

# بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فوم های پی.وی.سی با استفاده از سیستم پخت پراکسیدی

مجید هاشم نژاد، بابک کفاشی

گروه مهندسی شیمی دانشکده فنی دانشگاه تهران

majidhashem2000@yahoo.com

## چکیده

جهت بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی فوم های پی.وی.سی از پراکسید آلی و منومر تری متیلول پروپان تری متاکریلات TMPTMA برای شبکه ای کردن استفاده گردیده است. شبکه ای کردن فوم سبب افزایش استحکام کششی، سختی و پایداری حرارتی گردید. برای مقایسه بین فوم های استاندارد با فوم های شبکه ای شده از آزمونهای پایداری حرارتی، استحکام کششی، سختی، تعیین مقدار ژل تشکیل شده، دانسیته شبکه و بررسی مورفولوژی استفاده شده است. تعیین زمان پخت بهینه با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی FTIR صورت پذیرفت. با افزایش میزان پراکسید و منومر TMPTMA درصد ژل تشکیل شده و دانسیته شبکه افزایش یافت. خواص مکانیکی و پایداری ابعادی در دمای بالا بهبود یافت.

واژه های کلیدی: پراکسید، منومر، شبکه ای شدن، فوم پی.وی.سی.

## مقدمه

امروزه فوم های پی وی سی (PVC) مصارف زیادی در کاربردهای گوناگون یافته اند، و دلیل این مساله تعادل خوب بین خواص محصول و هزینه های تولید می باشد. کاربرد فوم های پی وی سی در ساخت کف پوش و چرم مصنوعی مورد استفاده در مبلمان، مصارف خانگی، کیف دستی و خودرو رو به افزایش است. خواص مکانیکی و پایداری فوم های پی وی سی بدلیل داشتن دانسیته کم متاثر از تنش های مکانیکی و حرارتی می باشد. شبکه ای کردن روشی برای افزایش پایداری ابعادی در دمای بالاتر و افزایش مقاومت در برابر تنشهای مکانیکی می باشد. فومهای پی وی سی به دو روش تشعشعی و حرارتی شبکه ای می شوند. تحقیقات وسیعی در مورد مواد و ترکیبات گوناگون مورد استفاده در سیستم های شبکه

ای کننده صورت پذیرفته است. در این تحقیق از سیستم پخت حرارتی و ماده پراکسید استفاده شده است.

## شبکه ای کردن

برای شبکه ای کردن آمیزه پی وی سی باید پراکسید آلی و منومری شامل یک یا بیش از یک پیوند دوگانه به فرمولاسیون آمیزه افزوده شود. مکانیسم عمل به این شکل میباشد که در اثر حرارت مولکول پراکسید تجزیه شده و تولید رادیکال آزاد مینماید. این رادیکالهای آزاد آغازگر واکنش پلیمریزاسیون منومر های حاوی پیوند مضاعف بوده و از طرفی سبب جدا شدن مولکول هیدروژن از زنجیره مولکول پلی وینیل کلراید می گردند.

هموپلیمرهای بوجود آمده با رادیکالهای ایجاد شده بر روی زنجیره پلیمر واکنش داده و بر روی زنجیره مولکول پلیمر پیوند (graft) ایجاد می کنند. با پیشرفت واکنش هموپلیمر های گرافت شده بر روی زنجیره پلیمر که حاوی پیوند غیر

|    |      |     |     |    |   |   |         |
|----|------|-----|-----|----|---|---|---------|
| ۲  | ۲    | ۲   | ۲   | ۲  | ۲ | ۲ | Epox.O  |
| ۲۸ | ۱،۴  | ۱،۴ | ۱،۴ | ۱  | ۰ | ۰ | Peroxid |
| ۱۱ | ۱۴،۶ | ۱۱  | ۱۱  | ۱۰ | ۰ | ۰ | TMPTMA  |

اشباع می باشند با یکدیگر واکنش داده و زنجیره های پلی وینیل کلراید شبکه ای می شوند.

