

ایجاد ساختار بلوری بتا در پلی پروپیلن تصادفی به کمک جوانه‌زای بر پایه پیملیک اسید: نقش روش افزودن جوانه‌زا و حضور پلی پروپیلن ایزوتکتیک در ترکیب

حامد قربانی* و رضا باقری

دانشکده مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۸/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۹/۵)

<https://doi.org/10.47176/jame.44.1.1091>

چکیده: کوپلیمر پلی پروپیلن تصادفی در مقایسه با کوپلیمر بلوکی از چقرمگی و مقاومت به ضربه پایین‌تری برخوردار است و این نقیصه محدودیت‌هایی را در استفاده از این پلیمر در برخی کاربردها من جمله در صنعت لوله ایجاد می‌نماید. ایجاد ساختار بلوری بتا در پلی پروپیلن تصادفی به کمک افزودن جوانه‌زا یک روش شناخته شده برای حل این نقطه ضعف است. در این پژوهش برای ایجاد ساختار بلوری، از دو نوع جوانه‌زا استفاده شد: جوانه‌زای پیملیک اسید پیش-سنتز شده و سنتز در جای پیملیک اسید حین فراورشی (۲/۰ درصد وزنی). همچنین برای افزایش بازده جوانه‌زایی، از افزودن پلی پروپیلن ایزوتکتیک به میزان ۴ درصد وزنی استفاده شد. هدف مقایسه میزان اثرگذاری پلی پروپیلن ایزوتکتیک در کنار دو نوع جوانه‌زا است. نمونه‌های مورد نیاز برای انجام آزمون‌ها از روش قالب‌گیری فشاری تولید شدند. ارزیابی ساختار بلوری توسط روش‌های گرماسنجی تفاضلی روبشی و پراش پرتو ایکس انجام گرفت. همچنین برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها از میکروسکوپ نوری عبوری بهره گرفته شد. آزمون‌های کشش و ضربه نیز برای بررسی رفتار مکانیکی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به آزمون‌های گرماسنجی تفاضلی روبشی و پراش پرتو ایکس مشاهده شد که نمونه ساخته شده با افزودن ۴ درصد پلی پروپیلن ایزوتکتیک بیش‌ترین مقدار فاز بتا (۶۷ و ۷۲ درصد به ترتیب در هر آزمون) را دارد. تصاویر میکروسکوپی نیز به وضوح ریزشدن ساختار در اثر ایجاد فاز بتا را نشان داد. همچنین با توجه به هدف پژوهش برای نمونه ذکر شده چقرمگی نسبت به نمونه خالص، افزایش ۱۰۰ درصدی از خود نشان داد.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن تصادفی، جوانه‌زای پیملیک اسید، پلی پروپیلن ایزوتکتیک.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hamedghorbani9966@gmail.com

Creation of Beta Crystal Structure in Random Polypropylene with the Help of Pimelic Acid-Based Nucleator: the Role of Nucleator Addition Method and the Presence of Isotactic Polypropylene in the Composition

H. Ghorbani* and R. Bagheri

Department of Materials Science and Engineering, Sharif University of Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

Compared to block copolymer, random polypropylene copolymer has lower toughness and impact resistance. This defect creates limitations in the use of this polymer in some applications such as pipe industry. Creating a beta crystal structure in random polypropylene with the help of nucleating agent is a well-known method to solve this problem. In this research, two types of nucleating agent were used to create a crystal structure, namely pre-synthesized pimelic acid nucleating agent and in-situ synthesis of pimelic acid during processing (0.2% by weight). Also, 4 wt.% isotactic polypropylene was added to increase the efficiency of nucleation. The goal was to compare the effectiveness of isotactic polypropylene with two types of nucleating agents. The samples needed for the tests were produced by compression molding method. Crystal structure evaluation was done by differential scanning calorimetry and X-ray diffraction methods. A transmission optical microscope was employed to examine the microstructure of the samples. Tensile and impact tests were performed to examine the mechanical behavior of the samples. According to the differential scanning calorimetry and X-ray diffraction tests, it was observed that the sample made by adding 4 wt. % isotactic polypropylene has the highest amount of beta phase (67 and 72% in each test, respectively). Microscopic images also clearly showed the collapse of the structure due to the increase in beta phase. Also, according to the purpose of the research, the aforementioned sample revealed a 100% increase in toughness compared to the pure sample.

Keywords: Random Polypropylene, Pimelic Acid Nucleating Agent, Isotactic Polypropylene.

۱- مقدمه

پلی پروپیلن^۱ یکی از پرکاربردترین پلیمرهای گرمانرم در صنایع مختلف به شمار می‌رود. پلی پروپیلن در طیف وسیعی از کاربردها، از بسته‌بندی و محصولات مصرفی تا قطعات خودرویی و لوازم خانگی، مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱). پلی پروپیلن در دو شاخه اصلی هموپلیمر و کوپلیمر تولید می‌شود. هموپلیمر PP شامل زنجیره‌ای از واحدهای تکرار شونده پروپیلن است، در حالی که کوپلیمرهای PP شامل ترکیبی از پروپیلن با سایر مونومرها مانند اتیلن می‌باشند (۲). کوپلیمرهای PP به دو دسته اصلی تقسیم می‌شوند: کوپلیمرهای بلوکی^۲ و کوپلیمرهای تصادفی^۳ (۳). کوپلیمر پلی پروپیلن تصادفی در مقایسه با کوپلیمر پلی پروپیلن بلوکی از چقرمگی و مقاومت به ضربه پایین تری برخوردار است و این نقیصه محدودیت‌هایی را در استفاده از این پلیمر در برخی کاربردها من جمله در صنعت لوله ایجاد می‌نماید. ایجاد ساختار بلوری بتا

در پلی پروپیلن تصادفی به کمک افزودن جوانه‌زا یک روش شناخته شده برای حل این نقطه ضعف است (۴).

پلی پروپیلن دارای سه فاز بلوری اصلی است: فاز آلفا، فاز بتا^۴ و فاز گاما. آلفا که پایدارترین فاز بلوری است، معمولاً در فرایندهای پلیمریزاسیون به صورت طبیعی تشکیل می‌شود. فاز بتا که نسبت به فاز آلفا دارای چقرمگی بیش تری است، کمتر دیده می‌شود و معمولاً با افزودن جوانه‌زاهای خاص یا تحت شرایط خاص به وجود می‌آید (۲). فاز گاما نیز نادر است و معمولاً در حضور عوامل خاص و تحت شرایط خاص حرارتی ایجاد می‌شود (۳ و ۵).

