

اثر ترکیب درصد استیرن و مالئیک انیدرید بر استحکام فشاری اسفنج شبکه‌ای سخت سلول بسته PVC اصلاح شده با TDI

Effect of Styrene and Maleic Anhydride Content on Compressive Strength of TDI Modified Closed Cell Rigid Crosslinked PVC Foam

مهدی بازیگانی، گیتی میرمحمدصادقی

پژوهشگاه پلیمر ایران

دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۸

چکیده

یکی از پلیمرهایی که از آن در ایجاد ساختارهای سلولی استفاده می‌شود پلی وینیل کلراید است. در این پژوهش اسفنج شبکه‌ای سخت و سلول بسته PVC تهیه شده است. در روش مورد استفاده، علاوه بر PVC در محیط واکنش، استیرن، مالئیک انیدرید، تولوئن دی ایزوسیانات، عامل پش‌زای شیمیایی و آغازگر نیز وجود داشته و اسفنج مورد نظر از راه قالبگیری فشاری تولید شده است. درحین فرایند تولید اسفنج، حرمان با آزادسازی گاز حاصل از ترمیم عامل پش‌زای کوبیسرولشن یونیدی استیرن - مالئیک انیدرید روی زنجیر PVC عملی شده و به دنبال آن فرایند شبکه‌ای شدن در محاوره عامل ایجاد پیوند عرضی تولوئن دی ایزوسیانات انجام گرفته است.

در این پژوهش ابتدا ساختار شیمیایی اسفنجهای ساخته شده بررسی و پس از اطمینان یافتن از پیوند خوردن SMA استیرن-مالئیک انیدریدها روی زنجیر و شبکه‌ای شدن اسفنجها درباره پایداری گرمایی آنها مطالعه و استحکام فشاری نمونه‌ها اندازه‌گیری شده است. در پایان، اثر نسبت استیرن به مالئیک انیدرید بر استحکام فشاری مورد بررسی قرار گرفته است.

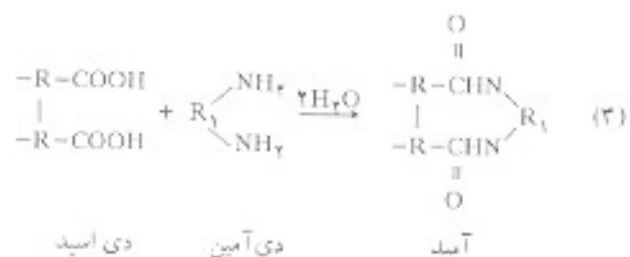
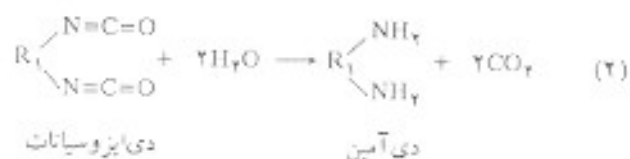
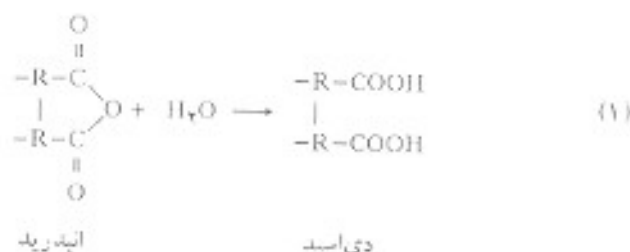
واژه‌های کلیدی: اسفنج شبکه‌ای سلول بسته، پلی وینیل کلراید، استحکام فشاری، مالئیک انیدرید، استیرن

Key Words: closed cell crosslinked foam, PVC, compressive strength, maleic anhydride, styrene

مقدمه

یکی از پلیمرهایی که در تولید مواد سلولی بکار می‌رود PVC است. تولید سالانه این ماده حدود ۸۰۰،۰۰۰ تن است. تولید اسفنج از طریق سیستمهای اسفنج فیزیکی یا شیمیایی امکان پذیر است و اغلب از آزودی کربن آمید (ADCA) به عنوان عامل پش‌زای شیمیایی استفاده

می‌شود. اسفنجهای سلول بسته PVC در عایقکاری لوله‌ها و مخازن، درزگیرها، بسته‌بندی و صنایع دریایی و شناورها کاربرد دارد. در تهیه اسفنجهای سخت PVC سلول بسته از روش قالبگیری فشاری استفاده می‌شود. در این روش، PVC با بقیه اجزای لازم موجود در فرمولبندی پس از اختلاط بوسیله مخلوط‌کن داخل قالب ریخته



