

سازگاری آمیزه‌های پلی استال - لاستیک NBR: نقش سازگارکننده و وولکانش دینامیکی

On the Compatibilization and Dynamic Vulcanization of POM/NBR Blends

مهرداد مرتضایی^{1*}، دکتر محمد حسین نوید فامیلی¹، دکتر محمود محراب زاده²

۱- دانشگاه تربیت مدرس، بخش مهندسی شیمی، گروه پلیمر، ۴- پژوهشگاه پلیمر ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۱/۹/۲۹، پذیرش: ۱۳۹۲/۴/۸

چکیده

آمیزه‌های پلیمری بر پایه پلی استال و لاستیک نتریل به روش اختلاط مذاب تهیه شده است. تغییر پارامترهای اختلاط نظیر دما، زمان و سرعت اختلاط، محدوده تغییرات خواص آمیزه را مشخص می‌کند و با ارزیابی خواص مکانیکی در محدوده شرایط آزمایش، پارامترهای اختلاط بهینه می‌شوند. مطالعات شکل‌شناسی، ساختار دوفازی آمیزه را آشکار می‌کند. در این پژوهش، اثر سازگارکننده و وولکانش دینامیکی بر بهبود ساختار و خواص مکانیکی آمیزه بررسی می‌شود. برای جلوگیری از جدایی فازها از سازگارکننده تجاری مالئیک‌انیدرید استفاده می‌شود و دی‌کومیل پروکسید هم برای وولکانش دینامیکی لاستیک نتریل در آمیزه بکار می‌رود. نتایج آزمایشها نشان می‌دهد که استحکام کششی سیستم سازگار شده افزایش می‌یابد و وولکانش دینامیکی مدول کششی و برگشت پذیری لاستیک آمیزه‌ها را بهبود می‌دهد، اما باعث کاهش درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: پلی استال، لاستیک نتریل، مالئیک‌انیدرید، وولکانش دینامیکی، سازگارکننده

Key Words: polyacetal, Nitrile Rubber, maleic Anhydride, dynamic vulcanization, compatibilizer

مقدمه

یکی از روشهای ساخت مواد جدید با استفاده از پلیمرهای موجود آمیزه کاری است که با تلفیق خواص دو پلیمر، خواص جالب توجه و مفیدی حاصل می‌شود. اما، اکثر پلیمرها از نظر ترمودینامیکی امتزاج ناپذیرند و باید به روشهای مختلف همچون استفاده از سازگارکننده، پیوند دادن درشت مولکولها با وولکانش دینامیکی بین فازها سازگاری نسبی ایجاد شود. در صورت استفاده از سازگارکننده، مولکولهای آن در سطح مشترک فازها قرار می‌گیرند و مانند امولسیون کننده تنش سطحی را کاهش می‌دهند. به علاوه، ممکن است در هم نفوذ کردن و گره خوردن

* مسئول مکاتبات، ایمیل: M-Mortezaei@hotmail.com

زنجیرها یا بلورها باعث سازگاری دو فاز شود [۱]. علاوه بر این، عوامل وولکانش دینامیکی نیز می‌تواند با گیرانداختن زنجیرهای پلاستیک درگره‌های حاصل از وولکانش لاستیک باعث توزیع بهتر فازها شود [۲]. وولکانش دینامیکی باعث تقویت خاصیت برگشت پذیری لاستیک و مدول کششی می‌شود و میزان خزش آمیزه را کاهش می‌دهد [۳،۴].

در صورتی که مقدار لاستیک در آمیزه زیاد باشد، محصول بک الاستومر گرمانرم خواهد بود که از نظر خواص فیزیکی کاربردی شبیه به الاستومرها و از نظر خواص فرایندی مشابه با گرمانرمهاست [۵].

