پژوهشی بر الزامات نهایی در فرمولاسیون کامپاند SBS/PS

معصومه سادات ایازی[۱]

تحقیق و توسعه شرکت آوا پلیمر پویا[۱]، masi.ayazi@gmail.com

چکیده

استفاده از ترموپلاستیک الاستومرها سبب افزایش خواص فیزیکی محصول نهایی می‌گردد. کوپلیمر SBS از این خانواده، در دمای اتاق مانند رابر الاستومری و در هنگام حرارت و فرآیند مانند پلاستیک ها عمل می‌کند، که قابلیت بازگشت‌پذیری خوبی از خود نشان می-دهد. این کامپاند کاربرد گسترده‌ی در آسفالت، روکش سقف، چسب، ابزار آشپزخانه، صنایع اتومبیل‌سازی و کفش دارد. انتخاب مناسب اجزا فرمول، به منظور افزایش خواص و مشخصات مکانیکی این گروه از کامپاندها اهمیت بسیاری دارد. در این پژوهش، ویژگی‌های سختی (Shore A) ، استحکام کشش، استحکام پاره‌گی، سایش و دانسیته به عنوان معیارهای برای بررسی خواص مکانیکی بررسی شد. در این راستا، فرمول‌های متفاوتی از مخلوط SBS/PS با درصد ثابت PS (۲۰Phr of SBS) با هدف بررسی تاثیر نقش حضور فیلر، انتخاب گرید مناسب SBS و بررسی نقش روغن بر خواص مکانیکی تهیه شد. نتایج به دست آمده، ارتباط سختی و سایش (ویژگی مقاومت سطحی) با دیگر خواص استحکام مکانیکی همچون استحکام کشش و پاره‌گی (خواص ماتریس کامپاند) را نشان داد. توجه به معیار انتخاب گرید مناسب SBS، می‌تواند نقش پررنگتری (نسبت به سایر اجزای کامپاند) بر خواص مکانیکی ایفا نماید. علاوه بر این، اهمیت انتخاب نوع روغن و نقش مقدار آن بر خواص مکانیکی تحلیل شد.

واژه های کلیدی:کامپاند SBS، خواص مکانیکی، سختی، استحکام کششی،

مقدمه

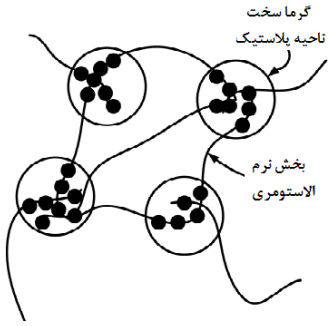
ترموپلاستیک الاستومرها (TPE) ترکیبی از مزایای فرآیندپذیری مواد گرمانرم با خواص انعطاف پذیر و مدول پایین مواد الاستومری را دارند (شکل ۱). انتظار می‌رود تقاضای جهانی برای TPE ها تا سال ۲۰۱۹ با رشد ۵/۵ درصد در سال به ۶/۷ میلیون تن برسد(" Global TPE deman to reach 6.7 milion tons in 2019, forcast freedonia," 24/11/2015). در این بین رایج ترین اصلاح کننده خواص مکانیکی برای پلی‌استایرن و پلی‌الفین ها استایرن بوتادین استایرن[۲] SBS است که قیمت ارزان تری نسبت به سایرین دارد. کوپلیمرهای بلوکی استایرن برای بهبود خواص ضربه، نرمی و

[2] styrene-butadiene-styrene block copolymer

قابلیت ارتجاعی بالا به کامپاند افزوده می‌شوند. کامپاند SBS شامل دو بخش است؛ زنجیر طولانی از پلی استایرن، در وسط زنجیر طولانی از پلی بوتادین است، که سبب می‌شود ترکیبی از خواص کششی و ویژگی نرمی لاستیک داشته باشد.

این ترپلیمر خواص مناسبی همچون محدوده سختی خوب: ۲۰ ShD - 90 ShA، مقاومت بهینه به دماهای پایین و قابل بازیافت است. بیشتر انواع رابرها فرآیند پذیری دشواری دارند چرا که باید کراس لینک شوند ولی این پلیمر نیازی به کراس لینک شدن ندارند(Whelan, 2012). کوپلیمر بلوک استایرن ایزوپرن استایرن همانند SBS است به جز اینکه بلوک مرکزی به جای بوتادین از یک پلی اورتان ایزوپرن تشکیل شده است. این محصولات بسیار شبیه هستند، اما هزینه SIS بیشتر از SBS است. همچنین می توان آنرا چندین بار ذوب و مجدداً شکل داد.

