

شکل‌شناسی و خواص رئولوژیکی، گرمایی و گرمامکانیکی آمیخته‌های پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات

Morphology and Rheological, Thermal and Thermomechanical Properties of PP/PET Blends

حسن عبادی^{*}، علی اکبر یوسفی^{**}، عبدالرسول ارومیه‌ای

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۸۲/۵/۲۷، پذیرش: ۸۲/۸/۱۷

چکیده

در این مقاله، روش تهیه سازگارکننده PP-g-MA و همچنین تهیه آمیخته‌های PP/PET با مقادیر مختلف سازگارکننده بررسی شده است. نتایج تیتراسیون و طیف‌سنجی IR مؤید پیوند خوردن مونومر مالئیک انیدرید روی PP است. همچنین، اثر افزایش سازگارکننده روی خواص رئولوژیکی، گرمایی و گرمامکانیکی و شکل‌شناسی آمیخته‌ها بررسی شده است. در همه آمیخته‌ها درصد PET ثابت و مقدار سازگارکننده تغییر داده شده است. اندازه‌گیری‌های رئولوژیکی نشان می‌دهد که طی فرایند پیوندزنی در حالت مذاب، گرانیروی PP کاهش می‌یابد که علت آن کاهش جرم مولکولی در اثر شکست زنجیرهاست. رفتار رئولوژیکی آمیخته‌ها با افزایش درصد سازگارکننده به رفتار PET نزدیکتر می‌شود. به عبارتی، با افزایش درصد سازگارکننده گرانیروی آمیخته‌ها کاهش می‌یابد. بررسی خواص گرمایی نشان می‌دهد که یکی دیگر از آثار پیوندزنی در حالت مذاب افزایش درصد بلورینگی PP است. درصد بلورینگی و دمای تبلور به ترکیب درصد اجزای آمیخته بستگی دارد. افزودن سازگارکننده به آمیخته‌ها باعث افزایش درصد بلورینگی می‌شود. بررسی خواص گرمامکانیکی نشان می‌دهد که در اثر پیوند خوردن مالئیک انیدرید، مدول ذخیره افزایش و مدول اتلاف کاهش می‌یابد. افزایش مقدار سازگارکننده در آمیخته‌ها باعث افزایش مدول ذخیره، کاهش مدول اتلاف و افزایش دمای انتقال شیشه‌ای PET شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان می‌دهد، با افزایش مقدار کمی سازگارکننده اندازه ذرات فاز پراکنده کاهش چشمگیری می‌یابد که این موضوع به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های بین‌سطحی است. همچنین، افزودن سازگارکننده اثر خوبی بر بهبود خواص آمیخته‌ها دارد. بنظر می‌رسد سطح مشترک با افزایش ۱۰ درصد از سازگارکننده به حالت سیر شده می‌رسد.

واژه‌های کلیدی

آمیخته، پلی‌پروپیلن و پلی‌اتیلن ترفتالات، سازگارکننده، ناحیه بین‌سطحی، فاز پراکنده

مقدمه

است که در چنین سیستم‌های دوفازی شکل‌شناسی و خواص بین‌سطحی پارامترهای اصلی کنترل رفتار فیزیکی و شیمیایی اند [۲]. مولکولهای کوپلیمرها به عنوان سازگارکننده بین‌سطحی برای افزایش اختلاط بین آمیخته‌های امتزاج‌ناپذیر به خوبی شناخته شده‌اند [۳-۵]. این

امروزه آمیخته‌های پلیمری در تهیه مواد کارآمد بدون نیاز به سنتز پلیمرهای جدید اهمیت زیادی دارد. با تهیه آمیخته‌ها، مواد جدیدی با خواص دو یا چند پلیمر بدست می‌آیند [۱]. در آمیختن پلیمرها مسئله مهم امتزاج‌ناپذیری اکثر آنهاست که به جدایی فاز منجر می‌شود. مشخص شده

Key Words

blend, PP/PET, compatibilizer, interface zone, dispersed phase

* نشانی فعلی: تهران، کیلومتر ۱۵ اتوبان تهران - کرج، بلوار پژوهش، مرکز رشد فناوری پلیمر، شرکت پلیمر آمیز

** مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: A.A.Yosefi@ippi.ac.ir

بهبود برهم‌کنشهای بین فازی در سیستم PP/PBT از آن استفاده کرده‌اند [۱۹-۱۴].

در این پژوهش، آمیخته‌های PP/PET با ترکیب درصد ثابت از PET و مقادیر مختلف سازگارکننده تهیه و خواص رئولوژیکی، گرمایکی و گرمایی و شکل‌شناسی آمیخته‌ها بررسی شده است و نتایج حاصل نیز گزارش شده است. همچنین، روی اثر مقدار سازگارکننده بر خواص یاد شده نیز تأکید شده است.

تجربی

مواد

پلی‌پروپیلن مصرفی کوپلیمر اتفاقی پروپیلن و اتیلن (polypropylene random copolymer) با نام اختصاری PPRC و نام تجاری R۲۴۰۰ ساخت شرکت Yuhwa از کره جنوبی است. در ساختار این کوپلیمر بین ۳ تا ۸ درصد اتیلن وجود دارد و ساختار آن شبیه به iPP است. پلی‌اتیلن ترفتالات استفاده شده با نام تجاری PET CB-۶۰۲ از شرکت Eastlon تایوان است که توسط بخش تحقیق و توسعه شرکت زمزم به این پژوهش اهدا شده است. مالئیک انیدرید (MA) از شرکت فلوکای سوئیس، ضد اکسندنده‌های مصرفی ایرگانوکس ۱۰۱۰ و ۱۰۷۶ ساخت سیبا گایگی از سوئیس، دی کومیل پروکسید (DCP) به عنوان آغازگر رادیکالی، زایلن و استون به عنوان حلال و غیرحلال همگی از مرک آلمان برای تهیه سازگارکننده و آمیخته‌ها استفاده شده‌اند.

دستگاهها

اکسترودر دوماریپیچی مورد استفاده مدل ECS-T۱۰ ساخت کولین آلمان است. ماریپچه‌های این دستگاه، دارای قابلیت چرخش به شکل همسو و ناهمسو هستند که در این طرح برای تهیه سازگارکننده و آمیخته‌ها از حالت همسوگرد آن استفاده شده است. همچنین، اکسترودر مزبور دارای ۶ ناحیه گرمایی است که دمای هر ناحیه بطور جداگانه کنترل می‌شود. دستگاه یاد شده به سیستم گرانول ساز نوع رشته‌ای نیز مجهز است. مذاب پلیمر، در حالت رشته پس از خنک شدن در آب سرد در یک دستگاه خردکن به شکل گرانول درمی‌آید. نسبت طول به قطر (L/D) این دستگاه معادل ۱۵ و قطر آن برابر با ۱۵۰mm است. برای تهیه فیلم و ورقه مورد نیاز نمونه‌های DMTA و همچنین بررسی خواص از دستگاه پرس گرمایی ساخت شرکت ماشین حقیقت با فشار ۱۷۰bar و دمای ۲۱۰°C استفاده شده است.

