

بررسی اثر روشها و شرایط اختلاط بر خواص مکانیکی و رئومترى آمیخته‌های NBR/PVC

Effect of Mixing Procedures and Conditions on Mechanical and Rheometrical Properties of NBR/PVC Blends

غلامرضا بخشنده^{۱*}، احمد علی شكري^{۱،۲}، طاهره دارستانی فراهانی^۱

۱ - تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، گروه لاستیک، پژوهشکده فرایند، صندوق پستی ۱۳۹۶۵/۱۱۵

۲ - تهران، شرکت ملی صنایع پتروشیمی، صندوق پستی ۱۹۳۹۵/۶۸۹۶

دریافت: ۸۴/۳/۳۱، پذیرش: ۸۴/۹/۲۹

چکیده

خواص مکانیکی و رئومترى آمیخته‌های لاستیک آکریلونیتریل - بوتادیان (NBR) و پلی وینیل کلرید (PVC) با روشهای اختلاط کنترل می‌شود که به طور کمی در عوامل شرایط اختلاط و پیش‌خور کردن هر پلیمر به محفظه اختلاط، بیان می‌شود. در این پژوهش، اثر روش اختلاط روی خواص مکانیکی و رئومترى آمیخته‌های NBR/PVC بررسی شده است. آمیخته‌های NBR/PVC با دماهای مختلف اختلاط و سرعت‌های متفاوت تیغه چرخنده در مخلوط کن داخلی تهیه شدند. اثر این عوامل به وسیله نمودار گشتاور - زمان حاصل از مخلوط کن، خواص حاصل از پخت و خواص مکانیکی بررسی و مطالعه شد. نتایج نشان می‌دهد که خواص آمیخته‌های NBR/PVC با اختلاط در دماهای متفاوت و سرعت‌های مختلف تیغه چرخنده، تغییر می‌کند. با توجه به نتایج بدست آمده، شرایط بهینه اختلاط و پیش‌خور کردن هر پلیمر به محفظه اختلاط برای ترکیب درصدهای مختلف آمیخته معین شد. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که با افزایش درصد PVC در این آمیخته، استحکام کششی، مدول و سختی آمیخته‌ها زیاد شده ولی جهندگی و انعطاف پذیری آمیخته‌ها کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک آکریلونیتریل - بوتادیان، پلی وینیل کلرید، آمیخته، اختلاط، خواص مکانیکی

مقدمه

آمیخته‌های لاستیک - پلاستیک به عنوان الاستومرگرم‌انرم از لحاظ فناوری مورد توجه قرار گرفته و مصرف آنها افزایش یافته است. اگر مقدار لاستیک در آمیخته زیاد باشد، محصول الاستومری گرم‌انرم خواهد بود که از نظر خواص فیزیکی کاربردی شبیه به

یکی از روشهای ساخت مواد جدید با استفاده از پلیمرهای موجود، آمیخته‌سازی است که با تلفیق خواص دو پلیمر، خواص جالب توجه و مفیدی حاصل می‌شود. آمیخته‌سازی پلیمرها برای بهبود خواص به دلیل مزایای اقتصادی، اهمیت قابل توجهی دارد. در سالهای اخیر،

Key Words

acrylonitrile-butadiene rubber, polyvinyl chloride, blend, mixing, mechanical properties

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: g.r.bakhshandeh@ippi.ac.ir

100°C ، محصول شرکت تایوانی،
- عوامل پخت: تترا متیل تیورام دی سولفید (TMTD)،
مركاپتوبنزوتیازول دی سولفید (MBTS) و گوگرد (S) محصول شرکت
Bayer آلمان و
- سایر افزودنیها: دی اکتیل فتالات (DOP)، باریم، کادمیم و روی
استئارات به عنوان نرم کننده و پایدار کننده و ترکیب روی اکسید (ZnO)
و استئاریک اسید به عنوان فعال کننده برای پخت NBR.
انواع فرمولبندیهای آمیخته NBR/PVC تهیه شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاهها

برای تهیه آمیخته‌ها، مخلوط کن داخلی Haake مدل ۹۰ Hibisystem با
تیغه Banbury و برای تهیه ورقه از آمیخته‌ها آسیاب دو غلته‌کی
Polymix مدل ۲۰۰ L بکار گرفته شد. گرانیروی مونی نمونه‌ها قبل از
پخت با استفاده از گرانیروی سنج برشی مدل ۴۳۰۹ ساخت Zwick آلمان
در دمای 100°C و مشخصه‌های پخت آمیخته‌ها (t_۵ زمان برشتگی، t_{۹۵}
زمان پخت، گشتاور) با استفاده از رئومتر مدل ۴۳۰۸ ساخت Zwick در
دمای 170°C طبق استاندارد ASTM D ۲۰۸۴ معین شد که براساس t_{۹۵}
(مدت زمانی که نمونه بر اساس آزمون پخت به ۹۵ درصد حداکثر پخت
می‌رسد) در پرس هیدرولیک Daventest، قالبگیری فشاری شده‌اند.
نمونه‌های دمبلی با ضخامت ۲ mm از ورقه‌های قالبگیری شده، بریده
و از هر آمیخته سه نمونه دمبلی شکل برای اندازه‌گیری خواص کششی
انتخاب شدند. خواص کششی آمیخته‌ها با دستگاه کشش MTS مدل
۱۰/M، مطابق استاندارد ASTM D ۴۱۲ در دمای محیط با سرعت
جدول ۱ انواع فرمولبندی آمیخته‌های تهیه شده از NBR/PVC.

A (Phr)	B (Phr)	C (Phr)	مواد
۷۰	۵۰	۳۰	لاستیک NBR
۳۰	۵۰	۷۰	PVC
۵۰	۵۰	۵۰	DOP
۳	۳	۳	پایدارکننده
۳	۳	۳	روی اکسید
۷۵۰	۷۵۰	۷۵۰	استئاریک اسید
۰/۷۰	۰/۵۰	۰/۳۰	گوگرد
۰/۷۰	۰/۵۰	۰/۳۰	MBTS
۰/۲۵	۰/۲۰	۰/۱۰	TMTD

*Phr اجزا بر مبنای مجموع آمیخته NBR/PVC است.

الاستومرها و از نظر خواص فرایندی مشابه با گرمانرمهاست [۱،۲].
هموپلیمر پلی وینیل کلرید (PVC)، یکی از مواد پلیمری پر کاربرد در
صنایع پلاستیک است. از آنجا که این پلیمر، سفت و شکننده است، برای
بهبود خواص آن باید با سایر پلیمرها یا کوپلیمرها آمیخته شود [۳]. یکی
از الاستومرهای اصلاح کننده مناسب برای PVC، لاستیک
آکریلونیتریل - بوتادی ان (NBR) است [۴]. افزون بر این، در صنایع
پلاستیک، NBR به عنوان نرم کننده غیرمهاجر برای PVC به شمار
می‌رود [۵]. اما، NBR در برابر روغنهای قطبی و عوامل هوازی ضعیف
بوده و مقاومت زمانمندی، گرمایی، شیمیایی و سایشی کمی دارد [۶].
افزودن PVC به NBR باعث بهبود مقاومت اوزونی، کاهش
اشتعال پذیری و افزایش مقاومت در برابر روغن و سوخت موتور
اتومبیل می‌شود. از طرفی دیگر، PVC باعث افزایش مقاومت سایشی و
مکانیکی NBR و افزایش کاربرد آن در پوشش تسمه نقاله و غلته‌های
چاپگر نیز می‌شود [۷،۸].

