

سینتیک تبلور غیرهمدمای ترموپلاستیک پخت شده بر پایه آمیزه پلی پروپیلن / لاستیک بوتادی ان در حضور عامل سازگار کننده پلی بوتادی ان اصلاح شده با آکرلیک اسید

رضا درویشی^{۱*}، علی مشک ریز^۲، ابوالفضل براتی^۳

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

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

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



تاریخ دریافت:

۹۸/۰۳/۱۰

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۷/۱۴

مقاله

سینتیک تبلور غیر همدمای مذاب پلی پروپیلن (PP) به عنوان فاز پیوسته ترموپلاستیک الاستومرهای (TPE) بر پایه پلی بوتادی ان / پلی پروپیلن (TPE^۱: PBR / PP) و پلی بوتادی ان / سازگار کننده-پلی بوتادی ان آکریلاتی / پلی پروپیلن (TPE^۲: PBR / Ac-PBR / PP) و هم‌چنین ترموپلاستیک‌های پخت شده (TPV^۱ و TPV^۲) آن‌ها با کمک مدل سینتیکی اوزاوا مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از داده‌های DSC و مدل اوزاوا نشان می‌دهد که عامل سازگار کننده (Ac-PBR)، دمای شروع و دمای نهایی بلورینگی تبلور را افزایش داده و پهنای تکامل بلورینگی را کوچک تر می‌نماید. همچنین پخت دینامیکی منجر به انتقال دماهای ابتدایی و نهایی بلورینگی به دماهای پایین تر می‌شود. دمای تبلور (T_c) و نیمه عمر تبلور (t_{۱/۲}) همه آمیزه‌ها، با افزایش نرخ سرمایش کاهش می‌یابد. ثابت سرعت تبلور و توان اوزاوا برای دماهای مختلف (۱۱۰، ۱۱۵، ۱۲۰، ۱۳۰ °C) با روش رگرسیون خطی با استفاده از تحلیل اوزاوا به دست آمد؛ توان اوزاوا (m) با افزایش درصد تبدیل مذاب به بلور، تغییر می‌کند. در حالیکه مقدار m برای PP خالص، از (۱/۴ در ۱۱۰ °C) به (۳ در ۱۲۰ °C) تغییر می‌کند، این مقادیر برای TPE^۱ از (۱/۷ در ۱۱۰ °C) به (۳/۳ در ۱۲۰ °C) و برای TPE^۲ بالاتر و از (۱/۱ در ۱۱۰ °C) به (۴ در ۱۲۵ °C) تغییر می‌کند. مقدار بیشینه ثابت سرعت تبلور KC برای همه آمیزه‌ها، تقریباً در بلورینگی نسبی ۵۰٪ رخ می‌دهد که بیش‌ترین ثابت‌های سرعت تبلور برای TPE^۲ ۷ بدست آمد.

ترموپلاستیک الاستومر، پخت دینامیکی، لاستیک بوتادی ان
اکریلاتی، لاستیک بوتادی ان، پلی پروپیلن

واژگان کلیدی

Non-isothermal Crystallization kinetics of thermoplastic vulcanizate based on polypropylene/polybutadiene rubber in the presence of polybutadiene modified with acrylic acid as compatibilizer

R. Darvishi¹, A. Moshkriz², A. Barati³

1. Assistant Professor, Polymer Engineering Department, Faculty of Petroleum and Gas (Gachsaran), Yasouj University, Iran
2. M.S., Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran
3. Associate Professor, Department of Polymer Engineering, Faculty of Engineering, Arak University, Arak, Iran

Abstract

Non-isothermal crystallization kinetics of Polypropylene (PP) melt as a continuous phase of thermoplastic elastomers (TPEs) based on polypropylene / polybutadiene rubber (TPE1: PBR/PP) and polybutadiene rubber / acrylated-polybutadiene compatibilizer / polypropylene (TPE2: PBR/ Ac-PBR /PP) as well as their the corresponding thermoplastic vulcanizate(TPV) samples (TPV1 and TPV2) were investigated using Ozawa's kinetic model. The results of the DSC data and the Ozawa model show that the Ac-PBR compatibilizer, increases the onset and the final temperature of crystallization and make the crystallization region narrower. Dynamic vulcanization also results in shifting the onset and the final crystallization temperatures to lower values. The temperature (T_c) and the half-time for crystallization ($t_{1/2}$) of all blends decrease with increasing cooling rate. The crystallization rate constant and the ozawa model exponent (m) for four different temperatures (110, 115, 120 and 130 °C) were obtained by linear regression method. The exponent of ozawa model changes with increasing degree of molten/crystal conversion. While the "m" value for the pure PP varies from (1.4 at 110 °C) to (3 at 120 °C), these values for TPE1 range from (1.7 at 110 °C) to (3.3 at 120 °C) and for TPE2 are higher and varies from (1.1 at 110°C) to (4 at 125°C). The maximum value of the crystallization rate constant (KC) for all blends occurs at approximately 50% relative crystallinity; the highest crystallization rate constants obtains for TPE2.

