

# بررسی و بهبود خواص ضایعات پلی اتیلنی

Investigation in the Property Improvements of PE Solid Wastes

جلیل مرشدیان - مینا جلیلی مقدم

مرکز تحقیقات و توسعه علوم و تکنولوژی مواد پلیمری

واژه های کلیدی:

ضایعات پلی اتیلنی، خواص مکانیکی، برکتند، آلباز، ضد اکسیدن

می آنجامند. علاوه بر این مشخصات وزن مولکولی، شکل شناسی و جرم مخصوص پلی اتیلن بر اثر عوامل فوق دچار تغییر می شوند. تغییر درشت مولکولها، شکسته شدن، شبکه ای شدن یا ورود اکسیژن به ساختار آنها را در پی دارد. این دگر گونیها باعث کاهش نظم در زنجیرها شده، بلورینگی و در پی آن نقطه ذوب را کاهش می دهد [1]. با ورود اکسیژن به ساختار پلی اتیلن جرم مخصوص آن نیز افزایش می ساید [2]. جذب ناخالصیهای غیر پلیمری به عنوان مصرف و باقی ماندن آنها پس از بازیابی، نه تنها موجب تشدید واکنشهای تغییر پلی اتیلن طی باز فراورش می شود بلکه استحکام کشش و از دیاد طول تا پارگی را به شدت کاهش می دهد [3,4]. عامل مهم دیگر بقایای رطوبت ناشی از شستشوی ضایعات آغشته به گرد و خاک و ناخالصیهای است که علاوه بر تغییر پلیمر در مرحله فراورش سبب برویان از طرف دیگر، بمطور قابل ملاحظه ای تقویت می شود. با اضافه کردن حد اکسیدن نوع اول پایداری دراز مدت دریابر تغییر به دست آمده و از تضمیف خواص پس از رایند سکلهای چلوگیری می شود. در این عمل، زمان الکلی، اکسایپ به بیش از ۲۰ برابر مقدار اولیه افزایش بینامی کند خواص مکانیکی اینهاده و میزان پایداری به دست آمده در مواردی از تغییر مقابله مربوط به پلیمر تو پیش می گردد.

بدین ترتیب ضایعات پلی اتیلنی پیش گفته با ضایعات حاصل از تولید فرآوردهای پلی اتیلنی در حین فراورش، که استفاده مجدد از آنها بسیار رایج است، تفاوت زیادی دارند. زیرا همان طور که اشاره شد ضایعات مزبور محصولات مصرف شده ای می باشند که علاوه بر کاهش استحکام آنها در جریان مصرف به دلایل بسیار شده، چه بسا بسیاری از افزودنیهای خود را از دست داده و میکروبهای آلودگیهای گوناگونی را جذب کرده باشند که معمولاً بیوی نامطبوعی را در آنها ایجاد می کنند. امکان استفاده مجدد از این ضایعات در معابر بهداشتی و کالاهای لوکس و درجه یک بعید به نظر می رسد. اخیراً امکان استفاده از این قبیل ضایعات در لایه های داخلی ظروف چند لایه که به طریق کواکستروزن (co-extrusion) ساخته می شوند [6]، یا کاربرد آنها به جای چوب و فلز در ساخت صفحات پهنه (pallet)، لوله ای و پروفیلهای سوره دارد.

در میان ضایعات پلاستیکی، پلی اتیلن سهم مهم را در کشور ما دارد است که در برخی موارد توسط صنایع داخلی برای تولیداتی باکیفیت نامناسب مورد استفاده قرار می گیرد. در کارخانه ابتدا این از خواص مواد آسیایی حاصل از محصولات پلی اتیلن مستحصل در مقایسه با مردانه پرور می شده است. بین تغییرات خواص مکانیکی این ضایعات در اثر امتيازاتی تصادفی از برکتند، پلیمرهای تو و دونوع ضد اکسیدن انتخابی بمطور جداگانه مورد ارزیابی قرار گرفته است. نتایج بدست آمده حاکی از تغییر فردیده این مواد و هصف قابل ملاحظه خواص مکانیکی و مستلزمات گرمایی آنها نسبت به مواد اولیه پاولد که در اثر فراورش مجدد این تغییرات محتوى من گردد خواص مکانیکی با افزایش برکتند های نظر سیلیس، تالک و سیکا از یک طرف و آلبازی با پلیمرهایی چون پلی اتیلن سنگین و لاستیک انسان. برویان از طرف دیگر، بمطور قابل ملاحظه ای تقویت می شود. با اضافه کردن حد اکسیدن نوع اول پایداری دراز مدت دریابر تغییر به دست آمده و از تضمیف خواص پس از رایند سکلهای چلوگیری می شود. در این عمل، زمان الکلی، اکسایپ به بیش از ۲۰ برابر مقدار اولیه افزایش بینامی کند خواص مکانیکی اینهاده و میزان پایداری به دست آمده در مواردی از تغییر مقابله مربوط به پلیمر تو پیش می گردد.

در کشور ما ضایعات پلی اتیلنی جسم بالایی از پلاستیکهای معرف شده را به خود اختصاص داده اند. این ضایعات بمطور عده از دو بخش کشاورزی (فیلمهای کشاورزی) و زیبالهای شهری سرچشمه می گیرند. اخیراً بازیابی و باز فراورش این ضایعات در سطح کشور توسعه چشمگیری یافته و واحدهای کوچک و بزرگی اقدام به جمع آوری و استفاده مجدد از این ضایعات در ساخت کالاهایی چون ظروف بادی و تزریقی، لوله و کیسه کرده اند. این تولیدات به دلیل برخورداری از مواد اولیه بازیابی شده از میان زیبالهای شهری و آلودگیهایی که به آسانی قابل برطرف کردن نمی باشند، از نظر بهداشتی مورد تأیید نیستند و از طرف دیگر در مقایسه با محصولات پلیمری تو استحکام کافی ندارند.

عوامل مختلف در پایین بودن استحکام ضایعات پلی اتیلنی مؤثرند. فرسودگی و تغییر پلی اتیلن بر اثر عوامل معیط کاربرد مانند نور و گرما کم کم به کاهش استحکام، از دست دادن شفافیت و شکنندگی آن

Key Words: polyethylene wastes, mechanical properties, filler, blend, antioxidant

استفاده در ساخت قفسه‌ها و نیمکتها و غیره<sup>[7]</sup> مورد بررسی و تحقیق قرار گرفته است.

پژوهش حاضر با هدف بهبود خواص ضایعات پلی‌اتیلن آسیاب شده که از جمع‌آوری ظروف بادی در زیالهای شهری تهیه می‌شوند، آغاز شده است. ابتدا موقعیت این ضایعات از نظر خواص فیزیکی و شیمیایی در مقایسه با پلی‌اتیلن تو با درجه‌ای مشابه مورد بررسی قرار گرفته است. سپس راههای مختلفی برای بهبود خواص در پیش گرفته شده که هریک بهطور جداگانه آزمایش شده‌اند. سه مسیر اصلی در این پژوهش عبارت اند از: افزودن پرکننده‌های معدنی و آلی با ترکیبات شیمیایی متفاوت نظیر سیلیس، میکا، تالک، کلسیم کربنات، کاتولن و پودر چوب به ضایعات پلی‌اتیلن؛ آبیاز کردن این ضایعات با پلیمرهای توهمجون پلی‌اتیلن سبک (LDPE)، پلی‌اتیلن سنگین (HDPE)، پلی‌پروپیلن (PP) و لاستیک اتیلن پروپیلن (EPDM) و سرانجام افزودن ضد اکسیدهای انتخابی. در هر یک از مسیرهای فوق، میزان بهبود خواص مکانیکی شامل استحکام کشش، مقاومت در برابر ضربه و ازدیاد طول تا تسلیم بررسی شده است. در ضمن اثر فرایند اختلاط ضایعات پلی‌اتیلن با پرکننده‌ها در بهبود خواص و انرژی ضد اکسیدهای در بالا بردن مقاومت گرمایی این ضایعات نیز از موارد مهم مطالعات انجام شده می‌باشد.

تجربی مواد

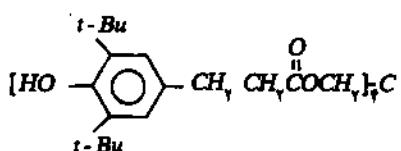
موادی که برای انجام آزمایشها به کار رفته‌اند از:

- ضایعات پلی‌اتیلن سنگین آسیاب شده حاوی درصد نامشخص از ناخالصیهای پلیمری و غیرپلیمری که از کارخانه صانع مشهد در اختیار قرار گرفت و پلیمرهای نوشامل پلی‌اتیلن سنگین و سبک و پلی‌پروپیلن از درجه فیلم.

