



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر  
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال دهم، شماره‌ی ۳۹  
تابستان ۱۳۹۸، صفحات ۱۹-۱۵

## تأثیر رابره‌های موجود در بازار ایران بر روی شاخص ضربه پذیری (IZOD) و کیفیت ظاهری محصول پلی استایرن مقاوم (HIPS)

سید احمد حسینی پور

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

فهیمة درخشان فرد

گروه مهندسی شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

Email: f.dfarid@gmail.com

### چکیده

در این تحقیق، علاوه بر شرح مختصر فرآیند تولید استایرن و پلی استایرن مقاوم و بررسی خواص و ساختار آن‌ها، پارامترهای موثر در کیفیت پلی استایرن مقاوم و اثر عوامل مختلف بر روی محصول خصوصاً تأثیر انواع رابره‌های موجود در بازار ایران اعم از داخلی و خارجی در کیفیت ظاهری و شاخص ضربه‌پذیری (IZOD) بررسی شده است. در فرآیند تولید پلی استایرن مقاوم که باید دارای استانداردهای مشخص و مطلوبی باشد، اغلب شرایطی پیش می‌آید که با تغییر کیفیت مواد اولیه و همچنین تغییر شرایط خط تولید و معیوب بودن تجهیزات واحد تولیدی، کیفیت محصول در حد مطلوب قرار نمی‌گیرد و ممکن است در بازار مصرف، فروش نداشته و به شرکت عودت داده شود. علاوه بر این لازم است، شرایط تولید همواره به روز و قابل رقابت باشد. در این زمینه با انجام آزمایش‌های کاربردی بر روی نمونه‌های مختلف محصول پلی استایرن مقاوم، روش‌های موثر در بهینه‌سازی کیفیت محصول مورد بررسی قرار گرفته و سعی شده با ایجاد تغییرات در شرایط فرایندی مانند دما، فشار، دور میکسر، نوع و میزان رابر، میزان حلال، میزان افزودنی‌ها، استفاده از کاتالیزورهای پیشرفته‌تر، بهترین مقادیر و نتایج بدست آید تا بتوان از این نتایج برای تولید محصولی مقرون به صرفه و با کیفیت بالا استفاده نمود.

**کلیدواژه:** استایرن، پلی استایرن مقاوم، میکسر، رابر، پلی بوتادین، حلال.

## مقدمه

تصور جهان پیشرفته کنونی بدون وجود مواد پلیمری، امکان پذیر نیست. امروزه این مواد بخشی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف زندگی و برای مصارف عمومی، غذایی، ابزار دقیق، بهداشتی و پزشکی به کار می‌روند. پلیمرها بزرگ مولکول‌هایی هستند که از اتصال تعداد بسیاری مولکول بسیار کوچک‌تر ساخته شده‌اند. مولکول‌های کوچکی که پلیمر را به وجود می‌آورند مونومر نامیده می‌شوند و واکنشی که طی آن اتصال این مولکول‌ها به هم انجام می‌شود را پلیمریزاسیون می‌نامند. در یک مولکول بزرگ پلیمر، صدها، هزاران و ده‌ها هزار مولکول را می‌توان یافت که به هم متصل شده‌اند و وزن مولکولی آن‌ها ممکن است به میلیون‌ها برسد [۱-۵].

پلی استایرن با نام اختصاری<sup>۱</sup> HIPS مقاوم به ضربه است و به همین دلیل در ساخت ظروف و بدنه لوازم خانگی کاربرد دارد. نام تجاری این ماده در بازار ایران های ایمپک می‌باشد. پلی استایرن مقاوم یکی از قدیمی‌ترین ترموپلاستیک‌های تجاری تولید شده است. سیستم دو فازي رابر و استایرن، محصول بدست آمده را بعلاوه کیفیت منحصر به فرد (چقرمگی و ضربه‌پذیری) به یک محصول جهانی تبدیل نموده است [۶-۷].

پارامترهایی همچون دمای راکتور، نوع و میزان افزودنی‌ها، مشخصات همزن، تعداد مونومر باقی مانده در محصول، مقدار حلال محلول پلیمری، مبدل‌های پیش گرم کن راکتور و فرار زداها را می‌توان نام برد. به عنوان مثال می‌توان با استفاده از پراکسیدها به عنوان عامل ایجاد رادیکال آزاد تناژ محصول را با حفظ امکانات سخت‌افزاری قبلی، افزایش داد و مصرف روغن معدنی را کاهش داد [۸-۱۲].

