

پیش‌بینی مدول یانگ پلی‌یورتان تقویت شده به کمک آکریلونیتریل بوتادین استایرن بر مبنای مورفولوژی فاز

فرزانه معماریان^{۱*}، عبدالحسین فریدون^۲، مرتضی قربان‌زاده آهنگری^۳

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۰۳/۱۲	
پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۰۶/۱۷	
واژگان کلیدی:	
پلی‌یورتان، آکریلونیتریل بوتادین استایرن، مدول های میکرومکانیک، مدول یانگ، پلیمر ترکیبی.	در این پژوهش، مدول یانگ ترکیب پلی‌یورتان ترموپلاستیک و آکریلونیتریل بوتادین استایرن با درصد وزنی‌های مختلف، با استفاده از مدل‌های میکرومکانیک و همچنین روش‌های تجربی به دست آمد. مقایسه و ارزیابی بین نتایج تجربی و پیش‌بینی‌های تئوری بر اساس مدل‌های مختلف میکرومکانیک برای مدول یانگ بر اساس دو مورفولوژی، قطره / ماتریس و هر دو فاز پیوسته ارائه شده است. مدل‌های دو بعدی: موازی، سری، ماکسول، هالپین تسای، تاکایاناگی، دیویس و کران-پاتل و همچنین مدل‌های سه بعدی: کلاریک، برنتسن و نیجهوف برای پیش‌بینی مدول یانگ ترکیب پلیمری انتخاب شدند. در این کار اثر درصد وزنی ترکیب بر مورفولوژی و خواص مکانیکی بررسی شده است. نتایج تصاویر میکروسکوپ الکترونی نشان داد که با حضور کمتر از ۲۰ درصد وزنی آکریلونیتریل بوتادین استایرن در ماتریس پلی‌یورتان، مورفولوژی قطره ماتریس به وجود می‌آید ولی در درصد وزنی ۳۰ درصد ذرات آکریلونیتریل بوتادین استایرن به صورت بیضوی کشیده شده در ماتریس پخش شدند و وارونگی فاز اتفاق افتاد. در ترکیبات ۵.۹۵، ۱۰.۹۰ و ۲۰.۸۰ که ذرات فاز پراکنده به صورت قطرات کاملاً یکنواخت در ماتریس پلی‌یورتان پخش شدند، مدل تاکایاناگی موازی و مدل سری اجزا موازی برنتسن با دقت خوبی مدول را پیش‌بینی کردند. در ترکیب ۳۰.۷۰ که پدیده وارونگی فاز مشاهده شد و ترکیب تقریباً به صورت هر دو فاز پیوسته بود، مدل‌های کران و پاتل، سری نیجهوف و کلاریک که بر پایه مورفولوژی هر دو فاز پیوسته اند، از دقت بالایی برخوردار بودند.

۱- مقدمه

ترکیبات پلیمری به روش اختلاط مذاب تولید می‌شوند که می‌تواند انواع مختلف مورفولوژی را به وجود آورد. عواملی که مورفولوژی ترکیب را کنترل می‌کنند عبارتند از: درصد اجزا ترکیب، کشش سطحی بین آنها، فرایند و شرایط ساخت و مشخصات رئولوژیکی ترکیب [۲ و ۳].

یک بخش مهم از مورفولوژی فاز میکروساختار آن است یعنی اندازه، شکل و توزیع ذرات پراکنده و یا زبری و خمیدگی فاز پیوسته [۱]. در حین فرآیند آلیاژسازی به روش مذاب فاز کمتر به صورت ذرات پراکنده شکسته می‌شود. کشش سطحی، خواص رئولوژیکی، کسر حجمی اجزا، ویسکوزیته مذاب و شرایط اختلاط (زمان، دما، شدت

سنتز پلیمرهای جدید با خواص مطلوب، یک فرایند پرهزینه و وقت‌گیر است. فرایند مخلوط کردن پلیمرها برای رسیدن به یک ماده جدید در اواخر قرن بیستم شروع شد و سریعاً در حوزه مهندسی پلیمر مورد توجه قرار گرفت. مخلوط کردن دو یا چند پلیمر مختلف با خواص کاملاً متفاوت یک راه حل موثر و ارزان برای تولید موادی با خواص جدید است [۱]. خواص سیستم پلیمری چند فازی به طور مستقیم نمی‌تواند از خواص اختصاصی هر فاز به دست آید، بلکه به عوامل مختلفی مثل مورفولوژی ترکیب که به روش ساخت بستگی دارد، وابسته است. بیشتر

* پست الکترونیک نویسنده مسئول: f-memarian@semnan.ac.ir

۱. دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان

۲. استاد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه سمنان

۳. استادیار، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه مازندران

در طول چند دهه گذشته، پلی‌یورتان ترموپلاستیک^۹ توجه زیادی را در حوزه دانشگاه و صنعت دریافت کرده است. پلی‌یورتان ترموپلاستیک به طور گسترده به عنوان یک الاستومر با عملکرد بالا در طیف گسترده ای از برنامه های کاربردی که نیاز به استحکام بالا، مقاومت در برابر سایش، مقاومت در برابر حلال و روغن، چسبندگی خوب وجود دارد، استفاده می شود. پلی‌یورتان ترموپلاستیک در حوزه خودرو، پزشکی، کفش، سیم و کابل پوشش و چسب کاربرد وسیعی دارد [۵ و ۶]. در سال های اخیر تحقیقات گسترده ای در ترکیب کردن پلی‌یورتان ترموپلاستیک با پلیمرهای دیگر انجام شده است. جئونگ و همکارانش^۶ [۷] ترکیبی از پلی‌یورتان و رزین فنوکسی^۷ را به منظور بررسی قابلیت اختلاط این دو پلیمر و اثر حافظه شکلی با یکدیگر مخلوط کردند. در گزارشی دیگر جئونگ و سانگ^۸ [۸] به بررسی اثر حافظه شکلی و قابلیت اختلاط پلی‌یورتان و پلی‌وینیل کلراید^۹ پرداختند. آجیلی و همکارانش [۹] اثر حافظه شکلی ترکیب پلی‌یورتان/ پلی‌کپرولاکتون را مورد بررسی قرار دادند. کولپیر پلی‌یورتان بر پایه دیول پلی-کپرولاکتون است و به صورت نسبی با پلی‌کپرولاکتون مخلوط می‌شود. همچنین بل و همکارانش [۱۰] خواص حافظه شکلی ترکیب دوتایی کولپیرهای پلی‌دی-یوکسانون^{۱۱} و پلی‌کپرولاکتون را مورد آزمایش قرار دادند. در گزارشی دیگر کوراهاشی و همکارانش^{۱۲} [۱۱] رفتار حافظه شکلی ترکیب غیر قابل اختلاط پلی‌یورتان ترموپلاستیک و پلی‌اکسی‌اتیلن^{۱۳} را مورد بررسی قرار دادند. همچنین لای و همکارانش^{۱۴} [۱۲] به منظور بهبود اثر حافظه شکلی و خواص مکانیکی پلی‌لاکتیک‌اسید، این پلیمر را با پلی - یورتان ترموپلاستیک به روش اختلاط مذاب ترکیب کردند. مخلوط پلی‌یورتان ترموپلاستیک، با پلی‌الفین^{۱۵} و همچنین الاستومر اتیلن - پروپیلن - دیان^{۱۶} به دلایل تکنولوژیکی، اقتصادی، زیست محیطی و غیره توسط بسیاری از محققان بررسی شده است [۱۳ و ۱۴]. در مقاله حاضر، ترکیب پلی‌یورتان ترموپلاستیک و آکریلونیتریل بوتادین استاتین در چند درصد وزنی ترکیب

اختلاط، ماهیت جریان (غیره) شکل و اندازه فاز پراکنده را کنترل می‌کنند [۱]. زمانی که مقدار فاز کمتر افزایش می‌یابد، امکان اینکه هر دو فاز به صورت شبکه‌های به هم پیوسته باشند وجود دارد، که به مورفولوژی هر دو فاز پیوسته شهرت دارد. نوع مورفولوژی تاثیر مستقیم بر خواص پلیمر ترکیبی دارد [۱ و ۳].