## مواد

مواد مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از: پی وی سی نوع امولسیون با نام تجاری وستولیت، پراکسید ۵۰۲-دی متیل ۵۰۲-بیس (ترسیو بوتیل پراکسی) هگزان تهیه شده از شرکت شیمیایی Akzo، تری متیلول پروپان تری متاکریلات TMPTMA تهیه شده از شرکت Degussa پایدار کننده / کاتالیست باریم / کادمیم، پایدار کننده حرارتی قلع، نرم کننده دی بوتیل فتالات DOP، نرم کننده روغن سویای اپوکسید شده و آزودی کربن آمید (ADCM) به عنوان عامل کف زا (Blowing Agent).

## آمیزه سازی

برای تهیه نمونه ها ابتدا افزودنی های مایع به نرم کننده DOP افزوده شده و سپس آزودی کربن آمید به محلول اضافه شده و به مدت پنج دقیقه اختلاط صورت پذیرفت. در ادامه پودر پی وی سی به محلول اضافه شده و به مدت ۴۵ دقیقه همزدن در دمای اتاق ادامه یافت. برای اختلاط از یک دستگاه مخلوط کن با تیغه کنگره ای شکل استفاده گردید. مقدار معینی از آمیزه تهیه شده بر روی قالبی مسطح ریخته شده و در دمای ۲۰۷ درجه سانتیگراد به مدت پنج دقیقه پخت صورت پذیرفت. در این پژوهش نمونه هایی با فرمولاسیون ذکر شده در جدول (۱) تهیه گردید.

جدول (۱)

| مواد  | فرمول | ۱   | ۲   | ۳   | ۴   | ۵   | ۶   |
|-------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| PVC   | ۱۰۰   | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | ۱۰۰ |
| DOP   | ۸۰    | ۸۰  | ۸۰  | ۸۰  | ۸۰  | ۸۰  | ۸۰  |
| ADCM  | ۲     | ۲   | ۲،۴ | ۲،۴ | ۳،۸ | ۲،۴ | ۲،۴ |
| Ba/Ca | ۲     | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   |
| Tin   | ۲     | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   | ۲   |

## آزمون ها

برای مقایسه خواص فیزیکی و مکانیکی فومهای تهیه شده آزمونهای زیر صورت پذیرفت: تعیین میزان غیر اشباعیت، استخراج نرم کننده، درصد تشکیل ژل، دانسیته فوم، دانسیته شبکه، استحکام کششی، سختی، مورفولوژی فوم و پایداری حرارتی.

### ۱- تعیین میزان غیر اشباعیت

برای بررسی رفتار نمونه ها و تعیین زمان پخت بهینه از دستگاه اسپکتروسکوپی FTIR مدل Nicolet Magna 550 استفاده گردید. برای این منظور فرمولاسیون شماره پنج را که حاوی ۱۴/۶ قسمت منومر TMPTMA می باشد را در زمان های ۴،۳،۲،۱ و ۵ دقیقه پخت کرده واز آنها طیف IR تهیه گردید. پیوند دو گانه C=C موجود در منومر دارای سیگنال در طول موج 1640 cm<sup>-1</sup> می باشد. مقدار شدت جذب در این طول موج بیانگر مقدار پیوند دو گانه واکنش نداده در زمان پخت آمیزه می باشد.

### ۲- استخراج نرم کننده

نمونه های پخت شده را به منظور تعیین میزان نرم کننده حبس شده بین زنجیره های پلیمری شبکه ای شده با دستگاه سوکسوله و با حلال دی اتیل اتر به مدت ۱۶ ساعت استخراج مینماییم. سپس نمونه ها در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد خشک گردیدند. با توزین نمونه ها قبل و بعد از استخراج، میزان نرم کننده حبس شده بین زنجیره ها تعیین می گردد.

