

شکل شناسی و خواص ویسکوالاستیک خطی آمیخته های HDPE/EVA و LDPE/EVA در حالت مذاب

Morphology and Linear Viscoelastic Properties of HDPE/EVA and LDPE/EVA Blends in the Melt State

حسین علی خنکدار^{۱*}، احمد یآوری^۲، احمد اسدی نژاد^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: ۸۳/۱۱/۶، پذیرش: ۸۴/۲/۲۵

چکیده

در این پژوهش، ابتدا آمیخته های HDPE/EVA و LDPE/EVA در حالت مذاب تهیه شدند، سپس شکل شناسی آنها به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی و خواص رئولوژی آنها در حالت پویا (دینامیک) بررسی شد. نتایج شکل شناسی، دوفاز مجزا را برای هر دو آمیخته نشان می دهد که این بیانگر امتزاج ناپذیری دو آمیخته در همه ترکیب درصدی مطالعه شده است. افزون بر این، اندازه قطره ها در آمیخته LDPE/EVA کوچکتر از اندازه قطره ها در آمیخته HDPE/EVA است. این موضوع به دلیل شباهت ساختاری بیشتر اجزا و نسبت گرانروی کمتر در آمیخته LDPE/EVA است. برای بررسی مدول آمیخته ها مدل پالیرن بکار گرفته شد. با استفاده از این مدل، تنش بین سطحی در آمیخته ها محاسبه گردید. نتایج بدست آمده مشاهدات شکل شناسی را تأیید می کند.

واژه های کلیدی

شکل شناسی،
آمیخته، ویسکوالاستیک،
پلی اتیلن، اتیلن - وینیل استات،

مقدمه

به شکل شناسی ایجاد شده پس از آمیخته سازی بستگی دارد. خواص رئولوژی آمیخته ها نیز روی فرایند شکل دهی پلیمر بشدت اثر می گذارد. بنابراین، بررسی شکل شناسی و خواص رئولوژی آمیخته های پلیمری اهمیت زیادی دارد [۱-۳].

آمیختن دو یا چند پلیمر روشی مؤثر و ارزان برای تولید مواد پلیمری بدون نیاز به سنتز هموپلیمرهای جدید است. تنها تعداد معدودی از زوجهای پلیمری امتزاج پذیرند، بیشتر آنها امتزاج ناپذیر بوده، آمیخته ای دوفازی تولید می کنند. خواص نهایی آمیخته پلیمری حاصل

Key Words

morphology,
blend, viscoelastic,
polyethylene, ethylene-vinylacetate

۱۰۰ درصد وزنی) در حالت مذاب و در مخلوط کن داخلی با سرعت ۵۰ rpm و دمای 145°C به مدت ۱۰ min تهیه شدند. انتخاب ۱۰ min به عنوان زمان اختلاط به منظور دستیابی به مخلوطی ظاهراً همگن و یکنواخت بوده که بر اساس ثابت ماندن گشتاور مخلوط کن استوار است. سپس، نمونه‌ها از طریق قالبگیری فشاری با استفاده از پرس آزمایشگاهی Fontune در دمای 190°C به مدت ۳ min در فشار ۱۰ MPa تهیه و با سرعت ۱۵ K/min تا دمای محیط سرد شدند. انتخاب ۱۵ K/min به عنوان سرعت سرمایش، به منظور حفظ مشخصه‌های آمیخته ضمن تغییر از حالت مذاب به جامد انجام شد. نمونه‌ها به شکل لوح (disk) با قطر ۲۵ mm و ضخامت ۷۵ mm با استفاده از پرس آزمایشگاهی Carver آماده شدند. آزمایشهای رئولوژی در حالت پویا و با استفاده از رئومتر ARES بین دو صفحه موازی در حالت نوسانی، در جو نیتروژن و بسامد از 10^{-1} تا 10^2 rad/s انجام شد.

