



نهمین کنگره ملی مهندسی شیمی ایران

بررسی آمیزه پلی وینیل کلراید / اکریلونیتریل - بوتادین رابر (PVC/NBR) جهت تهیه کاغذ مصنوعی

دانشگاه علم و صنعت ایران
۳-۵ آذر، ماه ۱۳۸۳

ظاهر تمری^{۱*}، محمدحسین نوید فامیلی^۲، محمد علی سمسارزاده^۳

۱. کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشگاه تربیت مدرس

۲. عضو هیات علمی بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

۳. عضو هیات علمی بخش مهندسی شیمی، دانشکده فنی مهندسی، دانشگاه تربیت مدرس

zt1358@yahoo.com.

چکیده

کاغذهای مصنوعی یا پلاستیکی بر پایه فیلم های پلی الفینی از قبیل پلی اتیلن و پلی پروپیلن موضوع مورد علاقه و به اثبات رسیده ای برای تولید کنندگان کاغذ و چاپگران در دهه اخیر بوده وهست. در این مطالعه به بررسی ورقه های تهیه شده از آمیزه پلی وینیل کلراید / اکریلونیتریل-بوتادین رابر (PVC/NBR) جهت فراهم نمودن سطحی که خواص نوشتاری را برآورده سازد پرداخته شده است. برای اثبات این مطلب اثرات دما، میزان کشش و سرعت کشش در حین فرآیند کشش تک جهته ورقه پر شده با پرکننده معدنی کربنات کلسیم روی خاصیت پخش شدن جوهر در مقایسه با کاغذ سلولزی معمولی از نوع A4 بررسی شده است. نتایج بیانگر افزایش پخش شدن جوهر (یا جذب سطحی) با افزایش میزان کشش و افزایش دما می باشد، همچنین مشخص شده است که افزایش سرعت کشش باعث کاهش این خاصیت شده است. تصاویر مقایسه ای از سطح نمونه ها نیز نشان دهنده خواص نوشتاری نمونه های کشیده شده، کشیده نشده و کاغذ A4 می باشد.

کلمات کلیدی: کاغذ مصنوعی، پلی وینیل کلراید، اکریلونیتریل-بوتادین رابر، میزان کشش، سرعت کشش

مقدمه

امروزه کاغذها یکی از انواع مواد هستند که مصرف زیادی در صنعت چاپ، نوشتن، پوششها، تزیینات و غیره دارند. به دلایل صرفه جویی در مصرف کاغذهای طبیعی (کاغذهای سلولزی) و همچنین دلایل اقتصادی بکارگیری فیلم های پلاستیکی که ظاهری کاغذ مانند دارند و دارای خصوصیات کاغذ طبیعی، هستند بجای کاغذ طبیعی پیشنهاد شده اند. تحقیقات و بررسی روی این نوع کاغذهای پلاستیکی از دهه های ۷۰ و ۸۰ میلادی آغاز شده است و هنوز هم ادامه دارد. با پیشرفت در زمینه تولید این گونه فیلم های کاغذ مانند، آنها را کاغذهای مصنوعی نامیدند [۱و۲]. فیلم های پلاستیکی که خصوصیات یکسانی همانند کاغذ سلولزی دارند با استفاده از مخلوطی از پلیمر های ترمو پلاستیک با ذرات پر کننده از قبیل CaCO_3 ، Tio_2 و Sio_2 و یا آلیاژهای غیر قابل امتزاج از قبیل پلی استایرن با پلی پروپیلن یا پلی اتیلن تهیه می شوند [۳]. روشهای ساخت و تولید این مواد پلاستیکی که از قدیم متداول شده است بصورت زیر می باشد:

(۱) فرآیند بکارگیری اعمال شیمیایی یا فیزیکی از قبیل ساخت یک سطح متخلخل، بر جسته کردن سطح و اکسیداسیون سطح فیلم پلاستیکی کشیده شده یا کشیده نشده و غیره برای بدست آوردن یک سطح کاغذ مانند [۱].

(۲) فرآیند تهیه یک لایه کاغذ مانند روی سطح یک فیلم پلاستیکی آرایش یافته یا آرایش نیافته با استفاده از پوششی سطحی از پودرهای غیر آلی (معدنی) [۱].

(۳) فرآیند ساخت فیلم پلاستیکی کاغذ مانند با استفاده از تشکیل یک مخلوط پلاستیکی و پرکننده [۱].

و روش جدیدی که برای ساخت کاغذهای مصنوعی پیشنهاد شده است بصورت زیر است:

(۴) فرآیند ساخت فیلم پلاستیکی کاغذ مانند با استفاده از تشکیل یک مخلوط پلاستیکی و پرکننده با درصد زیاد و روغن معدنی واستخراج مقداری از پر کننده و روغن معدنی پس از تشکیل فیلم [۴].

