

آمیزه‌های الاستومری ترموپلاستیکی PVC/NBR: معرفی و مطالعه‌ی پارامترهای مؤثر بر بهبود ویژگی‌های مکانیکی و پایداری حرارتی

PVC/NBR Thermoplastic Elastomer Blends: Introduction and Study of Effective Parameters on Enhancement of Mechanical Properties and Thermal Stability

چکیده:

اصلاح پلیمرها از راه تهیه‌ی آلیاژ، نقش مهمی در تنظیم ویژگی‌های نهایی فراورده‌ها دارد. آمیزه‌سازی کائوچوهای نیتریل (NBR) با پلی‌وینیل کلرید (PVC) الاستومرهای ترموپلاستیکی پایه وینیلی را معرفی می‌کند که در طیف گسترده‌ای از کاربردهای صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند. افزودن ماتریس ترموپلاستیکی به NBR موجب بهبود پارامترهای مکانیکی نمونه می‌شود. به‌طوری‌که استحکام کششی با افزودن ۷۰ phr PVC به NBR از ۳/۵ MPa به ۹/۵ افزایش می‌یابد. ولکانش دینامیکی یکی دیگر از عامل‌های مؤثر بر بهبود پارامترهای مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR است. مقایسه‌ی دو آمیزه‌ی دارای ۱۰ درصد فاز لاستیکی نشان می‌دهد که ولکانش دینامیکی موجب افزایش ۲۰۵ درصد مدول یانگ و افزایش استحکام کششی از ۷/۷ به ۱۴/۸ MPa و در آمیزه‌های با ۳۰ درصد NBR، موجب افزایش ۳۷۰ درصد استحکام پارگی می‌شود. به‌علاوه، زمان‌مندی آمیزه‌ها بر میزان استحکام کششی و پارگی، مدول و سختی می‌افزاید که به تغییرهای میکرو ساختاری ناشی از نگاه‌داری در دمای بالاتر مربوط می‌شود. عامل‌های سازگار کننده نیز با ایجاد چسبندگی بین سطحی میان دو فاز نقش مؤثری در ویژگی‌های مکانیکی و کاهش افت وزنی آمیزه دارند. افزودن ۴ درصد کلیسیدیل متاکریلات به آمیزه‌ی دارای ۲۰ درصد PVC، موجب کاهش ۵ درصد افت وزنی کل می‌شود. به‌علاوه، افزایش NBR نیز منجر به افزایش پایداری حرارتی آمیزه می‌شود. مطالعه‌ی مورفولوژی (ریخت‌شناسی) آمیزه نشان می‌دهد که با افزایش مقدار NBR در سیستم‌های ولکانش‌نشده، ائتلاف قطره‌ها رخ می‌دهد و اندازه‌ی ذره‌ها بزرگتر می‌شود. در عوض، افزایش مقدار NBR در سیستم ولکانش‌شده، سبب درجه‌ی پخت بیشتر و کوچکتر شدن اندازه‌ی ذره‌های NBR می‌شود. مورفولوژی فازی با اندازه‌ی ذره‌های کوچکتر، بهبود ویژگی‌های مکانیکی را نتیجه می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: PVC/NBR، ولکانش دینامیکی، اکریلو نیتریل بوتادی‌ان، ویژگی‌های مکانیکی، الاستومر ترموپلاستیکی.

نوع مقاله: مروری

مقدمه:

اختلاط پلیمرهای مختلف مواد ارزشمندی را عرضه می‌کند که ویژگی‌های آن‌ها وابسته به ترکیب آمیزه‌های پلیمری بوده و قابل‌تغییر است [۱]. هموپلیمر پلی‌وینیل کلرید (PVC) یک ماده‌ی

مصطفی جعفری
کارشناسی ارشد، گروه نانو تکنولوژی، معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی فارس، شیراز، ایران.

m.jafari@acecr.ac.ir

تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۱۷

تاریخ بازنگری: ۹۷/۹/۶

* عهده دار مکاتبات:

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۲۴

روغن و خزش می‌شود و در کاربردهایی مانند درزگیر، پوشش شیلنگ‌های سوخت، پوشش غلتک چاپ و غیره مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶، ۱۱ و ۱۲]. الاستومرهای ترموپلاستیکی ولکانش‌شده‌ی دینامیکی به دلیل فرایندپذیری آسان‌تر و نیز ویژگی‌های متنوع، به‌طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳]. ولکانش دینامیکی لاستیک‌ها سبب بهبود ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و ضربه در مقایسه با آن‌هایی که پخت نشدند یا پیوندهای عرضی کمی دارند، می‌شود [۱۴ تا ۱۷].

امتزاج‌پذیری آمیزه‌ی PVC/NBR

بیشتر آمیخته‌های پلیمری به‌علت آنتروپی ضعیف اختلاط ناشی از جرم مولکولی زیاد، امتزاج‌پذیر نیستند و تعداد کمی از آن‌ها امتزاج‌پذیرند [۱۸ و ۱۹]. روش کاوندی مولکولی کروماتوگرافی گاز-مایع که عموماً با عنوان کروماتوگرافی گازی معکوس شناخته می‌شود؛ اطلاعات ارزشمندی در مورد فاز ساکن پلیمری در اختیار قرار می‌دهد. این روش به دلیل سرعت بالا و سهولت در فراهم کردن اطلاعات ترمودینامیکی محلول‌های غلیظ پلیمری مورد استقبال پژوهش‌گران بسیاری قرار گرفته است [۲۰ و ۲۱]. کروماتوگرافی گازی معکوس برای اولین بار به‌منظور تعیین ترمودینامیک برهم‌کنش‌های حلال-هموپلیمر مورد استفاده قرار گرفت. Deshpande و همکاران [۲۲] با توسعه‌ی این روش به مطالعه‌ی ترمودینامیک برهم‌کنش‌های میان اجزای پلیمری و غیر پلیمری در یک مخلوط پرداختند.

بعدها پژوهش‌گران از این روش به‌منظور اندازه‌گیری سازگاری آمیزه‌های پلیمری استفاده کردند. Sen و Mukherjee [۲۳] به مطالعه‌ی سازگاری سیستم PVC/NBR از راه اندازه‌گیری پارامترهای برهم‌کنش حلال-پلیمر و پلیمر-پلیمر با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی معکوس پرداختند. آن‌ها به بررسی

ترموپلاستیکی سفت و شکننده است و مقاومت کمی در برابر حرارت و اشعه دارد که به نقص‌های ساختاری ایجادشده هنگام پلیمریزاسیون آن نسبت داده می‌شود. این نقص‌ها در اساس به دلیل گروه‌های آللی و اتم‌های کلر نوع سوم است که به‌عنوان اتم‌های کلر ناپایدار شناخته می‌شوند. اتم‌های کلر ناپایدار به‌آسانی در برابر حرارت یا نور خورشید جداساده و موجب انتشار گاز هیدروژن کلرید (HCl)، تشکیل پلی‌ان‌ها و درجه‌ی بالایی از تغییر رنگ می‌شوند [۲ و ۳]. به‌همین دلیل آمیزه‌سازی PVC با سایر پلیمرها، کوپلیمرها یا پیوندزنی به‌منظور بهبود ویژگی‌ها و امکان استفاده در بسیاری از کاربردها، امری سودمند تلقی می‌شود [۴].

کائوچوی اکریلو نیتریل بوتادی‌ان (NBR) یک کوپلیمر غیراشباع است که به‌سادگی قابلیت فرایندپذیری دارد؛ چقرمه و انعطاف‌پذیر است و مقاومت خوبی در برابر روغن‌ها و ترکیب‌های هیدروکربنی دارد؛ اما به دلیل پیوندهای غیراشباع بوتادی‌ان، مقاومت کمی در برابر پیرشدگی دارد [۵].

آمیزه‌های PVC/NBR ترکیب‌های فیزیکی امتزاج‌پذیری هستند که از نظر اقتصادی از اهمیت ویژه‌ی برخوردارند و آن‌ها را به روش‌های گوناگونی مانند آسیاب، اکسترودر یا قالب‌گیری فشاری می‌توان تهیه کرد [۶ تا ۸]. ترکیب PVC و NBR موجب بهبود ویژگی‌های فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی آمیزه می‌شود [۹]. این آمیزه ظاهر لاستیکی مانند دارد و پلی میان PVC پلاستیکی و لاستیک‌های معمولی تلقی می‌شود [۱۰].

