

تهیه و بررسی خواص مکانیکی ترموپلاستیک پخت‌شده بر پایه آمیزه پلی پروپیلن/لاستیک پلی بوتادی در

حضور عامل سازگارکننده پلی بوتادین اصلاح‌شده با آکرلیک‌اسید

علی مشک‌ریز^۱، رضا درویشی^۲، ابوالفضل براتی^۳

۱ کارشناسی ارشد، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه اراک، اراک، ایران

۲ استادیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران، ایران

۳ دانشیار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر دانشگاه اراک، اراک، ایران



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۴/۱۹

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۵/۱۹

آمیزه‌های ترموپلاستیک پخت شده (TPVs) با مقاومت سایشی بالا بر پایه آمیزه پلی پروپیلن/لاستیک پلی بوتادین پلی بوتادی ان (PP/BR) و پلی پروپیلن/لاستیک پلی بوتادی ان اصلاح شده با آکرلیک‌اسید/لاستیک پلی بوتادی ان (BR/Ac-BR/PP) با استفاده از روش اختلاط مذاب و تحت شرایط پخت دینامیکی تهیه گردید. ابتدا خواص مکانیکی (استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه شکست و مقاومت سایشی) آمیزه‌های BR و BR/Ac-BR بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که علیرغم این که مقاومت سایشی آمیزه لاستیکی BR/Ac-BR از BR خالص بسیار کمتری است ولی دارای مدول بیشتری می‌باشد. سپس نمونه‌های TPV حاصل از BR/PP و BR/Ac-BR/PP با نسبت فاز لاستیک به پلاستیک ۷۰ به ۳۰ تهیه گردید. نتایج نشان داد که TPV بر پایه BR/Ac-BR/PP به دلیل داشتن ذرات ریزتر لاستیک پخت شده در ماتریس پلاستیک، دارای خواص سایشی و استحکام کششی بالاتری در مقایسه با TPV های بر پایه BR/PP است. همچنین آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC) نشان از درصد بلورینگی کمتر TPV بر پایه BR/Ac-BR/PP دارد که این امر به دلیل پراکنش بهتر ذرات لاستیک پخت شده در ماتریس PP می‌باشد که منجر به برهم کنش بهتر لاستیک-پلاستیک در TPV تولید شده، می‌شود. و این مورد با استفاده از تصاویر میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) نمونه‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

حکایت

ترموپلاستیک پخت‌شده (TPV)، آمیزه پلی پروپیلن/ پلی بوتادین رابر، آمیزه پلی پروپیلن/ پلی بوتادین رابر آکریلاتی، مقاومت سایشی، پخت دینامیکی

واژگان کلیدی

Preparation and Investigation of Mechanical Properties of Thermoplastic Vulcanizate Based on Polypropylene/ Polybutadiene Rubber in the Presence of Acrylic Acid Modified Polybutadiene Compatibilizer

A. Moshkriz¹, R. Darvishi^{2*}, A. Barati³

1. M. Sc., Faculty of Engineering, Polymer Engineering Department, Arak University, Arak, Iran

2. Assistant Professor, Department of Polymer Engineering, Faculty of Gachsaran Oil & Gas, Yasuj University, Gachsaran, Iran

3. Associate Professor, Faculty of Engineering, Polymer Engineering Department, Arak University, Arak, Iran

Abstract

Thermoplastic vulcanized (TPVs) with high abrasion resistance based on BR / PP and BR/ Ac-BR/ PP were prepared using melt mixing method under dynamic vulcanization condition. First, the mechanical (tensile strength, elongation at break and abrasion resistance) properties of BR and BR/ Ac-BR compounds were evaluated. The results show that although the abrasion resistance of rubber compound is much higher than pure BR, it has lower tensile strength and elongation at break. TPV samples were then prepared from BR/ PP and BR/ Ac-BR/ PP with a rubber / plastic ratio phase of 70 to 30. The results showed that TPVs based on BR / Ac-BR/ PP in which a finer vulcanized rubber particles are dispersed in the plastic matrix, exhibit higher abrasion resistance and tensile strength. Also, differential temperature scanning calorimetry (DSC) analysis shows a lower crystallinity degree of TPV based on BR/ Ac-BR/ PP, which is due to better dispersion of smaller micro-size of vulcanized rubber particles in PP, promoting better rubber-plastic matrix interaction in TPV. This has also been investigated using scanning electron microscopy (SEM) images of the samples.

