

## ساخت عایق های مقاوم در برابر پیرشدگی

ارسال شده جهت استفاده کاربران سایت پروژه دات کام

[www.Prozhe.com](http://www.Prozhe.com)

## چکیده

لاستیک‌های سیلیکون از جمله پلیمرهایی هستند که بطور وسیعی در کاربردهای الکتریکی استفاده می‌شوند. اما مسئله‌ای که در کار با این لاستیک وجود دارد، قیمت بالای آن می‌باشد. از طرف دیگر لاستیک EPDM نیز، الاستومری است که مصارف الکتریکی (معمولًاً ولتاژ پایین) بسیاری دارد. اما در مقایسه با لاستیک سیلیکون از مقاومت کمتری در برابر شرایط جوی و دماهای بالا برخوردار است، در عوض بعضی خواص آن نظیر مقاومت حجمی و مقاومت در برابر هوازدگی هیدروترمال آن بهتر از سیلیکون می‌باشد، ضمن آنکه قیمت آن نیز در حدود یک پنجم لاستیک سیلیکون است.

در این پژوهه سعی شده است با تهیه آلیاژ مناسبی از سیلیکون و EPDM، علاوه بر دستیابی به خواص الکتریکی، پیرشدگی و خواص سطحی و مکانیکی لازم برای تهیه مواد عایق مناسب در صنایع انتقال و توزیع نیرو، هزینه تمام شده ماده اولیه مصرفی که در حال حاضر غالباً از لاستیک سیلیکون استفاده می‌شود نیز کاهش یابد.

محصول بدست آمده از اختلاط این دو لاستیک، یک آلیاژ دوفازی است که خواصی مابین خواص هر یک از الاستومرها ارائه می‌کند.

با افزایش میزان EPDM در مخلوط مقاومت حرارتی و پیرشدگی آلیاژ کاهش می‌یابد بگونه‌ای که در درصدهای بالای EPDM 50% نمونه‌ها بر اثر اکسایش، تخریب می‌شوند. اما در نمونه‌های حاوی زیر 50% وزنی EPDM، علاوه بر بدست آوردن خواص مطلوب، هزینه تمام شده ماده اولیه نیز به میزان 26٪ کاهش می‌یابد.

در ادامه پژوهه، سعی گردید با افزایش فیلرهای هیدروکسید آلومینیوم و سیلیکا و نیز آنتی اکسیدانت و تهیه فرمولاسیون مناسب برای نمونه حاوی EPDM به خواص پیرشدگی و سایر خواص مورد نظر بررسیم و مיעضل تخریب این نمونه بر اثر پیرشدگی را برطرف کنیم.

## مقدمه

امروزه حدود 75٪ از الاستومرهاى مصرفی به صورت مخلوط با دیگر الاستورها به کار می‌روند. یکی از دلایل آن، ترکیب خواص دوالاستomer با یکدیگر و به دست آوردن خواص برتر نسبت به هر کدام از الاستومرها به تنها ی و در نهایت تهیه قطعه‌ای با خواص دوالاستomer متفاوت می‌باشد. علت دیگر این امر، مسئله صرفه‌جویی اقتصادی و کاهش هزینه‌ها می‌باشد، بدین ترتیب که با مخلوط کردن دو الاستومر با یکدیگر که از نظر قیمت بسیار متفاوتند می‌توان علاوه بر رسیدن به خواص مطلوب، هزینه ناشی از الاستومر گران را نیز کاهش داد و بدین ترتیب به محصولی با کیفیت مطلوب و قیمت پایین‌تر دست یافت.

امروزه مخلوطهای بسیاری از الاستومرهاى متفاوت وجود دارند و در صنایع مختلف به کار برده می‌شوند.

همانگونه که می‌دانیم لاستیک سیلیکون به طور وسیعی در کاربردهای الکتریکی و از آنجمله به عنوان روکش مقره‌های کامپوزیتی به کار برده می‌شوند، که این مسئله به خاطر خواص منحصر بفرد لاستیک سیلیکون، از جمله، پایداری حرارتی عالی، مقاومت عالی در برابر هوازدگی و شرایط جوی، مقاومت عالی در برابر اوزون و نور UV خورشید، مقاومت بالای دی‌الکتریک و مقاومت حجمی بالا، ولتاژ شکست بالا و به طور کلی خواص الکتریکی عالی، خواص پیرش‌دگی عالی (به گونه‌ای که با گذشت زمان و تحت شرایط سخت الکتریکی و محیطی خواص اوپلیه خود را تا حدود زیادی حفظ می‌کند) و مقاومت خوب در برابر حلال‌ها و روغن می‌باشد.

اما مسئله‌ای که در کار با سیلیکون وجود دارد قیمت بالای آن می‌باشد به گونه‌ای که آن را جزو خانواده الاستومرهاى گران قیمت قرار داده است؛ لذا همین امر موجب شده است که تمایل به یافتن الاستومری دیگر برای ترکیب با الاستومر سیلیکون برای کاهش هزینه و در عین حال به دست آوردن خواصی نظیر آنچه از سیلیکون خالص به دست می‌آید، گسترش یابد.

از طرف دیگر لاستیک EPDM نیز، الاستومری است که به طور وسیعی در کاربردهای الکتریکی، از جمله روکش مقره‌های کامپوزیتی، عایق‌بندی سیم و کابل‌ها و غیره به کار می‌رود. این لاستیک نیز به علت طبیعت اشیاع ساختار اصلی آن مقاومت خوبی در برابر اوزون و هوازدگی دارد و دماهای بالا را تا 100 درجه سانتی‌گراد به راحتی تحمل می‌کند، خواص الکتریکی آن نیز از جمله مقاومت دی‌الکتریک بالا، فاکتور اتلاف پایین، مقاومت بالا در برابر تخلیه‌های کرونا، عالی می‌باشد. اما با وجود تمام این مزایا در مقایسه بالاستیک سیلیکون، مقاومت کمتری در دماهای بالا دارد و نیز مقاومت آن در برابر نور UV و شرایط هوازدگی، کمتر از لاستیک سیلیکون می‌باشد؛ در عین حال مقاومت حجمی آن بیشتر از لاستیک سیلیکون است [1] و نیز مقاومت دمای بالا - رطوبت<sup>1</sup> (هوازدگی هیدروترمال<sup>2</sup>) آن نیز بهتر از سیلیکون می‌باشد [2].

1- high – temperature – moisture

2- Hydrothermal-weathering

از طرفی لاستیک EPDM در مقایسه با سیلیکون از قیمت کمتری در حدود یک پنجم قیمت لاستیک سیلیکون برخوردار است؛ لذا مجموع خواص ذکر شده و نیز مسأله کاهش هزینه تمام شده قطعه ساخته شده، محققان را بر آن داشته است که مطالعات وسیعی در مورد مخلوط این دو الاستومر انجام دهند.

هدف از انجام این تحقیق نیز رسیدن به ترکیب مناسبی از مخلوط دو لاستیک سیلیکون و EPDM می‌باشد؛ به گونه‌ای که خواص مطلوب به دست آید. در انتهای لازم به ذکر است که این مخلوط کاربردهای بسیار وسیعی در زمینه‌های مختلف از جمله قطعات قالب‌گیری شده برای کاربردهای الکتریکی، شلنگ‌های بخار، سیم و کابل، واشر عایق‌بندی، اسفنج، تسممه نقاله و ... دارد. [69]

## فصل اول

تئوری و مروری بر منابع مطالعاتی

## ۱-۱- مخلوطهای پلیمری

مخلوطهای پلیمری، مخلوطهای فیزیکی از همو و یا کوپلیمرهای مختلف می‌باشند. برای دستیابی به خواص با ارزش و ضروری، پلیمرهایی را که دارای خواص و ساختار شیمیایی متفاوت از یکدیگر می‌باشند معمولاً با یکدیگر مخلوط می‌کنند. اغلب مخلوطهای ناهمگن که به سادگی لامینیت می‌شوند بدست می‌آیند، خواص مکانیکی این مخلوطها ضعیفتر از خواص مکانیکی هر یک از این پلیمرهای [۳]. بطور کلی اختلاط پلیمرها با یکدیگر چندین مزیت اقتصادی دارد. توسط اختلاط می‌توان یک ماده جدید با خواص و یا فرآیندپذیری ویژه تولید کرد، کاربرد پلیمرهای گران قیمت را گسترش داد، اصلاح سریع عملکرد یک پلیمر، افزایش ظرفیت کارخانه بواسطه تهیه سریعتر یک مخلوط پلیمری نسبت به تهیه یک پلیمر کاملاً جدید [۴].

مخلوطهای پلیمری از نظر ترمودینامیکی به دسته‌های امتزاجپذیر<sup>۱</sup> و سازشپذیر<sup>۲</sup> تقسیم‌بندی می‌شوند. تشخیص مخلوطهای سازگار از مخلوطهای امتزاجپذیر ضروری می‌باشد. اصطلاح سازشپذیری برای مخلوطهای جور با خواص مکانیکی خوب بکار می‌رود. این مخلوطها از دیدگاه ماکروسکوپی هموژن می‌باشند [۶,۵,۳]. واژه سازشپذیری معنکس کننده قابلیت انحلال اجزاء در یکدیگر و تشکیل یک محلول واقعی از آنها می‌باشد. متشابه‌اً سازشپذیری ترمودینامیکی دو پلیمر عبارتست از تشکیل واقعی یک پلیمر در پلیمر دیگر [۳].

مخلوطهای پلیمری امتزاجپذیر، آنهایی هستند که انرژی آزاد اختلاط آنها منفی بوده و بنابراین در یک سطح هموژن می‌باشند و زنجیرهای ملکولی در هم نفوذ می‌کنند. این مخلوطها بخاطر وزن ملکولی بالای پلیمرها به ندرت دیده می‌شوند.

برای مخلوطهای امتزاجپذیر رابطه زیر برقرار است:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H - T\Delta S \leq 0 \quad (1)$$

از آنجائیکه برای پلیمرها معمولاً  $\Delta S \approx 0$  می‌باشد، بنابراین شرط امتزاجپذیری  $\Delta H < 0$  است. بنابراین مخلوطهای پلیمری امتزاجپذیر اغلب رفتار LCST<sup>۳</sup> نشان می‌دهند [۵,6].

روشهای مختلفی برای بررسی امتزاجپذیری پلیمرها وجود دارد که یکی از آنها، بررسی خواص دینامیکی-مکانیکی آنها می‌باشد. در شکل (۱-۱) یک نمونه منحنی تغییرات خواص دینامیکی مکانیکی مخلوطهای پلیمری مختلف ارائه شده است [۷].

1- Miscible

2- Compatible

3-Lower critical solution temperature

شکل ۱-۱- تغییرات  $E$  و  $E$  بر حسب دما: الف) امتزاج ناپذیر ب) کاملاً امتزاج پذیر ج) جزئاً امتزاج پذیر [۷]

## ۱- سازگاری مخلوطهای پلیمری

همانگونه که گفته شد اصطلاح سازگاری برای توضیح مخلوطهای پلیمری بکار می‌رود که اجزاء آن در مقیاس ماکروسکوپی بطور همزمان از یکدیگر جدا نمی‌شوند. مورفولوژی این مخلوطهای پلیمری سازگار، به مراحل اختلاط و خواص رئولوژیکی اجزاء مخلوط و نیز خصوصیات ترمودینامیکی بستگی دارد. ساختار این مخلوطها می‌توانند بصورت پراکنش یک جزء در فاز پیوسته دیگر و یا بهم پیوستگی<sup>۱</sup> فازها می‌باشد. این بهم پیوستگی در روش‌های متداول اختلاط پلیمرها، زمانی که کسر حجمی و نسبت ویسکوزیته‌های اجزاء برابر باشد، ایجاد می‌شود [۵].

برای مخلوطهای الاستومری سه نوع ناسازگاری می‌تواند وجود داشته باشد [۸].

۱- ناسازگاری مربوط به تفاوت در ویسکوزیته اجزاء که مانع از تشکیل مخلوطهای مورد نظر می‌شود و یا معمولاً تشکیل آنها را به تاخیر می‌اندازد.

۲- ناسازگاری ترمودینامیکی که در مقیاس ملکولی از اختلاط جلوگیری می‌کند.

۳- ناسازگاری ناشی از تفاوت در سرعتهای پخت اجزاء مخلوط.

اگر فقط ناسازگاری ترمودینامیکی وجود داشته باشد و اگر تفاوت در سطح انرژی سطحی بین پلیمرها کوچک باشد، ترکیب خوبی قابل دستیابی است. ناسازگاری در سرعت پخت، زمانی بوجود می‌آید که

هر دو الاستومر با یک سیستم پخت، اما در سرعتهای واکنش کاملاً متفاوت، پخت می‌شوند. این امر می‌تواند بخاطر تفاوت در فعالیت الاستومرها و یا تفاوت در حلالیت عامل پخت در الاستومرها باشد.

### 1-2-1-روش‌های پیش‌بینی سازگاری مخلوط پلیمری

با داشتن پارامتر حلالیت و وزن ملکولی هر یک از پلیمرها، می‌توان با استفاده از معادلات ارائه شده در زیر، سازگاری هر جفت پلیمری را محاسبه کرد [9]

بطور کلی مراحل لازم برای پیش‌بینی سازگاری عبارتند از: [9]  
الف) محاسبه پارامتر حلالیت هر کدام از پلیمرها.

با استفاده از رابطه زیر و استفاده از جداول (1-1) و (1-2) می‌توان پارامتر حلالیت پلیمر را محاسبه کرد.

$$\delta = \frac{\rho \sum F_i}{M} \quad (2-1)$$

در رابطه بالا  $\delta$  پارامتر حلالیت،  $\rho$  دانسیته پلیمر،  $F_i$  ثوابت جذب مولی گروههای مختلف پلیمر و  $M$  جرم ملکولی مونومر می‌باشد.

از طرفی در تعدادی از منابع [10 و 11]، پارامتر حلالیت پلیمرهای مختلف ارائه شده است.  
ب) محاسبه پارامتر بر هم‌کنش بین پلیمرها

$$X_{AB} = \left( \frac{V_r}{R_t} \right) (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (3-1)$$

در رابطه بالا،  $X_{AB}$ ،  $V_r$  و  $R_t$  به ترتیب عبارتند از: پارامتر بر هم‌کنش بین دو پلیمر A و B، حجم مرجع ( $100 \frac{Cm^3}{mole}$ )، ثابت عمومی گازها و درجه حرارت کلوین.

$$\text{اگر } T = 25^\circ C \therefore X_{AB} \approx (\delta_A - \delta_B)^2 / 6 \quad (4-1)$$

جدول 1-7- ثوابت جذب مولی گروههای مختلف ارائه شده توسط هوی [9]

جدول 1-2- ثوابت جذب مولی گروههای مختلف ارائه شده در وسط اسمال [9]

ج) محاسبه  $(X_{AB})_{Cr}$  برای مخلوط پلیمری مورد نظر.

$$(X_{AB})_{Cr} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{x_A^{\frac{1}{2}}} + \frac{1}{x_B^{\frac{1}{2}}} \right]^2 \quad (5-1)$$

که در رابطه بالا،  $(X_{AB})_{Cr}$  و  $x_A$  و  $x_B$  به ترتیب عبارتند از: پارامتر بر همکنش بحرانی بین دو پلیمر و درجه پلیمریزاسیون دو پلیمر A و B

$$x_A = \frac{MA}{100} \quad MA= \quad \text{وزن ملکولی} \quad (6-1)$$

د) مقایسه  $(X_{AB})_{Cr}$  بdst آمده از مرحله (ج) با  $X_{AB}$  بdst آمده از مرحله (ب). اگر  $(X_{AB})_{Cr} > X_{AB}$  باشد دو پلیمر باید ناسازگار باشند. (در تعدادی از ترکیب درصدها). هر چه که اختلاف بین این دو مقدار بیشتر باشد، محدوده ترکیب درصدی که در آن دو پلیمر سازگار خواهد بود، کمتر است.

۵) اگر سازگاری در یک ترکیب درصد خاص مدنظر باشد، با بکار بردن معادله (۱-۷) برای محاسبه آنرا محاسبه می‌کنیم.

$$(X_{AB})_{sp} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{x_A} (\varphi_A)_{sp} + \frac{1}{x_B} (\varphi_B)_{sp} \right] \quad (7-1)$$

اگر  $(X_{AB})_{sp} \geq (X_{AB})_{SP}$  باشد، جدایی فازی حتماً در مخلوط در آن ترکیب درصد اتفاق خواهد افتاد.

### ۱-۳- رئولوژی مخلوط‌های پلیمری

از دیدگاه رئولوژیکی، مخلوط‌های پلیمری را می‌توان بصورت ذرات پراکنده شده مایع مانند قابل تغییر فرم در نظر گرفت. در این حالت رفتار رئولوژیکی، توسط نوع پراکنش و شکل و جهت گیری فاز پراکنده<sup>۱</sup> و برهم کنش ذرات-ذرات، کنترل می‌شود. رئولوژی ذرات پراکنده در دو سطح قابل مطالعه است: سطح ماکرورئولوژیکی که فقط خواص رئولوژیکی ذرات پراکنده شده را نظیر ویسکوزیته و تنش‌های نرمال، بررسی می‌کند و سطح میکرورئولوژیکی که بر روی حرکات جزئی تک تک ذرات متتمرکز می‌شود. از نظر تئوری می‌توان از مشاهدات رفتار میکرورئولوژیکی، خواص ماکرورئولوژیکی را پیش‌بینی کرد. مورفولوژی، جهت‌گیری و توزیع فاز پراکنده شده، ضرورتاً توسط فرآیندهایی که در سطح میکرورئولوژیکی اتفاق می‌افتد، تعیین می‌شوند و بازتاب نیروهای هیدرودینامیکی اعمالی بر روی یک جزء سیال می‌باشند [۹].

#### ۱-۳-۱- حالتهای پراکنش

حالتهای پراکنش بdst آمده از مخلوط دو پلیمر ناسازگار، توسط Van Oene مطالعه شده است [۹]. بطور کلی دو نوع اصلی پراکنش مشاهده شده است: پراکنش نوع روبان مانند<sup>۲</sup> و پراکنش از نوع ذرات و قطرات پراکنده شده. مورفولوژی نوع روبان مانند (یا طبقه‌ای)<sup>۳</sup> فقط در حین جریان، پایدار است. هنگامیکه مواد اکسترود شده مجدداً مذاب می‌شوند، روبانها سریعاً شکسته شده و قطرات ریز ایجاد می‌کنند. بنابراین در عمل، این مورفولوژی توسط سریع سرد کردن و یا کریستالیزاسیون فاز پراکنده شده در حین جریان یابی، حفظ می‌شود. در شکل (۱-۲) سیستمهای دوفازی پلیمری دسته‌بندی شده‌اند.

شکل 1-2- ساختار میکروسکوپی مخلوطهای پلیمری و آلیازها [6]

## 1-4- مورفولوژی مخلوطهای پلیمری (الاستومری)

مورفولوژی یک مخلوط پلیمری تابعی از طبیعت اجزاء آن ( هم سازگاری ذاتی و هم خواص رئولوژیکی لاستیکها ) و نیز روش تولید مخلوط و ترمودینامیک سیستم می باشد. این ساختار می تواند بصورت پراکنش یک جزء در یک ماتریس پیوسته دیگری باشد و یا اینکه تشکیل فازهای بهم پیوسته<sup>۱</sup> دهند. فاز پیوسته در مخلوطهای پلیمری (الاستومری) بصورت یکنواخت و بدون تغییر، پلیمر با ویسکوزیته کمتر می باشد، البته به شرط آنکه غلطت آن در مخلوط به اندازه کافی بالا باشد. این امر کاملاً محتمل است زیرا جزء سیال تر به راحتی می تواند فاز ویسکوزتر را در بر بگیرد.<sup>۲</sup>

در حین اختلاط مخلوطهای پلیمری، فاز پراکنده شده در حین عبور از نواحی تنش بالای مخلوط کن دفرمه شده و تحت شرایط مناسب می شکنند و تولید ذرات کوچکتر می کنند. بطور همزمان، این ذرات بهم برخورد کرده و غالباً برای تشکیل نواحی پراکنده شده بزرگتر بهم می پیوندند. <sup>۳</sup> مورفولوژی بدست آمده مخلوط نشان دهنده این رقابت بین پراکنش ذرات پلیمر و بهم پیوستن القایی آنها تحت جریان می باشد. تلاش هایی برای پیش بینی مورفولوژی مخلوطهای پلیمری با در نظر گرفتن رقابت بین شکست<sup>۴</sup> قطره و بهم پیوستن آن توسط فرضیه یک معیار انرژی برای شکست ذره انجام شده است.

در حقیقت، شکست، بیشتر به میزان تنش اعمالی بر روی ذره توسط ماتریس حاری <sup>۵</sup> و نیز میزان کارایی این تنش برای تغییر فرم ذره مربوط است. همچنین تعداد ذرات ایجاد شده توسط شکست تابعی قوی از میزان تنش می باشد و نیز وابسته به ویسکوزیتهای نسبی اجزاء است. حداقل تنش لازم برای شکست یک قطره معلق هنگامی کمترین است که نسبت ویسکوزیته دو فاز تحت شرایط دما و سرعت تغییر فرم یکسان، به یک برسد. با وجود اینکه انتظار می رود، یک فاز پیوسته با ویسکوزیته بیشتر سرعت

---

1-Co-Continuous

2- Encapsulate

3- Coalescence

1- Break up

2- Flowing

بهم پیوستن را کاهش می‌دهد، با این وجود Bohm, Roland (1984) یافتند که یک سرعت افزایش یافته برش، میزان برخوردهای بین ذره‌ای را افزایش می‌دهد که سبب ایجاد تجمع و بهم پیوستن می‌گردد [5].

سینتیک تشکیل مورفولوژی فازی مخلوط‌های الاستومری توسط دو عامل رقیب کنترل می‌شود. ابتدا، جریان‌یابی ویسکوالاستیک الاستومرها، حضور پلاستی‌سایزرها، فاصله زمانی طولانی استراحت بین اختلاط و پخت و مراحل فرآیندی با تنش برشی پایین (نظیر کلندرینگ)، برای گسترش مورفولوژی تعادلی، ایده‌آل هستند. اگر چه، نفوذ بسیار آرام<sup>۱</sup> الاستومرها با وزن ملکولی بالا، حضور فیلرهای ذره‌ای و کراس لینک شدن نهایی، سبب ایجاد مورفولوژی‌های غیر تعادلی می‌شوند. مطالعات اختلاط شدید بر روی مخلوط EPDM-BR نشان می‌دهند که بهترین پراکنش برای الاستومرهایی با ویسکوزیته مشابه تحت شرایط اختلاط بدست می‌آید [12].

## ۱-۴-۱- عوامل موثر بر روی مورفولوژی مخلوطهای پلیمری امتزاج ناپذیر در فرآیند اختلاط مذاب [ ۹ ]

### ۱-۱-۱- تئوری تغییر فرم قطره و شکست آن

در مطالعه رفتار مایعات نیوتونی معلق در یک مایع نیوتونی دیگر، تیلور مشاهده کرد که وقتی شعاع قطره به اندازه کافی بزرگ باشد و یا سرعت تغییر فرم بالا باشد، قطره می‌شکند. او معادلات زیر را که می‌توان توسط آنها اندازه بزرگترین قطره را که تحت هر تنفس برشی دچار تغییر فرم می‌شود، برآورد کرد [ ۹ ].

$$C_a = \eta_m R \dot{\gamma} / \sigma \quad (8-1)$$

$$E = C_a [(19p + 16) / (16p + 16)] \quad (9-1)$$

عوامل موثر بر روی شکست قطره در این معادلات عبارتند از:  $p$ ، نسبت ویسکوزیته‌ها ( ویسکوزیته ماتریس/ویسکوزیته فاز دیسپرس)، نوع جریان و عدد کاپیلاری  $C_a$  که برابر است با نسبت بین تنفس تغییر فرم ایجاد شده توسط جریان و نیروهای بین سطحی  $\frac{\sigma}{R}$  ( در این رابطه  $\sigma$  کشش بین سطحی،  $R$  شعاع قطره و  $\eta_m$  ویسکوزیته ماتریس می‌باشد. )

اگر  $C_a$  کوچک باشد، نیروهای بین سطحی غلبه می‌کنند و یک شکل قطره پایدار بوجود می‌آید. بالاتر از مقدار بحرانی عدد کاپیلاری،  $C_{acrit}$ ، قطره ناپایدار شده و نهایتاً می‌شکند. تیلور یک گروه E بدون بعد تعریف و رابطه ( ۱-۹ ) را برای توضیح شکست ذرات پراکنده شده برای سیستمهای نیوتونی در میدانهای جریان برشی ارائه کرده است. تیلور نشان داد که در شکست قطره، تغییر فرم ظاهری D قطره که بصورت زیر تعریف می‌شود، مقداری برابر با ۰/۵ دارد که در این رابطه، L طول قطره و B پهنه‌ای آن می‌باشد:

$$D = \frac{(L - B)}{(L + B)} \quad (10-1)$$

از نظر تئوری، در شکست قطره، E نیز مقداری برابر با ۰/۵ دارد.

تیلور سپس بصورت تجربی نشان داد که برای مقادیر p از ۰/۱ تا ۱، شکست قطره در مقادیر D برابر با ۰/۶ و ۰/۵ اتفاق می‌افتد. معادله ( ۱-۹ ) نشان می‌دهد که نسبت ویسکوزیته، تنفس برشی، قطر قطره و کشش بین سطحی، متغیرهای بحرانی برای کنترل تغییر فرم ذره و شکست آن در سیالات نیوتونی می‌باشند. اگر چه، این معادله اثرات بهم پیوستگی<sup>۱</sup> را در نظر نمی‌گیرد. همانگونه که در شکل ( ۳-۱ ) مشاهده می‌شود، ( a ) قطرات هنگامیکه عدد کاپیلاری آنها زیر مقدار بحرانی باشد، پایدارند. ( b ) تغییر فرم و شکست قطره در  $0.25 \approx p$  در جریان برشی، ساده‌ترین و سهل‌ترین می‌باشد. ( c ) برای شکست و پراکنش قطره، جریان کششی نسبت به جریان برشی بسیار موثرer است. در شکل ( ۴-۱ ) نیز نمایی از تغییر فرم یک قطره پراکنده شده در یک میدان تنفس نشان داده شده است.

شکل ۱-۳- $C_a$  بحرانی بر حسب نسبت ویسکوزیته در جریان برشی ساده و جریان کششی دو بعدی [9] برای قطرات نیوتونی در یک ماتریس نیوتونی تحت جریان برشی، Bellinger، Karam و Tavgac یک وابستگی U شکل شکست قطره نسبت به ویسکوزیته پیدا کرده‌اند که دلالت بر وجود حدود بالایی و پایینی نسبت ویسکوزیته می‌کند که خارج از این محدوده، هیچ‌گونه شکست قطره‌ای اتفاق نمی‌افتد. Bellinger و Karam گزارش کرده‌اند که در جریان برشی یکنواخت، شکست قطره هنگامیکه  $0.0033 \leq p \leq 3.0$  باشد، اتفاق می‌افتد. Tavgac این محدوده را بین  $3.7 \leq p < 3.0$  گزارش کرده است. در نسبتهای بالای ویسکوزیته، نیروهای ویسکوز که قطره را خرد می‌کنند نمی‌توانند بر نیروهای بین سطحی<sup>۱</sup> که قطره را نگه می‌دارند غلبه کنند در حالیکه در نسبتهای بسیار پایین ویسکوزیته، قطره بشدت تغییر فرم می‌دهد اما نمی‌شکند.

شکل ۱-۴-۱- نمایی از تغییر فرم یک قطره پراکنده شده در یک گرادیان برشی توی [۹]

## ۲-۴-۱- اثر پارامترهای مواد بر روی مورفولوژی [۱۳]

### ۱-۲-۴-۱- نسبت ویسکوزیته

نسبت ویسکوزیته برای کنترل مورفولوژی مخلوط، یکی از مهمترین متغیرهای بحرانی می‌باشد. معمولاً اگر جزء کمتر، نسبت به جزء بیشتر، ویسکوزیته کمتری داشته باشد، جزء کمتر بصورت ریز و یکنواخت پراکنده می‌شود. بر عکس اگر ویسکوزیته جزء کمتر، بیشتر از جزء بیشتر باشد، جزء کمتر بصورت زبر<sup>۱</sup> پخش می‌شود. Avgeropolous TEM نشان داد که اندازه ذره مخلوطهای EPDM\_BR، با نسبت ویسکوزیته اختلاط اجزاء (اندازه‌گیری شده بصورت نسبت گشتاور) افزایش می‌یابد. معمولاً عقیده بر این است که نسبت ویسکوزیته هنگام طراحی مخلوطهای پلیمری جدید تقریباً برابر با یک ( واحد ) باشد. با توجه به نتایج ارائه شده توسط Grace و Mason و Rumscheidt ( شکل ۳-۱ )، قطرات تحت اثر یک جریان برشی به شکل حلقوی تغییر فرم می‌دهند اما در نسبت ویسکوزیته  $p > 3.7$  نمی‌شکنند. اگر چه مطالعات گوناگون نشان داده‌اند که مقدار نسبت ویسکوزیته لازم برای فرآیند کردن مخلوطهای پلیمری می‌تواند بسیار وسیع‌تر از آنچه مورد انتظار است، باشد.  $W_u$  نشان داده است که فاز لاستیک دیسپرس در مخلوطهای لاستیک-پلی‌آمید، می‌تواند در حین فرآیند در اکسترودر دوقلو حتی با  $p < 4$  بشکند. اگر چه بخاطر میدانهای جریان پیچیده، نمی‌توان این شکست را مربوط به طبیعت ویسکوالاستیک فاز دیسپرس یا حضور یک میدان جریان کشنشی مربوط دانست.  $W_u$  پیشنهاد داده است که با انحراف نسبت ویسکوزیته‌ها از مقدار واحد، ذرات پراکنده شده، بزرگتر می‌شوند. نسبت ویسکوزیته اثر مهمی بر روی فاز پراکنده شده دارد. از یک نسبت گشتاور ۲ الی ۱۳، اندازه فاز توسط یک فاکتور ۳ یا ۴ برابر می‌شود ( شکل ۱-۵ ). کاهش اندازه فاز کمتر در گشتاوری زبر نسبت گشتاور ۱ بدست می‌آید و مینیمم اندازه ذره در نسبت گشتاوری تقریباً برابر با  $0.25$  اتفاق می‌افتد. این مینیمم اندازه ذره نسبتاً مطابق با مینیمم بدست آمده برای سیستمهای نیوتونی در جریان برشی است. هم از آزمایشات و هم از تئوری تیلور مشخص است که تحت شرایط شکست پایدار در جریان برشی، نسبت ویسکوزیته کمتر سبب ایجاد اندازه ذرات ریزتر پراکنده شده می‌شود.

