

## Study the Effect of Temperature and Shear Stresses on Flow Behavior Poly(lactic acid) – Polybutene-1 (PLA/PB-1) Molten Mixture

Dr. Hassan Wassouf\*  
Dr. Fawaz Al-Dairi\*\*  
Hala Suleiman Al-Kateb\*\*\*

(Received 21 / 5 / 2024. Accepted 9 / 7 / 2024)

### □ ABSTRACT □

In this research, we have studied the rheological properties of samples of PLA / PB-1 mixtures under the influence of high shear stress and different temperatures, where mixtures were prepared in proportion 70/ 30. The mixture was prepared in preparation for the tests in the viscometer. Then study the viscous properties by determining the viscosity and viscous activation energy (E) at constant shear stress, constant shear rate and through Newton's index (n). The real viscosity transformations were also studied in terms of the inverse of temperature to determine the activation energy at constant shear stresses and constant shear speed, as the activation energy is useful in determining the sensitivity of the polymer's viscosity to temperature change.

The elastic properties of the studied mixtures were also studied using Barus technology, and it was found that the rate of swelling increases with the increase in shear stress, and it was found that there is no significant effect on the swelling coefficient B.

**Keywords:** polylactic acid, polybutene-1, rheology, shear stress, shear speed, viscosity.

**Copyright**



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

---

\* Assistant Professor- Department of Chemistry - Faculty of Science - Tishreen University - Latakia - Syria.

\*\* Professor - Department of Chemistry - Faculty of Science - Damascus University - Damascus - Syria.

\*\*\* Ph.D. Student - Faculty of Science - Damascus University – Damascus - Syria.

halasuleimanal-Kateb@gmail.com

## دراسة تأثير درجات الحرارة و إجهادات القص على سلوك جريان

### مزيج البولوي لاكتيك أسيد - بولي بوتن 1- (PLA/PB\_1) في الحالة المنصهرة

د. حسن وسوف \*

د. فواز الديري \*\*

هلا سليمان الكاتب \*\*\*

(تاريخ الإيداع 2024 / 5 / 21. قُبِلَ للنشر في 2024 / 7 / 9)

#### □ ملخص □

لقد قمنا في هذا البحث بدراسة الخواص الريولوجية لعينات من مزائج البولوي لاكتيك أسيد مع بولي بوتن 1- PLA/PB\_1 تحت تأثير إجهاد القص مرتفعة و درجات حرارة مختلفة حيث تم تحضير المزيج بنسبة من 70/30 تم إعداد الخليط ( المزيج ) تمهيدا " للاختبارات في مقياس اللزوجة ذو الانبوب الشعري ثم دراسة الخصائص اللزجة من خلال تحديد اللزوجة وطاقة التنشيط للزجة ( E ) عند إجهاد القص الثابت ومعدل القص الثابت وعبر مؤشر نيوتن ( n ). كما درست تحولات اللزوجة الحقيقية بدلالة مقلوب درجة الحرارة لتعيين طاقة التنشيط عند إجهادات قص ثابتة و سرعة قص ثابتة ، إذ تفيد طاقة التنشيط في تحديد مدى حساسية لزوجة البوليمير تجاه تغير درجة الحرارة . كذلك تمت دراسة الخواص المرنة للمزيج المدروس باستخدام تقانة باروس ( Barus ) ، وتبين أنّ معدل الانتفاخ يزداد بارتفاع إجهاد القص كما تبين أنه ليس هناك تأثير ملحوظ في معامل الانتفاخ B

**الكلمات المفتاحية:** البولوي لاكتك أسيد ، بولي بوتن 1-، الريولوجيا ، إجهاد القص ، سرعة القص ، اللزوجة .

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

\* مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* أستاذ - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - دمشق - سورية.

\*\*\* طالبة دكتوراه - كلية العلوم - جامعة دمشق - دمشق - سورية. [halasuleimanal-Kateb@gmail.com](mailto:halasuleimanal-Kateb@gmail.com)

**مقدمة:**

تمثل البوليميرات الاصطناعية (Synthetic polymers) بشكل عام النواتج النهائية للعديد من المواد البتروكيميائية ، بينما تمثل البوليميرات الطبيعية (Natural polymers) جميع أنواع البوليميرت التي مصدرها جسم الانسان أو النبات أو الحيوان . ونادرا ما تكون البوليميرات النقية قابلة للاستخدام مباشرة دون أن تخضع لعدد من العمليات التكنولوجية التي تتضمن إضافة بعض الإضافات لجعلها تتمتع بالموصفات المناسبة للتطبيقات المرغوب بها ، و نحصل عندها على ما يسمى البلاستيك ، وتستخدم عبارة "المواد البلاستيكية " Plastics عموما لوصف طيف عريض من مجموعة من المواد التي يتم الحصول عليها كمنتج نهائي باستخدام البوليميرات (polymers) بعد اضافة بعض الإضافات اللازمة لاستقرار التركيب و تلدنه و ثباته و تحقيقه للمواصفات المطلوبة للاستثمار [1].

