اثر سازگارکننده‌های PP-g-MA[1], EVA[2], EPDM[3] بر خواص فیزیکی- مکانیکی و ساختار بلورینگی آلیاژ پلی پروپیلن/ پلی اتیلن ضایعاتی

مریم اسماعیلی*[1]، بهنام داوودی[2]،مصطفی فقهی[3]

۱- سرپرست کنترل کیفی، *m.esmaeili@padenapolymer.local*

۲- **کارشناس ارشد تحقیق و توسعه**، *davoodi@padenapolymer.local*

۳- **کارشناس ارشد تحقیق و توسعه** ، *ms.feghhi@gmail.com*

چکیده

آلیاژ PE/PP بازیافتی، امتزاج ناپذیر بوده و در نتیجه خواص فیزیکی مکانیکی مطلوبی ندارد لذا برای بهبود این خواص ،لازم به افزودن سازگار کننده به آلیاژ فوق است. در این پژوهش از پلی پروپیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید (PP-G-MA) و اتیلن پروپیلن دی ان مونومر(EPDM) و کوپلیمر اتیلن وینیل استات(EVA) برای افزایش سازگاری و امتزاج پذیری دو جزء آلیاژ استفاده شد. تهیه کامپاند حاوی سازگارکننده با استفاده از دستگاه اکسترود دو مارپیچه انجام شد . روند بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی کامپاند ها با آزمون های کشش، ضربه و سختی ارزیابی گردید. برای بررسی ساختار بلوری پلی اتیلن و پلی پروپیلن از آزمون DSC بهره برده شد. سازگارکننده ی EPDM بیشترین اثر را بر افزایش ازدیاد طول تا نقطه ی شکست داشت. سازگارکننده ی PP-G-MA به تنهایی اثری بر ازدیاد طول تا شکست آلیاژ ندارد در حالی که افزودن هر دو سازگارکننده ی EVAو PP-G-MA با هم به درون آلیاژ باعث افزایش ازدیاد طول تاشکست آلیاژ شدند. بیشترین مقدار بلورینگی مربوط به آلیاژ حاوی سازگارکننده ی PP-G-MA میباشد. اثر سازگارکننده ی PP-G-MA بر افزایش مقدار سختی آلیاژ از دو سازگارکننده ی دیگر بیشتر میباشد .سازگارکننده ی EPDM مقاومت ضربه آلیاژ را به میزان قابل توجهی افزایش داد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن، پلی پروپیلن، سازگارکننده، امتزاج پذیری، خواص فیزیکی مکانیکی.

مقدمه

از آنجاییکه مواد مصرف شده پلیمری با محیط زیست سازگار نیستند و خسارات جبران ناپذیری برای محیط زیست به بار می‌آورند و برگشت دوباره این مواد به چرخه تولید صرفه اقتصادی دارد لذا بازیافت این مواد از اهمیت بالایی برخوردار است. از جمله مواد ضایعاتی پلیمری موجود در صنعت می‌توان به آمیزه پلی

[1] Polypropylene-graft-maleic anhydride
[2] Ethylene-vinyl acetate
[3] Ethylene propylene diene monomer

اتیلن/پلی‌پروپیلن اشاره کرد. از آنجاییکه این دو امتزاج پذیری قابل قبولی ندارند ودر نتیجه خواص فیزیکی و مکانیکی ضعیفی دارند لذا از چالش‌های مطرح شده افزایش سازگاری و امتزاج پذیری این دو پلیمر است.
برای افزایش امتزاج پذیری بین دوپلیمر پلی اتیلن/پلی پروپیلن از سازگارکننده‌هایی که باعث افزایش چسبندگی بین سطحی این دو پلیمر می‌شود استفاده می‌شود. خواص مکانیکی آلیاژ پلی اتیلن و پلی پروپیلن نظیر تنش در نقطه شکست و ازدیاد طول تا نقطه شکست و مقاومت ضربه متاثر از مورفولوژی و بلورینگی آمیزه می‌باشد(۱).