- پرکننده‌ها به غیر از سیلیس از نوع ولکاسیل-اس، بایر (Valcastil-S, Bayer) و بقیه شامل میکا با ذرات ۲۰۰ میکرومتر، پودر چوب با ذرات ۱۰۰ میکرومتر، تالک، کاتولن و کلسیم کربنات همگی از منابع داخلی تأمین شدند.

- ضد اکسیدهای انتخاب شده از نوع اول و دوم به ترتیب با نامهای تجاری ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ایرگاکوفس ۱۶۸، سیا-گایکی (Irganox 1010, Irgafos 168, Ciba-Geigy) با مساعدت نمایندگی شرکت سازنده تهیه شدند. فرمول شیمیایی این دو ماده عبارت است از:

ایرگانوکس ۱۰۱۰



ایرگاکوفس ۱۶۸

t-Bu-C(=O)c1ccc(OCC(=O)C(C)C)cc1

ترکیس [متیلن - ۳ و ۵ - دی - ترکیب] - ۴

هیدروکسی فنیل) پروپیونات] متاب

Tetakis [methylene - 3 (3,5-di-t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate]  
methane

t-Bu-C(=O)c1ccc(OCC(=O)C(C)C)cc1

ترکیس (۲ و ۴ - دی - ترکیب فنیل) فسفیت

Tris (2, 4-di-t-butylphenyl) phosphite

اختلاط و تهیه نمونه

اختلاط و آمیزه‌سازی توسط یک اکسترودر تک ماریج آزمایشگاهی (Brabender Plasticorder) انجام گرفت. دمای در سه ناحیه تغذیه، انتقال، سنجش (metering) و حدیده به ترتیب ۱۸۰، ۱۶۰ و ۲۰۰°C و سرعت ماریج ۲۰ دور بر دقیقه بود. در روش دیگر آمیزه‌سازی در یک آسیاب غلتکی آزمایشگاهی (Schwabenhan Lab. Rollmill) با دمای حدود ۱۶۰°C و سرعت ۱۵ دور بر دقیقه انجام گرفت.

برای تهیه نمونها جهت آزمونهای مکانیکی، ابتدا آمیزه‌ها در یک پلاستیک خردکن (Weiser Granulator) به اندازه تقریبی دانه درآمدند. سپس توسط یک پرس آزمایشگاهی (Datenport 25 Ton Press) تحت فشار ۱۰۰ بار به شکل ورق قالبگیری شدند. دمای قالبگیری برای نمونهای حاوی پرکننده و پلی‌پروپیلن به ترتیب ۱۷۰ و ۱۸۰°C و برای سایر نمونهای ۱۶۰°C بود. روش کار چنین بود که ابتدا مواد حدود ۴ دقیقه در قالب پیش گرم می‌شدند و سپس حدود ۴ دقیقه در همان دما زیر فشار قرار می‌گرفتند. پس از آن قالب توسط گردش آب سرد در داخل صفحات پرس، زیر همان فشار تا حیاتی محیط خنک می‌شد و دست کم ۲۰ ساعت پس از قالبگیری آزمونهای لازم بر روی نمونها انجام می‌گرفت.

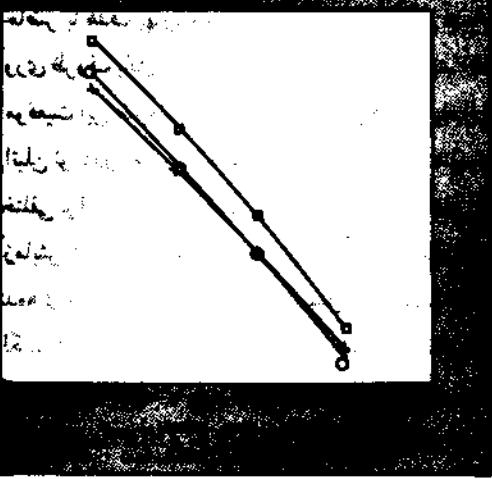
آزمونها

آزمون کششی توسط دستگاه اینسترtron (Instron 6025) با واحد بارگذاری (Load Cell) به ظرفیت ۱۰ کیلو نیوتون انجام گرفت. برای این آزمونها نمونهای دبل شکل مطابق با استاندارد ASTM D638-MT از ورقهای قالبگیری شده با ضخامت ۱/۶ میلیمتر برآورده شدند. طول اندازه‌نمای (gauge length) نمونه و فاصله بین دو فک دستگاه برابر ۶۰ میلیمتر در نظر گرفته شد و سرعت کشش نمونه‌ها در ۰.۵ میلیمتر بر دقیقه تنظیم گردید. خواص کششی گزارش شده میانگین دست کم سه اندازه‌گیری در نقطه تسلیم است.

آزمون ضربه توسط دستگاه زوئیک (Zwick 5102) با حداکثر انرژی ۲ زول و به روش ایزود (Izod) انجام گرفت. برای این آزمونها، ابتدا ورقهایی به ضخامت ۳/۲ میلیمتر توسط قالبگیری فشاری تهیه و

نمونهای با ابعاد  $63/5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$  از آنها بریده شدند. سپس شیاری با عمق  $2/5 \text{ میلیمتر}$  و شعاعی مطابق با استاندارد  $ASTMD257$  در هر یک از نمونهای ایجاد شد. نتایج گزارش شده میانگین مقاومت در برابر ضربه پنج اندازه گیری است.

اندازه گیری خواص رُنولوژیکی توسط دستگاه رُنومتر موین، اینسترون  $3211$  ( $L/D = 40$ ) در  $190^\circ\text{C}$  انجام گرفت. شاخص جریان مذاب با دستگاه داونتست ( $Daventest$ ) در  $190^\circ\text{C}$  زیسر نیروی  $2/16$  کیلوگرمی و مطابق با استاندارد  $ASTMD1238$  اندازه گیری شد. جرم مخصوص به روش  $ASTMD1505$  و در ستونی از آب / اتانول تعیین گردید. طیف سنجی زیر قرمز با یک دستگاه  $(Phillips PU9712)IR$  روی نمونهای فیلم شده و تجزیه گرمایی با دستگاه  $STA-780$  انجام گرفت. تصاویر میکروسکوپی الکترونی توسط دستگاه کمپریج  $(Cambridge S360)$  تهیه شدند.



شکل ۱ - گرانزوی ظاهری بر حسب سرعت برشی ظاهری برای HDPE و ضایعات پلی اتیلن

نقاط ذوب ضایعات پلی اتیلن و HDPE از منحنی گرماسنجی بوشی دیفرانسیلی، DSC (differential scanning calorimetry) آنها در شکل ۲ استخراج شده است. در این شکل به وضوح مشاهده می شود که ضایعات پلی اتیلن مقاومت گرمایی کمتری نسبت به پلی اتیلن سنگین دارد و نقطه ذوب آن نیز پایینتر است. این تفاوتها می توانند به دلیل وجود اجزای تغیریب شده در ساختار مولکولی ضایعات باشد. این اجزا که غالباً اکسیژن در بردارند، علاوه بر کاستن نظم شبکه بلوری پلی اتیلن، که به شکل کاهش نقطه ذوب بروز می کند، باعث بالا رفتن جرم مخصوص نیز می شوند. همان گونه که اندازه گیری جرم مخصوص نشان می دهد (جدول ۱)، این ضایعات نسبت به پلی اتیلن سنگین جرم مخصوص بالاتری دارند. گرچه بالا بودن جرم مخصوص ممکن است به دلیل حضور ناخالصیهای غیربلوری باشد، ولی وجود اجزای اکسیژن در ساختار مولکولی ضایعات مورد نظر در طیف IR آنها به خوبی آشکار می شود. شکل ۳ طیف IR پلی اتیلن سنگین و ضایعات پلی اتیلن مورد بررسی را در شرایط مختلفی از نظر تاریخچه گرمایی نشان می دهد. در چهار طیف ج تا و این شکل که مریبوط به ضایعات مورد نظر نهاد، در ناحیه  $1750$  تا  $1770$  بر سانتیمتر جذب مریبوط به گروههای کربونیل مشاهده می شود. علاوه بر این، افزایش میزان پیوندهای سیر نشده در جذب ناحیه  $800$  تا  $1300$  بر سانتیمتر به خوبی آشکار است.

