



### ترمودینامیک مخلوط‌های پلیمری

به دلیل آنتروپی اختلاط کم، اکثر زوج پلیمرها از نظر ترمودینامیکی امتزاج‌ناپذیرند. در سال ۱۹۸۹ اوترآکی [۱۱] معادله (۱) را برای امتزاج‌پذیری سامانه پلیمر - پلیمر مطرح کرد. در این معادله،  $\Delta G_m$  انرژی آزاد اختلاط،  $\Delta S_m$  آنتالپی اختلاط،  $\Delta H_m$  آنتروپی اختلاط و  $\phi_i$  کسر حجمی هر یک از اجزاست. قسمت اول معادله (۱) امتزاج‌پذیری و قسمت دوم پایداری فازی را بیان می‌کند:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

$$\left( \frac{\partial^2 G_m}{\partial \phi_i^2} \right)_{T,P} > 0$$

اوترآکی [۱۱] نشان داد، پارامترهای دیگری نیز در ارتباط با سازگاری یک آمیخته پلیمری وجود دارد. یکی از این پارامترها دمای انتقال شیشه‌ای است. بدین ترتیب که اگر در یک آمیخته پلیمری یک دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شود، می‌توان گفت این زوج پلیمر سازگار است. نمودارهای ضریب اتلاف در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی(وینیل کلرید) در ترکیب‌درصدهای متفاوت یک پیک را نشان می‌دهد که نشان از وجود یک دمای انتقال شیشه‌ای برای این آمیخته و سازگاری خوب اجزای آن دارد. پرا و همکاران [۱۲]، شن و همکاران [۱۳]، ژیانگ و همکاران [۱۴]، کواک و همکاران [۱۵] این نتایج را ارائه داده‌اند. خواص نهایی یک آمیخته پلیمری به شدت به شکل‌شناسی آن وابسته است. شکل ۱ انواع شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری شامل قطره، لایه و هم‌پیوسته را نشان می‌دهد. هر یک از این شکل‌شناسی‌ها به عوامل زیادی چون ترکیب درصد اجزا، شرایط فرایندی (دما، زمان و سرعت کرنش)، خواص رئولوژیکی، نسبت گرانیوی اجزا و خواص بین سطحی نمونه‌ها وابسته هستند.

### دینامیک قطره

تشکیل یا شکسته شدن قطره‌های یک سیال در سیال دیگر از موضوعات پراهمیت در آمیخته‌های پلیمری به‌شمار می‌رود. رفتار قطره‌ها، اندازه و شکل آنها از پارامترهای معین‌کننده در رفتار بین سطحی و خواص نهایی آمیخته پلیمری است. از نخستین کارهای انجام گرفته در این حوزه می‌توان به مطالعات تیلور [۱۷] در سال‌های ۱۹۳۲ و ۱۹۳۴ اشاره کرد. وقتی یک جریان برشی پایا و یکنواخت به سامانه قطره گرانیو در ماتریس گرانیو اعمال می‌شود، شکل ذرات از حالت کروی به بیضی تغییر می‌کند. تنش اعمالی به

پلی(وینیل کلرید) به دلیل خواص فیزیکی و مکانیکی خوب و مقاومت شیمیایی و سایشی زیاد از پرکاربردترین گرمانرم‌هاست. این ماده در کاربردهایی که به طول عمر زیاد نیاز باشد، مثل لوله‌ها، پروفیل پنجره‌ها، عایق کابل‌ها و سیم‌ها استفاده شایانی دارد [۳-۱]. لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان کوپلیمری سنتزی از آکریلونیتریل و بوتادی‌ان است. این لاستیک در برابر روغن بسیار مقاوم و در برابر سوخت مقاومت نسبتاً خوبی دارد. همچنین، این ماده استحکام فیزیکی و جهندگی خوب و مقاوم در برابر سایش و پارگی زیادی نشان می‌دهد. اما، تراوایی ضعیفی در برابر گازها و مقاومت کمی در برابر ازون و پیرسازی دارد. این مقاومت کم در برابر ازون و پیرسازی که از سیرنشدن زنجیر اصلی بوتادی‌ان ناشی می‌شود، از ضعف‌های عمده این ماده به حساب می‌آید که مانع کاربردهای زیاد آن می‌شود [۴، ۲].

آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی(وینیل کلرید) مخلوطی فیزیکی و امتزاج‌پذیر در تمام ترکیب درصدها با اهمیت تجاری فراوان است که تولید آن به ۷۰ سال پیش برمی‌گردد [۶، ۵، ۲]. لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان در صنایعی مثل سیم‌های الکتریکی، روکش کابل‌ها، فیلم‌های انعطاف‌پذیر، صنایع غذایی و تسمه نقاله‌ها به عنوان یک نرم‌کننده دائمی برای پلی(وینیل کلرید) عمل می‌کند. همچنین، وجود پلی(وینیل کلرید) باعث بهبود مقاومت در برابر ازون و پیرسازی، کاهش اشتعال‌پذیری آکریلونیتریل بوتادی‌ان و افزایش مصرف آن در تولید کف‌پوش‌ها و چرم مصنوعی می‌شود [۷-۱۰].

از کاربردهای این آمیخته در حالتی که درصد لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان زیاد باشد، می‌توان به پوشش‌های تسمه نقاله‌ها، کابل‌ها، شیلنگ‌های انتقال سوخت و غلتک‌ها و در صنایع خودروسازی در سامانه تزریق سوخت اشاره کرد. اما در مواردی که درصد پلی(وینیل کلرید) زیاد باشد، آکریلونیتریل بوتادی‌ان به عنوان نرم‌کننده غیرقابل استخراج در مواردی چون کف‌پوش، عایق‌های گرمایی و سطوح ورزشی کاربرد دارد.