همان‌طور که بیان شد یکی از روش‌های مؤثر برای افزایش درصد فاز β در پلی پروپیلن، استفاده از جوانه‌زاهای فاز بتا است (۶). پیملیک اسید یک دی‌کربوکسیلیک اسید است که با ایجاد مکان‌های جوانه‌زنی ناهمگن، فرایند بلورینگی را تسهیل می‌کند. این نقاط هسته‌ای به‌عنوان مراکز برای شروع فرایند بلورینگی

عمل می‌کنند و منجر به تشکیل ساختارهای منظم‌تر می‌شوند. استفاده از پیملیک اسید باعث افزایش درجه بلورینگی پلی پروپیلن می‌شود و این امر منجر به افزایش استحکام و مقاومت حرارتی می‌گردد (۷ و ۸). همچنین افزایش درصد فاز β در پلی پروپیلن می‌تواند منجر به بهبود استحکام ضربه‌ای و افزایش چقرمگی آن شود که این ویژگی‌ها برای کاربردهای خاصی مانند صنایع لوله و خودروسازی بسیار مطلوب است (۹).

یکی از روش‌های رایج و صنعتی افزودن جوانه‌زا به زمینه پلیمری روش مستریج^۵ است. مستریج یک ترکیب غلیظ از مواد افزودنی (مانند جوانه‌زاها) در یک زمینه پلیمری است. معمولاً این زمینه از جنس پلی پروپیلن پایه است تا سازگاری بین مستریج و پلی پروپیلن اصلی به حداکثر برسد. مستریج آماده شده به پلی پروپیلن پایه اضافه می‌شود. این مرحله در یک دستگاه اکسترودر انجام می‌شود. در این مرحله، مستریج با پلی پروپیلن مذاب مخلوط می‌شود تا جوانه‌زاها به‌طور یکنواخت در سراسر زمینه پلی پروپیلن پراکنده شوند. این فرآیند معمولاً تحت دمای بالا انجام می‌شود تا مخلوط همگنی حاصل شود. مستریج‌ها به‌صورت گرانول‌های کوچکی تولید می‌شوند که به راحتی با پلی پروپیلن پایه مخلوط می‌شوند (۱۰). روش دیگر روش سنتز در جای جوانه‌زا است که بدین منظور پیش ماده‌های جوانه‌زا به همراه زمینه پلیمری وارد اکسترودر شده و سنتز جوانه‌زا حین فراورش انجام می‌شود (۱۱).

در پژوهشی ژائو و همکاران (۱۲)، به تأثیر نحوه افزودن جوانه‌زا بر عملکرد جوانه‌زایی در پلی پروپیلن پرداخته‌اند. در این پژوهش، از دو روش مختلف برای افزودن عامل جوانه‌زا $ZnAA$ (۶) استفاده شده است: روش پیش‌سنتز و روش سنتز درجا. در روش سنتز درجا، ذرات $ZnAA$ به تدریج از سطح ذرات ZnO جدا شده و در زمینه پلی پروپیلن به‌صورت یکنواخت پراکنده می‌شوند. این پراکنندگی بهتر و اندازه کوچک‌تر ذرات، بهره‌وری جوانه‌زایی بالاتری را به همراه داشت.

علاوه بر افزودن جوانه‌زا، روش‌های دیگری برای افزایش فاز بتا در پلی پروپیلن وجود دارد که در کنار جوانه‌زا می‌توانند اثر هم‌افزایی داشته باشند. یکی از این افزودنی‌ها پلی پروپیلن ایزوتکتیک^۷ است (۴). پلی پروپیلن ایزوتکتیک به دلیل ساختار بلوری منظم خود، به‌طور طبیعی تمایلی به تشکیل فاز β ندارد. با این حال، حضور iPP در ترکیب با PPR می‌تواند تأثیرات قابل‌توجهی بر جوانه‌زایی فاز β داشته باشد. افزودن iPP به PPR می‌تواند به‌عنوان یک عامل مؤثر در کنترل جوانه‌زایی و رشد بلورهای β در پلی پروپیلن تصادفی عمل کند. برخی مطالعات نشان داده‌اند که ترکیب iPP با PPR می‌تواند با تغییر در انرژی سطحی و فراهم آوردن هسته‌های بلورینگی بیشتر، به تشکیل فاز β کمک کند. یکی از مهم‌ترین عوامل در تشکیل فاز β در حضور iPP ، استفاده از جوانه‌زاهای خاص است. جوانه‌زاهایی مانند پیملیک اسید می‌توانند با کاهش انرژی آزاد تشکیل فاز β ، به جوانه‌زایی این فاز کمک کنند (۱۳). برای مثال وانگ و همکاران (۱۴)، به این نتیجه رسیدند که جوانه‌زای بتا به دلیل ساختار تصادفی پلیمر PPR به‌تنهایی و به‌طور مستقیم نمی‌تواند مقادیر زیادی کریستال بتا را به‌دست آورد آن‌ها در مطالعه خود نشان دادند افزودن مقدار کمی پلی پروپیلن ایزوتکتیک باعث بهبود چشمگیر جوانه‌زایی می‌شود. آن‌ها نشان دادند که با افزودن جوانه‌زای تجاری TMB-5 تنها ۲۹/۷ درصد وزنی فاز بتا ایجاد می‌شود اما با افزودن ۳۰ درصد وزنی iPP این مقدار به حدود ۹۳ درصد رسید. همچنین در پژوهشی دیگر لو و همکاران (۱۵)، نشان دادند افزودن iPP علاوه بر اثرگذاری روی مقدار جوانه‌زایی متعاقباً روی خواص مکانیکی PPR نیز تأثیر می‌گذارد. در این پژوهش ابتدا با افزودن جوانه‌زای WBG مشاهده شد مقدار بتای ایجاد شده ۳۶ درصد وزنی است اما پس از استفاده از ۳۰ درصد وزنی iPP ، مقدار فاز بتا به ۹۲ درصد وزنی رسید. همچنین در قسمت خواص مکانیکی و به‌خصوص چقرمگی مشاهده شد این مؤلفه از مقدار 22 KJ/m^2 برای نمونه خالص به 30 KJ/m^2 برای نمونه جوانه‌زایی شده و برای نمونه حاوی جوانه‌زا و iPP به 42 KJ/m^2 رسید.