آمیخته‌های NBR و PVC از سال ۱۹۴۰ تجاری شده‌اند [۹]. این
آمیخته‌ها با امتزاج پذیری جزئی و همگن بر اساس خواص پلیمر و
شرایط اختلاط گزارش شده‌اند. در محدوده ۲۳-۴۵ درصد از
آکریلونیتریل (ACN) در کوپلیمر NBR، آمیخته حاصل امتزاج پذیر
است [۸-۱۱]. آمیخته NBR/PVC نیمه امتزاج پذیر در ۲۰ درصد از
آکریلونیتریل و تقریباً همگن در ۴۰ درصد تعریف شده است [۱۲].
تاکنون کارهای پژوهشی زیادی روی آمیخته NBR/PVC برای
افزایش یک خاصیت مورد نظر در هر پلیمر مانند چقرمه کردن PVC با
NBR، افزایش مقاومت اوزونی و مقاومت سایشی NBR با PVC و
تعیین پارامتر حلالیت آمیخته‌های NBR/PVC با درصد‌های مختلف
آکریلونیتریل در NBR انجام شده است. در این پژوهش، اثر روشها و
عوامل مختلف اختلاط روی خواص مکانیکی و رئومترى آمیخته‌های
NBR/PVC بررسی شده و شرایط بهینه اختلاط برای ترکیب
درصد‌های مختلف آمیخته معین و نتایج حاصل از آن گزارش شده
است.

تجربی

مواد

مواد استفاده شده برای تهیه آمیخته عبارتند از:
- PVC تعلیقی (S-PVC) با مقدار k معادل ۶۵، محصول پتروشیمی
بندر امام،

- NBR با ۳۳ درصد آکریلونیتریل و گرانیروی مونی (۱+۴) ML ۵۶ در

تیغه چرخنده (rotor) هستند. پس از دستیابی به گشتاور ثابت، آمیخته از مخلوط کن خارج و روی آسیاب دو غلتکی سرد به شکل ورقه در آمده و بعد از ۳ h (تنشهای باقیمانده در بخش اختلاط را از دست داده تا مانع از پخش یکنواخت عوامل پخت نشود)، عوامل پخت به همراه روی اکسید و استئاریک اسید روی غلتک در دمای 40°C به مدت ۸ min به آمیخته ها اضافه می شوند. تمامی آمیخته ها با استفاده از پرس هیدرولیک زیر بار ۲۵ تن و در دمای 170°C و فشار 150 kg/cm^2 ، به شکل ورقه هایی با ضخامت ۲ mm پخت شدند.

نتایج و بحث

اثر دمای فرایند

شکل ۱، منحنیهای گشتاور - زمان آمیخته های $30/70$ و $70/30$ از NBR/PVC را در دماهای مختلف بر حسب اینکه در زمان صفر، کدام پلیمر وارد محفظه اختلاط شود، نشان می دهد. تشکیل اتصالات (با افزایش دما)، وزن مولکولی و گرانیوی را افزایش می دهد که با ازدیاد گشتاور در طول فرایند اختلاط تأیید می شود. شکل ۱ (ب) منحنی گشتاور - زمان مربوط به PVC بدون پایدارکننده با NBR را در دمای 160°C نشان می دهد. افزایش تدریجی گشتاور مبین این موضوع است که PVC در این دما، تخریب گرمایی شده، منجر به تولید هیدروژن کلرید و ترکیبی پلی انی با پیوند دوگانه می شود. NBR دارای گروه نیتریل ($\text{C}\equiv\text{N}$) است که برای واکنش با اسید آزاد شده از تخریب PVC مناسب است [۱۸-۱۳]. به موجب همین برهمکنش، گشتاور افزایش می یابد [۱۵]. از منحنیهای گشتاور - زمان بدست آمده از آمیخته ها با پایدارکننده، مشاهده می شود که مقدار پایدارکننده مورد استفاده برای جلوگیری از تخریب PVC کافی نیست. از این رو، مقداری واکنشهای شبکه ای شدن اتفاق می افتد که افزایش در گشتاور آن ناچیز است. در دمای بیشتر (170°C) شبکه ای شدن و تخریب با هم رخ می دهد. همچنین، افزایش دما از 150 به 170°C در سرعت ثابت تیغه چرخنده و ازدیاد واکنشهای تشکیل اتصالات عرضی، باعث افزایش گشتاور و انرژی مکانیکی لازم برای اختلاط می شود. شکل ۱، همچنین اثر پیش خور کردن هر کدام از پلیمرها را به داخل محفظه اختلاط نشان می دهد. از این منحنیها می توان نتیجه گرفت که در هر دمایی، زمانی که پلیمری (NBR یا PVC) درصد بیشتری را در آمیخته دارد، بهتر است که در زمان صفر بارگیری شده، وارد محفظه اختلاط شود. سپس (بعد از ۲ min) پلیمر دومی وارد محفظه شود. برای مثال، در مورد آمیخته $70/30$ از NBR/PVC، هنگامی

کشش 500 mm/min اندازه گیری شده است.

اندازه گیری سختی (shore A) با سختی سنج ساخت شرکت Zwick آلمان بر اساس استاندارد ASTM D ۲۲۴۰، جهنگی و مقاومت سایشی به ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM، 1054 D و 5963 D انجام شد. درصد سایش از تقسیم اختلاف وزن نمونه ها در قبل و بعد از سایش به وزن اولیه که حاصل در عدد صد ضرب شده است، بدست آمد.

برای رسم نمودار $\tan \delta$ بر حسب دما و در نتیجه تعیین T_g از دستگاه DMTA ساخت شرکت Polymer Laboratories در بسامد ۱ Hz با سرعت گرمادهی 5°C/min ، دامنه کرنشی ۰/۲۵ درصد و محدوده دمایی $65-115^{\circ}\text{C}$ استفاده شده است.

برای تعیین درصد تورم (بر اساس استاندارد ASTM D ۴۷۱)، نمونه هایی به شکل قطعات مستطیلی یکسان در ابعاد $30 \times 5 \times 2\text{ mm}$ تهیه شدند. وزن نمونه های خشک قبل از غوطه وری در تولوئن ثبت شد. بعد از ۴۶ h غوطه وری نمونه ها در تولوئن در دمای محیط، نمونه ها از تولوئن خارج و بعد از حذف تولوئن اضافی از سطح نمونه به کمک کاغذ صافی، خشک و توزین شدند. سپس، شاخص تورم آمیخته ها به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

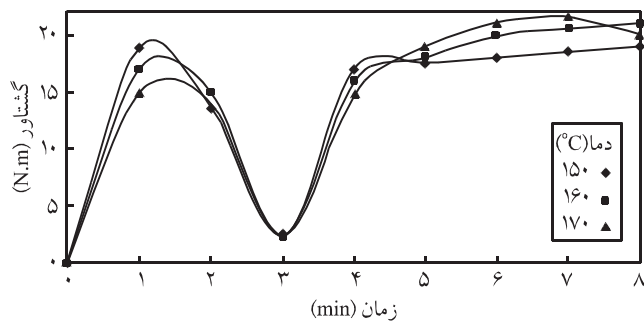
$$(1) \quad \text{وزن نمونه خشک} / \text{وزن نمونه متورم} = \text{شاخص تورم}$$

بررسی شکل شناسی آمیخته ها به کمک میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) ساخت شرکت Camabridge مدل ۳۶۰ Stereoscan با پوشاندن سطح شکست آمیخته ها با لایه ای از طلا انجام شد.