با توجه به اهمیت مباحث رئولوژیکی و شکل‌شناسی در آمیخته‌های پلیمری و اهمیت آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی(وینیل کلرید) در صنعت کشور (صنایع چرم‌سازی، خودروسازی، پوشش کابل‌ها و غیره)، در این مقاله سعی بر گردآوری اطلاعاتی مفید در زمینه مبانی نظری رئولوژی و شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری و خواص مکانیکی، رئولوژی و شکل‌شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی(وینیل کلرید) شده است.

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma^0 d}{\nu} \quad (2)$$

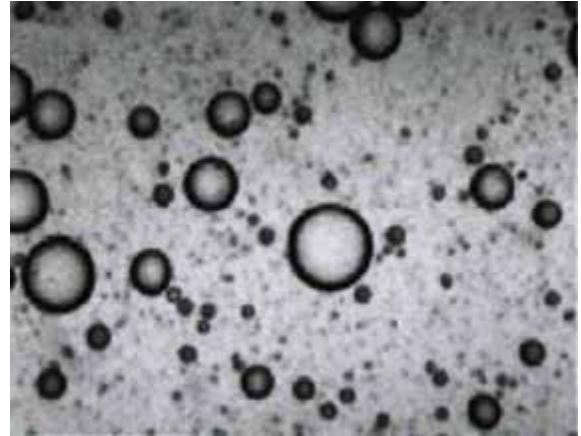
$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (3)$$

در معادلات (۲) و (۳)،  $\eta_m$  و  $\eta_d$  به ترتیب گرانروی‌های فاز پراکنده و ماتریس،  $d$  قطر قطره اولیه و  $\nu$  کشش بین‌سطحی است. همچنین، تغییر شکل قطره نیز با پارامتر بی‌بعد  $D$  تعریف می‌شود، به طوری که  $D = (L-B)/(L+B)$  است. در این تعریف،  $L$  بیانگر قطر بزرگ بیضی و  $B$  معرف قطر کوچک آن است. تیلور، مقدار بحرانی برای  $D$  را  $0/5$  به دست آورد که در مقادیر بیشتر از آن شکست قطره رخ می‌دهد. وی رابطه بین  $D$  و عدد موئین را طبق معادله (۴) تعریف کرد. همچنین، کاکس در سال ۱۹۶۹ رابطه بین  $D$  و عدد موئین را در میدان‌های برشی طبق معادله (۵) معرفی کرد:

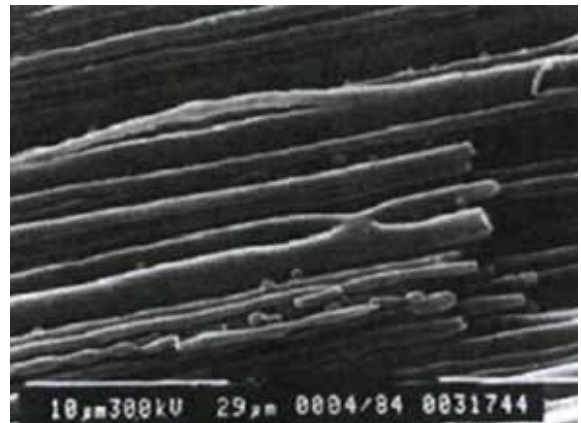
$$D = \left[ \frac{19p+16}{16p+16} \right] Ca \quad (4)$$

$$D = \frac{5(19p+16)}{4(p+1)\sqrt{(19p)^2 + (20/Ca)^2}} \quad (5)$$

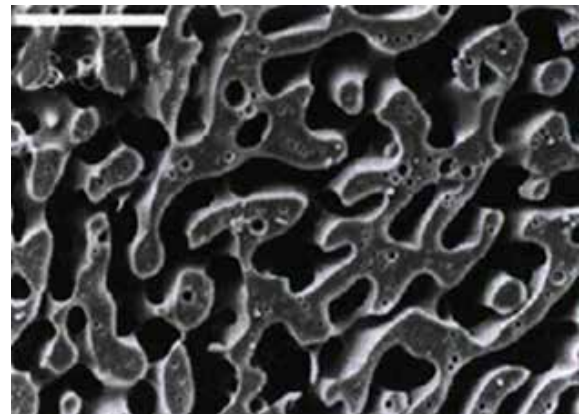
برای عدد موئین یک مقدار بحرانی وجود دارد. در این مقدار، سرعت برش کمترین مقدار خود را برای شکست قطره دارد، به طوری که از این مقدار به بعد قطره نمی‌تواند در برابر سرعت برش (کشش) مقاومت کند و می‌شکند. این مقدار بحرانی عدد موئین، به شدت به نسبت گرانروی فازها وابسته است. شکل ۲، این ارتباط را در یک میدان برشی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده



(الف)



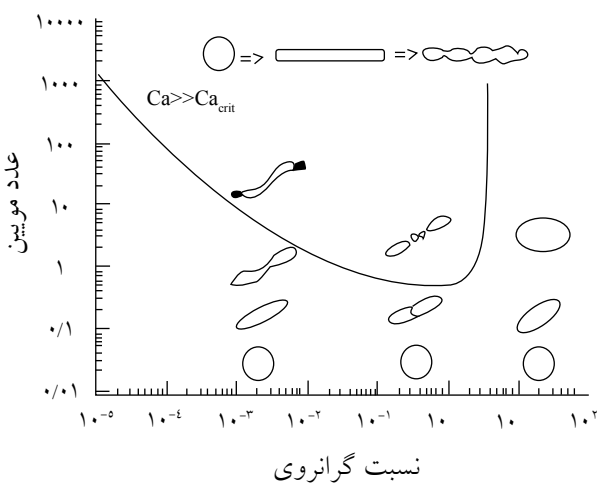
(ب)



