مقالات علمی

مطالعه شکل‌شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان ـ پلی(وینیل‌کلرید)

Morphological Studies of NBR/PVC Blend

محمود معصومی[1*]، قاسم نادری[2]، آرمین حاجی‌بابا[1]، علی پورنقشبند[1]

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵- ۱۴۹۶۵

بسپارش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال دوم، شماره ۲،
صفحه ۴۷-۳۹، ۱۳۹۱
ISSN: 2252-0449

چکیده

آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل کلرید) (NBR/PVC) یک مخلوط فیزیکی تقریبا سازگار در تمام ترکیب درصدها با اهمیت تجاری فراوان است. به‌دلیل اهمیت این آمیخته پلیمری، دانشمندان زیادی روی بهبود خواص مکانیکی، رئولوژیکی و شکل‌شناسی آن تحقیق و بررسی به عمل آورده‌اند. در این مقاله سعی شده است تا به‌منظور ایجاد چشم‌اندازی روشن‌تر برای پژوهشگران این عرصه، مروری کلی بر نظریه‌های شکل‌شناسی موجود در آمیخته‌های پلیمری و مطالعات انجام گرفته روی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) به‌عمل آید. نتایج پژوهش‌های انجام‌گرفته روی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی ان- پلی(وینیل‌کلرید) نشان می‌دهد، این آمیخته پلیمری جزئی امتزاج‌پذیر است که استفاده از سازگارکننده در تهیه آن، سبب ریزشدن قطره‌های فاز پراکنده و پراکنش بهتر آنها، پایداری شکل‌شناسی فازی، ایجاد برهم‌کنش‌های قوی در فصل‌مشترک، افزایش سرعت پخت و بهبود خواص مکانیکی می‌شود.



محمود معصومی



قاسم نادری



آرمین حاجی بابا



علی پورنقشبند

واژگان کلیدی

آمیخته،
آکریلونیتریل بوتادی ان-
پلی (وینیل‌کلرید)،
شکل‌شناسی،
سازگارکننده،
امتزاج پذیر

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mmasoomi@cc.iut.ac.ir

مقدمه

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 نسبتا خوبی دارد. همچنین، این ماده استحکام فیزیکی و جهندگی خوب و مقاومت 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 بوتادی ان ناشی می‌شود، از ضعف‌های عمده این ماده به حساب می‌آید که مانع کاربردهای زیاد آن می‌شود [۲،٤].

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 [۲،۵،٦]. لاستیک آکریلونیتریل بوتادی ان در صنایعی مثل سیم‌های الکتریکی، روکش کابل‌ها، فیلم‌های انعطاف‌پذیر، صنایع غذایی و تسمه نقاله‌ها به عنوان یک نرم‌کننده دائمی برای پلی(وینیل‌کلرید) عمل می‌کند. همچنین، وجود پلی(وینیل‌کلرید) باعث بهبود مقاومت در برابر ازون و پیرسازی، کاهش اشتعال‌پذیری آکریلونیتریل بوتادی ان و افزایش مصرف آن در تولید کف‌پوش‌ها و چرم مصنوعی می‌شود [۷-۱۰].

از کاربردهای این آمیخته در حالتی که درصد لاستیک آکریلونیتریل بوتادی ان 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(وینیل‌کلرید) زیاد باشد، آکریلونیتریل بوتادی ان 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(وینیل‌کلرید) 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(وینیل‌کلرید) شده است.

