

# مطالعه رفتار رئولوژیکی آمیخته سازگار شده پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه و پلی اتیلن سنگین

## Studies on the Rheological Behavior of Compatibilized HIPS/HDPE Blends

جمال اعلائی\*، علیرضا خوش نیت، محمد میرعلی، علی رحمت پور

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۱۸۷۴۵/۴۱۶۳

دریافت: ۸۲/۲/۲۴، پذیرش: ۸۲/۱۰/۲۳

### چکیده

در این پژوهش، آمیخته‌هایی از پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) و دو نوع پلی اتیلن سنگین (HDPE) تهیه و اثر ترکیب درصد اجزا، نوع پلی اتیلن و سازگاردهنده بر خواص رئولوژیکی آنها مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات نشان داد که نمودارهای جریان آمیخته‌ها بین نمودارهای مربوط به پلیمرهای خالص قرار دارد. وابستگی گرانروی به غلظت HDPE، برای هر دو دسته از آمیخته‌ها دارای انحراف منفی نسبت به قانون مخلوطها بوده و استفاده از سازگارکننده‌های مختلف باعث کاهش میزان انحراف منفی می‌گردد. استفاده از سازگارکننده SEBS باعث افزایش گرانروی آمیخته و تغییر رفتار آن از انحراف منفی به انحراف مثبت می‌شود.

### واژه‌های کلیدی

آمیخته، پلی اتیلن، پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه، سازگارسازی، رئولوژی

### مقدمه

بهبود مقاومت HIPS در برابر تنشهای محیطی (ESCR) افزایش اندازه ذرات فاز لاستیک موجود در آن است که نیازمند ایجاد تغییرات در فرایند تولید HIPS است [۱،۲]. روش دیگر تهیه آمیخته HIPS با HDPE است [۳،۴]. آمیخته تهیه شده با این روش دارای ESCR و براقیت

پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) به دلیل کاربردهای متنوع در صنایع مختلف یکی از پر مصرف ترین پلیمرهاست. با این وجود یکی از معایب HIPS مقاومت ضعیف آن در برابر تنشهای محیطی بویژه در مجاورت روغنها، چربیها و مواد پاک کننده است. یکی از روشهای

### Key Words

blend, polyethylene, high impact polystyrene, compatibilization, rheology

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، برای تهیه آمیخته‌ها رزین پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) پتروشیمی تبریز مورد استفاده قرار گرفت. برای مطالعه اثر نوع پلی اتیلن بر رفتار رئولوژیکی، دو نوع پلی اتیلن سنگین (HDPE) از پتروشیمی اراک استفاده شد. مشخصات این مواد در جدول ۱ آمده است.

برای سازگارسازی آمیخته‌ها کوپلیمر استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن (SEBS) با کد تجاری Kraton G1۶۵۰ از شرکت Shell و کوپلیمر اتیلن - وینیل استات (EVA) دارای ۲۸ درصد وینیل استات با کد تجاری EVA۲۸۱۰A از شرکت Markus مورد استفاده قرار گرفت.

### دستگاهها

آمیخته‌ها بوسیله دستگاه پلاستوگراف مدل PL ۲۰۰۰ ساخت شرکت برابندر آلمان و برای تعیین خواص رئولوژیکی از رئومتر موین اینسترون مدل ۳۲۱۱ استفاده شد.

### روشها

#### تهیه آمیخته

برای تهیه آمیخته‌ها از دستگاه پلاستوگراف استفاده شد. پره اختلاط از نوع رولر (roller)، دمای اختلاط ۲۰۰°C، سرعت اختلاط ۶۰rpm و زمان اختلاط ۸ min بود. برای مطالعه اثر ترکیب درصد اجزا بر رفتار رئولوژیکی، آمیخته‌هایی با درصدهای وزنی ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ از HDPE به روش اختلاط مذاب تهیه شد. همچنین، مقدار ۱۰ درصد وزنی از کوپلیمرهای SEBS و EVA برای سازگارسازی آمیخته‌ها بکار گرفته شد.

#### خواص رئولوژیکی

برای تعیین خواص رئولوژیکی از رئومتر موین استفاده شد. در این

زیادی بوده و در فرایندهایی نظیر شکل دهی گرمایی و اکستروژن قابل استفاده است. از جمله کاربردهای این آمیخته می توان به آستر داخلی یخچال و فریزر و بسته بندی مواد غذایی اشاره کرد.

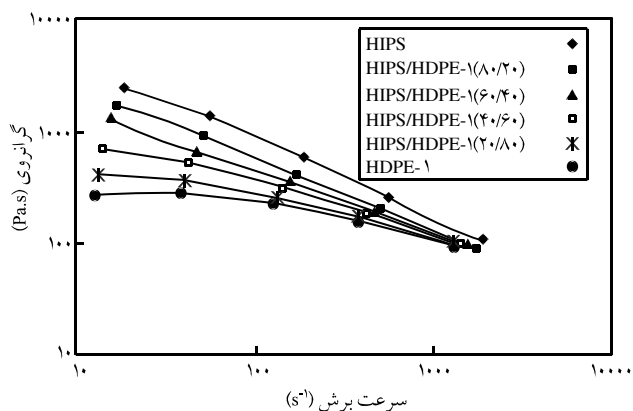
مطالعه خواص آمیخته پلی اتیلن - پلی استیرن نشان می دهد که در غیاب سازگارکننده مناسب این آمیخته دارای خواص مکانیکی ضعیف است [۱۰-۵]. به همین دلیل، روشهای مختلفی برای سازگارسازی این آمیخته مورد استفاده قرار می گیرد. عده‌ای از پژوهشگران با افزودن کوپلیمرهایی نظیر استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن (SEBS)، استیرن - بوتادی ان - استیرن (SBS)، استیرن - ایزوپرن - استیرن (SIS) و استیرن - اتیلن - پروپیلن (SEP) باعث سازگاری این آمیخته شده‌اند [۲۵-۱۱، ۳]. استفاده از این نوع سازگارکننده‌ها باعث افزایش استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، مقاومت در برابر ضربه و چرم ماندگی آمیخته پلی استیرن - پلی اتیلن می شود. برخی از پژوهشگران نیز برای سازگارسازی این آمیخته ابتدا پلی استیرن را به پلی اتیلن پیوند زده و سپس از این کوپلیمر پیوند خورده به عنوان سازگارکننده استفاده کرده‌اند [۲۹-۲۶].