Keywords

Thermoplastic Elastomer Vulcanizate (TPV), Polypropylene/ Butadiene Rubber Compound, Polypropylene/ Acrylated -Butadiene Rubber Compound, Abrasion Resistant, Dynamic Vulcanization

۱- مقدمه

بسیاری از مواد ترموپلاستیکی در کاربردهایی که نیاز به سطوح بالایی از چقرمگی، مقاومت در برابر ضربه و یا مقاومت سایشی احساس می‌شود، محدودیت‌هایی از خود نشان می‌دهند. این محدودیت‌ها را می‌توان با استفاده از فرایند اختلاط مذاب با یک لاستیک تا حد خیلی زیادی کاهش داد. یکی از بهترین روش‌هایی که بدین منظور همواره مورد توجه قرار گرفته تهیه ترموپلاستیک الاستومر بوده‌است. ترموپلاستیک الاستومرها دسته جدیدی از مواد پلیمری هستند که ضمن داشتن خواص فیزیکی مشابه الاستومرهای پخت‌شده، دارای خواص فرایند پذیری و شکل‌دهی ترموپلاستیک‌ها نیز می‌باشند [۱]. ترموپلاستیک الاستومرهایی که بر پایه آمیزه‌های پلی‌اولفینی (مخلوط لاستیک و ترموپلاستیک اولفینی می‌باشند) از جالب‌ترین مواد پلیمری می‌باشند. مصرف زیاد مواد TPES، خصوصاً آنها که از اختلاط الاستومرهای غیرقطبی و ترموپلاستیک پلی‌اولفینی حاصل می‌شوند، به خاطر گستردگی محدوده وسیع محصولات تولیدی با کارایی بالایشان و نیز کاربردهای ویژه آن‌ها در صنایع مختلف به ویژه صنعت خودرو می‌باشد [۲].

در واقع ترموپلاستیک الاستومرهای حاصل از اختلاط لاستیک-ترموپلاستیک پلی‌اولفینی به دو دسته تقسیم می‌گردند. دسته اول که از اختلاط ساده لاستیک و ترموپلاستیک به دست می‌آیند به TPO مرسوم بوده و دسته دیگر آن‌هایی هستند که فاز لاستیک در حین اختلاط به صورت دینامیکی پخت می‌گردد؛ به این دسته آلیاژهای الاستومری و یا ترموپلاستیک پخت‌شده تحت شرایط دینامیکی گفته می‌شود. هر دو دسته این گونه TPE ها کاربردهای فراوانی دارند اما دسته دوم (TPV) را می‌توان جایگزین لاستیک‌های پخته‌شده نمود [۳]. منظور از پخت دینامیکی، ایجاد اتصالات عرضی در یک فاز لاستیکی در حین اختلاط و در حالت مذاب، با یک یا چند پلیمر دیگر می‌باشند. بدین صورت که پلیمرها، ابتدا در حالت مذاب به طور کامل با هم مخلوط می‌گردند و سپس در حین اختلاط دینامیکی، یک فاز که قرار است بصورت پراکنده در بیاید پخت می‌گردد و پلیمرهای دیگر که فاز پیوسته را تشکیل می‌دهند، پخت‌نشده باقی می‌مانند. پخت دینامیکی می‌تواند در مخلوط‌های لاستیک-لاستیک و یا لاستیک-ترموپلاستیک مورد استفاده قرار بگیرد که در مخلوط‌های لاستیک-ترموپلاستیک (TPE) موفقیت بیشتری به دست آورده‌است. در این مخلوط‌ها فاز الاستومری پخت‌شده به صورت ذرات ریز در ماتریس ترموپلاستیک پراکنده می‌شود. برای مخلوط الاستومر-الاستومر ابتدا بایستی یک فاز به صورت دینامیکی پخت گردد و فاز دیگر در فرایندهای بعدی پس از آمیزه‌سازی به صورت استاتیک پخت شود [۴]. برای مخلوط لاستیک-ترموپلاستیک بعد از اختلاط کافی فازها، مواد پخت به مخلوط اضافه می‌گردند. با ادامه اختلاط، فاز الاستومری پخت می‌شود. پس از پایان پخت، مواد از مخلوط کن خارج شده و به صورت گرانول برای فرایندهای شکل‌دهی بعدی مانند، اکستروژن،

تزیق و... در می‌آیند. در چنین مخلوط‌هایی، خواص فرایندی با مخلوط‌های ساده تفاوت زیاد دارد و با اعمال پخت دینامیکی خواص محصول نهایی به مقدار زیادی بهبود می‌یابد. به عنوان مثال می‌توان به کاهش مانایی فشاری و کششی، بهبود خواص نهایی ماده از قبیل مقاومت کششی و...، بهبود مقاومت خستگی، بهبود مقاومت در مقابل روغن و پایداری بیشتر ریخت‌شناسی در حالت مذاب اشاره کرد [۵].