مانندی به دست آمد که برای حذف حلال، ابتدا فیلتراسیون خلأ انجام شد و سپس ماده جامد فیلتر شده در آن خلأ و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد تا ثابت شدن وزن نمونه خشک گردید. نمونه حاصل از این مخلوط به‌طور دستی آسیاب شد و به‌صورت پودری سفیدرنگ درآمد و در ادامه برای کاهش و همگن‌سازی اندازه ذرات نمونه در آسیاب گلوله‌ای همراه با ظرف از جنس تفلون و گلوله‌های آلومینایی قرار گرفت.

۲-۲- روش تحقیق

به‌منظور بررسی و مقایسه اثرگذاری iPP روی جوانه‌زایی فاز بتا در کوپلیمر تصادفی پلی‌پروپیلن، با استفاده از جوانه‌زایی از پیش - سنتز شده و سنتز درجای جوانه‌زا، ۵ نمونه ساخته شد که باتوجه به جدول (۱) مشخصات و هدف ساخت نمونه‌ها مشخص شده است.

نمونه N، نمونه خالص PPR است که به‌عنوان نمونه کنترل ساخته شد. نمونه‌های Sβ و Iβ به‌منظور مقایسه عملکرد جوانه‌زایی دو نوع جوانه‌زایی پیش سنتز شده و سنتز درجا روی PPR ساخته شدند. با هدف بررسی تأثیر افزودن iPP از افزودن ۴ درصد وزنی iPP به دو نوع جوانه‌زا بهره گرفته شد و نمونه‌های Iβ/I4 و Sβ/I4 ساخته شد که طرح‌واره روند ساخت دو نمونه آخر در شکل (۱) آورده شده است. مقدار جوانه‌زا در همه نمونه ثابت و ۰/۲ درصد وزنی است.

به‌منظور ساخت نمونه‌ها از اکسترودر دوپیچه همسوگرد SHJ20 ساخت Nanjing Giant Machinery CO با نسبت طول به قطر ۳۲ و قطر ماریچ ۲۰mm و مؤلفه‌های دمایی جدول (۲)، استفاده شد. همچنین پس از خروج رشته‌ها از اکسترودر، رشته‌ها در آب، خنک شدند و سپس با دستگاه گرانول‌ساز به‌صورت گرانول در آمدند. پس از خروج رشته‌ها و گرانول‌سازی، نمونه‌ها قالب‌گیری فشاری شدند. قالب‌گیری فشاری با استفاده از دستگاه پرس گرم SANTAM انجام شد. به این منظور نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد در دستگاه پیش‌گرم شدند سپس در همان دما، فشار

باتوجه به موارد بیان شده در پژوهش‌های پیشین، سنتز درجای جوانه‌زا بهره‌وری بالاتری را نسبت به حالت سنتز شده از خود نشان داد. از طرفی مشاهده شد که در همه پژوهش‌های صورت‌گرفته، تأثیر مطلوب و محسوس افزودن iPP در کنار جوانه‌زایی پیش - سنتز شده بررسی شده است. با توجه به اینکه مقایسه میان دو روش افزودن جوانه‌زا برای پیملیک اسید انجام نگرفته است در این پژوهش سعی خواهد شد ابتدا تفاوت اثرگذاری پیملیک اسید سنتز شده توسط گروه فعلی با سنتز درجای این جوانه‌زا بر روی پلیمر زمینه (PPR) بررسی شود. در ادامه با توجه به وجود خلأ و عدم تحقیق در مورد استفاده از iPP در کنار روش سنتز درجا، به بررسی تفاوت اثرگذاری iPP روی جوانه‌زایی هر دو نمونه جوانه‌زا پرداخته می‌شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

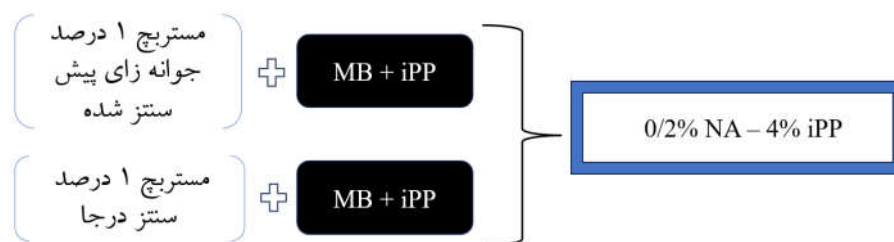
در ساخت نمونه‌ها از پلی‌پروپیلن تصادفی گرید MR230C پتروشیمی مارون (جریان‌پذیری ۰/۳ گرم بر ده دقیقه) به‌عنوان پلیمر پایه و پلی‌پروپیلن ایزوتکتیک گرید T30S از پتروشیمی جم (جریان‌پذیری ۶/۵ گرم بر ده دقیقه) برای افزایش میزان جوانه‌زایی استفاده شد. برای سنتز جوانه‌زایی کلسیم پیملات نیز از پیش‌ماده‌های آن یعنی پیملیک اسید و کلسیم هیدروکسید استفاده شد. همچنین برای جلوگیری از تخریب نمونه‌ها در حین فراورش از دو آنتی‌اکسیدان Irganox و Irganosx 168 و 1010 ساخت شرکت BASF استفاده شد.

در سنتز جوانه‌زایی کلسیم پیملات، مقدار استوکیومتری از پیش‌ماده‌های کلسیم هیدروکسید و اسید پیملیک اسید برای سنتز جوانه‌زا استفاده شد. محاسبات مربوطه طبق واکنش رابطه (۱) انجام شد (۱۶).

$$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq}) + \text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_7\text{H}_{10}\text{CaO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} \quad (1)$$
مخلوط حاصل از انحلال دو پیش‌ماده در آب، در حین اختلاط به دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد رسید و به مدت یک ساعت در این دما نگه داشته شد. در انتهای این مرحله، مخلوط دوغاب

جدول ۱- مشخصات نمونه‌های ساخته شده و هدف ساخت

شماره	کد نمونه	جوانه‌زا (درصد وزنی)	iPP (درصد وزنی)	مستریج	هدف
۱	N	۰	۰	-	کنترل
۲	Sβ	۰/۲	۰	مستریج ۱ درصد جوانه‌زا بر	مقایسه دو روش افزودن
۳	Iβ	۰/۲	۰		
۴	Sβ/I4	۰/۲	۴	پایه PPR	تأثیر iPP روی جوانه‌زایی
۵	Iβ/I4	۰/۲	۴		



شکل ۱- شماتیک روند ساخت نمونه‌های شماره ۴ و ۵.