کوپلیمرهای بلوک استایرنی بزرگترین حجم و کمترین قیمت را داشته، که به راحتی با پلیمرهای دیگر مخلوط می شوند این مواد در کاربردهای همچون: اجزای خودرو، افزایش عملکرد قیر در کاربردهای جاده سازی و سقف با دوام، چسب ،پوشش، ابزارهای آشپزخانه، صنایع اتومبیل سازی، کفش و غیره دارد.. علاوه بر این، با توجه به کاربردهای نهایی کامپاند تهیه شده، میزان درصد SBS متفاوت است. به عنوان مثال، در کاربرد آسفالت صرف نظر از نوع قیر، فاز متشکله پلیمری با غلظتی کمتر از ۳٪ استفاده می شود و همچنین در کاربرد سقف‌های روکش و ضد آب در غلظت های مختلف از ۱۰ تا ۱۵ درصد استفاده می شود. در کامپاندهای اغلب بین ۲۵-۵۰٪ بکارمی‌رود که دانسیته‌ی بین ۰,۹-۱/۲ دارند.



شکل ۱ طرحی از دوفاز مواد ترموپلاستیک الاستومر شامل بخش پلاستیک (استایرن) و فاز الاستومر (بودتادین) با خواص کششی و نرمی لاستیک

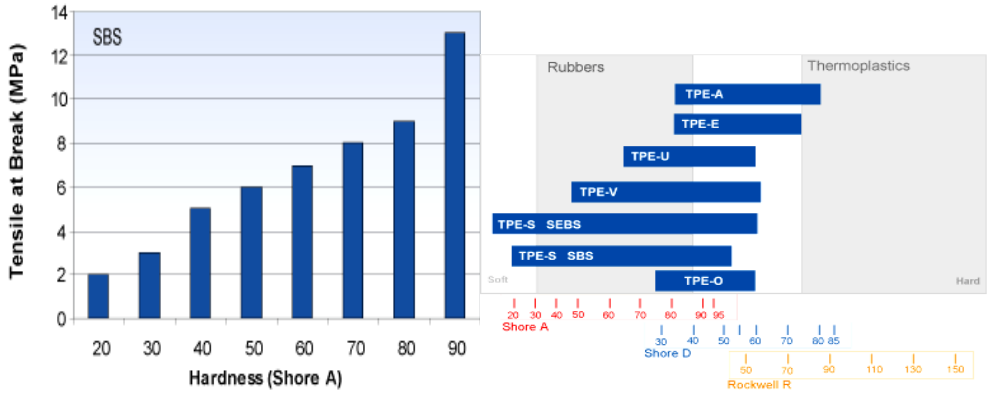
امکان تنظیم چند منظوره خواص محصول به کمک روغن و پرکننده ها، فراهم می‌گردد. کامپاند به دست آمده از این پلیمر در دو گروه کلی تقسیم می‌گردد. کامپاندهای به دست آمده از مخلوط کردن SBS با پلی پروپیلن، پلی اتیلن و اتیلن وینیل استات که برای پاسخگویی به نیازهای تولید کنندگان فنی که نیاز به مواد الاستیک، مقرون به صرفه و فرآیندپذیری آسانی دارد. گروه دوم کامپاندهای به دست آمده از مخلوط پلیمرهای استایرن مانند پلی استایرن بلوری (PS) یا پلی استایرن مقاوم در برابر ضربه (HIPS) با SBS است(Thomann, et al., 2009). در فرمولاسیون این کامپاندها اصولا از چهار جز تشکیل می‌شود.

- ترموپلاستیک الاستومر SBS برای ایجاد بهبود خواص فیزیکی.
- استفاده از پلیمر ارزان مانند PE،PS، PP، EVA که در حدود ۱۰-۴۰ کامپاند را تشکیل می دهد.
- روغن معدنی که نه تنها سبب کاهش قیمت شده بلکه خواص مکانیکی و رئولوژیکی کامپاند را بهبود می‌بخشد و در حدود ۱۰-۳۰٪ وزنی SBS بکار می‌رود. هر دو گروه روغنهای آروماتیک و روغنهای پارافینی برای این منظور استفاده می شوند. هر دو نوع روغن پارافینی و آروماتیک در فاز بوتادین وارد می‌شوند. روغن های پارافینی به جدایی دو فاز بوتادین و استایرن تمایل دارند و تمایل بیشتری به پلی بوتادین دارند.
- فیلر و افزودنی که علاوه بر کاهش قیمت بر خواص مکانیکی نیز تاثیر گذار است (جز غیر اصلی).

