علمی- فنی

بررسی ارتباط ریخت‌شناسی و رفتار ویسکوالاستیک در نانوکامپوزیت‌های با پایه‌ی کائوچو و حاوی ذرات نانو رس

Relationship between Morphology and Viscoelastic Behavior of Rubber Nanocomposites Having Different Levels of Nano Organoclay

چکیده:

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های با پایه‌ی SBR دارای مقادیر مختلف نانو رس صفحه‌یی در شرایط مختلف فرایندی تهیه شد و ارتباط بین ریخت‌شناسی و رفتار ویسکوالاستیک موردبررسی قرار گرفت. در شرایط فرایندی یکسان، نمونه‌های دارای نانو رس کمتر، ریخت‌شناسی پراکنده‌تری داشتند و با افزایش مقدار آن، مقدار تجمعات لایه‌های نانو بیشتر شد؛ با افزایش مقدار نانو رس، مقدار مدول برشی بالا رفت، ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی کوتاه‌تر شد و کرنش بحرانی کاهش یافت. افزایش دما و زمان اختلاط نیز باعث وسیع‌تر شدن محدوده‌ی ویسکوالاستیک خطی در نانوکامپوزیت‌ها گشت. مدول ذخیره‌ی برشی نمونه‌ها در برابر فرکانس، با افزایش مقدار پرکننده‌ی نانو ابعاد در تمام فرکانس‌ها افزایش پیدا کرد؛ درحالی‌که با تغییر در شرایط تهیه‌ی آمیزه‌ها، رفتار ویسکوالاستیکی در فرکانس‌های مختلف متفاوت بود. در فرکانس‌های پایین، نانوکامپوزیت‌هایی که دارای ریخت‌شناسی پراکنده‌تر بود مدول بیشتری نشان دادند. در مقابل، در فرکانس‌های بالاتر، نانوکامپوزیت‌هایی که تجمع‌های لایه‌های نانو رس در آن‌ها بیشتر بود، مدول بیشتری داشتند. تمامی نتیجه‌های رفتار ویسکوالاستیک با توجه به مشاهدات ریخت‌شناسی موردبحث و بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، لاستیک، نانو رس، ریخت‌شناسی، ویسکوالاستیک.

نوع مقاله: پژوهشی

سمیه محمدیان گزاز
دانشگاه پیام نور، بخش فنی مهندسی، گروه مهندسی شیمی، تهران، ایران

* عهده دار مکاتبات:
s.mohammadian@pnu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۵/۱۱/۱۹
تاریخ بازنگری: ۹۶/۲/۹
تاریخ پذیرش: ۹۶/۴/۲۴

مقدمه:

در سال‌های اخیر پژوهش‌های گسترده‌یی در زمینه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلیمری انجام شده و نتیجه‌های بسیار متنوعی هم ارائه شده است. یکی از مواد نانو ابعاد مهم که در پلیمرها کاربری زیادی یافته است، نانو رس یا نانو سیلیکات لایه‌یی است [۱ تا ۵]. از روش‌های مرسوم در تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های پلیمری، استفاده از روش اختلاط مذاب توسط مخلوط‌کن داخلی‌ست. این روش با توجه به مشابهت آن به روش تولید در مقیاس صنعتی پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۶ و ۷]. پارامترهای فرایندی در حین آمیزه‌سازی نانوکامپوزیت‌ها نقش تعیین‌کننده‌یی در کیفیت محصول نهایی دارند که می‌توان از مهم‌ترین آن‌ها به پارامترهایی نظیر تنش اختلاط، زمان

