نمونه) شامل مدول یانگ، استحکام در نقطه تسلیم و پارگی و درصد ازدیاد طول تا پارگی محاسبه شده است.

آزمایش استحکام ضربه ای در آلیاژهای پلی اتیلن خطی سبک و پلی اتیلن سنگین با روش ASTM D 3420 در دمای محیط انجام شده است. سر ضربه زننده به شکل نیم کره با قطر $1/27$ cm ($0/5$ in) است، بنابراین محدوده انرژی استحکام ضربه ای 30 kJ/m است.

آزمایش مقاومت در برابر پارگی در این آلیاژها با روش ASTM D 2262 در دمای محیط انجام گرفته است. در این روش، متوسط وزن مورد نیاز بر حسب گرم برای پاره کردن طول مشخصی از فیلم یا ورق نرم پلاستیکی معین می شود. نمونه ها در دو جهت طولی و عرضی مورد آزمایش قرار گرفته اند.

آزمایش سختی برای نمونه های تهیه شده طبق روش ASTM D 1415 انجام می شود و سختی سنج انتخاب شده برای آنها شور D

جدول ۲- ترکیب درصد آلیاژهای تهیه شده.

شماره نمونه	LLDPE	HDPE
۱	۱۰۰	-
۲	۹۰	۱۰
۳	۷۰	۳۰
۴	۶۰	۴۰
۵	۴۰	۶۰
۶	-	۱۰۰

جدول ۱- مشخصات مواد بکار رفته در آزمایشها.

نوع ماده	نام شرکت تولیدکننده	کد تجارتي	MFI*	چگالی (gr/cm ³)
LLDPE	پتروشیمی اراک	۲۰۰۹ AA	۱/۱۶	۰/۹۲
HDPE	لدائن عربستان	F۰۰۹۸۴	۰/۰۴	۰/۹۴۸

* دمای آزمایش $190^{\circ}C$ و وزنه $2/160$ kg بکار برده شده است.

دستگاهها

در این پژوهش از دستگاههای زیر برای تهیه نمونه ها استفاده شده است:

۱- اکسترودر دانه ساز از نوع EA-40 دارای حدیده میله ای با چهار سوراخ به قطر 3 mm و پیچ از نوع تنظیمی به قطر 40 mm و $L/D = 26$

۲- آون گرمایی با سیستم چرخش هوا تا محدوده دمای $300^{\circ}C$.

۳- اکسترودر فیلم دمشی برای تولید فیلم دو لایه از نوع EA-40 دارای حدیده حلزونی با شکافی به عرض $1/1$ mm و قطر 50 mm (پیچ دستگاه از نوع تنظیمی بوده که قطر آن 40 mm و $L/D = 26$ است).

۴- اکسترودر با حدیده T شکل دارای حدیده ریخته گری با عرض شکاف 150 mm و دهانه شکاف صفر تا 2 mm و با پیچی از نوع تنظیمی به قطر 20 mm و $L/D = 24$ برای تولید فیلم تک لایه از نوع EA-20.

۵- دستگاه اندازه گیری خواص کششی ساخت اینسترون مدل ۱۱۲۲.

۶- دستگاههای اندازه گیری استحکام کششی و مقاومت در برابر پارگی ساخت شرکت سیساکوشی ژاپنی.

۷- سختی سنج زوئیچک مدل ۷۲۰۳.

یادآور می شود که برای انجام آزمایشهای خواص مکانیکی از روشهای استاندارد ASTM استفاده شده است.

روشها

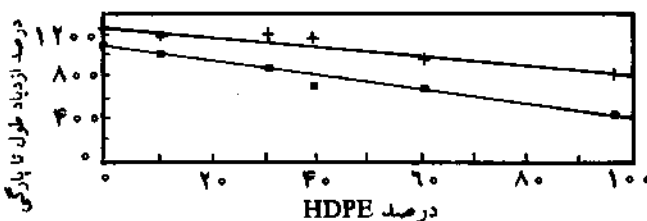
تهیه آلیاژها

آلیاژسازی دانه های پلی اتیلن سنگین و پلی اتیلن خطی سبک (که قبل از ورود به صورت خشک و بطور دستی با یکدیگر مخلوط شده اند) به کمک اکسترودر دانه ساز تک پیچ انجام می شود. دما در قسمت تغذیه و قسمت فشار دهنده (انتقال فاز جامد به مذاب) $190^{\circ}C$ ، در قسمت تنظیم یا پمپاژ و همچنین یکنواخت کننده $200^{\circ}C$ و در قسمت حدیده اکسترودر $210^{\circ}C$ است. سرعت پیچ حدود $40-30$ rpm بوده و دمای حمام آب، که مواد اکسترودر شده در آن قرار گرفته و شکل می گیرند، حدود $30^{\circ}C$ است که مواد خروجی میله ای شکل به دانه