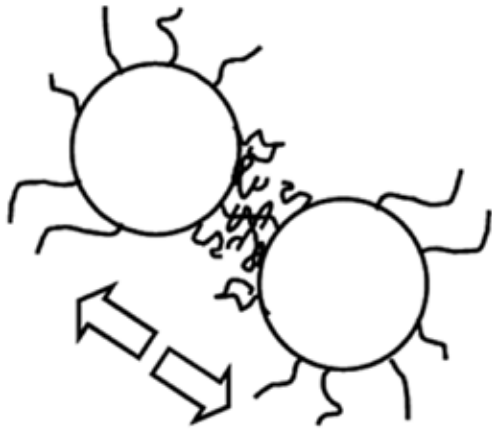
(ج)

شکل ۱- انواع شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری شامل: (الف) قطره، (ب) لایه و (ج) هم‌پیوسته [۱۶].

ماتریس ( $\eta_m \gamma^0$ ) با کشش بین‌سطحی در رقابت قرار می‌گیرد و باعث تشکیل این حالت بیضوی می‌شود. تیلور تغییر شکل قطره را حاصل رقابت دو نیروی تنش وارد شده و کشش بین‌سطحی دانست و آنرا با دو عدد بی‌بعد عدد موئین ( $Ca$ ) و نسبت گرانروی‌ها ( $p$ ) توصیف کرد:



شکل ۲- ارتباط بین عدد موئین و نسبت گرانروی‌ها در میدان برشی [۱۸].



شکل ۳- ساز و کار عملکرد یک سازگارکننده [۱۹].

گلیسیدیل متاکریلات موجب می‌شود تا این ترکیب در فصل مشترک دو فاز آکریلونیتریل بوتادی ان و پلی(وینیل کلرید) نقش یک امولسیون کننده را ایفا کند و باعث ایجاد کشش بین سطحی و افزایش چسبندگی بین دو فاز شود.

نتیجه این عمل پراکنش یکنواخت‌تر با ذرات ریزتر آکریلونیتریل بوتادی ان است. آنها به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی پوششی مشخص ساختند، در یک ترکیب درصد ثابت از آمیخته آکریلونیتریل بوتادی ان- پلی(وینیل کلرید)، استفاده از گلیسیدیل متاکریلات باعث ایجاد سازگاری بیشتر بین دو فاز آکریلونیتریل بوتادی ان و پلی(وینیل کلرید) شده است. این افزایش سازگاری سبب بهبود خواص مکانیکی این آمیخته نیز شده است. به طوری که آمیخته سازگار شده با گلیسیدیل متاکریلات نسبت به آمیخته سازگار نشده تنش بیشینه و تنش در ۱۰۰٪ ازدیاد طول بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتری از خود نشان می‌دهد.

اسماعیل و همکاران [۴] نشان دادند، استفاده از مالئیک‌انیدرید در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی ان- پلی(وینیل کلرید) سبب پراکنش یکنواخت‌تر آکریلونیتریل بوتادی ان در ماتریس پلیمر شده و استحکام بیشتری در این آمیخته پلیمری مشاهده می‌شود. آمیخته آکریلونیتریل بوتادی ان- پلی(وینیل کلرید) بدون استفاده از سازگارکننده، ناپایدار است و اصلاً پراکنش خوبی از آکریلونیتریل بوتادی ان در پلی(وینیل کلرید) انجام نمی‌شود. اما با استفاده از سازگارکننده مالئیک‌انیدرید در این آمیخته، به دلیل ایجاد سازگاری بهتر و برهم‌کنش‌های قوی‌تر بین دو فاز، پراکنش آکریلونیتریل بوتادی ان در پلی(وینیل کلرید) یکنواخت‌تر شده است. ایجاد این برهم‌کنش‌های قوی اثر خود را روی خواص مکانیکی آمیخته یاد شده می‌گذارد. به طوری که آمیخته آکریلونیتریل بوتادی ان- پلی(وینیل کلرید) سازگار شده با متیل متاکریلات نسبت به آمیخته

می‌شود، در نواحی بالای منحنی شکست قطره اتفاق می‌افتد و کمترین مقدار عدد مویین، که محتمل‌ترین حالت شکست قطره، نسبت گرانی‌های برابر با ۱ حاصل شده است.

در مقادیر عدد مویین زیر مقدار بحرانی فقط قطره به شکل بیضی درمی‌آید و زاویه بین محور اصلی قطره و محور جریان ۴۵ درجه است. وقتی سرعت برش یا کشش زیادتر می‌شود و مقدار عدد مویین از حد بحرانی عبور می‌کند، قطره‌ها کشیده شده و دو طرف قطره صاف می‌شود. همچنین، وسط آن حالت گردنی پیدا می‌کند و قطره به دو قطره کوچکتر می‌شکند. محاسبات عددی نشان می‌دهد، وقتی مقدار فاز پراکنده در یک آمیخته پلیمری بین ۰ تا ۳۰٪ باشد، مقدار بحرانی عدد مویین تا ۲۰٪ کاهش پیدا می‌کند. هنگامی که ترکیب درصد فاز پراکنده در آمیخته پلیمری زیاد باشد، هر قطره با نزدیکترین قطره کناری واکنش می‌دهد و تشکیل یک قطره بزرگتر را می‌دهد که به پدیده به هم پیوستگی معروف است.