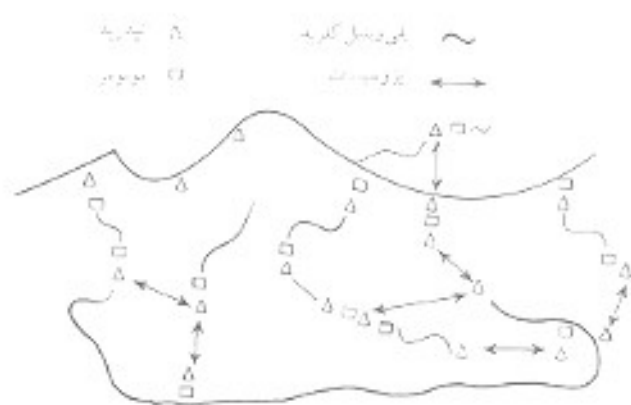
تجربیه

مواد

مواد مصرفی در این آزمایشها عبارتند از: PVC-B با $M_w = 322,000$ و $M_n = 90,000$ ، مالتیک انیدرید و تولوئن دی‌ایزوسیانات صنعتی، استرون (S) و آزیویس ایزوویترونیتریل (AIBN) از شرکت مرک و آزودی‌کربن آمید (ADCA) نوع D300 از کارخانه دانگک-جین کور.

دستگاهها

اختلاط مواد بوسیله مخلوط‌کن ایکو-ورک با دور متغیر و نالگیری فشاری با دستگاه پرس اشوابنتان پلی‌استات 40S انجام شده است. جهت بررسی خواص مکانیکی از دستگاه کشش 26-Dy ساخت کارخانه آدامل، برای طیف سنجی از دستگاه FTIR شرکت بروکر و جهت تجزیه گرمایی از دستگاه DSC شرکت ترمال ساینس،



شکل ۱- طرح چگونگی تشکیل پیوندهای عرضی بوسیله TDI.

می‌شود و سپس در فشار و دمای مناسب قرار می‌گیرد. اسفنج پس از اسباط اولیه برای اسباط ثانویه در مجاورت بخار یا هوای داغ قرار می‌گیرد تا اسباط و شبکه‌های شدن آن کامل گردد.

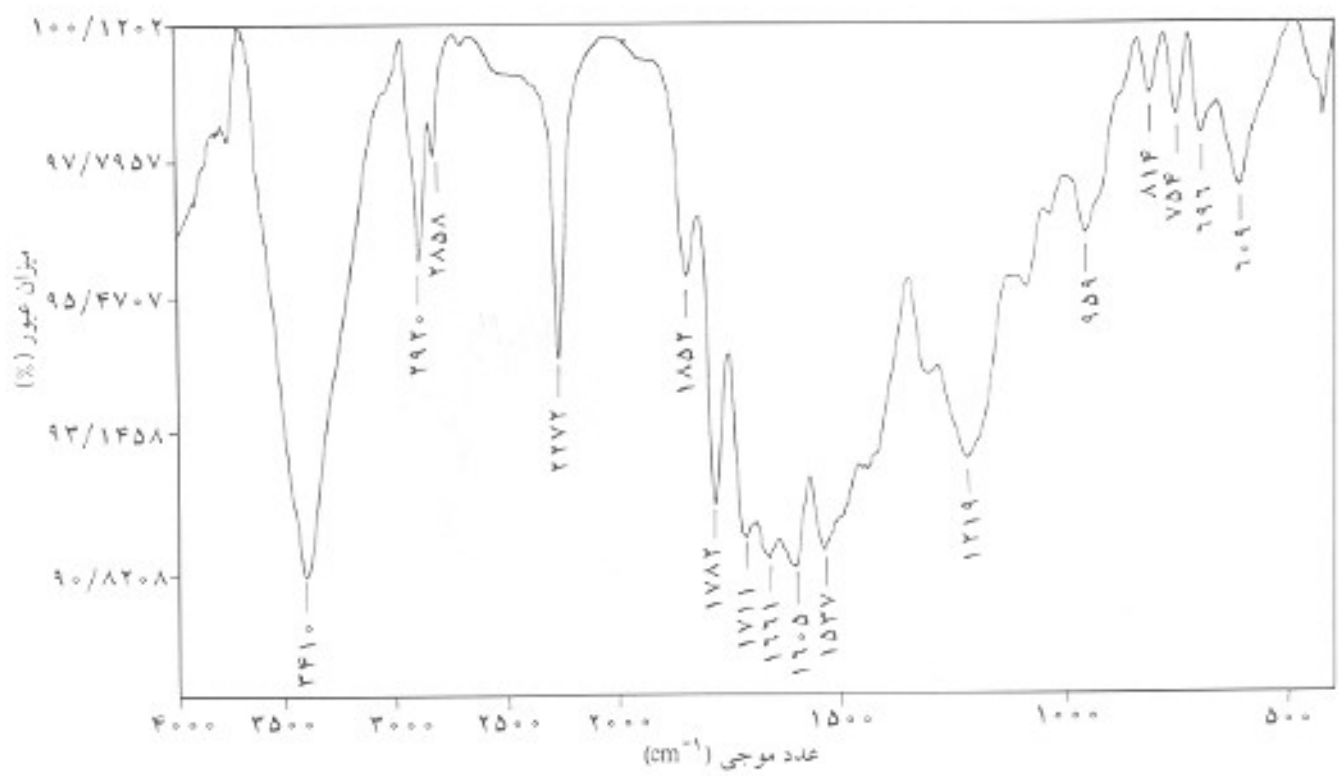
هدف از این طرح، ساخت اسفنجهای ویژه شناورهای که دارای استحکام خوب در برابر شرایط آب و هوایی مختلف‌اند، دوام زیاد و جذب آب کم دارند و محدودی در برابر ضربه مقاوم‌اند. اسفنجهایی که در شناورها بکار می‌روند به دلیل وجود پیوندهای موجود در آب دریا از قبیل سدیم، پتاسیم، کلسیم و فسفر معمولاً در معرض تخریب قرار دارند. بنابراین، لازم است به نحوی آنها را نسبت به تخریب مقاوم کرده که این امر از راه شبکه‌های کردن صورت می‌گیرد.

