

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی امیرکبیر

دانشکده مهندسی پلیمر

پایان نامه برای دریافت درجه دکترای مهندسی پلیمر (گرایش صنایع پلیمر)

تهیه ترموپلاستیک الاستومر (سیلیکون رابر/ پلی اتیلن) با روش اختلاط

واکنشی، مطالعه مورفولوژی و خواص آن

نگارش: اعظم جلالی آرانی

استاد راهنما: پروفسور علی اصغر کتباب

اساتید مشاور :

پروفسور حسین نازک دست

پروفسور فرامرز افشار طارمی

تابستان سال ۱۳۸۲



فرم اطلاعات پایان نامه
کارشناسی ارشد و دکترا

تاریخ ... / ... / ۸

پیوست ..

دانشگاه صنعتی امیر کبیر

(پلی تکنیک تهران)

معاونت پژوهشی

نام و نام خانوادگی : اعظم جلالی آرانی

دانشجوی آزاد

بورسیه تبدیل به داخل

معادل

شماره دانشجویی : ۷۵۱۳۲۹۰۵

دانشکده: مهندسی پلیمر

رشته تحصیلی: صنایع پلیمر

نام و نام خانوادگی استاد راهنما: آقای دکتر علی اصغر کتباب

عنوان پایان نامه به فارسی: تهیه ترموپلاستیک الاستومر (سیلیکون رابر/ پلی اتیلن) با روش اختلاط واکنشی، مطالعه مورفولوژی و خواص آن

عنوان پایان نامه به انگلیسی :

Preparation of Thermoplastic Elastomer based on Silicone Rubber and Polyethylene by Reactive Mixing and Study of Its Morphology and property

نوع پروژه : کارشناسی ارشد نظری توسعه ای کاربردی * * * بنیادی * * * دکتری * *

تاریخ شروع:

۸۱/۴/

تاریخ خاتمه: ۱۳۸۲/۶/۳۱

تعداد واحد : ۲۴

واژه های کلیدی به فارسی : ترموپلاستیک الاستومر، سیلیکون رابر، پلی اتیلن، اختلاط واکنشی، ساختار، خواص

واژه های کلیدی به انگلیسی : Thermoplastic elastomer, silicone rubber, polyethylene, reactive mixing, morphology, property

نظرها و پیشنهادهای به منظور بهبود فعالیتهای پژوهشی دانشگاه :

استاد راهنما :

دانشجو : فراهم آوردن امکانات برای انجام پروژه ها تدوین قوانین متناسب با آن به گونه ای که به پیشرفت امور بیانجامد و نه اینکه خود مانعی باشد. ابلاغ قوانین در زمان مناسب و نه بعد از انجام امور، عدم عطف به ماسبق ، رعایت عدالت و انصاف در انجام امور، پرهیز از تغییرات لحظه ای و سلیقه ای که سرنوشت و اعصاب و روان افراد را خدشه دار می نماید.

امضاء استاد راهنما :

تاریخ : / / ۸

نسخه ۱ : معاونت پژوهشی

نسخه ۲: کتابخانه و به انضمام دوجلد پایان نامه به منظور تسویه حساب با کتابخانه و مرکز استاد و مدارک علمی

تقدیم به

پدر، مادر و فرزندان عزیزم

تقدیر و تشکر

از :

جناب آقای دکتر علی اصغر کتباب استاد راهنمای پروژه ، جناب آقای دکتر حسین نازکدست و جناب آقای دکتر فرامرز افشار طارمی اساتید مشاور و همچنین سرپرستان و کارشناسان محترم آزمایشگاه ها و کارگاه های دانشکده مهندسی پلیمر ، مرکز IBB دانشکاه تهران ، آزمایشگاه زیست سازگاری پژوهشگاه پلیمر ایران و آزمایشگاه مواد جهاد دانشگاهی صنعتی شریف سپاسگزاری می نمایم.