برای تجزیه گرمایی نمونه‌ها و تعیین درصد بلورینگی از دستگاه

اصلاح‌کننده‌ها باعث کاهش انرژی بین سطحی و اندازه فاز پراکنده می‌شوند. کوپلیمر اضافه شده معمولاً دارای بخشهایی است که از لحاظ شیمیایی به هر دو فاز شباهت دارد یا از لحاظ گرمادینامیکی با یک یا هر دو فاز سازگار است. اصلاح‌کننده باعث کاهش آنتالپی اختلاط و انرژی آزاد بین سطحی می‌شود. هنگامی که یک عامل امولسیون کننده برای سازگارکردن آمیخته پلیمری بکار می‌رود، با افزودن مقدار کمی از سازگارکننده کاهش قابل توجهی در اندازه ذرات فاز پراکنده مشاهده می‌شود. این کاهش در پی افزایش غلظت سازگارکننده به حالتی می‌رسد که دیگر تغییر محسوسی در اندازه ذرات مشاهده نمی‌شود و یک حالت تعادل بوجود می‌آید. غلظتی که در آن حالت تعادل پیش می‌آید، غلظت بحرانی نامیده می‌شود. در این حالت، ناحیه بین سطحی از سازگارکننده سیر می‌شود [۶].

در بین آمیخته‌های پلیمری گرمانرم، آمیخته پلی‌پروپیلن (PP) و پلی‌اتیلن ترفتالات (PET) نسبت به اجزای خالص تشکیل دهنده آن مزیت‌هایی دارد. PET ممکن است در دماهای بالا سفتی PP را افزایش دهد، در حالی که پلی‌اولفین می‌تواند تبلور PET را با هسته‌گذاری ناهمگن آسان کند که در نتیجه سفتی آمیخته بیشتر می‌شود [۱۳-۶]. افزون بر این، نفوذپذیری کمتر PET نسبت به اکسیژن در مواد بسته بندی در حالت بهینه کردن شکل‌شناسی آمیخته بسیار سودمند است. همچنین، ماهیت آبگریز پلی‌اولفین باعث کاهش حساسیت PET نسبت به رطوبت می‌شود [۶].

مطالعات قبلی روی این آمیخته دوتایی شامل کارهای Bataille و همکاران است که خواص کششی و نفوذپذیری بخار آب را برای آمیخته‌های PP/PET سازگار نشده در محدوده‌ای از ترکیب درصد اجزا و در یک ترکیب درصد با مقادیر مختلف از سازگارکننده مطالعه کرده‌اند [۷]. سازگارکننده مورد استفاده کوپلیمر PP و آکرلیک اسید (PP-g-AA) است. هدف آنها بهبود خواص مکانیکی بوده است و همان گونه که انتظار می‌رود، نفوذپذیری آمیخته نسبت به اکسیژن با افزودن PET کاهش می‌یابد. همان سازگارکننده توسط Xanthos و همکاران [۸] بکار گرفته شده و از کاتالیزور تبادل استری نیز استفاده شده است. Lamblla اشاره کرده است که استفاده از آکرلیک اسید به عنوان گروه عاملی فعال برای سازگاری این عیب را دارد که استری شدن با گروه‌های OH انتهایی پلی‌استر از لحاظ سینتیکی واکنش آهسته‌ای است [۹]. Ballaurie و همکاران [۱۰] از کوپلیمر SBS هیدروژن دار شده و پیوند خورده با مالئیک انیدرید (SEBS-g-MA) به عنوان سازگارکننده استفاده کرده‌اند. در همین ارتباط، آمیخته پلی‌بوتیلن ترفتالات و پلی‌پروپیلن (PBT/PP) و همچنین آمیخته‌های PP/PET نیز گزارش شده است [۱۳-۱۰]. بسیاری از محققان با توجه به عوامل مختلف مانند ساختار شیمیایی، میزان سازگاری با ماتریس و سهولت تهیه سازگارکننده PP-g-MA برای

جدول ۲- شرایط دمایی آمیختن PP و ضد اکسند.

ناحیه	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم
دما (°C)	۱۸۵	۲۲۰	۲۳۵	۲۳۰	۲۲۰	۱۹۰

شده است. مخلوط حاصل در دمای محیط خشک و در فرایند پیوندزنی در حالت مذاب استفاده گردید. فرایند پیوندزنی در حالت مذاب با سرعت ۳۰rpm با نیمرخ دمایی آمده در جدول ۴ انجام و مواد به محض خروج از قالب به حمام آب وارد و به گرانول تبدیل شد.

تعیین درصد پیوند خوردگی

برای تعیین درصد پیوند خوردگی از روش تیتراسیون [۱۳] استفاده شد. پیش از تیتراسیون آماده‌سازی نمونه‌ها باید انجام شود. آماده‌سازی نمونه، حذف مونومر و DCP واکنش نکرده است که بدین ترتیب نمونه خالص PP-g-MA بدست می‌آید. برای این کار از روش خالص سازی حلال و غیرحلال استفاده می‌شود. بدین ترتیب که چند گرم از گرانولهای پیوند خورده درون زایلن جوشان با استفاده از سیستم رفلاکس حل و با استفاده از غیرحلال استون، PP-g-MA به شکل رسوب سفیدرنگ با استفاده از کاغذ صافی جدا می‌گردد. رسوب حاصل بمدت ۱۲ h در آن خلاء در دمای ۸۰°C خشک و سپس تیتراسیون می‌شود. از نمونه‌های خالص سازی شده فیلمهای با ضخامت مساوی برای بررسی به کمک طیف سنجی IR تهیه می‌شود. تیتراسیون محلول پلیمری با تیتراسیون در محیط آبکی از نظر اصولی مشابه است ولی دقت کار کمتر است. زیرا، به علت گره خوردگی و کلاف ماندن بودن زنجیرهای پلیمری نفوذ تیتراکننده به درون زنجیرها و رسیدن به مواضع واکنش یعنی گروههای کربوکسیل دشوار است. بنابراین، تیتراسیون محلولهای پلیمری باید در دمای بالا انجام و محلول به خوبی همزده شود و زمان کافی نیز برای نفوذ ماده تیتراکننده به درون زنجیرها و واکنشهای لازم داده شود.

برای تیتراسیون از محلول پتاس الکی با نرمالیت مشخص استفاده می‌شود. واکنشگر مصرفی فنول فتالین الکی است. مقدار ۰/۵۰ g از

جدول ۳- ترکیب درصد اجزا برای تهیه سازگارکننده.