هر یک از این فرایندها مزایا و معایب مخصوص به خود را دارا هستند که جزئیات آنها در مرجع [۱] آمده است. حرکتها و پیشرفتهای بعدی در صنعت تولید کاغذ مصنوعی با هدف رسیدن به کاغذی مصنوعی با خواص عالی و حذف معایب فرآیند (۳) بوده است که این اهداف با استفاده از تهیه کاغذ مصنوعی که ساختاری چند لایه دارد در اکثر موارد حاصل شده است. این ساختار چند لایه شامل الف) فیلم پلاستیکی که بصورت دو جهته تحت کشش قرار گرفته است و ب) فیلم پلاستیکی حاوی ذرات پر کننده که بصورت تک جهته تحت کشش قرار گرفته است، می باشد. حرکت های بعدی در این زمینه جهت بهبود خواصی از قبیل:

(۱) تا شدگی کاغذ های مصنوعی [۵].

(۲) بهبود پودر شدگی کاغذ های مصنوعی [۶].

(۳) کاغذ های مصنوعی با جلای بالا [۷]. و مواردی دیگر از این نوع صورت گرفته است.

مطابق تحقیقات انجام گرفته توسط بنینگ^۱ و کالجیوس^۲ و حفره های میکرونی به سه صورت مختلف تشکیل می شوند [۳ و ۸]:

(۱) در اطراف ذرات پرکننده در داخل پلیمر اصلی

(۲) در سطح مشترک آلیاژهای امتزاج ناپذیر

(۳) بین فاز پیوسته آمورف و فاز ناپیوسته کریستالی در پلیمرهای نیمه کریستالی.

در این فرآیند حفره های میکرونی در حین کشش کاغذ مصنوعی تولید می شوند. بسته به اینکه چه فرآیندی مورد استفاده قرار گیرد. اندازه های مختلفی از حفره ها تشکیل می شود. محدوده اندازه حفره ها بین ۰/۰۱ تا ۲ میکرون است. این حفره ها علاوه بر افزایش جذب و چسبندگی جوهر، باعث افزایش ماتی و کاهش دانسیته فیلم می شوند. لازم به ذکر است که ماتی و دانسیته از خواص خیلی مهم هر نوع کاغذ است بیشترین تحقیقات در حال حاضر بر روی فرآیند کو اکستروژن چند لایه جهت تولید کاغذهای مصنوعی بخصوص با پلی پروپیلن ایزو تاکتیک می باشد [۹-۱۱]. شمای ساختاری کاغذ مصنوعی سه لایه در شکل ۱ آمده است.



شکل ۱- نمایش شماتیک سطح مقطع نمونه کاغذ پلاستیکی سه لایه [۱].

لایه های ۱ و ۳ لایه های سطحی یا کاغذ مانند هستند که بصورت تک جهته کشیده شده اند و لایه ۲ لایه اصلی است که بصورت دو جهته تحت کشش قرار گرفته است [۱]. آنچه که در این تحقیق صورت پذیرفته، بررسی اثرات شرایط فرآیندی روی خواص سطحی (خاصیت جذب سطحی جوهر) ورقه های تهیه شده از آمیزه پلی وینیل کلراید/اکریلو نیتریل-بوتادین رابر (PVC/NBR) می باشد. شرایط فرآیندی نیز دما، میزان کشش و سرعت کشش می باشد.

^۱ Benning

^۲ Collegues

تجربی

مواد

پلی وینیل کلراید امولسیون (E-PVC) به عنوان ماتریس پلیمری به کار رفته است. از اکریلو نیتریل - بوتادی ان رابر (NBR) (۳۳ درصد اکریلو نیتریل) بعنوان نرم کننده و بهبود دهنده خواص پلی وینیل کلراید استفاده شده است. کربنات کلسیم با اندازه ذرات زیر ۱۰ میکرون بعنوان پرکننده معدنی بکار رفته است. از دی اکسید تیتانیوم به عنوان سفید کننده و استئارات کلسیم به عنوان روان کننده و پایدار کننده حرارتی استفاده شده است.

دستگاهها

ابتدا از دستگاه دو رول (Two Roll Mill) مدل PM-3000 برای اختلاط آمیزه های پلی وینیل کلراید و اکریلو نیتریل - بوتادین رابر استفاده شده است. برای کشش و آرایش دادن نمونه ها به میزان لازم از دستگاه کشش شرکت پارس پیگیر مجهز شده به سیستم حرارت دهی (کوره فلزی عایق بندی شده)، شکل ۲ و ۳ استفاده شده است.



شکل ۲- دستگاه کشش مجهز شده به کوره فلزی برای کشش گرم



شکل ۳- کوره فلزی عایق بندی شده جهت کشش گرم

روشها

در این مرحله به منظور تهیه فرمولاسیون نهایی از اجزایی که در جدول زیر آمده است استفاده شده است. نسبت PVC به NBR بکار رفته در این فرمولاسیون، ۶۰ به ۴۰ بوده است.