بحث

ترمودینامیک مخلوط‌های پلیمری

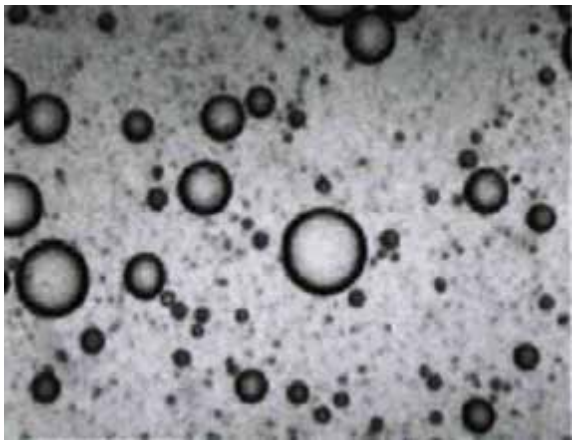
به‌دلیل آنتروپی اختلاط کم، اکثر زوج پلیمرها از نظر ترمودینامیکی امتزاج‌ناپذیرند. در سال ۱۹۸۹ اوتراکی [۱۱] معادله (۱) را برای امتزاج‌پذیری سامانه پلیمر ـ پلیمر مطرح کرد. در این معادله، ΔG_m انرژی آزاد اختلاط، ΔS_m آنتالپی اختلاط، ΔH_m انتروپی اختلاط و φi کسرحجمی هر یک از اجزاست. قسمت اول معادله (۱) امتزاج‌پذیری و قسمت دوم پایداری فازی را بیان می‌کند:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \qquad \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial \varphi_i^2}\right)_{T,P} > 0 \qquad (۱)$$

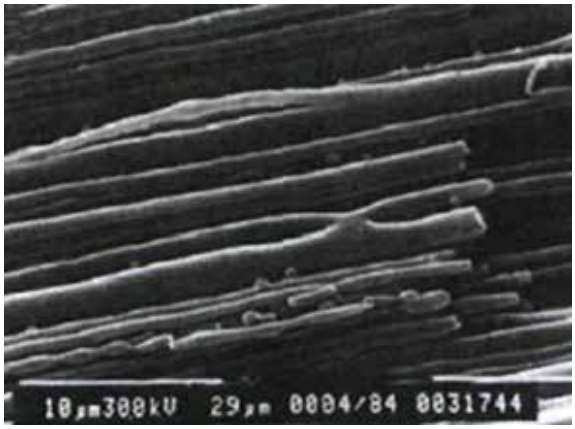
اوتراکی [۱۱] نشان داد، پارامترهای دیگری نیز در ارتباط با سازگاری یک آمیخته پلیمری وجود دارد. یکی از این پارامترها دمای انتقال شیشه‌ای است. بدین ترتیب که اگر در یک آمیخته پلیمری یک دمای انتقال شیشه‌ای مشاهده شود، می‌توان گفت این زوج پلیمر سازگار است. نمودارهای ضریب اتلاف در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان ـ پلی(وینیل‌کلرید) 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 [۱٤]، کواک و همکاران [۱۵] این نتایج را ارائه داده‌اند. خواص نهایی یک آمیخته پلیمری به‌شدت 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 گرانروی اجزا و خواص بین سطحی نمونه‌ها وابسته هستند.

دینامیک قطره

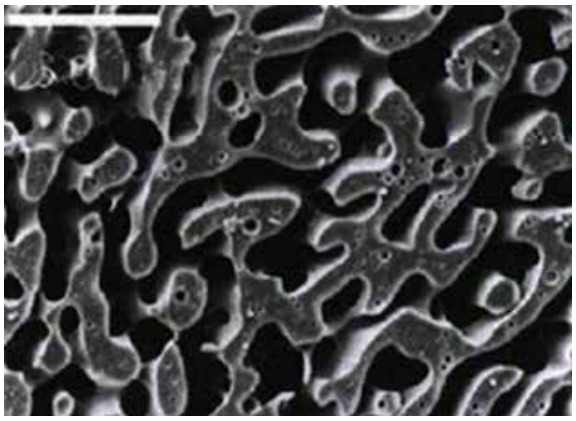
تشکیل یا شکسته‌شدن قطره‌های یک سیال در سیال دیگر از موضوعات پراهمیت در آمیخته‌های پلیمری به‌شمار می‌رود. رفتار قطره‌ها، اندازه و شکل آنها از پارامترهای معین کننده در رفتار بین سطحی و خواص نهایی آمیخته پلیمری است. از نخستین کارهای انجام گرفته در این حوزه می‌توان به مطالعات تیلور [۱۷] در سال‌های ۱۹۳۲ و ۱۹۳٤ اشاره کرد. وقتی یک جریان برشی پایا و یکنواخت به سامانه قطره گرانرو در ماتریس گرانرو اعمال می‌شود، شکل ذرات از حالت کروی به بیضی تغییر می‌کند. تنش اعمالی به



