

ساخت آلیاژ PVC/ABS و بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی، رفتار گرمایی و مورفولوژی آن

محمود محرابزاده

دانشیار

هنگامه هنرکار

دانشجوی کارشناس ارشد

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک

چکیده

در این پژوهش، اصلاح خواص مکانیکی پلی وینیل کلرید (PVC) به وسیله ترپلیمر آکریلونیتریل - بوتادیان - استیرن (ABS) بررسی و مشخصات آلیاژهای حاصل از آنها مطالعه شده است. علاوه بر این، امتزاج پذیری، وزن سنبجی در انسر گرما، خواص کششی و مورفولوژی آلیاژها بررسی شده اند. برای بررسی امتزاج پذیری دو پلیمر PVC و ABS از روش DMTA استفاده شده که برای هر آلیاژ دو دمای انتقال شیشه‌ای که به یکدیگر نزدیک شده اند مشاهده شده است که دلیل بر دو فازی بودن و امتزاج پذیری جزئی دو پلیمر است. تنبایح نشان می‌دهد که با افزایش مقدار ABS در آلیاژ PVC/ABS، استحکام کششی و مدول افزایش و ازدیاد طول نهایی کاهش می‌یابد. بهترین تنبایح در ترکیب درصد PVC/ABS: ۶۰/۴۰ به دست آمده است. زیرا در این ترکیب درصد آلیاژی با مدول بالا به مراد ازدیاد طول، استحکام کششی و سختی مناسب با مقاومت ضربه نسبتاً بالا به دست می‌آید. با تغییر مقدار ABS در آلیاژ، اثر آن بر خواص مکانیکی، رفتار گرمایی و مورفولوژی بررسی و گزارش شده است.

کلمات کلیدی

آلیاژ پلیمر، پلی وینیل کلرید، آکریلونیتریل - بوتادیان - استیرن، امتزاج پذیری، مورفولوژی

Production of PVC/ABS Blend and the Study of its Physical and Mechanical Properties, Thermal Behavior and its Morphology

H. Honarkar

Master of Science

M. Mehrabzadeh

Associate Professor

Iran Polymer and Petrochemical Institute,
Faculty of Processing, Department of Plastics

Abstract

In this research modification of mechanical properties of polyvinyl chloride (PVC) by acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) and characteristics of those blends were studied. Furthermore, miscibility, thermogravimetry, tensile properties and morphology of blends were investigated. In order to determine the miscibility of PVC and ABS, DMTA method was used which for any blend two glassy transition temperatures which approach together were observed that proves two phases and partially miscibility of two polymers. Results show that with increase in amount of ABS in PVC/ABS blend causes increment in tensile strength and modulus and decrease in elongation at break. Optimum results in ratio PVC/ABS:

60/40 is obtained. Because in this composition, the blend with high modulus and suitable elongation, tensile strength, hardness and relatively high impact strength is obtained. With varying the amount of ABS in blend, its effect on mechanical properties, thermal behavior and morphology is reported.

Key Words

polymer blend, polyvinyl chloride, acrylonitrile-butadiene-styrene, miscibility, morphology

مقدمه

پلیمرهای که مقاومت ضربه پایینی دارند با افزودن مواد لاستیکی یا نرم کننده‌های رابری اصلاح می‌شوند. به نظر می‌رسد آلیازسازی نسبت به ساخت پلیمرهای جدید راهی سریعتر و کم هزینه‌تر برای جواب گویی به تقاضای بازار باشد. بدون شک، م Sofcterns آلیازهای پلیمری از نظر تجاری پلاستیک‌های چرم مانند (tough) شده با لاستیک‌اند که با تولید پلی‌استیرن با ضربه‌پذیری زیاد (HIPS) و آکریلونیتریل - بوتادیان - استیرن (ABS) در اوخر دهه ۱۹۴۰ به بازار معزفی و عرضه شدند [۱]. آلیاز PVC/ABS اولین بار در سال ۱۹۶۰ به شکل تجاری معزفی شد. این آلیاز میکروهتروزن است که دارای یک ماتریس سخت با فاز نرم پراکنده است که به طور مکانیکی سازگار هستند. بدليل سازگاری جزئی، آثار افزودنی‌ها که (تابع نسبت آلیاز است) در مقاومت و مدول کششی، مقاومت و مدول خمشی و گرانزوی مشاهده می‌شود [۲].

