

مطالعه خواص مکانیکی، رفتار گرمایی و شکل شناسی آلیاژهای

PP/LDPE و PP/HDPE

Study of Mechanical Properties, Thermal Behaviour and Morphology of PP/HDPE and PP/LDPE Blends

محمود محراب زاده، اسماعیل قاسمی

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۸۵/۱۰/۲۵، پذیرش: ۱۳۸۶/۳/۱۳

چکیده

آلیاژهای پلی اولفینی بخصوص پلی اتیلن و پلی پروپیلن امروزه بطور جدی مطرح شده‌اند، بویژه اینکه آلیاژسازی آنها مناسبترین روش جهت استفاده از ضایعات بسیار فراوان این مواد است. در این مطالعه، آلیاژهای پلی پروپیلن و پلی اتیلن با درصدهای متفاوت پلی اتیلن با فاز اصلی پلی پروپیلن بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که آلیاژ حاوی ۲۰ درصد وزنی پلی اتیلن از بهترین خواص مکانیکی برخوردار است. در ضمن، اصلاح این آلیاژ به کمک EPDM انجام شده و سازگاری، خواص فیزیکی و مکانیکی و شکل شناسی آلیاژها با استفاده از SEM بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی: آلیاژ پلی پروپیلن و پلی اتیلن، سازگاری، خواص مکانیکی، شکل شناسی، رفتار گرمایی

Key Words: PP/PE blend, compatibility, mechanical properties, morphology, thermal behaviour

مقدمه

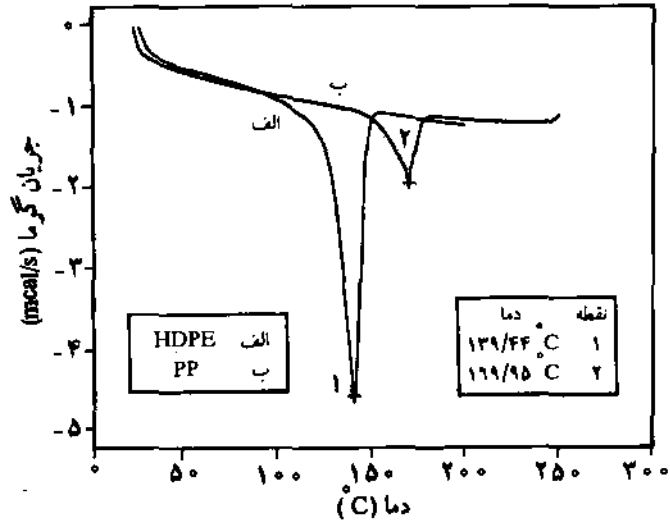
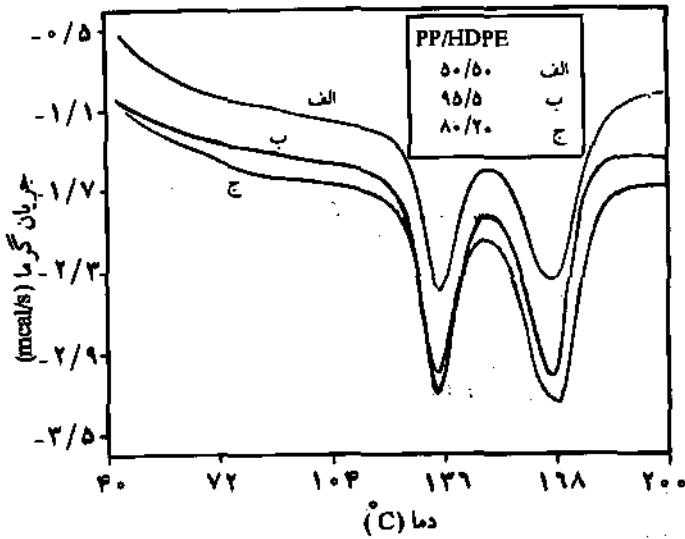
اخیراً، ساخت آلیاژهای پلی اولفینی بویژه آلیاژهای پلی پروپیلن و پلی اتیلن (PP/PE) بصورت مسئله‌ای جدی مطرح شده است. معمولاً برای اصلاح بعضی از خواص پلی اولفینها، آلیاژ کردن آنها با پلی اولفینی دیگر انجام می‌گیرد و این کار تا آنجا پیش رفته است که خواص انواع مختلف آلیاژهای پلی اتیلن نیز با یکدیگر مقایسه و بررسی شده است [۱]. یکی از اهداف آلیاژ کردن پلی پروپیلن و پلی اتیلن افزایش استحکام ضربه‌ای PP، بویژه در دماهای پایین است، چون این پلیمر رفتار ضربه‌ای ضعیفی را نشان می‌دهد [۲، ۳].