۶۵۰۰ برای تهیه آمیزه بکار گرفته شده است. برای اندازه‌گیری خواص کششی آمیزه از دستگاه خودکار کشش ساخت شرکت رولیک آلمان طبق استاندارد ASTM D ۶۳۸ استفاده شد و برای سنجش مقاومت پایشی، دستگاه اندازه‌گیری میزان سایش ساخت شرکت رولیک براساس استاندارد DIN ۳۵۵۱۶ بکار گرفته شد.

روش آمیزه‌سازی

در مرحله اول پلی استال و لاستیک نیتریل با نسبت‌های مختلف ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۸۰، ۹۰ و ۹۵ درصد POM، به روش اختلاط مذاب در مخلوط‌کن داخلی برابندر دردمای ۱۹۰°C و سرعت اختلاط ۶۰ rpm آمیزه‌کاری شدند. بدین منظور بعد از اینکه پلی استال به مدت ۲ دقیقه در برابندر ذوب شد، لاستیک نیتریل به آن افزوده شد و به مدت ۶ دقیقه دیگر اختلاط ادامه یافت تا گشتاور ثابت شود (نمونه‌های PN۸۰، PN۷۰، PN۶۰، PN۵۰، PN۲۰، PN۱۰، PN۵).

برای سازگاری بیشتر در مرحله بعد، پس از ذوب پلی استال مقدار ۲ phr مالئیک انیدرید و ۰/۱ phr دی‌کومیل پروکسید (DCP) و در نهایت لاستیک نیتریل به مجموعه افزوده شد (نمونه‌های e-PN۶۰، e-PN۷۰، e-PN۸۰).

وولکانش دینامیکی آمیزه به کمک DCP انجام شد. بدین منظور پس از ثابت شدن گشتاور و اختلاط کامل آمیزه معمولی، به آن ۰/۱ phr دی‌کومیل پروکسید اضافه شد و فرایند اختلاط تا رسیدن به حداکثر گشتاور ادامه یافت (نمونه‌های dv-PN۸۰، dv-PN۷۰، dv-PN۶۰). برای تهیه آمیزه‌های سازگار شده و وولکانیده پس از ثابت شدن گشتاور، ۲ phr مالئیک انیدرید و ۰/۱ phr دی‌کومیل پروکسید به محتویات برابندر افزوده شد (نمونه‌های cdv-PN۸۰، cdv-PN۷۰، cdv-PN۶۰).

نتایج و بحث

مشخصات آمیزه

برای تشخیص امتزاج پذیری پلی استال و لاستیک نیتریل با استفاده از ثابت‌های مرجع ۱۴ و معادله‌های زیر می‌توان δ و χ را محاسبه کرد:

$$\delta = \rho \frac{\sum F_i}{M_v}$$

$$\delta_p = 11/58 (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$$

$$\delta_g = 9/8 (\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$$

$$\chi = (\delta_p - \delta_g)^2 / RT = 0/004$$

در این گونه آمیزه‌ها بخش‌های سخت و نرم باید از نظر ترمودینامیکی امتزاج ناپذیر باشند و در یکدیگر حل نشوند. بلکه همچون دو فاز جداگانه رفتار کنند. بنابراین، خواص یک الاستومر گرماترم بیش از آنکه متأثر از ترکیب شیمیایی باشد، تحت تأثیر شکل‌شناسی آمیزه قرار دارد [۶].

پلی استال، یک گرماترم مهندسی شبه بلوری و نجاری است که در حالت طبیعی سخت، ترد و شکننده است. برای بهبود ضربه پذیری پلی استال به روش آمیزه‌کاری با لاستیک تاکنون موفقیت چندانی حاصل نشده است که علت آن ناسازگاری پلی استال با اکثر لاستیک‌هاست. در عین حال، پژوهشگران توانسته‌اند با کمک بعضی از پلیمرها که البته گرانبه نیز هستند، پلی استال را چقرمه‌تر کنند. این پلیمرها عبارتند از: پلی یورتان گرماترم (TPU) [۷]، تریپلیمر استیل پروپیلن دی‌ان (EPDM) اصلاح شده و اصلاح نشده [۸، ۱۰]، کوپلیمر بوتادی‌ان متیل متاکریلات [۹] و کوپلیمر استیرن بوتادی‌ان [۱۰]. از طرفی، لاستیک نیتریل هم یک لاستیک تجاری است که در صد ازدیاد طول آن بسیار زیاد است و در صورتی که وولکانیده شود خواص مکانیکی مناسبی نیز پیدا می‌کند. این لاستیک همچنین در برابر مواد نفتی مقاومت بسیار خوبی دارد که باعث می‌شود آمیزه‌های حاصل از آن نیز در برابر مواد نفتی مقاوم باشند. [۱۳-۱۱].

