

مطالعه رفتار خزشی ترموپلاستیک الاستومرهای پلی الفینی

مسعود فرونچی¹ - سوسن دادبین² - مازیار ثابت

1- دانشگاه صنعتی شریف - دانشکده مهندسی شیمی و نفت - گروه مهندسی پلیمر

2- سازمان انرژی اتمی ایران - مرکز پرتو فرایند

Email: frounchi@sharif.edu

چکیده

تراکم شبکه آلیاژ پلی اتیلن سبک غیر خطی (LDPE) با کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA) با اندازه گیری ژل و آزمایش های ویسکوالاستیک (خزش) بر آورد گردید. وزن ملکولی بین اتصالات عرضی برای پلی اتیلن و کوپلیمر اتیلن-وینیل استات و آلیاژهای آنها محاسبه گردید. با افزودن منومر چند عاملی می توان در دوز پرتو پایین به شبکه با تراکم بالا رسید. نتایج آزمایش های خزشی در دمای بالا نشان داد که با افزایش تراکم شبکه خاصیت کشسانی آلیاژها افزایش می یابد و مانند یک الاستومر رفتار می کند. در واقع با ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از پرتو الکترونی ساختمان مولکولی پلی اتیلن به شکل یک شبکه سه بعدی در می آید که با افزودن EVA شبکه متراکم تری حاصل می شود و شکل ساختمان مولکولی در پلی اتیلن و آلیاژ آن شبیه لاستیک های ولکانیزه می شود. به خصوص که با افزایش EVA به جهت افزایش فاز بی شکل خاصیت الاستومری به مراتب افزایش می یابد از طرفی فاز کریستالی بر اساس نتایج دما و آنتالپی ذوب پلیمرها بدون تغییر باقی می ماند به طوریکه با افزایش دما به دمای لازم برای شکل دهی و ذوب نواحی کریستالی می توان رفتار یک ترموپلاستیک را انتظار داشت. لذا خاصیت ذوب این آلیاژها همراه با خاصیت حافظه کشسانی بالا خصوصیات ترموپلاستیک الاستومر را به این آلیاژها می دهد.

کلمات کلیدی: ترموپلاستیک الاستومر؛ پلی الفین؛ آلیاژ؛ خزش

مقدمه

نیز پایداری حرارتی ریزساختار فازی، بهبود خواص مکانیکی و الکتریکی مواد پلیمری و همچنین کمپوزیت های آنها می شود [1-4]. ترموپلاستیک الاستومرها موادی لاستیک مانند هستند که برخلاف لاستیک های ولکانیزه معمولی می توانند مانند ترموپلاستیک ها شکل دهی شوند. این مواد در ابتدا به صورت کوپلیمرهای دسته ای که در آن زنجیر مولکولی کوپلیمر از قسمت های طویل سخت و نرم تشکیل شده است به بازار عرضه شد. در سال های اخیر تهیه مواد ترموپلاستیک الاستومر از طریق آلیاژ سازی زمینه پژوهشی مورد علاقه بوده است و در حال حاضر این مواد به طور وسیعی مصرف می

ترموپلاستیک الاستومرها که خواص شکل دهی ترموپلاستیک ها را با خواص فیزیکی لاستیک های ولکانیزه را توأمان دارند، می توان از طریق آلیاژسازی ترموپلاستیک های سخت با الاستومر تولید کرد. آیین مواد باید دارای ریزساختار چند فازی با پراکندگی ریز باشند و غالباً فازها دارای اتصالات عرضی و پیوندهای بین فازی در فصل مشترک فازها هستند. ایجاد اتصالات عرضی و پیوند بین فازها موجب افزایش مقاومت در برابر روان شدگی در دمای اتاق با در واقع کاهش خزش (creep)، کاهش ست دایمی،