در فرایند کلیر، کولومیز، استرون و مالتیک انیدرید با یکدیگر واکنش می‌دهند و روی موضعی از زنجیر PVC پیوند می‌خورند که مجزا کردن هیدروژن روی آنها انجام شده است. سپس، تولوئن دی‌ایزوسیانات (TDI) با مالتیک انیدرید واکنش می‌دهد و ساختار شبکه‌ای در آن ایجاد می‌شود (شکل ۱). واکنشهای احتمالی در حین تشکیل اسفنج مطابق با معادلات ۱ تا ۳ است [۱، ۲].

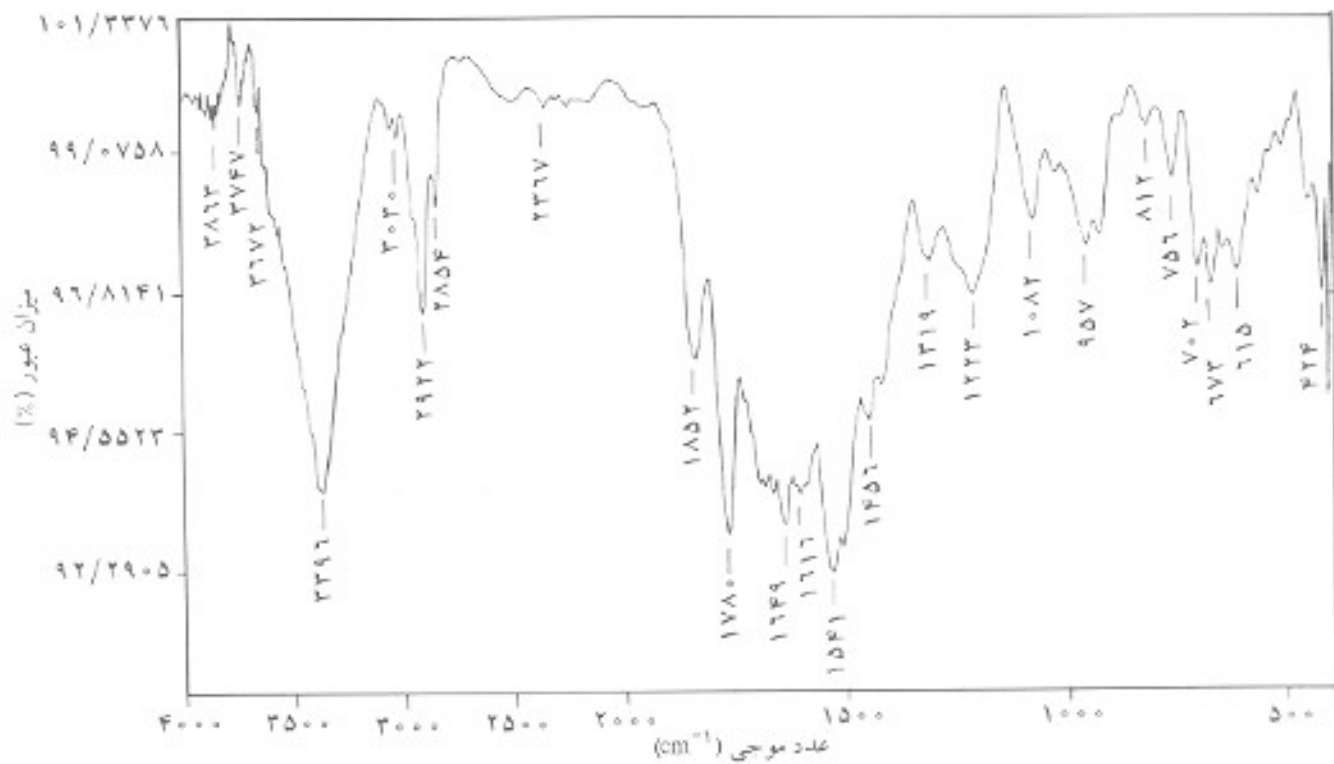
روشهای مختلفی برای شبکه‌ای کردن PVC در مقالات علمی ارائه شده است [۳-۵]. وجه تمایز این روشها با روش کلیر این است که در این روش همزمان با ایجاد پیوندهای عرضی اسفنج نیز تولید می‌شود.