Keywords

Thermoplastic Elastomer, Dynamic vulcanizate, Butadiene Rubber, Acrylated-Butadiene Rubber, Polypropylene

۱- مقدمه

توسعه ترموپلاستیک‌های اولفینی (TPOs) در صنعت خودروسازی منجر به بهبود سامانه‌های ضربه گیر شده است. این دسته از مواد شامل آمیزه‌های از پلی پروپیلن (PP) با لاستیک است. این اجزای لاستیکی می‌توانند ویژگی ضربه پذیری پلی پروپیلن را اصلاح کنند. همچنین در طول فراورشی، فاز لاستیکی می‌تواند بر سینتیک تبلور تأثیر گذار باشند. از آنجا که دمای بلورینگی، تأثیر زیادی بر روی عملیات پسا فراورشی دارد، درک هر دو فرآیند تبلور همدما و غیر همدما ضروری به نظر می‌رسد [۱]. خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی آمیزه‌هایی که دارای اجزای نیمه بلوری هستند به ریخت‌شناسی، ساختار بلوری و درجه تبلور آن‌ها بستگی دارد [۲]. برای کنترل نرخ تبلور و درجه بلورینگی و در نتیجه ریخت‌شناسی و خواص نهایی مطلوب، تلاش‌های زیادی در جهت مطالعه سینتیک تبلور مواد پلیمری صورت گرفته است [۳]. در شرایط عملیاتی، تبلور مواد پلیمری معمولاً تحت شرایط همدما و غیر همدما پیش می‌رود [۴]. بنابراین، بررسی سینتیک تبلور دینامیکی پلیمر مهم است. آمیزه ترموپلاستیک الاستومرهای بر پایه PBR / PP به دلیل مقرون به صرفه بودن مواد اولیه آن بسیار مهم هستند و می‌توانند برای کاربردهای مختلفی به ویژه در زمینه‌ی تولید قطعات خودرو استفاده شوند. تا به حال هیچ مطالعه‌ای در مورد سینتیک تبلور غیر همدما TPVs و TPES بر پایه PBR/PP گزارش نشده است. مخلوط‌های PP/PBR به خاطر وجود فاز الاستومری دارای خواص ضربه‌پذیری بالایی هستند، این آمیزه‌ها همچنین دارای فرآیند پذیری بالاتری نسبت به PBR بوده و خواص فیزیکی - مکانیکی مطلوبی مشابه خواص PP از خود نشان می‌دهند [۵، ۶]. بزرگ‌ترین مسئله در تولید آمیزه‌های PP/PBR ناسازگاری اجزای تشکیل دهنده آن‌هاست. در کار قبلی از همین نویسندگان اثر افزایش سازگار کننده پلی بوتادی ان اکریلاتی بر خواص کششی و سایشی آمیزه‌های PP/PBR بررسی گردید. در این مقاله به بررسی تأثیر این سازگار کننده و پخت دینامیکی بر رفتار تبلور غیر همدما مخلوط‌های PP / PBR در نرخ‌های سرمایش مختلف، پرداخته خواهد شد. همچنین مکانیسم تبلور با استفاده از مدل نظری اوزاوا پیش بینی می‌شود.

۲- آزمایشات

۲-۱ مواد مصرفی

الاستومر مصرفی، لاستیک بوتادین (BR) گرید ۱۲۲۰ با ویسکوزیته مولی $4+1 \text{ ML}$ (100%) 42 و ترموپلاستیک استفاده شده، پلی پروپیلن گرید EPC 40R با نرخ جریان مذاب (MFI) 7 (g/10min) می‌باشد که هردو مواد از شرکت پتروشیمی سازند تهیه شده است. تالک مورد استفاده از شرکت Luzenac فرانسه با اندازه 24 میکرون، روغن اروماتیک از شرکت wuhan dahua چین، استتاریک اسید از شرکت WILFARIN هند، اکسید روی

و آکرلیک اسید از شرکت سیگما آلد ریج آلمان، گوگرد از شرکت Alpha Chemical چین، N-ترشیاری بوتیل ۲-بنزوتیازول سولفونامید (TBBS) از شرکت TNJ چین و تولوئن، استن و نرمال بوتان از شرکت سیگما آلد ریج، ضد اکسند PPDE از کمپانی RICHON همگی به منظور تهیه آمیزه‌های BR/PP و AC-BR/PP در این پژوهش خریداری و استفاده شده‌اند.

۲-۲- سنتز لاستیک بوتادین پیوند شده با آکرلیک اسید
محلول 20 g/lit از BR در تولوئن از شرکت پتروشیمی سازند تهیه شد، 9 mol/lit ایزو بوتیرو نتریل، 0.5 mol/lit 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. کوپلیمر گرفت شده در یک آون خلا در دمای 40 درجه سانتی گراد به مدت ۲۴ ساعت خارج گردید. برای بررسی عدم شبکه‌ای شدن، لاستیک بوتادین 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 برابندر در دمای 60°C با سرعت 60 دور بر دقیقه انجام گردید. نسبت BR به Ac-BR برابر 80 به 20 بود. ابتدا BR درون مخلوط کن داخلی ریخته شد و برای 2 دقیقه عمل خرد کردن برای آن انجام گرفت. سپس Ac-BR به آن اضافه گردید و 3 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 5 دقیقه اختلاط صورت گرفت. پرکننده (فیلر) و روغن اروماتیک در مرحله ی بعد اضافه گردید و اختلاط به مدت 5 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 فاقد سازگار کننده اکریلاتی ولی به همان روش فوق تولید گردید (مقادیر و مواد به کار رفته در تولید آمیزه های مختلف در جدول ۱ و ۲ آمده است).

