

بررسی اثر سیستمهای مختلف وولکانش دینامیکی بر خواص مکانیکی الاستومر گرمانرم لاستیک طبیعی و پلی پروپیلن

Studies on the Effect of Different Systems of Dynamic Vulcanization on the Mechanical Properties of Natural Rubber/Polypropylene Thermoplastic Elastomer

محمود محرابزاده، اسماعیل قاسمی

تهران، پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۱۳۸۷/۷/۶، پذیرش: ۱۳۸۸/۵/۷۸

چکیده

امروزه الاستومر گرمانرم پلی پروپیلن و لاستیک طبیعی کاربردهای بسیار زیادی در صنایع خودرو، کفش و الکترونیک دارد. در این مقاله، اثر پخت دینامیکی بر خواص این ماده بررسی و اثر سیستمهای پخت پروکسیدی و گوگردی و شامه‌دهنده بر سازگاری، خواص فیزیکی، مکانیکی و شکل‌شناسی مطالعه شده است. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که سیستم پخت پروکسیدی به مقدار اندکی سازگاری را بهتر می‌کند، ولی سیستم پخت گوگردی اثری ندارد. هر دو سیستم پخت خواص مکانیکی چون استحکام نهایی، مدول حتمی، درصد ازدیاد طول تا پارگی را افزایش می‌دهد. سیستم پخت پروکسیدی به علت پاره کردن زنجیرهای PP باعث افزایش شاخص حرمان مذاب می‌شود و شکل‌شناسی آلباز به علت نبود چسبندگی در فاز لاستیک در حين خرد شدن بر اثر وولکانش به سمت شکل‌شناسی پراکنده می‌رود.

واژه‌های کلیدی: پلی پروپیلن، لاستیک طبیعی، الاستومر گرمانرم، وولکانش دینامیکی، خواص مکانیکی

Key Words: polypropylene, natural rubber, thermoplastic elastomer, dynamic vulcanization, mechanical properties

مقدمه

امروزه، با توسعه الاستومرهای گرمانرم برای بهبود خواص آنها از روش پخت دینامیکی استفاده می‌شود [۶]. در این روش الاستومرها به حالت دینامیک و در حين عمل اختلاط با لاستیک در حالت مذاب پخت می‌شوند. در پخت دینامیکی اگر دانه‌های لاستیک به حد کافی در اثر اختلاط ریز شده باشند (پخش ذرات لاستیک در ماتریس پلاستیک) و همزمان عمل وولکانش روی آنها انجام گیرد، خواص الاستومر گرمانرم بدست آمده تغییرات محسوسی نشان خواهد داد که از جمله می‌توان موارد زیر را برشمرد [۷]:

- کاهش ماتایی فشاری،
- افزایش خواص مکانیکی نهایی.

الاستومر گرمانرم پلی پروپیلن (PP) و لاستیک طبیعی (NR) از چند دهه قبل به صورت تجاری به بازار عرضه شده است و بویژه در کشورهایی که خود تولیدکننده لاستیک طبیعی‌اند، این محصول مصرف زیادی پیدا کرده است [۴-۱].

از مهمترین کاربردهای این الاستومر گرمانرم در صنعت اتومبیل به عنوان ضربه‌گیر، چرخهای تزئینی و گنجل پخش‌کن (mud flap) و در صنعت الکترونیک به شکل روکش سیم و همچنین بالشکهای راه آهن و در صنعت کفش به عنوان زیره یا کف کفش می‌توان نام برد [۵].

جدول ۱ - درصد مواد در دو سیستم پروکسیدی و گوگردی برای پخت دینامیکی (نسبت NR به PP برابر ۶۰ به ۴۰ است).

نمونه	دی کومیل پروکسید (phr)	سیستم گوگردی (phr)		
		S	MBT	TMTD
۱	۰/۲۵	-	-	-
۲	۰/۵	-	-	-
۳	۰/۷۵	-	-	-
۴	-	۱/۲	۰/۷	۰/۶

است. همچنین، برای بررسی سطح آلیاژ میکروسکوپ الکترون پویشی استرئوسکن مدل S۳۶۰ ساخت شرکت کمبریج و دستگاه اندازه گیری استحکام کششی ساخت اینسترون برای بررسی خواص کششی مدل ۶۰۲۵ بکار گرفته شده است.