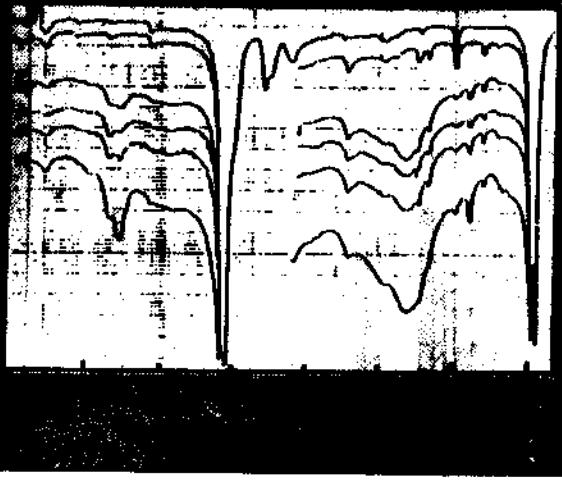
طیف IR، منحنی DSC و اندازه گیری جرم مخصوص در مجموع مؤید تغیریب ضایعات پلی اتیلن از راه اکسایش می باشد. اما چنان که طیف IR نیز نشان می دهد، میزان اکسایش به شرایط فراورش و تاریخچه گرمایی بستگی دارد. برای مثال ضایعات پلی اتیلن که فراورش آنها در شرایط اکستروزن غیر آزمایشگاهی صورت گرفته است (شکل ۳ - و)،

## نتایج و بحث

بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی ضایعات پلی اتیلن برای بررسی خواص ضایعات آسیابی مورد نظر، ممکن کردن آنها توسط آسیاب غلتکی یا اکسترودر ضروری است زیرا افراد موجود در هر نمونه ممکن است از نظر جرم مخصوص، شاخص جریان مذاب و نقطه ذوب اندک تفاوتی داشته باشند. در جدول ۱ خواص ضایعات پلی اتیلن غلتک شده در مقایسه با پلی اولفینهای نوآمد است. همان گونه که ارقام این جدول نشان می دهد، ضایعات پلی اتیلن مورد بررسی نسبت به پلی اتیلن سنگین از شاخص جریان مذاب بالاتری برخوردار است. همین نتیجه در اندازه گیری گرانزوی توسط روتومتر موین بدست آمده است. همان طور که شکل ۱ نشان می دهد ضایعات پلی اتیلن گرانزوی ظاهری کمتری دارند و همچنین گرانزوی این ضایعات قبل و بعد از غلتک کردن تغییر محسوسی نشان نمی دهد.

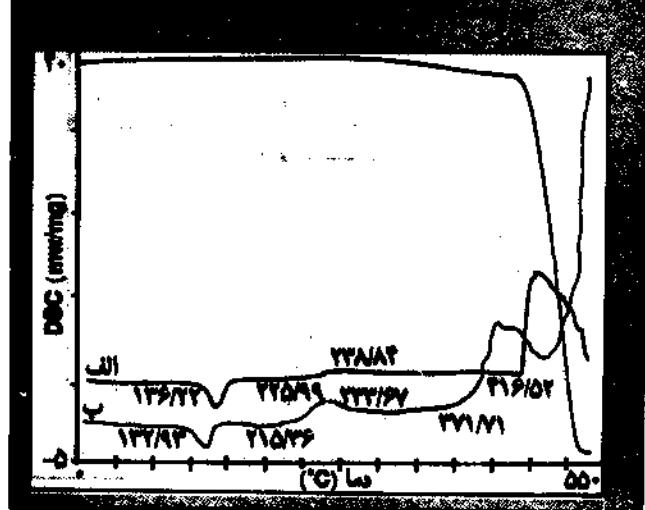
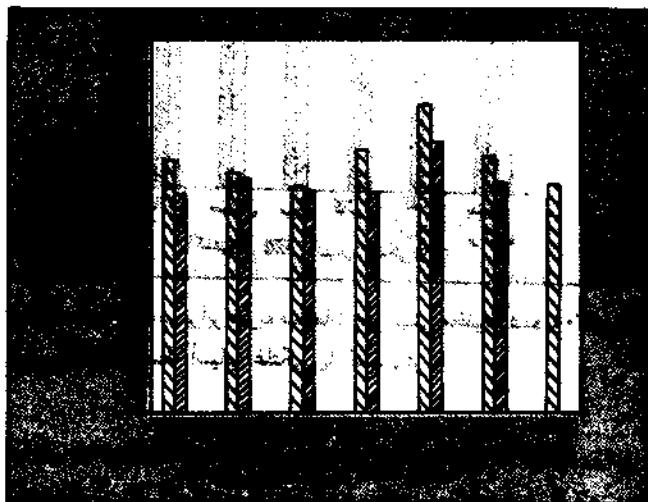
جدول ۱ - خواص ضایعات پلی اتیلن و سایر پلی اولفینها

پلمر	جریان مذاب ( $\eta_{sp}/(10^{-1} \text{ mln})$ )	شاخص جریان مذاب ( $G/\text{cm}^2$ )	حرارت مذاب ( $KJ/m^2$ )	نقطه ذوب ( $^\circ\text{C}$ )	حرارت ذوب ( $\text{KJ/m}^2$ )	استحکام تا تسلیم ( $N/mm$ )	ازدهاد طول تابلرگن ( $\text{mm}$ )
پلی اتیلن	۰.۷	۰.۵	۱۰	۱۷۷	۴۰	۱۰۰	۱۰
پلی اتیلن سنگین	۰.۸	۰.۶	۱۵	۱۷۷	۴۰	۱۰۰	۱۰
پلی اتیلن (کلوفن) (کلوفن)	۰.۹	۰.۷	۲۰	۱۷۷	۴۰	۱۰۰	۱۰



شکل ۲- طیف IR: (الف) پلی اتیلن سنگین، (ب) پلی اتیلن سنگین اکسترود شده، (ج) ضایعات پلی اتیلن غلتک شده، (د) ضایعات پلی اتیلن اکسترود شده به همراه پایدار کننده، (ه) ضایعات پلی اتیلن اکسترود شده بدون پایدار کننده و (و) ضایعات پلی اتیلن اکسترود شده در کارخانه

و میکا به دست می آید. در حالی که مقدار از دیاد طول تسلیم با افزایش غلتک پر کننده کاهش می یابد و مقدار آن همواره از مقدار متناظر برای ضایعات بدون پر کننده کمتر است، مقاومت در برابر ضربه فقط در مورد میکا افزایش نشان می دهد.



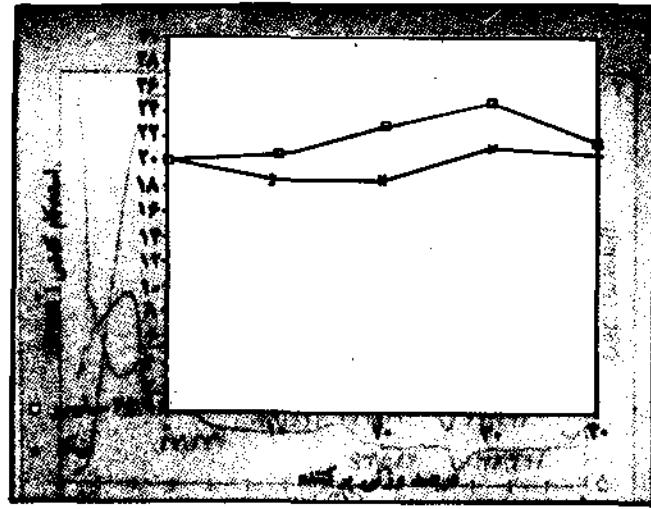
شکل ۲ - منحنی DSC در اتمسفر نیتروژن: (الف) HDPE و (ب) ضایعات پلی اتیلن

بیشترین تغیر را نشان می دهد.

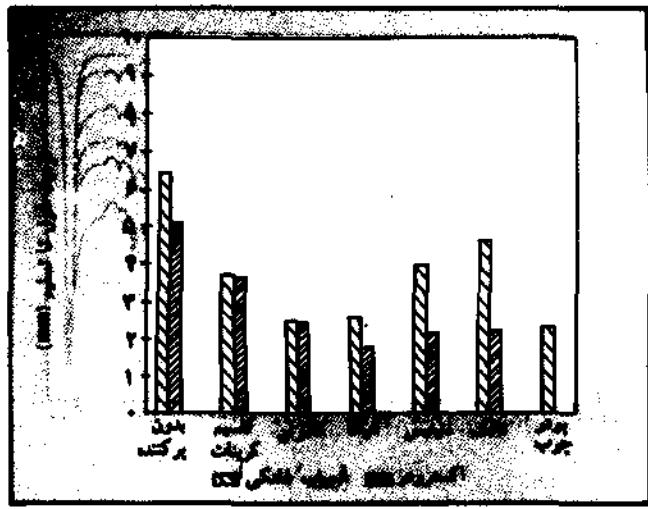
جدول ۱ پایین بودن استحکام کششی، مقاومت در برابر ضربه و از دیاد طول تا پارگی ضایعات پلی اتیلن را نسبت به پلیمرهای توکاملأ نشان می دهد. با توجه به این نتایج معلوم می شود که در نتیجه تغیر پلی اتیلن، از دیاد طول تا پارگی و مقاومت در برابر ضربه که از خواص نهایی پلیمرها به شمار می روند، بیش از خواص دیگر تضعیف می شوند.