چکیده

هدف از انجام این پروژه تهیه یک آلیاژ جدید پلیمری از طریق پیوند زنی سیلیکون رابر به زنجیرهای پلی اتیلن در یک فرآیند اختلاط واکنشی و انجام پخت دینامیکی فاز لاستیکی در حین اختلاط و در نهایت تهیه یک ترموپلاستیک الاستومر ولکانیده به طریق فرآیند پیوند رنی و ولکانش فاز سیلیکون رابر می باشد. با این روش نه تنها سیلیکون رابر به پلی اتیلن پیوند می گردد بلکه یک مورفولوژی از نوع ماتریس- دیسپرس تشکیل می شود که کنترل کننده همه ویژگی های آلیاژ حاصل می باشد. برای این منظور سه نوع پلی اتیلن HDPE ، LDPE ، LLDPE ، و دو نوع سیلیکون رابر به نامهای ۲-SR110 و ۳-SR110 که ساختار شیمیایی آنها متشکل از پلی دی متیل سیلوکسان حاوی درصدی از گروه وینیل می باشد به کار گرفته شد. فرایند اختلاط آمیزه ها در یک مخلوط کن از نوع برابندر انجام شد. چگونگی تغییرات گشتاور ضمن اختلاط و همچنین مقدار سیلیکون رابر آزاد قابل استخراج و مقدار ژل تشکیل شده در آلیاژهای تهیه شده نشان داد که از میان سه نوع پلی اتیلن مورد استفاده ، LLDPE به دلیل داشتن جرم مولکولی مناسب و وجود تعداد زیادی کربن نوع سوم در ساختار آن استعداد بیشتری را برای ایجاد ماکرو رادیکال بر روی بدنه زنجیرهایش حین فرآیند اختلاط ترمو مکانیکی با سیلیکون رابر دارا می باشد که منجر به پیوند شدن زنجیرهای سیلیکون رابر از طریق گروههای وینیلی آن بر روی زنجیرهای پلی اتیلن و همچنین شبکه ای شدن فاز سیلیکون می گردد. وقوع واکنشهای ضمن اختلاط از طریق طیف سنجی توسط ATR-FTIR و گرماسنجی (DSC) پیگیری گردیده و بر اساس نتایج بدست آمده مکانیسم چگونگی بر هم کنشهای شیمیایی بین دو پلیمر در حین اختلاط پیشنهاد شده است. نتایج حاصل از تاثیر پارامتر های فرآیند اختلاط نشان داد که چنانچه ابتدا پلی اتیلن و سپس سیلیکون رابر به مخلوط کن افزوده شود راندمان واکنش بین دو پلیمر افزایش می یابد. افزایش زمان ، دما و سرعت اختلاط نیز باعث افزایش بازده واکنش گردید. تاثیر عوامل پخت کننده و مواد جفت کننده شامل DCP ، BPO ، TMPTA و انیدرید مالئیک برخواص آلیاژ ، مورد بررسی قرار گرفته و بر اساس نتایج حاصله ماده DCP انتخاب شده و شرایط بهینه فرآیند برای استفاده از آن تعیین شده است. بر مبنای بهینه سازی های انجام شده، با استفاده از LLDPE و ۳-SR110 دو گروه آلیاژ الف - آلیاژ های ساده با ساختار پیوندی و ب- آلیاژ هایی که در آنها فاز سیلیکون علاوه بر پیوند پخت دینامیکی نیز شده است تهیه گردید. رفتار رئولوژیکی و خواص ویسکوالاستیک آلیاژهای تهیه شده با دستگاه RMS بررسی و تطابق نتایج با مدل‌های ارائه شده توسط پژوهشگران مطالعه شد. با تهیه میکروگراف SEM از سطح شکست آلیاژها، تاثیر پیوند زنی و ولکانش فاز سیلیکون رابر بر مورفولوژی آلیاژ بررسی گردید. مطالعه خواص مکانیکی آلیاژها نشان داد که سازگاری ایجاد شده از طریق وقوع واکنش پیوند

زنی سبب حفظ خواص مکانیکی مطلوب در آلیاژ و پخت فاز سیلیکون باعث افزایش استحکام مکانیکی نمونه می گردد. خواص ویسکوالاستیک نمونه آلیاژها در حالت جامد با استفاده از دستگاه DMTA بررسی گردید. زیست سازگاری آمیزه ها با انجام آزمونهای چسبندگی سلولی و چسبندگی پلاکت بررسی و وابستگی آن به خواص سطحی آلیاژ از طریق تعیین کشش سطحی مطالعه گردیده است. نتایج بیانگر عدم سمیت نمونه ها و زیست سازگاری مناسب آنها می باشد. آلیاژهای تهیه شده مجموعه ای از خواص هر دو پلیمر را دارا بوده و می توانند در کاربردهای پزشکی ، الکتریکی و صنایع خودرو مورد استفاده قرار گیرند.