خوراک دهی مواد پخت همگی از ابتدای اکسترودر انجام شده و پخت دینامیکی در نسبت لاستیک طبیعی به پلی پروپیلن برابر ۶۰ به ۴۰ صورت پذیرفته است. در جدول ۱ درصدهای مواد در دو سیستم پخت ارائه شده است. علاوه بر استفاده از مواد یاد شده در این پژوهش، در هر آمیزه مقدار ۲ phr مواد ضد اکسندگرمایی به لاستیک طبیعی اضافه شده است تا در شرایط فرایند از تخریب آن جلوگیری شود. شرایط فرایند اکستروژن برای آلیاژسازی مطابق جدول ۲ است. مذاب آلیاژ پس از خروج از اکسترودر در حمام آب سرد وارد شده و سپس به کمک دستگاه دانه ساز به صورت دانه درآمده است.

بحث و نتایج

سازگاری

در حالت کلی بنظر می رسد که این دو پلیمر با هم هیچ گونه سازگاری نداشته باشند و طیفهای DMTA مربوط به نمونه های دلاری درصدهای مختلف این دو پلیمر مؤید این مطلب است. منحنیهای DMTA برای درصدهای ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ از لاستیک طبیعی در شکل ۱ نشان داده شده است. اما، هنگامی که روی آلیاژ پخت دینامیکی صورت می گیرد، بنظر می رسد که یک سازگاری نسبی ایجاد می شود و T مربوط به حالت پخت دینامیکی با DCP کمی بهم نزدیک می شود. این موضوع می تواند به دلیل تشکیل مقدار کمی کوپلیمر لاستیک طبیعی و پلی پروپیلن باشد که این مقدار کم می تواند باعث سازگاری اندکی بین دو فاز گردد. تشکیل این کوپلیمر می تواند ناشی از حمله رادیکالهای پروکسید به لاستیک طبیعی و پلی پروپیلن باشد که منجر به تشکیل رادیکالهای این دو پلیمر می شود. با وجود احتمال برخورد این دو رادیکال امکان تشکیل کوپلیمر آنها وجود دارد و این ماده می تواند به عنوان عامل سازگار کننده عمل کند. این مطلب در شکل ۱ مشخص شده است.

میزان پخت دینامیکی

برای اطمینان از انجام عمل پخت دینامیکی، آلیاژ NR/PP برابر

جدول ۲ - شرایط فرایند اکستروژن (دور پیچ ۵۰ rpm).

ناحیه	۱	۲	۳	۴	۵	سرحدیده
دما (C)	۱۶۰	۱۶۵	۱۷۰	۱۷۵	۱۸۰	۱۹۰

- افزایش مقاومت خستگی،

- افزایش مقاومت شیمیایی در مقابل حلالها،

- افزایش مقاومت در دماهای بالاتر،

- افزایش مقاومت مذاب و

- کاهش تورم پس از حدیده برای استفاده در پروفیلهای اکستروژن.

تعداد بسیار زیادی از سیستمهای پخت، بنا به وضعیت و نوع الاستومر گرماترم، بکار گرفته شده است که از جمله می توان پخت با رزینهای فنولی نظیر دی متیلول فنولی، بیس سالیسید یا پخت به وسیله پروکسیدهای آلی نظیر دی کومیل پروکسید، بنزوئیل پروکسید یا پخت به کمک سیستم گوگردی و شتاب دهنده را نام برد [۸-۱۱]. NR به دلیل ساختار شیمیایی خاص قابلیت ولکانش به هر سه روش را دارد. در این پژوهش، از دو سیستم پخت پروکسیدی و گوگردی به همراه شتاب دهنده بهره گرفته شده است و اثر این دو سیستم پخت روی خواص فیزیکی و مکانیکی و سازگاری الاستومر گرما تر و شکل شناسی آن بررسی شده است.

