

Polypropylene Blends and Ethylene-octene Copolymer and Their Applications

Fatemeh Koosha

Faculty of Polymer Engineering, Mahshahr Branch, Islamic Azad University,
Mahshahr, Iran

Received: 20 December 2012, Accepted: 18 December 2013

Abstract

Rheological, morphological and mechanical studies were performed on various blends of polypropylene (PP) and ethylene-octene copolymer (EOC). The oscillatory flow properties were determined at 220°C on a cone-plate rheometer (dynamic rheometer, SR 200) at an angular frequency range of 0.01 to 100 rad/s. The rheological studies showed material flow behavior in the molten state. Scanning electron microscopy (SEM) revealed that as the amount of ethylene-octene copolymer increased, the size of elastomeric domains increased; and that dual-phase continuity occurred between 50 and 60 (wt%) of EOC. Studies on mechanical analysis showed that PP/EOC blends displayed higher impact strength than PP. With the addition ethylene-octene copolymer into polypropylene, the mechanical properties of the final blend improved because of lower elastic modulus intended for soft and flexible product and a low glass transition temperature to impart impact strength at low temperatures. This copolymer was compatible with PP in creating brightness and surface luster. The amount of long chain branches had significant effect on mechanical and rheological properties of ethylene-octene copolymer.

Key Words

polymer blends,
polypropylene,
ethylene-octene copolymer,
rheological behavior,
mechanical properties

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: f_koosha_67@yahoo.com

آمیخته‌های پلی پروپیلن و کوپلیمر اتیلن-اکتن و کاربردهای آنها

فاطمه کوشا

ماهشهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ماهشهر، دانشکده مهندسی پلیمر

دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۲/۹/۲۷

مطالعات رئولوژیکی، شکل‌شناسی و مکانیکی روی آمیخته پلی پروپیلن (PP) و کوپلیمر اتیلن-اکتن (EOC) انجام شده است. خواص جریان نوسانی در دمای 220°C با استفاده از رئومتر دینامیکی مخروط-صفحه با بسامد زاویه‌ای در محدوده 0.1 تا 100 rad/s اندازه‌گیری شده است. مطالعات رئولوژیکی، رفتار جریان مواد را در حالت مذاب بررسی می‌کند. نتایج مربوط به میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) نشان می‌دهد، در حالت ازدیاد مقدار کوپلیمر اتیلن-اکتن، اندازه ناحیه الاستومری نیز افزایش می‌یابد. همچنین، دوگانگی فازی در ترکیب درصدی بین ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی از EOC ممکن است اتفاق بیافتد. نتایج مربوط به تجزیه مکانیکی نشان می‌دهد، آمیخته PP/EOC، استحکام ضربه‌ای بیشتری نسبت به PP دارد. با افزودن کوپلیمر اتیلن-اکتن به پلی پروپیلن، خواص مکانیکی بهبود می‌یابد، زیرا مدول یانگ کم این الاستومر موجب ایجاد نرمی و انعطاف‌پذیری و دمای انتقال شیشه‌ای کم آن نیز باعث استحکام ضربه‌ای در دماهای کم می‌شود. همچنین، EOC سازگار با PP بوده و درخشندگی و جلای سطح آن را بهبود می‌دهد. مقدار شاخه‌های زنجیر بلند در کوپلیمر اتیلن-اکتن روی خواص رئولوژیکی و مکانیکی اثر می‌گذارد.

بیسپارش
فصلنامه علمی-ترویجی
سال سوم، شماره ۴،
صفحه ۷۴-۶۶، ۱۳۹۲
ISSN: 2252-0449

چکیده



فاطمه کوشا

واژگان کلیدی

آمیخته‌های پلیمری،
پلی پروپیلن،
کوپلیمر اتیلن-اکتن،
رفتار رئولوژی،
خواص مکانیکی

مقدمه

از دیرباز آمیخته‌سازی به عنوان یکی از روش‌های موثر برای دستیابی به خواص مطلوب بسیار استفاده شده است. پلی‌پروپیلن (PP) پلیمری بسیار کاربردی با خواص مناسب است، ولی به علت استحکام ضربه‌ای ضعیف، کاربردهای آن به‌ویژه در دماهای کم محدود شده است. اصلاح ضربه‌پذیری و چقرمگی پلی‌پروپیلن موضوع بسیاری از پژوهش‌ها در سه دهه اخیر بوده است.

در این پژوهش، آمیخته‌هایی از پلی‌پروپیلن و الاستومر پلی‌اولفینی بررسی می‌شود. باید توجه کرد، عملکرد نهایی یک آمیخته پلیمری به خواص رئولوژیکی آن بستگی دارد. رئولوژی آمیخته‌های پلیمری به شدت تحت تاثیر شکل‌شناسی و چسبندگی بین فازی اجزای آمیخته قرار دارد [۱]. این خود اهمیت فهم و بیان روابط بین شکل‌شناسی و رئولوژی را مشخص می‌سازد.

