

مطالعه رئولوژی دینامیکی آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و سنگین با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات در حالت مذاب

Study on the Dynamic Melt Rheology of Low and High-density Polyethylene/Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Blends

حسین علی خنکدار^{۱*}، احمد اسدی نژاد^۲، احمد یآوری^۲، سید حسن جعفری^۲

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

۲- تهران، دانشگاه تهران، دانشکده فنی، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۴۵۶۳

دریافت: ۸۴/۱۱/۶، پذیرش: ۸۴/۲/۲۷

چکیده

در این پژوهش رفتار رئولوژی دینامیکی دو گروه آمیخته پلی اتیلن سبک با کوپلیمر اتیلن- وینیل استات و پلی اتیلن سنگین با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات در حالت مذاب، مطالعه و مقایسه شد. گرانروی تمامی این آمیخته‌ها با افزایش دما و بسامد کاهش می‌یابد. براساس داده‌های رئولوژی و روش تجزیه Han، آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و سنگین با کوپلیمر اتیلن- وینیل استات سازگار بوده، ریزساختار (حالت شکل شناسی) مشابهی دارند، با این تفاوت که سازگاری پلی اتیلن سبک با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات به سبب تشابه ساختاری بیشتر، زیادتر است. همچنین، با افزایش مقدار اتیلن - وینیل استات در آمیخته، سازگاری آمیخته پلی اتیلن سنگین و کوپلیمر اتیلن- وینیل استات کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد دما اثری بر ریز ساختار آمیخته‌های بررسی شده ندارد.

واژه‌های کلیدی

رئولوژی، آمیخته پلیمری،
پلی اتیلن سبک، پلی اتیلن سنگین،
کوپلیمر اتیلن - وینیل استات

مقدمه

بودن حائز اهمیت است [۱-۳]. از آنجا که یکی از روشهای بهبود خواص، آمیختن پلیمرها با یکدیگر است، بتازگی مطالعه و بررسی آمیخته‌های دو جزئی پلی اتیلن سبک (LDPE) و سنگین (HDPE)، با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات برای بهبود خواص پلی اولفینها مورد

کوپلیمر اتیلن - وینیل استات (EVA) به علت داشتن ویژگیهایی همچون انعطاف پذیری در دمای کم، ضریب نفوذ کم نسبت به مایعات، استحکام ضربه ای زیاد، قابلیت ایجاد پیوند عرضی، ارزانی، فرایندپذیری خوب، مقاومت شیمیایی زیاد، نارسانایی، بی بویی و غیرسمی

Key Words

rheology, polymer blend,
LDPE, HDPE,
EVA copolymer

دستیابی به حداقل تخریب اکسایشی، به مواد در حال تهیه افزوده شد.

دستگاهها

در این پژوهش، مخلوط کن داخلی برابندر مدل ۲۰۰۰ PL، پرس فشاری Fontune مدل ۴۰۰KN، رئومتر Scientific با صفحات موازی ARES و پرس فشاری از نوع Carver بکار گرفته شد.