معیار انتخاب برای خواص نهایی

یکی از مهمترین معیارهای انتخاب ترموپلاستیک الاستومرها، میزان سختی آن است. به طور کلی سختی؛ میزان مقاومت در برابر تغییر شکل اعمال شده، مقاومت در برابر اصطکاک و سایش در سطح را نشان می‌دهد. گریدهای مختلف ترموپلاستیک الاستومرهای میزان سختی متفاوتی دارند (شکل ۲-الف). همانطور که مشاهده می‌شود خانواده SBS به گرید TPE-S مشهور هستند که محدوده سختی نسبتا وسیعی دارند(Limited, 2003).

به طور معمول ماده‌ای که استحکام کششی بالا نشان می‌دهد درجه بالایی از گره‌خوردگی و از این رو وزن بالای مولکولی Mw دارد. از سویی دیگر، سختی اندازه گیری شده، مقاومت در برابر تغییر شکل است. بنابراین انتظار می‌رود در این موارد سختی و استحکام کششی روند مشابهی نشان می‌دهند (شکل ۲-ب).



شکل ۲ الف) محدوده سختی تعریف شده در خانواده‌های مختلف TPE،**ب)** ارتباط سختی و استحکام کششی در نقطه پاره‌گی

با توجه به مقدمه مطرح شده، به منظور رسیدن به کامپاند مناسبی با خواص تعریف شده، شناخت تاثیر اجزا فرمول بـر خـواص نهایی کامپاند اهمیت می‌یابد. در این تحقیق، با طراحی فرمول‌های به منظور بررسی این نقش، خواص مکـانیکی ورق نهـایی تهیـه شده از کامپاند بررسی می‌گردد.

مواد و روش انجام

در این پژوهش، گریدهای مختلفSBS از شرکت (EU chuan) تهیه گردید. در تمام مخلوط ها، از درصد ثابتی از PS (پتروشیمی تبریز) روغن مایع به عنوان نرم کننده و کربنات کلسیم (امیا) استفاده شد.کامپاند به کمک دستگاه اکسترودر دو پیچ (co-rotating) مخلوط گردید. مشخصات درجه حرارت از ۴۴ درجه سانتیگراد (در بارگیری) تا ۲۲۵ درجه سانتیگراد (حداکثر) در ۱۴ قسمت اکسترودر دوپیچ توزیع شد. پس از آن به کمک دستگاه پرس ازگرانول به دست آمده، ورق‌های با ضخامت حدود ۲میلیمتر تهیه شد.

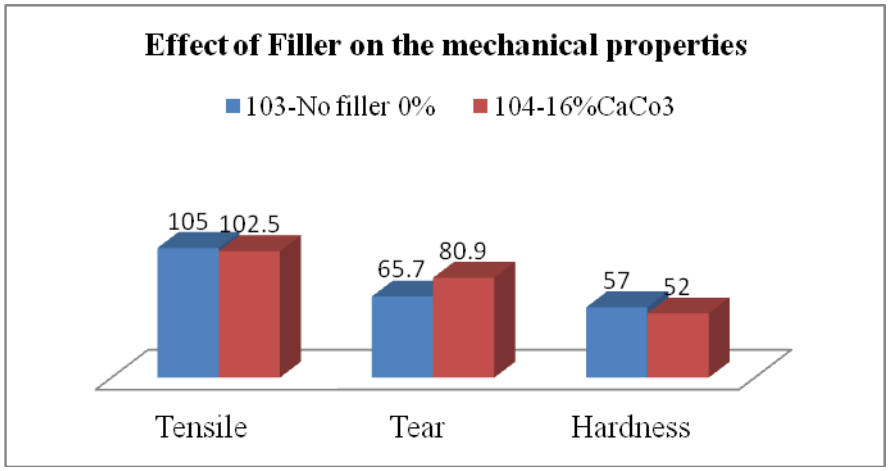
سختی کامپاند (مقیاس شور A) با استفاده از سختی سنج Zwick در ۳ ثانیه اندازه گیری شد (ASTM D2240). استحکام کششی به کمک دستگاه کشش (سنتام) مطابق استاندارد ASTM D 412 type C (طول نمونه ۱۱۵ میلی متر، عرض ۲۵ میلی متر، عرض مرکزی: ۶ میلیمتر، ضخامت: ۲ ± ۲ میلیمتر، سرعت: ۵۰۰ میلی متر در دقیقه)، آزمون مقاومت پاره‌گی با استفاده از استاندارد ASTM D 624 - نوع برشیC ، انجام شد (طول نمونه ۱۰۲ میلی‌متر، عرض ۱۹ میلی‌متر با سرعت ۵۰۰ میلی‌متر بر دقیقه). آزمون سایش با استفاده از دستگاه سایش DIN53516 مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور بررسی تاثیر پارامتر فیلر، تاثیر و مقایسه سختی گرید SBS، میزان درصد روغن و حضور فیلر بر خواص فیزیکی کامپاندهای شامل SBS، PS ، روغن و کربنات تهیه گردید.