اصلاح خواص پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن از راه کوپلیمر شدن با اولفین‌های متفاوت، اهمیت کاربردی زیادی دارد. روش مهمی که برای اصلاح خواص پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن استفاده می‌شود، کوپلیمر شدن آنها با α -اولفین‌هاست. از جمله این ترکیبات می‌توان کوپلیمر اتیلن-بوتن (EBC)، کوپلیمر اتیلن-اکتن (EOC)، کوپلیمر اتیلن-هگزن (EHC) و غیره را نام برد. آلفا اولفین‌ها، آلکن‌هایی با فرمول شیمیایی C_nH_{2n} هستند که از سایر مونواولفین‌ها با فرمول مولکولی مشابه، با خطی بودن زنجیر هیدروکربنی و مکان پیوند دوگانه در ابتدای آن یا مکان آلفا تشخیص داده می‌شوند. فناوری کاتالیزور متالوسن اجازه می‌دهد تا کوپلیمرهایی از اتیلن و α -اولفین‌ها با توزیع وزن مولکولی باریک و توزیع همگن کومونومر تولید شود.

پیشرفت در نوع کاتالیزور متالوسن تک‌موضعی در چند دهه اخیر، مرحله برجسته‌ای در پیشرفت پلی‌اولفین‌هاست. پلیمر شدن با استفاده از کاتالیزور متالوسن کنترل ساختار مولکولی را آسان می‌کند. اتصال درجه‌های متنوعی از شاخه‌های زنجیری بلند، پلی‌اولفین‌هایی با چگالی کم، مشخصه‌های الاستومری و خواص رئولوژیکی منحصر به فردی را نتیجه می‌دهد [۲،۳].

پلی‌پروپیلن برای بهبود استحکام ضربه‌ای با الاستومرهای متفاوتی مخلوط می‌شود. از میان همه آنها کوپلیمر اتیلن-پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) به طور گسترده‌ای به کار گرفته شده است. به دلیل فراوانی پژوهش‌ها در باره این الاستومر، بسیاری از مطالعات اخیر روی آمیخته پلی‌پروپیلن با کوپلیمرهای اتیلن- α -اولفین بر پایه اکتن انجام شده‌اند. کوپلیمر اتیلن-اکتن دارای توزیع وزن مولکولی باریک با استفاده از کاتالیزورهای متالوسن تولید می‌شود، به طوری که مقدار

اکتن آن در محدوده ۲۰٪ تا ۴۰٪ وزنی است. این کوپلیمر با اصلاح کننده‌های ضربه قدیمی‌تر EPDM در رقابت است [۴-۱۰].

با توجه به این نکته که کوپلیمر اتیلن-اکتن، وزن مولکولی به نسبت کمتری به نسبت EPR دارد، بنابراین برای PP با وزن مولکولی کم کاربرد خاص دارد. این کوپلیمر برای بهبود استحکام ضربه‌ای پلی‌پروپیلن در سپر خودرو استفاده می‌شود که با توجه به دمای انتقال شیشه‌ای کم آن، برای بهبود استحکام ضربه‌ای در دماهای پایین کاربرد ویژه دارد. وجود شاخه‌های زنجیر کوتاه و زنجیر بلند نیز در این نوع کوپلیمرهای اتیلن، باعث ایجاد خواص منحصر به فرد می‌شود [۱۱].

Kontopoulou [۱۲] اثر ترکیب درصد و نوع کومونومر را روی رئولوژی، شکل‌شناسی، خواص گرمایی و مکانیکی را برای آمیخته‌های پلی‌پروپیلن با کوپلیمر اتیلن-اکتن و کوپلیمر اتیلن-بوتن مقایسه کرد. وی به این نتیجه رسید که آمیخته‌ها در دو حالت جامد و مذاب امتزاج ناپذیرند. همچنین، مقادیر کم کشش بین‌سطحی، سازگاری عالی بین این فازها را اثبات می‌کند. انتقال از خواص پلاستیکی به خواص الاستومری در ترکیب درصد‌های بیش از ۵۰٪ از EBC مشاهده شده است که همزمان با وارونگی فازی اتفاق می‌افتد. همچنین، نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی نشان می‌دهد که کوپلیمر اتیلن-بوتن نسبت به اتیلن-اکتن، اثر بیشتری بر بهبود خواص ضربه‌ای PP دارد.

Mouzakis [۱۳] رابطه بین شکل‌شناسی و خواص مکانیکی آمیخته‌های حاصل از پلی‌پروپیلن با الاستومر اتیلن-بوتن (EBR) را بررسی کرد. در این پژوهش مشخص شد، با ازدیاد مقدار بوتن، امتزاج‌پذیری با PP افزایش می‌یابد. کوپلیمرهایی که مقدار بوتن آنها بیشتر از ۶۰٪ وزنی باشد، با PP امتزاج‌پذیراند. افزایش امتزاج‌پذیری در کسرهای حجمی بیش از ۱۰٪ از EBR، اثر منفی روی مدول و استحکام تسلیم دارد.