(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 تغییرشکل قطره را حاصل رقابت دو نیروی تنش وارد شده و کشش بین سطحی دانست و آن‌را با دو عدد بی‌بعد عدد مویین (Ca) و نسبت گرانروی‌ها (p) توصیف کرد:

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma^0 d}{\nu} \qquad (۲)$$

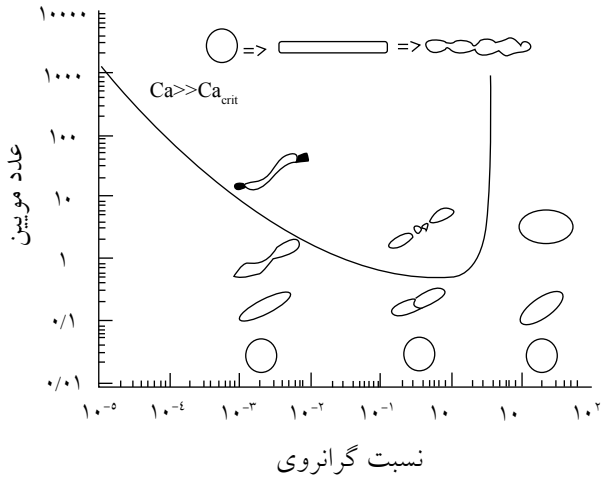
$$P = \frac{\eta_d}{\eta_m} \qquad (۳)$$

در معادلات (۲) و (۳)، η_d و η_m به‌ترتیب گرانروی‌های فاز پراکنده و ماتریس، d قطر قطره اولیه و ν کشش بین‌سطحی است. همچنین، تغییرشکل قطره نیز با پارامتر بی‌بعد D تعریف می‌شود، به‌طوری 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 ۰/۵ به‌دست آورد که در مقادیر بیشتر از آن شکست قطره رخ می‌دهد. وی رابطه بین D و عدد مویین را طبق معادله (٤) تعریف کرد. همچنین، کاکس در سال ۱۹۶۹ رابطه بین D و عدد مویین را در میدان‌های برشی طبق معادله (۵) معرفی کرد:

$$D = \left[\frac{19p+16}{16p+16}\right] Ca \qquad (٤)$$

$$D = \frac{5(19p+16)}{4(p+1)\sqrt{(19p)^2 + (20/Ca)^2}} \qquad (۵)$$

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



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

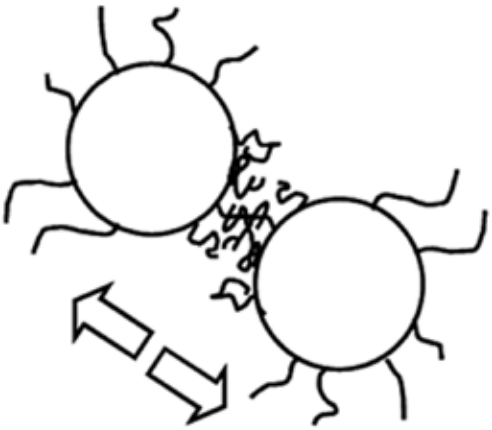
می‌شود، در نواحی بالای منحنی شکست قطره اتفاق می‌افتد و کمترین مقدار عدد مویین، که محتمل‌ترین حالت شکست قطره، نسبت گرانروی‌های برابر با ۱ حاصل شده است.