پلی استال (POM) و لاستیک نیتریل (NBR) در حالت طبیعی ناسازگارند، به همین دلیل در این پژوهش از سازگار کننده مالئیک انیدرید (MA) برای جلوگیری از جدایی فازها استفاده می‌شود. علاوه بر این، وولکانش فاز لاستیک نیز می‌تواند توزیع فازها و پایداری آن را بهبود بخشد.

تجربی

مواد

در این پژوهش از مواد زیر استفاده شد: پلی استال ۹۱۲ شولدمن آلمان با شاخص جریان مذاب (MFI) برابر ۱۰/۱۰ g/۲/۵ min، چگالی نسبی ۱/۱۴ g/mL و وزن مولکولی تقریبی ۲۰۰۰۰۰ g/mol لاستیک نیتریل محصول شرکت ENICHEM ایتالیا با ۳۴ درصد آکریلونیتریل و گرانیوی مونی برابر ۸۵:۱۰۰۰ (۱،۴) MI و وزن مولکولی تقریبی ۲۰۰۰۰۰۰ g/mol مالئیک انیدرید با خلوص ۹۹/۷ درصد و دی‌کومیل پروکسید (DCP) با درجه خلوص ۹۹ درصد از شرکت لایورت آلمان.

دستگاه‌ها

مخلوط‌کن داخلی برابندر پلاستی کور در ساخت کشور آلمان با ظرفیت

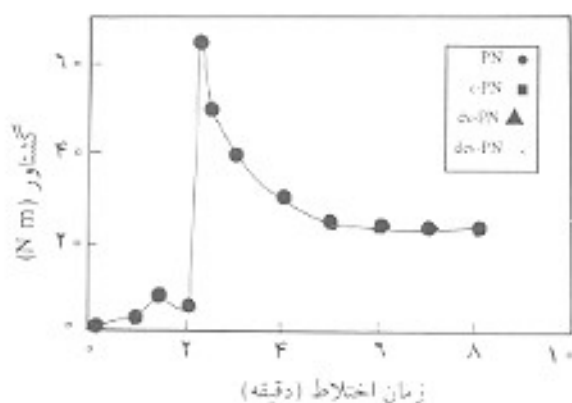
۱۹۰°C موجب ذوب کاملتر پلی استال شده که منجر به افزایش استحکام کششی می‌شود. اما، افزایش بیشتر دما باعث تخریب گرمایی پلی استال می‌شود و استحکام کاهش می‌یابد. همچنین، استحکام کششی مناسب با افزایش سرعت اختلاط زیاد می‌شود که به دلیل اختلاط بهتر و یکنواختی بیشتر فازهاست.

با توجه به شکل ۲ درصد ازدیاد طول در دمای ۱۸۰°C بسیار کمتر از نمونه‌های دیگر است و با زیاد شدن دما افزایش می‌یابد. روشن است که با افزایش دما ذوب پلی استال کاملتر می‌شود و درصد ازدیاد طول نیز افزایش می‌یابد، اما درصد ازدیاد طول نسبت به سرعت اختلاط برای همه دماها دارای یک حد اکثر است. با افزایش سرعت اختلاط تا ۶۰rpm اختلاط کمتر می‌شود و خواص نیز بهبود می‌یابد، اما افزایش سرعت اختلاط بیشتر از آن ممکن است باعث پاره شدن زنجیرهای لاستیک شود و در نهایت درصد ازدیاد طول کاهش یابد. بنابراین، نقاط حداکثر در شکل‌های ۱ و ۲ (دما ۱۹۰°C و سرعت اختلاط ۶۰rpm) می‌تواند شرایط بهینه دما و سرعت اختلاط برای این آمیزه کاری باشند. برای بدست آوردن بهترین زمان اختلاط مطالعه نمودار گشتاور بر حسب مدت زمان اختلاط ضروری است.