اقامت آمیزه و دمای اختلاط اشاره کرد. بااین‌حال، پژوهش در مورد تأثیر شرایط اختلاط بر ویژگی‌های ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی بسیار کم است و در ارتباط با تأثیر شرایط فرایندی تهیه‌ی این آمیزه‌ها بر ویژگی‌های ویسکوالاستیکی آن‌ها گزارشی ارائه نشده است. در بیشتر مقاله‌های منتشر شده، بهبود ویژگی‌های مکانیکی نظیر افزایش مدول و استحکام کششی [۴ و ۵]، ویژگی‌های فیزیکی مانند افزایش مقاومت حرارتی [۸]، کاهش عبورپذیری گاز [۹]، کاهش اشتعال‌پذیری [۱۰]، یا افزایش تخریب پذیری پلیمرهای زیست‌تخریب‌پذیر [۶] با استفاده از ذرات نانو موردبررسی قرار گرفته است. رفتار ویسکوالاستیک در نانوکامپوزیت‌ها به حضور ذرات نانو وابسته است و با تغییر در مقدار نانوسیلیکات افزوده شده و یا شرایط فرایندی، نتیجه‌ی متفاوتی ممکن است مشاهده شود. برخی پژوهشگران اثر روش‌های مختلف اختلاط را روی خواص نانوکامپوزیت‌های با پایه‌ی کائوچو بررسی کردند و نشان دادند تغییر در روش اختلاط، در رسیدن به یک ریخت مناسب در مقیاس نانو دارای نقش کلیدی و مهم است [۱۱ و ۱۲]. آن‌چه باعث می‌شود ویژگی‌های مکانیکی یا ویسکوالاستیکی آمیزه‌های دارای نانوکلی دچار تغییر شود، نحوه‌ی پراکندگی ذرات نانو در بستر پلیمری و برهمکنش‌های بین زنجیرهای پلیمری و ذرات نانو و یا ذرات نانو با هم است. برهمکنش‌های ممکن در این‌گونه سامانه‌ها شامل جاذبه‌ی بین صفحات نانوِ نزدیک به هم، و یا پیوندهای پلیمر- نانو است که هرکدام در رفتار ویسکوالاستیکی تأثیر متفاوتی دارند و در ادامه بحث می‌شود. در این پژوهش، نانو آمیزه‌های با پایه‌ی SBR و حاوی مقادیر مختلف خاک رس نانو ابعاد، در دماها و زمان‌های اختلاط مختلف به شیوه‌ی اختلاط مذاب تهیه شد و ارتباط بین ساختار این نانوکامپوزیت‌ها با رفتار ویسکوالاستیک آن‌ها موردمطالعه قرار گرفته است.

بخش تجربی

در این پژوهش، SBR 1502 ساخت شرکت پتروشیمی بندر امام و نانو رس (نانو کلی) گرید Closite10A تولید شرکت SOUTHERN (کشور امریکا) استفاده شد. نانوکلی در مقادیر مختلف (phr ۹ و ۶ و ۳) و شرایط اختلاط مختلف به کائوچو اضافه شد. برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها، ابتدا کائوچوی SBR به محفظه‌ی مخلوط‌کن داخلی (ساخت شرکت Haake کشور امریکا با نام تجاری SYS90) افزوده شد و بعد از نرم شدن آن، پودر نانوسیلیکات افزوده شد. سرعت روتورها، ۶۰ rpm تنظیم شد و متغیرهای فرایند که دما و زمان اختلاط بود به ترتیب در مقادیر ۸۰، ۱۱۰ و ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۴، ۸ و ۱۲ دقیقه تنظیم شد. دستگاه TEM مورد استفاده در این مطالعه، مدل CM 200 شرکت Philips بود. برای بررسی رفتار ویسکوالاستیکی از دستگاه RPA در دو حالت استفاده شد: کرنش‌سنجی، که در این حالت دما ۱۰۰ °C، فرکانس ۱٫۶۸ Hz و کرنش متغیر بود؛ و فرکانس‌سنجی، که در این حالت دما ۸۰ °C، مقدار برش ۷ درصد و فرکانس متغیر در نظر گرفته شد.