نتایج و بحث

۱. تاثیر نقش فیلر بر خواص مکانیکی

شکل ۳ نمودار ستونی مربوط به تغییر سختی، استحکام پاره‌گی و استحکام کشش برای دو نمونه با حضور فیلر و بدون حضور آن را نشان می‌دهد. چنانچه مشاهده می‌شود استحکام پاره‌گی نمونه با حضور فیلر افزایش می‌یابد اما سختی و استحکام کششی کاهش یافته است. نتایج مربوط به آزمون سایش در نمونه با حضور فیلر،کاهش جرم بیشتر نسبت به نمونه بدون فیلر را نشان می‌دهد.



شکل ۳ نمودار ستونی تغییرات سختی، استحکام پاره‌گی، کشش تاثیر فیلر

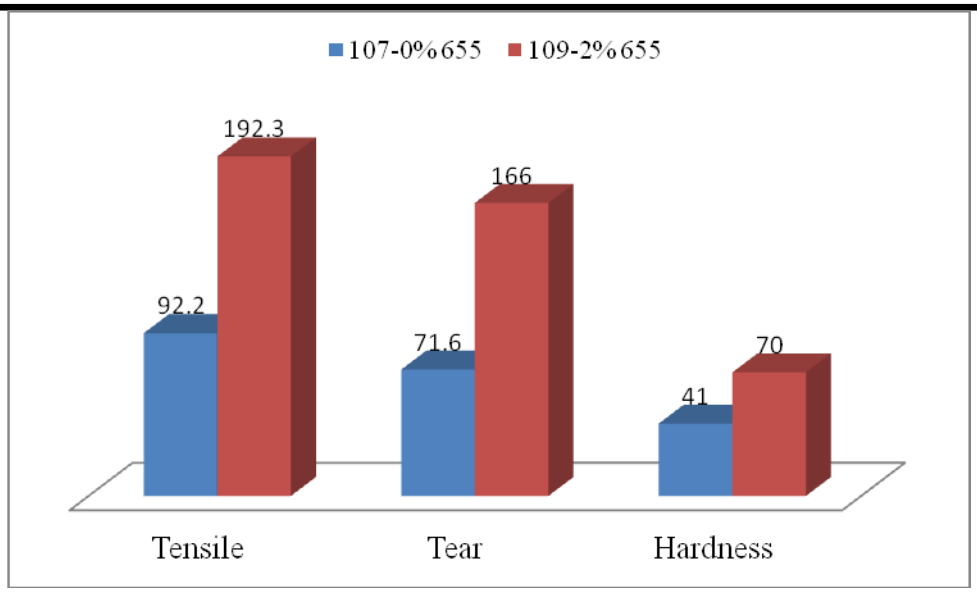
با توجه به این که سایش عموما تابعی از میزان سختی است، بنابراین با کاهش سختی، انتظار می‌رود سایش افزایش یابد. در نتایج مشابهی، با افزایش کربنات کلسیم میزان سایش افزایش یافته است(Arayapranee & Rempel, 2008).