کائوچوی نیتریل بوتادی‌ان می‌تواند به‌عنوان نرم‌کننده‌ی PVC در کاربردهای گوناگونی مانند سیم‌های الکتریکی، پوشش کابل، فیلم بسته‌بندی در صنایع غذایی، تسمه‌نقاله‌ها، کاربردهای خانگی و غیره مورد استفاده قرار گیرد. از طرف دیگر، افزودن PVC به NBR، سبب ایجاد مقاومت در برابر آزون و شرایط جوی، براق بودن بیشتر در فرایندهای اکسترودر کردن و قالب‌گیری، مقاومت بهتر در برابر سایش،

پژوهش‌گران گزارش کردند که تفاضل برهم‌کنش پلیمر-حلال (ΔX) برای نمونه‌ی دارای ۳۴ درصد اکریلو نیتریل، کوچکتر از نمونه‌ی دارای ۲۸ درصد اکریلو نیتریل است. در نتیجه هر چه میزان اکریلونیتریل در NBR بیشتر باشد، کائوچو تمایل بیشتری برای سازگاری با PVC دارد. سازگاری پلیمرها در محلول نه‌تنها بیان‌کننده‌ی برهم‌کنش میان پلیمر-پلیمر است، بلکه تفاضل میان برهم‌کنش پلیمر-حلال را نیز نشان می‌دهد [۲۴]. پارامتر برهم‌کنش حلال-پلیمر از راه معادله‌ی $X_{11} = V/RT(\delta_1 - \delta_2)^2$ به پارامترهای حلالیت مربوط می‌شود [۲۳]. هر چه مقدار اختلاف حلالیت پلیمر-حلال $[(\Delta\delta = (\delta_1 - \delta_2))]$ کوچکتر باشد، سازگاری و امتزاج‌پذیری سیستم بیشتر است [۲۵]. بر اساس جدول (۲)، مقدارهای پارامتر برهم‌کنش پلیمر-پلیمر سیستم دوتایی PVC/NBR دارای ۲۸ درصد و ۳۴ درصد اکریلونیتریل، به ترتیب برابر ۰٫۰۷ تا ۰٫۲۰ و ۰٫۰۶ تا ۰٫۲۰- است. با توجه به این‌که مقادارها بسیار نزدیک به صفر است، آمیزه کاملاً امتزاج‌پذیر است. به‌طورکلی، با افزایش NBR و مقدار اکریلو نیتریل، امتزاج‌پذیری آمیزه بیشتر می‌شود [۲۳].

دو نوع کائوچوی NBR با مقدارهای متفاوت اکریلونیتریل (۲۸ درصد و ۳۴ درصد) پرداختند. حلال‌های مورد آزمایش دارای قطبیت مخالف با پلیمر است. پارامترهای برهم‌کنش به‌دست‌آمده در جدول‌های (۱) و (۲) نشان داده‌شده است.

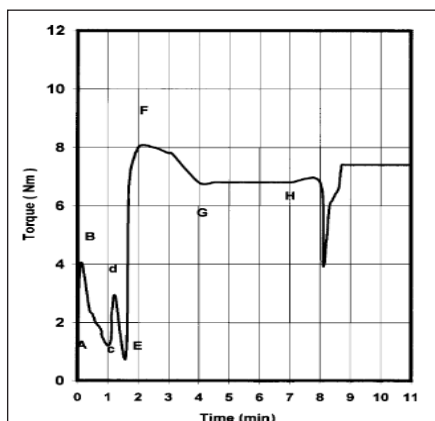
جدول ۱- پارامتر برهم‌کنش ترمودینامیکی میان حلال و پلیمر [۲۳]

Probe	x_{12}	x_{13}		$\Delta X = x_{12} - x_{13} $	
	PVC	NBR-28	NBR-34	NBR-28	NBR-34
n-Octane	۱٫۴۵	۰٫۷۷	۱٫۰۵	۰٫۶۸	۰٫۴۰
n-Nonane	۱٫۵۲	۰٫۸۹	۱٫۰۶	۰٫۶۳	۰٫۴۶
n-Decane	۱٫۵۶	۰٫۹۱	۱٫۲۰	۰٫۶۵	۰٫۳۶
Benzene	۰٫۱۳	-۰٫۱۲	-۰٫۱۰	۰٫۲۵	۰٫۲۳
Toluene	۰٫۱۲	-۰٫۱۳	-۰٫۰۷	۰٫۲۵	۰٫۱۹
o-Xylene	۰٫۱۱	-۰٫۱۰	-۰٫۰۷	۰٫۲۱	۰٫۱۸
EDC	-۰٫۶۸	-۰٫۹۳	-۰٫۹۳	۰٫۲۵	۰٫۲۵
THF	-۰٫۱۰	-۰٫۱۱	-۰٫۰۸	۰٫۰۱	۰٫۰۲
MEK	۰٫۰۶	۰٫۱۵	-۰٫۰۶	۰٫۰۹	۰٫۰۰
BA	۰٫۲۰	۰٫۰۷	۰٫۱۹	۰٫۱۳	۰٫۰۱
Dioxane	-۰٫۰۷	-۰٫۰۲	-۰٫۰۷	۰٫۰۵	۰٫۰۰
Cyclohexanone	-۰٫۲۸	-۰٫۱۴	-۰٫۱۹	۰٫۱۴	۰٫۰۹

جدول ۲- پارامتر برهم‌کنش ترمودینامیکی میان پلیمر و پلیمر [۲۳]

Probe	X'_{23} of PVC/NBR-28				X'_{23} of PVC/NBR-34			
	۷۵:۲۵	۵۰:۵۰	۲۵:۷۵	X'_{23}^a	۷۵:۲۵	۵۰:۵۰	۲۵:۷۵	X'_{23}^a
n-Octane	۱٫۰۹	۰٫۷۱	۰٫۸۲	۰٫۸۷	۱٫۰۰	۰٫۸۴	۰٫۷۶	۰٫۸۷
n-Nonane	۱٫۵۹	۱٫۳۲	۱٫۰۱	۱٫۳۱	۰٫۲۰	۰٫۴۰	۰٫۳۵	۰٫۳۲
n-Decane	۱٫۰۴	۰٫۸۱	۰٫۸۹	۰٫۹۱	۰٫۵۸	۰٫۲۵	۰٫۳۲	۰٫۳۸
Benzene	۰٫۴۶	۰٫۳۴	۰٫۲۵	۰٫۳۵	۰٫۶۱	۰٫۳۹	۰٫۲۴	۰٫۴۱
Toluene	۰٫۴۷	۰٫۳۸	۰٫۳۴	۰٫۳۹	۰٫۲۳	۰٫۳۵	۰٫۲۶	۰٫۲۸
o-Xylene	۰٫۵۶	۰٫۴۵	۰٫۵۴	۰٫۵۲	۰٫۳۱	۰٫۴۱	۰٫۲۴	۰٫۳۲
EDC	۰٫۳۰	۰٫۱۹	۰٫۱۳	۰٫۲۱	۰٫۱۸	۰٫۱۲	۰٫۰۶	۰٫۱۲
THF	۰٫۲۶	۰٫۲۳	۰٫۲۱	۰٫۲۳	۰٫۲۲	۰٫۰۵	۰٫۲۰	۰٫۱۶
MEK	۰٫۷۷	۰٫۶۳	۰٫۵۳	۰٫۶۴	۰٫۱۵	۰٫۱۱	۰٫۰۱	۰٫۰۹
BA	۰٫۴۰	۰٫۳۱	۰٫۱۱	۰٫۲۷	۰٫۲۵	۰٫۳۵	۰٫۲۵	۰٫۲۸
Dioxane	۰٫۰۷	۰٫۰۴	۰٫۰۲	۰٫۰۴	۰٫۰۵	۰٫۰۳	۰٫۰۱	۰٫۰۳
Cyclohexanone	۰٫۲۳	۰٫۱۸	۰٫۰۸	۰٫۱۶	۰٫۰۶	-۰٫۰۱	-۰٫۰۲	۰٫۰۱

a: Averaged over all blend compositions,



شکل ۱- پلاستوگرام آمیزه PVC/NBR پیش و پس از فرایند پخت
دینامیکی [۲۷]