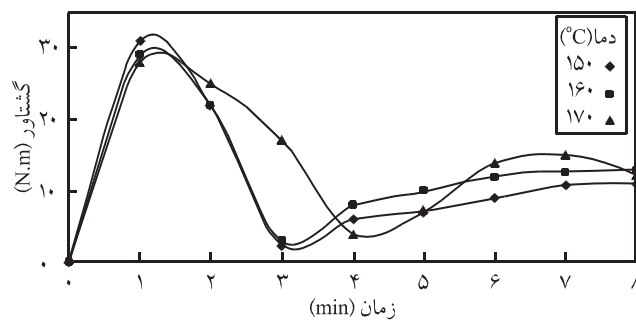
روشها

آماده سازی نمونه ها

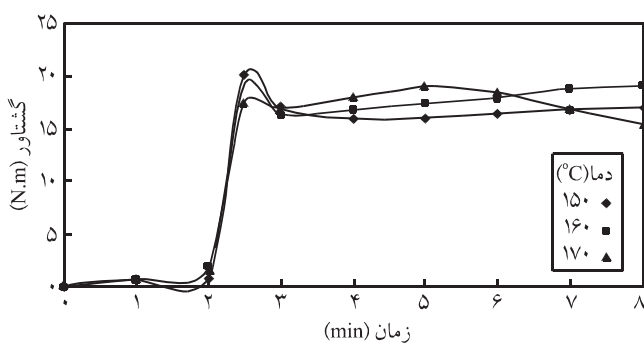
برای تهیه آمیخته ها از مخلوط کن داخلی استفاده شد. وقتی که محفظه اختلاط به دمای مورد نظر رسید، در زمان صفر، PVC به همراه DOP و پایدارکننده یا NBR را به داخل محفظه اختلاط ریخته، برای ۲ تا ۳ min اجازه داده می شود تا نرم شده و بعد، پلیمر دومی (NBR یا PVC) اضافه می شود. عمل بارگیری ۲۰-۳۵ s به طول می انجامد. دمای آمیخته درون محفظه اختلاط با ترموکوپل که در پایین محفظه قرار دارد و نمایشگر مربوط کنترل می شود. گشتاور با یک ثابت در مختصات XY رسم می شود. اختلاط تا رسیدن به گشتاور ثابت ادامه می یابد که ۸ min به طول می انجامد. متغیرهایی که در این پژوهش انتخاب شده اند به ترتیب، ترکیب درصد آمیخته، ترتیب افزون هر پلیمر، دمای فرایند و سرعت



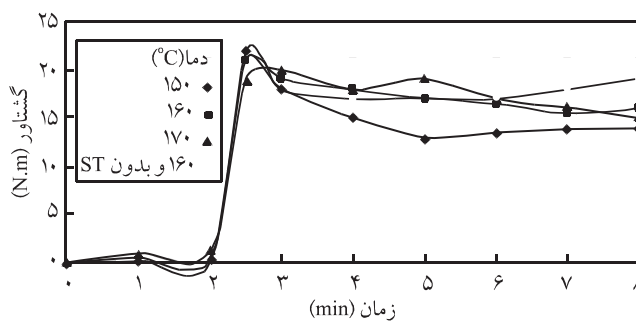
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

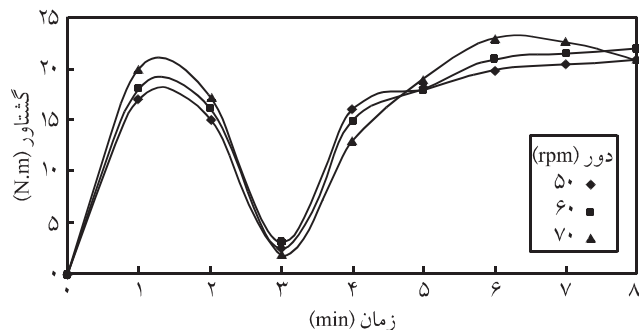
شکل ۱ نمودار تغییر گشتاور در مدت زمان اختلاط در دماهای مختلف با دور تیغه چرخنده معادل ۵۰ rpm برای ترکیب درصدهای مختلف NBR/PVC: (الف) ۷۰/۳۰ و ورود NBR در زمان صفر به محفظه اختلاط، (ب) ۷۰/۳۰ و ورود PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط، (ج) ۳۰/۷۰ و ورود NBR در زمان صفر به محفظه اختلاط و (د) ۳۰/۷۰ و ورود PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط.

می‌شود، به پودری بودن PVC و لغزیدن آن روی تیغه چرخنده‌ها نیز مربوط است. آمیخته ۷۰/۳۰ که در زمان صفر NBR وارد محفظه اختلاط می‌شود نسبت به آمیخته ۳۰/۷۰ که در زمان صفر NBR وارد محفظه اختلاط می‌شود، گشتاور ثابت کمتری دارد که این موضوع به دلیل کمتر بودن درصد فاز پلاستیک (که نسبت به NBR سفت تر است) در آمیخته است. این مقایسه در هنگامی که PVC در زمان صفر وارد محفظه اختلاط می‌شود، چون PVC مدت زیادی در محفظه اختلاط قرار می‌گیرد، تخریب بیشتری داشته، با واکنشهای شبکه‌ای شدن نسبتاً مساوی گشتاور ثابت یکسانی حاصل می‌شود. مقدار این واکنش به غلظت گروههای عاملی وابسته نبوده بلکه به مقدار تخریب PVC آزادسازی HCl و آبکافت گروههای نیتریلی وابسته است.