مورفولوژی، خواص مکانیکی و رفتار بلوری شدن آلیاژ پلی پروپیلن و پلی اتیلن توسط تعدادی از محققان گزارش شده است. جوحیل و همکاران (۲) دریافتند خواص مکانیکی آلیاژ پلی اتیلن/ پلی پروپیلن از طریق رشد هم‌بافته (epitaxial) این دو پلیمر افزایش می‌یابد. همچنین اسپاردارو و ریزوو(۳) فهمیدند پارامترهای اختلاط در حین تهیه آلیاژ، اثر قابل ملاحظه‌ای بر خواص مکانیکی آلیاژ دارند، بنابراین رسیدن به یک روش اختلاط بهینه برای آلیاژسازی این دو پلیمر حائز اهمیت است. لی و همکاران (۴) دریافتند که خواص مکانیکی آلیاژ پلی پروپیلین و پلی اتیلن ارتباط نزدیکی با موفولوژی آمیزه دارد. مونت و همکاران(۵) رفتار جدایی فازی آلیاژ پلی اتیلن و پلی پروپیلن را مطالعه کردند و به این نتیجه رسیدند که برای رنج وسیعی از ترکیب درصدهای این دو پلیمر، جدایی فازی در محدوده‌ی دمایی ۱۷۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد اتفاق می‌افتد. اخیرا در پژوهشی که سوزا و همکارانش انجام دادند نتیجه گرفتند که دمای فرایند و مقدار PE بر تنش بین سطحی آلیاژ PP/PE موثر است.

در این پژوهش اثر سازگارکننده هایEVA، PP-G-MA و EPDM، بر مورفولوژی فازهای تشکیل دهنده ی آلیاژ PP/PE بازیافتی و ساختار بلورینگی و خواص مکانیکی این آلیاژ بررسی میشود.

مواد و روش

مواد ضایعاتی قابل بازیافت شامل پلی اتیلن ضایعاتی(PE 80) و پلی پروپیلن ضایعاتی(PP general) می‌باشد. به منظور افزایش امتزاج پذیری و بهبود چسبندگی بین فازی دو جزء فوق از سازگارکننده‌های : اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) چگالی ویژه ۱/۴ gr/cm^3 و تنش در نقطه شکست ۵ مگاپاسکال و ازدیاد طول تا شکست ۳۰۰٪ ، پلی پروپیلن گرافت شده با مالئیک انیدرید(PP-g-MA) دارای ۱۰٪-۸٪ وزنی مالئیک انیدرید و نقطه ذوب ۱۷۰ درجه سانتیگراد و کوپلیمر اتیلن وینیل استات (EVA) دارای ۲۸٪ وینیل استات با شاخص جریان مذاب (190℃ /2.16kg)gr/10min ۲۵ استفاده شد. از پلی اتیلن وکس با وزن ملکولی 4500 gr/mol و چگالی 0.94 gr/cm^3 برای افزایش فرایندپذیری آمیزه‌ها استفاده شد و از آنتی اکسیدان Ironox 1010 برای افزایش زمان اکسید شدن استفاده گردید.

ابتدا به منظور اختلاط همگن، مواد در میکسر با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه و دمای ۲۳ درجه سانتیگراد به مدت ۱۵ ثانیه مخلوط شدند. آلیاژهای پلی اتیلن/پلی پروپیلن با ترکیب درصد های مختلف مطابق جدول۱ در اکسترودر با دمای سیلندر زون یک برابر با ۱۶۰ درجه سانتیگراد ، سیلندر زون دو با ۱۷۵ درجه سانتیگراد، دمای سیلندر سه با ۱۸۵ درجه سانتیگراد، سیلندر زون چهار با ۱۸۵ درجه سانتیگراد، سیلندر زون پنج با ۱۹۰درجه سانتیگراد ، سیلندر زون شش با ۲۰۰درجه سانتیگراد و دمای دای برابر با ۱۴۰ درجه سانتیگراد و با سرعت چرخش سیلندر برابر با ۱۲۹ دور بر دقیقه و سرعت خوراکدهی برابر با ۱۲ دور بر دقیقه و برش کاتر با ۹۸ دور بر دقیقه آماده شدند.

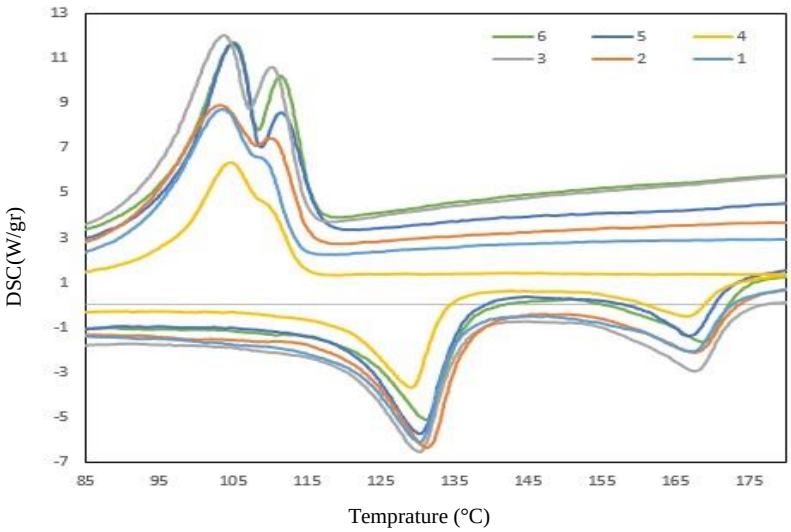
جدول۱ ترکیب درصد مواد موجود در کامپاند برای ۶ طرح آزمایشی

