

اثر مقدار موم بر خواص فیزیکی پلی اتیلن سنگین

Effect of Wax Content on Physical Properties of HDPE

جعفر فیروزی، علی اکبر یوسفی*، امیر ارشاد لنگرودی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۴/۲۴، پذیرش: ۸۳/۳/۳۱

چکیده

در این پژوهش، خواص فیزیکی پلی اتیلن سنگین مانند درجه بلورینگی و نقطه نرمی و خواص فیزیکی آمیخته پلی اتیلن سنگین با پارافین موم بررسی شده است. در گرمانگاشت DSC دو پیک مجزای گرماگیر و گرماده مشاهده می شود. پیک گرماگیر برای پلی اتیلن تیز و برای پارافین موم پهن است. تغییرات درصد و ضخامت بلور به نقش موم در هنگام تبلور نسبت داده شده است. در بررسی اثر مقدار موم بر رئولوژی آمیخته ها، مشاهده شد که آمیخته ها رفتار شبه پلاستیک نشان می دهند و با افزایش مقدار موم گرانشی سیستم در سرعت های برش زیاد کاهش می یابد. مقاومت ضربه و نقطه نرمی آمیخته با افزایش مقدار موم کاهش می یابد که این امر به دلیل کم بودن استحکام پارافین موم است. در بررسی هایی که روی اثر موم بر مقدار جمع شدگی خطی آمیخته ها انجام شد، مشاهده شد که با افزایش مقدار موم درصد جمع شدگی خطی کاهش می یابد.

واژه های کلیدی

پلی اتیلن سنگین،
تجزیه گرمایی، رئولوژی،
خواص فیزیکی، موم

مقدمه

مهمترین کاربردهای آمیخته های موم - پلی اتیلن استفاده از آنها به عنوان پیوند دهنده در قالبگیری تزریقی پودر (powder injection molding, PIM) است. این روش برای ساخت قطعات فلزی با ابعاد کوچک، ظریف و دارای چگالی زیاد بکار می رود که در مقایسه با روش های ریخته گری و

تهیه آمیخته های پلیمری به عنوان روشی تجاری برای ساخت پلیمرهای جدید در سال های اخیر رشد فزاینده ای داشته است. از دلایل توجه به آمیخته های پلیمرها می توان به وقت گیر و هزینه بر بودن روش های سنتزی برای تولید پلیمرهای جدید اشاره کرد [۱،۲]. یکی از

Key Words

high density polyethylene,
thermal analysis, rheology,
physical properties, wax

برگچه متبلور می شوند. در نتیجه، هیچ ارتباطی بین برگچه ها ایجاد نمی شود و به دلیل کم بودن جرم مولکولی درهم رفتگی فیزیکی نیز وجود ندارد. این عوامل سبب تضعیف خواص فیزیکی - مکانیکی پارافین ها در مقایسه با پلی اتیلن می شود [۶].

از طرفی گرانیوی زیاد پلی اتیلن، استفاده از آن را به عنوان پیونددهنده در PIM محدود می کند. شباهت ساختار شیمیایی موم ها با پلی اتیلن، آمیخته های پلی اتیلن - موم را برای کاهش گرانیوی به عنوان اولین انتخاب مطرح می کند. کارهای پژوهشی زیادی روی این نوع آمیخته ها انجام شده است [۷-۱۱]. تمامی این مطالعات کاهش چشمگیر گرانیوی پلی اتیلن های مختلف را در مجاورت انواع موم نشان می دهد. با وجود این، اثر موم روی خواص فیزیکی غیر رئولوژیکی پلی اتیلن کاملاً مطالعه نشده است. بررسی های محدودی روی خواص فیزیکی موم ها انجام شده است [۱۲]. در بررسی قابلیت انبساط مواد بلوری مشاهده شده است که این مواد با گرمادهی تا دمای ذوب دارای انبساط خیلی کمی هستند و با رسیدن به دمای ذوب، انبساط سریعی رخ می دهد، تا این که ذوب کامل انجام شود. پس از ذوب شدن سرعت انبساط کاهش می یابد و منحنی انبساط به ناحیه مسطح (پلاتو) می رسد. با کاهش بلورینگی مواد، زاویه منحنی انبساط در برابر دما کاهش می یابد [۱۲]. بنابراین، برای مواد با درصد بلورینگی زیاد انبساط و جمع شدگی خطی نسبت به مواد بی شکل بیشتر خواهد بود که این امر ناشی از انباشتی است که در ساختار بلوری نسبت به ساختار بی شکل اتفاق می افتد.

در این مقاله، اثر موم روی خواص و ساختار فیزیکی پلی اتیلن سنگین (هر دو از منابع داخل کشور) و ویژگی های جریان آمیخته های حاصل با هدف کاربرد نهایی آن در فرایند قالبگیری تزریقی پودرهای سرامیکی و فلزی بررسی می شود.

