تهیه و بررسی خواص فیزیکی مکانیکی ترموپلاستیک الاستومر ولکانیزه شده دینامیکی بر پایه آمیزه PLA/EVA در حضور نانو ذرات

پردیس لهراسبی[۱]، جعفر خادم زاده یگانه*[۲]

قم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد پلیمر- صنایع پلیمر، (Lohrasbip@yahoo.com)

۲- استادیار دانشگاه صنعتی قم. (khademzadeh@qut.ac.ir)

چکیده

هدف ما در این مقاله تهیه محصولی چقرمه با پایه زیستی، زیست تخریب پذیر و سبز برای توجه به محیط زیست و عدم مصرف محصولات سنتی بر پایه نفت است که در این سالها مورد توجه و کاربرد زیادی قرار گرفته است. از این رو، ترکیبی متشکل از پلی لاکتیک اسید (PLA) که پلیمری شکننده است را با رندم کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) Tبا هم ترکیب کرده و به وسیله یک شروع کننده رادیکال آزاد، دی کیومیل پراکساید (DCP)، پخت دینامیکی را به آنها القاء کرده و یک ترموپلاستیک الاستومر ولکانیزه شده دینامیکی (TPV) را تهیه می کنیم. در این کار برای بهبود خواص از نانو دزه سلیکا آبگریز R974 استفاده شده است. ترکیب ولکانیزه شده دینامیکی، رسیدن به خواص مکانیکی مطلوب مانند: افزایش استحکام ضربه و ازدیاد طول در نقطه شکست، مانایی کم، سختی، استحکام کششی و حافظه شکل مناسب، مورفولوژی یکنواخت قطره-ماتریس شامل قطرات لاستیکی EVA در ماتریس پلاستیکی PLA و سازگاری بین سطحی خوب را میسر می سازد. در نتیجه این ترکیب، میزان استحکام کششی از 69.17 MPa برای PLA خالص به 32.1247 MPa برای ترکیب PLA/EVA و برای ترکیب شامل نانو ذره و عامل پخت به میزان تقریبا 21.5781 MPa کاهش می یابد، همچنین میزان ازدیاد طول در نقطه شکست، از 3% برای PLA خالص به 8.925% برای ترکیب PLA/EVA و برای ترکیب شامل نانو ذره و عامل پخت به میزان تقریبا 38% افزایش پیدا می کند.

واژه های کلیدی: پلی لاکتیک اسید، اتیلن وینیل استات، چقرمگی، پخت دینامیکی، نانو ذره

مقدمه :

استفاده گسترده از پلاستیک و لاستیک های سنتی مبتنی بر مواد نفتی در سال های اخیر به دلیل آلودگی محیط زیست مورد توجه قرار گرفته است. برای غلبه بر آن، توسعه مواد جدید پلیمر زیستی تجزیه پذیر برای جایگزینی پلاستیک و لاستیک مبتنی بر نفت پیشنهاد شده است(1,2).

پلی (لاکتیک اسید)[1] (PLA) یکی از گسترده ترین مواد زیستی مورد مطالعه است که دارای مزایایی مانند منابع زیستی ، زیست تخریب پذیر، شفافیت عالی، استحکام بالا و سفتی می باشد، این ماده به عنوان یکی از امیدوار کننده ترین پلیمرهای زیستی ، که به علت ویژگی های فیزیکی و مکانیکی فوق العاده، پردازش آسان و هزینه نسبتا پایین شناخته شده است. با این حال، شکنندگی ذاتی PLA، اشکال عمده ای است که استفاده گسترده تر آن را در برنامه های کاربردی که نیاز به تغییر شکل پلاستیک در سطوح تنش بالا هست را محدود کرده است. حساسیت شکاف را می توان با کوپلیمر سازی یا ترکیب با دیگر اجزای انعطاف پذیر بهبود داد. با این حال، اغلب این مواد مبتنی بر PLA که توسط ترکیب ساده تهیه می شوند، از مقاومت ضعیف ضربه به علت جداسازی فاز و چسبندگی ضعیف بین سطحی بین دو جزء رنج می برند. چگونگی افزایش چسبندگی بین فضایی یا بهبود سازگاری بین اجزای مختلف در مخلوط های مبتنی بر PLA یک مسئله مهم است(1,2).

