

مروری بر پوشش‌های پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) و رئولوژی آن

بهروز افتخاری^۱، ملیحه پیشوایی^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

۲- استادیار، گروه پژوهشی رزین و افزودنی‌ها، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵.

تاریخ دریافت: ۹۹/۰۷/۰۱ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۹/۰۸/۱۹ تاریخ پذیرش: ۹۹/۰۹/۰۲ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۹/۰۹/۳۰

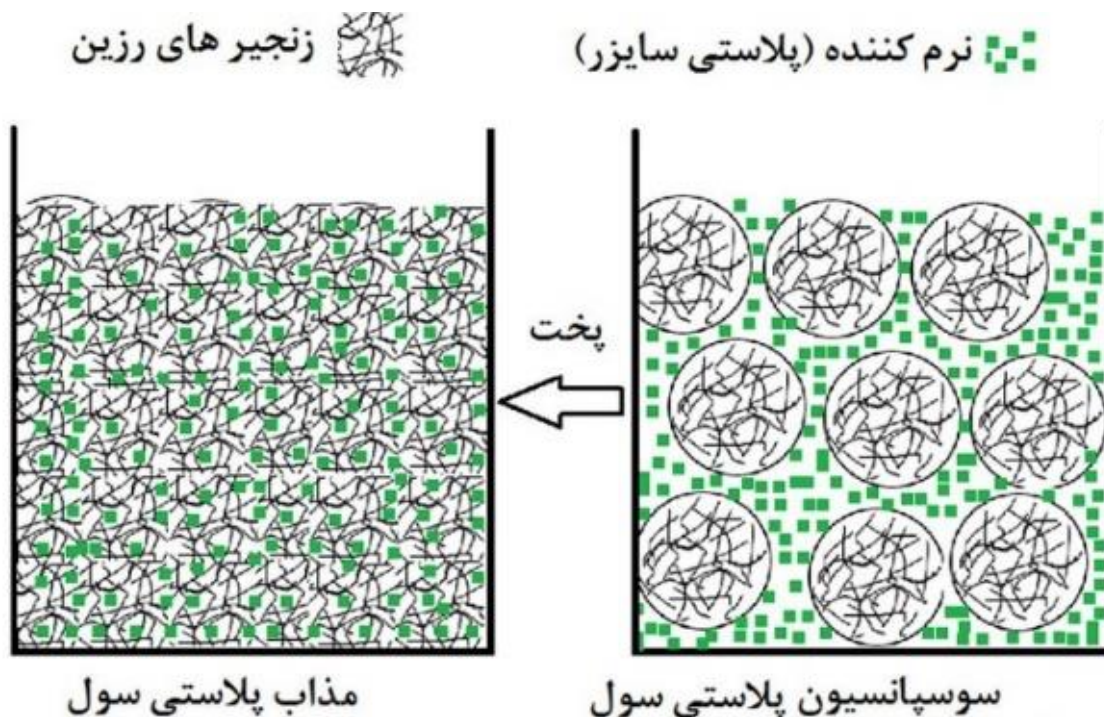
چکیده

پلاستی سول یا خمیرهای بر پایه رزین پلی (وینیل کلراید) که به عنوان کف پوش، عایق زیربندنه خودرو و دیگر مصارف مشابه استفاده می‌شوند، نوع خاصی از پوشش هستند که دارای مقدار محدودی حلال فرار می‌باشند. این نوع پوشش به دلیل غلظت زیاد رزین و امکان اعمال ضخامت بالا، خواص مکانیکی، مقاومت خوردگی و خواص عایق گرمایی بسیار خوبی دارد. سازوکار تشکیل فیلم این نوع پوشش نیز متفاوت است به این ترتیب که پس از اعمال آن روی سطح، با گرمادهی ریزساختارها تغییر کرده و خمیر به حالت ژل فیزیکی می‌رسد. سپس با افزایش بیشتر دما فرآیند ذوب آغاز می‌شود و طی آن ژل حاصله ذوب می‌گردد و ضمن همگن شدن و هم‌ترازی به خواص نهایی می‌رسد. مطالعه رئولوژی در این نوع پوشش حائز اهمیت است، زیرا پلاستی سول در ابتدا حالت خمیری دارد و معمولاً به روش افشاندن اعمال می‌شود و کنترل فرآیندهای ژل و ذوب نیز با استفاده از رئولوژی امکان پذیر است. در این مقاله ابتدا به معرفی پلاستی سول، ترکیبات آن و فرآیندهای ژل و ذوب می‌پردازیم، سپس مروری بر عوامل موثر بر رئولوژی آن خواهیم داشت.

واژه‌های کلیدی

پلاستی سول، پلی (وینیل کلراید)، پوشش زیربندنه خودرو، ژل و ذوب، رئولوژی.

چکیده تصویری





A Review on the Poly (Vinyl Chloride) Plastisol Coatings and Its Rheology

Behrouz Eftekhari, Malihe Pishvaei*

Department of Resin and Additives, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box: 167654-654, Tehran, Iran.

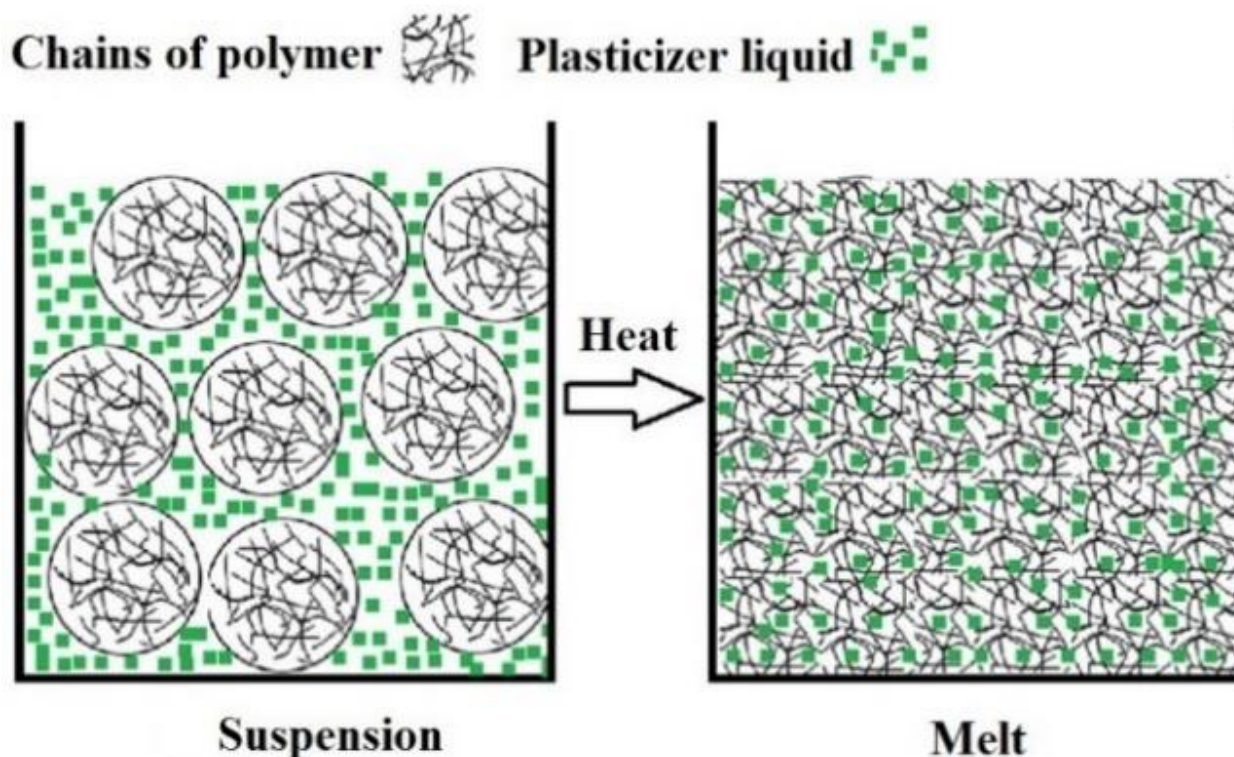
Abstract

Coatings based on plastisol or paste of poly (vinyl chloride), which are mainly used as flooring and automotive underbody coatings, are a special type of coating that has a limited amount of volatile solvent. Due to the high concentration of the resin and the possibility of applying high thickness, this type of coating has excellent mechanical properties, corrosion resistance, and thermal insulation properties. The mechanism of film formation of this type of coating is also different so that after applying it on the substrate, the microstructures are changed by heating, thus the paste becomes a physical gel. Then with the further increase of temperature, the fusion process begins, in which the gel is melted and reaches the final properties while homogenizing and leveling. It is important to study the rheology of plastisol coatings, both at the beginning which is in the form of a paste that is usually applied by spraying and after being subjected to gelation and fusion processes, which can be controlled using rheology. In this article, we will first introduce plastisol, its components followed by gelation and fusion processes, and lastly we will review the factors affecting the rheology of poly (vinyl chloride) plastisol.

Keywords

Plastisol, Poly (vinyl chloride), Automotive underbody coating, Gelation and fusion, Rheology.

Graphical abstract



۱- مقدمه

کلراید) است [۵]. ترکیب پیچیده فرمول بندی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)، برهم کنش بین رزین و نرم کننده و اندازه و توزیع اندازه ذرات رزین و پرکننده، پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) را به نوع منحصر به فرد سوسپانسیون تبدیل کرده است [۱]. از این رو پژوهش های زیادی در رابطه با رئولوژی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) انجام شده است. در ادامه به معرفی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) و فرآیندهای آن پرداخته شده، سپس مروری بر مقالاتی که عوامل موثر بر رئولوژی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) را بررسی کرده اند ارائه خواهد شد.

۲- پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)

شناخته شده ترین پلاستی سول، پلاستی سول یا خمیر پلی (وینیل کلراید) است. پلی (وینیل کلراید) یک بسپار وینیلی است که از روش های مختلف بسپارش می شود. این بسپار اغلب به دو روش سنتز می شود یا بسپارش امولسیون که ذرات ریزتر می دهد (مناسب برای پلاستی سول) و یا بسپارش سوسپانسیونی که ذرات درشت تر (مناسب برای گونه های^{۱۸} ترکیبات خشک پلی (وینیل کلراید)) می دهد [۴].

علاوه بر پودر پلی (وینیل کلراید) اصلی، پودر پلی (وینیل کلراید) منبسط^{۱۹} نیز در فرمول بندی خمیر استفاده می شود. پلی (وینیل کلراید) منبسط نوعی پلی (وینیل کلراید) است که به دلیل ذرات درشت تر و خواص ذرات فقط می تواند مقدار محدودی نرم کننده جذب کند که آن را جهت کاهش گرانیوی به فرمول بندی اضافه می کنند [۸، ۷]. رزین های مورد استفاده در پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) می توانند جور بسپار^{۲۰} وینیل کلراید یا هم بسپار^{۲۱} آن با رزین های دیگر باشند، همچون وینیل استات، وینیلیدین کلراید و وینیل پروپیونات. نرم کننده های پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) عبارتند از آدیپات ها، سبسات ها، بنزوات ها، فسفات ها، فتالات ها، ایزوفتالات ها، ترفتالات ها و پلی استر که می تواند به صورت تکی یا مخلوط استفاده شوند [۴].