جدول ۱- فرمولبندهای مختلف و فشار و دمای قالبگیری.

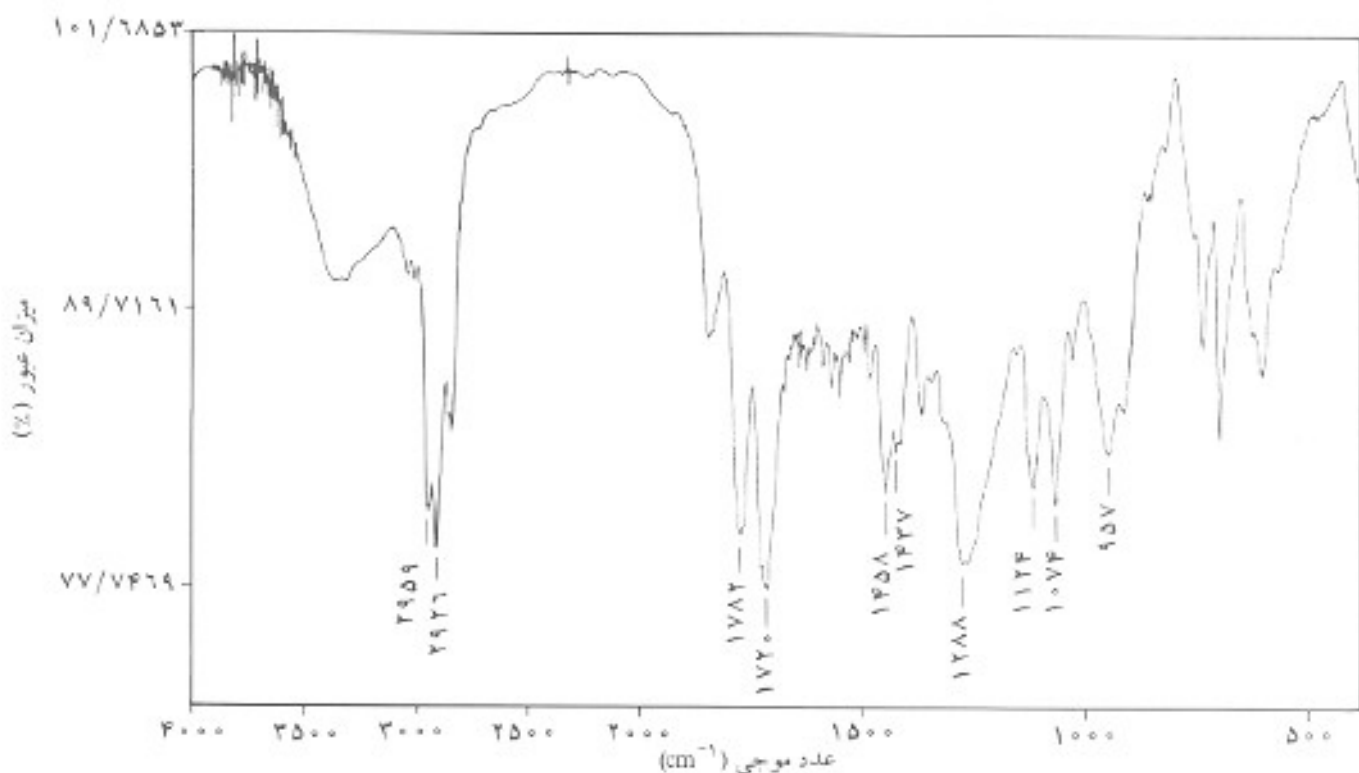
| شماره فرمولبندی | مقدار (g) | | | | | | | | دمای قالبگیری (°C) |
|-----------------|-----------|------|------|------|------|-------|-----|-----|--------------------|
| | AIBN | ADCA | DOP | TDI | S | MA | PVC | | |
| ۱ | ۲/۱۷ | ۲/۵ | ۴۱/۳ | ۶۶/۶ | ۶۵ | ۲۷/۷۲ | ۱۰۰ | ۱۲۰ | |
| ۲ | ۵/۴۵ | ۵ | ۳۸/۵ | ۳۶ | ۱۷/۲ | ۲۴ | ۱۰۰ | ۱۲۰ | |
| ۳ | ۲/۲۶ | ۵ | ۴۰ | ۲۰ | ۲۰ | ۲۲/۵ | ۱۰۰ | ۱۱۵ | |



شکل ۲- طیف FTIR فرمولبندی ۱.



شکل ۳- طیف FTIR فرمولبندی ۲.



شکل ۴ - طیف FTIR فرمولبندی ۳.

نتایج

استفاده شده است.

ساختار شیمیایی

روشها

تهیه اسفنج

اسفنجها مطابق با فرمولبندی و شرایط گرمایی و فشار ذکر شده در جدول ۱ تهیه شده‌اند.