عده‌ای دیگر از پژوهشگران امواج فراصوت را برای سازگارسازی این آمیخته بکار برده و به این نتیجه رسیدند که در مجاورت امواج فراصوت اندازه ذرات فاز متفرق کوچکتر، توزیع آن باریکتر و برهم کنش بین فازهای آمیخته قویتر می شود. در نتیجه این سازگارسازی خواص مکانیکی آمیخته بهبود یافته، فشار حدیده کاهش می یابد [۳۰]. بطور کلی، مطالعات نشان می دهد که استفاده از یک روش سازگارسازی برای رسیدن به خواص خوب لازم است. با وجود مطالعات گسترده‌ای که روی خواص مکانیکی آمیخته سازگار شده پلی استیرن - پلی اتیلن انجام گرفته است توجه کمتری به مطالعه رئولوژی این نوع آمیخته شده است [۳۳-۳۱، ۷]. با توجه به اهمیت موضوع و عدم وجود اطلاعات مدون در این زمینه، در این پژوهش ابتدا خواص رئولوژیکی آمیخته‌های سازگار نشده HDPE/HIPS مطالعه شده و سپس اثر روشهای مختلف سازگارسازی بر رفتار رئولوژیکی این آمیخته مورد ارزیابی قرار گرفته است.

جدول ۱ - مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش.

نام ماده	نام اختصاری	کد تجاری	شاخص جریان مذاب <sup>الف</sup> (g/10min)	چگالی <sup>ب</sup> (g/cm <sup>۳</sup> )
پلی استیرن مقاوم در برابر ضربه	HIPS	HIPS ۸۳۵۰	۵ <sup>ج</sup>	۱/۰۱
پلی اتیلن سنگین	HDPE-۱	IRAPOL۲۱GM۵۷۵۲۰	۱۸ <sup>د</sup>	۰/۹۵۷
	HDPE-۲	IRAPOL۲۱GM۴۴۰۰۵	۰/۱ <sup>د</sup>	۰/۹۶۴

(الف) به روش ASTM D ۱۳۳۸-۸۶ و (ب) به روش ASTM D ۷۹۲-۶۶ اندازه گیری شده است، (ج) دما ۲۰۰°C با وزنه ۵kg و (د) دما ۱۹۰°C با وزنه ۷/۱۶۰kg.



شکل ۲- تغییرات گرانروی - سرعت برش آمیخته ۱-HIPS/HDPE.

دیگر تغییر آرایش زنجیرهای مولکولی و دیگری فرایند باز شدن و کاهش چگالی گرههای مولکولی زنجیرهای پلیمری است. هرچه وزن مولکولی پلیمر بیشتر باشد یا باتوجه به ارتباط وزن مولکولی پلیمر با MFI آن، هرچه MFI پلیمر کمتر باشد چگالی گرههای مولکولی زنجیرهای آن پلیمر افزایش یافته و میزان کاهش چگالی گرههای مولکولی در اثر افزایش سرعت برش بیشتر می شود که در نتیجه گرانروی افت بیشتری خواهد داشت [۳۴].

با توجه به مشخصات مواد مورد بحث (جدول ۱) چگالی گرههای مولکولی HDPE-۲ بیشتر از HDPE-۱ بوده و در نتیجه افت گرانروی HDPE-۲ به مراتب بیشتر از HDPE-۱ است.

در شکل‌های ۲ و ۳ تغییرات گرانروی - سرعت برش آمیخته‌های HDPE-۱/HIPS و HDPE-۲/HIPS رسم شده است. چنان که مشاهده می شود نمودارهای جریان آمیخته‌ها بین نمودارهای مربوط به رزینهای خالص قرار گرفته است. به عبارت دیگر، با وجود متفاوت بودن مقادیر

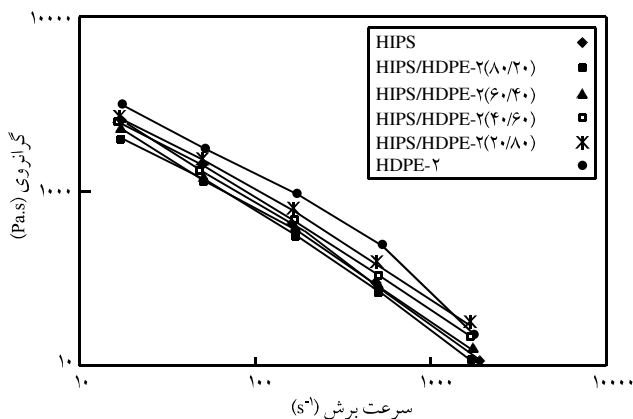
آزمایشها حدیده موین دارای قطر ۱/۲۶ mm، طول ۵/۱ mm و نسبت طول به قطر (L/D) ۴۰/۳۶ بود. آزمایشهای رئولوژیکی در سرعت‌های ۰/۲، ۰/۶، ۲، ۶ و ۲۰ cm/min و دمای ۲۰۰°C انجام شد. برای هر سرعت پس از رسیدن به حالت پایدار نیروی اعمال شده (F) از روی صفحه نمایش دستگاه خوانده شد. خطای دستگاه ۲N بود. باتوجه به مقادیر سرعت دستگاه و نیروی اعمال شده (F)، تنش برشی در دیواره ( $\sigma_w$ )، سرعت برش ( $\dot{\gamma}$ ) و گرانروی مطلق مذاب مطابق معادله‌های موجود محاسبه شد [۳۴]. با توجه به غیرنیوتونی بودن جریان مذاب پلیمرها، تصحیح رابینوویچ (Rabinowitch correction) در تمام محاسبات اعمال شد، ولی باتوجه به زیاد بودن مقدار L/D، از اعمال تصحیح بگلی (Bagley correction) که به آثار انتهایی مربوط است، صرف نظر گردید.