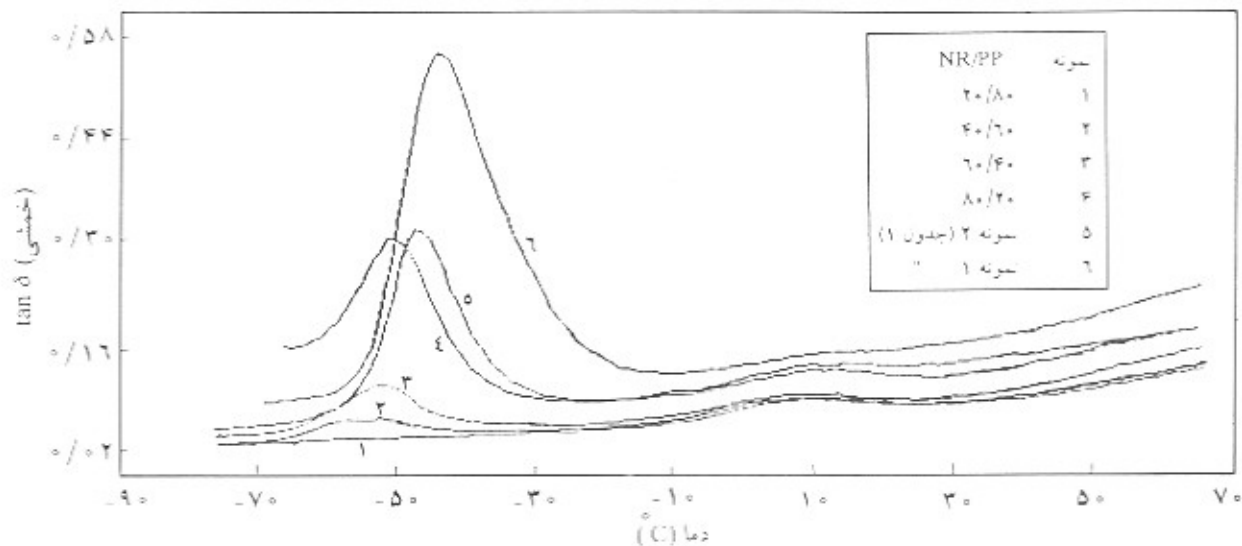
تجربی

مواد

لاستیک طبیعی مورد استفاده از نوع RSS۱، محصول کشور مالزی و پلی پروپیلن مصرفی از نوع V۳۰S ساخت شرکت پتروشیمی اراک با MFI برابر ۱۶ g/۱۰ min بوده است. دی کومیل پروکسید (DCP) استفاده شده ساخت شرکت هرکولس با نام تجاری Dicap بوده که خلوص آن ۹۸ درصد است. مواد شتاب دهنده ترامتیل تیورام دی سولفید (TMTD) و مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) ساخت شرکت بایر آلمان بوده است.

دستگاهها و روشها

برای آلیاژسازی از اکسترودر دو پیچه همسوگرد ساخت شرکت کولین مدل ZK ۵۰ و برای بررسی رفتار دینامیکی - مکانیکی از دستگاه تجزیه گرمایی مکانیکی دینامیکی (DMTA) ساخت پلیمرلاب استفاده شده



شکل ۱ - منحنی DMTA برای درصدهای مختلف در دو حالت پخت.

کششی نمونه‌ها افزایش می‌یابد و در حالت پخت دینامیکی گوگردی نیز این حالت مشاهده می‌شود.

ازدیاد طول نا پارگی

ازدیاد طول نا پارگی برای آلیاژ NR و PP با نسبت ۶۰ به ۴۰ در برابر درصدی کومیل پروکسید و در حالت پخت گوگردی در شکل ۳ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که ازدیاد طول نا پارگی نیز بهبود یافته است که می‌تواند به عملکرد بهتر لاستیک در حالت وولکانیزه مربوط باشد. این افزایش برای هر دو حالت پخت دینامیکی

در حلال تولوئن قرار داده شده است. از آنجاکه این حلال فقط روی لاستیک طبیعی اثر دارد، لاستیک غیر وولکانیزه را در خود حل می‌کند و باعث تورم لاستیک وولکانیزه می‌شود. در این حالت درصد ژل اندازه‌گیری شده که نتایج آن در جدول ۳ آمده است.

