

کاربرد نیروهای بین مولکولی و برهمکنش الاستومرهای NBR، EPDM، SBR و NR در بررسی گرانروی ظاهری آمیخته‌های SBR/NR

Intermolecular Forces and Interaction in NBR, EPDM, SBR and NR Elastomers and their Use in the Study of Apparent Viscosity of SBR/NR Blends

محمدعلی سمسارزاده*، زهرا هاشمی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده فنی و مهندسی، گروه پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵/۱۴۳

دریافت: ۸۱/۱۲/۵، پذیرش: ۸۳/۶/۲۸

چکیده

در این پژوهش، از نیروهای بین مولکولی در الاستومرهای NBR، EPDM، SBR و NR برای بررسی خواص فیزیکی بویژه گرانروی ظاهری لاستیک SBR/NR استفاده شده است. همچنین، از نتایج سایر پژوهشگران در زمینه نیروهای برهمکنش، انرژی اتصال و چسبندگی و حلالیت در اختلاط لاستیکها استفاده شده و به کمک معادلات ترمودینامیک، نیروهای بین سطحی و ضخامت بین لایه‌ای نسبی مشخص شد. در ضمن، این عوامل در لاستیک SBR/NR و EPDM/NBR مقایسه شدند. ارتباط درصد وزنی SBR/NR با این نیروها در محاسبه گرانروی بکار گرفته شده، نتایج با گرانروی مونی مقایسه شد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک SBR/NR، ترمودینامیک،
آنتالپی، نیروهای برهمکنش،
گرانروی مونی

مقدمه

لاستیکی بخصوص در لوازم و قطعات خودرو که از SBR/NR ساخته شده اثر مهمی دارد. یکی از مهمترین جنبه‌های پیشرفت در صنایع پلیمری، استفاده از محلولهای الاستومری در ساخت محصول است. پژوهشگران نیز از این عوامل استفاده کرده و روابط مهم فرایند لاستیک

نیروهای بین مولکولی یکی از عوامل ترمودینامیکی الاستومرهاست. انتخاب الاستومر و حلال، گرانروی و چسبندگی در فرایند محلولهای الاستومری که کاربردهای فراوانی در صنعت دارد از طریق این عامل کنترل می‌شود. همچنین در ساخت قطعات

Key Words

SBR/NR rubber, thermodynamics,
enthalpy, Intermolecular forces,
money viscosity

روشها

ابتدا مواد اولیه روی غلتک به ابعاد $1 \times 0.5 \times 0.5$ m نرم شده است و پس از 10 min اختلاط سامانه پخت مطابق جدول ۱ به آن اضافه شد، سپس با فرایند قالبگیری فشاری نمونه‌ها تهیه شد و مطابق با روش ASTM D 2084 نتایج رئومترهای آنها با استفاده از دستگاه رئومتر مشخص شد. نمونه‌های دیگری از الاستومرها یا مخلوط‌های SBR/NR با درصد وزنی مشخص (جدول ۱) در آزمایشهای ترمودینامیکی استفاده شده است. مشخصات فرایند و پخت لاستیکها در جدول ۲ آمده است.

نتایج و بحث

محاسبات ترمودینامیکی

امروزه به کمک معادله‌های محلولهای پلیمری بسیاری از محاسبات ترمودینامیکی انجام می‌شود و از نتایج آن در بررسی خواص توده بویژه گرانی و نفوذ استفاده می‌شود. مهمترین عوامل در این محاسبات، نیروهای بین مولکولی و برهمکنش است که در این پژوهش از این عوامل به منظور بررسی گرانی و پهنی SBR/NR، استفاده شده است.