## نتایج و بحث

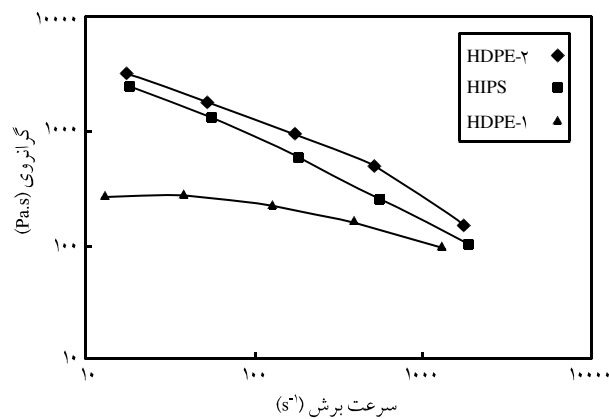
### نمودار جریان رزینهای خالص و آمیخته‌های سازگار نشده

#### تغییرات گرانروی - سرعت برش

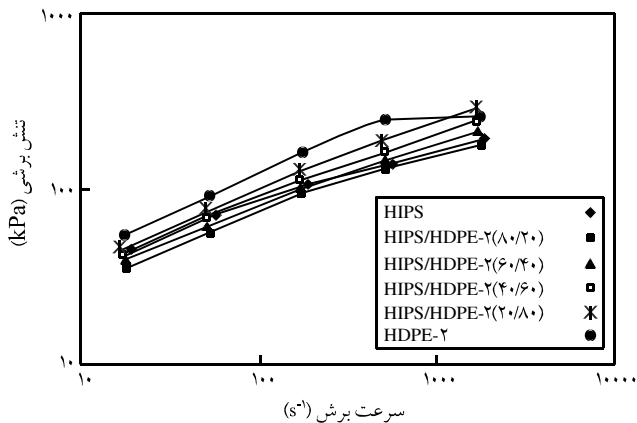
در شکل ۱ تغییرات گرانروی پلیمرهای خالص با سرعت برش نشان داده شده است. چنانکه مشاهده می شود پلیمرهای انتخاب شده گرانرویهای متفاوتی دارند. منحنیهای جریان HDPE-۱ و HDPE-۲ به ترتیب، پایینتر و بالاتر از منحنی مربوط به HIPS قرار گرفته‌اند. برای هر سه پلیمر با افزایش سرعت برش گرانروی کاهش می یابد. مقدار افت گرانروی در اثر افزایش سرعت برش برای HDPE-۲ و HIPS به مراتب بیشتر از مقدار مربوط به HDPE-۱ است. بطور کلی، کاهش گرانروی پلیمرها در اثر افزایش سرعت برش از دو عامل عمده ناشی می شود که یکی تغییر فاصله انتها تا انتهای زنجیر مولکولهای پلیمری و به عبارت



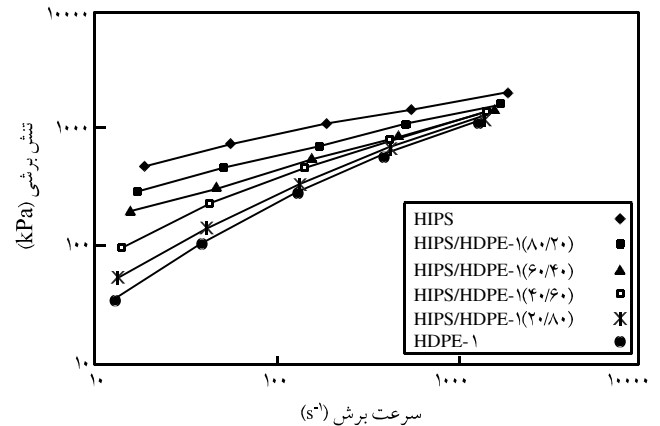
شکل ۳- تغییرات گرانروی - سرعت برش آمیخته ۲-HIPS/HDPE.



شکل ۱- نمودار جریان رزینهای خالص.



شکل ۵- تغییرات تنش برشی - سرعت برش آمیخته HIPS/HDPE-۲.



شکل ۴- تغییرات تنش برشی - سرعت برش آمیخته HIPS/HDPE-۱.

برای هر دو دسته از آمیخته ها دلالت بر آن دارد که با افزایش درصد پلی اتیلن، رفتار آمیخته HIPS/HDPE-۱ در مقایسه با آمیخته HIPS/HDPE-۲ به رفتار سیالات نیوتونی نزدیکتر می شود که ناشی از کمتر بودن وزن مولکولی HDPE-۱ و نیوتونی تر بودن رفتار آن است.

گرانروی پلی اتیلنهای مورد مطالعه، هر دو دسته از آمیخته ها رفتار مشابهی از خود نشان می دهند. هرچند که در یک سرعت برش ثابت با افزایش درصد پلی اتیلن مقادیر گرانروی برای آمیخته HIPS/HDPE-۱ کاهش ولی برای آمیخته HIPS/HDPE-۲ افزایش می یابد.