استات و با شاخص جریان مذاب 1.83 g/min تهیه گردید. همچنین از تری متیلول تری متاکریلات TMPTMA به میزان 2 درصد در بعضی نمونه ها استفاده گردید. از آنتی اکسیدان Irganox 1010 نیز در برخی نمونه ها استفاده گردید. پلی اتیلن سبک با کوپلیمر اتیلن-وینیل استات با استفاده از اکسترودر دو قلو مخلوط گردید و سپس در پرس به صورت صفحات به ضخامت 2 mm در آمد. صفحات تهیه شده از پلی اتیلن خالص و کوپلیمر اتیلن-وینیل استات خالص و نیز آلیاژ آن دو با استفاده از شتاب دهنده الکترونی تحت پرتو 50-140 kGy قرار گرفت. میزان ژل نمونه ها با استخراج قسمت ژل نشده (sol) توسط حلال زایلن در دستگاه تقطیر برگشتی ظرف زمان 24 h تعیین گردید آزمایش خزشی روی نمونه های دمبل شکل تحت تنش ثابت 20 MPa در دمای 200°C به عمل آمد. خواص حرارتی با سرعت گرمایش 10°C/min در اتمسفر نیتروژن در دستگاه DSC آزمایش گردید.

نتایج و بحث

میزان ژل نمونه های پلی اتیلن سبک، کوپلیمر اتیلن-وینیل استات و آلیاژهای این دو بر حسب میزان دوز پرتو الکترونی در شکل 1 مشاهده می شود. نمونه های پرتو ندیده کاملاً در حلال زایلن داغ محلول هستند در حالیکه حلالیت نمونه های پرتو دیده به علت تشکیل شبکه های مولکولی به شدت کاسته شده است. با افزایش دوز میزان ژل ابتدا به شدت افزایش می یابد و سپس با افزایش بیشتر دوز، میزان ژل با شدت کمتری زیاد می شود. همچنین دیده می شود که کوپلیمر اتیلن-وینیل استات توانایی بیشتری را در تشکیل ژل نشان می دهد. با افزودن تنها ده درصد کوپلیمر اتیلن-وینیل استات به پلی اتیلن باز افزایش میزان ژل نسبت به پلی اتیلن خالص دیده می شود. واقعیت این است که رادیکال های ایجاد شده در زنجیرهای مولکولی پلی اتیلن به راحتی در فاز بی شکل پلیمر می توانند حرکت کرده و فرایند ایجاد اتصالات عرضی را به آسانی به انجام برسانند در حالیکه این رادیکال ها در فاز

شوند. ریز ساختار این آلیاژها دو فازی بوده که فاز لاستیکی در بستر ترموپلاستیک به خوبی پراکنده شده است. بستر ترموپلاستیک اجازه می دهد که این مواد به راحتی شکل دهی گردند. باید سازگاری مناسبی بین دو فاز پیوسته و پراکنده وجود داشته باشد. اگر سختی این مواد بین 30 تا 90 Shore A باشد حالت کاملاً لاستیکی خواهند داشت. البته ممکن است سختی این مواد بیش از 40 Shore D باشد که در اینصورت در منحنی تنش-کرنش نقطه تسلیم خواهد داشت. از معروف ترین ترموپلاستیک الاستومرها الفینی آلیاژ لاستیک اتیلن-پروپیلن-دی ان با پلی پروپیلن (EPDM/PP) می باشد. در صورتیکه فاز لاستیکی به روش دینامیکی ولکانیزه شود خواص ترموپلاستیک الاستومر بدست آمده بهبود خواهد یافت به این نوع ترموپلاستیک الاستومرها اصطلاحاً ترموپلاستیک ولکانیزه می گویند. این مواد می توانند در دماهای بالاتری نسبت به مواد ترموپلاستیک الاستومرها الفینی خواص خود را حفظ کنند. همچنین مقاومت شیمیایی بالاتری در مقابل حلال ها نشان می دهند و مقاومت خزشی و ست پایین تری دارند. هر چه میزان اتصالات عرضی در فاز لاستیکی بیشتر باشد استحکام کششی ترموپلاستیک الاستومر بالاتر و میزان ست کمتر خواهد شد. همچنین اندازه ذرات پراکنده لاستیک در خواص نهایی موثر است [5]. در این پروژه ساخت ترموپلاستیک الاستومرهای پلی الفینی از پلی اتیلن سبک (LDPE) و کوپلیمر وینیل استات (EVA) با استفاده از پرتو الکترونی در دوزهای مختلف پرتو دهی و غلظت های مختلف مواد کمکی برای تسهیل ایجاد اتصالات عرضی مطالعه می شود و رفتار خزشی آن ها برای مطالعه شبکه های پلیمری مورد مذاقه قرار می گیرد.