چنانچه دو فاز نرم و سخت یا به عبارتی فاز ترموپلاستیک و فاز لاستیکی موجود در آلیاژها ناسازگار باشند در این صورت نمی‌توان ترموپلاستیک را اصلاح نمود. از طرفی باید توجه داشت که اختلاط پلیمرهای امتزاج‌ناپذیر بهترین روش به منظور توسعه مواد جدید جهت بهبود خواص می‌باشد. با این حال ریخت‌شناسی مخلوط‌های این چنینی کاملاً به خصوصیات اجزای آمیزه، ریخت‌شناسی اجزا تشکیل‌دهنده (توزیع فضایی فازهای دو پلیمر)، اندازه لایه بین فاز و نیز به ترکیب درصد اجزا تشکیل‌دهنده بستگی دارد. کنترل ریخت‌شناسی در حین فرایند اختلاط نیز، پارامتری کلیدی به منظور دستیابی به محصولی با خواص ویژه؛ مثل مقاومت بالا در برابر ضربه و یا نفوذپذیری در برابر عوامل مختلف می‌باشد. واضح است که سازگاری بین دو فاز در یک آمیزه پلیمری که اجزایشان با هم ناسازگارند را می‌توان با افزودن مقدار کمی از کوپلیمرهای قطعه‌ای (بلوکی) و یا پیوندی بهبود داد. پلی‌پروپیلن (PP) و لاستیک پلی(سیس-بوتادین) به لحاظ شیمیایی غیر قطبی‌اند اما ماکرومولکول‌هایشان امتزاج‌ناپذیر و ناسازگارند. این موضوع توسط GUI-QIU MA و همکارانش از طریق آزمون‌های مختلفی چون پراش اشعه ایکس در زاویه کم و تصاویر میکروسکوپی روبشی نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است.

همانطور که گفته شد علیرغم ناسازگار بودن این دو پلیمر با یکدیگر، می‌توان آن‌ها را به صورت آمیزه‌های پلی‌پروپیلن/پلی(سیس-بوتادین) اتیل آکریلاتی (PcBR-g-EA) به صورت سازگار و یا دست‌کم نیمه‌سازگار با هم تبدیل نمود. سنگ و همکارانش ساختار فازی و ریخت‌شناسی مخلوط‌های PP/PcBR و PP/PcBR-g-EA را بررسی نمودند و نتایج حاصل از کار آن‌ها نشان داد که مخلوط PP/PcBR-g-EA نیمه سازگار بوده که این امر توسط آزمون SAXS و نیز از طریق محاسبه ضخامت لایه میان فازی به صورت کمی ثابت شده‌است. همچنین نتایج تحقیقات آن‌ها نشان داد که ضخامت لایه بین فازی در آمیزه‌های پلیمری به غلظت اجزای تشکیل‌دهنده آن‌ها بستگی دارد. متوسط اندازه فاز پراکنده شونده قطرات لاستیک در مخلوط‌های PP/PcBR-g-EA نسبت به مخلوط‌های PP/PcBR کوچک‌تر بوده که این خود دلیلی بر سازگاری بهتر میان زنجیره‌های پلیمری PP و لاستیک پلی (سیس بوتادین) می‌باشد [۷]. لازم به یادآوری است که کلیه آمیزه‌های نام برده در مقالات اخیر بر پایه PP/PcBR به صورت اختلاط مذاب ساده بوده و پخت دینامیکی در مورد آن‌ها انجام نشده‌است.

اینند و همکاران آمیزه‌های سه‌گانه ترموپلاستیک الاستومر ولکانیزه

بوتیل ۲-بنزوتیازول سولفونامید (TBBS) از شرکت تی ان جی چین و ضد اکسید کننده PPD ۶ از کمپانی ریکن، همگی به منظور تهیه آمیزه‌های BR/PP و AC-BR/PP در این پژوهش خریداری و استفاده شده‌اند.

۲-۲- سنتز لاستیک بوتادین آکریلاتی

محلول ۲۰ g/lit از BR در تولوئن از شرکت پتروشیمی شازند تهیه شد، ۹ mollit^۱ ایزوبوتیرو نیتریل، ۰/۵ mollit^۱ آکرلیک اسید به محلول، در یک بالن چهار دهانه اضافه گردید. آکرلیک اسید، هموپلیمر شده و باقی مانده آکرلیک اسید واکنش نکرده از طریق دستگاه سوکسله با استن و نرمال بوتان (۳ به ۱) به مدت ۷۲ ساعت خارج گردید. لاستیک آکریلاتی در یک آون خلا در دمای ۴۰ درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خارج گردید. برای بررسی عدم شبکه‌ای شدن، لاستیک بوتادین آکریلاتی در زایلن جوشان حل شد و هیچ ژلی مشاهده نگردید.