### ۳- تعیین مقدار ژل تشکیل شده

برای تعیین مقدار ژل تشکیل شده نمونه های پخت شده را با دستگاه سوکسوله و حلال تراهایدروفران (THF) به مدت ۲۰ ساعت استخراج با حلال می کنیم. سپس مقدار

### ۱- میزان غیر اشباعیت

نتایج حاصل از آنالز اسپکتروسکوپی FTIR بیانگر این امر است که پس از مدت زمان ۱۲۰ ثانیه هیچ پیوند غیر اشباعی در آمیزه باقی نمی ماند، زیرا هیچ سیگنالی در طول موج (۱۶۴۰  $1/cm$ ) که مربوط به پیوند دوگانه است مشاهده نمی گردد.

### ۲- استخراج نرم کننده

نتایج حاصل از این آزمون نشان میدهد که بیش از ۹۹٪ از نرم کننده های موجود در آمیزه در اثر استخراج با دی اتیل اتر از نمونه ها خارج میگردد. این نتیجه بیانگر این مطلب است که مولکولهای نرم کننده که در اثر شبکه ای شدن زنجیره های پلی وینیل کلراید بین این ماکرومولکولها حبس شده اند، هیچگونه واکنش شیمیایی با هموپلیمر TMPTMA یا زنجیره پلیمر نداشته اند و فقط بین زنجیره ها قرار گرفته اند.

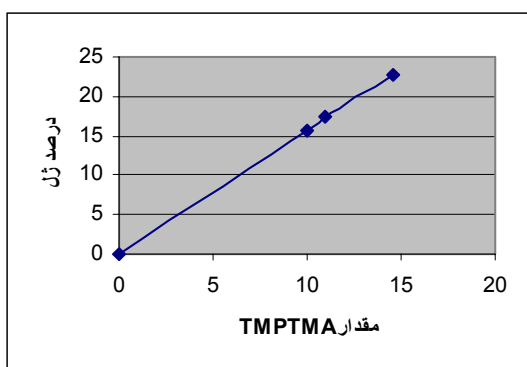
### ۳- مقدار ژل تشکیل شده

نتایج حاصل از تعیین مقدار ژل تعیین شده در اثر شبکه ای شدن در جدول شماره (۲) نشان داده شده است.

جدول (۲)

| فرمول | ۱ | ۲    | ۳    | ۴    | ۵    | ۶    |
|-------|---|------|------|------|------|------|
| % ژل  | ۰ | ۱۵/۶ | ۱۷/۹ | ۱۷/۵ | ۲۲/۸ | ۲۰/۲ |

همانطور که ملاحظه می شود با افزایش مقدار منومر TMPTMA درصد ژل تشکیل شده در آمیزه بیشتر میشود، این مطلب در نمودار شماره (۱) به خوبی مشهود است. با افزایش مقدار منومر، میزان پیوندهای غیرمضعف در سیستم افزایش می یابد.



پلیمر باقیمانده را به مدت چهار ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک میکنیم. نسبت مقدار پلیمر باقیمانده به مقدار اولیه بعنوان درصد تشکیل ژل در نظر گرفته می شود.

### ۴- دانسیته شبکه

متوسط عددی وزن مولکولی زنجیره محصور بین دو پیوند عرضی متوالی (Mc) به روش تورم در حلال و با استفاده از معادله Flory-Rehner تعیین گردید. برای این منظور نمونه هایی عاری از ماده کف زا (Blowing Agent) تهیه و پخت گردید. نمونه ها در حلال اتیل متیل کتون به مدت هفت روز غوطه شد. در این آزمایش پارامتر تاثیر متقابل (Polymer solvent interaction parametr) پلی وینیل کلراید و اتیل متیل کتون ۰/۴۰۹ در نظر گرفته شد.

### ۵- استحکام کششی

از نمونه های پخت شده آزمون کشش انجام پذیرفت. سرعت کشش نمونه ها ۵۰ میلیمتر بر دقیقه بوده و آزمون در دمای اتاق انجام شد.