#### تغییرات گرانروی - ترکیب درصد

در شکل های ۶ و ۷ تغییرات گرانروی با غلظت آمیخته ها در دو سرعت برش ۱۰۰ و ۵۰۰ s<sup>-1</sup> نشان داده شده است. برای هر دو دسته از آمیخته ها و در هر دو سرعت برش رفتار انحراف منفی نسبت به قانون مخلوطها مشاهده می شود. وابستگی گرانروی مذاب آمیخته های پلیمری به غلظت کاملاً پیچیده بوده و الگوی خاصی در این زمینه وجود ندارد. با توجه به نوع اجزای آمیخته، اثرات متقابل بین آنها و مقدار تنش برشی ممکن است رفتار خطی، با انحراف مثبت، با انحراف منفی، S شکل یا نوعی دیگر مشاهده شود. دسته بندی آمیخته های پلیمری بر اساس روابط

#### تغییرات تنش برشی - سرعت برش

در شکل های ۴ و ۵ تغییرات تنش برشی با سرعت برش برای هر دو دسته از آمیخته ها رسم شده است. چنانکه مشاهده می شود برای هر دو دسته از آمیخته ها نمودارهای جریان بین نمودارهای مربوط به پلیمرهای خالص قرار دارند که مشابه تغییرات گرانروی با سرعت برش است. در جدول ۲ مقادیر n و k معادله توانی و همچنین مقادیر ضریب برازش داده ها (r) آورده شده است. با توجه به روند تغییرات نمودارهای تنش برشی - سرعت برش و مقادیر n و k می توان نتیجه گرفت که این آمیخته ها از معادله توانی تبعیت می کنند. همچنین مقایسه مقادیر n و k

جدول ۲- مقادیر n و k معادله توانی و ضریب برازش داده (r) در دمای ۲۰۰°C.

HIPS/HDPE-۲			HIPS/HDPE-۱			HDPE (wt%)	HIPS (wt%)
r	k	n	r	k	n		
۰/۹۹۳۳	۱۹/۴۳۲۶	۰/۳۱۳۶	۰/۹۹۳۳	۱۹/۴۳۲۶	۰/۳۱۳۶	۰	۱۰۰
۰/۹۹۲۸	۱۳/۷۳۹۳	۰/۳۵۸۹	۰/۹۹۸۷	۱۰/۳۰۷۰	۰/۳۶۷۹	۲۰	۸۰
۰/۹۹۷۰	۱۴/۵۷۷۴	۰/۳۶۸۹	۰/۹۹۹۶	۵/۶۱۴۱	۰/۴۴۶۱	۴۰	۶۰
۰/۹۹۸۰	۱۴/۵۶۱۹	۰/۳۸۷۳	۰/۹۹۵۶	۲/۳۵۶۸	۰/۵۷۴۷	۶۰	۴۰
۰/۹۹۷۵	۱۵/۲۹۲۶	۰/۴۰۲۴	۰/۹۹۶۴	۱/۰۳۳۶	۰/۶۸۷۳	۸۰	۲۰
۰/۹۶۸۰	۲۲/۰۸۷	۰/۳۶۰۸	۰/۹۹۴۴	۰/۵۶۳۲	۰/۷۷۴۸	۱۰۰	۰

اجزای آمیخته در سرعتهای برش بیشتر و در نتیجه کم شدن تفاوت گرانیوی اجزای آمیخته است.

#### مقایسه نتایج حاصل با مدل‌های تجربی

موضوع بدست آوردن یک رابطه مشخص برای تعیین تغییرات گرانیوی آمیخته‌های دوفازی با غلظت اجزای آمیخته مسأله پیچیده‌ای است که هنوز توجیهی قطعی برای آن وجود ندارد. توجیهی که بتواند این تغییرات را به گونه‌ای به ساختار شکل‌شناسی حالت مذاب اجزای آمیخته از یک طرف و قوانین ترمودینامیکی از طرف دیگر مرتبط سازد. در اکثر معادله‌های حالت رئولوژیکی (rheological equations of state) فرض می‌شود که ماده مورد مطالعه پیوسته، همگن و همسانگرد است [۳۷]. این فرضها در اغلب سیستمهای چندفازی صادق نیست. به همین دلیل، برای پیش بینی رفتار سیستمهای آمیخته و ارتباط دادن خواص این سیستمها با ترکیب درصد، پژوهشگران زیادی سعی در ارائه مدل‌های تجربی داشته‌اند که به برخی از آنها اشاره می‌شود.

کولزنیف و کاندایرین معادله تجربی زیر را برای آمیخته‌های امتزاج ناپذیر پیشنهاد کرده‌اند [۳۷]:

$$\log \eta = \phi_1^* \log \eta_1 + [1 - \phi_1^*] \log \eta_2 \quad (1)$$

تاکانایاگی نیز معادله زیر را برای موقعی که قطره‌های یک فاز در ماتریس فاز دوم پخش شده باشد، ارائه کرده است [۳۷]:

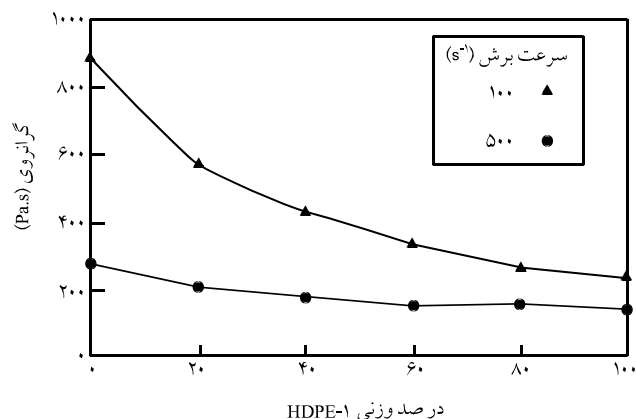
$$\eta = \eta_1 \frac{3\eta_1 + 2\eta_2 - 3[\eta_1 - \eta_2] \phi_2}{3\eta_2 + 2\eta_1 - 2[\eta_1 - \eta_2] \phi_2} \quad (2)$$