۲-۳- آماده سازی آمیزه لاستیکی

آماده سازی آمیزه لاستیک Ac-BR/BR در یک مخلوط کن داخلی در دمای ۶۰ °C به سرعت ۶۰ دور بر دقیقه انجام گردید. نسبت BR به Ac-BR برابر ۸۰ به ۲۰ بود. ابتدا BR درون مخلوط کن داخلی ریخته شد و برای ۲ دقیقه عمل خرد کردن برای آن انجام گرفت. سپس عامل سازگار کننده Ac-BR به آن اضافه گردید و ۳ دقیقه دیگر فرایند اختلاط ادامه داشت. برای تمامی آمیزه‌های لاستیکی، استتاریک اسید، اکسید روی و آنتی اکسیدانت مطابق مقادیر جدول ۱ اضافه گردید و به مدت ۵ دقیقه اختلاط صورت گرفت. پرکننده (فیلر) و روغن آروماتیک در مرحله‌ی بعد اضافه گردید و اختلاط به مدت ۵

بر پایه NR/BR/PP و NR/NBR/PP را به منظور بررسی مقاومت سایشی آن‌ها مورد بررسی قرار دادند. بدین منظور آن‌ها آمیزه‌های مذکور را با استفاده از فرایند اختلاط مذاب تهیه نمودند. نتایج حاصل از آزمایشات آن‌ها نشان می‌دهد که آمیزه سه گانه NR/BR/PP استحکام کششی و مقاومت سایشی بالاتری نسبت به آمیزه NR/NBR/PP داشته که دلیل آن نیز اندازه‌ی کوچک تر ذرات لاستیک پخت شده در آمیزه NR/BR/PP می‌باشد همچنین به گفته نویسندگان این مقاله، مقاومت سایشی این TPV تنها مقدار خیلی کمی از نایلون-۶ کمتر است [۸]. در این مقاله به منظور بالا بردن سازگاری بین فازها از لاستیک بوتادین آکریلاتی به عنوان یک عامل سازگار کننده کاملاً جدید استفاده شده است. برای بررسی اثر این عامل روی خواص مکانیکی نمونه آمیزه‌های TPV بر پایه BR/PP و BR/AC-BR/PP از جمله مقاومت سایشی، خواص مکانیکی و ریخت شناسی تست‌های مختلفی انجام شد تا درستی این فرضیه مورد بحث قرار گیرد.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

الاستومر مصرفی، لاستیک بوتادین (BR) گرید ۱۲۲۰ با ویسکوزیته مونی $ML1+4(100^{\circ}C)=42$ و ترموپلاستیک استفاده شده، پلی پروپیلن گرید EPC 40R با نرخ جریان مذاب (MFI) $7\text{ g}/10\text{ min}$ می‌باشد که هر دو مواد از شرکت پتروشیمی شازند تهیه شده است. تالک مورد استفاده از شرکت Luzenac فرانسه با اندازه ۲۴ میکرون، روغن آروماتیک از شرکت ووهان دوعا چین، استتاریک اسید از شرکت ویلفارین هند، اکسید روی و آکرلیک اسید از شرکت سیگما آلد ریچ آلمان، گوگرد از شرکت آلفا کمیکال چین، نترشرباری

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه‌های BR و Ac-BR/BR

مواد	آمیزه لاستیک بوتادین (phr)	آمیزه لاستیک بوتادین / آکریلاتی (phr)
لاستیک بوتادین	۱۰۰	۸۰
لاستیک بوتادین آکریلاتی	۰	۲۰
اسید استتاریک	۲	۲
اکسید روی	۵	۵
آنتی اکسیدانت	۱	۱
روان کننده	۱	۱
پرکننده	۲۰	۲۰
روغن آروماتیک	۵	۵
TBBS	۰/۵	۰/۵
S	۲/۵	۲/۵

جدول ۲: آمیزه‌های TPV، PP/BR، BR/AC-BR/PP

مواد	آمیزه ی PP/BR (%)	آمیزه ی BR/AC-BR/PP (%)
پلی پروپیلن	۳۰	۳۰
لاستیک بوتادین	۷۰	۵۲,۵
پیش مخلوط AC-BR/BR	۰	۱۷,۵