جدول ۱- درصد ترکیب نهایی اجزاء استفاده شده در فرآیند کشش

اجزاء	قسمت وزنی (Phr)
آمیزه PVC/NBR	۱۰۰
کربنات کلسیم	۶۰
استئارات کلسیم	۲
دی اکسید تیتانیوم	۲

اجزاء ذکر شده در جدول ۱ را ابتدا با استفاده از دستگاه دو رول به میزان کافی مخلوط نموده تا بصورت کامل هموژن شود، سپس نمونه های لازم در ضخامت های دلخواه شکل داده شده و در نهایت با استفاده از دستگاه کشش مجهز به سیستم گرمایی اعمال کشش در شرایط مختلف دمایی، سرعت و میزان کشش روی نمونه ها انجام شده است. کنترل دقیق سرعت و میزان کشش، پارامتر های مهمی در این مرحله از آزمایشات هستند که با دقت بالایی با استفاده از دستگاه کشش صورت می گیرند.

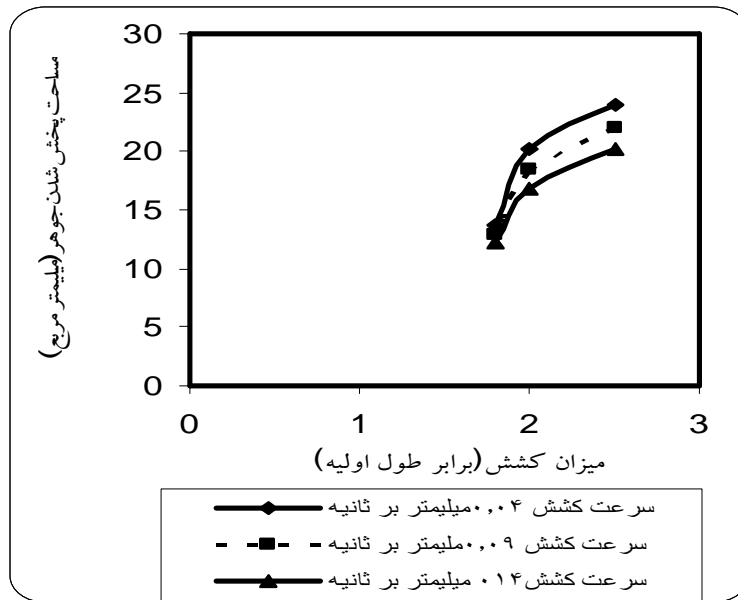
نتایج

آزمایش اصلی که بر روی نمونه ها انجام شده است بررسی خاصیت پخش شدن جوهر که معیاری از ایجاد بی نظمی سطحی یا زبری سطح می باشد، است. همچنین در این راستا از نمونه ها مختلف با استفاده از میکروسکوپ جهت مقایسه کیفی نمونه ها عکس برداری شده است. برای این منظور با استفاده از روش فاکتوریل تعداد ۲۷ (سه عامل در سه سطح) نمونه در دماها، سرعت ها و میزان کشش های مختلف تهیه شده است. شرایط فرآیندی در جدول ۲ آمده است.

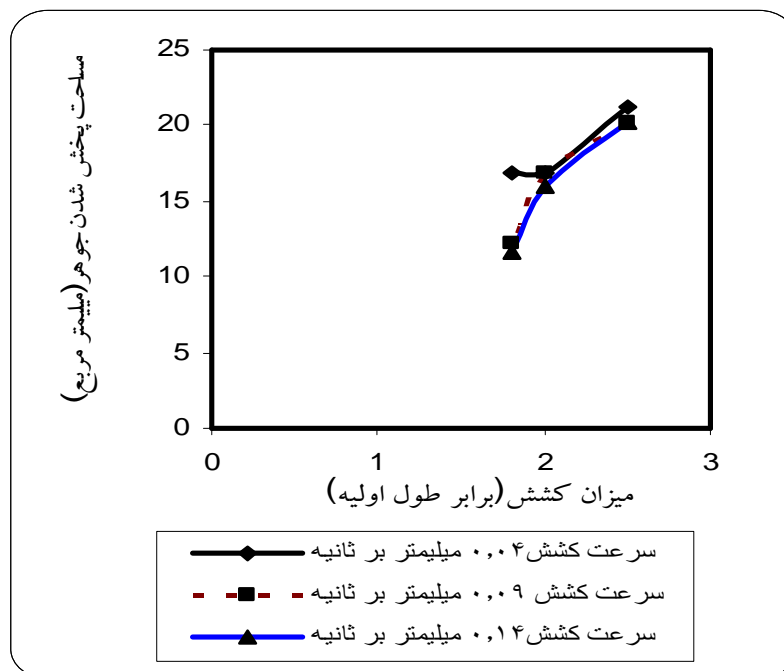
جدول ۲- شرایط مختلف تهیه نمونه ها

عامل	دما (درجه سانتیگراد)	سرعت کشش (mm/Sec)	میزان کشش (برابر طول اولیه)
سطح ۱	۲۵	۰/۰۴	۱/۸
سطح ۲	۸۵	۰/۰۹	۲
سطح ۳	۱۰۰	۰/۱۴	۲/۵

لازم به ذکر است که در تمام موارد (تمام نمونه ها) مساله چروکیدگی داریم. میزان چروکیدگی^۳ با توجه به تغییر ابعاد نمونه ها با توجه به دما، سرعت و میزان کشش در حدود ۲۰-۳۰ درصد می باشد. نتایج حاصل از شرایط مختلف کشش: دما، سرعت و میزان کشش بر روی خاصیت پخش شدن جوهر در شکل های ۴ تا ۱۲ آمده است.