ذوب، متبلور و مجدداً ذوب شدند:

۱- گرمایش نمونه‌ها از دمای ۴۰ تا ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد با

نرخ ۱۰ °C/min و نگهداری در این دما به مدت ۵ دقیقه؛

۲- سرمایش نمونه‌ها از دمای ۱۸۰ تا ۴۰ با نرخ ۱۰ °C/min و

نگهداری در این دما به مدت ۱۰ دقیقه؛

۳- گرمایش مجدد نمونه‌ها از دمای ۴۰ تا ۱۸۰ درجه

سانتی‌گراد با نرخ ۱۰ °C/min.

میزان بلورینگی نمونه‌ها در تبلور غیر هم‌دما از رابطه (۲)

محاسبه شد (۱۷):

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H^0} \times 100 \quad (2)$$

x_c میزان بلورینگی کل، ΔH_m مجموع انتالپی ذوب فاز آلفا و بتا

از نمودار ذوب در مسیر گرمایش اول یا مسیر گرمایش دوم

گرمایش و ΔH^0 انتالپی ذوب برای نمونه صددرصد بلورینه

است که در پلی پروپیلن برابر با ۲۰۹ J/g است.

همچنین، برای محاسبه مقدار فاز بتای نمونه با استفاده از

نمودارهای DSC از رابطه (۳) استفاده شد (۱۷):

جدول ۲- مؤلفه‌های دمایی اکسترودر برای نمونه‌ها

نرخ خوراک‌دهی (Hz)	دور پیچ (Hz)	پروفیل دمایی (°C)			
		۴	۳	۲	۱
۱۵	۱۲	۲۱۵	۲۲۰	۲۲۰	۲۱۰

۲۰۰ bar را به مدت ۲ دقیقه تجربه کردند و در انتها در دمای محیط به مدت ۱۵ دقیقه سرد شدند.

۲-۳- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

۲-۳-۱- آزمون گرماسنجی تفاضلی روبشی^۸

به منظور بررسی تحولات بلورینگی و ذوب، مقدار بلورینگی

نمونه‌ها و محاسبه درصد فازها، آزمون گرماسنجی تفاضلی

رویشی به کمک دستگاه TA-Q100 و مطابق استاندارد ASTM

D3418-03 انجام شد. قبل از انجام آزمون دستگاه با نمونه

استاندارد ایندیوم کالیبره شد. نمونه‌های مورد آزمایش همگی

دارای جرم ۴-۶ mg بودند و در ظرف‌های آلومینیومی مطابق

برنامه حرارتی زیر و طبق مسیرهای سه‌گانه در اتمسفر نیتروژن

۲-۳-۴- آزمون‌های مکانیکی

الف) آزمون کشش

نمونه‌های آزمون کشش مطابق استاندارد ISO 527 با ابعاد (برحسب میلی‌متر) گزارش شده در شکل (۲) تهیه شدند و مورد آزمون قرار گرفتند. برای انجام آزمون کشش از دستگاه Hounsfield مدل H10KS استفاده شد. سرعت اعمال کشش به نمونه‌ها ۵۰ mm/min بود. لازم به ذکر است برای ثبت مدول الاستیک، اندازه‌گیری‌ها از کرنش ۰/۰۲۵ انجام شد. مقادیر گزارش شده برای هر نمونه حاصل میانگین از سه تکرار است.

ب) آزمون ضربه

نمونه‌های آزمون ضربه شارپی مطابق استاندارد ISO 179 با ابعاد (برحسب میلی‌متر) گزارش شده در شکل (۳) تهیه شدند و با استفاده از دستگاه آزمون ضربه SANTAM و همچنین وزنه ۱J شکستند. استحکام ضربه برای نمونه‌ها در دمای محیط (۲۵ °C) اندازه‌گیری شد. مقادیر گزارش شده برای هر نمونه حاصل میانگین سه تکرار است.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- ساختار بلوری

باتوجه به نتایج استخراج شده آزمون DSC در شکل (۴)، مشاهده می‌شود جوانه‌زای سنتز شده به‌خوبی عمل کرده و مقدار ۶۲ درصد فاز بتا در نمونه خالص به‌وجود آورده است که این مقدار برای جوانه‌زای با سنتز درجا نیز همین مقدار است و طبق جدول (۳)، تفاوت این دو نوع جوانه‌زا در بلورینگی کل دو نمونه است. به این صورت که نمونه حاوی جوانه‌زای سنتزی ۳۱ درصد فاز بلوری دارد اما نمونه ساخته شده توسط سنتز درجای پیملیک اسید حاوی ۳۵ درصد فاز بلوری است که این مورد را می‌توان به جوانه‌زایی ناخواسته فاز آلفا در این روش مرتبط دانست. بنابراین در روش درجا به‌دلیل استفاده از پیش‌ماده‌های جوانه‌زا هر کدام از آن‌ها نیز به‌طور جداگانه

$$\beta_C = \frac{X_\beta}{X_\beta + X_\alpha} \times 100 = \frac{\frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta^\circ}}{\frac{\Delta H_\alpha}{\Delta H_\alpha^\circ} + \frac{\Delta H_\beta}{\Delta H_\beta^\circ}} \times 100 \quad (3)$$

به ترتیب درصد بلورینگی فاز آلفا و بتا را نشان می‌دهند. X_β و X_α به ترتیب مقدار انتالپی ذوب فاز آلفا و بتا بر پایه سطح زیر نمودار در مسیر گرمایش در DSC هستند و ΔH_β° و ΔH_α° نیز به ترتیب با مقادیر ۱۷۷ و ۱۶۸/۵ ژول بر گرم، انتالپی ذوب استاندارد فاز آلفا و بتا هستند.

۲-۳-۲- آزمون پراش پرتو ایکس^۹

برای تعیین و تشخیص نوع فازهای تشکیل شده، نمونه‌ها تحت این آزمون با اشعه Cu K α با طول موج ۱/۵۴ Å، اندازه گام ۱° 2 θ قرار گرفتند. دمای آزمایش هم‌دمای محیط (۲۵°C) بود.