### شکل شناسی آمیخته‌های پلیمری سازگار شده

شکل شناسی بهینه یک آمیخته پلیمری هنگامی حاصل می‌شود که در آن ذرات ریز فاز پراکنده در ماتریس به طور یکنواخت پراکنده شده باشند. یعنی اصطلاحاً هم پراکنش و هم توزیع خوبی داشته باشد. اما در فراورش آمیخته‌های پلیمری به دلیل وجود نیروهای ترمودینامیکی که باعث ایجاد به هم پیوستگی می‌شوند، معمولاً حصول این شکل شناسی سخت است. اصولاً وجود کوپلیمرهای دسته‌ای در فصل مشترک فازها باعث پایداری شکل شناسی می‌شود. این کوپلیمرها دقیقاً نقشی را در آمیخته‌های پلیمری ایفا می‌کنند که امولسیون کننده‌ها در پلیمر شدن امولسیون نشان می‌دهند.

از آنجا که آمیخته‌های پلیمری اکثراً امتزاج ناپذیراند، وجود سازگارکننده‌ها (کوپلیمرهای دسته‌ای یا پیوندی) سبب ایجاد برهم‌کنش بین فازها در فصل مشترک می‌شود. افزودن سازگارکننده با یک آمیخته پلیمری امتزاج ناپذیر باعث ایجاد چسبندگی بهتر، پراکنش یکنواخت‌تر و پایداری شکل شناسی می‌شود. ساندرج و ماکوسکو [۱۹] نشان دادند، در یک آمیخته پلیمری سازگار نشده، قطر ذرات فاز پراکنده با افزایش درصد فاز پراکنده زیاد می‌شود که نشانه وقوع پدیده به هم پیوستگی است. اما در یک آمیخته پلیمری سازگار شده، قطر ذرات به کسر حجمی فاز پراکنده زیاد وابسته نیست. این موضوع نشان می‌دهد، سازگارکننده‌ها مانع ایجاد پدیده به هم پیوستگی می‌شوند. شکل ۳ نشان می‌دهد، چگونه سازگارکننده‌ها مانع ایجاد این پدیده می‌شوند. سوپری و همکاران [۱] نیز در مطالعات خود نشان دادند، استفاده از سازگارکننده

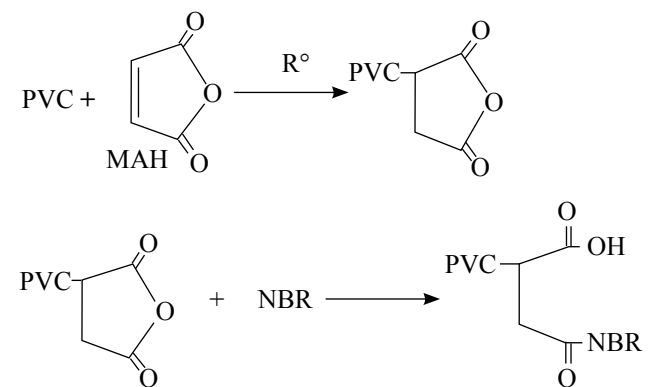
که در درون آنها از ریزبلورچه‌ها پر شده‌اند. این ریزبلورچه‌ها همچون پیوندهای شبکه‌ای فیزیکی استحکام پلی(وینیل کلرید) را تامین می‌کنند. با ورود تکه‌های آکریلونیتریل بوتادی-ان به داخل ناحیه آسیاب، این تکه‌ها تغییر شکل‌های زیادی از جمله برشی و کششی می‌یابند و تنش برشی زیادی را به وجود می‌آورند که باعث انتقال تنش دستگاه به ذرات پلی(وینیل کلرید) می‌شود. این فرایند موجب کنده شدن پوسته حبه‌های پلی(وینیل کلرید) شده و نیز باعث شکست ذرات پلی(وینیل کلرید) بدون پوسته خواهد شد. سپس، الاستومر تغییر شکل یافته بر حسب این که به کشش نهایی خود رسیده باشد یا نه، شکسته یا رها می‌شود. به دلیل فشار وارد شده، ذرات پلی(وینیل کلرید) بدون پوسته و به حالت از هم پاشیده به فاز لاستیکی وارد می‌شود. در ناحیه‌ای از مخلوط‌کن که فشار کمتری روی پلی(وینیل کلرید) وجود دارد، تنها یک اختلاط ساده (همگن سازی ماکروسکوپی) اتفاق می‌افتد و ذرات پلی(وینیل کلرید) بدون آن که شکل فیزیکی آنها تغییر کند، موجب افزایش اتروپی می‌شوند. این سازوکار در چرخه‌های بعدی اختلاط رخ می‌دهد و موجب شکسته شدن ذرات پلی(وینیل کلرید) و بهبود پراکنش می‌شود (شکل ۶).

یکی دیگر از راه‌های تعیین شکل‌شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان-پلی(وینیل کلرید) استفاده از تابش‌های پرنانرژی است. هنگامی که پلیمر در معرض تابش‌های پرنانرژی مانند تابش ایکس، گاما و پرتوهای الکترونی قرار می‌گیرد، ترکیب و ساختار آن بدون تردید دستخوش تغییرات می‌شود. آثار این تغییرات در خواص فیزیکی و شیمیایی پلیمر بروز می‌کند. در نخستین گام باید دقت کرد، تابش‌های پرنانرژی، گزینش‌پذیری کمی در برابر شیمی پیوندهای پلیمر دارند. زمانی که یک فوتون یا الکترون پرنانرژی به اندازه کافی به مولکول آلی نزدیک می‌شود، منجر به قطبش اتم‌ها می‌شود و بنابراین یک حالت برانگیخته را ایجاد می‌کند.