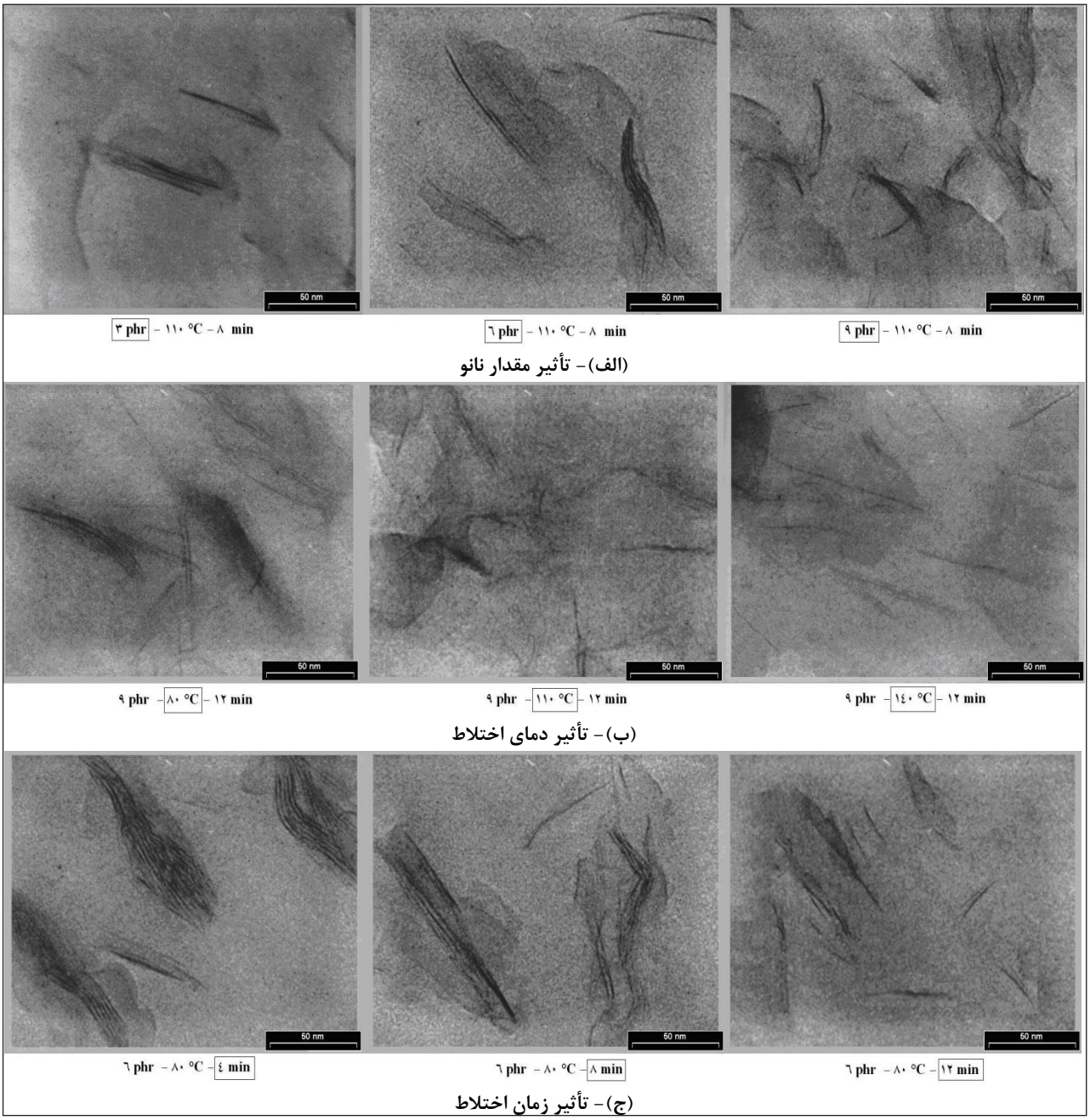
نتیجه‌ها و بحث

ریخت‌شناسی نمونه‌ها

شکل‌های مربوط به تأثیر غلظت نانوسیلیکات، دما و زمان اختلاط بر ریخت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، در شکل (۱) نشان داده شده است. در شکل (۱-الف) تأثیر مقدار نانوکلی در شرایط فرایندی ثابت (دمای اختلاط ۱۱۰ °C و زمان اختلاط ۸ دقیقه) بر ساختار حاصل نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ماده‌ی نانو ابعاد، نزدیکی صفحات بیشتر شده و در تصویر، تعداد صفحات سیلیکات بیشتری وجود دارد. با کاهش مقدار نانوکلی، پراکندگی آن آسان‌تر شده و فواصل بیشتری بین

لایه‌ها ایجاد می‌گردد و مورفولوژی از حالت میان لایه‌یی در غلظت‌های بالا، به سمت ورقه شده در غلظت‌های کمتر تمایل می‌یابد.