تجربی

پلی اتیلن سبک (LDPE) به دانسیته $\rho=0.92 \text{ g/cm}^3$ و شاخص جریان مذاب 0.83 g/10min ساخت بندر امام بکار رفت. کوپلیمر اتیلن-وینیل استات (EVA) با 18% وینیل

قائل ملاحظه ای شبکه متراکم تری بدست می آید. لذا با ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از پرتو الکترونی ساختمان مولکولی پلی اتیلن به شکل یک شبکه سه بعدی در می آید که با افزودن EVA شبکه متراکم تری حاصل می شود. از جدول 1 مشاهده می شود که حتی در دمای 200°C که به مراتب بالاتر از دمای ذوب پلی اتیلن (110°C) می باشد، پلی اتیلن و به خصوص آلیاژ آن با EVA به خوبی کشیده می شود و تنش وارده را بدون پاره شدن ناگهانی تحمل می کنند. در واقع شکل ساختمان مولکولی در پلی اتیلن و آلیاژ آن شبیه لاستیک های ولکانیزه می شود. البته با افزایش EVA به جهت افزایش فاز بی شکل خاصیت الاستومری به مراتب افزایش می یابد. از طرفی فاز کریستالی به جهت دارای بودن ساختمان منظم اجازه تحرک به رادیکال ها را جهت ایجاد اتصالات عرضی نمی دهد و عملاً بدون تغییر باقی می ماند. لذا با افزایش دما به دمای لازم برای شکل دهی و ذوب نواحی کریستالی می توان رفتار یک ترموپلاستیک را انتظار داشت. در واقع با اندازه گیری آنتالپی ذوب (گرمای نهان ذوب) پلی اتیلن و آلیاژ آن می توان به دست نخورده ماندن فاز کریستالی پی برد. نتایج اندازه گیری گرمای نهان ذوب در جدول 3 نشان می دهد که مقدار آن با افزایش دوز تغییر نمی کند به عبارت دیگر درصد فاز کریستالی پلیمر بدون تغییر باقی می ماند. همچنین دمای ذوب پلی اتیلن به صورت خالص و نیز در آلیاژ با تابش پرتو الکترونی در دوزهای مختلف بدون تغییر باقی می ماند. در آلیاژ پلی اتیلن با ده درصد EVA تنها دمای ذوب پلی اتیلن قابل شناسایی است. نتایج اندازه گیری دمای ذوب در جدول 4 نشان داده شده است. در شکل 3 تغییرات استحکام کششی پلی اتیلن و آلیاژ آن با کوپلیمر اتیلن-وینیل استات در دمای اتاق با میزان دوز پرتو الکترونی نشان داده شده است. با افزایش دوز پرتو تا 240 kGy استحکام کششی پلی اتیلن از 11.9 MPa به 18.7 MPa افزایش می یابد. این افزایش با افزودن کوپلیمر اتیلن-وینیل استات تشدید می شود. استحکام کششی پلی

کریستالی محبوس می ماند و تحرک کافی جهت انجام واکنش ایجاد اتصالات عرضی را ندارند. بنابراین می توان نتیجه گرفت که دلیل افزایش میزان ژل به جهت افزایش سهم فاز بی شکل در آلیاژ نسبت به پلی اتیلن خالص می باشد. در واقع در ساختمان نیمه کریستالی کوپلیمر اتیلن وینیل استات سهم فاز کریستالی نسبت به پلی اتیلن کمتر می باشد. با آلیاژ سازی این دو پلیمر که سازگاری کافی در فاز بی شکل به دلیل تشابه ساختمان شیمیایی دارند مقدار فاز بی شکل نسبت به پلی اتیلن خالص افزایش می یابد. در شکل 2 اثر افزایش 2% از ماده TMPTMA به پلی اتیلن به عنوان تسهیل کننده ایجاد اتصالات عرضی دیده می شود. مشاهده می شود که میزان ژل با دوز نسبتاً پایین 90 kGy به حد 92% می رسد در صورتیکه پلی اتیلن خالص در دوز یاد شده تنها دارای 43% ژل می باشد. همچنین با افزودن TMPTA تغییری در میزان ژل پلی اتیلن با افزایش دوز از 90 kGy تا 180 kGy دیده نمی شود. لذا در دوزهای پایین می توان ساختمان شبکه ای متراکمی را در پلی اتیلن ایجاد کرد. نتایج آزمایش خزشی اثر EVA را در بهبود مقاومت خزشی و در نتیجه افزایش مقاومت پایداری پلی اتیلن را در دمای بالا نشان می دهد. در جدول 1 نتایج آزمایش خزشی آمده است. در دوزهای پایین نمونه ها در دمای 200°C در زمان کمتر از 15 min پاره شدند. لذا در جدول 1 تنها نتایج در دوزهای بالا آمده است. با محاسبه نرمی نمونه ها از رابطه $C = \epsilon / \sigma$ می توان وزن ملکولی بین اتصالات عرضی را از رابطه $M_c = 3\rho R T C$ بدست آورد که در جدول 2 . R ثابت گازها و ρ دانسیته پلیمر و T دمای مطلق می باشد. مشاهده می شود که با افزایش دوز دریافتی وزن ملکولی و یا تعداد واحدهای منومری بین اتصالات عرضی در پلی اتیلن خالص کاهش می یابد. به عبارت دیگر شبکه متراکم تری ایجاد می گردد. میزان تراکم شبکه در کوپلیمر EVA به مراتب بیشتر است به طوریکه مقدار M_c در دوز 240 kGy از 525 g/mol به 163 g/mol کاهش می یابد با افزودن ده درصد EVA به طور

