

Effect of Mixing Conditions on Mechanical and Physical Properties of Nanocomposites Based on NBR/PVC/Nanoclay

E. Esmizadeh, G. Naderi, M.H.R. Ghoreishy*, and G.R. Bakhshandeh

Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14185-458, Tehran, Iran

Received 7 February 2010, accepted 20 November 2010

ABSTRACT

Mixing conditions of NBR/PVC nanocomposites such as mixing temperature, rotor speed and mixing time are determining parameters in rheological, mechanical and morphological properties of the compound. Three levels were chosen for each parameter using Design Expert software via Box-Behnken method. The nanocomposite samples were melt-mixed in Brabender internal mixer. The effect of various mixing parameters such as mixing temperature, rotor speed and mixing time was investigated by stress-strain and rheological curves. The TPE nanocomposites were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), dynamic mechanical thermal analysis (DMTA), and mechanical properties. It was found that only at low temperature, high tensile strength, storage modulus and low swelling index were obtained by increasing the rotor speed and mixing time simultaneously. As a consequence by increasing the mixing temperature samples undergo two processes. The former is self-crosslinking that leads to torque rise, and the latter is torque drop due to chain sessions. The morphology of nanoclay layers in polymer matrix was studied by X-ray diffraction and TEM. By studying the mechanical and rheological properties of the nanocomposites the optimum preparation condition was found to be the temperature of 160°C, mixing speed of 50 rpm at 6 min.

Key Words:

acrylonitrile butadiene rubber, poly(vinyl chloride), nanocomposite, mechanical properties, rheological properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.h.r.ghoreishy@ippi.ac.ir

اثر شرایط اختلاط بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های نانوکامپوزیتی بر پایه NBR/PVC/Nanoclay

الناز اسمی زاده، قاسم نادری، میرحمید رضا قریشی*، غلامرضا بخشنده
تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۸/۱۱/۱۸، پذیرش: ۸۹/۸/۲۹

چکیده

خواص مکانیکی، ریولوژیکی و شکل‌شناسی آمیزه نانوکامپوزیتی لاستیک آکریلونیتریل- بوتادی‌ان (NBR)- پلی‌وینیل کلرید (PVC)- کلویزیت 30B (Cloisite 30B) تابع شرایط اختلاط آن از جمله دمای اختلاط، سرعت تیغه چرخنده و زمان اختلاط است. در این طرح، برای هر یک از سه عامل مؤثر سه سطح در نظر گرفته شد و از نرم‌افزار Design Expert برای طراحی آزمایش استفاده شد که الگوی مصرفی آن Box-Behnken در نظر گرفته شده است. آمیزه‌های نانوکامپوزیتی NBR/PVC مختلف در دما، سرعت تیغه چرخنده و زمان‌های اختلاط مختلف در مخلوط‌کن داخلی تهیه شدند. ابتدا اثر هر یک از این عوامل اثرگذار و هم‌چنین برهم‌کنش آنها بررسی و بهترین شرایط اختلاط معین شده است. اثر این عوامل به وسیله نمودارهای گشتاور - زمان اختلاط حاصل از مخلوط‌کن، منحنی‌های تنش - کرنش حاصل از آزمون کشش و نمودارهای ریولوژیکی بررسی و مطالعه شده است. برای بررسی شکل‌شناسی و فاصله بین لایه‌های سیلیکات (d_{001}) در آمیزه‌های تهیه شده به ترتیب از آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد، برای افزایش استحکام کششی و مدول و کاهش شاخص تورم در دمای پایین اختلاط می‌توان به طور هم‌زمان سرعت چرخش تیغه‌ها و زمان اختلاط را افزایش داد، بدون آن که تخریب یا شبکه‌ای شدن انجام شود. بررسی شکل‌شناسی آمیزه‌ها نیز حصول نانوکامپوزیت با ساختار ورقه‌ای شده را تأیید می‌کند. اما، در دماهای اختلاط بالا باید به دو پدیده شبکه‌ای شدن آمیزه و تخریب زنجیرهای پلیمری که در آمیزه اتفاق می‌افتد، توجه داشت و از آن اجتناب کرد. با بررسی نتایج خواص مکانیکی و ریولوژیکی شرایط بهینه اختلاط را می‌توان دمای 160°C ، سرعت تیغه چرخنده 50 rpm و زمان اختلاط 6 min معین کرد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان،
پلی‌وینیل کلرید،
نانوکامپوزیت،
خواص مکانیکی،
خواص ریولوژیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

امروزه برای داشتن خواص جدید در صنعت پلیمر به جای ساخت و سنتز مونومرهای نوین از روش‌هایی هم چون اختلاط استفاده می‌شود. آمیزه حاصل از اختلاط پلیمرهای مختلف دارای ویژگی‌های متفاوت با هر یک از اجزای تشکیل دهنده آن است. خواص آمیزه‌ها با توجه به ترکیب درصد مواد تشکیل دهنده آنها تغییر می‌کند. با وجود امکان ساخت ترکیب درصدهای مختلف آمیزه‌ها تعداد معدودی از آنها دارای سامانه کاملاً امتزاج‌پذیرند [۱]. آمیزه‌های بر پایه الاستومر و پلاستیک به عنوان آمیزه‌های الاستومر گرمانرم خوانده شده که از نظر خواص مکانیکی و کاربرد شبیه به الاستومرها و از نظر خواص فرایندی مشابه با گرمانرم‌ها هستند [۲،۳].

پلی وینیل کلرید می‌تواند با پلیمرهایی با وزن مولکولی زیاد یا کم که هم چون نرم‌کننده عمل می‌کنند، سامانه امتزاج‌پذیر تشکیل دهد. آمیزه‌های امتزاج‌پذیر پلی وینیل کلرید شامل آمیزه آن با لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان، پلی اتیلن کلردار شده (CPE) و لاستیک طبیعی اپوکسیددار شده (ENR) است. آمیزه لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی وینیل کلرید قدیمی‌ترین الاستومر گرمانرم تجاری است که تولید آن به ۷۰ سال پیش برمی‌گردد. پلی وینیل کلرید با لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان (دارای ۲۳-۴۵٪ آکریلونیتریل) در تمام ترکیب درصدها امتزاج‌پذیر است و می‌تواند یک سامانه خودشبکه‌ای شونده تشکیل دهد [۱،۲].

بیشترین مقدار امتزاج‌پذیری با پلی وینیل کلرید در آکریلونیتریل بوتادی‌ان دارای ۳۴٪ آکریلونیتریل به دست می‌آید [۴،۵]. لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان مقاومت خوبی در برابر روغن دارد و از عبورپذیری کمی در برابر گاز برخوردار است. مقاومت پیرسازی کم آکریلونیتریل بوتادی‌ان که از سیرنشدن زنجیر اصلی بوتادی‌ان آن ناشی می‌شود، مانع از استفاده زیاد آن در صنایع خودروسازی می‌شود [۳]. این لاستیک می‌تواند نقش نرم‌کننده دائم را در آمیزه با پلی وینیل کلرید داشته باشد و در صنایعی مثل سیم‌های الکتریکی، روکش کابل‌ها، فیلم انعطاف‌پذیر، صنایع غذایی و تسمه نقاله‌ها استفاده می‌شود. از سوی دیگر، وجود پلی وینیل کلرید در آکریلونیتریل بوتادی‌ان سبب بهبود مقاومت ازونی، مقاومت سایشی و مکانیکی و کاهش اشتعال‌پذیری آن شده و باعث افزایش مصرف آن در تولید کف کفش و چرم مصنوعی می‌شود [۶-۹]. آمیزه آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی وینیل کلرید با ۳۰٪ وزنی پلی وینیل کلرید بهترین خواص مکانیکی و سایشی را دارد [۱۰].