ژاپن، استفاده گردید. به منظور جلوگیری از تغییر ناخواسته در سطح شکست نمونه‌ها در اثر برش، آن‌ها را به مدت ۵ دقیقه در نیتروژن مایع غوطه‌ور کرده و سپس شکسته شد تا ریخت‌شناسی از سطح شکست نمونه‌ها انجام گیرد. درجه بلورینگی PP در TPE با استفاده از آزمون کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) هم دما در یک دستگاه تست DSC Q-200TA ساخت کشور انگلستان، در جو نیتروژن تعیین شد. نرخ حرارت دهی 2 deg min^{-1} انتخاب شد. دمای 130°C به عنوان دمای کریستالیزاسیون انتخاب گردید. برای جریان گرما در ذوب PP 100% کریستالی، ΔH_{pp} ، طبق جداول گرمای ذوب پلیمرها مقدار Jg^{-1} 207 در نظر گرفته شد [۹]. درجه کریستالیزاسیون بر مبنای رابطه ۱ حاصل گردید.

$$1 - X_c = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt} \quad (2)$$

که در این رابطه X_c درجه کریستالیزاسیون، $\Delta H \int_0^t \frac{dH}{dt} dt$ آنتالپی $\int_0^{\infty} \frac{dH}{dt} dt$ آنتالپی نمونه پلیمری با 100% تبلور است.

۳- نتایج و بحث

برای مقایسه خواص مکانیکی TPVs و نمونه‌های اختلاط ساده از تست تنش - کرنش استفاده گردید. نمودارهای تنش - کرنش آمیزه‌ها و نمونه‌های TPV در شکل (۱-الف) نشان داده شده‌است. آمیزه‌های BR و AC-BR/BR یک رفتار الاستیک معمول را نشان می‌دهند. همانطور که دیده می‌شود آمیزه‌ی AC-BR تنش بیشتری در هر کرنش را نسبت به لاستیک BR نشان می‌دهد. علت آن را می‌توان این‌طور توضیح داد که AC-BR و BR کاملاً در هم امتزاج‌پذیر بوده و نیز با هم سازگارند و از طرفی خصلت پلاستیکی و نیروهای برهمکنش القا شده از طرف AC-BR باعث انتقال تنش بیشتر و در نتیجه مدول یانگ بیش‌تری نسبت به BR خالص می‌شود در نتیجه آمیزه‌ی AC-BR تنش بیش‌تری در هر کرنش را نشان می‌دهد. طبق شکل ۱ لاستیک بوتادین آکریلاتی/لاستیک بوتادین استحکام کششی و کرنش در نقطه‌ی شکست کم‌تری را نشان می‌دهد. که ابتدا این نیز به دلیل تفاوت در میزان تغییرات صورت‌بندی BR و AC-BR تحت تنش می‌باشد که موجب می‌شود سهمی از الاستیسته آنتروپی به

دقیقه دیگر ادامه یافت بعد از آن گوگرد و TBBS در یک غلتک و در دمای محیط به آن اضافه گردید. آمیزه دیگر با لاستیک خالی ولی به همان روش فوق تولید گردید (مقادیر و مواد به کار رفته در تولید آمیزه‌های مختلف در جدول ۱ و ۲ آمده‌است).

۲-۴- آماده‌سازی نمونه‌های TPV بر پایه‌ی BR/PP BR/Ac-BR/PP

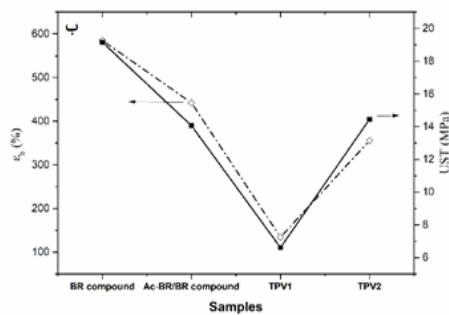
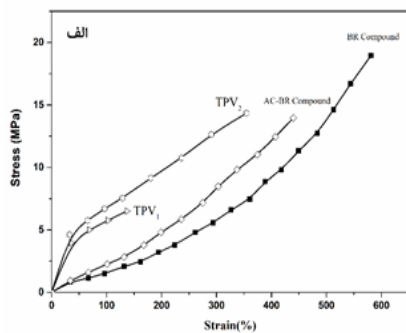
نمونه‌های TPV با نسبت رابر به پلاستیک ۷۰ به ۳۰ مطابق جدول ۲ ایجاد گردید. اختلاط در یک مخلوط‌کن داخلی با ظرفیت cm^3 50 در دمای 180°C انجام گردید. ابتدا PP به مدت ۴ دقیقه در برابندر با سرعت 60 rpm ذوب گردید. سپس آمیزه‌های BR و پیش مخلوط AC-BR به ترتیب به PP اضافه گردید و اختلاط تا زمانی که گشتاور ثابت شد ادامه یافت. بعد از آن آمیزه مورد نظر از محفظه مخلوط‌کن خارج و در هوای اتاق سرد گردید سپس نمونه‌ها در شرایط 180°C و فشار 1000 psi و به مدت ۱۰ دقیقه توسط دستگاه پرس گرم (D.Colline ساخت کشور آلمان) پرس گردید. به منظور انجام تست‌های خواص مکانیکی نمونه‌های دمبلی شکل بعد از ۴۸ ساعت از آن‌ها پانچ گردید. نمونه‌ها با TPV1 (که فقط BR دارد) و TPV2 که BR/Ac-BR دارد نام‌گذاری شدند.