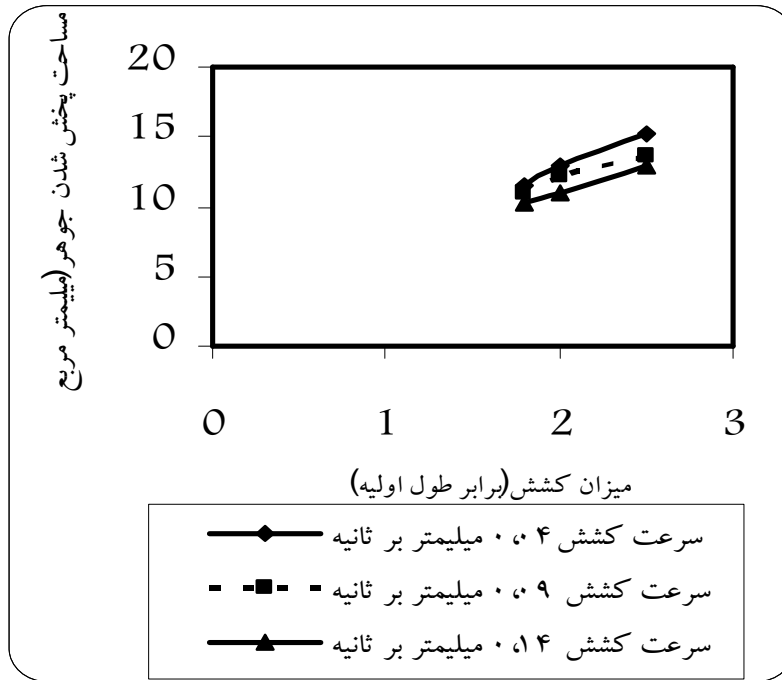


شکل ۴- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل میزان کشش در سرعت کشش های مختلف ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)

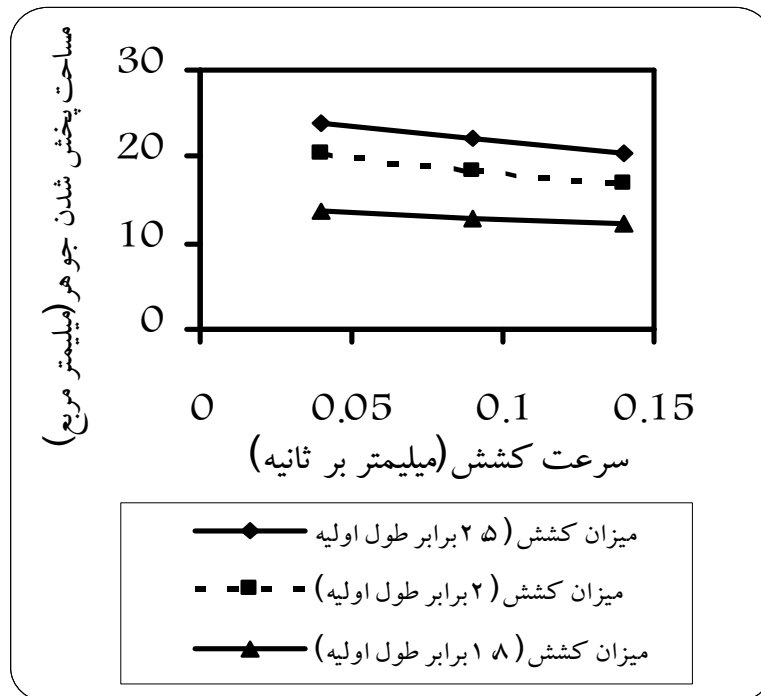


شکل ۵- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل میزان کشش در سرعت کشش های مختلف ($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$)