اساس فرآیند سایش شامل حذف ذرات کوچک (۱-۵ میکرومتر) در تماس با سنباده سطح است که با حذف ذرات بزرگ ادامه می‌یابد. سطح خشن با اصطکاک یا سایش بالا با کمک مواد سخت تر ساخته می شود. در سامانه‌های پلاستیک اغلب در مورد سایش مواد پلاستیکی، نگرانی در رابطه با اثرات مضر آن در اکستروژن و تجهیزات است اما در رابرها و مواد ترموپلاستیک الاستومر، مقاومت سایش به کاربرد نهایی بسیار وابسته است. به عنوان مثال بر روی سطح لاستیکها، تسمه نقاله، رول ، کفش و چاپ ، مقاومت سایش ضروری است.

برای ایجاد یک ماده مقاوم در برابر سایش روش های متفاوتی وجود دارد. استفاده از پوشش برای ایجاد لایه سخت بر روی ماده که سبب اصطکاک ایجاد می‌کند. بعضی از مواد نیز به طور طبیعی بسیار سخت است که مقاومت در برابر سایش مطلوب سبب می‌شوند. استفاده از فیلر، رابر و عوامل شبکه‌ی از این دسته اند. از آن جایی که مورفولوژی مخلوط برای بررسی این ویژگی اهمیت دارد، انتظار می‌رود اندازه و توزیع ذرات فیلر نقش مهمی بر خواص نهایی داشته باشد.

۲. انتخاب گرید مناسب SBS

شکل۴ نمودار ستونی تغییرات مربوط به انتخاب دو گرید SBS با میزان سختی متفاوت را نشان می دهد. نتایج این آزمون‌ها تاثیر انتخاب نوع گرید (با توجه به معیار سختی) را بر خواص مکانیکی تایید می‌نماید. در سه ویژگی سختی و استحکام کششی و پاره‌گی افزایش حدود ۵۰٪ مشاهده می‌شود.



شکل ۴ نمودار ستونی تغییرات سختی، استحکام پاره‌گی، کشش تاثیر انتخاب گرید مناسب SBS

افزودن ۲٪ از SBS با گرید سختی بالاتر، خواص فیزیکی نهایی را به میزان قابل توجهی افزایش داد.

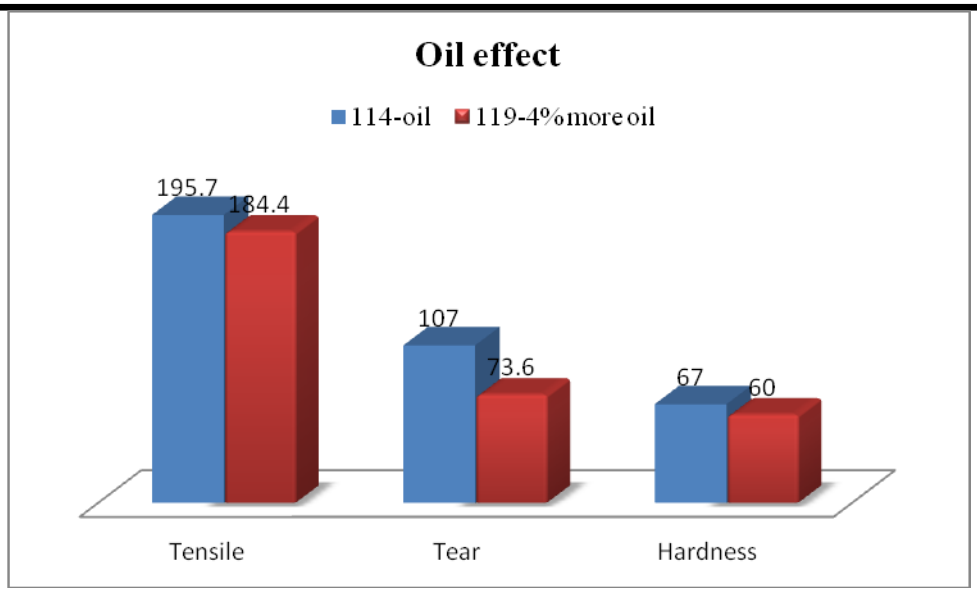
جدول ۱ داده های اندازه‌گیری شده

ویژگی	نمونه ۱۰۷	نمونه ۱۰۶	نمونه ۱۰۸
سایش (mm^3)		۰/۱۳۸	۰/۱۵۵
استحکام کششی (MPa)	۹۲/۲	۱۱۹/۷	۱۳۸/۸
کشیدگی در نقطه پاره‌گی (٪)	۵۲۵	۴۹۰	۴۷۹
پاره‌گی (KN/m)	۷۱/۶	۱۲۸	۱۲۸/۵
شور A، ۳ ثانیه	۴۱	۵۹	۶۶
SBS (Phr)	٪۰	٪۱۴	٪۲۰