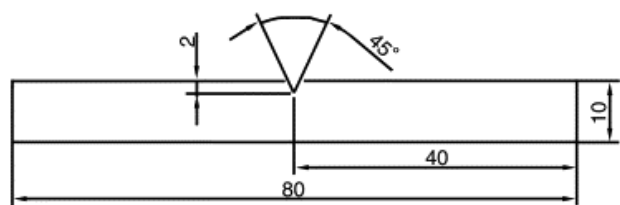
همچنین به‌منظور به‌دست‌آوردن مقدار فاز بتای تشکیل شده از رابطه (۴) و پارامتر K_β استفاده شد (۱۸).

$$K_\beta = \frac{A_{\beta(300)}}{A_{\beta(300)} + A_{\alpha(110)} + A_{\alpha(040)} + A_{\alpha(130)}} \quad (4)$$

A سطح زیر قله مربوط به هر فاز در نمودار است. با توجه به الگوهای پراش پرتو ایکس برای فاز آلفا، سه قله (۱۱۰)، (۰۴۰) و (۱۳۰) و برای فاز بتا قله (۳۰۰) موجود است.

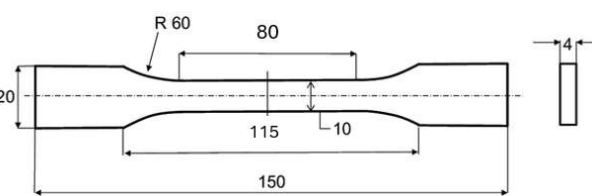
۲-۳-۳- میکروسکوپ نوری عبوری^{۱۱}

برای مشاهده مورفولوژی اسفروولایت‌ها از میکروسکوپ OLYMPUS BX51 در حالت پلاریزه و عبوری با بزرگ‌نمایی ۵۰x استفاده شد. در بخش آماده‌سازی نمونه، از سطح نمونه، حدود ۲ میلی‌گرم جدا گردید و بین دو لام شیشه‌ای و توسط هیتر آزمایشگاهی فیلم‌هایی با ضخامت ۵۰ میکرون تهیه شد. چهار سمت لام‌های شیشه‌ای گیره زده شد و بلافاصله پس از ذوب شدن نمونه و پرس شدن آن، نمونه‌های ساندویچ شده در بین دو لام در آن دمای ۱۳۰°C به مدت ۴ ساعت قرار گرفتند و سپس با خاموش کردن آن به آرامی سرد شدند.

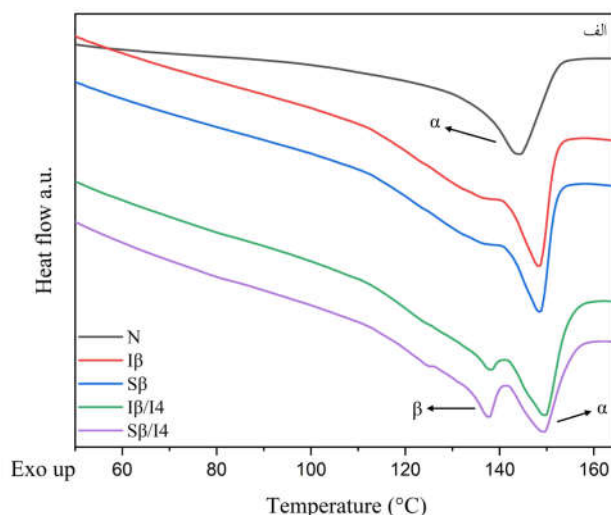
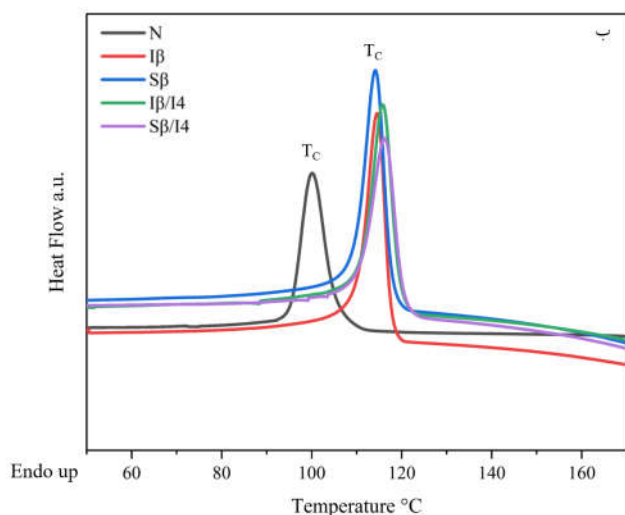


Thickness = 4 mm

شکل ۳- نمونه استاندارد ISO 179 برای آزمون ضربه شارپی (۲۰).



شکل ۲- ابعاد نمونه استاندارد ISO 527 (۱۹).



شکل ۴- نمودارهای DSC: الف) مسیر دوم گرمایش ب) سرمایش.

جدول ۳- داده‌های استخراج شده از آزمون DSC

سرمایش		مسیر دوم گرمایش						نمونه
T _c (°C)	T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _β (J/g)	ΔH _α (J/g)	X _c (%)	β _c (%)	
۱۰۰/۲	-	۱۴۴/۴	۴۹	۰	۴۹	۲۳	۰	N
۱۱۴/۶	۱۴۰/۶	۱۴۸/۲	۷۴	۴۴	۳۰	۳۵	۶۲	Iβ
۱۱۴/۳	۱۴۱	۱۴۹/۲	۶۵	۳۹	۲۶	۳۱	۶۲	Sβ
۱۱۶/۳	۱۳۸/۳	۱۵۰	۷۹	۴۷	۳۲	۳۸	۶۲	Iβ/14
۱۱۹/۱	۱۳۸	۱۴۹/۴	۷۰	۴۶	۲۵	۳۴	۶۷	Sβ/14

برای نمونه Iβ/14 با افزودن ۴ درصد وزنی iPP مقدار فاز بتای تشکیل شده تغییری نکرده و به نظر می‌رسد استفاده از iPP در این نمونه تأثیری روی مقدار فاز بلوری نداشته است که با توجه به شرایط اکسترودر و زمان ماند کم ماده در آن مربوط دانست به این گونه که در زمان کم به‌طور هم‌زمان پیش‌ماده‌ها و iPP نمی‌توانند به‌خوبی عملکرد مثبت و هم‌افزایی از خود نشان