فهرست

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	مقدمه
۴	فصل اول : ترموپلاستیک الاستومرها
۵	۱-۱ خواص عمومی و کاربرد.
۶	۱-۲ انواع ترموپلاستیک الاستومرها
۹	۱-۳ مورفولوژی ترموپلاستیک الاستومرها
۱۰	۱-۴ ریولوژی ترموپلاستیک الاستومرها
۱۱	۱-۵ خواص نهایی ترموپلاستیک الاستومرها
۱۲	فصل دوم : سازگاری مخلوطهای پلیمری ، تاثیر واکنش پیوند زنی
۱۳	۲-۱ مفهوم سازگاری
۱۵	۲-۲ روشهای ایجاد سازگاری در مخلوطهای پلیمری
۱۹	۲-۳ مقایسه عملکرد کوپلیمرهای دسته ای و پیوندی در ایجاد سازگاری
۲۱	فصل سوم : کوپلیمرهای پیوندی
۲۲	ساختار و کاربرد
۲۳	۳-۲ پیوند زنی با مکانیسم رادیکال آزاد
۲۷	۳-۳ روشهای فرآیند پیوند زنی با مکانیسم رادیکال آزاد
۳۴	فصل چهارم : مورفولوژی مخلوطهای پلیمری دوفازی
۳۵	۴-۱ مکانیسم تشکیل مورفولوژی
۳۹	۴-۲ ارتباط مورفولوژی و خواص ویسکوالاستیک مخلوطهای پلیمری
۴۲	۴-۳ مدل های ریولوژیکی برای پیش بینی مورفولوژی

۴۴	۴-۴ عوامل موثر بر مورفولوژی ترموپلاستیک الاستومرها
۴۹	فصل پنجم: ریولوژی سیستمهای دوفازی پلیمر
۵۰	۱-۵ مفاهیم و مدل‌های توصیف کننده
۵۵	۲-۵ رابطه بین گرانش و خواص ویسکوالاستیک
۵۶	۳-۵ رفتار ریولوژیکی ترموپلاستیک الاستومر
۵۹	فصل ششم: خواص مکانیکی مخلوطهای پلیمری
۶۰	۱-۶ خواص مکانیکی مرز مشترک مخلوطهای پلیمری
۶۲	۲-۶ تقویت مرز مشترک در پلیمرهای شیشه ای
۶۴	۳-۶ بهینه سازی استحکام توسط زنجیرهای اتصال دهنده
۵۶	۴-۶ تقویت توسط زنجیرهای واکنش دهنده
۶۶	۵-۶ مرز مشترک بین پلیمرهای نیمه بلورین
۶۶	۶-۶ انتشار ترک و اتلاف غیر ناحیه ای در پلیمرهای شیشه ای
۶۷	۷-۶ مرز مشترک در الاستومرها
۷۰	۸-۶ خواص دینامیکی- مکانیکی مخلوطهای پلیمری
۷۱	۹-۶ مدل‌های توصیف کننده خواص مکانیکی مخلوطهای پلیمری
۷۴	فصل هفتم: زیست سازگاری در پلیمرها
۷۵	۱-۷ تعریف زیست سازگاری
۷۵	۲-۷ پلیمرهای زیست سازگار

۷۸	فصل هشتم : خصوصیات اجزای سازنده آلیاژ در این رساله
۷۹	۸-۱ پلی اتیلن (ساختار، خواص و کاربرد)
۸۱	۸-۲ سیلیکون رابر (ساختار، خواص و کاربرد)
۹۰	فصل نهم : کارهای آزمایشگاهی
۹۱	۹-۱ مقدمه
۹۲	۹-۲ مواد اولیه مورد استفاده
۹۳	۹-۳ دستگاهها، وسایل و روشهای انجام آزمون
۱۰۱	۹-۴ فرمولاسیون و روش تهیه آمیزه ها
۱۰۶	فصل دهم : بررسی و تفسیر نتایج
۱۰۷	۱۰-۱ بررسی های مقدماتی اختلاط و تاثیر ساختار پلی اتیلن بر آن
۱۱۴	۱۰-۲ شیمی واکنش ها
۱۱۶	۱۰-۳ انتخاب اجزای مخلوط
۱۱۷	۱۰-۴ بررسی اثر پارامترهای فرآیندی
۱۲۴	۱۰-۵ بررسی تاثیر عوامل پخت کنند
۱۳۴	۱۰-۶ بررسی اثر غلظت سیلیکون رابر
۱۳۶	۱۰-۷ مطالعه ریولوژی و مورفولوژی آلیاژها
۱۵۱	۱۰-۸ بررسی خواص آمیزه ها
۱۶۵	۱۰-۹ مطالعه سطح آلیاژهای تهیه شده و بررسی زیست ساز گاری سطح
۱۷۱	فصل یازدهم - برخی از شکلها و گرافها
۱۷۲	۱۱-۱ شکلهای مربوط به تغییرات گشتاور اختلاط آمیزه ها و استخراج آنها