تأثیر دمای اختلاط بر ریخت نمونه‌ها در غلظت ثابت ۹ phr و زمان اختلاط ۱۲ دقیقه در شکل (۱-ب) آمده است. در اینجا مشخص می‌شود که با بالا رفتن دمای اختلاط از ۸۰ تا ۱۱۰ °C جدایی صفحات نانو و فاصله‌ی بین آن‌ها زیادتر می‌شود این مسئله احتمالاً به دلیل آن است که با بالا



شکل ۱- تأثیر عوامل متغیر بر ساختار و ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها

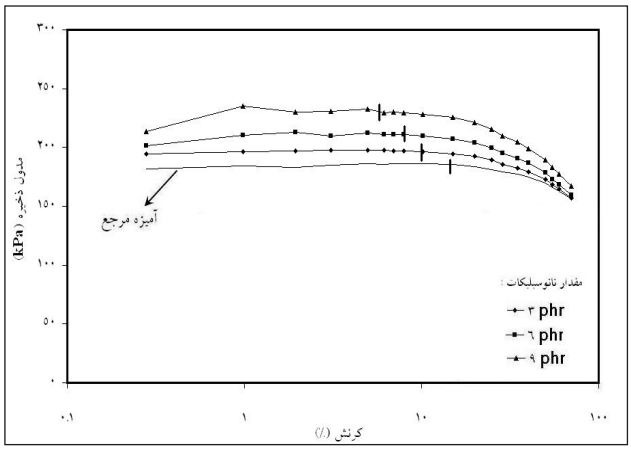
رفتن دما، بازدهی اختلاط بالا رفته و میزان آمیختگی مواد بیشتر است. به‌عبارت‌دیگر، زنجیرهای پلیمری جریان‌پذیری بیشتری داشته و امکان نفوذ زنجیرها بین لایه‌های سیلیکاتی بیشتر می‌شود، تا جایی که با افزایش دما تا ۱۴۰ °C، تعداد صفحات موازی کمتر شده، صفحات از هم دور شده و ساختار ورقه شده دیده می‌شود.

شکل (۱-ج) ریخت نمونه‌های تهیه شده در زمان‌های اختلاط مختلف برای مقدار ثابت ۶ phr پرکننده‌ی نانو ابعاد و دمای اختلاط ۸۰ °C را با هم مقایسه می‌کند. همان‌طور که انتظار می‌رود با بالا رفتن زمان آمیزه‌سازی، فواصل صفحات افزایش پیدا کرده و پراکندگی بهتری به چشم می‌خورد. با دادن فرصت بیشتر برای تکمیل عملیات اختلاط، میزان بیشتری از زنجیرهای پلیمری بین ذرات نانو ابعاد نفوذ می‌کند. بنابراین چگالی صفحات موازی کاهش پیدا کرده و از هم دور می‌شود.

