

پلیمر های چند گانه ای (چند فاز)

بسیاری از پلیمرهای تجاری مواد چند گانه ای (چند فازی) هستند. تولید کنندگان توانسته اند با ترکیب پلیمرها با یکدیگر در روشی کنترل شده محصولاتشان را با نیازهای مخصوص سازگار کنند که در بسیاری از موارد همانند روشی است که صنعت فلزات به شکل سنتی الیازهای چند گانه را برای درخواستهای خاصی گسترش داده است. واژه ی "آلیازهای پلیمری" اغلب برای آمیزه های پلیمری چند گانه به کار برده می شود. معمولاً عوامل اصلی در انتخاب موادی که شامل پلیمرها می شوند هزینه ای را در بر دارند. فرایند - درجه ی حرارت بالا - سختی و مقاومت شکستگی دیگر عوامل بنیادی ممکن است شامل مقاومت حلال - خصوصیات الکتریکی - آتش زایی - ویا پیدایش باشد. آمیزه ی پلیمرها برای ساختن یک ماده ی چند گانه اغلب مهمترین روش قابل دسترس برای به دست آوردن یک تعادل رضایت بخش بین این الزامات می باشد.

بر طبق یک نظریه تکنولوژیست پلیمر می تواند از مولکول های غنی شده به عنوان اجزای ترکیبی این آمیزه ها استفاده کند. بر اساس عادت تاملات در مورد هزینه معمولاً انتخاب پلیمرهای با قیمت کمتر و متوسط تر را تحقق می بخشد. مواد به طور عادی در ترموپلاستیک ها (گرمادیسگرها) استفاده می شوند. آمیزه های ترموپلاستیک ها شامل:

پروپیلن (PP) - نایلون (پلی آمید PA) - پلی اتیلن (PE) - کلرید پلی ونیل (PVC) - پلی کربنات (PC)

(پلی اتیلن -

و پلی باتیلن - ترفتالات (TBT و PET) - پلی متیلما کریلات (PMMA) - پلی سولفون (PPF) - پلی

یورتن (PU) و

ABS. آخری یک پلیمر چند گانه است که شامل پلی استیرن - اکریلو نیتریل (PBD) می باشد که از

طریق افزودن ذرات پیوند خورده پلی باتادین (PBD) تعریف می شود.

واژه ی "پلیمرهای چند گانه" نه تنها در مورد ترکیب دو ترمو پلاستیک به کار برده می شود بلکه به

خانواده ی بسیار مهمی از پلاستیک های اصلاح شده نیز اطلاق می شود که ABS یکی از

آنهاست. تقزبیا "تمام ترمو پلاستیک های پایدار علاوه بر رزین گرما سخت به عنوان لاستیک های

سخت در دسترس هستند.

علاوه بر PBD لاستیک های که بصورت تجاری مورد استفاده قرار می گیرند شامل:

پلیمر های چند گانه ی باتادین به همراه استیرن یا اکریلو نیتریل - پلیمرهای چند گانه اتیلن - پروپیلن

(لاستیک اتیلن - پروپیلن ETR) و لاستیک تک پاره ی اتیلن - پروپیلن - داین (EPDN) - پلی باتیل

اکریلات و الا استومرها ی (کشپار های) منسوب به اکریلیک- الا استومرهای پلی اترو پلی اتیلن کلرینه شده اغلب موادی که پایه و اساس ان لاستیک است به ترمو پلاستیک اضافه می شود به منظور اینکه مقاومت و شکنندگی ترکیبات ترمو پلاستیکی را افزایش دهد.

۱. امتزاج پذیری

اجزای پلیمر چند گانه باید به اندازه ی کافی با یکدیگر سازگار باشند تا یک سطح رضایت بخش از به چسبیدگی اجزا را در سطح مشترک به نمایش گذارند بدون اینکه کاملاً " امتزاج پذیر باشند. اساساً این بدان معناست که هر فاز از یک گونه ی متفاوت پلیمری تشکیل می شود.

تعداد کمی از جفتهای پلیمری در تمام دامنه ی ترکیب امتزاج پذیر هستند و بنابر این ترکیبات تک فازی را شکل می دهند. یک نمونه ی مهم صنعتی پلی استیرن (PFS) با پلی (۲.۶ دی متیل-۱.۴ فنی ان (تر) (PPE) می باشد. بسیاری از ترکیبات پلیمری از دو یا بیشتر از دو ماده امتزاج پذیر تشکیل می شوند.