عملکردی دارند و هم‌زمان با ایجاد ساختار بتای بیشتر، فاز آلفا نیز تشکیل داده‌اند که این امر موجب ثابت ماندن مقدار بتا و افزایش میزان بلورینگی کل در مقایسه با روش پیش سنتز شده می‌شود. در گام دوم با افزودن ۴ درصد وزنی iPP به همان مسترچ‌ها مشاهده می‌شود مقدار بتای بیشتری تشکیل شده و این فاز در نمونه Sβ/14 به حدود ۶۷ درصد رسیده است اما

جدول ۴- داده‌های استخراج شده از آزمون XRD

نمونه	K_{β}
N	۰
iP β	۰/۵۹
S β	۰/۶۰
iP/I4	۰/۶۵
S β /I4	۰/۷۲

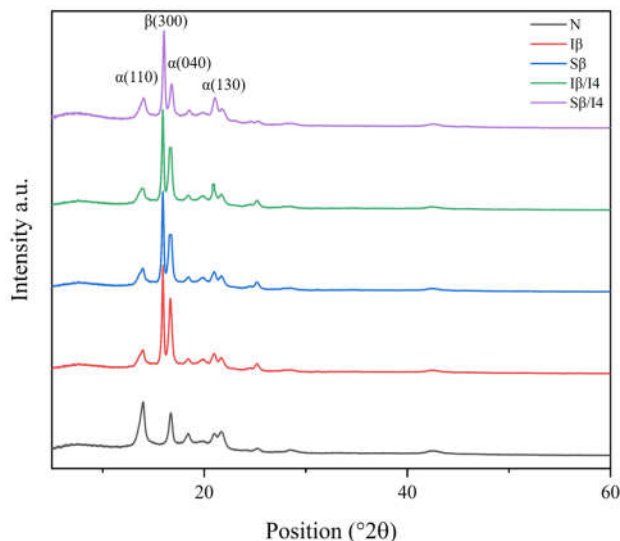
با توجه به ریزتر بودن ساختار فاز بتا در مقایسه با ساختار آلفا و با توجه به نتایج آزمون‌های قبلی به وضوح می‌توان ریزشدن اسفرولیت‌ها را به ایجاد فاز بتا نسبت داد که نتیجه آن در بهبود خواص مکانیکی مخصوصاً استحکام ضربه مشاهده خواهد شد.

۳-۳- خواص مکانیکی

باتوجه به تغییرات ایجاد شده در ساختار بلوری نمونه‌ها در اثر افزودن جوانه‌زای پیملیک اسید و iPP انتظار می‌رود خواص مکانیکی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه خالص تفاوت‌های مطلوبی را نشان دهد. از نتایج آزمون کشش و باتوجه به شکل (۷) مشاهده می‌شود تنش تسلیم نمونه‌ها در مقایسه با نمونه خالص افت محسوسی نداشته و علت این مورد نزدیک بودن تنش تسلیم فاز آلفا و بتا به یکدیگر است از طرفی iPP ذاتاً در مقایسه با PPR استحکام بالاتری دارد و همین امر موجب جلوگیری از کاهش تنش تسلیم نمونه‌ها در اثر جوانه‌زایی فاز بتا می‌شود.

نتایج به دست آمده از آزمون کشش برای مقادیر مدول الاستیک نمونه‌ها که در شکل (۸) آمده است، نشان می‌دهد مطابق انتظار از آنجایی که فاز بتا نسبت به فاز آلفا مدول کم‌تری دارد، مدول حاصل از نمونه‌های جوانه‌زایی شده مقادیر کم‌تری نسبت به نمونه خالص است اما این کاهش مدول به واسطه افزودن iPP که مدول بالاتری به نسبت زمینه PPR دارد، مقدار محسوسی نیست.

مهم‌ترین هدف این پژوهش از جوانه‌زایی و بهبود ساختار بلوری، افزایش استحکام ضربه و چقرمگی نمونه‌ها بود. باتوجه به شکل (۹) و نتایج حاصل از آزمون ضربه شارپی



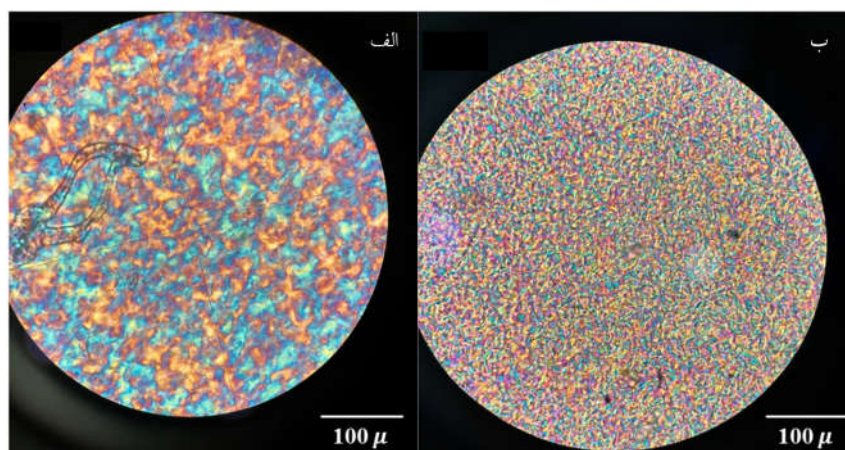
شکل ۵- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها.

دهند. در مورد نمونه S β /I4 نیز می‌توان گفت iPP به خوبی در نقش مکان‌های هسته‌زنی ظاهر شده است و انرژی آزاد تشکیل فاز بتا در این نمونه را کاهش داده است.