۲-۴- آماده سازی نمونه های TPV بر پایه ی BR/PP

نمونه های TPV با نسبت رابر به پلاستیک 70 به 30 مطابق جدول ۲ ایجاد گردید. اختلاط در یک مخلوط کن داخلی برابندر با ظرفیت 50 Cm^3 در دمای 180°C انجام گردید. ابتدا PP به مدت 4 دقیقه در مخلوط کن برابندر با سرعت 60 rpm ذوب گردید. سپس آمیزه های BR و پیش مخلوط Ac-BR به ترتیب به PP اضافه گردید و اختلاط تا زمانی که گشتاور ثابت شد ادامه یافت. بعد از

غیر همدم در سامانه‌های پلیمری و در نرخ سرمایش / گرمایش ثابت می‌باشد. در فرم انتگرالی، مدل اوزاوا تبلور نسبی X که در دمای ثابت T اندازه‌گیری می‌شود و بیانگر میزان سرمایش / گرمایش است را نشان می‌دهد:

$$x = 1 - \exp(-k \varphi^{(-m)}) \quad (2)$$

در رابطه (۱)، $K=k(T)$ و $m=m(T)$ پارام ترهای مدل اوزاوا هستند و $k(T)$ نیز تابع دماست که به وضعیت هسته‌زایی، سرعت هسته‌زایی و سرعت رشد بلورها بستگی دارد و m توان اوزاواست. نمودارهای اوزاوا با دوبار لگاریتم گرفتن از معادله (۱) همانطور که در معادله (۲) آورده شده است به دست می‌آیند. از آن جایی که آزمون‌های تبلور غیرهمدم در سرعت‌های سرمایش ثابت به دست می‌آیند، به منظور به دست آوردن X در مقابل φ در دمای ثابت T ، بلورینگی نسبی درون یابی می‌شود [۸].

$$y = \ln\left(\ln\frac{1}{1-x}\right) = \ln k_c - m \ln \varphi \quad (3)$$

۳- نتایج و بحث

در ابتدا، تأثیر نرخ سرمایش بر رفتار تبلور PP خالص بررسی شد که نتایج آن در جدول ۳ نشان داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت، با افزایش نرخ سرمایش، دمای آغازین تبلور کمی تغییر می‌کند، اما T_c و دمای نهایی تبلور به سمت دماهای پایین‌تر منتقل می‌شود. در سرعت سرمایش کم‌تر ماکرومولکول‌ها زمان کافی برای م تبلور شدن و تکمیل بلورینگی را پیدا می‌کنند و تبلور در بازه دمایی کوچکی

آن آمیزه مورد نظر از محفظه مخلوط کن 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 (Dr Collin) ساخت کشور آلمان پرس گردید. به منظور انجام تست‌های خواص مکانیکی نمونه‌های دمبلی شکل بعد از ۴۸ ساعت از آن‌ها پانچ گردید. نمونه‌ها با TPV۱ (که فقط BR دارد) و TPV۲ که BR/AC-BR دارد نام‌گذاری شدند.

درجه بلورینگی آمیزه‌ها با استفاده از آزمون کالریمتری روبشی دیفرانسیلی (DSC) در یک دستگاه تست TA-DSC ۲۰۰ ساخت کشور انگلستان، در جو نیتروژن تعیین شد. گرمادهی از دمای $25-210^\circ\text{C}$ و نرخ سرمایش ۱۰، ۱۵، ۲۰ و 25 min^{-1} انجام شد. برای جریان گرما در ذوب PP ۱۰۰٪ بلورینگی، ΔH_{pp} طبق جداول گرمای ذوب پلیمرها مقدار 207 Jg^{-1} در نظر گرفته شد [۷]. درجه بلورینگی بر مبنای رابطه ۱ حاصل گردید.

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

که در این رابطه X درجه بلورینگی، $\int_0^t \frac{dH}{dt} dt$ آنتالپی ΔH که در این رابطه X درجه بلورینگی، $\int_0^{t=\infty} \frac{dH}{dt} dt$ آنتالپی نمونه پلیمری با ۱۰۰٪ تبلور است.