McNally و همکاران [۱۴] در بررسی‌های انجام شده به بررسی شکل‌شناسی آمیخته‌های PP/EOC پرداخته‌اند. آنها از PP نوع EOC 8150 با شاخص جریان مذاب ۴ g/10min و از کوپلیمر الاستومری اتیلن-اکتن با مقدار کومونومر ۲۵ درصد وزنی استفاده و آمیخته‌هایی شامل ۱، ۳، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی EOC تهیه کردند. نتایج حاصل از SEM و $\tan \delta$ نشان داد، در همه آمیخته‌هایی که بیش از ۱۵ درصد وزنی EOC دارند، هرگز قطر دامنه‌ها از ۱ μm تجاوز نمی‌کند. کوچک‌ترین قطر متوسط دامنه‌ها بین ۰/۱۵ و ۰/۶ μm برای آمیخته‌های با نسبت ۸۵/۱۵ از PP/EOC ۸۱۵۰ دیده می‌شود. هنگامی که مقدار EOC 8150 به بیش از ۲۰ و ۳۰ درصد وزنی

جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده [۱۶].

EOC-8100	PP	مواد
۲۴	-	درصد ۱-اکتن
۰/۸۸۴	۰/۹۱۷	چگالی در دمای ۲۳°C (g/cm ³)
۲/۱	۹/۲	شاخص پراکندگی
۱۵۶/۰۰۰	۴۶/۵۰۰	متوسط عددی وزن مولکولی
۲/۵±۰/۴	۴/۳±۰/۲	شاخص جریان مذاب (g/10min)

تنظیم شد. ترکیب درصدی استفاده شده برای تهیه آمیخته‌ها ۰، ۵، ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ درصد وزنی از کوپلیمر EOC بود [۱۶].

داده‌های رئولوژیکی

گرانروی‌های پلیمرها در سرعت‌های برش کم (۰/۱-۱۰۰ rad/s) با استفاده از رئومتر دینامیکی مخروط-صفحه مدل SR200 (ساخت آلمان) در دمای ۲۲۰°C انجام شد [۱۶]. گرانروی مختلط η^* به شکل زیر تعریف می‌شود:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (1)$$

که در آن، η' گرانروی دینامیکی یا قسمت حقیقی گرانروی و $i\eta''$ قسمت غیرحقیقی گرانروی است. مدول ذخیره G' به شکل $G' = \omega \eta'$ تعریف می‌شود که در آن ω بسامد بر حسب rad/s است و مدول اتلاف $G'' = \omega \eta''$ تعریف می‌شود.

آزمون خواص مکانیکی

آزمون‌های کششی در دمای معمولی (دمای ۲۵°C و رطوبت نسبی ۵۵٪) با استفاده از نمونه‌های حاصل از قالب‌گیری فشاری با دستگاه Instron مدل ۴۲۰۴ در سرعت کشش ۵۰ cm/min بر اساس ASTM D882 انجام شد. استحکام ضربه‌ای بر اساس ASTM D256 (شکاف V) با دستگاه Instron در دمای معمولی اندازه‌گیری شد [۱۵].

بررسی میکروسکوپی

شکل‌شناسی آمیخته‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل JSM-5300 بررسی شد. نمونه‌های آمیخته در نیتروژن مایع شکسته شده و سپس با حلال هپتان به مدت ۷ روز حکاکی شدند. عمل حکاکی برای خارج کردن فاز الاستومری استفاده می‌شود. پس از آن، نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در گرم‌خانه با دمای ۸۰°C خشک

افزایش می‌یابد، فاز پراکنده از دامنه شبه‌کروی به حالت کشیده شده تبدیل می‌شود. با توجه به نتایج حاصل می‌توان نتیجه گرفت، بهینه‌ترین مقدار افزایش طول تا پارگی و بهبود خواص ضربه‌ای برای آمیخته‌های با ۱۵٪ وزنی دارند، به دست می‌آید. برای آمیخته‌های با ۱ و ۳ درصد وزنی EOC 8150، مقدار امتزاج‌پذیری بین PP و EOC 8150 را نتیجه دهد. هیچ شکل‌شناسی هم‌پیوسته برای آمیخته‌های بررسی شده مشاهده نمی‌شود.

به علت فرایندپذیری مناسب‌تر و سازگاری بهتر این کوپلیمر نسبت به کوپلیمرهای لاستیک اتیلن پروپیلن معمولی، به بررسی آمیخته‌های حاصل از کوپلیمرهای اتیلن-اکتن و پلی‌پروپیلن پرداخته می‌شود.