نوع اجزا	مقدار (phr)
PPRC	۱۰۰
MA	۳
DCP	۰/۱۵

گرماسنج پویشی تفاضلی (DSC) ساخت شرکت Polymer Laboratories استفاده شده است. برای تعیین E' ، E'' و $\tan \delta$ بر حسب دما و در نتیجه تعیین T_g و سایر انتقالات نیز دستگاه DMTA ساخت همان شرکت بکار گرفته شده است. گستره دمایی آزمایش ۵۰- تا ۲۰۰°C و سرعت گرمادهی ۵°C/min انتخاب شده است. برای بررسی خواص رئولوژیکی از دستگاه رئومتر موین (capillary rheometer) با حدیده‌ای به طول ۳۱/۳۵ cm و قطر ۰/۲۵ cm ساخت شرکت اینسترون مدل ۳۲۱۱ استفاده شده است. نرم افزار نصب شده روی رایانه این دستگاه توانایی محاسبه تصحیح رابینوویچ را دارد. بررسی شکل شناسی آمیخته‌ها به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ساخت شرکت کمبریج مدل ۳۶۰ Stereoscan و تصویربرداری از راه شکستن فیلمها در ازت مایع و پوشاندن سطح شکست با طلا انجام شده است.

روشها

تهیه آمیخته PP و ضد اکسند

دمای فراورش PP بین ۲۰۰ تا ۲۲۰°C و برای PET ۲۶۰°C است. از این رو، دمای تهیه آمیخته باید بین ۲۴۰ تا ۲۶۰°C تنظیم شود. در این دما PP تخریب می‌شود و باید آن را پیش از آمیختن با ضد اکسند مناسب آغشته کرد تا در دمای فرایند، اکسید نشود. در جدولهای ۱ و ۲ فرمولبندی مورد استفاده برای تهیه مخلوط PP و ضد اکسند و نیمرخ دمایی بکار رفته آمده است.

تهیه سازگار کننده PP-g-MA

با توجه به دلایل گفته شده در مقدمه با استفاده از پلیمر زمینه PPRC سازگارکننده PP-g-MA تهیه شد.

فرایند پیوندزنی (عامل دار کردن) PP در حالت مذاب نیز در دستگاه اکسترودر دوماریچی همسوگرد انجام شد. با توجه به تجارب قبلی [۱۳، ۱۴]، برای این فرایند از فرمولبندی بهینه آمده در جدول ۳ استفاده شد. به منظور جذب سطحی مونومر و آغازگر روی پلیمر پایه و توزیع مناسب آنها در مذاب، MA و DCP در حداقل مقدار استون حل شده و محلولهای حاصل با PP در دستگاه مخلوط کن با سرعت زیاد مخلوط

جدول ۱- ترکیب درصد اجزا برای آمیختن PP و ضد اکسند.

نوع اجزا	مقدار (phr)
PPRC	۱۰۰
ایرگانوکس ۱۰۱۰	۰/۱
ایرگانوکس ۱۰۷۶	۰/۱

جدول ۴- شرایط دمایی تهیه سازگارکننده.

ناحیه	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم
دما (°C)	۱۸۰	۱۹۰	۱۹۵	۲۰۰	۲۰۰	۱۹۰

واکنش بین آنها را کاتالیز کرد. از این رو، کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید (PTSA) به شکل پودر استفاده شد. ۰/۰۱ درصد از این ماده با سازگارکننده مخلوط و با نسبت‌های مشخص به عنوان سازگارکننده کاتالیز شده نهایی در فرایند مورد استفاده قرار گرفت. نسبت‌های انتخاب شده در جدول ۵ آمده است. همان‌گونه که در این جدول ملاحظه می‌شود نسبت PET (۲۰ درصد وزنی) به عنوان فاز پراکنده در هر چهار آمیخته ثابت است. زیرا، این مقدار درصد بهینه PET بوده و هدف عمده این تحقیق بررسی اثر سازگارکننده بر خواص نهایی آمیخته است.

فراورش مطابق با شرایط جدول ۶ انجام شد. آمیخته‌های تهیه شده از قالب خارج و پس از عبور از حمام آب و یخ به وسیله دستگاه گرانول‌ساز به شکل گرانول در کیسه‌های پلاستیکی جمع‌آوری شد. طول‌های مورد نیاز از هر آمیخته از رشته‌های خارج شده از قالب پیش از گرانول شدن بریده شد تا برای بررسی سطح مقطع شکست در سرما به کمک SEM مورد مطالعه قرار گیرد.

نتایج و بحث

تعیین درصد پیوند خوردگی

برای تعیین درصد پیوند خوردگی از روش تیتراسیون استفاده شد و میانگین حجم تیتراکننده (\bar{V}) ۰/۶۸ mL معین شد. با استفاده از معادلات ۱ و ۲ عدد اسیدی برابر ۶/۳۶ و درصد پیوند خوردگی برابر ۰/۵۵ بدست آمد. در شکل ۱ طیف‌های زیرقرمز PP و PP-g-MA آورده شده است. دو پیک شاخص مربوط به گروه کربونیل و انیدرید به ترتیب در نواحی ۱۷۲۰ و 2360 cm^{-1} شاهدهی برانجام موفق پیوند است [۱۳].

مطالعات رئولوژیکی

مطالعه خواص رئولوژیکی مواد اولیه پیش از فرایند آمیختن به منظور دست‌یابی به شکل‌شناسی مطلوب در آمیخته ضروری است. بنابراین، خواص رئولوژیکی PP، PET و PP-g-MA در دمای ۲۶۰°C تعیین شد. نمودار گرانروی ظاهری در سرعت‌های برش مختلف در دمای یاد شده

جدول ۶- شرایط تهیه آمیخته‌ها (سرعت موتور ۳۰ rpm، سرعت موتور خوراک دهی ۱ rpm و سرعت گرانول‌ساز ۴ rpm).

نواحی گرمایی	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	قالب
دما (°C)	۲۱۰	۲۲۰	۲۴۰	۲۵۰	۲۴۰	۲۳۰

PP-g-MA را، که قبلاً خالص سازی شده، داخل زایلن ریخته و چند قطره آب به آن اضافه می‌شود (اضافه کردن آب برای کاتالیز باز شدن حلقه انیدریدی در اثر گرما و تبدیل آن به دو عامل اسیدی است). سپس، با سیستم رفلاکس عمل جوشاندن محلول بمدت ۱۰h ادامه می‌یابد. در پایان، محلول با استفاده از پتاس الکی با نرمالیت مشخص ($N=0.08336$) در مجاورت معرف فنول فتالین الکی تیترا می‌شود. با استفاده از میانگین حجم تیتراکننده و معادلات زیر می‌توان درصد پیوند خوردگی را بدست آورد:

$$AN = \frac{KOH \times N \times 56.1}{W_p} \quad (1)$$

$$\%MA = \frac{AN \times M_m}{n \times 56.1} \quad (2)$$

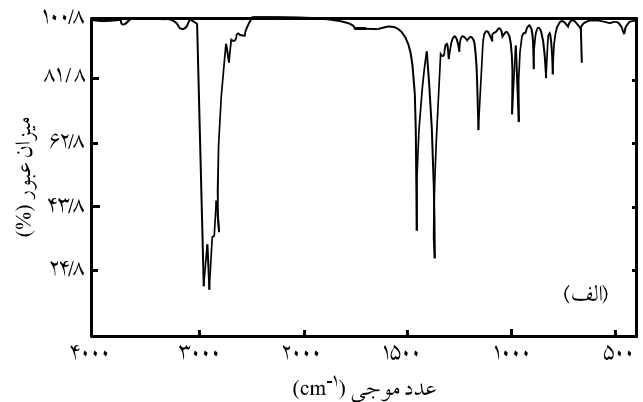
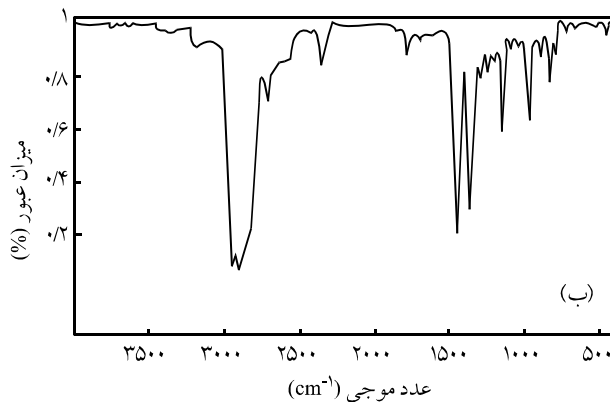
که در این معادلات KOH میانگین حجم تیتراکننده برحسب mL، N نرمالیت تیتراکننده، W_p مقدار پلیمر برحسب g، M_m جرم مولکولی مونومر پیوندخورده و n تعداد گروه‌های عاملی مونومر پیوند خورده (در اینجا $n=2$) است.

تهیه آمیخته‌ها

پیش از آمیختن به علت جذب رطوبت PET طی زمان فراورش مواد باید کاملاً خشک شوند. به این منظور ۱۲ h پیش از تهیه آمیخته‌ها، PP و PP-g-MA در دمای ۸۰°C و PET در دمای ۱۲۰°C در آن حلال قرار داده شدند و طی فراورش بسرعت مصرف شده‌اند تا از جذب مجدد رطوبت جلوگیری شود. PET هنگام فراورش به رطوبت بسیار حساس است و در دمای ۲۶۰°C امکان هیدرولیز آن زیاد است. برای بهبود برهم کنش نواحی بین سطحی فازهای پراکنده و ماتریس، باید بتوان

جدول ۵- نسبت‌های انتخاب شده از مواد برای تهیه آمیخته‌ها.

نوع آمیخته	PP	PP-g-MA	PET
۱	۸۰	—	۲۰
۲	۷۵	۵	۲۰
۳	۷۰	۱۰	۲۰
۴	۶۵	۱۵	۲۰

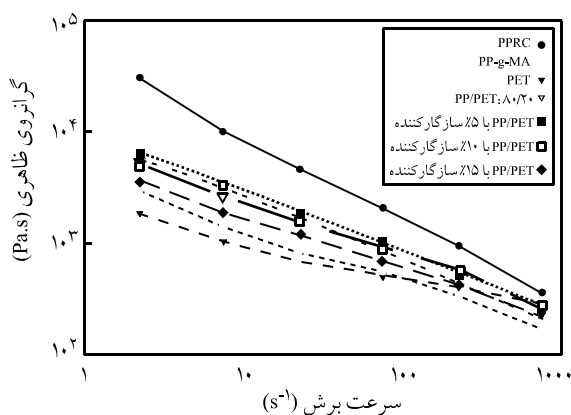


شکل ۱- مقایسه طیف‌های IR برای نمونه: (الف) مصرفی و (ب) پیوند خورده با MA.

رفتار رئولوژیکی آمیخته‌های PP/PET در شکل ۳ نشان داده شده است که در آن گرانیوی ظاهری بر حسب سرعت برش رسم شده است. همان‌گونه که در این شکل دیده می‌شود، گرانیوی PP با افزایش PET کاهش می‌یابد. با افزودن سازگار کننده به آمیخته‌ها و افزایش برهم‌کنش‌های بین فازها رفتار رئولوژیکی آمیخته‌ها به PET نزدیک‌تر می‌شود. یعنی، گرانیوی آمیخته بدون سازگار کننده به PP نزدیک‌تر است. با افزایش ۵ درصد سازگار کننده تغییر چندانی مشاهده نمی‌شود، ولی با افزایش مقداری سازگار کننده گرانیوی کمتر شده و رفتار رئولوژیکی در ۱۵ درصد سازگار کننده به PET نزدیک می‌شود. بنابراین، اثر سازگار کننده در رفتار رئولوژیکی و در نهایت روی شکل‌شناسی آمیخته مشخص می‌شود [۱۳].

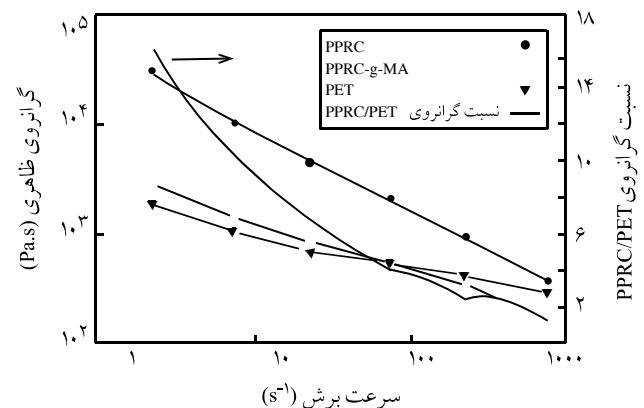
خواص گرمایی

طیف DSC برای مواد اولیه و آمیخته‌ها در شکل ۴ آورده شده و دمای تبلور و درصد بلورینگی برای PP در جدول ۷ آمده است. مشاهده می‌شود

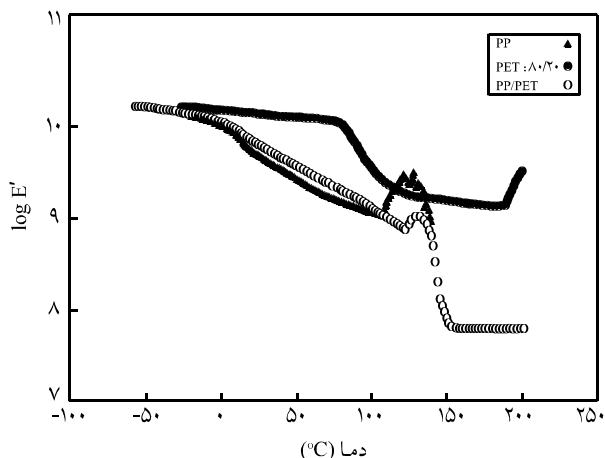


شکل ۳- گرانیوی مواد اولیه و آمیخته‌ها در دمای ۲۶۰°C.