نتایج این جدول نشان می‌دهد که مواد پخت در حین فرایند اختلاط اثر کرده و پیوندهای عرضی روی لاستیک طبیعی ایجاد می‌کند. این پیوندهای عرضی باعث عدم انحلال لاستیک طبیعی در حلال می‌شود. البته، این پخت به صورت کامل انجام نشده است و درصدهای ژل نیز بیانگر این مطلب است. علت کمتر بودن درصد ژل در نمونه ۴ پخت شده با گوگرد این است که پخت با سیستم گوگردی در شرایط فرایند یاد شده (بویژه دما) نسبت به سیستم پخت پروکسیدی به زمان بیشتری نیاز دارد. بنابراین، مقدار ژل شدن نیز اندکی کمتر از موارد ذکر شده به وسیله پروکسید است. البته، با توجه به طولانی بودن زمان رسیدن به دمای ۱۹۰ C این کاهش مقدار زیاد نیست.

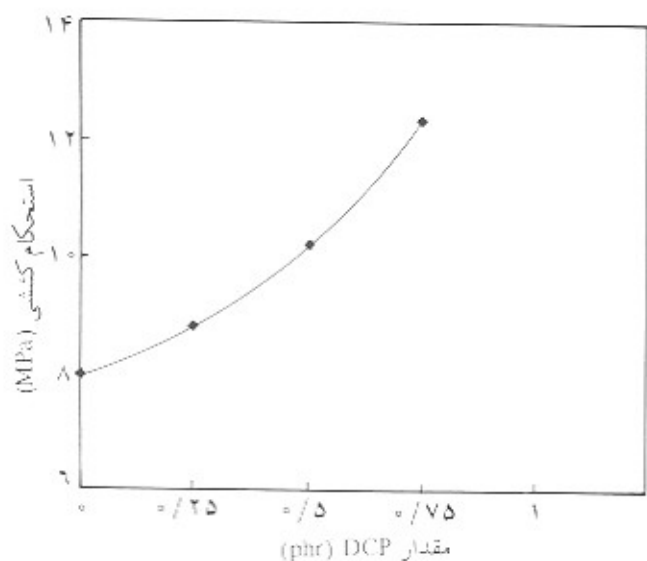
خواص مکانیکی

استحکام کششی

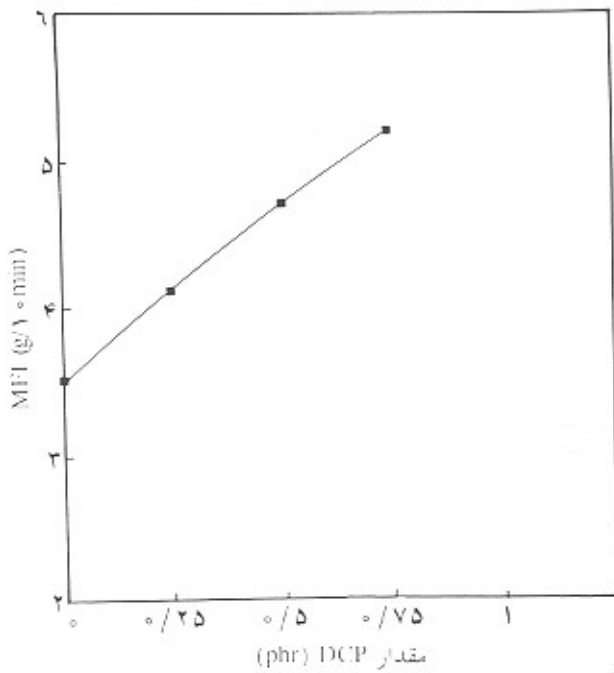
شکل ۲ استحکام کششی آلیاژ NR و PP با نسبت ۶۰ به ۴۰ را در برابر درصدهای مختلف DCP و در حالت پخت گوگردی نشان می‌دهد. همان طور که از این شکل پیداست، با افزایش مقدار پروکسید (افزایش تعداد پیوندهای عرضی که لاستیک نامحلول مؤید آن است) استحکام

جدول ۳ - درصد لاستیک حل شده

نمونه	۱	۲	۳	۴
لاستیک حل شده (%)	۲۶	۳۱	۳۳	۲۰



شکل ۲ - اثر پخت دینامیکی بر استحکام کششی (استحکام کششی نمونه در حالت پخت گوگردی ۸ MPa است).