	طرح۱	طرح۲	طرح۳	طرح۴	طرح۵	طرح۶
PP general	۶۰	۵۳/۵	۵۳/۵	۵۳/۵	۵۳/۵	۵۳/۵
PE 80	۴۰	۳۶	۳۶	۳۶	۳۶	۳۶
PP-g-MA	۰	۵	۱۰	۰	۲	۲
EPDM	۰	۵	۰	۱۰	۰	۳
EVA	۰	۰	۰	۰	۸	۵
Anti oxidation(1010)	۰	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵
PEWAX	۰	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۲۵

نتایج و بحث

گرماسنجی روبشی تفاضلی

شکل ۱نمودار DSC مربوط به آلیاژهای بازیافتی پلی‌پروپیلن/پلی‌اتیلن را نشان می‌دهد.اولین پیک ذوب هر نمودار مربوط به دمای ذوب پلی اتیلن و دومین پیک ذوب مربوط به دمای ذوب پلی پروپیلن در آلیاژ می‌باشد. از آنجائیکه که سطح‌های زیر پیک منحنی، آنتالپی‌های ذوب و تشکیل کریستال‌ها را نشان میدهد، کمترین آنتالپی ذوب و تشکیل کریستال مربوط به نمونه حاوی ۱۰٪ EPDM می‌باشد که نشان دهنده‌ی کاهش درصد نواحی بلوری آلیاژ به دلیل حضور EPDM است و نیز از این نمودار می‌توان استنباط کرد که نمونه حاوی ۱۰٪EPDM ونمونه حاوی ۶۰٪PP ۴۰٪PE در هنگام تشکیل کریستال ها همپوشانی داشته اند که نشان‌دهنده تشکیل همزمان کریستال‌های پلی اتیلن و پلی پروپیلن در این نمونه‌ها است، که می‌توان نتیجه گرفت پلی اتیلن و پلی پروپیلن کوکریستال تشکیل داده و هردو در یک لمای واحد قرار گرفته‌اند دلیل این پدیده به اثر EPDM بر افزایش امتزاج پذیری این دو جزء برمی‌گردد چراکه EPDM دارای هردو مونومر اتیلن و پروپیلن بوده و مانند امولسیفایر عمل می‌کند و این دو جزء آلیاژ را در کنار هم و درون یک کریستال قرار می‌دهد. بیشترین آنتالپی ذوب و تشکیل کریستال مربوط به نمونه حاوی ۱۰٪ PP-g-MA می‌باشد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت PP-g-MA به علت ساختار ملکولی‌ای که دارد انرژی فعالسازی لازم برای تشکیل کریستال ها را کاهش می‌دهد.



شکل ۱: نمودار DSC مربوط به آلیاژ های طراحی شده بر مبنای فرمولاسیون جدول۱

تحلیل آزمون تنش کرنش

از آنجائیکه EPDM به هر دوفاز پلی اتیلنی و پلی پروپیلنی تمایل دارد بنابراین با افزودن EPDM آلیاژ از مورفولوژی دوفاز مجزا به مورفولوژی فاز قطرات پراکنده شده در ماتریس تبدیل می شود از طرفی EPDM باعث تقویت فصل مشترک بین دوفاز می شود چون مورفولوژی ماتریس قطره دارای فصل مشترک تقویت شده بیشتری می باشد بنابراین انرژی بیشتری برای ایجاد سطوح جدیدی از ترک ها در این نمونه نسبت به نمونه ای که دارای مورفولوژی دوفاز مجزا است لازم است(۶) پس مساحت زیر نمودار تنش کرنش که معرف انرژی جذب شده در نمونه تا رسیدن به نقطه شکست است برای نمونه ی حاوی دارای ۱۰٪ EPDM نسبت به سایر نمونه ها بیشتر است و به تبع این افزایش مساحت ، ازدیادطول تاشکست برای این نمونه بیشتر از سایر نمونه ها است.

