

بررسی تجربی و نظری ساختار میکروسکوپی، سینتیک پخت و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های برپایه لاستیک نیتریل بوتادین کربوکسیله/رزین اپوکسی تقویت شده با هالوسیت نانوتیوب

E Experimental and theoretical investigations of Microstructure, vulcanization kinetics and Mechanical properties of Carboxylated nitrile butadiene rubber /Epoxy/ Halloysite nanotubes Nanocomposites

چکیده:

هدف از انجام این پژوهش، تهیه و بررسی نانوکامپوزیت‌های برپایه لاستیک آکریلونیتریل بوتادین کربوکسیله (XNBR) و رزین اپوکسی (Epoxy) تقویت شده با هالوسیت نانوتیوب (HNT) می باشد. اثر افزودن ذرات هالوسیت نانو تیوب بر مشخصه‌های پخت، مورفولوژی، سینتیک پخت و خواص مکانیکی سیستم‌های دو جزئی لاستیک XNBR و رزین اپوکسی در غلظت‌های مختلف مورد بحث و بررسی قرار گرفت. بررسی‌های رئومتر پخت نشان دادند که افزودن نانولوله‌های هالوسیت به ماتریس XNBR/Epoxy موجب کاهش زمان برشتهگی (Scorch time) به میزان ۲۵ درصد و افزایش گشتاور پخت در ماتریس پلیمری گردیده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از سطح شکست نمونه‌های کشش نشان داد که نمونه‌های حاوی HNT دارای سطح شکست زبرتر همراه با توزیع یکنواخت هستند. بررسی سینتیک پخت نمونه‌های تهیه شده نشان داد که افزودن هالوسیت نانوتیوب به سیستم پلیمری موجب کاهش انرژی فعال سازی مورد نیاز برای شروع واکنش پخت به میزان ۴۰ درصد می‌گردد. تست‌های کشش مکانیکی نشان می‌دهند که افزودن HNT به ماتریس XNBR/Epoxy موجب افزایش هم‌زمان مدول تا ۱/۴۶ MPa و استحکام کششی تا ۲/۵۸ MPa شده ولی ازدیاد طول، مقداری کاهش می‌یابد. آنالیزهای انجام شده در خصوص تأثیر افزودن هالوسیت نانوتیوب بر خواص نهایی نانوکامپوزیت‌های بر پایه XNBR/Epoxy نشان می‌دهند که با استفاده از این نانوتقویت کننده‌های طبیعی و ارزان می‌توان به نانوکامپوزیت‌هایی با استحکام مکانیکی بالاتر به میزان ۴۰ درصد نسبت به ماتریس پلیمری دست یافت.

واژه‌های کلیدی: لاستیک نیتریل بوتادین کربوکسیله؛ رزین اپوکسی؛ هالوسیت نانوتیوب؛ نانوکامپوزیت؛ استحکام مکانیکی

نوع مقاله: پژوهشی

- سید محمدرضا پرن^{۱*}، قاسم نادری^۲، الناز موحدی فر^۳، محمدرضا صائب^۴
- ۱- دکترای تخصصی، استادیار پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
 - ۲- دکترای تخصصی، استاد پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
 - ۳- دکترای تخصصی، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران
 - ۴- دکترای تخصصی، استادیار دانشگاه تهران، تهران، ایران

ایمیل نویسندگان و عهده‌دار مکاتبات:

- 1- *m.paran@ippi.ac.ir
- 2- g.naderi@ippi.ac.ir
- 3- e.movahedifar@ippi.ac.ir
- 4- mrsaeb2008@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۰۹

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۹/۱۰/۲۰

۱- مقدمه

می‌دهند که رزین اپوکسی می‌تواند بر مشخصه‌های پخت و خواص نهایی ترکیب حاصل تأثیرگذار باشد. پیش از این سیستم‌های چندجزئی نظیر XNBR/Epoxy مورد بررسی قرار گرفته و تأثیر افزودن رزین اپوکسی به لاستیک مطالعه شده است. چاکرابورتی (Chakraborty et al) [۶] و همکارانش تأثیر پخت لاستیک XNBR با درصد‌های مختلف رزین اپوکسی را در حضور پرکننده‌های مختلف شامل دوده، سیلیکا و خاک رس بررسی کرده‌اند. طبق گزارش ایشان، با افزایش مقدار رزین اپوکسی مقدار گشتاور ماکزیمم افزایش نشان داده و ویسکوزیته مونی کاهش می‌یابد. این موضوع نشان‌دهنده نقش رزین اپوکسی به‌عنوان کمک فرایند (Processing aid) در طول اختلاط و عامل پخت در طول فرایند ولکانیزاسیون می‌باشد.

هالوسیت نانوتیوب‌ها (HNT) موادی هستند که به‌صورت یکنواخت و در مقیاس نانومتری به‌طور طبیعی و در طول میلیون‌ها سال در زمین تشکیل شده‌اند [۷]. این مواد از دو لایه آلومینیم، سیلیکون، هیدروژن و اکسیژن تشکیل شده‌اند. استفاده از HNT در جهت افزایش پایداری حرارتی پلیمرهایی نظیر لاستیک طبیعی [۸]، آکریلونیتریل بوتادین [۹] و پلی پروپیلن [۱۰] گسترش یافته است. این مواد با استفاده از ساختار فیزیکی خود موجب ایجاد مانع در برابر شعله می‌شوند. این مواد در ترکیب درصد‌های وزنی مختلف به ماتریس پلیمری اضافه گردیده و برای هر ماتریس یک ترکیب درصد بهینه معرفی شده است. نوع ماتریس پلیمری مورد استفاده مختلف بوده و شامل ماتریس‌های ترموپلاستیک و ترموست می‌شود.