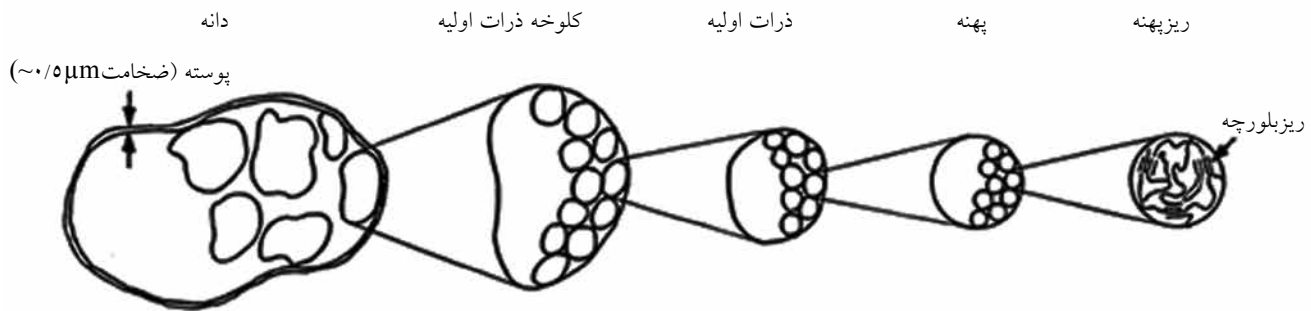
انرژی برانگیختگی می‌تواند به حالت‌های مختلف اتلاف شود. مولکول برانگیخته به رادیکال‌های آزاد یا یون تجزیه و واکنش‌های شیمیایی را آغاز می‌کند. پلی(وینیل کلرید) و سایر پلی‌ولفین‌های کلردار شده، به عنوان پلیمرهای حساس به تابش‌های پرنانرژی شناخته شده‌اند. در پلیمرهای کلردار شده، پیوندهای کربن-کربن از پیوندهای کربن-کربن و کربن-هیدروژن ضعیف‌تراند. بنابراین با در معرض تابش‌های پرنانرژی قرار گرفتن، تعدادی از پیوندهای کربن-کربن شکسته شده و به رادیکال‌های آلی و کلر تبدیل می‌شوند. رادیکال‌های کلر اتم‌های هیدروژن را جذب می‌کند و فرایند هیدروکلردار شدن آغاز و بخارهای کلر و هیدروژن آزاد می‌شوند.

سازگار نشده تنش بیشینه و تنش در ۱۰۰٪ ازدیاد طول بیشتر و ازدیاد طول تا پارگی کمتری نشان می‌دهد. همچنین، در پژوهش مزبور نشان داده شده است، با افزایش ترکیب درصد فاز آکریلونیتریل بوتادی-ان، پراکنش این ماده در آمیخته یاد شده کاهش می‌یابد که نتیجه توافق پدیده به هم پیوستگی با افزایش فاز پراکنده است. شکری و همکاران [۲۰] اثر سه نوع سازگارکننده فتالیک انیدرید، ساکسینیک انیدرید و مالئیک انیدرید را روی خواص آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان-پلی(وینیل کلرید) مطالعه کردند. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی آمیخته در حالت استفاده از سازگارکننده و بدون آن نشان داد، هنگام استفاده از سازگارکننده، خطوط پارگی در فصل مشترک دو فاز افزایش می‌یابد، نواحی پلی(وینیل کلرید) ریزتر شده و پراکنش و توزیع پلی(وینیل کلرید) در آمیخته پلیمری یکنواخت‌تر شده است. در بین سازگارکننده‌ها، مالئیک انیدرید سبب تشکیل لایه بین مرزی ضخیم‌تر و در نتیجه خواص مکانیکی بهتری می‌شود. ساز و کار پیشنهادی برای ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین پلی(وینیل کلرید) و آکریلونیتریل بوتادی-ان به وسیله مالئیک انیدرید در شکل ۴ نشان داده شده است.

کواک [۱۵] مدلی را برای پیش‌بینی شکسته شدن و پراکنش دانه‌های پلی(وینیل کلرید) در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان-پلی(وینیل کلرید) در یک چرخه اختلاط، در مخلوط‌کن داخلی پیشنهاد کرد. در ابتدا این محقق نمایی از پلی(وینیل کلرید) تعلیقی و ساختار آن ارائه کرد (شکل ۵). ذرات معلق پلی(وینیل کلرید) همان طور که در شکل ۵ نیز نشان داده شده است، پودرهایی با اندازه ۱۵-۱۰۰ μm هستند که به دانه معروفند و شامل پوسته و توده‌های مترام محکم و سفت هستند (۱۰ μm). این توده‌های خوشه‌ای، از ذرات اولیه کوچکتری تشکیل شده‌اند که هر یک شامل یک پهنه است (۰/۱ μm). هر یک از این پهنه‌ها از ریزپهنه‌هایی ساخته شده‌اند



شکل ۴- ساز و کار واکنش مالئیک انیدرید با آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان-پلی(وینیل کلرید) [۲۰].



شکل ۵- مراحل ساختاری پلی(وینیل کلرید) تعلیقی [۱۵].