یوکویوچی و همکارانش [۳] نشان داده‌اند که در ABS اجزاء شکننده و شیشه‌ای پلی‌استیرن و پلی‌آکریلونیتریل مقاومت کششی را بهبود می‌بخشند در حالی که پلی‌بوتادیان در چرم مانند (toughness) شرکت می‌کند. خواص مکانیکی به نوع ABS بستگی دارد که آنهم مربوط به مقادیر مختلف پلی‌بوتادیان است. در این پژوهش امتزاج‌پذیری، رفتار گرمایی و خواص فیزیکی و مکانیکی و مورفو‌لوزی آلیاز PVC/ABS با تغییر درصد مواد تشکیل دهنده آن مطالعه و گزارش شده است.

۱- مواد مورد استفاده

برای ساخت آلیازها از PVC نوع تعليقی با مقدار ۶٪ ABS مخصوص پتروشیمی بذر امام، ABS دارای ۱۷٪ پلی‌بوتادیان با نام تجاری: miwon ۷۵۰ ساخت کشور کره، دی‌اکتیل فتالات (DOP) با ضریب شکست ۱/۴۶، محصول صنایع شیمیایی فارابی و پایدار کننده Ba/Zn، محصول شرکت هوخست آلمان و استشاریک اسید صنعتی استفاده شد.

۲- دستگاه‌ها

برای اختلاط مواد از مخلوط کن داخلی هکه مدل HBI system ۹۰ استفاده شد. برای بررسی رفتار گرمایی آلیازها از دستگاه‌های DSC-TG و STA مدل ۶۲۵ Sاخت شرکت انگلیسی پلیمر لاب و برای آزمایش سختی از سختی سنج ساخت شرکت آلمانی Zwick مطابق استاندارد ASTM D۲۲۴۰-۷۵ استفاده شد. برای اندازه‌گیری استحکام کششی مطابق با استاندارد ASTM D۶۳۸ به کمک دستگاه Instron مدل ۶۰۲۵ و تست ضربه مطابق با استاندارد ASTM D۲۵۶ و با استفاده از دستگاه زوئیک مدل ۵۱۰۲ انجام شد. مطالعه سطح شکست به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل S۳۶۰ ساخت شرکت انگلیسی کمپریج به انجام رسید. همه دستگاه‌های مورد استفاده در پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران موجود است.

۳- روش آماده سازی آلیاژها

برای مطالعات مورد نظر، به عنوان مبنای کار، یک فرمول بندی نوع صنعتی PVC با نسبت وزنی PVC ۱۰۰ phr و DOP ۲۴ phr، استناریک اسید در نظر گرفته شد. نمونه های آزمایشی با افزودن ABS به نسبت های مختلف به شرح جدول ۱ ساخته و آزمایش شدند.

برای ساخت نمونه ها، ابتدا کلیه مواد طبق فرمول بندی مورد نظر در یک بشر توزین و بصورت دستی تا حد امکان مخلوط شدند. سپس، مخلوط این مواد به درون مخلوط کن داخلی منتقل شد و اختلاط در دمای ۱۶۰°C و با سرعت ۶۰ rpm انجام گرفت. زمان اختلاط برای تمام نمونه ها بطور یکسان ۶ دقیقه در نظر گرفته شد.

مقدار گشتاور در اکثر نمونه ها در حدود دقیقه چهارم به یک مقدار ثابت می رسد. بنابراین در ۲ دقیقه بعدی اختلاط در مقدار گشتاور ثابت انجام شد که نشان دهنده اختلاط خوب و به دست آمدن نمونه های همگن است.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- خواص مکانیکی

نتایج آزمایش های خواص مکانیکی در جدول ۱ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود با افزایش مقدار ABS استحکام کششی آزادیش می یابد و از دیاد طول تا پارگی کاهش می یابد. در ABS، فاز رابری پلی بوتادیان است که به شکل امولسیونی پلیمر می شود و زنجیر اصلی پلیمر را تشکیل می دهد و فاز شیشه ای استیرن - آکریلونیتریل (SAN) است که روی پلی بوتادیان گرافت (پیوند زده) شده است. بنابراین، مقاومت ضربه رابر و مقاومت کششی و پایداری حرارتی ماتریس SAN به آلیاژ PVC/ABS منتقل می شود. هنگامی که از ABS با مقدار رابر کم استفاده می شود، اثر مضاعف (synergistic) وجود دارد و مقاومت کششی آلیاژ PVC/ABS زیاد می شود، چون در این صورت آلیاژ نهایی شامل مقادیر بیشتر پلی استیرن و پلی آکریلونیتریل به شکل کوپلیمر SAN که ماده ای سخت و شیشه ای با مقاومت کششی بالاست، می باشد. میزان SAN در آلیاژ PVC/ABS سبب افزایش تنفس تسخیم می شود که به دلیل پیوندهای فیزیکی بین دو ماتریس ساخت PVC-SAN است.