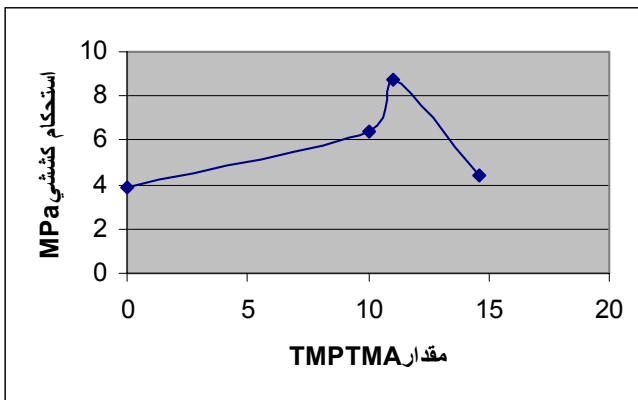
### ۶- مورفولوژی فوم

بررسی ساختار فوم های ساخته شده با استفاده از میکروسکوپ نوری مدل Leica نمایان شد.

### ۷- پایداری حرارتی

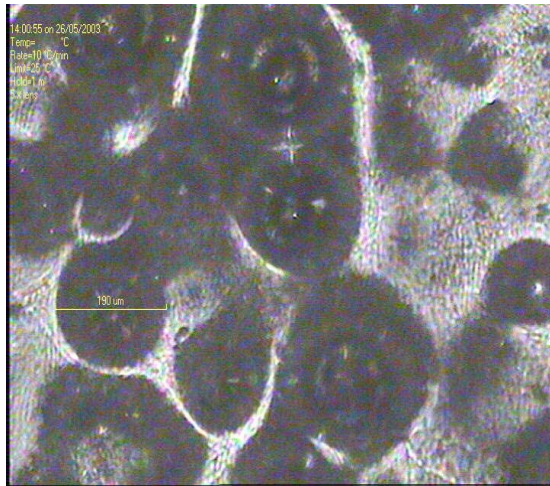
پایداری حرارتی نمونه های تهیه شده طبق روش ذکر شده در استاندارد ASTM - D2115 در دمای ۱+ ۱۷۷ درجه سانتیگراد انجام پذیرفت. نمونه هایی با ضخامت یکسان که در گرمکن قرار گرفته بود در زمان های معین ۲۰ دقیقه خارج شده و در کنار یکدیگر قرار داده شد و میزان زرد شدگی و تغییر رنگ آنها به عنوان شاخصی برای پایداری حرارتی در نظر گرفته شد.

### نتایج و بحث



### ۶- مورفولوژی فوم

تصاویر تهیه شده از نمونه های مختلف بیانگر این مطلب است که در صورت حضور یا عدم حضور سیستم شبکه ای کننده فوم های ساخته شده دارای ساختار سلول باز میباشند و فقط در سیستم حاوی پراکسید و منومر سلولهای تشکیل شده دارای ابعاد کوچکتر و منظم تری هستند. شکل (۱) نشان دهنده مورفولوژی فوم حاوی سیستم پخت میباشد.



شکل (۱)

### ۷- پایداری حرارتی

نتایج حاصل از این آزمون در شکل (۲) نمایان است. همانطور که ملاحظه میشود نمونه های حاوی سیستم پخت دارای پایداری حرارتی بالاتری می باشند. فوم های عاری از سیستم پخت در اثر حرارت دفورمه شده و چسبنده می شوند. در نمونه های حاوی سیستم پخت، نمونه شماره چهار که

### نمودار (۱)

#### ۴- دانسیته شبکه

مقادیر محاسبه شده دانسیته شب-که ای (Mc) در جدول شماره (۳) نشان داده شده است.