تجربی

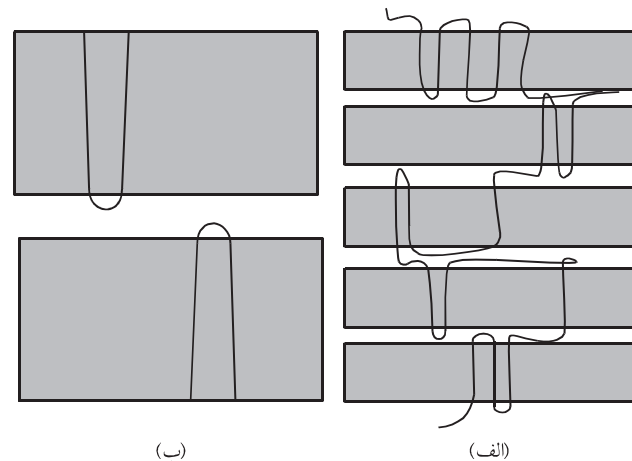
مواد

مواد بکار رفته در این پژوهش عبارتند از: پلی اتیلن سنگین رده ۵۲۱۸ با ضریب جریان ۱۸ و چگالی 0.952 g/cm^3 ساخت شرکت پتروشیمی تبریز و پارافین موم صنعتی ساخت داخل با چگالی 0.89 g/cm^3 .

دستگاه ها

در این پژوهش برای اختلاط آمیخته ها از مخلوط کنی با سرعت برش زیاد متشکل از سیستم ۶۰۰۰ Polytron مجهز به همزن مکانیکی، برای تجزیه گرمایی نمونه ها و تعیین درصد بلورینگی از دستگاه گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت پلیمر لاب انگلستان و برای

ماشینکاری اقتصادی تر است [۳]. خوراک PIM باید در دمای فراورش دارای گرانیوی کم (10^4 Pa.s) و نقطه نرمی زیاد باشد تا در مرحله پیوندزدایی، قطعات شکل اولیه خود را حفظ کند. موم ها (از جمله پارافین موم) بطور گسترده ای در کاهش گرانیوی پیونددهنده در PIM بکار برده شده اند [۴-۱]. پارافین ها، هیدروکربن های ۲۵ تا ۵۰ کربنی را در بر می گیرند. تجزیه گرمایی پارافین ها نشان می دهد که دو انتقال در ذوب پارافین ها وجود دارد. انتقال دمای پایین که به انتقال درجه اول معروف است و به تغییرات ابعادی سلول واحد بلور پارافین موم مربوط می شود. انتقال دمای بالا که به انتقال درجه دوم معروف است و مربوط به تغییر ارترومبیک به ساختار شبکه ای هگزاگونال است [۵]. پارافین ها مواد نیمه بلوری اند که خواص مکانیکی آن همانند پلیمرهای گرمانرم به وسیله نوع و درصد بلور کنترل می شود. استفاده از موم در تهیه خوراک PIM با وجود داشتن مزیت، معایبی نیز دارد. از جمله این معایب می توان به ضعف خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته اشاره کرد. از این رو، ضروری است اثر موم بر خواص آمیخته بررسی شود. ضعف خواص فیزیکی - مکانیکی پارافین ها در مقایسه با پلی اولفین ها بطور عمده از اختلاف جرم مولکولی آنها ناشی می شود. همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود، برگچه های (lamella) بلور پلی اتیلن با مولکول هایی که در ناحیه بی شکل قرار دارند و به مولکول های گره ای (tie molecules) معروفند، با یکدیگر مرتبط می شوند. این ارتباط بین برگچه ها و همچنین درهم رفتگی مولکول های با جرم مولکولی زیاد در نواحی بی شکل در مقیاس ماکروسکوپی سبب تقویت خواص فیزیکی - مکانیکی پلیمرها در مقایسه با مولکول های کوچکتر از همان نوع می شود. اما زنجیرهای پارافین به دلیل کوتاهاتر بودن، بطور عمده در یک



شکل ۱ - نحوه ارتباط بین برگچه های بلوری: (الف) در پلی اتیلن و (ب) در پارافین.

جدول ۱ - درصد مواد بکار رفته در فرمولبندی آمیخته‌ها.

مواد		نمونه				
B۵	B۴	B۳	B۲	B۱		
۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۴۵	پلی اتیلن ۵۲۱۸ (%)	
۹۰	۸۰	۷۰	۶۰	۵۵	پارافین موم (%)	

در این معادله ΔH_m آنتالپی ذوب بلور آمیخته است که از منحنی ذوب DSC بدست می‌آید و بر مقدار آنتالپی ذوب پلی اتیلن با میزان بلور صد درصد (ΔH_m°) تقسیم می‌شود. ضخامت بلورها از معادله تامپسون - گیس به شکل زیر محاسبه می‌شود [۶]:

$$T_m = T_m^\circ \left(1 - \frac{2\sigma}{\rho_c L_c \Delta H_m^\circ}\right) \quad (2)$$

در این معادله σ انرژی آزاد سطح بر گجه (90 mJ/m^2) ، ρ_c چگالی پلی اتیلن صد درصد بلوری (1000 kg/m^3) ، T_m° دمای ذوب بلور (415K) ، L_c ضخامت بلور [۶] و ΔH_m° آنتالپی ذوب پلی اتیلن صد درصد بلوری $(68/5 \text{ cal/g})$ است [۱۳].