برای بررسی شکل‌شناسی آمیخته‌ها، نمونه‌ها ابتدا در نیتروژن مایع شکسته شدند، سپس در حلال ۲،۱- دی کلرو اتان به مدت ۷۵ h در دمای 70°C حک (etch) شدند تا فاز EVA خارج شود و تمایز (contrast) بین فازها افزایش یابد. سطح شکست نمونه‌ها پس از خشک شدن کامل آنها، با لایه‌ای از طلا پوشیده شد و به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی مشاهده گردید.

نتایج و بحث

بررسی شکل‌شناسی

شکل‌های ۱ و ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی آمیخته‌های LDPE/EVA و HDPE/EVA را در ترکیب درصد‌های مختلف نشان می‌دهند. در این شکل‌ها حفره‌های به رنگ خاکستری تیره محل فاز EVA است که با حلال خارج شده است. همان‌طور که در شکل‌ها مشاهده می‌شود، هر دو آمیخته دو فاز هستند که این نشان‌دهنده امتزاج ناپذیر بودن آنهاست. افزون بر این، در هر دو آمیخته با افزایش درصد فاز EVA اندازه قطره‌ها بزرگتر می‌شود تا اینکه در ناحیه وارونگی فاز یعنی در ترکیب درصد ۵۰/۵۰ آمیخته هم‌پیوسته می‌شود. از مقایسه اندازه قطره‌ها در دو آمیخته LDPE/EVA و HDPE/EVA مشاهده می‌شود که اندازه قطره‌ها در آمیخته LDPE/EVA کوچکتر است. این امر به دلیل نسبت گرانروی زیادتر در آمیخته LDPE/EVA و همچنین شباهت ساختاری بیشتر اجزا در این آمیخته است.

بیشتر مطالعات انجام شده روی خواص رئولوژی آمیخته‌های پلیمری مربوط به رئولوژی آمیخته‌های امتزاج ناپذیر است [۸-۴]. در این آمیخته‌ها تنش بین سطحی اثر زیادی روی اندازه قطره‌ها و همچنین توزیع اندازه ذرات دارد. تنش بین سطحی نیز تحت تأثیر عواملی چون شباهت ساختاری اجزا و ترکیب درصد آمیخته و وجود سازگارکننده قرار دارد [۹].

مهمترین مدل ارائه شده برای بررسی رفتار رئولوژی امولسیونهای فاز زمینه (ماتریس) و فاز پراکنده ویسکوالاستیک، مدل پالیرن است [۱۰]. با استفاده از این مدل همچنین می‌توان تنش بین سطحی را در آمیخته‌های پلیمری دوفازی تخمین زد [۱۱، ۱۲]. این مدل توسط افراد زیادی برای بررسی آمیخته‌های مختلف بکار گرفته شده است [۱۱-۱۵]. در این مطالعه، ابتدا رفتار رئولوژی و شکل‌شناسی آمیخته‌های پلی اتیلن - وینیل استات با پلی اتیلن سبک و سنگین به طور جداگانه بررسی و سپس مدل پالیرن برای تخمین تنش بین سطحی بکار گرفته شد.