افزون بر این، ادعاهای متناقضی در مقالات درباره امتزاج‌پذیری پلی‌پروپیلن و کوپلیمرهای اتیلن-اکتن وجود دارد. پژوهش‌های قبلی نشان می‌دهد، اکثر انواع این آمیخته‌ها امتزاج‌ناپذیری ترمودینامیکی دارند. در کوپلیمرهای اتیلن- α -اولفین، که غنی از بوتن یا غنی از هگزن هستند، با PP تک‌آرایش در ناحیه بی‌شکل امتزاج‌پذیری ترمودینامیکی وجود دارد [۱۵-۹]. در بسیاری از مقالات، اثر شرایط تهیه آمیخته روی خواص مکانیکی و رئولوژیکی سامانه‌های پلی‌پروپیلن-الاستومر گزارش شده است. هدف اصلی مقاله حاضر، بررسی این مطلب است که چگونه ساختار مولکولی و مقدار کوپلیمر اتیلن-اکتن و شاخه‌های زنجیر بلند رفتار رئولوژیکی آمیخته مذاب را تحت تاثیر قرار می‌دهد و همچنین ارتباط آن با شکل‌شناسی و رفتار مکانیکی آمیخته بررسی می‌شود.

تجربی

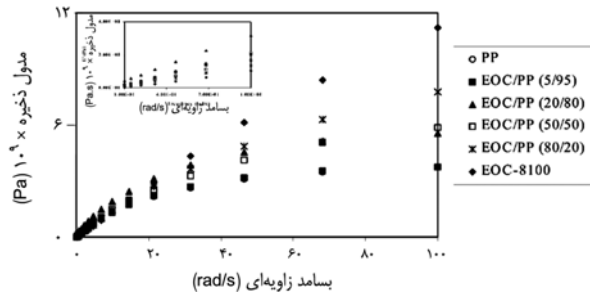
مواد

پلی‌پروپیلن تک‌آرایش از شرکت Polibrasil Resinas برزیل و کوپلیمر اتیلن-اکتن (مقدار کومونومر ۱-اکتن ۲۴٪ وزنی) تهیه شدند. PP نوع EOC 8100 ساخت شرکت DOW استفاده شد. مشخصات PP و EOC در جدول ۱ نشان داده شده است [۱۶].

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه آمیخته

اکسترودر دوپیچی Haake برای تهیه آمیخته مذاب از PP/EOC استفاده شد. سرعت پیچ در ۶۰ rpm و نیم‌رخ دمایی اکسترودر از ناحیه تغذیه تا ناحیه سنجش روی دماهای ۱۹۰، ۲۱۰، و ۲۲۰°C



شکل ۲- مدول ذخیره در برابر بسامد برای EOC، PP و PP/EOC [۱۶].

در نتیجه گرانروی افزایش می‌یابد. مدول ذخیره دینامیکی، G' ، وابسته به رفتار ذخیره مواد است و به عنوان انرژی ذخیره شده مطرح می‌شود. مدول اتلاف دینامیکی، G'' ، انرژی تلف شده را نشان می‌دهد. با توجه به وابستگی G' و G'' به بسامد، حرکت نسبی مولکول‌ها در توده اندازه‌گیری می‌شود تا اطلاعات مهمی در باره رفتار جریان مذاب به دست آید [۱۸]. شکل ۲ وابستگی مدول ذخیره به بسامدهای بررسی شده برای الاستومر PP، EOC و آمیخته PP/EOC را نشان می‌دهد.

آمیخته‌های PP/EOC در بسامدهای کم و زیاد رفتار متفاوتی را نشان می‌دهند. با توجه به شکل دیده می‌شود، در بسامدهای کم، نمونه‌های با مقدار EOC 8100 کمتر، رفتار کشسانی بیشتری نشان می‌دهند. به دلیل اینکه در بسامدهای کم هر چه مقدار EOC در نمونه‌ها کمتر باشد، احتمال تشکیل گره‌خوردگی بین زنجیرهای PP بیشتر است، پس رفتار کشسانی بیشتر است. در بسامدهای بیشتر با افزایش مقدار EOC، رفتار کشسانی آمیخته‌ها بیشتر می‌شود. زیرا در این حالت، احتمال تشکیل گره‌خوردگی بین زنجیرهای PP و شاخه‌های کوپلیمر EOC بیشتر می‌شود، در نتیجه رفتار کشسانی نیز افزایش می‌یابد.

در بسامدهای زیاد، EOC 8100 مقادیر G' بیشتری را نشان می‌دهد که دال بر وجود شاخه‌های زنجیر بلند در مولکول‌های EOC 8100 است که بدین ترتیب گرایش به ایجاد گره خوردگی در نهایت کشسانی بیشتری را دارد. شکل ۳ تغییر در شاخص جریان (n) و زمان آسایش (τ_0) را با مقدار EOC نشان می‌دهد. گزارش‌های قبلی نشان می‌دهد [۱۹، ۲۰]، مقادیر زمان آسایش کمتر، باعث آغاز جریان غیرنیوتنی در سرعت برش بیشتر می‌شود. این مواد محدوده رفتار نیوتنی بزرگتری را نشان می‌دهند. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود، در ۱۰۰ درصد وزنی EOC 8100 کمترین زمان آسایش حاصل می‌شود. این موضوع نمایانگر آن است که

شدند. در نهایت، آمیخته‌ها با طلا پوشانده شده و در اتاقک SEM قرار گرفتند [۱۷].