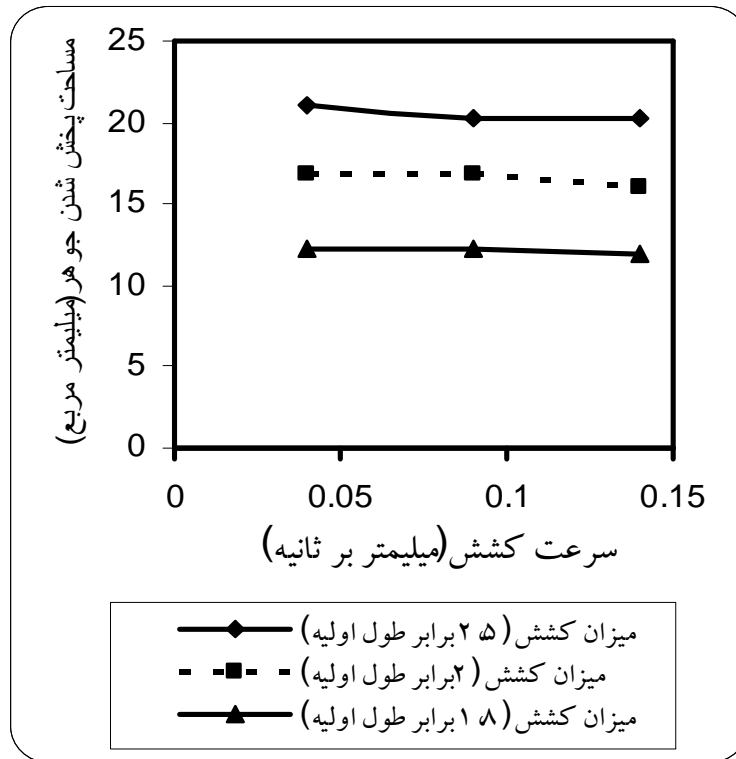
^۳ Shrinkage



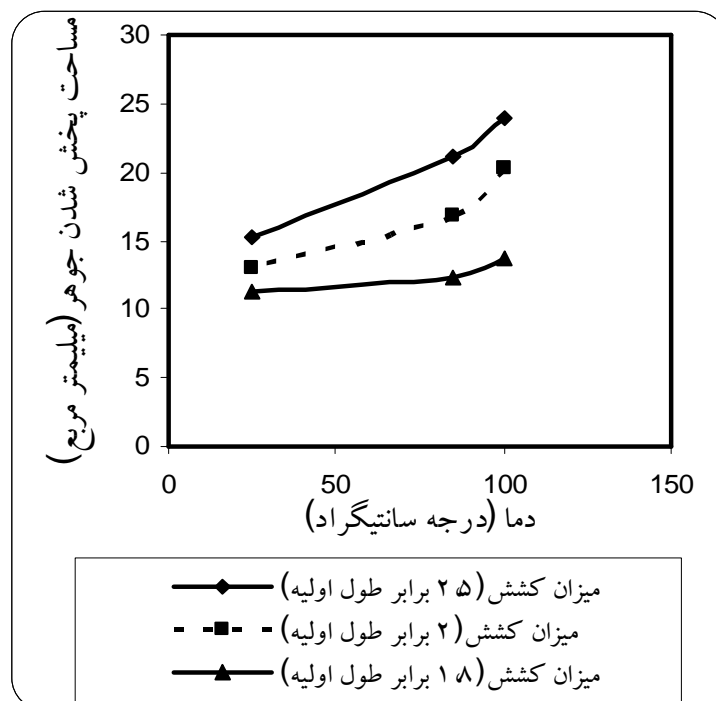
شکل ۶- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل میزان کشش در سرعت کشش های مختلف ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



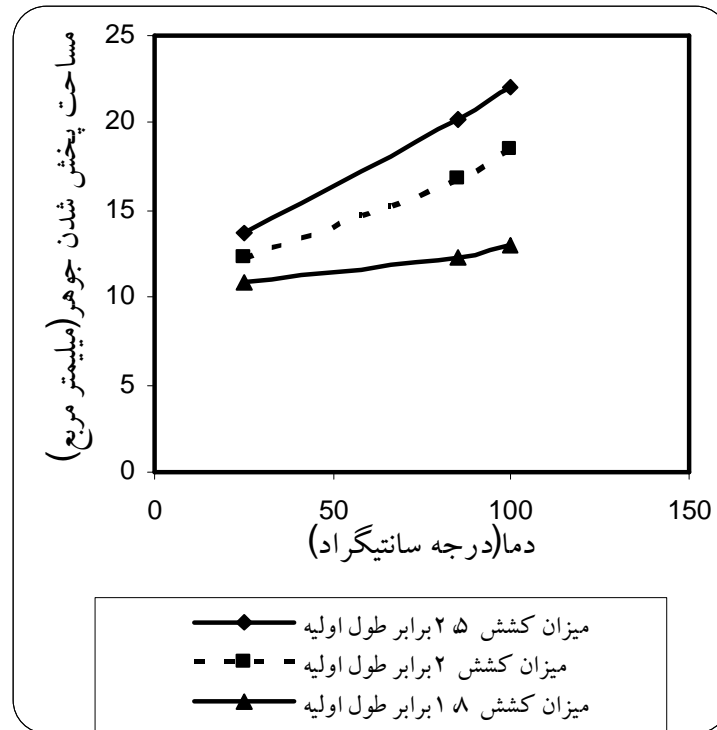
شکل ۷- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل سرعت کشش در میزان کشش های مختلف ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)