امروزه نانوکامپوزیت‌های پلیمری حتی در مقادیر کم پرکننده نانو به سبب داشتن خواص بسیار بهتر نسبت به کامپوزیت‌های مرسوم و پلیمر

خالص توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۱-۱۴]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری سبک، مقاوم در برابر نفوذ گازها، شفاف، مقاوم در برابر شعله و مستحکم هستند [۱۵]. یکی از انواع پرکننده‌هایی که قابلیت تقویت‌کنندگی دارد، خاک رس است. قابلیت تقویت‌کنندگی خاک رس معمولی به دلیل اندازه ذرات و سطح فعال کم ضعیف است. اخیراً راهی برای بهبود تقویت‌کنندگی آن به وسیله اختلاط نانوخاک رس لایه لایه شده در پلیمرها به دست آمده است. استفاده از نانوخاک رس به مقدار کم (۵-۱ phr) باعث افزایش خواص ماتریس می‌شود، با این تفاوت که وزن محصول تولید شده افزایش چندانی نمی‌یابد. این مسئله به دلیل ایجاد اتصالات بسیار قوی بین صفحات پخش شده با ابعاد نانو و ماتریس پلیمر است [۱۶]. سیلیکات‌های لایه‌ای مواد آب‌دوست هستند، به همین دلیل اصلاحاتی روی آنها انجام می‌دهند تا آلی دوست شده و با ماتریس پلیمری سازگار شود. سازگاری خاک رس با پلیمر نیز وابسته به انجام واکنش‌های تبادل یونی میان آنهاست [۱۰].

در پژوهشی Nah و همکاران اثر افزودن دوده، سدیم - مونت موریلونیت (Na^+ -MMT) و مونت موریلونیت آلی دوست (OMMT) (که با افزودن دی‌متیل دی‌استریل آمونیوم برمید تهیه شده است) را روی خواص مکانیکی لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان بررسی کردند. آنها نشان دادند، نانوکامپوزیت تهیه شده با OMMT بیشترین مقادیر مدول و مقاومت را دارد [۱۷]. در پژوهش دیگری نشان داده شد، با افزودن مقادیر کم Na-MMT به لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان، ساختار ورقه‌ای ایجاد می‌شود و عبوردهی بخار آب آن رفته رفته کمتر می‌شود [۱۸، ۱۹]. Han و همکاران، سدیم مونت موریلونیت را با استفاده از واکنش‌های تعویض یونی DAVBA اصلاح کرده و نانوکامپوزیت آن را بر پایه لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان تهیه کردند. نتایج بیان‌کننده بهبود خواص مکانیکی (از جمله مدول ۳۰۰٪ و سختی) است و آزمون‌های شکل‌شناسی پراکنش بهتر لایه‌های خاک رس اصلاح شده را تأیید می‌کند [۲۰]. در مطالعه‌ای که توسط Chung انجام شد، رفتار دینامیکی گرانووکشسانی نانوکامپوزیت NBR با نانوخاک رس‌های مختلف آلی بررسی شد. مطالعات نشان می‌دهد، نانوکامپوزیت‌های دارای نانوخاک رس که با ترکیبات قطبی اصلاح شده‌اند، بیشترین مدول، سختی و مقاومت کششی را در بین نانوکامپوزیت‌های NBR دارند. اثر مقدار دو نوع مونت موریلونیت طبیعی (Na^+ -MMT) و اصلاح شده (OMMT) روی خواص شکل‌شناسی، گرمایی و مکانیکی نانوکامپوزیت پلی وینیل کلرید در دو روش تولید (۱) آمیزه‌سازی در محلول و (۲) آمیزه‌سازی در محلول و آمیزه‌سازی مذاب بررسی شده است [۲۱، ۲۲]. نتایج آزمون شکل‌شناسی امکان تشکیل هر دو ساختار بین

لایه‌ای و ورقه‌ای شده را در همه نانوکامپوزیت‌های مونت موریلونیت - پلی‌وینیل کلرید تأیید کرد. Kalendova و همکاران نانوکامپوزیت پلی‌وینیل کلرید با استفاده از خاک رس بر پایه بنتونیت و سدیم مونت موریلونیت و خاک رس آلی دوست کلویزیت 30B را به کمک روش بین لایه‌ای کردن مذاب با دستگاه مخلوط کن Buss Ko-kneader تولید کردند. آنها دریافتند، مقدار پراکنش در هنگام استفاده از سدیم مونت موریلونیت کم است، در حالی که کلویزیت 30B اصلاح شده با نرم‌کننده پراکنش بسیار خوبی می‌دهد و ساختار نزدیک به پراکنش کامل دارد [۲۳، ۲۴]. طبق مطالعات انجام شده پلی‌وینیل کلرید با کلویزیت 30B سازگاری بسیار عالی دارد و خواص گرمایی و مکانیکی آن را در آمیزه‌سازی مذاب افزایش می‌دهد [۲۸-۲۵]. تاکنون کارهای پژوهشی زیادی در باره آمیزه آکریلونیتریل بوتادی ان - پلی‌وینیل کلرید انجام شده است [۲۹، ۳۰]. در پژوهشی گروه Srilathakutty، نشان داده شد که آمیزه NBR/PVC ساخته شده با PVC تعلیقی مقاومت سایشی، سختی و مقاومت پارگی بیشتر و جذب آب کمتری نسبت به آمیزه ساخته شده با PVC امولسیون‌ی دارد [۳۱]. اما، تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه PVC/NBR هنوز در آغاز راه است [۳۲، ۳۳]. مهم‌ترین کاری که روی نانوکامپوزیت‌های PVC/NBR و مقایسه مقدار تقویت‌کنندگی پرکننده‌های مختلف و روش‌های تهیه آنها انجام شد، پژوهشی است که نتایج آن در سال ۲۰۰۸ توسط Mousa و همکاران انتشار یافت [۳۴]. در این کار، اثر نانوخاک رس از نوع مونت موریلونیت بر الاستومر گرمانرم بر پایه PVC و X-NBR (NBR کربوکسیل دار شده) و هم چنین اثر آن بر خواص مکانیکی و ریزساختار آمیزه مزبور مطالعه شد.

در پژوهش حاضر، برای اولین بار اثر شرایط مختلف فرایند از جمله دمای اختلاط، سرعت چرخش تیغه‌های مخلوط‌کن و زمان اختلاط روی خواص مکانیکی، ریزساختار و ریولوژی آمیزه نانوکامپوزیت آکریلونیتریل بوتادی ان - پلی‌وینیل کلرید - کلویزیت 30B بررسی شده است، هم چنین، شرایط بهینه اختلاط نانوکامپوزیت تهیه شده معین شد و نتایج حاصل نیز گزارش شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از پلی‌وینیل کلرید تعلیقی (S-PVC) با مقدار k معادل ۶۵، محصول پتروشیمی بندرامام، آکریلونیتریل بوتادی ان با ۳۴ درصد آکریلونیتریل و گرانونی مونی (۱۴) ۴۱ML در 100°C ، محصول پتروشیمی Kumho کره، کلویزیت 30B (با ظرفیت تبادل یونی

دستگاه‌ها و روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

برای تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیت با نسبت (آکریلونیتریل بوتادی ان - پلی‌وینیل کلرید) برابر با ۷۰/۳۰ از دستگاه مخلوط‌کن داخلی برابند استفاده شد. برای به دست آوردن بهترین شرایط فرایند اختلاط (تغییرات دما، زمان اختلاط و سرعت چرخش تیغه چرخنده) یک ترکیب ثابت آکریلونیتریل بوتادی ان - پلی‌وینیل کلرید - کلویزیت 30B (۵/۲۵/۷۰) انتخاب شد. برای مطالعه شرایط اختلاط مراحل زیر به ترتیب انجام شد:

سه عامل دما، سرعت چرخش تیغه‌ها و زمان اختلاط انتخاب و برای هر کدام از متغیرها ۳ سطح در نظر گرفته شد. با استفاده از نرم‌افزار Design Expert و روش رویه پاسخ ۱۳ آزمایش طراحی شد. ۷ آزمایش دیگر نیز برای بررسی بیشتر اثر هر یک از عوامل روی خواص و هم چنین تأیید نتایج حاصل اضافه شد. شرایط حاکم روی هر یک از نمونه‌ها در جدول ۱ آورده شده است. پودر پلی‌وینیل کلرید همراه با نانوخاک رس ابتدا به محفظه اختلاط وارد شده و پس از ۱ min اختلاط، آکریلونیتریل بوتادی ان به تدریج به آن اضافه شد. آمیزه حاصل پس از اتمام زمان اختلاط از مخلوط‌کن خارج شده و در پرس سرد به شکل ورق درآمد. سپس، تمام آمیزه‌ها با پرس هیدرولیک زیر بار ۲۵ تن و در دمای 160°C و فشار 150 kg/cm^2 به شکل ورقه‌هایی با ضخامت ۲ mm درآمدند.

شناسایی ساختار و شکل شناسی آمیزه

پراش پرتو X (XRD)

ساختار سیلیکات لایه‌ای و شکل شناسی نانوکامپوزیت‌های تولیدی با آزمون XRD، به کمک دستگاه Philips XPert PRO با تابش پرتو با طول موج 1.54 \AA ، ولتاژ شتاب‌دهنده برابر با ۵۰ kV و جریان ۴۰ mA بررسی شده است. طیف پراش در 2θ بین 10° - 20° به دست آمد و فاصله بین لایه‌ها (d_{001}) از قانون Bragg (معادله ۱) به دست می‌آید:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta_{\max}} \quad (1)$$

در معادله (۱)، λ برابر با طول موج است. نمونه‌های ویژه آزمون XRD

جدول ۱ - شرایط اختلاط نمونه‌ها (دما، سرعت و زمان اختلاط).

شماره نمونه	دمای اختلاط (°C)	سرعت اختلاط (rpm)	زمان اختلاط (min)
۱	۱۳۰	۳۰	۶
۲	۱۳۰	۳۰	۱۱
۳	۱۳۰	۵۰	۶
۴	۱۳۰	۵۰	۱۱
۵	۱۳۰	۵۰	۱۶
۶	۱۳۰	۷۰	۱۱
۷	۱۶۰	۳۰	۶
۸	۱۶۰	۳۰	۱۱
۹	۱۶۰	۳۰	۱۶
۱۰	۱۶۰	۵۰	۶
۱۱	۱۶۰	۵۰	۱۱
۱۲	۱۶۰	۵۰	۱۶
۱۳	۱۶۰	۷۰	۶
۱۴	۱۶۰	۷۰	۱۶
۱۵	۱۹۰	۳۰	۶
۱۶	۱۹۰	۳۰	۱۱
۱۷	۱۹۰	۵۰	۶
۱۸	۱۹۰	۵۰	۱۱
۱۹	۱۹۰	۵۰	۱۶
۲۰	۱۹۰	۷۰	۱۱

بسامد ۱ Hz نیز مطالعه شد.

آزمون کشش

نمونه‌های آزمون کشش (طبق استاندارد ASTM D 412) به شکل دمبل با ضخامت ۲ mm از صفحاتی که به وسیله پرس در دمای ۱۶۰°C قالب‌گیری شده‌اند، تهیه شد. آزمون کشش، با دستگاه Instron 8511 در دمای محیط و با سرعت کشش ۵۰۰ mm/min انجام شده است.

آزمون درصد تورم

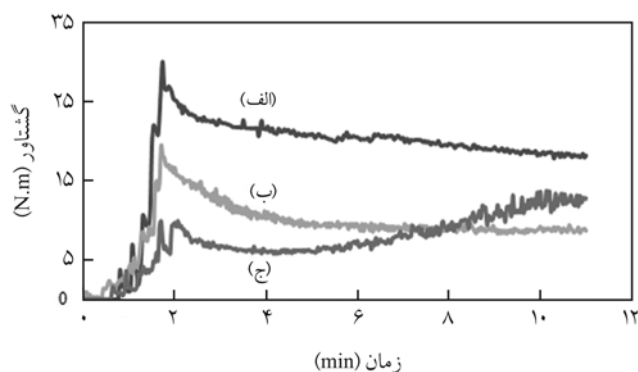
ابتدا نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D 471 به شکل قطعات مستطیلی در ابعاد ۱۰×۵×۲ mm تهیه شدند. سپس، نمونه‌ها به مدت ۴۸ h در تولوئن در دمای محیط غوطه‌ور شدند. نمونه‌های خشک پیش از غوطه‌وری در تولوئن و پس از آن با حذف تولوئن اضافی از سطح نمونه به کمک کاغذ صافی، توزین شدند. شاخص تورم (SI) آمیزه از معادله (۲) محاسبه شد:

$$SI = \frac{m_1}{m_0} \quad (2)$$

که در آن، m_1 و m_0 به ترتیب وزن نمونه‌های متورم و خشک است.

نتایج و بحث

شکل ۱ نمودارهای گشتاور - زمان اختلاط نمونه‌های تهیه شده را در زمان اختلاط ۱۱ min و سرعت ۳۰ rpm در دماهای مختلف نشان



شکل ۱ - تغییرات گشتاور - زمان اختلاط نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min و سرعت اختلاط ۳۰ rpm در دماهای مختلف: (الف) ۱۳۰°C، (ب) ۱۶۰°C و (ج) ۱۹۰°C.

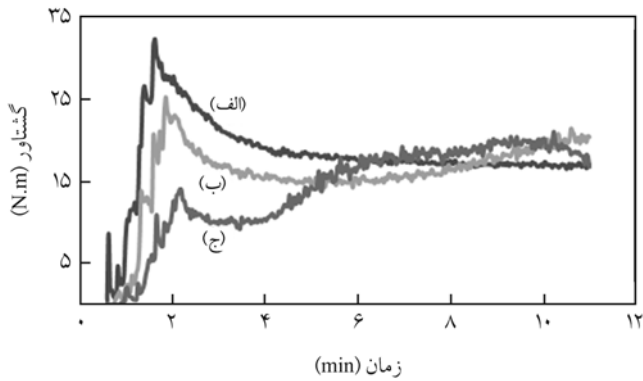
به شکل صفحه‌هایی با قطر ۲۵ mm و ضخامت ۲ mm با قالب‌گیری تزریقی در دمای ۱۶۰°C تولید شد.

میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

برای بررسی نحوه پراکنش لایه‌های نانوخاک رس در آمیزه آکریلونیتریل - پلی‌وینیل کلرید در نمونه‌های تهیه شده، دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری EM900-Zeiss ساخت آلمان به کار گرفته شد.