برای مواد اولیه در شکل‌های ۲ و ۳ آمده است. در این مطالعات، گرانیوی ظاهری در سرعت‌های برش مختلف داده شده است. در اصل هدف از مطالعه خواص رئولوژیکی مواد اولیه رسم نمودار گرانیوی ظاهری (η_a) بر حسب سرعت برش در دمای فراورش آمیخته یعنی ۲۶۰°C است. در شکل ۲ رفتار رئولوژیکی PP، PP-g-MA، و PET مذاب آمده است. مشاهده می‌شود، گرانیوی PET در این دما کمتر از PP است که در رسیدن به شکل‌شناسی خاصی باید مد نظر قرار گیرد. نکته جالب توجه این که در اثر پیوندزنی در حالت مذاب گرانیوی PP افت کرده است. این کاهش گرانیوی به دلیل کاهش جرم مولکولی PP در فرایند پیوندزنی است. علت کاهش جرم مولکولی وجود کربن نوع سوم در زنجیر PP است که پیوندهای کربن-کربن در موقعیت β را در اثر حمله رادیکالها بسیار مستعد شکست می‌سازد. این امر باعث شکست زنجیرها و کاهش جرم مولکولی می‌شود. به این شکست گسستگی β گفته می‌شود [۱۳].



شکل ۲- گرانیوی مواد اولیه بر حسب سرعت برش و نسبت گرانیوی اجزا در دمای ۲۶۰°C.

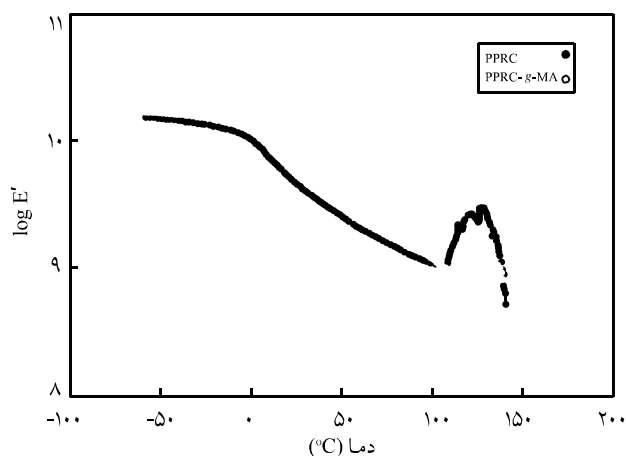


شکل ۵- نمودار مدول ذخیره برای PP، PET و آمیخته PP/PET.

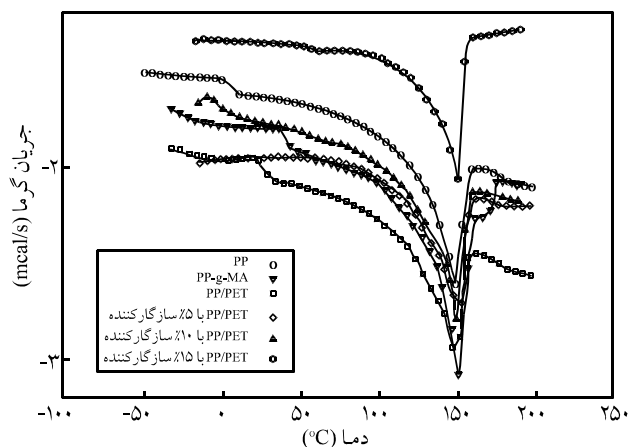
انجام گرفته در ناحیه بین سطحی و در نتیجه تغییر شکل شناسی نظم ساختاری بلورها کاهش یافته و اندازه آنها کوچکتر می‌شود. در نتیجه کاهش ابعاد بلورها، دمای تبلور کاهش می‌یابد. در واقع با پیوند خوردن سازگارکننده به سطح PET سرعت هسته‌گذاری و تشکیل بلور بیشتر می‌شود. سرعت زیاد هسته‌گذاری مانع از تشکیل بلورهای درشت شده و در نتیجه مقدار آنها محدود می‌شود. به همین دلیل، دمای تبلور کاهش می‌یابد.

خواص گرماتکانیکی

شکل ۵ نمودار مدول ذخیره را برای PP، PET و آمیخته آنها نشان داده است. مدول ذخیره برای PP و PP-g-MA نیز در شکل ۶ مقایسه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود مدول ذخیره آمیخته نسبت به PP خالص کمی افزایش یافته، ولی نسبت به مدول PET شدید نشان



شکل ۶- نمودار مدول ذخیره برای PP و آمیخته PP-g-MA.



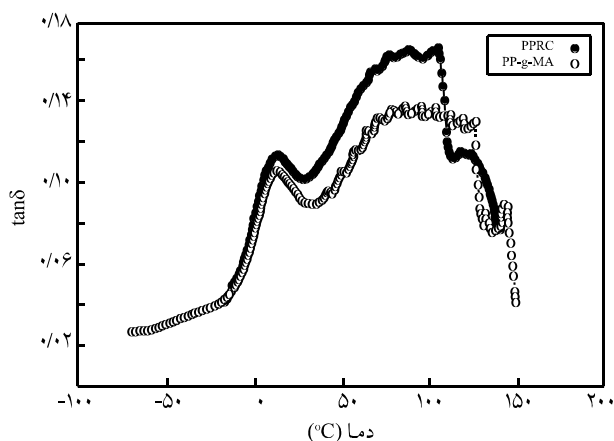
شکل ۴- گرمانگاشت DSC برای مواد اولیه و آمیخته‌ها.

در اثر عامل دار شدن در حالت مذاب درصد بلورینگی آمیخته افزایش یافته است. همچنین، به علت کاهش وزن مولکولی در PP-g-MA درصد بلورینگی بیشتر شده و در اثر ورود عامل قطبی MA به زنجیر PP و کاهش نظم ساختار بلورهای آن دمای تبلور کاهش یافته است. با توجه به داده‌های خواص گرمایی PP مشاهده می‌شود که درصد بلورینگی و دمای تبلور به درصد اجزای آمیخته بستگی دارد [۹] و با افزودن PET و افزایش درصد سازگارکننده درصد بلورینگی و دمای تبلور افزایش یافته است. درصد بلورینگی PP در آمیخته با افزایش PET و مقدار سازگارکننده بیشتر می‌شود. علت آن است که با افزایش PET به ماتریس PP، هسته‌گذاری ناهمگن افزایش می‌یابد و PET به عنوان جسم خارجی هسته‌های متعددی برای تشکیل بلورهای جدید ایجاد می‌کند و درصد بلورینگی افزایش می‌یابد [۹]. بنظر می‌رسد ریز شدن ذرات فاز پراکنده در این زمینه بی‌تأثیر نیست، زیرا با افزایش سازگاری و ریز شدن ذرات فاز پراکنده درصد بلورینگی بیشتر شده است.