سختی آلیاژها با افزایش میزان ABS زیاد می شود، چون با افزایش ABS مقدار SAN که ماده ای سخت است زیاد شده و سختی آلیاژ حاصل و مدول افزایش می یابد، به طوری که در جدول ۱ دیده می شود.

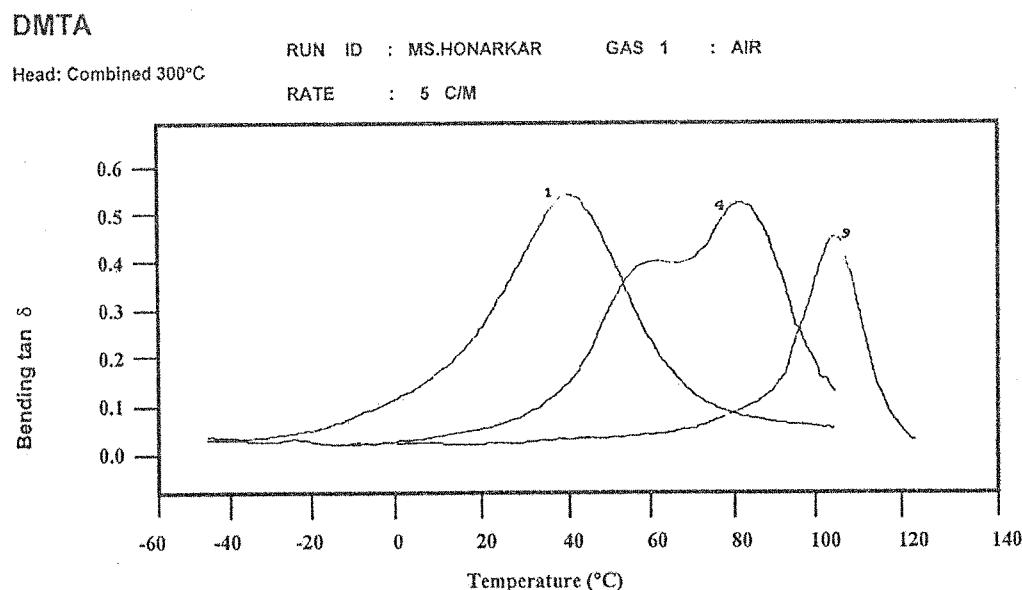
جدول (۱) نتایج آزمایش های مکانیکی.

نمونه	PVC	ABS	DOP	مقدار مواد مصرف شده (phr)					استحکام کششی (MPa)	از دیاد طول (%)	سختی سور (D)	مدول (MPa)	مقاومت ضربه (J/m)	خواص مکانیکی	
۱	۱۰۰	۰	۲۴	۱۸	۷۶۹	۵۰	۳۷	۳۳	کاملاً شکسته نشد						
۲	۹۰	۱۰	۲۴	۲۰	۱۸۸	۵۰	۵۰	۱۲۴	کاملاً شکسته نشد						
۳	۸۰	۲۰	۲۴	۲۱	۱۶۶	۵۵	۵۵	۲۷۲	کاملاً شکسته نشد						
۴	۶۰	۴۰	۲۴	۲۳	۱۶۳	۶۵	۶۵	۱۰۸۵	۱۰۸۵						
۵	۵۰	۵۰	۳۴	۲۸	۴۷۹	۷۰	۷۰	۸۷۶	۳۸۰						
۶	۴۰	۶۰	۲۴	۳۲	۴۱۸	۷۵	۷۵	۸۹۳	۲۸۱						
۷	۲۰	۸۰	۲۴	۳۳	۴۱۷	۷۸	۷۸	۹۰۶	۲۷۳						
۸	۱۰	۹۰	۲۴	۳۵	۴۱۶	۸۰	۸۰	۹۲۳	۲۲۲						
۹	۰	۱۰۰	-	۳۶	۴۱۳	۸۳	۸۳	۹۴۹	۲۱۸						