یکی از عوامل کلیدی برای دستیابی به خواص مورد نظر، کنترل نوع و ابعاد مورفولوژی است. به عنوان مثال مورفولوژی قطره - ماتریس^۱ خواص ضربه‌ای را بهبود می‌بخشد، در حالیکه مورفولوژی رشته‌ای خواص کششی خوبی به وجود می‌آورد و مورفولوژی هر دو فاز پیوسته ترکیبی از خواص هر دو پلیمر را دارد [۱ و ۲]. در ترکیبات معمولاً فازی که کمترین ویسکوزیته و بیشترین درصد حجمی را دارد فاز پیوسته را تشکیل می‌دهد، و فازی که بیشترین ویسکوزیته را با درصد حجمی کمتر دارد فاز پراکنده را تشکیل می‌دهد. پیوستگی فازها تاثیر زیادی بر خواص ماکروسکوپی ترکیب دارد. به عنوان مثال ویلمس^۲ و همکارانش افزایش مدول از ۴۰۰ به ۷۵۰ مگاپاسگال را با افزودن ۳۰ درصد پلی‌استایرن به پلی‌اتیلن را گزارش دادند. در این نسبت ترکیب مورفولوژی از حالت قطره ماتریس به هر دو فاز پیوسته تغییر کرده بود [۳]. تئوری نفوذ^۳ به توسعه پیوستگی در ترکیبات می‌پردازد. براساس این تئوری، در درصد وزنی‌های پایین‌تر یک فاز، این فاز به صورت ذرات در ماتریس پیوسته پراکنده می‌شود. در ترکیبات ناهمگن با افزایش کسر حجمی فاز کمتر، تغییر تدریجی در ساختار اتفاق می‌افتد و مورفولوژی از حالت قطره-ماتریس به هر دو فاز پیوسته تبدیل می‌شود [۲]. مورفولوژی هر دو فاز پیوسته در طیف وسیعی از درصد حجمی اجزا، با توجه به شرایط اختلاط ایجاد می‌شود. درصد حجمی‌های بالاتر از فاز پراکنده، کم کم فاز ماتریس پیوسته شکسته شده و در نهایت به ذرات پراکنده تبدیل می‌شود که به این فرآیند وارونگی فاز^۴ گفته می‌شود [۴]. درک ایجاد هر مورفولوژی در طراحی سیستم پلیمری ترکیبی با کاربردی خاص از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.

⁹ Polyvinyl chloride (PVC)

¹⁰ Behl et al.

¹¹ Poly (p-dioxanone) (PPDO)

¹² Kurahashi et al.

¹³ Polyoxyethylene (POE)

¹⁴ Lai et al.

¹⁵ Polyolefin

¹⁶ Ethylene-propylene-diene

¹ Droplet- matrix

² Willemse

³ Percolation theory

⁴ Phase Inversion

⁵ TPU

⁶ Jeong et al.

⁷ Phenoxy resin

⁸ Jeong and Song

برای مشاهده مورفولوژی ترکیب استفاده شد. از آنجاییکه مقدار ABS تاثیر مستقیمی بر میکروساختار ترکیب دارد، برای مشاهده کامل تحول میکروساختار، ابتدا نمونه‌های تولید شده را در نیترون مایع شکسته و سپس ABS از ترکیب خارج شد. برای این کار سطح شکست در دو نوع حلال مختلف قرار داده شد. گولوانباتیستا دما^۱ [۱۶] در یکی از کارهای خود محلول متیل اتیل کتن^۲ را به عنوان حلالی مناسب برای ABS معرفی کرد. در این کار هم از این حلال استفاده شد اما متاسفانه پلی‌یورتان ترموپلاستیک بعد از حدود ۲ ساعت متورم شد. از آنجاییکه تورم در ماتریس مشاهده شد نمونه‌ها از محلول خارج شدند. به طور همزمان نمونه‌ها در بوتیل استات^۳ حلال دیگری که برای ABS مناسب است، به مدت ۴ ساعت در دمای محیط قرار گرفتند. بعد از این مرحله کلیه نمونه‌ها در آن دمای ۸۰°C به مدت ۴ ساعت خشک شدند. قبل از عکس گرفتن توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، تمام نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا پوشانده شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی

شکل‌های (۱) و (۲) عکس‌های میکروسکوپ الکترونی مربوط به حلال متیل اتیل کتن و بوتیل استات را برای درصد وزنی‌های مختلف ترکیب نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود بوتیل استات در تمامی درصدهای وزنی توانسته به خوبی ABS را از ترکیب خارج کند. در حالی که متیل اتیل کتن در درصدهای وزنی پایین خوب عمل نکرد. شکل‌های (a) ۲ تا (c) ۲ به وضوح نشان می‌دهند که ABS به صورت ذرات پراکنده در ماتریس TPU پراکنده شده است. در حالیکه در شکل (d) ۲ که در آن ۳۰٪ ABS وجود دارد، قطرات فاز ABS به صورت کاملاً کشیده و بیضوی هستند که نشان می‌دهد مورفولوژی هر دو فاز پیوسته اتفاق افتاده است. در درصدهای وزنی پایین‌تر ABS این فاز، محدوده کاملاً مشخص و کروی دارد و به صورت کاملاً یکنواخت در ماتریس TPU پراکنده شده است. در حالیکه در درصد وزنی ۳۰٪ دامنه فاز ABS کاملاً با فاز TPU آمیخته شده است. با کمک نرم افزار Microstructure Measurements اندازه حفرات در

ساخته شده و ارتباط بین مدول یانگ ترکیب با مدل‌های موجود، بررسی شده است. هر دو مدل هندسی دو و سه بعدی برای درک درست از رفتار تنش - کرنش انتخاب شده است.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد

پلی‌یورتان ترموپلاستیک نوع استر گرید DESMOPAN 385S با سختی شور A، ۸۵ و چگالی 1200 Kg/m^3 از شرکت بایر آلمان خریداری شد. همچنین آکریلونیتریل بوتادین استایرن گرید SD0150 با شاخص جریان مذاب 1.8 gr/10min و چگالی 1060 Kg/m^3 از پتروشیمی تبریز خریداری شد.

۲-۲- آماده‌سازی نمونه‌ها

ابتدا گرانولهای هر دو پلیمر به مدت ۶ ساعت در دمای ۱۰۰°C در آن خشک شدند. این ترکیب در نسبت درصدهای وزنی ۵.۹۵، ۱۰.۹۰، ۲۰.۸۰ و ۳۰.۷۰ (ABS/TPU) که در همه موارد TPU فاز غالب است، به روش اختلاط مذاب در دستگاه میکسر داخلی دو پیچه برابندر (مدل W50 ساخت آلمان) در دمای ۲۲۰°C و دور روتور 60 rpm ساخته شد [۱۵]. زمان اختلاط حدود ۱۰ دقیقه بود. پس از این مرحله، ترکیب پلیمر به قطعات کوچک شکسته شد و ورقی به ضخامت حدود ۱ میلی‌متر برای همه ترکیبات با استفاده از قالبگیری فشاری (دستگاه پرس هیدرولیک Toyoseiki) در دمای ۲۱۰°C تحت فشار 30 Mpa به مدت ۵ دقیقه پرس شد.

۲-۳- اندازه‌گیری خواص مکانیکی

تست کشش در دمای اتاق با نمونه‌های دمبلی نوع چهار استاندارد ASTM D638 انجام شد. نمونه‌ها با سرعت 150 mm/min توسط دستگاه HIWA200 کشیده شدند و در هر سطح بارگذاری مدول یانگ، استحکام کششی و میزان کشیدگی محاسبه شد. نتایج گزارش شده برای هر نمونه، از تست حداقل سه نمونه به دست آمده است.

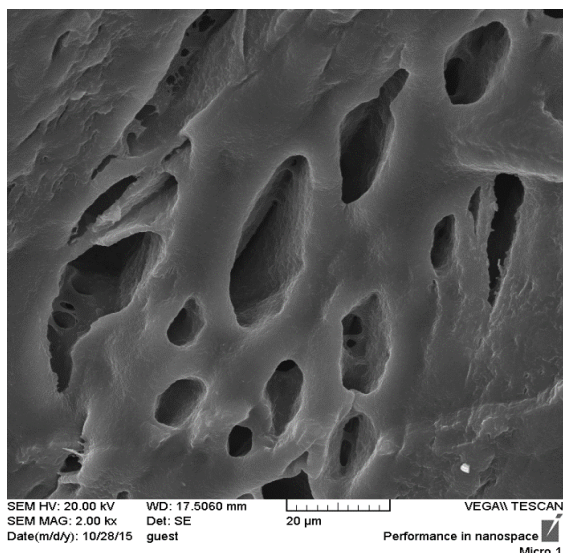
۲-۴- بررسی مورفولوژی ترکیب

از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (VEGA/TESCA)