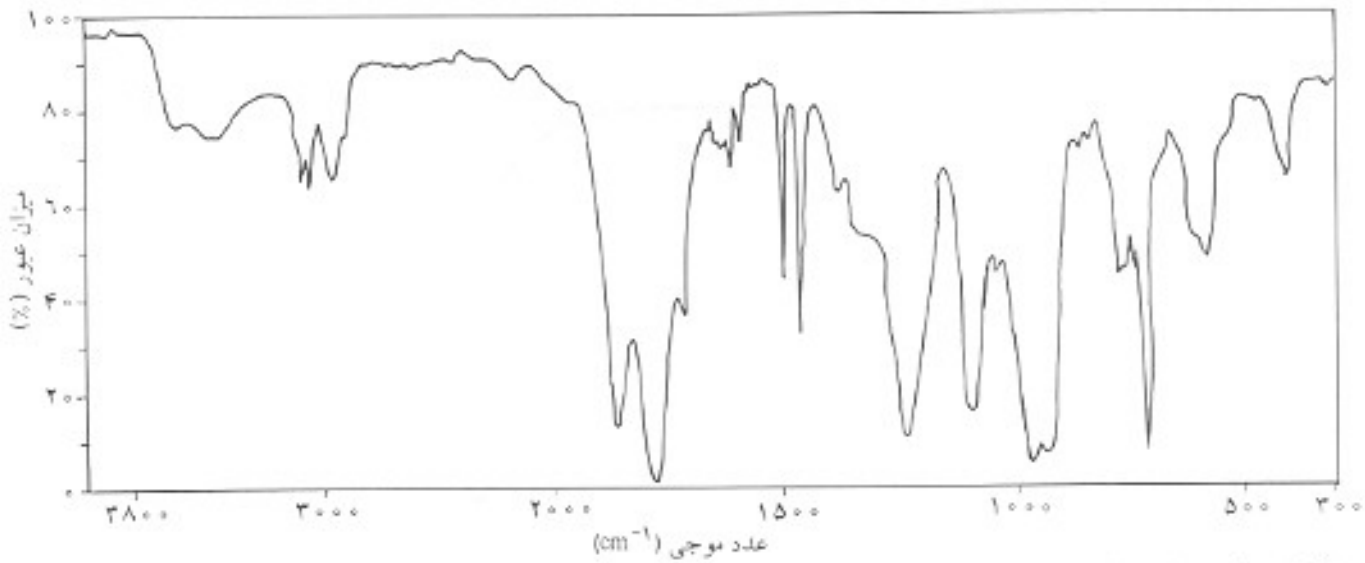
اندازه‌گیری استحکام فشاری

اندازه‌گیری استحکام فشاری مطابق استاندارد ASTM D ۱۶۲۱ انجام شده است. بدین منظور فرصهایی به قطر ۹ cm و ضخامت ۲/۵ cm از اسفنجها تهیه شد و این نمونه‌ها زیر نیروی فشاری با سرعت ۲ mm/min قرار گرفته‌اند و استحکام فشاری آنها در ۱۰ درصد تغییر شکل ثبت شده است.