۳- ترکیبات پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)

۳-۱- رزین پلی (وینیل کلراید)

پلی (وینیل کلراید) به دلیل کم هزینه بودن و خواص بسیار متنوع، دومین گرمانرم تولیدی و مصرفی در جهان است [۹]. محصولات آن به طور گسترده در قطعات خودرو، اجزا خانه ها و ساختمان ها و بسته بندی برای همه چیز از مواد غذایی گرفته تا قطعات الکترونیکی استفاده می شود [۱۰]. کاربرد گسترده پلی (وینیل کلراید) به دو دلیل است، ابتدا این که گستره وسیعی از لحاظ نوع رزین دارد (مانند انواع رزین با وزن های مولکولی متفاوت، جور بسپار و هم بسپار آن، اندازه و توزیع اندازه ذرات مختلف، درجه بلوری شدن متفاوت و غیره) سپس امکان

پلاستی سول ها^۱ پراکنه های^۲ مایع نسبتا پایدار از ذرات ریز بسپار درون فاز پیوسته مایع نرم کننده اند^۳ که حاوی مقدار کمی حلال می باشند [۱]. معمولا از حلال های هیدروکربن برای کاهش گرانیوی پلاستی سول استفاده می شود. این حلال ها هیچ عملکرد نرم کننده در فرمول بندی ندارند و البته منبعی از ترکیبات آلی فرار و خطرناک برای سلامتی هستند [۲]. افزودنی های پلاستی سول شامل پایدارکننده ها، عامل پف دهنده^۴، افزودنی های واکنش پذیر^۵، پرکننده های معدنی و رنگدانه ها هستند [۱]. فراورش پلاستی سول از آنجا که در مقایسه با روش های دیگر، پردازش نسبتا آسان و تجهیزات کم هزینه دارد، یکی از کارآمدترین روش ها است [۳]. زمانی که پلاستی سول تا دمای بالاتر از دمای انتقال شیشه ای^۶ رزین گرم می شود، رزین توسط نفوذ نرم کننده حل می شود و ذرات رزین به یک فاز پیوسته پلاستیک با حالت لاستیکی^۷ تبدیل می شوند؛ به این فرآیند «پخت»^۸ پلاستی سول می گویند. علاوه بر این گرمادهی بالاتر از دمای ذوب رزین یک مذاب همگن ایجاد می کند که با سرد شدن آن به خواص مکانیکی نهایی می رسیم. پوشش جامد به دست آمده معمولا سخت و کشسان^۹ است مخصوصا زمانی که کاربرد پوشش زیر بدنه خودرو^{۱۰} مد نظر باشد [۴]. تغییر گرانیوی در حین حمل و نقل، ذخیره سازی و ساخت از مهم ترین موضوعات مربوط به پلاستی سول ها است. گرانیوی پلاستی سول با زمان ذخیره سازی افزایش می یابد، این پدیده «پیرشدگی پلاستی سول» نامیده می شود [۵].

پلاستی سول به عنوان پوشش ابتدا بسته به کاربرد با روش های مختلفی روی سطوح اعمال می شود، سپس با گرمادهی در مدت زمان و دماهای مختلف پخت می شود. خواص جریانی پلاستی سول ها در دمای اتاق باعث می شود آن ها به روش های مختلفی مانند غوطه وری^{۱۱}، قالب گیری ریخته گری^{۱۲}، قالب چرخشی، روزن رانی^{۱۳}، افشاندن^{۱۴}، پخش شدن^{۱۵} و چاپ توری^{۱۶} اعمال شوند. روش افشاندن یا پاشش متداول ترین روش اعمال پلاستی سول است، مخصوصا برای عایق زیر بدنه خودرو که توسط دستگاه های خودکار انجام می شود [۴، ۶].

شناخته شده ترین پلاستی سول، پلاستی سول یا خمیر^{۱۷} پلی (وینیل

1 Plastisol
2 Dispersion
3 Plasticizer
4 Blowing agent
5 Reactive
6 Tg
7 Rubbery
8 Baking
9 Elastic
10 Automotive underbody coating
11 Dipping
12 Cast molding
13 Extrusion
14 Spraying
15 Spreading
16 Screen printing
17 Paste

18 Grade
19 Extender
20 Homopolymer
21 Copolymer

مقاله

نرم‌کننده‌های GP با کاربرد عمومی^۵ مانند DOP (دی اکتیل فتالات) گرانروی مطلوبی به پلاستی سول می‌دهند و توازن خوبی از لحاظ قیمت و دیگر خواص دارند. دی استرهای آلیفاتیک مانند آدیپات‌ها و سیلکوهگزان کربوکسیلات‌ها، گرانروی کمتری نسبت به GP فراهم می‌کنند. فتالات‌های خطی، نرم‌کننده‌های با فراریت کم مانند DIDP (دی ایزو دسیل فتالات) معمولاً گرانروی بیشتری نسبت به GP ایجاد می‌کنند. نرم‌کننده‌های سریع حل‌کننده^۶ مانند BBP (بوتیل بنزیل فتالات) پلاستی سول‌هایی تولید می‌کنند که به دلیل تورم ذرات زرین، گرانروی بالاتری ایجاد می‌کنند. نرم‌کننده‌های ثانویه گرانروی را کاهش می‌دهند و به دلیل سازگاری محدود با زرین، همراه با نرم‌کننده‌های دیگر استفاده می‌شوند و به تنهایی قابل استفاده نیستند. همانند تمام فرمول‌بندی‌ها در نهایت خواص مکانیکی مورد نیاز برای هر کاربرد و پیرشدگی، مقدار و نوع نرم‌کننده را مشخص می‌کند [۱۱]. نرم‌کننده‌های فتالات به طور گسترده در ساخت پلی (وینیل کلراید) انعطاف‌پذیر استفاده می‌شوند، در سال‌های اخیر استفاده از این مواد به دلیل خطر احتمالی برای سلامتی انسان، در برخی از کاربردها ممنوع شده است. از سوی دیگر افزایش آگاهی از محیط‌زیست، پژوهشگران صنعت و دانشگاه را بر آن داشته است تا محصولات و مواد افزودنی زیستی را جایگزین مواد افزودنی مشتق شده از نفت کنند. بیشتر نرم‌کننده‌های زیستی^۷ از روغن‌های طبیعی تهیه شده‌اند، که به منظور بهبود سازگاری آن‌ها با پلی (وینیل کلراید)، اصلاح شده‌اند. یک ایراد اصلی در استفاده از نرم‌کننده‌های زیستی هزینه بالای آن‌ها است که اغلب با قیمت بازار پلی (وینیل کلراید) انعطاف‌پذیر ساخته شده با نرم‌کننده‌های فتالات، قابل رقابت نیست. روغن سویای اپوکسی دار شده و روغن کاردانول^۸ از جمله نرم‌کننده‌های زیستی هستند [۱۴]. در جدول ۱ تعدادی از نرم‌کننده‌های مصرفی در پلی (وینیل کلراید) انعطاف‌پذیر به همراه نام‌های تجاری آن‌ها آمده است [۱۵].

فرمول‌بندی آن با مقدار زیادی افزودنی وجود دارد، که این ویژگی در مقایسه با سایر بسپارها بی نظیر است [۱۱]. مولکول وینیل کلراید که تکپار^۱ پلی (وینیل کلراید) است با دمای جوش ۱۴- درجه سانتی‌گراد در دمای محیط به صورت گاز است. بسپارش آن به روش افزایشی و با آغازگرهای مختلفی از قبیل پروکسیدهای آلی، ترکیبات آلیفاتیک آزو و ترکیبات پروکسی انجام‌پذیر است. پلی (وینیل کلراید) در دمای معمولی در حلال‌های حاوی اکسیژن مانند اترها (دی اکسان، تتراهیدروفوران‌ها)، کتون‌ها (سیکلوهگزان، متیل ایزوبوتیل کتون) و نیز در حلال‌های حاوی کلر (اتیلن کلراید) و نیتروبنزن حل می‌شود [۱۲]. پلی (وینیل کلراید) ماده‌ای بی رنگ، سخت و دارای چگالی بالا و نقطه نرمی^۲ پایین است. این بسپار به دلیل داشتن پیوندهای کربن - کلر دارای ثابت الکتریکی بالاست. دمای انتقال شیشه‌ای آن حدود ۸۰ درجه سانتی‌گراد است و چون دارای اتم‌های کلر است، خاصیت خاموش‌کنندگی دارد [۱۲]. پلی (وینیل کلراید) به دلیل مقاومت حرارتی محدود به صورت خالص قابل شکل‌دهی نمی‌باشد و برای شکل‌دهی باید مواد افزودنی به آن اضافه شود. با توجه به کاربرد، افزودنی‌های پلی (وینیل کلراید) شامل مواد نرم‌کننده، پایدارکننده، پرکننده یا سخت‌کننده‌ها می‌باشد. این بسپار از لحاظ ساختاری از جمله مواد کاملاً بی‌شکل^۳ نیست و حاوی مقدار کمی (در حدود کمتر از ۱۰ درصد) ساختمان بلوری^۴ است. ساختار بلوری این مواد تا دمای کم‌تر از ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد همچنان حفظ می‌شوند [۱۳].

۳-۲- نرم‌کننده‌ها

نرم‌کننده‌های پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) به چند دسته تقسیم می‌شوند:

- ¹ Monomer
- ² Softening point
- ³ Amorphous
- ⁴ Crystalline

- ⁵ General purpose
- ⁶ Fast-solvating
- ⁷ Bioplasticizers
- ⁸ Cardanol

جدول ۱- برخی نرم‌کننده‌های پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) [۱۵].

نرم‌کننده	نام تجاری	نرم‌کننده	نام تجاری
پلی آدیپات	Palamoll 652 (PA3)	دی اتیل فتالات	Palatinol A (DEP)
پلی آدیپات	Palamoll 653 (PA7)	هپتیل آندسیل فتالات	Palatimol 7-11p (HUP)
استیل تری بوتیل سیترات	Citroflex A4 (ATBC)	نونیل آندسیل فتالات	Palatinol 9-11p (NUP)
استیل تری هگزیل سیترات	Citroflex A6 (ATHC)	دی آندسیل فتالات	Palatinol 11 (DUP)
آلکیل سولفونیک استر	Mesamoll ASE (ASE)	دی ایزو بوتیل فتالات	Palatinol IC (DIBP)
بنزن دی کربوکسیلات	EastmanTM168 (EHBDC)	دی ایزو هپتیل فتالات	Jayflex 77 (DIHP)
پنتا اریتریتول استر	Hercoflex 600 (H609)	دی اتیل هگزیل فتالات	Palatinol DOP (DOP)
پنتا اریتریتول استر	Hercoflex 707 (H707)	دی ایزو نونیل فتالات	Palatinol N (DINP)
سیکلوهگزان دی استر	Hexomoll DINCH (DINCH)	دی هگزیل آدیپات	Plastomoll DHA (DHA)
		دی ایزو نونیل آدیپات	Plastomoll DNA (DINA)

۳-۳- پرکننده‌ها

پرکننده‌هایی که برای پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) استفاده می‌شوند عبارتند از: کربنات کلسیم، تالک، خاک رس‌هایی مانند کائولین و خاک رس چینی، سولفات باریم، ایاف مختلف، سیلیس، میکروکپسول‌های تو خالی و غیره. کربنات کلسیم به دلیل فراهم آوردن سختی و استحکام کششی، افزایش کدورت و سفیدی، کاهش تحرک نرم‌کننده و کنترل رئولوژی از طریق ایجاد گرانروی و تیکسوتروپی به طور گسترده‌ای به این منظور استفاده می‌شود [۴].

۳-۴- پایدارکننده‌ها

پایدارکننده‌های حرارتی جهت تاخیر تخریب حرارتی رزین استفاده می‌شوند. این پایدارکننده‌ها عبارتند از: پایدارکننده‌های پتاسیم، باریم، روی، کادمیم، سرب، قلع، آمینو اسید کروتون، ایندول و اوره. پایدارکننده‌های نوری نظیر اکسیدتیتانیم و دوده نیز جهت جلوگیری از تخریب رزین در برابر نور فرابنفش استفاده می‌شوند [۱۳].

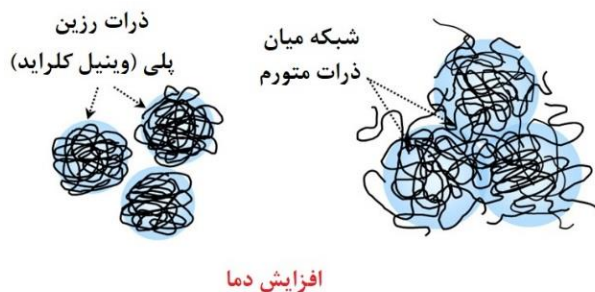
۴- تهیه پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)

اختلاط پلاستی سول با توجه به گرانروی آن توسط مخلوط‌کن‌های مختلف (از لحاظ سرعت) انجام می‌شود. مناسب‌ترین مخلوط‌کن مخلوط‌کن‌های ترکیبی با شدت کم و زیاد است. ابتدا مواد مایع وارد مخلوط‌کن می‌شود و دستگاه با دور کم شروع به کار می‌کند سپس پودر رزین، پرکننده و سایر مواد جامد اضافه می‌شود و دستگاه با سرعت بیشتر مواد را مخلوط می‌کند. مخلوط کردن کارآمد پلاستی سول نیاز به یک ورودی دارد که مشکلات پراکندگی، تجمع گرما یا هوادهی را نداشته باشد. همانند سایر مخلوط‌کردن‌ها پراکندگی خوب مواد جامد و دستیابی به ترکیب همگن (توزیع خوب) ضروری است. اختلاط باید بدون ایجاد گرمای بیش از حد انجام شود تا از ژل شدن که به راحتی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد یا بالاتر اتفاق می‌افتد، جلوگیری شود. مطلوب است که درجه حرارت پایین‌تر از ۳۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از خنک‌کننده، چرخه‌های کوتاه و سرعت چرخش مناسب حفظ شود. مخلوط‌کن باید کل مواد را به قسمت فعال اختلاط بکشد این امر خصوصاً در مورد پلاستی سول‌هایی که گرانروی آن‌ها با برش کاهش می‌یابد، بسیار مهم است. در این موارد، چندین مجموعه تیغه روی شفت مطلوب است [۱۱]. اگر هواگیری از پلاستی سول در مرحله اختلاط انجام نشود، این کار باید در مرحله بعد توسط دستگاه خلاء انجام شود. مخلوط همگن پس از مرحله اختلاط به مدت ۱ ساعت تحت فشار ۱ میلی بار تحت خلا قرار می‌گیرد تا هوا از آن خارج شود [۱۶].