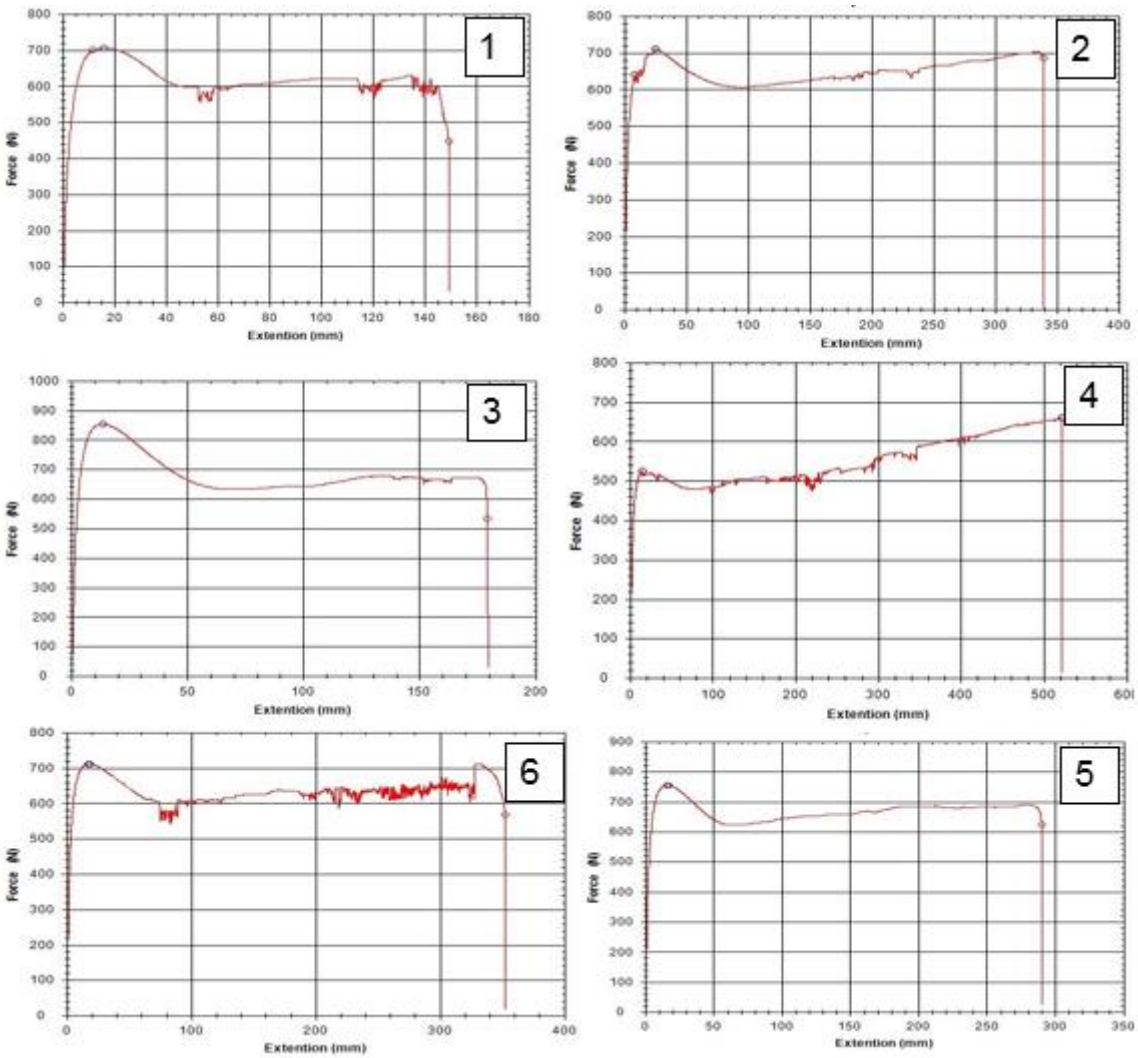
با توجه به چقرمگی بالای EPDM و در نظر داشتن رابطه ۱ بنابراین G_c که معیاری از چقرمگی مواد است برای نمونه ی حاوی EPDM مقدار بالایی است پس γ (انرژی لازم برای ایجاد سطوح جدیدی از ترک) برای این نمونه بالا بوده و در نتیجه ی این امر انرژی زیادی برای پیشرفت ترکها درون نمونه ی حاوی ۱۰٪EPDM لازم است پس بدیهی است که سطح زیر نمودار تنش کرنش و به تبع ازدیاد طول تا شکست برای این نمونه بالاتر از سایر نمونه ها باشد(۶).