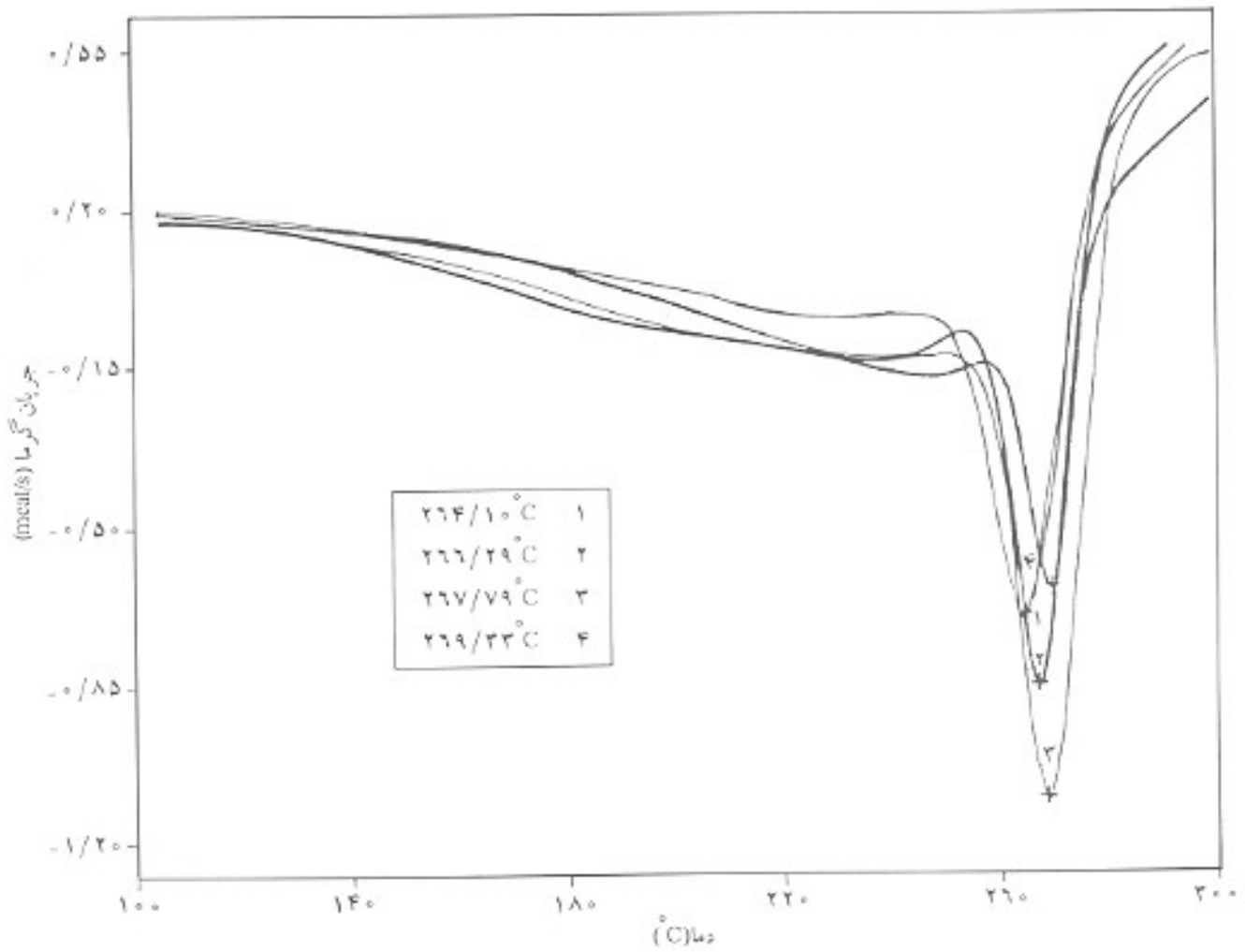
از اسفنج مربوط به فرمولبندی ۱، طیف FTIR برداشت شد (شکل ۴). پیکهای ناحیه ۱۸۵۲ و ۱۷۸۲ نشان دهندهٔ زنجیر SMA پیوند خورده روی زنجیر PVC است و پیک ناحیه 3410 cm^{-1} مربوط به NH است. همچنین، در ناحیه 2272 cm^{-1} پیک مشاهده می‌شود که مربوط به $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ است. این دو مسئله نشان دهنده غلظت زیاد TDI در واکنش است که با کاهش این ماده در فرمولبندی ۲ پیک NCO حذف و پیک 2400 cm^{-1} جذب کمتری نشان می‌دهد (شکل ۴). پس از اصلاح فرمولبندی، طیف FTIR اسفنج تهیه شده برداشت شد (شکل ۴). در