می‌شود دو فرآیند را تجربه می‌کند، که به عنوان فرآیند ژل و ذوب^۱ پلاستی سول شناخته می‌شود. در مرحله اول رزین در فاز پیوسته نرم‌کننده حل می‌شود و ژل حاصل می‌شود جایی که برخی پژوهشگران به وجود میکرو بلورهای رزین اشاره کرده‌اند که ساختار شبکه‌ای را تشکیل می‌دهند. در مرحله دوم ساختار شبکه توسط ذوب میکرو بلورها از بین می‌رود و پلاستی سول به حالت همگن می‌رسد و پس از سرد شدن منجر به ایجاد یک محصول جامد با خواص نهایی می‌شود [۱۸، ۱۷].

سرعت فرآیندهای ژل و ذوب مهم هستند و اغلب جنبه‌های بحرانی فرآیند پلاستی سول می‌باشند. هر کدام از رزین‌های صنعتی سرعت ژل و ذوب خود را دارند. همچنین نرم‌کننده نیز اثر قابل توجهی در سرعت فرآیندهای ژل و ذوب دارد [۱۹].

یکی از مفیدترین روش‌ها برای کنترل فرآیندهای ژل و ذوب، شناسایی سامانه با اندازه‌گیری خواص ویسکوالاستیک است [۲۰]. در این روش که به طور گسترده استفاده شده است تغییر ویژگی‌های رئولوژیکی با دما تحلیل می‌شود. در نتیجه این روش، روندهای زیر شرح داده شده است. در ابتدا با افزایش دما کاهش گرانروی مشاهده می‌شود. در این مرحله سامانه به عنوان سوسپانسیون^۲ ذرات غیرمتعامل^۳ پلی (وینیل کلراید) در فاز پیوسته نرم‌کننده عمل می‌کند که گرانروی آن با افزایش درجه حرارت کاهش می‌یابد. در مرحله بعد افزایش قابل توجهی در مدول و گرانروی صورت می‌گیرد که هر دو به یک مقدار بیشینه می‌رسند. ذرات رزین شروع به تورم و برهم‌کنش با یکدیگر می‌کنند و یک ساختار ژل با مقاومت مکانیکی ضعیف را ایجاد می‌کنند (شکل ۱). در مرحله آخر با افزایش دما مجدداً گرانروی کاهش می‌یابد و سامانه به مذاب تبدیل می‌شود [۲۱، ۱۷]. رفتار مدول ذخیره (G') و مدول اتلاف (G'') یک نمونه پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) در شکل ۲ آورده شده است. در ابتدا گرمادهی پایین‌تر از نقطه T_g مدول‌ها را کاهش داده است و مشاهده می‌شود مدول اتلاف بیشتر از مدول ذخیره است.



شکل ۱- تشکیل درهم‌تنیدگی^۴ مولکولی در طی فرآیند ژل [۲۱].

۵- فرآیند ژل و ذوب

هنگامی که پلاستی سول تا دمای ۲۰۰-۱۸۰ درجه سانتی‌گراد گرمادهی

¹ Gelation and fusion

² Suspension

³ Non interacting

⁴ Entanglement

مقاله

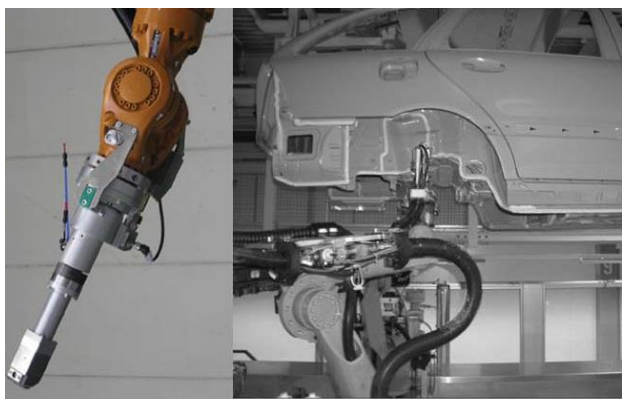
می‌شود و محصول غیرقابل استفاده می‌گردد. همچنین مواد نباید با هوای محیط تماس داشته باشند، جذب رطوبت هوا می‌تواند گرانیروی پلاستی سول را بی‌ثبات کند و ثبات گرمایی محصول نهایی را از طریق آبکافت کاهش دهد [۱۱].

۷- کاربردهای پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)

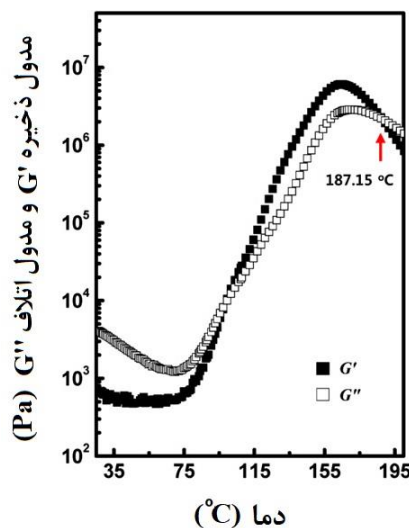
همانطور که قبلاً ذکر شد پلاستی سول نوعی پراکنه است که به دلیل غلظت زیاد بسیار از خواص جامد خوبی برخوردار است و در دمای اتاق درون فاز مایع حل نمی‌شود (مگر در مدت زمان طولانی انبارداری)، پس از ژل شدن نیز کیفیت همگن خود را حفظ می‌کند [۲۸، ۲۹]. کاربرد پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) به عنوان پوشش عبارتند از کفپوش ساختمان، پوشش زیر بدنه خودرو، درزگیر خودرو، روکش قطعات اتومبیل، باند فرودگاه‌ها، پرکردن اتصالات بزرگراه‌ها، و پرکردن ترک‌های آن [۱، ۴، ۳۰].

دیگر کاربردهای پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) عبارتند از: آغشته‌سازی و پوشش بستریهای نساجی، تولید عایق کابل‌های الکتریکی، چرم مصنوعی، کاغذ دیواری، پاکت‌های بسته‌بندی، اسباب‌بازی، دستکش، چکمه و سایر محصولات مشابه [۴، ۱۳، ۳۱].

پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) به طور گسترده برای پوشش زیر بدنه خودرو و درزگیر استفاده می‌شود [۳۲]. زیر بدنه خودرو غالباً بخشی از فرآیند پوشش دهی است که پس از مرحله (ED) و مرحله پوشش پرایمری اعمال و سپس وارد کوره می‌گردد. پوشش زیر بدنه خودرو توسط دستگاه خودکار ایرلس افشاندن و درزگیر نیز توسط نازل‌های جریان مسطح^۵ اکستروود می‌شود (شکل ۳) [۳۳]. ضخامت فیلم خشک پوشش زیر بدنه بین ۶۰۰ تا ۱۰۰۰ میکرون است که مقاومت عالی در برابر سایش، خوردگی و لرزش دارد و یک عایق حرارتی خوب و مانعی برای پاشش سنگ‌ریزه است [۲۸، ۲۹، ۳۳].



شکل ۳- الف) ایرلس خودکار و ب) نازل جریان مسطح [۳۳].



شکل ۲- مدول اتلاف و مدول ذخیره و مدول اتلاف G'' و مدول ذخیره G' یک پلاستی سول در برابر دما طی فرآیندهای ژل و ذوب [۲۱].

با افزایش دما جایی که دو مدول یکدیگر را قطع می‌کنند فرآیند ژل شدن آغاز می‌شود. در طی این فرآیند، پلاستی سول حالت ژل فیزیکی دارد و مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف می‌شود. با افزایش گرمادهی دوباره مدول‌ها کاهش می‌یابند و یکدیگر را مجدداً قطع می‌کنند که این نقطه آغاز فرآیند ذوب است [۲۱]. این روند کاهش و افزایش مدول‌ها برای گرانیوی نیز وجود دارد [۲۲، ۲۳].

۶- پیرشدگی پلاستی سول

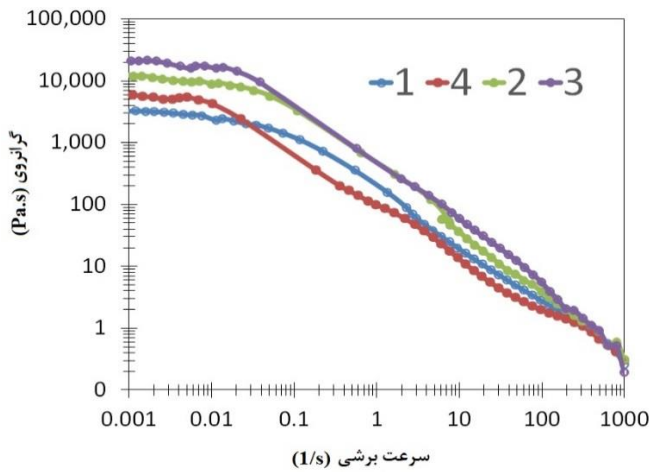
گرانیوی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) تازه تهیه شده، با گذشت زمان طی انبارداری افزایش می‌یابد به این پدیده پیرشدگی^۱ پلاستی سول یا پیرشدگی گرانیوی^۲ می‌گویند [۲۴]. این افزایش گرانیوی در ابتدا سریع است تا به یک مقدار برسد، اگر چه پس از آن نیز افزایش گرانیوی وجود دارد ولی سرعت آن کم است [۲۵]. سازوکارهایی که باعث ایجاد پیرشدگی در پلاستی سول می‌شوند عبارتند از: شکسته شدن ذرات کلوخه^۳، تورم ذرات، انحلال ذرات و توسعه ساختار پلاستی سول [۲۶]. سرعت و اندازه پیرشدگی بستگی دارد به این که پلاستی سول چگونه ساخته شده است. همچنین پیرشدگی به دو عامل قدرت حلالیت نرم‌کننده و دما بستگی دارد. با افزایش قدرت حلالیت نرم‌کننده سرعت پیرشدگی بیشتر می‌شود. افزایش دما نیز سرعت پیرشدگی را افزایش می‌دهد، به طور مثال پیرشدگی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد به طور قابل‌ملاحظه‌ای بیشتر از پیرشدگی در دمای محیط است [۲۷].

جهت جلوگیری از پیرشدگی، پلاستی سول‌ها باید به طور مناسب نگهداری شوند. دمای انبارداری باید پایین تر از ۳۰-۲۷ درجه سانتی‌گراد باشد اگر دما به محدوده ۴۵-۶۰ درجه سانتی‌گراد برسد ژل شدن شروع

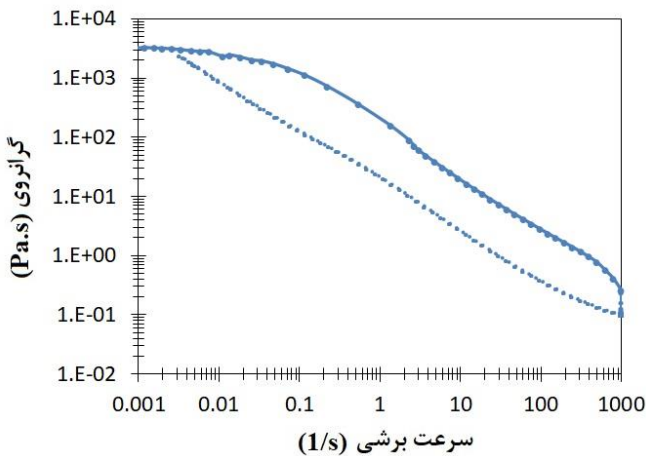
⁴ Electro deposition
⁵ Flat stream nozzles

¹ Aging or ageing
² Viscosity aging
³ Particle deagglomeration

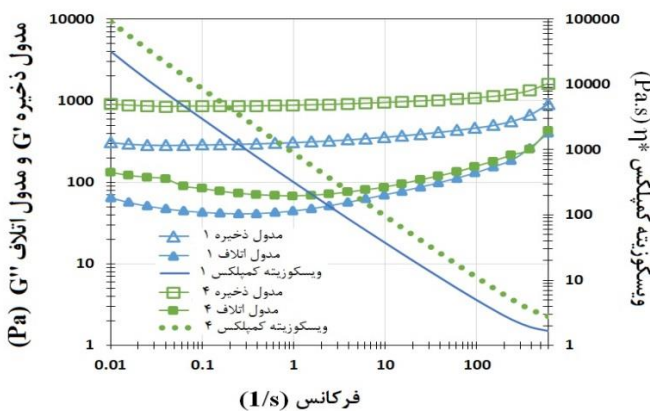
۸- رئولوژی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)



شکل ۴- تغییرات گرانروی با سرعت برشی نمونه‌های پلاستی سول /۴۱/.