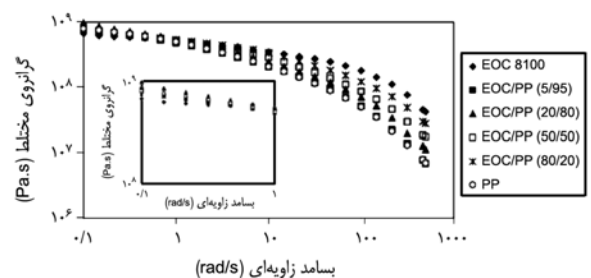
نتایج و بحث

بررسی‌های رئولوژیکی

شکل ۱ وابستگی گرانروی ترکیبی (η^*) به بسامد (ω) را برای PP، کوپلیمر EOC و آمیخته PP/EOC نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود که در بسامدهای زیاد و کم رفتار رئولوژیکی متفاوت است. در بسامدهای کم، PP و الاستومر EOC به شکل ماریچی فشرده هستند و گرانروی پلیمرهای خالص کم است. افزودن مقدار اندکی الاستومر EOC (۵ درصد وزنی) موجب ایجاد آشفته‌گی و اختلال در صورت‌بندی PP شده و باعث کاهش فاصله بین زنجیرهای PP می‌شود. در نتیجه، برهم‌کنش‌های احتمالی بین مولکول‌های PP را به وجود می‌آورد.

هنگامی که مقدار EOC افزایش می‌یابد، فاصله بین زنجیرهای PP زیاد می‌شود. در اثر افزایش فاصله بین مولکول‌های PP، برهم‌کنش‌های میان آنها کم می‌شود که در نتیجه گرانروی سامانه PP/EOC کاهش می‌یابد [۱۵].

در بسامدهای کم، رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های PP/EOC به کمک برهم‌کنش میان مولکول‌های PP بررسی می‌شود. زیرا در این شرایط، الاستومر EOC به شکل ماریچی است. در بسامدهای بیشتر، اثر وجود شاخه‌های زنجیر بلند بسیار قابل توجه است و گره‌خوردگی‌های میان شاخه‌های زنجیر بلند EOC و زنجیرهای PP ممکن است اتفاق بیفتد. گرانروی آمیخته PP/EOC بین گرانروی اجزای خالص قرار می‌گیرد. در واقع در بسامدهای بیشتر، هر چه مقدار الاستومر EOC افزایش یابد، احتمال ایجاد برهم‌کنش بین مولکول‌های PP و زنجیرهای EOC بیشتر می‌شود،



شکل ۱- وابستگی گرانروی مختلط به بسامد برای EOC، PP و آمیخته PP/EOC [۱۶].

جدول ۲- خواص کششی آمیخته PP/ EOC 8100 [۱۵].

چقرمگی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	تنش تا شکست (MPa)	درصد وزنی EOC 8100
۳۳±۱	۲۵۹±۱۷	۳۲±۳	۰
۱۴۹±۴۷	۱۱۱±۱۸	۵۵±۳	۵
۱۳۴±۴۳	۱۲۸±۲۰	۴۹±۵	۲۰
۱۰۳±۱۰	۹۱±۷	۳۷±۲	۵۰
۴۴±۵	۲۰±۲	۱۲±۱	۸۰
۴۰±۶	۶±۱	۱۱±۱	۱۰۰

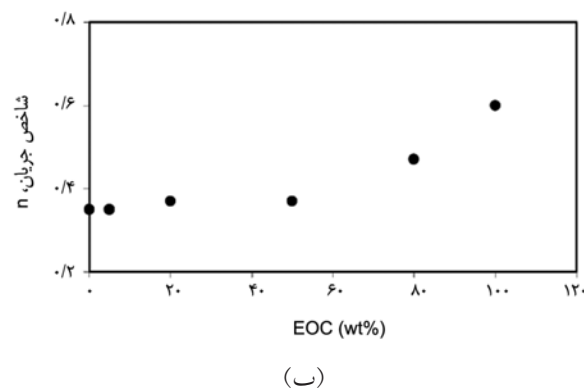
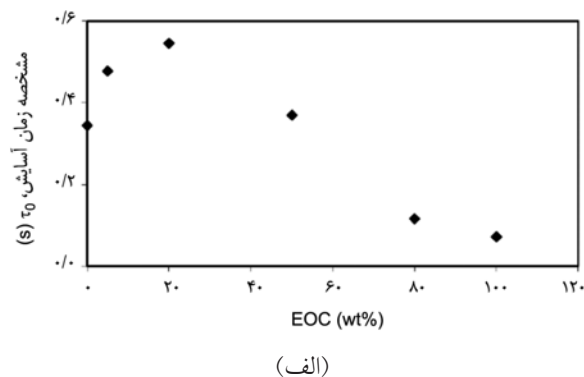
با افزایش مقدار EOC، تنش تا شکست آمیخته‌ها کاهش می‌یابد، زیرا این الاستومر نرمی و انعطاف‌پذیری را افزایش می‌دهد و باعث کاهش مدول آنها می‌شود. با توجه به اطلاعات به دست آمده از مرجع ۱۷، این رفتار وابسته به امتزاج‌پذیری اجزا بوده و در نتیجه تشکیل ساختار دوفازی است. همچنین نتیجه‌گیری می‌شود، فرایند شکست درون فازی، به دلیل امتزاج ناپذیری اجزا، تسریع می‌شود. جدول ۳، نتایج مربوط به استحکام ضربه‌ای آمیخته PP/ EOC 8100 را در دمای معمولی نشان می‌دهد. نتایج به دست آمده، استحکام ضربه‌ای خوبی را برای آمیخته‌ها نشان می‌دهند. این موضوع بیانگر این است که با افزودن مقدار EOC تا حدود ۵۰ درصد وزنی، استحکام ضربه‌ای به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