Gheno و همکاران [۳۰] به مطالعه‌ی رفتار رئومتر سه آمیزه‌ی مختلف PVC/NBR و لکانش‌شده‌ی دینامیکی به روش اختلاط مذاب در یک مخلوطکن داخلی با استفاده از یک سیستم پخت‌شونده بر مبنای گوگرد/تترامتیل تیورام دی‌سولفید (S/TMTD) و مرکاپتو بنزوتیازیل (MBTS) پرداختند. تغییرهای گشتاور و دما در حین اختلاط آمیزه‌ها در شکل (۲) نشان داده شده است. اولین پیک مربوط به افزودن ترکیب‌هاست. با افزایش زمان اختلاط، مقدار گشتاور افزایش می‌یابد که به علت تشکیل پیوندهای عرضی در فاز الاستومری است. واکنش و لکانش آمیزه PVC/NBR با ترکیب درصد NBR بیشتر در زمان‌های اختلاط کوتاه‌تری انجام می‌شود که به دلیل تفاوت گرانشی میان ماتریس PVC و فاز الاستومری است. در حقیقت، گرانشی NBR نسبت به PVC بیشتر است؛ بنابراین افزایش مقدار الاستومر در آمیزه سبب افزایش اصطکاک میان نره‌های PVC و NBR هنگام اختلاط می‌شود و در نتیجه منجر به بالا رفتن دمای مواد و ایجاد شرایطی ایده‌آل برای پیوندهای عرضی NBR می‌شود. مقدارهای گشتاور بیشینه، معمولاً متناسب با دانسیته‌ی پیوندهای عرضی تشکیل‌شده توسط فاز لاستیکی است. در سیستم پخت به‌کاربرده شده

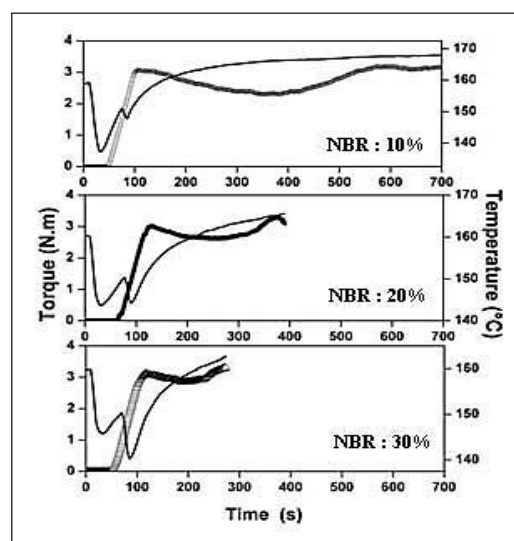
رئولوژی اختلاط آمیزه PVC/NBR

ویژگی‌های رئولوژیکی پلیمرها، قابلیت فرایندپذیری آن‌ها را کنترل می‌کنند؛ بنابراین بررسی همه‌جانبه‌ی رفتار رئولوژیکی مواد پلیمری از اهمیت زیادی برخوردار است [۲۶]. Mousa و همکاران [۲۷] به ارزیابی رفتار رئولوژیکی اختلاط مذاب آمیزه‌ی الاستومر گرمانرم پلی (وینیل کلرید) نرم شده/ کائوچوی نیتریل بوتادی‌ان در نسبت ۷۰/۳۰ phr با استفاده از یک رئومتر برابندر در دمای ۱۵۰ °C پرداختند. پلاستوگرام آمیزه‌ی پیش و پس از پخت با گوگرد، در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل (۱) مقدار گشتاور با افزایش NBR از نقطه‌ی A به نقطه‌ی B افزایش می‌یابد. کاهش گشتاور پس از اختلاط کامل NBR در اساس به دلیل افزایش دما گزارش شده است. PVC در نقطه‌ی C و در پی آن نرم‌کننده (دی-۲-اتیل هگزیل فتالات - ۵۰ phr) در نقطه‌ی D به آمیزه افزوده شده است. فرایند نوب PVC در نقطه‌ی E آغاز می‌شود که مجدداً گشتاور افزایش می‌یابد. گرانشی (ویسکوزیته) تابع مستقیمی از گشتاور محسوب می‌شود. افزایش گرانشی همراه با نیروهای برشی موجب ایجاد گرمای اصطکاکی و در نتیجه افزایش دمای مذاب می‌شود [۲۸]؛ بنابراین مقاومت آمیزه در برابر برش (انرژی جذب‌شده) کاهش می‌یابد. از این رو پیک نوب در نقطه‌ی F دیده می‌شود. فرایند نوب تا نقطه‌ی G ادامه می‌یابد (۴ دقیقه) و پس از آن، گشتاور مقدار ثابتی است. اختلاط بیشتر آمیزه تا نقطه‌ی H موجب یکنواخت شدن مذاب می‌شود. با افزودن عامل پخت گوگردی (۱ phr) پس از ۸ دقیقه به آمیزه، گشتاور دوباره افزایش می‌یابد تا به یک مقدار ثابتی برسد و این مقدار ثابت دلالت بر اتمام واکنش پخت دارد. عامل پخت موجب افزایش مقدار گشتاور نهایی آمیزه می‌شود که به دلیل تشکیل شبکه و تغییرهایی است که در سطح مولکولی به واسطه‌ی واکنش پخت رخ می‌دهد [۲۹].

ترموپلاستیکی به ترکیب لاستیکی بهبود می‌یابد [۳۲]. Fathy و همکاران [۳۳] نشان دادند که افزودن PVC به میزان ۷۰ phr به NBR موجب افزایش استحکام کششی از ۳٫۵ به ۹٫۵ MPa می‌شود و در مقادیرهای بیشتر، تقریباً ثابت است. همچنین یک روند افزایشی برای مدول الاستیک گزارش شد که به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی فیزیکی و همچنین ناحیه‌های PVC (قطعه‌های سخت) در ماتریس لاستیکی است. نتیجه‌های ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست، نشان‌دهنده‌ی یک روند افزایشی با افزودن PVC تا ۳۰ phr است که به علت بلورینه شدن ناشی از کرنش در فاز لاستیکی تا این میزان از ترموپلاستیک است و مانع تحرک زنجیر پلیمری می‌شود [۳۵]؛ اما افزایش بیشتر PVC موجب کاهش چشم‌گیر در الاستیسیته‌ی نمونه و کاهش ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست می‌شود. Asgarzadeh و همکاران [۳۶] با بررسی رفتار آمیزه‌ی PVC/NBR (با نسبت ۷۰ به ۳۰) نشان دادند که ولکانش دینامیکی موجب افزایش مدول یانگ و استحکام کششی می‌شود و در عوض ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و ضریب تورم کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش سفتی و سختی آمیزه است.

Gheno و همکاران [۳۰] با بررسی اثر ولکانش دینامیکی با عامل‌های پخت گوگردی بر استحکام کششی آمیزه‌ی PVC/NBR نشان دادند که ولکانش دینامیکی سبب افزایش استحکام کششی می‌شود. بررسی نتیجه‌های غلظت‌های مختلف فاز لاستیکی در آمیزه‌ی ولکانش‌شده نشان داد که افزایش مقدار NBR سبب بهبود استحکام کششی نمونه‌ها می‌شود؛ درحالی‌که در آمیزه‌ی ولکانش‌نشده، عکس این روند دیده شد؛ افزایش NBR سبب کاهش استحکام کششی آمیزه شده است. فرایند ولکانش دینامیکی سبب سفتی فاز NBR، افزایش مدول یانگ، کاهش ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و کاهش الاستیسیته به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی

توسط آنان، افزایش مقدار شتاب‌دهنده‌ی گوگردی سبب ایجاد سیستمی کارآمد شده که اصلی‌ترین مشخصه‌ی آن تشکیل مونوسولفید و پلی‌سولفیدهای متصل به هم در مقدار زیاد است [۳۱]. Mousa و همکاران [۳۲] با بررسی فرایندپذیری آمیزه‌های PVC/NBR، با استفاده از یک رئومتر برابندر گزارش کردند که شاخص Power Law (وابستگی برشی گرانیوی) سیستم متأثر از میزان NBR است و با افزایش غلظت NBR افزایش می‌یابد. این موضوع به دلیل اثر پلاستیک‌سازی NBR است که موجب تقویت ویژگی‌های جریان PVC می‌شود. در نتیجه با افزایش غلظت NBR، مذاب رفتار غیر نیوتنی کمتری را نشان می‌دهد. افزایش NBR سبب کاهش انرژی فعال‌سازی جریان گرانیوی (وابستگی دمایی گرانیوی) آمیزه‌ی PVC/NBR می‌شود که به دلیل افزایش دمای اختلاط و ذوب شدن نره‌ها PVC است.