۲-۵- مدل اوزاوا

مدل اوزاوا یک مدل نیمه تجربی برای ارتباط داده‌های حاصل از تبلور

جدول ۱: فرمولاسیون کامپاندهای BR و BR/AC-BR

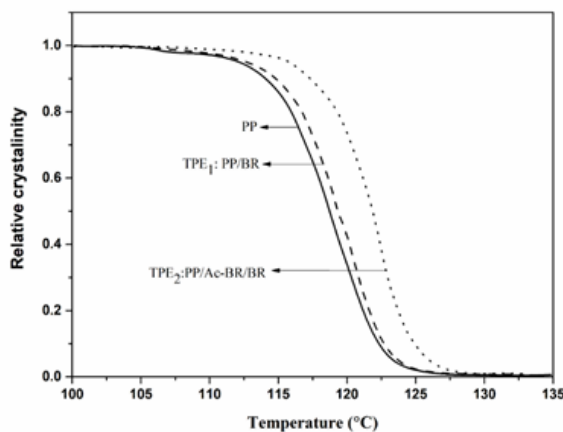
مواد	کامپاند لاستیک بوتادین (phr)	کامپاند لاستیک بوتادین / لاستیک بوتادین آکریلاتی (phr)
لاستیک بوتادین	۱۰۰	۸۰
لاستیک بوتادین آکریلات شده	۰	۲۰
اسید استئاریک	۲	۲
اکسید روی	۵	۵
آنتی‌اکسیدانت	۱	۱
روان‌کننده	۱	۱
تالک	۲۰	۲۰
روغن آروماتیک	۵	۵
TBBS	۰/۵	۰/۵
گوگرد (S)	۲/۵	۲/۵

جدول ۲: کامپاندهای 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

احتمال عمل کردن فاز لاستیکی بعنوان عامل هسته زای خارجی در این ترموپلاستیک الاستومر بیشتر می باشد. همچنین همانگونه که در تصاویر پردازش به خوبی مشخص است ریخت شناسی فاز لاستیک در PP برای TPE^۲، به ریخت شناسی هم پیوسته بسیار نزدیک تر می باشد. به این دو دلیل می توان گفت که، ایجاد نقاط هسته زای ناشی از ورود زنجیره های فاز لاستیکی به فاز PP در آمیزه TPE^۱ کم تر از سیستم TPE^۲ است. عبارت دیگر به دلیل نوع ساختار ریخت شناسی هم - پیوسته، ناخالصی بیشتری می تواند به راحتی از فاز لاستیک به فاز PP انتقال یابد و این مورد می تواند فرآیند تبلور را تشدید نماید و در نتیجه نقطه شروع تبلور در دمای بالاتری اتفاق افتد.

پر واضح است که در مورد مخلوط فاقد عامل سازگار کننده آکریلاتی (TPE^۱)، ناحیه سطح مشترک ایجاد شده توسط فاز الاستومری کوچک تر بوده و جدایی فاز بیشتری اتفاق می افتد و نهایتاً ایجاد سایت هسته زایی ناشی از فاز PBR به فاز PP کم تر می شود [۱۰]. علاوه بر این، فرآیند تبلور در مورد مخلوط TPE^۲ با سرعت بیشتری کامل می شود. در طول فرآیند تبلور، فاز الاستومری می تواند بعنوان سایت هسته زا عمل کند و فرآیند تکامل بلورینگی را تسریع بخشد و یا اینکه هیچگونه تداخلی در بطور آهسته انجام شود [۱۱] در مورد نمونه فاقد عامل بوتادین آکریلاتی، فاز PBR دچار جدایی فاز کامل نسبت به فاز PP



شکل ۱: بررسی تأثیر لاستیک بوتادین و لاستیک بوتادین آکریلاتی بر رشد بلورینگی نسبی مخلوط های PBR/PP با متفاوت در ۱۵ °C/mim.

جدول ۳: مشخصات نمودار های جریان حرارتی حاصل از کریستالیزاسیون نمونه PP خالص استفاده شده در سرعت های سرمایش متفاوت

نرخ سرمایش / K.min ⁻¹	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰
دمای شروع / (°C)	۱۲۶/۰	۱۲۶/۷	۱۲۷/۳	۱۲۸/۲
دمای پیک / (°C)	۱۱۶/۳	۱۱۷/۷	۱۱۹/۶	۱۲۰/۹
دمای نهایی / (°C)	۹۵/۴	۱۰۱/۸	۱۰۶/۵	۱۱۹/۹
بازه دمایی بلورینگی	۳۰/۴	۲۴/۹	۲۰/۸	۱۶/۳

اتفاق می افتد. اما در نرخ های سرمایش بالا، از آنجا که زمان کافی به منظور جهت گیری مولکولی وجود ندارد آرایش مجدد ماکرومولکول ها در یک منطقه دمایی پهن تر به دلیل زمان کافی برای جهت گیری مولکول ها اتفاق می افتد.

از نتایج جدول ۳ می توان این چنین برآورد نمود که با افزایش نرخ سرمایش، بازه دمایی جهت کامل شدن بلورینگی نسبی افزایش می یابد و این بدین معناست که کم ترین نرخ سرمایش، کوچک ترین بازه دمایی برای صد در صد بلورینگی نسبی را داراست.