۱۸۳	۲-۱۱ شکل‌های مربوط به طیف‌های FTIR
۱۸۹	۳-۱۱ ترموگرام‌های مربوط به گرماسنجی
۱۹۴	۴-۱۱ شکل‌های مربوط به خواص ریولوژیکی
۲۱۱	نتیجه‌گیری و پیشنهادات
۲۱۴	مراجع

مقدمه

از زمان پیدایش علم پلیمر تا کنون طیف وسیعی از مواد پلیمری با ساختار و خصوصیات و در نتیجه کاربرد متفاوت تولید و مورد مصرف صنایع گوناگون واقع شده اند. در حال حاضر تهیه مواد پلیمری با خواص مهندسی ویژه از طریق اصلاح ساختار و خواص پلیمرهای موجود مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. زیرا سنتز یک پلیمر نو و ویژه از نظر اقتصادی مستلزم هزینه زیادی می باشد. آلیاژ سازی فیزیکی یا شیمیایی پلیمرها، و پیوند یک پلیمر به زنجیرهای پلیمر دیگر از طریق واکنش پیوند زنی (grafting) از جمله روشهای حائز اهمیت برای تهیه یک ماده پلیمری جدید و یا اصلاح خواص و ساختار پلیمرهای موجود شناخته شده اند. از میان این مواد جدید پلیمری مواد ترموپلاستیک الاستومری که از طریق اختلاط فیزیکی یا آلیاژ سازی یک ترموپلاستیک با یک الاستومر حاصل می گردند در سالهای اخیر مورد توجه واقع شده و گستره وسیعی از کاربرد را در صنایع مختلف و در پزشکی به خود اختصاص داده اند. این مواد از فرآیند پذیری مذاب شبیه ترموپلاستیکها برخوردارند لکن در دماهای معمولی دارای رفتار و خواص سطحی شبیه الاستومرها می باشند.

برای تهیه یک محصول جدید پلیمری از طریق روشهای مورد بحث، روشهای فرآیندی متفاوتی به کار می برند. از جمله این روشها استفاده از فرآیند اختلاط مذاب پلیمرها می باشد که آن را برای سازگارسازی پلیمرها، انجام واکنش پیوند زنی و یا تهیه مواد ترموپلاستیک الاستومری به کار برده اند. چنانچه فرآیند اختلاط مذاب یک الاستومر با یک ماده ترموپلاستیک در حضور مواد مورد نیاز برای پخت لاستیک انجام پذیرد ولکانش دینامیکی فاز لاستیکی سبب تهیه ترموپلاستیک الاستومر ولکانیزه شده (TPV) می گردد. شبکه ای نمودن فاز لاستیکی باعث بهبود و افزایش استحکام مکانیکی- شیمیایی و گرمایی آلیاژ می شود.

مهمترین نکته ای که باید برای تهیه یک محصول جدید پلیمری به آن توجه نمود مورفولوژی و ریز ساختار مولکولی آن می باشد که نقش اصلی را در فرآیند پذیری، خواص و کاربرد نهایی

ایفا می نماید. مورفولوژی خود تابعی از مقدار هر فاز ، میزان برهم کنش و سازگاری ترمودینامیکی فازها ، روش فرآیند ، شرایط اختلاط و یا چگونگی پیوند نمودن یک فلز به فاز دیگر می باشد.