$$G_c = 2\gamma \qquad \text{رابطه ۱}$$

هرچه مقاومت تسلیم در نمونه کمتر باشد مقاومت نمونه در مقابل رشد ترک بیشتر است(۶). همانطورکه در نتایج داده های مربوط به تنش در نقطه تسلیم نمونه ها دیده میشود نمونه ی حاوی ۱۰درصد EPDM با اختلاف زیادی دارای کمترین تنش در نقطه ی تسلیم است بنابراین مقاومت این نمونه در مقابل رشد ترک بیشتر از سایر نمونه ها است.پدیده ی تسلیمی که در نوک تیز ترک رخ میدهد موجب کند شدن رشد ترک میشود(۶). بدیهی ست که با کند شدن سرعت پیشروی ترک ها زمان دوام آوردن نمونه در تست تنش کرنش بیشتر شده و درنتیجه این آزمون که با سرعت کشش ثابتی در حال پیشروی است به مقدار بیشتری جابجایی از خود نشان داده و لذا مقدار کشش در نقطه ی شکست بیشتری را مشاهده میکنیم، پس همانطور که در نتایج تجربی این پژوهش نیز مشاهده میشود(جدول۲)، ازدیادطول تا شکست برای نمونه ی حاوی ۱۰ درصد EPDM از سایر نمونه ها بیشتر است.

همانطور که در نتایج جدول ۲ مشاهده میشود وجود سازگارکننده ی PP-G-MA به تنهایی قادر به بهبود ازدیاد طول تا نقطه شکست آلیاژ نمیباشد درحالی که وجود سازگارکننده های PP-G-MA و EVA در کنار یکدیگر در آمیزه، اثر خوبی بر افزایش ازدیاد طول تا شکست آلیاژ داشته که این امر نشاندهنده ی اثر مثبت ترکیب این دو سازگارکننده برای بهبود خواص مکانیکی آلیاژ PP/PE میباشد. نتیجه ی مهمی که از جدول ۲ دریافت میشود این است که سازگارکننده ی EPDM در مقایسه با سازگارکننده های EVA و PP-G-MA اثر بیشتری بر ازدیاد طول نمونه تا رسیدن به نقطه پارگی دارد.

.



شکل۲ نمودار های تنش-کرنش آلیاژ های فرموله شده مطابق جدول۱

جدول۲ پارامترهای کلیدی نتایج آزمون تنش-کرنش برای طرحهای جدول ۱

Plan	Stress at Yield (N/mm^2)	Elongation at Yield (%)	Stress at Break (N/mm^2)	Elongation at Break (%)
۱	۱۵/۲	۱۰/۸	۱۲/۹	۱۴۳
۲	۱۴/۰۴	۷/۶۲	۱۵/۰۵	۳۰۸
۳	۱۹/۷	۱۲/۴	۱۲/۰	۱۶۳
۴	۱۲/۳	۱۳/۸	۱۵/۵۲	۴۷۴
۵	۱۷/۰۶	۱۵/۲	۱۴/۰۸	۲۶۴
۶	۱۵/۹۸	۱۶/۹۲	۱۲/۷۲	۳۲۰

تحلیل نتایج آزمون ضربه

جدول ۳ نتایج آزمون ضربه را نشان می‌دهد بالاترین میزان مقاومت ضربه به نمونه حاوی ۱۰٪ EPDM مربوط می‌شود از آنجائیکه EPDM دارای خاصیت الاستیک می‌باشد بنابراین مقداری از انرژی وارد شده به نمونه را به شکل الاستیک در خود ذخیره می‌کند پس انرژی بیشتری برای شکست نمونه لازم است(۶). همانطور که از جدول ضربه مشاهده می‌شود کمترین مقاومت ضربه مربوط به نمونه حاوی ۱۰٪ PP-g-MA است که دلیل این امر بیشتر بودن نواحی بلوری این آلیاژ با توجه به نمودار DSC نسبت به نواحی آمورف است. بدیهی است که نواحی آمورف با توجه به قابلیت اتلاف انرژی به علت آزادی حرکت زنجیرها، مقاومت بالاتری در برابر ضربه از خود نشان‌می‌دهند.