هالوسیت نانوتیوب‌ها به‌دلیل آن‌که به‌طور طبیعی در محیط یافت می‌شوند نسبت به سایر مواد مشابه قیمت پایین‌تری داشته و برای انسان‌ها ضرری ندارد [۱۱]. به همین جهت تحقیقات بر روی نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی هالوسیت نانوتیوب‌ها در سال‌های اخیر گسترش یافته است [۱۲].

در حال حاضر مطالعات صورت گرفته در خصوص استفاده از

لاستیک آکریلونیتریل بوتادین کربوکسیله (XNBR) یکی از لاستیک‌های باخواص بالا بوده که استفاده از آن به‌دلیل نسبت خواص به‌هزینه اقتصادی بالا در صنایع مهم نظیر صنایع هوایی و پتروشیمی رو به افزایش نهاده است. به‌همین دلیل در سال‌های اخیر سیستم‌های نانوکامپوزیتی آن یعنی ترکیب الاستومر و تقویت‌کننده‌های سخت معدنی مثل نانو خاک رس [۱]، نانوتیوب‌های کربنی [۲] و گرافن [۳]، برای افزایش هم‌زمان خواص حرارتی و استحکام مکانیکی مطرح شده‌اند.

ساهو (Sahoo et al) [۴] در سال ۲۰۰۷ از نانو اکسید روی با طول متوسط ۵۰ نانومتر به‌عنوان عامل پخت در لاستیک XNBR استفاده کردند. نتایج رئومتری پخت نشان دادند که نانو اکسید روی در مقایسه با اکسید روی معمولی سرعت پخت را افزایش داده و مقدار گشتاور ماکزیمم نیز افزایش می‌یابد. لاسکوفسکا (Las-kowska et al) [۵] و همکارانش تأثیر ساختارهای مختلف هیدروکسیدهای لایه‌ای منیزیم-آلومینیم (MgAl-LDH) برخواص XNBR را بررسی کرده‌اند. آن‌ها در تحقیقات خود گزارش کرده‌اند که این ماده نه‌تنها به‌عنوان یک تقویت‌کننده عمل می‌نماید بلکه به‌عنوان عامل پخت در لاستیک XNBR نقش داشته و این لاستیک می‌تواند بدون استفاده از عوامل پخت مثل اکسیدروی یا گوگرد، شبکه‌ای شده و تولید یک آمیزه پخت‌شده با خواص مکانیکی قابل قبول نماید. یانگ (Yang et al) [۳] و همکارانش در سال ۲۰۱۹ تأثیر گرافن (GNS) و گرافن اصلاح‌شده با پلی دوپ آمین (Poly dopamine) حاوی گروه‌های هیدروکسی فنولیک (GNS-PDA) بر خواص لاستیک XNBR را مورد بررسی قرار داده‌اند. به‌دلیل وجود پیوند هیدروژنی بین گروه کربوکسیل در لاستیک XNBR با گروه هیدروکسی فنولیک روی گرافن، پخش ذرات نانو در ماتریس الاستومری به‌خوبی صورت می‌پذیرد.

در خصوص سیستم‌های چند جزئی برپایه XNBR می‌توان سیستم XNBR حاوی رزین اپوکسی را نام برد. مطالعات نشان

بوده و محصول شرکت مرک آلمان هستند.

۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت های XNBR/Epoxy/HNT

پیش از تهیه نانوکامپوزیت ها، HNT به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۸۰ در آن خلأ خشک گردید. نانوکامپوزیت های برپایه XNBR/Epoxy تقویت شده با نانولوله های هالوسیت با استفاده از غلتک آزمایشگاهی تهیه گردیدند. مقدار رزین اپوکسی در لاستیک XNBR براساس نتایج مطالعات تجربی به میزان ۱۵ درصد وزنی در مخلوط لاستیک و رزین در نظر گرفته شد. نسبت سرعت دو غلتک به یکدیگر ۱ به ۱/۲ انتخاب گردید. اختلاط به مدت ۸ دقیقه برای هر نمونه به طول انجامید. ابتدا لاستیک XNBR به مدت ۱ دقیقه روی غلتک نرم شد. سپس اختلاط با رزین اپوکسی به مدت ۲ دقیقه روی غلتک ادامه یافت. پس از اختلاط لاستیک و رزین، هالوسیت نانوتیوب طبق فرمولاسیون مورد نظر در جدول ۱ به سیستم اضافه شده و اختلاط به مدت ۴ دقیقه ادامه یافت. پس از آن نیز اکسید روی به مقدار ۶ phr و اسید استتاریک به مقدار ۲ phr به فرمولاسیون لاستیک افزوده شدند. اختلاط تا تکمیل شدن زمان ۸ دقیقه ادامه یافت. به منظور امکان مقایسه نتایج، فرمولاسیون های فاقد هالوسیت نیز تحت فرایند مذکور قرار گرفتند. پس از آن نمونه های لازم برای تست های فیزیکی، مکانیکی، دینامیکی مکانیکی، مورفولوژیکی و سایر تست های مورد نیاز با استفاده از روش قالب گیری فشاری تحت دمای °C ۱۷۰ و فشار ۱۰۰ تن تهیه گردیدند. زمان پخت بهینه نمونه ها براساس نتایج رئومتر پخت تعیین شدند.