پلی (اتیلن کووینیل استات) (EVA)[2] یک کوپلیمر اتیلن است که به طور گسترده ای استفاده می شود. از سوی دیگر، یک کوپلیمر بر پایه نفت است که با این حال می تواند از منابع تجدیدپذیر نیز ساخته شود، زیرا اتیلن و وینیل استات بر پایه زیستی در بازار موجود است. EVA با افزایش وینیل استات (VA) از 0 تا % 100 وزنی از ترموپلاستیک به لاستیک و سپس دوباره به ترموپلاستیک تغییر می کند(1,2).

ولکانیزه دینامیکی [3](TPV) مزایایی را در مقایسه با مواد لاستیکی جدید مانند استفاده مجدد ، پردازش سریع و صرفه جویی در انرژی در فرآیند دارد. خواص TPV نه تنها تحت تاثیر ترکیب و ساختار بلکه سازگاری بین مولفه ها نیز قرار دارد. برای PLA فاز پلاستیکی نوع جدیدی از TPV قابل طراحی است. برای مخلوط PLA / EVA، در حضور پراکسید، ترکیب مخلوط واکنشی همزمان شامل اتصال متقابل EVA و واکنش سازگاری میان فازی بین PLA و EVA بود. بدین ترتیب، TPV می تواند یک مسیر بهبود سازگاری بین فضایی و خواص ترکیبات PLA / EVA ارائه دهد(1,2). تأثیر محتوای VA در EVA بر خواص ترکیبات PLA / EVA مورد مطالعه قرار گرفت و مشخص شد که EVA با محتوای VA با 50 درصد وزنی یک اصلاح کننده عالی برای PLA است. اثر محتوای کوپلیمر EVA در مخلوط بر چقرمگی مورد بررسی قرار گرفت(3). در این کار، TPV مبتنی بر PLA / EVA با مورفولوژی جدید و ویژگی های برتر با استفاده از مخلوط کردن مذاب در حضور دی کیومیل پراکسید (DCP) به عنوان عامل پخت با موفقیت ساخته شد(4).

[1] Poly(Lactic Acid)
[2] Ethylene-vinyl Acetate
[3] dynamically Vulcanized

بخش تجربی:

۱. مواد:

پلی لاکتیک اسید (PLA) از نوع D 2003 از شرکت Natureworks آمریکا با چگالی $1.24\ g/cm^3$ و شاخص جریان مذاب $5.92\ g/10\ min$ تهیه شد. اتیلن وینیل استات (EVA) از نوع VS430 با میزان وینیل استات 18% از شرکت CEETECH با چگالی $0.932\ g/cm^3$ و شاخص جریان مذاب $2.5\ g/10\ min$ تهیه شد. دی کیومیل پراکساید (DCP) به عنوان عامل پخت در این کار استفاده شد. سازگار کننده SEBS-g-MA از نوع FG1901X حاوی 2 درصد مالئیک انیدرید از شرکت Shell Chemical و نانو ذره سلیکا آبگریز مورد استفاده قرار گرفت.

۲. روش تهیه نمونه:

قبل از ترکیب برای از بین بردن رطوبت، مواد به مدت 12 ساعت در آون خلاء[۴] در 60 درجه سانتی گراد خشک شدند. سپس مواد در مخلوط کن داخلی[۵] با حجم 45 cc، دور چرخانه 60، دمای 200 درجه به مدت 10 دقیقه تحت اختلاط قرار گرفتند. ابتدا PLA، بعد از 2 دقیقه EVA، 1 دقیقه بعد نانو ذره و در صورت استفاده از عامل پخت در دقیقه 7 اختلاط، به محفظه افزوده شدند. در صورت استفاده از سازگار کننده، در دقیقه 2 اختلاط و یک دقیقه بعد EVA افزوده می شود.