شکل ۵- اثر پخت دینامیکی بر شاخص جریان مذاب (شاخص جریان مذاب نمونه در حالت پخت گوگردی ۳/۵ g/10 min است).

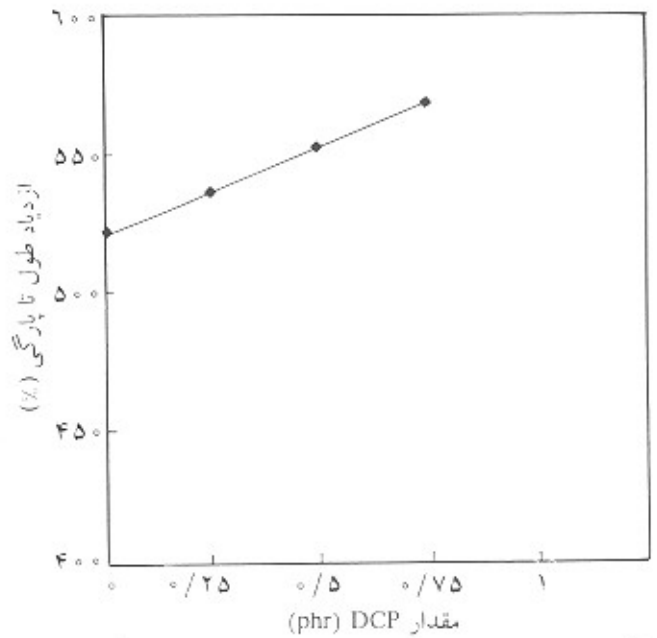
حالت پخت گوگردی مدول خمشی افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر با افزایش زمان پخت تعداد پیوندهای عرضی بیشتر می‌شود و مدول خمشی نیز افزایش می‌یابد.

درباره نتایج آزمایشهای بررسی خواص مکانیکی اشاره به این نکته لازم است که دلیل اختلاف خواص مکانیکی نمونه‌های بدست آمده از دو سیستم پخت، ماهیت پیوندهای عرضی ایجاد شده است که در سیستم پروکسیدی پیوندها از نوع کربن-کربن (C-C) و کوتاه است، ولی در سیستم گوگردی از نوع کربن-گوگرد (C-S-C) و گگاهی بلند و به صورت پلی سولفید است.

شاخص جریان مذاب

اثر پخت دینامیکی بر مقدار شاخص جریان مذاب (MFI) در شکل ۵ نشان داده شده است. در این حالت مقدار MFI به علت وجود لاستیک با جرم مولکولی زیاد عمدتاً کم است، ولی در حالت پخت دینامیکی به وسیله پروکسید شاخص جریان مذاب کمی افزایش می‌یابد. این مسئله بدین علت است که پروکسید طبق واکنشهای طرح ۱ باعث شکست زنجیرهای PP [۱۲] و افت وزن مولکولی (در نتیجه گرانیروی) شده و همچنین، سبب زیاد شدن مقدار MFI پلی پروپیلن و در نهایت افزایش MFI مربوط به آلیاژ می‌شود.

چون پخت دینامیکی به کمک گوگرد و شتابدهنده با شکستن زنجیرهای پلی پروپیلن همراه نیست، پس MFI تغییر زیادی نمی‌دهد.