شکل ۵- منحنی رفت (خط ممتد) و برگشتی (خط چین) گرانروی برای نمونه /۴۱/ ۱.



شکل ۶- منحنی آزمون روبش فرکانس عایق‌های زیر بدنه، خط ممتد: گرانروی کمپلکس نمونه ۱، نقطه چین: گرانروی کمپلکس نمونه ۴، مثلث‌ها: نمونه ۱، مربع‌ها: نمونه ۴، نمادهای توخالی: مدول ذخیره، نمادهای توپر: مدول اتلاف /۴۲/.

فرآیند پلاستی سول وابسته به رئولوژی و به دنبال آن عوامل مؤثر بر رئولوژی است [۳۴]. از دیدگاه رئولوژی پلاستی سول در ابتدا یک سامانه سوسپانسیون است و پس از فرآیند ژل و ذوب به یک سامانه مذاب پلیمری تبدیل می‌شود [۲۱، ۷]. در مورد رئولوژی سوسپانسیون اگر فاز مایع رفتار نیوتونی داشته باشد در غلظت‌های کم از ذرات جامد، رفتار نیوتونی و در غلظت‌های زیاد آن، رفتار سوسپانسیون، غیرنیوتونی است. اگر فاز مایع رفتار غیرنیوتونی داشته باشد، رئولوژی سوسپانسیون پیچیده می‌شود [۳۵]. علاوه بر دما و سرعت برشی، رئولوژی سوسپانسیون به کسر حجمی ذرات، اندازه و توزیع اندازه ذرات، نیروهای بین ذرات و شکل و انعطاف‌پذیری ذرات وابسته است [۳۶، ۳۷]. اما رئولوژی یک سامانه مذاب پلیمری به نوع و مقدار افزودنی‌ها، جرم مولکولی و توزیع آن و دمای انتقال شیشه‌ای بستگی دارد [۳۸]. در مرحله اول یعنی در حالت سوسپانسیون، چون خمیر معمولاً روی یک سطح افشاندن می‌شود رئولوژی (در دمای اتاق) بیشتر از حالت مذاب حائز اهمیت است [۳۹]. فعل و انفعالات بین اجزا پلاستی سول شبکه‌ای تشکیل می‌دهد که گرانروی ماده را در سرعت‌های برشی کم، بالا می‌برد. هنگامی که ماده تحت برش پمپاژ قرار می‌گیرد شبکه می‌شکند و گرانروی به مقدار تثبیت‌شده پایین‌تری باز می‌گردد که در این حالت ماده رفتار رقیق‌شونده با برش^۱ و رقیق‌شونده با زمان^۲ دارد و این رفتار مطلوب است زیرا اجازه می‌دهد پوشش بدون چکه‌کردن و شره اعمال شود [۴۰]. پیشوایی و همکارانش [۴۱] رفتار رئولوژیکی ۲ نمونه تجاری درزگیر و ۲ نمونه عایق زیربدنه خودرو را در دمای اتاق بررسی کردند. در جدول ۲ مشخصات نمونه‌ها ارائه شده است.

شکل ۴ تغییرات گرانروی بر حسب سرعت برشی نمونه‌ها را نشان می‌دهد. برای هر ۴ نمونه، ناحیه نیوتنی اولیه و سپس رفتار رقیق‌شونده با برش دیده می‌شود. آزمون‌ها بطور رفت و برگشتی انجام شده است و در همه نمونه‌ها رفتار رقیق‌شونده با زمان نیز مشاهده می‌شود. در شکل ۵ سیکل تیکسوتروپی نمونه ۱ نشان داده شده است [۴۱]. شکل ۶ خواص ویسکوالاستیک دو عایق زیر بدنه (جدول ۲) را نشان می‌دهد.

جدول ۲- مشخصات نمونه‌های پلاستی سول مورد آزمون /۴۱/.

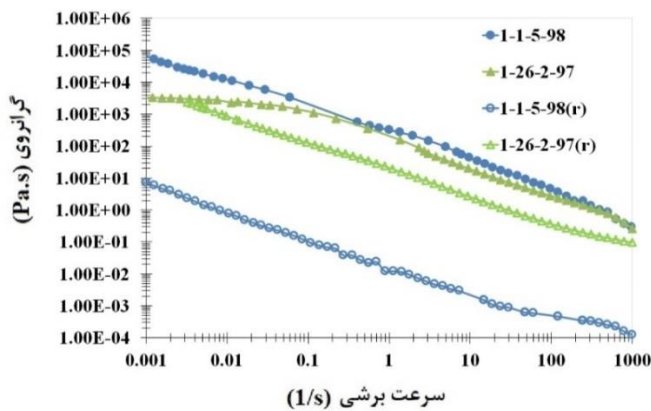
نام نمونه	کاربرد	درصد جامد (%)
۱	عایق زیر بدنه	۹۰/۶۱
۲	درزگیر	۹۴/۴۱
۳	درزگیر	۹۶/۲
۴	عایق زیر بدنه	۹۲/۸۵

¹ Shear thinning
² Thixotropy

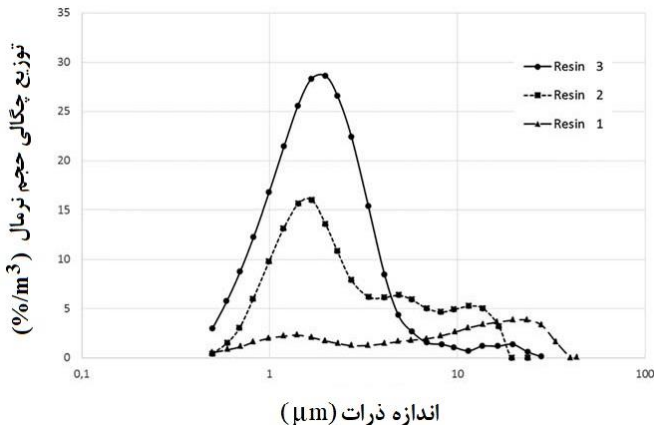
مقاله

جدول ۳- شش نمونه پلاستی سول تهیه شده با فرمول‌های مختلف، سه نمونه بدون پرکننده با رزین‌های متفاوت و سه نمونه با رزین ثابت (رزین ۲) و پرکننده‌های متفاوت است [۱].

فرمول‌بندی بر حسب گرم						محصول
همراه با پرکننده			بدون پرکننده			
F2D40	F2D15	F2D10	F3	F2	F1	
-	-	-	-	-	۱۰۰	رزین ۱
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	-	۱۰۰	-	رزین ۲
-	-	-	۱۰۰	-	-	رزین ۳
-	-	۱۷۵	-	-	-	پرکننده D10
-	۱۷۵	-	-	-	-	پرکننده D15
۱۷۵	-	-	-	-	-	پرکننده D40
۷۵	۷۵	۷۵	۶۰	۶۰	۶۰	نرم‌کننده (DINP)
۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۱۶۰	۱۶۰	۱۶۰	جمع (گرم)
۶۳/۹	۶۳/۹	۶۳/۹	۵۳/۷	۵۳/۷	۵۳/۷	کسر حجمی جامد (%)



شکل ۷- گرانروی حالت پایا نمونه ۱، نماد مثلث: ۲۰ روز پس از تولید، نماد دایره: ۱۵ ماه پس از تولید، نمادهای توخالی: منحنی بازگشتی [۴۳].



شکل ۸- توزیع اندازه ذرات سه رزین مورد استفاده در پلاستی سول، رزین ۱: ▲ رزین ۲: ■ رزین ۳: ● [۱].

در دامنه فرکانس مورد آزمون برای همه نمونه‌ها مدول ذخیره بیشتر از مدول اتلاف است و مدول‌ها غیروابسته به فرکانس هستند که این بیانگر حالت کشسان و ناحیه لاستیکی نمونه‌ها است. رفتار رئولوژیکی نمونه‌ها نشان دهنده برهمکنش‌های شدید اجزا پلاستی سول است [۴۲]. همانطور که در قسمت ۶ گفته شد پیر شدگی بلافاصله پس از تهیه پلاستی سول با سرعت زیاد آغاز می‌شود. اگرچه عمده این تغییرات تا ۱۴ روز پس از تهیه پلاستی سول اتفاق می‌افتد اما در مدت زمان انبارداری طولانی می‌توان تغییرات معناداری مشاهده کرد. شکل ۷ تغییرات در گرانروی نمونه ۱ (جدول ۲) از ۲۰ روز پس از ساخت نمونه تا ۱۵ ماه بعد از آن را نشان می‌دهد. برای نمونه‌های دیگر هم تغییرات مشابهی مشاهده شد [۴۳].

مشاهده می‌شود ناحیه نیوتونی دیده شده در شکل ۵، وجود ندارد و در تمامی محدوده سرعت برشی مقادیر گرانروی افزایش یافته است. همچنین ناحیه هیستریزس افزایش چشمگیری داشته است. همه این تغییرات می‌تواند مربوط به تشکیل ریز ساختار توسط نفوذ نرم‌کننده درون ذرات رزین (تورم) و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن باشد. با توجه به اصل انطباق زمان-دما^۱ پلاستی سول طی زمان انبارداری طولانی در دمای ثابت محیط همانند تجربه دمای بالاتر در مدت زمان کم، ژل می‌شود [۴۳].

۹- مروری بر عوامل موثر بر رئولوژی پلاستی سول پلی (وینیل کلراید)

۹-۱- اثر اندازه و توزیع اندازه ذرات

در سال ۲۰۱۷ عبدالسلام^۲ [۱] و همکارانش اثر سه نوع رزین پلی (وینیل کلراید) با توزیع اندازه ذرات مختلف را بر روی رئولوژی پوشش‌های پلاستی سول بررسی کردند. آن‌ها ترکیبات مختلفی را با توجه به مقادیر متفاوت هر یک از رزین‌ها و مقدار پرکننده تهیه کردند تا اثر هر یک را بر رئولوژی پلاستی سول بررسی کنند (جدول ۳). رزین شماره ۱ توزیع اندازه ذرات پهن، رزین شماره ۳ توزیع اندازه باریک و رزین شماره ۲ توزیعی بین این دو دارد (شکل ۸).

سه نوع پرکننده کربنات کلسیم با قطرهای متوسط مختلف استفاده شده است (جدول ۳). پرکننده‌های D10، D15 و D40 به ترتیب دارای قطرهای متوسط ۹، ۲۰ و ۳۰ میکرون هستند [۱]. ابتدا اثر توزیع اندازه ذرات بر روی گرانروی پلاستی سول به تنهایی بررسی شد یعنی مقایسه نمونه‌های F1 و F2 و F3 که درصد جامد یکسان اما توزیع اندازه ذرات متفاوت (شکل ۹) دارند [۱].

پلاستی سول حاوی رزین با توزیع اندازه ذرات پهن در سرعت‌های برشی پایین گرانروی بیشتر و رفتار رقیق شونده با سرعت برشی، نشان می‌دهد همچنین دچار شکست در سرعت‌های برشی بالا شده است.