آزمون خواص ریولوژیکی

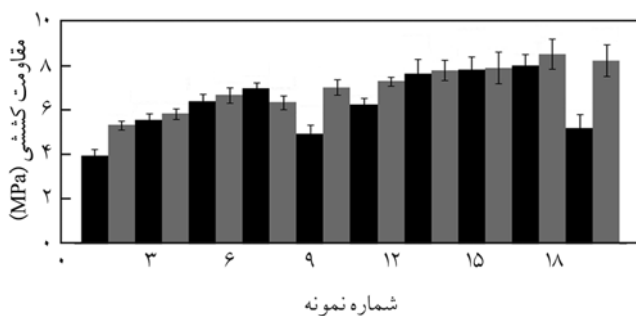
برای مطالعه رفتار ریولوژیکی، نمونه‌های صفحه‌ای شکل با قطر ۲۵ mm و ضخامت ۲ mm با روش قالب‌گیری تزریقی در دمای ۱۶۰°C تهیه شد. این رفتار با دستگاه Rheometrics 800 RMS در محدوده کرنش ۱٪ و بسامد ۱۰۰-۱۰۰۰ Hz بررسی شد. ناحیه خطی نمونه‌ها در



شکل ۳ - تغییرات گشتاور - زمان اختلاط نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min و اختلاط ۷۰ rpm در دماهای مختلف: (الف) 130°C ، (ب) 160°C و (ج) 190°C .

اختلاط ۳۰ و ۵۰ rpm (نمونه‌های ۲ و ۴) است. اما، در نمونه تهیه شده در دمای 160°C (شکل ۳ - ب) افزایش گشتاور در زمان اختلاط ۸ min به بعد مشاهده می‌شود. هم‌چنین، نمونه تهیه شده در دمای 190°C نیز شبکه‌ای شده (شکل ۳ - ج) و در زمان کمتری یعنی ۴ min افزایش گشتاور اختلاط را نشان می‌دهد. در مجموع از شکل‌های ۱ تا ۳ می‌توان نتیجه گرفت که حساسیت نسبت به سرعت با افزایش دما بیشتر می‌شود. علت این امر افزایش مقدار گرمای ایجاد شده ناشی از پدیده اتلاف انرژی بوده که با توان دوم سرعت برش (که به شکل تابعی مستقیم از سرعت اختلاط است) متناسب است.

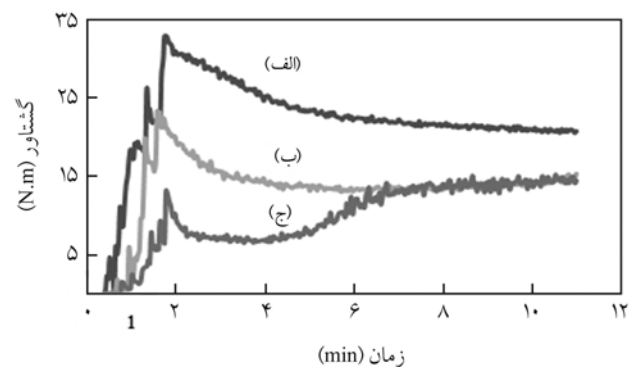
در نمونه‌هایی که اختلاط آنها در مدت زمان ۱۱ min و با سرعت هم‌زن ۳۰ rpm تهیه شده‌اند، با افزایش دما از 130°C (نمونه ۲) به 160°C (نمونه ۸) و از آن به 190°C (نمونه ۱۶) افزایش در خواص مکانیکی و به همراه آن کاهش شاخص تورم مشاهده می‌شود. مقاومت کششی به عنوان معیاری از خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده و هم‌چنین



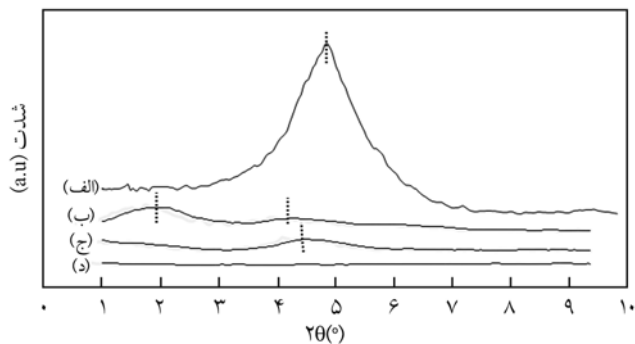
شکل ۴ - مقاومت کششی نمونه‌های نانوکامپوزیت NBR/PVC تهیه شده در شرایط مختلف فرایند.

می‌دهد. در نمونه ۲ (شکل ۱ - الف) که دارای دمای اختلاط 130°C است، گشتاور اختلاط در زمان ۹ min در حدود ۱۷ Nm ثابت شده و دیگر تغییری در آن مشاهده نمی‌شود. در حالی که گشتاور پایدار در نمونه ۸ که دمای اختلاط آن 160°C است، حدود ۸ Nm است. این نمونه در ۶ min به گشتاور ثابت می‌رسد. با افزایش زمان اختلاط دیگر تغییری در آن دیده نمی‌شود. اما، با افزایش دمای اختلاط به 190°C در نمونه ۱۶ گشتاور پس از ۶ min شروع به افزایش می‌کند. کاهش گشتاور اختلاط با ازدیاد دما از 130°C به 160°C می‌تواند مربوط به گرانی کم آمیزه مزبور ناشی از دمای اختلاط بیشتر آن باشد. افزایش مشاهده شده در گشتاور تهیه شده در دمای 190°C (نمونه ۱۶) را می‌توان به علت شروع پدیده شبکه‌ای شدن آمیزه در دماهای بالا دانست. با افزایش دما، پلی‌وینیل کلرید تخریب گرمایی شده، گاز کلرید هیدروژن آزاد کرده و ترکیبی با پیوند دوگانه تولید می‌کند. وجود پیوند $(\text{C}\equiv\text{N})$ در لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان باعث واکنش سریع آن با اسید حاصل از تخریب پلی‌وینیل کلرید می‌شود و ایجاد شبکه سه بعدی می‌کند [۱۷].

در شکل ۲ تغییرات گشتاور - زمان نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min و سرعت اختلاط ۵۰ rpm در دماهای مختلف نشان داده شده است. در این نمودار دیده می‌شود، نمونه‌های تهیه شده در دماهای 130°C و 160°C (نمونه‌های ۴ و ۱۱) به ترتیب در زمان‌های اختلاط ۷ و ۵ min به گشتاور ثابت می‌رسند. گشتاور اختلاط برای نمونه ۱۸ که در دمای 190°C تهیه شده است، در ۱۵ min اختلاط شروع به افزایش می‌کند. این افزایش گشتاور همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد، می‌تواند به دلیل شبکه‌ای شدن نمونه باشد. با افزایش بیشتر سرعت اختلاط به ۷۰ rpm (شکل ۳)، روند مشاهده شده برای نمونه تهیه شده در دمای 130°C (نمونه ۶) مشابه با سایر نمونه‌های تهیه شده در این دما در سرعت‌های

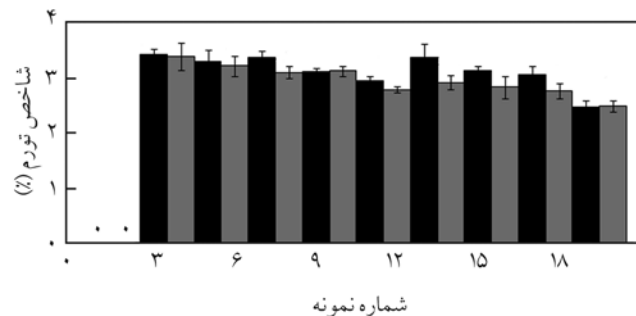


شکل ۲ - تغییرات گشتاور - زمان اختلاط نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min و سرعت ۵۰ rpm در دماهای مختلف: (الف) 130°C ، (ب) 160°C و (ج) 190°C .



شکل ۶ - طیف XRD مربوط به (الف) نانوخاک رس Cloisite 30B و نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در زمان اختلاط ۶ min و سرعت اختلاط ۳۰ rpm در دماهای مختلف: (ب) 130°C ، (ج) 160°C و (د) 190°C .