HNT جهت بهبود خواص مکانیکی سیستم های پلیمری تک فازی بوده [۱۳] و در مورد امکان کاربرد این مواد در سیستم های چند جزئی نظیر XNBR حاوی رزین اپوکسی (Epoxy) گزارش علمی به چاپ نرسیده است. در این تحقیق امکان استفاده از این مواد طبیعی در سیستم های XNBR/Epoxy مورد بررسی قرار گرفته و اثر افزودن تقویت کننده های HNT بر مشخصه های پخت، مورفولوژی، سینتیک پخت و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل هم از دیدگاه تجربی با انجام آزمایشات مختلف و هم از دیدگاه تئوری مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

لاستیک آکریلو نیتریل بوتادین کربوکسیله (XNBR) مورد استفاده محصول شرکت Lanxess آلمان با نام تجاری Krynac X160 و دارای حداکثر ۳۴ درصد وزنی آکریلونیتریل (ACN) و ویسکوزیته مونی ۵۸ در دمای °C ۱۰۰ و دانسیته ۰/۹۷ است. رزین اپوکسی مورد استفاده متعلق به شرکت Kumho کره جنوبی با نام تجاری KER ۸۲۸ و محصول واکنش بیسفنل A و اپی کلروهیدرین با ویسکوزیته ۱۴-۱۲ Pa.s و دانسیته ۱/۱۶ است. هالوسیت نانوتیوب به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت های XNBR/Epoxy/HNT از نوع Ultrafine محصول شرکت Imerys Tableware کشور نیوزیلند با دانسیته ۲/۵۵ g/cm³ و سطح ویژه ۲۰ m²/g است. سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه شامل اکسید روی و اسید استتاریک از نوع آزمایشگاهی

جدول ۱- فرمولاسیون های مختلف نانوکامپوزیت های XNBR/Epoxy/HNT جهت بررسی اثر HNT

| Item | Sample code | XNBR/Epoxy (phr) | HNT (phr) | ZnO (phr) | St. acid (phr) |
|------|-------------|------------------|-----------|-----------|----------------|
| 1 | XE15 | 100 | 0 | 6 | 2 |
| 2 | XE15H3 | 100 | 3 | 6 | 2 |
| 3 | XE15H5 | 100 | 5 | 6 | 2 |
| 4 | XE15H7 | 100 | 7 | 6 | 2 |

۳-۲- آزمون‌ها

میان‌ه آن برای مقایسه استفاده شد.

سینتیک پخت نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده از دستگاه رئومتر پخت Monsanto R-100 در دماهای ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰ و ۲۰۰ °C در مدت زمان ۳۰ دقیقه براساس استاندارد ASTM D2084 مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌های پخت

منحنی‌های پخت نمونه‌های مختلف تهیه شده برپایه XNBR/Epoxy تقویت شده با نانولوله‌های HNT در دمای ۱۷۰ °C در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. واضح است که افزودن مقدار بیشتر نانولوله به سیستم پلیمری موجب افزایش میزان گشتاور در مراحل ابتدا و انتهای پخت گردیده است. نتایج استخراج شده از نمودارهای پخت در جدول ۲ براساس پارامترهای مفید در فرایند پخت نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود Scorch time یا زمان برشتگی و زمان بهینه پخت با اضافه شدن HNT به فرمولاسیون لاستیک کاهش نشان می‌دهند. این پدیده می‌تواند مربوط به برهم کنش گروه‌های فعال روی سطح نانولوله هالوسیت و ماتریس پلیمری باشد که موجب افزایش گشتاور پخت و کاهش زمان بهینه پخت گردیده است [۱۴].

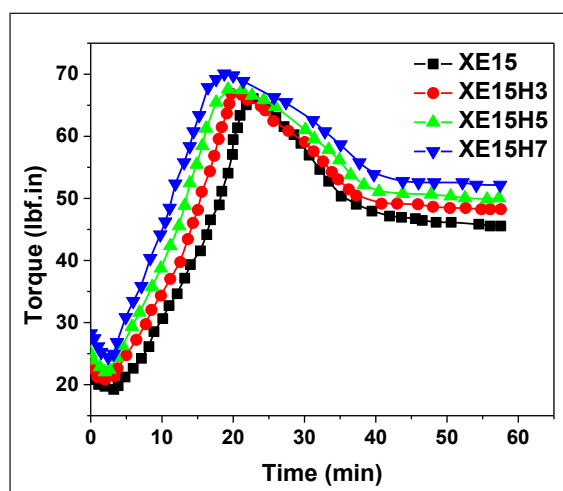
بررسی شکل‌شناسی (مورفولوژی) نانوکامپوزیت‌ها، به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی با دستگاه VegaII XMU ساخت شرکت Tescan (جمهوری چک) استفاده شد. سطح شکست نمونه‌ها بعد از شکست نانوکامپوزیت‌ها در نیتروژن مایع با پوشش‌دهی توسط آلیاژ پالادیم طلا برای مشاهده سطح آماده شدند.