اتیلن در اثر افزودن 30% کوپلیمر اتیلن-وینیل استات از 11.9 MPa به 15.2 MPa می رسد در صورتیکه با اعمال دوز پرتو 210kGy استحکام کششی به 20.88MPa می رسد. افزایش قابل ملاحظه استحکام کششی نشان دهنده سازگاری بالای پلی اتیلن و کوپلیمر اتیلن-وینیل استات در فاز آمرف می باشد. با افزایش بیشتر دوز استحکام کششی اندکی کاهش می یابد که به علت افزایش واکنش های شکست زنجیر ملکول های پلیمر می باشد.

نتیجه گیری

این مطالعه نشان می دهد که شبکه ای شدن پلی اتیلن در اثر تابش پرتو الکترونی با آلیاژ سازی آن با کوپلیمر اتیلن-وینیل استات تشدید می شود. همچنین به موازات افزایش تراکم شبکه ملکولی استحکام کششی افزایش می یابد. آلیاژها مقاومت خزشی بالاتری را در دمای 200°C نسبت به پلی اتیلن خالص از خود نشان می دهند که یک خاصیت مهم از نظر حافظه کشسانی می باشد. آلیاژها دارای دو دمای ذوب جداگانه متناظر با دمای ذوب پلیمرهای خالص سازنده آلیاژ می باشند. با ایجاد اتصالات عرضی با استفاده از پرتو الکترونی ساختمان مولکولی پلی اتیلن به شکل یک شبکه سه بعدی در می آید که با افزودن EVA شبکه متراکم تری حاصل می شود و به خصوص که با افزایش EVA به جهت افزایش فاز بی شکل خاصیت الاستومری به مراتب افزایش

می یابد. از طرفی آلیاژها مانند ترموپلاستیک ها دارای نقطه ذوب می باشند و نواحی کریستالی آنها در اثر تابش پرتو دست نخورده باقی می مانند. لذا این آلیاژها مانند ترموپلاستیک ها دارای نقطه ذوب بوده و در همان حال به جهت دارا بودن شبکه سه بعدی در فاز بی شکل خاصیت حافظه کشسانی بالایی هستند.

مراجع

1. Hoyle C.E. and Kinstle J.F., Radiation Curing of Polymeric Materials. American Chemical Society, Washington, DC., 1990.
2. Bhowmick A.K. and Stephens H. L., Handbook of Elastomers, Marcel Dekker Inc., 1999.
3. Datta S.K., Chaki T.K., Tikku V.K., Pradhan, N.Y. and Bhowmick A.K., Heat Shrinkage of Electron Beam Modified EVA, Radiat. Phys. Chem., Vol.50, 1997, pp 399-405.
4. Lopez M.A., Burillo G. and Charlesby, A., Studies on the Memory Effect in Polyethylene, Radiat. Phys. Chem. Vol.43, 1994, pp 227-231.
5. Dick J.S., Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance, Hanser Publishers, Munich, 2001.