از آنجا که دو پلیمر یادشده به علت عدم سازگاری، رفتار ضعیفی را در بیشتر حالات از خود نشان می‌دهند، تلاشهای زیادی جهت اصلاح آنها انجام شده است که معمولترین آن استفاده از کوپلیمرهای دسته‌ای یا پیوندی است. از جمله این کوپلیمرها می‌توان از استیرن -

بوتادی ان - استیرن (SBS) یا استیرن - اتیلن / بوتیلن استیرن (SEBS) نام برد. اضافه کردن عامل سوم به آلیاژ موجب تغییر شکل شناسی (تغییر اندازه ذرات و شکل فاز پخش شده در ماتریس اصلی)، چسبندگی بین سطحی، بلورینگی و در نهایت تغییر خواص آلیاژ می‌شود [۴].

راه دیگر برای اصلاح این آلیاژ استفاده از پروکسیدهاست. در این حالت معمولاً پروکسید باعث تقسیم شدن زنجیرهای پلی پروپیلن می‌شود، در حالی که این ماده در پلی اتیلن عامل ایجاد پیوندهای عرضی است. پس در صورت استفاده از پروکسید مسئله کنترل تخریب پلی پروپیلن بوسیله پروکسید بسیار مهم است و معمولاً در مواردی از آن استفاده می‌شود که درصد پلی پروپیلن در آلیاژ کم باشد [۵، ۶].

از سوی دیگر، پلی اولفینها یکی از بیشترین ضایعات مواد گرماترمنند که جدا کردن آنها در پاره‌ای موارد از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست و در بعضی شرایط ناممکن است. بنابراین، در زمینه



شکل ۱- گرمانگاشت DSC نمونه‌های خالص HDPE و PP

شکل ۲- گرمانگاشت DSC آلیاژهای PP/HDPE با درصدهای وزنی متفاوت.

شده که شاخصهای مذاب آنها در جدول ۱ آمده است.

برای اصلاح خواص و سازگاری دو پلیمر از کوپلیمر اتیلن پروپیلن دیان مونومر (EPDM) با نام تجاری ویستالون ۷۵۰۰ محصول شرکت اکسون استفاده شده است.

روشها و دستگاهها

تمام مراحل آلیاژسازی به کمک دستگاه اکسترودر دوماریچه ساخت شرکت کولین با محدوده دمایی طبق جدول ۲ و سرعت ۳۰ rpm صورت گرفته است و مواد اکسترودر شده پس از سرد شدن در حمام آب سرد بصورت گرانول درآمده اند.

دو مجموعه آلیاژ تهیه شده است که در یک مجموعه HDPE و در دیگری LDPE به همراه PP در نظر گرفته شده اند و نمونه‌هایی با ترکیب درصد وزنی متفاوت PP/HDPE و PP/LDPE طبق جدول ۳ آماده شده اند.

جدول ۳- ترکیب درصد وزنی مواد در آلیاژهای ساخته شده.

| PP/HDPE | PP/LDPE |
|---------|---------|
| ۱۰۰/۰ | ۱۰۰/۰ |
| ۹۵/۵ | ۹۵/۵ |
| ۹۰/۱۰ | ۹۰/۱۰ |
| ۸۰/۲۰ | ۸۰/۲۰ |
| ۶۰/۴۰ | ۶۰/۴۰ |
| ۵۰/۵۰ | ۵۰/۵۰ |

بازیابی گرمانرها با مخلوطی از پلیمرها مواجه می‌شویم که با توجه به ناسازگاری اکثر آنها با یکدیگر، مخلوط دارای رفتار گرمایی و مکانیکی ضعیف و مقاومت کم در برابر عوامل محیطی و شیمیایی است.