روشها

آمیخته‌های دوجزئی LDPE/EVA و HDPE/EVA با ترکیب درصدهای متفاوت (۲۰، ۴۰، ۵۰ و ۸۰ درصد وزنی EVA) در مخلوط کن داخلی با سرعت ۵۰ rpm، دمای ۱۴۵°C و زمان ۱۰ min تهیه شد. در این مرحله، ابتدا پلی اتیلن ذوب و سپس کوپلیمر EVA اضافه شد. انتخاب ۱۰ min به عنوان زمان اختلاط برای دستیابی به مخلوطی ظاهراً همگن و یکنواخت بوده که بر اساس ثابت ماندن گشتاور مخلوط کن استوار است. سپس، با استفاده از پرس فشاری نوع Fontune در دمای ۱۹۰°C و مدت زمان ۳ min در فشار ۱۰ MPa فیلمهایی تهیه شد که با سرعت ۱۵ k/min تا دمای محیط خنک شدند. انتخاب ۱۵ k/min به عنوان سرعت سرمایش، به منظور حفظ مشخصه‌های آمیخته ضمن تغییر از حالت مذاب به جامد انجام شد. مطالعات رئولوژی با استفاده از رئومتر با صفحات موازی در وضعیت پویا روی نمونه‌هایی که کاملاً از قبل خشک شده بودند، انجام شد. این نمونه‌ها دارای قطر ۲۵ mm و ضخامت ۷۵ mm بوده که بطور مستقیم با استفاده از پرس فشاری Carver از فیلمهایی که از قبل به شکلی که قبلاً توضیح داده شد، تهیه شدند. در ابتدا آزمایشهای پویایی کرنش در بازه ۰/۵-۰/۵ درصد برای تعیین محدوده ویسکوالاستیک خطی انجام شد. این کار برای یافتن محدوده‌های از کرنش است که در آن خواص ویسکوالاستیک ماده بطور خطی تابعی از کرنش خواهد بود. تمامی آزمایشها در جو خنثی نیتروژن، در محدوده دمایی ۱۵۰-۲۱۰°C و در بسامد ۰/۱-۱۰۰ rad/s انجام شد.

نتایج و بحث

آمیخته‌های LDPE/EVA

در شکل ۱ گرانروی آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و کوپلیمر اتیلن - وینیل استات در ترکیب درصدهای مختلف و دمای ۱۵۰°C بر اساس بسامد اعمالی آورده شده است. این شکل نشان می‌دهد که افزودن جزء EVA گرانروی آمیخته را بر اساس قانون اختلاط لگاریتمی افزایش

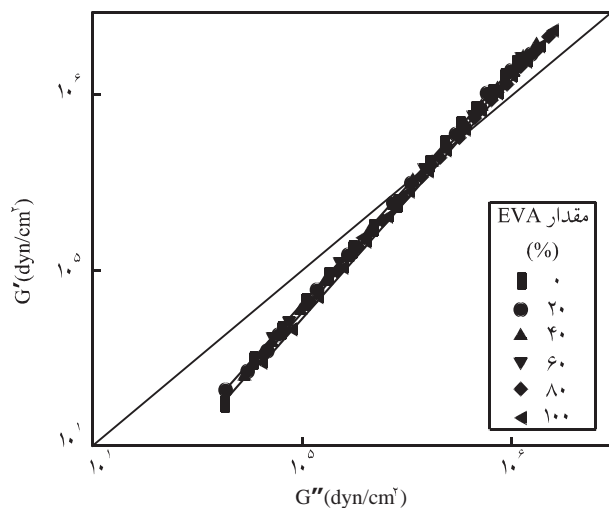
توجه پژوهشگران مختلف قرار گرفته است [۱۱-۱]. براساس گزارشهای سایر پژوهشگران، آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و سنگین با EVA سازگار بوده، امتزاج پذیری جزئی دارند و دو فازی بودن آن بویژه در درصدهای زیاد EVA نشان داده شده است. به این معنی که با افزایش درصد EVA سازگاری کاهش می‌یابد [۷، ۶، ۳]. یکی از مهمترین روشهای ارزیابی مشخصه‌های فرایندپذیری مواد، مطالعه رفتار رئولوژی مذاب آنها در حالت پویا (دینامیک) است. اما، اصولاً رئولوژی آمیخته‌های پلیمری بویژه آمیخته‌هایی که امتزاج پذیر نیستند، نسبتاً پیچیده بوده و از قوانین معمول حاکم بر هموپلیمرها پیروی نمی‌کند. از این رو، لازم است که رفتار مشخصه‌های مربوط به جریان یابی این مواد در بازه وسیعی از بسامد یا شدت برش بررسی شود. با استفاده از داده‌های رئولوژی و بدست آوردن عوامل مرتبط، می‌توان شدت برش و تنش بهینه را برای شکل دهی و فراورش این آمیخته‌ها محاسبه کرد. همچنین، با استفاده از داده‌های رئولوژی آمیخته می‌توان حالت شکل‌شناسی (morphological state) و مقدار سازگاری آنها را بر اساس روشهای خاصی پیش‌بینی کرد [۱۴-۱۲]. یکی از معروفترین روشها، روش Han [۱۴] است که در این مقاله از آن استفاده شد و مبتنی بر تحلیل داده‌های رئولوژی در حالت پویاست.