تجربی

مواد

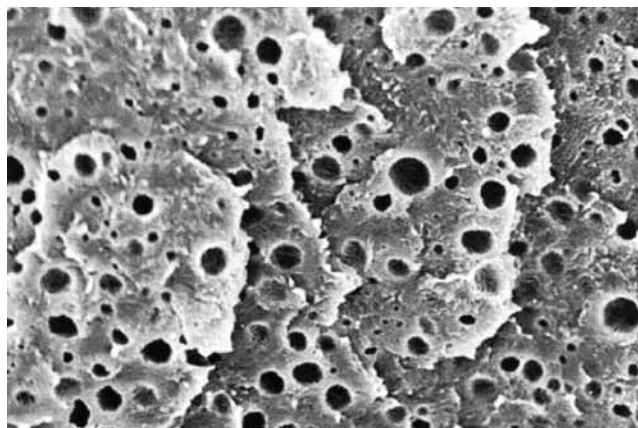
در این پژوهش، از پلی اتیلن سنگین از نوع MG ۷۵۴۷A با شاخص جریان مذاب برابر $4 \text{ g}/10 \text{ min}$ محصول شرکت برالیس دانمارک، پلی اتیلن سبک از نوع LD ۰۰BW با شاخص جریان مذاب برابر $2 \text{ g}/10 \text{ min}$ محصول شرکت اکسون موبیل آلمان، کوپلیمر اتیلن - وینیل استات از نوع UL ۰۰۲۱۸ با مقدار ۱۸ درصد وینیل استات و شاخص جریان مذاب برابر $0.7 \text{ g}/10 \text{ min}$ محصول شرکت اکسون موبیل و ضد اکسنده ایرگانوکس ۱۰۱۰ با چگالی $1150 \text{ kg}/\text{m}^3$ محصول شرکت سیباگایگی سوئیس استفاده شد.

دستگاهها

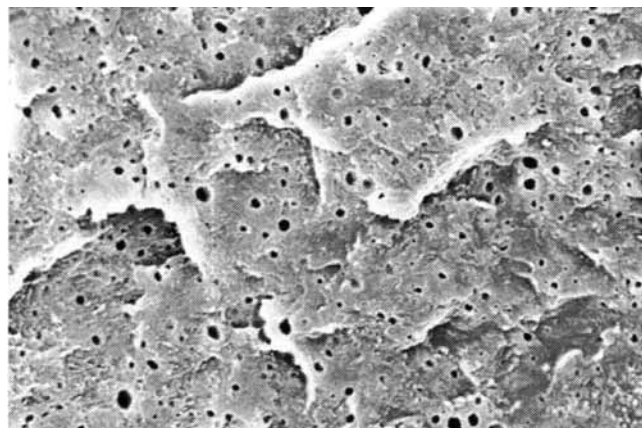
در این پژوهش، پرس فشاری Fontune مدل 400 kN ، رئومتر Scientific با صفحات موازی ARES، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) از نوع LEO ۴۳۵ VP، مخلوط کن داخلی برابندر مدل PL ۲۰۰۰ و پرس آزمایشگاهی Carver بکار گرفته شد.

روشها

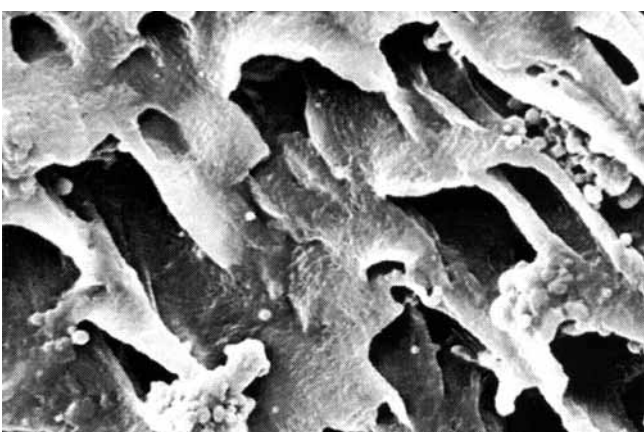
آمیخته‌های LDPE/EVA و HDPE/EVA با مقادیر مختلف EVA (۰ تا



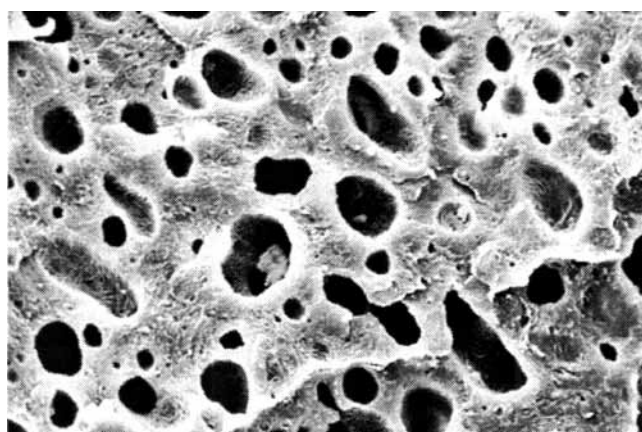
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۱ شکل شناسی آمیخته HDPE/EVA در نسبت های مختلف فاز EVA: (الف) ۱۰ درصد، (ب) ۲۰ درصد، (ج) ۳۰ درصد و (د) ۵۰ درصد.