تقدم لنا صناعة المواد البلاستيكية في الوقت الحاضر عددا كبيرا من المواد البوليميرية الاصطناعية ذات الخواص الجيدة فمنها ما يفوق في مقاومته الكيميائية مقاومة الذهب و البلاتين و منها ما يحتفظ بخواصه الميكانيكية أثناء تبريده الى درجات حرارة منخفضة جدا ، و منها ما تقترب قساوته من قساوة الألماس [2].

أهداف البحث

دراسة الخواص الريولوجية (PLA/PB\_1) عند إجهادات قص مرتفعة

تعيين  $n$  دليل الجريان

تعيين طاقة التنشيط

دراسة الخواص المرنة

منحنيات السيولة MFI

**طرائق البحث ومواده:**

مزيج بوليميري (PLA/PB\_1) ، بهدف تحويله بوساطة تقانة البثق إلى سلع متنوعة .

شروط العمل : تم تحضير المزيج 70/30 ، حيث أجريت الدراسة عند درجات حرارة مختلفة تتراوح بين  $160^{\circ}$  -

$220^{\circ}$  ، وذلك تحت إجهادات قص مرتفعة

124968.15 ، 499872.61 ، 249936.31 ،  $374904.46 \text{ dyens/cm}^2$

التقانة المستخدمة في الدراسة :

أجريت دراسة الخواص الريولوجية باستخدام مقياس اللزوجة ذي القالب الشعري المعدني (Deri, F, etal, 1989) و

ذلك باستعمال أربعة قوالب مختلفة الأطوال وذات قطر ثابت (الجدول 2 )

الجدول (1) أبعاد القوالب الشعرية المستعملة

3	2	1	القالب
35	25	15	L(mm)
1	1	1	D(mm)
35	25	15	L/R

كما أجريت دراسة الخواص المرنة (معامل باروس) باستخدام قالب  $L/R = 15$

تصحيح المعطيات التجريبية

هبوط الضغط نتيجة فقدان الطاقة الحركية :

في أثناء جريان المادة المنصهرة داخل القناة الشعرية تفقد جزءاً من طاقتها الحركية ، مما يسبب تسارعاً إضافياً للمادة تحت القص ، و يؤدي إلى انخفاض طفيف في الضغط وفق العلاقة الآتية :

$$\Delta P_C = \Delta P_a - \frac{\rho V^2}{\alpha}$$

$$\Delta P_C = \Delta P_a - \frac{\rho \cdot Q^2}{\alpha \cdot \pi^2 R^4}$$

$$\alpha = \frac{(4n+2)(5n+3)}{3(3n+1)}$$

علماً أنّ  $P_C$  : الضغط المطبق الحقيقي

$\rho$  : كثافة المادة

$\alpha$  : ثابت يتعلق بدليل الجريان

$R$  : نصف قطر القناة الشعرية

$P_a$  : الضغط المطبق الحقيقي

$V$  : السرعة الوسطية

$Q$  : غزارة التصريف

$n$  : دليل الجريان

ومن المعطيات التجريبية وجدنا أن مقدار الفاقد في الضغط الذي قمنا بحسابه ضئيل بأقل من قيمة الضغط الكلي المطبق .

تصحيح باكلي ( $e$ ) و إجهاد القص الحقيقي  $\tau_c$  :

أثناء جريان المصهور في القالب الشعري ، يحدث تقارب كبير في الجزيئات و تراصها عند مدخل القالب ، وهذا ما يسبب هبوطاً في الضغط المطبق ولحساب الضياع الحاصل في الضغط المطبق ، ولمعرفة تم استخدام قوالب مختلفة الأطوال و ذات قطر واحد وفق الجدول (2) .

لتحديد معامل التصحيح ( $e$ ) استخدمنا طريقة باكلي وذلك من الرسم البياني للضغط  $p_c$  بدلالة النسبة  $L/R$  عند قيم معينة لسرعة القص و ذلك عند درجات الحرارة المستخدمة في التجربة ، يحسب إجهاد القص الحقيقي  $\tau_c$  وفق العلاقة التالية :

$$\tau_c = \frac{p_c}{2\left(\frac{L}{R} + e\right)}$$

حيث أنّ  $\tau_c$  : إجهاد القص الحقيقي ( $pa$ )

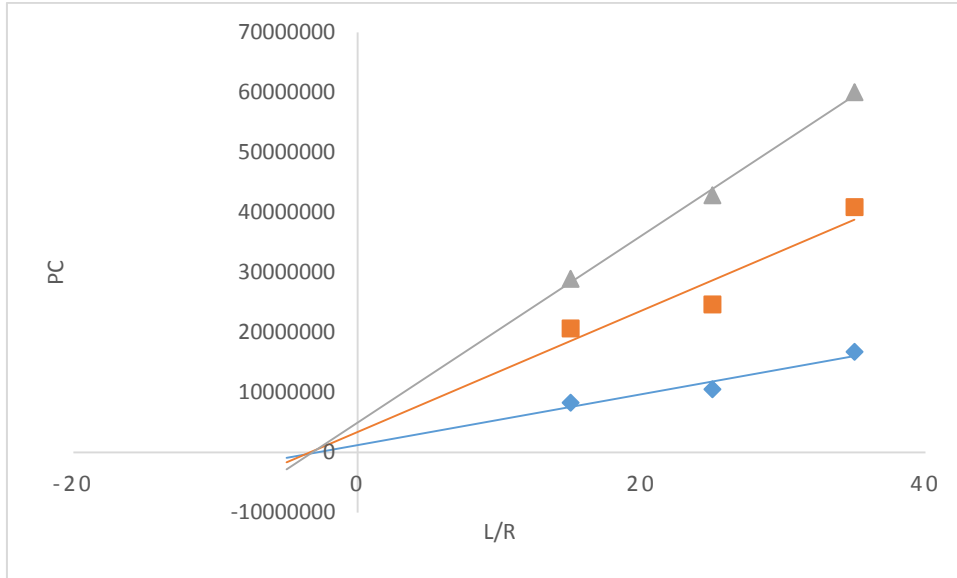
$R$  : نصف قطر القالب الشعري ( $cm$ )