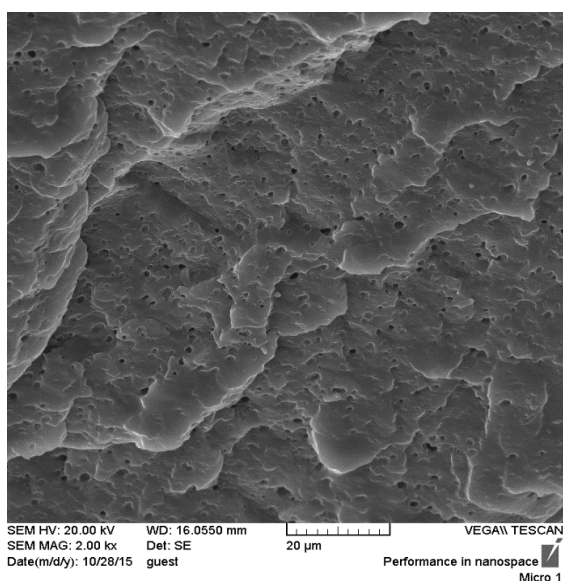
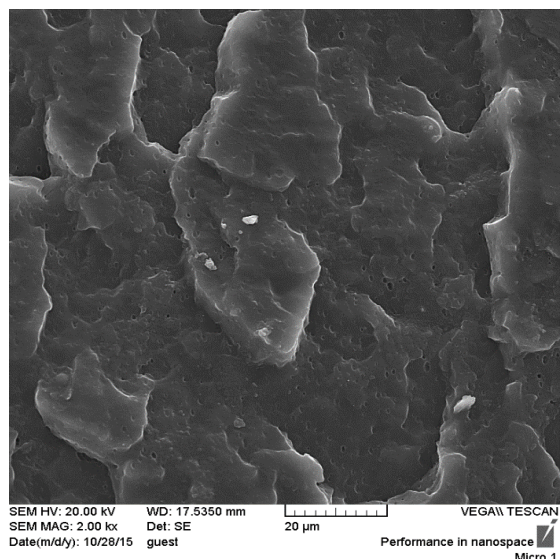
³ Butyl Acetate

¹ Golvanbattista Demma

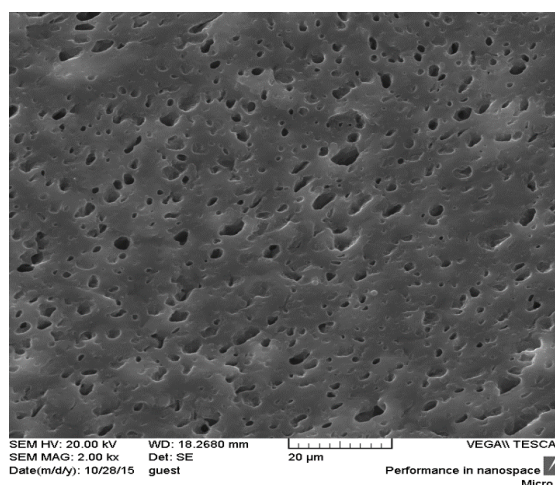
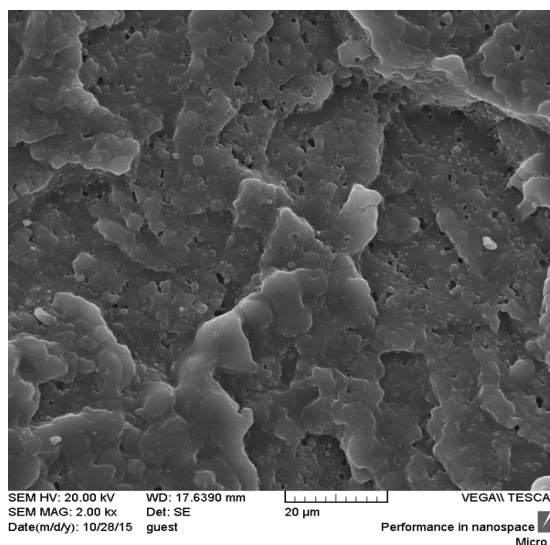
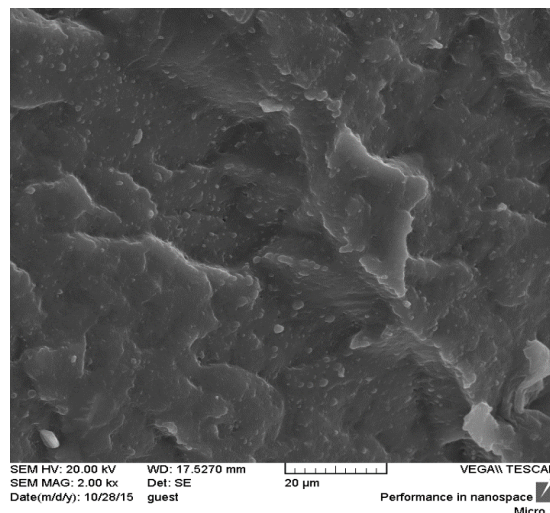
² Methyl Ethyl Ketone



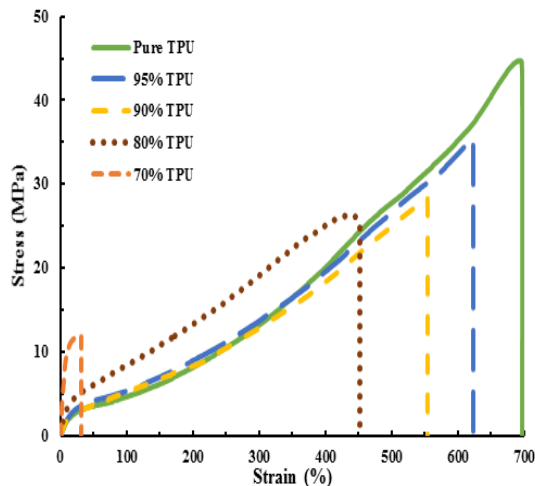
شکل ۱: عکس‌های میکروسکوپ الکترونی برای ترکیب
 TPU/ABS اچ شده در حلال متیل اتیل کتن



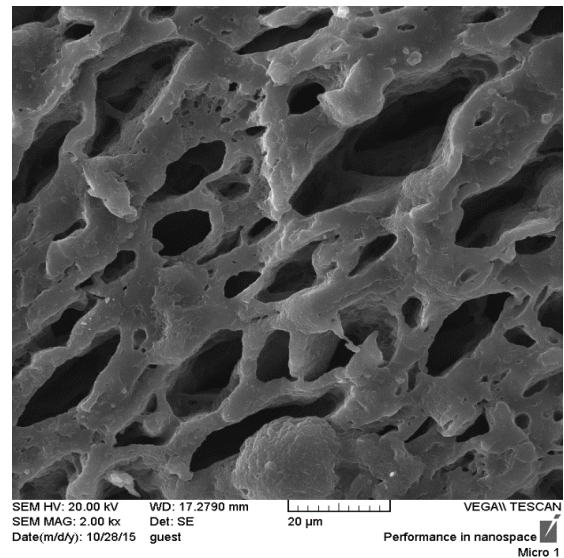
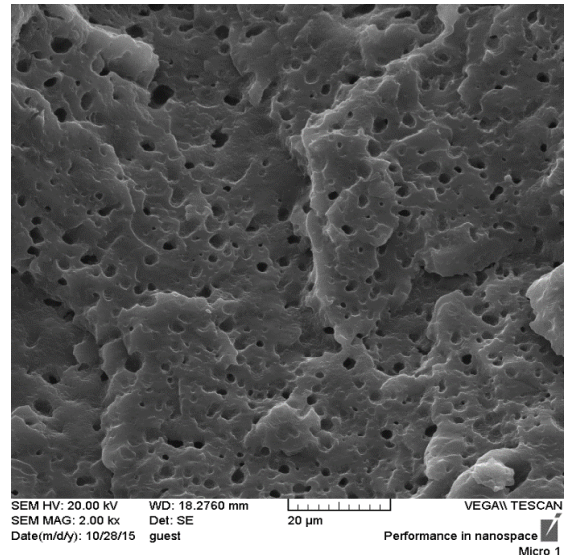
درصد وزنی‌های مختلف اندازه گیری شد. با افزایش مقدار ABS به ۲۰٪ اندازه حفرات از ۰.۷ به ۱.۶ رسید و سپس با افزایش آن به ۳۰٪ به دلیل تغییر میکروساختاری که اتفاق افتاد اندازه حفرات به بیش از ۱۵ میکرون افزایش پیدا کرد.