معادله هیت مایلرنیز به شکل زیر است [۳۸]:

$$\frac{1}{\eta} = \frac{w}{\eta_1} + \frac{1-w}{\eta_2} \quad (3)$$

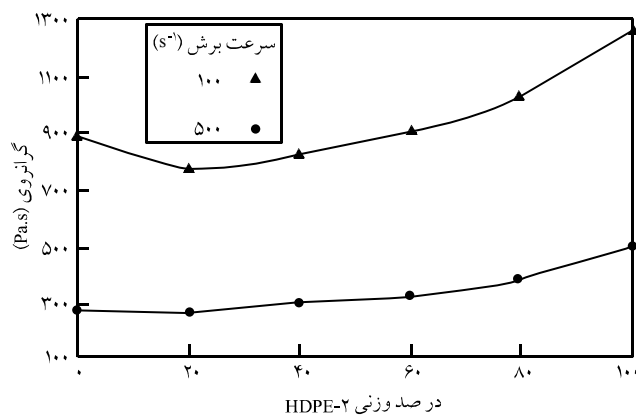
که در این معادلات  $\eta$  گرانیوی آمیخته،  $\eta_1$  و  $\eta_2$  به ترتیب گرانیوی جزء ۱ و ۲،  $\phi_2$  درصد حجمی جزء ۲ و  $w$  درصد وزنی جزء ۱ است.

تغییرات گرانیوی - ترکیب درصد آمیخته‌های HDPE-۱/HIPS و HDPE-۲/HIPS در سرعت برش  $100 \text{ s}^{-1}$  با نتایج برخی از معادله‌های تجربی به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ مقایسه شده است. همچنان که مشاهده می‌شود بجز با معادله هیت مایلر برای آمیخته ۱-HIPS/HDPE، با هیچ یک از معادله‌ها نمی‌توان نتایج آزمایشگاهی آمیخته‌ها را بطور قابل قبولی پیش بینی کرد. این امر را می‌توان به ماهیت

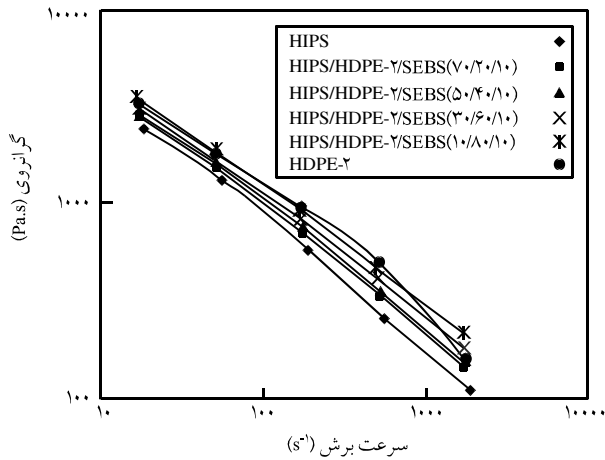


شکل ۶- تغییرات گرانیوی - ترکیب درصد آمیخته ۱-HIPS/HDPE.

گرانیوی - غلظت ضرورتاً مشخص کننده ماهیت شیمیایی آمیخته‌ها نیست، بلکه تا حدودی مکانیسم جریان را در شرایط آزمایش بیان می‌کند. تغییر مقدار تنش، نوع و مقدار مولکولی اجزا یا دمای آزمایش ممکن است مکانیسم جریان، نوع و مقدار انحراف از قانون مخلوطها را تغییر دهد [۳۵]. عقیده بر آن است که جریان آمیخته‌های پلیمری با دو مکانیسم کنترل می‌شود یکی لغزش بین لایه‌ای که عامل انحراف منفی است و دیگری رفتار شبه امولسیون که باعث افزایش گرانیوی و انحراف مثبت می‌گردد. براینده این دو مکانیسم باعث تنوع پاسخهای رئولوژیکی آمیخته‌های پلیمری می‌شود [۳۶]. باتوجه به ناسازگار بودن HDPE با HIPS و عدم وجود برهم کنش قوی در سطح مشترک فازهای این دو پلیمر [۹،۱۱،۳۲] انحراف منفی مشاهده شده در شکل‌های ۶ و ۷ برای آمیخته‌های مورد بحث را می‌توان به لغزش بین لایه‌ای نسبت داد. مقدار انحراف منفی آمیخته‌ها در سرعت برش  $100 \text{ s}^{-1}$  بیشتر از مقدار مربوط به  $500 \text{ s}^{-1}$  است که ناشی از باز شدن گره‌های مولکولی



شکل ۷- تغییرات گرانیوی - ترکیب درصد آمیخته ۲-HIPS/HDPE.

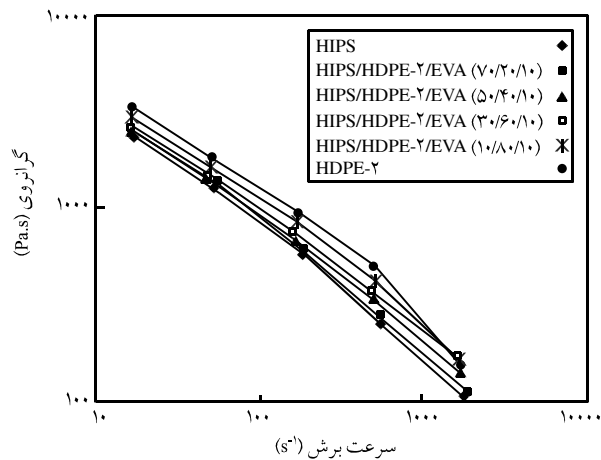


شکل ۱۰ - نمودارهای جریان آمیخته سازگار شده HIPS/HDPE/SEBS.