### ۱-۲-۴-۲- ترکیب درصد ( Composition )

اگر تمام ترکیب درصدهای یک مخلوط A-B مطالعه شود، سه ناحیه اصلی را می‌توان بصورت زیر تعریف کرد:

۱- ناحیه‌ای که در آن فاز A در ماتریس B پراکنده شده است.

- 2 - یک ناحیه میانی که انتقال فازی<sup>۱</sup> صورت می‌گیرد و A و B هر دو پیوسته هستند.  
3 - ناحیه‌ای که در آن فاز B در ماتریس A پراکنده شده است (شکل ۶-۱).

شکل ۱-۵- اثر نسبت گشتاور (وبسکوزیته) بر روی قطر میانگین ذرات از نسبت گشتاور ۰/۰۷۸ تا ۱/۲۸ برای مخلوط PP و PC [۱۳]

شکل ۱-۶- وابستگی اندازه فاز به ترکیب درصد برای مخلوط PC و PP [۱۳]

مورفولوژی نهایی بدست آمده، بالانسی بین پدیده‌های متغیر فرم و جدایش<sup>۱</sup> از یک طرف و بهم پیوستن<sup>۲</sup> از طرف دیگر می‌باشد. بهمین دلیل، ساختارهای مورفولوژیکی متنوعی توسط تغییر ترکیب

درصد بدست می‌آید. با افزایش درصد فاز دیسپرس، اندازه ذرات افزایش می‌یابد. پارامترهای متنوعی وسعت بهم پیوستن ذرات را تعیین می‌کنند. پارامترهای موثر اصلی، کسر حجمی فاز دیسپرس، شعاع ذره، ویسکوزیته هر یک از فازها و کشش بین سطحی که نیروی حرک نهایی برای بهم پیوستن است، می‌باشند. مطالعات زیادی بر روی پدیده بهم پیوستن ذرات در رابطه با ایجاد مورفولوژی مخلوط انجام شده است. Tokita رابطه‌ای را برای اندازه فاز دیسپرس در مخلوطهای پلیمری بدست آورد که ترکیب درصد در آن بصورت متغیر در نظر گرفته می‌شود. این تئوری بر اساس این حقیقت است که مخلوط کردن شامل شکست مداوم (پیوسته) و بهم پیوستن ذرات پراکنده می‌باشد. Tokita یک ثابت سرعت برای شکست قطرات و بهم پیوستن آنها تعریف کرده است. در حالت تعادل، هنگامیکه شکست و بهم پیوستن با یکدیگر بالانس می‌شوند، Tokita معادله (۱۱-۱) را برای اندازه ذره در  $d_e$  تعادلی تعریف کرده است.

$$d_e \approx \frac{24 p_r \sigma}{\pi Z_{12}} (\varphi_d + \frac{4 p_r E_{DK}}{\pi Z_{12}} \varphi_d^2) \quad (11-1)$$

در این رابطه،  $Z_{12}$  تنش برشی،  $\sigma$  کشش بین سطحی،  $E_{DK}$  انرژی شکست توده،  $\varphi_d$  کسر حجمی فاز دیسپرس و  $P_r$  احتمال اینکه یک برخورد تصادفی سبب یک بهم پیوستن شود، می‌باشند. این تئوری پیش‌بینی می‌کند که اندازه ذره در تعادل با افزایش بزرگی میدانتنش به کاهش کشش بین سطحی و کاهش کسر حجمی فاز دیسپرس کاهش می‌یابد. محدودیت مهم تئوری Tokita این است که این تئوری به یک اندازه صفر در دقت بینهایت پیش‌بینی می‌کند. از بحث قبلی مشخص است که وسعت بهم پیوستن و بنابراین وابستگی اندازه ذره بر حسب ترکیب درصد به مقدار زیادی به کشش بین سطحی جفت پلیمری امتراجناپذیر بستگی دارد. کارهای اخیر نشان داده‌اند که بهم پیوستن می‌تواند در محدوده وسیعی از غلظت برای یک سیستم دو جزئی امتراجناپذیر با کشش بین سطحی کم، کاهش یابد در حالیکه برای سیستمهای با کشش بین سطحی بالا، وابستگی زیادی به اندازه ذره و ترکیب درصد مشاهده می‌شود.

### ۳-۲-۴-۱ الاستیسیته

اثر الاستیسیته بر روی اندازه و شکل فاز کمتر در مخلوطهای پلیمری بسیار کم بررسی شده است. یک مطالعه کلاسیک بر روی این اثر توسط Van Oene انجام شده است. این شخص نشان داد که مشارکت خاصیت الاستیک با کشش بین سطحی می‌تواند سبب شود که فاز با الاستیسیته بالاتر، فاز با الاستیسیته کمتر را در برگیرد. او نشان داد که معمولاً تغییر فرم یک ماده بشدت الاستیک مشکل است و رابطه زیر را بدست آورد:

$$\sigma_{ff} = \sigma + \frac{d}{12} [(N_2)_d - (N_2)_m] \quad (12-1)$$

در رابطه بالا،  $\sigma_{ff}$  کشش بین سطحی موثر تحت شرایط دینامیک،  $\sigma$  کشش بین سطحی استاتیک،  $d$  قطر قطره و  $d(N_2)$  و  $m(N_2)$ ، توابع تنش نرمال دوم برای فاز دیسپرس و ماتریس می‌باشند. Elmendorp و دیگران با بکار بردن یک دستگاه اختلاط برشی و مایعات با ویسکوزیته معادل، اما مقادیر تنش‌های نرمال متفاوت، رفتار میکرورئولوژیکی مخلوط‌های پلیمری را در دمای اتاق بررسی کردند. آنها نشان دادند که نتایج تجربی بر روی تغییر فرم ذره و شکست، در تطابق خوبی با تئوری سیالات نیوتونی می‌باشند.

برخی از محققین، نشان داده‌اند که مورفولوژی مخلوط پلیمر به تغییرات تنش برشی و سرعت برشی در یک مخلوط‌کن داخلی بشدت وابسته نیست. این نتایج نشان می‌دهد که تئوری تیلور، اندازه ذره را بیشتر از مقدار واقعی در نظر گرفته است.

مطالعات دیگری که در مخلوط‌کن داخلی انجام گرفته است، این یافته را ثابت می‌کنند و این اختلاف را در مرحله اول به طبیعت ویسکوالاستیک قطره ربط می‌دهند. نتایج نشان می‌دهند که طبیعت ویسکوالاستیک سیالات مسئول عدم تطابق با محدوده تیلور می‌باشد. این عدم تطابق در وحله اول بخاطر زیاد در نظر گرفتن اثر تنش برشی است. جزء الاستیک پلیمرهای مذاب به آنها این امکان را می‌دهد که بعد از تغییر فرم، شکل خود را بهتر حفظ کنند.

#### ۱-۴-۲-۴- تنش برشی

اثر تنش برشی (هنگامیکه  $\gamma_m = \gamma_{12}$  می‌باشد)، همانگونه که در معادلات تیلور (روابط ۱-۸ و ۱-۹) در نظر گرفته شده است، دلالت بر این موضوع می‌کند که اندازه فاز بطور معکوس متناسب با تنش برشی اعمالی است. افزایش در تنش برشی می‌تواند سبب کاهش اندازه ذره شود. اگر چه نویسنده‌گان مختلف، گزارش کرده‌اند که تغییر تنش برشی تا دو یا سه برابر اثر اندکی بر روی اندازه ذره دارد. بطور کلی، نتایج بدست آمده، این طور نشان می‌دهند که تغییرات بزرگی در تنش برشی لازم است تا بتواند بر نسبت ویسکوزیته در کنترل اندازه ذرات دیسپرس، غلبه کند. در غیر این صورت، اندازه ذره بطور گسترهای توسط کشش بین سطحی و نسبت‌های ویسکوزیته و الاستیسیته تعیین می‌شود.

Kang و دیگران با مطالعه بر روی مکانیزم‌های شکست قطره در جریان داخل یک محفظه، این طور گزارش کرده‌اند که بنظر می‌رسد که سرعتهای برشی بالا یک اثر منفی بر روی فرآیند شکست گذرا توسط کاهش ناپایداری مؤینه در حین جریان، دارد. اگر چه بنظر می‌رسد که مورفولوژی نهایی مستقل از سرعت برشی می‌باشد.

#### ۱-۴-۲-۵- اصلاح بین سطحی

در اکثر موارد، سازگاری توسط بکار بردن کوپلیمرهای بلوك یا گرافت با سگمنت‌های ویژه که توانایی واکنش‌های فیزیکی و یا شیمیایی را با اجزاء مخلوط دارند، بهبود می‌یابد. کوپلیمرهای بلوك طوری طراحی می‌شوند که یک بلوك مشخص در یک فاز مشخص محلول باشد. اگر کوپلیمر بلوك در فصل مشترک قرار بگیرد، بین داخل و خارج هر فاز اتصال برقرار کرده و دو جزء را بهم متصل می‌کند.

کوپلیمرها می‌توانند بعنوان جزء سوم بطور مجزا به مذاب افزوده شده و یا در حین فرآیند در محل تولید گردند. اثرات بارز اصلاح بین سطحی بر روی مورفولوژی یک مخلوط غیرقابل امتزاج، کاهش اندازه ذره و باریک کردن توزیع اندازه ذرات دیسپرس می‌باشد. این کاهش اندازه ذره، هم به کاهش کشش بین سطحی و هم به کاهش بهم پیوستن مجدد ذرات مربوط می‌شود. در حقیقت، اگر بر هم کنش‌های قوی در فصل مشترک وجود داشته باشد، اندازه متوسط ذره می‌تواند تا ناحیه پیوستگی دو فازی<sup>۱</sup>، مستقل از ترکیب درصد باشد.

شکل ۱-۷- نمایی از کاهش بهم پیوستن ذرات برای یک سیستم اصلاح شده بین سطحی [13]  
در شکل (۱-۷) نمایی از کاهش بهم پیوستن ذرات برای یک سیستم اصلاح شده بین سطحی ارائه شده است.

بنظر می‌رسد که اصلاح بین سطحی عامل غالب برای کنترل اندازه فاز دیسپرس باشد. حتی وابستگی اندازه فاز به نسبت ویسکوزیته‌ها برای سیستمهای سازگار شده کمتر می‌باشد. این عامل را می‌توان با استفاده از تئوری تیلور که ادعا می‌کند که تغییر فرم و شکست یک قطره کوچک سخت‌تر از یک قطره بزرگ می‌باشد، توضیح داد.

در سیستمهایی که اصلاح کننده بین سطحی تمایل بیشتری به یکی از اجزاء دارد، روش افزایش اصلاح کننده که توانایی آن را برای مهاجرت به فصل مشترک تحت تاثیر قرار می‌دهد، مهم می‌باشد مشاهده شده است که مهاجرت اصلاح کننده به فصل مشترک، هنگامیکه در ابتدا با جزئی که تمایل کمتری دارد، مخلوط شود، تسهیل می‌شود. با توجه به این مطلب، مکان اصلاح کننده در سیستم نیز مهم می‌باشد. همانگونه که در شکل (۱-۸) ملاحظه می‌شود، با افزودن کوپلیمر اصلاح کننده (سازگار کننده یک کاهش مشخص ابتدایی در اندازه فاز دیسپرس مشاهده می‌شود که در غلظت‌های بالاتر  $C_{\text{crit}}$  اصلاح کننده به یک مقدار پایدار می‌رسد. اشباع شدن فصل مشترک را توسط اصلاح کننده بین سطحی نشان می‌دهد. بطور کلی اصلاح کننده، ۱) چسبندگی در فصل مشترک را بهبود می‌دهد و بنابراین انتقال تنفس

از ماتریس به فاز دیسپرس بھبود می‌یابد. ۲) اندازه ذرات را کاهش می‌دهد و ۳) بهم پیوستن مجدد ذرات را کاهش می‌دهد. همانگونه که قبلاً ذکر شد، کاهش اندازه ذره به تنها یی مربوط به اثرات ترکیبی کاهش کشش بین سطحی و کاهش بهم پیوستن می‌باشد. بنابراین، اگر چه ناپایداری‌های مؤئلنه در حضور یک اصلاح‌گر بین سطحی پایدار می‌شوند، مکانیزم شکست پایدار از تئوری نیلور سبب ایجاد قطرات به مرادب کوچکتر، مربوط به کشش بین سطحی کمتر، می‌شود.

شکل ۱-۹- تغییر ررات اندازه ذرات با غلظت سازگار کننده [13]

### ۱-۴-۳- اثر روش فرآیند بر روی مورفولوژی

#### ۱-۴-۱- مخلوطکن داخلی

مخلوطکن داخلی معمولاً برای مخلوطهای الاستومری بکار می‌رود، اما از آنجاییکه می‌توان در آن مقادیر کم را مخلوط و گشتاور را که توسط ویسکوزیته تعیین می‌شود، ثبت نمود. یک دستگاه آزمایشگاهی مقید برای اختلاط دامنه وسیعی از ترمومپلاستیک‌ها نیز می‌باشد.

درجه اختلاط در این مخلوطکن‌ها به سرعت روتورها و زمان اختلاط مربوط می‌شود. مخلوطکن توسط نقاط تنش برشی بالا، جائیکه اختلاط شدید و یا توزیع و یکنواخت شدن اتفاق می‌افتد، مشخص می‌شود. برای مخلوطکن‌های داخلی، وابستگی خطی بین پراکنش و انرژی ویژه و رودی گزارش شده است.

Favis، اثر زمان اختلاط را در یک مخلوطکن برایندر، بر روی اندازه ذرات فاز دیسپرس مطالعه کرده است. او نشان داده است که برای مخلوطهای بشدت غیرقابل امتزاج PP-PC، بیشترین تغییر فرم اندازه ذره و فرآیند جدایش در ۲ دقیقه اول اختلاط انجام می‌شود. بعد از گذشت ۲ تا ۲۰ دقیقه از زمان اختلاط، کاهش بسیار اندکی در فاز دیسپرس مشاهده می‌شود (شکل ۱-۹). افزایش دور روتور نیز فقط اثرات حاشیه‌ای بر روی ابعاد فاز کمتر دارد. این مطالعات بر روی سه نسبت ویسکوزیته متفاوت با PC و PP بعنوان ماتریس انجام شد. بر اساس این مطالعات و نتایج می‌توان پیشنهاد کرد که فرآیند ذوب ممکن است در تولید و ایجاد مورفولوژی نهایی یک مخلوط غیرقابل امتزاج مهم باشد.

و Schreiber Olguiم نیر که بسیاری از مخلوط‌های پلی اولفین-لاستیک را مطالعه کرده‌اند، یافتنند که عمدۀ کاهش اندازه ذره در مراحل اولیه فرآیند اختلاط انجام می‌شوند و وابستگی اندازه فاز به انرژی ورودی سپس به سرعت مسطح می‌شود. اندازه متوسط قطره فاز دیسپرس، هنگامیکه کشش‌های بین سطحی بهم نزدیک می‌شوند، کاهش می‌باید و هنگامیکه ویسکوزیتۀ‌های اجزاء شبیه بهم بودند، پراکنش بهینه بود. در کارهای اخیر نشان داده شده است که در غیاب اثرات بهم پیوستن ذرات، ارتباط مستقیمی بین اندازه ذره و کشش بین سطحی برای مخلوط‌های تهیه شده در مخلوط‌کن داخلی، بویژه برای دستگاه اختلاط برشی، وجود دارد. این یافته، تصدیق مستقیم تئوری تیلور در مورد اثر کشش بین سطحی بر روی اندازه ذره دیسپرس می‌باشد. در شکل (10-1) عواملی که در تعیین خواص نهایی مخلوط در حین تولید توسط اختلاط مذاب دخالت می‌کنند، ارائه شده است.

شکل 1-9- اثر زمان اختلاط بر روی اندازه فاز دیسپرس در سه نسبت گشتاور (ویسکوزیتۀ) برای مخلوط PC و PP [13]

شکل ۱۰۱- عواملی که در تعیین خواص نهایی مخلوط در حین تولید دخالت می‌کنند [6]

## ۱-۵- پخت مخلوطهای لاستیکی

خواص خوب یک مخلوط الاستومری پخت شده، بستگی به هم پختی<sup>۱</sup> در طول فازها دارد. در غیاب همپختی، یک فاز و یا فصل مشترک می‌تواند پخت نشده باقی بماند.

Wei و Rehner و Shershner الاستومری را به شرح زیر خلاصه کرده‌اند [12].

۱- روش اختلاط: در روش اختلاط فازی<sup>۲</sup>، اجزاء و مواد افزودنی بطور جداگانه و در فرآیندهای اختلاط جداگانه، به هر کدام از پلیمرها زده می‌شود و سپس الاستومرهای آمیزه کاری شده بطور مجزا، با یکدیگر مخلوط می‌شوند. در روش دیگر اختلاط که بنام Preblend خوانده می‌شود، اجزاء آمیزه (نظیر فیلر، پلاستی سایزر و عوامل پخت) بطور همزمان به مخلوط پلیمرهای غیر قابل امتزاج افزوده می‌شود. آمیزه‌های تهیه شده به دو روش مذکور توسط سیکل‌های پخت دمای بالا و کوتاه مدت پخت می‌گردند.

۲- عوامل پخت بطور شیمیایی با الاستومر ایجاد اتصال کنند.

۳- شتاب دهنده‌هایی با پارامتر حلالیت مشابه و مشابه با الاستومرهایی که فعالیت کمتری دارند، بکار می‌روند.

۴- سیستمهای پخت نامحلول که قادر به مهاجرت نباشند، بکار روند.

۵- عوامل پخت غیرقطبی (نظیر پراکسیدها و رزین‌های فعال) که بطور یکنواخت پخش شوند و فعالیت مشابه نسبت به الاستومرهای متفاوت داشته باشند، بکار روند.

## ۱-۵-۱- پخت دینامیکی

این روش پخت، برای تهیه آلیاژهای الاستومری جدید و ایجاد هم پختی در مخلوطهای لاستیکی بکار می‌رود. در پخت دینامیکی، ابتدا پلیمرها کاملاً با یکدیگر مخلوط شده و به حالت مذاب درمی‌آیند و سپس در حین اختلاط بیشتر، یک پلیمر کراس لینک شده، در حالیکه پلیمرهای دیگر کراس لینک نشده در سیستم باقی می‌مانند. در مرحله بعدی، ماده پخت برای جزء الاستومری پخت نشده در مخلوط ولکانیزه شده بصورت دینامیکی در دمای فرآیندی زیر دمای لازم برای ولکانیزاسیون، همراه با دیگر مواد

افزودنی نظیر فیلرها، گسترش دهندها، پلاستی سایزرهای و . . . اضافه می‌شود. سپس مخلوط نهایی مجددأ در شکل نهایی خود در یک قالب ولکانیزه می‌شود [14].

فرآیند پخت دینامیکی مخلوطهای الاستومر را می‌توان به طرق مختلفی انجام داد [14]:

1- در دمایی مناسب برای پخت، اما در غیاب اجزاء و یا مواد پخت برای هر کدام از پلیمرها، ابتدا پلیمرها بخوبی با یکدیگر مخلوط می‌شوند تا مخلوط اولیه بدست آید. سپس با اختلاط بیشتر، ماده یا مواد پخت فقط برای یک پلیمر اضافه می‌شود. سپس ولکانیزاسیون فقط یکی از الاستومرها اتفاق می‌افتد. عمل اختلاط و نرم سازی تا تکمیل واکنش کراس لینک شدن ادامه می‌یابد.

2- پلیمرها ابتدا کاملاً در حضور یک سیستم پخت برای فقط یک الاستومر در دمایی زیر دمای پخت سریع، در طول زمان فرآیند شدن با یکدیگر مخلوط می‌شوند. سپس با عمل اختلاط بیشتر، دما افزایش می‌یابد تا اینکه به یک دمای بالای کافی برای انجام پخت در زمان مشخص بر سیم، اختلاط تا تکمیل فرآیند پخت دینامیکی ادامه می‌یابد.

3- ابتدا پلیمرها در دمایی زیر دمای کراس لینک شدن در حضور یک سیستم پخت برای فقط یکی از الاستومرها کاملاً با یکدیگر مخلوط می‌شوند و سپس مخلوط از تجهیزات اختلاط خارج شده و ذخیره می‌شود. سپس عمل پخت دینامیکی یکی از الاستومرها توسط فرآیند کردن ماده ذخیره شده، در تجهیزات اختلاط داغ ادامه می‌یابد تا تکمیل شود.

## 1-6- الاستومرهای اتیلن-پروپیلن (EPDM, EPM)

الاستومر اتیلن-پروپیلن را عموماً EPDM می‌نامند. این نام به محصولی پرصرف‌تر و قابل ولکانیزاسیون با گوگرد که در مولکول‌های آن درصد کمی از یک مونومر دی‌انی (شامل: DCPD, HX, ENB) علاوه بر اتیلن و پروپیلن وجود داشته باشد اطلاق می‌گردد. کوپلیمر کم مصرف‌تر اتیلن-پروپیلن که شامل هیچ نوع مونومر دی‌انی و عامل غیر اشباعی نباشد، به نام EPM خوانده می‌شود. گاهی اوقات این کوپلیمر به نام EPR خوانده می‌شود. البته این نامگذاری برای مشخص کردن تمامی گروههای الاستومرهای اتیلن-پروپیلن که شامل تمام تریپلیمرها و کوپلیمرها است، نیز به کار برده می‌شود. ساختمان بی‌شکل (آمورف) کوپلیمر یک در میان اتیلن  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  و پروپیلن را بدین ترتیب می‌توان نمایش داد:

به طور خلاصه، حداقل شش متغیر قابل اندازه‌گیری در ساختمان ملکولی الاستومر اتیلن-پروپیلن وجود دارد که به صورت جداگانه یا در مجموع کنترل می‌شوند. بدین ترتیب مجموعه وسیعی از مواد تجاری که دارای خواص مورد نظر، از لحاظ فرآیندپذیری و کاربردی، هستند قابل تولید می‌باشند. این

خواص عبارتند از:

1- نسبت درصد منومرهای الاستومرها: الاستومرهای با درصد پروپیلن بالا غلتک‌پذیری بهتری دارند، در حالی که بهبود خواص فیزیکی الاستومر و قابلیت بهتر اکستروه شدن آن را در نسبتهای بالای اتیلن می‌توان مشاهده نمود.

2 - درجه کریستالی بودن: عموماً برای یک الاستومر جدید، میزان کریستالینیتی صفر مطلوب نظر می‌باشد، اما در بعضی مواقع ایجاد گسترش حالت کریستالی به هنگام کشش نیز مورد نظر است.

3 - شاخه‌های جانبی: شاخه‌های جانبی بلند بایستی حذف گردند. شاخه‌های جانبی کوتاه اثر چندانی ندارند.

4 - وزن ملکولی متوسط: خواص فیزیکی محصول پخت شده با افزایش ویسکوزیته مونی بهبود می‌یابد، اما در عوض فرآیند پذیری عموماً مشکل‌تر می‌گردد.

5 - توزیع وزن ملکولی: اگر وزن ملکولی متوسط ثابت باشد، الاستومرهای با توزیع وزن مولکولی باریک، دارای خواص فیزیکی بهتر ولی در عوض فرآیند پذیری ضعیفتر هستند.

6 - چگونگی توزیع مونومرهای الاستومرها: در محدوده نسبتاً وسیع و در کاربردهای الاستومر، این مشخصه قابل اندازه‌گیری نیست.

## 1-6-1- خواص عمومی پلیمر

خواص یک نمونه کوپلیمر اتیلن-پروپیلن (EPM) در جدول (3-1) نشان داده شده است. تمامی این خواص اساساً مشابه با ترپلیمرهای اتیلن-پروپیلن (EPDM) می‌باشد. با توجه به جدول (3-1) مشاهده می‌گردد که چگالی نسبتاً کم EPM و EPDM را می‌توان به ارزش و قیمت پایین در محصولات نهایی ساخته شده از این لاستیک ربط دارد. الاستومر اتیلن-پروپیلن دارای پایین‌ترین چگالی نسبی در بین کلیه الاستومرهای طبیعی و مصنوعی است. نقطه شکنندگی و درجه حرارت انتقال شیشه‌ای پایین الاستومر اتیلن-پروپیلن در کاربردهایی که حفظ خواص دینامیکی در دماهای پایین مورد نظر است، مهم می‌باشد.

### جدول ۱-۳- خواص فیزیکی EPM [15]

0/86- 0/87	چگالی نسبی (g/cm <sup>3</sup> )
دیده نشده	کریستاله شدن با اشعه X
بی رنگ	شکل ظاهری
متغیر	ویسکوزیته مونی
0/52	ظرفیت حرارتی (cal/gr. °C)
$8/5 \times 10^4$	ضریب هدایت حرارتی (cal/cm.sec °C)
$1/9 \times 10^3$	ضریب نفوذ حرارتی (cm <sup>2</sup> /sec)
$1/8 \times 10^3$	ضریب انبساط حرارتی خطی (°C)
-95	نقطه شکنندگی (°C)
-60	درجه حرارت انتقال شیشه‌ای (°C)
100	نفوذپذیری نسبی در مقابل هوا (Cm <sup>2</sup> .sec <sup>-1</sup> .atm <sup>-1</sup> )
100	نفوذپذیری نسبی در مقابل هوا برای کائوچوی طبیعی
13	نفوذپذیری نسبی در مقابل هوا برای IIR
65	نفوذپذیری نسبی در مقابل هوا برای SBR

### ۱-۶-۲- غیر اشباعیت و مونومر سوم

همانطوری که قبلاً نیز توضیح داده شد، مونومر سومی که دی این باشد در مقادیر کم با اتیلن و پروپیلن ترپلیمریزه شده، تا بدین وسیله، مقداری نقاط اشباع نشده که قابلیت پخت با گوگرد و شتابدهنده را داشته باشد، در زنجیر پلیمر ایجاد گردد. انتخاب مونومر سوم چندان کار ساده‌ای نیست زیرا، این مونومر باید دارای مشخصات زیر باشد:

- ۱- دارای حداکثر ۲ باند دوگانه باشد، یکی برای شرکت در واکنش پلیمریزاسیون و دیگری جهت پخت در مرحله ولکانیزاسیون.
  - ۲- موقعیت باندهای دوگانه در ملکول دی این چنان باشد که یکی فعال‌تر بوده و سریعاً وارد واکنش ترپلیمریزاسیون گردد، ولی دیگری در شرایط خاصی وارد عمل گردد (ولکانیزاسیون).
  - ۳- فعالیت آن مشابه با دو مونومر دیگر باشد.
  - ۴- برای حصول به توزیع یکنواخت در زنجیره اصلی، واکنش پلیمریزاسیون باید به صورت اتفاقی انجام گیرد.
  - ۵- وزن ملکولی آن بالا نباشد، تا در مرحله جداسازی مونومرهای آزاد ایجاد شکل ننماید.
  - ۶- پلیمر نهایی دارای سرعت پخت قابل قبولی باشد.
- در میان بسیاری از مونومرهایی که مورد سنجش قرار گرفته‌اند، آنهایی که اکنون در تولید تجاری این الاستومر مصرف می‌شوند، عبارتند از: اتیلن نور بورنن (ENB)، ۱ و ۴ هگزا دی ان (1,4 HD) و

دی سیکلو پنتا دی ان ( DCPD ). فرمول شیمیایی این مواد در جدول ( ۱-۴ ) داده شده است. پرمصرف‌ترین و عمومی‌ترین مونومر در حال حاضر ENB است. این مونومر باند دوگانه‌ای که ایجاد می‌کند، بیشترین فعالیت را برای ولکانیزاسیون گوگردی دارد. ویژگی منحصر به فرد دیگر این مونومر این است که با تغییر شرایط سنتز پلیمر، می‌توان پلیمر شاخه‌ای یا خطی بدست آورد.

۱-۴-هگزا دی ان، سرعت پخت کمتری نسبت به ENB دارد. اما خواص منحصر به فردی نیز دارد. یکی از این خواص، خصوصیات حرارتی عالی آن است که نزدیک به EPM می‌باشد، پلیمرهایی که با HD-۱,4 تهیه می‌شوند، معمولاً خطی هستند و خصوصیات فرآیندی عالی دارند. مزیت اصلی DCPD، قیمت پایین و واکنش‌پذیری بالا با پلیمر، شبیه به ENB، است. در بین این سه مونومر کمترین سرعت پخت را دارد و تمام پلیمرهای تهیه شده با آن شاخه‌ای هستند. این شاخه‌ای شدن می‌تواند مفید باشد، برای مثال، مقاومت اوزونی در آلیاژهای الاستومر دی انج می‌کند.

#### جدول ۱-۴- مونومرهای دی انج بکار رفته در ساخت EPDM [ ۷ ]

### ۳-۶- طبقه‌بندی انواع الاستومر EPR

مهتمرین و بارزترین مشخصاتی که مشخص کننده الاستومرهای اتیلن-پروپیلن موجود در بازار می‌باشند، عبارتند از:

- ۱ - نسبت اتیلن به پروپیلن
- ۲ - نوع و مقدار مونومرسوم
- ۳ - وزن ملکولی و توزیع وزن ملکولی
- ۴ - ساختار میکروسکوبی
- ۵ - طبیعت مواد افزودنی دیگر نظیر روغن و پایدار کننده‌ها که به پلیمر پایه می‌افزایند.

### ۱-۶-۴- ولکانیزاسیون EPDM و مواد افزودنی ( سیستم پخت )

الاستومرهای EPDM هم با سیستم پخت گوگردی و هم سیستم پخت پراکسیدی، پخت می‌شوند. فوایدی که رابرهای EPDM پخت شده با سیستم پخت پراکسیدی نسبت به سیستم پخت گوگردی دارند عبارتند از: مقاومت دمایی بالاتر، مانایی فشاری کمتر، خواص عایق الکتریکی بهتر و توانایی کاهش

مشکلات مربوط به مهاجرت مواد به سطح آمیزه. نسبت به EPM، بازده ایجاد اتصالات عرضی پراکسیدها با EPDM بیشتر است و بنابراین پراکسید کمتری مورد نیاز است و برای گریدهای زیادی، کاربرد یک هم عامل ضروری نیست.

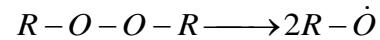
از آنجائیکه برای کاربردهای الکترونیکی و عایق‌بندی نباید از سیستم پخت گوگردی استفاده شود [17] و [18]، در اینجا به پخت پراکسیدی EPDM می‌پردازیم و از پخت گوگردی آن صرفنظر می‌کنیم. پراکسیدها به عنوان عوامل اتصال‌ساز شبکه‌ای برای پلیمرها، شناخته شده‌اند. در شکل (11-1) تعداد کمی از این پراکسیدهای مصرفی نشان داده شده است. در جدول (5-1) نیز شرایط پخت برای انواع مختلف پراکسیدها ارائه شده است.