با توجه به اهمیت رئولوژی در صنعت و این که در زمینه رئولوژی آمیخته‌های پلیمری کار کمتری انجام شده است، در این پژوهش هدف بدست آوردن رفتار رئولوژی مذاب و ارزیابی مقدار سازگاری آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و سنگین با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با درصدهای مختلف، در دماهای متفاوت و مقایسه کیفی این دو آمیخته با یکدیگر است.

تجربی

مواد

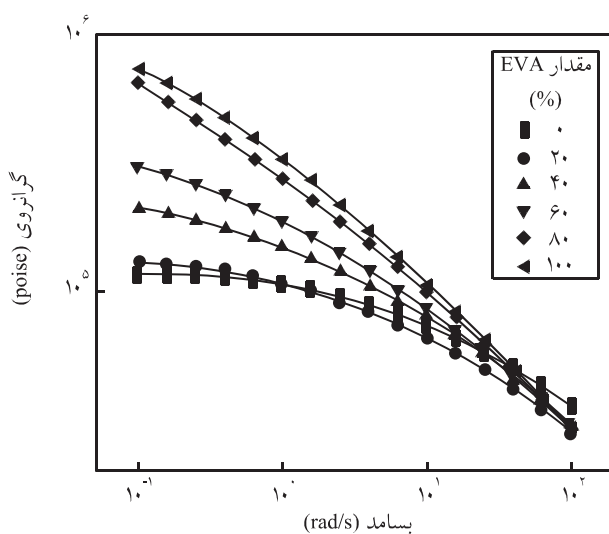
در این پژوهش، از پلی اتیلن سنگین از نوع MG ۷۵۴VA، با شاخص جریان مذاب ۱/۰ min / ۴g، چگالی ۹۵۴ kg/m^۳ و محصول شرکت بلژیکی Borealis، پلی اتیلن سبک از نوع LD 00BW با شاخص جریان مذاب ۲ g/۱۰min، چگالی ۹۲۳ kg/m^۳ و محصول شرکت Exxon Mobile آلمان و کوپلیمر اتیلن - وینیل استات با شاخص جریان مذاب ۷g/۱۰min و چگالی ۹۳۸ kg/m^۳ از شرکت Exxon Mobile آلمان استفاده شد. مقدار وینیل استات در این کوپلیمر برابر ۱۸ درصد وزنی است. همچنین، از ضد اکسنده ایرگانوکس ۱۰۱۰ با چگالی ۱۱۵۰ kg/m^۳ که محصول شرکت سوئیسی سیباگایگی است برای



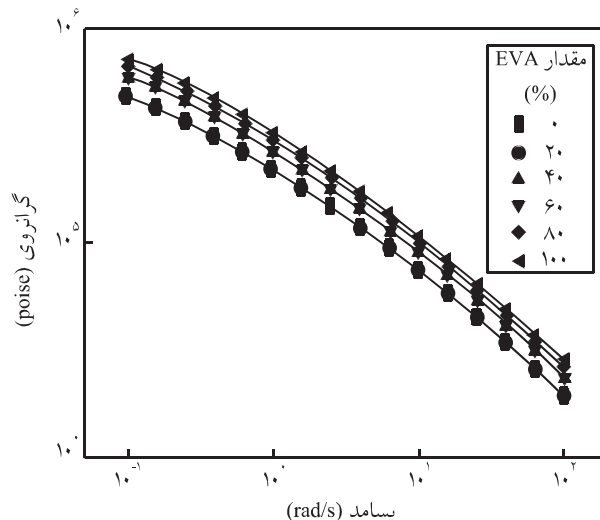
شکل ۲ نمودار تغییر مدول برشی ذخیره و مدول برشی اتلاف آمیخته LDPE/EVA در ترکیب درصدهای مختلف.

