

## اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا به منظور بهبود توزیع پذیری در آمیزه‌ی لاستیکی SBR/BR

# Surface Modification of Silica Nanoparticles for Better Distribution in SBR/BR Rubber Compounds

### چکیده:

در این پژوهش اصلاح سطح شیمیایی نانوذره‌های سیلیکا با عوامل فعال در مجاورت حلال، کاتالیزور و شرایط معین آزمایشگاهی در دستور کار قرار گرفت تا تجمع و کلوخه‌یی شدن نانوذره‌ها در اثر غلتک کاری به برهمکنش پیرکننده-پیرکننده کاهش یافته و برهمکنش پیرکننده-ماتریس الاستومری و سازگاری آن‌ها با یکدیگر بهبود یابد، و در نتیجه‌ی آن توزیع‌پذیری نانوذره‌ها در ماتریس کائوچویی جهت دستی‌ای به خواص مطلوب‌تر، بهتر صورت گیرد. ماده مورد استفاده جهت اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا، ترکیب سیلانی بیس تری اتوکسی سیلیل پروپیل تتراسولفاید (TESPT) است. ماتریس کائوچویی مورد استفاده در این پروژه آمیزه‌ی مخلوط SBR/BR بود که کاربردهای فراوانی دارد و در رویه‌ی تایر خودروهای سواری مورد استفاده قرار می‌گیرد. تهیه‌ی ماتریس لاستیکی با استفاده از غلتک آزمایشگاهی انجام شد. از آزمون‌های طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) و وزن‌سنجی گرمایی (TGA) برای آنالیز و شناسایی اصلاح سطح نانوذره‌ها، و از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای بررسی توزیع‌پذیری و اندازه‌ی نانوذره‌های سیلیکا در ماتریس کائوچویی استفاده گردید. در آزمون اسپکتروسکوپی مادون‌قرمز انتقال فوریه (FT-IR) پیکهای جذبی مشاهده شده در اعداد موجی  $2859$  و  $2927 \text{ cm}^{-1}$  (مربوط به ارتعاش کششی کربن  $\text{sp}^3$  گروه‌های C-H موجود در ترکیب TESPT) نشان داد که گروه‌های آلی روی سطح نانوذره‌های سیلیکای معدنی قرار گرفته است. آزمون TGA نشان داد که نانوذره‌های اصلاح‌شده نسبت به نانوذره‌های سیلیکای خالص (اصلاح‌نشده)، کاهش وزن بیشتری به مقدار حدود ۱۲٪ داشته که مربوط به وجود گروه‌های آلی روی نانوذره‌های اصلاح شده است. تصاویر SEM توزیع خوب و یکنواخت نانوذره‌های سیلیکای اصلاح شده در ماتریس کائوچویی را در مقایسه با نانوذره‌های خالص نشان داد. همچنین توسط آزمون SEM، اندازه‌ی نانومتری نانوذره‌های اصلاح شده در ماتریس کائوچویی تأیید شد.

واژه‌های کلیدی: SBR/BR، نانوذره‌های سیلیکا، اصلاح سطح، TESPT، توزیع‌پذیری.

نوع مقاله: پژوهشی

مقدمه

امروزه استفاده از نانوذره‌ها با توجه به ویژگی‌ها و تأثیرگذاری آن‌ها، در بسیاری از صنایع موردتوجه قرار گرفته است.

مصطفی جعفری\*  
کارشناسی ارشد، گروه نانو تکنولوژی، معاونت پژوهشی جهاد دانشگاهی فارس، شیراز، ایران  
\*عهدہ دار مکاتبات: mstf.jafari@yahoo.com  
تاریخ دریافت: ۹۵/۵/۱۱ تاریخ بازنگری نخست: ۹۵/۶/۷ تاریخ دومین بازنگری: ۹۶/۷/۴  
تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۱۰