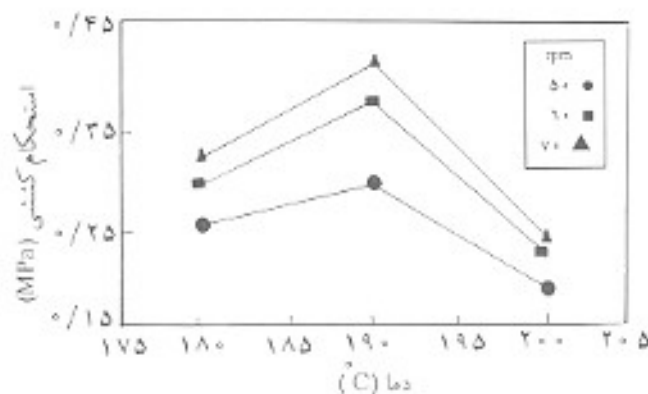
گشتاور حداکثر اول مربوط به ذوب پلی استال است و کاهش گشتاور در زمان ۲ دقیقه مبین ذوب کامل پلی استال است. با افزودن لاستیک نتریل دوباره گشتاور به حداکثر می‌رسد و سپس به تندی کاهش می‌یابد تا در مدت زمان ۶ تا ۸ دقیقه ثابت شود که این بهترین زمان توقف آمیزه کاری است. افزایش زمان بیش از این منجر به شکست زنجیرهای مولکولی اجزای آمیزه می‌شود.

خواص مکانیکی

نمونه‌های خروجی از برابندر به کمک دستگاه پرس به مدت ۲ دقیقه



شکل ۳- نمودار گشتاور بر حسب مدت زمان اختلاط برای آمیزه‌های POM/NBR.



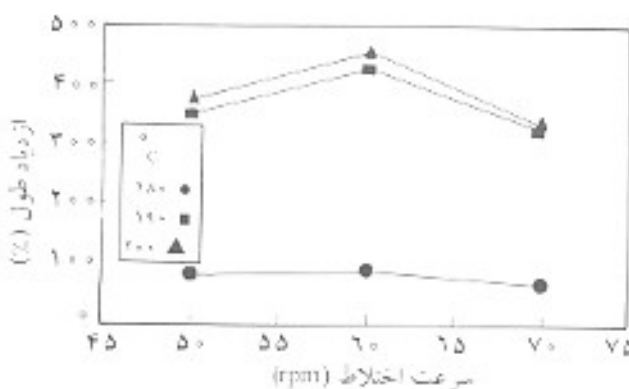
شکل ۱- نمودار استحکام کششی بر حسب دما و سرعت اختلاط برای آمیزه‌های POM/NBR با ۳۰ درصد POM.

با توجه به اینکه مقدار $(\delta_D - \delta_N)$ خیلی بیشتر از واحد است و همچنین λ نیز بیشتر از بحرانی $(\lambda_{crit} = 0.02)$ است، امکان استخراج پذیری ترمودینامیکی این دو پلیمر وجود ندارد و پیش بینی می‌شود بدون استفاده از یک سازگار کننده مناسب، آمیزه حاصل خواص مکانیکی بسیار ضعیفی داشته باشد.