یک شرط لازم (ولی نه کافی) برای امتزاج پذیری بین دو گونه ی شیمیایی این است که ΔG_M انرژی آزاد ترکیب هم دما منفی باشد. عامل تعیین کننده رابطه ی بین ΔS_M انترپی ترکیب و ΔH_M محتوای گرمایی ترکیب است.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M$$

فلوری و هاگینز برای ΔG_M پیوندهای پلیمری امتزاج پذیر با تقسیم مقدار کلی v به تعداد زیادی از محلولهای شبکه ای به این نتیجه رسید که هر کدام مقداری از v_R و هر کدام قادر به سازگاری با بخشهای کوچک است. معادله ی فلوری-هاگینز ممکن است اینگونه باشد:

$$\Delta G_M = \frac{RTV}{V_T} \left(\frac{\varphi_A \ln \varphi_A}{X_A} + \frac{\varphi_B \ln \varphi_B}{X_B} + Z_{AB} \varphi_A + \varphi_A \right)$$

مدل فلوری-هاگینز در مطالعه ی امتزاج پذیری پلیمرها مفید است اما محدودیت های هم دارد. دقیقاً

فقط زمانی قابل اعمال است که تمام گونه های داده شده طول یکسانی دارند. در عمل پلیمرها تقسیم وزن های مولکولی دارند و ترکیب های A و B شبه دو تایی هستند. علاوه بر این شاخص فعل و

انفعال X_{AB} برای یک سیستم معین ثابت نیست اما با دما و فشار تغییر می کند. در مدل های

پیشرفته تر به طور قابل ملاحظه ای معادله ی فلوری توسعه داده شده تا این تاثیرات مورد توجه قرار

گیرد. با این وجود آنها اطلاعات بیشتری را در باره ی ویژگی های مواد تشکیل دهنده ی ترکیب لازم

داشتند به طوری که بسیاری از کار گزاران استفاده از تحلیل اصلی فلوری-هاگینز را با شناختن X_{AB} به

عنوان تابع دما و ترکیب دنبال کردند.

کاربرد جالب این اصول در محلول های پلاستیکی رزین اپوکسی دیده می شود. زمانی که رزین عمل آورده می شود و X_4 افزایش می یابد سیستم کمتر آمیخته می شود و جدایی مرحله شروع می شود.

در ابتدا رزین و پلاستیک اندکی آمیخته هستند اما جدایی کامل تر بعداً ایجاد می شود. دمای تعیین شده تا تاثیر مشخصی در روند جدا سازی دارد.

۲. توصیف صفات اختصاصی

جایی که اجزای سازنده ی یک ترکیب شدیداً از چند طریق تفکیک می شوند نسبتاً آسان است که تشخیص داد که در چه اندازه ای جدایی مرحله ای اتفاق می افتد. تحلیل نیرو دهی پویا DMA و گرما سنجی پولیش دیفرانسیل DSC به طور گسترده برای اندازه گیری دمای تبدیل شیشه ای T_g در پلیمر زمانی که آنها بین $200^{\circ}C$ تا $100^{\circ}C$ گرم می شوند مورد استفاده قرار می گیرند. وجود دو رأس کاهش نیرو دهی در یک منحنی DMA یا دو جزء واکنش در BCS به وضوح جدایی فازها را مشخص می کند.

و بزرگی رئوس و اجزاء واکنش کمکی به خرده ی حجم اجزای تشکیل دهنده می کند. یک مقایسه بین T_g پلیمرهای خالص و انهای که ترکیبی هستند نشان می دهد که آیا آمیختگی جزیی دارند یا

خیز.

تکنیک اساسی دیگر برای توصیف ترکیبات ذره بینی است. ذره بینی روش بسیار ارزشمندی برای

مطالعه ی پلیمرهای چند گانه است. اما به قدرت تفکیک آن محدود می شود:

بزرگنمایی بیش از ۱۰۰۰ اطلاعات اضافی در اختیار ما قرار می دهد. در نتیجه مطالعات ریخت شناسی

جزء به جزء به سختی بر پولیش ذره بینی الکترون سطوح شکسته یا پرداخته شده و عبور از بخش های

فوق العاده ظریف ذره بینی الکترون استفاده می کند.

۳. تولید (فراوری)

یک راه ساده برای ساختن ترکیب پلیمر چند گانه مخلوط کردن اجزاء در یک ترکیب بیرونی

است. زمانی کوچکترین اندازه ی ذرات دست نیافتنی هستند که هر دو فاز چسبندگی یکسانی داشته

باشند. آخرین اندازه ی ذره بیانگر یک تعادل بین جدایی و به هم پیوستگی قطرات کوچک پراکنده می

باشد که با افزایش سرعت برش و چسبندگی فاز پیوسته و همچنین با کاهش کشش دورویه کاهش می

یابد.

در نتیجه پراکندگی پلیمر A در پلیمر B زمانی بدست می آید که پیوند یا انسداد همبسیار A و B

اضافه شود. همبسیار (COPOLYMER) در سطح مشترک از هم جدا می شود و در مجموع چسبندگی

دورویه ی بهبود یافته ای را فراهم می سازد. در بعضی موارد پیوند آماده و همبستارهای دسته ای نشان داده می شود. در موارد دیگر آنها در جا ساخته می شوند. به عنوان مثال در پیوند تجاری POLYOLEFIN با نایلون-۶ ابتدا در بیرون با ایندرید MCELEIC در حضور آغاز گر رادیکال آزاد عکس العمل نشان می دهد سپس با نایلون دو باره بیرون می آید.