تأثیر رابر تریلیمر EPDM (لاستیک با ترکیبی از اتیلن، پروپیلن، داین) را بر روی خواص پلی استایرن مقاوم مورد بررسی قرار داده و آن را برای ساخت پلیمرهای با دوام، جهت استفاده در هوای آزاد مفید دانسته و نتایج خود را ارائه داده

است. مکانیزم گرافتینگ به این صورت است که تعدادی از رادیکال‌های آزاد به هیدروژن آمیلی diene حمله کرده و با آن واکنش می‌دهند و در نتیجه این واکنش رادیکال آزاد به مولکول رابر منتقل می‌شود و سپس منومرهای استایرن می‌توانند، با این رادیکال واکنش‌های پلیمریزاسیون را شروع و ادامه دهند [۱۳].

در مقاله‌ای تحت عنوان تخریب نوری پلی بوتادیان رابر و اثر آن بر خواص پلی استایرن ضربه‌پذیر بیان می‌کنند که پلی بوتادین رابر در اثر فوتوتی نوری تخریب گردیده و باعث افت خواص در محصول نهایی پلی استایرن ضربه‌پذیر می‌گردد. در این کار جهت بررسی اثر تخریب نوری PBR و اثر آن بر خواص مکانیکی رابر، HIPS تخریب شده با نور پس از آسیاب و انحلال در مونومر استایرن پلیمریزه می‌گردد. نتایج آزمون‌های حلالیت و ویسکوزیته حاکی از ساختار شبکه‌ای PBR تخریب شده می‌باشد. بررسی کیفی محصول نهایی ظهور تعداد زیادی ذرات غیر قابل ذوب را نشان می‌دهد. طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان می‌دهد که در اثر فوتوتی نوری، کاهش مقدار پیوندهای غیر اشباع ترانس از پیوندهای سیس و وینیل بیش تر می‌باشد.

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از محصول نهایی HIPS نشان‌گر حضور ذرات PBR با اندازه و اشکال خاص می‌باشد. با توجه به حضور موضعی این ذرات آزمون استحکام ضربه (Izod) تفاوت خاصی را نشان می‌دهد [۱۴].

در بررسی تحول مورفولوژیکی آلیاژ سه جزئی استایرن، پلی استایرن و پلی بوتادیان در حین واکنش پلیمریزاسیون، تحول مورفولوژیکی در حین واکنش پلیمریزاسیون از طریق گرانش سنجی محلول رقیق، کروماتوگرافی ژل تراوایی و اندازه‌گیری چقرمگی فیلم‌های حاصل از ریخته‌گری آمیزه فعال و تبخیر منومر را مورد بررسی قرار داد. بعلاوه، برای تأیید حضور کوپلیمرهای پیوندی حاصل از واکنش، آمیزه‌هایی با ترکیب درصد مشابه و از اختلاط فیزیکی اجزاء پلیمری تهیه نمود. نتایج گرانش سنجی محلول رقیق

<sup>1</sup> High-Impact Polystyrene

و دمای ویکت (نقطه نرمی) اندازه گیری شد و سپس خواص فیزیکی آن‌ها با یکدیگر و با خواص پلی استایرن مقاوم به ضربه گونه ۷۲۴۰ که دارای خصوصیات استاندارد است به صورت جداگانه مقایسه گردیده است؛ و اثر پلی بوتادین رابرهای متفاوت بر روی محصول تولیدی مورد بررسی قرار گرفته است.

### نتایج و بحث

پلی استایرن مقاوم در برابر ضربه که به عنوان نمونه مورد بحث انتخاب شده است با گستره نتایج آزمایشات قابل قبول در جدول ۱ آورده شده است. که در بخش‌های بعدی با افزودن پلی بوتادین‌های مورد نظر نتایج آن‌ها با همدیگر و با این نتایج مقایسه خواهد شد.