همان طور که انتظار می‌رود افزودن ABS به PVC مقاومت ضربه را بهبود می‌بخشد. لازم به ذکر است که در درصدهای ۰، ۱۰ و ۲۰ ABS در آلیاز به علت وجود DOP در PVC نمونه شکسته نمی‌شود و آنقدر نرم است که به راحتی خم می‌شود و مقاومت کافی در مقابل ضربه و مدول مناسب جهت کاربرد را ندارد. آزمایش‌ها به خوبی این مطالب را تایید می‌کند. در آلیازهای PVC/ABS درصد بهینه $60/40$ است که بالاترین مقاومت ضربه و مدول بهمراه استحکام کششی و ازدیاد طول مناسب را دارد. در این ترکیب درصد اثر مضاعف (synergistic effect) مشاهده می‌شود. بعد از ۴۰ درصد ABS افزایش مقاومت ضربه مشاهده نمی‌شود بلکه افت نسبتاً شدیدی وجود دارد. بیشترین مقاومت ضربه مشاهده شده در بهترین نسبت آلیاز به طور قابل ملاحظه‌ای از ABS با مقاومت ضربه‌ای بالا به تنها ی بیشتر است. نتایج حاصل نشان می‌دهد که یک جزء حجمی بحرانی برای فاز الاستومر (در این حالت ذرات بصورت کروی با قطر اپتیمم هستند) لازم است تا بیشترین افزایش مقاومت ضربه مشاهده شود. هنگامی که مقدار ABS از این حد بحرانی بیشتر می‌شود، مقاومت ضربه افت می‌کند. در نسبت $60/40$: PVC/ABS آلیاز به این حد بحرانی می‌رسد. مایتی و همکارانش [۴] اظهار داشته‌اند در مقدار ABS ثابت، هنگامی که از ABS با بالاترین میزان رابر استفاده می‌شود مقاومت ضربه بالاتر است. در آلیازهایی که مقدار رابر بیشتری دارند، پایی بوتادی ای بیشتری در ماتریس سخت و شیشه‌ای PVC پخش می‌شود و در آلیاز با مقدار کم رابر، SAN بیشتری پراکنده می‌شود که خود طبیعت شیشه‌ای دارد و در چرم مانندی نمی‌تواند شرکت کند. نتایج حاصل از بررسی خواص مکانیکی نشان می‌دهد که خواص بهینه در ترکیب $60/40$: PVC/ABS به دست می‌آید.

۴-۲- رفتار گرمایی

در آزمایش‌های انجام شده، PVC، یعنی، نمونه شماره ۱ دارای دمای انتقال شیشه‌ای 40°C و ABS، یعنی، نمونه شماره ۹ دارای دمای انتقال شیشه‌ای 109°C است. درصد بهینه آلیاز $60/40$: PVC/ABS نمونه شماره ۴ است که دودمای انتقال شیشه‌ای در 62°C و 84°C را نشان می‌دهد (شکل ۱).



شکل (۱) دمای انتقال شیشه‌ای (۱) PVC، (۴) ABS و (۶۰/۴۰) PVC/ABS

این مطالب دو فازی بودن آلیاز فوق را به خوبی نشان می‌دهد. ولی با توجه به اینکه T_g دو جزء به سمت یکدیگر انتقال یافته‌اند. بنابراین سیستم به طور جزئی امتراج پذیر است که همین امر سبب افزایش و بهبود خواص شده است. PVC و ABS به اندازه کافی امتراج پذیر نیستند تا یک T_g منفرد در آلیاز نشان دهند که این امر خود نیز مزیتی برای آلیاز است که می‌توان خواص خوب هر دو را با

هم داشت. در حقیقت امتراج پذیری کامل چنین اصلاح کننده را برابر مثل ABS در PVC همیشه دلخواه نیست تا بتوان خواص مکانیکی مفیدی بدست آورد. شکل ۲ رابطه مدول با دما برای PVC و ABS و آلیاژ بهینه را نشان می‌دهد که ترکیبی از مدول هر دو ماده است.