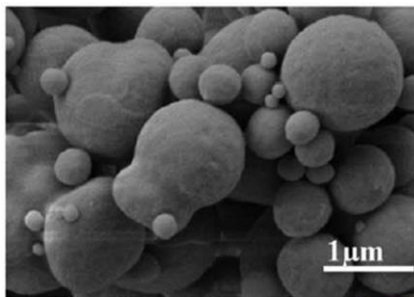
^۱ Time-temperature superposition principle (TTS)

^۲ Abdesselam

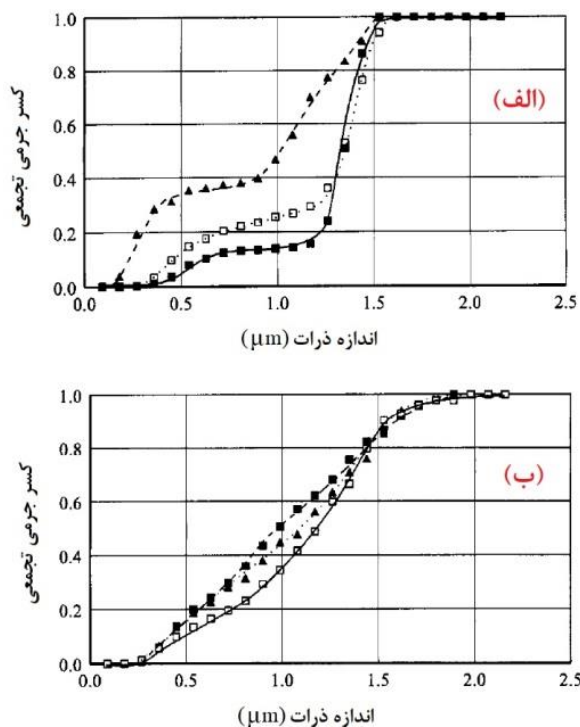
میکرو سوسپانسیون هستند و دارای توزیع اندازه ذرات شبیه به هم با وزن مولکولی متفاوت می‌باشند. شکل ۱۱ توزیع اندازه ذرات رزین‌ها را نشان می‌دهد [۱۷].

جدول ۴- مشخصات رزین‌های تجاری مورد استفاده [۱۷].

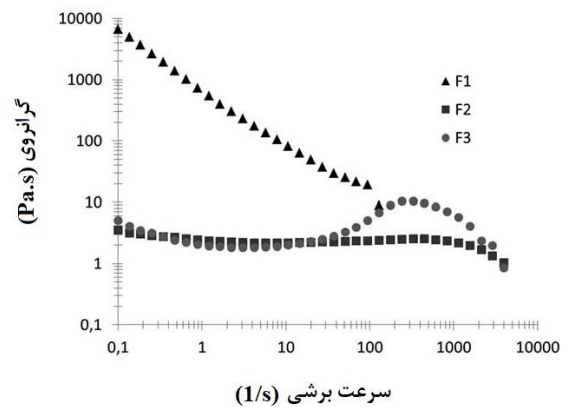
رزین	وزن مولکولی	ارزش K	کسر ذرات زیر ۱/۲۵ میکرون (%)
ETINOX 450	۱۰۱۶۰۰	۶۷	۲۴
HISPAVIC 367 A	۱۰۱۳۰۰	۶۷	۷۹
HISPAWC 367 B	-	۶۷	۳۸
MIRVYL 1172	۱۰۱۹۰۰	۶۸	۶۷
MIRVYL 1302	۱۱۰۳۰۰	۷۱	۶۲
MIRVYL 1702	۱۴۴۴۰۰	۸۰	۶۰



شکل ۱۰- تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی رزین شماره ۳ (دارای توزیع اندازه ذرات باریک) [۱]



شکل ۱۱- توزیع اندازه ذرات رزین‌ها، الف) رزین‌های امولسیون، ETINOX ■ و 450 HISPAVIC 367 A ▲ و HISPAVIC 367 B □ ب) رزین‌های میکرو سوسپانسیون، MARVYL 1172 ■، MARVYL 1302 ▲ و MARVYL 1702 □ [۱۷].



شکل ۹- گرانروی نمونه‌های پلاستی سول F1، F2 و F3 (بدون پرکننده) [۱].

گرانروی بیشتر این نمونه نشان دهنده برهم کنش‌های بیشتر بین رزین و نرم‌کننده است. پلاستی سول حاوی ذرات رزین با توزیع اندازه باریک ابتدا رفتار رقیق شونده با سرعت برشی نشان داده ولی در سرعت‌های برشی بالا رفتار غلیظ شونده نشان می‌دهد. نویسندگان اذعان داشته‌اند که این ممکن است به علت وجود ذرات ریز در بین ذرات تقریباً یک اندازه رزین باشد (شکل ۱۰). پلاستی سول با توزیع اندازه متوسط، در سرعت‌های برشی پایین ناحیه نیوتونی نشان داده و در سرعت‌های برشی بالا رفتار رقیق شونده با سرعت برشی داشته است [۱].

هافمن^۱ و همکارانش [۲۶] با مطالعه کلوخه‌ای نشدن، نشان دادند که با از بین رفتن کلوخه‌ها تغییر در توزیع اندازه ذرات ایجاد می‌شود و با افزایش سطح ذرات، برهم کنش آن‌ها زیاد شده و گرانروی افزایش می‌یابد. در این مطالعه از نرم‌کننده‌های DOP (دی اکتیل فتالات)، DUP (دی آندسیل فتالات)، DAP (دی آلکیل فتالات)، DIDP (دی ایزو دسیل فتالات)، BBP (بوتیل بنزیل فتالات) و دو نوع رزین پلی (وینیل کلراید) امولسیون تجاری استفاده شد. یک رزین دارای ویژگی پیرشدگی با سرعت کم و دیگری دارای ویژگی پیرشدگی با سرعت بیشتر نسبت به رزین اول بود.

۹-۲- اثر وزن مولکولی

در سال ۱۹۹۸ مارسیلا^۲ و همکارانش [۱۷]، تاثیر وزن مولکولی به همراه اندازه و توزیع اندازه ذرات رزین در فرآیندهای زل شدن و ذوب را برای پلاستی سول‌های پلی (وینیل کلراید) بررسی کردند. آن‌ها از چندین نوع رزین پلی (وینیل کلراید) تجاری با توزیع اندازه ذرات و وزن‌های مولکولی متفاوت استفاده کردند. در جدول ۴ شش نوع رزین تجاری مورد استفاده در پژوهش، به همراه خواص آن‌ها نشان داده شده است.

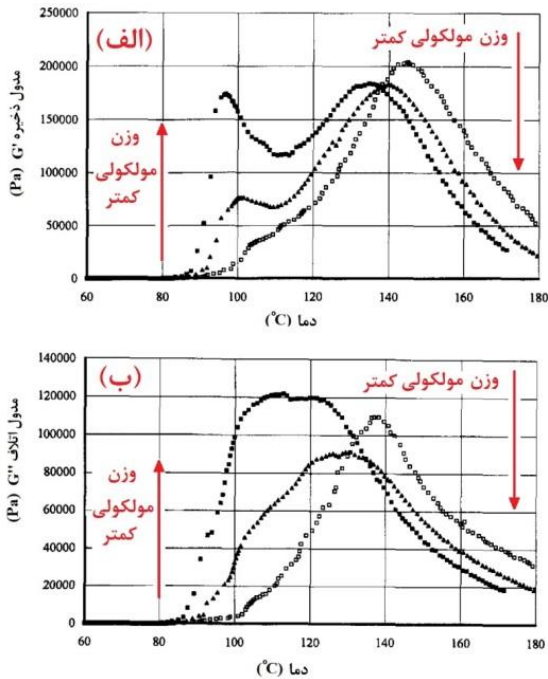
همچنین از یک نرم‌کننده دی اکتیل فتالات DOP استفاده کردند. سه رزین نمونه اول حاصل بسپارش امولسیون هستند و دارای وزن مولکولی بسیار نزدیک به هم (عدد k متناسب با وزن مولکولی رزین پلی (وینیل کلراید) است) با توزیع اندازه ذرات متفاوت هستند. سه نمونه بعدی حاصل بسپارش

¹ Hoffmann

² Marcilla

مقاله

$$\begin{matrix} \text{HISPAVIC 367 A} & \text{HISPAVIC 367 B} & \text{ETINOX 450} \\ \left(G' = 1.71 \cdot 10^5 \text{ Pa} \right) & \left(G' = 6.07 \cdot 10^4 \text{ Pa} \right) & \left(G' = 1.65 \cdot 10^4 \text{ Pa} \right) \\ \left(G'' = 2.39 \cdot 10^4 \text{ Pa} \right) & \left(G'' = 9.10 \cdot 10^3 \text{ Pa} \right) & \left(G'' = 2.98 \cdot 10^3 \text{ Pa} \right) \end{matrix} >$$



شکل ۱۱- فرآیند ژل شدن سه پلاستی سول با رزین‌هایی با وزن مولکولی متفاوت و توزیع اندازه ذرات نزدیک به هم، \blacktriangle MARVYL 1702 و \square MARVYL 1302 (الف) مدول ذخیره بر حسب دما و (ب) مدول اتلاف بر حسب دما [۱۷].

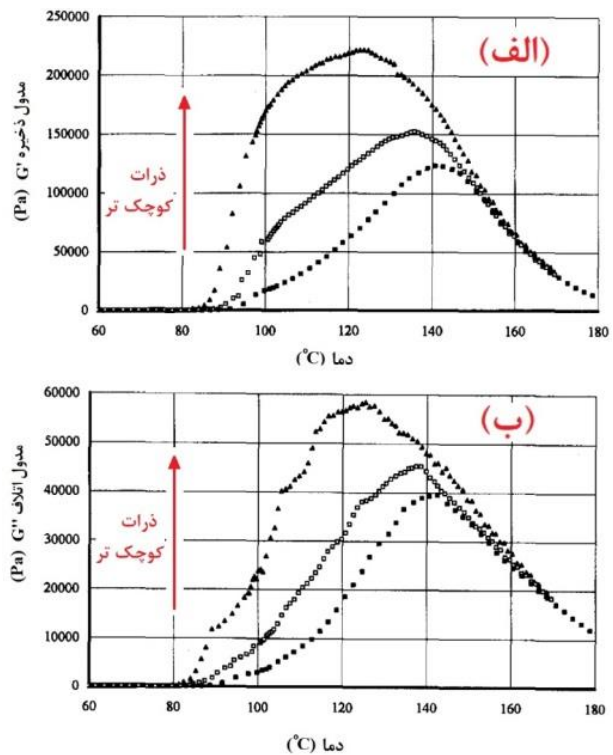
۹-۳- اثر حضور پرکننده

عبدالسلام^۱ و همکارانش [۱] جهت بررسی اثر حضور پرکننده در فرمول‌بندی پلاستی سول بر روی گرانروی، پرکننده کربنات کلسیم D10 (جدول ۳) را به رزین شماره ۲ (شکل ۸) با دو درصد حجمی ۶۰ و ۶۵، افزودند (شکل ۱۴).

با مقایسه نمونه‌ها در حضور و عدم حضور پرکننده مشخص می‌شود که حضور پرکننده در سرعت‌های برشی پایین سبب افزایش گرانروی می‌شود. این به علت برهم‌کنش بیشتر پرکننده با ذرات رزین و با یکدیگر است. اما اثر این برهم‌کنش در سرعت‌های برشی بالاتر از بین می‌رود زیرا هر دو منحنی در سرعت‌های برشی بالا بر هم منطبق شده‌اند و اثر حضور پرکننده دیده نمی‌شود. همچنین با مقایسه منحنی‌ها مشخص می‌شود که افزایش درصد جامد در هر سرعت برشی بدلیل افزایش برهم‌کنش‌ها، باعث افزایش گرانروی پلاستی سول می‌گردد. این رفتار در سایر نمونه‌ها نیز مشاهده شد. به عنوان مثال رفتار رئولوژیکی نمونه F1 (جدول ۳) با درصدهای حجمی مختلف در شکل ۱۵ آورده شده است [۱].

هر چه درصد کسر ذرات زیر ۱/۲۵ میکرون (جدول ۴) کمتر باشد، رزین دارای ذرات درشت‌تری است در نتیجه از میان رزین‌های امولسیون به ترتیب درشت‌تری دارند. در رزین‌های میکرو سوسپانسیون به ترتیب MARVYL 1702، MARVYL 1302 و MARVYL 1172 دارای ذرات درشت‌تری هستند ولی در مقایسه با رزین‌های امولسیون این تفاوت اندازه ذرات خیلی کمتر است. برای سه نمونه اول منحنی‌های مدول ذخیره و مدول اتلاف در شکل ۱۲ ارائه شده است [۱۷].

با مقایسه مدول‌ها در شکل ۱۳ پس از فرآیند ذوب، تاثیر وزن مولکولی قابل مشاهده است، همچنین می‌توان دریافت که سرعت ژل شدن با افزایش وزن مولکولی رزین‌ها کاهش یافته است. زمانی که فرآیند ژل شدن آغاز می‌شود، مدول پلاستی سول‌ها حاوی رزین با وزن مولکولی کمتر، دارای مقادیر بالاتری است که احتمالاً بخاطر برهم‌کنش قوی‌تر بین نرم‌کننده و این رزین‌هاست. آن‌ها نتیجه گرفتند که مقادیر مدول‌ها قبل از فرآیند ژل شدن و سرعت ژل شدن با کاهش اندازه ذرات و کاهش وزن مولکولی، افزایش می‌یابد [۱۷]. پس از فرآیند ذوب نیز اثر وزن مولکولی رزین قابل مشاهده است (شکل ۱۳). مقادیر مدول اتلاف و مدول ذخیره با کاهش وزن مولکولی کاهش یافته است.