جدول ۱- گستره نتایج قابل قبول پلی استایرن مقاوم به ضربه گونه ۷۲۴۰

واحد	گستره مجاز	پارامتر
(gr/10min)	۳/۵-۵/۵	شاخص جریان مذاب (MFI)
( <sup>0</sup> C)	حداقل ۹۴	نقطه نرمی (VICAT)
(kJ/m <sup>2</sup> )	حداقل ۸/۵	مقاومت ضربه‌ای (IZOD)

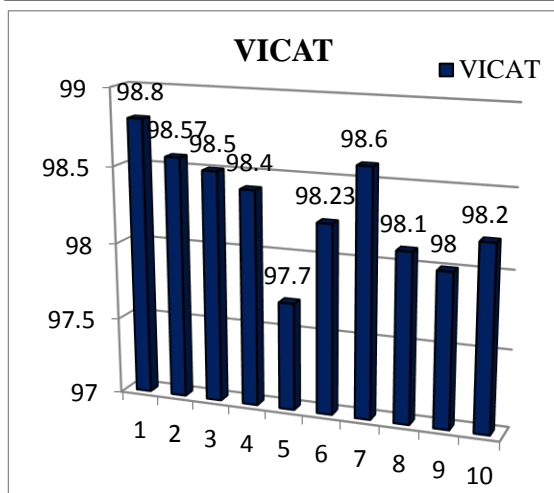
قبل از شروع تست‌های مربوط به هر یک از نمونه‌های ساخته شده از رابرهای مربوطه، آزمایشات مربوط به هر رابر در آزمایشگاه پلی استایرن خط C پتروشیمی تبریز برای بررسی خصوصیات شیمیایی هر یک از نمونه‌ها انجام گرفت. آزمایشات شیمیایی مربوط به رابر عبارت است از تعیین ویسکوزیته رابر و همچنین مقدار ژل موجود در داخل رابر، که طبق استاندارد مقدار ژل موجود در ساختار رابر باید حداقل مقدار ممکن و کم‌تر از مقدار ۵۰۰ پی‌پی‌ام باشد، تا در تولید محصول نهایی خللی ایجاد نکند و منفذ فیلترها و

نمونه‌های واکنشی و اختلاط فیزیکی حاکی از تفاوت رفتار آن‌ها بود. عبارت دیگر، آمیزه واکنشی بعلت حضور کوپلیمرهای پیوندی از سازگاری بالاتری برخوردار است. افزایش سازگاری نسبی آمیزه واکنشی از انحراف کم‌تر آن از قانون مخلوط‌های منطبق شده بر گرانی و ویژه محلول رقیق استنباط می‌شود. لازم به ذکر است که کوپلیمرهای پیوندی تشکیل شده در حین واکنش از حالت تک پیوندی آغاز و به کوپلیمرهای چند پیوندی تبدیل می‌شوند. بنابراین کیفیت تأثیر کوپلیمرها بر مورفولوژی آمیزه نیز با زمان واکنش تغییر می‌یابد. از طرف دیگر، کروماتوگرافی ژل تراوایی نمونه‌های تهیه شده از آمیزه در حال واکنش بر حسب درصد تبدیل و نمونه‌های شبیه‌سازی شده اختلاطی غیر واکنشی (فیزیکی) نشان می‌دهند که در حین واکنش پلیمریزاسیون ضمن تشکیل پلی استایرن، زنجیرهایی با شعاع هیدرودینامیکی قابل استناد به کوپلیمرهای پیوندی نیز تشکیل می‌شوند. ارزیابی چقرمگی فیلم‌های نازک تشکیل شده از تبخیر آمیزه‌های واکنشی توسط آزمون سقوط پیکان فلزی نشان می‌دهد که در حضور لاستیک، مقاومت به ضربه افزایش یافته و در صورت وقوع پیوند پلی استایرن بر پلی بوتادی آن مقاومت نمونه افزایش می‌یابد. این امر به تشکیل مورفولوژی ریزتر پلی بوتادی آن در پلی استایرن و افزایش راندمان در حضور لاستیک مرتبط می‌گردد [۱۵-۱۷].