برای انجام قالب گیری فشاری، دمای دستگاه در دمای فرآیند تنظیم می شود و زمان پیش گرم اعمال می کنیم تا نمونه ذوب شود. سپس آن را تحت فشار قرار می دهیم. حین فرآیند برای خروج حباب های محبوس شده در نمونه، چند بار فشار را از نمونه برداشته و دوباره اعمال می کنیم. سپس دستگاه را خاموش کرده و به نمونه زمان می دهیم تا تحت فشار سرد شود و به دمای محیط برسد. بعد از آن نمونه را از قالب خارج می کنیم.

مقدار PLA/EVA در تمامی ترکیب ها به صورت ثابت 75/25 در نظر گرفته شد، مقدار DCP و سازگار کننده با توجه به درصد وزنی ترکیب کل اندازه گیری شد. به عنوان مثال، نمونه حاوی 1 درصد نانو ذره، 0.5 درصد وزنی عامل پخت و 5 درصد وزنی سازگار کننده به صورت P75/E25/R1/D0.5/Co5 نامگذاری شد.

آزمون های مکانیکی:

۱. آزمون کششی:

برای بررسی خواص مکانیکی نمونه ها: استحکام کششی، تنش تسلیم، مدول کششی و میزان ازدیاد طول در نقطه شکست، از دستگاه تنسایل مدل STM-20 استفاده می کنیم. این آزمون با سرعت کشش $5\ mm/min$ در دمای محیط انجام شد..

۲. آزمون ضربه:

برای اندازه گیری استحکام ضربه نمونه ها از دستگاه ضربه استفاده کرده و برای این کار، بر نمونه ها شکاف 1 mm ایجاد می کنیم.

[4] Vacuum Avon
[5] Internal Mixer

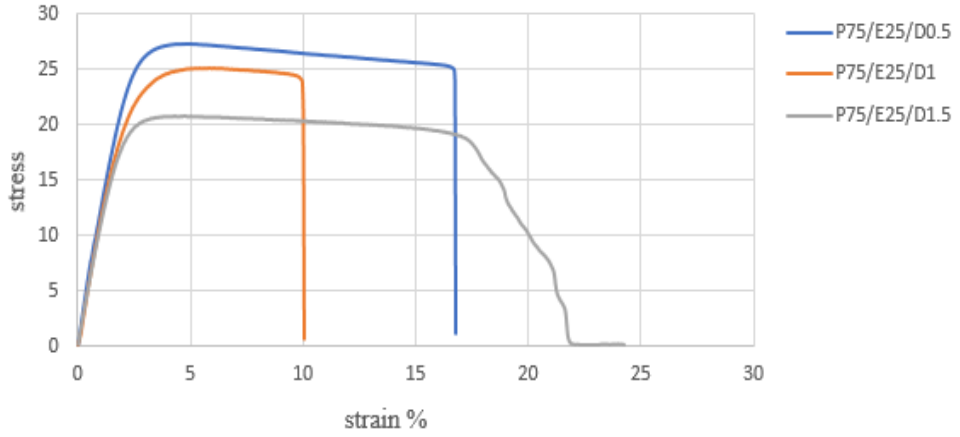
بحث و نتیجه گیری:

در شکل 1 تا 3 نمودارهای تنش-کرنش برای تمامی ترکیبات ترسیم شده است. همانگونه که انتظار می رفت به طور کلی، شاهد افت میزان استحکام کششی و روند افزایشی ازدیاد طول در نقطه شکست تمامی ترکیبات در اثر افزایش جز رابری EVA به ماتریس PLA نسبت به PLA خالص و افزایش نانو ذره، عامل پخت و سازگار کننده به ترکیب PLA/EVA نسبت به PLA/EVA خالص، هستیم. در شکل 1، برای بررسی مقدار DCP مورد استفاده در ترکیبات، همانطور که قابل مشاهده است، با افزایش مقدار DCP نسبت به PLA خالص و ترکیب PLA/EVA، روند ذکر شده برقرار است، اما در DCP 1%، شاهد کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست، در مقایسه با دو ترکیب دیگر هستیم. در نتیجه با توجه به نمودار، مقدار DCP برای ترکیبات TPV ، 0.5 %wt انتخاب شد.