رنولوژی

برای بررسی اثر مقدار موم بر نحوه جریان پلی اتیلن از رئومتر موین با قطر موین $1/53 \text{ mm}$ و نسبت طول به قطر 36 در دمای 170°C استفاده شد. برای هواگیری بعد از رسیدن دمای دستگاه به دمای ذوب، مقداری از مواد را در کمترین سرعت حرکت با فشار پیستون از قالب خارج کرده و هواگیری انجام شد. در شش سرعت مختلف پیستون، که معادل شش سرعت برش مختلف است، گرانیوی نمونه‌ها پس از انجام اصلاح رابینوویچ به کمک نرم افزار دستگاه، محاسبه و اندازه گیری شد [۱۴].

نقطه نرمی، مقاومت ضربه و جمع شدگی خطی

برای بدست آوردن مقادیر مقاومت ضربه از استاندارد ASTM D ۱۵۲۵، برای اندازه گیری نقطه نرمی از استاندارد ASTM D ۳۶ و برای بررسی مقدار جمع شدگی خطی از استاندارد ASTM D ۲۵۶۶ استفاده شد. در آزمون ضربه از قالب شکافدار استاندارد برای تهیه نمونه‌ها استفاده شد. برای اندازه گیری نقطه نرمی نمونه، مخلوط موم و پلی اتیلن در دو حلقه مسی قالبگیری می‌شود. سپس، دمای محلول درون حمام (گلیسرین) را در 30°C ثابت کرده و نمونه در حمام قرار می‌گیرد، سپس محلول درون حمام با سرعت گرمایش 5°C/min گرم می‌شود. دمایی که در آن نمونه جاری می‌شود و ساچمه روی نمونه از حلقه می‌گذرد و انتهای مجموعه

بررسی خواص رئولوژیکی از رئومتر موین (capillary rheometer) ساخت شرکت اینسترون مدل ۳۲۱۱ استفاده شده است.

روش‌ها

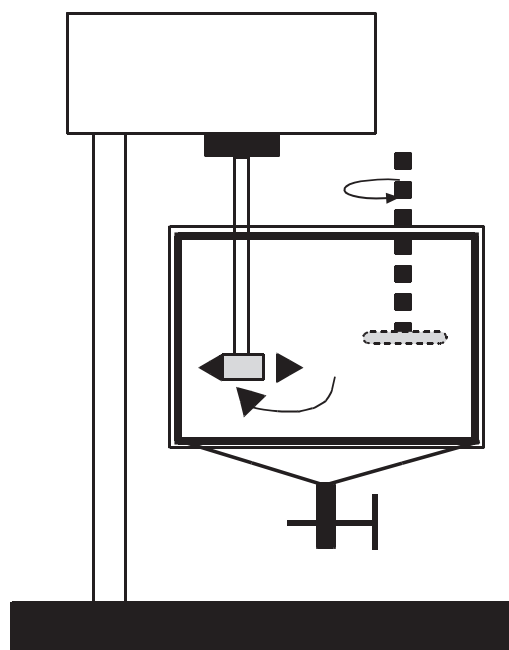
آمیخته‌سازی

آمیخته‌ها در اتاقک گرمایی دو جداره مجهز به مخلوط کن برش بالا با سرعت 6000 rpm و همزنی مکانیکی در دمای 170°C مخلوط شدند. ابتدا موم در داخل محفظه ذوب شد، سپس مقدار پلی اتیلن لازم آرام آرام در حال همزدن به آن اضافه شد. در انتها آمیخته‌ها از محفظه اختلاط به داخل ظرف نگهداری منتقل شده و تا دمای محیط سرد شدند. در شکل ۲ نمای ساده این وسیله و در جدول ۱ درصد اجزا در فرمولبندی آمیخته‌ها نشان داده شده است.

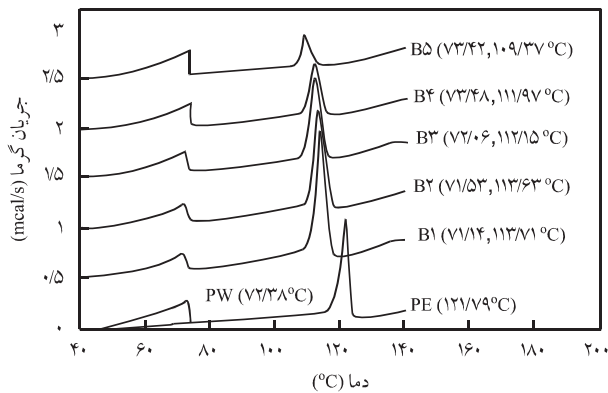
تجزیه گرمایی

درصد بلورینگی، دماهای ذوب و بلورینگی مواد اولیه و آمیخته‌های آنها با دستگاه DSC بدست آمد. در این آزمون ابتدا، نمونه‌ها به مقدار تقریبی 3 mg در ظرف DSC قرار داده شد، سپس دما با سرعت گرمایش 10°C/min از دمای محیط به 150°C افزایش یافت و با همین سرعت، عمل سرمایش تا دمای محیط انجام شد. مقادیر درصد بلور در آمیخته‌ها از معادله زیر محاسبه شد [۲]:

$$\% X = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^\circ} \times 100 \quad (1)$$



شکل ۲ - نمای ساده اتاقک گرمایی با مخلوط کن برش بالا.