۳-۲- نتایج آزمایشگاهی خواص مکانیکی ترکیب نمودار تنش بر حسب کرنش TPU و ABS به طور خالص و همچنین درصدهای وزنی مختلف در شکل (۳) نشان داده شده است. مدول یانگ، تنش شکست و میزان کشیدگی تمامی نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. ABS که یک پلاستیک سخت است می‌تواند موجب افزایش مدول الاستیک TPU نرم شود. افزایش قابل توجهی مدول الاستیک با افزایش میزان ABS در ترکیب مشاهده می‌شود. مدول کششی از ۳۲٪ تا ۱۵۳٪ به ترتیب با افزودن ۵ و ۲۰ درصد ABS افزایش می‌یابد. استحکام کششی و کشیدگی در ترکیب ۲۰٪ ABS به ترتیب ۴۵ و ۳۷ درصد کاهش پیدا کردند. همانطور که مشخص است در تمام نمونه‌ها ماتریس اصلی تنش را تحت بار کششی تحمل می‌کند.



شکل ۳: نمودار تنش کرنش ترکیب پلیمری TPU/ABS



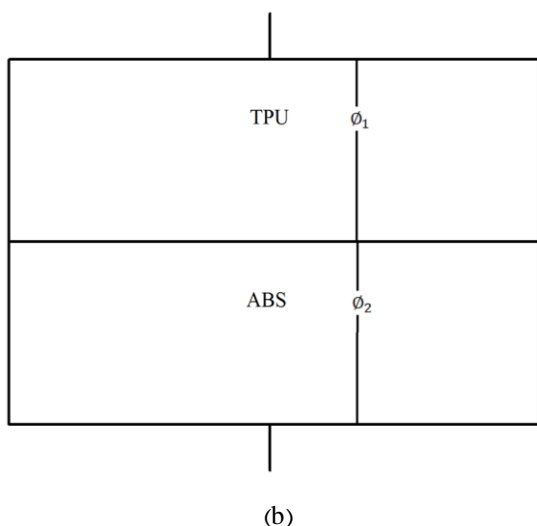
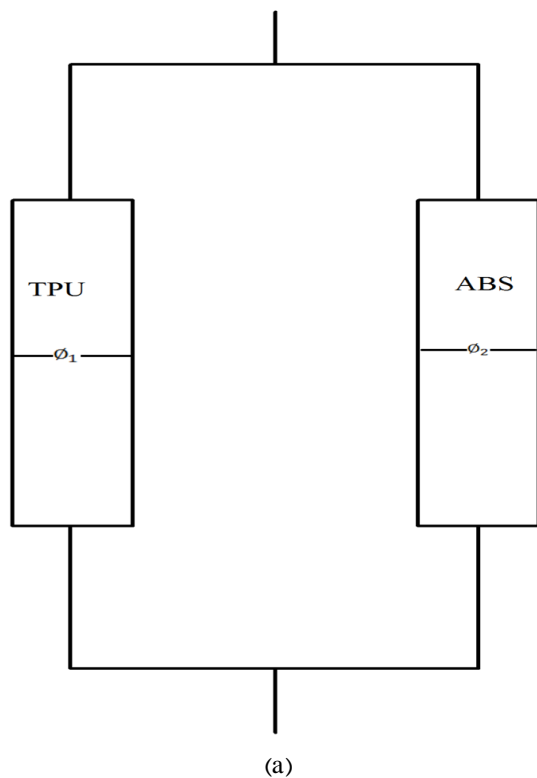
شکل ۲: عکس‌های میکروسکوپ الکترونی برای ترکیب TPU/ABS اچ شده در حلال بوتیل استات

جدول ۱: خواص مکانیکی نمونه‌ها

نمونه‌ها	مقاومت کششی (MPa)	کشیدگی (%)	مدول کششی (MPa)
Pure TPU	۴۷/۹۳	۷۳۲/۹۹	۱۶/۳۸
95% TPU	۴۰/۹۲	۶۷۶/۶۰	۲۱/۶۷
90% TPU	۲۸/۲۶	۵۵۳/۵۴	۲۵/۹۲
80% TPU	۲۶/۴۱	۴۵۶/۳۸	۴۱/۵۴
70% TPU	۱۲/۵۲	۳۹/۹۲	۱۶۵/۱۶
Pure ABS	۴۱/۱۱	۶/۶۴	۹۶۳/۳۲

کل سیستم از جمع تنش هر جز به دست می‌آید (شکل ۴(a)). همچنین در این مدل سهم فاز انتقال دهنده بیشینه شده و فرض تماس کامل بین ذرات در شبکه در نظر گرفته می‌شود [۱ و ۲۰].

$$E_U = \phi_1 E_1 + \phi_2 E_2 \quad (1)$$



شکل ۴: (a) مدل موازی با کرنش برابر (b) مدل سری با تنش برابر [۳]

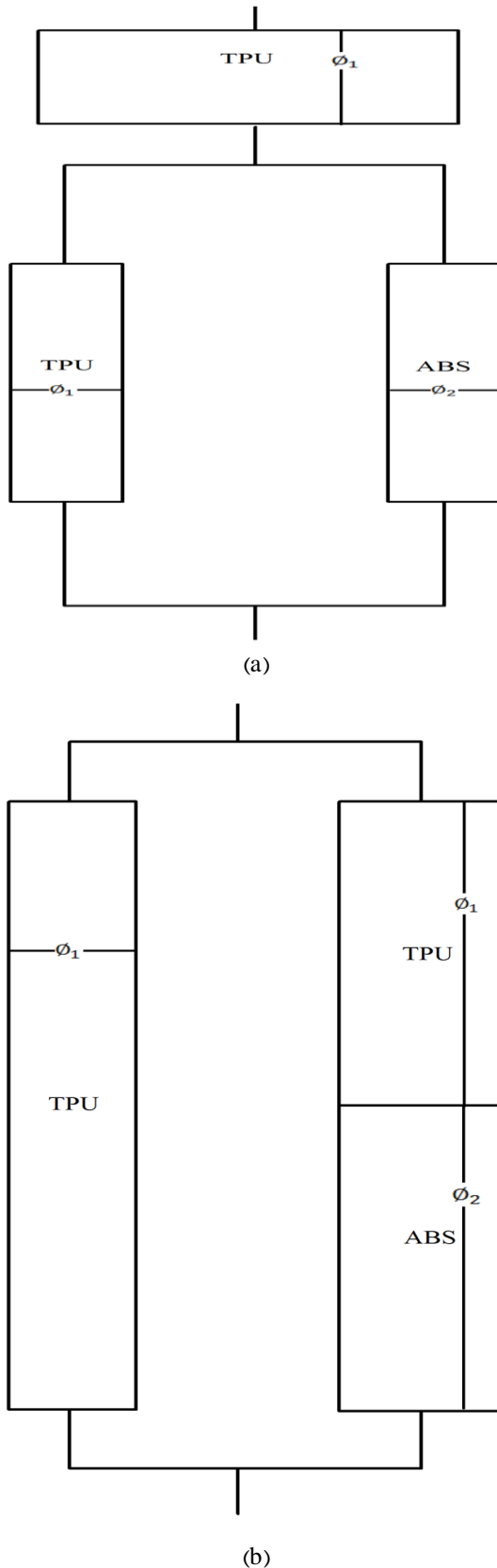
در مدل سری تنش‌های دو جز برابر بوده و کرنش کل از جمع کرنش‌های دو جز به دست می‌آید (شکل ۴(b)) همچنین در این مدل فرض می‌شود که هیچ تماسی بین

۳-۳- مدل‌های میکرومکانیک برپایه مورفولوژی ماتریس / فاز پراکنده

در این مرحله به منظور مقایسه و ارزیابی بین نتایج تجربی و پیش‌بینی‌های تئوری، مدل‌های مختلف دو و سه بعدی میکرومکانیک برای محاسبه مدول الاستیک بر اساس هر دو مورفولوژی قطره / ماتریس و هر دو فاز پیوسته ارائه شده است. پیش‌بینی مدول الاستیک یک سیستم دو فازی از خواص مکانیکی اجزای آن موضوعی است که از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در تمامی این مدل‌ها مشخصات ذاتی ساختارهای تشکیل دهنده‌ی ترکیب حفظ می‌شود و خواص موثر ماده مرکب بر حسب خواص اجزای تشکیل دهنده آن شامل فاز زمینه، فاز تقویت‌کننده، نسبت حجمی آنها و عکس‌العمل متقابل بین این فازها، که مربوط به هندسه میکروساختاری است تعیین می‌شود [۱]. در این بخش مدل‌های مختلف و توصیف خلاصه‌ای از آنها ارائه شده است. برای مدل کردن سیستم پلیمری ترکیبی، تاکید زیادی به مدول یانگ و وابستگی آن به مورفولوژی شده است. مدل‌های مکانیکی زیادی در گذشته برای درک رفتار پیوستگی فازها در مورفولوژی و اثر آن روی خواص مکانیکی ترکیبات پلیمری، بخصوص آنها که ذاتا ناهمگن هستند ارائه شده است. این که مورفولوژی سیستم برمدول تاثیرگذار است امری اجتناب‌ناپذیر است و توسط افراد مختلف مورد مطالعه قرار گرفته است [۱۷ و ۱۸]. شکل اجزا در فضا و اتصال آنها به یکدیگر در فصل‌های مشترک، نقش مهمی در انتقال خواص فیزیکی - مکانیکی دارد. مشکل اصلی موجود نحوه انتقال تنش و کرنش در سیستم‌های ترکیبی است [۱۹]. نظریه‌های متعددی مطرح شده که به پیش‌بینی خواص مکانیکی بر اساس پارامترهای مختلف می‌پردازد. این نظریه‌ها به دو دسته عمده طبقه‌بندی می‌شوند: نظریه‌های مبتنی بر ترکیب و نظریه‌های مبتنی بر مورفولوژی [۱]. در اکثر نظریه‌های موجود برای یک نمونه ماکروسکوپی همگن فرض چسبندگی کامل بین فازها در نظر گرفته می‌شود.