رئولوژی

کرنش‌سنجی

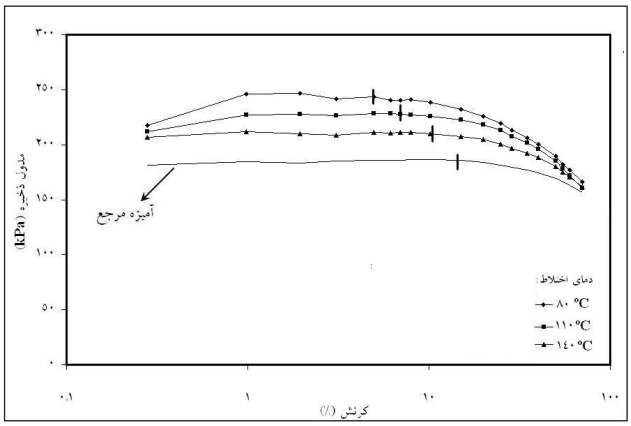
نمودار مدول ذخیره برحسب کرنش برای نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانو رس در دمای اختلاط ۱۱۰ °C و زمان اختلاط ۴ دقیقه در شکل (۲) آمده است. نخستین مسأله‌یی که در این شکل مشخص می‌شود، بالا بودن مدول ذخیره‌ی نانوکامپوزیت‌ها نسبت به آمیزه‌ی مرجع است. با توجه به آن‌که سیلیکات یک ماده‌ی معدنی با مدول بالاست، بالا رفتن مدول آمیزه با افزودن آن امری قابل پیش‌بینی ست. اما نکته‌ی با اهمیت در این منحنی‌ها، تغییر حالت خطی ـ غیرخطی و کرنش بحرانی در نمونه‌هاست. با حضور نانوسیلیکات و افزایش مقدار آن، منطقه‌ی ویسکوالاستیک خطی کوچک‌تر شده و غیرخطی شدن در کرنش‌های کمتری رخ می‌دهد. تغییر در مقدار پرکننده‌ی نانو ابعاد در میزان برهمکنش‌های پلیمر و لایه‌های نانو و یا صفحات نانو با هم مؤثر بوده که موجب تغییر در رفتار ویسکوالاستیک آمیزه می‌شود. در حالت فاقد نانوکلی، زنجیرهای پلیمری به‌صورت توده کنار هم قرار داشته و تنها گره‌خوردگی‌ها در نمونه وجود دارد؛ در نتیجه، تا کرنش‌های بالا ـکه باز شدن گره‌خوردگی‌ها یا پارگی و جابه‌جایی زنجیرها اتفاق بیفتدـ تغییرات مدول نسبت به کرنش حالت خطی دارد. علاوه بر مقدار نانوسیلیکات، شرایط اختلاط نیز می‌تواند بر خواص ویسکوالاستیکی حاصل و ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی تأثیرگذار باشد.



شکل ۲- اثر مقدار نانوسیلیکات بر مدول ذخیره- کرنش در دمای اختلاط ۱۱۰ °C و زمان اختلاط ۸ دقیقه

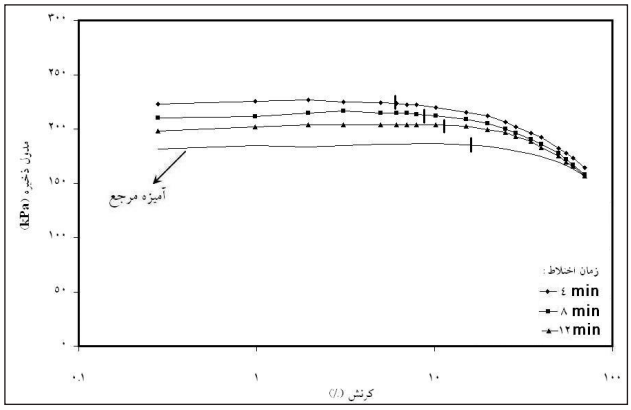
شکل (۳) اثر دمای اختلاط را بر منحنی مدول ذخیره ـ کرنش برای نانوآمیزه‌های دارای ۹ phr پرکننده‌ی نانو ابعاد تهیه شده در زمان اختلاط ۱۲ دقیقه نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در دمای ۸۰ °C، نمودار از همان ابتدا روند ثابت و حالت خطی نداشته و در کرنش‌های پایین حالت غیرخطی حاکم می‌گردد. این مسأله احتمالاً به دلیل پراکنش ضعیف در این نمونه‌هاست. در این نمونه میزان تجمع صفحه‌های نانوسیلیکات زیاد بوده و حالت دوفازی ایجاد می‌شود. وجود تجمع‌های نانو که نسبت به بُرش اعمالی حساس هستند،

کرنش بحرانی را کاهش می‌دهد. حال آن‌که با افزایش دمای آمیزه‌سازی، صفحات نانو به‌صورت پراکنده‌تری قرار گرفته و برهمکنش‌های پلیمر- نانو به برهمکنش‌های نانو- نانو غلبه می‌کند، که نسبت به جاذبه‌های نانو- نانو در کرنش‌های بیشتری می‌شکنند. بنابراین با افزایش دمای اختلاط، کرنش بحرانی نانوکامپوزیت‌ها افزایش‌یافته و رفتار ویسکوالاستیکی به آمیزه‌ی مرجع شباهت بیشتری پیدا می‌کند.