شکل ۴ - گرمانگاشت DSC برای آمیخته‌های مختلف (دمای تبلور).

و این که نفوذ بخش‌های مختلف زنجیر پلی اتیلن به سمت جبهه بلور با وجود مولکول‌های کوچک و مایع موم تسهیل می‌شود، افزایش درصد بلورینگی فاز پلی اتیلن منطقی است. ولی، کاهش آن در غلظت بسیار زیاد موم را می‌توان به کاهش شدید ضخامت بلور نسبت داد. این داده‌ها نشان می‌دهد که در آمیخته B5 ضخامت بلور به حداقل بحرانی آن نزدیک شده است. در واقع با وجود درصد زیادی از موم (۹۰ درصد) برخی از بخش‌های پلی اتیلن که در غلظت‌های کمتر موم قادر به هسته‌گذاری و رشد بلور بودند، قابلیت تشکیل هسته بحرانی اولیه بلور را از دست می‌دهند. این نتایج با داده‌های رئولوژیکی (شکل‌های ۶ و ۷) که نشان دهنده کاهش گرانیوی آمیخته در حضور موم است، مطابقت دارد. کاهش گرانیوی بخش مذاب یک سیستم در حال تبلور باعث تسریع نفوذ بخش‌های متبلور شونده به سوی جبهه بلور می‌شود. سرعت کلی تبلور $(\dot{\omega}_c)$ از معادله زیر بدست می‌آید [۶]:

$$\dot{\omega}_c = C \exp\left(-\frac{U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{T_c(T_m - T_c)}\right) \quad (4)$$

جدول ۲ - نتایج بدست آمده از نمودارهای DSC.

X (%)	L_c (mm)	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (mcal/mg)	ΔH_m (mcal/mg)	نمونه
۴۴/۴۴	۲۹/۶۱	۱۲۱/۷۹	۱۳۳/۳۹	۳۳/۲۱	۳۰/۴۴	PE
۴۱/۶۸	۲۰/۲۲	۱۱۳/۷۱	۱۲۹/۳۹	۲۹/۷۱	۲۸/۵۵	B1
۴۱/۶۴	۱۷/۷۳	۱۱۳/۶۳	۱۲۷/۶۲	۲۸/۴۸	۲۸/۵۲	B2
۴۷/۲۰	۱۴/۴۲	۱۱۲/۱۵	۱۲۴/۳۳	۲۸/۵۰	۳۲/۳۳	B3
۵۳/۶۵	۱۳/۵۶	۱۱۱/۹۷	۱۲۲/۳۲	۳۱/۲۰	۳۴/۷۰	B4
۵۰/۶۵	۱۲/۶۲	۱۰۹/۳۷	۱۲۲/۳۲	۳۴/۶۰	۳۶/۷۵	B5
۳۳/۳۲	۳/۸۴	۷۲/۳۸	۷۴/۲۳	۱۵/۴۶	۲۲/۸۳	PW

دستگاه را لمس می‌کند، به عنوان نقطه نرمی نمونه گزارش می‌شود. برای بررسی مقدار جمع شدگی خطی آمیخته‌ها از قالب استاندارد به شکل نیمه استوانه استفاده شده است. برای این کار قالب را درون آن در دمای ذوب آمیخته قرار داده و تالبه آن از آمیزه مذاب پر می‌شود و در دمای محیط سرد می‌شود. بعد از یک ساعت (که نمونه و قالب کاملاً سرد شد) نمونه را از قالب خارج کرده و به کمک معادله زیر مقدار جمع شدگی خطی محاسبه می‌شود:

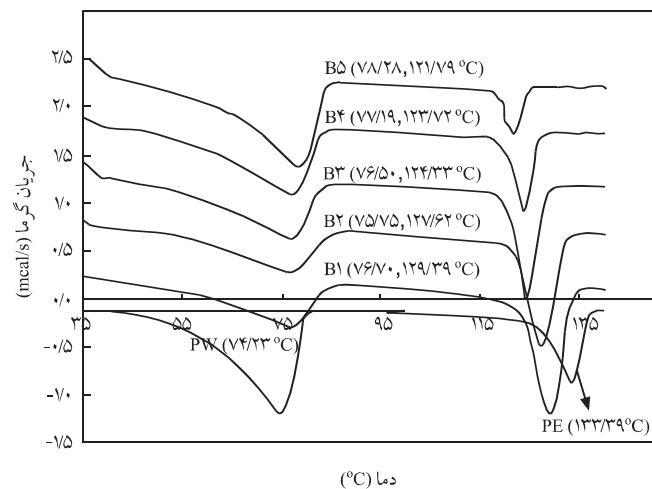
$$\text{درصد جمع شدگی} = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

که در آن ΔL تفاوت طول بین قالب و قطعه بعد از سرد شدن و L_0 طول قالب است.