در بازیابی پلی‌اولفینها معمولاً با مخلوطی از انواع پلی‌اتیلن (LDPE, HDPE) و پلی‌پروپیلن سروکار داریم که آلیاژ کردن بهترین راه بدست آوردن موادی با خاصیت بهتر است [۷].

بنابراین، در بازیابی ضایعات پلی‌اولفینها با این روش برای رسیدن به کاربردی مؤثرتر و کاراتر از ضایعات، مطالعه ساختار، خواص مکانیکی و شرایط فرآورش این آلیاژها لازم و ضروری به نظر می‌رسد.

تجربی

مواد

دو نوع پلی‌پروپیلن تک آرایش (iPP) و پلی‌اتیلن سنگین از شرکت پتروشیمی اراک و پلی‌اتیلن سبک از شرکت پتروشیمی بندرامام مصرف

جدول ۱- شاخصهای مذاب گرمانرهای مصرفی.

| LDPE | HDPE | iPP | | نام تجاری ماده |
|------|--------|-------|-------|----------------|
| | | S 30S | V 30S | |
| ۰۰۴۵ | ۶۰۷۰ E | ۱/۸ | ۱۶ | MFI (g/۱۰min) |
| ۴ | ۷ | | | |

جدول ۲- محدوده دمایی اکسترودر دوماریچه.

| شماره ناحیه | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ | ۵ | ۶ |
|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| دما (C) | ۱۸۰ | ۱۸۵ | ۱۹۰ | ۱۹۵ | ۲۰۰ | ۲۱۰ |



شکل ۳- تصویر میکروسکوپ الکترون پوششی آلیاژ PP/HDPE به نسبت وزنی ۸۰/۲۰.

میکروسکوپ الکترون پوششی کمبریج مدل S ۳۶۰ انجام گرفته است.

گرانولهای تهیه شده جهت انجام آزمونهای ضربه و کشش با دستگاه تریق آزمایشگاهی هک و پرس آزمایشگاهی فراورش شده و طبق استاندارد ASTM D-۲۵۶، آزمون ضربه با دستگاه زوئیک مدل ۵۱۰۲ و بنابر استاندارد ASTM D-۶۳۸، آزمون کشش با دستگاه اینسترون مدل ۶۰۲۵ انجام شده است.

نتایج و بحث

سازگاری

تعاریف مختلفی برای سازگاری دو پلیمر در یک آلیاژ وجود دارد که

آزمایشهای گرماسنجی پوششی تفاضلی با دستگاه DSC ساخت پلیمرلاب مدل STA ۶۲۵ و بررسیهای شکل‌شناسی به کمک



شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترون پوششی آلیاژ PP/HDPE به نسبت وزنی ۵۰/۵۰.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترون پوشی آلیاز PP/HDPE به نسبت وزنی ۸۰/۲۰ که این آلیاز به روش قالبگیری تزریقی تهیه و سرعت سرد شده است.

روشهای زیادی برای ارزیابی امتزاج پذیری و سازگاری وجود دارد که عبارتند از پرتو ایکس [۹]، انبساط گرمایی [۱۰]، بررسی رفتار جریان در لوله موین [۱۱] و میکروسکوپی نوری [۱۲]. در این پژوهش به کمک روش DSC مشاهده شده است که تغییر درصد پلی اتیلن تغییر کمی در دما و گرمای ذوب ایجاد می کند. شکلهای ۱ و ۲ بترتیب گرمانگاشتهای DSC را برای PE، PP و

یکی از آنها را اونراکی [۸] بصورت زیر بیان کرده است: دو پلیمر هنگامی سازگارند که آلیاز آنها از هر یک از اجزای آن به تنهایی خواص بهتری دارا باشد و معمولاً با چشم غیر مسلح همگن به نظر رسد. در این مورد انرژی آزاد $\Delta G > 0$ است. در مورد دو پلیمر امتزاج پذیر، که در حد مولکولی همگن اند، انرژی آزاد اختلاط کمتر از صفر $(\Delta G < 0)$ است.



شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترون پوشی آلیاز PP/HDPE به نسبت ۸۰/۲۰ که این آلیاز با ۲ درصد EPDM اصلاح شده است.

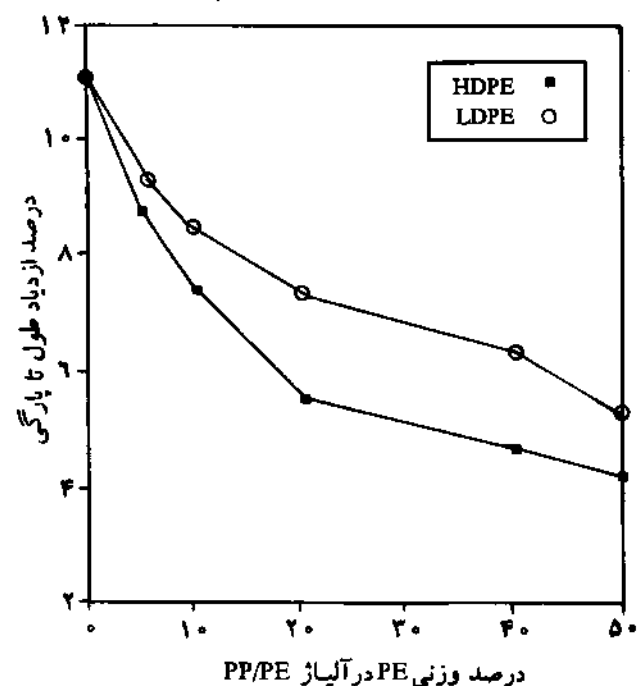
در ماتریس PP(S₃O₅) نشان می‌دهد. در این حالت با افزایش مقدار PE در آلیاژ، اندازه ذرات پخش شده نیز بزرگتر می‌شود.

شکل ۴ مربوط به آلیاژ ۵۰ درصد HDPE در ماتریس PP(S₃O₅) است که شکل‌شناسی آن نشان دهنده تقریباً دو فاز بهم پیوسته است. شکل ۵ آلیاژ ۲۰ درصد وزنی از HDPE را در ماتریس PP(S₃O₅) نشان می‌دهد که نمونه آن از راه قالبگیری تزریقی تهیه شده و عمل سردکردن یکباره انجام شده است. در این حالت، مقطع شکست یکی شکل شکننده را نشان می‌دهد و هیچ ذرات کروی پخش شده‌ای در آن مشاهده نمی‌شود. این مسئله می‌تواند به دلیل جریان برشی بیشتر نسبت به قالبگیری فشاری و شرایط سردکردن سریعتر و تغییر در بلورینگی در حالت قالبگیری تزریقی باشد.

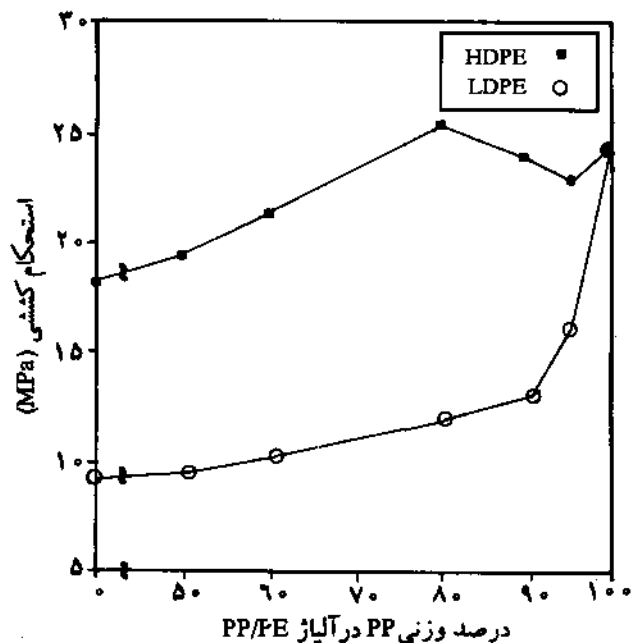
شکل ۶ مربوط به نمونه آلیاژ حاوی PP و ۲۰ درصد PE اصلاح شده با ۲ درصد EPDM است. در این حالت، کاهش قابل ملاحظه‌ای در اندازه ذرات فاز پخش شده مشاهده نمی‌شود، اما ساختار آنها تغییر شکل می‌دهد. شکل‌شناسی تقریباً مشابهی برای آلیاژهای PP/LDPE مشاهده شده است با این تفاوت که ذرات پخش شده LDPE درشت‌ترند.