نیروهای برهمکنش

در شرایط تعادلی فشار اتصال شیمیایی حاصل از نیروهای برهمکنش به علت نیروهای جاذبه بین مولکولها یا بخشهایی از مولکولهای پلیمری است، معادله واندروالس این نیروها مطابق معادله (۱) محاسبه می‌شود:

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1)$$

در محاسبه برهمکنش بین پلیمر مایع یا دو پلیمر، انرژی مربوط به اتصال در پلیمرها از حجم مولار (V_{AB}^S) از دو جزء الاستومری A و B تشکیل شده است.

$$V_{AB}^* = (V_A^*)^{1/2} (V_B^*)^{1/2} \quad (2)$$

پارامتر حلالیت (δ) از طریق حجم مولار و V^S در هر قسمت از پلیمر (S) به کمک χ محاسبه می‌شود [۶،۷]:

$$S = E^S / E \quad (3)$$

$$\chi_{AB} = \frac{V^S}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 = \frac{(E_A^S E_B^S)^{1/2}}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (4)$$

را در حالت توده بررسی کرده‌اند. مهمترین عوامل ترمودینامیکی در الاستومرهای SBR/NR کنترل فازی و چسبندگی، مقاومت در برابر حلال، پایداری، نفوذ در واکنشهای الاستومری با نرم‌کننده‌های پلیمری، جداسازی، ولکانش، بازسازی مواد الاستومری، تنظیم شکل شناسی و عوامل زیست محیطی است که مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۵-۱].

نیروهای بین مولکولی در الاستومرها در فرایندهای تبدیل و ساخت، اثر عوامل فشار و دما در تولید و انتخاب مواد شیمیایی مختلف و در تنظیم ولکانش نیز مورد بررسی قرار گرفته و نتایج جالبی ارائه شده است.

در این پژوهش، انحلال پذیری و نیروهای برهمکنش الاستومرهای NR، SBR، EPDM در حلالهای بنزن، تولوئن و دی‌کلروبنزن بررسی شده است. از نیروهای بین مولکولی در مدل‌های ترمودینامیکی و معادله فلوری - هاگینر، آنتالپی محاسبه شده است. از این روابط گرانی الاستومرها مانند SBR/NR مطابق با پلیمرهای چند جزئی از طریق معادلات توسعه یافته، محاسبه شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش از الاستومر NBR از شرکت بایر با ۳۴ درصد وزنی آکریلونیتریل، لاستیک SBR ۱۵۰۲ از پتروشیمی بندر امام، EPDM از شرکت بایر با ۵۰ درصد وزنی اتیلن، کائوچوی طبیعی از نوع RSS۱ و حلالهای بنزن، دی‌کلروبنزن و تولوئن از شرکت مرک استفاده شد. مشخصات فرمولبندی لاستیک در جدول ۱ ارائه شده است.

دستگاهها

در این پژوهش از غلتک آزمایشگاهی برای اختلاط مواد اولیه و رئومتر ژوئیک برای تعیین مشخصه‌های پخت نمونه‌ها استفاده شد.

جدول ۱ فرمولبندی لاستیک SBR.

مقدار (phr)	مواد
۱۰۰	لاستیک
۳	روی اکسید
۲	استئاریک اسید
۳۵	دوده، N ۶۶۰
۱	شتاب دهنده TMTD
۰/۵	شتاب دهنده MBTS
۱/۵	گوگرد

TMTD: تترا متیل تیورام دی سولفید و MBTS: مرکاپتوینرو تیازول دی سولفید است.

جدول ۲ مشخصات پخت لاستیک.

دمای قالب (°C)	زمان پخت در قالب (min)	t _g (min)	t ₉₅ (min)	حداکثر گشتاور (lb _f .in)	حداقل گشتاور (lb _f .in)	آمیزه
۱۶۰	۱۱	۱۲۵۵	۱۰/۴۷	۱۲۸/۹	۳۲/۰۲۷۳	EPDM
۱۶۰	۱۰	۱۵۱۰	۹/۲۶	۱۱۴/۴	۱۹/۸۵۶	SBR
۱۶۰	۳	۰/۸۵۵	۲/۲۹	۷۸/۸	۸/۹۱۷	NR
۱۶۰	۵	۱۳۶۷	۴/۳۳	۸۵/۰۰	۱۳/۳۰۲	NBR
						NR/SBR
۱۷۰	۵	۱/۱۰	۴/۱۲	۱۱۶/۳	۱۸/۰۸۶	۳۰/۷۰
۱۷۰	۴	۱/۰۲	۳/۳۵	۱۰۹/۳	۱۰/۵۱۳	۵۰/۵۰
۱۷۰	۳	۰/۹۲	۲/۹۰	۱۰۵/۷	۱۵/۶۵۸	۷۰/۳۰

پژوهشگران از این معادله در ساخت محصول یکنواخت از EPDM/NR استفاده کرده‌اند. پارامترهای حلالیت الاستومر SBR/NR با نسبتهای مولی صفر تا صد از ۸/۳۱ تا ۸/۵۰ (cal/cm³)^{۱/۲} تغییر می‌کند (جدول ۳).