بررسی خواص مکانیکی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Instron مدل ۶۰۲۵ انجام شد. این آزمون مطابق استاندارد

ASTM D638, Type IV با سرعت کشش ۵۰ mm/min و در دمای ۲۵ °C انجام گرفت. نمونه‌های آزمون کشش به شکل دمبل تهیه شد. از هر ترکیب ۳ نمونه مورد آزمون قرار گرفت و مقدار

جدول ۲- پارامترهای پخت مربوط به نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs در دمای ۱۷۰ °C

| Sample code | M_h (lb _f .in) | M_l (lb _f .in) | $(M_h - M_l)$ (lb _f .in) | t_{s2} (min) | t_{c90} (min) |
|-------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------------|
| XE15 | 66.60 | 18.77 | 47.83 | 3.39 | 20.3 |
| XE15H3 | 66.80 | 19.73 | 47.07 | 2.75 | 19.9 |
| XE15H5 | 67.60 | 21.69 | 45.91 | 2.68 | 19.5 |
| XE15H7 | 69.90 | 24.07 | 45.83 | 2.51 | 18.8 |

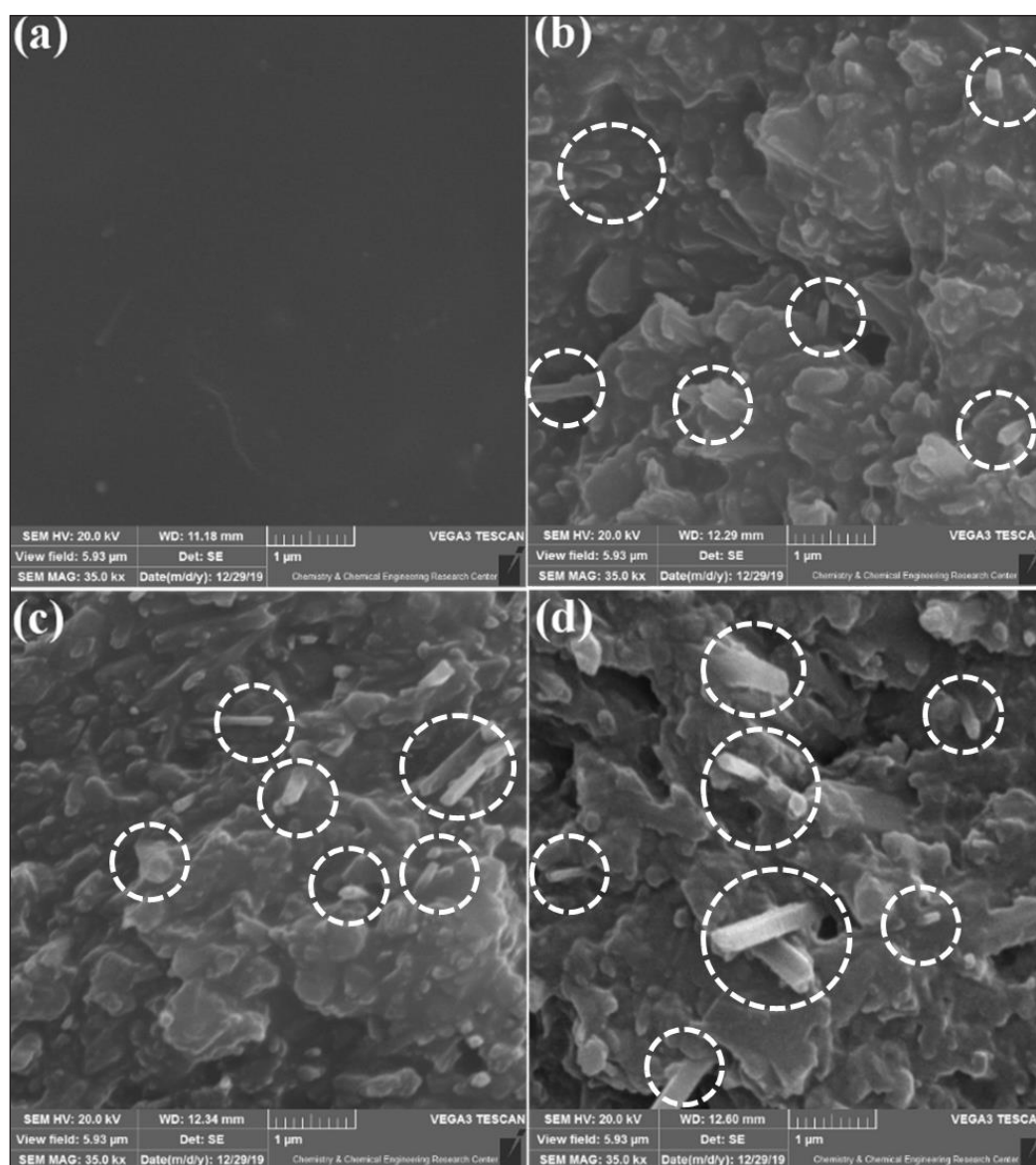


شکل ۱- رفتار پخت نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs در دمای ۱۷۰ °C

۳-۲- مورفولوژی

اندازه قطر بیرونی هالوسیت مورد استفاده در محدوده ۴۰-۵۰ نانومتر متغیر بوده و سطح شکست این نمونه‌ها در مقایسه با آمیزه تقویت‌نشده زبرتر است. این پدیده نشان می‌دهد که میان ذرات نانولوله با ماتریس پلیمری یک برهم کنش فیزیکی وجود دارد [۱۵].