در مقادیر عدد مویین زیر مقدار بحرانی فقط قطره به‌شکل بیضی درمی‌آید و زاویه بین محور اصلی قطره و محور جریان ٤٥ درجه است. وقتی سرعت برش یا کشش زیادتر می‌شود و مقدار عدد مویین از حد بحرانی عبور می‌کند، قطره‌ها کشیده شده و دوطرف 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. هنگامی‌که ترکیب‌درصد 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 به‌هم‌پیوستگی معروف است.

شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری سازگارشده

شکل‌شناسی بهینه یک آمیخته پلیمری هنگامی حاصل می‌شود که در آن ذرات ریز فاز پراکنده در ماتریس به‌طور یکنواخت پراکنده شده باشند. یعنی اصطلاحا هم پراکنش و هم توزیع خوبی داشته باشد. اما در فراورش آمیخته‌های پلیمری به‌دلیل وجود نیروهای ترمودینامیکی که باعث ایجاد به‌هم‌پیوستگی می‌شوند، معمولا حصول این شکل‌شناسی سخت است. اصولا وجود کوپلیمرهای دسته‌ای در فصل‌مشترک فازها باعث پایداری شکل‌شناسی می‌شود. این کوپلیمرها دقیقا نقشی را در آمیخته‌های پلیمری ایفا می‌کنند که امولسیون‌کننده‌ها در پلیمرشدن امولسیونی نشان می‌دهند.

از آنجا که آمیخته‌های پلیمری اکثرا امتزاج‌ناپذیراند، وجود سازگارکننده‌ها (کوپلیمرهای دسته‌ای یا پیوندی) سبب ایجاد برهم‌کنش بین فازها در فصل‌مشترک می‌شود. افزودن سازگارکننده با یک آمیخته‌پلیمری امتزاج ناپذیر باعث ایجاد چسبندگی بهتر، پراکنش یکنواخت‌تر و پایداری شکل‌شناسی می‌شود. ساندراج و ماکوسکو [۱۹] نشان دادند، در یک آمیخته پلیمری سازگارنشده، قطر ذرات فاز پراکنده با افزایش درصد فاز پراکنده زیاد می‌شود که نشانه وقوع پدیده به‌هم‌پیوستگی است. اما در یک آمیخته پلیمری سازگارشده، قطر ذرات به کسرحجمی فاز پراکنده زیاد وابسته نیست. این موضوع نشان می‌دهد، سازگارکننده‌ها مانع ایجاد پدیده به‌هم‌پیوستگی 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



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

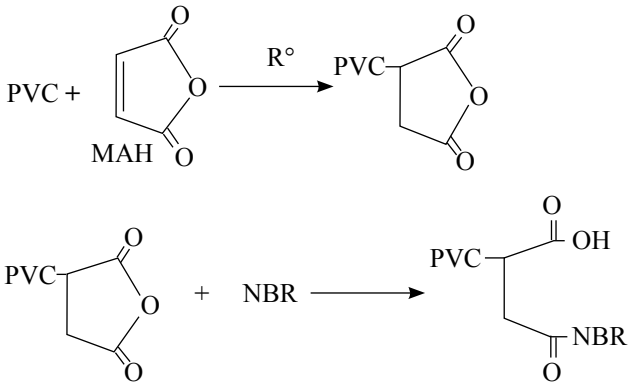
گلیسیدیل متاکریلات موجب می‌شود تا این ترکیب در فصل مشترک دو فاز آکریلونیتریل بوتادی ان و پلی(وینیل‌کلرید) نقش یک امولسیون کننده را ایفا کند و باعث ایجاد کشش بین سطحی و افزایش چسبندگی بین دو فاز شود.