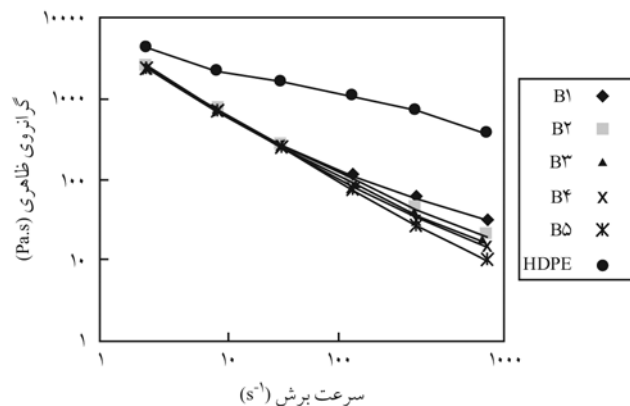
نتایج و بحث

تغییرات درصد و ساختار بلوری پلی اتیلن

شکل‌های ۳ و ۴ به ترتیب گرمانگاشت‌های DSC ذوب و بلورینگی را برای پلی اتیلن، پارافین موم و آمیخته آنها نشان می‌دهد. اطلاعات عددی بدست آمده از DSC نمونه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار موم دمای ذوب و ضخامت بلور پلی اتیلن روند کاهشی دارد، ولی خواص موم تغییر محسوسی نمی‌کند. در مورد درصد بلورینگی فاز پلی اتیلن نیز ملاحظه می‌شود که در غلظت‌های زیر ۸۰ درصد موم، روند افزایشی دارد و پس از آن به دلیل کاهش شدید نسبت پلی اتیلن به موم، کاهش می‌یابد. از آنجا که در هنگام سرد شدن و تبلور پلی اتیلن در نزدیکی دمای 130°C ، موم هنوز مایع است



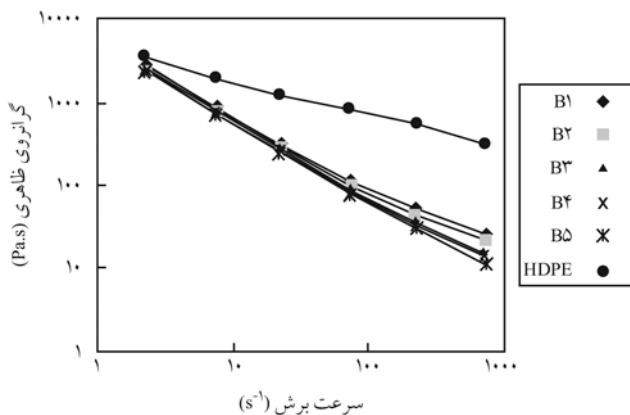
شکل ۳ - گرمانگاشت DSC برای آمیخته‌های مختلف (دمای ذوب).



شکل ۶ - نمودار جریان پلی اتیلن و آمیخته های آن در دمای ۱۵۰°C

میزان شاخه‌ای بودن زنجیرها، پلی اتیلن سنگین مورد مطالعه به دلیل داشتن وزن مولکولی و زنجیرهای شاخه‌ای کم دارای گرانروی کمی است. پارافین نیز به دلیل زنجیرهای بسیار کوتاهی که دارد گرانروی فوق العاده کمی را نشان می‌دهد. مکانیسم کاهش گرانروی به کمک مواد کاهنده گرانروی عبارتند از مکانیسم شکست همچسبی در لایه روان کننده و شکست چسبندگی در سطح مشترک بین لایه روان کننده و پیستون [۱۶] است. آمیخته‌های پلیمری معمولاً شامل جزئی با انرژی سطحی کم (مثل موم) و پلیمر گرمانرم هستند. افت گرانروی موقعی اتفاق می‌افتد که جزء با انرژی سطحی کم، گرانروی کمتری از جزء گرمانرم داشته باشد. در این شرایط، لایه‌ای روان کننده از جزء با انرژی سطحی کم، روی سطح دیواره قالب از طریق مکانیسم مهاجرت تشکیل می‌شود که دلیل آن تمایل مواد با گرانروی زیاد به قرار گرفتن در محل‌های با برش کم است [۱۷].

شکل‌های ۶ و ۷ نمودارهای جریان آمیخته‌های مختلف را در دو دمای ۱۵۰°C و ۱۷۰°C نشان می‌دهد. از مقایسه دو نمودار چنین استنباط