نتایج بررسی‌های مورفولوژی آمیزه‌های XNBR/Epoxy و نانوکامپوزیت‌های آن با HNT در شکل ۲ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. نتایج به دست آمده بر مبنای مشاهدات آزمون SEM از سطح شکست نمونه‌ها در تست کشش می‌باشند. تصاویر SEM مربوط به نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs نشان می‌دهند که



شکل ۲- تصاویر میکروگراف مربوط به (a)، آمیزه XNBR/Epoxy تقویت نشده و آمیزه های تقویت شده با HNT به میزان ۳ درصد وزنی (b)، ۵ درصد وزنی (c)، ۷ درصد وزنی (d)

۳-۳- سینتیک پخت

واکنش پخت یک آمیزه لاستیکی را می توان با استفاده از معادله دیفرانسیلی زیر برحسب زمان و دما بیان نمود [۱۶]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)f(\alpha) \quad (1)$$

که در آن α درجه پخت، da/dt سرعت پخت، t زمان و $K(T)$ ثابت سینتیکی در دمای T است. تابع سینتیکی است که بر مبنای مدل انتخابی تعیین می گردد.

تابع سینتیکی بر اساس مدل درجه n به صورت زیر قابل نمایش است [۱۷]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)(1 - \alpha)^n \quad (2)$$

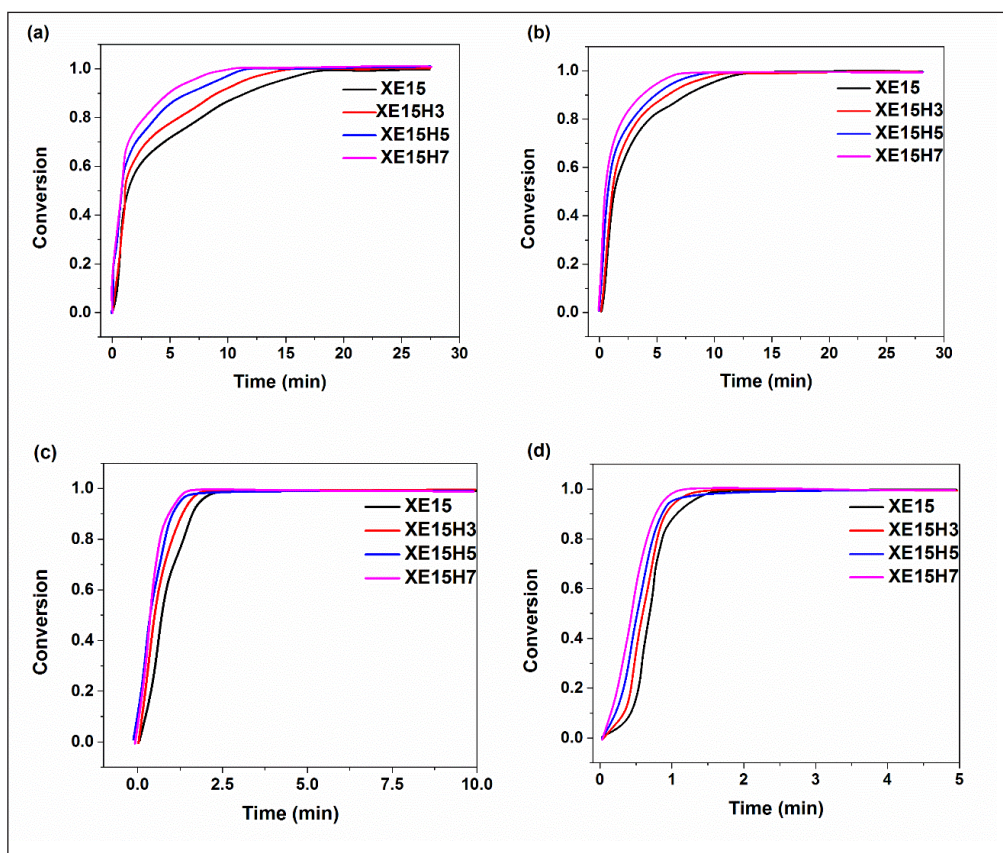
شکل لگاریتمی رابطه فوق به صورت زیر می باشد:

(۳)

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(K) + n\ln(1 - \alpha)$$

منحنی $\ln(da/dt)$ برحسب $\ln(1-\alpha)$ یک خط راست است که شیب آن درجه واکنش، n و عرض از مبدأ آن $\ln(K)$ است.

شکل ۳ رفتار درجه تبدیل در واکنش پخت نانوکامپوزیت های XNBR/Epoxy/HNTs را در غلظت های مختلف هالوسیت نشان می دهد. همان طور که در این نمودارها مشاهده می شود هرچه میزان غلظت نانوتیوب در ماتریس پلیمری افزایش یابد، سرعت تبدیل واکنش نیز افزایش نشان می دهد. این موضوع در مراحل اولیه واکنش پخت مشهودتر به نظر می رسد. همچنین نمودارها نشان می دهند که با افزایش دمای گرمادهی سرعت واکنش به خصوص در دماهای $190-200^\circ C$ افزایش چشم گیری داشته است.