درباره دمای تبلور باید گفت افزایش درصد بلورینگی به معنی تشکیل بلورهای درشت نیست. با افزایش سازگارکننده و واکنشهای

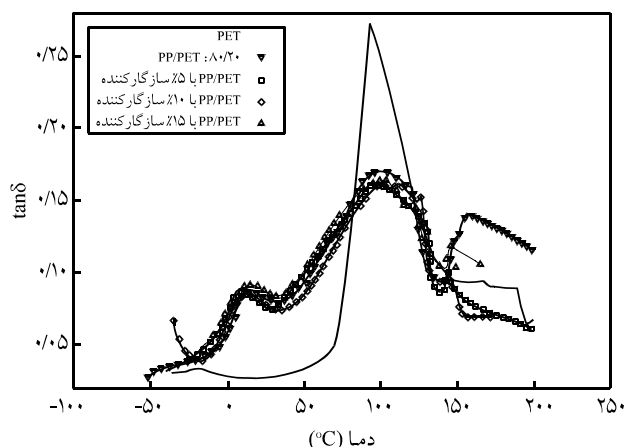
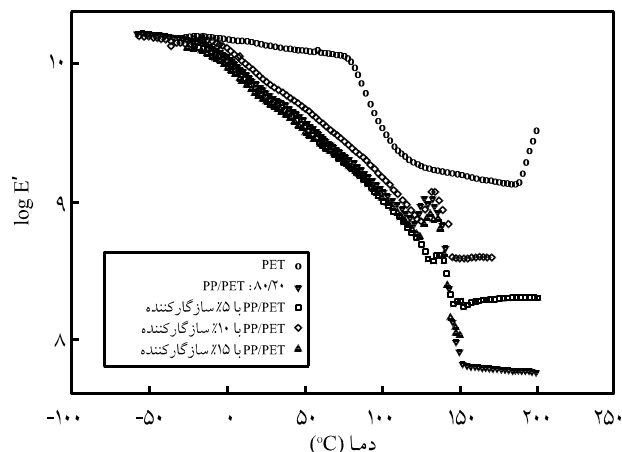
جدول ۷- داده‌های خواص گرمایی PP در آمیخته‌ها.

درصد بلورینگی	T _g (°C)	نوع نمونه
۲۲/۳	۱۱۸/۸۳	PP
۳۹/۸	۱۱۶/۶۲	PP-g-MA
۳۳/۶	۱۱۴/۵۵	آمیخته ۸۰/۱۰/۲۰
۳۵/۵	۱۱۲/۹۴	آمیخته ۷۵/۵/۲۰
۳۵/۷	۱۱۲/۲۱	آمیخته ۷۰/۱۰/۲۰
۳۷/۳	۱۱۰/۷۱	آمیخته ۶۵/۱۵/۲۰

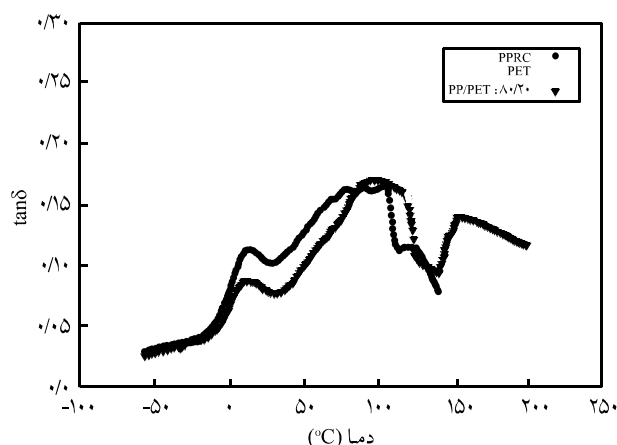
شکل ۹- نمودار $\tan \delta$ برای PP و PP-g-MA.

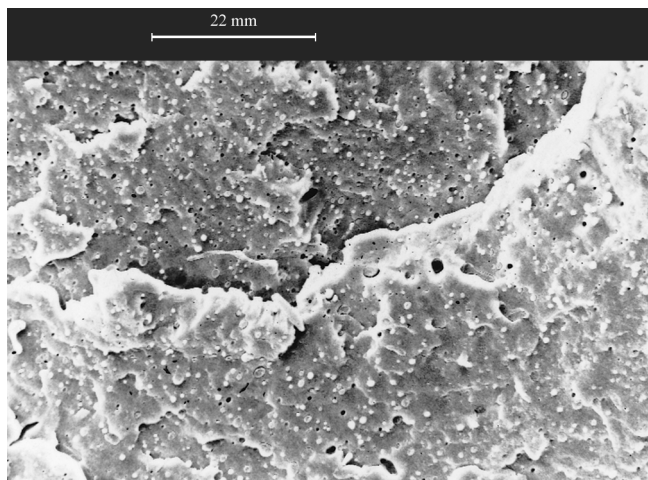
در شکل ۶ این استدلال تأیید می‌شود. از مقایسه بیکهای مربوط به PP و PP-g-MA (ارتفاع پیک PP پیوند نشده بیشتر است) دلیل افزایش ناگهانی E' که همان افزایش درصد بلورینگی PP است قوت بیشتری می‌گیرد. در PP-g-MA در اثر پیوندزنی در حالت مذاب بخشهای اتیلنی در مجاورت آغازگر و دمای بالا پیوندهای عرضی تشکیل داده‌اند و چون این بخشها مانند PP پیوند نخورده نمی‌توانند ذوب شوند، شرایط برای درشت شدن بلورها کمتر است و بنابراین افزایش مدول کمتر است. البته شرح دقیق این مشاهدات به پژوهشهای بنیادی بیشتری درباره این کوپلیمر نیاز دارد.

شکل ۷ نمودار E' آمیخته‌های مختلف را نشان می‌دهد. در نزدیکی دمای 80°C که دمای انتقال شیشه‌ای PET است، برای آمیخته‌های سازگار نشده نسبت به PET خالص افت شدیدی در مدول ذخیره مشاهده می‌شود، در حالی که مدول ذخیره آمیخته‌های سازگار شده بین

شکل ۱۰- نمودار $\tan \delta$ برای آمیخته‌ها.شکل ۷- نمودار E' برای آمیخته‌های مختلف.