جدول 1- کرنش خزشی پلی اتیلن، EVA و آلیاژ آنها در 200°C و تنش $\sigma=30$ MPa در 15 min

دوز پرتو الکترونی kGy	میزان کرنش خزشی ϵ برای پلی اتیلن	میزان کرنش خزشی ϵ برای پلی اتیلن با ده درصد EVA	میزان کرنش خزشی ϵ برای EVA
210	1.85	1.80	0.55
240	1.45	1.20	0.45

جدول 2- وزن ملکولی بین اتصالات عرضی Mc در پلی اتیلن، EVA و آلیاژ آنها

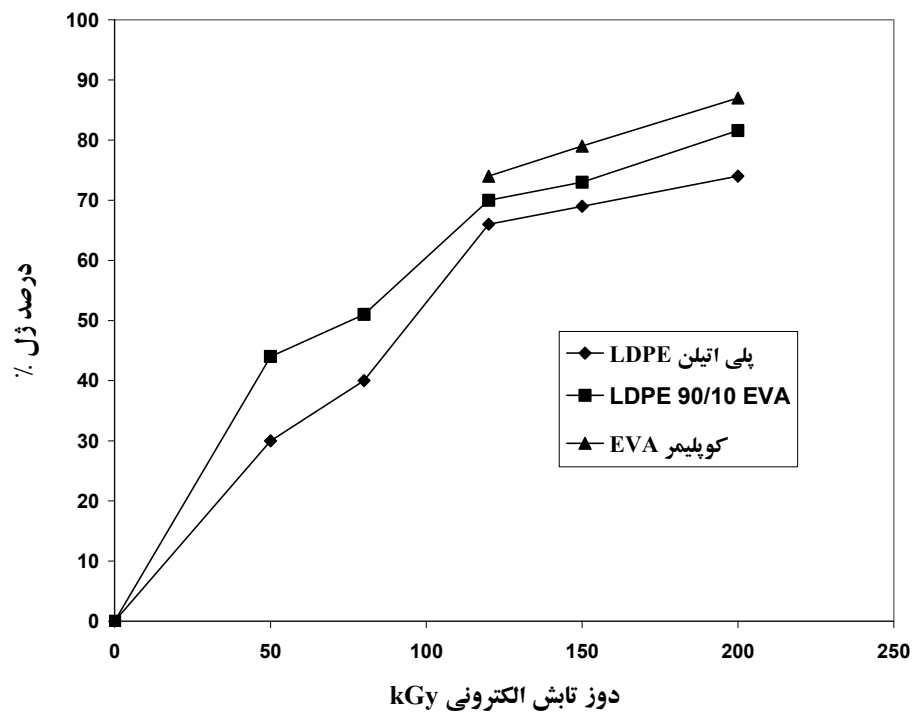
دوز پرتو الکترونی kGy	وزن ملکولی بین اتصالات عرضی (Mc) برای پلی اتیلن (g/mol)	وزن ملکولی بین اتصالات عرضی (Mc) برای پلی اتیلن با ده درصد EVA (g/mol)	وزن ملکولی بین اتصالات عرضی (Mc) برای EVA (g/mol)
210	670	652	199
240	525	434	163