علاوه بر این جدول ۱ داده‌های مربوط به تغییر درصد SBS با خواص مکانیکی را نشان می‌دهد. روند افزایشی خواص مکانیکی متناسب با افزایش گرید SBS با سختی بالاتر ، مشاهده می‌شود.

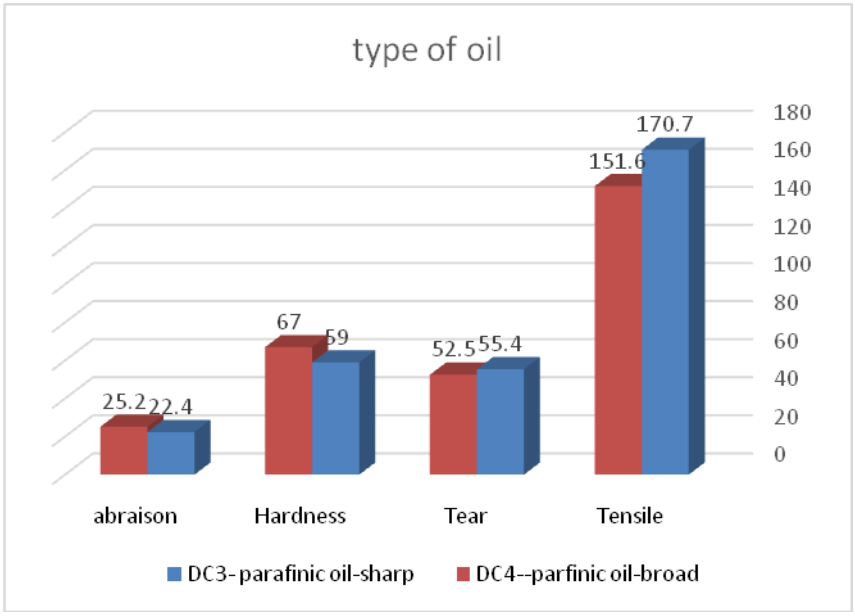
۳. نقش روغن

شکل ۵ نمودار ستونی تغییرات سختی، استحکام پاره‌گی و کشش مربوط به دو کامپاند با درصد مشابه از SBS با تغییر درصد روغن را نشان می‌دهد. تغییرات استحکام کششی نسبت به سختی و آزمون پاره‌گی با شیب ملایمتری کاهش یافته است. افزایش درصد روغن با کاهش اصطکاک سطح سبب کاهش میزان جرم در آزمون سایش می‌گردد.



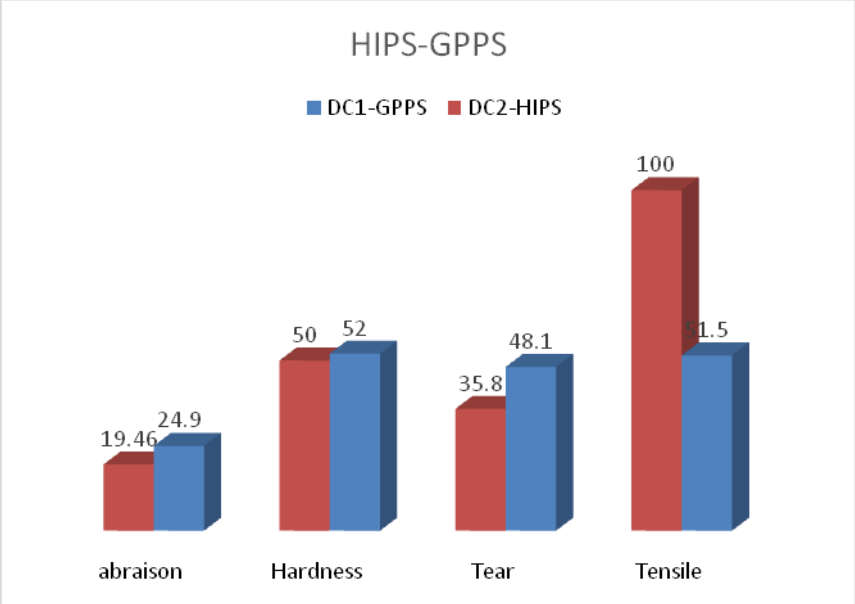
شکل ۵ تغییرات سختی، استحکام پاره‌گی و کشش