افر پر کننده ها

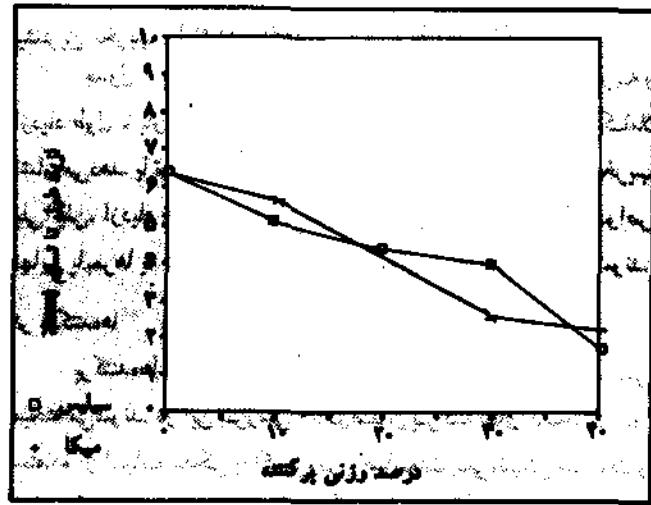
پر کننده ها معمولاً در نسبتهای ۲۰ تا ۴۰ درصد وزنی با پلیمر آمیخته می شوند. در این بررسی ۳۰ درصد از پر کننده های مختلف با استفاده از آسیاب غلتکی یا اکسترود با ضایعات پلی اتیلن مخلوط و خواص کششی و ضربه ای آنها اندازه گیری شد. برای مقایسه، ضایعات بدون پر کننده نیز عیناً در فرایند های یاد شده شرکت کردند. در شکلهای ۴ تا ۶ استحکام کششی، از دیاد طول تا تسلیم و مقاومت در برابر ضربه ضایعات پر شده با ۳۰ درصد وزنی پر کننده با مقادیر متناظر برای ضایعات بدون پر کننده به صورت نمودار ستونی مقایسه شده است. از نتایج بدست آمده دو مطلب استباط می شود: ۱) آمیزه سازی تو سطح آسیاب غلتکی بهتر انجام می گیرد و ۲) سبلیس، تالک و میکا به ترتیب بیشترین استحکام کششی، از دیاد طول تا تسلیم و مقاومت در برابر ضربه را ایجاد می کنند. در مرحله بعد اثر غلتک سبلیس و میکا مورد ارزیابی قرار گرفت. برای این کار آمیزه هایی با درصد های وزنی ۱۰ تا ۴۰ از این دو پر کننده تو سطح آسیاب غلتکی تهیه شدند. شکلهای ۷ تا ۹ خواص مکانیکی این آمیزه ها را در مقایسه با ضایعات پلی اتیلن بدون پر کننده نشان می دهد. بیشترین مقدار برای استحکام کششی، در غلتک ۳۰ درصد وزنی سبلیس



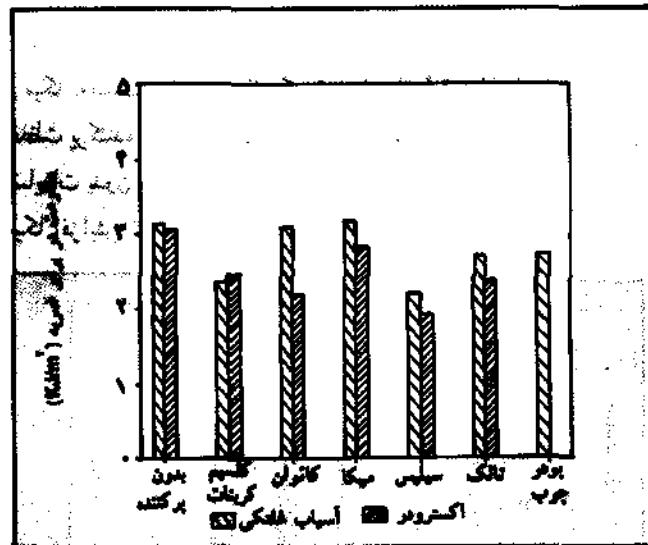
شکل ۷- استحکام کشش ضایعات پلی اتیلن مخلوط شده با سیلیس و میکا توسط آسیاب غلتکی



شکل ۵- از دیدار طول ناتسلیم ضایعات پلی اتیلن مخلوط شده با ۳۰ درصد وزنی پر کننده توسط آسیاب غلتکی یا اکسترودر



شکل ۸- از دیدار طول ناتسلیم ضایعات پلی اتیلن مخلوط شده با سیلیس و میکا توسط آسیاب غلتکی



شکل ۶- مقاومت در برابر ضربه ضایعات پلی اتیلن مخلوط شده با ۳۰ درصد وزنی پر کننده توسط آسیاب غلتکی یا اکسترودر

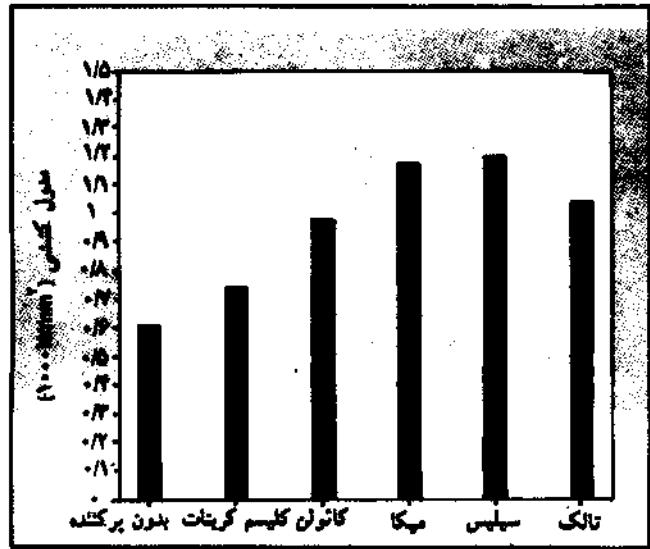
در سطح پلیمر و ذره پر کننده، اندازه و شکل هندسی ذره، بررسیهای انجام شده توسط پژوهشگران در مورد اثر پر کننده‌ها بر خواص مکانیکی پلی اتیلن نو (پلی اتیلن خالص و تصرفی نشده) در مواردی که با آغشتسازی پر کننده‌ها به عوامل جفت‌کننده همراه بوده است [9-11]، حاکی از افزایش چشمگیر استحکام و مدول کششی می‌باشد. افزودن این عوامل نه تنها سازگاری و توزع پر کننده را در ماتریس پلیمری بهبود می‌بخشد بلکه با ایجاد پل مولکولی میان پلیمر و پر کننده انتقال تشن را در کامپوزیت حاصل ممکن می‌سازد. در کار حاضر به دلیل عدم دسترسی به عوامل جفت‌کننده اثر این عوامل مورد بررسی قرار نگرفت. مشاهده بالاترین استحکام کششی برای پر کننده سیلیس که در میان سایر

از روی منعنهای تشن - کرنش برای نمونهای حاوی ۳۰ درصد وزنی پر کننده که توسط اکسترودر آمیخته شده بودند مورد تأیید قرار گرفت. در شکل ۱۰ مدلول کششی نمونهای پاد شده به صورت نمودار ستونی مقایسه شده است. با توجه به این شکل مشاهده می‌شود که بیشترین مقدار مدول کششی برای آمیزه‌های حاوی سیلیس و میکا حاصل می‌گردد. برخلاف مدلول، استحکام کششی همیشه افزایش نمی‌باید بلکه به دلیل افزایش تمرکز تشن و تشکیل ترکهای ریز در سطح مشترک در نتیجه افزودن پر کننده سخت به ماتریس سخت، معمولاً کاهش پیدا می‌کند. عواملی که در افزایش استحکام کششی مؤثرند عبارت اند از: برهم کشش

می‌دهد. افزودن درصدی از کوبالیمر اتیلن-پروپیلن، که خواص حد واسط پلیمر را دارد و مانند یک عامل سازگار کننده عمل می‌کند، خواص مکانیکی نهایی را تا حدودی بهبود می‌بخشد [23]. از این‌رو، به آلیاز ضایعات پلی‌اتیلنی و ۳۰ درصد وزنی PP، در صدهای مختلفی از EPDM اضافه شد. اختلاط این سه ماده در اکسترودر انجام گرفت و خواص مکانیکی آلیازهای به دست آمده بررسی شدند. در جدول ۲ خواص مکانیکی آلیازهای حاوی ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی EPDM با آلیاز دو جزئی ضایعات پلی‌اتیلنی و پلی‌پروپیلن مقایسه شده است. نتایج به دست آمده با نتایج پژوهش‌های دورازیسو (D'orazio) و همکار اش [14] مطابقت می‌کند و نشان‌دهنده افزایش قابل ملاحظه مقاومت در برابر ضربه با افزایش درصد EPDM است.