نانوزره‌های سیلیکا به صورت هم‌زمان و با هم به کائوچوی بوتادی‌ان اضافه شد. در این حالت نه شرایط مناسبی (حلال، کنترل pH، کاتالیزور، زمان، دمای واکنش و...) برای ایجاد فرایند اصلاح سطح و انجام واکنش‌های درگیر وجود دارد و نه این‌که زمان کافی برای شروع و پیشرفت واکنش‌های اصلاح سطح فراهم است. از طرفی پخش و پراکندگی مناسب نره‌های در حین فرایند اصلاح سطح نیز در این روش وجود ندارد که برای بالا بردن میزان سطح نانوزره‌ها از اهمیت بالایی برخوردار است. در ثبت اختراع داخلی به شماره‌ی ۷۸۷۰۸ جعفری و همکاران [۷] با استفاده از روشی خاص و استفاده از دستگاه التراسونیک، فرایند اصلاح سطح (جهت دستیابی به حداکثر پخش و پراکندگی نانوزره‌ها) را روی نانوزره‌های اکسید ایندیم قلع (ITO) را انجام دادند. در این اختراع از یک ترکیب سیلانی به‌عنوان ترکیب اصلاح‌کننده‌ی سطح نانوزره استفاده شد و فرایند اصلاح سطح با رعایت نسبت استوکیومتری مواد و استفاده از کاتالیزور اسیدی و با کنترل pH محیط و کنترل زمان و دمای سیستم، صورت گرفت. در این کار هم شرایط مناسب برای انجام واکنش‌های اصلاح سطح در نظر گرفته شده و هم‌زمان مناسب برای پیشرفت این واکنش‌ها. از طرفی پخش و پراکندگی و ایجاد سطح بیشتر نانوزره‌ها در جهت اعمال فرایند اصلاح سطح نیز در دستور کار قرار گرفته است. در مطالعه‌ی دیگر و ثبت اختراع داخلی به شماره‌ی ۷۸۷۰۵، جعفری و همکاران [۸ و ۹]، پوشش‌های نانوکامپوزیتی ضد الکتریسیته‌ی ساکن (بر پایه‌ی اپوکسی-سیلیکا) تهیه کردند که از نانوزره‌های ITO اصلاح شده برای بهبود خواص الکتریکی و ایجاد ویژگی ضد الکتریسیته‌ی ساکن (ناشی از بهبود سازگاری و توزیع‌پذیری در ماتریس موردنظر) استفاده کردند. توزیع‌پذیری مناسب نانوزره‌ها در اثر فرایند اصلاح توسط این روش و افزایش خواص موردنظر ناشی از توزیع مناسب در این مطالعه‌ها حاصل شده است. در اختراع و مطالعه‌ی

نانوزره‌های سیلیکا از مهم‌ترین و پرکاربردترین این مواد است که به‌عنوان افزودنی تقویتی در بسیاری از صنایع از جمله صنایع پزشکی، صنایع نظامی، صنایع کشاورزی، صنایع بسته‌بندی، صنایع لاستیک و غیره کاربرد دارد [۱]. این نانوذرات از لحاظ ساخت و تولید به تجهیزات گران‌قیمت احتیاج ندارد، از این‌رو قیمت نسبتاً پایین آن از جمله مواردی است که سبب شده مورد استقبال صنایع مختلف قرار گیرد. با وجود این خواص تأثیرگذار، استفاده از نانوذرات سیلیکا با مشکلاتی نیز همراه است. ماهیت شیمیایی بیشتر این نانوزره‌ها معدنی بوده و این نره‌ها از انرژی سطحی بالایی برخوردار است. هنگامی‌که از این نره‌ها به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در ماتریس آلی مانند ماتریس‌های پلیمری و الاستومری استفاده می‌شود، امکان تجمع نره‌ها و افت خواص ناشی از آن وجود دارد. این رخداد ناشی از سازگاری ضعیف نانوزره‌ها با ماتریس‌های یادشده است که به‌جای برهمکنش مطلوب پرکننده-ماتریس، برهمکنش نامطلوب پرکننده-پرکننده نشان می‌دهند. عدم وجود سازگاری مطلوب بین نانوزره‌های و ماتریس پلیمری، توزیع‌پذیری نامناسب نانوزره‌ها در ماتریس را به همراه دارد که توزیع‌پذیری نانوزره‌ها از جمله مهم‌ترین موارد تأثیرگذار بر ویژگی‌های نهایی محصول محسوب می‌شود [۲ تا ۴]. کیچومسکی و همکارانش [۵] از نره‌های سیلیکا (Zeosil 1165 MP) به‌عنوان تقویت‌کننده در مخلوط کائوچویی SSBR و BR (به ترتیب با نسبت ۱۰۳ phr به ۲۵ phr) استفاده کردند. از ترکیب‌های TESPT و TESH به‌عنوان عامل سازگار کننده‌ی سیلیکا با کائوچو استفاده شد که به‌صورت جداگانه، مقدار مشخصی از هرکدام از ترکیب‌های فوق به همراه نره‌های سیلیکا به‌صورت یکجا و با هم به کائوچوهای یادشده اضافه شد. آتشی ح. و همکاران [۶] نیز به همین ترتیب از سیلیکا و عامل سازگار کننده‌ی TESPT برای بهبود خواص مکانیکی کائوچوی بوتادی‌ان (BR) استفاده کرده‌اند. در این مطالعه‌ها ترکیب TESPT به همراه نره‌های

کائوچوی مصنوعی استایرن بوتادی‌ان (SBR ۱۵۰۲ پتروشیمی بندر امام با گرانروی مونی ۵۳) و کائوچوی مصنوعی بوتادی‌ان (BR ۱۲۲۰ پتروشیمی اراک با گرانروی مونی ۴۶) بود. کربن فعال مورد استفاده ساخت شرکت کربن ایران بود. فعال‌کننده‌های پخت از شرکت پارس اکسید، آنتی‌اکسیدانت و آنتی‌ازونانت و شتاب‌دهنده‌های پخت از شرکت بایر آلمان تهیه و استفاده شد. گوگرد به‌عنوان عامل پیوند عرضی از شرکت ایرانی تسداک تهیه شد.