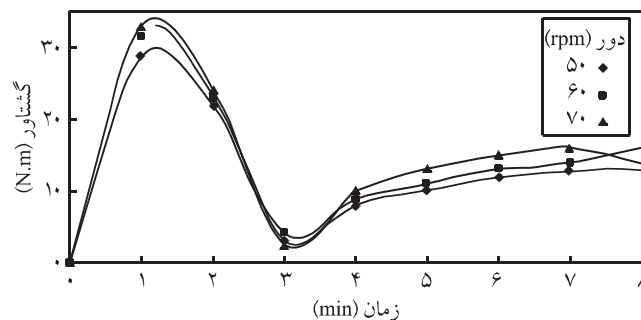
اثر دور تیغه چرخنده

شکل ۲ نمودارهای گشتاور - زمان آمیخته‌ها با ترکیب درصد ۳۰/۷۰ و ۷۰/۳۰ از NBR/PVC را در سرعتهای مختلف تیغه چرخنده نشان

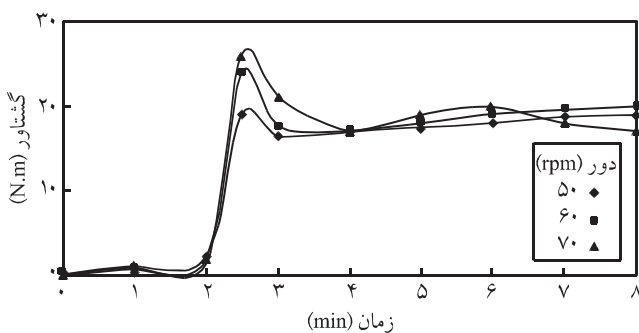
که در زمان صفر NBR بارگیری شود نسبت به حالتی که NBR در زمان صفر وارد محفظه اختلاط شود، گشتاور ثابت (torque stabilization) کمتری دارد. چون در زمان صفر که NBR وارد محفظه اختلاط می‌شود، نرم شده، با درصد کمتری از PVC اختلاط انجام می‌شود. برعکس این حالت (PVC در ابتدا وارد محفظه اختلاط شود) گشتاور ثابت بیشتری حاصل می‌شود که به انرژی مکانیکی بیشتری نیاز است. همچنین، شکل ۱ نشان می‌دهد که برای آمیخته ۳۰/۷۰، به دلیل غالب بودن فاز پلاستیک، در هر دما نیاز به انرژی مکانیکی بیشتری است. یکسان بودن نسبی تغییرات گشتاور در ۲ دقیقه اول برای آمیخته‌های ۳۰/۷۰ و ۷۰/۳۰، هنگامی که در ابتدا NBR یا PVC وارد محفظه اختلاط می‌شود، به دلیل پر نشدن کامل محفظه اختلاط و اعمال نیروی کمتر به وسیله تیغه‌های مخلوط کن است. اما، در حالت کلی آمیخته ۷۰/۳۰ که در ابتدا NBR وارد محفظه اختلاط می‌شود، همچنین آمیخته ۳۰/۷۰ که در ابتدا PVC وارد محفظه اختلاط می‌شود، گشتاور اولیه بیشتری دارد. یکسان بودن گشتاور اولیه آمیخته‌ها، هنگامی که در ابتدا PVC بارگیری



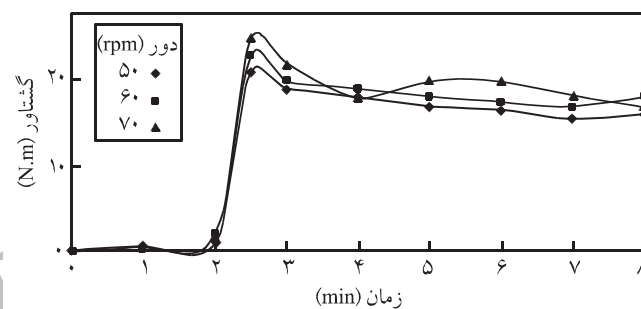
(ج)



(الف)



(د)



(ب)

شکل ۲ نمودار تغییر گشتاور در مدت زمان اختلاط در دمای 160°C و دورهای مختلف تیغه چرخنده برای ترکیب درصدهای مختلف آمیخته های NBR/PVC: (الف) $70/30$ و ورود NBR در زمان صفر به محفظه اختلاط، (ب) $70/30$ و ورود PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط، (ج) $30/70$ و ورود NBR در لحظه صفر به محفظه اختلاط و (د) $30/70$ و ورود PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط.

بارگیری پلیمر دوم با ازدیاد دور تیغه چرخنده است که به مقاومت در برابر حرکت تیغه های چرخنده با اضافه کردن پلیمر، ارتباط دارد.

مطالعات رئومترى و خواص مکانیکی

جدولهای ۲ و ۳ خواص رئومترى و مکانیکی آمیخته های مختلف را در دور ثابت ۵۰ rpm تیغه چرخنده و در دماهای 150°C ، 160°C و 170°C و همچنین آمیخته هایی را که در دمای ثابت 160°C و در دورهای ۵۰، ۶۰ و ۷۰ rpm تیغه چرخنده بدست آمده اند نشان می دهد. از روی اختلاف گشتاور بدست آمده از رئومتر در هر ترکیب درصد در دو حالتی که ابتدا NBR یا PVC وارد محفظه اختلاط می شود خواص مکانیکی خوب و قابل قبولی در شرایط متفاوت، دما و دور تیغه چرخنده برای ترکیب درصدهای مختلف از این آمیخته بدست می آید. برای هر ترکیب درصد، در دور ۵۰ rpm و دماهای مختلف و بر اساس اینکه در زمان صفر NBR یا PVC وارد محفظه اختلاط شود، داده های رئومترى و خواص مکانیکی با هم مقایسه می شوند. همچنین، این مقایسه ها در دمای ثابت 160°C و دورهای مختلف تیغه چرخنده انجام شده است.

می دهد. با افزایش دور تیغه چرخنده از ۵۰ به ۷۰ rpm، سرعت و درصد واکنش شبکه ای شدن، افزایش تدریجی داشته، در نتیجه گشتاور زیاد می شود. در دور زیاد تیغه چرخنده معادل ۷۰ rpm، به دلیل سرعت برش زیاد، دما افزایش یافته، در نتیجه در زمانهای اولیه اختلاط، واکنشهای شبکه ای شدن زیاد شده، بلافاصله بعد از آن تخریب و کاهش گشتاور مشاهده می شود. اما، با توجه به منحیها در دورهای مختلف تیغه چرخنده مشخص است که در هر آمیخته برای اینکه به گشتاور ثابت کمتری رسیده، انرژی مکانیکی کمتری مصرف شود، بهتر است در ابتدا، پلیمر با ترکیب درصد بیشتر وارد محفظه اختلاط شود. برای مثال، در ترکیب درصد $30/70$ از آمیخته NBR/PVC بهتر است در ابتدا PVC وارد محفظه اختلاط شده، پس از ذوب کامل، NBR به درون محفظه مخلوط کن ریخته شود، تا اختلاط بخوبی انجام شده و نیاز به انرژی مکانیکی کمتری باشد. در دمای ثابت با افزایش دور تیغه چرخنده، مقدار انرژی مکانیکی مورد نیاز افزایش می یابد. بحثهای مربوط به تغییرات گشتاور در زمانهای اولیه و پیش خور کردن هر پلیمر همانند حالت قبل است. نکته مهم در این بخش، افزایش گشتاور در زمان

جدول ۲ خواص رئومترى و مکانیکی آميخته‌هاى NBR/PVC در دماهاى مختلف و دور ثابت.