۲-۵- مشخصه‌یابی نمونه‌ها

آزمون کشش توسط دستگاه کشش سنتام (ساخت شرکت طراحی و مهندسی SANTAM کشور ایران)، در دمای 25°C بر مبنای ASTM D412 و با سرعت 500 mm/min انجام گرفت و تست سایش نمونه‌ها بر مبنای ASTM D3389 توسط دستگاه اندازه‌گیری سایش (Teledyne Taber Abraser) با چرخ H-18 و وزنه 1000 گرمی انجام شد و در نهایت مقدار سایش بر مبنای فرمول زیر محاسبه شد:

$$TWI = \frac{\text{mg of weight loss}}{\text{cycle}} \quad (1)$$

برای بررسی ریخت‌شناسی نمونه‌ها از میکروسکوپ روبشی الکترونی توسط دستگاه (JSM-5200) ساخت شرکت JEOL Co کشور



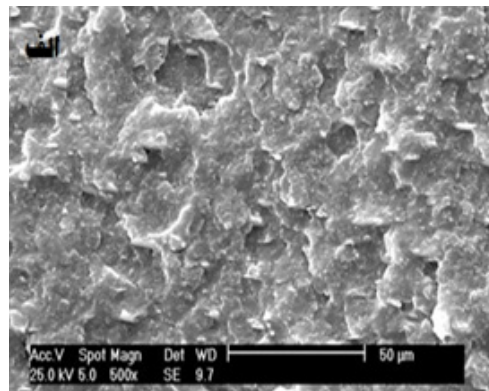
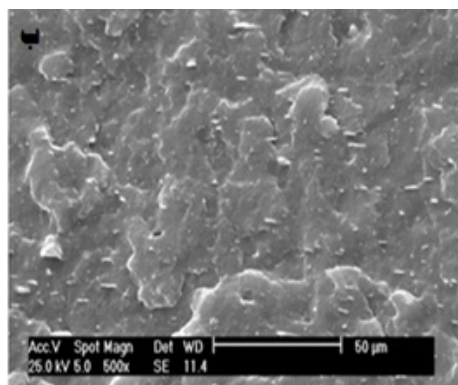
شکل ۱: الف) نمودار تنش بر حسب کرنش آمیزه‌ها و ترموپلاستیک الاستومرهای آنها ب) نمودار استحکام کششی نهایی نمونه‌های مختلف

چسبندگی فاز لاستیکی و گره خوردگی زنجیره‌های پلیمری در آن بالا می‌باشد. هنگامی که فاز Ac-BR به آمیزه PP/BR اضافه می‌گردد برهمکنش‌های اضافی ناشی از گروه‌های قطبی آکرلیک‌اسید، که بین زنجیره‌های پلیمری ایجاد می‌گردد باعث می‌شود که سهم الاستیک انرژی‌تیک در فاز لاستیکی افزایش یابد. از طرفی مقاومت در برابر فرایندپذیری فاز لاستیکی نیز کاهش یافته و تغییرات صورت‌بندی در واحد زمان در برابر تنش‌های خارجی کاهش چشمگیری می‌یابند که این امر خود در پراکنده

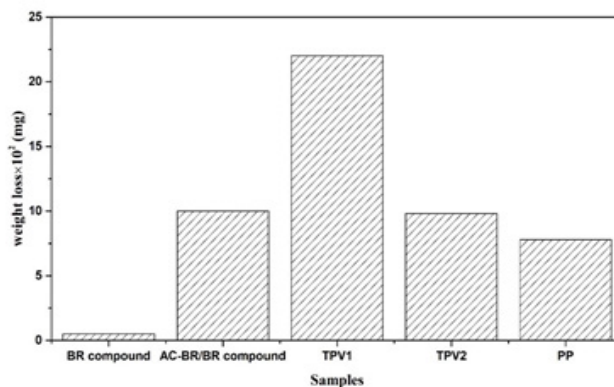
الاستیسیته انرژی‌تیک تبدیل می‌شود. از طرفی، خواص ترموپلاستیک الاستومرهای پخت‌شده به شدت وابسته به خواص ریخت‌شناسی آن است. TPV بر پایه PP/AC-BR/BR دارای سطح تنش و کرنش در نقطه‌ی شکست بالاتری از آمیزه PP/BR است.