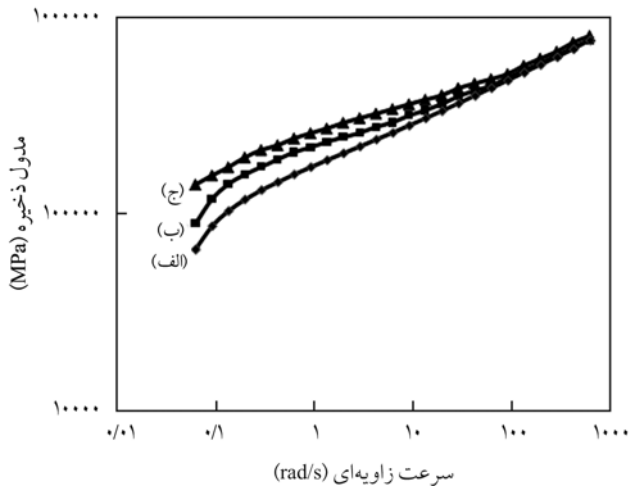
پیک مشاهده می‌شود (شکل ۶-ب). پیک اول در 2θ برابر 21.056° که فاصله بین لایه‌ها برابر با $d_{001} = 44/150$ و پیک دوم در 2θ برابر 41.058° که فاصله بین لایه‌ها در آن برابر با 27.505° است. در شکل ۶-ج مشاهده می‌شود، پیک شاخص اول در نمونه تهیه شده در دمای 160°C از بین رفته است و دیگر دیده نمی‌شود، ولی پیک دیگری در 2θ برابر با 42.107° دیده می‌شود. در نمونه‌ای که در دمای 190°C تهیه شده است، پیک‌ها تقریباً به طور کامل از بین رفته است (شکل ۶-د)، بنابراین می‌توان گفت که پیک اول نمونه ۱ مربوط به لایه‌هایی است که فاصله بین صفحات آنها خیلی زیاد شده است و پیک دوم نیز مربوط به لایه‌هایی است که ساختار بین لایه‌ای دارند. به عبارت دیگر، لایه‌های یک دسته از نانوخاک رس‌ها بیشتر از دسته دیگر باز شده است. ولی، در طیف نمونه ۷ پیک اول از بین رفته و پیک دوم نیز مربوط به آن دسته از لایه‌های نانوخاک رس در نمونه است که فاصله لایه‌های آن بیشتر از لایه‌های نانوخاک رس اولیه است، از بین رفتن پیک اول و دوم به طور کامل در نمونه ۱۵ می‌تواند نشانه پراکنش کامل لایه‌های نانوخاک رس در ماتریس پلیمری باشد. این مسئله به علت افت گرانیروی بر اثر اعمال گرمای زیاد و آزادی حرکت و نفوذ بیشتر زنجیرهای پلیمر به درون لایه‌های نانوخاک رس است، در نتیجه صفحات بهتر باز شده که طیف‌های XRD نیز این مطلب را تأیید می‌کند. برای اثبات باز شدن لایه‌های نانوخاک رس در ماتریس پلیمری تصویر TEM نمونه‌های ۱ و ۱۵ در شکل ۷ با هم مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۷-الف آمده است، در نمونه ۱۵، درصد زیادی از لایه‌های نانوخاک رس به طور کامل از هم باز شده و در ماتریس پلیمری پخش می‌شوند. اما، در شکل ۷-ب (نمونه ۱) به علت دما و سرعت اختلاط کم، لایه‌های نانوخاک رس به شکل توده باقی مانده‌اند. برای



شکل ۵ - شاخص تورم نمونه‌های نانوکامپوزیت NBR/PVC در تولوئن تهیه شده در شرایط مختلف فرایند.

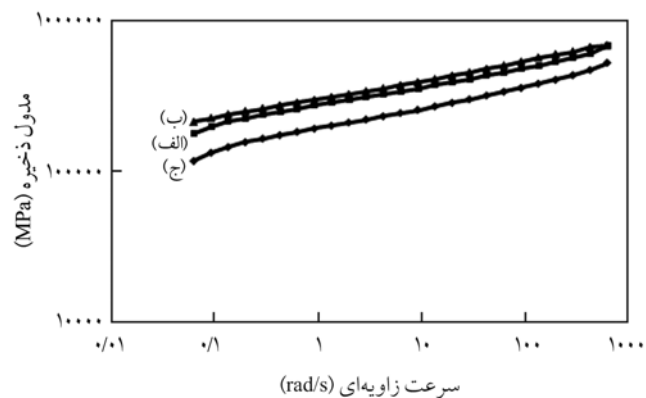
شاخص تورم آنها در شکل‌های ۴ و ۵ ارائه شده است. در آزمون تورم نمونه‌های ۱ و ۲ در تولوئن کاملاً نرم و چسبنده بوده و در نتیجه اندازه‌گیری شاخص تورم برای آنها مقدور نبود، به همین علت برای این دو نمونه عددی گزارش نشده است. تغییر خواص مکانیکی و شاخص تورم (شکل‌های ۴ و ۵) با دما در نمونه‌هایی که در سرعت اختلاط ۳۰ rpm و زمان اختلاط ۶ min تهیه شده‌اند (نمونه‌های ۱، ۷ و ۱۵) نیز روندی مشابه نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min دارد. یعنی، با افزایش دمای اختلاط خواص مکانیکی آمیزه افزایش و شاخص تورم آن کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل پراکنش مناسب‌تر لایه‌های نانوخاک رس باشد. تفاوت بسیار مهم این نمونه‌ها با نمونه‌های تهیه شده با زمان اختلاط ۱۱ min در این است که نمونه تولید شده در دمای 190°C با توجه به شکل ۴ در ۱۱ min شبکه‌ای نیز می‌شود و تشکیل این شبکه‌ها باعث مقاومت کششی بیشتری شود. ولی، نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۶ min (نمونه‌های ۱، ۷ و ۱۵) شبکه‌ای نشده و در اثر باز شدن لایه‌های نانوخاک رس و در نتیجه ازدیاد مقدار اتصالات صفحات نانوخاک رس با ماتریس پلیمری، خواص مکانیکی افزایش یافته است. در حالی که در نمونه‌های شبکه‌ای شده پراکنش لایه‌های نانوخاک رس تنها علت کم شدن شاخص تورم نیست، بلکه شبکه‌ای شدن نیز از نفوذ حلال به نمونه ممانعت می‌کند و باعث کاهش شاخص تورم و افزایش خواص مکانیکی می‌شود.