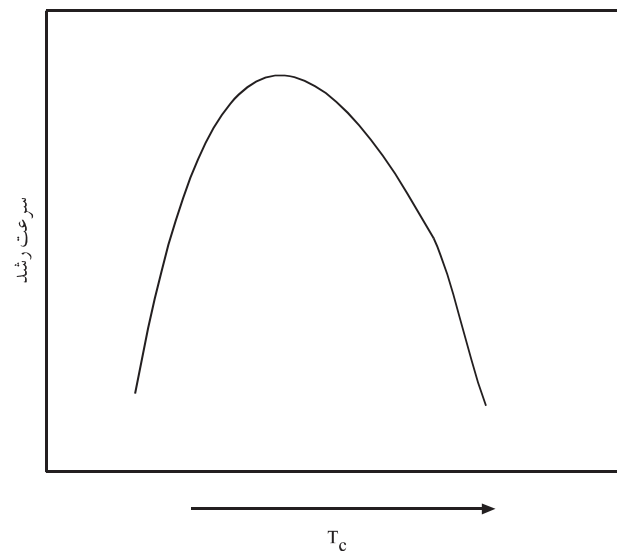


شکل ۷ - نمودار جریان پلی اتیلن و آمیخته های آن در دمای ۱۷۰°C

در این معادله C ثابت سرعت بوده و به انعطاف پذیری زنجیر بستگی دارد، U^* ثابت انرژی، R ثابت گازها، T_∞ دمایی که در آن تحرک بخش‌های پلیمر متوقف می‌شود، T_m^0 دمای ذوب تعادلی بلور پلیمر و K_g ثابت سینتیکی هسته گذاری نوع دوم است. اولین عبارت نمایی نشان دهنده وابستگی دمایی سرعت انتقال کوتاه‌برد بخش‌های متبلور شونده طبق نظریه WLF است. دومین عبارت نمایی وابستگی دمایی هسته گذاری نوع دوم را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود افزایش سرعت انتقال بخش‌هایی از زنجیر که با وجود موم مذاب تسهیل می‌شود، اولین عبارت نمایی را بزرگتر کرده و سرعت تبلور را افزایش می‌دهد. با توجه به کاهش ضخامت بلور می‌توان نتیجه‌گیری کرد که اندازه بلور بحرانی با افزایش درصد موم کاهش می‌یابد. از این رو، موقعیتهای کوچکتر و بیشتری قابلیت هسته گذاری و تبلور پیدا می‌کنند. پس هر دو عبارت باعث افزایش سرعت و در نتیجه افزایش درصد بلورینگی می‌شوند. در درصد‌های بسیار زیاد، این موقعیت‌ها از مقدار بحرانی تشکیل بلور کوچکتر شده و درصد بلورینگی کاهش می‌یابد. این مشاهدات با نتایج گزارش شده در منابع که سرعت رشد بلور با افزایش ضخامت بلور به مقدار حداکثری رسیده و سپس کاهش می‌یابد، مطابقت دارد [۱۵]. این تغییرات بطور طرح وار در شکل ۵ نشان داده شده است.

رئولوژی، نقطه نرمی، مقاومت ضربه و جمع شدگی

پارامترهای مهم در نحوه جریان پلی اولفین‌ها عبارتند از وزن مولکولی و



شکل ۵ - تغییرات سرعت رشد بلور با دمای تبلور (ضخامت بلور) [۱۵، ۶].

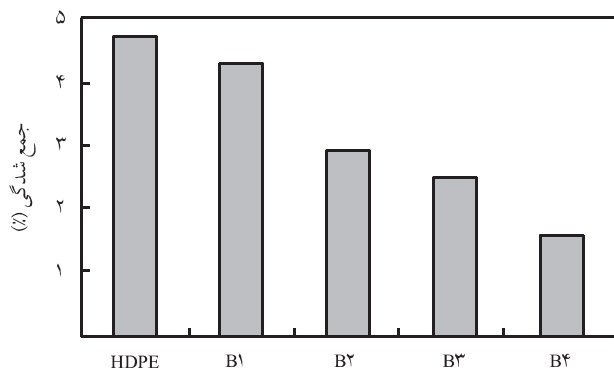
جدول ۳ - نتایج حاصل از آزمون ضربه.

نمونه	B1	B2	B3	B4	B5	HDPE	PW
مقاومت ضربه (J/mm)	۰/۰۰۸	۰/۰۰۷	۰/۰۰۵	۰/۰۰۵	۰/۰۰۴	۰/۰۱۹	۰/۰۰۳

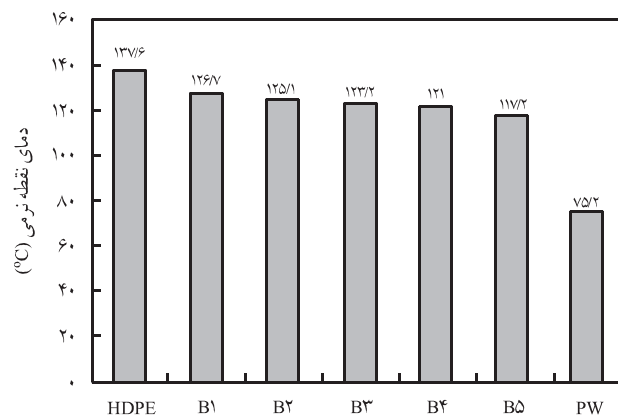
مولکول‌های موم درهم رفتگی مولکولی ندارند و باعث کاهش اثر درهم رفتگی زنجیرهای پلی اتیلن نیز می‌شوند، رفتار شبه پلاستیک و سرعت برش وابسته پلی اتیلن را تشدید کرده و به تبع آن ضریب پاورلا افزایش می‌یابد.