با توجه به اینکه روغن‌های پارافینی موجود نیز با توجه به توزیع وزن مولکولی آنها، درصد خلوص، درصد جز پارفینی و غیره... ویژگی‌های متفاوتی دارند تاثیر دو نوع روغن با توزیع وزن مولکولی متفاوت بررسی شد. چنانچه در شکل ۶ مشاهده می‌شود روغن با توزیع پنهتر وزن مولکولی، سختی را افزایش داده ولی بر خواص مکانیکی تاثیر چندانی ندارد.



شکل ۶ تغییرات خواص فیزیکی برای دونوع روغن پارافینی با توزیع وزنی مختلف

در پایان ویژگی دو نوع پلی استایرن معمولی (GPPS) و مقاومت ضربه بالا (HIPS) بررسی شد. نتایج در شکل ۷ آورده شده است. گرید ضربه خواص کششی را بهبود می‌دهد ولی سایر خواص مکانیکی را بهبود نمی‌دهد.



شکل ۷ تغییرات خواص فیزیکی برای دو نوع پلی استایرن

با مقایسه خواص مربوط به تغییر نقش گرید SBS و تاثیر روغن بر میزان سختی کامپاند نهایی، می‌توان نتیجه گرفت که افزایش گریدی با سختی بالاتر(۲٪)، سختی کامپاند نهایی را بیش از کاهش روغن (۴٪) افزایش می‌دهد. از این رو نقش گرید SBS اهمیت بیشتری نسبت به میزان روغن ایفا می‌نماید. در این راستا سایر خواص مکانیکی

کاهش مدول حاصل از افزایش روغن را می توان به کاهش دانسیته گره خوردگی نسبت داد.

این مواد برای کاهش سختی ترکیب افزوده می شود و می تواند ویسکوزیته ترکیب را برای تسهیل فرآیندهای مانند مخلوط کردن و اکسترودینگ کاهش دهد.

نتیجه گیری

با توجه به اینکه در فرملاسیون کامپاند، کاربرد نهایی آن بسیار حادز اهمیت است، شناخت تاثیر اجزا بر خواص مکانیکی می‌تواند در رسیدن به خواص مطلوب نهایی بسیار موثر باشد. از این رو، در این پژوهش با بررسی فرمول‌های متفاوتی از کامپاند SBS/PS تاثیر نقش فیلر، روغن و نوع گرید بر خواص مکانیکی نهایی ارزیابی شد. نقش انتخاب نوع گرید، بیشترین تاثیر را در مقایسه با سایر روش‌ها نشان داد به طوری که میزان افزایش ۲٪ از گریدی با سختی بالاتر، اثرگذاری بیشتری نسبت به کاهش ۴٪ روغن نشان داد. درک این مطلب در طراحی فرمول مناسب برای داشتن فرآیند پذیری مناسب و داشتن خواص مکانیکی مطلوب کاربردی است.

مراجع

Arayapranee, W., & Rempel, G. L. (2008). A comparison of the properties of rice husk ash, silica, and calcium carbonate filled 75 : 25 NR/EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science, 110*(2), 1165-1174.

Global TPE deman to reach 6.7 milion tons in 2019 ,forcast freedonia. (24/11/2015 .(

Limited, R. T. (2003). *TPE 2003: The 6th International Conference on New Opportunities for Thermoplastic Elastomers: Organised by Rapra Technology Limited, Brussels, Belgium 16-17 September 2003*: Rapra Technology Limited.

Thomann, Y., Thomann, R., Hasenhindl, A., Mülhaupt, R., Heck, B., Knoll, K., et al. (2009). Gradient Interfaces in SBS and SBS/PS Blends and Their Influence on Morphology Development and Material Properties. [doi: 10.1021/ma8000725]. *Macromolecules* ,(۱۵)۴۲ , ۵۶۹۹-۵۶۸۴.

Whelan, A. (2012). *Polymer Technology Dictionary*: Springer Netherlands.