خواص مکانیکی

بررسی استحکام کششی در مورد آلیاژ PP/LDPE و PP/HDPE نشان می‌دهد که استحکام کششی آلیاژ این پلیمر تقریباً از قانون مخلوطها



شکل ۸- منحنی تغییرات درصد ازدیاد طول تا پارگی آلیاژهای PP/LDPE و PP/HDPE بر حسب تغییر درصد وزنی پلی اتیلن در آلیاژ.

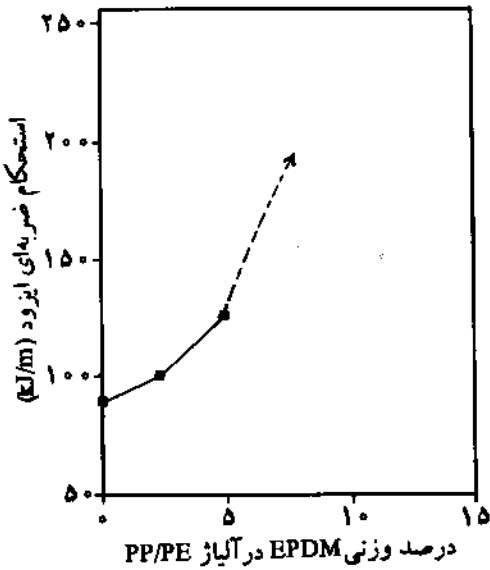


شکل ۷- منحنی تغییرات استحکام کششی آلیاژهای PP/HDPE و PP/LDPE بر حسب تغییر درصد وزنی PP در آلیاژ.

آلیاژهای PP(S₃O₅) و HDPE(۶۰/۷۰) با درصدهای وزنی ۵، ۲۰ و ۵۰ از HDPE نشان می‌دهد. با توجه به نمودارهای DSC می‌توان گفت در حالت عمومی این دو پلیمر غیر قابل امتزاج‌اند یا بطور جزئی امتزاج پذیرند که دلیل آن وجود دو دمای ذوب با کاهش جزئی نسبت به دماهای ذوب PP و PE است. حتی با تغییر MFI نیز تغییر محسوسی در امتزاج پذیری این دو پلیمر وجود نمی‌آید. نکته مهم اینکه می‌توان این دو پلیمر را طبق تعریف اوتراکتی [۸] از نظر عملی آلیاژهای سازگاری دانست. رفتار مشابهی برای آلیاژهای PP/LDPE مشاهده شده است.

شکل‌شناسی

از آنجاکه هم پلی اتیلن و هم پلی پروپیلن تک آرایش پلیمرهای نیمه بلوری‌اند و قابلیت تبلور دارند، بنابراین چگونگی تبلور عامل بسیار مؤثری بر شکل‌شناسی آلیاژ است. این دو پلیمر در دو ساختار متفاوت تبلور می‌شوند و دمای تبلور آنها متفاوت است و سرعت سردشدن بعد از خروج از اکسترودر نیز عامل مهم و مؤثری در شکل‌شناسی است [۱]. شکل‌شناسی تمام نمونه‌ها از بررسی سطح شکست نمونه‌های آزمون ضربه در دمای محیط انجام گرفته است و عموماً سطح بالای شکاف مدنظر بوده است. از عوامل مؤثر و مهم دیگر بر شکل‌شناسی، درصد پلی اتیلن در آلیاژ است. در حالتی که درصد وزنی پلی اتیلن در آلیاژ کمتر از ۵۰ درصد است، معمولاً پلی اتیلن بصورت ذرات ریزی در ماتریس پلی پروپیلن پخش می‌شود. شکل ۳ ذرات ریز HDPE را