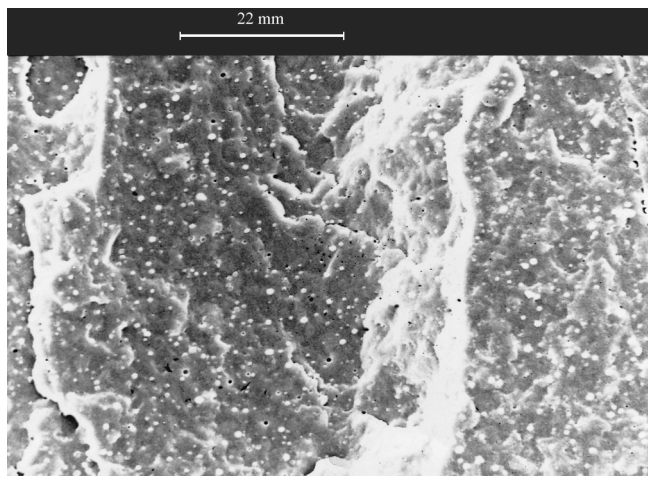
می‌دهد. پدیده غیرعادی که در همه نمودارهای E' پلی‌پروپیلن مصرفی ملاحظه می‌شود، این است که برخلاف نمودارهای E' معمول برای هموپلیمرهایی مانند PE و PET، در نزدیکی 130°C افزایش ناگهانی در مدول مشاهده می‌شود. یک دلیل احتمالی این افزایش مدول، بیشتر شدن درصد بلورینگی PP است. زیرا، مصرفی کوپلیمر تصادفی پروپیلن و اتیلن است و چون مقدار ۳ تا ۸ درصد اتیلن به شکل تصادفی در زنجیر PP قرار گرفته است، نظم در ساختار آن کاهش یافته و امکان تشکیل بلورهای کامل و منظم در این ساختار نسبت به هموپلیمر کمتر شده است. در دمای 130°C که دمای ذوب پلی‌اتیلن است، بخشهای پلی‌اتیلنی ذوب شده و بدین ترتیب بخشهای پلی‌پروپیلنی که بیشترین بخش شبکه را تشکیل می‌دهد، می‌توانند بلورهای درشت تری تشکیل دهند. بنابراین، مدول افزایش می‌یابد. با ذوب بلورهای PP مدول روند کاهشی طبیعی خود را طی می‌کند. با مقایسه منحنی E' مربوط به PP و

شکل ۸- نمودار $\tan \delta$ برای PET، PP/PET و PPRC.

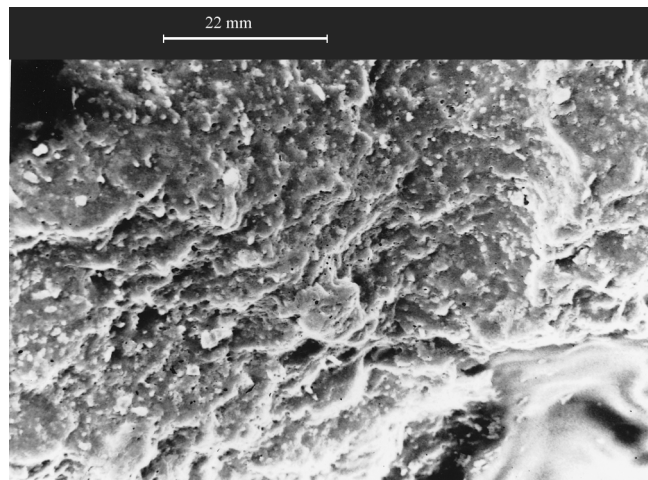


شکل ۱۳ - تصویر SEM از آمیخته با ۱۰ درصد سازگار کننده.

برای $PP-g-MA$ نیز افت محسوسی نشان می‌دهد. علت این امر را می‌توان چنین بیان کرد که $\tan \delta$ نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره است و در شکل ۶ مشاهده شد که در اثر پیوندزنی مدول افزایش یافته است، بنابراین $\tan \delta$ کم می‌شود. از دیدگاه مولکولی نیز چون $\tan \delta$ به از بین رفتن انرژی وارد شده در اثر تحرک مولکولها مربوط است و از آنجا که درصد بلورینگی افزایش یافته است، در نتیجه سهم حجمی قسمت‌های بی‌شکل کمتر شده است. این موضوع سبب نظم بیشتر در ساختار پلیمر شده است که بدین ترتیب $\tan \delta$ کاهش یافته است [۱۳]. در شکل ۱۰ نمودار $\tan \delta$ برای آمیخته‌ها رسم شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار سازگارکننده رفتار آمیخته به رفتار PET نزدیک می‌شود. همچنین، با این افزایش میزان T_g برای PET افزایش محسوسی یافته است که دلیل آن افزایش برهم‌کنشهای مؤثر بین فاز پراکنده و



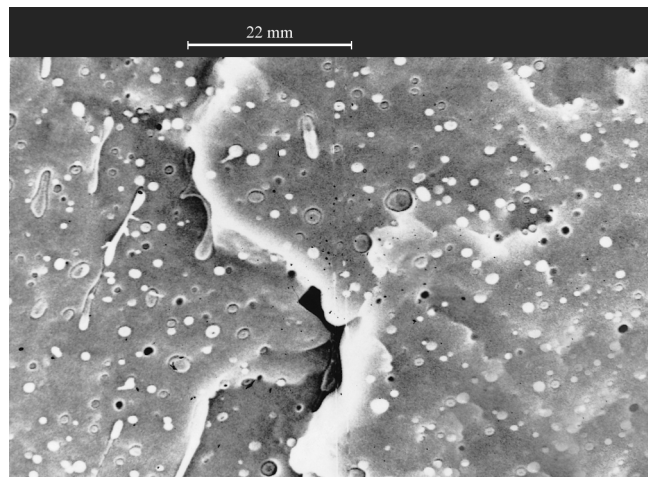
شکل ۱۴ - تصویر SEM از آمیخته با ۱۵ درصد سازگار کننده.



شکل ۱۱ - تصویر SEM از آمیخته بدون سازگار کننده.

PET و PP است. همچنین، با افزایش مقدار سازگارکننده مدول ذخیره افزایش می‌یابد. این امر حاکی از سازگاری خوب PP، PET است که با استفاده از این سازگارکننده حاصل شده است.

در شکل ۸ نمودار $\tan \delta$ برای PET، PP و PP/PET آورده شده است. در این شکل، با مقایسه مقادیر T_g برای PET، PP و آمیخته بدون سازگارکننده مشاهده می‌شود که برای آمیخته دو T_g به سمت یکدیگر جابه‌جا نشده‌اند و از این رو امتزاج ناپذیری دو پلیمر به خوبی مشخص است. مشابه نمودارهای قبلی $\tan \delta$ برای PP و $PP-g-MA$ در شکل ۹ مقایسه شده است. در این شکل ملاحظه می‌شود، در اثر پیوندزنی دمایی T_g برای PP به مقدار بسیار جزئی به سمت راست یعنی دمایی بالاتر جابه‌جا شده است. دلیل آن ورود عامل قطبی انیدریدی به داخل زنجیر است که باعث سخت شدن زنجیر و افزایش T_g شده است. در ضمن، $\tan \delta$



شکل ۱۲ - تصویر SEM از آمیخته با ۵ درصد سازگار کننده.

ماتریس در ناحیه بین سطحی و در نتیجه کاهش حجم آزاد است.