شکل ۲ تصاویر SEM مربوط به TPV های ۱ و ۲ را نشان می‌دهد. همانطوری که در شکل پیداست در PP/AC-BR/BR اندازه‌ی فاز رابری پراکنده شونده در ماتریس PP کوچک‌تر از TPV بر پایه PP/BR است.

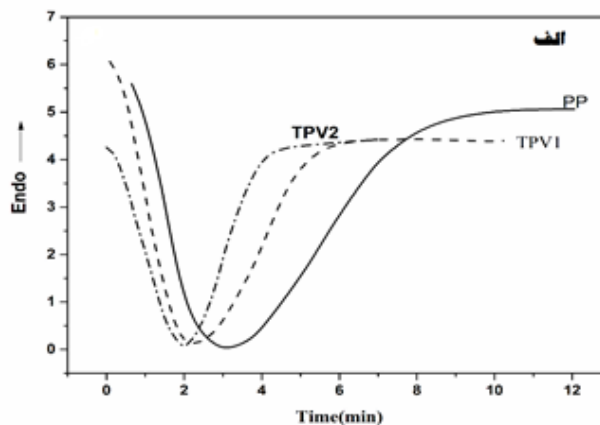
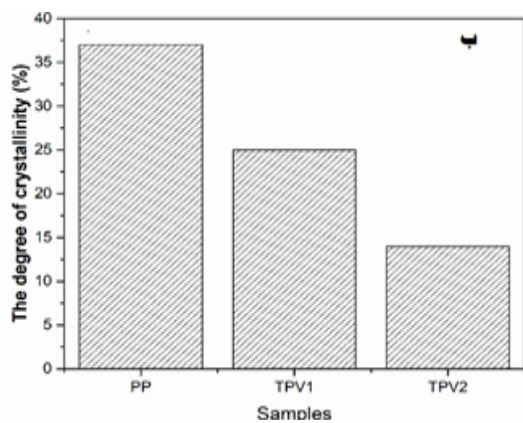
از آن جایی که ایزومر BR استفاده شده از نوع سیس می‌باشد



شکل ۲: تصویر SEM نمونه‌ی ترموپلاستیک الاستومر پخت شده الف) بر پایه PP/BR و ب) بر پایه AC-BR/BR/PP.



شکل ۳: نمودار کاهش وزن ناشی از آزمون سایش در آمیزه‌های آماده شده و مقایسه آن با PP



شکل ۴: منحنی‌های همدمای بلورینگی همدمای PP/AC-BR و PP/BR در ۳۰ °C

آمیزه BR به تنهایی و آمیزه Ac-BR/BR در درون PP در حالت دینامیکی پخت و پراکنده شدند. نتایج نشان می‌دهد آمیزه BR استحکام کششی و سایش بالاتری نسبت به Ac-BR/BR دارد این در حالی است که TPV حاصل از آمیزه BR/AC-BR/PP دارای استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست بالاتری نسبت به TPV حاصل از BR/PP است؛ هر چند کمی مقاومت سایشی پایین‌تری دارد. درجه کریستالی ماتریس پلی‌پروپیلن برای هر دو TPV مورد بررسی قرار گرفت و نتایج نشان داد که بدلیل سازگاری بیشتر فاز رابری با پلی‌پروپیلن در TPV حاصل از آمیزه BR/AC-BR/PP، درجه کریستالیتی کمتری دارد و این پخش بهتر فاز لاستیک را در فاز پلاستیک در حضور فاز سازگار کننده پیشنهاد شده تایید می‌نماید. بطور کلی نتایج نشان می‌دهد که با افزودن مقداری لاستیک بوتادین اکریلاته می‌توان سازگاری مناسبی را بین دو جز ناسازگار PP و BR ایجاد نمود.

شدن فاز لاستیکی در فاز پلاستیک کمک شایانی می‌نماید [۱۰]. شکل ۳ کاهش وزن آمیزه‌ها و نمونه‌های TPV را نشان می‌دهد. هرچه کاهش وزن بیش‌تر باشد مقاومت به سایش نیز کمتر است. از طرفی ریخت‌شناسی فاز رابری از دانه‌های خوشه‌ای با اندازه بزرگ‌تر به کره‌هایی با اندازه کوچک‌تر تبدیل می‌شود. کاهش وزن BR خیلی کمتر از AC-BR/BR می‌باشد که مقاومت سایش بالاتر BR را نشان می‌دهد. و این به دلیل آن است که BR ($T_g = -110^\circ\text{C}$) نسبت به AC-BR ($T_g = -48^\circ\text{C}$) دارای T_g کمتری است. و در نتیجه انرژی بیشتری جهت تغییرات صورتبندی ناگهانی دارد و در نتیجه کاهش وزن آن در اثر سایش کمتر است. پلی‌پروپیلن دارای مقاومت سایش بین BR و AcBR-BR می‌باشد پس PP/BR دارای مقاومت سایش کمتری نسبت به PP/AC-BR/BR است. و این بدین دلیل عدم سازگاری BR با PP و در نتیجه ذرات درشت پخت‌شده و پخش ناهمگونی است که در عکس‌های SEM هم پیداست. شکل ۴، منحنی‌های همدمای و درصد‌های بلورینگی همدمای PP/BR، PP/AC-BR / PP را نشان می‌دهد.