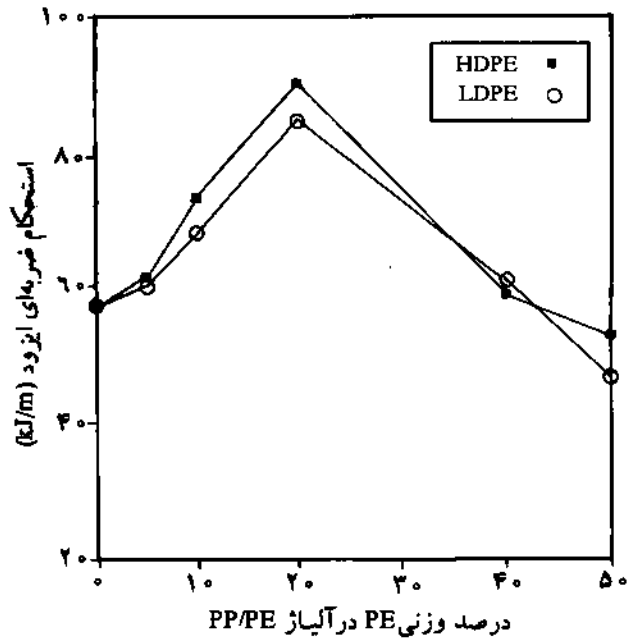
شکل ۱۰- منحنی استحکام ضربه‌ای ایزود آلیاژ HDPE/PP به نسبت ۸۰/۲۰ برحسب تغییر درصد وزنی EPDM.

اصلاح آلیاژ

اصلاح این آلیاژ به کمک EPDM انجام شده است. از آنجا که پارامتر انحلال پذیری PE و EPDM بسیار نزدیک بهم است ($\delta_{PE} = 8/56$ و $\delta_{EPDM} = 8/43$ (cal/cm²)^{1/2}) [۱۴] درحین اختلاط، ذرات PE و EPDM بهم چسبیده و باعث پخش بهتر و ریزتر ذرات PE می‌شود. از سوی دیگر، چون EPDM کوپلمری از PP و PE است سازگاری بیشتری شان می‌دهد و چسبندگی دو فاز را بهبود می‌بخشد که باعث سازگاری بین این دو پلیمر و در نتیجه بهبود خواص آلیاژ می‌گردد. در این بخش از آزمایشها مقادیر ۲، ۵، ۱۰ و ۲۰ درصد از EPDM به آلیاژ PP حاوی ۲۰ درصد PE افزوده شده است. در درصدهای کم EPDM، این ماده فقط به عنوان یک سازگار کننده عمل می‌کند و سبب افزایش قابل قبول مقدار استحکام ضربه‌ای می‌شود، ولی در درصدهای زیاد این ماده هم مانند سازگار کننده و هم به عنوان عامل تقویت کننده استحکام ضربه‌ای عمل می‌کند، به نحوی که هیچ کدام از نمونه‌های حاوی ۱۰ درصد به بالای EPDM حتی با چکش ۴J نیز شکسته نمی‌شوند (شکل ۱۰).

نتیجه گیری

در این پژوهش آلیاژهای PP/HDPE و PP/LDPE با درصدهای مختلف بررسی شد. این دو پلیمر امتزاج ناپذیرند، ولی از نظر عملی سازگارند. نتایج نشان می‌دهد که در ترکیب حدود ۲۰ درصد از پلی اتیلن در پلی پروپیلن، این آلیاژ از نظر خواص مکانیکی (استحکام ضربه‌ای و کشش) خواص خوبی را نسبت به PP خالص نشان می‌دهد.



شکل ۹- منحنی استحکام ضربه‌ای ایزود آلیاژهای PP/HDPE و PP/LDPE برحسب تغییر درصد وزنی PE در آلیاژ.