هدف از اجرای پروژه حاضر تهیه ترموپلاستیک الاستومری بر پایه سیلیکون رابر و ترموپلاستیک پلی اتیلن از طریق اختلاط واکنشی می باشد. لاستیک سیلیکون به دلیل دارا بودن خواص ویژه از جمله حفظ رفتار لاستیکی در گستره وسیع دمایی ، مقاومت زیاد در مقابل مواد شیمیایی ، خواص الکتریکی مناسب و زیست سازگاری مطلوب در محیط های بیولوژیک، طیف کاربردی وسیعی را به خود اختصاص داده است. پلی اتیلن نیز یک ترموپلاستیک با خواص مناسب از جمله مقاومت الکتریکی خوب ، مقاومت شیمیایی زیاد ، خواص مکانیکی مناسب و مقاومت حرارتی و نوری خوب می باشد و در کاربردهای زیادی مورد استفاده قرار می گیرد. با آلیاژ کردن این دو پلیمر با یکدیگر می توان یک ترموپلاستیک الاستومر دارای مجموعه ای از خواص هر دو پلیمر تهیه نمود به طوریکه بتواند همانند پلی اتیلن فرآیند پذیر باشد و در دماهای معمولی از خواص و رفتار شبه لاستیکی از نوع سیلیکون رابر نیز برخوردار باشد. با توجه به این خواص و ویژگی ها ، آلیاژ حاصل می تواند در کاربردهای پزشکی ، الکتریکی و صنایع خودرو مورد استفاده قرار گیرد. با ولکانش فاز لاستیکی در این مخلوط، یک ترموپلاستیک الاستومر شبکه ای شده حاصل می گردد که با تغییر در مقدار فاز لاستیکی ، کنترل مورفولوژی و کنترل درجه ولکانش می توان خواص ترموپلاستیک الاستومر حاصل را بهینه نمود. با توجه به ویژگی های ساختاری زنجیر سیلیکون رابر و پلی اتیلن و ولکانش رادیکالی سیلیکون رابر، اختلاط واکنشی این دو پلیمر برای ایجاد سازگاری بین دو فاز از طریق پیوند زنی سیلیکون رابر بر روی زنجیرهای پلی اتیلن ونیز ولکانش دینامیکی فاز رابری همراه با وقوع واکنشهای شیمیایی دیگری می باشد که بر فرآیند و بر خواص محصول نهایی تاثیرگذارند لذا بررسی پارامترهای موثر بر این واکنشها وموثر بر ریولوژی فرآیند برای دستیابی به یک محصول با مورفولوژی مناسب وخواص مناسب اهمیت زیادی دارد که آنها نیز در این پروژه مورد بررسی قرار می گیرند.

فصل اول

ترموپلاستیک الاستومرها

۱-۱- خواص عمومی و کاربرد

ترموپلاستیک الاستومرها (TPE) گروهی از مواد پلیمری می باشند که در دمای معمولی خواص فیزیکی مشابه مواد الاستومری دارند لکن دارای فرآیندپذیری همانند ترموپلاستیک ها می باشند. این خواص ناشی از حضور همزمان فاز لاستیکی و فاز ترموپلاستیک در آلیاژ می باشد. حضور فاز لاستیکی نرم در کنار فاز پلاستیکی سخت در یک ماده ترموپلاستیک الاستومری سبب می گردد که به هنگام کشش ، در اولین مرحله از تغییر شکل ، ابتدا بخش لاستیکی آن از حالت مارپیچ خارج شود زیرا انرژی لازم برای جابجایی بخش لاستیکی نرم کمتر از انرژی جابجایی بخش پلاستیکی سخت می باشد. این رفتار در ترموپلاستیک الاستومر ادامه می یابد تا زمانی که کرنش به حدی بزرگ شود که تغییر شکل دائمی را به دلیل کاهش چسبندگی بین بخش نرم و سخت سبب شود ، یا بخش سخت بیش از حد الاستیک خود تغییر شکل یابد، و یا دما به اندازه ای افزایش یابد که بخش سخت نرم یا ذوب شود. بنابراین در شرایط تعریف شده برای دما و استرس ، ترموپلاستیک الاستومرها رفتاری همانند مواد لاستیکی از خود نشان می دهند و در بسیاری از کاربردها جایگزین مواد لاستیکی می شوند [۶-۱]. از سوی دیگر اختلاف مورفولوژیک بین یک ترموپلاستیک الاستومر و لاستیک ترموست که ناشی از حضور نواحی نرم لاستیکی متصل به نواحی سخت پلاستیکی است باعث می گردد که نواحی سخت پلاستیکی با افزایش و یا کاهش انرژی گرمایی در یک فرآیند ، مجددا تغییر شکل داده شوند. از این رو تغییر شکل در ترموپلاستیک الاستومرها برگشت پذیر می باشد و با روشهای معمول شکل دهی برای پلاستیکها، همانند روش قالبگیری تزریقی ، قالبگیری دمشی ، اکستروژن و ترموفورمینگ ، فرآیند می شوند. در فرآیند تهیه یک محصول ترموپلاستیک الاستومری اجزای آمیزه کمتر ، مراحل فرآیند کمتر ، زمان فرآیند کوتاه تر ، مصرف انرژی کمتر ، نیروی انسانی مورد نیاز کمتر و هزینه تولید کمتر از فرآیند تهیه یک محصول لاستیکی است ، ضمن آنکه بازیابی و استفاده مجدد از ضایعات ناشی از فرآیند شکل دهی و بعد از آن در ترموپلاستیک الاستومرها به سهولت امکان پذیر است.