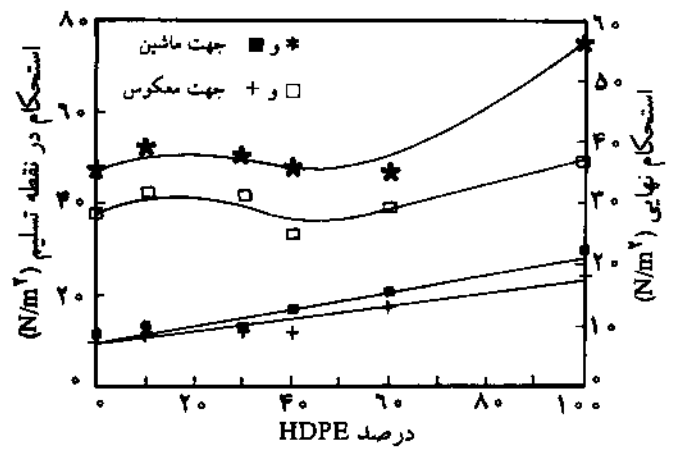
سپس با افزایش بیشتر HDPE دوباره زیاد می‌شود. این رفتار به پدیده هم‌بلوری بین این دو ارتباط پیدا می‌کند.

در فاز غنی از پلی‌اتیلن خطی سبک (مقدار پلی‌اتیلن سنگین برابر است با ۳۰-۵۰ درصد) با افزایش پلی‌اتیلن سنگین بلورینگی زیاد می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت هسته‌زایی زیاد و سرعت رشد کم می‌شود. این امر باعث افزایش استحکام و مدول خواهد شد. در ناحیه میانه (مقدار HDPE برابر است با ۶۰-۳۰ درصد) با افزایش HDPE استحکام کششی و مدول کاهش می‌یابد که تصور می‌شود از پهن شدن اندازه توزیع بلورها باشد، در حالی که بلورینگی افزایش پیدا می‌کند. توجه این رفتار چنین است که در این ناحیه سرعت هسته‌زایی کاهش پیدا کرده و سرعت رشد افزایش می‌یابد، در نتیجه بلورهای بزرگتری ایجاد می‌شود که باعث تضعیف این خواص می‌شوند. چون، هرچه بلور کوچکتر باشد اتصالات فیزیکی بیشتر می‌شود و استحکام افزایش می‌یابد. سرانجام، استحکام و مدول در فاز غنی از HDPE (مقدار HDPE ۱۰۰-۶۰ درصد) بیشتر شده که به ازدیاد توزیع اندازه بلورها نسبت داده می‌شود. به عبارت دیگر، سرعت هسته‌زایی در این ناحیه زیاد و سرعت رشد کم می‌شود. این تغییرات در توزیع اندازه ذرات بلورها را می‌توان از طریق پرتوایکس بررسی کرد.

در منحنی مربوط به ازدیاد طول (شکل ۶) مشاهده می‌شود که با افزایش پلی‌اتیلن سنگین ازدیاد طول کاهش می‌یابد. پلی‌اتیلن خطی سبک نسبت به پلی‌اتیلن سنگین ازدیاد طول بیشتری را نشان می‌دهد، زیرا بلورینگی HDPE نسبت به LLDPE بیشتر است، یا به عبارتی تقویت بیشتر استحکام کششی موجب ازدیاد طول کمتر خواهد شد. در آلیاژ این دو ترکیب، گیرافتادن بخشهای مولکولی در هم بلورها بخشهایی از پلی‌اتیلن خطی سبک با طول بسیار کوچک در نواحی بی‌شکل باقی می‌گذارد که این می‌تواند دلیلی برای کاهش ازدیاد طول آلیاژ در نقطه پارگی نسبت به LLDPE خالص باشد. مقدار کمتر ازدیاد طول تا پارگی آلیاژ نسبت به پلی‌اتیلن خطی سبک خالص به این دلیل است که قسمت اصلی LLDPE در نواحی هم‌بلورها گیر افتاده و نواحی مرزی بلور و بی‌شکل هیچ انحراف ویژه‌ای را از ازدیاد طول تا پارگی به



شکل ۶ - تغییرات درصد ازدیاد طول تا پارگی فیلم در برابر درصد های وزنی مختلف HDPE.