شکل 11-1- تعدادی از پراکسیدهای مصرفی در پخت EPM [15]

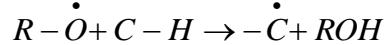
جدول 5-1- شرایط پخت برای انواع مختلف پروکسیدها [16]

یک پراکسید در اثر حرارت به دو بخش تقسیم شده و ایجاد دو رادیکال می‌کند.

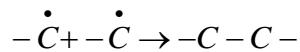
حرارت



هر کدام از این رادیکالها با گرفتن یک اتم هیدروژن از یک زنجیره پلیمری، پایدار شده و بنابراین ایجاد یک رادیکال، روی اتم کربن در همان زنجیر می‌نماید.



سپس این رادیکال می‌تواند با رادیکال ایجاد شده روی زنجیر پلیمر دیگری ترکیب شده و بدین ترتیب ایجاد یک اتصال عرضی نماید.



به طور کلی برای پخت پراکسیدی EPDM، برای رسیدن به خواص مطلوب و مورد نظر رعایت یکسری نکات ضروری می‌باشد. در حقیقت علت تفاوت رفتار EPDM‌های مختلف در پخت پراکسیدی می‌تواند یکی از دلایل زیر باشد [19]:

۱- تاثیر نوع دی ان و میزان آن در EPDM: نوع دی ان مصرفی در سیستم‌های پخت پراکسیدی اثر کمی دارد، با این وجود دیده شده است که زمان پخت با مونومر سوم EPDM-DCPD بیشترین است و مونومر سوم EPDM-ENB بالاترین سرعت پخت و EPDM-DCPD پایین‌ترین سرعت پخت را دارد. علاوه بر این رفتار پیرشدگی EPDM شامل این دو مونومر شبیه به هم می‌باشد و بهتر از مونومر سوم EPDM-HD است [20]. از طرف دیگر با اینکه سرعت پخت مونومر سوم EPDM-DCP پایین‌ترین می‌باشد، اما بیشترین درجه اتصالات عرضی را به دست می‌دهد [20 و 18].

میزان مونومر سوم نیز بر روی پخت پراکسیدی EPDM موثر است. بدین ترتیب که با افزایش میزان دی ان، سرعت پخت افزایش می‌یابد. اما در مورد انتخاب میزان دی ان در کاربردهای الکتریکی و کاربردهایی که مقاومت بالا در دمای‌های بالا لازم می‌باشد، محدودیتی وجود دارد زیرا با افزایش میزان دی ان، تعداد باندهای دوگانه غیراشباع افزوده شده و به این دلیل از مقاومت محیطی (اوزون، نور خورشید، رطوبت، اکسیژن) و حرارتی لاستیک EPDM کاسته می‌شود.

۲- تاثیر نسبت اتیلن به پروپیلن (نسبت درصد مونومرها): این پارامتر نیز در پخت پراکسیدی EPDM بسیار مهم می‌باشد، زیرا با افزایش غلظت پروپیلن در EPDM، گروه‌های متیل آن از واکنش‌های شبکه‌ای شدن با پراکسیدها ممانعت می‌کنند. در عوض سبب شکست زنجیر و ایجاد واکنش‌های شکافتگی<sup>۱</sup> می‌شوند. بنابراین برای پخت پراکسیدی EPDM و رسیدن به درجات بالای پخت، داشتن حداقل ۵۰٪ مولی مونومر اتیلن لازم است و غلظت اتیلن باید به میزان کافی بالا باشد [19 و 18].

۳- وزن ملکولی پلیمر: وزن ملکولی پلیمر و توزیع آن علاوه بر تاثیر بر روی رفتار فرآیندی پلیمر، انتظار می‌رود که بر روی ایجاد اتصالات عرضی توسط پخت پراکسیدی نیز موثر باشند. در مقادیر مساوی

پراکسید، ایجاد اتصالات عرضی با وزن مولکولی بالا موثرتر است در مقایسه با وزن معمولی پایین. این حالت برای توزیع وزن مولکولی باریک در مقایسه با وزن مولکولی پهن نیز صادق است [19].

#### 4- اثر اجزای دیگر آمیزه بر روی پخت پراکسیدی EPDM [19]:

اجزایی از آمیزه که با رادیکال پراکسید واکنش می‌دهند و به همین علت نیز از ایجاد اتصالات عرضی جلوگیری می‌کنند، عبارتند از: ضد تخریبها، بعضی از انواع فیلر و روغن‌های گستراننده. از طرف دیگر آنهایی که اثرات مثبتی بر روی پخت پراکسیدی می‌گذارند، هم عامل‌ها<sup>۱</sup> هستند.

ضد تخریبها چون وظیفه غیرفعال کردن رادیکالها را دارند باید با دقت در پخت پراکسیدی استفاده شوند. در جدول (6-1) ضد تخریب‌های مناسب برای پخت پراکسیدی EPDM آورده شده است.

#### جدول 6-1- ضد تخریب‌های مناسب برای پخت پراکسیدی EPDM [19]

از طرف دیگر بسیاری از فیلرهای مصرفی با سیستمهای پخت پراکسیدی واکنش‌های بین سطحی می‌دهند که می‌تواند ناشی از مساحت سطحی بزرگ فیلر و یا اسیدیته آن باشد. در حالت اول، این طور فرض شده است که ممکن است پراکسید در حین اختلاط و یا در حین نگهداری مخلوط پخت نشده، جذب سطح ذرات فیلر شود، نتیجه این امر، تشکیل غیریکنواخت رادیکالهای پراکسید در حین پخت شدن و در نتیجه کاهش اثر و فعالیت واکنش پخت شود. در حالت دوم، پراکسید ممکن است به صورت جزئی توسط یک واکنش هترولیتیک تجزیه شود و در نتیجه هیچ رادیکال پراکسید تشکیل نمی‌شود. این فرآیند در شکل (12-1) نشان داده شده است.

## شکل ۱۲- تجزیه هتروولیتیک دی کیومیل پراکسید [۱۹]

اگر چنین فیلرهای اسیدی استفاده شوند باید افزودنیهایی با خاصیت خنثی و یا کمی قلیایی که به صورت ترجیحی جذب سطح فیلر بشوند و به صورت کامل از هر گونه واکنش بین سطحی بین فیلر و پراکسید ممانعت کنند، استفاده گردد.

مثالهایی از این افزودنیها عبارتند از:

- گانیدین‌ها نظیر DPG و DOTG

- اتیلن گلیکول نظیر DEG و PEG

- Triethanol amine

- TMQ نظیر quinolines

این افزودنیها باید قبل از پخت پراکسیدی به مخلوط اضافه شوند.

در مورد بعضی فیلرهای معدنی نظیر خاک رس و سیلیکا، می‌توان سطح فیلر را توسط یک عامل اتصال‌ساز<sup>۱</sup> سیلانی نظیر وینیل تری اتوکسی سیلان<sup>۲</sup> و یا (Vinyl tris (2-methoxyethoxy) سیلان، فعال کرد و بدین ترتیب طبیعت سطح ذرات فیلر کاملاً غیرقطبی می‌شود، بنابراین بر هم کنش بین ماتریس پلیمر با فیلر افزایش یافته و پلیمر با فیلر باند می‌دهد، در حالی که جذب سیستم پخت پراکسیدی به شدت کاهش می‌یابد.

در مورد نرم کننده‌ها نیز می‌توان از استرهای سنتزی نظیر فتالات‌ها، سباسات‌ها و اولئات‌ها در ترکیب با پخت پراکسیدی استفاده کرد. از بین روغن‌های نفتی نیز پارافنیک بهترین می‌باشد.

۵- هم عامل‌ها (Coagent): اکثر این مواد متعلق به گروه متاکریلات‌ها و یا مشتقات آنها که شامل آلیل‌ها هستند، می‌باشند. اما مواد پلیمری با مقدار زیاد گروه‌های وینیلی نیز می‌توانند به همان اندازه مفید باشند. گوگرد و گوگرد دهنده‌ها نیز می‌توانند به کار روند، اما در کاربردهای الکتریکی استفاده از آنها توصیه نشده است.

در حقیقت هم عامل‌ها واکنش‌های جانبی نامطلوب بین رادیکالهای پلیمر را کاهش می‌دهند. متداول‌ترین این واکنش‌های جانبی شامل تسهیم نامتناسب<sup>۳</sup> و شکافتگی<sup>۴</sup> رادیکالهای پلیمر می‌باشد [۱۹].

1- Coupling agent

2- Vinyltriethoxysilane

1- Disproportionation

2- Cleavage

در واکنش تسهیم نامتناسب، یک اتم هیدروژن از یک رادیکال به رادیکال دیگر می‌رود، به جای اینکه بین دو زنجیر پلیمر یک اتصال بوجود آورد. این امر منجر به تشکیل یک مولکول پلیمر اشباع و یک مولکول پلیمر غیراشباع می‌شود. اگر چه دومی می‌تواند به عنوان یک هم عامل ضعیف عمل کند، با این حال یک مولکول پراکسید از بین رفته است.

یک واکنش شکافتگی نیاز به حضور دو ساختار پروپیلن مجاور دارد. باند C-C بین اتمهای کربن نوع دوم و سوم در مجاورت یک اتم کربن نوع سوم حامل یک رادیکال، می‌شکند. نتیجه نهایی به وجود آمدن دو زنجیر کوتاهتر، یکی حاوی یک باند دوگانه انتهایی و دیگری با یک اتم کربن رادیکالی می‌باشد که این امر سبب کاهش فعالیت ایجاد اتصالات عرضی می‌شود (شکل ۱-۱۳) [19].

شکل ۱-۱۳- تسهیم نامتناسب (A) شکافتگی رادیکالهای پلیمر (B) [19]

بسته به نوع ساختار شیمیایی، هم عامل در الاستومرهای پخت شده با پراکسید، یا توسط اضافه شدن و شکافتگی اتمهای هیدروژن (نظیر ترکیب متاکریلات) و یا از طریق یک واکنش اضافی (نظیر ترکیبات حاوی آلیلها و گوگرد) واکنش می‌دهند. به نظر می‌رسد که هر دو نوع هم عامل‌ها (مشتقات متاکریلات حاوی آلیلها و پلیمرهای با مقادیر بالای وینیل نظیر ۱ و ۲- پلی بوتا دین مایع) ویسکوزیته لاستیک را کاهش می‌دهند.

استحکام کششی مخلوطهای پخت شده با پراکسید به ندرت تحت تاثیر افزودن یک هم عامل قرار می‌گیرند.

افزودن مقادیر کم گوگرد به عنوان هم عامل سبب کاهش مقاومت در برابر تغییر فرم دائم و مقاومت در برابر دماهای بالا می‌شود، علاوه بر این سبب ایجاد بُوی بد نیز می‌گردد.

هم عامل‌های زیر اهمیت کاربردی برای پخت پراکسیدی دارند [19]:

- موادی حاوی آلیل نظیر Triallylisocyanurate, Diallyl terephthalate و Triallylcyanurate.
- ترکیبات حاوی متاکریلات نظیر اتیلن گلیکول دی متاکریلات و بوتیلن گلایکول دی متاکریلات.
- و در نهایت ترکیبات فعال دیگر نظیر N-N-m-phenylene-dimaleimide و ۱ و ۲- سیس پلی بوتا دین

محدودیت دیگری که در رابطه با مصرف پراکسیدها به منظور ایجاد اتصالات عرضی در لاستیک EPDM وجود دارد، مسئله واکنش بین اکسیژن و پراکسید و رادیکالهای پلیمر می‌باشد. در شکل (۱-۱۴) واکنش بین رادیکالهای پلیمر و اکسیژن نشان داده شده است.

در حضور اکسیژن، رادیکالهای پلیمر به رادیکالهای هیدروپراکسی تبدیل می‌شوند. با توجه به اینکه اتمهای هیدروژن غالباً از مولکولهای دیگر الاستومر کنده می‌شوند و گروههای الكل تولید شده نسبت به شکافت زنجیر حساس هستند، مشخص است که اکسیژن اثر نامطلوبی در پخت پراکسیدی دارد. این اثر

ممکن است به طور کامل ایجاد اتصالات عرضی بر روی سطح محصول را متوقف کند [21].

شکل 14-1- واکنش بین رادیکالهای پلیمر و اکسیژن [21]

### 1-5- خواص الاستومرهای اتیلن- پروپیلن ولکانیزه شده [15 و 16]

1- مقاومت عالی در درجه حرارت‌های بالا. علت پایداری حرارتی این الاستومر، در واقع اشباع بودن ساختمان زنجیر پلیمری آن می‌باشد. معمولاً مشاهده شده است که گریدهایی که مقادیر زیاد اتیلن دارند، بیشترین پایداری حرارتی را دارا هستند.

2- مقاومت خیلی خوب در برابر فرسودگی حرارتی

3- خصوصیات عایق الکتریکی عالی (در محیط بسته). در جداول (7-1) و (8-1) خواص الکتریکی الاستومرهای EPDM و EPM درج شده است.

جدول 7-1- مقایسه خواص فیزیکی انواع کائوچوهای EPM و موارد کاربرد آنها [15]

مقاومت ویژه		ضریب اتلاف توان		ثابت دی الکتریک		قدرت دی الکتریک		کاربرد (خواص)	
ML	L	M	H	M	H	M	L	ولتاژهای بالا	
M	L	M	L	M	L	H		ولتاژهای پایین	
M	H	M	L	M	L	M	L	علامت (Signal)	
M	H	M	L	L		M	L	فرکانسهای پایین	
L		L		1		M	L	فرکانسهای بالا	

### جدول ۱-۸- خواص الکتریکی کائوچوهای EPDM و EPM [15]

مقاومت ویژه		ضریب اتلاف توان	ثابت دی الکتریک	قدرت دی الکتریک	کاربرد (خواص)
M	H	L	L	H	EPM
M	H	L	L	H	EPDM

با توجه به دو جدول اخیرالذکر، می‌توان دو نتیجه گرفت که اولاً خواص الکتریکی عالی تقریباً مشابه یکدیگر عمل کرده و ثانیاً کاربردهای این دو الاستومر را می‌توان به ترتیب مناسب بودن به شرح زیر دسته‌بندی کرد:

- 1 - کاربرد در فرکانس‌های پایین
- 2 - کاربرد در فرکانس‌های بالا
- 3 - کاربرد در ولتاژ‌های بالا و ارسال علائم
- 4 - کاربرد در ولتاژ‌های پایین. (برای ولتاژ‌های تا 25 کیلووات، استفاده از EPDM پخت شده با پراکسید پیشنهاد شده است. خواص الکتریکی این آمیزه در حرارت‌های بالا و فرسودگی حرارتی تقریباً ثابت باقی می‌ماند.) گرچه خواص عایق الکتریکی پلیمر خام بسیار عالی است اما این خاصیت با افزودن مواد افزودنی نظیر مقادیر قابل توجه دوده کاهش می‌یابد.

لازم به ذکر است که EPDM برای تولید سیم و کابل هم برای ولتاژ‌های بالا و متوسط و هم ولتاژ‌های پایین استفاده می‌شود. از آنجایی که آمیزه‌های مصرفی برای سیم و کابل برای ولتاژ‌های پایین معمولاً به شدت پر شده‌اند، به همین منظور از EPDM‌ای با میزان اتیلن بالا، وزن مولکولی بالا و توزیع وزن باریک استفاده می‌شود.

از طرف دیگر برای ولتاژ‌های بالا و متوسط ترکیبات با پرشدگی کمتری توسط روغن‌ها و فیلرها به کار می‌روند، از این رو پلیمرهای با وزن مولکولی پایین و توزیع وزن مولکولی پهن برای تسهیل فرآیند پذیری و ویسکوزیته پایین و درصد دی ان کم معمولاً به کار می‌روند [17].

در جدول (۹-۱) مشخصات EPDM مناسب برای کار در ولتاژ‌های بالا ارائه شده است.

### جدول ۱-۹- مشخصات EPDM مناسب برای کار در ولتاژ‌های بالا [17]

Polymer Requirements	Wire & Cable High voltage application
	1- Low molecular weight (low moony)
	2- High ethylene for single conductor cable
	3- Low ethylene for multiple conductor cable
	4- Broad molecular weight distribution
	5- Low filler for better electrical properties

5- مقاومت شیمیایی خیلی خوب به خصوص در مقابل قلیاها و اسیدهای رقیق. جدول (10-1)

تعدادی از مواد شیمیایی و میزان مقاومت الاستومریهای EPM و EPDM را نسبت به آنها نشان می‌دهد.

6- مقاومت عالی در برابر اکسیداسیون و حمله اوزونی. به طور کلی مقاومت این الاستومرها در برابر شرایط جوی مناسب است اما باید در برابر اشعه UV محافظت شود. این کار با به کارگیری دوده ریز پراکنده شده می‌تواند انجام گیرد. ترکیباتی که فقط از فیلرهای غیردودهای در آنها استفاده می‌شود، به تخریب سطحی حساس هستند که این حساسیت را می‌توان با به کارگیری رنگدانه‌های جاذب UV نظیر گریدهای روتایل<sup>۱</sup> دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) یا جاذبهای آلی UV (اگر چه این نوع زیاد موثر نیست)، کاهش داد.

## جدول ۱۰۱ - مقاومت $EPM$ و $EPDM$ در برابر عوامل شیمیایی مختلف [15]

عامل شیمیایی	مقاآمت
اوزون	عالی
اکسیژن	عالی
آب	عالی
قلیا	عالی
اسید، رقیق	عالی
اسید، غلیظ	نسبتاً خوب - خوب
حلالهای آلیفاتیک	ضعیف - خوب
حلالهای آروماتیک	ضعیف
حلالهای اکسیژنه	خوب
حلالهای هالوژنه	ضعیف
روغن حیوانی	نسبتاً خوب
روغن گیاهی	نسبتاً خوب
روغن معدنی	ضعیف - نسبتاً خوب
سیالهای هیدرولیک	خوب - عالی

7- الاستومرهای اتیلن - پروپیلن دارای مقاومت سایشی عالی هستند.

## 7-1- الاستومر سیلیکون

ویژگی الاستومرهای سیلیکونی به عنوان الاستومرهای معدنی در ساختار شیمیایی و آرایش فضایی خاصی است که زنجیرهای این الاستومر دارا هستند. شکل کلی پلیمر سیلیکون بصورت زیر می‌باشد.

ساختمان زنجیر اصلی الاستومرهای سیلیکونی از پیوندهای سیلیسیم - اکسیژن (-Si-O-) ساخته شده است که این پیوندها قطبی و فوق العاده منعطف می‌باشند و در مقابل حرارت بسیار مقاوم هستند. بنابراین زنجیر اصلی این الاستومر قطبی است و بدلیل منعطف بودن پیوند (-Si-O-) این الاستومر از انعطاف‌پذیری بالایی برخوردار است. علت منعطف بودن و تحرک بالای زنجیرهای ملکول سیلیکون، بزرگ بودن زاویه باند اکسیژن در یک گروه سیلوکسان می‌باشد که سبب ایجاد ساختار بازنمای از زنجیر شده است (شکل 1-15). این زاویه باند بین ۱۶۰-۱۳۰ درجه می‌باشد که بزرگتر از زاویه باند برای اکسیژن

اتری در پلیمرهای آلی است [16].

### شکل ۱۵-۱- ساختار زنجیر سیلوکسان [16]

نکته مهم در این الاستومر این است که علی‌رغم اینکه اسکلت اصلی این الاستومر قطبی است، این الاستومر صدرصد غیرقطبی می‌باشد. این به دلیل شکل فضایی و کانفورماتیون خاصی است که زنجیرهای الاستومر اختیار می‌کنند، این کانفورماتیون، کانفورماتیون helix (فنر مانند) است. این الاستومر صدرصد عایق است برخلاف اینکه زنجیرهایش قطبی هستند و نیز صدر صد آبگریز می‌باشد که مربوط به کانفورماتیون فنر مانند آن است [16].

این ساختار به راحتی توسط هم زدن و یا تغییر فرم برشی دیگر و نیز توسط فشار می‌شکند. بنابراین ویسکوزیته پلیمرهای سیلوکسان با افزایش فشار بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌باید که عامل نامطلوب در فرآیند محسوب می‌شود. از طرف دیگر، تغییرات ویسکوزیته سیلیکون با دما بسیار ناچیز است. علت این امر این است که وقتی دما را بالا می‌بریم، دما دو اثر متضاد هم بر روی الاستومر سیلیکون ایجاد می‌کند: افزایش دما، ۱) سبب کاهش پیوندهای بین ملکولی و کاهش گره‌خوردگیهای بین زنجیرها می‌شود و ۲) با افزایش دما، زنجیرهای سیلیکون در کنار هم آرایش یافته و کانفورماتیون فنر مانند خود را باز کرده و زنجیرها خطی می‌شوند، در کنار هم قرار می‌گیرند و یکدیگر را تقویت می‌کنند. بنابراین کنترل رفتار رئولوژیکی ترکیبات سیلیکونی توسط افزایش دما ممکن نیست [16].

انواع مختلف الاستومرهای سیلیکونی عبارتند از:

MQ: الاستومرهای سیلیکونی که فقط گروههای جانبی متیل بر روی زنجیر پلیمر قرار دارند. (پلی دی متیل سیلوکسان)

VMQ: الاستومرهای سیلیکونی که گروههای متیل و وینیل بر روی زنجیر پلیمر قرار دارند.

PMQ: الاستومرهای سیلیکونی که گروههای متیل و فنیل بر روی زنجیر پلیمر قرار دارند.

PVMQ: الاستومرهای سیلیکونی که گروههای متیل و وینیل و فنیل بر روی زنجیر پلیمر قرار دارند.

FVMQ: الاستومرهای سیلیکونی که گروههای فلورور، وینیل و متیل بر روی زنجیر پلیمر قرار دارند.

در جدول (۱۱-۱) انواع الاستومرهای سیلیکونی بالا مشخص شده‌اند.

VMQ: به عنوان الاستومرهای سیلیکونی با کاربردهای عمومی در نظر گرفته می‌شوند. انواع PMQ و PVMQ برای کاربردهای در دمای پایین و FVMQ در جایی که مقاومت در برابر روغن، سوختها و حلال مورد نیاز باشد، به کار می‌روند. الاستومرهای سیلیکونی مورد توجه در صنعت به سه دسته مهم زیر با تکنولوژیهای متفاوت تقسیم می‌شوند:

۱- الاستومرهایی که در دمای بالا پخت می‌شوند (HTV<sup>۱</sup>)؛ که معمولاً به صورت گام (پلیمرهای آمیزه کاری نشده خام) و نیمه جامد می‌باشند و با روش‌های پردازش و آمیزه‌کاری معمول در صنعت لاستیک قابل تبدیل به محصول نهایی هستند.

۲- الاستومرهایی که در دماهای معمولی ولکانیزه می‌شوند (RTV<sup>۲</sup>)؛ و معمولاً به صورت مایعات قابل جریان نظیر عامل رهایش، ریخته‌گری در Pott، آب بندها، پوشش‌ها و ساخت قالب و چسب مورد استفاده قرار می‌گیرند. این الاستومرهای معمولاً برای ساخت اشیای حاصل از فرآیندهای قالبگیری و اکستروژن به کار برده نمی‌شوند.

۳- دسته سوم از الاستومرهای سیلیکونی به الاستومرهای سیلیکونی مایع (LSR<sup>۳</sup>)؛ قابل پخت در گرما موسوم هستند که توسط قالبگیری تزریقی با طراحی ویژه و اکستروژن فرآیند می‌شوند.

#### جدول ۱۷- انواع الاستومرهای سیلیکونی [18]

### ۱-۱-۷-۱- آمیزه‌های قابل پخت در درجه حرارت زیاد (HTV)

این آمیزه‌های حاوی پلیمر سیلیکونی HTV، پر کننده و عامل پخت می‌باشند. افزودنیهای دیگر، که نقش بهبوددهنده‌گی آمیزه را بر عهده دارند از جمله تسهیل کننده‌ها و اکسیدهای فلزی که محدوده مفید حرارتی را گسترش می‌دهند، نیز در این دسته از آمیزه‌های سیلیکونی کاربرد دارند. در آمیزه‌های این الاستومر، به شتاب دهنده، نرم کننده، ضد اکسید کننده‌ها، ضد اوزونات و یا اجزای دیگر معمول در آمیزه‌کاری الاستومرهای آلی نیاز نمی‌باشد.

1- High temperature vulcanization

2- Room temperture vulcanization

3- Liquid silicone Robber

پلی دی متیل سیلوکسان یک پلیمر سیلیکونی پایه است که کاملاً اشباع می‌باشد. با جایگزینی تعداد کمی گروههای وینیل غیر اشباع بجای درصد کمی از گروههای متیل، می‌توان پلیمرهایی بسیار حساس نسبت به عوامل پخت پراکسیدی بوجود آورد. این دسته از الاستومرها سیلیکونی، به پراکسید کمتری برای پخت نیاز داشته و محصول مانایی فشاری بهبود یافته‌ای خواهد داشت [15]. علاوه بر این در حین پخت پلی دی متیل سیلوکسان، بخاطر عدم توزیع یکنواخت عامل پخت، نمی‌توان توزیع یکنواختی از اتصالات عرضی داشت و شبکه‌ای غیر یکنواخت که خواص تغییر فرم خوبی ندارد، ایجاد می‌شود. این شکل را می‌توان توسط توزیع منظم گروههای غیر اشباع نظیر گروههای وینیل در طول زنجیر، حذف کرد. گروههای وینیل همانگونه که خواهیم دید، در حین پخت خنثی شده و یک پلیمر کاملاً اشباع حاصل می‌شود [16].

### 1-1-7-1- عوامل ولکانیزاسیون و مکانیسم پخت

همانگونه که ذکر شد، عوامل پخت لاستیکهای سیلیکون HTV پراکسیدها می‌باشند. سه پراکسید آورده شده در جدول (12-1) از آنجایی که هم الاستومرها سیلیکونی حاوی وینیل و هم آنهایی را که گروه وینیل ندارند را پخت می‌کنند به نام پراکسیدهای با کاربردهای عام نامیده می‌شوند. اگر چه هیچ کدام از آنها برای همه انواع فرآیندهای ساخت مناسب نیستند [22]

### جدول 12-1- پراکسیدهای با کاربرد عام [22]

این پراکسیدها در دماهای تجزیه پایین و سرعت پخت بالا، از طریق گروههای متیل یا وینیل، اتصالات عرضی تولید می‌کنند. اینها برای پخت با فشار پایین نظیر اکستروژن مناسب هستند. زیرا توسط پخت سریع تشکیل حباب را حداقل می‌کنند [23]. گروه دوم از پراکسیدها، پراکسیدهای dialkyl (جدول 13-1) هستند و از آنجایی که پختهای خوبی فقط با الاستومرها سیلیکونی حاوی وینیل ارائه می‌کنند به نام Vinyl Specific خوانده می‌شوند. این دسته از پراکسیدها، در ابتدا سیستم پخت را از طریق گروههای وینیل فعال می‌کنند. این پراکسیدها دماهای تجزیه بالاتری داشته و در کاربردهای قالبگیری فشاری به کار می‌روند و هر سه پراکسیدهای وینیلی برای قالبگیری قطعات ضخیم مناسب می‌باشند. از بین اینها، دی کیومیل پراکسید، متداول‌ترین پراکسید مصرفی است. از آنجایی که محصولات ناشی از تخریب این پراکسیدها غیراسیدی هستند، بعد از ولکانیزاسیون احتیاج به پخت تکمیلی کمتری

می باشد. مانایی فشاری کمتری با این پراکسیدها در مقایسه با پراکسیدهای با کاربرد عام به دست می آید. میزان پخت در ابتدا توسط مقدار وینل پلیمر و نه توسط غلظت پراکسید تعیین می شود.

### جدول ۱-۱۳- پراکسیدهای مخصوص پخت الاستومرهای سیلیکونی وینیلی [22]

mekanissem واکنش پخت یک پلیمر دی متیل با یک پراکسید diaroyl در شکل ( ۱-۱ ) نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می شود با افزایش دما و رسیدن به دمای تجزیه پراکسید، پراکسید تولید رادیکال آزاد می کند، این رادیکال آزاد یک هیدروژن از گروه متیل کنده و باعث رادیکال شدن زنجیرهای پلیمری می شود. چنانچه دو زنجیر رادیکالی در مجاورت هم قرار گیرند، واکنش پخت یا اتصال عرضی مطابق شکل انجام می شود.

مشخص است که این واکنش ها نمی توانند بیشتر از ۱ مول اتصالات عرضی شیمیایی به ازای یک مول پراکسید تولید کنند. مکانیسم پخت الاستومرهای سیلیکونی حاوی گروه وینیل در شکل ( ۱-۱۷ ) نشان داده شده است. این مکانیزم بیشتر از ۱ مول اتصالات عرضی به ازای هر مول پراکسید پیش بینی می کند و به ازای هر مول گروههای وینیل، یک مول اتصالات عرضی تولید می شود. بنابراین بازده پخت افزایش می یابد.

شکل ۱۶-۱ - مکانسیم واکنش پخت الاستومرهاي سيليكوني دي متيل [22]

شکل ۱۷-۱ - مکانسیم پخت الاستومرهاي سيليكوني حاوي گروه وينيل [22]

## ۱-۷-۲- خواص الاستومرهاي سيليكوني

- ۱- مقاومت حرارتی بالا. در محدوده دمایی ۱۰۰ تا ۳۱۵ درجه سانتیگراد خواص فیزیکی و الکتریکی خود را حفظ می کند. در جدول (۱۴۱) عمر مفید لاستیک سیلیکون در دماهای مختلف داده شده است.
- ۲- انعطاف پذیری در درجه حرارت‌های پایین.
- ۳- خواص غیر چسبندگی عالی.
- ۴- سمیت پایین. الاستومرهاي سيليكوني خوب و لکانیزه شده، بی‌بو و بی‌طعم و سبب لکه زدایی و خوردنگی و فساد مواد در ارتباط با آن نمی‌شود.
- ۵- قابلیت داشتن شفافیت نوری.
- ۶- ضریب انبساط حرارتی الاستومرهاي سيليكوني بسیار زیاد است که این عامل سبب می‌شود که کالای قالبگیری شده، پس از اتمام پخت و کاهش درجه حرارت، به طور محسوسی منقبض گردند. افزایش پرکنندها، تا حدودی ضریب انبساط آمیزه را کاهش می‌دهد.