۱۵۰°C، ۵۰ rpm				۱۶۰°C، ۵۰ rpm				۱۷۰°C، ۵۰ rpm				خواص
۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P*	
۱۶/۸	۳۶/۸	۱۴/۸	۳۹/۷	۱۸/۱	۳۵/۱	۱۶/۲	۴۰/۱	۲۰/۶	۵۱/۶	۲۲/۴	۵۶/۹	گرانروی مونی
خواص رئومترى												
۸/۱	۶/۵	۷	۶/۹	۸	۵/۵	۷/۳	۶/۷	۷/۵	۵/۶	۷	۴/۹	حداقل گشتاور (lb _f .in)
۲/۶	۳/۹۵	۲/۵	۳/۸	۳/۲۴	۳/۵۶	۳/۰۴	۳/۷۱	۲/۵۷	۲/۹۷	۲/۵	۲/۷۹	حداکثر گشتاور (lb _f .in)
۵/۵	۲/۵۵	۴/۵	۳/۱	۴/۷۶	۱/۹۴	۴/۲۶	۲/۹۹	۴/۹۳	۲/۶۳	۴/۵	۲/۱۱	گشتاور دلتا (lb _f .in)
۲/۱۵	۲/۴۸	۲/۰۶	۲/۴۹	۲/۰۳	۲/۷۸	۲/۱۷	۲/۷	۲/۳۹	۳/۰۱	۲/۴۳	۲/۷۹	زمان برشتگی (min)
۱۰/۶	۱۲/۴	۱۳/۹	۱۲/۹	۹/۵۴	۱۲/۲	۱۷/۱	۱۲/۳	۱۱/۵	۱۴/۲	۱۲/۴	۱۳/۸	زمان پخت ۹۵ درصد (min)
۳۰/۲	۲۹/۲	۲۸/۴	۲۹/۵	۳۴/۴	۱۸/۷	۳۰/۶	۲۷/۹	۳۷	۱۹/۵	۳۸/۷	۲۲/۳	سرعت پخت (lb _f .in/min)
خواص مکانیکی												
۳/۵	۸/۴	۳/۱	۹	۳	۸	۲/۸	۸/۸	۲/۹	۷/۸	۲/۴	۸/۳	استحکام کششی (MPa)
۵۵۰	۴۲۰	۵۹۰	۴۰۰	۵۹۰	۴۴۰	۶۲۰	۴۲۵	۶۲۰	۴۷۰	۶۴۰	۴۲۰	ازدیاد طول (%)
۰/۷۱	۳/۵	۰/۶۶	۳/۵	۰/۸	۳/۱۵	۰/۷۷	۳/۵	۰/۸۳	۳/۳	۰/۷۶	۳/۴	مدول ۱۰۰ درصد (MPa)
۱/۷	۶/۷	۱/۶۶	۶/۹	۱/۷	۷/۱	۱/۶۵	۷/۱	۱/۷	۵/۳	۱/۶۴	۵/۸	مدول ۳۰۰ درصد (MPa)
۴۰	۶۷	۳۹	۶۸	۳۹	۶۶	۴۰	۶۷	۴۱	۶۷	۴۱	۶۶	سختی (شور A)

* N و P به ترتیب به مفهوم ورود NBR و PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط است.

جدول ۳ خواص رئومترى و مکانیکی آميخته‌هاى NBR/PVC در دورهاى مختلف تیغه چرخنده و دمای ثابت.

۱۶۰°C، ۵۰ rpm				۱۶۰°C، ۶۰ rpm				۱۶۰°C، ۷۰ rpm				خواص
۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P	۷۰/۳۰ N	۳۰/۷۰ N	۷۰/۳۰ P	۳۰/۷۰ P*	
۱۶/۸	۳۶/۸	۱۴/۸	۳۹/۷	۱۸/۱	۳۵/۱	۱۶/۲	۴۰/۱	۲۰/۶	۵۱/۶	۲۲/۴	۵۶/۹	گرانروی مونی
خواص رئومترى												
۸	۵/۵	۷/۳	۶/۷	۸/۱	۵/۸	۷/۱	۶/۲	۷/۴	۵/۵	۶/۸	۵/۸	حداقل گشتاور (lb _f .in)
۳/۲۴	۳/۵۶	۳/۰۴	۳/۷۱	۲/۵۱	۳/۱۵	۲/۳۵	۳/۰۳	۲/۳۱	۳/۶۵	۲/۸	۳/۹۸	حداکثر گشتاور (lb _f .in)
۴/۷۶	۱/۹۴	۴/۲۶	۲/۹۹	۵/۵۹	۲/۶۵	۴/۷۵	۳/۱۷	۵/۰۹	۱/۸۵	۴	۱/۸۲	گشتاور دلتا (lb _f .in)
۲/۰۳	۲/۷۸	۲/۱۷	۲/۷	۲/۳۱	۴/۴۵	۲/۵۷	۳/۶۳	۲/۹۶	۳/۳۸	۲/۸۸	۴	زمان برشتگی (min)
۹/۵۴	۱۲/۱۸	۱۷/۰۴	۱۲/۲۹	۱۰/۲۵	۱۵/۷۳	۱۲/۵۶	۱۶/۴۶	۱۲/۱۷	۱۴/۸	۱۲/۱۵	۱۶/۸۵	زمان پخت ۹۵ درصد (min)
۳۴/۴	۱۸/۷۱	۳۰/۶۲	۲۷/۸۶	۲۲/۴۷	۱۸/۲۵	۲۰/۷۴	۱۷/۷۶	۲۰/۹	۱۴/۸۸	۲۷/۶۸	۱۲/۳۴	سرعت پخت (lb _f .in/min)
خواص مکانیکی												
۳	۸	۲/۸	۸/۸	۳/۴	۷/۷	۳/۱۵	۸	۲/۸	۷/۴	۲/۶	۷/۸	استحکام کششی (MPa)
۵۹۰	۴۴۰	۶۲۰	۴۲۵	۵۵۰	۴۹۰	۵۸۰	۴۳۰	۶۰۰	۵۰۰	۶۱۰	۴۹۰	ازدیاد طول (%)
۰/۸	۳/۱۵	۰/۷۷	۳/۵	۰/۸۷	۳	۰/۷۳	۳/۱	۰/۸۰	۳/۵۵	۰/۷	۳/۶	مدول ۱۰۰ درصد (MPa)
۱/۷	۷/۱	۱/۶۵	۷/۱	۱/۶۸	۶	۱/۶۵	۶/۶۱	۷/۱	۵/۹۳	۱	۵/۹۹	مدول ۳۰۰ درصد (MPa)
۳۹	۶۶	۴۰	۶۷	۴۱	۶۶	۴۱	۶۶	۳۹	۶۳	۳۸	۶۴	سختی (شور A)

* N و P به ترتیب به مفهوم ورود NBR و PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط است.

آمیخته ها با درصد زیاد فاز لاستیکی با گذشت زمان برای فاز لاستیک پخت شدن و سفت تر شدن مشاهده می شود. اما، برای آمیخته با درصد PVC بیشتر، فاز پلاستیک در آن دما نرم شده، گشتاور حداکثر کاهش می یابد. زمان برشتگی نمونه ها کم و بیش به هم نزدیک بوده، ولی زمان پخت ۹۵ درصد با ازدیاد فاز پلاستیک افزایش می یابد که به دلیل نرسیدن گرمای یکنواخت به فاز لاستیکی پخش شده در PVC مربوط می شود. سرعت پخت با افزایش درصد فاز پلاستیک نسبت به آمیخته ۷۰/۳۰ کاهش می یابد که با افزایش زمان پخت همخوانی دارد. به دلیل مقاومت کششی زیاد PVC در مقایسه با NBR، با افزایش فاز پلاستیک در آمیخته، استحکام کششی و مدول آمیخته ها افزایش یافته، درصد ازدیاد طول تا پارگی کاهش می یابد.