سریع و کند و A شدت سهمی است که حساسیت کمتری به تابش دارند [۲۱]:

$$I/I_0 = (1 - A) \exp(-k_1 D) + A \exp(-k_2 D) \quad (۸)$$

در تابش‌های کم، معادله دونمایی به شکل معادله (۹) ساده می‌شود [۲۱]:

$$I/I_0 = (1 - A) \exp(-k_1 D) + A \quad (۹)$$

این نکته به خوبی به اثبات رسیده است که مقدار آکریلونیتریل بر مقدار فاز آکریلونیتریل بوتادی‌ان در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل کلرید) اثر مستقیم دارد. بنابراین انتظار می‌رود، درجه تماس مولکولی میان فازهای آکریلونیتریل بوتادی‌ان و پلی(وینیل کلرید) در مقادیر مختلف آکریلونیتریل متفاوت باشد. در نتیجه این امکان وجود دارد که بتوان از اتلاف سیگنال کلر بر حسب مقادیر تابش، برای مقایسه اندازه فاز آکریلونیتریل بوتادی‌ان در آمیخته یادشده استفاده کرد. به‌علاوه از آن جا که حفاظت

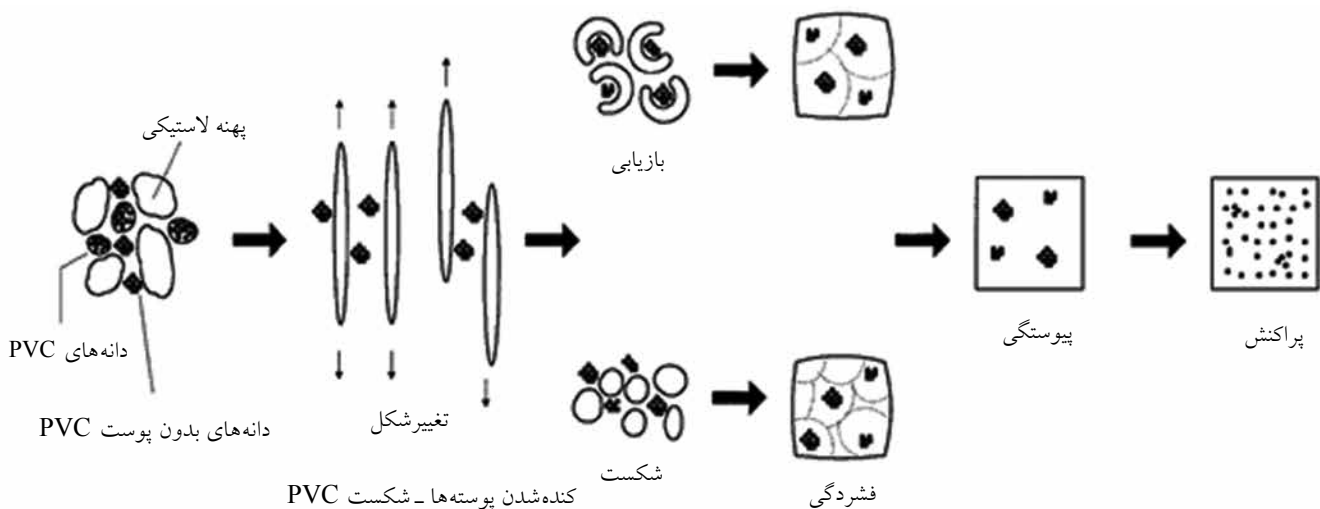
مدل‌های زیادی برای بررسی اتلاف کلر در پلی(وینیل کلرید) در اثر تابش الکترونی پیشنهاد شده است. دلگادو دی‌هیدروکلردار شدن پلی(وینیل کلرید) را با EDX مورد مطالعه قرار داد و واپاشی کلری را به کمک تابع تک‌نمایی توضیح داد (معادله (۶)) [۲۱]:

$$I = I_0 \exp(-D/\tau) + I_p \quad (۶)$$

در این معادله، I شدت محاسبه شده بر حسب  $cm^{-2}$  و  $I_0$  و  $\tau$  و  $I_p$  ثوابت هستند. محقق دیگری از توابع نمایی همراه با آفست برای منطبق کردن نتایج استفاده کرد، ولی ارتباط دقیقی بین نتایج تجربی و مدل مشاهده نشد. اگر تون یک تابع دو نمایی را مطابق معادله ۷ برای بررسی اتلاف کلر پیشنهاد داد [۲۱]:

$$I/I_0 = \exp(-C_1 D) + \exp(-C_2 D) \quad (۷)$$

در معادله ۷،  $I/I_0$  شدت نرمال از پیک‌های اصلی و  $C_1$  و  $C_2$  ثابت هستند. واپاشی کلری می‌تواند توسط تابع دو نمایی در معادله (۸) به خوبی تعریف شود که  $k_1$  و  $k_2$  ثابت‌های واپاشی برای فرایندهای



شکل ۶- مدل پیشنهادی برای ساز و کارکنده شدن پوسته و شکست حبه‌های پلی(وینیل کلرید) [۱۵].



نانو خاک رس به آکریلونیتریل بوتادی-ان بیشتر از پلی (وینیل کلرید) است. این موضوع به این دلیل است که نمک‌های آمونیوم نوع چهارم با زنجیرهای بلند در فاصله بین لایه‌های خاک رس قرار می‌گیرد و باعث میان‌لایه‌ای شدن می‌شود. از این رو با قسمت‌های غیرقطبی بوتادی-ان، این لاستیک جاذبه خوبی برقرار می‌کند. علاوه بر ساختار میان‌لایه‌ای شده، در بعضی از نقاط ماتریس پلیمری ساختار ورقه‌ای شده نیز دیده می‌شود.