آمیخته‌های HDPE/EVA

شکل ۳ رفتار آمیخته پلی اتیلن سنگین و کوپلیمر EVA را در ترکیب درصدهای مختلف در دمای 150°C بر حسب بسامد نشان می‌دهد. در این آمیخته نیز افزودن ۲۰ درصد کوپلیمر اثر زیادی بر گرانیوی ندارد که این ممکن است به علت ریز و کم بودن مقدار قطره‌های فاز پراکنده باشد که موجب می‌شود آمیخته شبیه آمیخته تک فازی رفتار کند. افزون بر این، شکل ۳ حاکی از آن است که افزودن جزء EVA گرانیوی آمیخته را بر اساس قانون اختلاط لگاریتمی افزایش می‌دهد، نمودار لگاریتم

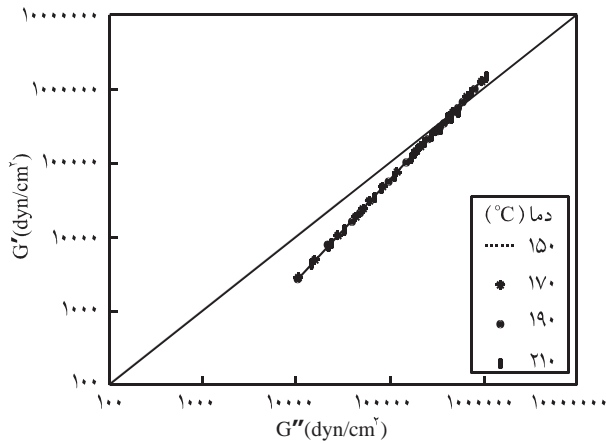


شکل ۳ نمودار تغییر گرانیوی آمیخته HDPE/EVA در ترکیب درصدهای مختلف بر حسب بسامد.



شکل ۱ نمودار تغییر گرانیوی آمیخته LDPE/EVA در ترکیب درصدهای مختلف بر حسب بسامد.

می‌دهد. نمودار لگاریتم گرانیوی در بسامد صفر بر حسب درصد کوپلیمر اتیلن - وینیل استات موجود در آمیخته رسم و مشاهده شد که روند تغییرات تقریباً خطی است که برای جلوگیری از تعدد شکلها در این مقاله گزارش نشده است، این نتایج در توافق با نتایج گزارش شده از طرف سایر پژوهشگران است [۶]. البته، در ترکیب درصد ۸۰/۲۰ از HDPE/EVA تغییر گرانیوی مشاهده نمی‌شود که این ممکن است به علت ریز و کم بودن مقدار قطره‌های فاز پراکنده باشد که موجب می‌شود رفتار آمیخته شبیه رفتار آمیخته‌ای کاملاً تک فاز باشد. با استفاده از داده‌های رئولوژی آمیخته می‌توان حالت شکل‌شناسی و مقدار سازگاری آنها را بر اساس روشهای خاصی پیش‌بینی کرد [۱۴-۱۲]. یکی از معروفترین این روشها، روش Han [۱۴] و مبتنی بر تحلیل داده‌های رئولوژی در حالت پویاست. روش Han [۱۴] در مطالعه رئولوژی و ارتباط آن با مشخصه‌های شکل‌شناسی بر پایه رسم نمودار مدول برش ذخیره بر حسب مدول برش اتلاف استوار است. اگر این نمودار خطی باشد نشان دهنده وجود سازگاری در آمیخته است و اگر نمودارهای مربوط به ترکیب درصدهای مختلف بر یکدیگر منطبق شوند، مؤید یکسان بودن حالت شکل‌شناسی آمیخته است. بر اساس این تحلیل، در مورد رئولوژی آمیخته‌های دو فازی می‌توان نتیجه گرفت که آمیخته LDPE/EVA سازگاری قابل ملاحظه و حالت شکل‌شناسی مشابهی دارد. همچنین، در مورد این آمیخته مشاهده می‌شود که با افزایش بسامد بتدریج به مقدار مدول برشی افزوده شده، کشسانی مذاب زیاد می‌شود، بطوری که در بسامدی بحرانی، جزء کشسان، جزء غالب می‌شود (شکل ۲) که با توجه به شکل ۱، این امر در بسامد بحرانی 4 rad/s اتفاق می‌افتد.