برای بررسی نحوه پراکنش لایه‌های نانوخاک رس در ماتریس پلیمری طیف XRD نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۶ min و سرعت ثابت ۳۰ rpm در دماهای مختلف در شکل ۶ آورده شده است. در این شکل با افزایش دما از 130°C (نمونه ۱) به 160°C (نمونه ۷) و از آن به 190°C (نمونه ۱۵) شدت شاخص پیک اول نانوخاک رس (2θ برابر با 41.054° و $d_{001} = 17/189$ Å) کوچک‌تر شده و به زوایای کوچک‌تر انتقال یافته است. در نمونه‌ای که در دمای 130°C تهیه شد (نمونه ۱)، دو

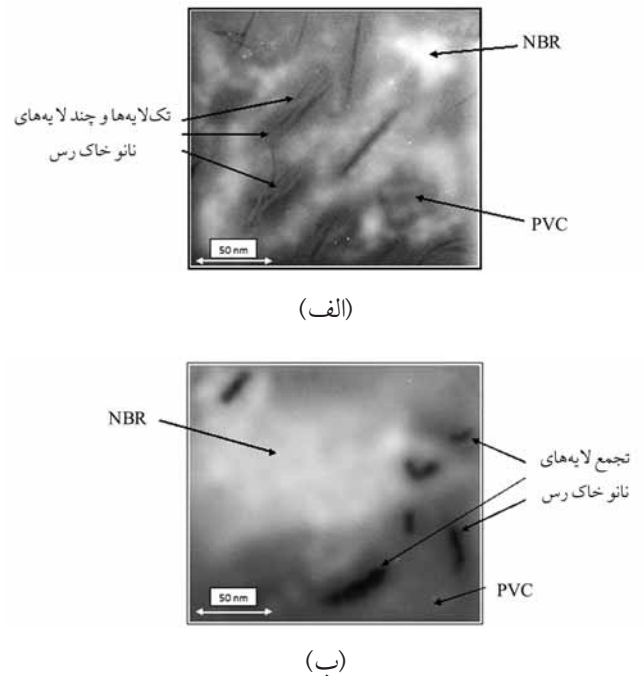


شکل ۸ - تغییرات مدول ذخیره نسبت به سرعت زاویه‌ای در نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۶ min و سرعت ۳۰ rpm در دماهای مختلف: (الف) 130°C ، (ب) 160°C و (ج) 190°C .

خواص به علت پارگی زنجیرها نیز دیده می‌شود. نتایج ریولوژی نمونه‌های تهیه شده نیز تأییدکننده نتایج خواص مکانیکی است که در شکل ۹ نشان داده شده است. افزایش چشم‌گیر مدول کشسانی با افزایش سرعت اختلاط از ۳۰ به ۵۰ rpm (نمونه‌های ۱۶ و ۱۸) می‌تواند تأییدکننده وقوع شبکه‌ای شدن در نمونه باشد، اما افزایش بیشتر سرعت اختلاط به ۷۰ rpm، افزون بر شبکه‌ای شدن باعث پارگی زنجیرها نیز می‌شود که در نتیجه مدول کشسانی افزایش نمی‌یابد. به طور کلی می‌توان نتیجه گرفت، افزایش سرعت چرخش تیغه‌های چرخنده باعث افزایش سرعت برش و ازدیاد گرمای تولید شده ناشی از برش شده و در



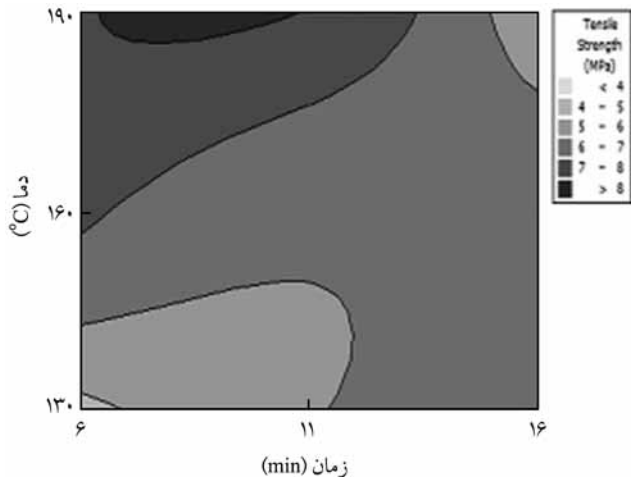
شکل ۹ - تغییرات مدول ذخیره نسبت به سرعت زاویه‌ای در نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۱۱ min و دمای 190°C در سرعت‌های مختلف اختلاط: (الف) ۷۰ rpm، (ب) ۵۰ rpm و (ج) ۳۰ rpm.



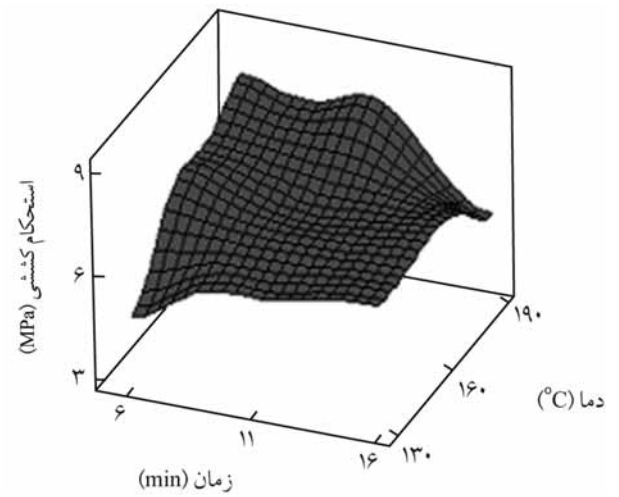
شکل ۷ - تصویر TEM نمونه‌های تهیه شده در زمان اختلاط ۶ min و سرعت اختلاط ۳۰ rpm: (الف) دمای 190°C (نمونه ۱۵) و (ب) دمای 130°C (نمونه ۱).

بررسی رفتار ریولوژیکی این سه نمونه، نمودار مدول ذخیره آنها نسبت به سرعت زاویه‌ای در شکل ۸ آورده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، با افزایش دما، مدول کشسانی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند به دلیل پخش بهتر نانوخاک رس در ماتریس پلیمری و ایجاد اتصالات قوی بین صفحات نانوخاک رس با ماتریس پلیمری باشد که تأییدکننده نتایج قبلی است.

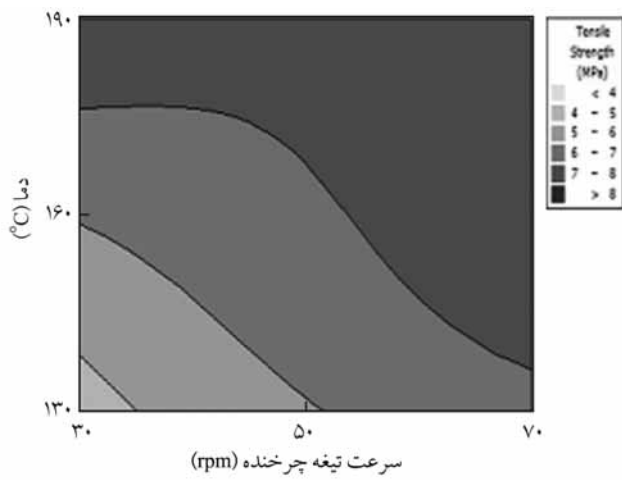
با بررسی بیشتر خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده دیده می‌شود، در نمونه‌های تهیه شده در دمای اختلاط 190°C افزایش خواص مکانیکی مشاهده شده با افزایش سرعت اختلاط از ۳۰ به ۵۰ rpm به علت شبکه‌ای شدن نمونه است (در شکل‌های ۱ و ۲ مشاهده می‌شود) که با افزایش سرعت مقدار شبکه‌ای شدن و بهبود خواص نیز بیشتر می‌شود. اما، نکته قابل تأمل در نمونه‌های تهیه شده در دمای اختلاط 190°C افت خواص مکانیکی با افزایش سرعت اختلاط از ۵۰ به ۷۰ rpm است. با بررسی نمودار گشتاور - زمان آنها (شکل ۲ و ۳) مشاهده می‌شود که در نمونه تهیه شده با سرعت اختلاط ۷۰ rpm از ۱۰ دقیقه ۱۰ مقدار گشتاور اختلاط افت می‌کند که به احتمال زیاد مربوط به تخریب زنجیرهای پلیمر از نوع شکست زنجیرهاست. بنابراین، در نمونه ۲۰ نسبت به نمونه ۱۸ نه تنها افزایش خواص مشاهده نمی‌شود، بلکه افت