اگر فرایند اختلاط بر خواص مکانیکی آلیازها به دلیل محدودیت دمای مجاز غلتك و بالا بودن دمای ذوب PP فقط در مورد HDPE بررسی شد. خواص مکانیکی آلیاز ۳۰ درصد وزنی HDPE در ضایعات پلی‌اتیلنی به دوروش اختلاط توسط آسیاب غلتکی و اکسترودر در جدول ۳ مقایسه شده است که نشان می‌دهد با استفاده از اکسترودر برای اختلاط، خواص نسبتاً بهتری به دست می‌آید.

در حالی که برای ضایعات پلی‌اتیلنی که به تنهایی در اکسترودر مخلوط شده‌اند، کاهش قابل ملاحظه استحکام کشی نسبت به اختلاط در آسیاب غلتکی مشاهده می‌شود از این‌رو می‌توان نتیجه گرفت که اختلاط دو پلیمر در دمای بالا (در اینجا اکسترودر دمای بالاتری داشته است) بهتر صورت می‌گیرد. اما از طرف دیگر خطر تخریب ضایعات پلی‌اتیلنی با افزایش دمای بیشتر می‌شود و برای حفظ خواص مکانیکی، استفاده از پایدارکننده‌های مناسب ضروری به نظر می‌رسد.



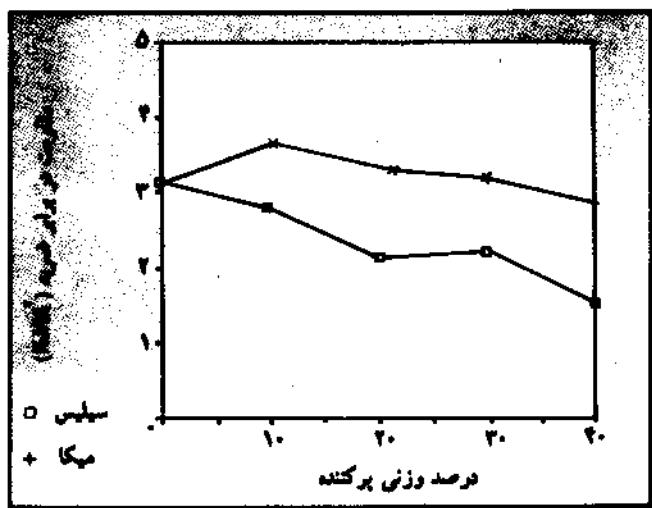
شکل ۱۰- جدول کشی (سکات) (%) ضایعات پلی‌اتیلنی مخلوط شده با ۳۰ درصد وزنی پرکننده توسط اکسترودر

پرکننده‌ها از کمترین اندازه، فرات (تفقیباً ۰/۰۰۰ میکرون) برخوردار است، با توجه بررسی آلترا (Alter) [22] در مورد اثر اندازه فرات پرکننده بر استحکام پلی‌اتیلن مطابقت دارد. در شکلهای ۱۱ و ۱۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح شکست نمونه در آزمونهای کشی و چگونگی توزیع پرکننده در غلاظت ۳۰ درصد در دو روش مخلوط کردن با آسیاب غلتکی و اکسترودر نشان داده شده است. استحکام بیشتری که برای سیلیس نسبت به سایر پرکننده‌ها به دست می‌آید به علت نوع و اندازه فرات پرکننده و همچنین توزیع بهتر آن در پلیمر است که با مقایسه شکلهای می‌توان به این نتیجه رسید.

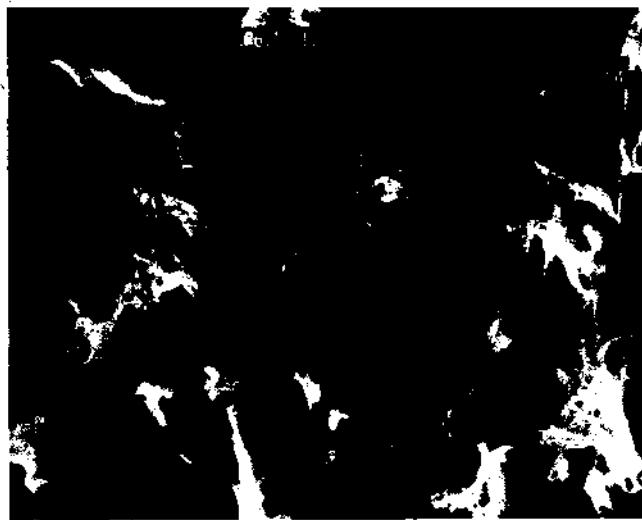
#### اثر پلیمرنو

با توجه به خواص مکانیکی پلیمرهای HDPE، LDPE و PP که در جدول ۱ گزارش شده است، چنین به نظر می‌رسد که در صورت اختلاط و سازگاری خوب این پلیمرها با ضایعات پلی‌اتیلنی بیشترین استحکام کششی با آلیاز PP و بیشترین مقاومت در برابر ضربه با آلیاز LDPE به دست آید. بر این اساس آمیزه‌هایی حاوی ۳۰ درصد وزنی هریک از پلیمرهای پیش گفته با ضایعات پلی‌اتیلنی تهیه و خواص مکانیکی آنها بررسی شدند. اختلاط این آمیزه‌ها در اکسترودر انجام گرفت. شکلهای ۱۳ تا ۱۵ خواص مکانیکی این آمیزه‌های در مقایسه با ضایعات پلی‌اتیلنی نشان می‌دهند. نتایج بیانگر خواص بهتر آمیزه حاوی HDPE می‌باشد که علت آن اختلاط بهتر این پلیمر با ضایعات بساد شده است. کمترین سازگاری در مورد PP به چشم می‌خورد.

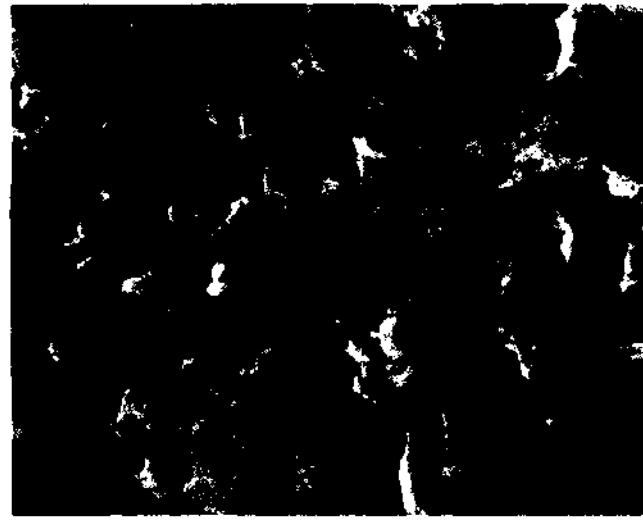
بررسیهای انجام شده توسط پژوهشگران نیز مؤید این مطلب است که آلیاز پلی‌اتیلن سنگین و پلی‌پروپیلن به دلیل سازگار نبودن ساختار نیمه بلوری دو پلیمر، در دمای محیط خواص مکانیکی نسبتاً ضعیفی نشان



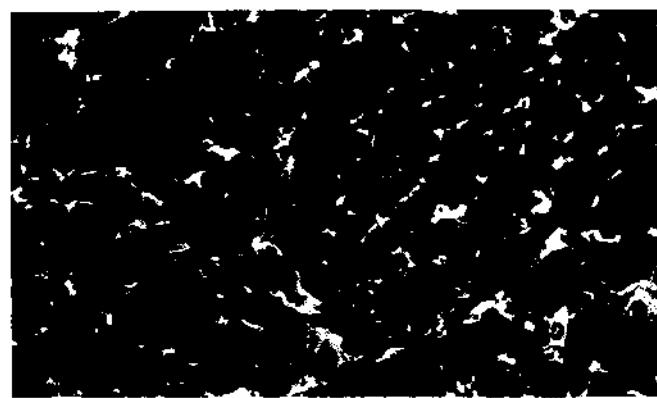
شکل ۹- مقاومت در برابر ضربه ضایعات پلی‌اتیلنی مخلوط شده با سیلیس و میکا توسط آسیاب غلتک