جدول ۱۴- عمر مفید لاستیک سیلیکون در دماهای مختلف [15]

عمر مفید باقی ماندن % از ازدیاد طول اولیه	دما (°C)
بسیار طولانی	(-50) - (+100)
10-20 سال	120
5-10 سال	150
2-5 سال	205
3 سال	260
1 هفته تا 2 ماه	316
6 ساعت تا 1 هفته	370

420	10 دقیقه تا 2 ساعت
480	2 تا 10 دقیقه

7- هدایت حرارتی ( $k$ ) این الاستومر 2 تا 3 برابر هدایت حرارتی الاستومرهای آلی بوده و به همین دلیل، پخت آن سریعتر انجام می‌شود. میزان هدایت حرارتی با افزایش پرکننده‌ها، افزایش می‌یابد. در مواردی که به مقادیر بیشتر  $k$  نیاز باشد از پرکننده‌هایی نظیر اکسید روی و نقره استفاده می‌شود.

8 - مقاومت در برابر شعله و ویژگی خود اطفایی آمیزه‌های ویژه الاستومرهای سیلیکون نسبتاً خوب است.

9 - مقاومت شیمیایی خوب و مقاومت عالی در مقابل مواد سوختی و روغن. این پلیمرها در برابر طیف وسیعی از مواد شیمیایی نظیر بازها، اسیدهای رقیق، آب و بخار مقاوم هستند.

10- مقاومت در برابر عوامل جوی و پیرشدگی: الاستومرهای سیلیکون در مقابل تخریب و فساد ناشی از نور خورشید، اوزون، اکسیژن و UV و گازهای دیگر مقاوم می‌باشند. دوام طولانی و مقاومت در مقابل شرایط محیطی سخت این الاستومر در میان الاستومرهای نظیر ندارد. در شکل (18-1) خواص سیلیکون وینیلی پیرشده در دمای  $200^{\circ}\text{C}$  برای زمانهای مختلف نشان داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود، در این منحنی‌ها، مقاومت حجمی با گذشت زمان ابتدا کاهش و سپس به مقدار اولیه‌اش افزایش یافته است. استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست با گذشت زمان کاهش یافته‌اند. از طرف دیگر، فاکتور اتلاف ابتدا به میزان اندکی کاهش یافته و سپس ثابت شده است و ثابت دی‌الکتریک نیز تقریباً ثابت باقی مانده است. تمام این نتایج نشان دهنده خواص عالی پیرشدگی لاستیک سیلیکون می‌باشند.

11- مقاومت در مقابل رشد قارچها و باکتریها.

12- مقاومت در برابر تشعشع. این الاستومرها، مقاومت بسیار خوبی در برابر اشعه گاما و  $\text{X}$  دارند،  $\text{PVMQ}$  به خصوص در برابر اشعه مقاوم است.

13- قابلیت عبوردهی بالای گاز

14- مانایی فشاری پایین و مقاومت کششی پایین الاستومرهای ولکانیزه شده.

15- خواص الکتریکی. هیچ الاستومری به اندازه الاستومر سیلیکونی عایق الکتریکی انعطاف پذیری نیست. این الاستومر، عایق بسیار خوبی در محدوده حرارتی بسیار بالا و پایین می‌باشد. منحنی تغییرات قدرت دی‌الکتریک این الاستومرها بر حسب درجه حرارت، تقریباً مسطح است.

هنگامی که این الاستومرها به صورت سرباز در شعله مستقیم قرار داده می‌شوند، سوخته و به خاکستری تبدیل می‌شوند که قابلیت هدایت الکتریکی ندارد، به همین دلیل از این الاستومرها برای مدت زمان زیادی می‌توان بدون مخاطره استفاده نمود. الاستومرهای سیلیکونی مقاومت عالی در برابر Tracking مقاومت بالا در برابر هاله الکتریکی<sup>1</sup> و قوس الکتریکی<sup>1</sup> دارند. از آنجایی که این الاستومرها مقاومت ذاتی

بالایی در برابر رطوبت دارند، خواص ضد الکتریکی آنها در شرایط کارکرد مرطوب اینها می‌گردد. اگر پلیمرهای سیلیکونی، با دوده، الیاف کربن، فیلرهای فلزی، الیاف پوشش داده شده با فلز ترکیب شود، خاصیت هدایت الکتریکی پیدا می‌کنند. عوامل دیگری که در استفاده از الاستومرهاي سیلیکون به عنوان مواد عایق کننده دخالت دارند، به طور خلاصه عبارتند از:

- 1 - قابلیت ایجاد اتصال یکنواخت با پوشش عایق، نهانپذیری نسبت به آب، روغن و آلوده‌گرهای هادی از قبیل ذرات فلزی و غیره.
- 2 - بالا بودن مقاومت در برابر اوزون و تخریب ناشی از آن.
- 3 - مقاومت عالی آنها در مقابل ارتعاش و ضربه، حتی در درجه حرارت‌های پایین‌تر از صفر.
- 4 - مقاومت عالی در برابر سایش.

شکل 1-18- خواص لاستیک سیلیکون وینیلی پیرشده در دمای 20Q درجه سانتیگراد [24]

## ۱-۸-۱- فیلرهاي مصرفی

به کارگیری فیلرها در لاستیک قدمتی به اندازه کاربرد لاستیک به تنها بی دارد. یکی از دلایل افزایش فیلر بهبود خواص می باشد. به منظور ایجاد خاصیتی خاص و یا بهبود خواص مورد نظر از فیلرهای گوناگونی استفاده می شود. در این قسمت درباره متداولترین فیلرهای مصرفی برای کاربردهای الکتریکی، به ویژه در لاستیکهای سیلیکون، EPDM و مخلوط<sup>۱</sup> این دو توضیحاتی ارائه خواهد شد.

### ۱-۸-۱-۱- فیلرهاي سیلیکا [۲۵، ۱۶]

با توجه به نحوه تولید فیلرهای سیلیکا، دو نوع سیلیکای رسوبی<sup>۲</sup> و دوده سیلیسی<sup>۳</sup> وجود دارد. کاربرد اصلی دوده سیلیسی در الاستومرهای سیلیکون می باشد و برای تقویت این الاستومر به کار می رود. بکارگیری آن در الاستومرهای دیگر توصیه نشده است. سیلیکای رسوبی متداول ترین فیلر تقویت کننده سفید برای الاستومرهای مختلف می باشد.

#### ۱-۸-۱-۲- دوده سیلیسی

این نوع از پرکننده در واقع ذرات غیر کریستالی (آمورف) سیلیکا هستند که به صورت کلوئیدی در یک دسته قرار گرفته اند. این نوع پرکننده یک پودر سفید رنگ و سبک با دانسیته در حدود  $\text{gr/Cm}^3$  ۰.۱-۰.۲ و ابعاد ذره  $7\text{-}40\text{ nm}$  و  $\text{PH} = 3\text{/}4\text{/}4\text{/}2$  می باشد. ساختمان در شکل ۱-۸-۱ آورده شده است. وجود گروههای  $\text{SiOH}$  (سیلانول) در سطح ذرات باعث می شود که پیوند هیدروژنی میان ذرات مجاور پدید آمده و تقریباً شبکه ای سه بعدی به وجود آید. وجود چنین ساختار شبکه ای در ذرات دوده سیلیسی باعث می شود که ویسکوزیته آمیزه های سیال حاوی این مواد افزایش یابد. پیوندهای هیدروژنی مزبور به راحتی با اعمال نیروی تنش برشی در حین اختلاط شکسته شده و زمینه را برای یک توزیع مناسب از ذرات در ماتریس فراهم می کند.

1- Blend

1- Precipitated silica

2- Fumed silica

### شکل ۱-۱۹- ساختمان ذرات دوده سیلیسی [25]

در شکل (20-1) نمایی از تشکیل باند هیدروژنی بین گروههای سطحی دوده سیلیسی و زنجیر پلی سیلوکسان ارائه شده است [16].

### شکل ۱-۲۰- نمایی از تشکیل باند هیدروژنی بین سطح دوده سیلیسی و زنجیر پلی سیلوکسان [16]

از دیگر مزایای استفاده از این پرکننده‌ها در آمیزه‌های الاستومری، ایجاد خواص الکتریکی عالی است که حتی در دماهای بالا نیز این خاصیت حفظ می‌شود و نیز اصلاح خواص استحکام سایشی و پارگی می‌باشد. در جدول ۱-۱۵ مشخصات یک نمونه دوده سیلیسی ارائه شده است.

### جدول ۱-۱۵- مشخصات یک نمونه دوده سیلیسی [16]

### ۱-۸-۲- سیلیکا رسوبی

سیلیکا رسوبی فیلری بصورت پودر سفیدرنگ با دانسیته بین  $1/9-2/1 \text{ gr/Cm}^3$  می‌باشد. سطح این فیلر نیز حاوی گروههای سیلانول می‌باشد و غلظت این گروهها برای سیلیکا رسوبی  $5-6 \text{ گروه SiOH}$  در  $1\text{nm}^2$  می‌باشد که بیشتر از غلظت گروههای سیلانول در انواع دوده سیلیسی است (در حدود  $3-4 \text{ گروه SiOH}$  در  $1\text{nm}^2$ ). [16]

اندازه ذرات این نوع فیلر در حدود ۱۸-۸۵ nm و سطح مخصوص در حدود  $35-230 \text{ m}^2/\text{gr}$  می‌باشد. سیلیکا رسوبی حاوی تعداد نسبتاً زیاد رطوبت (۵-۶٪) است. در جدول (16-۱) مشخصات یک نوع سیلیکا رسوبی ارائه شده است.

#### جدول ۱۶-۱: مشخصات یک نوع سیلیکا رسوبی [۲۹]

سیلیکا رسوبی توانایی جذب قابل توجهی دارد و بنابراین سیستمهای پخت باید توسط افزایش مقدار شتابدهنده و فعالکننده و نیز افزایش هم‌عاملهایی نظیر دی‌اتیلن گلایکول اصلاح شوند. سیلیکای رسوبی خواص مکانیکی در آمیزه‌های لاستیک‌های مخصوص ایجاد می‌کند.

#### ۱-۳-۱-۸-۱- عوامل اتصال دهنده سیلانی<sup>۱</sup> [۱۰]

از آنجاییکه سطح اکثر فیلرهای سیلیکاتی از ماهیتی اسیدی برخوردار می‌باشند، بگونه‌ای که PH دوده سیلیسی در حدود ۴/۵-۳/۵ می‌باشد، به منظور خنثی سازی سطح فیلر و نیز افزایش استحکام اتصال بین لاستیک و فیلر و بهبود خواص مکانیکی لاستیک، سطح فیلرهای سیلیکا توسط روش‌های مختلفی اصلاح می‌شوند. یک روش متداول اصلاح سطح این فیلرهای معدنی، توسط ایجاد گروههای فعالی بر روی سطح فیلر که قابلیت هم پخت شدن با ماتریس لاستیکی را دارا می‌باشند، انجام می‌شود. این روش اصلاح توسط افزودن عوامل اتصال دهنده سیلانی انجام می‌شود. عوامل اتصال دهنده سیلانی بعنوان مواد افزودنی تقویت کننده استفاده می‌شوند و معمولاً عبارتند از اورگانوفانکشتال آلکوکسی سیلانهایی<sup>۲</sup> با فرمول عمومی  $R'(CH_2)_nSi(OR)_3$ . گروه آلکوکسی ( $C_2H_5O-$ ,  $CH_3O-$  . . .) به راحتی توسط رطوبت موجود در فیلر هیدرولیز شده و یک واسطه سیلانولی بوجود می‌آورد. سپس این واسطه با گروههای سیلانول سطح فیلرهای سیلیسی واکنش داده و یک اتصال پایدار Si-O-Si بوجود می‌آورد. بدین ترتیب، گروههای عاملی آلی مختلف 'R' که بر روی سطح فیلر نشانده شده‌اند، قابلیت واکنش با الاستومر را تحت شرایط ولکانیزاسیون دارند (شکل ۲۱-۱).

1-Silane coupling agents

2- Organo functional alkoxy silanes

شکل ۱-۲۱- مکانیسم برهم کنش گام مرکاپتوتری متوكسی سیلان با سیلیکا رسوبی و الاستومر غیر اشباع [۱۶] افزودن سیلانهای فعال به مخلوطهای لاستیک پرشده با فیلرهای سیلیسی، مدول الاستیک، استحکام کششی، استحکام پارگی، مقاومت سایشی و مقاومت خستگی و پایداری حرارتی را افزایش و مانایی فشاری را کاهش می‌دهد. همچنین گرمایشی<sup>۱</sup> را بهبود داده و پایداری الکتریکی لاستیک را تحت شرایط کاری مرتبط افزایش می‌دهد [۱۶].

انتخاب یک عامل اتصال دهنده مناسب توسط نوع الاستومر و نیز سیستم ولکانیزاسیون تعیین می‌شود. در جدول (۱-۱۷) عوامل اتصال دهنده سیلانی مختلف برای لاستیکهای متفاوت ارائه شده است.

## جدول ۱-۷ - عوامل اتصال دهنده سیلانی مختلف [ ۱۶ ]

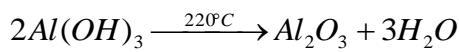
### ۲-۸-۱- تری هیدرات آلومینیوم ( $Al(OH)_3$ , $ATH$ ) [ ۲۷ ]

فیلر تری هیدرات آلومینیوم در ابتدا به عنوان تاخیر دهنده شعله شناخته شده و به طور وسیعی تا زمان حاضر نیز در بیشتر پلیمرها به کار می‌رود. این فیلر معدنی، ماده‌ای غیر سمی و از نظر شیمیایی نسبتاً خنثی می‌باشد. خاصیت ویژه بسیار مهمی که این فیلر علاوه بر خاصیت تاخیردهندگی شعله، در ماده ایجاد می‌کند، خاصیت مقاومت در برابر Arc و Track الکتریکی است. نظیر سایر فیلرهای غیر تقویتی، این فیلر معمولاً خواص استحکامی را کاهش می‌دهد. از آنجایی که این فیلر دچار تجزیه حرارتی می‌شود، برای فرآیند کردن در دماهای بالای ۲۲۰ درجه سانتیگراد مناسب نیست. در حرارت دهی بالای دماهای ۲۲۰ درجه سانتیگراد این فیلر تجزیه گرمگیر شده و به آلومینا تبدیل می‌شود. بین دمای ۲۲۰ و ۶۰۰ درجه سانتیگراد، به میزان ۳۴/۶٪ وزنی آب آزاد می‌کند. این توانایی آن به عنوان یک تلف کننده گرما<sup>۱</sup> دلیل اصلی استفاده از آن به عنوان تاخیر انداز شعله در پلیمرها می‌باشد. کاربردهای آن در صنایع لاستیک و پلاستیک و تهییه قطعات مختلف قالبگیری شده برای اهداف الکتریکی و غیره می‌باشد.

تری هیدرات آلومینیوم در آب نامحلول است و در نتیجه از ماده تراوش<sup>۱</sup> نمی‌کند، اگر چه این ماده در اسیدهای معدنی قوی و بازها حل می‌شود. دانسیته آن  $\frac{gr}{Cm^3} 2/42$  می‌باشد. در جدول (18-1) ترکیب شیمیایی تری هیدرات آلومینیوم تجاری آورده شده است. به جز گریدهای زیر میکرون این فیلر، مساحت سطحی و جذب روغن آن پایین می‌باشد.

جدول 18-1- ترکیب شیمیایی یک نوع تری هیدرات آلومینیوم تجاری [27]

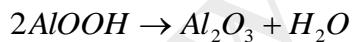
در حرارت دهی بالای 220°C، تری هیدرات آلومینیوم به صورت گرمگیر طبق واکنش زیر به آلومینا و آب تجزیه می‌شود:



منحنی‌های TGA و DTA یک نمونه این فیلر در سرعت گرمایش 5 در اشکال (22-1) و (23-1) نشان داده شده است. در سرعتهای گرمایش بالاتر (سریعتر) هر دو منحنی به سمت دماهای بالا شیفت می‌کنند. پیک گرمگیر اصلی در 300 درجه سانتیگراد مربوط به تجزیه  $\alpha$ -آلومینا تری هیدرات به آلومینا می‌باشد. پیک کوچکتر در 230 درجه سانتیگراد مربوط به تبدیل هیدروترمال قسمتی از  $\alpha$ -تری هیدرات به  $\alpha$ -مونو هیدرات است:



سپس مونوهیدرات، همانگونه که توسط پیک گرمگیر پهن در 530 درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود، به آلومینا تجزیه می‌شود:



در دماهای زیر 205 درجه سانتیگراد این فیلر کاملاً در فشار اتمسفر پایدار است، بین 205 درجه سانتیگراد و 220 درجه سانتیگراد تجزیه آرامی اتفاق می‌افتد. بالای 220 درجه سانتیگراد، تجزیه سریع می‌شود. مکانیسم اصلی که توسط آن، این فیلر سوختن پلیمر را به تاخیر می‌اندازد، هیدراسیون گرمگیر آن می‌باشد. توسط عمل کردن این فیلر به صورت یک تلف کننده گرما و جذب قسمتی از حرارت ناشی از احتراق، این فیلر عمل پیرولیز را به تاخیر انداخته و در نتیجه سرعت سوختن را کاهش می‌دهد. رقیق شدن گازهای ناشی از احتراق توسط بخار آب به عنوان دلیل دوم در نظر گرفته می‌شود.

یکی از ویژگیهای مهم این فیلر این است که برخلاف بسیاری از افزودنیهای آلی، فرار نیست. از پلیمر خارج نمی‌شود و در برابر خارج شدن توسط تمامی مایعات بجز اسیدهای قوی و یا بازها، مقاوم است. مواردی که کاربرد این فیلر را تا حدودی محدود می‌کند، این است که این فیلر نیز نظری سایر فیلرهای غیر تقویتی معمولاً استحکام را کاهش می‌دهد. برای رفع این مطلب کوششهای زیادی صورت گرفته که از آن جمله می‌توان افزایش خواص استحکامی توسط به کارگیری عوامل اتصال دهنده را نام برد. سیلانها که به طور وسیعی به عنوان عوامل اتصال دهنده برای سیلیکا و سایر فیلرهای معدنی به کار می‌روند، مشاهده شده است که کارایی مناسب با تری هیدرات آلومینیوم نیز دارند. در نهایت می‌توان گفت که یکی از مهمترین کاربردهای تری هیدرات آلومینیوم در قطعات الکتریکی که نیاز به خواص عایق سازی الکتریکی مناسب و نیز مقاومت در برابر قوس الکتریکی و Tracking دارند، می‌باشد.

شکل 1-22- منحنی TGA یک نمونه فیلر ATH [27]

شکل 1-23- منحنی DTA یک نمونه فیلر ATH [27]

## ۱-۹- خواص الکتریکی پلیمرها [28]

خواص الکتریکی پلیمرها عبارتست از عکس العمل آنها هنگامیکه یک میدان الکتریکی به آنها اعمال می شود. موضوع خواص الکتریکی پلیمرها، طیف وسیعی از پدیده های ملکولی را دربر می گیرد. بنابراین، با توجه به خواص الکتریکی نه تنها می توان عملکرد آنها را در کاربردهای الکتریکی برآورد کرد بلکه می توان از این خواص بعنوان مکمل مناسبی برای بررسی رفتار ملکولی پلیمرها و نیز خواص گرمایی و نوری آنها در ترکیب با خواص مکانیکی استفاده کرد.

هیچ پلیمری کاملاً عاری از فرآیند هدایت نیست، اگرچه می تواند مقادیر بسیار کم حامل های بار داشته باشد. هدایت سطح پایین در پلیمرهای عایق ویژه می تواند فرمهای گوناگونی داشته باشد. هدایت اغلب توسط ناخالصی ها که سبب تولید غلظت کلی از حامل های بار به شکل الکترونها یا یونها می شوند، انجام می شود. در میدانهای<sup>۲</sup> شدید، الکتروودها ممکن است حامل های جدیدی (حفره ها و الکترونها) به پلیمر تزریق کنند. در میدانهای بسیار شدید، عوامل ذکر شده بهمراه سایر فرآیندها سبب شکست کامل پلیمرها بعنوان مواد عایق می شوند.

اعمال یک میدان الکتریکی بر روی یک پلیمر سبب توزیع مجدد هر گونه باری در پلیمر می شود که این امر سبب تحرک کافی آنها برای پاسخ گویی در محدوده زمانی میدان اعمالی می گردد. اگر تعدادی از بارهای متحرک بتوانند از میان نمونه نفوذ کنند و مهاجرت بار از بین فصل مشترک نمونه الکتروود امکان پذیر باشد، سپس بارها یک هدایت  $dc$  ایجاد می کنند و اگر نفوذ بارهای متحرک تحت میدان از نظر فضایی محدود باشد، پلیمرها می توانند توسط میدان پلاریزه شده اما هدایت  $dc$  مشاهده نمی شود. بطور خلاصه، عکس العمل پلیمرها به یک میدان الکتریکی را می توان به دو دسته اصلی زیر تقسیم بندی کرد:

1- خواص دی الکتریک

2- خواص هدایت توده

از میان 4 پارامتر اصلی که بیانگر خواص الکتریکی پلیمرها هستند، آنها یکی که خواص دی الکتریک را مشخص می کنند عبارتند از:

1- ثابت دی الکتریک (نشان دهنده پلاریزاسیون)

2- ضریب تلفات عایقی  $tg\delta$  (نشان دهنده پدیده آسودگی<sup>۳</sup>)

و پارامترهایی که خواص هدایت توده را مشخص می کنند عبارتند از:

1- مقاومت دی الکتریک یا ولتاژ شکست عایقی (نشان دهنده پدیده شکست)

2- هدایت (نشان دهنده هدایت الکتریکی)

1- Charge carriers

2- Hige field

3- Relaxation

بطور کلی مشخصاتی که یک عایق باید داشته باشد را می‌توان بصورت زیر خلاصه کرد:

۱- یک عایق باید مقاومت دی الکتریک بالای کافی برای تحمل میدان الکتریکی بین رساناها را داشته باشد.

۲- یک عایق باید مقاومت عایقی بالا برای جلوگیری از نشت جریان بین رساناها داشته باشد.

۳- یک عایق باید مقاومت خوب در برابر جرقه<sup>۱</sup> به منظور جلوگیری از تخریب در حین جرقه زدن داشته باشد.

۴- مواد عایق باید به اندازه کافی از نظر مکانیکی استحکام داشته باشند تا بتوانند ارتعاشات، شوکها و دیگر نیروهای مکانیکی را تحمل کنند.

۵- یک عایق باید بتواند خواص خود را تحت شرایط مختلف محیطی نظیر رطوبت، دما و تابش حفظ کند.

خواص الکتریکی کلیدی که این ویژگی‌ها را تعیین و تامین می‌کنند، ثابت دی الکتریک، مقاومت دی الکتریک، فاکتور اتلاف و مقاومت حجمی و سطحی می‌باشند.

### ۱-۹-۱- ثابت دی الکتریک پلیمرها

ثبت دی الکتریک یک ماده، نسبت ظرفیت یک خازن شامل آن ماده به ظرفیت همان خازن بالاء است. ظرفیت یک خازن توانایی آن را برای ذخیره بار اندازه می‌گیرد. برای یک ماده غیر قطبی، افزایش در ظرفیت مربوط به بارهای روی خازن می‌باشد که سبب پلاریزه شدن ملکولها، جذب بارهای مثبت در ملکول‌ها به یک انتهای بارهای منفی به انتهای دیگر می‌گردد که نتیجه آن، افزایش بار بر روی سطح است (شکل ۲۴۱).

شکل ۲۴- بار سطحی بر روی یک خازن [28]

بنابراین هرچه قابلیت پلاریزاسیون ملکول‌ها بیشتر باشد، ثابت دی الکتریک ماده بیشتر خواهد بود. قابلیت پلاریزاسیون ملکول‌های غیرقطبی از دو اثر ناشی می‌شود:

الف- پلاریزاسیون الکترونیک، که در این حالت میدان الکتریکی اعمالی سبب جابجایی الکترونها نسبت به هسته در هر اتم می‌شود.

ب- پلاریزاسیون اتمی، که در این حالت میدان الکتریکی اعمالی سبب جابجایی هسته اتمی نسبت به دیگری می‌شود.

در ملکول‌های قطبی، یک فرآیند دیگر نیز وجود دارد: ج- پلاریزاسیون جهت‌گیری<sup>۱</sup>، که در آن، میدان الکتریکی اعمالی سبب یک جهت گیری اساسی دی‌پلی‌ها به موازات میدان می‌شود.

قابلیت پلاریزاسیون کلی یک ملکول،  $\alpha_T$ ، مجموع سه ترم یاد شده در بالا می‌باشد:

$$\alpha_T = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o$$

که در این رابطه  $\alpha_e$ ،  $\alpha_a$ ،  $\alpha_o$  به ترتیب پلاریزاسیونهای الکترونیک، اتمی و جهت گیری می‌باشند. در شکل (۱-۲۵) نمایی از انواع مکانیزم‌های پلاریزاسیون ارائه شده است.

#### شکل ۱-۲۵- مکانیسم‌های پلاریزاسیون [28]

همانگونه که در شکل (۱-۲۶) مشخص است، هر کدام از این سه نوع پلاریزاسیون تابعی از فرکанс میدان اعمالی می‌باشند.

#### شکل ۱-۲۶- طیف فرکانس که نشان‌دهنده مکانهای سه نوع پلاریزاسیون اصلی می‌باشد [28]

در فرکانسهای پایین، تمام انواع پلاریزاسیونها می‌توانند وجود داشته باشند. در حقیقت ثابت دی الکتریک  $\epsilon$  یک کمیت ماکروسکوپی می‌باشد، در حالیکه قابلیت پلاریزاسیون  $\alpha$  یک کمیت میکروسکوپی است که مربوط به ساختار ملکولی می‌باشد.

در جدول (۱-۱۹) محدوده ثابت دی الکتریک دسته‌های پلیمری مختلف ارائه شده است.

#### جدول ۱-۱۹ - محدوده‌های ثابت دی الکتریک [28]

## ۱-۱-۹-۱- پلاریزاسیون بین مرزی (Interfacial polarization)

در دی الکتریک‌های هتروژن، یک نوع پلاریزاسیون ناشی از تجمع بار واقعی در فصل مشترک دو محیطی که دارای ثوابت دی الکتریک متفاوت  $\epsilon_1$  و  $\epsilon_2$  و هدایت‌های  $\sigma_1$  و  $\sigma_2$  هستند، اتفاق می‌افتد که در این حالت  $\sigma_1 \epsilon_2 = \sigma_2 \epsilon_1$

این پلاریزاسیون بنام پلاریزاسیون بین مرزی خوانده می‌شود. پلاریزاسیون بین مرزی در کاربردهای الکتریکی و الکترونیکی پلیمرها متداول است و بطور نزدیکی به شکست پلیمرها مربوط می‌شود.

در مباحث قبلی ما نمونه‌ها را ایده‌آل و کاملاً هموژن فرض کردیم. در حالیکه در عمل، یک ماده همیشه دارای نواحی غیریکنواخت می‌باشد و مواد چند فازی نیز وجود دارند. برای مثال مواد افزودنی به پلیمرها نظیر پلاستی سایزرها، فیلرها و غیره تشکیل یک فاز جداگانه در پلیمر می‌دهند. ناخالصی‌ها نیز سیستمهای پلیمری را هتروژن می‌کنند.

هنگامیکه یک ماده دی الکتریک از دو یا چند فاز تشکیل شده است، در فصل مشترک‌های ماکروسکوپی بخاطر تفاوت در ثوابت دی الکتریک و هدایت مواد در فصل مشترک، بارهای خازنی<sup>۱</sup> ایجاد می‌شود. این تجمع بارها سپس منجر به انحرافات میدان و اتلاف دی الکتریک می‌شود. بطور کلی، پلاریزاسیون بین مرزی ممکن است در پلیمرهایی که دارای ناهمگونی‌های ساختاری هستند، حتی هنگامیکه هیچگونه پلاریزاسیون جهت‌گیری ناشی از ناخالصی‌های قطبی وجود ندارد و یا حتی اگر ناخالصی‌ها غیرقطبی باشند، مشاهده شود. به هر حال، هنگامیکه ناهمگونی‌های ساختاری بین

مواد با ثوابت دی الکتریک و هدایت متفاوت وجود داشته باشد، انتظار می‌رود که این نوع پلاریزاسیون اتفاق افتد.

## ۱-۹-۲- ضریب تلفات دی الکتریک پلیمرها ( $tg\delta$ )

آسودگی دی الکتریک و یا به عبارتی اتلاف دی الکتریک عبارتست از تاخیر توانی با زمان پلاریزاسیون در یک دی الکتریک، زمانی که یک میدان اعمالی خارجی برداشته می‌شود. از نظر تئوری، آسودگی دی الکتریک، تاخیر در جهت‌گیری دی‌پل بعد از یک میدان متناوب الکتریکی است. تحت تاثیر چنین میدانی، ملکولهای قطبی یک سیستم به سمت یک توزیع تعادلی در جهت‌گیری ملکولی با یک پلاریزاسیون دی الکتریک مربوطه می‌چرخدن. هنگامیکه ملکولهای قطبی بسیار بزرگ باشند یا فرکанс میدان متناوب بسیار بالا است و یا ویسکوزیته محیط بسیار زیاد است، حرکت چرخشی ملکول‌ها برای رسیدن به تعادل با میدان به اندازه کافی سریع نیست. بنابراین پلاریزاسیون یک جزء خارج از فاز با میدان پیدا می‌کند و جریان جابجایی یک جزء رسانای هم فاز با میدان بدست می‌آورد که سبب اتلاف حرارتی انرژی می‌شود. هنگامیکه این امر اتفاق می‌افتد، تلفات دی الکتریک تولید خواهد شد. بنابراین، بسته به

ساختار ملکولی و مورفولوژیکی یک پلیمر، نواحی اتلافی متنوعی توسط اثر هر محیط موضعی بر روی توانایی ذاتی بک دیپل برای جهت گیری مجدد<sup>۱</sup>، قابل مشاهده است.

برای داشتن یک ضریب تلفات عایقی پایین که یکی از پارامترهای مهم در خواص عایقی پلیمرها محسوب می‌شود، حذف ناخالصی‌ها و ناهمگونی‌های ساختاری یک ضرورت می‌باشد.

مقدار عددی  $tg\delta$  معمولاً توسط قطبیت و تحرک حامل<sup>۲</sup> تعیین می‌شود. قطبیت تعیین کننده طبیعت آسودگی و زمان آسودگی تعیین کننده مقدار عددی  $tg\delta$  در یک دما و فرکانس مشخص برای آن آسودگی می‌باشد.