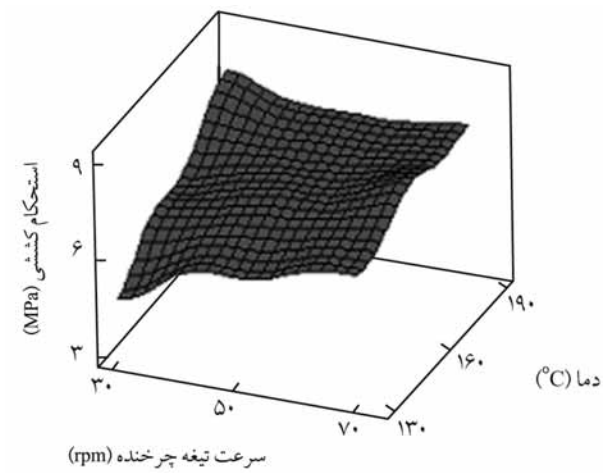
(ب)



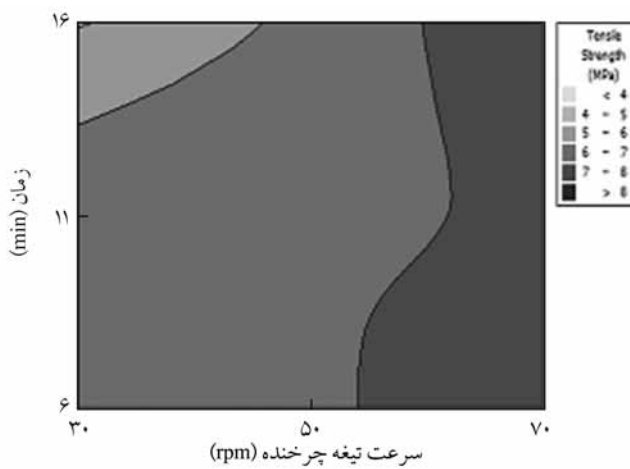
(الف)



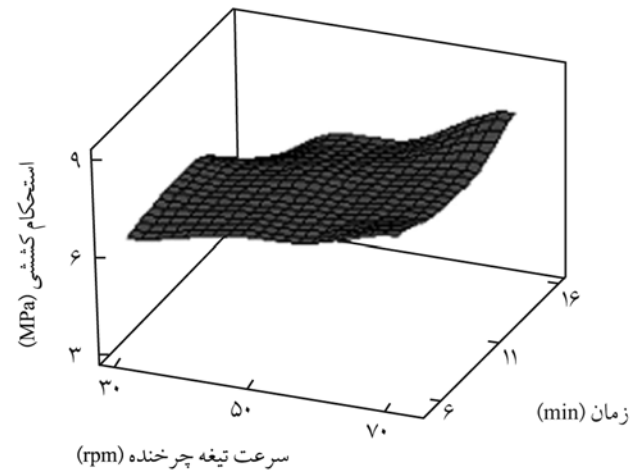
(د)



(ج)



(و)



(ه)

شکل ۱۰ - (الف) رویه تغییرات مقاومت کششی با دمای اختلاط و زمان اختلاط، (ب) نمودار خطوط تراز برای رویه الف، (ج) رویه تغییرات مقاومت کششی با دما و سرعت اختلاط، (د) نمودار خطوط تراز برای رویه ج، (ه) رویه تغییرات مقاومت کششی با سرعت و زمان اختلاط و (و) نمودار خطوط تراز برای رویه ه.

ماتریس پلیمری ایجاد شده است. اما، برای آمیزه‌های تهیه شده در دمای 190°C و زمان اختلاط 16 min افت خواص مکانیکی دیده شده مربوط به پارگی زنجیرها بر اثر قرار گرفتن زیر برش و گرمای زیاد بود. نمودارهای خطوط تراز به خوبی با نتایج به دست آمده تطابق دارد. رویه (ج) و نمودار خطوط تراز مربوط به آن (ب) و رویه (ه) و نمودار خطوط تراز مربوط به آن (و) افزایش مقاومت کششی بر اثر دو عامل پراکنش بهتر لایه‌ها و وقوع اتصالات عرضی را نشان می‌دهد.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر متغیرهای فرایند اختلاط بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ریولوژیکی آمیزه‌های NBR/PVC تقویت شده با نانوخاک رس بررسی شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد، برای دستیابی به خواص مکانیکی و ریولوژیکی مناسب در دمای 130°C می‌توان سرعت چرخش تیغه‌ها و زمان اختلاط را افزایش داد، بدون این که تخریبی برای نمونه‌ها اتفاق افتد. بررسی شکل‌شناسی آمیزه‌ها به وسیله آزمون‌های XRD و TEM حصول نانوکامپوزیت ساختار ورقه‌ای شده را تأیید می‌کند. اما، هنگام ساخت نانوکامپوزیت NBR/PVC در دمای 160°C و سرعت‌های بیش از 50 rpm افزایش زمان اختلاط بیش از 6 min توصیه نمی‌شود. در این دما با به کارگیری سرعت کم تیغه‌ها (30 rpm) با ننگ داشتن بیشتر نمونه در محفظه دستگاه مخلوط‌کن افت خواص دیده می‌شود و در سرعت بیشتر افزایش خواص ناشی از شبکه‌ای شدن مشاهده می‌شود. هم‌چنین، تهیه نانوکامپوزیت لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان - پلی‌وینیل کلرید در دمای 190°C توصیه نمی‌شود، چون در سرعت و زمان زیاد ابتدا افزایش گشتاور ناشی از شبکه‌ای شدن سریع و سپس کاهش گشتاور ناشی از پارگی زنجیرها اتفاق می‌افتد. با بررسی نتایج خواص مکانیکی و ریولوژیکی شرایط بهینه اختلاط را می‌توان دمای 160°C ، سرعت 50 rpm و زمان اختلاط 6 min بیان کرد.

قدردانی

نویسندگان لازم می‌دانند، برای طرح ۸۵۰۲۶/۰۵ از صندوق حمایت از پژوهشگران کشور به دلیل حمایت مالی و معنوی از این پژوهش تشکر و قدردانی کنند.

جدول ۲ - متغیرهای ورودی و سطوح آنها در طراحی Box-Behnken.

متغیرها	کران پایین	کران متوسط	کران بالا
دمای اختلاط ($^{\circ}\text{C}$)	۱۳۰	۱۶۰	۱۹۰
سرعت اختلاط (rpm)	۳۰	۵۰	۷۰
زمان اختلاط (min)	۶	۱۱	۱۶

نتیجه واکنش شبکه‌ای شدن سریع تر انجام می‌شود.

هم‌چنین، با افزایش زمان اختلاط در دمای 130°C ، افزایش خواص مکانیکی و مدول کشسانی در نمونه‌های تهیه شده مشاهده می‌شود. زیرا، افزایش زمان اختلاط باعث افزایش زمان اعمال تنش برشی در هنگام اختلاط بر آمیزه شده و در نتیجه لایه‌های سیلیکاتی به طور یکنواخت پخش شده و خواص مکانیکی نمونه تهیه شده افزایش می‌یابد. برای تهیه نانوکامپوزیت با خواص مناسب در این دما باید زمان اختلاط زیاد اعمال شود. در نمونه‌های تهیه شده در دمای 160°C و سرعت 30 rpm ننگ داشتن زیاد مواد در محفظه دستگاه باعث افت خواص مکانیکی می‌شود، اما در سرعت‌های 50 و 70 rpm در زمان‌های زیاد اختلاط، نمونه‌ها شبکه‌ای شده و باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود (شکل‌های ۴ و ۵). در دمای 190°C نیز در همه سرعت‌های اختلاط با افزایش زمان بیشتر از 6 min نمونه‌ها شبکه‌ای می‌شوند.