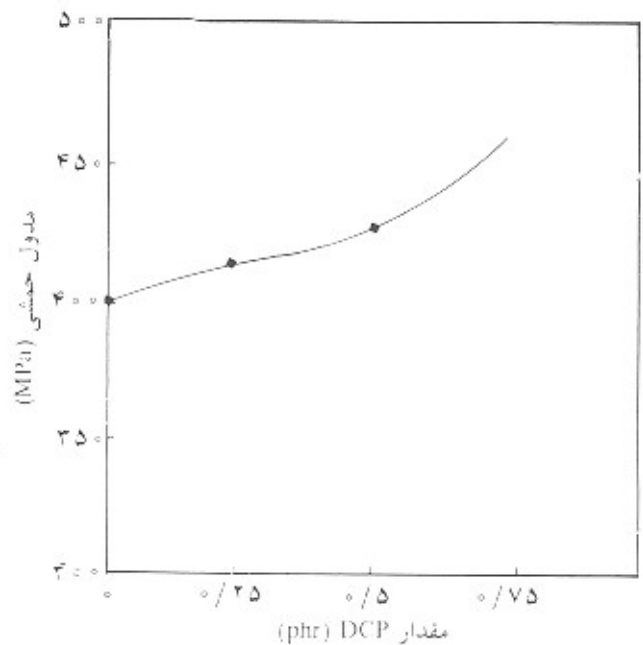


شکل ۳- اثر پخت دینامیکی بر درصد ازدیاد طول تا پارگی (ازدیاد طول تا پارگی نمونه در حالت پخت گوگردی ۵۵۰ درصد است).

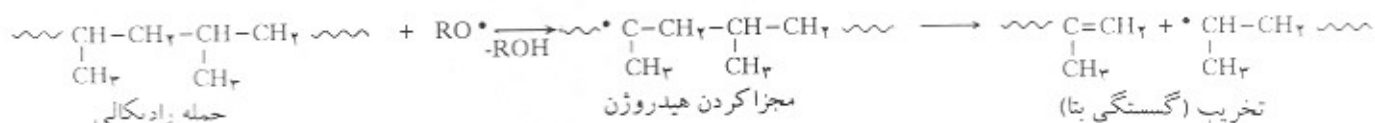
مشاهده می‌شود.

مدول خمشی

همان‌طور که شکل ۴ نشان می‌دهد، با زیاد شدن درصد DCP و در



شکل ۴- اثر پخت دینامیکی بر مدول خمشی (مدول خمشی نمونه در حالت پخت گوگردی ۴۵۰ MPa است).

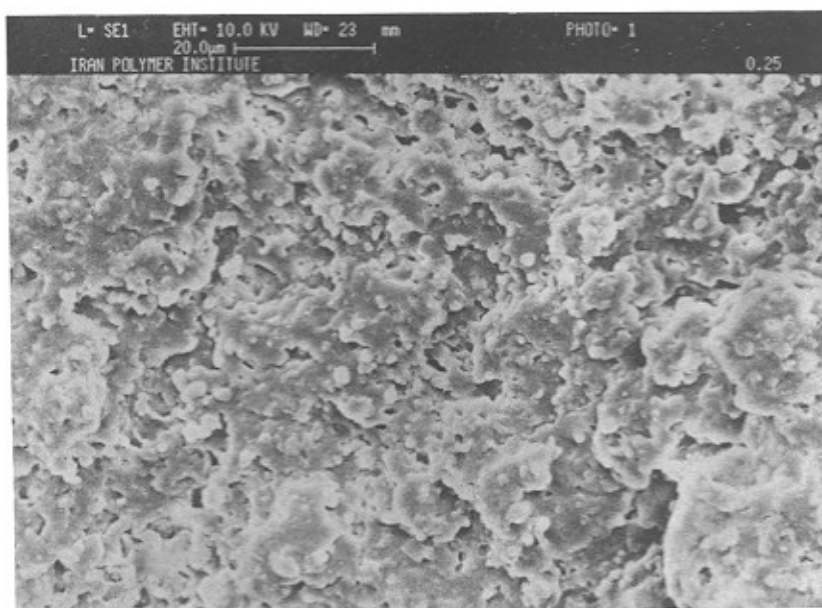


در مورد این آلیاژ بنظر می‌رسد که با انجام عمل پخت دینامیکی همزمان با خرد شدن فاز لاستیک در اثر اعمال تنش عمل وولکانش نیز انجام می‌گیرد که این عمل باعث جلوگیری از بهم پیوستن ذرات لاستیک می‌شود و باعث ریز تر شدن ذرات و توزیع بهتر می‌گردد. شکل‌های ۶ تا ۹ عکسهای SEM نمونه‌های با پخت دینامیکی است که به ترتیب مربوط به پخت با دی‌کومیل پروکسید با نسبت‌های ۰/۲۵، ۰/۵ و ۰/۷۵ phr و پخت با سیستم گوگردی است. همان‌طور که از این شکلها پیداست، با افزایش درصد پیوندهای عرضی، توزیع بهتر و