عکس العمل گروه های ایندرید با گروه های NH_2 روی نایلون یک همبستار پیوندی را شکل می دهد. چنین فرایندهای ترکیبی واکنش پذیر در ساخت ترکیبات دیگر مورد استفاده قرار میگیرد.

روش استاندارد دیگری برای ترکیب این است که پلیمر A در تکپاره ی پلیمر B حل شود و ترکیب شود.

برای مثال محلول های لاستیک PBD در تکپاره ی STYRENE ترکیب می شوند تا PS سخت را بسازند.

جدایی فازی در مرحله ی اولیه از عکس العمل اتفاق می افتد که شامل پیوند زنجیره های

STYRENE

با لاستیک و اتصال متقاطع بعدی با اجزای لاستیک می باشد. اجزای کوچک تر می توانند با جابجایی با همبستار دسته ای STYRENE-BUT ABINE به دست می آید.

۴. خواص

ترکیبات تک فاز همگن خواص واسطه ای اجزای تشکیل دهنده ی پلیمرها را ارائه می دهد. آنها یک

دمای تبدیل شیشه ای را نشان می دهد. T_g که در اولین تخمین ممکن است مربوط به کسرهای W_A

و W_B اجزای تشکیل دهنده در استفاده از معادله ی فاکس باشد:

$$1/T_g = (W_A/T_g) + (W_B/T_{gB})$$

بر عکس جایی که معادله ی فاکس کامل است ترکیبات دو مقدار جداگانه از T_g را مطابق T_{gA} و

ارائه T_{gB}

می دهند. بین این دو نهایت اندکی ترکیبات مخلوط شدنی قرار می گیرد که در آن هر دو T_g با هم

حرکت دارند همانطور که در معادله ی فاکس آمده است. یک دمای تبدیل در هر یک از اجزای تشکیل

دهنده ی پلیمری در قدر مطلق یانگ YOUNG به یک کاهش منجر می شود به ویژه زمانی که پلیمر فاز

پیوسته را تشکیل می دهد. در PU ها این کاهش قدر مطلق دقیقاً همان چیزی است که لازم است.

در مورد پلاستیک های اصلاح شده در ترکیبات ترموست- ترموپلاستیک (پلاستیک های سختی ناپذیر پلاستیک های قابل ارتجاع در برابر حرارت) کاهش ضریب یک مسئله ی جدی است به ویژه زمانی که

ترکیب به عنوان ماتریس برای مخلوط های HIGH-PERFRN استفاده می شود که می بایست بالاتر از ۱۵۰ عمل کند. پاسخ اشکار این است که تعدیل کننده های ترمو پلاستیکی انتخاب شوند که یک T_g بالا داشته باشند ترجیحاً بالای $200^{\circ}C$. مهمترین علت عملی برای ساختن پلیمرها ی چند فاز این است که در حالیکه سختی توانایی فرایند و غیره حفظ می شود- مقاومت شکستگی افزایش می یابد. این حالت معمولاً با ترکیب ترموپلاستیک اصلی یا رزین گرما سخت با یک لاستیک مناسب بدست می آید.

پلیمرهای داین DINE خواص مکانیکی عالی دارند و به راحتی پیوند می خورند اما آنها در معرض اکسید شدن با اثر گرما یا پرتو گیری از نور ماوراء بنفش هستند. POLYOLEFIN ها برای پلیمرها که نیاز به فرایند دمای بالا یا مقاومت در مقابل نور خورشید را دارند به عنوان تعدیل کننده برگزیده می شوند.

مقاومت شکستگی پلاستیک های سخت شده و به ویژه ای استحکام ضربه ای آنها، شدیداً تحت تاثیر یک سری از عوامل مختلف است که شامل حجم لاستیک، اندازه و فاصله ذره، چسبندگی بین لاستیک و ماتریس و میزان اتصال عرضی لاستیک می باشد و محکمی این ترکیبات در اصل به علت

انعطاف پذیری بد شکل ماتریس می باشد ، و بنابراین سرانجام با خواص ماتریس محدود می شود. به

این دلیل ، خیلی سخت است که رزین گرما سخت را با استفاده از لاستیک سفت کرد.

مکانیسم های مختلفی برای سفت شدگی لاستیکی وجود دارند . در تمام موارد ، ذرات لاستیکی تنش

تسلیم پلیمر اصلی کاهش می دهد. برای یک ترموپلاستیک نشتکن ، این ممکن است که ، برای

افزایش قدرت شکنندگی حد بحرانی کافی باشد.