شکل ۸ نتایج حاصل از اندازه‌گیری نقطه نرمی را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار موم نقطه نرمی کاهش می‌یابد که دلیل آن پایین بودن نقطه نرمی موم است. نکته حائز اهمیت در این شکل، کاهش نقطه نرمی با شیب نسبتاً کند است، که دلیل آن متورم شدن بخش بی شکل پلی اتیلن به وسیله موم و وجود بخش‌های بلوری پلی اتیلن است که باعث ژل شدن نمونه و تشکیل شبکه فیزیکی در آن می‌شود و مقاومت در برابر تغییر شکل را در تنش ثابت افزایش می‌دهد. در نتیجه، نقطه نرمی با افزایش درصد موم به آهستگی کاهش می‌یابد. در شکل ۹ تغییرات نقطه نرمی آمیخته پلی اتیلن - موم با درصد موم بطور طرح وار نشان داده شده است.

نتایج آزمون ضربه نیز در جدول ۳ ارائه شده است. به دلیل کم بودن مقاومت ضربه موم، با افزایش مقدار آن مقاومت ضربه آمیخته کاهش می‌یابد. همان‌طور که در شکل ۱ نشان داده شده است تعداد مولکول‌های گرهی و ارتباط بین برگچه‌های بلوری با افزایش درصد موم کاهش می‌یابد. بنابراین، انتظار می‌رود مقاومت ضربه آمیخته کاهش یابد. قبلاً اشاره شد که مواد با درصد بلورینگی زیاد به دلیل انباشتی که در ساختار بلوری آنها اتفاق می‌افتد دارای انبساط و جمع شدگی خطی

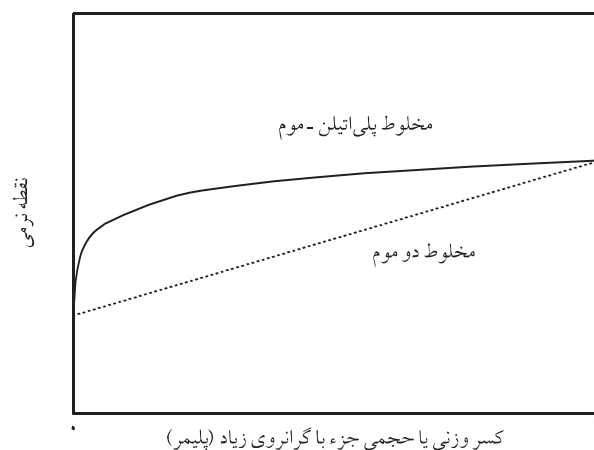


شکل ۱۰ - نمودار جمع شدگی خطی برای فرمولبندی‌های مختلف آمیخته.



شکل ۸ - دماهای نقطه نرمی پلی اتیلن، موم و آمیخته‌های آنها.

می‌شود که افزایش دما اثر زیادی روی سیالیت سیستم ندارد. بطوری که در سرعت برش 746 s^{-1} با افزایش 20°C بر دما، افت گرانی در حدود 73 Pa.s است. علت این امر پایین بودن دمای ذوب و گرانی پارافین موم است. تفاوت گرانی در پلی اولفین‌ها در سرعت‌های برش کم بیشتر از تفاوت آن در سرعت‌های زیاد است که این موضوع به ماهیت شبه پلاستیک آنها، جهت یافتگی زنجیرها در سرعت‌های زیاد و مستقل شدن گرانی از وزن مولکولی پلیمر در سرعت‌های زیاد مربوط است. در منحنی گرانی آمیخته پلی اتیلن با موم عکس این مطلب مشاهده می‌شود. یعنی تفاوت گرانی در سرعت‌های برش زیاد بیشتر از مقدار آن در سرعت برش کم است. علت این تفاوت مربوط به کوتاه بودن طول زنجیرهای پارافین موم است. به همین دلیل در سرعت‌های برش زیاد، مولکول‌های موم باعث آسانی در به خط شدن زنجیرهای پلی اتیلن در جهت جریان شده و از آنجاکه



شکل ۹ - اثر درصد پلیمر روی نقطه نرمی آمیخته موم - پلیمر و مقایسه آن با آمیخته دو موم [۶، ۱۵].

کوچک موم که هنوز متحرک اند، پس زده می شوند و مولکول های موم به عنوان حلال عمل می کنند و سبب کاهش دمای ذوب پلی اتیلن می شوند. همچنین، در هنگام تبلور نیز به دلیل کاهش که در انتقال گرما از بخش پلی اتیلنی به بیرون (به دلیل مهاجرت موم به سطح پلی اتیلن) رخ می دهد، دمای تبلور کاهش می یابد. اثر دیگر مولکول های موم افزایش درصد بلورینگی فاز پلی اتیلن به دلیل تسهیل نفوذ بخش های پلی اتیلن به سوی جبهه بلور است. در نمودار جریان آمیخته ها، افت شدید در گرانیوی مربوط به مهاجرت به سطح موم در سرعت های برش زیاد است و با دو مکانیسم شکست همچسبی و چسبندگی سبب کاهش گرانیوی می شود. پارافین موم اثر شدیدی بر کاهش نقطه نرمی ندارد که این امر جنبه ای مطلوب در تهیه پیونددهنده برای خوراک PIM است. با افزایش موم در آمیخته ها به دلیل کاهش مقدار انباشت در آمیخته، جمع شدگی خطی کاهش می یابد. علت ضعف خواص فیزیکی - مکانیکی پارافین موم نسبت به پلی اتیلن ناشی از جرم مولکولی کم موم است که سبب می شود، زنجیر موم یا کاملاً در بر گچه ها بلوری شده یا کاملاً در ناحیه بی شکل قرار گیرد و در نتیجه هیچ ارتباطی بین دو بر گچه وجود نداشته باشد که این در مقیاس ماکروسکوپی سبب کاهش خواص فیزیکی - مکانیکی نظیر مقاومت ضربه می شود.