همانطور که در شکل (۴-الف) پیداست کاهش درصد بلورینگی فاز پلی‌پروپیلن با اختلاط BR و بخصوص Ac-BR اتفاق می‌افتد و این بدلیل بهم ریختگی نظم محوری و ساختار بلوری در مجاورت زنجیره‌های بسیار منعطف BR می‌باشد ولی کاهش بیش از حد درصد بلورینگی PP در اختلاط با Ac-BR نشان‌دهنده این است که اختلاط AC-BR در پلی‌پروپیلن نسبت به BR بیشتر اتفاق افتاده‌است. وجود درصد بلورینگی بالای ده درصد نشان از عدم برهم‌کنش مسقیم زنجیره‌ای فاز پلاستیک با فاز لاستیکی دارد [۸].

۴- نتیجه‌گیری

لاستیک بوتادین به دلیل ساختار شیمیایی خاصی که دارد دارای ویژگی‌های منحصر به فردی چون انرژی حرارتی بالا در دمای محیط می‌باشد. این انرژی حرارتی بالا موجب تغییرات زیاد صورتبندی‌ها در واحد زمان و در نتیجه مقاومت در برابر کاهش ویسکوزیته بالای آمیزه‌های حاصل از آن در حین فرایند می‌باشد از این رو جهت اختلاط این لاستیک با پلاستیک چون پلی‌پروپیلن باید مقاومت در برابر کاهش ویسکوزیته آن را کاهش داد. در این مقاله برای کاهش مقاومت در برابر کاهش ویسکوزیته از عامل سازگار کننده‌ی لاستیک بوتادین اکریلاته استفاده شده‌است تا با کمک آن بتوان خصلت افزایش آنتروپی BR را کنترل نمود. خواص کششی و مقاومت سایش نمونه‌های TPV مقایسه شد.

۵- مراجع

- [1] D. Arencon, J.I. Velasco, Fracture toughness of polypropylene-based particulate composites, *Materials* 2 (4) (2009) 2046e2094.
- [2] A. Whelan and K. S. Lee, Eds. "Thermoplastic Rubber in Developments in Rubber Technology", Applied Science Publishers, New York 1988.
- [3] A. Whelan and K. S. Lee, Eds. "Thermoplastic Rubber in Developments in Rubber Technology", Applied Science Publishers, New York 1988.
- [4] Anil k. Bhowmick and H.L. Stephens, Eds., "Handbok of Elastomers-New Developments and Technology" Marcel Dekker, New York, 1988.
- [5] N.R. Legge, G. Holden and H.E. Schoeder. Eds, "Thermoplastic Elastomers-A Comprehensive Review", Hanser Publishers, Munich, 1987.
- [6] Gui-Qui Ma, Xu-Bo Yuan et al. Blends of Polypropylene with Poly(cis-butadiene) Rubber. II. Small-Angle X-ray Scattering Studies of the Phase Structure of Immiscible Blends of Polypropylene with Poly(cis-butadiene) Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 83, 2088–2094 (2002). (2001),
- [7] Jing Seng, Lan-Ying Qi et al Blends of Polypropylene with Poly(cis-butadiene) Rubber. I. Phase Structure and Morphology of Blends. (1996). John Wiley & Sons, Inc. CCC 0021-8995/97/122265-08.
- [8] Soriya Inteda, Natinee Lopattananon et al. Comparative study of NR/BR/PP and NR/NBR/PP ternary blends for high abrasion resistant thermoplastic vulcanizates. *Advanced Materials Research* Vol. 844 (2014) pp 131-© (2014) Trans Tech Publications, Switzerland/ doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.844.131.
- [9] D1600, "Abbreviated Terms Relating to Plastics", American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
- [۱۰] ع. آقاچانی، م. کلانی، س. مزینانی، خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پوشش‌های اپوکسی در حضور نانوذرات الاستومری NBR، نشریه علمی پژوهشی مواد پیشرفته و پوشش‌های نوین، ۲۸ (۱۳۹۸)، ۲۰۴۷-۲۰۳۶.