### مواد و روش‌ها

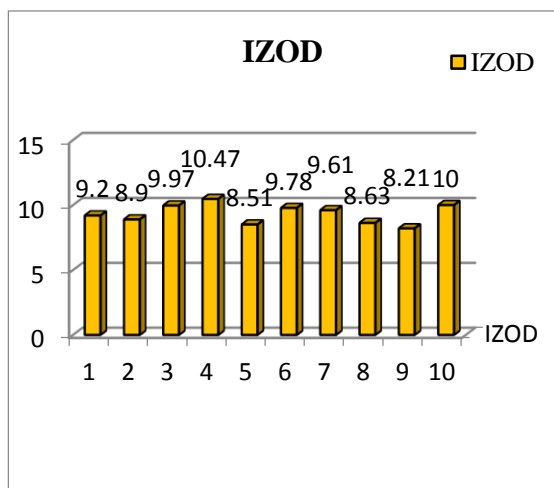
ماده اولیه اصلی برای تولید پلی استایرن مقاوم، منومر استایرن بوده که تقریباً ۸۶ درصد مواد اولیه را شامل می‌شود. حدود ۱۰ درصد رابر بوتادی آن و ماده دیگری که تقریباً ۳ درصد مابقی را شامل می‌شود، روغن معدنی است. از سایر مواد حلال اتیل بنزن، آغازگر، آنتی‌اکسیدانت، روان کننده‌ها، مصرف بسیار کمی دارند.

برای نمونه‌های پلیمری تولید شده ابتدا شاخص جریان مذاب (فرایند پذیری)، مقاومت ضربه‌ای آیزود (استحکام ضربه‌ای)



نمودار ۲: نتایج VICAT آزمایشات به دست آمده از رابرهای ایرانی اراک و ایتالیایی

در رابطه با شاخص مقاومت در برابر ضربه نیز نموداری ۳ ترسیم شد و بر اساس این نمودار مناسب‌ترین مقدار برای IZOD عدد ۱۰/۴۷ کیلوژول بر مترمربع و مناسب‌ترین نمونه مربوط به نمونه شماره (۴) با توجه به بهینه‌ترین حالت ممکن برای سایر پارامترها می‌باشد.

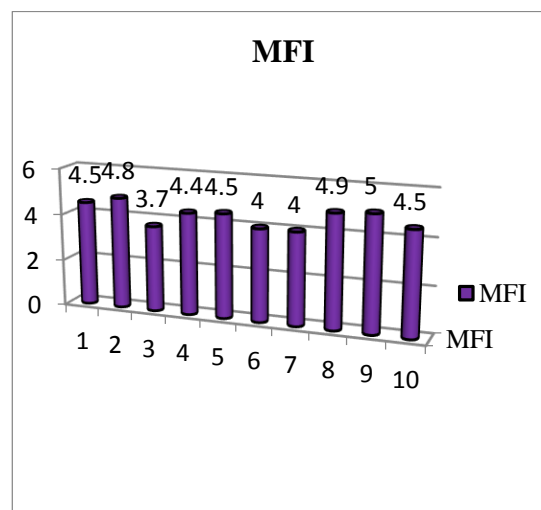


نمودار ۳: نتایج IZOD آزمایشات به دست آمده از رابرهای ایرانی اراک و ایتالیایی

صافی‌های موجود در واحد را مسدود ننماید و همچنین مقدار استاندارد ویسکوزیته مربوط به رابر باید حداقل ۱۵۰ و حداکثر ۱۹۰ سانتی‌استوک باشد تا هم مقدار شاخص جریان مذاب در گستره طراحی و همینطور شاخص مقاومت در برابر ضربه مناسبی را ارائه دهد.

آزمایشات مربوط به استفاده مقادیر متفاوت از رابرهای ایتالیایی و ایرانی اراک است که با تعداد پالت‌های مختلف به تانک اختلاط وارد می‌گردد تا بعد از طی مراحل لازم و عبور از راکتورها به پلیمر تبدیل گردد.

تغییرات شاخص جریان مذاب (MFI) مربوط به نمونه‌های حاصل از رابر ایرانی اراک و ایتالیایی در نمودار شماره (۱) ترسیم شده است، که با تغییرات فرایندی واحد بهترین مقدار ممکن با توجه به سایر پارامترهای موجود مربوط به نمونه شماره (۴) و مقدار ۴/۴ گرم بر ۱۰ دقیقه می‌باشد.



نمودار ۱: نتایج MFI آزمایشات به دست آمده از رابرهای ایرانی اراک و ایتالیایی

نمودار مربوط به دمای نرمی و یکت نیز در نمودار شماره (۲) آورده شده است که در این مورد نیز مناسب‌ترین نمونه بر اساس تغییرات فرایندی واحد نمونه شماره (۱) و مقدار ۹۸/۸ درجه سانتی‌گراد می‌باشد، ولی با توجه به در نظر گرفتن سایر پارامترها نمونه شماره (۴) مناسب‌ترین می‌باشد.