$e$  : معامل تصحيح باكلي

$p_c$  : الضغط الحقيقي داخل قناة القالب الشعري ( $pa$ )

$L$  : طول القناة الشعرية ( $cm$ )

يبين الشكل ( $p_c$ ) تحولات الضغط الحقيقي بدلالة النسبة ( $L/R$ ) لمزيج ( $PLA/PB - 1$ ) عند درجة حرارة ( $220^{\circ}C$ ) :



الشكل (1) مستقيمات باكلي

تصحيح راينوفيش و سرعة القص الحقيقية  $\gamma_c$  :

تم تعيين سرعة القص الحقيقية وفق العلاقة الآتية :

$$\gamma_c = \frac{(3n + 1)}{4n}$$

### النتائج والمناقشة:

الرسم البياني للجريان : قمنا بتحضير المزائج المطلوبة وتعيين كل من إجهاد القص الظاهري  $\tau_a$  و سرعة القص الظاهري  $\gamma_a$  ، ثم رسمنا الخطوط البيانية للجريان و التي تمثل تحولات  $\tau_a$  بدلالة  $\gamma_a$  عند أربع درجات حرارة مختلفة وكانت النتائج التجريبية الآتية

### دراسة الخواص اللزجة للعينات المدروسة (Viscous Properties):

قمنا بدراسة الخواص اللزجة للمزائج المدروسة ضمن الشروط الموضحة بالجدول (4) من خلال تعيين سرعة القص الظاهري ( $\gamma_a$ ) وإجهاد القص الظاهري ( $\tau_a$ ) واللزوجة الظاهري ( $\eta_a$ ) للمزيج المدروس

### 1-1 - تعيين سرعة القص الظاهري

تعين وفق العلاقة التالية:

$$\gamma_a = \frac{4.Q}{\pi.R^3}$$

حيث أن:

$\gamma_a$ : سرعة القص الظاهري ( $s^{-1}$ ).

Q: غزارة التدفق الحجمية (g/s).

R: نصف قطر القالب الشعري المستخدم (cm).

### 2-1 - تعيين إجهاد القص الظاهري

يعين وفق العلاقة التالية:

$$\tau_a = \frac{P.R}{2.L}$$

حيث أن:

$\tau_a$ : إجهاد القص الظاهري (Pa).

P: الضغط المطبق (Pa).

R: نصف قطر القالب الشعري المستخدم (cm).

L: طول القالب الشعري المستخدم (cm).

### 3-1 تعيين الضغط:

يعين وفق العلاقة التالية:

$$P = \frac{G.981}{\pi.R_d^2}$$

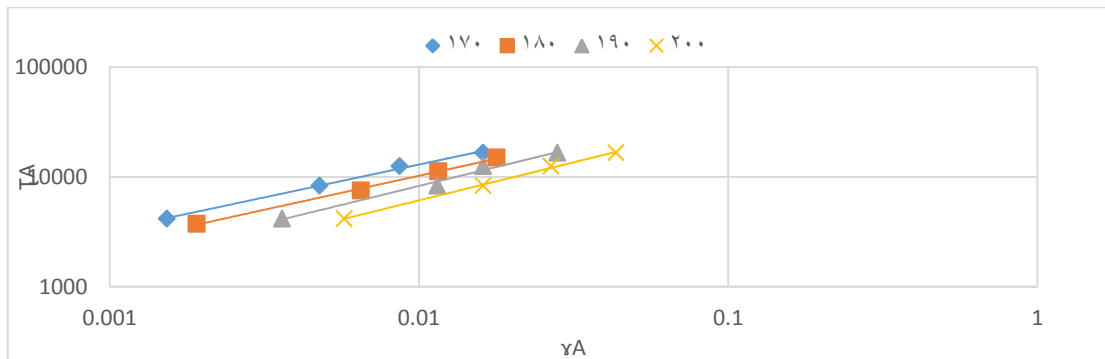
G: الحمولة المطبقة (gr).  $R_d$ : نصف قطر البستون (cm).