مدل‌های سری و موازی برای پلیمرهایی با دو فاز مجزا ارائه شده است. استفاده از این مدل‌ها نیازمند داده‌های آزمایشگاهی از خواص مکانیکی هر یک از اجزا به طور مجزا است. این دو مدل ساده به ترتیب حد بالا و پایین مدول کشسانی را مشخص می‌کنند.

در مدل موازی کرنش‌های دو جز برابر فرض می‌شود و تنش



شکل ۵: مدل ترکیبی سری و موازی تاکایانگی [۳]

ترکیب المانهای سری و موازی برای هندسه سه بعدی

ذرات وجود ندارد و مشارکت ذرات به ناحیه‌ای از ماتریس که در آن قرار دارند محدود می‌شود [۲۰].

$$E_L = \left(\frac{\phi_1}{E_1} + \frac{\phi_2}{E_2} \right)^{-1} \quad (2)$$

که در آن E_1 و E_2 مدول الاستیک جز ۱ و ۲ هستند و ϕ_1 و ϕ_2 درصد حجمی مربوط به آنها می‌باشد.

در هر دوی این مدل‌ها دانستن مورفولوژی ضروری نیست، اما تنش و کرنش در طول فصل مشترک باید پیوسته باشد و همچنین ضریب پواسون هر دو فاز باید برابر باشد. از آنجایی که هیچکدام از این دو مدل نمی‌تواند رفتار کامپوزیت دو فازی را توصیف کند، تاکایانگی یک مدل ترکیبی سری، موازی را برای پیش‌بینی مدول کششی با معرفی درجه موازی بودن ارائه کرد [۲۱]. او فرض کرد که مواد دو فازی می‌توانند به صورت ترکیبی از عناصر سری و موازی عمل کنند. این مدل برای توصیف رفتار ویسکوالاستیک ترکیبات ناهمگن پلیمری به کار می‌رود [۲۵-۲۲]. معادلات (۳) و (۴) به ترتیب مدل موازی و سری تاکایانگی را نشان می‌دهند (شکل (۵)).

$$E = \left[\left(\frac{\phi}{\lambda E_d + (1-\lambda)E_m} \right) + \left(\frac{1-\phi}{E_m} \right) \right]^{-1} \quad (3)$$

$$E = \lambda \left[\left(\frac{\phi}{E_d} \right) + \left(\frac{1-\phi}{E_m} \right) \right]^{-1} + (1-\lambda)E_d \quad (4)$$

در این معادلات E_m مدول ماتریس و E_d مدول مربوط به فاز پراکنده است. کمیت‌های λ و ϕ فاکتورهای هندسه هستند که مورفولوژی فاز را مشخص می‌کنند و $\lambda\phi$ درصد حجمی فاز پراکنده است و به درجه زوج شدن موازی و سری بستگی دارد. این دو پارامتر با تغییر ترکیبات و حالت پراکنده‌گی تغییر می‌کند. برای ذرات کروی مستقل و همگن که در ماتریس پراکنده شده باشند، λ و ϕ را می‌توان برابر در نظر گرفت. معادله (۵) درصد موازی بودن را مشخص می‌کند.

$$\%parallel = \left[\frac{\phi(1-\lambda)}{(1-\phi\lambda)} \right] \times 100 \quad (5)$$

از طرف دیگر ماکسول^۱ با استفاده از تئوری پتانسیل، حل دقیقی برای نمونه‌هایی که ذرات کروی به صورت تصادفی در محیط همگنی پراکنده شده‌اند و هیچ تداخل بین فازی وجود ندارد، ارائه کرده است [۲۶].

$$E = E_m \left[\frac{E_d + 2E_m + 2\phi_d(E_d - E_m)}{E_d + 2E_m - \phi_d(E_d - E_m)} \right] \quad (6)$$

¹ Maxwell

$$\lambda^3 = \phi_d = 1 - \phi_m \quad (9)$$

که در آن ϕ_m و ϕ_d به ترتیب درصد حجمی فاز پراکنده و ماتریس هستند.

یک مدل نیمه تجربی هم توسط هالپین و تسای برای ترکیبات پلیمری با مورفولوژی فاز پراکنده ماتریس ارائه شد [۲۴، ۲۸ و ۲۹].

$$\frac{E_m}{E} = \frac{[1+A_i B_i \phi_d]}{[1-B_i \phi_d]} \quad (10)$$

$$B_i = \frac{\left(\frac{E_m}{E_d}\right) - 1}{\left(\frac{E_m}{E_d}\right) + A_i} \quad (11)$$

که در آن اندیس‌های m و d به ترتیب مربوط به فاز پراکنده و ماتریس می‌باشند. زمانی که الاستومر فاز پراکنده را تشکیل دهد، $A_i = 0.66$ و زمانی که فاز سخت، در ماتریس الاستومر پراکنده شود $A_i = 1.5$ در نظر گرفته می‌شود.

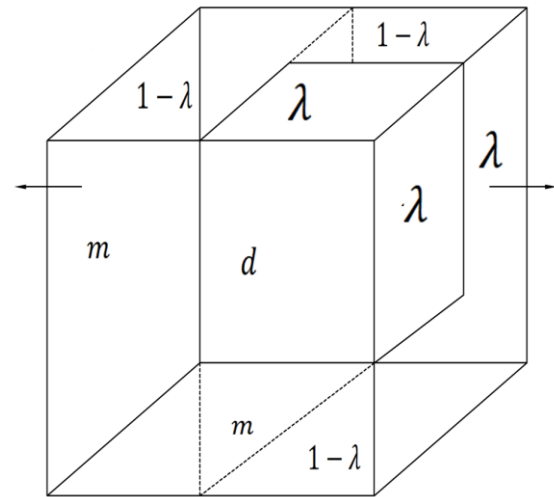
شکل (۷) نمودار مدول کششی تئوری (برپایه مورفولوژی قطره ماتریس) و آزمایشگاهی را به صورت تابعی از درصد وزنی ABS نشان می‌دهد. برای پیش‌بینی نتایج، مقدار E_m و E_d به ترتیب ۱۶.۳۸ و ۹۶۳.۳۲ مگاپاسکال مطابق نتایج آزمایشگاهی در نظر گرفته شده است. مدول یانگ آزمایشگاهی بین مقادیر پیش‌بینی شده حد بالا مدل موازی و حد پایین مدل سری می‌باشد، این نشان می‌دهد که توزیع تنش و کرنش به صورت کرنش ثابت و یا تنش ثابت نیست و در واقعیت ترکیبی از این دو است. مقادیر مدول یانگ آزمایشگاهی به مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل‌های ذکر شده خیلی نزدیک نیست ولی در میان این مدل‌ها، مدل‌های موازی تاکایاناگی و سری برنتسن نسبت به بقیه بهتر مدول را تخمین زده‌اند.