$$H(\omega) = \frac{(\xi\alpha/R_d)(2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)) + (\xi \cdot \alpha/R_d)(G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)) + (G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))}{(2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega))}$$

در معادلات ذکر شده R_d و Φ به ترتیب شعاع و کسر حجمی فاز پراکنده و $G_b^*(\omega)$ ، $G_m^*(\omega)$ ، $G_d^*(\omega)$ ، α و ω به ترتیب مدول مختلط آمیخته، زمینه و فاز پراکنده، تنش بین سطحی و بسامد هستند. شکل های ۵ و ۶ مقایسه بین داده های تجربی و پیش بینی مدل پالیرن را برای دو آمیخته HDPE/EVA و LDPE/EVA نشان می دهند. مطابق شکلها، پیش بینی مدل در توافق نسبتاً خوبی با داده های تجربی است. تنش بین سطحی محاسبه شده از این مدل برای آمیخته LDPE/EVA برابر 0.001 N/m و برای آمیخته HDPE/EVA برابر 0.002 N/m است. تنش بین سطحی کمتر در آمیخته LDPE/EVA به دلیل شباهت ساختاری بیشتر بین اجزا

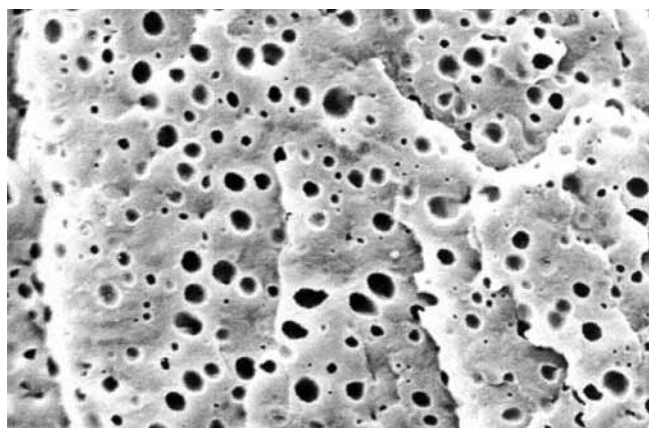
بررسی رئولوژی

مدول برشی ذخیره ای دو آمیخته LDPE/EVA و HDPE/EVA در شکل های ۳ و ۴ نشان داده شده است. در این دو شکل مشاهده می شود با افزایش EVA به پلی اتیلن مدول برشی ذخیره ای آمیخته بر اساس قانون اختلاط افزایش می یابد. فاصله بیشتر منحنیها در آمیخته HDPE/EVA مربوط به اختلاف بیشتر خواص رئولوژی اجزای خالص در این آمیخته است.

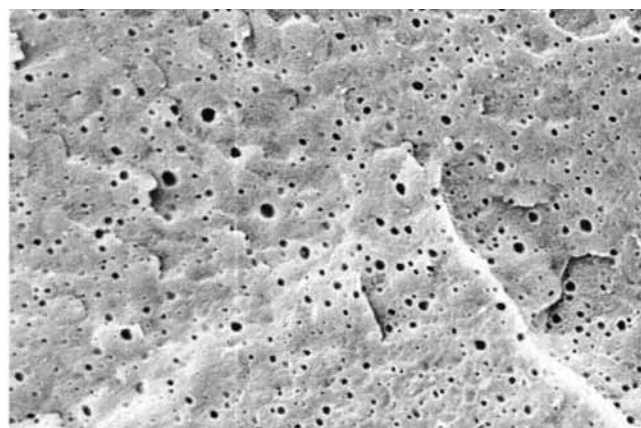
شکل ساده شده مدل پالیرن [۱۰] که توسط گرابلینگ و همکاران [۱۶] ارائه شده است، توزیع اندازه ذرات را به طور تک جزئی در نظر می گیرد. این معادله به شکل زیر است:

$$G_b^* = G_m^* \frac{1 + 3\phi.H(\omega)}{1 - 2\phi.H(\omega)} \quad (1)$$

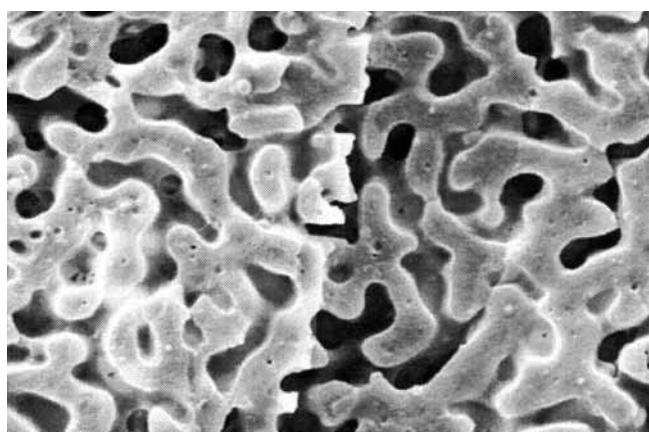
که در آن:



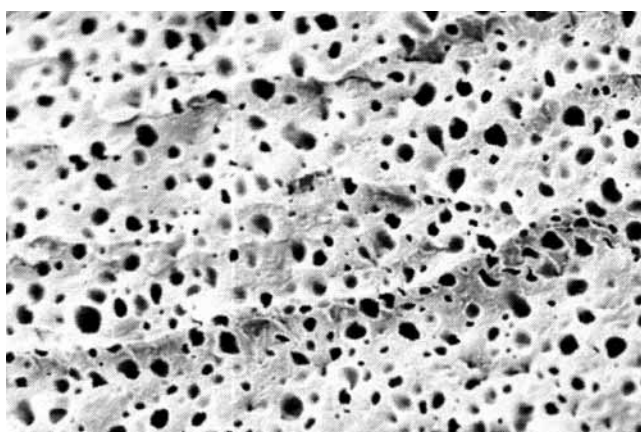
(ب)



(الف)

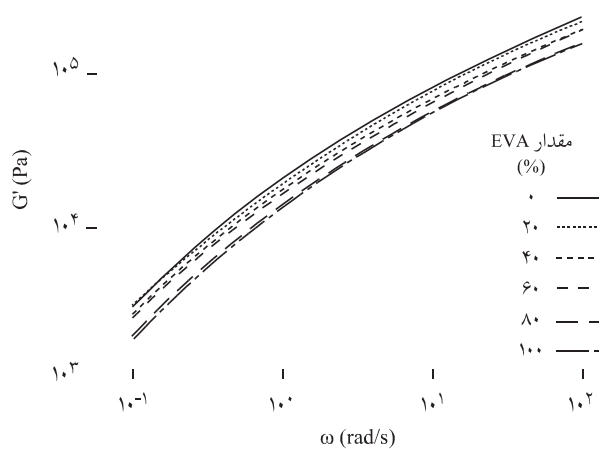


(د)

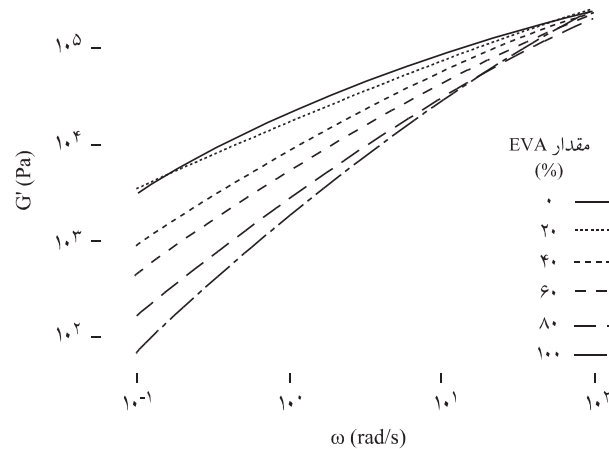


(ج)