مراجع

- Kim J. K. and Kim B. K., Effect of the Liquid-Liquid Phase Separation on the Crystallization Behavior and Mechanical Properties of EVA and Paraffin Wax Blend, *J. Polym. Sci.*, **37**, 1991-2005, 1999.
- Krupa I. and Luyt A.S., Physical Properties of Blends of LLDPE and an Oxidized Paraffin Wax, *Polymer*, **42**, 7285-7289, 2001.
- German R.M., *Powder Injection Molding, Metal Powder Industries Federation*, Princeton, New Jersey, Chap. 1, 1990.
- Zdrzilova B., Saha P., Kitano T. and Becker J., Rheological Behavior of Metal Powder Suspensions at High Shear Rates, *Proceedings of PPS Europe/Africa Region Meeting*, Gothenburg, Sweden, Aug 19-21, 1997.
- Craige R.G., Powers J.M. and Peyton F.A., Differential Thermal Analysis and Calorimetry of Waxes, *Polym. Pripr.*, **9**, 913-922, 1968.
- Gedde U.W., *Polymer Physics*, Chapman and Hall, London, Chap. 8, 1995.
- Lee C. H. and Choi H. K., Crystalline Morphology in High-Density Polyethylene/Paraffin Blend for Thermal Energy Storage, *Polym. Compos.*, **19**, 704-708, 1998.
- Krupa I. and Luyt A.S., Mechanical Properties of Uncrosslinked and Crosslinked Linear Low-Density Polyethylene/Wax Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 973-980, 2001.
- Longworth R. and Busse W.F., Melt-Viscosity Relationships for Molten Polyethylene-Paraffin Wax Mixtures, *Trans. Soc. Rheol.*, **VI**, 179-196, 1962.
- Kitano T., Sun H., Kim D.H. and Ahmad M., Rheological Properties of High Density Polyethylene/Paraffin System, *Proceedings of PPS Europe/Africa Region Meeting*, Gothenburg, Sweden, 10-14, Aug 19-21, 1997.
- Liu Z.Y., Loh N.H., Tor S.B., Hor K.A., Morakoshi Y. and Maeda R., Binder System for Micropowder Injection Molding, *Mater. Lett.*, **48**, 31-38, 2001.
- Siegfried W. and Wadenius B., The Expansion/Shrinkage

بیشتری نسبت به مواد با درصد بلورینگی کم یا بی شکل هستند، بنابراین پلی اتیلن سنگین به عنوان ماده با درصد بلورینگی زیاد (۴۴/۴۴ درصد بلور) دارای جمع شدگی خطی بیشتری از پارافین موم (۳۲/۳۲ درصد بلور) است که نسبت به پلی اتیلن از درصد بلورینگی کمتری برخوردار است. این موضوع در شکل ۱۰ مشاهده می شود. با توجه به این که درصد بلورینگی این موم بویژه کمتر از پلی اتیلن است. این نتیجه غیر عادی قابل توجیه است. گفتنی است که افزایش درصد بلورینگی فاز پلی اتیلن در حضور موم (نمونه B۴ که دارای تنها ۲۰ درصد پلی اتیلن است) موجب کاهش جمع شدگی آمیخته به علت کم بودن درصد فاز پلیمر می شود.

نتیجه گیری

با توجه به داده های DSC نتیجه می شود که پلی اتیلن و پارافین موم سازگاری در حد میکروسکوپی نشان نمی دهند که این پدیده را می توان به تفاوت زیاد دمای ذوب و گرانیوی دو جزء و همچنین تمایل شدید پلی اتیلن سنگین به تشکیل بلور نسبت داد که در نتیجه آن زنجیرهای

- Behavior of Waxes, McCaughin J.F.Co., www.jfmccaughin.com/pdf/study.pdf, 2000.
13. Brandrup J., Immergut E.H. and Grulke E.A., *Polymer Handbook*, 4 th ed., John Wiley, New York, V-12, 1999.
 14. Dealy J.M and Wissbrun K.F., *Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing: Theory and Applications*, Reinhold, New York, Chap. 3, 1990.
 15. David H. and Chong C. H., Thermal Conductivity of High Polymers, *J. Polym. Sci.*, **3**, 659-670, 1965.
 16. Chan C.M. and Feng J., Mechanisms for Viscosity Reduction of Polymer Blends, *J. Rheol.*, **41**, 319-333, 1997.
 17. Prentice P., Rheology and Its Role in Plastics Processing, *Rapra Review Report*, Report 84, **7**, 12, 1995.