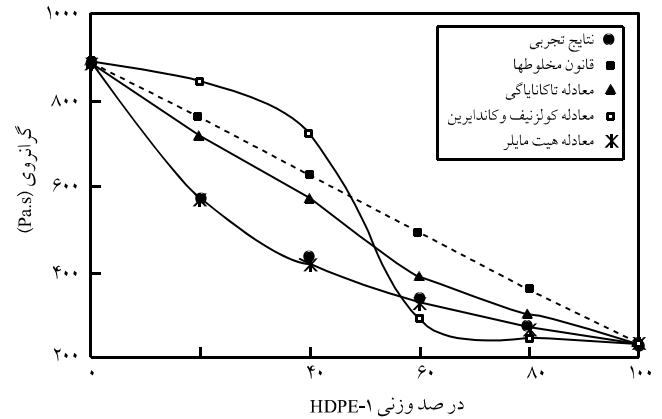
بوتیلن - استیرن (SEBS) و اتیلن - وینیل استات (EVA) استفاده شد. برای مقایسه نتایج آمیخته های سازگار شده، مقادیر این سازگارکننده ها در تمام آمیخته ها ثابت بود (۱۰ درصد وزنی).

تغییرات گرانی - سرعت برش آمیخته های سازگار شده به وسیله SEBS و EVA به ترتیب در شکل های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود نمودارهای جریان برای هر دو دسته از آمیخته های سازگار شده بین منحنی های مربوط به HIPS و HDPE-۲ قرار گرفته اند که مشابه رفتار آمیخته های سازگار نشده است.

اثر روش های مختلف سازگاری بر تغییرات تنش برشی - سرعت برش آمیخته ها در شکل ۱۲ نشان داده شده است. در این شکل مشاهده می شود که در اثر سازگاری آمیخته ها مقادیر تنش برشی افزایش یافته و نمودارهای جریان آمیخته های سازگار شده بالاتر از نمودارهای مربوط به آمیخته های سازگار نشده قرار گرفته اند. مقدار افزایش تنش



شکل ۱۱ - نمودارهای جریان آمیخته سازگار شده HIPS/HDPE/EVA.

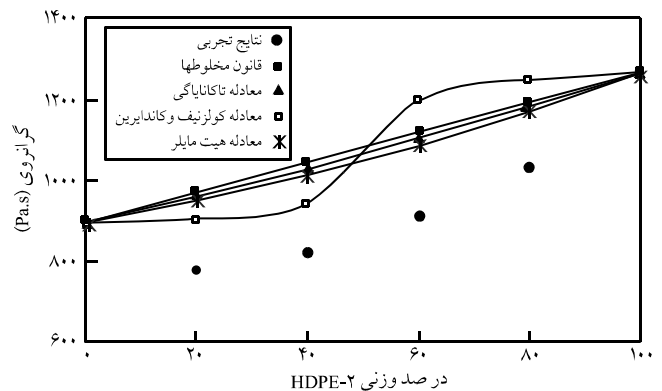


شکل ۸ - مقایسه نتایج تجربی آمیخته ۱-HIPS/HDPE با چند مدل تجربی در سرعت برش  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

تجربی این معادله ها از یک طرف و سه جزئی بودن سیستم آمیخته های مورد مطالعه (پلی اتیلن، پلی استیرن و لاستیک پلی بوتادی ان که در ساختار HIPS وجود دارد) از طرف دیگر، مرتبط دانست.

#### نمودارهای جریان آمیخته های سازگار شده

برای سازگاری آمیخته های ناسازگار، روش های مختلفی نظیر اضافه کردن کوپلیمرها، افزودن گروه های عامل دار و سازگاری واکنشی بکار برده می شود. در این میان استفاده از کوپلیمرهای دارای دسته های مشابه با اجزای آمیخته از اهمیت زیادی برخوردار بوده و از رایج ترین روش های سازگاری است. این نوع کوپلیمرها با قرار گرفتن در فصل مشترک فازهای آمیخته باعث سازگاری آن می شوند. با توجه به ناسازگاری HDPE و HIPS و ضعیف بودن خواص آمیخته حاصل، در این پژوهش برای سازگاری آنها از کوپلیمرهای استیرن - اتیلن -



شکل ۹ - مقایسه نتایج تجربی آمیخته ۲-HIPS/HDPE با چند مدل تجربی در سرعت برش  $1000 \text{ s}^{-1}$ .

می‌توان نتیجه گرفت که کوپلیمر SEBS سازگاری خوبی بین اجزای این آمیخته ایجاد کرده است. همچنین در مقایسه با EVA، کوپلیمر SEBS نقش بهتری در سازگارسازی آمیخته HIPS/HDPE دارد که ناشی از وجود دسته‌های اتیلنی و استیرنی در ساختار کوپلیمر SEBS است.

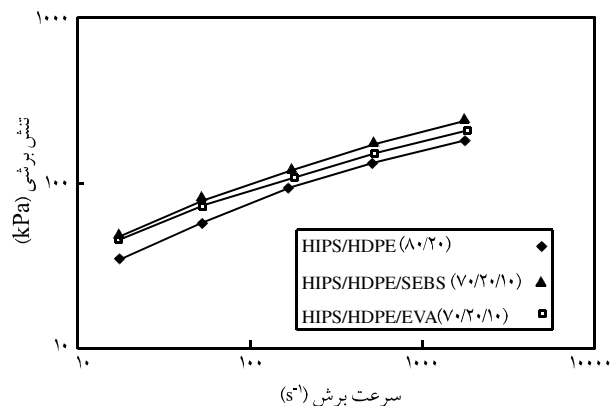
Bousimina و همکاران او [۳۱] عقیده دارند که با اضافه کردن کوپلیمر SEBS به آمیخته پلی‌استیرن - پلی‌اتیلن، اندازه ذرات فاز پراکنده و کشش بین سطحی تا ۵ مرتبه کاهش می‌یابد. مطالعه Yang و همکاران او [۲۴] نیز دلالت بر آن دارد که افزودن کوپلیمر SEBS به این آمیخته باعث کاهش اندازه ذرات فاز پراکنده از حد میکرون به زیر میکرون می‌شود.

بطور کلی، پژوهشگران مختلف [۱۴، ۱۹، ۲۴، ۳۱] معتقدند که استفاده از کوپلیمر استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن در آمیخته پلی‌اتیلن - پلی‌استیرن باعث کوچکتر شدن اندازه ذرات و توزیع یکنواخت فاز پراکنده، کاهش کشش سطحی، افزایش چسبندگی بین فازها و پایداری شکل‌شناسی آمیخته می‌شود.