هزینه کم برای تولید و نیز دیگر مزایای ذکر شده برای TPE، سبب گردیده است که کاربرد آن منحصر به صنایع خاصی نباشد و در صنایع گوناگون همانند صنایع خودرو [۷]، کفش، کابل سازی و پزشکی مورد استفاده قرار گیرند [۶-۹-۷].

استفاده از TPE به عنوان یک ماده بی ضرر به جای مواد لاستیکی ترموست در تهیه فرآورده هایی با کاربرد پزشکی یکی از موارد مصرف TPE است. خطر ناشی از مهاجرت مواد تسهیل کننده فرآیند، و نیز افزایش ابتلای به سرطان ناشی از سمیت محصولات پزشکی لاستیکی ساخته شده بر پایه لاستیک طبیعی سبب افزایش و پیشرفت در مصرف TPE برای تهیه محصولات با کاربرد پزشکی گردیده است. ترموپلاستیک الاستومرهایی که بر پایه سیلیکون رابر تهیه می شوند بیشترین کاربرد را در این زمینه به خود اختصاص داده اند [۸]. برای تهیه ترموپلاستیک الاستومرهای پایه سیلیکونی می توان از تقویت کننده های معمول در آمیزه های سیلیکونی نیز استفاده نمود بنابر این نسبت به لاستیک سیلیکونی ترموست از کارایی بیشتری در کاربردهای پزشکی برخوردارند.

۱-۲ انواع ترموپلاستیک الاستومرها

مواد ترموپلاستیک الاستومر مورد مصرف در صنایع مختلف رامی توان از نظر ساختاری به صورت زیر تقسیم بندی نمود.

الف - ترموپلاستیک الاستومرهای کوپلیمری - کوپلیمرهای دسته ای از پلی استایرن - الاستومر، پلی یورتان - الاستومر، پلی اتر - الاستومر، و پلی آمید - الاستومر از انواع ترموپلاستیکهای کوپلیمری دسته ای هستند [۶ و ۲]. کوپلیمرهای پیوندی نیز که دارای یک بخش لاستیکی با T_g زیر دمای محیط و یک بخش پلیمری با T_g یا T_m بالاتر از دمای محیط باشند رفتاری همانند یک TPE از خود نشان می دهند. اتصال شیمیایی لاستیک طبیعی به یک فاز سخت مانند پلی متیل متاکریلات یا پلی استایرن و پیوند زنی لاستیک بیوتیل به پلی اتیلن با استفاده از فنل هیدروکسی متیل برومه شده، کوپلیمرهای پیوندی از نوع TPE ایجاد می نمایند. خواص مکانیکی این مواد نزدیک به خواص الاستومرها می باشد [۶].

ب- مخلوطهای ساده متشکل از یک ترموپلاستیک اولفینی و یک الاستومر که TPO نامیده میشوند، همانند مخلوطهای EPDM/PP , NR/PE , NBR/PP , EPDM/PE. ترموپلاستیک الاستومرهای گروه TPO مخلوطهای ساده فیزیکی از یک لاستیک شبکه ای نشده با یک ترموپلاستیک اولفینی می باشند. بخش لاستیکی شامل اجزای معمول در یک آمیزه لاستیکی مانند روغنها ، دوده (معمولا به مقدار کمتر)، فیلرها و پایدار کننده ها می باشد. خواص الاستیک ، مقاومت به مانایی ، مقاومت در مایعات هیدروکربنی در این مواد ضعیف است و تا دمای محیط قابلیت کاربرد دارند. این مواد برای بهبود خاصیت ضربه پذیری و کم شدن مدول جایگزین مواد پلاستیکی می گردند. میزان مصرف لاستیک در TPO محدود است و معمولا از حد معینی نباید تجاوز نماید، زیرا افزایش مصرف لاستیک سبب تغییر مورفولوژی می گردد [۶ و ۹].