شکل ۳- اثر دمای اختلاط بر مدول ذخیره- کرنش در ۹ phr نانوسیلیکات و زمان اختلاط ۱۲ دقیقه

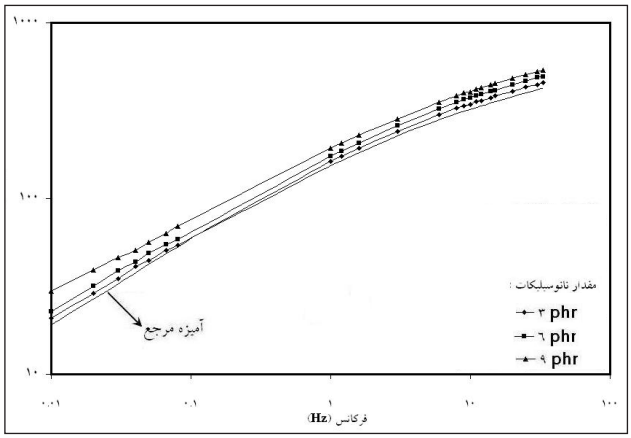
تأثیر زمان اختلاط بر تغییرات مدول ذخیره‌ی نمونه‌ها برحسب کرنش، برای آمیزه‌ی دارای ۹ phr نانوسیلیکات در دمای اختلاط ۱۱۰ °C در شکل (۴) آورده شده است. در کمترین زمان آمیزه سازی (۴ دقیقه)، حالت غیرخطی در کرنش‌های بحرانی پایین‌تری رخ می‌دهد. درحالی‌که با افزایش زمان آمیزه‌سازی، نمودار بیشتر حالت خطی پیدا کرده و کرنش بحرانی به مقادیر بالاتر یا نزدیک به آمیزه مرجع منتقل می‌شود. با بالا بردن زمان اختلاط، فرصت بیشتری برای پراکنش و توزیع ذرات نانو وجود داشته، عمده‌ی تجمع‌های نانو شکسته می‌شود و لایه‌های سیلیکات بین زنجیرهای پلیمری پخش می‌گردد. مشابه با همان حالتی که در مورد تأثیر افزایش دمای اختلاط گفته شد، برهمکنش‌های پلیمر- نانوِ ایجاد شده در زمان اختلاط بالاتر، نسبت به برهمکنش‌های نانو- نانوِ موجود در زمان اختلاط پایین‌تر، در کرنش‌های بیشتری عکس‌العمل نشان می‌دهند. در نتیجه، ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی با افزایش زمان آمیزه‌سازی وسیع‌تر شده و کرنش بحرانی افزایش می‌یابد.



شکل (۴)- اثر زمان اختلاط بر مدول ذخیره- کرنش در دمای اختلاط ۸۰ °C و ۶ phr نانوسیلیکات

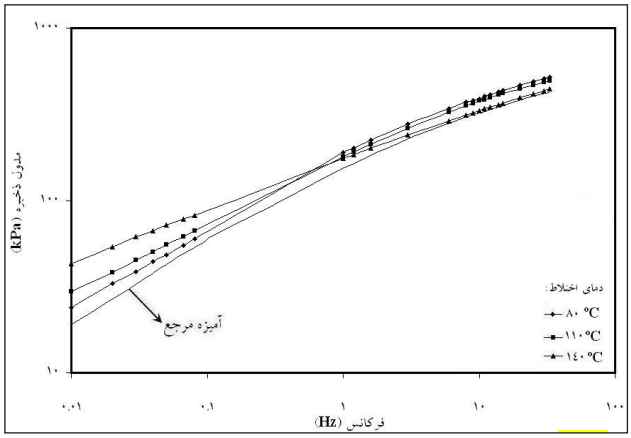
فرکانس‌سنجی

شکل (۵) نتیجه‌های مربوط به فرکانس سنجی را برای نمونه‌های دارای مقادیر مختلف پرکننده نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش نانوکلی به آمیزه، مدول در تمام فرکانس‌ها افزایش می‌یابد. با افزودن نانوسیلیکات در ماتریس کائوچو، برهمکنش‌های بر پایه‌ی ذرات نانو ابعاد باعث افزایش مدول می‌گردد و با استفاده از میزان بیشتر نانوسیلیکات، این برهمکنش‌ها بیشتر شده و مدول بالاتر می‌رود.