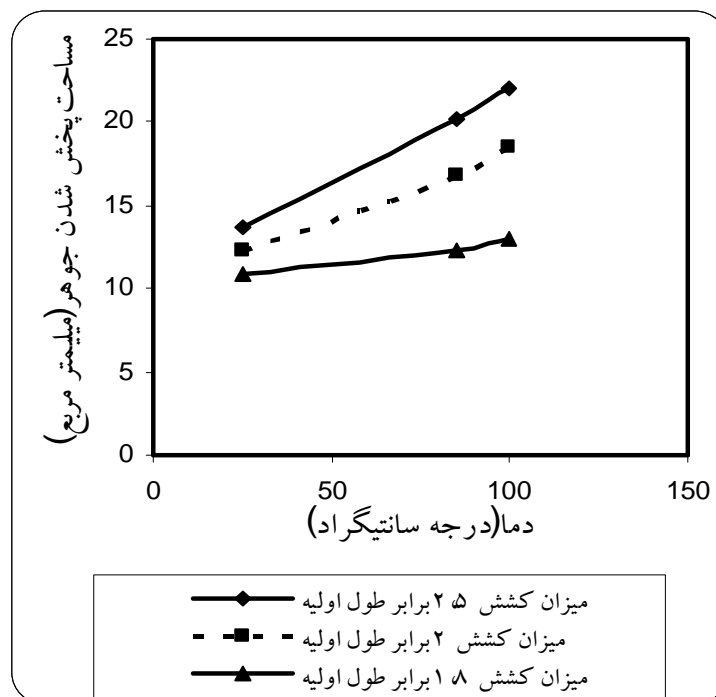
شکل ۸- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل سرعت کشش در میزان کشش های مختلف ($T = 85\text{ }^{\circ}\text{C}$)



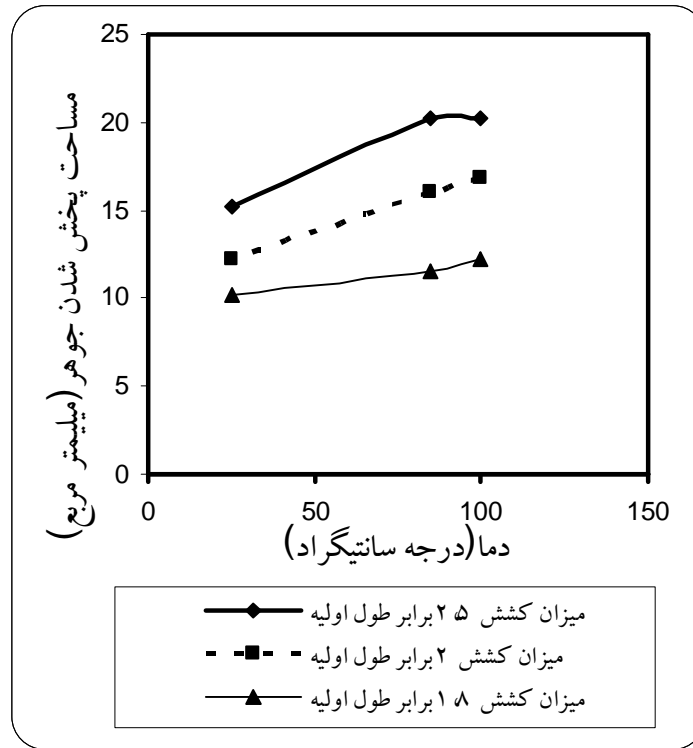
شکل ۹- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل سرعت کشش در میزان کشش های مختلف ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)



شکل ۱۰ - نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل دما در میزان کشش های مختلف (سرعت کشش ۰/۰۴ میلیمتر بر ثانیه)



شکل ۱۱ - نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل دما در میزان کشش های مختلف (سرعت کشش ۰/۰۹ میلیمتر بر ثانیه)



شکل ۱۲- نمودار رفتار پخش جوهر در مقابل دما در میزان کشش های مختلف (سرعت کشش ۱۴/۰ میلیمتر بر ثانیه)

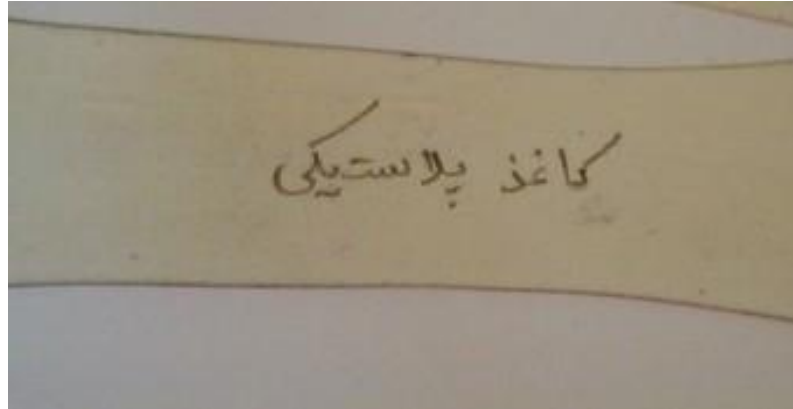
نتایج حاصل از نمودارهای فوق بدین صورت است که:

با افزایش دما مساحت پخش شدگی جوهر روی نمونه ها افزایش می یابد، این مطلب را چنین می توان توجیه نمود که با افزایش دما تحرک زنجیره ها در حالت کلاف مانند بیشتر شده و آرایش یافتگی بیشتری حاصل شده و در نتیجه ذرات ریز پر کننده بیشتری به سطح می آیند و زبری سطح افزایش می یابد. شکل های ۴ تا .

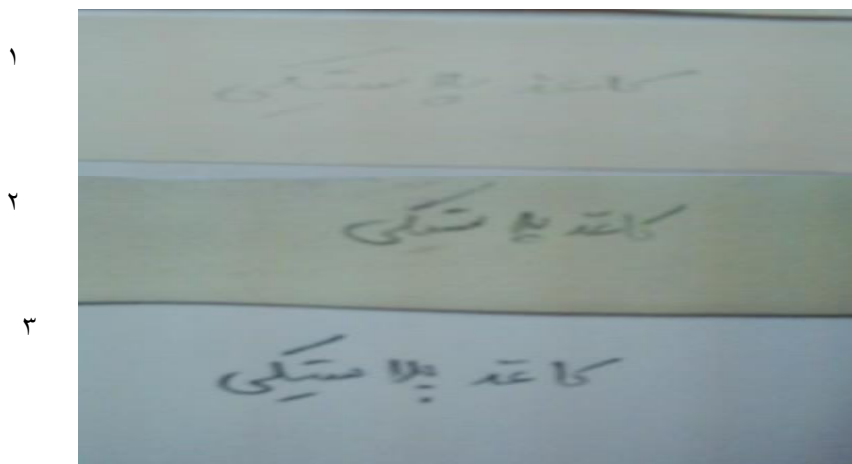
با افزایش میزان کشش زنجیره های پلیمری بیشتری به حالت آرایش یافته در آمده و با افزایش آرایش یافتگی فاصله ای که بین ذرات پر کننده و ماتریس هست بیشتر شده و حفره های ریز سطحی بیشتری تشکیل می شود و در نتیجه زبری سطح افزایش یافته و مساحت پخش شدگی جوهر روی نمونه ها افزایش می یابد. شکل های ۱۰ تا ۱۲.

با افزایش سرعت کشش در واقع فرصت استراحت زنجیره ها کمتر بوده، بعد از اتمام کشش بخاطر اینکه زنجیره ها فرصت استراحت کردن پیدا نکرده اند دچار چروکیدگی شده و میزان آرایش یافتگی کم شده و مساحت پخش شدگی جوهر روی نمونه ها کاهش می یابد. شکل های ۷ تا ۹.

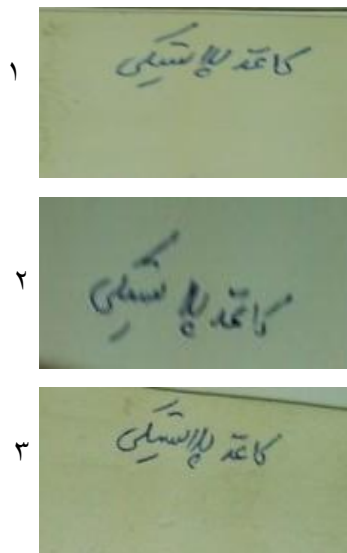
تصاویر زیر نیز بیانگر نتایج حاصل شده برای بررسی خواص نوشتاری با مداد و خودکار می باشد، همین نتایج بصورت کیفی در جدول ۳ آمده است



شکل ۱۳- نمایش خاصیت نوشتاری با مداد در نمونه تهیه شده از آمیزه PVC/NBR کشیده شده.



شکل ۱۴- مقایسه خواص نوشتاری با مداد نمونه های ۱: PVC/NBR کشیده نشده، ۲: PVC/NBR کشیده شده و ۳: کاغذ A4



شکل ۱۵- مقایسه خواص نوشتاری با خودکار نمونه های مختلف ۱: PVC/NBR کشیده نشده. و ۲: کاغذ A4. ۳: PVC/NBR کشیده شده.

جدول زیر نیز مقایسه کیفی خواص نوشتاری با مداد و خودکار در نمونه بهینه PVC/NBR کشیده شده، PVC/NBR کشیده نشده و کاغذ A4 را نشان می دهد.