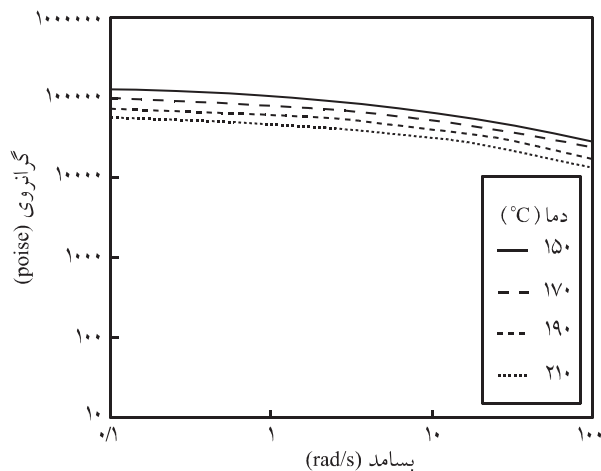


شکل ۶ نمودار مدول برشی ذخیره و مدول برشی اتلاف آمیخته LDPE/EVA در دماهای مختلف.

باقی می ماند. بنابراین، می توان گفت که کشسانی آمیخته LDPE/EVA بطور قابل ملاحظه ای بیش از کشسانی آمیخته HDPE/EVA است.

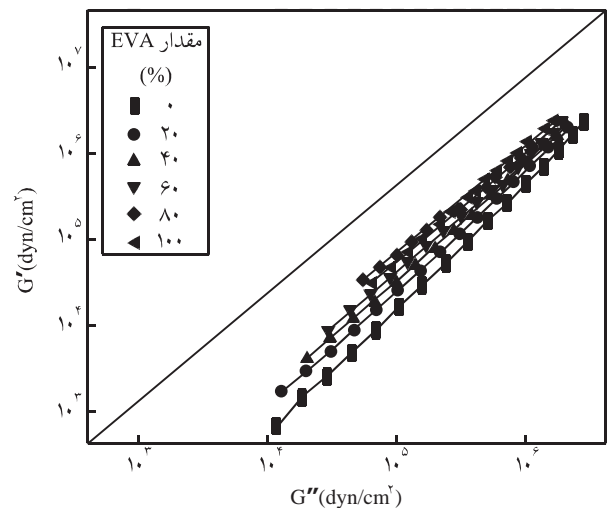
اثر دما بر رئولوژی آمیخته های LDPE/EVA و HDPE/EVA

اطلاع از نحوه وابستگی رئولوژی مذابهای پلیمری به دما حائز اهمیت بوده و در طراحی حدیده، پیچ و شبیه سازی جریان سیالات بکار گرفته می شود. با توجه به شکل ۵ با افزایش دما از ۱۵۰ به ۲۱۰°C گرانروی آمیخته های پلی اتیلن سبک و کوپلیمر EVA با ترکیب درصد (۲۰/۸۰) درصد وزنی (EVA) کاهش می یابد. کاهش گرانروی در این آمیخته در اثر افزایش دما اولاً به دلیل کاهش گرانروی فاز پیوسته است و ثانیاً این

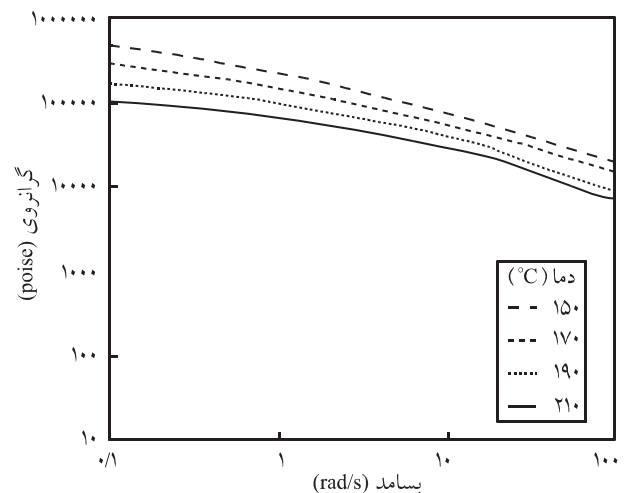


شکل ۷ نمودار تغییر گرانروی آمیخته ۸۰/۲۰ از LDPE/EVA در دماهای مختلف.