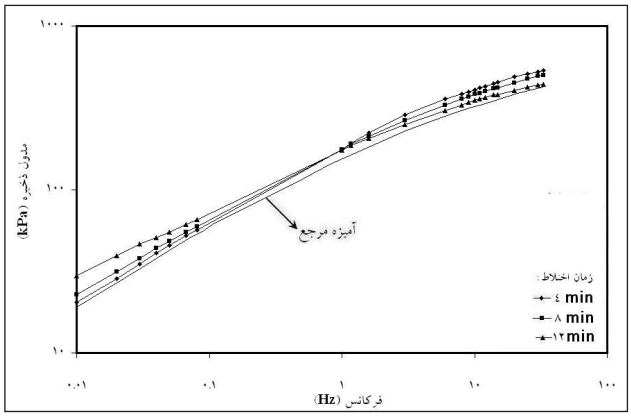


شکل ۵- اثر مقدار نانو سیلیکات بر مدول ذخیره- فرکانس در دمای اختلاط ۱۱۰ °C و زمان اختلاط ۸ دقیقه

شکل‌های (۶) و (۷) به ترتیب تأثیر دمای اختلاط و زمان اختلاط را بر منحنی‌های فرکانس سنجی نمونه‌های SBR حاوی نانوکلی نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، آمیزه‌های دارای ذرات نانو ابعاد نسبت به کائوچوی خام، در تمام فرکانس‌ها از مدول بالاتری برخوردار است. اما تأثیر شرایط اختلاط در فرکانس‌های مختلف، متفاوت است. در فرکانس‌های کم، افزایش دما و زمان آمیزه سازی موجب افزایش مدول شده، حال آن‌که در فرکانس‌های زیاد باعث کاهش مدول شده است. در فرکانس پایین به دلیل بالا بودن زمان برای عکس‌العمل، برهمکنش‌های بین نانوسیلیکات و زنجیرهای پلیمری مقاومت خود را در برابر تغییر شکل برشی بهتر نشان می‌دهد. بنابراین نمونه‌هایی که اختلاط مناسب‌تری دارد و ذرات نانو ابعاد در آن‌ها بهتر پخش شده است، مدول بیشتری دارد. در مقابل، فرکانس بیشتر به آن معنی‌ست که فرصت کمتری برای عکس‌العمل به نمونه داده می‌شود و می‌توان رفتار آمیزه را به‌صورت توده فرض کرد. در این حالت، وجود تجمع‌های نانوسیلیکات در مقاومت به تغییر شکل برشی مؤثرتر بوده و نمونه‌هایی که در آن‌ها میزان برهمکنش‌های ذرات نانو با هم بیشتر است، در فرکانس‌های بالاتر مقاومت بیشتری نسبت به تغییر نشان داده و مدول برشی بیشتری دارند. در نتیجه، دو عامل افزایش دما و افزایش زمان که پراکنش را بهتر کرده و موجب تبدیل تجمع‌های لایه‌های نانوکلی به برهمکنش‌های نانو- پلیمر می‌شود، در فرکانس‌های مختلف به دو صورت متفاوت بر روند تغییرات مدول تأثیرگذار است. نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در شرایط اختلاط بهتر، تجمع‌های نانوِ کمتر و برهمکنش‌های نانو- پلیمر بیشتری دارد، بنابراین در فرکانس‌های پایین، با بالا رفتن دما (شکل (۶)) و زمان اختلاط (شکل (۷))، مدول افزایش پیدا می‌کند، درحالی‌که در فرکانس‌های بالاتر روند معکوس آن مشاهده می‌شود.