همچنین شواهد کامل‌تر با توجه به نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی که در شکل‌های (a) تا (c) نشان داده شده است، به دست آمد. در درصد‌های وزنی ۵، ۱۰ و ۲۰، آکریلونیتریل بوتادین استایرن به صورت ذرات کروی در ماتریس پلی‌یورتان به شکل یکنواختی پراکنده شده است. اگرچه بخش اعظم بار در حین کشش بر پلی‌یورتان اعمال می‌شود، اما کرنش وارده به پلی‌یورتان باعث ایجاد کرنشی بر سطح قطرات آکریلونیتریل بوتادین استایرن می‌شود. در واقع اینطور می‌توان توضیح داد که در حین کشش هر دو

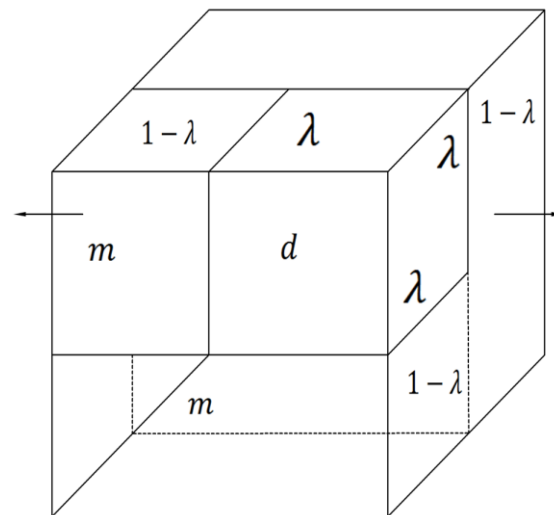
مورفولوژی قطره - ماتریس، توسط برنتسن^۱ ارائه شد [۱] و [۲۷]. معادله (۷) برای مدل سری اجزای موازی (شکل ۶(a)) و معادله (۸) برای مدل موازی اجزای سری (شکل ۶(b)) ارائه شده است.

$$E = E_m \left[\frac{((\lambda^2)E_d + (1-\lambda^2)E_m)}{((1-\lambda)\lambda^2 E_d + (1-\lambda^2 + \lambda^3)E_m)} \right] \quad (7)$$

$$E = (1 - \lambda^2)E_m + \left[\frac{(\lambda^2 E_m E_d)}{(\lambda E_m + (1-\lambda)E_d)} \right] \quad (8)$$



(a)



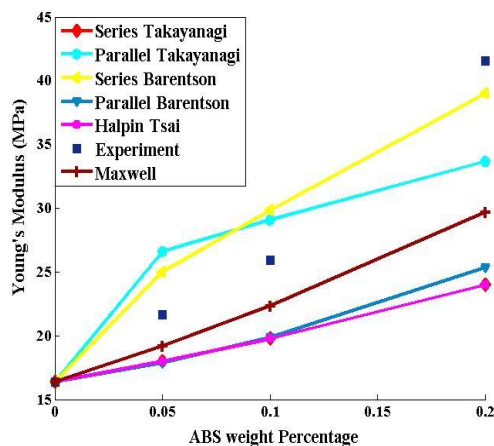
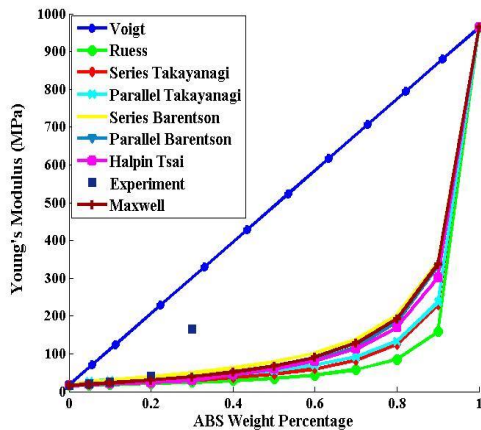
(b)

شکل ۶: مدل سه بعدی برنتسن (a) مدل سری اجزای موازی (b) مدل موازی اجزای سری [۳ و ۲۷]

که در آن E_m مدول الاستیک مربوط به ماتریس و E_d مدول مربوط به فاز پراکنده می‌باشد. همپنین λ از معادله (۹) به دست می‌آید.

¹ Barentsen

نیجهوف^۱ [۱]، سه میله عمود بر هم را که در یک مکعب جاسازی شده‌اند را ارائه می‌دهد. فضای باقی مانده در مکعب با فاز دوم پر می‌شود. معادله (۱۲) مدل سری اجزای موازی است (شکل ۸(a)) و معادله (۱۳) مدل موازی اجزای سری است (شکل ۶(b)).



شکل ۷: مقایسه مدول یانگ مدل های تئوری (بر پایه مورفولوژی قطره ماتریس) و آزمایشگاهی به صورت تابعی از درصد وزنی آکریلونیتریل بوتادین استایرن

فاز تا حدی کرنش برابری دارند (کرنش ثابت) ولی در عمل ماتریس در درصدهای مختلف ترکیب کشیدگی یکسانی دارد و تغییرات کرنش بین اجزا موازی کمتر خواهد بود. بنابراین مدل سری اجزا موازی برنتسن به خوبی به پیش بینی مدول پرداخته است. به بیانی دیگر در این حالت رفتار کرنش ثابت رفتار غالب در سیستم است و مدل های موازی تاکیاناگی و سری اجزا موازی برنتسن به دلیل دارا بودن المانهای غالب کرنش ثابت به نتایج آزمایشگاهی در بازه ای که مورفولوژی قطره ماتریس است، نزدیک است. برای بهتر مشخص شدن دقت مدل ها حد بالایی و پایینی در شکل ۷(b) حذف شدند و داده‌ها تا بازه‌ای که مورفولوژی قطره ماتریس است در نظر گرفته شده است.

۳-۴- مدل های بر پایه مورفولوژی هر دو فاز پیوسته
مورفولوژی هر دو فاز پیوسته، یک مورفولوژی غیر تعادلی است که از فرایند اختلاط مذاب دو پلیمر به وجود می آید. این مورفولوژی ناپایدار بوده و به محض خارج شدن مذاب از میکسر شروع به تغییر می کند. اما اگر مذاب خیلی سریع سرد شود، ترکیب به صورت هر دو فاز پیوسته باقی می ماند. همانطور که گفته شد این مورفولوژی در یک درصد به خصوص به وجود نمی آید بلکه در محدوده‌ای از درصد حجمی اجزا وجود دارد. این محدوده به شرایط تولید و خواص رئولوژیکی اجزا ترکیب بستگی دارد. در ترکیباتی که الاستومر ترموپلاستیک در آن وجود دارد، این مورفولوژی در محدوده وسیعی از درصد حجمی به وجود می آید. در مورفولوژی هر دو فاز پیوسته، فاز پراکنده محدوده مجزایی را در فاز ماتریس به وجود نمی آورد، بلکه فازهای به هم پیوسته‌ای که در طول ماتریس کشیده شده‌اند به وجود می آیند. برای نشان دادن فازهای به هم پیوسته،

$$E = \frac{[(a^4 + 2a^3b)E_1^2 + 2(a^3b + 3a^2b^2 + ab^3)E_1E_2 + (2ab^3 + b^4)E_2^2]}{[(a^3 + a^2b + 2ab^2)E_1 + (2a^2b + ab^2 + b^3)E_2]} \quad (12)$$

$$E = \frac{[a^2bE_1^2 + (a^3 + 2ab + b^3)E_1E_2 + ab^2E_2^2]}{[bE_1 + aE_2]} \quad (13)$$

¹ Nijhof

دیویس^۱ [۱ و ۳۰] ارائه شد که بر پایه پیوند دو فاز است.

$$E^{1/5} = E_1^{1/5} \phi_1 + E_2^{1/5} \phi_2 \quad (۱۶)$$

در این مدل فرض شده است که ترکیب ماکروسکوپی، همگن و ایزوتروپ است.

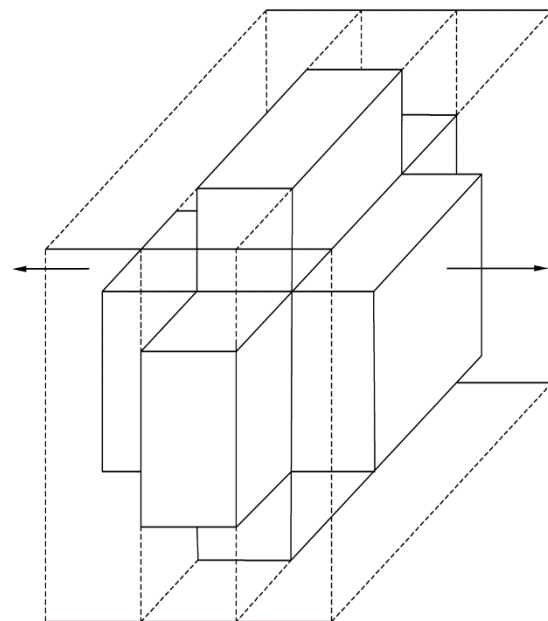
کران و پاتل^۲ [۱] رابطه‌ای را پیشنهاد کردند که برای وارونگی فاز در ترکیب خاصی از مخلوط قابل استفاده باشد. در این رابطه مدول الاستیک به عنوان تابعی از حد بالا و پایین بیان می‌شود که پارامتر تطبیق‌دهنده n در آن در نظر گرفته شده است. این پارامتر به سازگاری ترکیب بستگی داشته و نقطه وارونگی فاز را می‌دهد [۲۴، ۳۱ و ۳۲]. در مورد ترکیبات پلیمری که به روش اختلاط مذاب مخلوط شده و کوپلیمرهای بلوک که در آن مورفولوژی فاز بستگی به فاز سخت دارد، درصد حجمی فاز سخت برابر است با $\frac{n-1}{n}$ که نقطه وارونگی فاز است [۳۱].