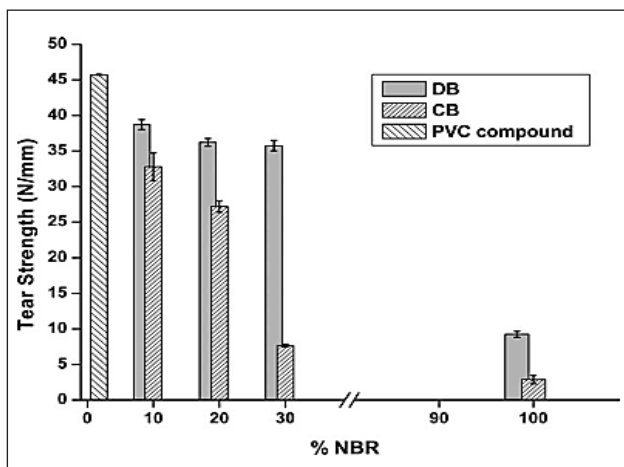


شکل ۲- تغییرهای گشتاور و دما هنگام اختلاط آمیزه‌های PVC/NBR پخت شده‌ی دینامیکی [۳۰]

ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR

عموماً پارامترهای مکانیکی آمیزه با افزودن ماتریس

از طرف دیگر فرایند ولکانش سبب بهبود استحکام پارگی، به دلیل تشکیل شبکه در زنجیرهای لاستیکی می‌شود. همچنین، پیوندهای عرضی که هنگام فرایندپذیری تشکیل می‌شود، منجر به تشکیل بخش‌های سفت‌وسخت شده که موجب افزایش چسبندگی زنجیرهای الاستومری می‌شود. این موضوع در نمونه‌ی ولکانش‌شده‌ی دارای ۳۰ درصد NBR تأیید شد که افزایش ۳۷۰ درصد را نسبت به آمیزه‌ی ولکانش‌نشده، نشان داده است. با توجه به شکل (۳)، استحکام پارگی بیشتر آمیزه‌های ولکانش‌شده به‌طور مستقیم مربوط به دانسیته‌ی پیوندهای عرضی است. اگرچه اندازه و توزیع فازهای تشکیل‌شده در حین فرایندپذیری نیز باید موردتوجه قرار گیرد. تمامی این پارامترها در رفتار مکانیکی آمیزه‌های پلیمری مؤثرند [۲۵].



شکل ۳- استحکام پارگی نمونه‌ها

(DB: آمیزه‌ی ولکانش‌شده و CD: آمیزه‌ی ولکانش‌نشده) [۲۰]

اثر گوگرد بر روی ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR Mousa و همکاران [۲۷] با مطالعه‌ی اثر غلظت گوگرد بر روی ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR (با نسبت ۷۰/۳۰ phr) دریافتند که با افزایش میزان گوگرد از

و شبکه‌های الاستومری به‌هم‌پیوسته می‌شود و در بهبود ویژگی‌های مکانیکی نمونه مؤثر است.

بر اساس جدول (۳) افزایش مقدار NBR در آمیزه‌ی ولکانش‌نشده، سبب کاهش مدول یانگ در مقایسه با PVC و آمیزه‌ی ولکانش‌شده‌ی دینامیکی می‌شود. پیوندهای عرضی منجر به افزایش مدول یانگ آمیزه‌های پخت شده به‌دلیل درجه‌ی بیشتر شبکه‌ای شدن می‌شود که به‌نوبه‌ی خود منجر به افزایش سفتی فاز لاستیکی می‌شود. در نتیجه سیستم پخت شامل مخلوطی از شتاب‌دهنده‌ها و گوگرد، سبب بهبود مقاومت مکانیکی آمیزه‌های ولکانش‌شده در مقایسه با نمونه‌های ولکانش‌نشده شد. برای نمونه آمیزه‌ی PVC/NBR دارای ۱۰ درصد فاز لاستیکی، افزایش ۲۰۵ درصد در مقدار مدول یانگ را نسبت به نمونه‌ی ولکانش‌نشده نشان داده است. همچنین افزایش مقدار NBR از استحکام پارگی آمیزه‌های ولکانش‌نشده می‌کاهد که به‌دلیل برهم‌کنش‌های کم در NBR، بدون پیوندهای عرضی و در پی آن نیروی چسبندگی کوچک میان زنجیرهای الاستومری در NBR ولکانش‌نشده است. از این‌رو، مقاومت پارگی نمونه‌ی پخت‌نشده از NBR/PVC از راه بهبود برهم‌کنش بین دو جز قابل‌کنترل است [۳۷].

جدول ۳- استحکام کششی (σ_r)، ازدیاد طول در شکست (ϵ_r) و مدول

یانگ PVC آمیزه، NBR و آمیزه‌ی PVC/NBR [۲۰]

Sample	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PVC Compound	15.2 ± 0.2	411.6 ± 11.6	1.05 ± 0.2
NBR (un-vulcanized)	0.4 ± 0.1	605.8 ± 24.3	1.4 ± 0.1
NBR (vulcanized)	3.1 ± 0.3	200.9 ± 9.5	2.1 ± 0.1
un-vulcanized Blend 10	10.7 ± 0.4	406.3 ± 1.7	6.9 ± 0.2
vulcanized Blend 10	13.3 ± 0.3	287.8 ± 9.1	7.7 ± 0.1
un-vulcanized Blend 20	7.6 ± 0.1	595.4 ± 11.8	1.6 ± 0.1
vulcanized Blend 20	13.8 ± 0.2	408.5 ± 6.1	5.1 ± 0.1
un-vulcanized Blend 30	7.7 ± 0.2	347.3 ± 4.9	4.5 ± 0.1
vulcanized Blend 30	14.8 ± 0.2	348.1 ± 6.1	6.3 ± 0.1

عکس دیده شد؛ قرارگیری طولانی مدت در معرض دما موجب درجه‌ای از شکنندگی می‌شود که به نوعی تخریب در ساختار درون مولکولی آمیزه نسبت داده می‌شود [۲۸].

نثر سازگارکننده‌ی گلیسیدیل متاکریلات (-Glycidyl Methacrylate) بر روی ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR
 Supri و Ismail [۳۹] با مطالعه‌ی ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های PVC/NBR و GMA/PVC/NBR (گلیسیدیل متاکریلات) نشان دادند که در نبود GMA، با افزایش درصد لاستیک از ۲۰ درصد wt به ۸۰ درصد wt تنش بیشینه، تنش در ۱۰۰ درصد ازدیاد طول، سختی و شکنندگی کاهش می‌یابد، زیرا آمیزه صلب می‌شود؛ در عوض ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست افزایش می‌یابد. نتیجه‌ها برای آمیزه‌های دارای GMA (۴ درصد wt) برعکس گزارش شده است که به دلیل افزایش دانسیته‌ی پیوندهای عرضی در طی فرایند ولکانش دینامیکی و افزایش چسبندگی بین سطحی میان فازهای PVC-GMA-NBR توجیه می‌شود. نتیجه‌های تورم در تولوئن به مدت ۴۶ ساعت نشان داد که با افزایش NBR ضریب تورم کاهش می‌یابد که در تأیید پیوندهای عرضی ایجاد شده در نمونه است. روند نتیجه‌ها برای فرمولاسیون ۲۰/۸۰ و ۸۰/۲۰ در جدول (۵) نشان داده شده است.

phr ۰ (بدون عامل پخت) به ۱ phr بر میزان سفتی، استحکام، سختی و چقرمگی آمیزه‌ها افزوده و در پی آن ضریب تورم کاهش می‌یابد که به دلیل افزایش ساختار شبکه‌ای ناشی از فرایند پخت آمیزه‌ها گزارش شده است. Patel و Coran [۲۸] نیز به نتیجه‌های مشابهی برای آمیزه‌ی الاستومر گرمانرم پلی (وینیل کلرید)/کائوچوی طبیعی اپوکسی‌دار دست یافتند. افزایش عامل پخت و در پی آن افزایش درجه‌ی پخت موجب افزایش مقاومت مواد در برابر تغییر شکل خارجی و در نهایت موجب افزایش استحکام و سفتی در آمیزه الاستومری گرمانرم می‌شود.