### پارامترهای اثرگذار روی شکل شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید)

از جمله پارامترهای موثر در تعیین شکل شناسی یک آمیخته پلیمری می‌توان به ترکیب درصد فاز پراکنده، اندازه ذرات و توزیع اندازه ذرات این فاز اشاره کرد. ژانگ و همکاران [۲۳] برای ارتباط این پارامترها با یکدیگر مدلی را طبق معادله (۱۰) ارائه کردند. در این معادله،  $T$  میانگین ضخامت پیوندها با ماتریس،  $d$ ،  $\phi$  و  $\sigma$  به ترتیب اندازه ذرات فاز پراکنده، کسر حجمی فاز پراکنده و توزیع اندازه ذرات این فاز است:

$$T(d, \sigma, \phi) = d \left[ \left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma) \right] \quad (10)$$

همان‌طور که در این معادله نیز مشخص است، ضخامت پیوندها به سه پارامتر اندازه ذرات، کسر حجمی و توزیع اندازه ذرات فاز پراکنده وابسته است. با بازنویسی معادله (۱۰) می‌توان اندازه ذرات بحرانی (زیروند  $c$ ) را برای ضخامت بحرانی پیوندهای به دست آورد (معادله (۱۱)). این کار را برای کسر حجمی نیز می‌توان انجام داد و مقدار بحرانی کسر حجمی فاز لاستیک را به دست آورد. در این محاسبات، میانگین ضخامت پیوندها باید کمتر از مقدار بحرانی باشد. در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید)، مقدار بحرانی اندازه ذرات با افزایش کسر حجمی فاز لاستیک افزایش و با ازدیاد توزیع اندازه ذرات این فاز، کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش توزیع اندازه ذرات فاز لاستیک، مقدار بحرانی کسر حجمی این فاز افزایش می‌یابد.

$$d_c = \frac{T_c}{\left( \frac{\pi}{6\phi} \right)^{\frac{1}{3}} \exp(1.5 \ln^2 \sigma) - \exp(0.5 \ln^2 \sigma)} \quad (11)$$

هوانگ و همکاران [۲۴] نشان دادند که آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید)، در ترکیب درصد ۳۰/۷۰، پایدارترین شکل شناسی را نشان می‌دهد. آنها همچنین مشخص ساختند،

تابشی، تماس نزدیکی را بین اجزای حساس و غیرحساس به تابش می‌طلبد، این امکان وجود دارد که از اتلاف سیگنال فلئوئوری یا کلری بر حسب مقدار تابش، برای مقایسه اندازه فاز پراکنده برخی از آمیزه‌های پلیمری فلئوئوردار یا کربنی استفاده کرد.

چان و همکاران [۲۱]، به اثر اندازه ذرات فاز آکریلونیتریل بوتادی-ان در آمیزه آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید) اشاره کردند. آنها به کمک روش حساسیت به تابش، به بررسی اندازه فاز آکریلونیتریل بوتادی-ان پرداختند و با تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نتایج حاصل را به اثبات رساندند. در آمیخته‌های مختلف آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید)، در یک زمان ثابت، طیف‌های EDX جمع‌آوری شده و با استفاده از شدت اتلاف به بررسی اثر اندازه آکریلونیتریل بوتادی-ان در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید) پرداخته شد. شدت پیک نرمال برای تابش‌های یکسان برای تمام آمیخته‌ها از ۰/۳۶ تا ۰/۵۹ متغیر است. این مقدار برای پلی (وینیل کلرید) خالص چیزی در حدود ۰/۱۹ است. این نتایج اشاره به افزایش پایداری آمیخته‌ها در برابر تابش در مقایسه با پلی (وینیل کلرید) دارد. نتایج این تحقیق نشان می‌دهد، اثر محافظتی آکریلونیتریل بوتادی-ان روی پلی (وینیل کلرید) در برابر تابش الکترون، با کاهش اندازه ذرات آکریلونیتریل بوتادی-ان در آمیخته افزایش می‌یابد.

### شکل شناسی نانو کامپوزیت آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید)

در سال ۲۰۱۰، وانگ و همکاران [۲۲] روی خواص نانو کامپوزیت آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید) با  $\epsilon$  نوع نانو خاک رس تحقیق و مطالعه به عمل آوردند. خاک رس‌ها از نظر طول زنجیرهای آلیفاتیک با هم متفاوت بودند. آنها نشان دادند، هرچه طول زنجیرهای آلیفاتیک نانو خاک رس بیشتر باشد، قدرت تقویت‌کنندگی آن بیشتر است. زیرا، با افزایش طول زنجیر در نانو خاک رس اندازه فاصله بین لایه‌های خاک رس بیشتر می‌شود. از این رو، زنجیرهای پلیمر بیشتری می‌توانند میان‌لایه‌ای شوند. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان داد، نانو خاک رس با طول زنجیر آلیفاتیک بلندتر، سبب ایجاد استحکام کششی بیشتری در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان - پلی (وینیل کلرید) می‌شود.

وانگ و همکاران به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان دادند، لایه‌های نانو خاک رس به‌طور یکنواخت در ماتریس آکریلونیتریل بوتادی-ان و فصل مشترک بین آکریلونیتریل بوتادی-ان و پلی (وینیل کلرید) پراکنده شده‌اند. از این مطلب نتیجه می‌شود، که علاقه

داد، استفاده از سازگارکننده‌ها در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی-ان-پلی (وینیل کلرید) سبب ایجاد شکل‌شناسی یکنواخت‌تر و پایدارتر از راه ایجاد برهم‌کنش‌های قوی در فصل مشترک دو فاز می‌شود. از طرفی، ایجاد این برهم‌کنش‌های قوی سبب بهبود خواص مکانیکی آمیخته مزبور می‌شود. در بررسی‌های شکل‌شناسی این آمیخته نشان داده شد، با افزایش ترکیب درصد فاز لاستیک، شکل‌شناسی حاصل ناپایدارتر، پراکنش فاز پراکنده در ماتریس ناهمگن‌تر و پدیده شکست ذرات کمتر اتفاق می‌افتد.