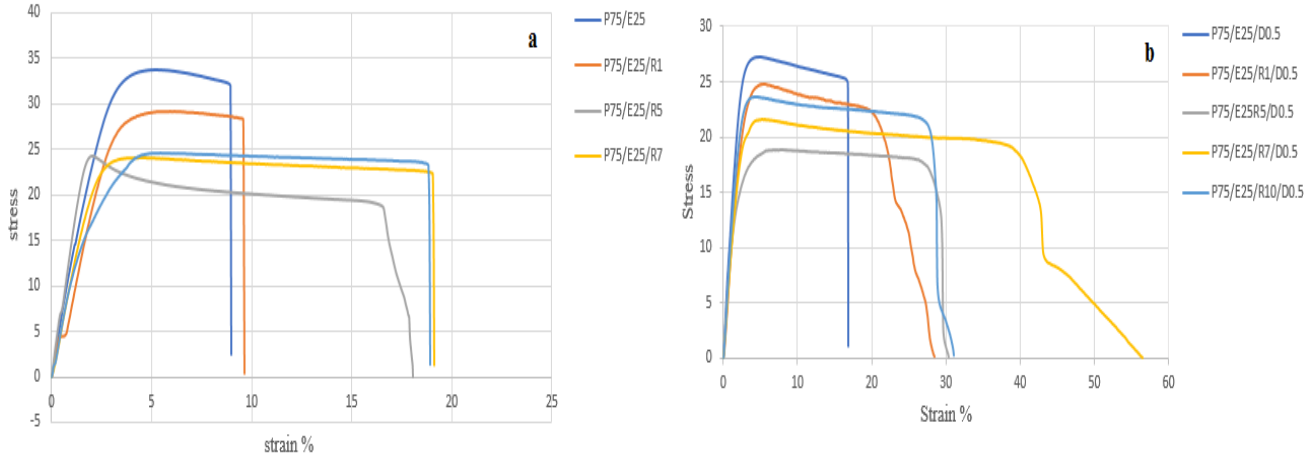
در شکل 2 نیز روند ذکر شده در بالا برقرار می باشد، برای نمونه حاوی 7 درصد وزنی نانو ذره، بیشترین ازدیاد طول در نقطه شکست، 38% و تقریبا 4.26 برابر ترکیب PLA/EVA بدست آمده است، بعد از آن ازدیاد طول در نقطه شکست کاهش می یابد که می تواند بر اثر عدم پخش مناسب نانو ذره و تجمع آن و ایجاد کلوخه در ترکیب باشد. بنابراین نمونه P75/E25/R7/D0.5 انتخاب شد.

شکل 3، نمودار تنش-کرنش برای ترکیبات حاوی سازگار کننده ترسیم شده است. برای نمونه بدون عامل پخت، همانند روند ذکر شده، افزایش ازدیاد طول و کاهش استحکام کششی، در اثر افزودن سازگار کننده مشاهده می شود، اما برای ترکیبات **TPV**، علاوه بر کاهش استحکام کششی، کاهش ازدیاد طول در نقطه شکست نیز رخ می دهد، که می تواند به دلیل عدم سازگاری عامل پخت با سازگار کننده باشد.