## نتیجه‌گیری

- [14] Leal, G. P. and Asua, J. M., 2009, Evolution of the morphology of HIPS particles, *Polymer (Guildf)*, doi: 10.1016/j.polymer.2008.10.035.
- [15] White, W. C., 2007, Butadiene production process overview, *Chem. Biol. Interact.*, doi: 10.1016/j.cbi.2007.01.009.
- [16] Brenda, C., Delaney, N.A., 1996, Environmental stress crack resistance of hips, 5543461, 1996.
- [17] Ziemian, S., Okwara, M. and Ziemian, C. W., Tensile and fatigue behavior of layered .

کیفیت رابر از نظر جرم مولکولی و نهایتاً ویسکوزیته آن می-تواند بر قابلیت گرافتینگ و مهم‌تر از آن بر اندازه ذرات رابری اثرگذار باشد. لازم به ذکر است که این مولفه‌ها مهمترین مورد از حیث عوامل اثرگذار بر شاخص استحکام ضربه آیزود می‌باشند و همین‌طور ساختار مولکولی رابر بر استحکام و سایر خواص رابر و در نهایت پلیمر تاثیر گذار است و از آنجایی که رابره‌های تولیدی شرکت‌های خارجی دارای درصد سیس بالایی هستند و این عامل باعث بالا رفتن مقاومت حرارتی، چقرمگی بهتر و همچنین به دلیل ساختمان ویژه کریستالیزه شده دارای کشش بالا و کاربرد زیادی هستند، در نتیجه این عامل، رابره‌های خارجی دارای کیفیت بالاتری نسبت به رابره‌های داخلی هستند.

## منابع

- [1] Andradý, A. L. and Neal, M. A., 2009, Applications and societal benefits of plastics, *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, 2009, doi: 10.1098/rstb.2008.0304.
- [2] Piorowska, E., Argon, A. S. and Cohen, R. E., 1993, Izod impact strength of polystyrene-based blends containing low molecular weight polybutadiene, *Polymer (Guildf)*, 1993, doi: 10.1016/0032-3861(93)90150-9.
- [3] Autochem, 2007, Operatig Manual.
- [4] Moore, D. R., 1975, Mechanical properties of polymers and composites, *Polymer (Guildf)*, 1975, doi: 10.1016/0032-3861(75)90022-1.
- [5] Complex, T. P., 1995, Operating Manual Process Unit C2-HIPS.
- [6] Freeguard, G. F., 1972, Rubber modified polystyrene: structural variation induced during pre-polymerization, *Polymer (Guildf)*, doi: 10.1016/0032-3861(72)90056-0.
- [7] Nikitin, Y. V., 1983, Influence of the parameters of the rubber phase on the viscous properties of high impact polystyrene, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, doi: 10.1016/0032-3950(83)90041-2.
- [8] Noskova, N. A., Yenal'ev, V. D., Bulatova, V. M., Tarkova, Y. M. and Yegorova, Y. I., 1987, The mechanism of phase structure formation in impact-resistant polystyrene in the initial stage of copolymerization of styrene with polybutadiene, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, doi: 10.1016/0032-3950(87)90266-8.
- [9] Katime, I., Quintana, J. R. and Price, C., 1995, Influence of the microstructural morphology on the mechanical properties of high-impact polystyrene, *Mater. Lett.*, doi: 10.1016/0167-577X(94)00263-0.
- [10] Vu-Khanh, T., 1998, Time-temperature dependence in fracture behavior of high impact polystyrene, *Theor. Appl. Fract. Mech.*, doi: 10.1016/S0167-8442(98)00018-4.
- [11] Flores-Tlacuahuac, A., Saldívar-Guerra, E. and Ramírez-Manzanas, G., 2005, Grade transition dynamic simulation of HIPS polymerization reactors, *Comput. Chem. Eng.*, 2005, doi: 10.1016/j.compchemeng. 10.002.
- [12] Rovere, J., Correa, C. A., Grassi, V. G. and Pizzol, M. F. D., 2008, Role of the rubber particle and polybutadiene cis content on the toughness of high impact polystyrene, *J. Mater. Sci.*, doi: 10.1007/s10853-007-2197-2.
- [13] Alfarraj, A. A. and Nauman, E. B., 2008, Reactive phase separation: Prediction of an occlusion morphology, *Polymer (Guildf)*, 2008, doi: 10.1016/j.polymer.2007.09.035.