#### جدول (۳)

| فرمول | ۱ | ۲    | ۳    | ۴    | ۵    | ۶    |
|-------|---|------|------|------|------|------|
| Mc    | ۰ | ۰/۴۷ | ۰/۵۶ | ۰/۶۷ | ۰/۱۹ | ۰/۴۳ |

همانطور که ملاحظه می شود با افزایش مقدار منومر مقدار متوسط عددی وزن مولکولی زنجیره محصور بین دو پیوند عرضی (Mc) کاهش می یابد یا به عبارتی دانسیته شبکه افزایش می یابد، دلیل آن هم ساختار سه عاملی مولکول TMPTMA می باشد که در این فرآیند شبکه ای با ساختار به هم تنیده و نزدیک به هم ایجاد میکند.

#### ۵- استحکام کششی

نتایج حاصل از آزمون کشش در جدول (۴) نشان داده شده است.

#### جدول (۴)

| فرمول                 | ۱   | ۲   | ۳   | ۴   | ۵   | ۶   |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| استحکام کششی (MPa)    | ۳/۹ | ۶/۴ | ۸/۷ | ۵/۲ | ۴/۴ | ۸/۲ |
| درصد ازدیاد طول پارگی | ۳۱۲ | ۳۰۰ | ۳۰۰ | ۳۱۶ | ۲۷۲ | ۳۲۹ |

برای مقایسه بهتر بین فرمولاسیون های طراحی شده نتایج حاصله را به صورت نمودار شماره (۲)، برای بررسی تاثیر مقدار منومر بر روی استحکام کششی ترسیم نمودیم.

همانطور که ملاحظه میشود افزایش مقدار منومر TMPTMA فقط تا حدی در استحکام کشش موثر است و وقتی مقدار منومر از حدود ۱۱ قسمت وزنی به ازاء ۱۰۰ قسمت PVC بیشتر میشود استحکام کششی کم می شود.

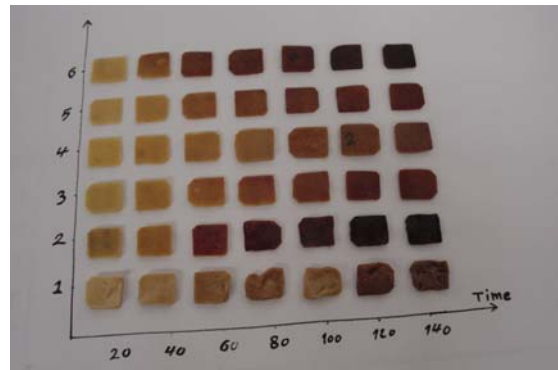
شامل ۱۱ قسمت منومر می باشد، پایداری حرارتی بهتری نسبت به سایر نمونه ها دارد.

1. Isaura G. Yanez-Flores ,  
Rigoberto Ibarra-Gomez ,  
Oliverio S. Rodriguez-Fernandez ,  
Marianne Gilbert ; European  
Polymer Journal 36 (2000) 2235-  
2241.

2. Titow, w.v. PVC Technology.

3. Frisch KC, Saunders JH,  
editors. Plastics Foams. Part 1.  
New York : Marcel Dekker.

4. Mori K, Nakamura Y, Tamura  
K. J Appl Polym Sci  
1978;22:2685 Niikuni



شکل (۲) - پایداری حرارتی

### نتیجه گیری

پخت پراکسیدی سبب تشکیل شبکه ای با دانسیته بالا میگردد که این شبکه ای شدن خواص مکانیکی فوم پی وی سی را به مقدار قابل توجهی بهبود می بخشد. همچنین شبکه ای کردن سبب بهبود خواص حرارتی فوم پی وی سی می شود، بطوریکه پایداری حرارتی بعلت تشکیل شبکه سه بعدی افزایش یافته و فوم از ماده ای ترموپلاست به ماده ای ترموست تبدیل می گردد که این امر سبب پایداری ابعادی و از بین رفتن چسبندگی این ماده در دمای بالا می گردد. مهمترین عوامل تاثیر گذار برای رسیدن به خواص مطلوب عبارتند از:

۱- نوع مواد اولیه

۲- ترکیب درصد مواد

۳- اختلاط

۴- دمای فرآیند شبکه ای شدن

۵- زمان پخت

### مراجع