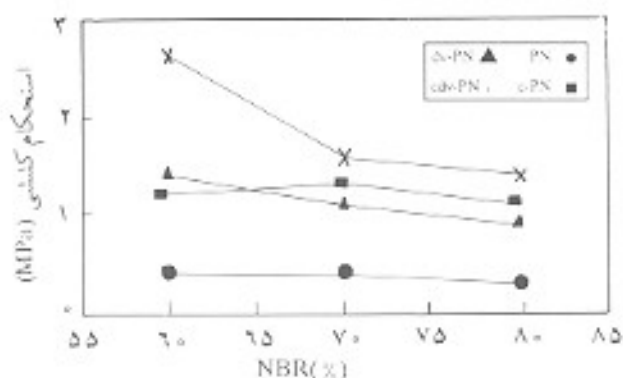
بهینه کردن پارامترهای اختلاط

با تغییر دادن دمای آمیزه کاری در محدوده دمایی ۱۸۰ تا ۲۰۰°C برای سرعت‌های اختلاط ۵۰ و ۶۰ و ۷۰rpm می‌توان دما و سرعت اختلاط بهینه را برای بدست آوردن بهترین خواص مکانیکی معین کرد. نمونه‌های بدست آمده از این آمیزه کاری تحت آزمونهای کشش قرار گرفتند تا خواص مکانیکی مطلوب و شرایط بهینه انتخاب شوند (شکل‌های ۱ و ۲).

مطابق شکل ۱ کلیه نمودارها یک حداکثر استحکام کششی در دمای ۱۹۰°C را برای همه نمونه‌ها نشان می‌دهند. افزایش دما تا



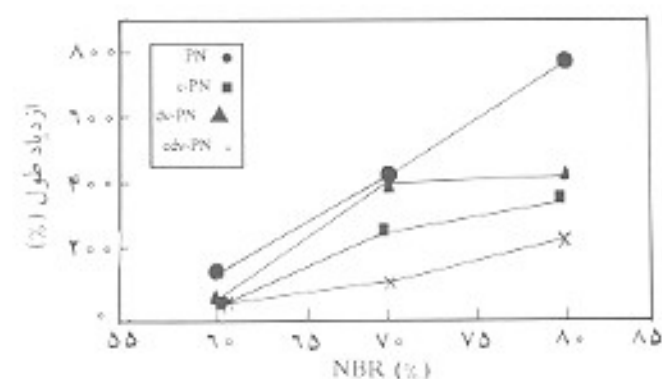
شکل ۲- نمودار درصد ازدیاد طول بر حسب دما و سرعت اختلاط برای آمیزه‌های POM/NBR با ۳۰ درصد POM.



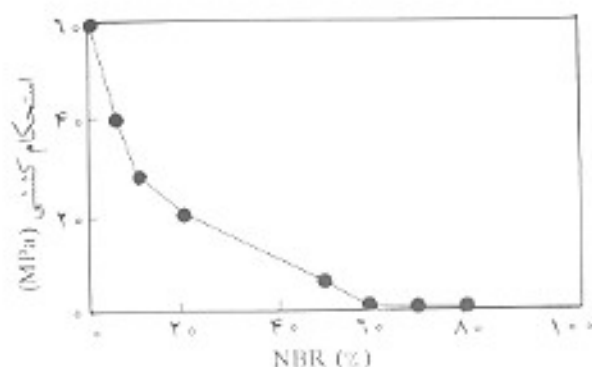
شکل ۶- نمودار استحکام کششی بر حسب درصد لاستیک برای آمیزه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده POM/NBR.