شکل ۳- منحنی های درصد تبدیل واکنش در دماهای مختلف برای نانوکامپوزیت های (a) $200^\circ C$ (b) $190^\circ C$ (c) $180^\circ C$ (d) $170^\circ C$ XNBR/Epoxy/HNTs

کشش برای نمونه‌های مختلف XNBR/Epoxy/HNTs در شکل ۴ با یکدیگر مقایسه شده‌اند. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود اضافه کردن هالوسیت نانوتیوب به ترکیب XNBR/Epoxy موجب افزایش استحکام کششی نهایی در این سیستم گردیده که این پدیده می‌تواند به دلیل خاصیت تقویت‌کنندگی نانوتیوب و برهم‌کنش‌های احتمالی بین ذرات نانو و ماتریس پلیمری باشد [۱۹].

شکل ۵ میزان تغییرات پارامترهای مربوط به خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs با غلظت هالوسیت نانوتیوب را نشان می‌دهد. نمودار (a) نشان می‌دهد که افزودن نانوتیوب به ماتریس پلیمری سبب افزایش ۴۰ درصدی در میزان استحکام کششی شده است. هرچند نمودار (b) نشان می‌دهد که میزان ازدیاد طول نهایی به دلیل برخی محدودیت‌های ایجادشده در حرکت زنجیرهای پلیمری به دلیل حضور ذرات نانوتیوب مقداری

پارامترهای سینتیکی ولکانیزاسیون نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs شامل درجه واکنش (n)، ثابت سینتیک پخت (K)، فاکتور نمایی (A) و انرژی فعال‌سازی واکنش (E_a) در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، ثابت سینتیک با افزایش دما برای هر نمونه روند افزایشی نشان می‌دهد ولی درجه واکنش در دماهای مختلف مقادیر متفاوتی را نشان می‌دهد. همین موضوع در مورد فاکتور نمایی مشاهده می‌گردد. در صورتی که انرژی فعال‌سازی با افزایش غلظت نانوتیوب کاهش نشان می‌دهد. این پدیده نشان‌دهنده تأثیر هالوسیت نانوتیوب بر واکنش پخت ماتریس پلیمری و برهم‌کنش آن‌ها دارد [۱۸].

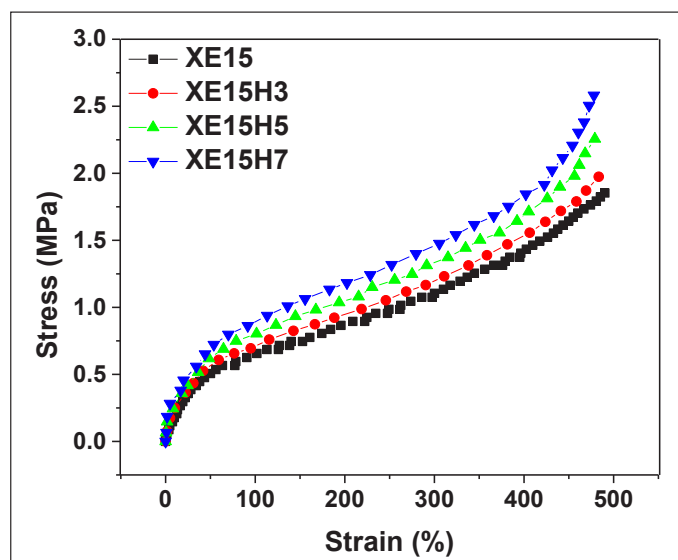
۳-۴- خواص مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون کشش تک‌جهته با استفاده از دستگاه

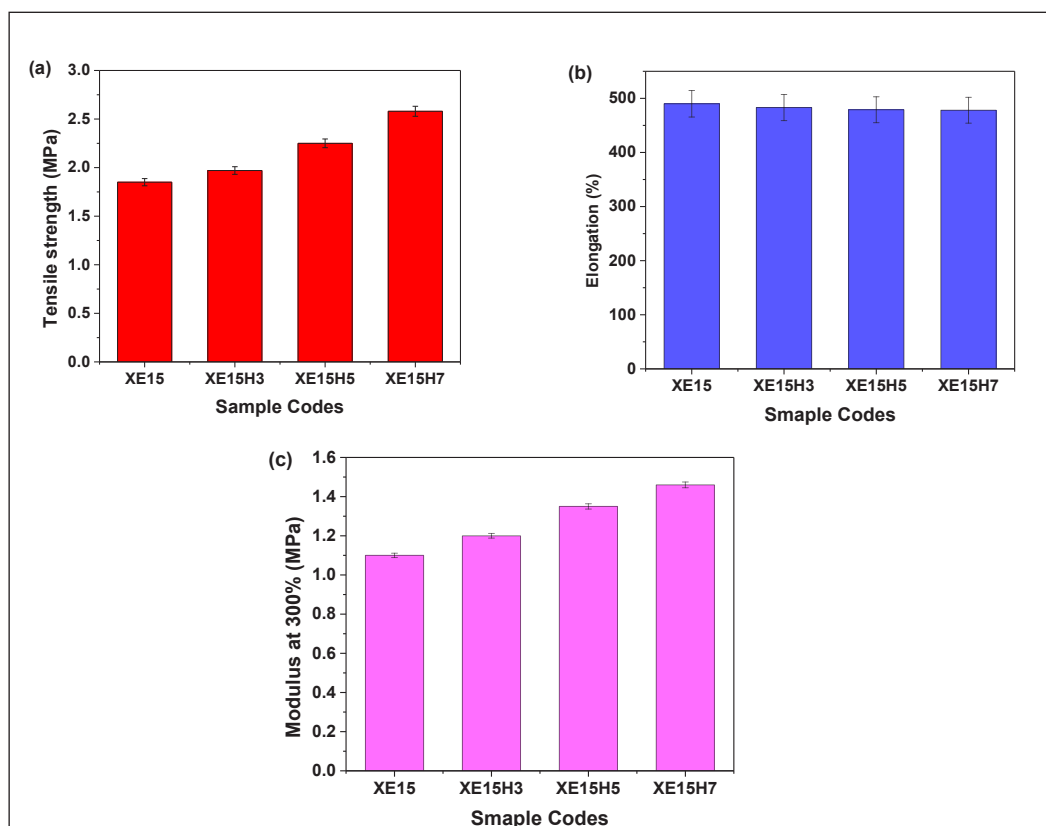
جدول ۳- پارامترهای مربوط به سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs

| Sample code | T (°C) | K | n | lnA (s ⁻¹) | E _a (KJ/mol) |
|-------------|--------|------|------|------------------------|-------------------------|
| XE15 | 170 | 1.26 | 1.27 | 9.79 | 99.83 |
| | 180 | 1.32 | 1.73 | | |
| | 190 | 1.44 | 0.37 | | |
| | 200 | 1.58 | 0.25 | | |
| XE15H3 | 170 | 1.41 | 1.50 | 11.76 | 73.09 |
| | 180 | 1.48 | 1.48 | | |
| | 190 | 1.57 | 0.48 | | |
| | 200 | 1.63 | 0.13 | | |
| XE15H5 | 170 | 1.48 | 2.07 | 12.29 | 64.39 |
| | 180 | 1.51 | 1.42 | | |
| | 190 | 1.63 | 1.56 | | |
| | 200 | 1.71 | 0.88 | | |
| XE15H7 | 170 | 1.52 | 2.62 | 16.37 | 58.73 |
| | 180 | 1.58 | 2.26 | | |
| | 190 | 1.65 | 0.79 | | |
| | 200 | 1.75 | 0.85 | | |

کاهش نشان می‌دهد. نمودار (c) نشان می‌دهد که میزان مدول پراکنش ذرات و برهم‌کنش‌های آن با ماتریس XNBR/Epoxy در ازیاد طول ۳۰۰ درصد با افزایش غلظت هالوسیت به دلیل نوع افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد [۲۰].



شکل ۴- نمودار تنش- کرنش برای نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs



شکل ۵- خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های (a) XNBR/Epoxy/HNTs استحکام کششی (b) ازیاد طول (c) مدول در ازیاد طول ۳۰۰٪

۴- نتیجه گیری

بوده و با افزایش درصد هالوسیت بر میزان زبری سطح شکست نانوکامپوزیت نیز افزوده می‌شود. سینتیک پخت نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/HNTs بر مبنای مدل درجه nم بررسی گردید و نتایج نشان داد که هالوسیت نانوتیوب بر پخت ماتریس پلیمری اثر گذاشته و میزان انرژی فعال‌سازی با افزایش غلظت نانوتیوب کاهش می‌یابد. بررسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده نشان داد که پارامترهای مدول و استحکام کششی به میزان قابل ملاحظه‌ای با غلظت هالوسیت نانوتیوب افزایش نشان می‌دهند.

سپاسگزاری

IRM ...

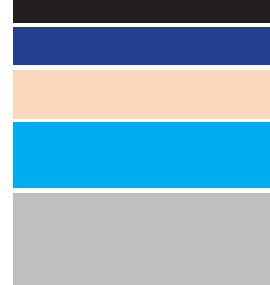
نانوکامپوزیت‌های XNBR/Epoxy/XHNTs با غلظت‌های مختلف هالوسیت نانوتیوب و با استفاده از غلظت آزمایشگاهی تهیه گردیدند و تأثیر هالوسیت نانوتیوب بر رفتار پخت و سینتیک ولکانیزاسیون، مورفولوژی آمیزه و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج رئومتر پخت نشان داد که افزودن هالوسیت نانوتیوب به سیستم XNBR/Epoxy علاوه بر کاهش زمان برشتگی و زمان پخت بهینه، موجب افزایش گشتاور در منحنی پخت گردیده است. نتایج بررسی مورفولوژی نشان داد که توزیع ذرات نانوتیوب در ماتریس لاستیکی در اغلب نقاط به صورت یکنواخت

مراجع

1. M. M. Aliabadi, G. Naderi, S. J. Shahtaheri, A. R. Forushani, I. Mohammadfam, and M. Jahangiri, "Mechanical and barrier properties of XNBR-clay nanocomposite: a promising material for protective gloves," Iranian Polymer Journal, vol. 23, no. 4, pp. 289-296, 2014.
2. K. Sasikumar, N. Manoj, T. Mukundan, and D. Khastgir, "Hysteretic damping in XNBR-MWNT nanocomposites at low and high compressive strains," Composites Part B: Engineering, vol. 92, pp. 74-83, 2016.
3. D. Yang et al., "Improved mechanical and electrochemical properties of XNBR dielectric elastomer actuator by poly (dopamine) functionalized graphene nano-sheets," Polymers, vol. 11, no. 2, p. 218, 2019.
4. S. Sahoo and A. K. Bhowmick, "Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber," Journal of applied polymer science, vol. 106, no. 5, pp. 3077-3083, 2007.
5. A. Laskowska, M. Zaborski, G. Boiteux, O. Gain, A. Marzec, and W. Maniukiewicz, "Ionic elastomers based on carboxylated nitrile rubber (XNBR) and magnesium aluminum layered double hydroxide (hydrotalcite)," Express Polymer Letters, vol. 8, no. 6, 2014.
6. S. Chakraborty, A. Bhowmick, S. De, and B. Dhindaw, "Scanning electron microscopy studies of tear of carboxylated nitrile rubber," Rubber Chemistry and Technology, vol. 55, no. 1, pp. 41-50, 1982.
7. R. Kamble, M. Ghag, S. Gaikwad, and B. K. Panda, "Halloysite Nanotubes and Applications: A Review," Journal

of advanced scientific research, vol. 3, no. 2, 2012.