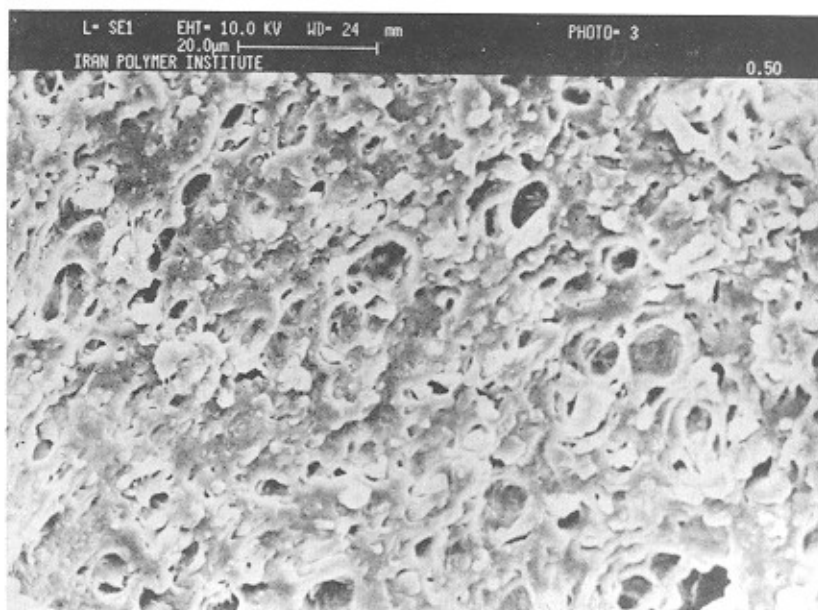
شکل‌شناسی

در سالهای اخیر شکل‌شناسی آلیاژهای الاستومر گرماترم که در آن پخت دینامیکی صورت گرفته بسیار مورد نظر محققان بوده است [۱۳].

از آنجاکه در پخت دینامیکی شکل‌شناسی آلیاژ و پیوندهای عرضی با هم ایجاد می‌شوند، قضاوت در مورد تقدم و تاخر این دو عمل بسیار مشکل است. بسیاری از محققان به همزمانی این دو پدیده معتقدند.



شکل ۶ - عکس میکروسکوپ الکترونی از نمونه پخت شده با ۰/۲۵ phr از DCP.



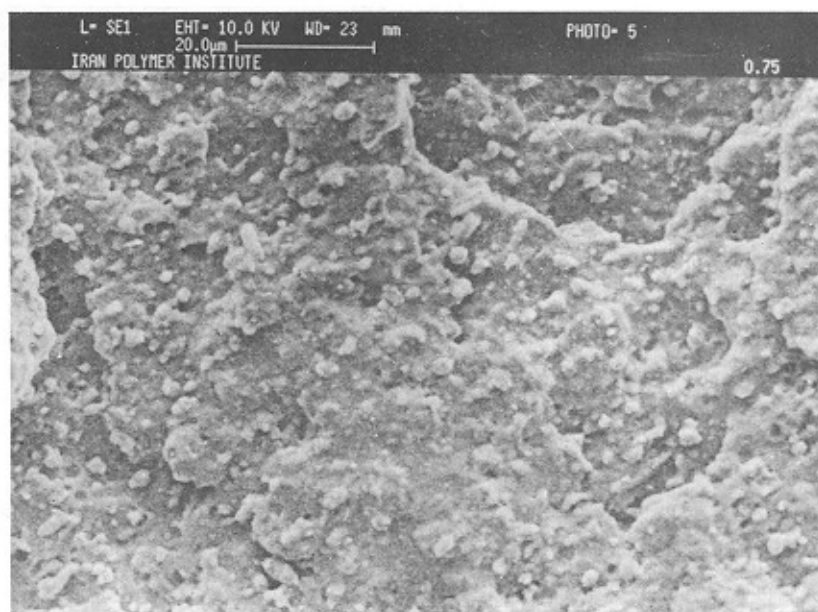
شکل ۷- عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه پخت شده با ۵ phr / ۰ از DCP.