شکل ۱۲- فرآیند ژل شدن سه پلاستی سول حاوی رزین‌هایی با وزن مولکولی نزدیک به هم و توزیع اندازه ذرات متفاوت، \blacktriangle HISPAVIC 367 و \square HISPAVIC 367 B (الف) مدول ذخیره بر حسب دما و (ب) مدول اتلاف بر حسب دما [۱۷].

^۱ Abdesselam

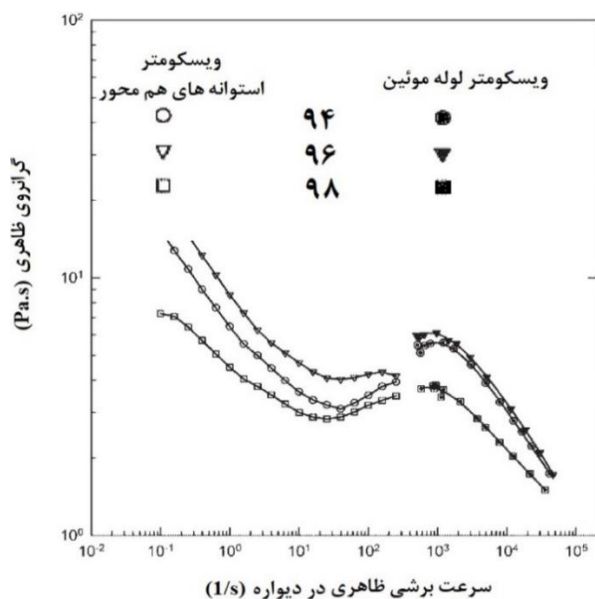
اندازه ذرات یکسان است) با هم تفاوت دارند را طبق جدول ۵ تهیه کردند. فرمول بندی پلاستی سول در جدول ۶ آمده است. شکل ۱۶ تغییرات گرانروی نمونه‌ها در برابر سرعت برشی را نشان می‌دهد. تأثیر اندازه ذرات بر روی گرانروی قابل توجه است. ذرات بزرگ‌تر (نمونه ۹۸) نسبت به ذرات شاهد گرانروی کمتری تولید می‌کنند (نمونه ۹۴). این باید بدان دلیل باشد که در نمونه با ذرات بزرگ‌تر، سطح کل در مقایسه با نمونه دارای ذرات کوچک‌تر، کم‌تر است.

جدول ۵- مشخصات نمونه‌ها [۴۴].

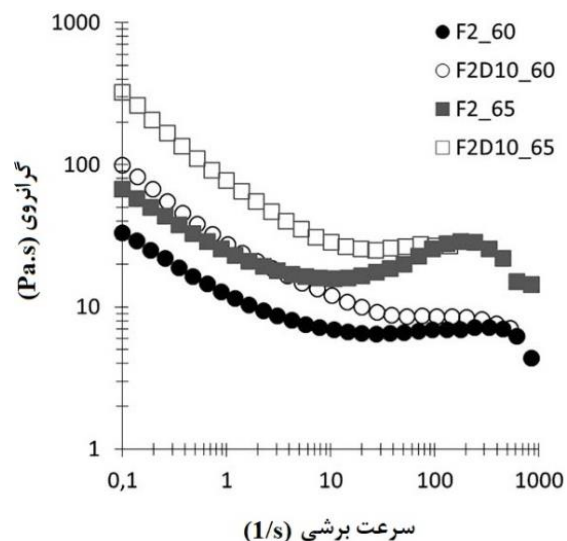
نام نمونه	شرح	مقدار امولسیون کننده
۹۴	نمونه شاهد	استاندارد
۹۶	دارای مقدار بیشتر امولسیون کننده نسبت به نمونه شاهد	استاندارد × ۱/۱۴
۹۸	دارای ذرات بزرگ‌تر نسبت به نمونه شاهد	استاندارد

جدول ۶- فرمول بندی همه نمونه‌های پلاستی سول مورد آزمون [۴۴].

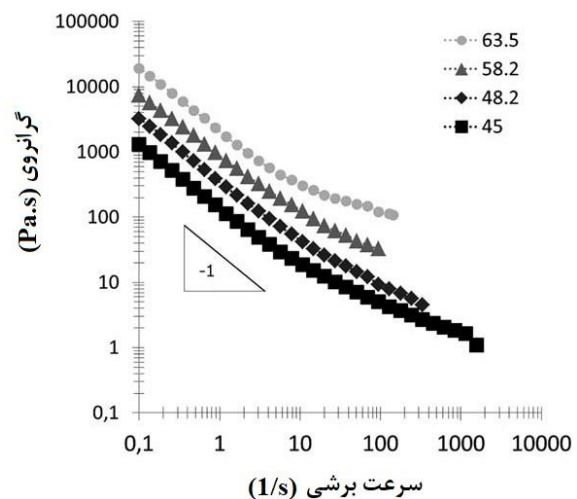
ترکیبات	وزن افزودنی به ازای ۱۰۰ واحد وزن رزین (phr)
رزین PVC	۱۰۰
نرم کننده Diisononyl phthalate	۵۷
پایدار کننده Thermocheck 120 LOHF	۲
Epoxidized soybean oil	۳



شکل ۱۶- گرانروی بر حسب سرعت برشی، نمونه ۹۴: نمونه شاهد، نمونه ۹۶: حاوی امولسیون کننده ۱.۱۴ برابر امولسیون کننده نمونه شاهد، نمونه ۹۸: دارای اندازه ذرات بزرگ‌تر نسبت به اندازه ذرات نمونه شاهد [۴۴].



شکل ۱۴- گرانروی بر حسب سرعت برشی، F2_60 پلاستی سول حاوی رزین ۲ (جدول ۳) با ۶۰ درصد حجمی بدون پرکننده، F2_65 پلاستی سول حاوی رزین ۲ با ۶۵ درصد حجمی بدون پرکننده، F2D10_60 پلاستی سول حاوی رزین ۲ با ۶۰ درصد حجمی همراه پرکننده D10، F2D10_65 پلاستی سول حاوی رزین ۲ با ۶۵ درصد حجمی همراه پرکننده D10 [۱].



شکل ۱۵- گرانروی نمونه F1 (جدول ۳) با درصدهای حجمی ۴۵، ۴۸/۲، ۴۸/۲، ۵۸/۲ و ۶۳/۵ بر حسب سرعت برشی [۱].

۹-۴- اثر عامل فعال سطحی

ناکاجیما^۱ و همکارانش [۴۴] با بررسی اثر عامل فعال سطحی (امولسیون کننده) در سرعت‌های برشی بالا دریافتند که افزایش مقدار عامل فعال سطحی موجب بیشتر شدن برهم‌کنش‌ها و افزایش گرانروی می‌شود و نیز این روند در سرعت‌های برشی پایین ادامه دارد. آن‌ها از یک نوع رزین پلی وینیل کلراید ثابت و یک نوع نرم‌کننده DOP استفاده کردند. سه نمونه مورد آزمایش که در مقدار عامل فعال سطحی و اندازه ذرات رزین (توزیع

^۱ Nakajima

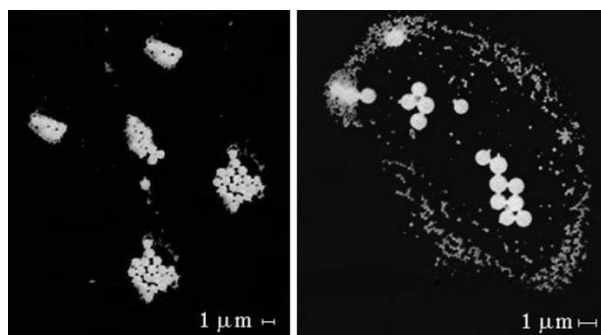
مقاله

جدول ۷- نمونه‌های امولسیون پلی (وینیل کلراید) با درصدهای مختلف SML [۴۵].

درصد وزنی SML نسبت به وزن کل مواد جامد (%)	نمونه E-PVC
-	E-PVC 1
۰/۵	E-PVC 2
۱	E-PVC 3
۲	E-PVC 4
۳	E-PVC 5

جدول ۸- مشخصه‌های توزیع اندازه ذرات پودرهای رزین [۴۵].

نمونه E-PVC	$d_{50} (\mu m)$	d_{90}/d_{10}	$(d_{90}-d_{10})/d_{50}$
E-PVC 1	۲۲/۷۴	۴/۱	۱/۴
E-PVC 2	۱۸/۹۳	۶/۵	۱/۷
E-PVC 3	۲۰/۶۱	۶	۱/۵
E-PVC 4	۲۰/۳۷	۶/۹	۱/۷
E-PVC 5	۲۰/۸۳	۷/۴	۱



(ب)

(الف)

شکل ۱۷- تصاویر TEM نمونه‌های لاتکس، الف) نمونه E-PVC 1 و ب) نمونه E-PVC 5 [۴۵].

مقدار بیشتری از امولسیون کننده تأثیر تعیین کننده‌ای در گرانروی دارد، حتی اگر تفاوت در مقدار امولسیون کننده فقط ۱۴ درصد باشد (نمونه ۹۶). این واقعیت نشان می‌دهد که امولسیون کننده بر تعامل بین ذرات تأثیر می‌گذارد [۴۴]. توماس^۱ و همکارانش [۴۵]، اثر نوعی عامل فعال سطحی کمکی غیر یونی را بر روی تشکیل و رئولوژی پلاستی سول بررسی کردند. سوربیتان استر یک نوع عامل فعال سطح غیر یونی است که در مرحله اصلاح پس از بسپارش^۲ به پلی (وینیل کلراید) اضافه می‌شود. طبق جدول ۷، نمونه‌های سوربیتان مونولوریت^۳ (SML) با درصدهای متفاوت به رزین پلی (وینیل کلراید) اضافه شدند.

نرم کننده استفاده شده جهت تولید پلاستی سول، دی ایزو دسیل فتالات (DIDP) است. ابتدا از نمونه‌ها تصاویر میکروسکوپ الکترونی انتقالی (TEM) گرفته شد (شکل ۱۷). باتوجه به تصاویر می‌توان نتیجه گرفت که SML منجر به ایجاد کلوخه‌های اجزای رزین در فاز آبی می‌شود [۴۵]. توزیع اندازه ذرات برای ۵ نمونه از ذرات لاتکس در جدول ۸ نوشته شده است که تغییر قابل توجهی در توزیع اندازه نمونه‌ها با تغییر مقادیر عامل فعال سطحی دیده نمی‌شود [۴۵]. توزیع اندازه ذرات پلی (وینیل کلراید) به کار رفته در پلاستی سول برای زمان انبارداری از ۱ تا ۴۸ ساعت در جدول ۹ ارائه شده است [۴۵]. آن‌ها با استفاده از نتایج آزمون تفرق نور دینامیکی دریافتند که نمونه‌ها با غلظت عامل فعال سطحی بالاتر، دارای ثبات بالاتر حین انبارداری هستند. به طور مشخص افزایش گرانروی ناحیه نیوتونی (پیرشدگی) حین انبارداری در نمونه‌های اول که درصد کمتری از عامل فعال سطحی دارند در ۲۴ و ۴۸ ساعت بیشتر از بقیه نمونه‌هاست و حتی در نمونه‌های ۴ و ۵ کاهش گرانروی با گذشت زمان دیده می‌شود (جدول ۱۰). عامل فعال سطحی منجر به کاهش اثرات متقابل بین لایه‌های ذرات و مهم تر از آن مانع از تأثیرات تورم و نفوذ نرم کننده در ذرات رزین می‌شود [۴۵].

¹ Tomas

² Post-polymerization

³ Sorbitan monolaurate

جدول ۹- توزیع اندازه ذرات رزین درون پلاستی سول در طول زمان انبارداری [۴۵].