نتیجه‌گیری

آمیخته‌های PP/PET با مقادیر ۰ تا ۱۵ درصد از سازگارکننده بررسی شد. مطالعات رئولوژیکی نشان داد، گرانروی ظاهری آمیخته با افزایش PET کاهش یافته و مقدار سازگارکننده اثر محسوسی بر آن ندارد. در گرانروی نزدیک به 1000 s^{-1} نسبت گرانروی اجزا به واحد نزدیک می‌شود. درصد بلورینگی PP با افزودن PET و همچنین با افزایش سازگارکننده به آن افزایش می‌یابد که این امر به دلیل هسته‌گذاری ناهمگن است. بررسی خواص گرمامکانیکی نشان داد که آمیخته‌ها رفتاری بین PP و PET نشان می‌دهند و با افزودن سازگارکننده به آنها، رفتارشان به PET نزدیکتر می‌شود. با افزایش سازگارکننده دمای انتقال شیشه‌ای PET نیز افزایش محسوسی می‌یابد که دلیل آن برهم‌کنشهای قوی در ناحیه بین سطحی است. بررسی شکل‌شناسی آمیخته‌ها نشان داد، سازگارکننده در افزایش برهم‌کنشها در سطح مشترک دو پلیمر بسیار مؤثر بوده است. همچنین، با اضافه کردن سازگارکننده به مقدار ۰ تا ۱۰ درصد اندازه ذرات فاز پراکنده به کمترین مقدار خود می‌رسد. بنابراین، غلظت بحرانی سازگارکننده برای آمیخته PP/PET به مقدار ۱۰ درصد در نظر گرفته شده است.

شکل‌شناسی

شکل‌های ۱۱ تا ۱۴ سطح مقطع شکست آمیخته‌ها را در سرما نشان می‌دهد. در شکل ۱۱ که مربوط به آمیخته بدون سازگارکننده است، تشخیص دو فاز PP و PET دشوار بوده و کاهش اندازه ذرات فاز پراکنده به دلیل اختلاف گرانروی فازها اتفاق افتاده است. با افزودن سازگارکننده به مقدار ۵ درصد در آمیخته دوم (شکل ۱۲) ریزشیدن فاز پراکنده به خوبی انجام شده است. این شکل اثر این سازگارکننده را بر افزایش برهم‌کنشهای ناحیه بین سطحی PP و PET در آمیخته بوضوح نشان می‌دهد.

در شکل ۱۳ که مربوط به آمیخته دارای ۱۰ درصد سازگارکننده است، کاهش اندازه ذرات بیشتر شده است. با افزایش این مقدار به ۱۵ درصد تغییر محسوسی در اندازه فاز پراکنده نسبت به حالت قبل مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۴). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که در آمیخته PP/PET با افزایش ۱۰ درصد از سازگارکننده تهیه شده ناحیه بین سطحی به حالت سیرشده می‌رسد که به این غلظت، غلظت بحرانی گفته می‌شود. البته این غلظت به درصد پیوندخوردگی در سازگارکننده مصرفی نیز بستگی دارد.

مراجع

1. Utracki L.A., *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, New York, Chap.1,1-85,1989.
2. Favis B.D., Phase Size/Interface Relationships in Polymer Blends: The Emulsification Curve, *Polymer*, **35**, 1552-1555, 1994.
3. Papadopoulo C.P. and Kalgrou N.K., Comparison of Compatibilizer Effectiveness for PET/PP Blends: Their Mechanical, Thermal and Morphology Characterization, *Polymer*, **41**, 2543-2555, 2000.
4. Pang Y.X., Jia D.M., Hourston D.J. and Song M., Effects of a Compatibilizing Agent on the Morphology, Interphase and Mechanical Behavior of Polypropylene/Poly(ethylene terphthalate) Blends, *Polymer*, **41**, 357-365, 2000.
5. Dimitrova T.L., On the Compatibilization of PET/HDPE Blends through a New Class of Copolyesters, *Polymer*, **41**, 4817-4824, 2000.
6. Lepers J.C., Favis B.D. and Tabar R.J., The Relative Role of Coalescence and Interfacial Tension in Controlling Dispersed Phase Size Reduction During the Compatibilization of Polyethylene Terphthalate/Polypropylene Blends, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **35**, 2271-2280, 1997.
7. Bataille P., Boisse S. and Scriber H.P., Mechanical Properties and Permeability of Polypropylene and Poly(ethylene terphthalate) Mixtures, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 622-626, 1987.
8. Xanthos M., Young M.W. and Biesenberger J.A., Polypropylene/Polyethylene Terphthalate Blends Compatibilized through Functionalization, *Polym. Eng. Sci.*, **30**, 355-365, 1990.
9. Sun Y.J., Hu G.H., Kotlar H.K. and Lambra M., In Situ Compatibilization of Polypropylene and Poly(butylene terphthalate) Polymer Blends by One-Step Reactive Extrusion, *Polymer*, **37**, 4119-4127, 1996.
10. Ballauri B., Trabuio M. and Lamantia F.P., In the Compatibilization of Blends by SEBS-g-MA, *Chem. Technol.*, 77-83, 1996.
11. Oromiehie A.R., Ebadi H., Shahrivari Z. and Mirbagheri S., Preparation and Characterization of Functionalized PP by FTIR

- and Contact Angle Studies, *Proceedings of the 5th International APME'5-2003 Conference*, Montral, Canada, 86, June 21-26, 2003.
12. Bae T.Y. and Park K.Y., Poly(ethylene terphthalate)/Polypropylene Reactive Blends through Isocyanate Functional Group, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1056-1062, 2001.
 13. Oromiehie A.R., Hashemi S.A. and Meldrum I.G., Functionalization of Polypropylene with Maleic Anhydride and Acrylic Acid for Compatibilizing Blends of Polypropylene with Poly(ethylene terphthalate), *Polym. Int.*, **42**, 117-120, 1997.
 14. Yousefi A.A., Effect of Processing on Different Properties of Plastic Barrier Films, Submitted to *Iran. Polym. J.*, 2004.
 15. Ebrahimian F., Golshan Ebrahimi N. and Mehrabzadeh M., Modification of Polypropylene with Poly(ethylene terephthalate), *Proceedings of 9th Conference and 2nd Scientific-Industrial Festival of Oil, Gas and Petrochemicals*, Tehran, Iran, 67, September 1998.
 16. Ebrahimian F., Golshan Ebrahimi N. and Mehrabzadeh M., Preparation and Properties of PP/PET Blend, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **12**, 167-175, 1999.
 17. Golshan Ebrahimi N., Hassan Nejad M. and Mojtahedi M., Producing Dyeable Polypropylene Fibers with Blending PP/PET, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **13**, 67-73, 2000.
 18. Golshan Ebrahimi N. and Khosravi M.R., Investigation of Core Structure of POF, *Proceedings of 5th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology*, Amir Kabir University, Tehran, Iran, 297-299, 12-14 September, 2000.
 19. Golshan Ebrahimi N. and Hassan Nejad M., Cold Drawing Effect on Mechanical Properties of Blend Fibers (PP/PET), *Proceedings of 5th Iranian Seminar on Polymer Science and Technology*, Amir Kabir University, Tehran, Iran, 285-288, 12-14 September, 2000.