۳-۱- تأثیر افزایش لاستیک به فاز پیوسته PP

تأثیر آمیزه نمودن لاستیک پلی بوتادی ان در حضور و عدم حضور سازگار کننده پلی بوتادی ان آکریلاتی بر توسعه بلورینگی نسبی پلی پروپیلن در نرخ خنک سازی ۱۵ °C min⁻¹ در شکل (۱) نشان داده شده است. همان طور که در شکل نشان داده شده است، در آمیزه PP/AC-PBR/PBR که دارای عامل سازگار کننده لاستیک بوتادین آکریلاتی (TPE^۲) است رشد بلورینگی در دمای بالاتری نسبت به آمیزه فاقد عامل سازگار کننده (TPE^۱) آغاز می شود. به عبارت دیگر بلورینگی آمیزه TPE^۲ در دمای ۱۲۷/۵ °C شروع می شود. در حالی که برای مخلوط TPE^۱ تبلور در دمای ۱۲۵ °C شروع می شود. این تفاوت در نوع رفتار بلورینگی به ریخت شناسی مخلوط مربوط می شود. ریخت شناسی TPE^۱ و TPE^۲ حکاکی شده با زایلن در مقاله قبلی مورد بحث قرار گرفت [۹]. پردازش تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از نرم افزار متلب نسخه ۱۳،۱ در شکل ۲ نشان داده شده است.

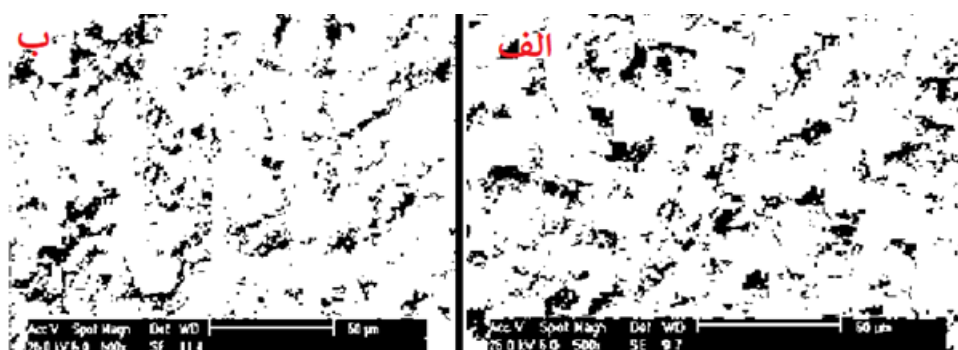
در مورد مخلوط TPE^۱، فاز PBR به صورت دامنه هایی در فاز پیوسته PP پراکنده می شود. می توان با استفاده از این تصاویر و رابطه $3\phi_A/R_{av}$ (که در آن ϕ_A کسر حجمی فاز پراکنده است و R_{av} متوسط شعاع فاز پراکنده است). فصل مشترک فاز لاستیک و پلاستیک را برای هر دو TPE محاسبه نمود. این مقدار برای TPE^۱ حدود ۰/۵۱ و برای TPE^۲، $0.98 \mu\text{m}^{-1}$ تخمین زده شد. از آنجا که مقدار $3\phi_A/R_{av}$ برای TPE^۲ بزرگ تر است

۳-۲- تأثیر پخت دینامیکی

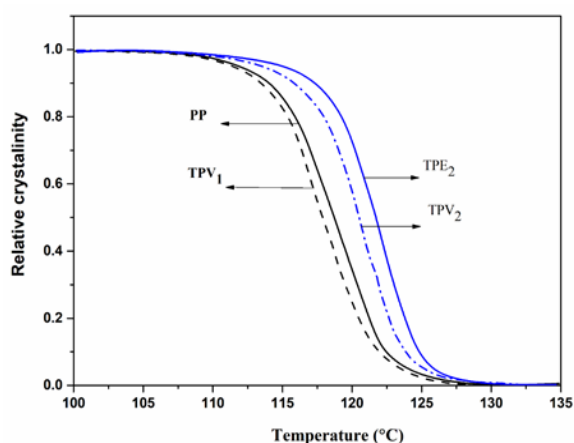
پخت فاز لاستیکی در طول فرایند اختلاط به عنوان روشی برای بهبود خواص فیزیکی- مکانیکی ترموپلاستیک الاستومرها صورت می گیرد. در طول پخت دینامیکی فازهای لاستیک ابتدا در بستر ترموپلاستیک بطور یکنواخت پخش شده و سپس شبکه ای شده و به ذرات ریزی تبدیل می شوند [۱۲]. تأثیر پخت دینامیکی بر رشد بلورینگی نسبی PP برای آمیزه TPE^۱ (منجر به تولید TPV^۱) و TPE^۲ (منجر به تولید TPV^۲) در نرخ سرمایش ۱۵ °Cmin^{-۱} به عنوان تابعی از دما در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که برای هر دو آمیزه، پخت دینامیکی باعث

شده است و بنابراین دخالت کم تری در تکامل فرایند بلورینگی دارد در حالی که در مورد نمونه حاوی عامل سازگار کننده در ناحیه رشد بلورینگی، فاز لاستیکی بعنوان عامل هسته زا موجب تسریع در تکامل فرایند بلورینگی می شود. این امر در نهایت بر پهنای رشد نسبی بلورینگی تأثیر می گذارد. تأثیر نرخ سرمایش بر رفتار تبلور TPE^۲ در شکل ۳ داده شده است.