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

اسماعیل و همکاران [٤] نشان دادند، استفاده از مالئیک‌انیدرید در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل‌کلرید) سبب پراکنش یکنواخت‌تر آکریلونیتریل بوتادی‌ان در ماتریس پلیمر شده و استحکام بیشتری در این آمیخته پلیمری مشاهده می‌شود. آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل‌کلرید) بدون استفاده از سازگارکننده، ناپایدار است و اصلا پراکنش خوبی از آکریلونیتریل بوتادی ان در پلی(وینیل‌کلرید) انجام نمی‌شود. اما با استفاده از سازگارکننده مالئیک‌انیدرید در این آمیخته، به‌دلیل ایجاد سازگاری بهتر و برهم‌کنش‌های قوی‌تر بین دو فاز، پراکنش آکریلونیتریل بوتادی‌ان در پلی(وینیل‌کلرید) یکنواخت‌تر شده است. ایجاد این برهم‌کنش‌های قوی اثر خود را روی خواص مکانیکی آمیخته یادشده می‌گذارد. به‌طوری که آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان-پلی(وینیل‌کلرید) سازگارشده با متیل‌متاکریلات نسبت به آمیخته

سازگارنشده 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 ترکیب‌درصد فاز آکریلونیتریل بوتادی ان، پراکنش این ماده در آمیخته یاد شده کاهش می‌یابد که نتیجه توافق پدیده به‌هم‌پیوستگی 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 بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) 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(وینیل‌کلرید) ریزتر شده و پراکنش و توزیع پلی(وینیل‌کلرید) 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(وینیل‌کلرید) و آکریلونیتریل بوتادی‌ان به‌وسیله مالئیک‌انیدرید در شکل ٤ نشان داده شده است.

کواک [۱۵] مدلی را برای پیش‌بینی شکسته شدن و پراکنش دانه‌های پلی(وینیل‌کلرید) در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) در یک چرخه اختلاط، در مخلوط‌کن داخلی پیشنهاد کرد. در ابتدا این محقق نمایی از پلی(وینیل‌کلرید) تعلیقی و ساختار آن ارائه کرد (شکل ۵). ذرات معلق پلی(وینیل‌کلرید) 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 متراکم 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



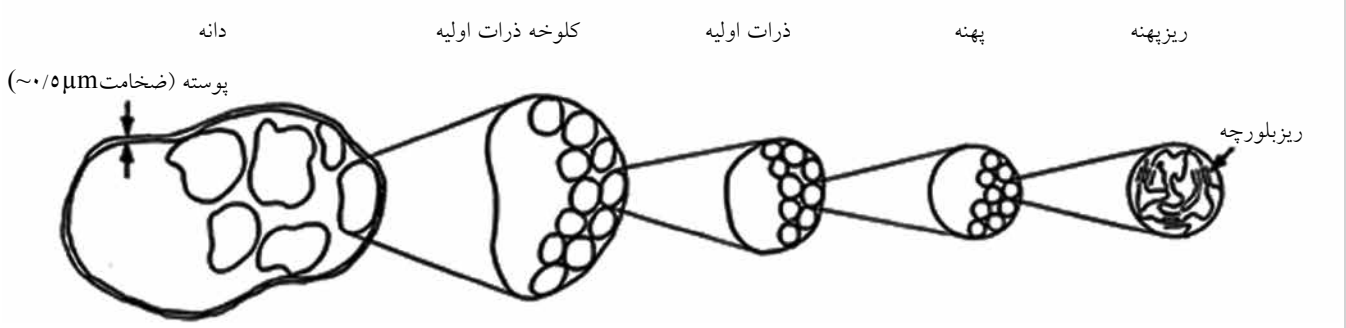
شکل ٤- ساز و کار واکنش مالئیک‌انیدرید با آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) [۲۰].