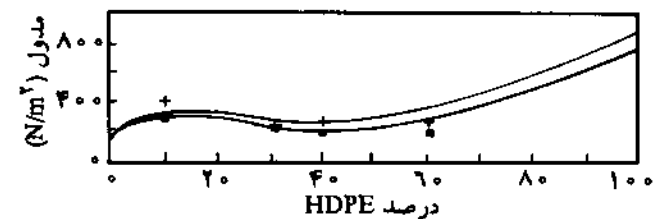
شکل ۴ - تغییرات استحکامهای نهایی و در نقطه تسلیم فیلمها با درصد های وزنی مختلف HDPE.

است. این آزمایش بر مبنای نفوذ یک سوزن با سطح مقطع مشخص تحت نیرو و شرایط ویژه است. مقدار سختی نمونه وابستگی معکوس با مقدار نفوذ سوزن داشته که خود به مدول الاستیک و رفتار ویسکوالاستیک مواد بستگی دارد. شکل سوزن و نیروی بکار رفته روی نتایج آزمایش موثر است.

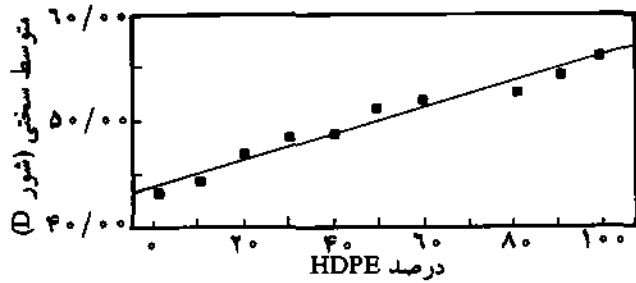
نتایج و بحث

خواص کششی

منحنیهای استحکام کششی و مدول آلیاژ LLDPE/HDPE در ترکیب درصد های متفاوت و در حالت خالص در شکل های ۴ و ۵ نشان دهنده تغییرات نظامدار با نسبت اختلاط است. تنش تسلیم برای پلی‌اتیلن سنگین بیشترین مقدار و برای پلی‌اتیلن خطی سبک کمترین مقدار است و بطور خطی با ترکیب درصد تغییر می‌کند. در این شکلها استحکام نهایی و مدول، تغییرات غیر خطی نشان می‌دهند، بطوری که در ابتدا با افزودن HDPE این خواص افزایش داشته و پس از آن کاهش می‌یابد و



شکل ۵ - تغییرات مدول فیلم در برابر درصد های وزنی مختلف HDPE.



شکل ۹- نتایج آزمون سختی شور D آلیاژ در برابر درصد وزنی HDPE

برابر پارگی تقریباً ثابت است که می‌تواند به دلیل بیشتر بودن فازی شکل و در هم رفتگی زنجیرها باشد. در حالی که با افزایش مقدار پلی اتیلن سنگین مقاومت در برابر پارگی کمتر می‌شود. زیرا، در این ناحیه درصد بلور بیشتر بوده و انعطاف پذیری زیادی وجود ندارند، در نتیجه مقاومت در برابر پارگی کاهش می‌یابد.

در آزمایش سختی، همان‌گونه که در شکل ۹ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار HDPE سختی آلیاژ افزایش می‌یابد که می‌تواند به دلیل افزایش درصد بلور در آلیاژ باشد [۷، ۱۰].

نتیجه‌گیری

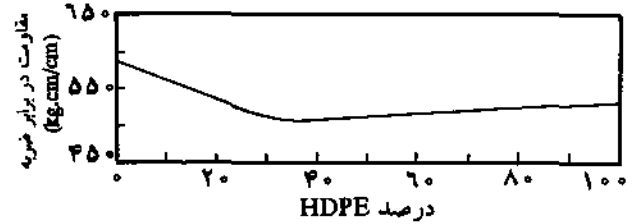
خواص مختلف آلیاژهای HDPE/LLDPE با نسبت اختلاط تغییر می‌کند و انحرافات در تغییر شکل‌های بزرگ (یعنی شکست) غیر خطی و در تغییر شکل‌های کوچک (یعنی تسلیم) خطی است که همه این رفتارها از هم بلور شدن و وابستگی آن به نسبت اختلاط حاصل می‌شود. از تغییرات غیر خطی خواص، رفتارهای جداگانه‌ای در سه قسمت از ترکیب درصدها مشاهده می‌شود:

۱- فاز غنی از HDPE (یعنی ۰-۳۰ درصد LLDPE)،

۲- فاز غنی از LLDPE (یعنی ۷۰-۱۰۰ درصد LLDPE) و

۳- ناحیه میانه (یعنی ۳۰-۶۰ درصد LLDPE).