نیروهای برهمکنش و بین سطحی

عوامل ترمودینامیکی که از محاسبه نیروهای برهمکنش محاسبه می‌شود، میزان اتصال شیمیایی یا چسبندگی الاستومرها را نشان می‌دهد. این عوامل متناسب با لایه‌های بین سطحی است و از رابطه $\chi^{۱/۲}$ محاسبه شده است. در این معادله چسبندگی مولکولی (cohesion) یک قسمت از پلیمر یا E از محاسبه نیروهای برهمکنش χ_{AB} و دو الاستومر بدست می‌آید. نیروهای بین سطحی دو الاستومر یا $\sigma_{۳۳}$ با ضخامت لایه بین سطحی $(a_{۳۳})$ و χ_{AB} متناسب است.

$$\sigma_{۳۳} \sim \chi_{AB}^{۱/۲} \quad (۷)$$

امتزاج‌پذیری الاستومرها با افزایش χ_{AB} کمتر می‌شود. در ساخت لاستیکهای صنعتی، در این حالت سامانه ناهمگن فازی متفاوتی از دو الاستومر تشکیل می‌گردد. اندازه این ذرات تابع فرایند مخلوط سازی

جدول ۴ تغییرات آنتالپی الاستومرها در بنزن در دمای ۲۵°C.

ΔH_{mix} (cal/mol)				الاستومر
$\phi_D = ۰/۵$	$\phi_3 = ۰/۳$	$\phi_2 = ۰/۲$	$\phi_1 = ۰/۱$	
۱۸۳۳۶	۱۲/۸۸	۴/۴۰۷۵	۳/۶۸	NR
۲۲/۸۰۵	۱۹/۱۵۶۶	۱۴/۵۴۵	۸/۲۱۰	SBR
۷/۵۰۲۸	۵/۹۲۸۵	۴/۵۱۷	۲/۵۰	EPDM

$$\chi_{AB} = \frac{(S_A S_B)^{۱/۲}}{RT} [E_A \left[\frac{V_B}{V_A} \right]^{۱/۲} + E_B + \left[\frac{V_A}{V_B} \right]^{۱/۲} - \frac{1}{2} (E_A E_B)^{۱/۲}] \quad (۵)$$

نتایج محاسبه عوامل ترمودینامیکی الاستومرها در تولوئن و بنزن در دمای ۲۵°C در جدول ۳ آمده است. آنتالپی محلولهای الاستومری بنزن با استفاده از معادلات فلوری - هاگینر نیز محاسبه شده است و نتایج در جدول ۴ و شکل ۱ نشان داده شده است. از معادله جدیدی که بین معادلات حلالیت الاستومرها و حالت توده داده شده است در تشکیل فاز الاستومرهای غیرقطبی، EPDM و NR در وزن مولکولی کم استفاده شده است [۶]:

$$M_{cr} = 2\rho RT / (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (۶)$$

در این معادله ویژگی شکل شناسی فازی با پارامتر δ مرتبط می‌گردد و هنگامی که اختلاف δ از ۰/۳ بیشتر باشد، جدایی فاز روی می‌دهد. در سامانه EPDM/NR در دمای ۲۹۸K، جرم مولار بحرانی معادل ۲۰۷۵ محاسبه شد که مرز بین تک فازی و چندفازی EPDM/NR است.

جدول ۳ عوامل ترمودینامیکی الاستومرها در تولوئن و بنزن (۲۵°C).

الاستومر	بنزن χ	تولوئن χ	δ (cal/cm ³) ^{۱/۲}	چگالی (g/cm ³)
NR	۰/۱۰۴۳	۰/۱۲۳۸	۸/۳۱	۰/۹۰
SBR	۰/۱۵۵۱	۰/۱۸۳۷	۸/۵۰	۰/۹۲
NBR	۰/۴۱۳	۰/۵۴۱۸	۹/۲۶	۰/۹۰
EPDM	۰/۰۴۸۰	۰/۰۶۲۸	۸/۰۶	۰/۸۵۴

جدول ۵ رابطه نیروهای برهمکنش یا نیروهای بین سطحی و ضخامت نسبی لایه بین دو لاستیک.