پلاستی سول	d_{90}/d_{10}				$d_{50} (\mu m)$			
	۴۸ ساعت	۲۴ ساعت	۳ ساعت	۱ ساعت	۴۸ ساعت	۲۴ ساعت	۳ ساعت	۱ ساعت
P1	۳۰/۲	۱۶/۵	۱۳/۳	۱۰/۶	۱۸/۴۷	۱۴/۵۰	۱۳/۳۰	۱۲/۴۸
P2	۱۷/۶	۱۳/۷	۱۰/۱	۹/۱	۱۱/۸۹	۱۱/۶۲	۱۱/۱۳	۱۱/۵۲
P3	۱۲/۰	۱۱/۱	۹/۳	۸/۹	۱۱/۴۲	۱۱/۵۴	۱۱/۲۴	۱۱/۰۴
P4	۶/۰	۶/۲	۵/۳	۶/۱	۹/۷۹	۱۰/۰۸	۱۰/۸۵	۱۰/۷۶
P5	۵/۵	۵/۵	۵/۱	۷/۷	۹/۵۷	۹/۴۹	۱۰/۵۸	۱۰/۳۲

جدول ۱۰- گرانیوی ناحیه نیوتونی نمونه‌های مختلف پلاستی‌سول حین انبارداری در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد [۴۵].

گرانیوی ناحیه نیوتونی (Pa.s)				پلاستی‌سول
ساعت ۴۸	ساعت ۲۴	ساعت ۳	ساعت ۱	
۲۰/۱	۱۸/۷	۱۶/۸	۱۷/۰	P1
۱۶/۹	۱۵/۲	۱۳/۴	۱۴/۴	P2
۱۶/۳	۱۵/۰	۱۳/۶	۱۳/۵	P3
۱۴/۱	۱۴/۰	۱۴/۷	۱۷/۶	P4
۱۲/۰	۱۲/۶	۱۳/۳	۱۴/۲۲	P5

جدول ۱۱- ساختار شیمیایی نرم‌کننده‌ها [۴۶]

ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	نرم‌کننده
	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	دی متیل فتالات DMP
	C ₂₀ H ₃₀ O ₄	دی هگزیل فتالات DHP
	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	دی اکتیل فتالات DOP
	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	دی ایزو اکتیل فتالات DIOP

جدول ۱۲- مشخصات فیزیکی نرم‌کننده‌ها [۴۶].

وزن مخصوص	وزن مولکولی (g/mole)	نرم‌کننده
۱/۱۹۰	۱۹۴	DMP
۱/۰۰۸	۳۳۴	DHP
۰/۹۸۲	۳۹۰	DOP
۰/۹۸۲	۳۹۰	DIOP

جدول ۱۳- فرمول‌بندی پلاستی‌سول [۴۶]

قسمت‌وزنی	ترکیبات
۱۰۰	رزین PVC
۵۷	نرم‌کننده
۲	پایدارکننده
۳	Epoxidized soybean oil, Barium, cadmium, zinc

۹-۵- اثر نرم‌کننده

ناکاجیما^۱ و همکارانش [۴۶] تاثیر ۴ نوع نرم‌کننده فتالات را روی فرآیندهای ژل و ذوب پلاستی‌سول پلی(وینیل کلراید) مطالعه کردند. نام و مشخصات نرم‌کننده‌های استفاده شده، در جدول‌های ۱۱ و ۱۲ آورده شده است.

قدرت حلالیت نرم‌کننده‌ها از زیاد به کم به ترتیب DMP, DHP و DOP/DIOP است (DOP و DIOP تقریباً قدرت حلالیت یکسانی دارند). هرچه زنجیره آلکیل کوتاه‌تر باشد، قدرت حلالیت نرم‌کننده افزایش می‌یابد. رزین مورد استفاده Geon 121 می‌باشد و فرمول‌بندی پلاستی‌سول برای همه نمونه‌ها یکسان و مطابق جدول ۱۳ است [۴۶].

در شکل‌های ۱۸ و ۱۹ مدول‌های ذخیره و اتلاف به طور جداگانه برای چهار سیستم PVC-plasticizer رسم شده اند. با افزایش دما، مدول‌های ذخیره و اتلاف سه سیستم به جز PVC-DMP در ابتدا در زیر ۶۰ درجه سانتی‌گراد کاهش می‌یابد. این نشان می‌دهد که آن‌ها به عنوان سوسپانسیون مواد جامد پلی(وینیل کلراید) در یک نرم‌کننده باقی می‌مانند. در دمای کمی بالاتر از ۶۰ درجه سانتی‌گراد روند ژل شدن آغاز می‌شود. دمایی که در آن قله اول در دمای ۹۰-۸۳ درجه سانتی‌گراد ظاهر می‌شود که تقریباً با دمای انتقال شیشه‌ای رزین مطابقت دارد. در سیستم PVC-DHP دمایی که اولین قله ظاهر می‌شود تا حدودی پایین‌تر است و اندازه مدول در قله اول در مقایسه با سیستم PVC-DOP و سیستم PVC-DIOP بیشتر است. این نشان‌دهنده قدرت حلالیت بهتر DHP است. در مورد سیستم PVC-DMP، به نظر می‌رسد نرم‌کننده در برخی از ذرات رزین نفوذ کرده و آنها را متورم یا حتی در دمای اتاق حل کرده است. این سیستم در دمای اتاق شبیه به سه سیستم دیگر در دمای بالاتر است، دمایی که اولین قله (یا شانه‌ها) در آن ظاهر می‌شود. مدول‌های سیستم PVC-DMP در ۵۰ درجه سانتی‌گراد (و احتمالاً حتی در دمای اتاق) نیز به اندازه سه سیستم دیگر در دماهای بالاتر است [۴۶]. شکل‌های ۱۸ و ۱۹ تاثیر آشکاری از قدرت حلالیت نرم‌کننده‌ها را نشان می‌دهد. تفاوت‌های آشکاری در رفتار ژل و ذوب، خصوصاً در محدوده دمایی از ۶۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد وجود دارد [۴۶].

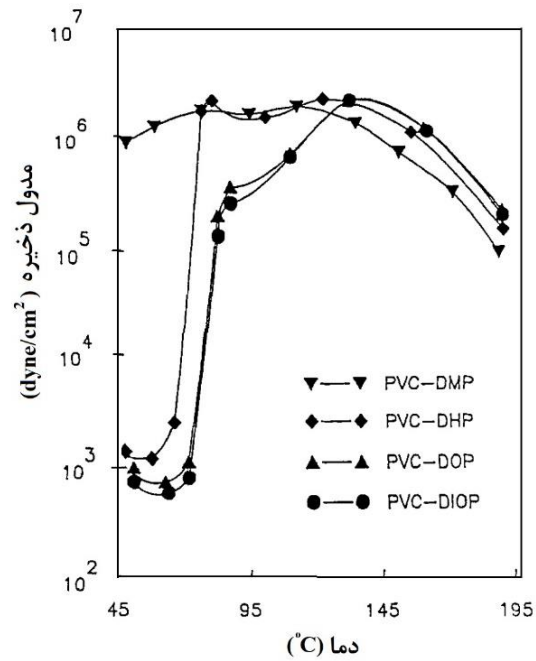
¹ Nakajima

مقاله

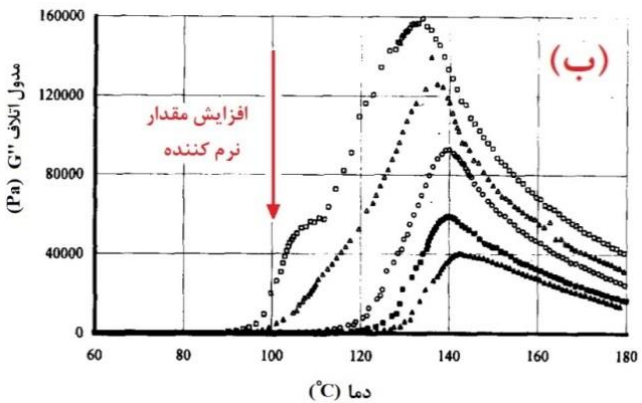
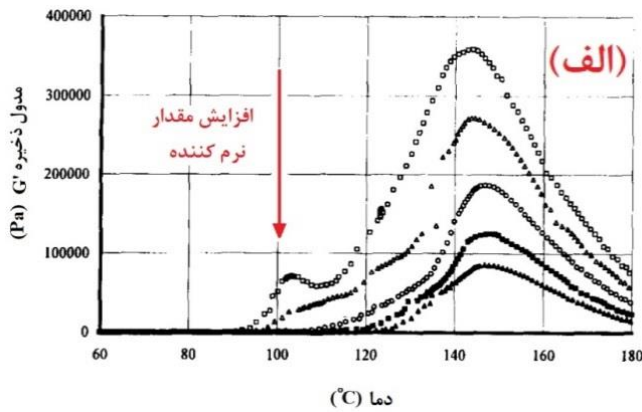
قابل توجهی بر دما و زمان ژل شدن پلاستی سول دارد [۴۷]. افزایش غلظت نرم کننده دمای ژل شدن را به دماهای بالاتر منتقل می‌کند و مدول‌ها را به طور قابل توجهی کاهش می‌دهد (شکل ۲۰) [۴۷]. راستیرو^۲ و همکارانش [۴۸] با استفاده از DLS برهم‌کنش نرم‌کننده با ذرات پلی (وینیل کلراید) را مورد مطالعه قرار دادند. با مقایسه دو نمونه پلاستی سول یکسان با مقدار نرم‌کننده مختلف (DIDP) مشاهده شد که هرچه مقدار نرم‌کننده کمتر باشد گرانروی، مدول‌ها و رفتار الاستیک بیشتر بوده و روند پیرشدگی نیز مشخص‌تر است.

جدول ۱۴ - مشخصات رزین‌های تجاری مورد استفاده [۴۷].

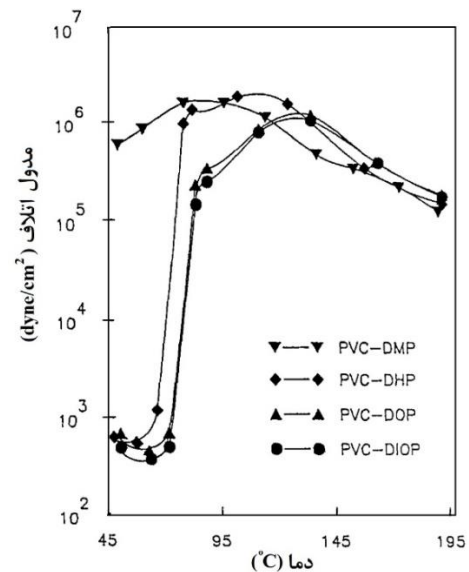
ارزش K	گرانروی ذاتی (dL/g)	وزن مولکولی	رزین
۶۸	۱/۳۶	۱۰۱۹۰۰	MIRVYL 1172
۶۷	۱/۳۹	۱۰۱۳۰۰	HISPAVIC 367
۷۵	۱/۶۹	۱۲۱۱۰۰	ETINOX 440
۶۷	۱/۴۴	۱۰۱۶۰۰	ETINOX 450



شکل ۱۸ - تغییرات مدول ذخیره نمونه‌های پلاستی سول با چهار نوع نرم‌کننده مختلف در طی فرآیندهای ژل و ذوب [۴۶].



شکل ۲۰ - فرآیند ژل شدن پلاستی سول با رزین ETINOX 440 و غلظت‌های مختلف نرم‌کننده DOP: 45phr (□), 50phr (Δ), 60phr (○), 70phr (■), 80phr (▲) (الف) مدول ذخیره و (ب) مدول اتلاف (phr: مقدار نرم‌کننده به ازای ۱۰۰ قسمت رزین PVC) [۴۷].



شکل ۱۹ - تغییرات مدول اتلاف نمونه‌های پلاستی سول با چهار نوع نرم‌کننده مختلف در طی فرآیندهای ژل و ذوب [۴۶].

گارسیا^۱ و همکارانش [۴۷] در سال ۱۹۹۸، اثر مقدار و نوع نرم‌کننده را بر روی رفتار ژل شدن و ذوب پلاستی سول پلی (وینیل کلراید) بررسی کردند. این کار را با استفاده از دو نوع نرم‌کننده DOP و DIDP و رزین‌های تجاری ذکر شده در جدول ۱۴ انجام شد.

با تهیه نمونه‌های پلاستی سول حاوی غلظت‌های مختلف نرم‌کننده مشاهده شد که غلظت نرم‌کننده و میزان قدرت حلالیت آن تاثیر

² Rasteiro

¹ Garcia

۱۰- نتیجه‌گیری

ذرات با افزایش سطح تماس ذرات و در نتیجه افزایش برهم‌کنش‌ها همراه است که گرانروی را افزایش می‌دهد. اثر وزن مولکولی بیشتر پس از فرآیند ذوب مشاهده می‌شود که نمونه‌ها با وزن مولکولی کمتر مدول کمتری دارند. حضور پرکننده می‌تواند باعث افزایش برهم‌کنش‌ها شود و در سرعت‌های برشی پایین گرانروی را افزایش دهد. عامل فعال سطحی اثر مستقیم روی برهم‌کنش‌ها دارد و باعث تغییر رفتار رئولوژیکی پلاستی‌سول می‌گردد، همچنین بر نفوذ نرم‌کننده درون ذرات رزین در زمان انبارداری موثر است. مقدار و نوع نرم‌کننده اثرات قابل‌توجهی بر رئولوژی پلاستی‌سول قبل و پس از فرآیند ژل و ذوب دارد. افزایش مقدار نرم‌کننده یا افزایش حلالیت آن، مدول‌ها را قبل و پس از فرآیند ژل و ذوب کاهش می‌دهد و نیز باعث افزایش سرعت پیرشدگی در زمان انبارداری می‌شود.