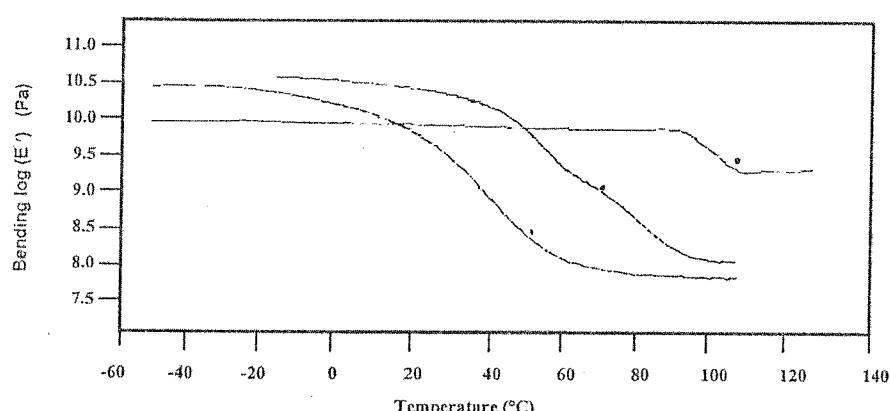
۴-۳- سنجش کاهش وزن در اثر گرما

تجزیه گرماآزنی (TGA) در بررسی پایداری حرارتی آلیاژ PVC/ABS بسیار مفید است. در شکل ۳ دمانگاشت PVC و ABS درصد بهینه آلیاژ PVC/ABS نشان داده است. برای PVC تجزیه سه مرحله‌ای است و ABS دو مرحله تجزیه را نشان می‌دهد. خروج مواد فرار حدود 200°C آغاز می‌شود و بالای 300°C هیدروکلرید زدایی کامل صورت می‌گیرد و HCl محصول اصلی تجزیه است [۵]. در مورد ABS خروج مواد فرار حدود 350°C آغاز می‌شود و در 400°C افت سریع وزن خواهیم داشت. رفتار آلیاژ PVC/ABS غیرقابل انتظار است. تجزیه سه مرحله‌ای مانند آنچه برای PVC گفته شد، اتفاق می‌افتد. ولی دمای اولیه تجزیه نسبت به PVC بالاتر است. به علاوه هیدروکلرید زدایی با افزایش مقدار ABS کم می‌شود. در PVC، مرحله اول تجزیه، فرایند هیدروکلرید زدایی و تشکیل پلی‌ان است. مرحله دوم، تجزیه پلی‌ان باقیمانده و تشکیل اجزایی با جرم مولکولی پایین‌تر و مرحله سوم تجزیه کلی است [۶]. همان‌گونه که دیده می‌شود افزودن ABS به PVC بطور خطی افت جرم را در مرحله اول تجزیه پایین می‌آورد، حال آنکه در مرحله دوم افت جرم زیاد می‌شود.

DMTA

Head: Combined 300°C

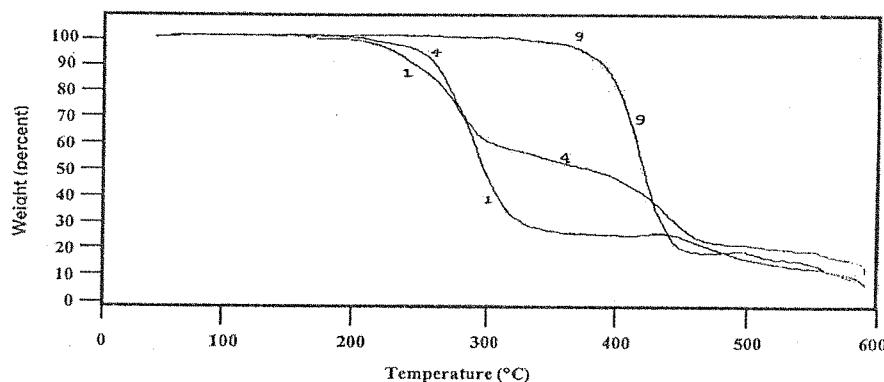
RUN ID : MS.HONARKAR GAS 1 : AIR



شکل (۲) رابطه مدول با دما (۱، ۴) ترکیب درصد PVC/ABS : ۶۰/۴۰ و (۲) ABS (۱، ۴) ترکیب درصد PVC/ABS : ۶۰/۴۰.