گرانروی در بسامد صفر برحسب درصد کوپلیمراتیلن - وینیل استات موجود در آمیخته رسم و مشاهده شد که روند تغییرات تقریباً خطی است که برای جلوگیری از تعدد شکلها در این مقاله گزارش نشده است و این نتیجه در توافق با کار دیگران است [۷]. همچنین، با افزایش مقدار کوپلیمر به حساسیت عوامل رئولوژیکی آمیخته در برابر بسامد افزوده می شود. بکارگیری تحلیل Han نیز حاکی از یکسان بودن حالت شکل شناسی آمیخته است (شکل ۴). همچنین، در آمیخته HDPE/EVA همواره مقدار مدول برشی اتلاف که با گرانروی پویا متناسب است بیشتر از مدول برشی ذخیره بوده، در حقیقت جزء گرانرو، جزء غالب



شکل ۴ نمودار تغییر مدول برشی ذخیره و مدول برشی اتلاف آمیخته HDPE/EVA در ترکیب درصدهای مختلف.



شکل ۵ نمودار تغییر گرانروی آمیخته ۸۰/۲۰ از LDPE/EVA در دماهای مختلف.

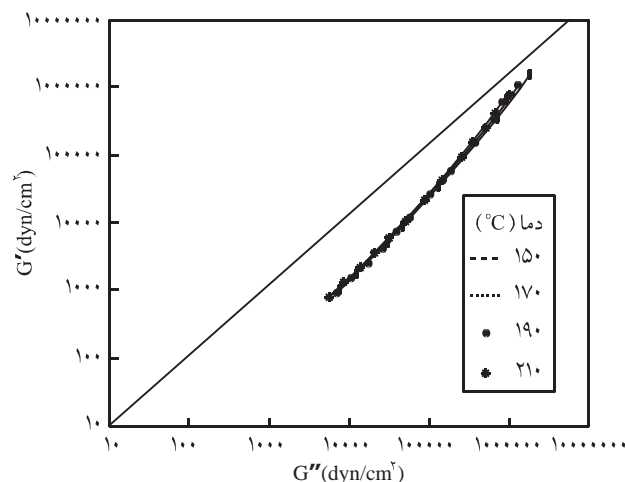
مشابهی مشاهده می‌شود (شکل‌های ۷ و ۸).

نتیجه‌گیری

در این کار پس از بررسی رئولوژی آمیخته‌های دو جزئی پلی اتیلن سبک با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات و پلی اتیلن سنگین با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات معلوم شد که گرانیوی تمامی آنها در اثر افزایش بسامد در محدوده مورد نظر کاهش می‌یابد. افزودن جزء با گرانیوی بیشتر، گرانیوی آمیخته را بر اساس قانون اختلاط لگاریتمی افزایش می‌دهد. همچنین، بر اساس روش Han و خطی شدن نمودار مدول برشی ذخیره در مقابل مدول برشی اتلاف، نتیجه شد که آمیخته‌های پلی اتیلن سبک و سنگین با EVA هر دو سازگاری قابل ملاحظه‌ای داشته، حالت شکل‌شناسی مشابهی دارند، با این تفاوت که سازگاری پلی اتیلن سبک با کوپلیمر اتیلن - وینیل استات به علت داشتن شباهت ساختاری بیشتر، زیادتر است، زیرا هر دو درشت مولکول‌هایی با پیکربندی شاخه‌ای دارند. همچنین، افزودن درصد اتیلن - وینیل استات در آمیخته HDPE/EVA سازگاری را کاهش می‌دهد. افزایش دما سبب کاهش گرانیوی آمیخته HDPE/EVA می‌شود، اما اثری بر حالت شکل‌شناسی آن ندارد.