من خلال قيم كل من إجهاد القص الظاهري ( $\tau_a$ ) وسرعة القص الظاهرية ( $\gamma_a$ ) يتم

**4-1- تعيين اللزوجة الظاهرية ( $\eta_a$ ):** تعيين وفق العلاقة:

$$\eta_a = \frac{\tau_a}{\gamma_a}$$

الرسم البياني للجريان:

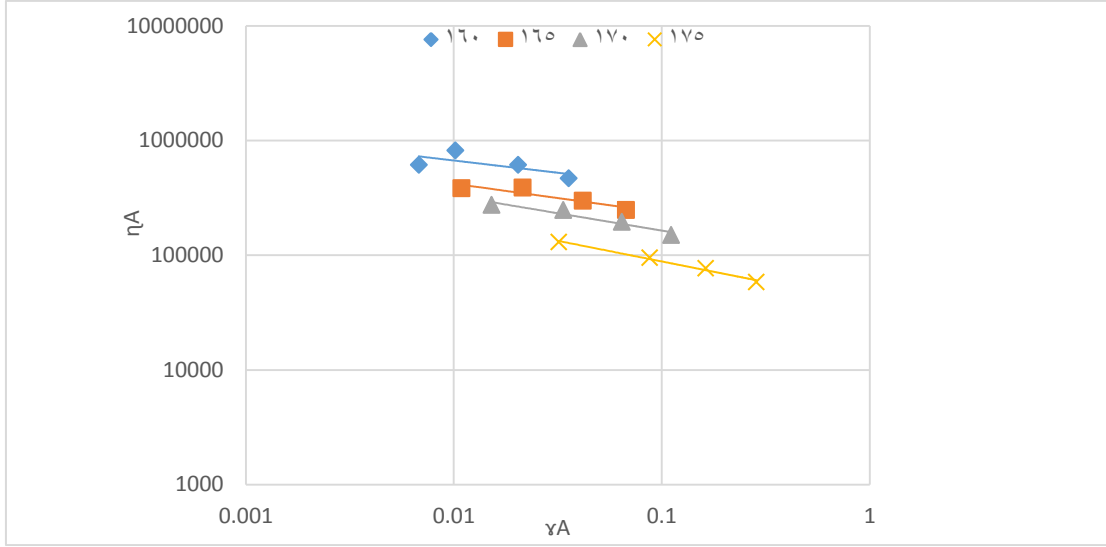


الشكل (2) تحولات  $\tau_a$  بدلالة  $\gamma_a$  للمزيج PS/PB-1 بنسبة 30/70  
T(°C)[(♦)170,(■)180,(▲)190,(×)200]

يفيد الشكل السابق في تحديد سلوك الجريان للمزيج المدروس ، فيما إذا كانت ينتمي بسلوكيته لسائل نيوتن أو السائل الشبيه بالبلاستيك أو السائل شديد التمدد .

### 2- منحنيات اللزوجة الظاهرية:

قمنا وفق المعطيات التجريبية المحصول عليها برسم منحنيات اللزوجة والتي تمثل تغيرات اللزوجة الظاهرية بدلالة سرعة القص الظاهرية عند درجات الحرارة المدروسة. ويبين الشكل (72) منحنى اللزوجة للمزيج المدروس.



الشكل (3) تحولات  $\eta_a$  بدلالة  $\gamma_a$  للمزيج PLA/PB-1 بنسبة 30/70  
 $T(^{\circ}C)[(\diamond)160, (\square)165, (\triangle)170, (\times)175]$

### 3- طاقة تنشيط الجريان اللزج:

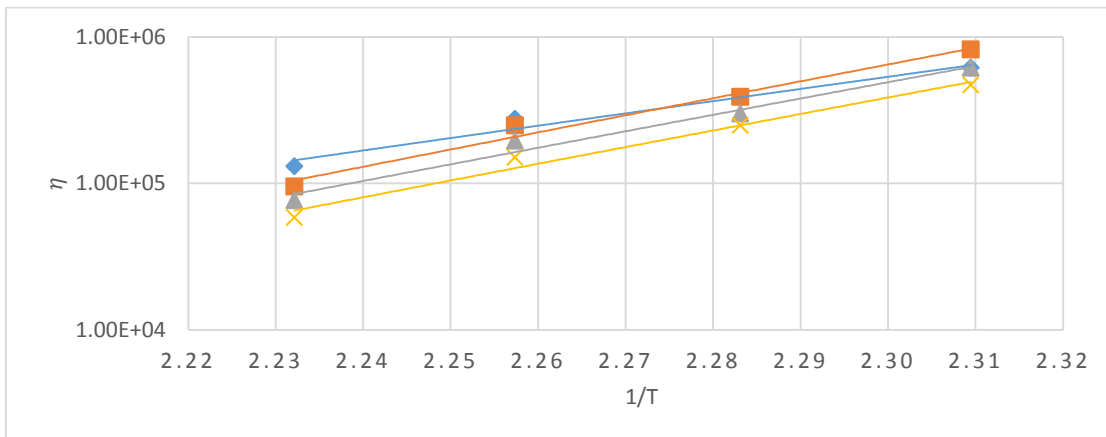
قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة على اللزوجة للمزيج المدروس من خلال معادلة أرينوس (Arrhenius) وذلك عند إجهادات قص ثابتة وسرعات قص ثابتة:

$$\eta = A.e^{\frac{E}{RT}}$$

حيث أن:

E: طاقة التنشيط (J/mol)، R: ثابت الغازات العام، A: ثابت، T: درجة الحرارة المطلقة (K)  $\eta$  اللزوجة (Pa.s).  
 وببين الشكل (4) منحنى تحولات اللزوجة بدلالة مقلوب درجة الحرارة المطلقة عند إجهادات قص ثابتة ( $\tau_a$ ):

16662.4, 12496.8, 8331.2, 4165.6



الشكل (4) تحولات  $\eta_a$  بدلالة  $1/T$  للمزيج PLA/PB-1 بنسبة 30/70  
 $\tau_a(Pa)[(\diamond)16662.4, (\square)12496.8, (\triangle)8331.2, (\times)4165.6]$

### 5- منحنى الجريان الحقيقية للمزائج المدروس :

تمّ تعيين كل من سرعة القص الحقيقية  $\gamma_c$  و إجهاد القص الحقيقي  $\tau_c$  و ذلك من خلال قيمة  $n$  دليل الجريان للمزائج المدروسة ، و تعيين تصحيح باكلي  $e$  من خلال الرسم البياني لمستقيمات باكلي و التي تمثل تغيرات الضغط باستخدام قوالب مختلفة (  $L/R= 15$  ,  $L/R= 25$  ,  $L/R=35$  ) و ذلك عند سرع قص ثابتة و درجة حرارة واحدة و تمت الحسابات وفق العلاقات الرياضية التالية :

$$\gamma_c = \frac{3n + 1}{4n} \gamma_a$$

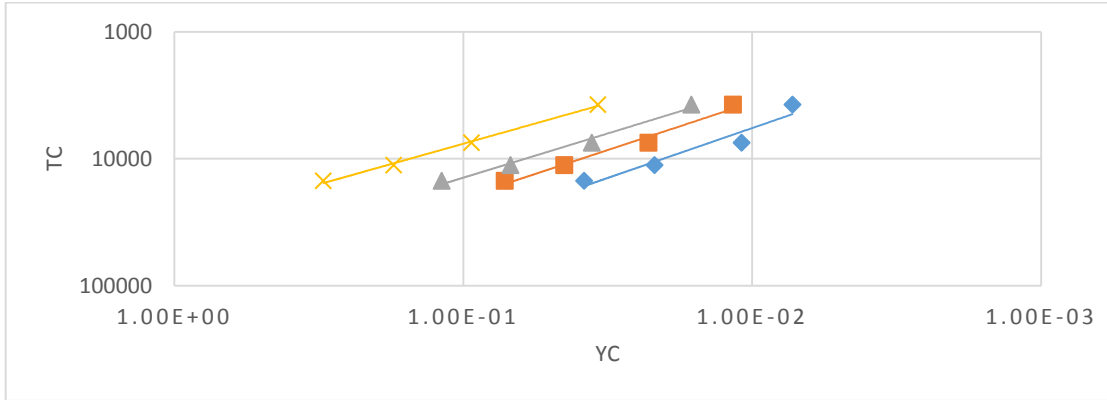
حيث  $n$  : دليل الجريان

$\gamma_a$  : سرعة القص الحقيقية

$$\tau_c = \frac{p_c}{2(L/R + e)}$$

حيث تمّ اختيار قيمة وسطية ل  $e$

وتبين الشكل (6) تغيرات إجهاد القص الحقيقي بدلالة سرعة القص الحقيقية عند درجات الحرارة المدروسة



الشكل (5) تحولات  $\tau_c$  بدلالة  $\gamma_c$  للمزيج PLA/PB-1 بنسبة 30/70  
 $T(^{\circ}C)[(\diamond)160, (\square)165, (\triangle)170, (\times)175]$

### 7 - دراسة الخواص المرنة للمزائج:

تعيين معدل الانتفاخ لباروس (B):

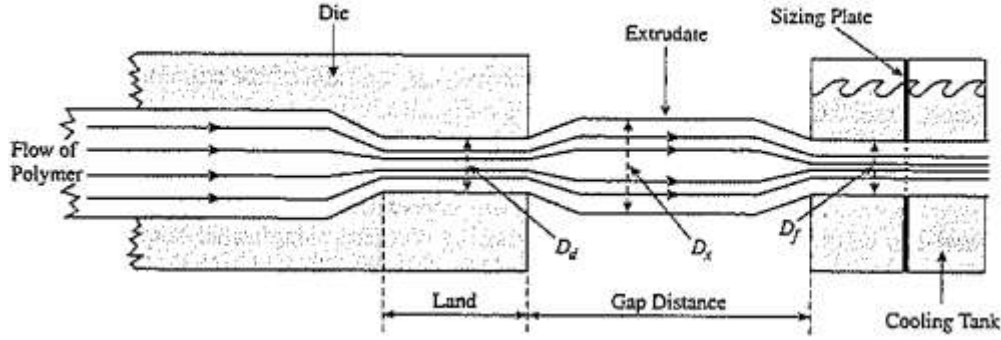
واحد من أهم الظواهر التي تلاحظ بعد خروج الميثوق من القالب الشعري أو قالب التشكيل، هي الانتفاخ (انتفاخ المقطع العرضي للميثوق). يدعى هذا التغير بالأبعاد بمعدل الانتفاخ، والذي يوضح بالشكل (12). ويعبر معدل الانتفاخ عن النسبة بين قطر الميثوق الناتج من القالب ( $D_x$ ) وقطر القالب ( $D_d$ ) ويعطى بالعلاقة التالية:

$$B = \frac{D_x}{D_d}$$

وينتج معدل الانتفاخ من الطبيعة اللزجة - المرنة لمصهور البوليمير. يقوم مصهور البوليمير نتيجة احتوائه على خواص لزجة - مرنة بتبديد القوة ببطء. والقوة الضاغطة الضرورية لدفع مصهور البوليمير من أرض القالب ومن فتحة