STA 625

SMPL ID :	773P294 / 1
RUN ID :	MS.HONARKAR
GAS 1 :	N ₂
SIZE ID :	4.300 MG
GAS 2 :	O ₂
RATE :	10 Min At 600 °C



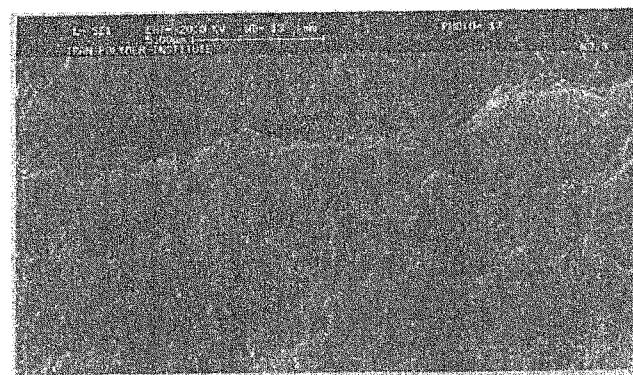
شکل (۳) افت درصد جرمی نسبت به دما (۱، ۴) ترکیب درصد PVC/ABS : ۶۰/۴۰ و (۲) ABS (۱، ۴) ترکیب درصد PVC/ABS : ۶۰/۴۰.

۴-۴- مطالعات میکروسکوپی

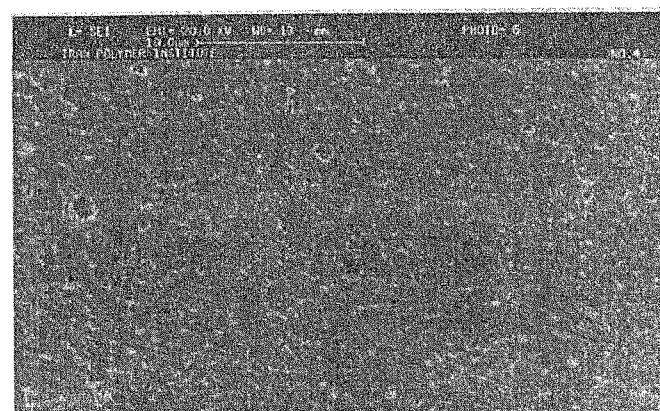
همان طور که قبلاً اشاره شد PVC و ABS سیستم دو فازی تشکیل می‌دهند که مربوط به فاز الاستومری پلی‌بوتادی‌ان و فاز سخت (SAN-PVC) است. سطح مقطع نمونه‌های ناچدار پس از شکست مورد مطالعه میکروسکوپی SEM قرار گرفتند.

نمونه‌هایی که شکسته نشدن در نیتروژن مایع شکستند. شکل‌های ۴ الی ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست دورتر از ناج را برای آلیازهای PVC/ABS با نسبتهای $80/20$ ، $80/40$ ، $60/40$ ، $50/50$ و $40/60$ را به ترتیب نشان می‌دهند. با افزایش درصد ABS در آلیاز، ذرات ABS به صورت کروی و ریز در فاز PVC پراکنده شده است. این ذرات تا ترکیب 40 درصد دیده می‌شوند (شکل ۵) ولی با افزایش درصد ABS در 50% مورفولوژی آلیاز بصورت هم پیوسته (co-continuous) خواهد بود (شکل ۶) و به همین دلیل است که مقاومت ضربه تا ترکیب 40 درصد افزایش و سپس به خاطر تغییر مورفولوژی کاهش مقاومت ضربه مشاهده می‌گردد که در ترکیب 60 درصد ABS (شکل ۷) تعییر فاز (phase inversion) اتفاق می‌افتد و در این حالت فاز PVC بصورت ذرات کروی ریز در فاز ماتریس ABS خواهد بود و در نتیجه مقاومت ضربه‌ای کاهش و با افزایش میزان ABS مقاومت ضربه‌ای به میزان خالص نزدیک می‌شود.