### 1-3-3- شکست دی الکتریک در پلیمرها (مقاومت دی الکتریک)

همانگونه که قبلًا ذکر شد، در مواد عایق هدایت در سطح پایین می‌تواند به روش‌های گوناگونی وجود داشته باشد. اغلب، این امر ناشی از ناخالصی‌هایی می‌باشد که سبب ایجاد غلظت‌های کم حامل‌های بار بشکل یونها و یا الکترون‌ها می‌شوند. در میدانهای شدید، الکترودها نیز ممکن است حامل‌های جدیدی به پلیمر تزریق کنند و بدین ترتیب سبب افزایش سریع تر جریان با ولتاژ شوند. (در مقایسه با آنچه از قانون اهم انتظار می‌رود). در میدانهای بسیار شدید، این امر و فرآیندهای دیگر، اغلب سبب ایجاد هدایت بر روی یک سطح شده، منجر به شکست کامل پلیمر بعنوان یک دی الکتریک می‌شود. این پدیده بعنوان

شکست دی الکتریک شناخته شده است. اگر چه به نظر می‌رسد که شکست، قسمتی از هدایت باشد، با این حال این مساله کاملاً یک پدیده مجزا می‌باشد. وجود یک ولتاژ ماکزیممی که یک ماده دی الکتریک برای مدت زمان طولانی، بدون ناکارآمدی تحمل می‌کند، منجر به درک مقاومت دی الکتریک که می‌تواند بصورت ولتاژ شکست تقسیم بر ضخامت ماده تعریف شود، می‌گردد. به بیان دیگر، مقاومت دی الکتریک، میدان الکتریکی ماکزیممی است که ماده می‌تواند بطور نامحدود تحمل کند.

### 1-9-1-3- مکانیسم‌های اصلی شکست دی الکتریک

مکانیسم‌های شکست دی الکتریک قویاً توسط ساختارهای پیچیده فیزیکی و شیمیایی پلیمرها، ناخالصی‌ها و تله‌های حامل تحت تاثیر قرار می‌گیرند. همچنین فرآیند شکست بدین خاطر پیچیده است که این پدیده، نه تنها شامل انتقال بار در توده دی الکتریک است بلکه شامل انتقال بار در طول فصل مشترک‌های دی الکتریک-فلز نیز می‌باشد. مکانیسم‌های اصلی شکست دی الکتریک در پلیمرها را می‌توان به صورت زیر فهرست کرد:

1- الکترونیک

2- گرمایی

3- الکترومکانیک

4- تخلیه گازی (Gas discharge)

الف- شکست الکترونیک: این مکانیسم بعنوان شکست الکتریکی آغاز شده توسط تعداد اندکی الکترون که برای تسریع توسط میدان اعمالی در دسترس می‌باشند، شناخته شده است.

ب- شکست گرمایی: هنگامیکه، اتلاف دی الکتریک و بویژه اتلاف هدایتی به اندازه کافی، در یک پلیمر برای تولید گرمایی ژول قابل توجه در یک میدان اعمالی وجود داشته باشد، امکان شکست توسط اثر گرمایی وجود دارد زیرا که افزایش دما سبب افزایش هدایت خواهد شد.

ج- شکست الکترومکانیکی: این مکانیسم بر اساس این حقیقت است که رفتار شکست پلیمرها در ناحیه دمایی نزدیک دمای ذوب (نرم شدن) مشابه تغییرات رفتار مکانیکی آنها می‌باشد. شکست توسط تغییر فرم مکانیکی ناشی از تنش ماسکول تحت میدان الکتریکی اعمالی ایجاد می‌شود.

د- شکست تخلیه گازی: این مکانیسم شامل ایجاد کانالهای گازی در طول دی الکتریک می‌باشد. بنظر می‌رسد که رسانایی بالای شکست نه فقط بوسیله هدایت در طول جامد، بلکه از طریق این کانالها نیز ایجاد می‌شود. مقاومت دی الکتریک یک گاز بسیار کمتر از یک دی الکتریک جامد می‌باشد بنابراین در حین اعمال یک ولتاژ بالا به پلیمر، در مرحله اولیه، تخلیه‌ها (discharge) تمایل دارند که در هر گازی که در لبه‌های الکترودها و یا بصورت حباب در پلیمر وجود دارند، ایجاد شوند. دمای بالا در تخلیه‌ها به سادگی سبب تخریب پلیمر به کربن و محصولات گازی می‌شود. این فرآیند اغلب توسط واکنش اوزون و سایر محصولات فعال نظیر اکسیدهای نیتروژن تشکیل شده در تخلیه گازی، تسریع می‌شود.

در جدول (20-1) فرآیندهای مختلف شکست برای نواحی مختلف حالات فیزیکی پلیمرها ارائه شده

است.

در جدول (21-1) نیز عوامل گوناگون موثر بر روی مقاومت الکتریکی پلیمرهای خطی مشاهده می شود.

شکل 1-27- وابستگی مقاومت الکتریکی پلیمرهای خطی به دما [28]

جدول 1-28- فرآیندهای شکست برای نواحی مختلف ارائه شده در شکل 1-27

جدول 1-29- عوامل مختلف موثر بر روی مقاومت الکتریکی پلیمرهای خطی [28]

## ۱-۹-۴- تخلیه سطحی

در بسیاری از کاربردهای عملی، یک عایق معمولاً از طریق تخریب و فساد سطحش ناکارآمد<sup>۱</sup> می‌شود. اگرچه تحقیقات بسیار اندکی در این زمینه انجام شده است، کار انجام شده در این زمینه به توسعه آزمونهای تخریبی توسط روشهای تسریع شده مربوط می‌شود. یکی از مهمترین این آزمونها، آزمایش Tracking است.

### [28] Tracking – ۱-۴-۹-۱

نشستن آلوگی و رطوبت بر روی سطح عایق، قطعاً سبب ایجاد هدایت بر روی سطح می‌شود. اگرچه عایقهای خوب، در ضمن اثرگرمایش جریانات نشتی<sup>۲</sup> که سبب پاک شدن سطح می‌شود، سریعاً خود را بازآرایی<sup>۳</sup> می‌کنند. تحت این شرایط تعدادی از پلیمرها دچار تخریب دائمی می‌شوند که به نام Tracking خوانده می‌شوند. این یک تخریب غیرقابل برگشت است که توسط تشکیل و توسعه مسیرهایی بر روی سطح، ایجاد می‌شود. این مسیرها کربونیزه شده‌اند و حتی در شرایط خشک نیز هادی می‌باشند. [32]. این مسئله منجر به شکست کامل الکتریکی عایق می‌شود. Tracking هنگامی که سطح شروع به خشک شدن می‌کند و یک باند خشک<sup>۴</sup> باریک تشکیل می‌شود، شروع می‌شود. بیشتر ولتاژ در فوائلی از باند خشک که مقاومت بالاتری دارند افت می‌کند که این امر منجر به ایجاد جرقه‌هایی بر روی سطح می‌شود. اگر این جرقه‌ها، پلیمر را کربونیزه کنند ممکن است یک Track هادی در طول سطح عایق توسعه یابد که این امر در نهایت منجر به ایجاد Flash over می‌شود، گاهی اوقات پلیمر در این مرحله می‌ترکد.

## ۱۰- تخریب پلیمرها

تخرب عبارتست از واکنش گسستن پیوندهای شیمیایی در زنجیر اصلی ماکرولکول. با توجه به پیوند شیمیایی (کووالانسی یا یونی) سه نوع مکانیسم برای تخریب پلیمر ممکن است: رادیکالی، یونی و رادیکالی - یونی. اگر پیوند بین اتم‌های زنجیر اصلی کووالانسی باشد، شکستن ماکرولکول منتهی به تشکیل ماکرو در رادیکالهای آزاد می‌شود. با توجه به نوع عاملی که سبب گسستن پیوند در زنجیر اصلی می‌شود، بین تخریب شیمیایی و فیزیکی تفاوت گذاشته می‌شود. تخریب فیزیکی به تخریب گرمایی، مکانیکی، نورشیمیایی و تابش یونیزه کننده تقسیم می‌شود. تخریب شیمیایی در اثر عوامل مختلف

1- Fail

2- Leakage current

3- Recovery

4-Dry band

شیمیایی مانند اکسایش، هیدرولیز، الکلیز، اسیدولیز و آمینولیز صورت می‌گیرد [3]. انواع فرآیندهای تخریب پلیمرها عبارتست از: [29]

- 1- تخریب دمایی: این تخریب در طول فرآیند و یا بکار بردن دمای بالا اتفاق می‌افتد و می‌تواند بصورت تخریب اکسیداسیونی یا تخریب دمایی باشد.
- 2- تابش اشعه: در معرض نور خورشید یا اشعه تابشی بالا، یا خود پلیمر به تنها یی و یا ناخالصی‌های درون پلیمر، اشعه را جذب کرده و باعث انجام واکنش‌هایی می‌شوند که منجر به افت خواص می‌گردد. هنگامیکه پلیمر در معرض اشعه تابشی با انرژی بالا قرار می‌گیرد، زنجیرهای پلیمر مستقیماً شکسته می‌شوند.
- 3- تخریب هیدرولیتیکی: این تخریب در پلیمرهایی که حاوی گروههای عامل حساس به آب می‌باشند، بخصوص آنهایی که رطوبت بالایی دارند، اتفاق می‌افتد.
- 4- تخریب شیمیایی: در این حالت، مواد شیمیایی خورنده یا گازها، برای مثال اوزون، می‌توانند به عوامل ساختاری پایه در پلیمرها حمله کرده و سبب شکست زنجیر و اکسیداسیون شوند.
- 5- تخریب مکانیکی: تخریب مکانیکی عبارتست از واکنش شکستن زنجیر بوسیله انواع عوامل مکانیکی در ضمن فرآیند (مانند پودر کردن، کاهش وزن ملکولی، مخلوط کردن و . . .) و استفاده از پلیمرها. این تخریب شبیه هر نوع تخریب دیگر پلیمرها در اثر عوامل مکانیکی خارجی، در اثر تغییرات انرژی گرمایی صورت می‌گیرد.
- 6- تخریب بیولوژیکی: این تخریب فقط مختص پلیمرهایی است که حاوی گروههای عامل هستند که مورد حمله میکرو ارگانیزمها قرار می‌گیرند. بعنوان مثال، قارچ‌ها عوامل مهمی در تخریب خواص الکتریکی پلیمرها به شمار می‌روند [30].

تغییراتی که در خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمرها بر اثر تخریب پلیمر بوجود می‌آیند عبارتند از:

- 1- تغییر در سطح فیزیکی: کاهش وزن ملکولی، مقاومت کششی، مقاومت ضربه‌ای، افزایش طول در نقطه شکست و خوردگی سطح
- 2- تغییر در خواص شیمیایی: تغییر در ساختار شیمیایی\_تشکیل گروههای عامل: برای مثال، غیر اشباعیت، هیدرولیکسیل، کربونیل و هیدروپراکسیدها، که می‌توانند باعث شکست الکتریکی شوند.

## 1-1-101- تخریب دمایی و تخریب اکسیداسیونی [29 و 31]

بسته به حضور اکسیژن، دما و ساختار پلیمر، واکنش‌های تخریب و یا اکسیداسیون اتفاق خواهد افتاد. پلیمرهایی که شاخه‌ای هستند و یا ساختار غیر اشبع دارند و یا دارای کربونیل و هیدروپراکسید می‌باشند، که این گروهها به عنوان محل‌های شروع تخریب عمل می‌کنند، دچار تخریب‌های پیچیده‌ای می‌شوند. از آنجاییکه تخریب و اکسیداسیون پلیمرها باعث شکست زنجیر می‌شوند، یکی از عوامل مهم کنترل کننده پایداری پلیمرها، پایداری باندهای والانس اولیه است. بنابراین هر چه پیوند شیمیایی قوی‌تر باشد، پلیمر پایدارتر خواهد بود. پلیمرهای با گروههای آروماتیک و باندهای Si-O بشدت پایدار و منعطف هستند. باند C-H قابل اکسید شدن می‌باشد. اکسیداسیون سبب کاهش وزن ملکولی و تغییر رنگ پلیمر می‌شود. علاوه بر این، پلیمرهای اکسید شده قدرت مکانیکی کمتری دارند و نیز اکسیداسیون خواص الکتریکی پلیمرها را تغییر می‌دهند. بطور کلی، پلیمرهای اکسید شده، هدایت بالاتر و ثابت دی الکتریک بیشتری نسبت به مواد اکسید نشده دارند.

## 1-1-101- واکنش‌های اکسیداسیون [29]

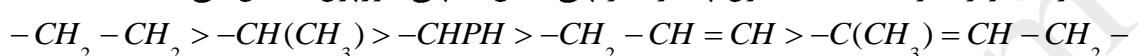
بسته به نوع پلیمر، اکسیژن می‌تواند یکی از سه فرآیند زیر را انجام دهد: [18]

- 1- باعث شکست زنجیر ملکول شود. ( تخریب و نرم شدگی )
- 2- باعث ایجاد اتصالات عرضی شود که در نتیجه باعث افزایش دانسیته اتصالات عرضی می‌شود.  
( سخت و شکننده شدن )
- 3- بصورت شیمیایی به زنجیرهای ملکولی، بدون ایجاد اتصالات عرضی یا شکست زنجیر متصل شود. تخریب اکسیداسیونی به دو دسته اکسیداسیون حرارتی و اکسیداسیون نوری تقسیم می‌شوند. تخریب اکسیداسیونی پلیمرها یک واکنش زنجیری رادیکال آزاد می‌باشد. در حضور اکسیژن، با افزایش دما و یا قرار گرفتن در معرض تابش نور خورشید واکنش‌های اکسیداسیونی تسريع می‌شوند. در حضور اکسیژن اغلب پلیمرها دچار واکنش‌های شکست زنجیر، در زیر نقطه ذوبشان می‌شوند. این امر مربوط می‌شود به واکنش‌های ماکرومکول‌ها با اکسیژن برای تشکیل هیدروپراکسیدها، که اینها نیز به نوبه خود ناپایدار هستند و سریعاً شکسته شده و رادیکال‌های آزاد بیشتری تولید می‌کنند، بنابراین تمام مراحل تخریب بصورت اتو کاتالیزوری می‌باشد. مرحله شروع مربوط می‌شود به واکنش‌های تخریب وابسته به گروههای کربونیل یا هیدروپراکسیدها و غیره. یک مکانیزم برای اکسیداسیون سیستمهای پلیمری در شکل ( 1-28 ) نشان داده شده است.

### شکل ۱-۲۸- مکانیسم تخریب اکسیداسیونی پلیمرها [۲۹]

ساختار پلیمر یک عامل مهم در کنترل پایداری نسبی آن می‌باشد. حضور یک اتم هیدروژن ناپایدار در

این مبحث، از نظر آسانی اکسیداسیون آن برای تشکیل پراکسیدها، مهم می‌باشد. بنابراین در ساختارهای زیر، سرعت اکسیداسیون پلیمرها از پلی اتیلن به پلی ایزوپرین کاهش می‌یابد.



تخریب اکسیداسیونی در حقیقت سبب تسهیل واکنش‌های شروع تخریب توسط مکانیزم‌های دیگر می‌گردد. روش‌های غالب شروع تخریب، به تولید رادیکالهای آزاد واکنش گرمaza  $O_2$  برمی‌گردد. این روش‌های شروع عبارتند از: واکنشهای تخریب حرارتی، نوری و تشعشعی و مکانیکی. علاوه بر این، تشکیل رادیکالهای آزاد در فرآیندهای وابسته به پدیده‌های الکتریکی نظیر تخلیه الکتریکی کرونا، شکست الکتریکی و الکترولیز نیز امکان دارد.

## ۱-۲- تخریب نوری

انرژی کوانتوم مرتبط با طول موج‌های نوری ۴۰۰-۳۰۰ نانومتر، برای شکستن باندهای شیمیایی اغلب پلیمرها کافی می‌باشد. انرژی فوتون نور خورشید با  $\lambda = 300 \text{ nm}$  در حدود  $\frac{Kcal}{mol} = 95$  است

که بیشتر از انرژی‌های شکست اکثر اتصالات در پلیمرها می‌باشد، اگر چه برای انجام یک واکنش فتوشیمیایی، نور باید جذب شود [۲۹]. انواع فرآیندهای تخریب نوری عبارتند از:

۱- تخریب نوری: بطور دقیق، این فرآیند، تمام واکنشهایی را که در غیاب اکسیژن اتفاق می‌افتد را دربرمی‌گیرد.

۲- اکسیداسیون - نوری: واکنشهایی را که در حضور اکسیژن اتفاق می‌افتد را دربرمی‌گیرد.

۳- تخریب نوری - حرارتی / اکسیداسیونی: واکنشهایی را که در دماهای بالا، اما پایین‌تر از دمای لازم برای ناکارآمدی حرارتی، اتفاق می‌افتد را دربرمی‌گیرد.

تمام پلیمرهای آلی پایدار نشده در معرض نور خورشید، در حضور یا در غیاب اکسیژن، اکسیده و یا تخریب می‌شوند. تغییرات فیزیکی و شیمیایی ایجاد شده بر اثر حمله نور خورشید، اغلب بصورت بی‌رنگ شدن، ایجاد ترک و ترکچه، از بین رفتن جلا، فرسایش و از دست دادن مقاومت ضربه‌ای و کشش ظاهر می‌شود.

## فصل دوم

مواد و روش‌های آزمایشگاهی

## 1-2 - مواد اولیه

- لاستیک سیلیکون (SR)؛ در این تحقیق از لاستیک سیلیکون نوع VMQ (پلی دی متیل/وینیل متیل سیلوکسان) که یک لاستیک با کاربرد عام می‌باشد استفاده گردید. این لاستیک ساخت شرکت Wacker Chemie آلمان می‌باشد. در جدول (1-2) مشخصات لاستیک سیلیکون استفاده شده بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط تولید کننده، نشان داده شده است.

جدول 1-2 - مشخصات عمومی لاستیک سیلیکون مورد مصرف

نام تجاری	Elastosil R 401/60
(gr/Cm <sup>2</sup> ) دانسیته	1/31
(Shore A) سختی	62
ویسکوزیته مونی (ML1+4)(100 °C) (120 °C)	184 15

- لاستیک اتیلن - پروپیلن دی ان مونومر (EPDM)؛ با توجه به مشخصات مورد نظر از لاستیک EPDM و با توجه به انواع EPDM موجود در بازار ایران، یک نوع EPDM از شرکت Kumho Polychem تهیه گردید. در جدول (2-2) مشخصات لاستیک EPDM انتخابی ارائه شده است.

**جدول 2-2- مشخصات لاستیک EPDM مصرفی**

نام تجاری	Kep 7141
( ML1+4 ) ( 100°C ) ویسکوزیته مونی ( 125°C )	42 27
ENB ( Wt% ) میزان اتیلن	4/5
میزان اتیلن ( Wt% )	52
میزان مواد فرار ( Wt% )	0/4
میزان خاکستر ( Wt% )	0/3
پایدار کننده	—
دانسیته ( gr/Cm <sup>3</sup> )	0/86
میزان روغن ( Phr )	—
شكل ظاهری	Bale

- هیدروکسید آلمینیوم (ATH): هیدروکسید آلمینیوم مورد نیاز جهت استفاده به عنوان فیلر، با توجه به مشخصات مورد نظر از آن جهت دستیابی به خواص بهینه، از شرکت Martinswerk آلمان تهیه گردید. در جدول (2-3) مشخصات و ویژگی‌های هیدروکسید آلمینیوم انتخابی ارائه شده است.

**جدول 2-3- مشخصات هیدروکسید آلمینیوم مورد مصرف**

نام تجاری	MARTINAL ON-4608
( μm ) متوسط اندازه ذره	
( Cm <sup>3</sup> /100gr ) جذب روغن	
( Kg/m <sup>3</sup> ) دانسیته توده	
( .% ) درصد سفیدی	
( μ S/Cm ) هدایت الکتریکی	
( .% ) رطوبت	
شكل ظاهری	پودر سفید رنگ

- دوده سیلیسی ( Silica fumed ): این ماده نیز که به عنوان فیلر تقویت کننده استفاده می‌شود، از شرکت آلمانی Degussa تهیه گردید. در جدول (4-2) مشخصات دوده سیلیسی مصرفی ارائه شده است.

جدول ۲-۴- مشخصات عمومی دوده سیلیسی

نام تجاری	Aerosil 200
BET specific surface area (m <sup>2</sup> /gr)	20±25
PH in aqueous suspension	6/3-4/3
متوسط اندازه ذرات (nm)	12
SiO <sub>2</sub> (%)	> 99.8
مقدار رطوبت (%)	< 1/5

- سیلیکا رسوبی: این ماده که بعنوان فیلر تقویت کننده استفاده می‌شود، از شرکت آلمانی (Bayer) تهیه گردید. در جدول (2-۵) مشخصات سلیکا رسوبی مصرفی ارائه شده است.

جدول ۲-۵- مشخصات عمومی سلیکا رسوبی مورد مصرف

نام تجاری	Vulcasil S
SiO <sub>2</sub> (%)	≥ 90
Loss on drying (105 °C) (%)	4-7
Loss on ignition(%)	3-5
PH مقدار	5/5-7
BET surface area(m <sup>2</sup> /gr)	160200
دانسیته (gr/Cm <sup>3</sup> )	2

- دی کیومیل پراکسید (DCP): دی کیومیل پراکسید مورد استفاده از نوع خالص با درجه خلوص ۹۹٪ می‌باشد.

**جدول 2-6- مشخصات عمومی دی کیومیل پراکسید**

شکل ظاهری	- پرک های بلوری سفید شفاف
وزن ملکولی	270
( $T_{\frac{1}{2}} = 1\text{min}$ ) دمای نیمه عمر یک دقیقه	171°C
( $T_{\frac{1}{2}} = 10\text{hr}$ ) دمای نیمه عمر ده ساعت	117°C

- ۱۰۲- دی هیدروکسی - ۴۲ و ۴۲- تری متیل کینولین پلیمریزه شده ( TMQ ): این ماده جزء خانواده ضد تخریبها و پایدار کننده‌ها بشمار می‌آید. TMQ بعنوان یک آنتی اکسیدانت به آمیزه‌های لاستیکی اضافه می‌شود. این ماده از اکسیداسیون لاستیک در حین نگهداری و دماهای بالا جلوگیری می‌کند. TMQ مصرف شده در این تحقیق از کارگاه لاستیک پژوهشگاه پلیمر ایران تهیه گردید.

**جدول 2-7- مشخصات عمومی TMQ**

شکل ظاهری	پودر قهوه‌ای روشن با پرک های قهوه‌ای
دانسیته Kg/m³	1080
( °C ) نقطه نرم شوندگی	110-120

- دی اتیلن گلایکول ( DEG ): بعنوان یک هم عامل و فعال کننده در آمیزه‌های حاوی فیلرهای سیلیکاتی که با پخت پراکسیدی پخت می‌شوند، بکار می‌رود. دی اتیلن گلایکول مصرفی از نوع تجاری بوده و از پژوهشگاه پلیمر ایران تهیه گردید.

**جدول 2-8- مشخصات عمومی دی اتیلن گلایکول**

شکل ظاهری	مایع بی رنگ و بی بو
نقطه ذوب	°C-10
نقطه جوش	°C 244- 245
دانسیته نسبی	1/118

- وینیل ترسی ( 2- متوكسی اتوکسی ) سیلان<sup>۱</sup>: این ماده یک عامل اتصال ساز سیلانی می‌باشد که چسبندگی و اتصال بین فاز لاستیک و فاز فیلر را در آمیزه لاستیکی افزایش داده و سبب بهبود خواص مکانیکی قطعه می‌گردد. در این تحقیق عامل اتصال ساز سیلانی مناسب با کاربرد مورد نظر و مواد اولیه مصرفی انتخاب گردید. مشخصات عمومی این ماده در جدول ( 2-9 ) ارائه شده است.

**جدول 2-9- مشخصات عمومی عامل اتصال ساز سیلانی**

نام تجاری	Silquest A-172 Silane
-----------	-----------------------

شکل ظاهری	مایع بی رنگ
دانسیته (gr/Cm <sup>3</sup> )	1/035
نقطه جوش	°C 285
نقطه احتراق	°C 64

- اکسید روی (ZnO): در این تحقیق از اکسید روی تجاری موجود در کارگاه لاستیک پژوهشگاه پلیمر استفاده گردید. در اینجا از اکسید روی بعنوان فعال کننده در آمیزه‌های لاستیکی استفاده شده است.

### جدول 102- مشخصات عمومی اکسید روی

شکل ظاهری	پودر سفید رنگ
Kg/m <sup>3</sup> دانسیته	5570

## 2-2- تجهیزات لازم برای تهییه آلیاژ EPDM/PDMS

### 1-2-2 - دستگاه Haake plasticorder

این دستگاه مجهز که در پژوهشگاه پلیمر قرار دارد یک دستگاه چند منظوره است که می‌تواند هم به عنوان اکسترودر و هم به عنوان مخلوط کن داخلی مورد استفاده قرار بگیرد. قسمت مخلوط کن داخلی هک به دو نوع تقسیم می‌شود که هر کدام جداگانه بر روی دستگاه سوار می‌شوند. یک نوع آن دارای منبع حرارت دهی الکتریکی است و توسط المنت‌های حرارتی گرم می‌شود و نوع دیگر آن توسط گردش روغن داغ گرم می‌شود که معمولاً نوع اول را با خاطر توزیع حرارتی تیز برای لاستیکها و نوع دوم که توزیع حرارتی یکنواخت‌تری را ایجاد می‌کند، برای پلاستیک‌ها بکار می‌برند.

این دستگاه دارای قابلیت‌های زیر می‌باشد:

- تعیین برخی از مشخصات ترمو پلاستیک‌ها

- عمل اختلاط در مقیاس کوچک

- تعیین خصوصیات برشتگی<sup>1</sup> الاستومرهای قابل پخت

- اختلاط لاستیک‌ها در مقادیر کوچک

- اختلاط ناپیوسته

- بررسی تخریب پلیمرها

این مخلوط کن‌ها دارای سه نوع تیغه می‌باشند:

- 1 بنبوری

- 2 Cam

که هر کدام از این تیغه‌ها سرعت برشی خاصی را ایجاد کرده و در موارد خاصی بکار می‌روند. این دستگاه دارای سه ناحیه حرارتی می‌باشد و سرمایش آن توسط هوا انجام می‌شود. در نوع بنبوری دو نوع سیلندر 60cc و 300cc قابل استفاده می‌باشد. در تمامی حالتها این امکان وجود دارد که از تغییرات دما، فشار و گشتاور اعمال شده به روتورها حین اختلاط اطلاع کسب شود. در این تحقیق از روتور بنبوری و سیستم حرارت دهی نوع اول استفاده گردید.

## 2-2-2- غلطک آزمایشگاهی

در این تحقیق از غلطک موجود در کارگاه لاستیک پژوهشگاه پلیمر استفاده گردید. این غلطک مجهز به سیستم گرمایش و سرمایش با آب می‌باشد و از دو غلطک موازی هم که در دو جهت خلاف یکدیگر و با

سرعت‌های متفاوت می‌چرخند تشکیل شده است. فاصله بین دو غلطک با توجه به زمان اختلاط و حجم مواد بار زده شده بر روی دستگاه قابل تغییر است.

### 2-3-2- پرس آزمایشگاهی

دستگاه پرس استفاده شده برای تولید ورق‌های لاستیکی از آمیزه‌های مورد نظر برای انجام آزمونهای لازم بر روی آنها، ساخت شرکت Daventest بوده و در کارگاه لاستیک پژوهشگاه پلیمر قرار دارد. دمای صفحات این پرس تا  $280^{\circ}\text{C}$  قابل تنظیم است. ظرفیت آن 25 تن بوده و فشار لازم برای ایجاد چنین ظرفیتی توسط فشار با روغن تامین می‌شود.

### 2-4- آون

برای انجام عمل پخت تکمیلی<sup>۱</sup> نمونه‌ها و نیز آزمونهای تخریب حرارتی و پیرشدگی، از آون فن دار ساخت شرکت Heraeus واقع در پژوهشگاه نیرو استفاده گردید.

### 2-3- روش ساخت نمونه‌ها و تهیه آلیاژ EPDM/PDMS

#### 2-1-3- روش اختلاط

عمل اختلاط درصدهای مختلف EPDM با لاستیک سیلیکون که فهرست این مخلوها در جدول (11-2) آورده شده است. در مخلوط کن داخلی هک انجام شد

جدول 172- ترکیب درصدهای مختلف از مخلوط دو لاستیک EPDM و سیلیکون

با توجه به شرایط اختلاط بهینه ذکر شده در مقالات [36, 33, 1, 2] عمل اختلاط در مخلوط کن هک با حجم 300cc و ضریب پر شدگی 9/0، در دمای اولیه 120 درجه سانتیگراد و به مدت 5 دقیقه با سرعت روتور 100rpm انجام گردید. در تمامی مراحل اختلاط و برای همه نمونه‌ها شرایط اختلاط یکسان در نظر گرفته شد.

## 2-3-2- ولکانیزاسیون و تهیه نمونه‌های آزمایش

بعد از انجام عمل اختلاط، حداقل 24 ساعت به نمونه‌ها استراحت داده شد تا از نظر مورفولوژیکی و ساختاری به حالت پایدار برسند و تنש‌های ذخیره شده در خود در حین اختلاط را رها کنند. بعد از گذشت زمان فوق نمونه‌ها برای پخت آماده می‌باشند. عمل اختلاط ماده پخت DCP با آمیزها بر روی غلطک آزمایشگاهی انجام می‌شود. برای این منظور ابتدا دمای غلطک را به  $60^{\circ}\text{C}$  تا  $80^{\circ}\text{C}$  که نقطه ذوب DCP است رسانده و عمل غلطک کاری بر روی نمونه‌ها را به مدت چند دقیقه انجام می‌دهیم و سپس ماده پخت DCP را اضافه می‌کنیم و عمل اختلاط را به مدت 10-5 دقیقه انجام می‌دهیم. سپس با توجه به منحنی‌های رئومتر بدست آمده، نمونه‌ها را در قالب تهیه شیت با ضخامت 2 mm توسط پرس هیدرولیکی در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و به مدت 12 دقیقه با فشار  $150\text{Kgf/Cm}^2$  پخت می‌کنیم. بعد از عمل پخت، به منظور خارج سازی محصولات فرار ناشی از تخریب و تجزیه پراکسید و تکمیل عمل پخت که منجر به بهبود خواص الکتریکی، شیمیایی و مانایی فشاری در شرایط سرویس دهی دمای بالا می‌شود، نمونه‌ها را به مدت 3-4 ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$ ، پخت تکمیل می‌کنیم [37].