~ a _{۲۳}	~ σ _{۲۳}	χ _{۲۳}	الاستومر
۲/۸۹۹	۰/۳۴۹۹	۰/۱۱۹۰	NR/SBR (۵۰/۵۰)
۲/۲۵۸	۰/۴۴۲۷	۰/۱۹۶۰	EPDM/NBR (۵۰/۵۰)

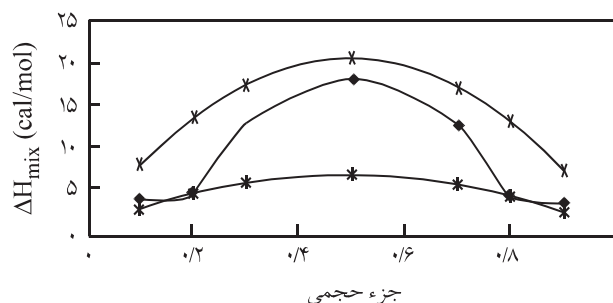
رابطه $\ln T_e$ با \sqrt{T} خطی است. این رابطه در مورد دو الاستومر SBR/PB داده شده است [۹]. گشتاور در دما و دور مشخصی به مقدار ثابت T_e می رسد (شکل ۲). در این پژوهش حداکثر و حداقل گشتاور الاستومرها در دمای 170°C از منحنی رئومتر بدست آمده است. منحنیهای رئومتر SBR/NR در شکل ۲ داده شده است. اگر نیروهای برهمکنش بین دو الاستومر کوچک باشد گرانیوی دو الاستومر از معادله (۱۰) محاسبه می شود:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 \quad (10)$$

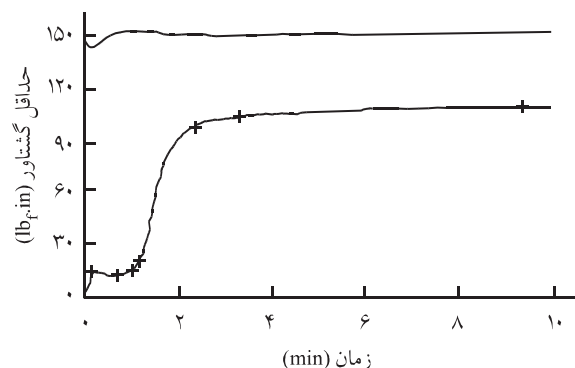
با افزایش نیروهای برهمکنش به شرطی که وزن مولکولی یک جزء کمتر باشد، داریم:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + 2x_1 x_2 G \quad (11)$$

که در این معادله G نیروهای برهمکنش بین دو پلیمر است. در مورد دو الاستومر روابط اصلی نیروهای برهمکنش بین دو پلیمر از اختلاف در نقطه انتقال شیشه ای آنها (T_g) با ثابت C محاسبه گردیده است [۴]. پارامتر برهمکنش SBR/NR در تولوئن و بنزن و نیروهای برهمکنش SBR/NR در $\delta = 17.43 - 17.367$ با نسبتهای وزنی $70/30$ تا $30/70$ آزمایش شده است. به دلیل حلالیت این لاستیکها، χ در مایعات آروماتیک، مقدار بسیار کوچکی است (۰/۰۹۵) و معادله (۱۱) تغییر زیادی نشان نمی دهد. اگر هر یک از الاستومرهای NR و SBR در دور ثابت و یکسانی از رئومتر آزمایش شوند تا در زمان t به مقدار ثابت T_e برسند، در دمای مشابه، از معادلات (۱۰) یا (۱۱) گرانیوی لاستیکهای SBR/NR محاسبه می شود (جدول ۶).



شکل ۱ آنتالپی الاستومرها: NR (◆)، SBR (▲) و EPDM (*).



شکل ۲ منحنی رئومتری الاستومر SBR/NR در دمای 170°C .