دینامیکی به وسیله DCP، به علت بوجود آمدن مقدار کمی کوپلیمر لاستیک طبیعی - پلی پروپیلن، سازگاری کمی بهتر می شود، ولی پخت گوگردی این اثر را ندارد. هر دو سیستم پخت خواص مکانیکی استحکام نهایی، مدول خمشی، درصد ازدیاد طول تا پارگی را افزایش می دهند. سیستم پخت پروکسیدی به علت پاره کردن زنجیرهای پلی پروپیلن باعث افزایش MFI می شود و شکل شناسی آلیاژ که در

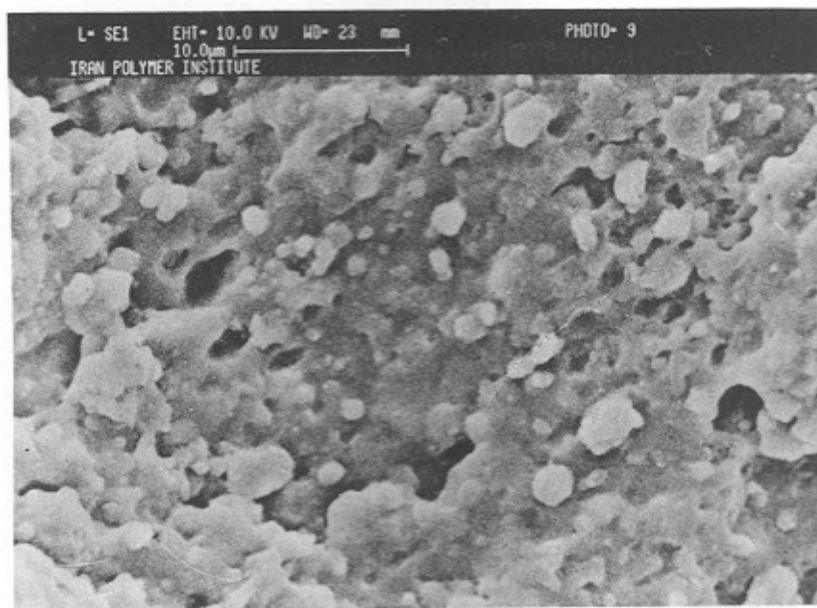
اندازه ذرات ریزتر شده اند.

نتیجه گیری

از آزمایشهای انجام شده می توان چنین نتیجه گرفت که در حالت پخت



شکل ۸- عکس میکروسکوپ الکترونی از نمونه پخت شده با ۷۵ phr / ۰ از DCP.



شکل ۹ - عکس میکروسکوپ الکترونی نمونه پخت شده با سیستم گوگردی.

4. Ramos L. F.; *Rubber Chem. Tech.*; **55**, 132, 1982.
5. Elliott D. J., Powder, Liquid and Thermoplastic Natural Rubber; The Proceeding of a Symposium; UNIDO, May 1981.
6. Coran Y.; *Rubber Chem. Tech.*; **68**, 351, 1995.
7. Kevgsge E. N.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **39**, 37, 1984.
8. Fath M. A.; *Rubber World*; **45**, 182, 1981.
9. Kim Y.; *Polym. Eng. Sci.*; **20**, 35, 1592, 1995.
10. Coran A. Y.; *Rubber Chem. Tech.*; **53**, 141, 1980.
11. Jacob J.; *Rubber World*; **27**, August, 1990.
12. Xanthos M.; *Reactive Extrusion: Principles and Practice*; Hanser, New York, 1992.
13. Behomick A. K.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **4**, 1893, 1993.

حالت عدم وجود پخت دینامیکی به صورت دو فاز بهم پیوسته است در حالت پخت دینامیکی به علت نبود بهم چسبندگی در فاز لاستیک در حین خرد شدن بر اثر وولکانش به سمت شکل شناسی پراکنده میل می کند.

مراجع

1. Norzalia S.; *J. Elast. Plast.*; **26**, 183, 1994.
2. Legge N. R.; *Thermoplastic Elastomer: A Comprehensive Review*; Hanser, New York, 1987.
3. Bhomick A. K.; *Thermoplastic Elastomers from Rubber Plastic Blends*; Ellis Horwood, UK, 1990.