این طیف، پیکهای مشخصه PVC، پیوندهای NH و SMA کاملاً مشخص‌اند. شکل ۵ نشان دهنده طیف IR مربوط به SMA است.

جدول ۲ - بررسی اثر نسبت استیرن به مالتیک‌انیدرید بر استحکام فشاری اسفنج در فرمولبندی شماره ۳ با چگالی 0.5 g/cm^3 .

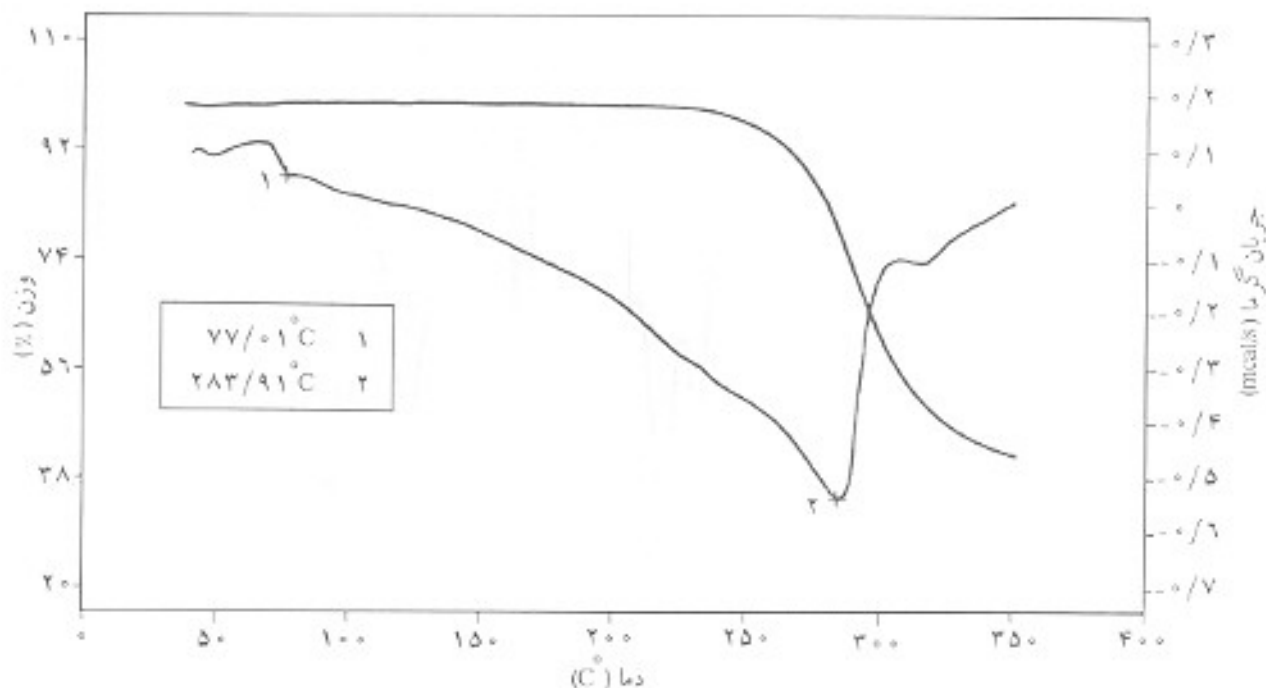
| نسبت انیدرید مالتیک به استیرن (w/w) | ۰/۴ | ۰/۴۶ | ۰/۴۸ | ۰/۷۲ | ۱ | ۱/۳ | ۱/۵ | ۱/۸۷ | ۲/۳۲ |
|-------------------------------------|------|------|------|-------|-------|-------|------|------|------|
| استحکام فشاری (kPa) | ۱۹۱۰ | ۲۳۰۰ | ۸۰۰۰ | ۱۰۰۰۰ | ۱۲۰۰۰ | ۱۰۰۰۰ | ۶۰۰۰ | ۴۰۹۱ | ۱۷۷۰ |