پژوهش‌گران هم‌چنین به روند مشابهی برای نمونه‌های با زمان‌مندی (۷ روز در دمای ۸۰ °C) دست یافتند. بر اساس جدول (۴)، مقایسه‌ی نتیجه‌های نمونه‌های با زمان‌مندی و بدون زمان‌مندی نشان می‌دهد که پارامترهای مکانیکی مورد مطالعه برای نمونه‌های با زمان‌مندی بیشتر است که به دلیل تغییرهای میکروساختاری ناشی از نگه‌داری در دمای بالاتر گزارش شده است. صرف‌نظر از تأثیر عامل پخت، مقدار ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست برای آمیزه‌ی با زمان‌مندی بیشتر از آمیزه‌ی بدون زمان‌مندی است. در حالت کلی، افزایش استحکام کششی ناشی از افزایش درجه‌ی پخت به دلیل شکل‌پذیری نمونه‌هاست، اما در این پژوهش حالت

جدول ۴- مقادیر ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی PVC/NBR در دو حالت با زمان‌مندی و بدون زمان‌مندی [۲۷]

S (phr)	Tensile Strength (MPa)		Modulus at 100% Elongation (MPa)		Elongation at Break (%)		Tear Strength (kNmm ⁻¹)		Hardness (IRHD)		Swelling Index	
	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی	بدون زمان‌مندی	با زمان‌مندی
۰	۶۸۴	۶۸۳	۲۲۸	۲۷۰	۲۸۰	۳۴۰	۵۸۰	۶۱۸	۵۸	۵۹	۱٫۶۵	۱٫۴۵
۰٫۲	۶۹۰	۷۲۰	۲۳۰	۲۸۰	۲۸۲	۳۴۲	۵۹۰	۶۴۰	۵۹	۶۰	۱٫۵۵	۱٫۴۳
۰٫۴	۷۰۵	۷۴۰	۲۳۴	۲۹۰	۲۸۵	۳۴۵	۶۰۰	۶۶۵	۶۰	۶۱	۱٫۵۲	۱٫۳۸
۰٫۶	۷۲۰	۷۸۰	۲۴۴	۲۹۴	۲۹۰	۳۶۰	۶۰۵	۶۶۷	۶۱	۶۲٫۴۷	۱٫۵۰	۱٫۳۶
۰٫۸	۷۳۰	۸۵۰	۲۵۵	۲۹۶	۳۲۰	۴۱۰	۶۱۰	۶۶۸	۶۲	۶۳٫۷۰	۱٫۴۴	۱٫۳۵
۱	۷۳۵	۹۲۰	۲۶۵	۲۹۸	۳۴۰	۴۴۰	۶۱۲	۶۷۰	۶۳	۶۵	۱٫۴۳	۱٫۳۴

جدول ۵- مقدارهای ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های PVC/NBR و PVC/NBR + GMA [۳۹]

Blend	PVC/NBR		PVC/NBR + GMA	
	۲۰:۸۰	۸۰:۲۰	۲۰:۸۰	۸۰:۲۰
Maximum Stress (MPa)	۰٫۵	۳٫۳	۱	۴٫۳
Elongation at Break (%)	۶۱۰	۲۲۰	۲۶۰	۳۱۰
Stress at 100% Elongation (MPa)	۰٫۲۵	۱٫۵۵	۰٫۵	۲٫۵
Swelling Index	۵٫۱۲ ± ۰٫۱۴	۱٫۷ ± ۰٫۰۵	۳٫۳۰ ± ۰٫۰۹	۱٫۵۸ ± ۰٫۰۱

پایداری حرارتی آمیزه‌ی PVC/NBR

با آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) تغییرهای وزن برحسب دما مورد مطالعه قرار می‌گیرد. در این مطالعه با افزایش دما، اُفت وزنی و تخریب در نمونه رخ می‌دهد و میزان اُفت وزنی بررسی می‌شود. این آزمون اطلاعات ارزشمندی درباره‌ی ویژگی‌های فیزیکی و حرارتی نمونه ارائه می‌دهد. Supri و Ismail [۳۹] گزارش دادند که تخریب آمیزه‌ی دوتایی PVC/NBR با نرخ ۱۰ °C/min در اتمسفر N₂ در دمای ۲۲۰ °C آغاز می‌شود و تا دمای ۵۹۰ °C ادامه دارد. بر اساس جدول (۶)، میزان اُفت وزنی آمیزه، پس از افزودن یک عامل سازگار کننده مانند گلیسیدیل متاکریلات (GMA)، به‌مراتب کمتر از آمیزه‌ی دوتایی‌ست که نشان‌دهنده‌ی ولکانش دینامیکی با GMA بوده که سبب افزایش پایداری حرارتی آمیزه‌ی PVC/NBR می‌شود.

Patel و همکاران [۴۰] نشان دادند که در کامپوزیت‌های PVC/NBR دارای الیاف شیشه، افزایش میزان NBR در ماتریس PVC سبب افزایش پایداری حرارتی کامپوزیت‌ها می‌شود.

به‌طور مشابه Fathy و همکاران [۳۴] نشان دادند افزودن ۵۰ درصد NBR به PVC موجب تقویت پایداری حرارتی آمیزه و افزایش دمای شروع تخریب از ۲۱۸ به ۲۴۳ °C می‌شود که تأکیدی بر نقش NBR در ساخت اسکلت آمیزه است. NBR به‌عنوان یک عایق، مانند مانعی در برابر انتقال جرم ناشی از انتشار هیدروژن کلرید (HCl) عمل می‌کند و موجب تخریب آهسته‌تر PVC می‌شود. Xie و همکاران [۴۱] به بررسی اثر نانو رُس بر پایداری حرارتی آمیزه PVC/NBR پرداختند. لایه‌های نانو رُس رفتار ممانعتی بسیار خوبی نشان می‌دهند که می‌تواند سبب بهبود ویژگی‌های حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ نانو رس شود. از طرف دیگر، کاتیون‌های آلکیل آمونیوم در نانو رُس اصلاح‌شده با ترکیب‌های آلی آمینی می‌توانند به‌علت واکنش کاهش هافمن متحمل تخریب شوند و فرآورده‌های این واکنش سبب ایجاد رفتار کاتالیزوری می‌شود که تخریب ماتریس پلیمری را در پی دارد [۴۲]. همچنین نانو رُس خود نیز با ایجاد یک رفتار کاتالیزوری، سبب تخریب ماتریس پلیمری می‌شود [۴۳ و ۴۴].

جدول ۶- افت وزنی کل و افت وزنی آمیزه‌های PVC/NBR و PVC/NBR + GMA پخت‌شده‌ی دینامیکی به‌دست آمده از آزمون TGA [۳۹]

Blend Composition (wt %)	Total Weight Loss (%)		Weight Loss (%)					
			۳۰۰ °C		۴۰۰ °C		۵۰۰ °C	
	PVCr/NBR	Vulcanized PVCr/NBR+GMA	PVCr/NBR	Vulcanized PVCr/NBR+GMA	PVCr/NBR	Vulcanized PVCr/NBR+GMA	PVCr/NBR	Vulcanized PVCr/NBR+GMA
۸۰:۲۰	۷۱٫۹۵	۶۶٫۸۳	۲۰٫۹۴	۲۶٫۹۲	۴۶٫۶۷	۴۵٫۰۱	۶۷٫۱۱	۶۳٫۴۶
۵۰:۵۰	۷۸٫۵۷	۶۳٫۳۲	۱۱٫۱۹	۱۹٫۸۷	۳۲٫۰۱	۳۱٫۰۳	۷۴٫۴۶	۶۶٫۲۶
۲۰:۸۰	۸۵٫۸۰	۷۰٫۷۸	۴٫۵۹	۱۷٫۳۶	۱۶٫۵۵	۲۸٫۳۴	۸۱٫۰۴	۶۸٫۵۴

پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های نانو رُس/PVC/NBR دارد. از یک طرف، رفتار ممانعتی نانو رُس سبب بهبود پایداری حرارتی و از طرف دیگر رفتار کاتالیزوری در تخریب ماتریس پلیمری منجر به کاهش پایداری حرارتی آمیزه‌های دارای نانو رُس می‌شود. زمانی که کسر وزنی کوچکی از نانو رُس به آمیزه افزوده می‌شود، لایه‌های نانو رُس به خوبی در ماتریس پلیمری توزیع شده و رفتار ممانعتی غالب است؛ اما هر چه مقدار نانو رُس بیشتر شود، اثر کاتالیزوری نانو رُس غالب است و در نتیجه پایداری حرارتی کاهش می‌یابد [۸].