پیروی می‌کند. البته، در مورد HDPE انحراف مثبت و برای LDPE انحراف منفی مشاهده می‌شود. شکل ۷ دلیلی بر تایید این مطلب است. برای HDPE در درصدهای زیاد به علت امتزاج ناپذیری و دو فاز شدن کامل، افتی در این خاصیت مشاهده می‌شود و بیشترین مقدار استحکام کششی در آلیاژ PP با ۲۰ درصد وزنی پلی اتیلن مشاهده می‌گردد.

در مورد انحراف مثبت HDPE می‌توان گفت که علت آن کاهش اندازه متوسط ذرات پخش شده و افزایش بلورینگی و تشکیل پیوندهای بیشتر و قویتر بین بلورهای تشکیل شده است، در صورتی که در مورد LDPE این حالت مشاهده نمی‌شود [۱۳]. درصد ازدیاد طول تا پارگی در تمام درصدهای یادشده از پلی اتیلن کاهش یافته و مقایسه با پلی پروپیلن خالص نشان می‌دهد. در این حالت می‌توان گفت که پیوندهای بین بلورهای PE و PP ضعیف‌اند و عدم چسبندگی بین دو فاز در هنگام کشش باعث پاره شدن در درصدهای پایینتر از زیاد طول می‌شود. این مطالب در شکل ۸ نشان داده شده است.

استحکام ضربه‌ای PP عموماً با زیاد شدن مقدار PE افزایش می‌یابد و درحالی که فاز PE بخوبی و به اندازه ریزتر پخش شود، این افزایش ماکسیمم مقدار را دارد که در آلیاژ PP با ۲۰ درصد PE این موضوع مشاهده می‌شود. شکل ۹ استحکام ضربه‌ای آلیاژ را در مقابل افزایش درصد وزنی PE نشان می‌دهد. البته، نکته مهم این است که از نتایج این پژوهش معلوم می‌شود که شاخص ذوب اثر چندانی بر روند تغییرات خاصیت‌های بررسی شده ندارد.

مطالعه خواص مکانیکی، رفتار گرمایی و شکل‌شناسی ...

- 3 Cheung P.; *Polym. Eng. Sci.*; **30**, 17, 1063 -73, 1990.
- 4 Orazio L.O.; *Polym. Eng. Sci.*; **22**, 536, 1982.
- 5 Yu O.W.; *SPE ANTEC*; **36**, 1917, 1990.
- 6 Yu O.W.; *SPE ANTEC*; **37**, 643, 1991.
- 7 Teh J.W.; *Adv. Polym. Tech.*; **3**, 1-23, 1994.
- 8 Utraki L.A.; *Polym. Alloy and Blends, Thermodynamics and Rheology*; Hanser, New York, 1989
- 9 Zakih J.L. and Sinha R.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **10**, 1455, 1966.
- 10 Wening W.; *Die Angew. Makromol. Chem.*; 174, 1978.
- 11 Alle N.; *Rheol. Acta*; **19**, 94, 1980.
- 12 Lovinger A. J.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **25**, 1703, 1980.
- 13 Ha C. S.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **37**, 317, 1989.
- 14 Ho W. J.; *Polym. Eng. Sci.*; **21**, 83, 1981.

در این حالت شکل‌شناسی بصورت ذرات پخش شده PE در ماتریس PP است، ولی در درصد‌های بیشتر به علت جداسدن دو فاز افت خواص مکانیکی مشاهده می‌شود.

اصلاح آلیاژ به کمک EPDM با درصد کم EPDM (۲ و ۵ درصد) انجام می‌گیرد. در این حالت، EPDM بیشتر به عنوان عامل جفت‌کننده عمل می‌کند و سبب اصلاح و بهبود خواص مکانیکی آلیاژ می‌گردد. البته، در درصد‌های زیاد EPDM این لاستیک هم به عنوان عامل جفت‌کننده و هم مانند عامل چقرمه‌ساز عمل می‌کند و موجب افزایش قابل توجه مقاومت ضربه‌ای آلیاژ PP/PE می‌شود.

مراجع

- 1 Yilmaz U.; *Advances in Polymer Blends and Technology*; Technomic, USA, **3**, 132, 1989.
- 2 Stachurski Z. H.; *Polym. Int.*; **27**, 267-73, 1992.