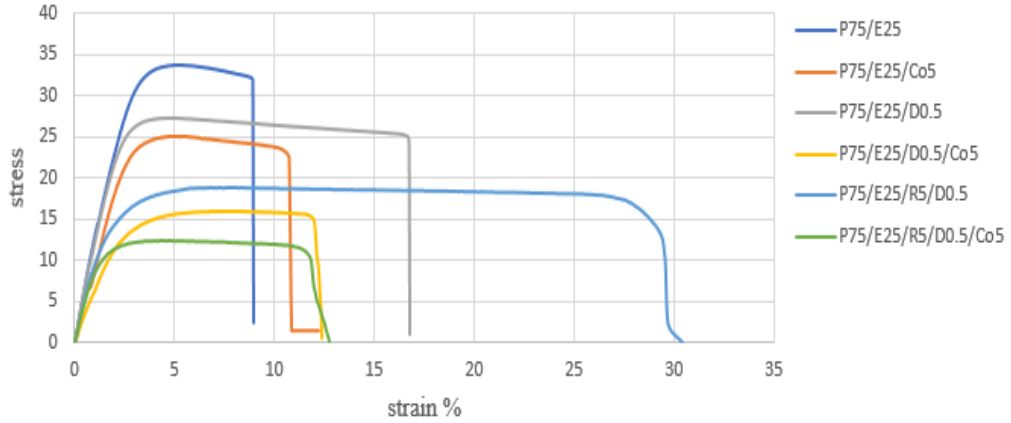
شکل 4 مقدار استحکام ضربه برای تمامی ترکیبات ترسیم شده است. 4a: ترکیبات حاوی درصد های مختلف DCP را نشان می دهد. با افزایش مقدار DCP، مقدار استحکام ضربه افزایش می یابد. ولی بر خلاف آزمون کشش، که ترکیب با مقدار DCP 1% کمترین میزان ازدیاد طول در نقطه شکست را داشت، استحکام ضربه نمونه با DCP 1% بیشترین مقدار است. شکل 4b: نمودار استحکام ضربه برای ترکیبات حاوی نانو ذره و ترکیبات TPV رسم شده است. همان گونه که انتظار می رفت شاهد افزایش استحکام ضربه برای ترکیبات TPV، نسبت به ترکیبات حاوی نانو ذره و ترکیب PLA/EVA هستیم. همانند نتایج آزمون کشش، بیشترین استحکام ضربه را برای ترکیب TPV حاوی 7 درصد وزنی نانو ذره، 26.822 KJ/m^2، شاهد هستیم.



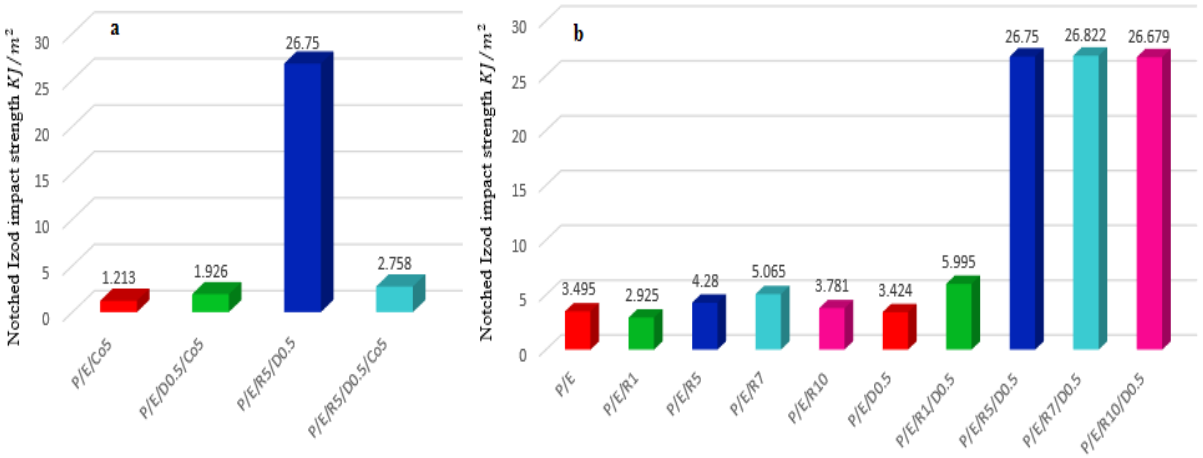
شکل 1- نمودار تنش-کرنش حاوی مقادیر مختلف DCP