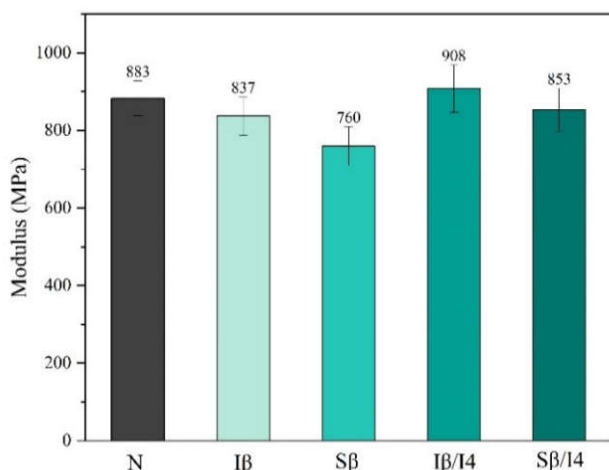
همچنین باتوجه به داده‌ها مشاهده می‌شود در همه نمونه‌ها با ایجاد ساختار بلوری بتا، دمای تبلور نسبت به نمونه خالص که تنها حاوی بلورهای آلفا است افزایش چشمگیری داشته است. باتوجه به شکل (۵)، مشاهده می‌شود با ایجاد ساختار بلوری بتا در نمونه‌ها توسط پیملیک اسید و iPP، یک قلّه تیز بتا در حدود زاویه ۱۶ درجه به وجود آورده است که باتوجه به جدول (۴) و مقادیر K_{β} مشاهده می‌شود در اینجا نیز همانند آزمون DSC افزودن iPP بهترین عملکرد خود را در کنار جوانه‌زای سنتز شده داشته است و حدود ۰/۷۲ ساختار بلوری را بتا تشکیل داده است.

۳-۲- مورفولوژی

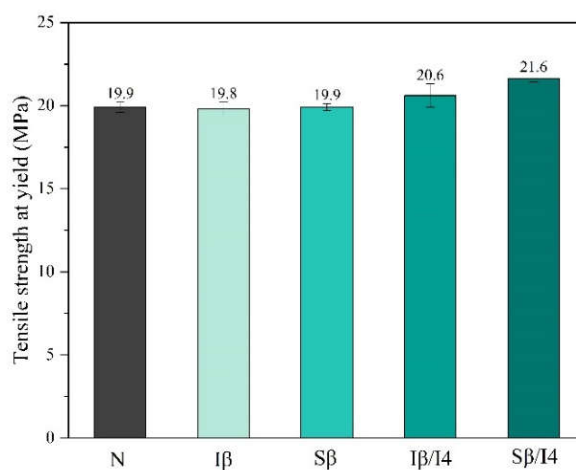
با توجه به این موضوع که بلورینگی، سبب ریزشدن اسفرولیت‌ها و مورفولوژی می‌شود با استفاده از میکروسکوپ نوری عبوری و طبق شرایطی که بیان شد از دو نمونه خالص و نمونه بلورینه که دارای ۶۷ درصد فاز بتا است تصاویری تهیه شد که در شکل (۶) آورده شده است.



شکل ۶- تصویر میکروسکوپی نوری عبوری: الف- نمونه خالص ب- نمونه بلورینه.

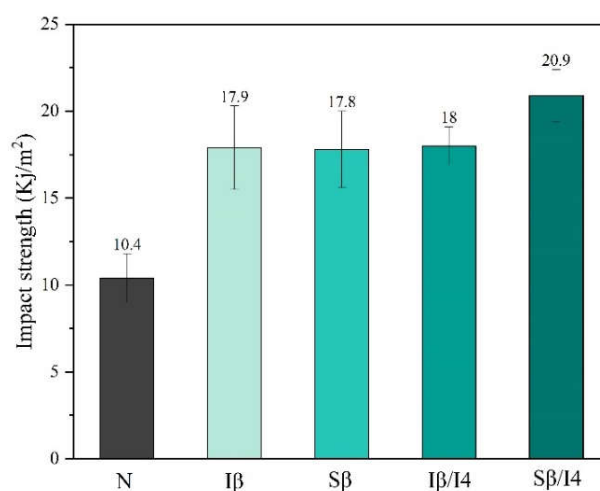


شکل ۸- مدول الاستیک نمونه‌ها.



شکل ۷- تنش تسلیم نمونه‌ها.

مشاهده می‌شود با افزودن پیملیک اسید به نمونه خالص و ایجاد ساختار بلوری بتا در هر دو حالت سنتز درجا و پیش سنتز شده، چقرمگی نمونه‌های حاصل (Iβ و Sβ) ۷۰ درصد افزایش یافته است و از ۱۰/۴ به ترتیب به ۱۷/۹ و ۱۷/۸ کیلوژول بر مترمربع رسیده است که باتوجه به چقرمه بودن فاز بتا به نسبت فاز آلفا، قابل انتظار بود. با افزودن iPP به مقدار ۴ درصد در کنار سنتز درجای پیملیک اسید یعنی نمونه Iβ/I4، مشاهده می‌شود چقرمگی به نسبت نمونه خالص افزایش یافته است. در نمونه Sβ/I4 باتوجه به میزان بالای اسفرولیت‌های بتا که چقرمگی بالایی دارند افزایش استحکام ضربه ۱۰۰ درصدی نسبت به نمونه خالص مشاهده می‌شود.



شکل ۹- استحکام ضربه نمونه‌ها.

جدول ۵- داده‌های استخراج شده از آزمون‌های مکانیکی برای نمونه‌ها

نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول یانگ (MPa)	استحکام ضربه (KJ/m ²)
N	۱۹/۹ ± ۰/۳	۸۸۳ ± ۲۷	۱۰/۴ ± ۱/۴
Iβ	۱۹/۸ ± ۰/۳	۸۳۷ ± ۳۰	۱۷/۹ ± ۲/۴
Sβ	۲۰/۲ ± ۰/۴	±۷۶۰ ۳۳	۱۷/۸ ± ۲/۲
Iβ/I4	۲۰/۶ ± ۰/۲	۹۰۸ ± ۵۶	۱۸/۰ ± ۱/۹
Sβ/I4	۲۱/۶ ± ۰/۷	۸۵۳ ± ۵۲	۲۰/۹ ± ۱/۵

باتوجه به هدف اصلی پروژه که افزایش چقرمگی PPR بوده، می‌توان نمونه بهینه از نظر خواص مکانیکی را نمونه با پیملیک اسید از پیش سنتز شده (Sβ/I4) نامید که باتوجه به جدول (۵)، علاوه بر چقرمگی در دیگر خواص مکانیکی هم نتایج مطلوبی از خود نشان داد.