هرچه اندازه ی منطقه ی پلاستیک موجود در نوک ترک(R_P) بیشتر باشد چکش خواری و چقرمگی ماده بیشتر است(۶). با توجه به رابطه ۲ هرچه تنش تسلیم (σ_y) کمتر باشد ناحیه پلاستیک نوک ترک بزرگتر بوده و ماده چکش خوارتر است. پس در نمونه ی حاوی ۱۰درصد EPDM به علت کمتر بودن تنش تسلیم با اختلاف بسیار زیاد نسبت به دیگر نمونه ها چکش خواری و درنتیجه مقاومت ضربه بالاتر است (جدول ۳).

$$Rp=K^2/2\Pi\sigma_y^2 \qquad \text{رابطه ۲}$$

جدول۳ نتایج آزمون ضربه نمونه های فرموله شده مطابق جدول۱

plan	Impact (kj/m^2)	Energy (J)
۱	۶۴/۶	۲/۰۳
۲	۷۴	۲/۴
۳	۵۸/۴	۱/۸۶
۴	۷۹/۶	۲/۵۶
۵	۶۸/۹	۲/۲۳
۶	۶۲/۸	۲/۰۱

تحلیل نتایج آزمون سختی

هرچه ساختار مولکولی پلیمر فشرده تر باشد و فضای خالی کمتری برای حرکت مولکولها فراهم باشد، مولکولها با اعمال نیروی حاصل از سوزن دستگاه سختی سنج به علت فضای کمتر برای حرکت، ممانعت بیشتری دربرابر فرورفتگی سوزن از خود نشان میدهند. با توجه به نمودار DSC بیشترین درصد بلورینگی مربوط به نمونه طرح۳ میباشد لذا این نمونه به علت این ساختار بلوری بیشینه دارای فضای خالی کمتری برای حرکت مولکولی بودی و مقاومت سختی بیشتری نسبت به سایر نمونه ها از خود نشان میدهد (جدول ۴).

جدول۴ نتایج تجربی آزمون سختی مربوط به نمونه های فرموله شده مطابق جدول۱

Plan	Hardness (Shore D)
۱	۵۴
۲	۵۳
۳	۵۷
۴	۵۲
۵	۵۴/۵
۶	۵۴

نتیجه گیری

با افزودن سازگارکننده ی EPDM به آلیاژ PP/PE بازیافتی ازدیاد طول تا نقطه شکست و مقاومت ضربه افزایش قابل ملاحظه ای یافت. اثر افزودن سازگارکننده ی PP-g-MA به آلیاژ فوق بر مقدار درصد بلورینگی نسبت به سازگارکننده های EVA,EPDM بیشتر بود. اثر سازگارکننده ی PP-g-MA بر سختی آلیاژ فوق نسبت به دو سازگارکننده ی دیگر بیشتر است. EPDM سرعت رشد ترکهای ایجاد شده در نمونه را بیشتر از دوسازگارکننده ی دیگر کاهش میدهد. مجموع دو سازگارکننده EVA,PP-g-MA با هم بر ازدیاد طول تا شکست آلیاژ فوق اثر گذار بوده و آن را افزایش میدهد و PP-g-MA به تنهایی اثری بر ازدیاد طول تا شکست این آلیاژ ندارد.

مراجع:

1. NOLLEY, E. B. J. W.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Mechanical properties of polypropylene-low density polyethylene blends. *Polymer Engineering & Science*, 1980, vol. 20, no 5, p. 364-369.
2. HA, Chang-Sik, et al. Compatibilizer in polymer blends for the recycling of plastics waste I: preliminary studies on 50/50 wt% virgin polyblends. *Polymers for Advanced Technologies*, 1996, vol. 7, no 5-6, p. 483-492.
3. FORTELNÝ, Ivan, et al. Effect of EPDM admixture and mixing conditions on the morphology and mechanical properties of LDPE/PP blends. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie: Applied Macromolecular Chemistry and Physics*, 1996, vol. 238, no 1, p. 97-104.
4. DRDLOVÁ, Martina, et al. Effect of Nanoparticle Modification on Static and Dynamic Behaviour of Foam Based Blast Energy Absorbers. *Cellular Polymers*, 2016, vol. 35, no 3.
5. NAKAGAITO, A. N.; KONDO, H.; TAKAGI, H. Cellulose nanofiber aerogel production and applications. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 2013, vol. 32, no 20, p. 1547-1552.
۶.کوکبی، مهرداد، (۱۳۹۴)، مهندسی پلاستیک، دانشگاه تربیت مدرس، مرکز نشر آثار علمی دانشگاه تربیت مدرس، تهران