پیوستگی فازی دوگانه با میکروسکوپ الکترونی پویشی بررسی شده و به عنوان ناحیه‌ای از فضا تعریف می‌شود که هر فاز، مقداری درجه پیوستگی خود را حفظ می‌کند. راه دیگر که نقطه میانی ترکیب درصدهایی از دوگانگی فازی را پیش‌بینی می‌کند، مدل Sperling است که با مدل ریاضی زیر ارائه می‌شود [۱۷]:

جدول ۳- استحکام ضربه‌ای آمیخته PP/EOC 8100 [۱۵].

درصد وزنی EOC 8100	استحکام ضربه‌ای (J/m)
۰	۴۰±۲
۵	۴۹±۱
۲۰	۸۱±۹
۵۰	۶۰۶±۲۸

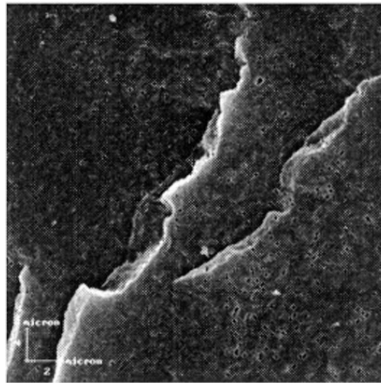


شکل ۳- مقادیر: (الف) زمان آسایش (τ_0) و (ب) شاخص جریان (n) برای EOC، PP و آمیخته PP/EOC [۱۶].

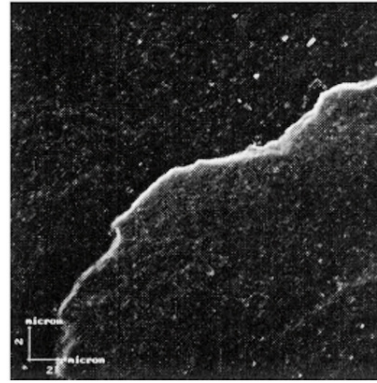
پلیمر مزبور بزرگ‌ترین محدوده رفتار نیوتنی را نشان می‌دهد. مقادیر n بیشتر، رفتار مشابه زمان آسایش کمتر دارد. آمیخته شامل ۸۰ درصد وزنی EOC، مقادیر زمان آسایش کم و مقدار n زیادی نشان می‌دهد که رفتار جریان مشابهی با آمیخته با ۱۰۰ درصد EOC دارد. وقتی که مقدار ۵ و ۲۰ درصد وزنی EOC افزوده می‌شود، مقادیر τ_0 افزایش و مقادیر n کاهش می‌یابد. به عبارتی، آمیخته‌های مزبور در سرعت برشی کمتر، رفتار غیرنیوتنی نشان می‌دهند که شاهدهی بر وقوع رقیق شدن برشی شدید و زیاد است. این نتایج مطابق با رفتار جریان در شکل ۱ است.

تجزیه مکانیکی

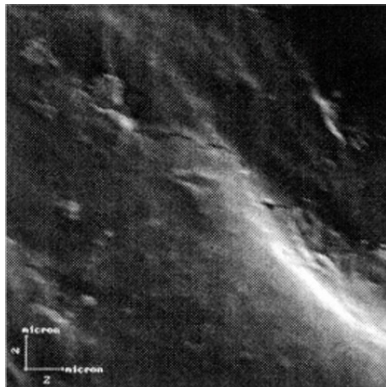
در جدول ۲ اثر ترکیب درصد آمیخته روی خواص کششی آمیخته EOC/PP نشان داده شده است. کوپلیمر اتیلن-پوتن-مدول یانگ کمی دارد و برای ایجاد نرمی و انعطاف‌پذیری در پلی‌پروپیلن استفاده می‌شود. با افزایش مقدار EOC، مدول یانگ آمیخته‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، کوپلیمر مزبور دارای انتقال شیشه‌ای کمی است که برای ایجاد استحکام ضربه‌ای مناسب در دماهای کم استفاده می‌شود. این کوپلیمر با PP برای درخشندگی و جلای سطح نیز سازگار است.