جدول ۷- دمای افت وزنی NBR خالص و نانوکامپوزیت‌های دارای نانو

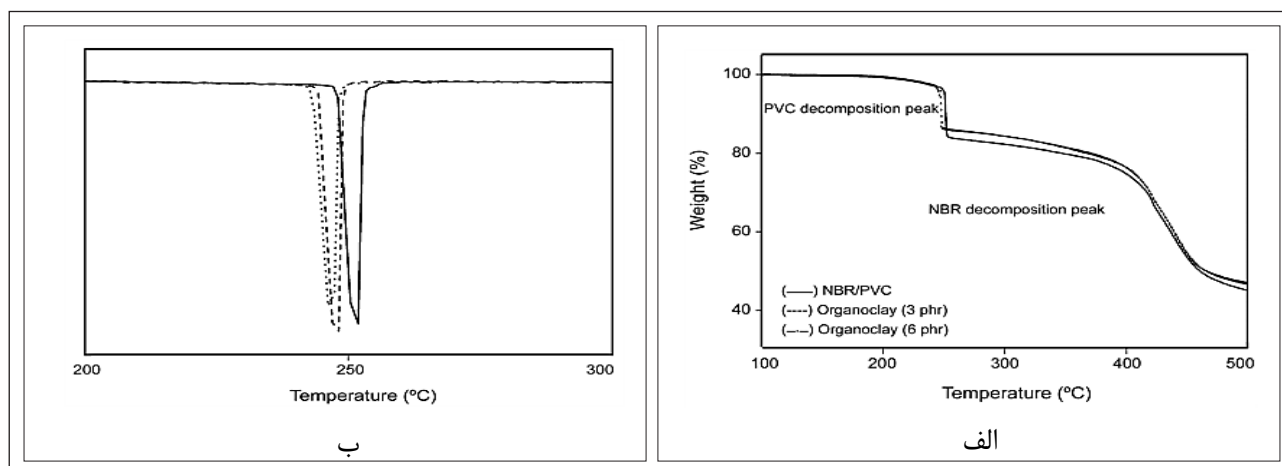
رُس آلی [۸]

Blends	T _{i-5 wt%} (°C)	T _{i-10 wt%} (°C)	T _{Max} (°C)
NBR/PVC	۲۵۰	۲۵۱	۲۵۱
NBR/PVC/OMMT 3 phr	۲۴۷	۲۴۷	۲۴۸
NBR/PVC/OMMT 6 phr	۲۴۶	۲۴۷	۲۴۷

مورفولوژی (ریخت‌شناسی) آمیزه‌ی PVC/NBR

تصویرهای سطح آمیزه‌های PVC/NBR ولکانش نشده دارای مقدارهای مختلف از NBR در شکل (۵- الف) نشان داده شده

این رفتار تخریبی می‌تواند موجب کاهش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت‌های پلیمر/نانو رُس شود. منحنی آنالیز TGA (الف) و منحنی مشتق نتیجه‌های TGA (ب) به منظور تعیین پیک تخریب دمایی (T_{Max}) نمونه‌ی PVC/NBR و آمیزه‌های PVC/NBR، دارای ۳ phr و ۶ phr نانو رُس آلی در شکل (۴) نشان داده شده است. دمایی که میزان افت وزنی نمونه برابر با ۵ و ۱۰ درصد wt باشد، به عنوان دمای پایداری حرارتی اولیه (T_i) گزارش می‌شود که در جدول (۷) نشان داده شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که Ti نانوکامپوزیت‌های نانو رُس نسبت به آمیزه‌ی دوتایی، اندکی کوچکتر است که به دلیل واکنش کاهش هافمن و تخریب ماتریس پلیمری توسط نانو رُس گزارش شده است. تخریب NBR در محدوده‌ی دمایی ۲۵۰ تا ۴۵۰ °C رخ می‌دهد. دمای شروع تخریب لاستیک، نانوکامپوزیت دارای ۳ phr نانو رُس آلی و نانوکامپوزیت دارای ۶ phr نانو رُس آلی به ترتیب برابر ۳۸۰، ۳۹۷ و ۴۰۳ °C است. هر چه میزان نانو رُس در نمونه بیشتر باشد، میکرو ساختار بین لایه‌ی بیشتر می‌شود، در نتیجه پیوستگی قوی‌تری میان لاستیک و نانو رُس به وجود می‌آید که نیازمند انرژی بیشتری برای تخریب است و مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت بیشتر می‌شود. به طور خلاصه، نانو رُس یک عملکرد دوگانه‌ی متضاد در



شکل ۴- (الف) منحنی TGA آمیزه‌ی PVC/NBR و آمیزه‌های PVC/NBR دارای ۳ و ۶ phr نانو رُس آلی و (ب) مشتق منحنی TGA [۸]

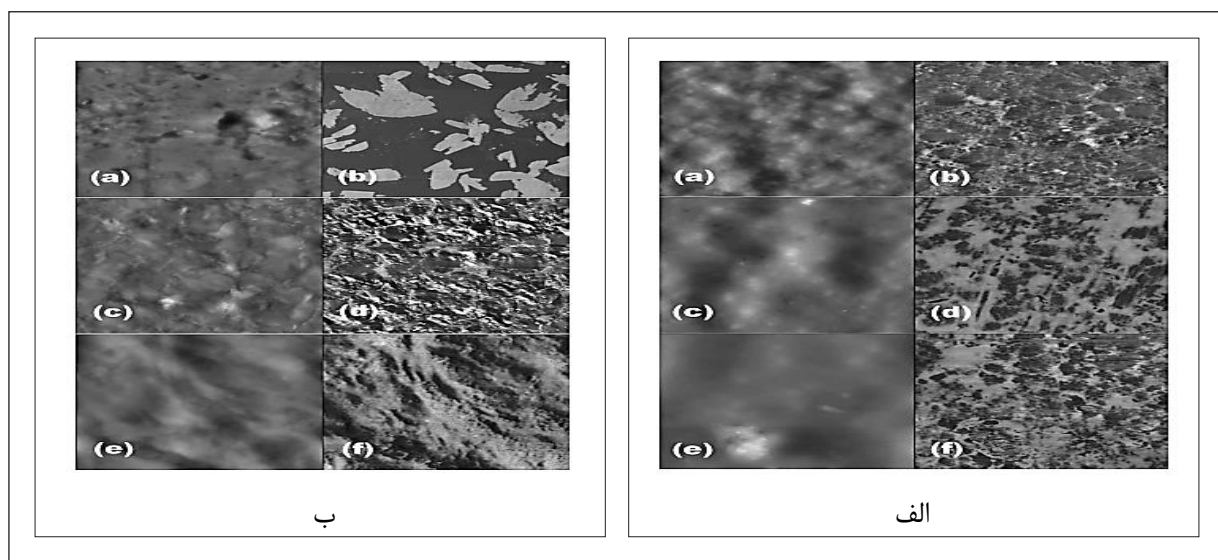
PVC/NBR ولکانش نشده و PVC/NBR ولکانش شدهی دینامیکی با ترکیب گلیسیدیل متاکریلات (GMA) نشان دادند که افزایش مقدار NBR موجب تشکیل حفره‌های بزرگ در سطح شده که به دلیل جدا شدن NBR از آمیزه و تضعیف فصل مشترک میان NBR و PVC است. در ترکیب درصد یکسان، آمیزه‌ی ولکانش شده مقاومت بیشتری را در برابر جدایش NBR نشان می‌دهد که به دلیل تشکیل پیوندهای عرضی در فاز NBR و برهم‌کنش بهتر میان PVC و NBR است. سازگاری بیشتر بین لاستیک و پلاستیک در حضور عامل متاکریلاتی، موجب افزایش دمای Tg آمیزه نیز می‌شود.