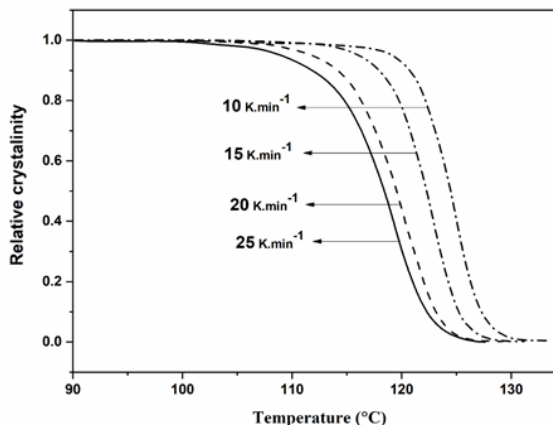
با مقایسه تصاویر (۳ و ۱) مشخص می شود که برای همه نرخ های سرمایش انتخاب شده برای TPE^۲، فرآیند تبلور در دماهای بالاتری نسبت خالص پایان می یابد. این مسئله را می توان با همان عمل هسته زایی زنجیره های سازگار شده فاز لاستیکی ارتباط داد.



شکل ۲: پردازش تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی آمیزه های TPE1 و TPE2 با استفاده از نرم افزار متلب.



شکل ۴: تأثیر پخت دینامیکی بر رفتار رشد بلورینگی نسبی سیستم مخلوط PBR/PP و PBR/Ac-BR/PP در ۱۵ °C/min به عنوان تابعی از دما.



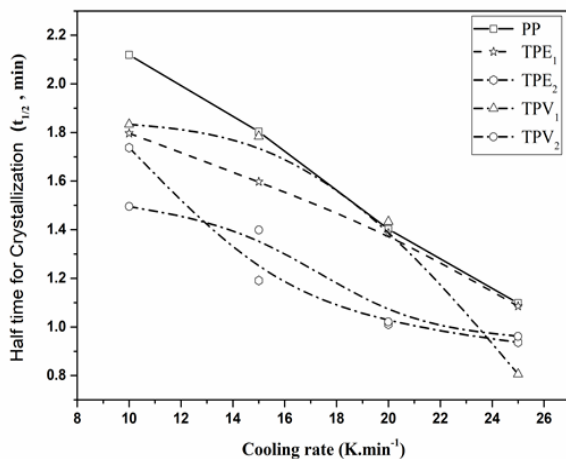
شکل ۳: تأثیر نرخ سرمایش بر رشد بلورینگی نسبی مخلوط های TPE1 در نرخ های سرمایش مختلف.

جدول ۴: سینتیک تبلور غیر همدمای TPES, PP, PBR/PP و TPV، تحلیل های اوزاوا.

T/°C	PP		TPE1: PP/BR		TPE2:PP/Ac-BR/BR		TPV1		TPV2	
	m	K _c	m	K _c	m	K _c	m	K _c	m	K _c
۱۱۰	۱/۳	۹۵	۱/۷	۲۲۰	۱/۱	۵۵	۱/۴	۹۸	-/۷	۲۱
۱۱۵	۱/۸	۱۷۰	۱/۸	۲۷۰	۱/۴	۱۰۱	۲/۲	۳۴۰	۱/۴	۳۶
۱۲۰	۳/۰	۵۲۰	۲/۳	۱۶۵۰	۲/۸	۱۳۰۰	۱/۳	۵۷۰	۲/۳	۳۴۰
۱۲۵	۲/۵	۱۸	۲/۹	۱۷۱	۴/۰	۲۵۰۰	۳	۵۵	۴/۱	۶۶۰۰
۱۳۰	۲/۹	-/۳۷	۱	۲/۶	۳	۲۷۰	۲/۸	۲/۸	۲/۶	۷۶

تنها پارامتری که در اندازه گیری های متوالی، تغییر قابل توجهی می کند، سرعت سرمایش است، می توان گفت که نرخ سرمایش یکی از عوامل مؤثر در تغییرات مقدار m ، با دماست. همانگونه که از نتایج جدول مشاهده می شود، در همه آمیزه ها، توان اوزاوا m بعد از نقطه شروع بلورینگی، در یک دمای مشخص به یک مقدار بیشینه رسیده و با پیشرفت فرآیند تبلور، مقدار آن کاهش می یابد. همچنین می توان مشاهده نمود که مقدار بیشینه توان اوزاوا در TPV_2 ($125^\circ C$ و $m=1/4$) بیشتر و زودتر از PP خالص ($120^\circ C$ و $m=3$) می باشد. این امر بدین معنی است که بلورینگی نسبی بیشینه برای TPV_2 در دمای بالاتری نسبت به PP خالص رخ می دهد اما باید توجه داشت که در این دما، مقدار K_c حدود ۱۲ است که در مقایسه با PP خالص، بزرگ تر می باشد. افزودن لاستیک پلی بوتادین آکریلاتی مقدار K_c را بطور چشمگیری افزایش می دهد. این درحالیست که با مقایسه مقادیر m و K_c سه نمونه PP ، TPE_1 و TPV_1 (آمیزه پخت شده آن)، مشاهده می شود که مقادیر تا حدود زیادی به هم نزدیک می باشند و تنها تفاوت آنها در سرعت بالاتر تبلور در TPE_1 می باشد. تأثیر سرعت سرمایش بر دمای بلورینگی T_c ، در نمونه های PP خالص و آمیزه های مختلف شامل عامل سازگار کننده و فاقد آن در شکل ۵ نشان داده شده است.