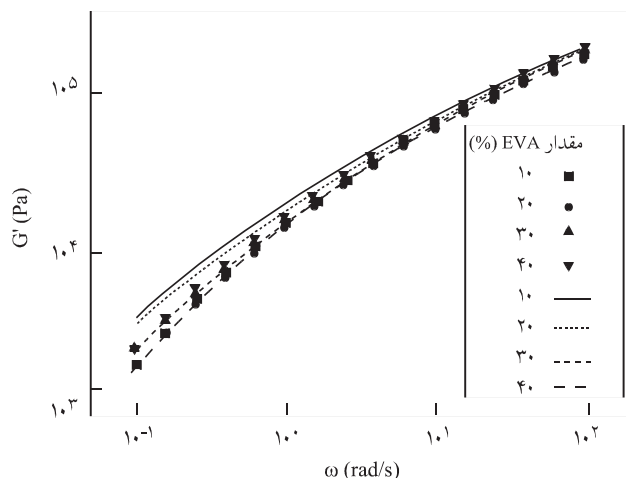
شکل ۲ شکل شناسی آمیخته LDPE/EVA در نسبت های مختلف فاز EVA: (الف) ۱۰ درصد، (ب) ۲۰ درصد، (ج) ۳۰ درصد و (د) ۵۰ درصد.



شکل ۴ مدول برشی ذخیره ای آمیخته LDPE/EVA.



شکل ۳ مدول برشی ذخیره ای آمیخته HDPE/EVA.



شکل ۶ مقایسه داده های رئولوژی تجربی و نظری برای آمیخته LDPE/EVA (نقاط داده های تجربی و خطوط نظری هستند).

نیستند.

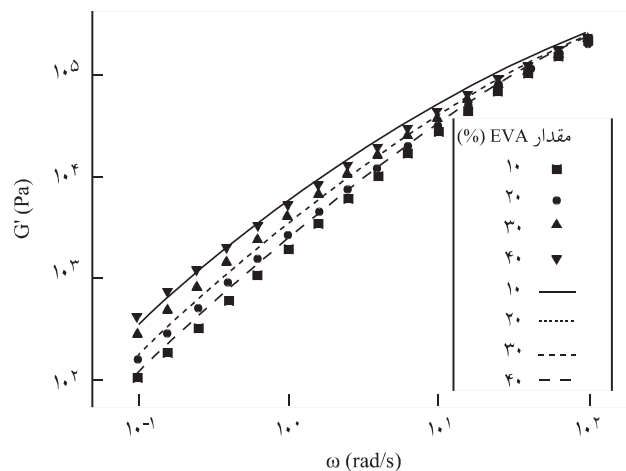
- با افزایش جزء EVA در هر دو آمیخته، اندازه ذرات فاز پراکنده تا رسیدن به ناحیه وارونگی فاز افزایش می یابد.

- ناحیه وارونگی فاز در هر دو آمیخته نزدیک به ترکیب درصد ۵۰/۵۰ است.

- مدل پالیرن به طور قابل قبولی رفتار رئولوژی این دو آمیخته را پیش بینی می کند و مقادیر رضایت بخشی را برای تنش بین سطحی تخمین می زند.