مراجع

- Ray I. and Khastgir D., Low-density Polyethylene (LDPE) and Ethylene-vinyl Acetate (EVA) Copolymer Blends as Cable Insulants, *Plast. Rubber and Compos. Proc. Appl.*, **22**, 37-45, 1994.
- Rodriguez-Perez M.A., Duijsens A. and De Saja J.A., Effect of Addition of EVA on the Technical Properties of Extruded Foam Profiles of Low-density Polyethylene/EVA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1237-1244, 1998.
- Takidis G., Bikiaris D.N., Papageorgiou G.Z., Achilias D.S. and Sideridou I., Compatibility of Low-density Polyethylene/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Binary Blends Prepared by Melt Mixing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 841-852, 2003.
- Na B., Zhang Q., Wang Y. and Fu Q., Orientation Effects on the Deformation and Fracture Properties of High-density Polyethylene/Ethylene-vinyl Acetate Blends, *Polym. Int.*, **53**, 1078-1086, 2004.
- Dalai S. and Wenxiu C., Radiation Effects on HDPE/EVA Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 553-558, 2002.
- Péon J., Vega J.F., Aroca M. and Martinez-Salazar J., Rheological Behaviour of LDPE/EVA Blends, I. On the Effect of Vinyl Acetate Comonomer in EVA Copolymers, *Polymer*, **42**, 8093-8101, 2001.
- John B., Varughese K.T., Oommen Z., Pötschke P. and Thomas S., Dynamic Mechanical Behavior of High-density Polyethylene/Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Blends: the Effects of the Blend Ratio, Reactive Compatibilization, and Dynamic Vulcanization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2083-2099, 2003.
- Na B., Zhang Q., Fu Q., Zhang G. and Shen K., Super Polyolefin Blends Achieved via Dynamic Packing Injection Molding: The Morphology and Mechanical Properties of HDPE/EVA Blends, *Polymer*, **43**, 7367-7376, 2002.
- Hui Z. and Jiufu X., The Modification of the Flexibility of Radiation Crosslinked PE by Blending PE with EVA and CPE, *Rad. Phys. Chem.*, **42**, 117-119, 1993.
- Ray I. and Khastgir D., Correlation between Morphology with



شکل ۸ نمودار تغییر مدول برشی ذخیره و مدول برشی اتلاف آمیخته HDPE/EVA در دماهای مختلف.

که ساختارهای ایجاد شده در سطح تماس دو فاز نیز تخریب شده، گرانیوی کم می‌شود. همچنین، روش Han برای دماهای مختلف (شکل ۶) گویای این مطلب است که تغییر دما اثری روی حالت شکل‌شناسی آمیخته یا ساز و کار آسایش زنجیرها ندارد. در مورد اثر دما بر رئولوژی و ریزساختار آمیخته HDPE/EVA در ترکیب درصدهای مختلف نتایج

- Dynamic Mechanical, Thermal, Physicomechanical Properties and Electrical Conductivity for EVA-LDPE Blends, *Polymer*, **34**, 2030-2037, 1993.
11. Zhang W. X., Liu Y.T. and Sun J.Z., The Relationship between Sol Fraction and Radiation Dose in Radiation Crosslinking of Low-density Polyethylene (LDPE)/Ethylene-vinyl Acetate Copolymer (EVA) Blend, *Rad. Phys. Chem.*, **35**, 163-166, 1990.
12. Utracki L.A., *Polymer Blends Handbook*, Kluwer Academic, Netherlands, 449-546, 2003.
13. Folkes M.J. and Hope P.S., *Polymer Blends and Alloys*, Blackie Academic, London, 75-102, 1993.
14. Han C.D. and Lem K.W., Temperature-Independent Correlation of Elastic Responses of Viscoelastic Liquids, *Polym. Eng. Rev.*, **2**, 135-165, 1983.