که در درون آنها از ریزبلورچه‌ها پر شده‌اند. این ریزبلورچه‌ها همچون پیوندهای شبکه‌ای فیزیکی استحکام پلی(وینیل‌کلرید) را تامین می‌کنند. با ورود تکه‌های آکریلونیتریل بوتادی‌ان به داخل ناحیه آسیاب، این تکه‌ها تغییرشکل‌های زیادی از جمله برشی و کششی می‌یابند و تنش برشی زیادی را به وجود می‌آورند که باعث انتقال تنش دستگاه به ذرات پلی(وینیل‌کلرید) می‌شود. این فرایند موجب کنده‌شدن پوسته حبه‌های پلی(وینیل‌کلرید) شده و نیز باعث شکست ذرات پلی(وینیل‌کلرید) بدون پوسته خواهد شد.

سپس، الاستومر تغییر شکل‌یافته بر حسب این که به کشش نهایی خود رسیده باشد یا نه، شکسته یا رها می‌شود. به دلیل فشار وارد شده، ذرات پلی(وینیل‌کلرید) بدون پوسته و به حالت از هم پاشیده به فاز لاستیکی وارد می‌شود. در ناحیه‌ای از مخلوط‌کن که فشار کمتری روی پلی(وینیل‌کلرید) وجود دارد، تنها یک اختلاط ساده (همگن سازی ماکروسکوپی) اتفاق می‌افتد و ذرات پلی(وینیل‌کلرید) بدون آن‌که شکل فیزیکی آنها تغییر کند، موجب افزایش انتروپی می‌شوند. این سازوکار در چرخه‌های بعدی اختلاط رخ می‌دهد و موجب شکسته شدن ذرات پلی(وینیل‌کلرید) و بهبود پراکنش می‌شود (شکل ٦).

یکی دیگر از راه‌های تعیین شکل‌شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) استفاده از تابش‌های پرانرژی است. هنگامی که پلیمر در معرض تابش‌های پرانرژی 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 پرانرژی، گزینش‌پذیری کمی در برابر شیمی پیوندهای پلیمر دارند. زمانی که یک فوتون یا الکترون پرانرژی 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(وینیل‌کلرید) و سایر پلی‌اولفین‌های کلردار شده، به عنوان پلیمرهای حساس به تابش‌های پرانرژی شناخته شده‌اند. در پلیمرهای کلردار شده، پیوندهای کربن-کلر از پیوندهای کربن- کربن و کربن- هیدروژن ضعیف‌ترند. بنابراین با در معرض تابش‌های پرانرژی قرار گرفتن، تعدادی از پیوندهای کربن-کلر 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.



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

مدل‌های زیادی برای بررسی اتلاف کلر در پلی(وینیل‌کلرید) در اثر تابش الکترونی پیشنهاد شده است. دِلگادو دی‌هیدروکلردار شدن پلی(وینیل‌کلرید) را با EDX مورد مطالعه قرار داد و واپاشی کلری را به‌کمک تابع تک‌نمایی توضیح داد (معادله (٦)) [۲۱]:

$$I = I_0 \exp(-D/\tau) + I_\tau \qquad (٦)$$

در این معادله، I شدت محاسبه شده بر حسب cm^{-2} و I_0، τ و I_τ 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. اگِرتون یک تابع دو نمایی را مطابق معادله ۷ برای بررسی اتلاف کلر پیشنهاد داد [۲۱]:

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

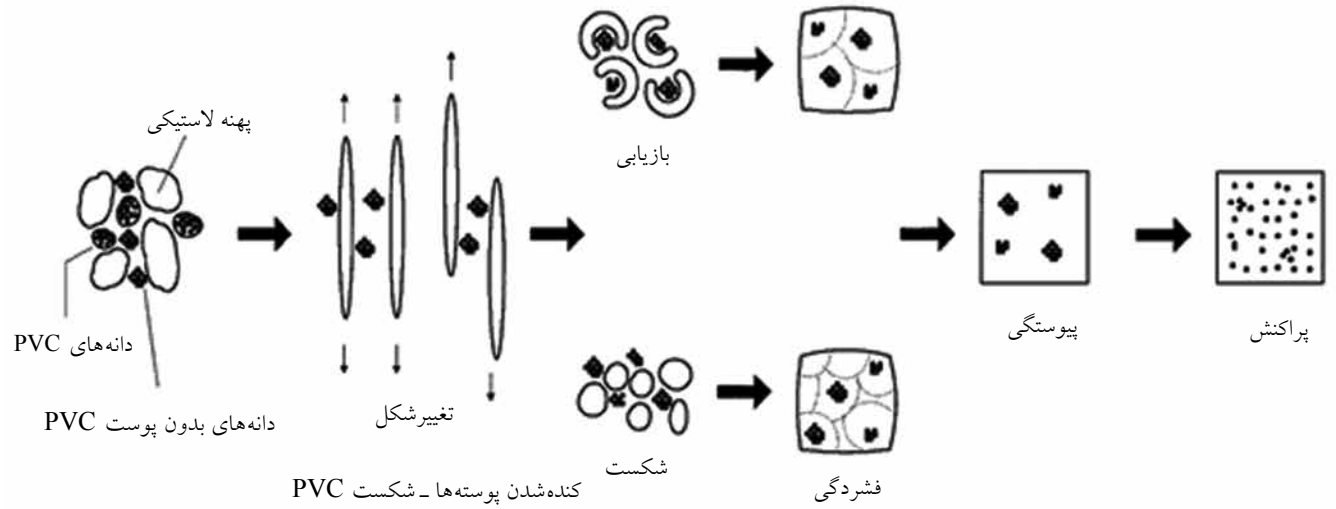
در معادله ۷، I/I_0 شدت نرمال از پیک‌های اصلی و C_1 و C_2 ثابت هستند. واپاشی کلری می‌تواند توسط تابع دو نمایی در معادله (۸) به خوبی تعریف شود که k_1 و k_2 ثابت‌های واپاشی برای فرایندهای سریع و کند و A شدت سهمی است که حساسیت کمتری به تابش دارند [۲۱]:

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

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

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

این نکته به خوبی به اثبات رسیده است که مقدار آکریلونیتریل بر مقدار فاز آکریلونیتریل بوتادی ان در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) اثر مستقیم دارد. بنابراین انتظار می‌رود، درجه تماس مولکولی میان فازهای آکریلونیتریل بوتادی‌ان و پلی(وینیل‌کلرید) در مقادیر مختلف آکریلونیتریل متفاوت باشد. درنتیجه 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



شکل ٦- مدل پیشنهادی برای ساز و کارکنده شدن پوسته و شکست حبه‌های پلی(وینیل‌کلرید) [۱۵].

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

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

شکل‌شناسی نانوکامپوزیت آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید)

در سال ۲۰۱۰، وانگ و همکاران [۲۲] روی خواص نانوکامپوزیت آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) با ٤ نوع نانوخاک‌رس تحقیق و مطالعه به‌عمل آوردند. خاک‌رس‌ها از نظر طول زنجیرهای آلیفاتیک با هم متفاوت بودند. آنها نشان دادند، هرچه طول زنجیرهای آلیفاتیک نانوخاک‌رس بیشتر باشد، قدرت تقویت‌کنندگی آن بیشتر است. زیرا، با افزایش طول زنجیر در نانوخاک‌رس اندازه فاصله بین‌لایه‌های خاک‌رس بیشتر می‌شود. از این‌رو، زنجیرهای پلیمر بیشتری می‌توانند میان‌لایه‌ای شوند. نتایج آزمون‌های مکانیکی نیز نشان داد، نانوخاک‌رس با طول زنجیر آلیفاتیک بلندتر، سبب ایجاد استحکام کششی بیشتری در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) می‌شود.