8. S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R. Mahaling, A. K. Bhowmick, and G. Heinrich, "Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes," *Materials & Design*, vol. 31, no. 4, pp. 2151-2156, 2010.
9. P. Rybiński and G. Janowska, "Influence synergetic effect of halloysite nanotubes and halogen-free flame-retardants on properties nitrile rubber composites," *Thermochimica acta*, vol. 557, pp. 24-30, 2013.
10. K. Prashantha, M.-F. Lacrampe, and P. Krawczak, "Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties," *Express Polymer Letters*, vol. 5, no. 4, 2011.
11. M. Liu, Z. Jia, D. Jia, and C. Zhou, "Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite," *Progress in polymer science*, vol. 39, no. 8, pp. 1498-1525, 2014.
12. K. Matabola, A. De Vries, F. Moolman, and A. Luyt, "Single polymer composites: a review," *Journal of Materials Science*, vol. 44, no. 23, pp. 6213-6222, 2009.
13. V. Mittal, J. K. Kim, and K. Pal, *Recent advances in elastomeric nanocomposites*. Springer, 2011.
14. R. Berahman, M. Raiati, M. M. Mazidi, and S. M. R. Paran, "Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content," *Materials & Design*, vol. 104, pp. 333-345, 2016.
15. S. Paran, G. Naderi, and M. Ghoreishy, "XNBR-grafted halloysite nanotube core-shell as a potential compatibilizer for immiscible polymer systems," *Applied Surface Science*, vol. 382, pp. 63-72, 2016.
16. S. Vyazovkin and N. Sbirrazzuoli, "Kinetic methods to study isothermal and nonisothermal epoxy-anhydride cure," *Macromolecular Chemistry and Physics*, vol. 200, no. 10, pp. 2294-2303, 1999.
17. M. Jouyandeh et al., "Curing epoxy resin with anhydride in the presence of halloysite nanotubes: the contradictory effects of filler concentration," *Progress in Organic Coatings*, vol. 126, pp. 129-135, 2019.
18. S. M. R. Paran et al., "Crystallization kinetics study of dynamically vulcanized PA6/NBR/HNTs nanocomposites by nonisothermal differential scanning calorimetry."
19. S. R. Paran, G. Naderi, and M. R. Ghoreishy, "Effect of halloysite nanotube on microstructure, rheological and mechanical properties of dynamically vulcanized PA6/NBR thermoplastic vulcanizates," *Soft Materials*, vol. 14, no. 3, pp. 127-139, 2016.
20. S. Paran, G. Naderi, M. Ghoreishy, and C. Dubois, "Multiscale modeling of polymer systems comprising nanotube-like inclusions by considering interfacial debonding under plastic deformations," *Composite Structures*, vol. 194, pp. 302-315, 2018.



E

Experimental and theoretical investigations of Microstructure, vulcanization kinetics and Mechanical properties of Carboxylated nitrile butadiene rubber /Epoxy/ Halloysite nanotubes

S. M.R. Peran^{1,*}, GH. Naderi², E. Movahedi-far³, M.R. Saeb⁴

1. PhD, Assistant Professor, Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Tehran, Iran
2. PhD, Professor of Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Tehran, Iran
3. PhD, Iran Polymer and Petrochemical Research Institute, Tehran, Iran
4. PhD, Assistant Professor, University of Tehran, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: m.paran@ippi.ac.ir

Abstract: The main goal of this research is the preparation and study of nanocomposites based on carboxylated nitrile butadiene rubber (XNBR) and epoxy resin reinforced by halloysite nanotubes (HNTs). The effect of various HNTs loadings on the cure characteristics, morphology, cure kinetics and mechanical properties of binary XNBR/Epoxy systems was investigated. The results of cure rheometer indicated that the introduction of HNTs into the XNBR/Epoxy matrix leads to a decreased scorch time up to 25% and higher maximum torque values. The resulted SEM photomicrographs of fractured section from tension tests revealed a more rough fractured surface of nanocomposites containing HNTs with a distributed of nanotubes into the polymer matrix. The study of cure kinetics show that the introduction of HNTs into the polymer system decreases the activation energy needed for curing reaction up to 40%. The results of tension tests demonstrated a higher Young's modulus up to 1.46 MPa and tensile strength up to 2.58 MPa with higher loadings of HNTs into the XNBR/Epoxy matrix. The analyses of XNBR/Epoxy/HNTs nanocomposites indicated that with the natural and inexpensive reinforce nano materials, it is possible to make nanocomposites with higher mechanical strength up to 40% with respect to neat polymer.

Keywords: Nitrile butadiene rubber; Epoxy resin; Halloysite nanotubes; Nanocomposite; Mechanical strength