## 2-3-3- تعیین شرایط پخت و میزان عامل پخت

برای بررسی شرایط بهینه پخت نمونه‌ها، منحنی‌های رئومتری آنها توسط دستگاه رئومتر مونسانتو گرفته شد. منحنی‌های رئومتری بدست آمده از نمونه‌های I-A در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  و با پیش حرارت دهی 30 ثانیه و چارت موتور 24 دقیقه در شکل (1-2) ارائه شده است. همانگونه که از این منحنی‌ها مشخص است، سرعت پخت EPDM با عامل پخت DCP بسیار آهسته‌تر از سیلیکون می‌باشد و با افزایش درصد سیلیکون در نمونه‌ها، سرعت پخت مخلوط آنها افزایش می‌یابد. پارامترهای متنوعی از گرافهای رئومتر، شامل گشتاور مینیمم ( $T_{\min}$ )، گشتاور ماکزیمم ( $T_{\max}$ )، زمان لازم برای رسیدن به پخت٪ (t<sub>90</sub>) و زمانی که گشتاور 2 واحد بیشتر از مقدار مینیمم خود می‌شود (t<sub>2</sub>)، می‌توان بدست آورد.

شکل 1-2- منحنی‌های رئومتری بدست آمده از ترکیب درصدهای مختلف EPDM

سرعت پخت نیز با استفاده از معادله زیر قابل محاسبه است.

$$R = \frac{L_{\max} - L_{\min}}{(t_{90} - t_2)} \left( \frac{dNm}{\text{min}} \right)$$

یا

$$R = \frac{(100)}{(t_{90} - t_2)}$$

که در رابطه بالا و  $L_{\min}$  به ترتیب گشتاور ماکزیمم و مینیمم می‌باشند.

با توجه به اینکه لازم بود مقایسه‌ای بین خواص مخلوطهای مختلف A-I صورت گیرد، ترجیح داده شد

که سیستم پخت و میزان آن در تمام مخلوطها ثابت نگه داشته شود تا فقط اثر تغییر در میزان EPDM

صرفی که از ۲۰٪ تا ۸۰٪ وزنی تغییر می‌کرد، بررسی شده و خواص مخلوطهای مختلف دو لاستیک

EPDM و سیلیکون با هر کدام از خواص لاستیک‌های سیلیکون و EPDM به تنها‌ی مقایسه شوند.

به منظور تعیین میزان سیستم پخت مورد نیاز بدین ترتیب عمل گردید که ابتدا مقادیر ۱/۵ و ۲ و

۲/۵ ( Phr ) از DCP به هر کدام از لاستیک‌ها بطور جداگانه ( یعنی به ترکیب‌های I و A ) بر روی

غلطک اضافه گردید و از آنها گرافهای رئومتر گرفته شد.

این گرافها در اشکال ( ۲-۲ ) و ( ۳-۲ ) به ترتیب برای لاستیک سیلیکون و EPDM در مقادیر مختلف

یاد شده از DCP مشاهده می‌شوند.

شکل 2-2- منحنی‌های رئومتری لاستیک سیلیکون با درصدهای مختلف DCP

**شکل ۲-۳- منحنی‌های رئومتری EPDM با درصدهای مختلف DCP**

## 4-3-2- تهیه آلیاژ EPDM/PDMS فیلردار

بطور کلی برای افزودن فیلر به یک آلیاژ پلیمری و اختلاط آنها با یکدیگر سه روش مختلف پیشنهاد شده است: [ 38 ]

- 1 - روش اختلاط متداول: در این روش ابتدا پلیمرها در دستگاه مخلوط کن داخلی (بنبوری) با یکدیگر مخلوط شده و سپس فیلرهای مورد نظر به آنها اضافه می‌شوند.
- 2 - روش دیگر این است که ابتدا هر پلیمری بطور جداگانه با مقادیر مساوی از فیلر در بنبوری مخلوط شده و سپس مستریچهای<sup>۱</sup> بدست آمده از دو پلیمر با یکدیگر مخلوط می‌شوند.
- 3 - در این روش، ابتدا تمام فیلر با یکی از دو پلیمر در بنبوری و یا بر روی غلطک مخلوط می‌شود و سپس مستریچ بدست آمده، با پلیمر دوم مخلوط می‌گردد.

روشی که در این تحقیق برای اختلاط فیلرهای مختلف انتخابی (ATH، دوده سیلیسی و سیلیکا رسوبی) با پایه لاستیکی، انتخاب شده است، روش اختلاط متداول می‌باشد.

بدین ترتیب که ابتدا لاستیکهای سیلیکون و EPDM در داخل مخلوط کن هک با یکدیگر مخلوط شده و سپس فیلرها و سایر مواد افروزنی در دمای محیط بر روی غلطک به مخلوط بدست آمده اضافه شده‌اند. در انتهای دمای غلطک را تا  $70^{\circ}C$  بالا برد و عامل پخت را به آمیزه نهایی اضافه می‌کنیم.

در جدول (12-2) مشخصات آمیزه‌های تهیه شده حاوی فیلر، ارائه شده است. لازم به ذکر است که به تعدادی از نمونه‌ها نیز آنتی اکسیدانت TMQ زده شد که مشخصات آنها در جدول فوق الذکر آمده است. فرمولاسیونهای ارائه شده در جدول 12-2 بر اساس مطالعات انجام گرفته تهیه شده‌اند [ 52, 53, 54 ]

**جدول ۲-۱ - ترکیب آمیزه‌های مختلف از آلیاژ EPDM/PDMS فیلردار**

Mix No.	EPDM (Wt%)	Silicone (Wt%)	سیلیکا رسوبی (Phr)	ATH (Phr)	Silica fumed (Phr)	A-172(Phr) Coupling agent	DEG (Phr)	ZnO (Phr)	DCP (Phr)	TMQ (Phr)
J	50	50		50					1/5	
K	50	50	30			2/5	1/5		1/5	
L	50	50			30	2/5	1/5		1/5	
M	50	50		50	30	2/5	1/5	5	1/5	
N	50	50		70					1/5	
O	50	50							1/5	1/5
P	50	50	20	50		2/5	1/5		1/5	

به منظور بررسی رفتار پخت آمیزه‌های تهیه شده، از آنها منحنی رئومتر در دمای  $170^{\circ}C$  گرفته شده که در شکل (2-2) برای آمیزه‌های J-M ارائه شده است.

**شکل ۲-۲ - منحنی‌های رئومتر مربوط به آمیزه‌های J-M در دمای  $170^{\circ}C$**

با توجه به منحنی‌های رئومتر بدست آمده، نمونه‌هایی بصورت ورقهایی به ضخامت 2 میلی‌متر توسط قالبگیری فشاری توسط پرس هیدرولیک با فشار  $150\text{ Kg/Cm}^2$  به مدت 12 دقیقه تهیه شدند و سپس به مدت 3 ساعت در  $100^\circ\text{C}$  پخت تکمیلی گردیدند.

## 2-4-2- شرح آزمونها

### 2-4-2- بررسی خواص فیزیکی - مکانیکی

#### الف) آنالیز گرمایی مکانیکی - دینامیکی

مدل دستگاه بکار رفته ( DMTA Polymer Laboratory ) است.

این آزمون بر روی نمونه‌های سیلیکون و EPDM خالص و درصدهای ٪ 20، 50٪ و 80٪ انجام شد. در این آزمون از مد خمشی استفاده شده است. سرعت گرمادهی  $5^\circ\text{C/min}$  و اتمسفر آزمون هوا بوده است. از ورقهای 2 میلی‌متری تهیه شده، قطعاتی به ابعاد  $2 \times 1$  سانتی‌متر بریده شد.

#### ب) آنالیز کالریمتری روبشی - تفاصلی و آنالیز وزن سنجی حرارتی ( DSC و TGA )

مدل دستگاه بکار رفته polymer laboratory DSC, TGA می‌باشد.

این آزمون بر روی نمونه‌های با درصدهای ٪ 0، 20٪، 50٪، 80٪ و 100٪ EPDM پخت شده و نمونه‌های سیلیکون EPDM خام انجام شد. سرعت گرمادهی  $20^\circ\text{C/min}$  و اتمسفر محیط آزمون هوا بوده است.

#### ج) آزمون کشش

استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول در نقطه شکست هر یک از نمونه‌ها بر طبق استاندارد ASTM D 412 در دستگاه کشش Instron 6025 با سرعت  $500\text{ mm/min}$  بدست آمدند. از هر کدام از ورقهای 2 میلی‌متری، سه نمونه دمبلی شکل به ابعاد زیر بریده شدند و تحت آزمایش قرار گرفتند.

شکل 2-3- ابعاد دمبلهای تهیه شده برای آزمون کشش

د) سختی سنجی

سختی نمونه‌ها توسط دستگاه سختی سنج ساخت شرکت Zwick براساس استاندارد ASTM-D2240 بدست آمد. سه ورق 2 میلیمتری از هر کدام از نمونه‌ها بر روی هم قرار داده شدند و نمونه بدست آمده با 6 میلیمتر ضخامت تحت آزمون قرار گرفت.

#### 2-4-2- اندازه‌گیری زاویه تماس آب (Contact Angle)

برای اندازه‌گیری زاویه تماس آب از روش اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک استفاده شده است. این روش یک روش کلاسیک متداول برای اندازه‌گیری آبگریزی سطح می‌باشد. مطابق شکل (13-2)، در این روش یک قطره آب بر روی سطح مورد نظر قرار می‌دهیم و فرض می‌کنیم که زمان کافی برای به تعادل رسیدن میان قطره، آب و سطح جامد وجود داشته باشد و از لحظه ایستایی سیستم پایدار باشد. بنابراین می‌توان نوشت: [39]

$$\sum_{i=1}^n F_i = 0$$

با آنالیز نیروهای دخیل که کشش سطحی میان گاز و جامد ( $\gamma_{vs}$ )، آب و بخار آب و هوا ( $\gamma_{vl}$ )، آب و جامد ( $\gamma_{ls}$ ) و نیروی وزن قطره آب است می‌توان نوشت:

در جهت X

$$\begin{aligned} \sum F_i \cos \theta_i &= 0 \\ \Rightarrow L\gamma_{vs} \cos \pi + L\gamma_{vl} \cos \theta + L\gamma_{ls} \cos 0 + mg \cos \frac{3\pi}{2} &= 0 \\ \Rightarrow \gamma_{ls} &= \gamma_{vs} - \gamma_{vl} \cos \theta \quad (\because \theta \uparrow: \cos \theta \downarrow; \gamma_{ls} \uparrow) \\ &\text{~~~~~} \gamma\gamma\gamma\gamma\gamma\gamma\gamma\gamma \end{aligned}$$

شکل 2-4- نمایی از یک قطره آب قرار گرفته بر روی یک سطح جامد در حالت تعادل [40]

مشخص است که کشش سطحی میان مایع و جامد با مقدار  $\theta$  نسبت مستقیم دارد. هر چه زاویه تماس قطره آب حاده‌تر باشد، کشش سطحی میان آب و سطح کمتر بوده و اصطلاحاً آب دوست‌تر می‌باشد. همانگونه که در شکل (4-2) ملاحظه می‌شود، زاویه تشکیل شده توسط خط مماس و خط پایه قطره آب، زاویه تماس استاتیک  $\theta$  می‌باشد. برای زوایای  $\theta > 90^\circ$  آب گریز می‌باشد. این روش نسبتاً ساده می‌باشد و می‌تواند نتایج خوبی ارائه کند.

مدل دستگاه بکار رفته در این پروژه KRUSS K12 می‌باشد که در پژوهشگاه پلیمر ایران واقع است. برای اندازه‌گیری میزان آبگریزی نمونه‌ها، ابتدا نمونه‌ها را کاملاً تمیز می‌کنیم، سپس توسط دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک که نمایی از آن در شکل (5-2) مشاهده می‌شود، میزان آبگریزی اندازه‌گیری می‌شود.

شکل 2-5- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک

## 2-3-4- بررسی خواص الکتریکی

از آنجائیکه برای کاربردهای عایقی، نیاز به بررسی خواص الکتریکی نمونه‌ها داریم، لذا آزمونهای ولتاژ شکست، ضریب تلفات عایقی، ثابت دی الکتریک و مقاومت در برابر Tracking و Arc بر روی نمونه‌های تهیه شده، انجام گرفتند. این آزمونها در پژوهشگاه نیرو و پژوهشگاه صنعت نفت انجام شد.

### الف) آزمون ولتاژ شکست عایقی

هدف از انجام این آزمون، بدست آوردن حداقل قدرت تحمل عایقی می‌باشد. این آزمون بر اساس استاندارد JIS-C 2110-1975 [41] و توسط دستگاه ساخت شرکت Baur اتریش که نمایی از آن در شکل 2-6 ملاحظه می‌شود، برای اندازه‌گیری ولتاژ شکست عایق‌های جامد انجام شد.

برای انجام این آزمون به پنج نمونه عایقی به قطر 8 سانتیمتر و ضخامت حداقل 1 mm با سطوح صاف و تمیز نیاز می‌باشد. پس از برقرار ساختن شرایط استاندارد آزمون (شرایط محیطی، جنس الکترود و ...)، نمونه‌ها بین دو الکترود قرار داده می‌شوند و سپس با اعمال ولتاژ به الکترودها و افزایش تدریجی آن ولتاژ شکست توسط دستگاه ثبت می‌شود. ولتاژ شکست دی الکتریک، مقدار ولتاژی است که در آن اولین جرقه بین دو الکترود ظاهر می‌شود.

## شکل 2-6- دستگاه تعیین ولتاژ شکست عایقی

آزمایش‌های انجام شده بر روی عایق‌های جامد نشان داده است که شکست در این مواد به نوع ولتاژ (ضربه، متناوب و ...) و نیز علامت آن (مثبت و منفی) و عوامل دیگر نظیر مدت زمان اعمال ولتاژ و شکل الکتروودها و جنس عایق‌ها و همچنین درجه حرارت آنها بستگی دارد. با توجه به جنس عایق و نوع ولتاژ و مدت اعمال آن می‌توان سه حالت را برای شکست عایق‌های جامد ذکر کرد که عمدتاً بستگی به مدت اعمال ولتاژ تا لحظه وقوع شکست دارد [42]. در زیر در مورد دو حالت عمدۀ توضیحاتی ارائه می‌شود:

### 1- شکست الکتریکی داخلی:

شکست الکتریکی داخلی در مواردی که دامنه ولتاژ بسیار بالا باشد پیش می‌آید. مدت زمان لازم برای شکست در این مورد بسیار کوتاه است. دلیل این نوع شکست را وجود تعدادی الکترون آزاد در داخل عایق می‌دانند که در میدان الکتریکی انژژی لازم را کسب نموده و قادر خواهند بود که در برخورد با مولکول‌ها از آنها الکترون آزاد کنند. الکترون‌هایی که به این ترتیب بوجود آمده‌اند نیز می‌توانند به نوبه خود در این امر شرکت نموده و تعداد زیادتری الکترون آزاد بوجود بیاورند. الکترون‌ها به طرف آند حرکت کرده و یون‌ها بر جای خود باقی می‌مانند لذا یک میدان الکتریکی قوی‌تر در جلو کاتد به وجود می‌آید که به نوبه خود قادر به خروج الکترون از کاتد و نفوذ آن به درون عایق می‌شود. بدین ترتیب بهمن الکترونی پدید خواهد آمد که در نهایت منجر به شکست عایق می‌شود.

نظریه دیگر این است که بر اثر شدت میدان الکتریکی، الکترون‌ها قادر خواهند بود مولکولی را که به آن تعلق دارند ترک نموده و به این ترتیب عایق در میدان الکتریکی بسیار شدید تبدیل به هادی خواهد شد. مدت زمان لازم برای شکست الکتریکی فقط چند نانو ثانیه است و این مدت کوتاه، دلیل ذکر شده را

تایید می‌نماید. شدت میدان الکتریکی بسته به جنس عایق در این مدت کوتاه می‌تواند بیش از ۱ میلیون ولت بر هر سانتیمتر باشد. برای مثال ولتاژ شکست یک ورقه نازک میکا به ضخامت ۰/۱ میلیمتر به ۲ کیلو ولت می‌رسد و در این صورت شدت میدان الکتریکی که منجر به شکست عایق می‌گردد به ۲ میلیون ولت در هر سانتیمتر بالغ می‌شود. با افزایش ابعاد عایق، در درون آن نقاط ضعفی از نقطه نظر استقامت الکتریکی به وجود خواهد آمد. بدین معنی که در بعضی نقاط خواهی نخواهی ناخالصی‌هایی به وجود می‌آید و ولتاژ شکست را این نقاط ضعیف تعیین می‌کنند.

## ۲-شکست حرارتی عایق:

هر گاه عایق در یک میدان الکتریکی قرار گیرد، بر اثر اتلاف انرژی، در آن گرما تولید می‌شود. این اتلاف انرژی از یک طرف ناشی از قابلیت هدایت الکتریکی ناچیز عایق است و از طرف دیگر به علت ایجاد پلاریزاسیون در آن می‌باشد. همچنین اگر در داخل عایق جامد حباب گاز وجود داشته باشد، در داخل آن حباب تخلیه جزئی صورت می‌پذیرد که این تخلیه جزئی نیز به نوعه خود سبب ایجاد گرما می‌شود. عایقهای الکتریکی جامد معمولاً عایق حرارتی نیز بوده و لذا گرمای تولید شده در آنها به دشواری به خارج منتقل می‌گردد. به علاوه بر اثر گرما قابلیت هدایت الکتریکی عایقهای معمولاً افزایش یافته و ضربت تلفات عایقی آنها بزرگتر می‌گردد، و لذا گرمای بیشتری در درون عایق تولید خواهد شد. هر چه درجه حرارت عایق نسبت به محیط افزایش یابد مقدار گرمای بیشتری نیز از عایق به محیط منتقل خواهد شد. ولی ممکن است حالتی پیش بیاید که گرمای تولید شده در عایق بیش از مقدار گرمایی باشد که به خارج منتقل می‌گردد، در چنین حالتی درجه حرارت عایق افزایش یافته و احتمال دارد عایق بر اثر حرارت بسوزد و یا ضعف پیدا نماید. در اینصورت از نظر عایقی نیز دچار شکست شده و ولتاژ را تحمل نمی‌کند.

## ب) آزمون اندازه‌گیری ضریب تلفات عایقی

با قرار دادن ولتاژ متناوبی بر روی خازن بدون تلفاتی، اختلاف فاز بین شدت جریان و ولتاژ برابر ۹۰ درجه خواهد شد. بنابراین، تلفات توان الکتریکی نخواهیم داشت. اما چنین خازنهایی به تعداد محدود ساخته می‌شوند که به نام خازن معیار معروفند و برای اندازه‌گیری الکتریکی به کار گرفته می‌شوند. در کلیه خازنهای دیگر که در صنعت مورد استعمال دارند با قرار دادن ولتاژ بر روی جوش آنها، توان تلفاتی قابل ملاحظه‌ای پدید می‌آید که ناشی از محدود بودن مقاومت عایق و عبور جریانی حقیقی از آن می‌باشد. با تغییر اختلاف فاز از مقدار ۹۰ درجه به اندازه  $\delta$ ، شدت جریان عبوری از عایق به دو مولفه خازنی  $I_C$  و  $I_R$  اهمی یا حقیقی  $I_R$  تقسیم می‌شود، (شکل ۷-۲) نسبت بین مولفه حقیقی به مولفه خازنی جریان، معرف مقدار تلفات پدید آمده در عایق است که آن را با  $\frac{I_R}{I_C} \tg{\delta}$  نشان داده و ضریب تلفات مینامیم.

تلفات عایقی را می‌توان ناشی از مقاومت محدود عایق دانست که منشا تلفات حرارتی است و از جانبی دیگر ناشی از تغییرات و افزایش فرکانس است که تلفات دی الکتریک نام گرفته است.

شکل ۷-۲- مولفه خازنی و حقیقی

$$\tg{\delta} = \frac{I_R}{I_C}, I_R = I_C \tg{\delta} = uC \omega \tg{\delta}$$
$$P = \omega u^2 c \tg{\delta} \quad \text{تلفات عایقی}$$
$$P = \omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \tg{\delta} \cdot E^2$$

در روابط بالا،  $P$  چگالی حجمی تلفات،  $E$  شدت میدان الکتریکی،  $\omega$  فرکانس زاویه‌ای،  $C$  ظرفیت خازنی و  $u$  ولتاژ اعمالی می‌باشد.

همانطور که می‌دانیم پلاریزاسیون احتیاج به زمان دارد و اگر فرکانس خیلی زیاد باشد عمل پلاریزاسیون نمی‌تواند انجام شود و به بیان بهتر بعضی از انواع آن صورت می‌گیرند. بنابراین پرمیتیویتیه یا ضریب نفوذ دی الکتریک که بستگی به پلاریزاسیون دارد با فرکانس تغییر می‌کند. در فرکانسهای پایین ضریب دی الکتریک عایق با  $\varepsilon_r$  نمایش داده می‌شود. در این فرکانس همه انواع پلاریزاسیون انجام می‌شود. برای

فرکانس‌های بالا ضریب دی الکتریک را با  $\mu$  نمایش می‌دهند و فقط پلاریزاسیون الکترونی و اتمی انجام می‌شود. از آنجا که در یک ماده عایق چند نوع پلاریزاسیون وجود دارد، ممکن است چند ماکریم نیز در ضریب تلفات عایقی با تغییر فرکانس بوجود آید. و یا امکان دارد یک عایق از مخلوط چند ماده مختلف باشد که هر یک از آن مواد در فرکانس دیگری ماکریم داشته باشند لذا امکان وجود چند ماکریم برای ضریب تلفات عایقی بر حسب تغییرات فرکانس در یک محدوده نسبتاً کوچک فرکانس وجود دارد. ضریب تلفات عایقی و عدد دی الکتریک نیز با درجه حرارت تغییر می‌کند. قابلیت هدایت الکتریکی عایقها معمولاً با بالا رفتن حرارت افزایش می‌یابد و لذا تلفات حرارتی عایق نیز با بالا رفتن درجه و ثابت بودن شدت میدان بزرگتر می‌شود. لذا افزایش حرارت باعث افزایش تلفات دی الکتریک می‌گردد.

روش‌های اندازه‌گیری ضریب تلفات عایقی بستگی به فرکانس اندازه‌گیری دارد. تلفات عایقی نمونه‌های مختلف، بر اساس استاندارد IEC 61620 توسط دستگاه ساخت کمپانی Tettex سوئیس که در شکل 2-8) ملاحظه می‌شود، اندازه‌گیری شدند [43].

شکل 2-8- دستگاه تعیین ضریب تلفات عایقی، ظرفیت خازنی و ثابت دی الکتریک عایق‌های جامد

(ج) اندازه‌گیری ثابت دی الکتریک ( ضریب دی الکتریک )

با استفاده از ظرفیت خازنی بدست آمده از آزمایشات ولتاژ شکست و ضریب تلفات عایقی و با استفاده از فرمول زیر، ثابت دی الکتریک نمونه‌ها بدست آمد.

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d}$$

$$A = \pi \left( \frac{0.0495}{2} \right)^2$$

ضخامت عایق =  $d$   
 ظرفیت خازنی =  $C$  (pf)  
 $\epsilon_0 = 8.85 \text{ pf/m}$   
 ثابت دی الکتریک عایق =  $\epsilon_r$

#### (d) تعیین مقاومت در برابر Arc (Arc resistance)

این آزمایش به منظور بررسی عملکرد مواد عایقی که در کاربردهای ولتاژ بالا استفاده می‌شوند، بکار می‌رود. توسط این روش، مقاومت سطح پلیمر در برابر قوس الکتریکی در شرایط خشک و تمیز اندازه‌گیری می‌شود. این آزمون، یک روش اولیه برای تعیین و مقایسه مقاومت مواد عایقی مشابه به هنگام اعمال یک arc ولتاژ بالا و جریان پایین نزدیک به سطح عایق، می‌باشد. این آزمایش طبق استاندارد ASTM D495 توسط دستگاه ARCVIS ساخت شرکت ایتالیایی Ceast واقع در پژوهشگاه صنعت نفت، تحت ولتاژ ۱۹۵ ولت انجام گردید [44]. در این روش الکترودها با فاصله 4mm و تحت ولتاژ ذکر شده قرار گرفته و تا 7 فرکانس متغیر (فرکانس بتدریج افزایش می‌یابد) آزمایش انجام می‌گیرد. نمایی از این دستگاه در شکل 2-9 ارائه شده است.

شکل 2-9- نمایی از دستگاه اندازه‌گیری مقاومت در برابر arc

مقاومت در برابر arc بصورت کل زمان سپری شده از آزمون تا هنگامیکه شکست<sup>۱</sup> اتفاق افتد می باشد. شکست می تواند به شکل های متفاوتی بسته به نوع ماده ظاهر شود. عموماً شکست بصورت ایجاد یک مسیر هادی در طول دی الکتریک، ناپدید شدن arc در ماده و یک تغییر مشخص در صدای جرقه و یا حتی سوختن سطح نمونه تعریف می شود.

#### ه) تعیین مقاومت در برابر (Tracking resistance) Tracking

آزمون Tracking توانایی نسبی یک ماده عایق را در برابر عملکرد تخلیه های الکتریکی بر روی سطح در شرایطی مشابه شرایط سرویس دهی تحت تاثیر آلودگی، رطوبت و غیره برآورد می کند [60]. روش های مختلفی برای انجام این آزمون، بسته به ولتاژ اعمالی دستگاه وجود دارد [1 و 45]. در حقیقت این آزمون بعنوان مکمل آزمون مقاومت در برابر arc بکار می رود. در این تحقیق، از دستگاه Trackvis شرکت Ceast ایتالیا (شکل 10-2)، موجود در پژوهشگاه صنعت نفت و طبق استاندارد دستگاه، 53480 DIN و تحت ولتاژ 680 ولت (ماکزیمم ولتاژ دستگاه) استفاده گردید.

شکل 102- نمایی از دستگاه اندازه گیری مقاومت در برابر Tracking

در این روش الکترودها با فاصله 4mm از یکدیگر بر روی نمونه ها قرار گرفته و سپس ولتاژ ذکر شده بر روی نمونه ها اعمال گردید. در مدت زمان اعمال ولتاژ، محلول 0/1٪ کلرید آمونیوم بصورت قطره قطره با فاصله زمانی هر قطره 30 ثانیه بر روی نمونه ها ریخته می شود. برای بدست آوردن ولتاژ معینی که در پنجاه مین قطره، باعث بوجود آمدن حالت Track (یک مسیر هادی بوجود آمده بر اثر تخریب موضعی سطح ماده عایق) بر روی سطح نمونه ها می شود. آزمایش تا هفتاد مین قطره نیز ادامه پیدا کرد. در این روش اگر Track بر روی سطح بوجود آید، دستگاه اتصال کوتاه می کند.

## 4-4-2- بررسی ساختار مورفولوژی

برای مطالعه ساختمان شیمیایی نمونه‌ها از دستگاه طیف سنجی فروسرخ فوریر ( ATR-FTIR ) استفاده گردید. مدل دستگاه بکار رفته عبارتست از: FTIR Burker IFS48 به منظور بررسی مورفولوژی، عکس میکروسکوپ الکترونی ( SEM ) تهیه شد. مدل دستگاه بکار رفته Cambridge s-360 SEM است.

آماده سازی نمونه‌ها برای بررسی توسط SEM به دو روش انجام شد. در روش اول نمونه‌ها را در نیتروژن مایع شکستیم و سطح مقطع شکست را یک لایه نازک پوشش طلا دادیم و سطح مقطع را توسط SEM بررسی کردیم. در روش دوم، بعد از شکست نمونه‌ها در نیتروژن مایع، سطح مقطع شکست را توسط ترا اسمیم کسید (  $\text{OSO}_4$  ) لکه‌دار<sup>۱</sup> می‌کنیم و سپس آن را پوشش طلا داده، توسط SEM مطالعه می‌کنیم [ 46 و 13 ].

## 4-5- آزمون تورم

برای اندازه‌گیری کسر حجمی لاستیک در حالت متورم که می‌تواند معیاری برای مقایسه دانسیته اتصالات عرضی نمونه‌های آلیاژی باشد، از روش تورم نمونه‌ها در یک حلال خوب که در اینجا هگزان نرمال می‌باشد، استفاده گردید. برای این منظور نمونه‌ها تا رسیدن به حالت تورم تعادلی در حلال غوطه‌ور شدند.

کسر حجمی لاستیک در حالت متورم ( $V_r$ ) با استفاده از رابطه زیر بدست می‌آید [ 47 ] :

$$V_r = \frac{(D - FT)\rho_r^{-1}}{(D - FT)\rho_r + A_0\rho_s^{-1}}$$

که در رابطه بالا،  $T$  وزن نمونه،  $F$  کسر وزنی کامپاند حل نشده،  $A_0$  وزن حلال جذب شده در طی آزمایش،  $D$  وزن نمونه‌ای که حلال آنها تبخیر شده و  $\rho_r$  و  $\rho_s$  دانسیته لاستیک و حلال می‌باشند. برای بدست آوردن  $D$ ، نمونه‌ها در آون خلاء در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت 24 ساعت خشک شدند.

## 4-6- بررسی خواص پیرش‌گی

### الف) پیرش‌گی در دمای بالا

برای بررسی کارکرد طولانی مدت نمونه‌ها در شرایط محیطی، از آزمونهای پیرش‌گی تسربی شده در دمای بالا ( دمایی که سبب تخریب شدید ماده اولیه نشود و متناسب با دمای محیط کارکرد باشد ) استفاده می‌شود. این آزمون بر اساس استاندارد ASTM D 573 برای پیرش‌گی تسربی شده لاستیک‌ها و با استفاده از یک آون فن دار ساخت شرکت Heraeus انجام گرفت. دمای آزمون پیرش‌گی  $100^\circ\text{C}$  و مدت زمان آزمون‌ها 4 و 7 روز انتخاب گردید [ 48 ].

در این آزمایش نمونه‌ها بصورت دمبلی شکل و مستطیل شکل، به ترتیب برای آزمون‌های کشش و الکتریکی تهیه شدند و در آون هوای گرم آویزان شدند.

## ب) آزمون پرتو فرابنفش (UV)

از آنجاییکه نحوه عملکرد نمونههای تهیه شده در این پروژه، تحت نور خورشید از اهمیت ویژهای برخوردار است، برای بررسی اثر نور خورشید، بر روی نمونهها، آزمون UV انجام گرفت. برای انجام این آزمون از محفظه UV واقع در پژوهشگاه نیرو با نام Sollar Box مدل 3000E ساخت شرکت Erichsen استفاده گردید. این دستگاه توانایی تابش اشعه فرابنفش در گستره 280 تا 400 نانومتر و توان متغیر حداقل 1000 وات را دارد و می‌تواند دما و رطوبت نسبی محیط را کنترل کند. این آزمون بر اساس استانداردهای ISO 4665-3 و ISO 4665-2 انجام گرفت. طول موج نور انتخابی برابر با 290 نانومتر (که برابر با طول موج نور طبیعی خورشید است) می‌باشد و شدت تابش نیز  $250\text{W/m}^2$  انتخاب گردید. رطوبت نسبی محفظه UV برابر با٪ 20 و دمای محفظه بین  $40-50^\circ\text{C}$  متغیر بود. مدت زمان کل آزمون، 500 ساعت انتخاب گردید.