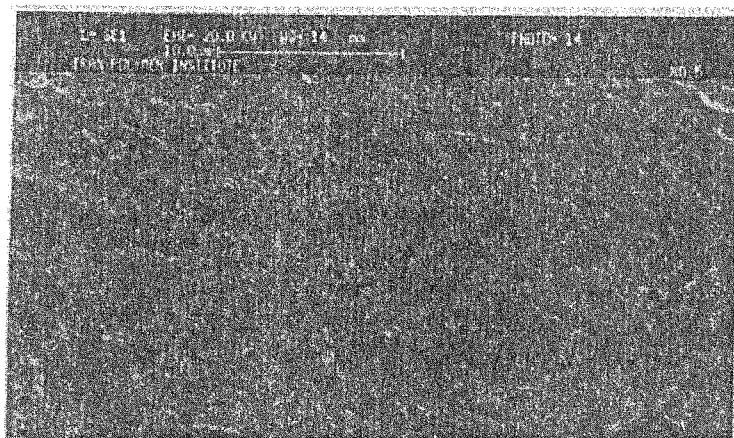
شکل‌های ۸-۱۰ سطح شکست نزدیک ناج را برای آلیازهای 20 ، 40 و 50 درصد ABS در PVC به ترتیب نشان می‌دهند. همان‌طور که مشاهده می‌شود در ترکیب نسبت $80/20$: PVC/ABS به علت وجود DOP و نرم بودن PVC سطح شکست از خود نشان می‌دهد (شکل ۸). سطح شکست آلیاز $60/40$: PVC/ABS (شکل ۹) سطح کاملاً چرم مانند (tough) را نشان می‌دهد و تشکیل shear band‌ها که در نمونه‌های با چرم مانندی بسیار بالا اتفاق می‌افتد در این نمونه‌ها دیده می‌شود. این مشاهدات نتایج خواص مکانیکی و افزایش چشمگیر مقاومت ضربه در این ترکیب درصد را کاملاً تأیید می‌کند. مانند این shear bandها در آلیاز با چرم مانندی بالا در PA/NBR نیز دیده شده است [۷] و در ترکیب درصد $50/50$: PVC/ABS سطح شکست مشابه سطح شکست ترکیبات شکننده (brittle) است (شکل ۱۰).



شکل (۴) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست $80/20$: PVC/ABS دورتر از ناج.



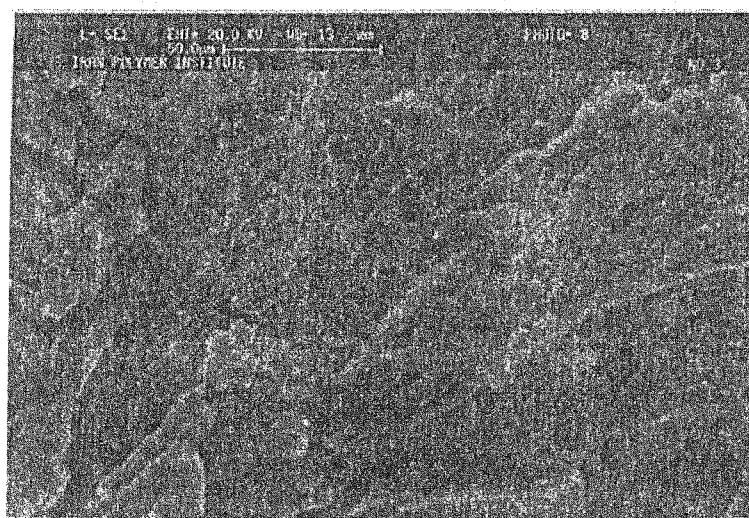
شکل (۵) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست $60/40$: PVC/ABS دورتر از ناج.



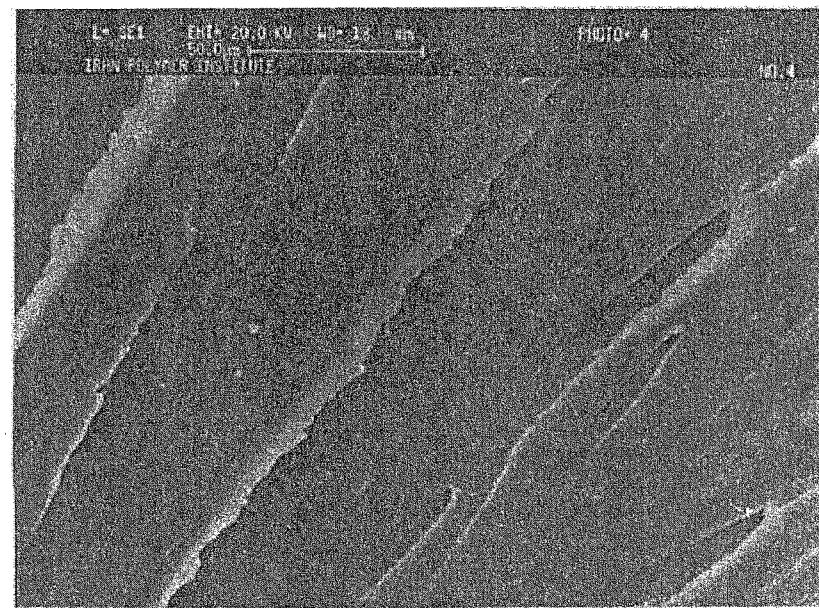
شکل (۶) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست PVC/ABS : ۵۰/۵۰ دورتر از ناج .