مطالعات تورم

NBR و PVC در تولوئن انحلال پذیرند. آمیخته های قالبگیری شده از

با توجه به نمودارهای گشتاور - زمان بدست آمده از مخلوط کن و جدولهای ۲ و ۳، برای تهیه آمیخته NBR/PVC با ترکیب درصد ۷۰/۳۰، دور تیغه چرخنده ۶۰ rpm، و دمای اختلاط ۱۵۰°C و بارگیری NBR در زمان صفر و برای تهیه آمیخته NBR/PVC با ترکیب درصد ۳۰/۷۰، دور ۵۰ rpm، دمای اختلاط ۱۵۰°C و بارگیری PVC در زمان صفر، معین شده اند. برای تهیه آمیخته با ترکیب درصد ۵۰/۵۰، شرایط را همانند تهیه دو آمیخته ۷۰/۳۰ و ۳۰/۷۰ در نظر گرفته، دو حالت برای پیش خور کردن هر پلیمر آزمایش شد، حالتی را که در زمان صفر NBR وارد محفظه اختلاط شود، پذیرفته شد. نتایج حاصل از خواص رئومترى و مکانیکی آمیخته های نهایی (با شرایط اختلاط بهینه) در جدول ۴ آمده است. مطابق جدول ۴ با افزایش درصد PVC در آمیخته، حداقل گشتاور به دلیل سفت شدن نمونه و افزایش درصد فاز پلاستیک در آمیخته افزایش می یابد. اما، با انجام واکنشهای شبکه ای شدن ناشی از فاز لاستیکی، آمیخته ها با گذشت زمان سفت شده، گشتاور افزایش می یابد. در

جدول ۴ خواص رئومترى و مکانیکی آمیخته های NBR/PVC (در دمای ۱۵۰°C).

خواص	۵۰ rpm	۳۰/۷۰ P*	۵۰/۵۰ N	۶۰ rpm	۷۰/۳۰ N	۱۰۰/۰	۵۰ rpm	۶۰ rpm
گرانروی مونی	۰/۱۰۰	۳۰/۷۰ P*	۵۰/۵۰ N	۳۰/۹۱	۱۷/۲	۹	۲۸/۵۷	۳۰/۹۱
خواص رئومترى								
حداقل گشتاور (lb _f .in)	۶/۹	۷/۵	۸	۸۳	۷/۱	۷/۵	۷/۱	۷/۵
حداکثر گشتاور (lb _f .in)	۳/۸	۳/۱	۳	۲/۷	۳/۱	۲/۷	۳/۱	۳
گشتاور دلتا (lb _f .in)	۳/۱	۴/۴	۵	۵/۶	۴/۱	۴/۱	۴/۱	۴/۵
زمان برشتگی (min)	۲/۴۹	۲/۳۸	۲/۱	۲	۲/۱	۲	۲/۱	۲/۳۸
زمان پخت ۹۵ درصد (min)	۱۲/۸۸	۱۱/۱۹	۹/۸	۸	۱۳/۴۱	۱۱/۱۹	۱۳/۴۱	۱۱/۱۹
سرعت پخت (lb _f .in/min)	۲۵/۴۵	۲۹/۸۲	۳۴/۱	۲۰/۱	۳۴/۰۵	۲۵/۸۲	۳۴/۰۵	۲۵/۸۲
خواص مکانیکی								
استحکام کششی (MPa)	۱۷۵	۹	۶/۱	۳/۴	۲/۵	۵/۷	۵/۷	۶/۱
ازدیاد طول (%)	۳۵۰	۴۰۰	۵۰۰	۵۴۰	۵۲۰	۵۲۰	۵۲۰	۵۰۰
مدول ۱۰۰ درصد (MPa)	۴/۶	۳/۵	۷/۶۸	۰/۷	۰/۴	۱/۵۵	۱/۵۵	۱/۶۸
مدول ۳۰۰ درصد (MPa)	۹/۲	۶/۹	۳/۱۴	۱/۷	۱/۱	۳	۳	۳/۱۴
سختی (شور A)	۵۷	۸۶	۴۹	۳۹	۳۲	۴۷	۴۷	۴۹
جهندگی (%)	-	۵۱	۲۷	۴۱	۵۷	-	-	-
مقدار سایش (%)	۲	۷/۱	۱۴	۱۹/۷	۲۴/۳	-	-	-
شاخص تورم (در تولوئن)	قابل حل	۱/۸	۲/۱۵	۳/۱	۳/۸	-	-	-

*N و P به ترتیب به مفهوم ورود NBR و PVC در زمان صفر به محفظه اختلاط است.

جدول ۵ دمای انتقال شیشه‌ای (°C) نمونه‌ها.

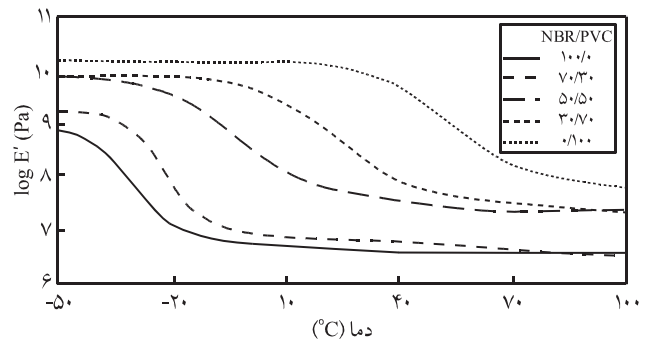
نمونه	T_g (tan δ)	T_g (محاسبه شده)
NBR	-۳۵	-۳۸
NBR/PVC (۷۰/۳۰)	-۱۰	-۱۲
NBR/PVC (۵۰/۵۰)	۴	۸۵
NBR/PVC (۳۰/۷۰)	۳۰	۳۳
PVC	۷۷	۷۸

PVC نیز مقدار نفوذ را کاهش می‌دهد. از آنجا که PVC مقاومت سایشی بیشتری دارد، با افزایش درصد PVC در آمیخته، مقاومت سایشی زیاد شده، درصد سایش کاهش می‌یابد. این افزایش مقاومت سایشی آمیخته به درهم رفتگی زنجیرهای دو فاز در یکدیگر مربوط می‌شود. همان‌طور که ذکر شد، با افزایش درصد PVC در آمیخته، ماهیت کشسانی آمیخته زیاد شده، مقدار جهندگی (کشسانی) آن کاهش می‌یابد که این خاصیت بیشتر در لاستیکها و آمیخته‌هایی با درصد زیاد فاز لاستیکی برای کاربردهایی که تحت تنشهای دینامیکی هستند، اهمیت می‌یابد.