در مبحث نانوکامپوزیت‌های این آمیخته نیز باید گفت، استفاده از نانوخاک رس اصلاح‌شده با نمک‌های چهارتایی آلکیل‌آمونیم با طول زنجیر آلیفاتیک بلندتر سبب افزایش خواص مکانیکی و ایجاد شکل‌شناسی یکنواخت‌تر می‌شود.

## مراجع

- Supri M. and Ismail H., Effects of Dynamic Vulcanization and Glycidyl Methacrylate on Properties of Recycled Poly(vinyl chloride)/Acrylonitrile Butadiene Rubber Blends, *Polym. Test.*, **25**, 318-326, 2006.
- Esmizadeh E., Naderi G., Ghoreishy M.H.R., and Bakhshandeh G.R., Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites Based on NBR/PVC/Nanoclay, *J. Rubber Res.*, **4**, 293-304, 2010
- Sterzyński T., Tomaszewska J., Piszczek K., and Skrczewska K., The Influence of Carbon Nanotubes on the PVC Glass Transition Temperature, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 966-969, 2010.
- 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.
- Perera M.C.S., Ishiaku U.S., and Ishak Z.A.M., Thermal Degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/NBR Ternary Blends Studied by DMA and Solid State NMR, *Polym. Degrad. Stab.*, **68**, 393-402, 2000.
- Naderi G., Razavi-Nouri M., Mehrabzadeh M., and Bakhshandeh G.R., Studies on Dynamic Vulcanization of PP/NBR Thermoplastic Elastomer Blends, *Iran. Polym. J.*, **8**, 227-237, 1999.
- Hafezi M., Nouri Khorasani S., and Ziaei S.F., Application of Taguchi Method in Determining Optimum Level of Curing System of NBR/PVC Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5358-5362, 2006.
- Lapa V.L., Visconte L.L., and Affonso J.E., Aluminum 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.
- 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.
- Utracki L.A., *Polymer alloys and Blends*, Hanser, 356, 1989.
- Senake Perera M.C., Ishiak U.S., Mohd Z.A., Ishak, Characterisation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/NBR Ternary Blends by DMA and Solid State NMR, *Eur. Polym. J.*, **37**, 167-178, 2001.
- Fei Shen, Hui Li, and Chifei Wu, Crosslinking Induced by In-Situ Coordination in Acrylonitrile Butadiene Rubber/Poly(vinyl chloride) Alloy, Filled with Anhydrous Copper Sulfate Particles, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **44**, 378-386, 2006.
- Xiang P., Zhao X.Y., Xiao D.L., Lu Y.L., and Zhang L.Q., The Structure and Dynamic Properties of Nitrile- Butadiene Rub-



- ber/Poly(vinyl chloride)/Hindered Phenol Crosslinked Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 106–114, 2008.
15. Kwak S.Y. and Nakajima N., Monitoring of Homogenization and Analysis of Nanoscale Structure in a Butadiene-Acrylonitrile Copolymer/Poly(vinyl chloride) Blend, *Macromolecules*, **29**, 5446-5452, 1996.
  16. Iza M. and Bousmina M., Nonlinear Rheology of Immiscible Polymer Blends: Step Strain Experiments, *J. Rheol.*, **44**, 1363-1384, 2000.
  17. Taylor G.I., The Viscosity of a Fluid Containing Small of Another Fluid, *Proc. R. Soc.*, **138**, 41-48, 1932.
  18. Grace H.P., Dispersion in High Viscosity Immiscible Fluid System and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems, *Chem. Eng. Commun.*, **14**, 225-277, 1982.
  19. Sundararaj U. and Macosko C.W., Drop Breakup and Coalescence in Polymer Blends – The Effects of Concentration and Compatibilization, *Macromolecules*, **28**, 2647-2657, 1995.
  20. Shokri A.A., Bakhshandeh G., and Darestani Farahani T., An Investigation of Mechanical and Rheological Properties of NBR/PVC Blends: Influence of Anhydride Additives, Mixing Procedure and NBR Form, *Iran. Polym. J.*, **15**, 227-237, 2006.
  21. Li J.X. and Chan C.M., Effect of the Size of the Dispersed NBR Phase in NBR/PVC Blends on the Stability of PVC to Electron Irradiation, *Polymer*, **42**, 6833-6839, 2001
  22. Li H., Wang L., Song G., Gu Z., Li P., Zhang C., and Gao L., Study of NBR/PVC/ OMMT Nanocomposites Prepared by Mechanical Blending, *Iran. Polym. J.*, **19**, 39-46, 2010.
  23. Varughese K.T., Nando G.B., De P.P., and De S.K., Miscible Blends from Rigid Poly(vinyl chloride) and Epoxidized Natural Rubber: Part 1 Phase Morphology, *J. Mater. Sci.*, **23**, 3894, 1988.
  24. Liu Z.H., Zhang X.D., Zhu X.G., Li R.K.Y., Qi Z.N., Wang F.S., and Choy C.L., Effect of Morphology on the Brittle Ductile Transition of Polymer Blends 2: Analysis on Poly(vinyl chloride)/ nitrile Rubber Blends, *Polymer*, **39**, 5019-5028, 1998.