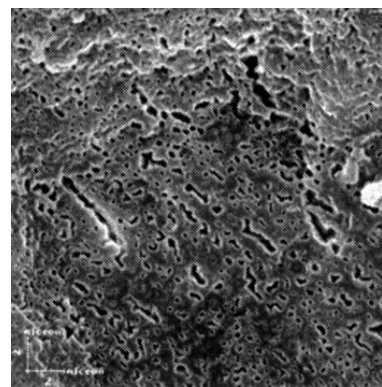
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۴- ریزنگار SEM آمیخته‌های دارای EOC به مقدار: (الف) ۵٪ وزنی، (ب) ۲۰٪ وزنی، (ج) ۵۰٪ وزنی و (د) ۸۰٪ وزنی [۱۷].

آمیخته جمع‌آوری می‌شود. همچنین، برای پلیمرهای خالص که شرایط فرایندی یکسانی را با آمیخته‌ها ارائه می‌دهند، معادله زیر پیشنهاد می‌شود [۱۷]:

$$\frac{P_p}{P_R} \times \frac{\Phi_R}{\Phi_P} \cong 1 \quad (3)$$

که در آن، P_p و P_R به ترتیب فشار PP و EOC هستند. در جدول ۴،

$$\frac{\tau_P}{\tau_R} \times \frac{\Phi_R}{\Phi_P} \cong 1 \quad (2)$$

که در آن، τ_P گشتاور PP و τ_R گشتاور EOC و Φ_P و Φ_R به ترتیب، کسر حجمی جزء PP و EOC است. در حالتی که در معادله (۱)، طرف چپ معادله بزرگتر از واحد باشد، الاستومر احتمالاً فاز پیوسته را تشکیل می‌دهد. اگر کوچکتر از واحد باشد، پلاستیک احتمالاً فاز پیوسته خواهد بود. این مقادیر در حین اکستروژن

فصلنامه علمی-ترویجی، سال سوم، شماره ۴، زمستان ۱۳۹۲

جدول ۴- کسر حجمی و نسبت کسر حجمی آمیخته‌ها ($P_R = 5/2$ bar و $P_p = 3/2$ bar) [۱۷].

درصد وزنی (EOC 8100)	درصد حجمی (Φ_P)	درصد حجمی (Φ_R)	Φ_R / Φ_P	$P_p / P_R \times \Phi_R / \Phi_P$
۰/۰۴	۰/۰۵	۵/۲	۹۴/۵	۵
۰/۱۶	۰/۲۶	۲۰/۵	۷۹/۵	۲۰
۰/۶۳	۱/۰۳	۵۰/۸	۴۹/۲	۵۰
۲/۵۶	۴/۱۳	۸۰/۵	۱۹/۵	۸۰

متفاوتی اتفاق می‌افتد: در محدوده بسامد کم، کوپلیمر EOC گرانروی کمی را نشان می‌دهد. هنگامی که مقدار EOC افزایش می‌یابد، گرانروی آمیخته‌ها کاهش می‌یابد. در محدوده بسامد بیشتر، گرانروی آمیخته PP/EOC بین گرانروی اجزای خالص قرار می‌گیرد که با مقدار EOC افزایش می‌یابد، از آنجا که صورت‌بندی متفاوت به دست آمده وابسته به محدوده سرعت برش مورد تجزیه است، این رفتارها وابسته به شکل مولکولی EOC است.

- با توجه به تجزیه مکانیکی مشاهده می‌شود، در ۵۰ درصد وزنی EOC، استحکام ضربه‌ای قابل توجهی به دست می‌آید.
- مطالعات شکل‌شناسی نشان می‌دهد، پیوستگی فازی دوگانه در ترکیب درصد‌های بین ۵۰ و ۶۰ درصد وزنی از EOC ممکن است اتفاق بیفتد که این نتایج مطابق با مدل Sperling است.

کسر حجمی و نسبت‌های حجمی آمیخته‌های PP/EOC آمده است. نتایج حاصل نشان می‌دهد، بر اساس مدل Sperling در نمونه شامل ۵۰ درصد وزنی از EOC، پیوستگی فازی دوگانه ممکن است اتفاق بیفتد. تحلیل پراکنش EOC به وسیله SEM انجام شده است. نتایج نشان می‌دهد که جزئی که مقدار کمی دارد، به شکل گوی در ناحیه‌ها جدا شده‌اند و اندازه ناحیه‌های الاستومری با ازدیاد مقدار EOC افزایش می‌یابد. وارونگی فازی تدریجی با وقوع یک ناحیه با پیوستگی فازی دوگانه بین ترکیب درصد‌های حدود ۵۰ تا ۶۰ درصد وزنی از EOC مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از SEM مطابق با مدل Sperling است.