شکل ۵- طیف IR مربوط به SMA.



شکل ۶- گرماگاشت DSC چند نمونه ساخته شده از فرمولبندی ۳ با چگالیهای مختلف.



شکل ۷- گرمانگاشت DSC-TG مربوط به PVC خالص.

پایداری گرمایی

جهت اطمینان از پایداری گرمایی اسفنجها، از آنها طیف DSC برداشت شد (شکل ۶). چنانچه مشاهده می شود اسفنجهای تهیه شده طبق فرمولبندی ۳ با چگالیهای مختلف تا دمای 260°C نسبت به تخریب گرمایی پایدارند. شکل ۷ نشان دهنده گرمانگاشت DSC-TG مربوط به PVC خالص است.

مقاومت فشاری

با استفاده از فرمولبندیهای ارائه شده در جدول ۲ اسفنجهایی تهیه شده اند که چگالی آنها حدود 0.5 g/cm^3 است و در همه آنها اجزاء ثابت و تنها نسبت استیرن به مالتیک انیدرید متفاوت بوده است. نتایج آزمون فشاری برای نمونه حاصل از فرمولبندی ۳ در جدول ۲ مقایسه شده است.

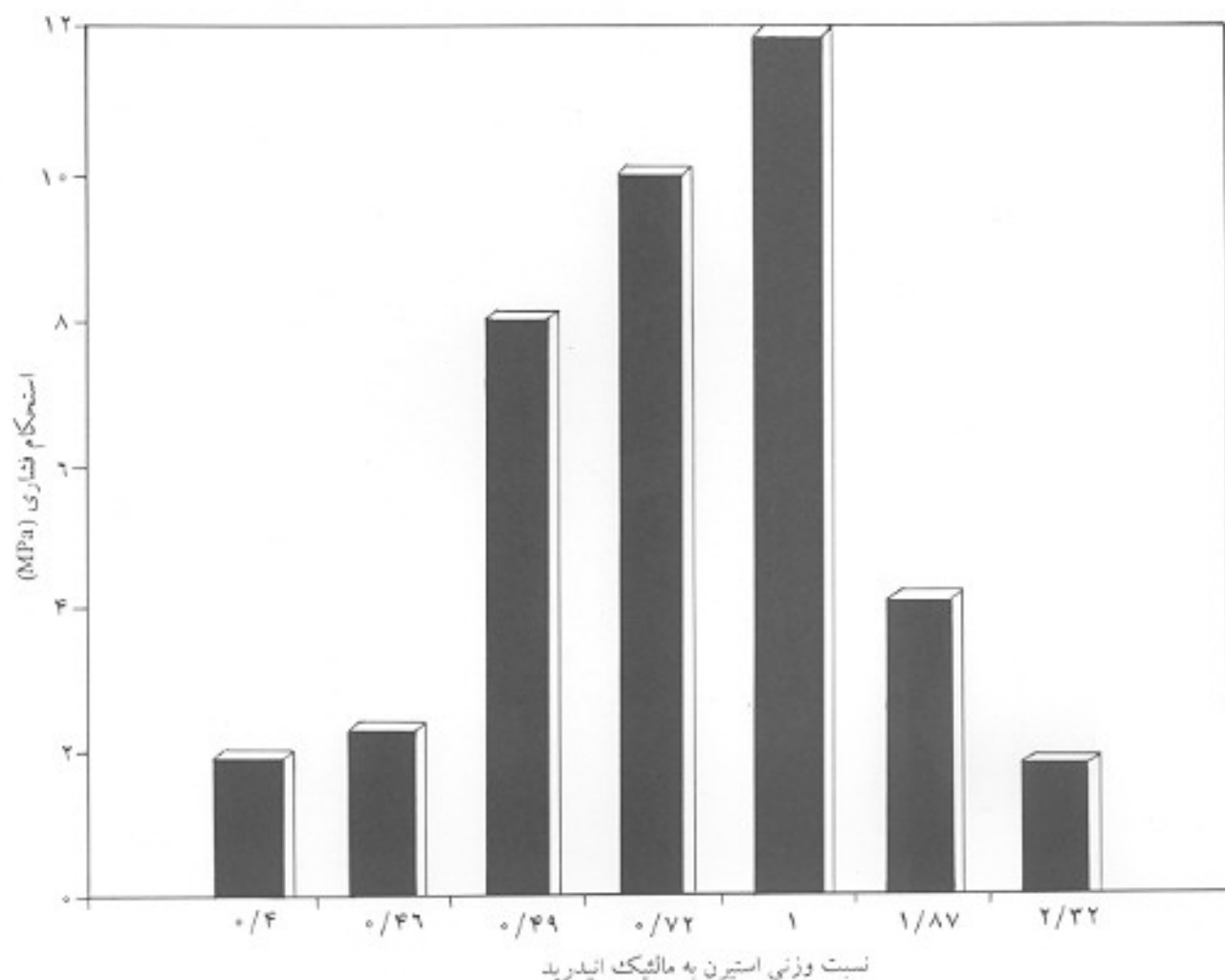
بحث

چنانچه در جدول ۲ مشاهده می شود، با افزایش نسبت وزنی مالتیک انیدرید به استیرن، استحکام فشاری افزایش می یابد و اسفنج در نسبت ۱ از حداکثر استحکام فشاری برخوردار است و پس از گذشتن از این مرحله استحکام فشاری دوباره کاهش می یابد. در شکل ۸ نتایج این آزمونها ارائه شده است.

در توجیه این نتایج می توان اظهار داشت که در نسبتهای کم استیرن به مالتیک انیدرید در محیط واکنش، مولکولهای مالتیک انیدرید برای واکنش با TDI فرصت بیشتری دارند. بنابراین، در پیوندهای بین زنجیرها تعداد واحدهای استیرنی (یا حلقه) کمتر خواهد بود که با افزایش استیرن، نسبت تعداد حلقه ها در پیوندهای عرضی بین زنجیرها بیشتر می شود و استحکام فشاری افزایش می یابد. حداکثر تفاوت در شرایطی حاصل می شود که این نسبت به ۱ می رسد و در این صورت کوپلیمر یک در میان استیرن - مالتیک انیدرید ایجاد می گردد. پس از گذشتن از نسبت ۱ و کاهش مالتیک انیدرید در محیط واکنش، به علت کاهش میزان جدا شدن پروتون، تعداد پیوندهای عرضی کمتر می شود و در نتیجه استحکام فشاری دوباره کاهش می یابد [۶،۷].

نتیجه گیری

نتایج آزمایشهای انجام شده نشان می دهد که با استفاده از این روش می توان اسفنجهای سخت سلول بسته و شبکه ای تولید کرد که پایداری گرمایی خوب، استحکام فشاری مناسب و چگالی کم دارند. همچنین با افزایش استیرن به مالتیک انیدرید، استحکام فشاری افزایش می یابد و این استحکام در نسبت ۱ به بالاترین حد خود می رسد و پس از آن شروع به کاهش می کند. این موضوع بیانگر آن است که در این حالت امکان تشکیل کوپلیمر یک در میان استیرن، مالتیک انیدرید و ایجاد



شکل ۸. اثر نسبت وزنی استیرن به مالئیک انیدرید بر استحکام فشاری.

پیوندهای عرضی بین زنجیرها بیشتر است. علاوه بر این، معلوم می‌شود که می‌توان با توجه به کاربردهای مختلف، اسفنجهای متفاوتی از PVC با خواص استحکام فشاری و چگالی متنوع تولید کرد.

مراجع

3 Chen M. and Zhou D.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **44**, 937-43, 1992.
 4 Hjertberg T., Dahl R. and Sorvik E.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **37**, 1239-51, 1989.
 5 Reinecke H., Hidalgo M. and Mijalgos C.; *Macromolecules*; **17**, 15-23, 1996.
 6 Klierer R. W.; *Austral. Plast. Rubber J.*; December 1966.
 7 Capek I., Juranicova V. and Barton J.; *Macromol. Chem.*; **184**, 1597-1602, 1983.

1 Kleber and Colombes, Br.Pat. 993763, 1963.
 2 Craft W.; *Developments in PVC Production and Processing*; Applied Science, London, 1977.