آمیزه‌ها، نمودار استحکام کششی و درصد ازدیاد طول برای چهار نوع آمیزه معمولی، سازگار شده، وولکانیزه و سازگار شده و وولکانیزه در شکل‌های ۶ و ۷ رسم شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای همه درصد‌های NBR کمترین مقدار استحکام کششی و بیشترین درصد ازدیاد طول مربوط به نمونه‌های معمولی آمیزه POM/NBR است. سازگار کننده و وولکانیز دینامیکی آثار مثبتی بر استحکام کششی دارند، اما درصد ازدیاد طول را کاهش می‌دهند. بیشترین مقدار استحکام کششی و کمترین درصد ازدیاد طول نیز مربوط به آمیزه‌های سازگار شده و وولکانیزه است. از نمودار شکل ۶ مشاهده می‌شود که عامل سازگار کننده و عامل بخت هر کدام به تنهایی استحکام کششی آمیزه را تا حدود ۳ برابر افزایش می‌دهند و استحکام کششی آمیزه سازگار شده و وولکانیزه با ۶۰ درصد لاستیک تا ۶ برابر بهبود یافته است. همچنین، نمودارهای فوق‌الذکر افزایش درصد ازدیاد طول و کاهش استحکام کششی را متناسب با افزایش درصد



شکل ۷- نمودار درصد ازدیاد طول بر حسب درصد لاستیک برای آمیزه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده POM/NBR.

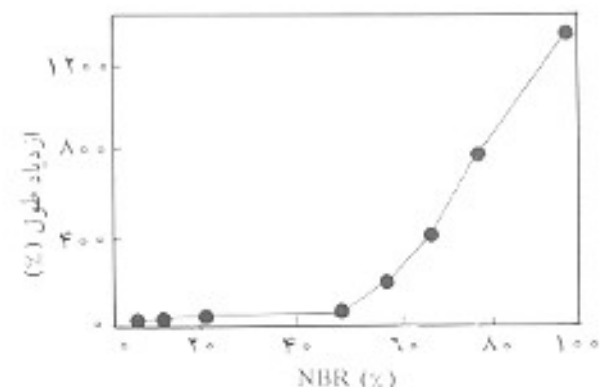


شکل ۴- نمودار استحکام کششی بر حسب درصد NBR برای آمیزه‌های POM/NBR.

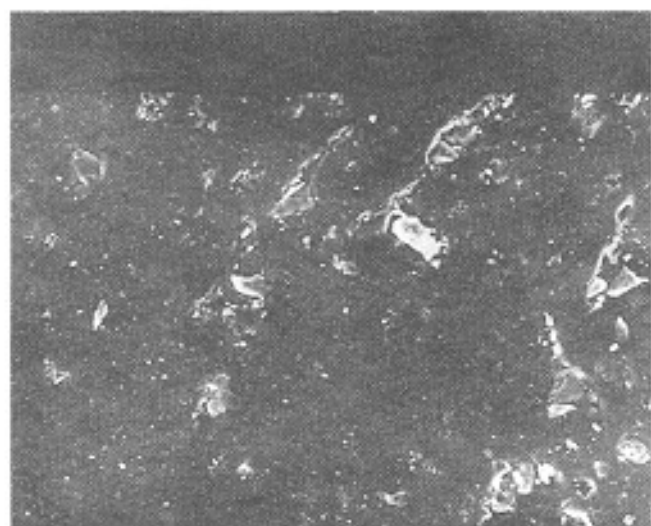
تحت فشار ۲۰۰ بار به ورقه‌های به ابعاد ۳×۵×۱۳۵ mm تبدیل شده و سپس از آنها نمونه‌های دایمی شکل برای آزمون کشش تهیه شدند. آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D ۶۳۸ انجام شد. نتایج حاصل از این آزمون در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است.

با توجه به این نمودارها مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار کمی لاستیک نیتریل به ماتریس پلی استال استحکام کششی آمیزه بشدت کاهش می‌یابد که دلیل آن عدم سازگاری دو جزء است. همین‌طور با افزودن ۲۵ درصد پلی استال به لاستیک نیتریل درصد ازدیاد طول تا نصف کاهش می‌یابد، در صورتی که افزودن پلی استال تا ۵۰ درصد ادامه یابد، خاصیت الاستیکی بسیار ناچیز می‌شود. با توجه به اینکه افزودن بیش از ۴۰ درصد پلی استال به لاستیک نیتریل معقول نیست، عملیات سازگاری و وولکانیزه فقط برای درصد‌های زیاد لاستیک انجام می‌شود.