وانگ و همکاران به‌کمک تصاویر میکروسکوپ الکترونی‌عبوری نشان دادند، لایه‌های نانوخاک‌رس به‌طور یکنواخت در ماتریس آکریلونیتریل بوتادی ان و فصل‌مشترک بین آکریلونیتریل بوتادی‌ان و پلی(وینیل‌کلرید) پراکنده شده‌اند. از این مطلب نتیجه می‌شود، که علاقه نانوخاک‌رس به آکریلونیتریل بوتادی‌ان بیشتر از پلی(وینیل‌کلرید) است. این موضوع به این دلیل است که نمک‌های آمونیوم نوع چهارم با زنجیرهای بلند در فاصله بین لایه‌های خاک‌رس قرار می‌گیرد و باعث میان‌لایه‌ای شدن می‌شود. از این‌رو با قسمت‌های غیرقطبی بوتادی‌ان، 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 شکل‌شناسی آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید)

از جمله پارامترهای موثر در تعیین شکل‌شناسی یک آمیخته پلیمری می‌توان به ترکیب‌درصد 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، φ ،d و σ به‌ترتیب اندازه ذرات فاز پراکنده، کسر حجمی فاز پراکنده و توزیع اندازه ذرات این فاز است:

$$T(d,\sigma,\varphi) = d\left[\left(\frac{\pi}{6\varphi}\right)^{\frac{1}{3}}\exp(1.5\ln^2\sigma) - \exp(0.5\ln^2\sigma)\right] \qquad (۱۰)$$

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 کسرحجمی نیز می‌توان انجام داد و مقدار بحرانی کسرحجمی فاز لاستیک را به‌دست آورد. در این محاسبات، میانگین ضخامت پیوندها باید کمتر از مقدار بحرانی باشد. در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید)، مقدار بحرانی اندازه ذرات با افزایش کسرحجمی فاز لاستیک افزایش و با ازدیاد توزیع اندازه ذرات این فاز، کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش توزیع اندازه ذرات فاز لاستیک، مقدار بحرانی کسرحجمی این فاز افزایش می‌یابد.

$$d_c = \frac{T_c}{\left(\frac{\pi}{6\phi}\right)^{\frac{1}{3}}\exp(1.5\ln^2\sigma) - \exp(0.5\ln^2\sigma)} \qquad (۱۱)$$

هوانگ و همکاران [٢٤] نشان دادند که آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید)، در ترکیب درصد ۳۰/۷۰، پایدارترین شکل‌شناسی را نشان می‌دهد. آنها همچنین مشخص ساختند،

آمیخته یادشده در ترکیب‌درصد ۳۰٪ از پلی(وینیل‌کلرید)، کمترین مقدار ضریب سایشی و سرعت پارگی را داراست که نشان از مقاومت زیاد آمیخته در این ترکیب‌درصد است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مبانی نظری شکل‌شناسی آمیخته‌های پلیمری و ارتباط آنها با یکدیگر مرور شد. همچنین، به‌دلیل اهمیت آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) سعی شد تا پژوهش‌های انجام‌گرفته روی این آمیخته در زمینه شکل‌شناسی و اثر آن روی خواص مکانیکی به‌طور خلاصه ارائه شود. نتایج تحقیقات نشان داد، استفاده از سازگارکننده‌ها در آمیخته آکریلونیتریل بوتادی‌ان- پلی(وینیل‌کلرید) سبب ایجاد شکل‌شناسی یکنواخت‌تر و پایدارتر از راه ایجاد برهم‌کنش‌های قوی در فصل‌مشترک 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 ترکیب‌درصد 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 نانوخاک‌رس اصلاح‌شده با نمک‌های چهارتایی آلکیل‌آمونیوم با طول زنجیر آلیفاتیک بلندتر سبب افزایش خواص مکانیکی و ایجاد شکل‌شناسی یکنواخت‌تر می‌شود.

مراجع

1. 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.
2. 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
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. Hardiman C.J. and McKenzie G.T., Nitrile Rubber/Poly(vinyl chloride) Blends, *US Pat. 6,043,318,* 2000.
10. 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.
11. Utracki L.A., *Polymer alloys and Blends*, Hanser, 356, 1989.
12. 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.
13. 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.
14. 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.