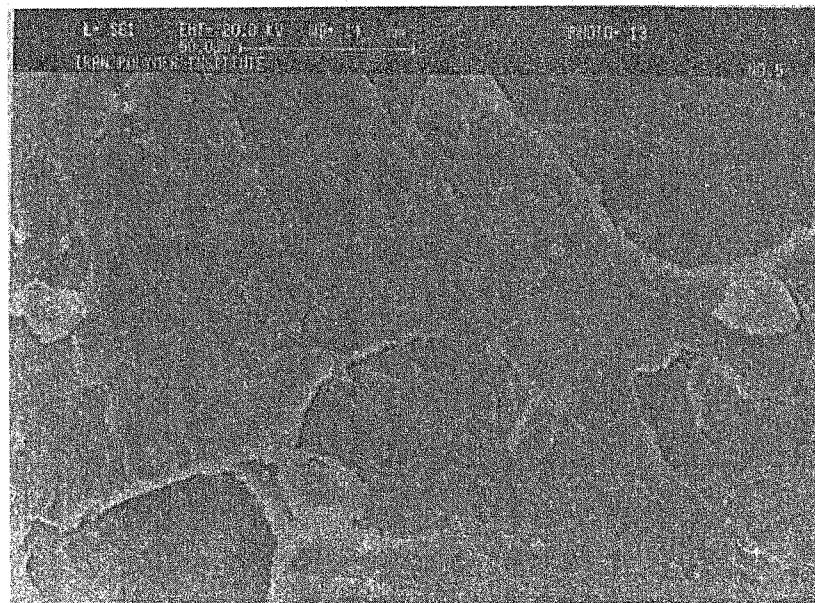
شکل (۷) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست PVC/ABS : ۴۰/۶۰ دورتر از ناج .



شکل (۸) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست PVC/ABS : ۸۰/۲۰ نزدیک ناج .



شکل (۹) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست ۶۰/۴۰ PVC/ABS نزدیک ناج.



شکل (۱۰) تصویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست ۵۰/۵۰ PVC/ABS نزدیک ناج.

۵- نتیجه‌گیری

با توجه به نتایج آزمایش‌ها، دیده می‌شود که PVC و ABS امتراج‌پذیری جزئی نسبتاً مناسبی با یکدیگر دارند که این خود سبب بهبود خواص می‌شود. افزایش ABS به PVC باعث افزایش استحکام کششی و مدول، کاهش ازدیاد طول نهایی و افزایش سختی آلیاژ و همچنین باعث بهبود مقاومت آلیاژ در برابر ضربه می‌شود. بهترین نتایج در ترکیب درصد ۶۰/۴۰ PVC/ABS دیده می‌شود و مطالعات میکروسکوپی موید این مطلب است. بنابراین با افزودن ABS به PVC نه تنها مقاومت ضربه و سایر خواص مکانیکی بهبود می‌یابد بلکه فرایند پذیری آن نیز اصلاح می‌شود.

مراجع

- [1] Paul D.E., Barlow J.W., Keskkula H., In Mark H.F., Bikales N.M., Overberger C.G., and Menges G., Editors, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 12, John Wiley & Sons, 399-462 (1985).
- [2] Sharma Y.N., Anada J.S., Kulshreshtha A.K., Xavier S.F., and Chakrapani S., Development and Characterization of PVC/ABS Polyblends, *Inter. J. Polym. Mater.*, **12**, 165-183 (1988).
- [3] Yokouchi M., Seto S., and Kabayashi Y., Comparison of Polystyrene, Poly (styrene/acrylonitrile), high-impact Polystyrene and Poly (acrylonitrile/butadiene/ styrene) with Respect to Tensile and Impact Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2209 (1983).
- [4] Maiti S.N., Saroop U.K., and Misra A., Studies on Polyblends of Poly(vinylchloride) and Acrylonitrile-butadiene-styrene terpolymer, *Polym. Eng. Sci.*, **32**, 1, 27-35 (1992).
- [5] محمود محربزاده، سعید بختیاری، عبدالصمد زرین‌قلم، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره چهارم، زمستان ۱۳۸۶
- [6] Klaric I., Roje U., and Bravar M.J., Thermooxidative Degradation of Poly(vinylchloride)/acrylonitrile-butadiene-styrene blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 6, 1123-1129 (1996).
- [7] Mehrabzadeh M. and Burford R.P., Impact Modification of Polyamide 11, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 13, 2305-3214 (1996).