القالب الصغيرة لاتسترخي بشكل كامل مع الوقت في مصهور البوليمير إنما يختزن جزء منها في المصهور. لذلك يتمدد المصهور حالما يخرج من القالب وذلك استجابة للقوى المتبقية في الصهارة.



(الشكل )

قمنا بتعيين معدل الانتفاخ لباروس (B) باستخدام مقياس اللزوجة ذو القالب الشعري عند الدرجة (190°C) وذلك باستخدام القالب الشعري (L/R=15) وفق العلاقة السابقة.

كما قمنا بدراسة استرخاء الجهد  $S_R$  للبوليميرات و المزائج من خلال متابعة قياس معامل الانتفاخ لباروس B :

$$S_R = (B^4 + \frac{2}{B^2} - 3)^3$$

و سنقوم بتعيين فرق الاجهادات الناظمية على محاور التدفق  $\eta_{xx} - \eta_{yy}$  :

$$\eta_{xx} - \eta_{yy} = \frac{2}{3} \cdot \tau_0 (B^4 + \frac{2}{B^2} - 3)^3$$

ومن دراسة استرخاء الجهد و الاجهاد الأول  $\tau_0$  يمكن تعيين معامل القص G التي تعانها البوليميرات المدروسة :

$$G = \frac{2}{3} \cdot \frac{\tau_0}{S_R}$$

سنقوم أيضا بإظهار تابعة استرخاء الجهد و معامل القص و معامل باروس وفق بيانات خاصة تسمح لنا بتشخيص البوليميرات و مزائجها من جراء تأثير الحمولات المرتفعة و درجة الحرارة

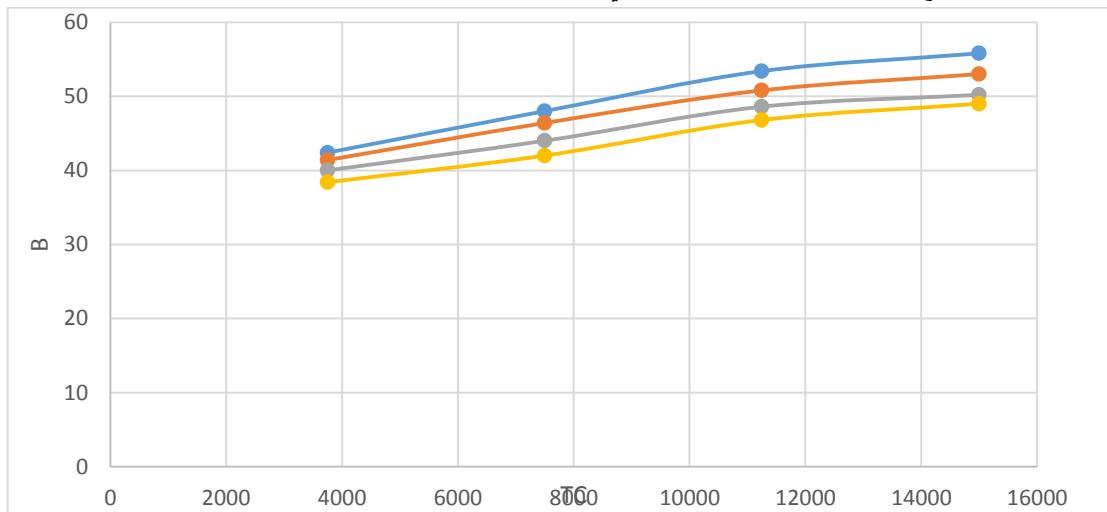
الجدول (12) يبين قيمة كل من معامل السيولة (MFI) و معامل باروس (B) و معامل استرخاء الجهد (SR) و معامل القص لمزيج

30/70 بنسبة PLA/PB - 1

MFI	D	B	SR	G
0.0004	2.12	42.4	1798	2474.4
0.0006	2.4	48	2304	4948.7
0.0012	2.67	53.4	2852	7423.1
0.0021	2.79	55.8	3114	9897.5
				0.0
0.000642	2.07	41.4	1714	2474.4