$$\phi = \frac{n-1}{n} \quad (۱۷)$$

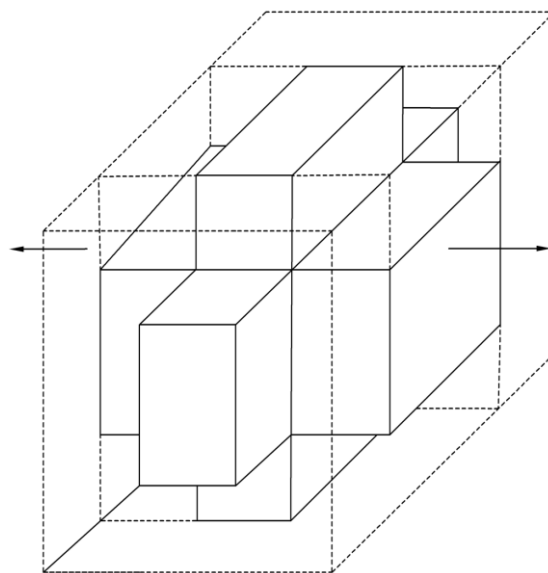
$$E = \phi_H^n (n\phi_s + 1)(E_U - E_L) + E_L \quad (۱۸)$$

که در آن E_L و E_U حد بالایی و پایینی هستند، n پارامتر متغیر است که تغییر در مورفولوژی فاز را به عنوان تابعی از فاز سخت نشان می‌دهد همچنین این پارامتر به شکل ذرات پراکنده، رطوبت، نفوذ درون مولکولی، سازگاری ترمودینامیکی و تداخل بین‌فازی بستگی دارد [۳۱]. ϕ_s درصد حجمی فاز نرم و ϕ_H درصد حجمی فاز سخت است. همان‌طور که پیشتر هم بیان شد مورفولوژی که می‌تواند تغییر یک فاز از حالت فازهای مجزا به هر دو فاز پیوسته و حتی فرآیند وارونگی فاز را نشان دهد، اثر زیادی بر خواص نهایی ترکیب دارد و مدل‌هایی که اثر مورفولوژی را در نظر نمی‌گیرند در پیش‌بینی نتایج ضعیف هستند [۲۰]. بنابراین هر دو مدل دیویس و برنتسن که فقط بر پایه خواص اجزا هستند، به طور کامل بر داده‌های آزمایشگاهی هر دوفاز پیوسته منطبق نمی‌شوند. در ترکیبات هر دو فاز پیوسته، فاز پراکنده شامل ذرات مجزا در ماتریس زمینه نیست، بلکه به صورت به هم پیوسته با دامنه کشیده شده در طول ماتریس است.

کلاریک^۲ [۲۶] مدل اسکلت متقابل متعامد را برای پیش‌بینی همزمان مدول الاستیک و تنش تسلیم در پلیمرهای



(a)



(b)

شکل ۸: مدل سه بعدی برای ترکیب پلیمری هر دوفاز پیوسته (a) مدل سری نیجهوف برای اجزای موازی (b) مدل موازی نیجهوف برای اجزای سری [۳ و ۲۷]

که در آن a و b مربوط به درصد حجمی جز اول و دوم می‌باشند و از معادلات (۱۴) و (۱۵) محاسبه می‌شوند.

$$3a^2 - 2a^3 = \phi_m \quad (۱۴)$$

$$b = 1 - a \quad (۱۵)$$

بر پایه پیوستگی هر دو فاز مورفولوژی دیگری توسط

³ Kolarik

¹ Davies

² Coran and Patel

وارونگی فاز در این ترکیب بخصوص ۳۰ درصد به دست آمد، در مدل کران n برابر با ۱.۴۲ در نظر گرفته شد. این در حالیست که مدل موازی نیجهف بسیار بالاتر و مدل دیویس بسیار پایین تر از مقدار آزمایشگاهی مدول را پیش بینی می کنند.

۴- نتیجه گیری

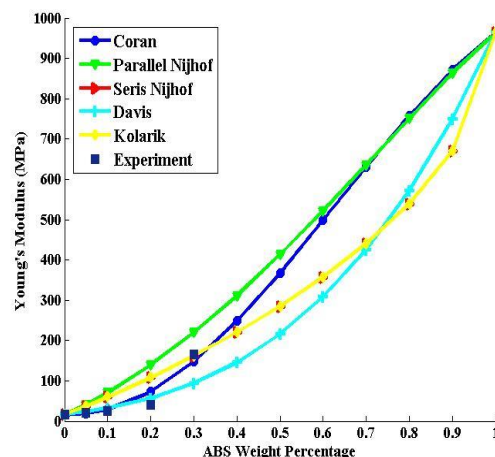
در این کار مقایسه‌ای بین نتایج آزمایشگاهی و مدل‌های تئوری برای پیش‌بینی مدول یانگ ترکیب پلی‌یورتان و آکریلونیتریل بوتادین استایرن، به عنوان تابعی از مورفولوژی و درصد وزنی ترکیب انجام شد. مدل‌های سری، موازی، تاکایانگی، ماکسول، برنتسن، هالپین تسای، بر مبنای مورفولوژی قطره ماتریس و مدل‌های نیجهف، دیویس، کران و پاتل و کلاریک بر مبنای مورفولوژی هر دو فاز پیوسته انتخاب شدند. در مواردی که مورفولوژی قطره ماتریس وجود داشت یعنی در درصد‌های وزنی کمتر از ۲۰ درصد آکریلونیتریل بوتادین استایرن، نتایج آزمایشگاهی و مدل‌های تئوری بر مبنای مورفولوژی قطره ماتریس، همخوانی خوبی نداشتند. در بین مدل‌های انتخاب شده مدل تاکایانگی موازی و مدل سری اجزا موازی برنتسن به نتایج آزمایشگاهی نزدیکتر بودند. اینطور می‌توان بیان کرد که در این درصد‌های وزنی، رفتار کرنش ثابت رفتار غالب در سیستم است و مدل‌های مذکور به دلیل دارا بودن المان‌های غالب کرنش ثابت به نتایج آزمایشگاهی نزدیک هستند. اما در درصد وزنی ۳۰ که فرآیند وارونگی فاز اتفاق می‌افتد و مورفولوژی به هر دو فاز پیوسته تغییر می‌کند، برخی مدل‌های تئوری با دقت بسیار بالایی نتایج آزمایشگاهی را پیش‌بینی می‌کنند. در این میان می‌توان به مدل سری نیجهف، کلاریک و کران و پاتل اشاره کرد. مدل کران و پاتل با توجه به اینکه پارامتر n در آن از نقطه وارونگی فاز تاثیر می‌گیرد، دقت خوبی دارد.

ترکیبی پیشنهاد می‌دهد.

$$E = E_m(1 - f^2) + E_d f^2 + \frac{2f(1 - f)}{(1 - f)/E_m + f/E_d} \quad (19)$$

که f با درصد حجمی رابطه دارد:

$$\phi_m = (1 - f)^2(1 + 2f) \quad (20)$$




شکل ۹: مقایسه مدول یانگ مدل‌های تئوری (بر پایه

مورفولوژی هر دو فاز پیوسته) و آزمایشگاهی به صورت تابعی از درصد وزنی آکریلونیتریل بوتادین استایرن