## 2-4-7- بررسی خواص رئولوژیکی

رئومتر مویین یکی از متداولترین دستگاههای مطالعه رفتار رئولوژی پلیمرهای مذاب می‌باشد. در این پروژه بدین منظور از دستگاه رئومتر مویین ساخت شرکت Instron مدل 3211 در پژوهشگاه پلیمر ایران استفاده شده است. رئومتر مویین شامل یک لوله مویین کوچک است که مذاب پلیمر بوسیله یک پیستون با اعمال فشار با سرعت ثابت از میان دای بیرون رانده می‌شود [49].

میزان نیروی لازم جهت خروج مواد از دای توسط دستگاه ثبت می‌شود. با یک محاسبه ساده می‌توان تنش برشی را از افت فشار حاصل از عبور مایع از یک لوله مویین بدست آورد، اما سرعت برش به شدت جریان وابسته است. در رئومتر مویین میزان افت فشار از اندازه‌گیری مقدار نیروی وارد شده به پیستون بدست می‌آید [50].

برای بررسی خواص رئولوژیکی نمونهها از دای با نسبت طول به قطر برابر با 40 (L/D=40)، قطر لوله

مویین برابر با ۰/۰۵ و طول آن برابر با ۲ می باشد)، استفاده گردید و سرعت پیستون نیز در طول آزمون برابر با ۰/۰۶، ۰/۰۲، ۰/۰۶، ۰/۰۲ و ۰/۰۶ Cm/min بوده است [ ۵۱ ]. دمای هر یک از آزمونها برابر با ۱۴۰°C انتخاب گردید قطر محفظه<sup>۱</sup> نیز در این مدل رئومتر برابر با ۹/۵۲۵mm می باشد.

#### ۱-۷-۴-۲- اندازه‌گیری گرانروی ظاهري [ ۵۱ ]

##### الف) تنش برشی روی دیواره

محاسبه نشان می دهد که تنش برشی ( $\tau$  )، با فاصله از خط مرکزی لوله مویین (  $r$  )، بصورت خطی افزایش می یابد و از معادله زیر قابل احتساب است:

$$\tau = \frac{\Delta P}{2l_c} \cdot r \quad (1)$$

که در آن  $\Delta P$  افت فشار در طول لوله مویین (  $l_c$  ) است. بنابراین تنش برشی روی دیواره عبارت خواهد بود از:

$$\tau_w = \frac{\Delta P}{4} \cdot \frac{d_c}{l_c} \quad (2)$$

در این معادل  $d_c$  قطر لوله مویین است. نیروی  $F$  بوسيله مذاب پلیمر روی پیستون اعمال می شود که مقدار اين نيرو برابر است با:

$$F = A_p \cdot \Delta P \quad (3)$$

در اين معادله  $A_p$  سطح مقطع پیستون است. با جايگزيني معادله ( ۳ ) در معادله ( ۲ ) تنش برشی روی دیواره بدست می آيد:

$$\tau_w = \frac{F}{4A_p(l_c/d_c)} \quad (4)$$

##### ب) سرعت برشی روی دیواره

برای مایعات نیوتینی، پروفیل سرعت سهمی است بنابراین  $\dot{\gamma}$  ( سرعت برشی ) روی دیواره عبارتست از:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{8V}{dc} \quad (5)$$

$V$  سرعت متوسط عبور جريان مایع از لوله مویین است. سرعت متوسط مطابق معادله ( ۶ ) از سرعت پیستون (  $V_{XH}$  ) و نسبت قطر محفظه (  $d_b$  ) به قطر لوله مویین (  $d_c$  ) بدست می آيد:

$$V = \frac{V_{XH}}{60} \left( \frac{d_b}{d_c} \right)^2 \quad (6)$$

که در آن سرعت پیستون بر حسب  $Cm/min$  یا  $in/min$  و قطرها بر حسب  $Cm$  یا  $in$  بیان می‌شود. با قرار دادن مقدار  $V$  در معادله بالا، سرعت برشی بر حسب معکوس ثانیه بدست می‌آید:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2}{15} V_{xH} \frac{d_b^2}{d_c^3} \quad (7)$$

این معادله سرعت برش سیالات نیوتونی را نشان می‌دهد. با توجه به معادلات ۴ و ۷، می‌توان گرانروی ظاهری ( $\eta_a$ ) را از معادله زیر بدست آورد:

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (8)$$

در صورتی که سیال غیر نیوتونی باشد، پروفیل سرعت بسته به میزان رفتار غیر نیوتونی مایع از حالت سهمی خود منحرف می‌شود. این بدان معنی است که سرعت برشی روی دیواره برای این گونه سیالات با آنچه که قبلاً بیان شد، متفاوت است. مقدار  $\frac{8V}{d_c}$  اغلب سرعت برشی ظاهری نامیده می‌شود. مقدار واقعی آن با تصحیح رابینوویچ (Rabinowich) بصورت زیر در می‌آید:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{3n+1}{4n} \cdot \frac{8V}{d_c} \quad (9)$$

$$n = \frac{d \ln \tau_w}{d \ln \left( \frac{8V}{d_c} \right)} \quad (10)$$

مقدار  $n$ ، شیب منحنی نمودار  $\ln(\frac{8V}{d_c})$  بر حسب  $\ln \tau_w$  است. بنابراین سرعت برشی روی دیواره برای سیال غیرنیوتونی بصورت زیر خواهد بود:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{2}{15} \left( \frac{3n+1}{4n} \right) V_{xH} \left( \frac{d_b^2}{d_c^3} \right) \quad (11)$$

گرانروی ظاهری سیال،  $\eta_a$ . از همان معادله قبلی و با  $\dot{\gamma}_w$  تصحیح شده محاسبه می‌گردد.

فصل سوم

نتائج و بحث

### ۱-۳-اختلاط

منحنی‌های اختلاط بدست آمده از مخلوطهای با ترکیب درصدهای مختلف سیلیکون و EPDM در مخلوط کن هک برای بررسی تغییرات دما و گشتاور اختلاط با زمان در اشکال (۱-۳) الی (۹-۳) ارائه شده است. از آنجاییکه گشتاور اختلاط بطور مستقیم وابسته به ویسکوزیته پیچیده داخل محفظه اختلاط می‌باشد، بنابراین نسبت گشتاور بازتاب نسبت ویسکوزیته اجزاء در این محیط فرآیند می‌باشد [48]. لذا برای بررسی نسبت ویسکوزیته لاستیک‌های سیلیکون و EPDM، منحنی تغییرات گشتاور و دمای آنها با زمان، بطور خالص تحت شرایط اختلاط تهیه گردید. (اشکال ۱-۳ و ۲-۳).

شکل ۱-۳- منحنی هک سیلیکون خالص تحت شرایط اختلاط

شکل ۲-۳- منحنی هک EPDM خالص تحت شرایط اختلاط

همانگونه که از شکل (۱-۳)، منحنی هک سیلیکون خالص مشاهده می‌شود، تغییرات دما و گشتاور با زمان نسبت به منحنی مربوط به EPDM (شکل ۲-۳) کمتر می‌باشد، بگونه‌ای که گشتاور سیلیکون در

و گشتاور EPDM در  $30^{\circ}\text{C}$  ثابت می‌شوند. در ضمن دما نیز برای EPDM تا  $140^{\circ}\text{C}$  افزایش یافته است، این در حالی است که دمای سیلیکون در  $120^{\circ}\text{C}$  ثابت مانده و افزایش نیافته است. این مشاهدات نشان دهنده ویسکوزیتیه کمتر لاستیک سیلیکون در قیاس با EPDM تحت شرایط اختلاط یکسان و نیز تغییرات کمتر گشتاور با دما برای سیلیکون خالص می‌باشد. با افزایش درصد EPDM در مخلوط، گشتاور اختلاط و نیز دمای اختلاط افزایش می‌باید (اشکال ۳-۳ الی ۹-۳) و این در حالی است که نوع EPDM اولیه به گونه‌ای انتخاب شده که ویسکوزیتیه‌ای قابل قیاس با ویسکوزیتیه سیلیکون داشته باشد زیرا که اختلاط مذاب زمانی بیشترین کارایی را دارد که ویسکوزیتیه‌های فازها بهم نزدیک باشند. در حقیقت یکسان بودن ویسکوزیتیه‌های دو فاز در حین اختلاط، انتقال تنش‌های اختلاط بین دو فاز را ماقریزم می‌کند، در حالی که افزایش ویسکوزیتیه، در یک سرعت اختلاط، تنش‌های بالاتری ایجاد می‌کند [48].

با افزایش میزان EPDM در مخلوط با توجه به ویسکوزیتیه بالاتر آن نسبت به سیلیکون، گشتاور و دما افزایش می‌باید و این افزایش در درصدهای بالاتر EPDM که در این ترکیب درصدها فاز پیوسته را تشکیل می‌دهد، پراکنش و توزیع سیلیکون با ویسکوزیتیه کمتر، مشکل‌تر شده و در نتیجه گشتاور و دمای اختلاط بشدت افزایش می‌باید.





## 2-3- رفتار پخت

با توجه به بخش 3-3- رفتار پخت مخلوطهای متفاوت در دمای  $170^{\circ}C$  بدست آمده از منحنی‌های رئومتر در جدول (1-3) ارائه شده است.

جدول 1-3 - رفتار پخت مخلوطهای مختلف در دمای  $170^{\circ}C$

Mix No.	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Time for 2 units Torque rise, $t_2$ (min)	1.4	0.9	0.9	1.3	1	0.6	0.5	0.4	0.3
Time for %90 torque rise, $t_{90}$ (min)	9.2	8.6	8.6	8.6	8	6.4	5.4	4.2	1.6
Cure rate, $R = \frac{100}{(t_{90} - t_2)}$ (min <sup>-1</sup> )	12.8	12.98	12.98	13.7	14.28	17.24	20.41	26.31	76.92

همانگونه که از این جدول ملاحظه می‌شود، EPDM خالص کمترین و سیلیکون خالص بیشترین سرعت پخت را دارند و در بقیه ترکیب درصدها نیز با افزایش میزان سیلیکون، سرعت پخت افزایش می‌یابد.

در جدول (2-3) نیز پارامترهای بدست آمده از گراف‌های رئومتر آمیزه‌های لاستیک سیلیکون و EPDM با مقادیر مختلف DCP ارائه شده است.

جدول 2-3- ترکیب درصد و رفتار پخت سیلیکون و EPDM با مقادیر مختلف DCP

MIX NO.	J	K	L	M	N	O	P	Q
EPDM(part)	100	100	100	100	—	—	—	—
Silicone(part)	—	—	—	—	100	100	100	100
DCP(phr)	1	1.5	2	2.5	1	1.5	2	2.5
Time for 2 units TORQUE RISE $T_2$ (MIN)	1.7	1.4	1.4	1.4	0.5	0.3	0.3	0.3

<b>TIME FOR %90</b>	10	9.2	8.6	8.5	1.8	1.6	1.6	1.6
<b>TORQUE</b>								
Rise, $t_{90}$ (min)								
Cure rate, $R = \frac{100}{(t_{90} - t_2)}$ (min <sup>-1</sup> )	12	12.8	13.8	14.1	76.9	76.9	76.9	76.9

همانگونه که ملاحظه می‌شود، برای لاستیک سیلیکون با افزایش مقدار DCP، سرعت پخت ثابت باقی می‌ماند، حال آنکه برای لاستیک EPDM، با افزایش مقدار DCP، سرعت پخت نیز افزایش می‌یابد. در حقیقت میزان متداول DCP مصرفی در لاستیک سیلیکون معمولاً بین ۰/۷ الی ۱ پارت می‌باشد و با افزایش میزان DCP، دانسیته اتصالات عرضی در سیلیکون تقریباً ثابت باقی می‌ماند [22]. از طرف دیگر مقدار DCP مورد نیاز لاستیک EPDM بخاطر سرعت پخت پایین آن، در مقایسه با لاستیک سیلیکون، بالاتر بوده و با افزایش میزان DCP، سرعت پخت پراکسیدی EPDM نیز افزایش می‌یابد.

بنابراین با توجه به اینکه کاربرد مقادیر بالای DCP در لاستیک سیلیکون منجر به کاهش خواص آن می‌شود و از طرف دیگر مقادیر کم آن نیز قادر به پخت فاز لاستیک EPDM در مخلوط این دو لاستیک نمی‌باشد، (تفاوت در سرعتهای پخت دو جزء، می‌تواند سبب نفوذ تدریجی ماده پخت به فاز سیلیکون شود، که این امر سبب پخت ناقص مخلوط دو لاستیک و نتیجتاً ایجاد دامنه‌های فازی ناپایدار برای EPDM می‌گردد [1]). مقدار متوسطی از DCP برابر با ۱/۵ پارت برای پخت در صدهای مختلف مخلوط این دو لاستیک انتخاب شد.

### 3-3- نتایج آنالیز گرمایی مکانیکی-دینامیکی و DSC

منحنی‌های DMTA مربوط به سیلیکون و EPDM خالص در اشکال ۱۰-۳ و ۱۱-۳ ارائه شده است. در منحنی سیلیکون یک پیک پهن در دمای حدوداً ۵۰°C و یک پیک در دمای ۲۸°C مشاهده می‌شود. با توجه به پیک‌های بدست آمده از آنالیز DSC سیلیکون خالص که در شکل ۱۲-۳ ملاحظه می‌شود، مشخص می‌گردد که سیلیکون خالص یک پیک مربوط به Tg در دمای ۱۲۱°C، یک پیک مربوط به کربستالیزاسیون در ۹۰-۴۶°C و یک پیک ذوب کربستالی در ۳۸-۷۳°C نشان می‌دهد. در نتیجه پیک ظاهر شده در دمای ۲۸°C در آنالیز DMTA مربوط به ذوب کربستالی و پیک پهن در دمای حدودی ۵۰°C نشان دهنده کربستالیزاسیون سیلیکون می‌باشد. این امر در تعدادی از مراجع

نیز تایید شده است [56,57].

در منحنی DMTA مربوط به EPDM فقط یک افت مدول و یک پیک اتلافی در دمای  $-28^{\circ}C$  ملاحظه می‌شود که نشان دهنده دمای  $T_g$  آن می‌باشد، این امر توسط پیک DSC آن نیز تایید می‌شود (شکل 13-3).

شکل 103- منحنی DMTA لاستیک سیلیکون خالص

شکل 113- منحنی DMTA لاستیک EPDM خالص

شكل 123- منحنی DSC سیلیکون خالص

### شکل 13-3- منحنی EPDM، DSC خالص

همانگونه که ملاحظه می‌شود، دمای‌های انتقال شیشه‌ای بدست آمده از آنالیز دینامیکی بیشتر از نتایج بدست آمده از آنالیز DSC می‌باشد. در تعدادی از مراجع نیز نشان داده شده است که دمای انتقال شیشه‌ای یک پلیمر با توجه به روش اندازه‌گیری و تاریخچه حرارتی آن می‌تواند از روشی به روش دیگر در حدود  $10\text{--}20^{\circ}\text{C}$  متفاوت باشد [58,56].

نتایج آنالیز DMTA ترکیب درصدهای حاوی ۵۰٪، ۲۰٪ و ۸۰٪ EPDM در اشکال ۱۴-۳ و ۱۶-۳ ارائه شده است. همچنین در منحنی‌های  $\tan\delta$ -دما و مدول-دما این نمونه‌ها نیز بصورت مقایسه‌ای در اشکال ۱۷-۳ و ۱۸-۳ مشاهده می‌شوند. همانگونه که از منحنی‌ها مشخص است، مخلوط‌های سیلیکون و EPDM، دو پیک  $\tan\delta$  (البته بجز نمونه حاوی ۸۰٪ EPDM) نشان می‌دهند. پیک دمای پایین مربوط به سیلیکون است و خیلی خوب مشخص نیست. پیک دیگر که در دمای بالاتر ظاهر می‌شود و بوضوح قابل ملاحظه است، توسط دمای انتقال شیشه‌ای EPDM و ذوب کریستالی سیلیکون ایجاد شده است. بنابراین با توجه به این نتایج و مباحثت مطرح شده، می‌توان گفت که این دو لاستیک امتزاج‌ناپذیر می‌باشند. همانگونه که در شکل ۱۷-۳ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار EPDM در مخلوط، مقدار پیک  $\tan\delta$  نیز افزایش می‌یابد.

شکل 14-3- منحنی DMTA، نمونه حاوی ۲۰٪ EPDM

شکل 3-15- منحنی DMTA، نمونه حاوی EPDM 50%

شکل 3-16- منحنی DMTA، نمونه حاوی EPDM 80%

شکل 3-17- اثر ترکیب درصد بر روی  $\tan\delta$

### شکل ۳-۱۸-اثر ترکیب درصد بر روی مدول ذخیره

با توجه به شکل ۳-۱۸ نیز ملاحظه می‌شود که مدول ذخیره EPDM در ناحیه شیشه‌ای کمتر از سیلیکون و مخلوط آن دو می‌باشد. در دمای محیط و بالاتر نیز، مدول ذخیره با افزایش مقدار EPDM کاهش می‌باید.

### ۳-۴-زاویه تماس قطره آب

نتایج گرفته شده از آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیک نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف در جدول (۳-۳) ارائه شده است.

همانگونه که از این نتایج مشخص است، هر دو لاستیک سیلیکون و EPDM آبگریز می‌باشند، اما با توجه به بزرگتر بودن زاویه تماس سیلیکون نسبت به EPDM، آبگریزی آن بیشتر می‌باشد. با افزودن مقادیر مختلف EPDM به لاستیک سیلیکون، ابتدا زاویه تماس کاهش می‌یابد که این امر مربوط به کمتر بودن زاویه تماس EPDM نسبت به سیلیکون است. اما با افزایش تدریجی مقدار EPDM مشاهده می‌شود که نه تنها زاویه تماس به کاهش خود ادامه نمی‌دهد، بلکه به تدریج افزایش نیز می‌یابد تا جائیکه در ترکیب درصدهای ۷۰٪ و ۸۰٪ EPDM، زاویه تماس مخلوط، به محدوده زاویه تماس سیلیکون خالص می‌رسد.

آبگریزی هر ماده‌ای نه تنها به ترکیب شیمیایی سطح و طبیعت آن بستگی دارد، بلکه به مورفولوژی و پستی و بلندی‌های سطح نیز وابسته است، بدین ترتیب که با افزایش ناهمواری و غیرهموژن شدن ساختار سطحی یک ماده آبگریز، آبگریزی آن افزایش می‌یابد، بنابراین در این نمونه‌ها نیز، علت افزایش زوایای تماس، از ترکیب درصدهای تقریباً ۵۰٪ الی ۷۰٪ EPDM را می‌توان به غیرهموژن شدن هرچه بیشتر ساختار سطحی این مخلوطها بر اثر افزایش مقدار EPDM و تخلخل بیشتر سطح و مشارکت حبابهای هوایی هیدروفوب مربوط دانست. از طرف دیگر در درصدهای بالای EPDM، هنگامیکه فاز پیوسته را تشکیل می‌دهد، بعلت ناسازگاری دو فاز و تحرک ملکول‌های سیلیکون، این امکان وجود دارد که زنجیرهای با جرم ملکولی کم (LMW) سیلیکون که فاز دیسپرس می‌باشد به سمت سطح مهاجرت کنند و بدین ترتیب آبگریزی سطح و در نتیجه زاویه تماس افزایش یابد. این مساله در طیف

66,6 $\ddot{\Phi}$ .9-3 و ATR-FTIR گرفته شده از نمونه حاوی 70٪ EPDM نیز مشاهده شده است (بخش ۱.۶۴).

در جدول ۳-۴ نیز اثر افزایش مقدار مختلف تعدادی از فیلرهای مصرفی بر روی خواص آبگریزی نمونه حاوی 50٪ EPDM بررسی شده است.

**جدول ۳-۳- تغییرات زوایای تماس استاتیک با ترکیب درصد EPDM**

نمونه $\theta^\circ$	سیلیکون خالص	% 20 EPDM	% 30 EPDM	% 40 EPDM	% 50 EPDM	% 60 EPDM	% 70 EPDM	% 80 EPDM	EPDM خالص
مینیمم	1078	1034	1042	1049	106	1069	109	109	1004
ماکریمم	1082	1057	1055	1057	1065	1078	1095	1096	1015
میانگین	108	1045	1052	1054	1062	1074	1092	1092	1008

**جدول ۳-۴- تغییرات زوایای تماس استاتیک با افزودن فیلرهای مختلف**

نوع فیلر $\theta^\circ$	ATH 50(phr)	ATH 70(phr)	Vulcasil s 30(phr)	Aerosil 30(phr)	ATH+Vulcasil s	ATH+Aerosil	بدون فیلر
میانگین زاویه تماس	10412	968	976	88	958	89	1062

لازم به ذکر است که در این آزمون، خطاهای ناشی از اپراتور و نوع آزمایش نیز باید در نظر گرفته شوند. با توجه به جدول ۳-۴، همانگونه که انتظار می‌رود با افزودن فیلر زوایای تماس کاهش می‌یابند و با افزایش میزان فیلر مصرفی، کاهش زوایای تماس استاتیک بیشتر می‌شود. بسته به نوع فیلر و میزان طبیعت آبدوستی آن، میزان کاهش در زاویه تماس متفاوت است. همانگونه که ملاحظه می‌شود این کاهش برای فیلر سیلیکا بیشتر از هیدروکسید آلمینیوم می‌باشد.

### 3-5- نتایج آزمون رئومتر کاپیلاری (خواص رئولوژیکی)

برای بررسی رفتار رئولوژیکی مخلوط این دو لاستیک، نمونه‌های سیلیکون و EPDM خالص و نیز نمونه‌های حاوی درصدهای 50, 30 و 70 درصد EPDM در دمای 140°C تحت این آزمون قرار گرفتند. با توجه به روابط ارائه شده در بخش 7-4-2، محاسبات لازم انجام شدند و نتایج بدست آمده بصورت منحنی‌های ویسکوزیته ظاهری بر حسب سرعت برشی در شکل 19-3 بصورت مقایسه‌ای ارائه شده‌اند.

شکل 19-3- تغییرات ویسکوزیته ظاهری با سرعت برشی برای آمیزه‌های با ترکیب درصدهای مختلف همانگونه که از این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش سرعت برشی، ویسکوزیته ظاهری برای تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد و تغییرات ویسکوزیته با سرعت برشی برای نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف EPDM مابین منحنی‌های مربوط به سیلیکون و EPDM خالص قرار می‌گیرد. بگونه‌ای که با افزایش مقدار EPDM، افت ویسکوزیته با سرعت برشی کمتر می‌شود. البته این تغییر بسیار نامحسوس است و منحنی‌های نمونه‌های مختلف نزدیک بهم می‌باشند.

### 3-6- نتایج آزمونهای الکتریکی

برای تعیین مشخصات الکتریکی نمونه‌ها، آزمونهای اندازه‌گیری ولتاژ شکست عایقی، ضریب تلفات عایقی، ثابت دی الکتریک و نیز آزمونهای اندازه‌گیری مقاومت نمونه‌ها در برابر Tracking و Arc انجام گرفت.

در اشکال 20-3 الی 22 نتایج بدست آمده از سه آزمون اول الکتریکی بر روی نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف EPDM ارائه شده است.

شکل 20-3 تغییرات ولتاژ شکست عایقی با ترکیب درصد EPDM

شکل 21-3 تغییرات ضریب تلفات عایقی با ترکیب درصد EPDM

همانگونه که از این منحنی‌ها ملاحظه می‌شود، EPDM خالص دارای بیشترین ولتاژ شکست عایقی و ضریب تلفات عایقی و کمترین ثابت دی الکتریک می‌باشد و مقادیر این سه خاصیت الکتریکی برای نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف، بین مقادیر سیلیکون و EPDM خالص متغیر است و از قانون مخلوط‌ها پیروی می‌کند.

شکل ۳-۲۲ تغییرات ثابت دی الکتریک با ترکیب درصد EPDM

نتایج آزمون مقاومت در برابر Arc نمونه‌ها نیز در جدول ۳-۵ ارائه شده است، همانگونه که مشاهده می‌شود مقاومت در برابر Arc نمونه EPDM خالص پایین‌تر از سیلیکون می‌باشد. از طرفی مقاومت در برابر Arc نقاط مختلف نمونه‌های حاوی درصدهای ۳۰ و ۵۰ EPDM بسیار متغیر و در تعدادی از نقاط بسیار پایین می‌باشد. علت این امر می‌تواند بواسطه وجود فصل مشترک بین دو فاز باشد. بدین ترتیب مقاومت در فصل مشترک دو فاز کاهش می‌یابد. این نقیصه توسط افزایش فیلر مرتفع شده است.

جدول ۳-۵- نتایج آزمون مقاومت در برابر Arc

نمونه	Are resistance	Ave.
سیلیکون	256-281-304-279	280
EPDM	150-127-110-127	128
EPDM٪30	134-126-14-10-125-127-6	_____
EPDM٪50	127-39-10-5-6	_____

آزمون مقاومت در برابر Tracking نمونه‌ها نیز که توسط دستگاه موجود در پژوهشگاه صنعت نفت انجام شدد و با توجه به محدودیت اعمال ولتاژ دستگاه که ماکریم ولتاژی در حدود ۶۸۰ ولت را تامین می‌کند، تا این محدوده ولتاژ هیچگونه تخریب و Track سطحی بر روی هیچکدام از نمونه‌ها مشاهده نشد. البته لازم به ذکر است که برای چنین نمونه‌هایی و برای مصارف ولتاژ بالا و فشار قوی ولتاژهای بسیار بالاتری در حدود کیلوولت باید اعمال شوند و تحت آن شرایط است که می‌توان نتایج قابل اطمینان و مفید و کاربردی بدست آورد.

اثر افزایش فیلرهای مختلف با مقادیر مختلف نیز بر روی خواص الکتریکی نمونه حاوی٪50 EPDM در جدول ۳-۶ ارائه شده است. در ضمن با توجه به این جدول ملاحظه می‌شود که افزایش آنتی

اکسیدانت TMQ خواص الکتریکی نمونه را تغییر نداده است.

همانگونه که از جدول 3-6 مشاهده می‌شود، بطور کلی می‌توان گفت که با افزایش فیلر، ثابت دی الکتریک افزایش، ضریب تلفات عایقی افزایش و ولتاژ شکست کاهش می‌یابد. علت افزایش ثابت دی الکتریک و ضریب تلفات عایقی با افزایش فیلر را می‌توان به پلاریزاسیون بین مرزی که در بخش 1-9-1-1-1-1 بحث شده است مربوط دانست. بدین ترتیب، هنگامیکه یک ماده دی الکتریک از دو یا چند فاز تشکیل شده است، در فصل مشترک‌های ماکروسکوپی بخاطر تفاوت در ثوابت دی الکتریک و هدایت مواد در فصل مشترک، بارهای خازنی ایجاد می‌شود. این تجمع بارها سپس منجر به انحراف میدان و اتلاف دی الکتریک می‌شود [28].

**جدول 3-6- اثر افزایش فیلر بر روی خواص الکتریکی نمونه حاوی ۵۰٪ EPDM و مقایسه آن با سیلیکون و خالص**

آزمون الکتریکی نوع نمونه	ثبت دی الکتریک	ضریب تلفات عایقی	ولتاژ شکست عایقی (KV/mm)	مقاومت در برابر Arc (sec)	مقاومت در برابر 680 Tracking ولت
سیلیکون خالص	3/22	$4/03 \times 10^4$	2093	280	مشاهده نشد Track
EPDM خالص	2/34	$5/53 \times 10^4$	27/85	128	مشاهده نشد Track
Silicone+50(phr)ATH	_____	_____	_____	373	مشاهده نشد Track
Silicone+70(phr)ATH	_____	_____	_____	361	مشاهده نشد Track
Blend+50(phr)ATH	3/4	$8/98 \times 10^3$	2096	185	مشاهده نشد Track
Blend+70(phr)ATH	3/45	$8/866 \times 10^3$	2095	187	مشاهده نشد Track
Blend+30(phr)Vulcanil s	3/43	$2/377 \times 10^2$	17/88	_____	مشاهده نشد Track
Blend+20(phr)Vulcasils +50(phr)ATH	3/63	$1/75 \times 10^2$	19/14	186	مشاهده نشد Track
Blend بدون فیلر Blend	2/68	$4/82 \times 10^4$	24/78	بسیار متغیر Max:127 Min:5	مشاهده نشد Track
Blend+1.5(phr)TMQ (آنتی اکسیدانت)	2/78	$5/8 \times 10^4$	24/3	_____	_____

علت کاهش ولتاژ شکست با افزایش فیلر هنوز کاملاً مشخص نشده است و گزارش شده است که بسته به نوع فیلر، ولتاژ شکست می‌تواند افزایش یا کاهش یابد [28].

با توجه به این جدول مشاهده می‌شود که افزایش ضریب تلفات عایقی و کاهش ولتاژ شکست برای نمونه‌های حاوی فیلر سیلیکا رسوبی (Vulcasil s) در مقایسه با فیلر هیدروکسید آلومینیوم (ATH) قابل ملاحظه‌تر و بیشتر می‌باشد. این امر می‌تواند بعلت طبیعت آبدوستی و قطبیت فیلر سیلیکا رسوبی باشد. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که با افزایش فیلر ATH مقاومت در برابر Arc نمونه‌ها نیز افزایش

می‌یابد. علت این امر با توجه به خاصیت تاخیردهنده‌گی شعله و توانایی آن بعنوان یک تلف کننده گرما مشخص می‌شود. مکانیسم عملکرد آن در بخش ۲-۸-۱ توضیح داده شده است.

### 7-3- نتایج آزمون تورم

با توجه به رابطه ارائه شده در بخش ۵-۴، نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری کسر حجمی لاستیک در حالت متورم ( $V_r$ ) برای نمونه‌های مختلف در جدول ۷-۳ ارائه شده است.

$$\rho_s = 0.66 \text{ gr/Cm}^3 \quad [59]$$

جدول ۷-۳- دانسیته و کسر حجمی لاستیک در حالت متورم برای نمونه‌های مختلف

(%wt) EPDM خواص/درصد (سیلیکون خالص)	دانسیته (gr/Cm3)	کسر حجمی لاستیک ( $V_r$ )
20	1/1501	0/35
30	1/085	0/35
40	1/044	0/35
50	0/0134	0/35
50	0/9831	0/35
60	0/9619	0/34
70	0/9345	0/34
80	0/91	0/34
100 EPDM (خالص)	0/86	0/22

### 8-3- سختی سنجی

اثر ترکیب درصد بر روی سختی نمونه‌ها در شکل ۲-۳ مشاهده می‌شود. مشخص است که EPDM دارای پایین‌ترین و سیلیکون خالص دارای بالاترین سختی می‌باشد و سختی سایر نمونه‌ها با افزایش EPDM در مخلوط کاهش می‌یابد.