تحلیل دینامیکی - مکانیکی

شکل ۳ نمودار مدول دینامیک ذخیره‌ای (E') را بر حسب دما برای آمیخته NBR/PVC با ترکیب درصد‌های مختلف نشان می‌دهد. تغییر ضریب اتلاف ($\tan \delta$) بر حسب دما برای آمیخته‌ها در شکل ۴ آمده است. از شکلهای ۳ و ۴ مشخص است که هر سه آمیخته امتزاج پذیری خوبی دارند. یعنی آمیخته‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای بین مقادیر انتقال اجزا نشان می‌دهند (نمودارهای NBR و PVC مربوط به حالت خالص این ترکیبات است که برای مقایسه آورده شده است). دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌ها با ازدیاد درصد PVC، افزایش می‌یابد. با توجه به شکلهای ۳ و ۴ آمیخته NBR/PVC با ترکیب درصد ۷۰/۳۰ در ناحیه انتقال پیک تیزتری دارد، در حالی که دو آمیخته دیگر در این ناحیه، پیک نسبتاً پهنی دارند که این موضوع نشان از غیر یکنواختی در مقیاس ریز ناهمگنی (microheterogeneity) در این دو آمیخته است [۱۵]. این آمیخته‌ها، در بین دمای انتقال شیشه‌ای اجزا، پیکی را نشان می‌دهند که با افزایش ترکیب درصد PVC، این پیک به دماهای بیشتر انتقال می‌یابد. در جدول ۵، دمای انتقال شیشه‌ای آمیخته‌های مختلف با توجه به نمودار $\tan \delta$ آورده شده است.

T_g های محاسبه شده در جدول ۵، با معادله ساده فوکس (Fox) [۱۷]

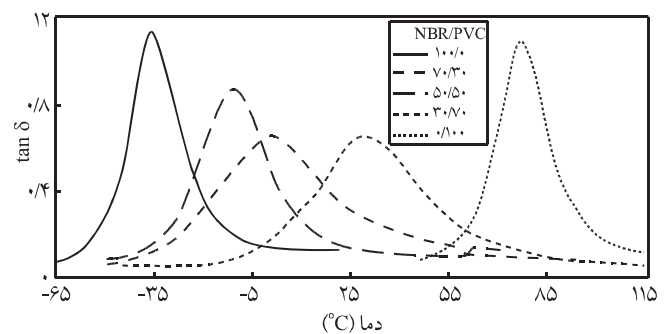


شکل ۳ نمودار تغییر مدول ذخیره بر حسب دما برای ترکیب درصد‌های مختلف آمیخته NBR/PVC.

این ترکیبات در تولوئن انحلال پذیر نبوده، فقط تا مقدار مشخصی متورم می‌شوند که این تورم به دلیل واکنشهای شیمیایی ایجاد پیوند عرضی است که در آمیخته با تخریب PVC، آبکافت گروه آکریلونیتریل در NBR یا با عوامل پخت ایجاد می‌شود [۱۶]. مقدار شاخص تورم به درجه شبکه‌ای شدن و ماهیت پلیمر وابسته بوده، همان‌طور که در جدول ۴ مشاهده می‌شود، آمیخته ۷۰/۳۰ NBR/PVC بیشترین شاخص تورم را دارد. زیرا، آمیخته با درصد زیاد NBR از یک طرف انعطاف پذیر و نرم بوده، از طرف دیگر فاصله بین اتصالات عرضی از مولکول تولوئن بیشتر بوده است و نفوذ به راحتی انجام می‌شود. برای دستیابی به شاخص تورم کمتر باید شبکه‌ای شدن را در آمیخته افزایش داد یا از فاز پلاستیکی با ترکیب درصد بیشتر در آمیخته استفاده کرد که با سفت و سخت شدن آمیخته، تورم کاهش می‌یابد.

بررسی سختی، جهندگی و درصد سایش آمیخته‌ها

در آمیخته با افزایش فاز پلاستیک، سختی زیاد شده که به افزایش ماهیت کشسانی آمیخته مربوط است، انعطاف پذیری کم زنجیرهای



شکل ۴ نمودار تغییر ضریب اتلاف بر حسب دما برای ترکیب درصد‌های مختلف آمیخته NBR/PVC.

و با توجه به اینکه T_g مربوط به NBR و PVC (خالص و بدون DOP) به ترتیب ۳۸- و 78°C است، بدست آمده اند:

$$\sqrt{T_{g,b}} = w_1\sqrt{T_{g,1}} + w_2\sqrt{T_{g,2}} \quad (2)$$

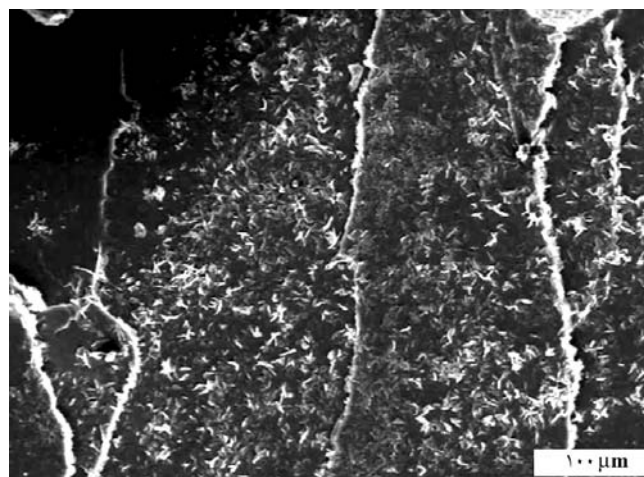
که در این معادله w_1 و w_2 به ترتیب کسر وزنی اجزای ۱ و ۲ و $T_{g,1}$ ، $T_{g,2}$ و $T_{g,b}$ به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای (بر حسب کلونین) جزء ۱، ۲ و آمیخته هستند.

مطالعات شکل شناسی

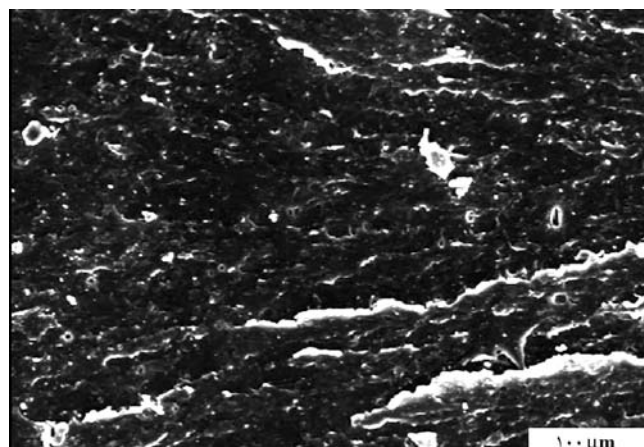
شکل ۵ سطح مقطع شکست بدست آمده از آزمون کشش را برای سه ترکیب درصد آمیخته NBR/PVC نشان می‌دهد. در شکل ۵ (الف) برای آمیخته NBR/PVC با ترکیب درصد ۳۰/۷۰، NBR در فاز پیوسته PVC پخش شده است. با افزایش درصد NBR بنظر می‌رسد که دو فاز در یکدیگر نفوذ کرده، ساختاری سه بعدی را بوجود می‌آورند. همچنین، با افزایش درصد NBR، ماهیت گسیختگی و شکست از حالت زبر و خشن (rough) به حالت نرم و صاف (smooth) تغییر می‌کند [۱۶، ۱۹].