جدول 3- آنتالپی ذوب پلی اتیلن، EVA و آلیاژ آنها

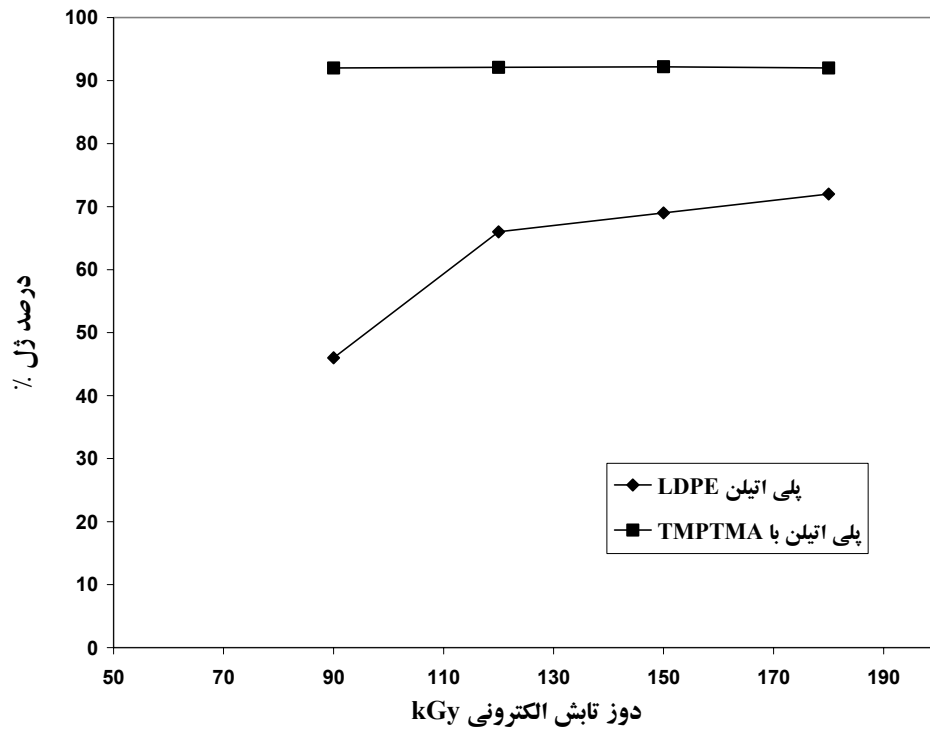
دوز پرتو الکترونی kGy	آنتالپی ذوب برای پلی اتیلن J/g	آنتالپی ذوب برای پلی اتیلن با ده درصد EVA J/g	آنتالپی ذوب برای EVA J/g
0	103.7	101	43.0
50	102.5	98	42.0
100	102.7	100	42.0
150	102.9	97	42.6
200	103.0	101	43.0

جدول 4- دمای ذوب پلی اتیلن، EVA و آلیاژ آنها

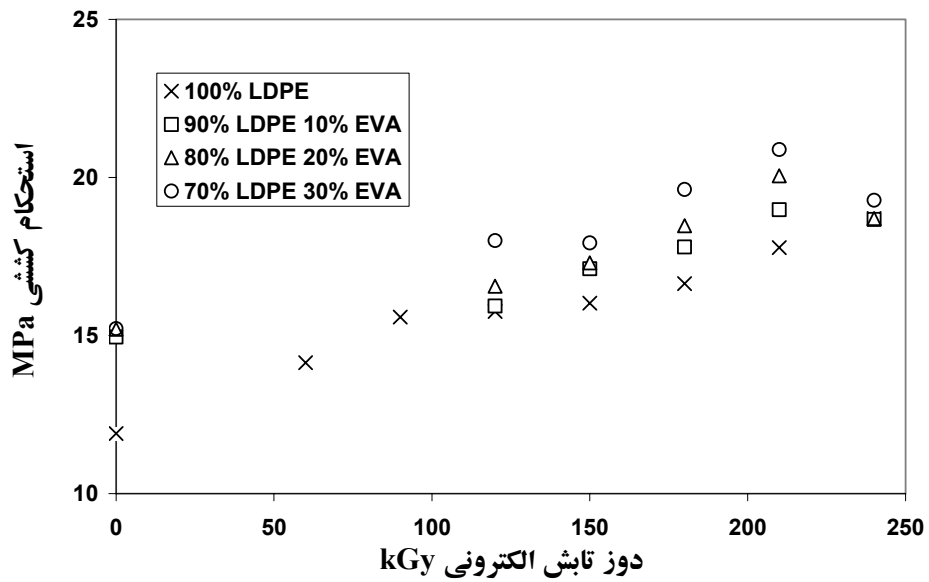
دوز پرتو الکترونی kGy	دمای ذوب برای پلی اتیلن °C	دمای ذوب برای پلی اتیلن با ده درصد EVA °C	دمای ذوب برای EVA °C
0	111.0	111.0	85.6
50	110.8	110.5	85.0
100	110.2	110.1	85.0
150	110.3	109.5	83.5
200	110.1	110.0	83.0



شکل 1- تغییرات درصد ژل با دوز دریافتی برای پلی اتیلن، EVA و آلیاژ آنها



شکل 2- اثر TMPTMA در میزان ژل



شکل 3: تغییرات استحکام کششی پلی اتیلن و آلیاژ آن با دوز پرتو الکترونی