پ - ترموپلاستیک الاستومرهایی که از اختلاط مذاب یک ترموپلاستیک و یک لاستیک در حضور سیستم ولکانیزه کننده حاصل می شوند که به آنها ترموپلاستیک الاستومرهای پخت دینامیکی شده می گویند (TPV). مهمترین انواع این گروه از آلیاژ پلی اتیلن یا پلی پروپیلن با الاستومر NR , EPDM , IIR , SBR ویا NBR با حضور سازگارکننده حاصل می شوند. در ترموپلاستیک الاستومرهای TPV فاز لاستیکی تقریبا به طور کامل به هنگام تهیه آلیاژ با روش اختلاط مذاب و در حضور یک سیستم پخت شبکه ای می گردد. دمای اختلاط معمولا بالاتر از دمای ذوب فاز پلاستیکی است و باید این دما برای فعالیت سیستم پخت فاز لاستیکی نیز مناسب باشد. سیستمهای پخت مورد استفاده، همان سیستمهای معمول برای پخت ترموست های لاستیکی ، نظیر سیستم پخت گوگردی ، رزین فنولیک و پراکسید است. اجزای دیگری نیز ، مانند پلاستی سائزرها ، مواد ضد تخریب ، کمک فرآیندها و... می توانند در فرآیند تهیه مواد TPV استفاده شوند [۱۰]. درجه شبکه ای شدن فاز الاستومری در یک TPV باید زیاد باشد تا خواص آن بهبود قابل توجهی را نسبت به خواص TPO از خود نشان دهد [۱۹-۱۱].

ت - ترمو پلاستیک الاستومرهای متالوسین ، که گروه جدیدی از انواع TPV و متشکل از یک ماتریس ترموپلاستیک از قبیل پلی پروپیلن و فاز لاستیکی از نوع اتیلن-اکتن کوپلیمر می باشند. کوپلیمر اتیلن اکتن ، پلیمری است اشباع که در فرآیند تولید آن از کاتالیزورهای متالوسین

استفاده می شود که توپولوژی خاصی را در آن ایجاد می کند و ایجاد خواص مناسبی را در پلیمر سبب می گردد. کاتالیزور متالوسین این امکان را فراهم می نماید که وزن مولکولی و توزیع وزن مولکولی کوپلیمر دقیقاً کنترل شود.

در فرآیند تهیه ترموپلاستیک الاستومرهای متالوسین سیستم های شبکه ای کننده رایج برای سایر مواد TPV، کاربرد نداشته و در این مواد از ارگانوسیلانها برای پخت فاز لاستیکی استفاده می شود. به هنگام فرآیند اختلاط، ارگانوسیلان در حضور یک پراکسید بر روی ماکرومولکول اتیلن اکتن پیوند می شود که در مراحل بعدی با جذب آب در حضور کاتالیست دی بوتیل تین دی لایورات، از طریق تشکیل باندهای پایدار Si-O-Si، باعث تشکیل اتصالات عرضی در فاز لاستیکی می شوند. با توجه به نوع و مقدار ارگانوسیلان، میزان فعالیت پراکسیدی که بعنوان شروع کننده به کار برده می شود و نیز با توجه به وزن ملکولی و ساختار مولکولی لاستیک، درصد زیادی اتصالات عرضی در فاز لاستیکی تشکیل می شود که منجر به ساختار فازی متشکل از ذرات پخت شده لاستیکی متفرق در فاز پیوسته پلی پروپیلن می گردد. ترموپلاستیک الاستومرهای متالوسین در مقایسه با دیگر انواع TPV از استحکام کششی بالاتر و خواص سطحی مناسبتری برخوردارند و در گستره وسیعی از سختی تهیه می گردند [۱۲ و ۱۳].

انواع روش های فرآیندی که برای تهیه ترموپلاستیک الاستومرها به کار می روند شامل آلیاژ سازی محلولی، اختلاط در حالت لاتکس و اختلاط مذاب می باشد. اختلاط مذاب دو پلیمر برای تهیه TPE روشی است که در آن از حلال استفاده نمی گردد، در نتیجه مسایلی از قبیل آلودگی محیط زیست و فرآیند جدا سازی حلال از محصول نهایی وجود ندارد، لذا در اغلب موارد استفاده از این روش بر دیگر روش ها ترجیح داده می شود [۶-۱]. برای انجام فرآیند اختلاط مذاب از دستگاه مخلوط کن داخلی و از انواع اکسترودرهای یک پیچه و دو پیچه استفاده می گردد به هنگام تهیه ترموپلاستیک الاستومر نوع TPV با فرآیند اختلاط مذاب، پس از آن که دو پلیمر سازنده آلیاژ با یکدیگر مخلوط شدند عوامل پخت کننده به مخلوط مذاب افزوده می شوند و عمل پخت در طی فرآیند اختلاط انجام می گیرد. پیشرفت ولکانش فاز الاستومری سبب افزایش گشتاور اختلاط و یا انرژی مورد نیاز برای اختلاط می گردد. تخلیه آلیاژ از داخل

مخلوط کن زمانی صورت می گیرد که گشتاور اختلاط از یک مقدار ماکزیمم عبور نماید [۴-۲، ۲۰-۲۲].