نتیجه‌گیری

- در محدوده بسامدهای 1 rad/s تا 100 rad/s رفتار رئولوژیکی

مراجع

- Chen G., Guo S., and Li. Y., Dynamic Rheological Properties of High-Density Polyethylene/ Polystyrene Blends Extruded in the Presence of Ultrasonic Oscillations, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3153–3158, 2004.
- Stadler F.J., Takahashi T., and Yonetake K., Crystal Structure of Ethene/ α -Olefin Copolymers with Various Long Comonomers (C_8 - C_{26}), *Eur. Polym. J.*, **47**, 1048–1053, 2011.
- Quijada R., Guevara J.L., Galland G.B., Rabagliati F.M., and Lopez-Majada J.M., Synthesis and Properties Coming from the Copolymerization of Propene with α -Olefins Using Different Metallocene Catalysts, *Polymer*, **46**, 1567–1574, 2005.
- Starck P., Rajanen K., and Lofgren B., Comparative Studies of Ethylene- α -olefin Copolymers by Thermal Fractionations and Temperature-dependent Crystallinity Measurements, *Thermochimica Acta*, **395**, 169-181, 2003.
- Lin Y., Marchand G.R., Hiltner A., and Baer E., Adhesion of Olefin Block Copolymers to Polypropylene and High Density Polyethylene and their Effectiveness as Compatibilizers in Blends, *Polymer*, **52**, 1635-1644, 2011.
- Sarzotti D.M., Soares J.B.P., Simon L.C., and Britto L.J.D., Analysis of the Chemical Composition Distribution of Ethylene/ α -Olefin Copolymers by Solution Differential Scanning Calorimetry: An Alternative Technique to Crystaf., *Polymer*, **45**, 4787–4799, 2004.
- Hosoda S., Hori H., Yada K., Nakahara S., and Tsuji M., Degree of Comonomer Inclusion into Lamella Crystal for Propylene/Olefin Copolymers, *Polymer*, **43**, 7451–7460, 2002.
- Polo-Corpa M.J., Benavente R., Velilla T., Quijada R., Pérez E., and Cerrada M.L., Development of the Mesomorphic Phase in Isotactic Propene/Higher α -olefin Copolymers at Intermediate Comonomer Content and Its Effect on Properties, *Eur. Polym. J.*, **46**, 1345–1354, 2010.
- Arranz-Andre's J., Guevara J.L., Velilla T., Quijada R., Benavente R., Pe'rez E., and Cerrada M.L., Syndiotactic Polypropylene and Its Copolymers with Alpha-olefins. Effect of Composition and Length of Comonomer, *Polymer*, **46**, 12287–12297, 2005.
- Nitta K.H., Shin Y.W., Hashiguchi H., Tanimoto S., and Terano M., Morphology and Mechanical Properties in the Binary Blends of Isotactic Polypropylene and Novel Propylene-Co-olefin Random Copolymers with Isotactic Propylene Sequence 1. Ethylene-propylene Copolymers, *Polymer*, **46**, 965–975, 2005.
- Dangtungee R., Desai S.S., Tantayanon S., and Supaphol P., Melt Rheology and Extrudate Swell of Low-density Polyethylene/Ethylene-octene Copolymer Blends, *Polym. Test.*, **25**, 888–895, 2006.
- Kontopoulou M., Wang W., Gopakumar T.G., and Cheung C., Effect of Composition and Comonomer Type on the Rheology, Morphology and Properties of Ethylene- α -olefin Copo-

- lymer/Polypropylene Blends, *Polymer*, **44**, 7495–7504, 2003.
13. Mouzakis D.E., Mäder D., Mülhaupt R., and Karger-Kocsis J., Relationship Between Morphology and Mechanical Properties Polypropylene/Ethene-co-butene Binary Blends with Various Butene Contents, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1219 – 1230, 2000.
 14. McNally T., McShane P., Nally G.M., Murphy W.R., Cook M., and Miller A., Rheology, Phase Morphology, Mechanical, Impact and Thermal Properties of Polypropylene/Metallocene Catalysed Ethylene 1-Octene Copolymer Blends, *Polymer*, **439**, 3785-3793, 2002.
 15. Da Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Coutinho F.M.B., Bretas R.E.S., and Farah M., Evaluation of Rheological and Mechanical Behavior of Blends Based on Polypropylene and Metallocene Elastomers, *Polym. Test.*, **21**, 647–652, 2002.
 16. Bailly M., and Kontopoulou M., Preparation and Characterization of Thermoplastic Olefin/Nanosilica Composites Using a Silane-grafted Polypropylene Matrix, *Polymer*, **50**, 2472–2480, 2009.
 17. Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Coutinho F.M.B., Bretas R., and Scuracchio C., Rheological and Morphological Properties of Blends Based on Ethylene-Octene Copolymer and Polypropylene, *Polym. Test.*, **19**, 363–371, 2000.
 18. Silva A.L.N., Rocha M.C.G., Coutinho F.M.B., Bretas R., and Scuracchio C., Rheological, Mechanical, Thermal, and Morphological Properties of Polypropylene/Ethylene-Octene Copolymer Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 692-704, 2000.
 19. Masayuki Y., Hiroshi M., Victor T., and Costas G.G., Relation Between Molecular Structure and Flow Instability for Ethylene/ α -Olefin Copolymers, *Polymer*, **43**, 5249–5255, 2002.
 20. Mohanty S. and Nayak S.K., Dynamic-mechanical and Thermal Characterization of Polypropylene/ethylene-octene Copolymer Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3137–3144, 2007.