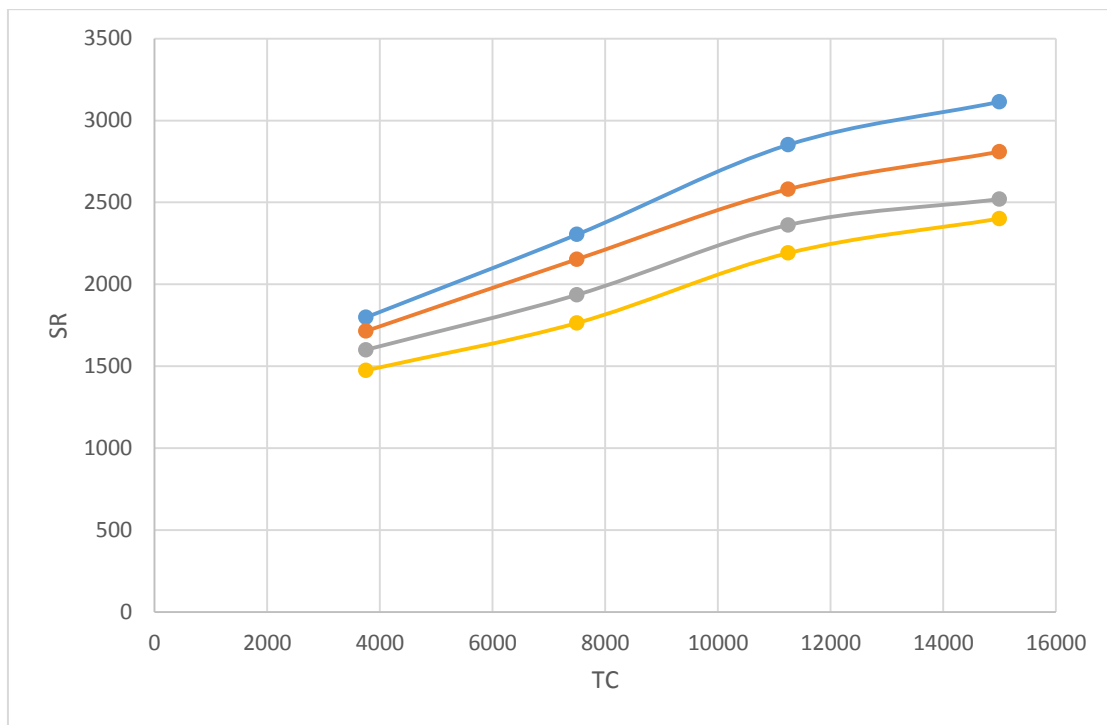
0.00126	2.32	46.4	2153	4948.7
0.00246	2.54	50.8	2581	7423.1
0.00396	2.65	53	2809	9897.5
		0		0.0
0.00089455	2	40	1600	2474.4
0.00198	2.2	44	1936	4948.7
0.00378	2.43	48.6	2362	7423.1
0.00654	2.51	50.2	2520	9897.5
		0		
0.001884	1.92	38.4	1475	2474.4
0.0052	2.1	42	1764	4948.7
0.0096	2.34	46.8	2190	7423.1
0.0168	2.45	49	2401	9897.5

تحولات معامل الانتفاخ B بدالة إجهاد القص الحقيقي



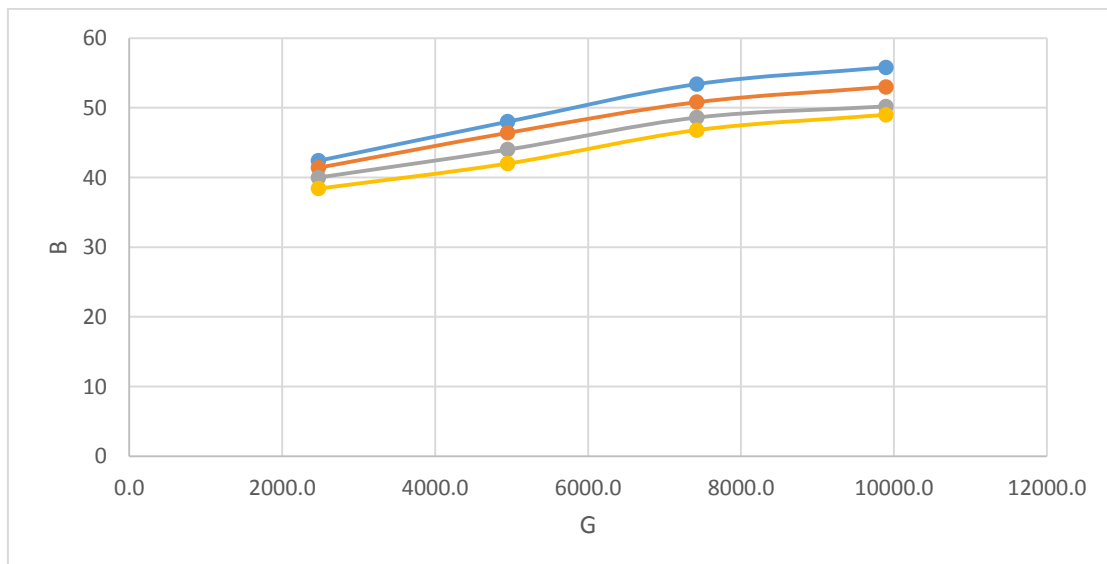
الشكل (6) تحولات B بدالة  $\tau_c$  للمزيج PLA/PS بنسبة 70/30  
 $T(^{\circ}C)[(\diamond)170,(\square)180,(\triangle)190,(x)200]$

تحولات معامل الاسترخاء  $S_R$  بدلالة إجهاد القص الحقيقي :