در این بخش با اعمال این معادلات در ترکیب مورد مطالعه، نتایج مشاهده شده در شکل (۹) به دست آمد. در درصد وزنی ۳۰ درصد آکریلونیتریل بوتادین استایرن، همانطور که از شکل (d) مشخص است، وارونگی فاز در حال رخ دادن است. دیگر ذرات فاز دوم به صورت قطره با محدوده کاملاً مشخص پراکنده نیستند و این ذرات به صورت بیضی‌های کشیده شده آکریلونیتریل بوتادین استایرن در پلی‌یورتان پراکنده شده‌اند و مورفولوژی بین قطره ماتریس و هر دو فاز پیوسته است. این به این مفهوم است که شروع مورفولوژی هر دو فاز پیوسته در این نسبت وزنی اتفاق می‌افتد. پیوستگی هر دو یا نقطه وارونگی فاز زمانی اتفاق می‌افتد که ذرات پراکنده جز اول در ماتریس به ذرات پراکنده جز دوم در ماتریس تغییر کند. در این حالت تنش وارد شده به سیستم در هر دو فاز پخش می‌شود. در بین مدل‌های موجود برای مورفولوژی هر دو فاز پیوسته مدل کران و پاتل، سری نیجهف و کلاریک در درصد وزنی ۳۰ درصد به خوبی مدول را تخمین زده‌اند و به خوبی با نتایج مکانیکی و مورفولوژیکی همخوانی دارد. با توجه به اینکه درصد وزنی

۶- مراجع

- [1] J. A. Gopi, and G.B. Nando, "Modeling of Young's Modulus of Thermoplastic Polyurethane and Polydimethylsiloxane Rubber Blends Based on Phase Morphology", *Advances in Polymer Science and Technology: An International Journal*, 2014, pp. 43-51.
- [2] S. Joseph, and S. Thomas, " Modeling of tensile moduli in polystyrene/polybutadiene blends", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 40, NO. 8, April 2002, pp. 755-764.
- [3] R. Willemse, A. Speijer, A. E. Langerar, and A. P. De Boer, "Tensile moduli of co-continuous polymer blends", *Polymer*, Vol. 40, No. 24, November 1999, pp. 6645-6650.
- [4] H. Veenstra, B. J. Vanlent, J. Van Dam, and A. P. De Boer, "Co-continuous morphologies in polymer blends with SEBS block copolymers", *Polymer*, Vol. 40, No. 24, November 1999, pp. 6661-6672.
- [5] C. Hepburn, "Polyurethane elastomers", Springer Science & Business Media, December 2012.
- [6] D. Dieterich, E. Grigat, and W. Hahn, "Polyurethane Handbook (G. Oertel, Ed.)", Hanser, Munich, 1985.
- [7] H. M. Jeong, B.K. Ahn, and B.K. Kim, "Miscibility and shape memory effect of thermoplastic polyurethane blends with phenoxy resin" *European Polymer Journal*, Vol. 37, No. 11, November 2001, pp. 2245-2252.
- [8] H. M. Jeong, J. H. Song, S. Y. Lee, and B. K. Kim, "Miscibility and shape memory property of poly (vinyl chloride)/thermoplastic polyurethane blends", *Journal of materials science*, Vol. 36, No. 22 Novembr 2001, pp. 5457-5463.
- [9] S. H. Ajili, N.G. Ebrahimi, and M. Soleimani, "Polyurethane/polycaprolactane blend with shape memory effect as a proposed material for cardiovascular implants", *Acta biomaterialia*, Vol. 5, No. 5, June 2009, pp. 1519-1530.
- [10] M. Behl, U. Ridder, Y. Feng, S. Kelch, and A. Lendlein, "Shape-memory capability of binary multiblock copolymer blends with hard and switching domains provided by different components", *Soft Matter*, Vol.5 No. 3, 2009, pp. 676-684.
- [11] E. Kurahashi, H. Sugimoto, E. Nakanishi, K. Nagata, and K. Inomata, "Shape memory properties of polyurethane/poly(oxyethylene) blends", *Soft Matter*, Vol. 8, No. 2, 2012, pp. 496-503.
- [12] S.M. Lai, and Y. C. Lan, "Shape memory properties of melt-blended polylactic acid (PLA)/thermoplastic polyurethane (TPU) bio-based blends" *Journal of Polymer Research*, Vol. 20, No. 5, May 2013, pp. 1-8.
- [13] K. Wallheinke, P. Pötschke, C.W. Macosko, and H. Stutz, "Coalescence in blends of thermoplastic polyurethane with polyolefins". *Polymer Engineering & Science*, Vol. 39, No.6, June 1999, pp. 1022-1034.
- [14] Q.W. Lu, C.W. Macosko, and J. Horrión., "Compatibilized blends of thermoplastic polyurethane (TPU) and polypropylene". in *Macromolecular Symposia*. August 2003. Wiley Online Library.
- [15] M. Raja, S.H. Ryu, and A. Shanmugaraj, " Influence of surface modified multiwalled carbon nanotubes on the mechanical and electroactive shape memory properties of polyurethane (PU)/poly (vinylidene difluoride) (PVDF) composites." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 450, May 2014, pp. 59-66.
- [16] G. Demma, E. Martuscelli, A. Zanetti, and M. Zorzetto, "Morphology and properties of polyurethane-based blends." *Journal of Materials Science*, Vol. 18, No. 1, January 1983, pp. 89-102.
- [17] X. Wang, and X. Luo, "A polymer network based on thermoplastic polyurethane and ethylene-propylene-diene elastomer via melt blending: morphology, mechanical properties, and rheology." *European Polymer Journal*, Vol. 40, No.10, pp. 2391-2399.
- [18] B. John, K. T. Varughese, Z. Oommen, P. Pötschke, and S. Thomas, " Dynamic mechanical behavior of high-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends: The effects of the blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization. " *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 87, No. 13, March2003, pp. 2083-2099.
- [19] N. Tomar, and S. Maiti, "Mechanical properties and morphology of PBT/FE blends." *Journal of Polymer Research*, Vol. 15, No. 1, February 2008, pp. 37-45.
- [20] V.T. Phuong, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, and A. Lazzeri, " Compatibilization and property enhancement of poly (lactic acid)/polycarbonate blends through triacetin-mediated interchange reactions in the melt." *Polymer*, Vol. 55, No. 17, August 2014, pp. 4498-4513.
- [21] I. Ward, and P. Pinnock, " The mechanical properties of solid polymers." *British Journal of Applied Physics*, Vol. 17, No. 1, 1966, pp. 3-32.
- [22] S. George, S., N. R. Neelakantan, K. T. Varughese, S. Thomas, "Dynamic mechanical properties of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends: effects of blend ratio, reactive compatibilization, and dynamic vulcanization." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, Vol. 35, No.14, October1997, pp. 2309-2327.

- [23] S. Mortazavi, I. Ghasemi, and A. Oromiehie, " Prediction of tensile modulus of nanocomposites based on polymeric blends." Iranian Polymer Journal, Vol. 22, No. 6, June 2013, pp. 437-445.
- [24] C. Komalan, K. E. George, C., P. A. S. Kumar, K. T. Varughese, and S. Thomas, " Dynamic mechanical analysis of binary and ternary polymer blends based on nylon copolymer/EPDM rubber and EPM grafted maleic anhydride compatibilizer." Express Polym Lett, Vol. 1, No. 10 ,2007, pp. 641-653.
- [25] E. Roumeli, E. Pavlidou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, "Microscopic observation and micromechanical modeling to predict the enhanced mechanical properties of multi-walled carbon nanotubes reinforced crosslinked high density polyethylene." Carbon, Vol.67, February 2014, pp. 475-487.
- [26] H. Ebadi-Dehaghani, H. A. Khonakdar, M. Barkani, and S.H. Jafari, "Experimental and theoretical analyses of mechanical properties of PP/PLA/clay nanocomposites", Composites Part B: Engineering, Vol. 69, February 2015, pp. 133-144.
- [27] H. Veenstra, P.C. Verkooijen, B.J. van Lent, J. van Dam, A.P. de Boer, and A. P. H. Nijhof " On the mechanical properties of co-continuous polymer blends: experimental and modelling" Polymer, Vol. 41, No. 5, March 2000, pp. 1817-182.
- [28] Z. Xie, J. Sheng, and Z. Wan, "Mechanical properties and morphology of polypropylene/polystyrene blends" Journal of Macromolecular Science, Part B, Vol. 40, No. 2, February 2001, pp. 251-261.
-  [29] PC, V., et al., Mechanical Properties and Morphology of ER/PS Blends. RESEARCH AND REVIEWS: JOURNAL OF MATERIAL SCIENCES 2014. 2(2): p. 9-16.
- [30] W. Davies, "The theory of elastic composite materials", Journal of Physics D: Applied Physics, Vol. 4, No. 9, September 1971, pp. 1325.
- [31] A. Coran, and R. Patel, " Predicting elastic moduli of heterogeneous polymer compositions" Journal of Applied Polymer Science, Vol. 20, No. 11, November 1976, pp. 3005-3016.
- [32] A. Coran, and R. Patel, "Rubber-thermoplastic compositions. Part VII. Chlorinated polyethylene rubber-nylon compositions", Rubber chemistry and technology, Vol. 5, No. 1 March 1983, pp. 210-225.