نتیجه‌گیری

آمیزه‌های PVC/NBR مخلوط‌های فیزیکی امتزاج‌پذیری هستند که از اهمیت اقتصادی مطلوبی برخوردارند. در الاستومرهای ترموپلاستیکی، ولکانش دینامیکی با ایجاد پیوندهای عرضی، تشکیل ساختار شبکه‌ای و افزایش سفتی فاز الاستومری

است. ناحیه‌های برجسته در شکل (۵) مربوط به فاز NBR و بخش‌های تیره مربوط به فاز با الاستیسیتی کمتر یعنی PVC است. با افزایش مقدار NBR در آمیزه‌ی ولکانش نشده، ائتلاف قطره‌ها رخ می‌دهد و اندازه‌ی ذره‌ها بزرگتر می‌شود. با اعمال فرایند ولکانش دینامیکی سفتی فاز الاستومری بیشتر و موجب تفاوت مورفولوژی (ریخت‌شناسی) می‌شود که در شکل (۵-ب) نشان داده شده است.

تصویرهای فازی آمیزه‌ی ولکانش شدهی دینامیکی، نشان‌دهنده‌ی توزیع خوب ذره‌های الاستومری در ماتریس PVC است. تشکیل پیوندهای عرضی هنگام فرایند ولکانش، سبب کوچکتر شدن اندازه‌ی ذره‌های فاز NBR می‌شود که به دلیل اصطکاک بیشتر میان ذره‌ها و شکسته شدن ذره‌های الاستومری است. افزایش مقدار NBR در سیستم ولکانش شده منجر به درجه‌ی پخت بیشتر و در نتیجه افزایش دانسیته‌ی پیوندهای عرضی می‌شود [۳۰]. Ismail و Supri [۳۹] با مقایسه‌ی مورفولوژی دو سیستم



شکل ۵- تصویرهای AFM ($10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$) در مد ضربه‌ای (الف) آمیزه‌ی ولکانش نشده و (ب) ولکانش شده: (a) تصویر توپوگرافی؛ (b) تغییر فاز آمیزه‌ی دارای ۱۰ درصد NBR؛ (c) تصویر توپوگرافی؛ (d) تغییر فاز آمیزه‌ی دارای ۲۰ درصد NBR؛ (e) تصویر توپوگرافی و (f) تغییر فاز آمیزه‌ی دارای ۳۰ درصد NBR [۳۰]

سبب مقاومت مواد در برابر تغییر شکل خارجی، بهبود ویژگی‌های مکانیکی و حرارتی آمیزه‌ها می‌شود. همچنین افزایش مقدار NBR، سبب افزایش استحکام مکانیکی در آمیزه‌های ولکانش شده می‌شود. درحالی‌که عکس این روند برای آمیزه‌های ولکانش نشده گزارش شد. استفاده از عامل‌های سازگارکننده و پُرکننده، استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه‌ی شکست و پایداری حرارتی آمیزه را افزایش می‌دهد؛ اما در غلظت‌های زیاد از پُرکننده، اُفت مقاومت حرارتی گزارش شد که ناشی از توزیع ضعیف تقویت‌کننده در سیستم و تمایل ذرها به کلوخه‌ای شدن است. مطالعه‌ی تصویرهای فازی آمیزه نشان می‌دهد که فرایند ولکانش و افزایش دانسیته‌ی پیوندهای عرضی سبب افزایش درجه‌ی پخت و کوچک‌تر شدن اندازه‌ی ذره‌های فاز الاستومری و در نهایت تقویت ویژگی‌های مکانیکی آمیزه می‌شود *IRM*

مراجع

- Oravec, J., Oishi, Y., Hirahara, H., and Mori, K., (1993) Crosslinking of PVC and NBR Blends, *Polymer International*, 32, 303- 308.
- E Silva, F. F., Aquino, K.A., and Araugo, E.S., (2008) Effect of gamma irradiation on poly (vinyl chloride/ polystyrene blends: Investigation of radio lytic stabilization and miscibility of the mixture, *Polym Degrad Stabil*, 93, 2199- 2203.
- Song, L., Ren, L., Zhang, M. Y., Sun, S. L., Gao, G. H., Gui, Y., Zhang, L. X. and Zhang, H. X., (2013) Effect of Entanglement Density on Mechanical Properties and Deformation Behavior of Rubber-Modified PVC/A- MSAN Blends, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 12567- 12573.
- Skowronski, T., Rabek, J. F., and Ranby B., (1984) Photo degradation of Some Poly (Viny1 Chloride) (PVC) Blends: PVC/ Ethylene- Vinyl Acetate (EVA) Copolymers and PVC/Butadiene-Acrylonitrile (NBR) Copolymers, *polymer engineering and science*, 24(4), 278- 286.
- Ahmed, K., (2015) An investigation on chloroprene- compatibilized acrylonitrile butadiene rubber/high density polyethylene blends., *J. Adv. Research*, 6, 811- 817.
- Esmizadeh, E., Naderi, G., Ghoreishy, MHR., and Bakhshandeh, GR., (2011) Optimal parameter design by Taguchi method for mechanical properties of NBR/PVC nanocomposites, *Iran Polym J*, 20, 587-596.
- Shokri, AA., Bakhshandeh, GR., Darestani Farahani, T., (2006) 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.
- Li, H., Wang, L., Song, G., Gu, Zh., Li, P., Zhang, Ch., and Gao, L., (2010) Study of NBR/PVC/OMMT nanocomposites prepared by mechanical blending, *Iran Polym J*, 19 (1), 39- 46.
- 9-- Hassan, M. M., Aly, R.O., El ghandour, A.H., and Abdelnaby, H. A., (2012) Effect of gamma irradiation on some properties of reclaimed rubber/ nitrile-butadiene rubber blend and its swelling in motor and brake oils, *J. Elast. Plast.*, 45(1), 77- 94.
- Holden, G., Kricheldorf, H. R. and Quirk, R., (2004) *Thermoplastic Elastomers*, 3rd Edition, Hanser Publishers, Munich.
- Hafezi, M., Nouri Khorasani, S., and Ziaei, SF., (2006) Application of Taguchi method in determining optimum level of curing system of NBR/PVC blend. *J Appl Polym Sci*, 102, 5358- 5362.
- Ishiaku, US., Lim, FS., and Mohd, ZA., (1999) 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.
13. M, K. H., Cho, W. J., Ha, C. S. J., (1996) Properties of Dynamically Vulcanized EPDM and LLDPE Blends, *Appl. Polym. Sci.*, 59 (3), 407- 414.
 14. Hailong, J., Guangtao, G., Zhang, Y., Zhang, Y., Sun, K., and Fan, Y., (2002) Improved properties of polystyrene-modified asphalt through dynamic vulcanization, *Polymer Testing*, 21, 633- 640.
 15. Ghosh, P., Bibha, G., and Achintya S. K. C., (1996) Thermal and oxidative degradation of PE- EPDM blends vulcanized differently using sulfur accelerator system, *Eur Polym. J.*, 32 (8), 1015- 1021.
 16. Wang, Z., Zhang, X., and Zhang, Y., (2002) Impact properties of dynamically vulcanized nylon/styrene- acrylonitrile copolymer/nitrile rubber blends, *Polym. Test*, 21(5), 577- 582.
 17. Mousa, A, Ishiaku, U.S., and Mohd Ishak, Z. A., (1998) Oil resistance studies of dynamically vulcanized poly (vinyl chloride)/epoxidized natural rubber thermoplastic elastomer, *J. Appl. Sci.*, 69 (7), 1357- 1366.
 18. Barashkov, O. K., and Barshtein, R. S., (1988) Reversed gas chromatography of polymeric systems. Review, *Polym. Sci. US SR.*, 30 (4), 680- 698.
 19. Paul, D. R., and Newman, S., (1978) *Polymer Blends*, Academic Press, Volume 1 New York, ISBN-13: 978-0125468015, ISBN-10: 0125468016.
 20. Braun, J. M., and Guillet, J. E., (1976) Study of polymers by inverse gas chromatography, *Adv. Polym. Sci.*, 21, 107- 145.
 21. Smidsrod, O., and Guillet, J. E., (1969) Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 2 (3), 272- 277.
 22. Deshpande, D. D., Patterson, D., Schreiber, H. P., and Su, C. S., (1974) Thermodynamic Interactions in Polymer Systems by Gas- Liquid Chromatography. IV. Interactions between Components in a Mixed Stationary Phase Macromolecules, 7 (4), 530- 533.
 23. Sen, A. K., and Mukherjee, G. S., (1993) Studies on the thermodynamic compatibility of blends of poly(vinyl chloride) and nitrile rubber, *Polymer*, 34 (11), 2386- 2391.
 24. Zeman, L., and Patterson, D., (1972) Effect of the Solvent on Polymer Incompatibility in Solution, *Macromolecules*, 5 (4), 513- 516.
 25. Coleman, M. M., Serman, C. J., Bhagwagar, D. E., and Painter, P. C., (1990) A practical guide to polymer miscibility *Polymer*, 31 (7), 1187-1203.
 26. Moghri, M., Zanjanijam A.R., Seifi, L., and Ramezani, M., (2017) An Investigation on Rheological Behavior of the PVC/NBR/ Nanoclay Nanocomposites by Torque Rheometry: The Effects of Formulation Variables Using Response Surface Approach, *J Inorg Organomet Polym*, 27(Supplement 1), 264- 273.
 27. Mousa, A., Ishiaku, U.S., and Mohd Ishak, Z.A., (2003) Rheological and mechanical properties of dynamically cured poly (vinyl chloride)/nitrile butadiene rubber thermoplastic elastomers, *Polym Int*, 52 (1), 120- 125.
 28. Coran, A.Y., and Patel, R., (1980) Rubber-thermoplastic compositions. Part I. EPDM-Polypropylene thermoplastic vulcanizates, *Rubber Chem Technol.*, 53(1), 141- 150.
 29. Mousa, A., Ishiaku, U.S., and Mohd Ishak, Z.A., (1997) Dynamic vulcanization of poly (vinyl chloride)- epoxidised natural rubber thermoplastic elastomers. Part 1- Mixing Rheology *Plast Rubb Composites, Process Applications*, 26 (8), 331- 335.
 30. Gheno, S. M., Passador, F. R. and Pessan, L. A. Investigation of the Phase Morphology of Dynamically Vulcanized PVC/NBR Blends Using Atomic Force Microscopy *Journal of Applied Polymer Science*, 117 (2010) 3211- 3219.