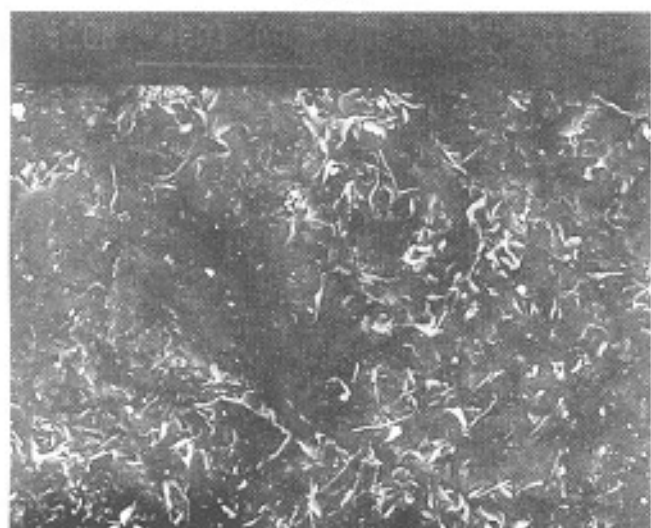
برای بررسی اثر سازگار کننده و عامل بخت بر خواص



شکل ۵- نمودار درصد ازدیاد طول بر حسب درصد NBR برای آمیزه‌های POM/NBR.



(الف)



(ب)

شکل ۸- عکسهای SEM از سطح آمیزه‌های POM/NBR الف: نمونه اصلاح نشده و ب: نمونه اصلاح شده.

همچنین ولکانش فاز لاستیک می‌تواند تا حدودی ساختار فازی را پکتواخت کرده و توزیع مناسبی ایجاد کند. هر چند هنوز نواحی فازی به وضوح قابل مشاهده‌اند ولی نسبت به آمیزه اصلاح نشده تفاوت قابل ملاحظه‌ای ایجاد شده است.

نتیجه‌گیری

پلیمرهای سخت و بلوری پلی استال و نرم و بی‌شکل لاستیک نتریل به شدت ناسازگارند و اگر روش مناسبی برای اصلاح ساختار آمیزه

جدول ۱- میزان سایش آمیزه‌های اصلاح شده و اصلاح نشده POM/NBR

نمونه	سایش (mg)
PN۶۰	۴۵۰
PN۷۰	۳۲۰
PNA۰	۳۱۵
c-PN۶۰	۴۰۰
c-PN۷۰	۳۲۷
c-PNA۰	۲۷۰
dv-PN۶۰	۳۳۰
dv-PN۷۰	۳۳۰
dv-PNA۰	۳۱۰
cdv-PN۶۰	۲۸۹
cdv-PN۷۰	۲۷۷
cdv-PNA۰	۲۴۰

لاستیک برای هر چهار نوع آمیزه نشان می‌دهد.

مقاومت سایشی

برای اندازه‌گیری مقاومت سایشی مطابق استاندارد DIN ۲۵۵۱۶، آزمون سایش روی نمونه‌های مختلف انجام شد که نتایج این آزمون در جدول ۱ آورده شده است.

بیشترین میزان سایش مربوط به آمیزه معمولی با ۶۰ درصد لاستیک بوده و کمترین سایش مربوط به آمیزه سازگار شده و ولکانیده با ۸۰ درصد لاستیک است. بنابراین، بنظر می‌رسد مقاومت سایشی آمیزه‌های اصلاح شده نیز بهبود یافته است. همچنین ۷ اطلاعات جدول ۱ افزایش میزان سایش متناسب با افزایش درصد پلی استال را بیان می‌کند که این کاهش مقاومت سایشی ممکن است منجر از نایکواختی و ناسازگاری بیشتر آمیزه‌های با درصد بالاتر پلی استال باشد که منجر به گسستگی فاز پیوسته لاستیک می‌شود.