انحرافات خواص در قسمتهای ۱ و ۲ غیر یکنواخت و دور از انتظار است، در حالی که انحرافات در ناحیه وسط یکنواخت است، بدین معنی که با افزایش جزئی که استحکام و مدول کمتری دارد (LLDPE)، استحکام کششی نهایی و مدول کششی افزایش نشان می‌دهد که این رفتار به گیرافتادن بخشی از پلی اتیلن خطی سبک در هم بلوری با پلی اتیلن سنگین نسبت داده می‌شود. هم بلوری موجب می‌شود که بخش‌های آزاد پلی اتیلن خطی سبک با طول کوچکتر در نواحی بی‌شکل نگه‌داشته شود و این دلیل انحراف خواص در تغییر شکل‌های کم نسبت به تغییر شکل‌های بزرگ است. علاوه بر این، تغییرات شکل‌شناسی فاز هم بلور

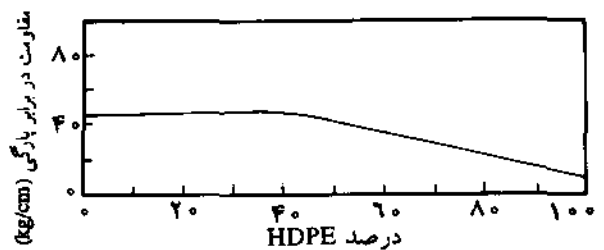


شکل ۷- تغییرات استحکام ضربه‌ای فیلم در برابر درصدهای وزنی مختلف HDPE.

عنوان تابعی از مقدار پلی اتیلن خطی سبک ایجاد نمی‌کند. در انجام آزمایشها مشاهده می‌شود که ازدیاد طول در نقطه تسلیم نیز با افزایش پلی اتیلن خطی سبک افزایش می‌یابد که این امر ممکن است به دلیل وجود واحدهای کومونومر در LLDPE باشد که افزایش حجم آزاد را در آلیاژ باعث می‌شود. بنابراین، انعطاف پذیری و ازدیاد طول افزایش می‌یابد.

در آزمایش استحکام ضربه‌ای، همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، از پلی اتیلن سنگین خالص تا میزان ۴۰ درصد پلی اتیلن خطی سبک کاهش تقریباً خطی مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار پلی اتیلن خطی سبک استحکام ضربه‌ای بطور خطی تا ترکیب درصد LLDPE خالص افزایش می‌یابد که این مورد می‌تواند به تغییرات در نواحی بی‌شکل آلیاژ نسبت داده شود. در فاز غنی از HDPE اندازه بلورها کوچکتر و سطح مشترک آنها بیشتر است که می‌تواند استحکام ضربه‌ای بیشتری را با افزایش HDPE باعث شود. اما در ناحیه میانه (حدود ۴۰-۶۰ درصد از LLDPE) اندازه بلورها بزرگتر می‌شود و چسبندگی بین سطوح مشترک بی‌شکل و بلور ضعیف است که باعث استحکام ضربه‌ای کمتری می‌شود. از این ناحیه تا پلی اتیلن خطی سبک خالص به دلیل افزایش ناحیه بی‌شکل و در هم رفتگی این نواحی دوباره استحکام ضربه‌ای افزایش می‌یابد.

در آزمایش مقاومت در برابر پارگی همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در درصدهای زیاد پلی اتیلن خطی سبک مقاومت در



شکل ۸- مقاومت در برابر پارگی فیلم در برابر درصد وزنی HDPE.

شده باعث تغییرات یکنواخت خواص می شود.

مراجع

- 869, 1981.
- 5 Donatelli A. A.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **23**, 3071, 1979.
- 6 Vadhar P. and Kyu T.; *Polym. Eng. Sci.*; **27**, 202, 1987.
- 7 Gupta A. K., Rana S. K. and Deopura B. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 719, 1992.
- 8 Hamielec L. A.; *Polym. Eng. Sci.*; **26**, 111, 1986.
- 9 Zhou Z., Lu X. and Brown N.; *Polymer*; **34**, 12, 2520-23, 1993.
- 10 Gupta A. K., Rana S. K. and Deopura B. L.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **46**, 99-108, 1992.

- 1 Sakellarides S. L. and Mchaugh A. V.; *Polym. Eng. Sci.*; **25**, 1179, 1988.
- 2 Hu S. R., Kyu T. and Stein R. S.; *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*; **25**, 71, 1978.
- 3 Farr M. P. and Harrison I. R.; *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.*; **31**, 1, 257, 1990.
- 4 Shishesaz M. R. and Donatelli A. A.; *Polym. Eng. Sci.*; **21**,