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های ساده و سازگار شده HIPS با دو نوع HDPE مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج زیر حاصل شد:  
- رفتار کلی هر دو دسته از آمیخته‌های ساده ۱-HIPS/HDPE و ۲-HIPS/HDPE مشابه هم بوده و نمودارهای جریان آمیخته‌ها بین نمودارهای مربوط به پلیمرهای خالص قرار می‌گیرند.  
- روند تغییرات نمودارهای جریان آمیخته‌های سازگار نشده بیانگر آن است که این آمیخته‌ها از معادله توانی تبعیت می‌کنند با این وجود، با افزایش درصد پلی‌اتیلن، رفتار آمیخته ۱-HIPS/HDPE به رفتار سیالات نیوتونی نزدیکتر می‌شود.

- برای هر دو دسته از آمیخته‌های سازگار نشده، انحراف منفی نسبت به قانون مخلوطها مشاهده می‌شود و اغلب روابط تجربی مورد بررسی در این پژوهش نمی‌تواند نتایج تجربی را پیش‌بینی کند.  
- نمودارهای جریان آمیخته‌های سازگار شده به وسیله افزودن کوپلیمرهای SEBS و EVA، بین نمودارهای جریان HDPE و HIPS قرار می‌گیرند (مشابه با آمیخته‌های سازگار نشده).  
- سازگارسازی آمیخته‌ها باعث افزایش مقدار تنش برشی، گرانروی و کاهش مقدار انحراف منفی می‌شود. کوپلیمر SEBS نقش بهتری در سازگارسازی آمیخته HDPE/HIPS داشته و استفاده از آن باعث تغییر رفتار آمیخته از انحراف منفی به انحراف مثبت می‌شود.



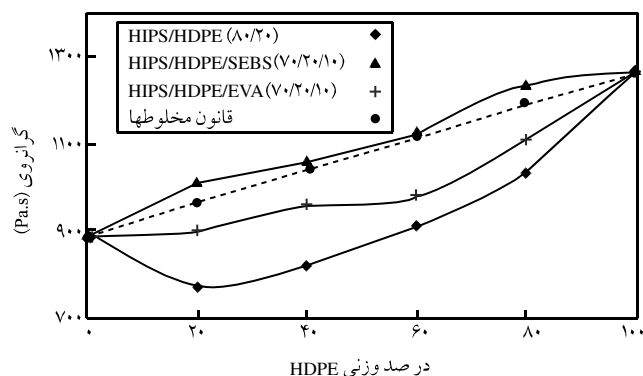
شکل ۱۲ - تغییرات تنش برشی - سرعت برش آمیخته‌های سازگار شده.

برشی برای کوپلیمر SEBS به مراتب بیشتر از مقدار مربوط به کوپلیمر EVA است.

در شکل ۱۳ تغییرات گرانروی - ترکیب درصد آمیخته‌های سازگار شده و آمیخته ساده ۲-HIPS/HDPE در سرعت برش  $100 \text{ s}^{-1}$  با قانون مخلوطها مقایسه شده است. با توجه به این شکل، در اثر اضافه کردن سازگارکننده‌ها، مقادیر گرانروی آمیخته‌ها افزایش یافته و مقدار انحراف منفی نسبت به قانون مخلوطها کاهش پیدا می‌کند. اضافه کردن ۱۰ درصد وزنی از کوپلیمر استیرن - اتیلن - بوتیلن - استیرن نه تنها موجب افزایش گرانروی، بلکه باعث تغییر رفتار آمیخته از نوع انحراف منفی به انحراف مثبت می‌شود.

بطور کلی، در دو دسته از آمیخته‌های پلیمری انحراف مثبت از قانون مخلوطها مشاهده می‌گردد. اولین گروه آمیخته‌های امتزاج‌پذیری هستند که بین اجزای آنها اثرات متقابل ویژه‌ای وجود دارد. دسته دوم آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیری هستند که سازگاری خوبی در آنها ایجاد شده و رفتاری شبیه امولسیونها دارند [۳۵].

با توجه به انحراف مثبت مشاهده شده برای آمیخته HIPS/HDPE



شکل ۱۳ - تغییرات گرانروی - ترکیب درصد آمیخته‌های سازگار شده.