در این پژوهش همان‌طور که بیان شد، از نرم‌افزار Design Expert برای طراحی آزمایش استفاده شد که الگوی مصرفی آن Box-Behnken در نظر گرفته شد. در این طرح هیچ نقطه‌ای خارج از محدوده معین شده قرار نمی‌گیرد. از مزیت‌های الگوی مزبور این است که همه نقاط موجود در طراحی آزمایش دارای فاصله یکسانی از نقطه مرکزی اند و این باعث یکسان شدن واریانس خطا در همه نقاط می‌شود. هم‌چنین، سه متغیر دما، سرعت و زمان اختلاط به عنوان عوامل اثرگذار بر فرایند تولید نانوکامپوزیت NBR/PVC در نظر گرفته شد که در جدول ۲ آمده است. رویه تغییرات مقاومت کششی نمونه‌های نانوکامپوزیتی NBR/PVC تولیدی نسبت تمام زوج‌های ممکن از متغیرهای فرایند و نمودارهای خطوط تراز مربوط به آن به ترتیب در شکل‌های ۱۰-الف تا و آمده است. همان‌طور که در این تصاویر مشاهده می‌شود، با افزایش دما و زمان اختلاط در ابتدا افزایش مقاومت کششی دیده می‌شود که طبق آن چه قبلاً گفته شد، مربوط به دو عامل پراکنش بهتر لایه‌های نانوخاک رس، برهم‌کنش زیاد لایه‌های رس و زنجیرهای پلیمری و شبکه‌ای شدن

مراجع

- 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.
- Ghaisas S.S., Kale D.D., J.G Kim., and Jo B.W., Blends of Plasticized Poly(vinyl chloride) and Waste Flexible Poly(vinyl chloride) with Waste Nitrile Rubber Powder, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 1552-1558, 2004.
- Ismail H., Supri M., and Yusof A.M.M., Blend of Waste Poly(vinyl chloride) (PVCw)/Acrylonitrile Butadiene Rubber (NBR): The Effect of Maleic Anhydride (MAH), *Polym. Test.*, **23**, 675-683, 2004.
- He B., Yang Y., Zou H., Zhang Q., and Fu Q., Fast Determination of Phase Inversion in Polymer Blends Using Ultrasonic Technique, *Polymer*, **46**, 7624-7631, 2005.
- Liu Z., Zhu X., Wu L., and Li Y., Effects of Interfacial Adhesion on the Rubber Toughening of Poly(vinyl chloride): Part 1. Impact Tests, *Polymer*, **42**, 737-746, 2001.
- 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.
- Huang X., Tian N., Wang T., Wang K., and Xue Q., Friction and Wear Properties of NBR/PVC Composites., *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 2565-2570, 2007
- Wang Q., Zhang X., Jin Y., Gui H., Dong W., Lai J., Liu Y., Gao J., Huang F., Song Z., and Qiao J., Preparation and Properties of PVC Ternary Nanocomposites Containing Elastomeric Nanoscale Particles and Exfoliated Sodium-Montmorillonite, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 655-660, 2006
- Mousa A., Ishiaku U.S., and Mohd Ishak Z.A., Oil Resistance of Dynamically Vulcanized Poly(vinyl chloride)/Nitrile Butadiene Rubber Thermoplastic Elastomers., *Polym. Bull.*, **53**, 203-212, 2005.
- Mai Y.W. and Yu Z.Z., *Polymer Nanocomposites*, Woodhead, Cambridge, England, Chap. 1, 2006.
- Ebook 2-, Holden G., Kricheldorf H.R., and Quirk R.P., *Thermoplastic Elastomers*, Hanser, 3rd ed., 2004.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer Layer Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
- Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., and Sato N., Nylon 6/Na⁺Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Compounding Nylon 6 with Na-Montmorillonite Slurry, *Polymer*, **44**, 2933-2937, 2003.
- Nah C., Ryu H.J., Han S.H., Rhee J.M., and Lee M.H., Rapid Report Fracture Behaviour of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Clay Nanocomposite, *Polym. Int.*, **50**, 1265-1268, 2001.
- Kim J.T., Oh T.S., and Lee D.H., Curing and Barrier Properties of NBR/Organo-Clay Nanocomposite, *Polym. Int.*, **53**, 406-411, 2004.
- Wang Q.G., Zhang X.H., and Qiao J.L., Exfoliated Sodium-Montmorillonite in Nitrile Butadiene Rubber Nanocomposites with Good Properties, *Chin. Sci. Bull.*, **54**, 877-879, 2009.
- Han M., Kim H., and Kim E., Nanocomposites Prepared from Acrylonitrile-Butadiene Rubber and Organically Modified Montmorillonite with Vinyl Groups, *Nanotechnology*, **17**, 403-409, 2006.
- Madaleno L., Thomsen J.S., and Pinto J.C., Morphology, Thermal and Mechanical Properties of PVC/MMT Nanocomposites Prepared by Solution Blending and Solution Blending + Melt Compounding, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 804-814, 2010.
- Wan C.Y., Qiao X.Y., Zhang Y., and Zhang Y.X., Structures and Mechanical Properties of PVC/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Chin. Chem. Lett.*, **14**, 417- 418, 2003.
- Gong F.L., Zhao C.G., Feng M., Qin H.L., and Yang M.S., Synthesis and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposite, *J. Mater. Sci.*, **39**, 293-294, 2004.
- Kalendova A., Zykova J., Kovarova L., Slouf M., and Gerard J.F., The Effect of Processing on the PVC/Clay Nanocomposites Structure, *V International Conference on Times of Polymers*

- (TOP) and Composites., *AIP Conference Proceedings*, **1255**, 181-183, 2010.
25. Kovarova L., Kalendova A., Simonik J., Malac J., Weiss Z., and Gerard J.F., Effect of Melt Processing Conditions on Mechanical Properties of Polyvinyl Chloride/Organoclay Nanocomposites, *Plast. Rubber. Compos.*, **33**, 287-294, 2004.
26. Du J., Wang D., Wilkie C., and Wang J., An XPS Investigation of Thermal Degradation and Charring on Poly(vinyl Chloride)-Clay Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 319-324, 2003.
27. Wang D., Parlow D., Yao Q., and Wilkie C., PVC-Clay Nanocomposites: Preparation, Thermal and Mechanical Properties, *J. Vinyl Add. Technol.*, **7**, 203-213, 2001.
28. Kim Y. and White J.L., Melt-Intercalation Nanocomposites with Chlorinated Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1581-1588, 2003.
29. Shokri A.A., Bakhshande 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.
30. Mousa A., Studies on Rheological Behaviour of Thermoplastic Elastomer Derived from PVC and NBR Using Torque Rheometry, *Iran. Polym. J.*, **13**, 455-461, 2004.
31. Srilathakutty R., Noushad V., Joseph R., and George K.E., Studies on the Properties of Microcellular Soles based on NBR/PVC Blends, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **35**, 97-119, 1996.
32. Wang Q., Zhang X., Jin Y., Gui H., Dong W., Lai J., Liu Y., Gao J., Huang F., Song Z., and Qiao J., Preparation and Properties of PVC Ternary Nanocomposites Containing Elastomeric Nanoscale Particles and Exfoliated Sodium-Montmorillonite, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 655-660, 2006.
33. Mousa A., Halim N.A., and Al-Robaidi A., Rheological and Mechanical Properties of Clay-Thermoplastic Elastomers Derived from PVC and NBR, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, 513-518, 2006.
34. Mousa A., Heinrich G., and Wagenknecht U., The Potential of O-MMT as a Reinforcing Filler for Uncured and Dynamically Cured PVC/XNBR Composites, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.*, **45**, 733-741, 2008.