و انرژی مخلوط ویژه است که بستگی به نوع دستگاه دارد [۸]. در جدول ۵ رابطه ضخامت بین لایه ای، نیروهای بین سطحی و نیروهای برهمکنش SBR/NR و EPDM/NBR نشان داده شده است.

گرانیوی ظاهری

در مخلوط سازی لاستیک، گشتاور (T) با زمان تغییر می کند و گرانیوی ظاهری (η_a) که تابع نسبت تنش به سرعت برش است در نهایت در مقداری ثابت یا T_e با گرانیوی ظاهری متناسب می شود [۸،۹].

$$\eta_a = \tau / \dot{\gamma} = CT_e \quad (8)$$

$$\eta_a = Ae^{-\frac{\Delta E}{RT}} \quad (9)$$

جدول ۶ عوامل برهمکنش SBR/NR در تولوئن و بنزن و محاسبه گرانیوی ظاهری در مقایسه با گرانیوی دستگاه.

الاستومر	wt%	δ	بنزن χ	تولوئن χ	گرانیوی مونی	$\ln \eta$	$\ln \eta$ (۱۰)	$\ln \eta$ (۱۱)
NR/SBR	۳۰/۷۰	۸/۴۴۲	۰/۱۳۰	۰/۱۶۴	۶۴	۴/۱۵۸	۳/۸۸	۳/۹۱۲
NR/SBR	۵۰/۵۰	۸/۴۰۵	۰/۱۱۹	۰/۱۰۹۷	۶۳	۴/۱۴۳	۳/۷۹۶	۳/۸۲۳
NR/SBR	۷۰/۳۰	۸/۳۶۷	۰/۰۹۵	۰/۱۴۰۵	۶۲	۴/۱۲۷	۳/۷۵۴	۳/۷۸۳

نتیجه گیری

و تحرک پلیمرها در تعیین گرانروی لاستیکهای مؤثر است. گرانروی ظاهری از این محاسبات درصد وزنی NR و SBR در لاستیک SBR/NR را با گرانروی مونی ثابت داده است و تغییراتی را نشان نمی دهد.

از نیروهای بین مولکولی در اختلاط الاستومرها استفاده شده است. الاستومرهای غیرقطبی و قطبی دارای سامانه های فازی متفاوت اند. برخی از عوامل ترمودینامیکی وابسته به عوامل برهمکنش یا چسبندگی

مراجع

- Zlotnikov I.I., Lisoskii V.V. and Kudina E.F., Study of the Increase in the Mechanical Strength of Polymeric Materials During Low-Temperature Treatments, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 24, T/58-T/60, 1997.
- Semsarzadeh M.A. and Mahmudinejad M., Modification of Nylon 6 Impact Strength by Butadiene Rubber, *Iran. Polym. J. Sci. Technol.*, 4, 245-250, 1997.
- Cist B., Thermodynamic Interactions in: Isotope Blends, Experiment and Theory, *Macromolecules*, 31, 5853-5860, 1998.
- Lopez J., Glsbert S., Ferrandiz S., Vilaplana J. and Jimenez A., Modification of Epoxy Resins by the Addition of PVC Plastics, *J. Appl. Polym. Sci.*, 67, 1769-1773, 1998.
- Datta S., De S. K., Kontos E.G. and Vefer J. M., Ionic Thermoplastic Elastomer Based on Maleated EPDM Rubber I. Effect of Zinc Stearate, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 177-186, 1996.
- Sen A. K. and Mukherjee G. S., Studies on the Thermodynamic Compatibility of Blends of Polyvinyl Chloride and Nitrite Rubbers, *Polymer*, 34, 2386-2390, 1993.
- Pritykain L.M., Neikovskii S.I. and Bolshakov V. I., New Method for Calculating the Parameter of Interaction in Polymer Blends, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 23, T/95-T/97, 1996.
- Schuster R.H., Relation between Morphology of Blends and Physical Properties of the Elastomers, *Int. Polym. Sci. Technol.*, 24, T/5-T/13, 1997.
- Sharma R.C. and Kumar P., Immiscible, Viscoelastic Liquid - Liquid Displacements in Permeable Media, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 34, 689-695, 1995.