## مراجع

1. Brenda C., Environmental Stress Cracking Resistance of HIPS, *US Pat. 5,543,461*, 1996.
2. Mittnack H., Impact-Resistant Thermoplastic Molding Compositions with Increased Stress Crack Resistance, *US Pat. 4,144,204*, 1979.
3. Sheu H.R., High Impact Resistant, High Gloss, and High Environmental Stress Crack Resistant Thermoplastic Manufactured Articles, *US Pat. 6,027,800*, 2000.
4. Fasulo G.C., Blends Based on Vinyl-aromatic Polymers Endowed with High Tenacity and Chemical Resistance, *US Pat. 4,939,207*, 1990.
5. Cho G.Y., Kim H.G. and Kim Y.H., The Rheological Behavior of Immiscible Polymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 917-924, 2002.
6. Sombatsompop N., Extrudate Swell and Texture of PS, LDPE, ABS, PVC Melts and Their Blends in Extrusion Capillary Flow Using a Magnetic Die, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 509-517, 2002.
7. Mekhilef N., Carreau P.J. and Favis B.D., Viscoelastic Properties and Interfacial Tension of Polystyrene-Polyethylene Blends, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **38**, 1359-1368, 2000.
8. Xu B., Simonsen J. and Rochefort W.E., Mechanical Properties and Creep Resistance in Polystyrene/Polyethylene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1100-1108, 2000.
9. Bartczak Z., Krasnikova N.P. and Galeski A., Morphology and Texture of HDPE-PS Blends Deformed by Plane-Strain Compression, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 167-179, 1996.
10. Luciani A., Champagne M.F. and Utracki L.A., Interfacial Tension Coefficient from the Retraction of Ellipsoidal Drops, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 1393-1403, 1997.
11. Fortelny I. and Michalkova J., Effect of Styrene-Butadiene Copolymer on the Phase Structure and Impact Strength of PE/HIPS Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 570-580, 2001.
12. Tjong S.C. and Xu S.A., Impact and Tensile Properties of SEBS Compatibilized PS/HDPE Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1099-1108, 1998.
13. Harrats C., Fayt R., Jerome R. and Blacher S., Stabilization of a Cocontinuous Phase Morphology by a Tapered Diblock or Triblock Copolymer in Polystyrene-rich LDPE/PS Blends, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **41**, 202-216, 2003.
14. Abis L., Abbondanza L. and Braglia R., Syndiotactic Polystyrene/High-Density Polyethylene Blends Compatibilized with SEBS Copolymer: Thermal, Morphological, Tensile, Dynamic-Mechanical and Ultrasonic Characterization, *Macromol. Chem. Phys.*, **201**, 1732-1741, 2000.
15. Xu S.A. and Tjong S.C., Deformation Mechanisms and Fracture Toughness of PS/HDPE Blends Compatibilized by Triblock Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2024-2033, 2000.
16. Tjong S.C., Xu S.A. and Li R.K.Y., Work of Fracture of PS/HDPE Blends Compatibilized by Triblock Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2074-2081, 2000.
17. Bartczak Z., Galeski A. and Puta M., Ternary Blends of HDPE-PS-Poly(ethylene/butylenes-*b*-styrene) Copolymers: Properties and Orientation Behavior in Plane-Strain Compression, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1746-1761, 2000.
18. Xu S.A., Xie J.W. and Jiang M., Morphology and Deformation of Compatibilized PS/LDPE Blends, *Polym. Int.*, **48**, 1121-1128, 1999.
19. Mekhilef N., Favis B.D. and Carreau P.J., Morphological Stability, Interfacial Tension, and Dual-Phase Continuity in Polystyrene-Polyethylene Blends, *J. Appl. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 293-308, 1997.
20. Castilien J., Polymeric Materials Consisting of a Mixture of HIPS, HDPE and a Styrene Diblock Copolymer, *US Pat. 4,548,988*, 1985.
21. Asira C. and Suda K., Compatibilization of HIPS/HDPE Blends by a SEBS Block Copolymer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 742-755, 2004.
22. Fortelny I., Hlavata D., Mikesora J., Michalkova D., Potroková L. and Sloufova, I. Effect of Molecular Structure of Styrene-Butadiene-Butadiene Block Copolymer on Morphology, Rheological Properties, and Impact Strength of Polystyrene/ Polyethylene Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2303-2309, 2003.
23. Fortelny I., Hlavata D., Mikesova J., Michalkova D., Potroková L. and Sloufova, I. Effect of Mixing Conditions on the Morphology and Properties of PS/PE Blends Compatibilized with Styrene-Butadiene Block Copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **41**, 609-622, 2003.
24. Yang L.Y., Smith T.G.X and Bigio D., Melt Blending of LDPE/PS in a Haake Internal Mixer, I. Compatibilization and Morphology Development, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 117-127, 1995.



25. Yang L.Y., Smith T.G.X and Bigio D., Melt Blending of LDPE/PS in a Haake Internal Mixer, II. Morphology-Processing Relationships, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 129-141, 1995.
26. Feng H., Tian J. and Ye C., Compatibilization Effect of Graft Copolymer in Immiscible Polymer Blends, II. LLDPE/PS/LLDPE-g-PS Systems, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 2265-2271, 1996.
27. Sun J.J. and Baker W.E., Polyolefin/Polystyrene *In situ* Compatibilization Using Fridel Crafts Alkylation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 1385-1393, 1997.
28. Barentsen W.M. and Heikens D., Mechanical Properties of PS/LDPE Blends, *Polymer*, **14**, 579-583, 1973.
29. Gao Y., Huang H., Yao Zh., Shi D., Ke Zh. and Yin J., Morphology, Structure, and Properties of *In situ* Compatibilized LLDPE/PS and LLDPE/HIPS Blends, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **41**, 1837-1849, 2003.
30. Chen G., Guo S. and Li H., Ultrasonic Improvement of the Compatibility and Rheological Behavior of HDPE/PS Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 23-32, 2002.
31. Bousmina M., Bataille P., Sapieha S. and Schreiber H.P., Comparing the Effect of Corona Treatment and Block Copolymer Addition on Rheological Properties of Polystyrene/ Polyethylene Blends, *J. Rheol.*, **39**, 499-517, 1995.
32. Xu S.A., Zhu L., Xie J.W. and Jiang M., Melt Rheology of Compatibilized PS/LDPE Blends, *Polym. Int.*, **48**, 1113-1120, 1999.
33. Brahim B., Ait-kadi A.J., Ajji A. and Jerome R., Rheological Properties of Copolymer Modified Polyethylene/Polystyrene, *J. Rheol.*, **35**, 1069-1091, 1991.
34. Dealy J.M. and Wissbrun K.F., *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing*, Chapman and Hall, London, 298-305, 1996.
35. Utracki L.A., *Polymer Alloys and Blends : Thermodynamics and Rheology*, Hanser, Munich, 171-181, 1989.
36. Utracki L.A., On the Viscosity-Concentration Dependence of Immiscible Polymer Blends, *J. Rheol.*, **35**, 1615-1637, 1990.
37. Singh R.P., Das C.K. and Mustafi S.K., *Polymer Blends and Alloys*, ABP, New Delhi, 91, 2002.
38. Vinogradov G.V. and Malkin A.Y., *Rheology of Polymers: Viscoelasticity and Flow of Polymers*, Mir, Moscow, 404-405, 1980.