۴- نتیجه‌گیری

باتوجه به فعالیت‌های انجام شده در این پژوهش و داده‌های به دست آمده از آزمون‌های مختلف نتایج زیر حاصل شد:

۱- جوانه‌زایی هم با سنتز درجا و هم با پیملیک اسید پیش-سنتز شده انجام داده شد و با افزودن ۰/۲ درصد وزنی از آن

واژه‌نامه

- isotactic polypropylene (iPP)
- differential scanning calorimetry (DSC)
- X-ray diffraction (XRD)
- step size
- transmission optical microscopy (TOM)

مراجع

- Polypropylene (PP)
- block copolymer
- random copolymer polypropylene (PPR)
- beta (β)
- masterbatch
- zinc adipat (ZnAA)
- Moore EP. Polypropylene Handbook: Polymerization, Characterization, Properties, Processing, Applications. Hanser-Gardner Publishing; 1996. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-642-40872-4_2016
- Karger-Kocsis J, editor. Polypropylene: Structure, Blends and Composites. Volume 2: Copolymers and Blends. 1st ed. Dordrecht: Springer; 1994. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0521-7>
- Wang S, Zhang J. Effect of nucleating agent on the crystallization behavior, crystal form and solar reflectance of polypropylene. Sol Energy Mater Sol Cells 2013; 117: 577-584. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.07.033>
- Papageorgiou DG, Bikiaris DN, Chrissafis K. Effect of crystalline structure of polypropylene random copolymers on mechanical properties and thermal degradation kinetics. Thermochim Acta. 2012; 543: 288-94. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.06.007>

میزان فاز بتا به حدود ۶۲ درصد در ساختار بلوری رسید.

۲- افزودن ۴ درصد وزنی iPP بازده جوانه‌زایی با جوانه‌زای سنتز شده را به طور محسوسی افزایش داد اما در سنتز درجا اثرگذاری خاصی نداشت.

۳- باتوجه به نتایج آزمون ضربه که در راستای مهم‌ترین هدف پژوهش انجام شد، نمونه ساخته شده با پیملیک اسید سنتز شده در کنار ۴ درصد iPP بیش‌ترین چقرمگی را از خود نشان داد و در مقایسه با نمونه خالص افزایش ۱۰۰ درصدی داشت که در پژوهش‌های پیشین برای این مقدار افزایش از ۳۰ درصد iPP استفاده شده است و می‌توان این مورد را برتری شاخص این پژوهش نسبت به دیگران دانست.

تشکر و سپاسگزاری

از شرکت پارسا پلیمر شریف که حامی مالی این پژوهش بودند، کمال تشکر را دارم.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

5. Horváth F, Bihari L, Menyhárd A. Effect of N,N'-Dicyclohexyl Terephthalic Dihydrazide on the Crystallization and Properties of Isotactic Polypropylene. *Period Polytech Chem Eng.* 2022; 66(2): 182–191. <https://doi.org/10.3311/PPch.19074>
6. Wang Y, Cheng L, Cui X, Guo W. Crystallization behavior and properties of glass fiber reinforced polypropylene composites. *Polymers (Basel).* 2019; 11(7): 1198. <https://doi.org/10.3390/polym11071198>
7. Xu T, Yu J, Jin Z. Effects of crystalline morphology on the impact behavior of polypropylene. *Mater Des.* 2001; 22(1): 27–31. [https://doi.org/10.1016/S0261-3069\(00\)00033-9](https://doi.org/10.1016/S0261-3069(00)00033-9)
8. Varga J. Spherulitic crystallization in polypropylene. *J Macromol Sci - Phys.* 2002; 41B(4–6):1121–71. <https://doi.org/10.1081/MB-120013089>
9. Villarreal-Martínez D, Eduardo Gutiérrez-Páramo H, Laura Martínez-Hernández A, Velasco-Santos C, Almendarez-Camarillo A. Induction of the β -phase in isotactic polypropylene with pimelic acid modified graphene nanoplatelets. *FlatChem.* 2023; 38: 100472. <https://doi.org/10.1016/j.flatc.2023.100472>
10. Wang J, Gahleitner M, Gloger D, Bernreitner K. β -Nucleation of isotactic polypropylene: Chain structure effects on the effectiveness of two different nucleating agents. *Express Polym Lett.* 2020; 14(5): 491–502. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.39>
11. Wang SW, Yang W, Bao RY, Wang B, Xie BH, Yang MB. The enhanced nucleating ability of carbon nanotube-supported β -nucleating agent in isotactic polypropylene. *Colloid Polym Sci.* 2010; 288(6): 681–8. <https://doi.org/10.1007%2Fs00396-010-2194-x>
12. Qin W, Xin Z, Pan C, Sun S, Jiang X, Zhao S. In situ formation of zinc phthalate as a highly dispersed β -nucleating agent for mechanically strengthened isotactic polypropylene. *Chem Eng J.* 2019; 358: 1243–52. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.108>
13. Gao J, Jiang Q, Yao Z, Ju H. Effect of β -nucleating agents on the crystallization behavior and force-electric properties of the polypropylene blends. *J Vinyl Addit Technol.* 2024; 30(1): 217–29. <https://doi.org/10.1002/vnl.22043>
14. Jiang N, Wang K, Leng J, He B. Effect of isotactic polypropylene on crystal structure and morphology of β -modified random copolymerized polypropylene. *Polym Bull.* 2018; 75(9): 4085–101. <https://doi.org/10.1007/s00289-017-2244-3>
15. Luo F, Zhu Y, Wang K, Deng H, Chen F, Zhang Q, et al. Enhancement of β -nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene. *Polymer (Guildf).* 2012; 53(21): 4861–70. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.037>
16. Lou F. Enhancement of beta nucleated crystallization in polypropylene random copolymer via adding isotactic polypropylene. *Polym.* 2012; 53(19): 4268–74. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.08.037>
17. Li D, Xin Y, Song Y, Dong T, Ben H, Yu R, et al. Crystalline modification of isotactic polypropylene with a rare earth nucleating agent based on ultrasonic vibration. *Polymers (Basel).* 2019; 11(11): 1–13. <https://doi.org/10.3390/polym11111777>
18. Gajzlerova L, Navratilova J, Zenzingerova S, Jaska D, Benicek L, Kudlacek M, et al. On isotactic polypropylene annealing: Difference in final properties of neat and β -nucleated polypropylene. *Express Polym Lett.* 2022; 16(5): 453–464. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2022.34>
19. International Organization for Standardization. ISO 527-1, ISO 527-2: Tensile test on plastics. [cited 2024 Sep 5]. Available from: <https://www.zwickroell.com/industries/plastics/thermoplastics-and-thermosetting-molding-materials/tensile-test-iso-527-1-2/>
20. International Organization for Standardization. Plastics — Determination of Charpy impact properties. ISO; 2020.