شکل ۶- اثر دمای اختلاط بر مدول ذخیره- فرکانس در مقدار نانو سیلیکات ۹ phr و زمان اختلاط ۱۲ دقیقه



شکل ۷- اثر زمان اختلاط بر مدول ذخیره- فرکانس در دمای اختلاط ۸۰ °C و ۶ phr نانو سیلیکات

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی SBR حاوی مقادیر مختلف نانوسیلیکات در دماها و زمان‌های اختلاط مختلف تهیه شد، ریخت‌شناسی و رفتار ویسکوالاستیک آن‌ها در برابر تغییرات کرنش و فرکانس، موردبررسی قرار گرفت. با افزایش مقدار نانوسیلیکات در نمونه‌ها، مدول ذخیره‌ی بُرشی بالا رفت و کرنش بحرانی کاهش یافت. بالا بردن زمان و دمای اختلاط نمونه‌ها موجب وسیع‌تر شدن ناحیه‌ی ویسکوالاستیک خطی و افزایش کرنش بحرانی شد.

روند نمودارهای فرکانس‌سنجی با افزایش پرکننده‌ی نانو ابعاد تغییری نکرد و تنها مدول ذخیره‌ی برشی بیشتر شد. با تغییر در شرایط تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌ها، رفتار ویسکوالاستیک آن‌ها در فرکانس‌های مختلف متفاوت بود IRM

مراجع

1. Okada A., Kawasumi M. and Kamigaito O., MRS Symposium Proceedings, Pittsburgh, 171, 45–50,1990.
2. Giannelis EP., Adv. Mater., 8, 29–35, 1996.
3. Giannelis EP. and Krishnamoorti R., Advances in polymer science.,138, 107–147, 1999.
4. LeBaron PC., Wang Z. and Pinnavaia TJ., Appl. Clay. Sci.,15, 11–29, 1999.
5. Vaia R.A., Price G., Ruth PN., Nguyen HT. and Lichtenhan J., Apply. Clay. Sci., 15, 67–92, 1999.
6. Sinha Ray S., Yamada K., Okamoto M. and Ueda K., Nano. Lett., 2, 1093–6, 2002.
7. Zhang. Q., Fu. Q., Jiang.L and Lei.Y., Polym. Int., 49, 1561-1564, 2000.
8. Giannelis EP., Appl. Organomet. Chem.,12, 675–80, 1998.
9. Xu R., Manias E., Snyder AJ. and Runt J., Macromolecules., 34, 337–9, 2001.
10. Kashiwagi T., Harris R.H., Zhang X. and Briber R.M., Polymer., 45, 881–891, 2004.
11. Qing-Xiu J.., You-Ping W.., Yi-Qing W.., Ming L. and Li-Qun Z., Composites Sci. Tech., 68, 1050–1056, 2008.
12. You-Ping Wu., Yong M., Yi-Qing W. and Li-Qun Z., Macromol. Mater. Eng, 289, 890–894, 2004.

در بنگاه‌های کسب‌وکار، ۸۵ درصد خطاها ناشی از وجود کاستی‌هایی در سیستم‌ها و فرایندهاست، تا ناشی از کارکنان؛ از این‌رو، نقش مدیریت، تغییر فرایند است نه آزار کارکنان برای بهتر کار کردن.

ادوارد دمینگ

Relationship between Morphology and Viscoelastic Behavior of Rubber Nanocomposites Having Different Levels of Nano Organoclay

S. Mohammadian-Gezaz*

Department of Chemical Engineering, Payame noor University, Tehran, Iran

*Corresponding author Email: s.mohammadian@pnu.ac.ir

Recieved: February 2017, Revised: May 2017, Accepted: July 2017

Abstract: In this work, nanocomposites based in SBR were prepared containing different nano clay contents, at various processing conditions, and Relationship between morphology and viscoelastic behavior of compounds were studied. At certain processing conditions, samples with lower nano clay content had more exfoliated morphology while by increasing the content, the accumulation of nano clay layers became intensive. As the nano clay level increased, shear modulus increased, the viscoelastic linear region became smaller and the critical strain decreased. Increasing in processing time and temperature, both lead to a wider linear viscoelastic region. The storage modulus of compounds versus the frequency, increased with increasing nano filler loading. However, by variation in the processing conditions, the rheological behavior changed at different frequencies. At lower frequencies. Exfoliated nano composites had the greater modulus, in contrast, at higher frequencies, accumulated compounds showed a higher modulus.

Keywords: Nanocomposite, Rubber, Nanorganoclay, Morphology, Viscoelastic behavior.