۳-۱ مورفولوژی ترموپلاستیک الاستومرها

ترموپلاستیک الاستومرها متشکل از سیستمهای فازی جداگانه ای از یک فاز سخت و جامد و یک فاز نرم و لاستیکی در دمای محیط می باشند. مقاومت این مواد توسط یک فاز سخت تامین می شود. در واقع فاز سخت همانند اتصالات عرضی فیزیکی عمل می کند. آرایش



شکل ۱-۱ آرایش فازی در یک ترموپلاستیک الاستومر با ساختار کوپلیمر دسته ای

فازی در یک ترموپلاستیک الاستومر با ساختار کوپلیمر دسته ای در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۶و۲]. جرم مولکولی و نسبت بین منومرها از عوامل تاثیرگذار بر مورفولوژی و خواص کوپلیمرهای دسته ای هستند [۲و۲۳].

نظریات ارایه شده درباره چگونگی ایجاد مورفولوژی در ترموپلاستیک الاستومرهایی که از اختلاط ساده یک ترموپلاستیک و لاستیک حاصل می گردند در واقع همانند تشکیل مورفولوژی در یک مخلوط ساده پلیمری می باشد که آن نیز از بسط و توسعه نظریات پژوهشگرانی همچون Einstein, Oldroyd, Taylor در رابطه با شکست ذرات معلق از یک مایع نیوتونی در یک مایع نیوتونی دیگر حاصل گردیده است [۲۴]. با توجه به تابعیت مورفولوژی ترموپلاستیک الاستومرها از قوانین حاکم بر تشکیل مورفولوژی در مخلوطهای پلیمری و اهمیت نقش مورفولوژی در

کنترل خواص نهایی محصول ، مورفولوژی مخلوطهای پلیمری در فصل جداگانه ای مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

۱- ۴ ریولوژی ترموپلاستیک الاستومرها

خواص ریولوژیک مذابهای پلیمری اهمیت ویژه ای در انتخاب شرایط فرآیند دارند و بر مورفولوژی و در نتیجه خواص نهایی محصول نیز تاثیر می گذارند. از این رو مطالعه این خواص به ویژه در مورد مذاب های چند فازی از مواد پلیمری دارای اهمیت می باشد. در این راستا خواص ریولوژیکی مخلوطهای ترموپلاستیک الاستومری نیز در موارد بسیاری مورد بررسی قرار گرفته است [۲۸-۲۵].

رفتار آلیاژهای ترموپلاستیک الاستومری غیر نیوتنی می باشد و وابستگی مقدار گرانشی به سرعت برش بسیار زیاد است. گرانشی مذاب این آلیاژ معمولا بیش از گرانشی جز پللی اولفینی موجود در آن می باشد و همین امر سبب حفظ ابعاد محصول به هنگام سرد نمودن آن می شود، در حالیکه آلیاژ در سرعت های برشی زیاد می تواند ذوب شود و امکان قالبگیری را فراهم نماید. تابعیت گرانشی مذاب به برش خیلی بیش از تابعیت آن نسبت به دما می باشد بنابراین در انتخاب شرایط فرآیند تغییر سرعت برشی مهمتر از تغییر دمای فرآیند است. با توجه به اهمیت مطالعه خواص ریولوژیکی ترموپلاستیک الاستومرها، خواص ریولوژیکی سیستمهای دو فازی پلیمری با تاکید بر خواص ریولوژیکی ترموپلاستیک الاستومرها در بخش جداگانه ای ارائه خواهد شد.

۱- ۵ خواص نهایی ترموپلاستیک الاستومرها

خواص نهایی ترموپلاستیک الاستومرها وابستگی زیادی به مورفولوژی آلیاژ مربوطه خواهد داشت. برای دستیابی به خواص بهینه، قطر ذرات لاستیکی ولکانیده باید در حد یک تا دو میکرون باشد [۲۹]. هر چه اندازه ذرات فاز لاستیکی ولکانیزه کمتر باشد سطح تماس ذرات با ماتریس