مراجع

1. Kong Y. and Hay J.N., Miscibility and Crystallization Behaviour of Poly(ethylene terephthalate)/Polycarbonate Blends, *Polymer*, **43**, 1805-1811, 2002.
2. Aravind I., Albert P., Ranganathiah C., Kurian J.V. and Thomas S., Compatibilizing Effect of EPM-g-MA in EPDM/Poly (trimethylene terephthalate) Incompatible Blends, *Polymer*, **45**, 4925-4937, 2004.
3. Supaphol P., Dangseeeyun N., Thanomkiat P. and Nithitanakul M., Thermal, Crystallization, Mechanical, and Rheological Characteristics of Poly(trimethylene terephthalate)/Poly(ethylene terephthalate) Blends, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **42**, 676-686, 2004.
4. Kernick W.A. and Wagner N.J., Role of Liquid-Crystalline Polymer Rheology on the Evolving Morphology of Immiscible Blends Containing Liquid Crystalline Polymers, *J. Rheol.*, **43**,



شکل ۵ مقایسه داده های رئولوژی تجربی و نظری برای آمیخته HDPE/EVA (نقاط داده های تجربی و خطوط نظری هستند).

در این آمیخته است. از نتایج رئولوژی و شکل شناسی نیز همین نتیجه بدست می آید.

نتیجه گیری

نتایج بدست آمده از این پژوهش را می توان به موارد زیر خلاصه کرد:
- آمیخته های LDPE/EVA و همچنین HDPE/EVA امتزاج پذیر

521-549, 1999.

5. Jeon H.S., Nakatani A.I., Han C.C. and Colby R.H., Melt Rheology of Lower Critical Solution Temperature Polybutadiene/Polyisoprene Blends, *Macromolecules*, **33**, 9732-9739, 2000.
6. Zhang Z.L., Zhang H.D., Yang Y.L., Vinckier I. and Laun H.M., Rheology and Morphology of Phase-Separating Polymer Blends, *Macromolecules*, **34**, 1416-1429, 2001.
7. Peon J., Vega J.F., Amo B.D. and Martinez-Salazar J., Phase Morphology and Melt Viscoelastic Properties in Blends of Ethylene/vinyl Acetate Copolymer and Metallocene-Catalysed Linear Polyethylene, *Polymer*, **44**, 2911-2918, 2003.
8. Castro M., Carrot C. and Prochazka F., Experimental and Theoretical Description of Low Frequency Viscoelastic Behaviour in Immiscible Polymer Blends, *Polymer*, **45**, 4095-4104, 2004.
9. Moan M., Huitric P., Møddøric P. and Jarrin J., Rheological Prop-

- erties and Reactive Compatibilization of Immiscible Polymer Blends, *J. Rheol.*, **44**, 1227-1245, 2000.
10. Palierne J.F., Linear Rheology of Viscoelastic Emulsions with Interfacial Tension, *Rheol. Acta.*, **29**, 204-214, 1990.
 11. Minale M., Moldenaers P. and Mewis J., Effect of Shear History on the Morphology of Immiscible Polymer Blends, *Macromolecules*, **30**, 5470-5475, 1997.
 12. Bousmina M., Rheology of Polymer Blends: Linear Model for Viscoelastic Emulsions, *Rheol. Acta.*, **38**, 73-83, 1999.
 13. Asthana H. and Jayaraman K., Rheology of Reactively Compatibilized Polymer Blends with Varying Extent of Interfacial Reaction, *Macromolecules*, **32**, 3412-3419, 1999.
 14. Shi D., Ke Z., Yang J., Gao Y., Wu J. and Yin J., Rheology and Morphology of Reactively Compatibilized PP/PA6 Blends, *Macromolecules*, **35**, 8005-8012, 2002.
 15. Hemelrijck E.V., Puyvelde P.V., Velankar S., Macosko C.W. and Moldenaers P., Interfacial Elasticity and Coalescence Suppression in Compatibilized Polymer Blends, *J. Rheol.*, **48**, 143-158, 2004.
 16. Graebling D., Froelich D. and Muller R., Viscoelastic Properties of Polydimethylsiloxane-Polyoxiethylene Blends in the Melt Emulsion Model, *J. Rheol.*, **33**, 1283-1291, 1989.