31. Oliveira, M., Soares, B. G., (2002) The use of mercapto-modified EVA as compatibilizing agent for NBR/EPDM blends, *Polimeros.*, 12 (4), <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282002000400014>.
32. Mousa, A., (2004) Studies on Rheological Behaviour of Thermoplastic Elastomer Derived from PVC and NBR Using Torque Rheometry, *Iran. Polym. J.*, 13 (6), 455- 461.
33. Abu- Abdeen, M., and Elamer, I., (2010) Mechanical and swelling properties of thermoplastic elastomer blends., *Mat. Des.*, 31, 808- 815.
34. Fathy, E. S., Elnaggar, Mona Y., Hassan Medhat, M., (2018) Thermo-mechanical Properties of Polyvinyl Chloride/vulcanized Nitrile Butadiene Rubber Blends Cured by Gamma Irradiation, *Egypt. J. Rad. Sci. Applic.*, 31 (1), 1- 11.
35. Khalid, M., Ismail, F. A., Ratnam, T.C., Faridah, Y., Rashmi, W., and Alkhatib, F. M., (2010) Effect of radiation dose on the properties of natural rubber nanocomposite, *Rad. Phys. Chem.* 79, 1279-1285.
36. Asgarzadeh, Z., Naderi, G., (2018) Morphology and Properties of Unvulcanized and Vulcanized PVC/NBR Blend Reinforced by Graphene Nanoplatelets, *Intern. Polymer Processing*, XXXIII (4), 497- 505.
37. Wang, Q., Zhang, X., Liu, S., Gui, H., Lai, J., Liu, Y., Gao, J., Huang, F., Song, Z., Tan, B. H., Qiao, J., (2005) Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance *Polymer*, 46 (24), 10614-10617.
38. Mousa, A., Ishiaku, US., and Mohd Ishak, ZA., (1999) Dynamic Vulcanization Studies of PVC/ENR Thermoplastic Elastomers, Part 2: Thermo-oxidative Ageing, *Plast Rubb Composites*, 28 (6), 288- 295.
39. Supri, and Ismail, H., (2006) Effects of dynamic vulcanization and glycidyl methacrylate on properties of recycled poly (Vinyl chloride)/acrylonitrile butadiene rubber blends, *Polymer Testing*, 25, 318- 326.
40. Patel, R. H., Kachhia, P. H., Patel, S. N., Rathod, S. T. S. T., and Valand, J. K., (2018) Studies on fabrication of glass fiber reinforced composites using polymer blends, *AIP Conference Proceedings*, 1953, 090027; doi: 10.1063/1.5032874
41. Xie, W., Gao, Z., Pan, WP., Hunter, D., Singh, A., and Vaia, R., (2001) Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite, *Chem Mater*, 13, 2979- 2990.
42. Qin, H., Zhang, Z., Feng, M., Gong, F., Zhang, S., and Yang, M., (2004) The influence of interlayer cations on the photo-oxidative degradation of polyethylene/ montmorillonite composites, *J Polymer Sci Part B: Polymer Phys*, 42, 3006- 3012.
43. Qin, H., Zhang, S., Zhao, C., Feng, M., Yang, M., Shu, Z., and Yang, S., (2004) Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites, *Polymer Degrade Stab*, 85, 807- 813.
44. Zanetti, M., Camino, G., Reichert, P., Mu lhaupt, R., (2001) Thermal behavior of poly (propylene) layered silicate nanocomposites, *Macromol Rapid Commun*, 22, 176- 180.

PVC/NBR Thermoplastic Elastomer Blends: Introduction and Study of Effective Parameters on Enhancement of Mechanical Properties and Thermal Stability

M. Jafari*

MSc, Department of Nanotechnology, Research Assistant, Fars University of Jihad, Shiraz, Iran

*Corresponding author Email: m.jafari@acecr.ac.ir

Received: July 2018, Revised: November 2018, Accepted: December 2018

Abstract: Modification of the polymers through blending has an important role in formulating of the products final properties. Blending of nitrile rubbers (NBR) with poly vinyl chloride (PVC) introduces vinyl based thermoplastic elastomers that are used in a wide range of the industrial application. Addition of the thermoplastic matrix to NBR leads to improvement of the mechanical parameters of the sample, such that, the tensile strength with addition of 70 phr PVC to NBR increases from 3.5 to 9.5 MPa. Dynamic vulcanization is one the effective factor on enhancement of mechanical parameters of PVC/NBR blend. Comparison of two blends containing 10% rubber phase shows that dynamic vulcanization leads to an increase of 205% in the Young's modulus and increase of tensile strength from 7.7 to 14.8 MPa and for blends with 30% NBR, leads to a 370% increase in tear strength. In addition to, aging of the blends enhances the tensile and tear strength, modulus and hardness that are related to microstructure changes due to keeping in higher temperature. Also, compatibilizing agents with creation of interfacial adhesion between two phases have an effective role on the mechanical properties and reduction of blends weight loss. Addition of 4% Glycidyl Methacrylate to the blend containing 20% PVC leads to reduction of 5% in the total weight loss. Furthermore, increment of NBR also leads to increase of thermal stability of blend. Study of blend morphology shows that with the increase of NBR amount of the unvulcanized system, particles coalescence is occurred and particle size would be larger. In contrast, increase of NBR amount in the vulcanized system leads to more curing degree and reduction of NBR particles size. Phase morphology with smaller particles size results in the improvement of mechanical properties.

Keywords: :PVC/NBR, Dynamic Vulcanization, Acrylonitrile Butadiene, Mechanical Property, Thermoplastic Elastomer.