نتیجه گیری

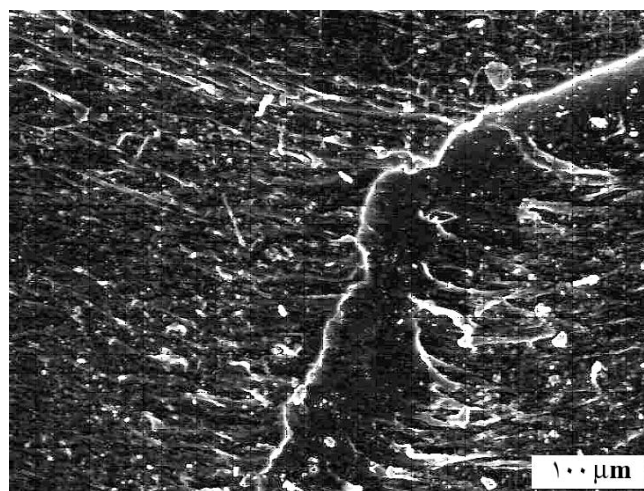
در این مقاله، با بررسی اثر عوامل دما، دور تیغه چرخنده و پیش‌خور کردن هر پلیمر به محفظه اختلاط روی ترکیب درصدهای مختلف آمیخته NBR/PVC، دمای 150°C ، دور تیغه چرخنده معادل ۶۰ rpm و بارگیری NBR در زمان صفر برای ترکیب درصدهای ۷۰/۳۰ و ۵۰/۵۰ و شرایط دمای 150°C ، دور ۵۰ rpm و بارگیری PVC در زمان صفر برای ترکیب درصد ۳۰/۷۰، از روی نمودارهای گشتاور - زمان، خواص مکانیکی و رئومترى بهینه شد. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که با افزایش درصد PVC در این آمیخته، استحکام کششی، مدول و سختی زیاد شده ولی جهندگی و انعطاف پذیری آمیخته‌ها کاهش می‌یابد. همچنین، با افزایش درصد PVC در آمیخته، به دلیل سفت و سخت شدن آمیخته، مقدار تورم کاهش می‌یابد. تحلیل دینامیکی - مکانیکی و مطالعات شکل شناسی آمیخته‌ها، حاکی از شرایط اختلاط خوب و بهینه و نشان دهنده تک‌فازی بودن آمیخته‌هاست.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۵ تصویر SEM برای ترکیب درصدهای مختلف آمیخته‌های NBR/PVC با بزرگنمایی ۲۰۰: (الف) ۳۰/۷۰، (ب) ۵۰/۵۰ و (ج) ۷۰/۳۰.

مراجع

- Ghaisas S.S., Kale D.D., Kim J.G. and Jo B.W., Blends of Plasticized Poly(vinyl chloride) and Waste Flexible Poly(vinyl chloride) with Waste Nitrile Rubber Powder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1552-1558, 2004.
- Ismail H., Supri M. and Yusof A.M.M., Blend of Waste Poly(vinyl chloride) (PVCw)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR): The Effect of Maleic Anhydride (MAH), *Polym. Test.*, **23**, 675-683, 2004.
- Marc D.H., Elastomeric Alloys of PVC, *J. Vinyl Technol.*, **16**, 208-212, 1994.
- Perera M.C.S., Ishiaku U.S. and Ishak Z.A.M., Thermal Degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/NBR/ENR50 Ternary Blends Studied by DMA and Solid State NMR, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 393-404, 2000.
- Huang J.C., Analysis of the Thermodynamic Compatibility of Poly(vinyl chloride) and Nitrile Rubbers from Inverse Gas Chromatography, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1242-1249, 2003.
- Ishiaku U.S., Lim F.S. and Mohd Z.A., Mechanical Properties and Thermooxidative Aging of a Ternary Blend, PVC/ENR/NBR, Compared with the Binary Blends of PVC, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **38**, 939-954, 1999.
- Lapa V.L., Visconte L.L. and Affonso J.E., Aluminium Hydroxide and Carbon Black Filled NBR/PVC Composites-vulcanization and Processability Studies, *Polym. Test.*, **21**, 443-447, 2002.
- Hardiman C.J. and McKenzie G.T., Nitrile Rubber/Poly(vinyl chloride) Blends, *US Pat. 6,043,318*, 2000.
- Watanabe N., *Thermoplastic Elastomers from Rubber-plastic Blends*, De S.K. and Bhowmick A.K. (Eds.), Ellis Horwood, London, Chap. 7, 1990.
- Liu Z., Zhu X., Wu L. and Li Y., Effects of Interfacial Adhesion on the Rubber Toughening of Poly (vinyl chloride): Part 1. Impact Tests, *Polymer*, **42**, 737-746, 2001.
- Zakrzewski G.A., Investigation of the Compatibility of Butadiene-Acrylonitrile Copolymers with Poly(vinyl chloride), *Polymer*, **14**, 347-351, 1973.
- Matsuo M., Nozaki C. and Jyo Y., Fine Structures and Fracture Processes in Plastic/Rubber Two-phase Polymer Systems. I. Observation of Fine Structures under the Electron Microscope, *Polym. Eng. Sci.*, **9**, 197-205, 1969.
- Mousa A., Ishiaku U.S. and Mohd I.Z.A., Rheological and Mechanical Properties of Dynamically Cured Poly(vinyl chloride)/Nitrile-Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers, *Polym. Int.*, **52**, 120-125, 2003.
- Manoj N.R. and De P.P., An Investigation of the Chemical Interaction in Blends of Poly(vinyl chloride) and Nitrile Rubber during Processing, *Polymer*, **39**, 733-741, 1998.
- Manoj N.R., De P.P. and De S.K., Self-crosslinkable Plastic-Rubber Blend System Based on Poly (vinyl chloride) and Acrylonitrile-co-Butadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 133-142, 1993.
- Ghosh P., Sen A.K. and Ray P., Crosslinking in Blends of Nitrile Rubbers and Poly(vinyl chloride), *Polymer*, **33**, 744-754, 1992.
- Macknight W.J., Karasz F.E. and Fried J.R., *Polymer Blends*, Paul D.R. and Newman S. (Eds.), Academic, London, Chap. 5, 1978.
- Manoj N.R. and De P.P., Hot Air and Fuel Ageing of Poly(vinyl chloride)/Nitrile Rubber and Poly(vinyl chloride)/Hydrogenated Nitrile Rubber Blends, *Polym. Degrad. Stab.*, **44**, 43-47, 1994.
- Ismail H., Supri M. and Yusof A.M.M., Properties of Virgin Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (PVCv/NBR) and Waste Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (PVCw/NBR) Blends: The Effect of Blend Composition and Dynamic Vulcanization, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **43**, 695-711, 2004.