ب - کانوان



الف - کلسيم كريات



د - سيلس



ج - ميكا



و - بوذر جوب



ه - تالك

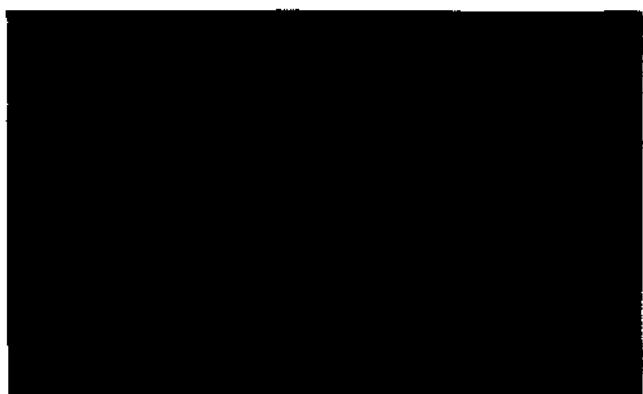
شكل ۱۱ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح شکست نمونه‌های ضایعات بلی اتیلنی مخلوط شده با ۳۰ درصد وزنی پرکننده توسط آسیاب غلتکی



ب - کانولن



الف - کلسیم کربنات



د - سیلیس

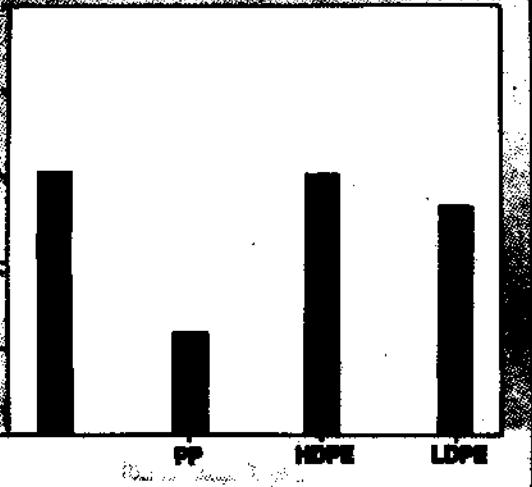


ج - میکا

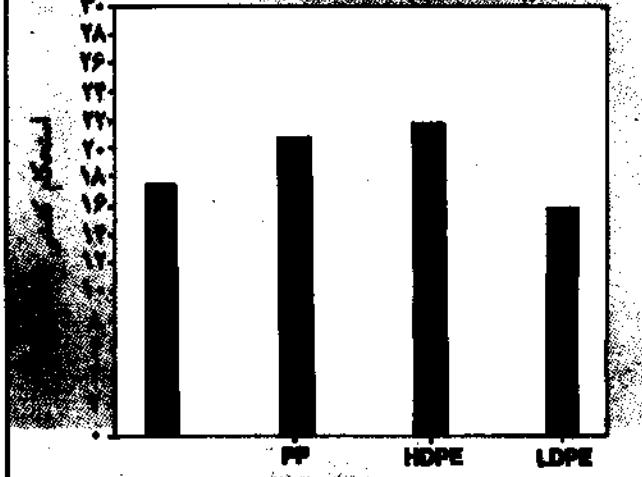


ه - تالک

شکل ۱۲ - تصاویر میکروسکوپی الکترونی از سطح شکست نمونه‌های فایعات بلی‌آتیانی مخلوط شده با ۳۰ درصد وزنی بس رکننده توسط اکسیژن در



شکل ۱۵ – مقاومت در برابر ضربه ضایعات پلی اتیلن آبیاز شده با ۳۰ درصد وزنی پلیمر نو در اکستروفر



شکل ۱۶ – استحکام کشش ضایعات پلی اتیلن آبیاز شده با ۳۰ درصد وزنی پلیمر نو در اکستروفر

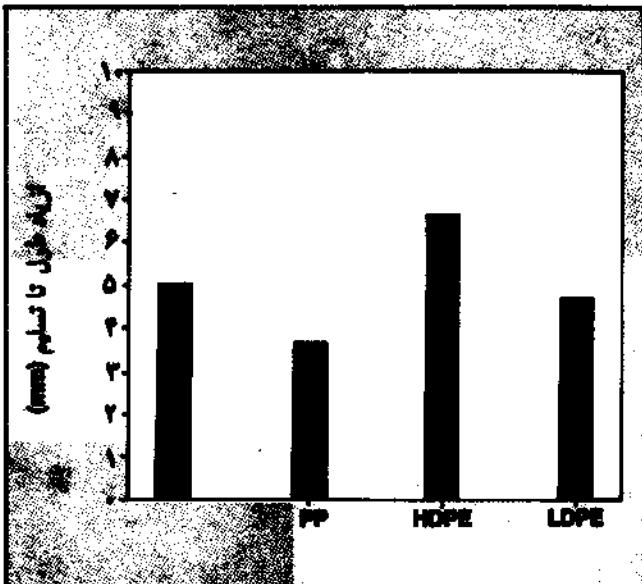
جدول ۲ – خواص مکانیکی ضایعات پلی اتیلن آبیاز شده با EPDM و PP

متغیر	متغیر	متغیر	متغیر
۱۷۸	۳/۶۹	۲۰/۴۷	۰
۷/۱۲	۳/۵۸	۱۷/۸۶	۵
۸/۰	۳/۸۱	۱۵/۷۵	۱۰
۱۹/۳۹	۳/۸۹	۱۹/۸۳	۱۵

(الف) نسبت PP به ضایعات پلی اتیلن در آبیازهای مذبور ۳ برابر ۷ است.

برای ضایعات قبل از فراورش قابل اطمینان نیست.

در هر حال، نتایج بالا تشناده دهنده کاهش شاخص جریان مذاب پس از اختلاط در آسیاب غلتکی و افزایش آن پس از اختلاط در اکستروفر است. این رفتار با توجه به واکنشهای تخریب گرمایی - اکسایشی پلی اولفینها قابل توجیه است. جدول ۵ مراحل آغازی، انتشار و پایانی این واکنشها را نشان می‌دهد. شرایط فراورش با آسیاب غلتکی و اکستروفر در بررسیهای فوق تا حدی با یکدیگر متضادند. در فراورش با آسیاب غلتکی میزان تنشهای برشی زیاد و دما کم می‌باشد، در حالی که در اکستروفر تنشهای برشی کم و دما زیاد است. مرحله آغاز تخریب در فراورش با آسیاب غلتکی پیشتر با تولید رادیکالهای آکلیل (R<sup>•</sup>) همراه است. در مرحله انتشار این رادیکالها شبکه و پیوندهای عرضی تولید می‌کنند و این مسئله به پایین آمدن شاخص جریان مذاب با بالا رفتن



شکل ۱۷ – از دید طول تا تسلیم ضایعات پلی اتیلن آبیاز شده با ۳۰ درصد وزنی پلیمر نو در اکستروفر

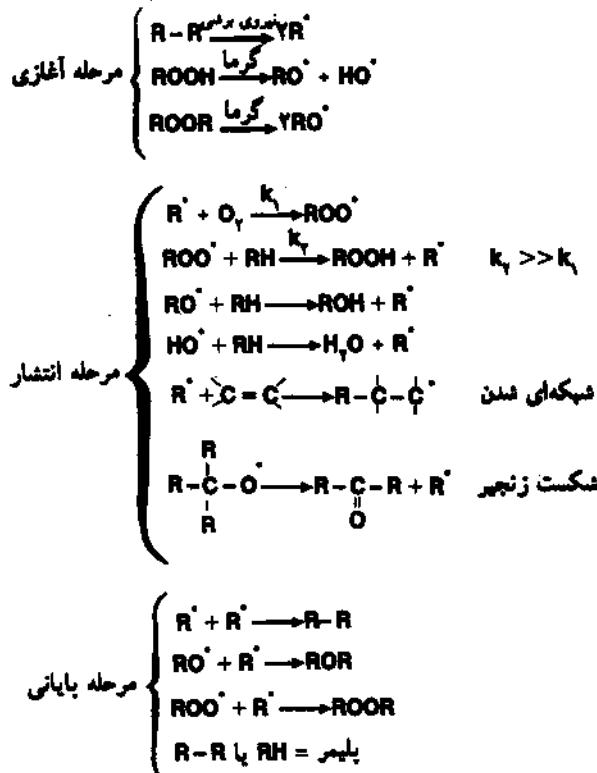
#### ۴) فرایند اختلاط

در این قسمت از بررسیها، شاخص جریان مذاب (meltflowindex) (MFI) ضایعات پلی اتیلن و HDPE قبل و بعد از قرار گرفتن در فرایند اختلاط با آسیاب غلتکی یا اکستروفر اندازه گیری شد. در جدول ۴ نتایج MFI برای این دو ماده پیش از قرار گرفتن در فرایند و پس از آن داده شده است. همان طور که قبلاً اشاره شد به دلیل عدم یکتوختی ضایعات آسیاب شده، ممکن است نتایج تکرار پذیری حاصل نشود. بنابراین نتیجه به دست آمده