همانطور که انتظار می رود در همه نمونه ها، مقدار T_c با افزایش سرعت سرمایش، کاهش می یابد. همچنین مشاهده می شود که استفاده از عامل سازگارکننده بوتادین آکریلاتی باعث می شود مقدار T_c به طور قابل ملاحظه ای (و بیشتر از نمونه های فاقد سازگار کننده) افزایش یابد [۱۴، ۱۵]. در مقابل، نمونه پخت شده دینامیکی از TPE_1 یا همان TPV_1 کم ترین دمای تبلور را نشان می دهد. مقدار زمان رسیدن به نیمه بلورینگی ($t_{1/2}$) به عنوان



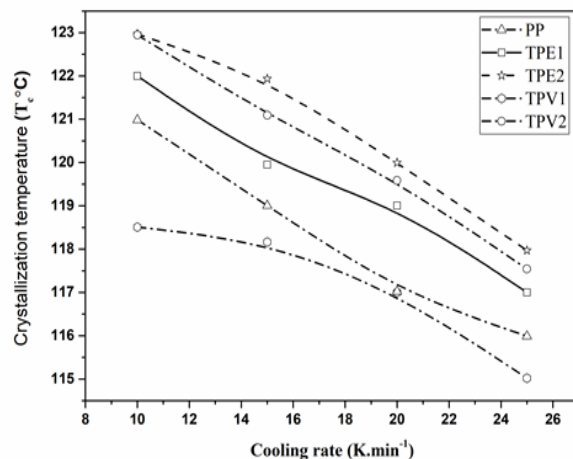
شکل ۶: تأثیر سرعت سرمایش بر $T_{1/2}$ از مخلوط های PBR/PP و محصولات پخت شده به روش دینامیکی دارای عامل سازگار کننده و فاقد آن.

کاهش نقاط شروع بلورینگی، سرعت تکامل تبلور و نقاط نهایی بلورینگی می شود. بدیهی است که با پخت دینامیکی، ریخت شناسی هم پیوسته فازها به ریخت شناسی فاز پیوسته / فاز پراکنده تبدیل می شود. در نتیجه احتمال انتقال ناخالصی از فاز الاستومری به فاز ترموپلاستیک جهت ایجاد سایت های هسته زا کاهش می یابد که این خود، دمای آغازین فرآیند تبلور را کاهش خواهد داد. در طول فرآیند پخت دینامیکی TPE_1 تغییرات ریخت شناسی چندانی نسبت به خود TPE_1 و PP خالص ایجاد نمی گردد و از این رو، در اینجا رشد بلورینگی مشابه PP خالص رخ می دهد. اما در فرآیند پخت دینامیکی TPE_2 ، قسمت بزرگی از دامنه های لاستیکی به دلیل ایجاد اتصالات عرضی دیگر برهم کنشی با فاز PP ندارند و این امر باعث محدود شدن انتقال زنجیره هایی با وزن مولکولی کم به فاز PP می شود و این یعنی پخت دینامیکی فاز الاستومری، اثر تبلور تسریعی مشاهده شده برای TPE_2 را خنثی می کند [۱۳].

۳-۳- تحلیل مدل اوزاوا

از رسم $\ln(\phi)$ در برابر $\ln[-\ln(1-\theta(T))]$ نمودارهای اوزاوا حاصل می گردد که شیب و عرض از مبدا این نمودارها پارامترهای سینتیک تبلور m و K_c را بدست می دهد. نتایج حاصل از این نمودارها برای نمونه های TPE و TPV و PP خالص در جدول (۴) خلاصه شده است.

همانطور که مشهود می باشد ثابت نرخ تبلور K_c به مقدار قابل توجهی به میزان درصد تبدیل مذاب به بلور بستگی دارد. در TPE_2 ، ثابت نرخ تبلور K_c با افزایش درصد تبدیل مذاب از شروع در دمای $130^\circ C$ و با مقدار ۲۷۰ به مقدار $1300^\circ C$ در دمای $120^\circ C$ می رسد. این درحالیست که همین روند برای TPE_1 ، ثابت نرخ تبلور (K_c) از مقدار ۲۶ به ۱۶۵۰ می رسد. از آن جا که



شکل ۵: تأثیر سرعت سرمایش بر T_c مخلوط TPE و TPV .