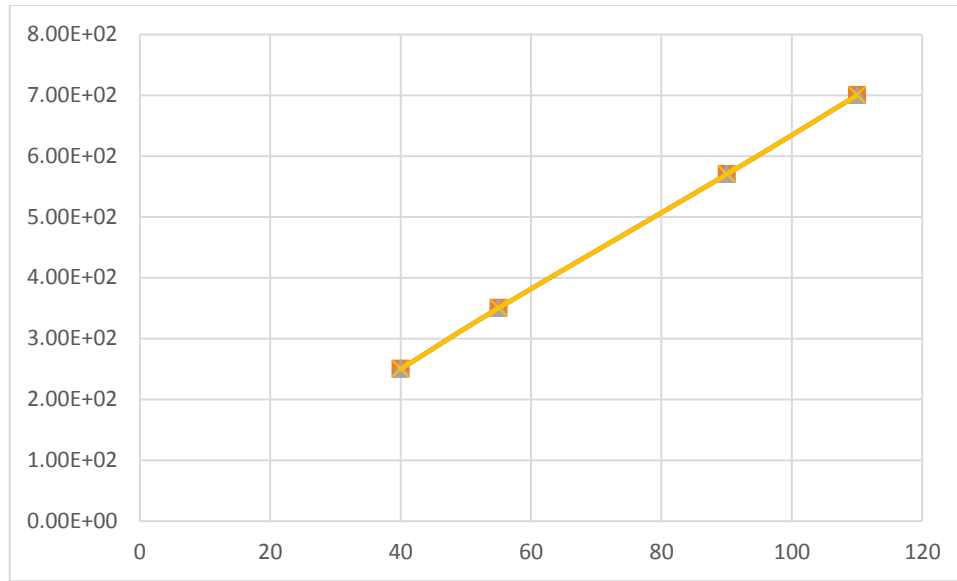
الشكل (7) تحولات  $S_R$  بدلالة  $T_c$  للمزيج PLA/PS بنسبة 30/70  
 $T(^{\circ}C)[(\diamond)160,(\square)165,(\triangle)170,(x)175]$

تحولات B بدلالة G :



الشكل (8) تحولات B بدلالة G للمزيج PLA/PS بنسبة 30/70  
 $T(^{\circ}C)[(\diamond)160,(\square)165,(\triangle)170,(x)175]$

دراسة التنبؤ :



الشكل (9) تحولات  $\tau_a$  بدلالة  $a_t \cdot \gamma_a (s^{-1})$  لمزيج  $PLA/PS$  بنسبة 70/30 عند درجات الحرارة (♦)160, (■)165, (▲)170, (×)180]

## References:

1. Lundquist L , Manson J (2001) Life Cycle Engineering of Plastic Technology , Economy and Environment . Elsevier Science and Technology Books.
- 2- Dorgan JR,Lehermeirer H,Mang M(2000) Thermal and Rheological Properties of Commercial –Grade Poly (Lactic Acid)s . J Polym Environ .
- 3- Kim YF , Choi CN , Kim YD , Lee MS (2004) Compatibilization of immiscible poly (L-Lactide) and low density polyethylene blends , Fil polym.
- 4- Anderson KS , Hillmyer MA (2004) The influence of block copolymer microstructure on the toughness of compatibilized polylactide /polyethylene blends .
- 5.Mihai M, Huneault M, Favis BD (2007) Foaming of polystyrene/thermoplastic starch blends. J Cell plast 43:215-236
- 6.Schlemmer D, Sales M, Resck IS (2009) Degradation of different polystyrene/thermoplastic starch blends buried in soil. Carbohydr Polym 75:58-62
- 7.Seena M, Hossam F, Naggari A (2008) Compatibilization of low-density polyethylene /plasticized starch blends by reactive compounds and electron beam irradiation. Polym Compos 29:1137-1144
- 8.Huneault M, Li H (2007) Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends. Polymer, 48:270-280
- 9.Wang N, Yu J, Ma X (2007) Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA starch blends by one-step reactive extrusion. Polym Int 56:1440-1447
- 10.Wang N, Yu J, Chang P, Ma X (2007) Influence of citric acid on the properties of glycerol-plasticized dry starch (DTPS) and DTPS/poly(lactic acid) blends. Starch 59:409-417
- 11.Wang N, Yu J, Ma X (2008) Preparation and characterization of compatible thermoplastic dry starch/poly(lactic acid). Polym Compos 29:551-559
12. Wang N, Yu J, Chang P, Ma X (2008) Influence of formamide and water on the properties of thermoplastic starch/poly(lactic acid) blends. Carbohydr Polym 71:109-118

- 13.Schwach E, Six J, Averous L (2008) Biodegradable blends based on starch and poly(lactic acid): comparison of different strategies and estimate of Compatibilization J Polym Environ 16:268-297
14. Huneault MA, Li H (2011) Effect of chain extension on the Properties of PLA/TPS blends. J Appl Polym Sci 119:2439-2448
15. Park JW, Im SS (2002) Phase Behavior and morphology in blends of poly(L-lactic acid) and poly(butylene succinate). J Appl Polym Sci 86:647-655