جدول ۳ - اثر فرایند اختلاط بر خواص مکانیکی آلیاژ ضایعات پلی اتیلن  
با HDPE

شماره	نام	مشخصات
۲۰۸	پلی اتیلن	۵۱۰۶
۲۱۲	پلی اتیلن	۵۱۰۶
۵۱۰۶	HDPE	۴۷۰۷
۱۷۰۵	پلی اتیلن	۴۷۰۷
۱۷۰۷	پلی اتیلن	۴۷۰۷
۴۷۰۷	پلی اتیلن	۴۷۰۷
۲۰۰۶	پلی اتیلن	۴۷۰۷
۳۰	پلی اتیلن	۴۷۰۷

جدول ۵ - واکنشهای تخریب گرمایی - اکسایش پلی اولفینها [15]



در آنها به وجود می‌آید که قادرند اکسایش پلیمر را شتاب بخشدند. اشاره می‌شود که وجود ضد اکستندهای نوع دوم که همواره در کستار ضد اکستندهای نوع اول فعالیت خود را نشان می‌دهند، ضروری به نظر می‌رسد زیرا احتمال وجود هیدروپریوکسیدها در ضایعات پلی اتیلن نسبت به پلی اتیلن نویشتراست. در این بخش از پژوهش در صدھای مختلفی از ضد اکستندهای نوع اول و دوم به ضایعات پلی اتیلن اضافه شد و خواص جربانی و مکانیکی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. این امر صرفاً از جهت مطالعه اثر ضد اکستندهای مختلف انجام شد و هدف بهینه سازی در صد ضد اکستندها برای ضایعات یاد شده نبود. جدول ۶ نتایج خواص مکانیکی و جربانی نمونه‌های پیش گفته را که توسط اکستروژن فرآورش شده‌اند، نشان می‌دهند.

جدول ۶ - اثر فرایند اختلاط بر خواص مکانیکی پلی اولفینها

شماره	نام	مشخصات
۲۰۸	-	۵۱۰۶
۱۷۰۷	۱۱۱۸	۵۱۰۶
-	-	۵۱۰۶
۲۱۲	۱۱۱۸	۵۱۰۶
۱۷۰۷	۱۱۱۸	۵۱۰۶
-	-	۵۱۰۶
۵۱۰۶	HDPE	۵۱۰۶
۴۷۰۷	PP	۴۷۰۷
۱۷۰۷	۱۷۰۷	۱۷۰۷
۴۷۰۷	۱۷۰۷	۱۷۰۷
۲۰۰۶	۱۷۰۷	۱۷۰۷
۳۰	۱۷۰۷	۱۷۰۷

افزایش اکستندها برای حفظ خواص جربانی و مکانیکی پلی اتیلن در فرایندهای گرمایی و مکانیکی، افزودن ضد اکستندهای نوع اول (رباینده رادیکالها) و نوع دوم (تجزیه کننده هیدروپریوکسیدها) بسیار موثر است [16]. در مورد ضایعات پلی اتیلن که قبل از چندین بار فرآورش شده با به شکلی در شرایط تخریب کننده مختلف قرار گرفته‌اند، این مسئله اهمیت بیشتری پیدا می‌کند. زیرا همان گونه که طیف IR آنها نشان می‌دهد، گروههای کربونیل مستعدی

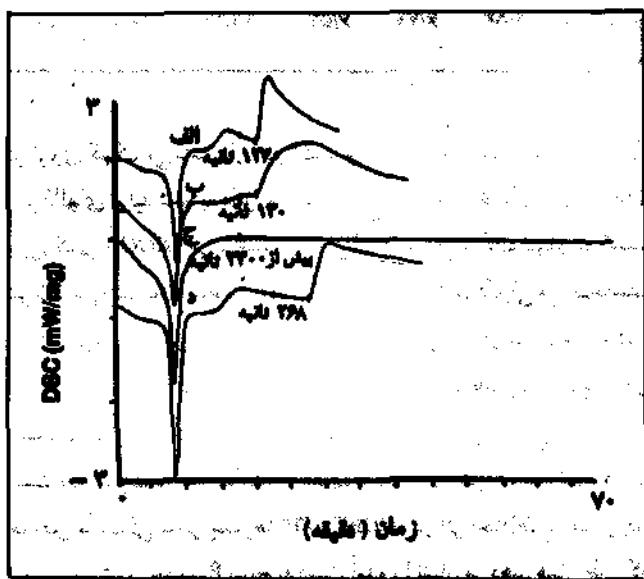
ردیف	نام ضداکستنده	دقت در درجه سلسیوس			
۰۱۸۷۸	۴۰۸	۵۰	۶۰	۷۰	۸۰
۰۱۸۹۵	۲۹۸	۳۷	۴۷	۵۷	۶۷
-	-	-	-	-	-
۰۱۹۳۰	۲۱۰۲	۵۰۷	۱۰۱۰	۰۷۵	۰۸۵

نتایج به دست آمده اثر مثبت ضداکستنده‌ها را بر استحکام کشش به خوبی نشان می‌دهد. شاخص جریان مذاب در حضور ضداکستنده‌ها افزایش می‌یابد که این نشانه کاهش وزن مولکولی به دلیل وقوع واکنش‌های شکست زنجیر است. اشاره می‌شود که میزان افزایش شاخص جریان مذاب در حضور ضداکستنده نوع دوم کمتر است. با توجه به وقوع همزمان واکنش‌های شبکه‌ای شدن و شکست زنجیر می‌توان گفت که در حضور ضداکستنده نوع اول واکنش‌های شبکه‌ای شدن و در حضور ضداکستنده حقیقی آنهاست. با توجه به این نتایج پیشنهاد می‌شود که برای پایداری بیشتر خواص، مقدار بیشتری از ضداکستنده نوع دوم نسبت به ضداکستنده نوع اول اضافه گردد.

اثر ضداکستنده‌ها بر پایداری گرمایی ضایعات پلی‌اتیلن نیز با اندازه‌گیری زمان تقای اکسایش، (OIT, oxidation induction time)، توسط دستگاه تجزیه گرمایی مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱۶ دمانگاشتهای مربوط به پلی‌اتیلن سنگین، ضایعات پلی‌اتیلن با ۲ درصد وزنی ضداکستنده نوع اول و نوع دوم و نویز دوم و بدون آن را نشان می‌دهد. علامتهای مشاهده شده روی هر دمانگاشت به ترتیب نشان دهنده تغییر اتمسفر نیتروزن به اکسیژن و شروع اکسایش می‌باشند که در دمای ثابت حدود ۲۰۰°C انجام شده است. OIT به دست آمده در مقایل هر دمانگاشت ملاحظه می‌شود. با توجه به شکل می‌توان نتیجه گرفت که ضداکستنده نوع اول در ۲ درصد وزنی به تهایی می‌تواند پایداری درازمدت به ضایعات پلی‌اتیلن ببخشد، در حالی که ضداکستنده نوع دوم در همان درصد اثر چندانی بر پایداری ندارد.

آزمایشهایی که بر روی مواد آسیایی حاصل از ضایعات پلی‌اتیلن

جمع‌آوری شده از زباله‌های شهری انجام شده است، نشان می‌دهد که این مواد بیشتر از نوع HDPE می‌باشند و به علت تغییر ساختار در مقایسه با مواد نو از خواص مکانیکی و مقاومت گرمایی به مراتب ضعیفتری برخوردارند. فرایندهای شکل‌دهی باعث تخریب بیشتر ضایعات و در نتیجه تضعیف مجدد خواص آنها می‌شود. این تخریب در فرایندی باعماق نسبتاً بالا (در اکسترودر) شدیدتر از فرایندی باعماق پایین (در آسیاب غلتکی) به وقوع می‌یوندد. نتایج آزمون MTI دلالت بر تخریب مركب از شکست زنجیر و شبکه‌ای شدن دارد.