جدول ۳- مقایسه خواص نوشتاری نمونه های تهیه شده با کاغذ A4

نمونه	خواص نوشتاری با مداد	خواص نوشتاری با خودکار
PVC/NBR کشیده نشده	ضعیف	خوب
PVC/NBR کشیده شده	خوب	خوب
کاغذ A4	عالی	عالی

در آزمایش بررسی میزان پخش شدن جوهر روی نمونه ها از مقدار ۱۰ میکرولیتر جوهر استفاده شده است . اعمال جوهر با استفاده از سوزن همیلتون با فاصله تقریبی ۵-۳ میلیمتر صورت گرفته است.

نتیجه گیری

در بررسی میزان پخش شدن جوهر مقدار بدست آمده برای کاغذ سلولزی متداول از نوع A4 در حدود ۳۶ میلیمتر مربع می باشد. در نتایج بدست آمده از نمونه های تهیه شده کمترین و بیشترین مقدار به ترتیب ۱۰/۲۴ و ۲۴/۰۱ میلیمتر مربع بوده است همچنین شرایطی که این مقادیر حاصل شده است به صورت زیر است:

الف) کمترین مقدار مساحت پخش شده جوهر تحت شرایط دمایی ۲۵ درجه سانتیگراد میزان کشش ۱/۸ برابر طول اولیه و سرعت کشش ۰/۱۴ میلیمتر بر ثانیه و

ب) بیشترین مقدار مساحت پخش شده جوهر تحت شرایط دمایی ۱۰۰ درجه سانتیگراد میزان کشش ۲/۵ برابر طول اولیه و سرعت کشش ۰/۰۴ میلیمتر بر ثانیه حاصل شده اند. از نمودارهای فوق مطالب زیر بدست می آید:

(۱) در محدوده سرعت های کشش آزمایش شده با افزایش سرعت کشش میزان بی نظمی سطحی یازبری سطح (با توجه به کاهش مساحت پخش شده جوهر) کاهش می یابد.

(۲) با افزایش دما نیز میزان بی نظمی سطحی افزایش می یابد.

(۳) هرچه میزان کشش افزایش یابد ، بی نظمی سطحی یا زبری سطح افزایش می یابد که این مطلب بخاطر این است که با افزایش میزان کشش مقدار بیشتری از پرکننده معدنی (کربنات کلسیم) به سطح می آید و در نتیجه زبری سطح افزایش می یابد.

(۴) تاثیر میزان کشش در محدوده آزمایش شده از دما و سرعت کشش بیشتر است.

بعنوان نتیجه کلی می توان گفت که با کشش آمیزه حاوی پرکننده در سطح فیلم یا ورقه ناهمواریهای سطحی ایجاد می شود که باعث بهتر شدن خواص نوشتاری و چاپ پذیری این گونه ورقه ها می شود.

لازم به ذکر است که میزان کشش تاثیر خیلی زیادی در ایجاد حفره های سطحی دارد بخاطر اینکه در اثر کشش بین فاز پلیمری و ذرات پر کننده فاصله ایجاد می شود و هر چه میزان کشش بیشتر باشد تشکیل حفره های ریز پایدار تر خواهند بود.

منابع و مراجع

1. M.Takaski; M.Yoshiyasu; “Synthetic Paper and Method of Making Same”; U.S.Patent No. 3799828; (1974).
2. M.Takaski; M.Yoshiyasu; “method of making synthetic paper”; U.S.Patent No.4075050; (1978).
3. Allen Fong, Chin Lin; “Process for the Production of a biaxially oriented Poly Propylene Synthetic Paper of high gloss and easy-drying Printability”; U.S. Patent No. 6001290; (1999).
4. Jan H.Schut; The New Look in Plastic”; ww.plastictechnology.com; (2002).
5. Sh.Tanba; M.Yoshiyasu; Y. Niyabe; “Synthetic Paper and Method of Making Same” U.S.Patent, No.3790435; (1972).
6. T. Toyada, etal; “synthetic paper improved with respect to dusting trouble”; U.S.Patent, No.3922427; (1974).
7. Toyoda, etal; “Synthetic Paper printable in high gloss”; U.S.Patent No.4663216; (1987).
8. OSwaldo J. Danella; Jr. Ruth Compomanes; Sanata , Silvio Manrich; Sati Manrich; “surface printing and properties of plastic film paper”; journal of Applied Polymer Science ; Vol . 88; 2346-235, (2003).
9. Allen Fong, Chin Lin; “Process of 3-layer co-extruded biaxial oriented Poly Propylen(BOPP) Synthetic Paper”; U.S. Patent No. 5552011; (1996).
10. Allen Fong, Chin Lin; Process for producing a 3-layer co-extruded biaxially oriented Poly Propylene Synthetic Paper of thickness 25-250 *m m* U.S. Patent No. 6364988; (2002).
11. Allen Fong, Chin Lin; Process using single screw extruder for producing a three layer co-extrusion biaxially oriented Poly Propylene Synthetic Paper of thickness 25-250 *m m* U.S. Patent No. 6368543, (2002).