۵- مراجع

- [1] Sun, H., B. Yu, and J. Sheng, Isothermal crystallization and miscibility of isotactic polypropylene/poly (cis-butadiene) rubber blends. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 2010. 49(2): p. 335-344.
- [2] Salavati, M. and A.A. Yousefi, Polypropylene-clay micro/nanocomposites as fused deposition modeling filament: effect of polypropylene-g-maleic anhydride and organo-nanoclay as chemical and physical compatibilizers. *Iranian Polymer Journal*, 2019: p. 1-10.
- [3] Girones, J., et al., Crystallization of polypropylene in the presence of biomass-based fillers of different compositions. *Polymer*, 2017. 127: p. 220-231.
- [4] Fan, Q., et al., Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene and hyperbranched polyester blends. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015. 23(2): p. 441-445.
- [5] Sheng, J., et al., Blends of polypropylene with poly (cis-butadiene) rubber. I. Phase structure and morphology of blends. *Journal of applied polymer science*, 1997. 64(12): p. 2265-2272.
- [6] Ma, G.Q., 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*, 2002. 83(10): p. 2088-2094.
- [7] Sutar, H., et al., High Density Polyethylene (HDPE) and Polypropylene (PP) Polyblend: An Experimental Approach. 2019.
- [8] Lin, C., et al., Melting behavior and non-isothermal crystallization kinetics of copolyamide 6/12. *Polymer Crystallization*, 2019. 2(4): p. e10054.
- [9] مشک ریز، ع. ر.، درویشی، ا.، برای، تهیه و بررسی خواص مکانیکی ترموپلاستیک پخت شده بر پایه آمیزه پلی پروپیلن/لاستیک پلی بوتادی در حضور عامل سازگار کننده پلی بوتادین اصلاح شده با آکرلیک اسید. مواد پیشرفته و پوشش های نوین، ۲۰۱۹. ۳۰(۳): p. ۲۱۸۷-۲۱۸۰.
- [10] Sarfraz, M., Z. ur Rehman, and M. Ba-Shammakh, Pursuit of electroconducting thermoplastic vulcanizates: activated charcoal-filled polypropylene/ethylene-propylene-diene monomer blends with upgraded electrical, mechanical and thermal properties. *Polymer Bulletin*, 2019. 76(4): p. 2005-2020.
- [11] Gharzouli, N., et al., Effects of nanosilica filler surface modification and compatibilization on the mechanical, thermal and microstructure of PP/EPR blends. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2019. 33(5): p. 445-467.
- [12] Li, J., et al., Development of high damping natural rubber/butyl rubber composites compatibilized by isobutylene-isoprene block copolymer for isolation bearing. *Express Polymer Letters*, 2019. 13(8).
- [13] Coran, A. and R. Patel, Rubber-thermoplastic compositions. Part VIII. Nitrile rubber polyolefin blends with technological compatibilization. *Rubber Chemistry and Technology*, 1983. 56(5): p. 1045-1060.
- [14] Hejna, A., et al., Towards understanding the role of peroxide initiators on compatibilization efficiency of thermoplastic elasto-

تابعی از سرعت سرمایش در شکل (۶) نشان داده شده است.

با افزایش سرعت سرمایش، مقدار $t_{1/2}$ کاهش می یابد. PP خالص بالاترین مقدار $t_{1/2}$ را نشان می دهد درحالی که مقدار TPE^۲ کم ترین مقدار را نشان می دهد. این موضوع نشان می دهد که عامل سازگار کننده باعث انتقال راحت تر ناخالصی رابری PBR به درون فاز ترموپلاستیکی PP و عمل نمودن به عنوان عامل هسته زایی برای تبلور PP می شود.

۴- نتیجه گیری

سینتیک تبلور غیر همدمای مخلوطهای PBR/PP به عنوان تابعی از حضور یا عدم حضور عامل سازگار کننده AC-PBR و پخت دینامیکی فاز لاستیکی مورد تجزیه تحلیل قرار گرفته شده است. بطور کلی اثبات شد که افزودن PBR به پلی پروپیلن سرعت تبلور را تغییر می دهد. این اثر زمانی بیشتر مشخص می شود که عامل سازگار کننده نیز حضور داشته باشد. وقتی PBR به فاز PP اضافه می شود، ناخالصی به فاز PP منتقل می شود و در نتیجه این ناخالصی به عنوان عامل هسته زایی برای تبلور عمل می کند. فرآیند پخت دینامیکی باعث کاهش ثابت سرعت بلورینگی شده و همچنین زمان آغازین و نهایی بلورینگی را به سمت دماهای کمتری جابه جا می کند. این مشاهدات، به دلیل تغییر در ریخت شناسی از حالت هم پیوسته به ریخت شناسی ماتریس/ فاز پراکنده ناشی از پخت دینامیکی فاز PBR، می باشد. توان اوزاوا m و ثابت سرعت سینتیک تبلور K_c در آمیزه TPE^۱ و بخصوص TPV^۱ بسیار مشابه با PP خالص هستند. همچنین مقادیر T_c آمیزه ها با افزایش نرخ سرمایش، کاهش می یابد. همچنین مقادیر $t_{1/2}$ با افزایش سرعت سرمایش، کاهش می یابد.

mers highly filled with reclaimed GTR. *Polymer Testing*, 2019. 73: p. 143-151.

[15] Thitithammawong, A., et al., The use of reclaimed rubber from waste tires for production of dynamically cured natural rubber/reclaimed rubber/polypropylene blends: Effect of reclaimed rubber loading. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, 2019. 29(2).