شکل‌شناسی

عکسهای بدست آمده از میکروسکوپ الکترونی، آشکارکننده جدایی فازها در آمیزه است (شکل ۸). آمیزه معمولی پلی استال و لاستیک نتریل کاملاً ناسازگار بوده و مشاهده می‌شود که نواحی فازها بسیار بزرگ است که البته منجر از اختلاف بسیار زیاد گرادیان دو پلیمر است. علاوه بر این، نیروهای چسبندگی بین سطوح نسبت به تنشهای سطحی ناچیزند و شرایط برای توزیع پکتواخت فازها مهیا نمی‌شود. با توجه به عکسهای میکروسکوپی مشاهده می‌شود که استفاده از سازگار کننده و

Type Polyacetal/Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Blends; *J. Appl. Polym. Sci.*; **47**, 105, 1993.

6. Kumar G., Neel Akantan N.R. and Subramanian N.; Stress Relaxation Behavior of Polyacetal Thermoplastic Polyurethane Elastomer Blends; *J. Appl. Polym. Sci.*; **50**, 2209, 1993.
7. Coran A.Y. and Patel R., Compatibilized Polymer Blends. US Pat. 4,355,139; Oct. 19, 1982.
8. Kumer C. R. et al., Morphology and Mechanical Properties of Thermoplastics Elastomers from Nylon-Nitrile Rubber Blends; *J. Appl. Polym. Sci.*; **61**, 2383, 1996.
9. Muratoglu O.K., Argon A.S. and Cohen R.E.; Toughening Mechanism of Rubber-Modified Polyamides; *Polymer*; **39**, 5, 921, 1995.
10. Jank H.; Polyamide-Rubber Blends: Microscopic Studies of the Deformation Zone; *Polymer*; **36**, 1995.
11. Ha C.S. and Kim S.C.; *J. Appl. Polym. Sci.*; **37**, 317, 1984.
12. Younsok S., Hwang S.S. and Kim K.U., Influence of the Mechanical Properties of the Dispersed phase upon the Behavior of Nylon/Rubber Blends Crosslinking Effect; *Polymer*; **34**, 8, 1667, 1993.
13. Horrión J. and Cartasegna S., Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Polyacetal/Elastomer Blends; *Polym. Eng. Sci.*; **36**, 2061, 1996.
14. Rudin A., *The Elements of Polymer Science and Engineering*; Academic, 1999.

POM/NBR بکار نرود، خواص آمیزه بسیار نامطلوب خواهد بود. در این پژوهش، با استفاده از یک سازگار کننده تجاری و وولکانش فاز لاستیک، بهبود زیادی در خواص آمیزه حاصل شده است. این پژوهش اولین قدم برای اصلاح آمیزه پلی استال و لاستیک نتریل بوده و برای انجام آن از سازگار کننده و عامل پخت تجاری و در دسترس استفاده شده است که البته مشکلاتی نظیر تخریب پلی استال به وسیله DCP بوجود آمده است. اما، بنظر می‌رسد که با استفاده از سازگار کننده و عامل پخت مناسبتر نتایج بهتری بدست می‌آید.

مراجع

1. Kumar G., Akantan Neel N.R. and Subramanian N., On the Compatibilization and Dynamic Vulcanization of Polyacetal/Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer Blends; *J. Appl. Polym. Sci.*; **52**, 483, 1994.
2. Moffett A.J. and Dekkers M.E., Compatibilized and Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomer Blend of Poly(Butylene terephthalate) and Ethylene Propylene Diene Rubber; *Polym. Eng. Sci.*; **32**, 1, 1, 1992.
3. *Thermoplastic Elastomers from Rubber Plastics Blends*; De S.K. and Bhowmick A. K. (Ed.), Ellis Horwood, London, 1990.
4. Chang F.C. and Yang M.Y., Mechanical Fracture Behavior of Polyacetal and Thermoplastic polyurethane Elastomer Toughened Polyacetal; *Polym. Eng. Sci.*; **30**, 543, 1990.
5. Chiang W.Y. and Huang C.Y., Properties of Copolymer