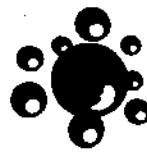
شکل ۱۶ - منحنی DSC برای اندازه گیری OIT: (الف) ضایعات پلی‌اتیلن بدون ضداکستنده، (ب) ضایعات پلی‌اتیلن همراه با ۲ درصد وزنی ضداکستنده نوع دوم، (ج) ضایعات پلی‌اتیلن همراه با ۲ درصد وزنی ضداکستنده نوع اول و (د) پلی‌اتیلن سنگین نو

از میان پرکننده‌های افزوده شده به ضایعات جهت بهبود خواص مکانیکی، سیلیس پیشترین استحکام کششی، تالک بالاترین از دیاد طول نا تسلیم و میکا پیشترین مقاومت در برابر ضربه را ایجاد می‌کند. اختلاط و تقویت ضایعات با پرکننده در آسیاب غلتکی نسبت به اکسترودر، علی‌رغم صرف وقت بیشتر، نتایج بهتری به دست می‌دهد.

از میان پلیمرهای آلیاژ شده با ضایعات، HDPE پیشترین سازگاری و توانایی در تقویت خواص (به طور کلی) و PP کمترین سازگاری را نشان می‌دهد. EPDM نیز پیشترین مقاومت در برابر ضربه را ایجاد می‌کند. دو نوع ضداکستنده انتخابی، تا حدودی از تضعیف خواص در اثر باز فراورش چلوگیری می‌کنند. ولی، نتیجه قابل توجه در اثر افزودن ضداکستنده نوع اول (ایرگانوکس ۱۰۱۰) به دست می‌آید که نشان دهنده افزایش مقاومت در برابر تخریب گرمایی در مجاورت اکسیژن (OIT) تا

- [14] D'orazio, L.; Greco, R.; Mancarella, E.; Martuscelli, G.; Rogosta, G. and Silvestre, C. "Effect of the Addition of Ethylene - Propylene Random Copolymers on the Properties of High - Density Polyethylene/Isotactic Propylene Blends: Part 1 - Morphology and Impact Behavior of Molded Samples," *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 22, No. 9, P. 536 - (1982).
- [15] Capolupo, J. D. and Chucta, T. M., in *Modern Plastic Encyclopedia*, P. 127 (1988).
- [16] Ciba - Geigy Brochure "Processing and Long - Term Heat Stabilization of Polyolefins", April (1988).

بیش از ۲۰ برابر است و این به معنای پایداری خواص پس از باز فراورش در دراز مدت می‌باشد.  
در پایان اشاره می‌شود که پایداری ایجاد شده در برابر تخریب اکسایشی ضایعات و همچنین خواص مکانیکی اصلاح شده (در چند مورد) بهتر از مواد نو به تنهایی است.



### Herman Mark

این دانشمند در سوم ماه مه ۱۸۹۵ در شهر وین آتریش بدنیا آمد و در طی هفتاد سال گذشته سهم بزرگی را در توسعه جرایع علمی به عهده داشته است. وی نقش بیش رو را در رشته علوم پلیمر ایفا کرد و اغلب از او به عنوان پدر علوم پلیمر در امریکا، پاد می‌شود.

دکتر مارک پیش از ۵۰۰ مقاله تحقیقی و مسروری، بیش از ۲۰۰ کتاب در موضوعاتی گوناگون علوم پلیمر منتشر کرده است. وی عامل آغاز انتشارات در زمینه علوم پلیمر در شرکت انتشاراتی ایستراتسیس (*Interscience*) و پیشان گزار سچله علوم پلیمر (*Journal of Polymer Science*) بود که در حال حاضر به صورت چهار نشریه اموزاری مجزا چاپ می‌شود. وی همچنین دانیه المعرف علوم و تکنولوژی پلیمر و پک مجموعه کتاب در زمینه پلیمرهای با وزن مولکولی بالا را تهیه کرد. مارک نه تنها به عنوان پد دانشمند، ویراستار و ناشر بلکه به علت شخصیت ممتازش مشهور است. در مؤسسه پلی تکنیک بروکلین (*Brooklyn*), وی مؤسسه مشهور بین المللی و بین ملتی پژوهشگاهی پلیمر را بنیان نهاد و همچنین اولین دوره تحصیلی که منجر به اخذ درجه علمی در زمینه علوم پلیمر من شد را بهره آداخت. وی عاملی مؤثر در تأسیس مؤسسه علوم و آریزمن (*Weizmann*) بود که در آغاز در مؤسسه پلی تکنیک بروکلین سازماندهی شد.

هرمان مارک دکترای خود را در سال ۱۹۲۱ در رشته عیمی آلمی از دانشگاه وین دریافت کرد. بیشینه شیوهای ایاف در برلین رلت. در این دوره، بعنی از مهمترین کارهای خود را در زمینه تهیی ساختار سلولز بوسیله مطالعات بر اساس اشعة ایکس به انجام رساند. در سال ۱۹۲۷ وی به عنوان یک نیمیدان پژوهشگر محقق پهلوخ شد و تاریخ معاون مدیر پژوهش اورتاپیافت. در سال ۱۹۳۴ وی سمت استادی و مدیریت مؤسسه فیزیک فیزیک دانشگاه وین را بعدهست آورد. مارک در سال ۱۹۲۸ به عنوان یک دانشمند پلیمر در سال ۱۹۴۰ به مؤسسه پلی تکنیک بروکلین پهلوخ شد. وی تا سال ۱۹۶۰ به عنوان عضو هیئت علمی و سرانجام رئیس دانشکده علوم در این مؤسسه فعالیت کرد. دریافت ۲۰ دکترای افتخاری، داشتن ۴۵ عضویت عادی و افتخاری در انجمنهای علمی و حرفه‌ای و بعدهست اوردن ۴۰ مدال و جایزه از جمله مدل بین المللی علوم و... نشانگر فعالیت‌های مهم و نقش بزرگ هرمان مارک در جامعه علمی است.

منبع:

*Polymer Science in the Next Decade* (1987)

An International Symposium Honoring Herman F. Mark on his 90th Birthday



- [1] Moore, L. M.; Marshall, G. P. and Allen, N. S. Thermal Analysis of MDPE Pipe: A Critical View, *Polym. Deg. and Stab.*, Vol. 25, P. 161 - (1989).
- [2] Komitov, P. and Kostov, G. "Ageing of LDPE: Structural Changes", *Polym. Deg. and Stab.*, Vol. 24, P. 302 - (1989).
- [3] Sikora, R. and Bielinski, M. "Strength Properties of Contaminated, Reprocessed Polyethylene", *Kunstst. German Plast.*, Vol. 78, No.4, P. 27 - (1988).
- [4] Bielinski, M. "Influence of Impurities Incorporated During Use on the Processing and Mechanical Properties of Low - Density Polyethylene," *Int. Polym. Sci. Tech.*, Vol. 16, No. 1, P. 86 - (1988).
- [5] Owerfeldt, G. and Kurz, M. "Drying of Polymer Granules with Dehumidified Air", *Kunstst. German Plast.*, Vol. 78, No.4, P. 19 - (1988).
- [6] "Making Use of Multi - Layers", *Europ. Plast. News*, April (1990).
- [7] Sales, M.; Johnson, M.; Malloy, R. and Chen, S. "A Study on the Effect of Fillers and Reinforcements on the Properties of Post Consumer Plastic Waste Profiles", *SPE 48rd Antec*, Dallas, May 7 - 11, P. 1430 - (1990).
- [8] Sheldon, R. P. "Composite Polymeric Materials," *Applied Science Publishers Ltd.* (1982).
- [9] Raj, R. G.; Kokta, B. V.; Groleau, G. and Deneault, C. Use of Wood Fiber as a Filler in Polyethylene: Studies on Mechanical Properties," *Plast. Rubber Process. Appl.*, No. 11, P. 215 - (1989).
- [10] Yam, K. L.; Gogoi, B. K.; Lai, C. C. and Selke, S. E. "Composites from Compounding Wood Fibers With Recycled High - Density Polyethylene", *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 30, No.11, P. 693 - (1990).
- [11] Schreiber, H. P.; Viau, J. M.; Fetoui, A. and Deng, Z. "Some Properties of Polyethylene Compounds with Surface Modified Fillers," *Polym. Eng. Sci.*, Vol. 30, No. 5, P. 263 - (1990).
- [12] Alter, H. "Filler Particle Size and Mechanical Properties of Polymers," *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 19, P. 1525 - 1965).
- [13] Kryszewski, A.; Gleski, A. and Martuscelli, E. Eds. "Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties", Vol. 2, Plenum Press, New York, P. 127 - (1984).