### شکل 3-23- اثر ترکیب درصد بر روی سختی

### 9-3- طیف ATR-FTIR

طیف ATR-FTIR نمونه‌های سیلیکون، EPDM و ترکیب درصدهای حاوی٪ 30، 50 و 70٪ EPDM در شکل 3-24 ارائه شده است.

### شکل 3-24- طیف ATR-FTIR نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف EPDM

همانگونه که مشاهده می‌شود نمونه‌های حاوی درصدهای مختلف سیلیکون و EPDM، پیک‌های مربوط به هر دو لاستیک را نشان می‌دهند. در جدول 3-8 باندهای جذبی ظاهر شده در این پیک‌ها آورده شده است.

با افزایش درصد EPDM تا 50٪ وزنی از شدت پیک‌های مربوط به سیلیکون کاسته شده و به شدت

پیکهای مربوط به EPDM افزوده می‌شود.

جدول ۳-۸- باندهای جذبی ATR-FTIR نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف [63 و 62]

باند	طول موج (CM <sup>-1</sup> )
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	700
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	840-780
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	870-850
Si-O-Si	1100-1000
Si-CH <sub>3</sub>	1270-1255
CH <sub>3</sub>	1377
CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	1462
آلیفاتیک (دو باند) CH	2920 و 2851
CH <sub>3</sub> در CH	2963 و 2960

اما با افزایش میزان EPDM تا 70٪ وزنی مشاهده می‌شود که شدت پیکهای مربوط به سیلیکون از نمونه حاوی EPDM 50٪ بیشتر و از شدت پیکهای مربوط به EPDM کمتر می‌باشد. علت این امر را می‌توان بواسطه تحرک زنجیرهای سیلیکون با وزن ملکولی پایین (LMW) و توانایی آنها برای مهاجرت به سطح دانست [64 و 65]. بدین معنی که بعلت تفاوت در آبگریزی و انرژی‌های سطحی سیلیکون و EPDM و ناسازگاری دو فاز و وجود زنجیرهای با وزن ملکولی کم سیلیکون که بسیار انعطاف‌پذیر هستند، اینها تمایل دارند که به سمت سطح که در مجاورت هوای آبگریز است، مهاجرت کنند و بدین ترتیب سطح نمونه از این زنجیرهای با وزن ملکولی کم سیلیکون پوشیده می‌شود و در نتیجه شدت پیکهای مربوط به سیلیکون افزایش می‌یابد و از شدت پیکهای مربوط به EPDM کاسته می‌شود.

### 103- نتایج آزمون کشش

شکل‌های 25-3 و 26-3 به ترتیب استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف EPDM را نشان می‌دهند. دیده می‌شود که با افزایش میزان EPDM در مخلوط استحکام کششی کاهش می‌یابد. چنین رفتاری با توجه به اینکه EPDM خالص نسبت به سیلیکون از استحکام کمتری برخوردار است، انتظار می‌رود. رفتار ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌ها از حالت مشخصی پیروی نمی‌کند.

شکل 3-25- استحکام کششی نمونه‌ها در درصدهای مختلف EPDM

شکل 3-26- ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌ها در درصدهای مختلف EPDM

### 1-103- اثر افزایش فیلر

همانگونه که در بخش 3-2 گفته شد، فیلرهای مصرفی در مخلوط 50:50 سیلیکون و EPDM شامل هیدروکسید آلمینیوم، دوده سیلیسی و سیلیکا رسوبی می‌باشند. هیدروکسید آلمینیوم به منظور ایجاد خاصیتی خاص مصرف می‌شود و یک فیلر غیر تقویتی است.

دو فیلر دیگر به منظور بالا بردن استحکام کششی مخلوط، بهبود مقاومت در برابر هوای گرم آن و مهمتر از همه برای ایجاد یک اتصال شیمیایی بین دو فاز سیلیکون و EPDM و بعنوان یک سازگار کننده بهمراه یک ترکیب اورگانو سیلیکون بین این دو فاز بکار می‌روند [53، 54]. در شکل 3-27 طرح شماتیکی از یک مدل شبکه‌ای در مخلوط این دو لاستیک بواسطه بکار بردن یک ترکیب اورگانوسیلیکون و فیلر سیلیکا ارائه شده است.

### شکل 3-27- مدل شبکه‌ای در مخلوط دو لاستیک سیلیکون و EPDM [53]

این ترکیب اورگانو سیلیکون (عامل اتصال دهنده سیلانی) از یک طرف با EPDM و از طرف دیگر با فیلر سیلیکا باند می‌دهد . نمایی از این واکنش در شکل 3-28 ارائه شده است.

### شکل 3-28- واکنش بین عامل اتصال دهنده سیلانی و فیلر سیلیکا و EPDM [54]

از طرف دیگر فیلر سیلیکا نیز با لاستیک سیلیکون باند هیدروژنی ایجاد می‌کند (شکل 3-29). بدین ترتیب یک اتصال بین دو فاز سیلیکون و EPDM از این طریق بوجود می‌آید.

### شکل 3-29- نمایی از تشکیل باند هیدروژنی بین سطح فیلر سیلیکا و زنجیر پلی سیلوکسان [16]

بدين ترتيب انتظار مى رود که استحکام کششی نمونه های حاوي فیلر سیلیکا افزایش یابد و این امر در جدول 3-9 که خواص استحکامی نمونه های فیلر ارائه شده است مشاهده می شود . با توجه به جدول دیده می شود که با افزایش هیدروکسید آلومینیوم استحکام کششی کاهش می یابد که این امر کاملاً قابل انتظار می باشد.

جدول 3-9- خواص استحکامی نمونه های فیلردار

نوع و میزان فیلر	استحکام کششی (Mpa)	ازدیاد طول در نقطه شکست (%)
مخلوط 50/50 بدون فیلر	5/2	4493
50(phr)ATH	5	471
70(phr)ATH	4/7	445
20(phr)Vulcasil S 50(phr)ATH	6/1	2743
30(phr) Vulcasil S	6/7	291
30(phr) Silica fumed	8/4	308

### 113- تصاویر SEM

در اشکال 30-34 ای تصاویر میکروسکوپ الکترونی نمونه های حاوي درصد های 30 الی 70 درصد EPDM ارائه شده است. همانگونه که ملاحظه می شود، مخلوط های این دو الاستومر تشکیل یک سیستم دو فازی می دهند. دیده می شود که در نمونه های حاوي 30, 40, 30 و 70 درصد EPDM یک فاز در دیگری پراکنده شده است.

پراکنش فاز کمتر در فاز بیشتر یکنواخت و مناسب می باشد ، ضمن اینکه اندازه ذرات فاز دیسپرس نیز تقریباً یکنواخت است . این امر نشان دهنده اختلاط خوب دو لاستیک با یکدیگر می باشد . در ضمن مشاهده می شود که در نمونه 50:50 یک حالتی از بهم پیوستگی دو فاز با یکدیگر وجود دارد.





## 12-نتایج آزمون پیرشدگی در دمای بالا

بعد از انجام آزمون پیرشدگی در دمای بالا به منظور بررسی تغییرات خواص نمونه‌ها، آزمونهای اندازه‌گیری خواص الکترونیکی، کشش، خواص سطحی و ATR-FTIR بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. در این بخش نتایج بدست آمده از آزمونهای مذکور بعد از پیرشدگی با نتایج نمونه‌های اولیه (پیر نشده) مقایسه شده‌اند.

لازم به ذکر است که نمونه‌های حاوی ۵۰٪ وزنی EPDM و بالاتر از آن بر اثر پیرشدگی در آون، سطوحشان چسبناک می‌شود و با افزایش درصد EPDM بر شدت چسبندگی افزوده می‌شود در ضمن رنگ نمونه‌ها نیز زرد رنگ می‌شود.

علت این امر بر اثر اکسیداسیون و تخریب EPDM می‌باشد. در حقیقت اکسیداسیون حرارتی EPDM از طریق بخش‌های پلی پروپیلن زنجیر اتفاق می‌افتد. برای رفع این مشکل از TMQ که یک آنتی اکسیدانت است استفاده گردید. البته دیده شد که با تغییر نوع EPDM نیز که در این حالت از Keltan 308 استفاده گردید از میزان چسبندگی نمونه‌ها به میزان قابل توجهی کاسته شد. با توجه به مکانیسم تخریب دمایی و اکسیداسیونی پلیمرها که در بخش 1-10-1 بحث گردید، برای افزایش پایداری نمونه‌ها و جلوگیری از اکسیداسیون آنها از آنتی اکسیدانت TMQ استفاده شد. با توجه به ساختار شیمیایی TMQ که حاوی گروه NH- می‌باشد این ماده بصورت یک جاذب رادیکال<sup>۱</sup> عمل می‌کند و بدین ترتیب با رادیکالهای تولید شده بر اثر تخریب گرمایی واکنش کرده و مواد غیر فعال بوجود می‌آورد.

شکل 3-35- مکانیسم تخریب گرمایی اکسیداسیونی EPDM

شکل 3-36- مکانیسم کلی عملکرد **TMQ** بعنوان یک جاذب رادیکال

### 1-12-3 - خواص الکتریکی

تغییرات ولتاژ شکست عایقی ، ضریب تلفات عایقی و ثابت دی الکتریک نمونههای پیرشده به ترتیب در اشکال 37-3 39-3 الى 37-3 آورده شده و با مقادیر اولیه آنها مقایسه گردیده‌اند. دیده می‌شود که بر اثر پیرشده‌گی و با افزایش زمان پیرشده‌گی ولتاژ شکست نمونه‌ها کاهش ، ضریب تلفات عایقی افزایش و ثابت دی الکتریک مخلوط دو لاستیک افزایش می‌یابد.

علت این امر را برای مخلوط دو لاستیک سیلیکون و EPDM می‌توان به ایجاد گروههای قطبی و تشکیل دی پل‌ها از طریق جذب اکسیژن در حین پیرشده‌گی در دمای بالا مربوط دانست [6]. علاوه بر این بخاطر وجود فصل مشترک بین دو فاز در این مخلوط‌ها بر اثر پیرشده‌گی در هوای گرم ، نه تنها پلاریزاسیون هر یک از اجزا را داریم بلکه دی پلهای جدیدی نیز در حین پیرشده‌گی در فصل مشترک دو فاز سیلیکون و EPDM تشکیل می‌شوند . در ضمن ممکن است وسعت واکنش اکسیداسیون در مخلوط بیشتر از هر یک از الاستومرها باشد [6].

در ضمن بر روی نمونه 50:50 حاوی **TMQ** نیز آزمونهای الکتریکی قبل و بعد از پیرشده‌گی انجام شد که نتایج آن در جدول 3-10 ارائه شده است. دیده می‌شود که با افزایش **TMQ** ، خواص الکتریکی نمونه پیرشده نه تنها کاهش نمی‌یابد بلکه کمی بهبود نیز پیدا می‌کند.

علت این امر را می‌توان بواسطه جلوگیری از اکسیداسیون سیستم و تشکیل گروههای قطبی توسط آنتی‌اکسیدانت **TMQ** دانست.

شکل 3-37- تغییرات ولتاژ شکست با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی

شکل 3-38- تغییرات ضربی تلفات عایقی با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی

جدول 103 - مقایسه خواص الکتریکی نمونه 50 حاوی  $TMQ$  قبل و بعد از پیرشدگی

خواص الکتریکی	ولتاژ شکست	ضربی تلفات عایقی	ثابت دی الکتریک
قبل از پیرشدگی	2431	$5/83 \times 10^3$	275
پس از 168 ساعت پیرشدگی (7 روز)	2523	$2/85 \times 10^3$	27

شکل 3-39- تغییرات ثابت دی الکتریک با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی

## ۱۲-۲- آزمون زاویه تماس آب

در شکل 3-40 نتایج بدست آمده از اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف EPDM قبل و بعد از پیرشدگی مقایسه شده‌اند. دیده می‌شود که بر اثر پیرشدگی زاویه تماس تمام نمونه‌ها کاهش می‌یابد که این امر بعلت اکسیداسیون سطح نمونه‌ها و بوجود آمدن گروههای قطبی بر روی آنها می‌باشد. این مساله توسط طیف FTIR گرفته شده از نمونه‌های پیر شده نیز تایید می‌شود.

شکل 40-3 - تغییرات زاویه تماس استاتیک با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی

در جدول 3-11 نیز نتایج این آزمون بر روی نمونه‌های حاوی فیلر هیدروکسید آلمینیوم و سیلیکا رسوبی قبل و بعد از پیرشدگی مقایسه شده‌اند. همانگونه که ملاحظه می‌شود بر اثر پیرشدگی زوایای تماس این نمونه‌ها نیز کاهش می‌یابد بگونه‌ای که سطح نمونه حاوی سیلیکا رسوبی بر اثر پیرشدگی کاملاً آبدوست می‌شود. علت این امر علاوه بر تخریب اکسیداسیونی لاستیک‌ها، قرار گرفتن فیلر سیلیکا رسوبی آبدوست بر روی سطح نمونه بر اثر پیرشدگی و تخریب می‌باشد.

### جدول ۱۷۳- نتایج زاویه تماس نمونه‌های حاوی فیلر قبل و بعد از پیرشده‌گی

نوع نمونه زاویه تماس	نمونه 50:50 حاوی 50phr ATH	نمونه 50:50 حاوی (phr) سیلیکا رسوبی
قبل از پیرشده‌گی	104	97/6
پس از 7 روز پیرشده‌گی	963	75/6

### ۳-۱۲-۳- نتایج آزمون ATR-FTIR

در شکل ۴۱-۳ طیف‌های ATR-FTIR گرفته شده از نمونه‌های سیلیکون، EPDM خالص و درصدهای 30، 50 و 70 درصد EPDM که در آون هوای گرم به مدت 7 روز پیر شده اند ارائه شده است. در ضمن در شکل ۴۲-۳ نیز، ناحیه جذبی  $2000\text{--}1200\text{ CM}^{-1}$  برای وضوح بیشتر پیک‌های بوجود آمده بر اثر پیرشده‌گی در اشل بزرگتر نمایش داده شده است.

### شکل ۴۱-۳- طیف ATR-FTIR نمونه‌های پیرشده با ترکیب درصدهای مختلف

با مقایسه این پیک‌ها با طیف‌های اولیه و پیر نشده مشاهده می‌شود که بر اثر پیرشده‌گی از شدت پیک‌های مربوط به سیلیکون و EPDM کاسته می‌شود و در ضمن پیک‌های مربوط به تشکیل گروههای قطبی  $\text{C=O}$  مشاهده می‌شوند. این شواهد دلالت بر اکسیداسیون نمونه‌ها بر اثر پیرشده‌گی می‌کنند.

### شکل 3-42- ناحیه جذبی $200\text{cm}^2$ در اشل بزرگتر

از طرف دیگر دیده می شود که با افزایش درصد EPDM در مخلوط به شدت اکسیداسیون افزوده شده، بگونه ای که طیف مربوطه به ۱۰۰٪ EPDM نشانده نه تخریب کامل آن بر اثر اکسیداسیون می باشد . همانگونه که ملاحظه می شود بر شدت پیک های مربوط به گروه های قطبی با افزایش درصد EPDM افزوده می شود.

## 12-4- اثر افزایش فیلر

نمونه های فیلر دار نیز در آون هوای گرم به مدت 7 روز تحت پیرش دگری قرار گرفتند ، نتایج بدست آمده از حالت فیزیکی آنها بعد از پیرش دگری به شرح زیر می باشد .

1- نمونه حاوی فیلر هیدروکسید آلومینیوم به میزان بسیار اندکی چسبناک شد(قابل اغماض) و استحکام کششی آن از ۵ Mpa و از دیاد طول در نقطه شکست آن از ۴۱٪ به ۴۷٪ کاهش یافت .

2- سطح نمونه حاوی فیلر دوده سیلیسی (Aerosil) به شدت ترک خورد بگونه ای که خرد می شد و کمی هم چسبناک شده بود.

3- سطح نمونه حاوی سیلیکا رسوبی (Vulcansil s) به میزان اندکی چسبناک شد. استحکام کششی آن از ۶/۷ Mpa به ۴/۱ Mpa و از دیاد طول در نقطه شکست آن نیز از ۲۹٪ به ۲۰۴٪ کاهش یافت . همانگونه که دیده می شود افزایش فیلر دوده سیلیسی سبب ترک خوردن سطح نمونه ها بر اثر پیرش دگری

می‌شود در حالیکه این مشکل برای نمونه حاوی سیلیکا رسوبی وجود ندارد. علت این امر را می‌توان بواسطه ریزتر بودن ذرات دوده سیلیسی و نیز باریک بودن توزیع اندازه ذرات آن و فعالیت بیشتر سطح ذرات دانست.

بدین ترتیب این فیلر همانگونه که از نتایج آزمون کشش مشخص است، باند قوی‌تری نسبت به سیلیکا رسوبی با ماتریس لاستیکی می‌دهد. این اتصال قوی تر سبب می‌شود که بر اثر پیرشدگی که ماتریس لاستیکی دچار تخریب و اکسیداسیون می‌شود، محصولات ناشی از تخریب به راحتی نتوانند حرکت کنند و زنجیرهای تخریب شده توانایی حرکت نداشته و نتوانند از سطح فیلر به سادگی جدا شوند فلذا سطح دچار ترک خوردگی می‌شود.

## 124-5- آزمون کشش

در اشکال 3-42 و 3-43 به ترتیب تغییرات استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست نمونه‌های اولیه و پیر شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

شكل 3-42 - تغییرات استحکام کششی با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی

همانگونه که مشاهده می‌شود بر اثر پیرشدگی خواص استحکامی نمونه‌ها بعد از 4 روز پیرشدگی نه تنها کاهش نیافته‌اند بلکه بهبود هم پیدا کرده‌اند، بعد از 7 روز پیرشدگی هم بجز نمونه حاوی٪ 40 EPDM، بقیه نمونه‌ها خواص استحکامی خود را حفظ کرده‌اند.

دیده می‌شود که ازدیاد طول در نقطه شکست، پس از پیرشدگی نه تنها کاهش نیافته بلکه بیشتر نیز شده است.

شکل 3-43- تغییرات ازدیاد طول در نقطه شکست با ترکیب درصد قبل و بعد از پیرشدگی درمورد نمونه حاوی EPDM 50٪ که حاوی TMQ می‌باشد نیز مشاهده شد که بر اثر پیرشدگی استحکام کششی از  $7/1 \text{ Mpa}$  به  $5/7 \text{ Mpa}$  و ازدیاد طول در نقطه شکست از ٪ 718 به ٪ 625 کاهش می‌یابد . این در حالی است که برای نمونه با این ترکیب درصد که فاقد TMQ می‌باشد ، بعلت تخریب شدید نمونه بر اثر پیرشدگی در آون هوای گرم ، خواص کشش آن قابل اندازه‌گیری نبود.

### 13-3- آزمون پیرشدگی در محفظه UV

بعد از گذشت زمانهای مشخص از شروع آزمون ، نمونه‌ها بصورت ظاهری بررسی شدند و تغییرات حاصله ثبت گردید (جداول 13-3 و 14-3).

همانگونه که از این جداول مشخص است بر اثر تابش UV سطح نمونه های حاوی درصد های 50 به بالا EPDM بعد از گذشت 500 ساعت چسبناک شده اند که این امر نشان دهنده تخریب و اکسیداسیون سطح این نمونه‌ها می‌باشد . از طرفی مشاهده می‌شود که با افرودن TMQ می‌توان تا حدودی از اکسیداسیون سطحی جلوگیری نمود اگر چه استحکام کششی این نمونه‌ها بعد از گذشت زمان آزمون به ۳ Mpa و ازدیاد طول آنها به ٪ 232 کاهش می‌یابد که نشان دهنده افت خواص می‌باشد.

بطور کلی دیده می‌شود که تمام نمونه‌ها همان رفتاری را که بر اثر پیرشدگی در آون هوای گرم نشان می‌دهند همان رفتار را نیز بر اثر قرار گرفتن در معرض نور UV از خود بروز می‌دهند.

جدول ۱۳-۳- اثر تابش نور خورشید در محفظه UV بر روی نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف EPDM

نمونه زمان آزمون (hr)	سیلیکون خالص	%20 EPDM	%30 EPDM	%40 EPDM	%50 EPDM	%60 EPDM	%70 EPDM	%80 EPDM	EPDM خالص
150Hr	هیچگونه تغییری مشاهده نشد	تا حدودی چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	تغییری مشاهده نشد			
200hr	هیچگونه تغییری مشاهده نشد	تا حدودی چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	تا حدودی چسبناک شد			
300hr	هیچگونه تغییری مشاهده نشد	تا حدودی چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	تا حدودی چسبناک شد			
400hr	هیچگونه تغییری مشاهده نشد	تا حدودی چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد						
500hr	هیچگونه تغییری مشاهده نشد	سطح چسبناک نبود	تا حدودی چسبناک شد	بطور کامل چسبناک شد	بسدت چسبناک شد	بسدت چسبناک شد			

نکته قابل توجه در نمونه حاوی هیدروکسید آلومینیوم و نمونه حاوی 40٪ EPDM این است که بعد از گذشت 400 ساعت به میزان اندازه چسبناک می‌شوند اما پس از 500 ساعت در انتهای آزمون ، به هیچ عنوان چسبناک نبودند .

می‌توان گفت که بر اثر اکسیداسیون، گروههای قطبی و محصولات ناشی از تخریب بر روی سطح بوجود می‌آیند که سبب چسبندگی سطح نمونه‌ها می‌شوند، اما با گذشت زمان بیشتر این محصولات ناشی از تخریب و مواد کوچک مولکول ایجاد شده می‌توانند از روی سطح خارج شوند و بدین ترتیب سطح دوباره حالت اولیه خود را بدست می‌آورد [68].

جدول 14-3- اثر پیرشدگی تحت UV بر روی نمونه های 50:50 فیلردار یا حاوی TMQ

زمان آزمون نمونه	150hr	200hr	300hr	400hr	500hr
TMQ 1/5 Phr	تغییری مشاهده نشد	رنگ نمونه ها کمی پریده بود	رنگ نمونه ها کمی پریده بود	رنگ نمونه ها کمی پریده بود	رنگ نمونه ها کمی پریده بود
ATH 50Phr	تغییری مشاهده نشد	تغییری مشاهده نشد	تغییری مشاهده نشد	به میزان اندک و قابل اغماض چسبناک شد	سطح چسبناک نبود
ATH+Aerosil	تغییری مشاهده نشد	نمونه ها ترک خورد و شکست	_____	_____	_____
Aerosil 30Phr	سطح کمی ترک خورد	سطح بشدت ترک خورد	سطح بشدت ترک خورد	سطح بشدت ترک خورد و چسبناک شد	سطح بشدت ترک خورد و چسبناک شد

## فصل چهارم

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

## 1-4- نتیجه‌گیری

- 1- طبق نتایج آنالیز DMTA، مخلوط این دو لاستیک با توجه به عدم تغییر  $T_g$  هر یک فازها در آلیاژ، دو فازی و امتراجناپذیر هستند.
- 2- با توجه به طبیعت ناسازگار لاستیک سیلیکون با EPDM، برای اختلاط مناسب دو فاز در یکدیگر، نیاز به استفاده از یک مخلوط‌کن شدید نظیر دستگاه هک (بنبوری) می‌باشد.
- 3- تصاویر SEM نشان‌دهنده دوفازی بودن سیستم و پراکنش یک فاز در دیگری می‌باشد. پراکنش و توزیع فاز کمتر در فاز بیشتر یکنواخت و مناسب می‌باشد.
- 4- نتایج زاویه تماس نشان‌دهنده طبیعت آبگریز تمام نمونه‌ها با ترکیب درصدهای مختلف EPDM می‌باشد. دیده می‌شود افزودن 50 پارت ATH، خواص آبگریزی سطح را تا حد بسیار مطلوبی حفظ می‌کند.
- 5- در طیف ATR-FTIR ترکیب درصدهای مختلف از این دو الاستومر، پیک‌های مربوط به سیلیکون و EPDM مشاهده می‌شوند. دیده می‌شود که در درصدهای بالای (70%) EPDM نسبت به درصدهای پایین‌تر (50%) به شدت پیک‌های مربوط به سیلیکون افزوده شده و از شدت پیک‌های مربوط به EPDM کاسته می‌شود.
- 6- تغییرات ویسکوزیته با سرعت‌های برشی نمونه‌های با ترکیب درصدهای مختلف EPDM، مشابه رفتار رئولوژیکی سیلیکون و EPDM خالص می‌باشد. بدین ترتیب که با افزایش سرعت برشی ویسکوزیته مخلوط کاهش می‌یابد.
- 7- خواص الکتریکی مخلوط‌ها نشان‌دهنده افزایش ولتاژ شکست عایقی و ضریب تلفات عایقی و کاهش ثابت دیالکتریک با افزایش مقدار EPDM می‌باشد. افزایش ولتاژ شکست نشان‌دهنده بهبود خواص الکتریکی مخلوط نسبت به سیلیکون خالص با افزایش EPDM می‌باشد. از طرف دیگر با توجه به نتایج آزمون‌های مقاومت در برابر Arc و Tracking که برای کاربردهای ولتاژ بالا مورد نیاز هستند، مشاهده می‌شود که مخلوط این دو الاستومر مقاومت خوبی در برابر Arc از خود نشان نمی‌دهند.
- 8- مشکل مقاومت پایین مخلوط‌ها در برابر Arc توسط افزایش فیلر هیدروکسید آلومینیوم برطرف می‌شود. بدین ترتیب مخلوط این دو الاستومر مقاومت خوبی در برابر Arc بدست می‌آورند، ضمن آنکه سایر خواص الکتریکی آنها نیز افت قابل توجهی نمی‌کنند.

- 9- اختلاط مقادیر مختلف EPDM با سیلیکون سبب کاهش استحکام کششی می‌شود. با افزایش مقدار EPDM افت خواص کششی بیشتر می‌شود. افزودن فیلرهای سیلیکا تا حدود زیادی این افت را جبران می‌کند.
- 10- بر اثر پیرشدگی در آون هوای گرم و نیز پیرشدگی تحت تابش UV، نمونه‌های حاوی مقادیر EPDM و بالاتر از آن دچار تخریب سطحی و اکسایش می‌شوند بطوریکه با افزایش مقدار EPDM در مخلوط بر شدت اکسیداسیون سطح افزوده می‌شود. با افزودن EPDM مقاومت پیرشدگی نمونه‌ها کاهش می‌یابد.
- 11- پیرشدن نمونه‌های حاوی مقادیر زیر 50% EPDM، سبب افت خواص الکتریکی و سطحی آنها می‌شود، اما با این وجود، این افت خواص در حدی نیست که سبب ناکارآمدی نمونه‌ها تحت شرایط کارکرد شود. دیده می‌شود که سطوح پیرشدده، آبغیریزی سطحی خود را حفظ کرده‌اند.
- 12- با افزایش آنتی اکسیدانت TMQ می‌توان بطور کامل از اکسایش و تخریب سطح نمونه‌های حاوی مقادیر بالای EPDM جلوگیری کرد. افزایش فیلر هیدروکسید آلومینیوم نیز سبب کاهش تخریب سطحی این نمونه‌ها می‌شود.
- 13- با توجه به خواص الکتریکی، سطحی، پیرشدگی و مکانیکی ترکیب درصدهای مختلف، افزودن مقادیر تا 50٪ وزنی EPDM به سیلیکون، خواص مطلوب و موردنظر را برای کاربردهای الکتریکی ولتاژ بالا ارائه می‌کند، بگونه‌ای که می‌تواند بعنوان جانشینی برای سیلیکون خالص مطرح شود.
- 14- افزودن 50٪ پارت فیلر هیدروکسید آلومینیوم سبب بهبود خواص پیرشدگی و مقاومت در برابر Tracking و Arc نمونه‌ها می‌شود، ضمن آنکه سایر خواص را نیز به میزان قابل توجهی کاهش نمی‌دهد. فیلرهای سیلیکا خواص استحکامی نمونه‌ها را افزایش می‌دهند اما سبب کاهش خواص الکتریکی و سطحی شده و در نهایت آمیزه مناسبی برای کاربردهای الکتریکی ولتاژ بالا ارائه نمی‌کنند.
- 15- با افزایش آنتی اکسیدانت TMQ و فیلر هیدروکسید آلومینیوم نمونه حاوی 50٪ وزنی EPDM نیز خواص پیرشدگی خوبی ارائه می‌کند و خواص خود را پس از پیرشدگی بخوبی حفظ می‌کند.

## ۲-۴- پیشنهادات

- ۱- تغییر سیستم پخت مخلوط و توسعه هم پختی دو الاستومر برای کاربردهای مختلف.
- ۲- سنتز و تهیه یک سازگار کننده بین دو فاز سیلیکون و EPDM، برای بهبود چسبندگی فصل مشترک بین دو فاز.
- ۳- مطالعه کامل‌تر بر روی خواص رئولوژیکی و مورفولوژیکی مخلوط.
- ۴- انجام مطالعه دقیق بر روی مکانیسم بازیابی خواص سطحی لاستیک سیلیکون و نقش آن در آلیاژ سیلیکون با EPDM.
- ۵- بررسی امکان زیست سازگاری آلیاژ سیلیکون و EPDM و کاربردهای آن در پزشکی
- ۶- انجام آزمون‌های محیطی و الکتریکی طولانی‌مدت برای شبیه‌سازی کارکرد طولانی‌مدت آلیاژها در شرایط عملکرد واقعی
- ۷- تغییر نوع EPDM مصرفی، عامل‌دار کردن سیلیکون برای بهبود سازگاری آن با EPDM

## مراجع

14-3- تعیین مواد واسطه بهینه برای اتصال اجزای مختلف مقره

1-14-3- پرایمر

2-14-3- چسب میان غلاف و چتر کها

3-14-3- چسب بکار رفته میان یراق آلات و هسته کامپوزیتی

4-14-3- آب بند

15-3- اندازه گیری مقاومت پارگی

16-3- تعیین مشخصات الکتریکی مقره کامل تهیه شده از آلیاژ EPDM/PDMS

-1-15-3

-2-15-3

-3-15-3

-4-15-3

-5-15-3

-6-15-3

-7-15-3

-8-15-3