تشکر و قدردانی

از حمایت مالی پژوهشگاه رنگ در راستای مراجع رئولوژی که حاصل تحقیقات نویسندگان حاضر می‌باشد، تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

پلاستی‌سول یا خمیر پلی‌(وینیل کلراید) مورد استفاده در پوشش از نظر رئولوژی با سایر پوشش‌ها (پایه آب، پایه حلال، پودری و پوشش‌های بدون حلال) کاملاً متفاوت است. زیرا از طرفی یک سوسپانسیون دارای فاز مایع جذب‌شونده و غیرفرار است و از سوی دیگر فرآیند تشکیل فیلم این پوشش توسط حرارت‌دهی انجام می‌شود. پلاستی‌سول پلی‌(وینیل کلراید) در صنعت پوشش جهت ایجاد فیلم با ضخامت‌های بالا مانند پوشش زیر بدنه خودرو استفاده می‌شود، از این رو شناخت و کنترل دقیق رفتار رئولوژیکی و عوامل موثر بر آن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بررسی فرآیند ژل و ذوب و نحوه تاثیر عوامل موثر بر آن در مطالعه رئولوژیکی پلاستی‌سول حائز اهمیت است زیرا طی این فرآیند، پلاستی‌سول از حالت سوسپانسیون به حالت مذاب پلیمری تبدیل می‌شود و رفتار رئولوژیکی و برخی عوامل موثر بر رئولوژی تغییر می‌کند که می‌توان با رئولوژی این فرآیندها را کنترل کرد. اندازه و توزیع اندازه ذرات در میان عوامل دیگر تاثیر زیادی در رفتار رئولوژیکی پلاستی‌سول قبل از فرآیند ژل و ذوب دارد. در توزیع اندازه ذرات یکسان رزین، کاهش اندازه

۱۱- مراجع

1. Y. Abdesselam, J. F. Agassant, R. Castellani, R. Valette, Y. Demay, D. Gourdin, R. Peres, "Rheology of plastisol formulations for coating applications", *Polym. Eng. Sci.* 57, 982-988, **2017**.
2. Y. Yang, K. Shi, M. Zhou, Y. Shen, T. Wang, "Feasibility study of water as thinner for polyvinyl chloride plastisol", *J. Appl. Polym. Sci.* 138, 49684, **2021**.
3. M. Wahyu Syabani, I. Amaliyana, I. Hermiyati, Y. Iman Supriyatna, "Silica from geothermal waste as reinforcing filler in artificial leather", *Key Eng. Mater.* 849, 78-83, **2020**.
4. S. E. Amos, B. Yalcin, "Hollow Glass Microspheres for Plastics, Elastomers, and Adhesives Compounds", Chapter 8, Elsevier, **2015**.
5. Y. Ji, G. Xu, Z. Yang, H. Luo, H. Tan, "Study on viscosity and aging process of CaCO₃ filled poly (vinyl chloride) plastisols", *J. Vinyl Addit. Technol.* 24, 53-61, **2018**.
6. G. V. Rybachuk, I. I. Kozlova, V. B. Mozzhukhin, V. V. Guzev, "PVC Plastisols: preparation, properties, and application", *Polym. Sci., Ser. C.* 49, 6-12, **2007**.
7. H. Boudhani, C. Laine, R. Fulchiron, V. Bounor-Legare, Ph. Cassagnau, "Viscoelasticity and mechanical properties of reactive PVC plastisols", *Polym. Eng. Sci.* 49, 1089-1098, **2009**.
8. C. Laine, P. Cassagnau, "Prediction of zero shear viscosity of poly (vinyl chloride) plastisols", *Appl. Rheol.* 16, 136-144, **2006**.
9. M. Bocque, V. Lapinte, V. Courault, J. Couve, P. Cassagnau, J. J. Robin, "Phosphonated lipids as primary plasticizers for PVC with improved flame retardancy", *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 120, 1800062, **2018**.
10. H. Boudhani, C. Laine, R. Fulchiron, P. Cassagnau, "Rheology and gelation kinetics of PVC plastisols", *Rheol. Acta.* 46, 825-838, **2007**.
11. R. F. Grossman, "Handbook of vinyl formulating", 2nd ed, John Wiley & Sons, **2008**.
12. K. J. Saunders, "Organic Polymer Chemistry", Netherlands, Springer, **1973**.
۱۳. هانس کی فلگر، کاربرد P.V.C. در صنعت، ترجمه م. گنجی، چاپ دوم، نوپردازان، **۱۳۸۶**.
14. A. Greco, F. Ferrari, R. Del Sole, A. Maffezzoli, "Use of cardanol derivatives as plasticizers for PVC", *J. Vinyl Addit. Technol.* 24, 62-70, **2018**.
15. J. Verdu, A. Zoller, A. Marcilla, "Plastisol gelation and fusion rheological aspects", *J. Appl. Polym. Sci.* 129, 2840-2847, **2013**.
16. S. Marceneiro, R. Alves, I. Lobo, I. Dias, E. de Pinho, A. M. A. Dias, M. G. Rasteiro, H. C. de Sousa, "Effects of poly (vinyl chloride) morphological properties on the rheology/aging of plastisols and on the thermal/leaching properties of films formulated using nonconventional plasticizers", *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 1454-1467, **2018**.
17. J. C. Garcia, A. Marcilla, "Influence of the type of resin in the gelation and fusion processes of PVC plastisols", *Polym.* 39, 431-435, **1998**.
18. J. López, R. Balart, A. Jiménez, "Influence of crystallinity in the curing mechanism of PVC plastisols", *J. Appl. Polym. Sci.*, 91, 538-544, **2003**.
19. N. Nakajima, E. R. Harrell, "Rheological observation of gelation and fusion process of poly (vinyl chloride) plastisol", *Adv. Polym. Technol.* 6, 409-440, **1986**.
20. N. Nakajima, D. W. Ward, E. A. Collins, "Viscoelastic characterization of PVC plastisol melts for foam applications", *J. Appl. Polym. Sci.* 20, 1187-1198, **1976**.
21. B. Yong Yu, A. R. Lee, S. Y. Kwak, "Gelation/fusion behavior of PVC plastisol with a cyclodextrin derivative and an anti-migration plasticizer in flexible PVC", *Eur. Polym. J.* 48, 885-895, **2012**.

22. N. Nakajima, C. M. Yavornitzky, E. J. Roche, E. R. Harrell, "The glass transition and gelation of PVC resins in plastisol", *J. Appl. Polym. Sci.* 32, 3749-3759, **1986**.
23. N. Nakajima, D. W. Ward, E. A. Collins, "Viscoelastic measurements of PVC plastisol during gelation and fusion", *Polym. Eng. Sci.* 19, 210-214, **1979**.
24. M. G. Rasteiro, E. Antunes, "Correlating the rheology of PVC-based pastes with particle characteristics", *Part. Sci. Technol.*, 23, 361-375, **2005**.
25. E. G. Barroso, F. M. Duarte, M. Couto, J. M. Maia, "A rheological study of the ageing of emulsion and microsuspension-based PVC plastisols", *J. Appl. Polym. Sci.* 109, 664-673, **2008**.
26. D. J. Hoffmann, L. G. Garcia, "Rheology of PVC plastisols. II: effect of time and temperature", *J. Macromol. Sci. B: Phys.* 20, 335-348, **1981**.
27. N. Nakajima, E. R. Harrell, "Viscosity aging of poly (vinyl chloride) plastisol: The effect of the resin type and plasticizer type", *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 448-464, **2005**.
28. G. Wang, X. Wang, R. Jin, "Preparation and properties of novel plastisols based on acrylic core-shell lattices", *Colloid Polym. Sci.* 283, 98-106, **2004**.
29. G. J. Wang, C. S. Kang, R. G. Jin, "Synthesis of acrylic core-shell composite polymers and properties of plastisol-gels", *Prog. Org. Coat.* 50, 55-61, **2004**.
30. B. Sharma, P. Jain, A. Baruh, "Rheological study of fillers used in PVC plastisol for industrial applications", *Int. J. Eng. Res.* 6, 1710-1716, **2015**.
31. Y. Ji, H. Luo, M. Shi, Z. Yang, W. Gong, H. Tan, "Study of the rheology and foaming processes of poly (vinyl chloride) plastisols with different foaming agents", *J. Polym. Eng.* 39, 117-123, **2019**.
32. H. M. Koch, A. Haller, T. Weib, H. U. Kafferlein, J. Stork, T. Bruning, "Phthalate exposure during cold plastisol application—a human biomonitoring study", *Toxicol. Lett.* 213, 100-106, **2012**.
33. H. J. Streitberger, K. F. Dossel, "Automotive Paints and Coatings", 2nd ed, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2008**.
34. S. Marceneiro, Q. Hu, A. M. A. Dias, I. Lobo, I. Dias, E. de Pinho, M. G. Rasteiro, H. C. de Sousa, "Effects of two phosphonium-type ionic liquids on the rheological and thermomechanical properties of emulsion poly (vinyl chloride) based formulations plasticized with DINP and CITROFOL", *Ind. Eng. Chem. Res.* 53, 16061-16071, **2014**.
35. A. V. Shenoy, "Rheology of Filled Polymer Systems", Chapt.2.4, Netherlands, Springer, **1999**.
36. M. Pishvaei, C. Graillat, F. McKenna, Ph. Cassagnau, "Rheological behaviour of polystyrene latex near the maximum packing fraction of particles", *Polym.* 46(4), 1235-1244, **2005**.
37. M. Pishvaei, C. Graillat, F. McKenna, Ph. Cassagnau, "Experimental investigation and phenomenological modeling of the viscosity-shear rate of bimodal high solid content latex", *J. Rheol.* 51, 51-69, **2007**.
38. H. A. Barnes, "A handbook of elementary rheology", Chapt.16.2, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, **2000**.
39. N. Nakajima, E. R. Harrell, "Rheology of PVC plastisol: particle size distribution and viscoelastic properties", *J. Colloid Interface Sci.* 238, 105-115, **2001**.
40. I. Skeist, "Handbook of adhesives", 3rd ed, New York, Springer, **1990**.
۴۱. م. پیشوایی، س. اکبری پور تفرشی نژاد، ش. جبلی معین، س. ا. پژمان سرشکه، "خواص رئولوژیکی وابسته به زمان پلاستی سول پلی وینیل کلراید"، سومین همایش ملی نقش رئولوژی در فناوری‌های مرتبط، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، **۱۳۹۷**.
۴۲. م. پیشوایی، س. اکبری پور تفرشی نژاد، س. ا. پژمان سرشکه، "بررسی خواص رئولوژیکی پلاستی سول پلی وینیل کلراید مورد استفاده در صنعت خودروسازی"، سومین همایش ملی نقش رئولوژی در فناوری‌های مرتبط، تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، **۱۳۹۷**.
43. B. Eftekhari, M. Pishvaei, "A rheological study of the aging of poly (vinyl chloride) plastisols", 1st International Conference on Rheology (ICOR), Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, 17-18 December **2019**.
44. N. Nakajima, E. R. Harrell, "Rheology of poly (vinyl chloride) plastisol for superhigh shear-rate processing", *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 3605-3609, **2010**.
45. A. Tomas, M. G. Rasteiro, L. G. Ferreira, S. Figueiredo, "Rheology of poly (vinyl chloride) plastisol: effect of a particular nonionic cosurfactant", *J. Appl. Polym. Sci.* 115, 599-607, **2010**.
46. N. Nakajima, S. Kwak, "Effect of plasticizer type on gelation and fusion of PVC plastisol, dialkyl phthalate series", *J. Vinyl Addit. Technol.* 13, 212-222, **1991**.
47. J. C. Garcia, A. Marcilla, "Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols", *Polym.* 39, 3507-3514, **1998**.
48. M. G. Rasteiro, A. Tomas, L. Ferreira, S. Figueiredo, "PVC paste rheology: study of process dependencies", *J. Appl. Polym. Sci.* 112, 2809-2821, **2009**.