شکل 2- نمودار های تنش-کرنش برای a)ترکیبات حاوی نانو ذره و b)ترکیبات TPV



شکل 3- نمودار تنش کرنش برای ترکیبات حاوی سازگار کننده



شکل 4- نمودارهای استحکام ضربه a) نمونه حاوی درصد های مختلف DCP b) برای ترکیبات حاوی نانو ذره و ترکیبات TPV

نتیجه گیری:

با توجه به آزمون های مکانیکی انجام شده در این کار، افزودن نانو ذره و همچنین تهیه ترکیب TPV، شاهد کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست هستیم. مقدار نانو ذره 7% و مقدار عامل پخت 0.5% انتخاب شد، برای این ترکیب شاهد ازدیاد طول در نقطه شکست 38%، استحکام ضربه KJ/m^2 26.822، مدول الاستیک 825.1221 MPa هستیم.

در نتیجه می توان بیان کرد که ترکیب PLA75/EVA25/R7/D0.5 بهترین رفتار چقرمه را از خود نشان داده است.

مراجع:

1) Piming, Ma; Pengwu, Xu; Yinghao, Zh; Weifu, D; Yong, Zh; Mingqing, Ch;
Biobased Poly(lactide)/ethylene-co-vinyl Acetate Thermoplastic Vulcanizates: Morphology Evolution, Superior Properties, and Partial Degradability. Acs Sustainable Chemistry and Engineering (2015) 3 2211-2219.
2) Ning, Zh; Xiang, L;
Morphology and properties of super-toughened bio-based poly(lactic acid) /poly(ethylene-co-vinyl acetate) blends by peroxide-induced dynamic vulcanization and interfacial compatibilization. Polymer Testing 56 (2016) 354-363.
3) P. Maa; D.G. Hristova-Bogaerds; J.G.P, Goossens; A.B. Spoelstra; Y, Zhang; P.J, Lemstra
Toughening of poly(lactic acid) by ethylene-co-vinyl acetate copolymer with different vinyl acetate contents. European Polymer Journal 48 (2012) 146–154.
4) Zhi-xing, Zh; Zhen-zhen, He; Jing-hui, Y; Ting, H; Nan, Zh; Yong,W;
Crystallization controlled shape memory behaviors of dynamically vulcanized poly(L-lactide)/poly(ethylene vinyl acetate) blends. Polymer Testing 51 (2016) 82-92.
5) Yukun Chen; Kunling Chen; Youhong Wang; Chuanhui Xu
Biobased Heat-Triggered Shape-Memory Polymers Based on Polylactide/Epoxidized Natural Rubber Blend System Fabricated via Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization: Co-continuous Phase Structure, Shape Memory Behavior, and Interfacial Compatibilization. Ind. Eng. Chem. Res. 2015, 54, 8723−8731
6) Guang-Chen Liu; Yi-Song He;Jian-Bing Zeng; Qiu-Tong Li; Yu-Zhong Wang
Fully Biobased and Supertough Polylactide-Based Thermoplastic Vulcanizates Fabricated by Peroxide-Induced Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization. dx.doi.org/10.1021/bm5012739 | Biomacromolecules XXXX, XXX, XXX−XXX
7) Youhong Wang; Kunling Chen; Chuanhui Xu; and Yukun Chen
Supertoughened Biobased Poly(lactic acid)−Epoxidized Natural Rubber Thermoplastic Vulcanizates: Fabrication, Co-continuous Phase Structure, Interfacial in Situ Compatibilization, and Toughening Mechanism. DOI: 10.1021/acs.jpcb.5b06244 J. Phys. Chem. B 2015, 119, 12138−12146