### روش:

در این روش جهت تهیه و انجام فرایند اصلاح سطح نانوذرها، از ترکیب سیلانی بیس تری اتوکسی سیلیل پروپیل تتراسولفاید (TESPT) به‌عنوان عامل اصلاح‌کننده‌ی سطحی که در حلال به‌خوبی مخلوط می‌شود استفاده شد. پس از هم زدن و همگن شدن، با استفاده از کاتالیزور واکنش‌های هیدرولیز ادامه می‌یابد. در ظرف دیگری مقدار مشخصی نانوذره‌ی سیلیکا در حلال مخلوط شد و برای دستیابی به حداکثر پراکندگی و حداکثر سطح نانوذرها در حلال، از دستگاه التراسوند استفاده شد و سپس نانوذره‌ی مخلوط شده در حلال به محلول سُل اولیه افزوده شد. پس از انجام اختلاط، ترکیب فوق تحت تقطیر بازگشتی با دمای °C ۶۵ قرار گرفت. پس از تکمیل مراحل فوق، با استفاده از دستگاه ساتریفیوژ، نانوذره‌های اصلاح شده از محلول جدا شد. نانوذره‌های حاصل چندین بار با حلال شستشو داده شد. نره‌های اصلاح شده جهت خشک شدن نهایی در آن قرار گرفت و پس از آن با آسیاب ساییده شد تا پودر کاملاً ریز و یکنواخت به‌دست آید.

برای ساخت نمونه‌های لاستیکی با پایه‌ی SBR/BR و دارای نانوذره‌های سیلیکا، ابتدا کائوچوی استایرن بوتادی‌ان به‌منظور کاهش دانن نسبی گرانروی مونی آن تحت فرایند غلتک‌کاری

یادشده، انجام فرایند اصلاح سطح نانوذره‌های ITO به روش فوق (ثبت اختراع ۷۸۷۰۷) انجام گرفته است.

در مطالعه‌ی حاضر سعی شد جهت کاهش برهمکنش پرکننده-پرکننده (کاهش میل به تجمع نانوذرها) و در جهت افزایش برهمکنش پرکننده-ماتریس، افزایش سازگاری نانوذرها و ماتریس کائوچویی و همچنین بهبود توزیع‌پذیری در ماتریس پلیمری، به‌ویژه ماتریس الاستومری، سطح نانوذرها با عوامل فعال‌کننده‌ی سطحی TESPT، تحت شرایط معین آزمایشگاهی اصلاح شد. فرایند اصلاح شیمیایی سطح با کنترل نسبت استوکیومتری پیش‌ماده‌های مورد استفاده، کنترل pH محیط، انتخاب کاتالیزور و حلال مناسب و همچنین تعیین دما و زمان مطلوب جهت انجام واکنش‌های درگیر، انجام گرفت. برای انجام و تکمیل فرایندهای تراکم از رفلاکس حرارتی تحت دمای معین استفاده شد. در این مطالعه برای برخورداری از پخش و پراکندگی حداکثری جهت حصول سطح بیشتر نانوذرها و در نتیجه بالا رفتن راندمان فرایند اصلاح سطح، از دستگاه التراسوند استفاده شد. در این کار استفاده از مواد و حلال‌های صنعتی قابل‌دسترس و مقرون‌به‌صرفه و با خطر کمتر زیست‌محیطی و سلامتی، مورد توجه قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد:

در این طرح از ترکیب سیلانی بیس تری اتوکسی سیلیل پروپیل تتراسولفاید یا به‌اختصار TESPT استفاده شده است. این ترکیب از شرکت دگوسا خریداری شد و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. نانوذره‌های سیلیکایی استفاده شده، التراسیل VN3 (با کد تجاری Ultrasil VN3 GR) با اندازه‌ی تقریبی ۲۰ nm و سطح ویژه‌ی ۱۷۰ m<sup>2</sup>/g بود که از شرکت ایوانیک آلمان تهیه شد [۱۰]. حلال مورد استفاده n- بوتانول بود. الاستومرهای مورد استفاده در این پژوهش،

قرار گرفت. سپس کائوچوی بوتادی‌ان به آن اضافه شد. در ادامه، نانوسیلیکا، فعال‌کننده‌ها، ضد آزون و همچنین کربن فعال و روغن به مخلوط دو کائوچو اضافه شد. عملیات غلتکاری پیش رفت و در نهایت سامانه‌ی پخت (عامل پخت و شتاب‌دهنده‌ها) اضافه و مخلوط شد.

### آزمون‌ها:

برای تهیه‌ی آمیزه‌های لاستیکی از غلتک آزمایشگاهی Kimai Tivafan Machinery Division ساخت کشور چین استفاده شد. برای مشخص کردن ویژگی‌های فرایند پخت از دستگاه رئومتر Oscilating Die Gotech Rheometer ساخت کشور تایوان طبق استاندارد ASTM 2084 استفاده شد. از پرس هیدرولیکی Daventest ساخت انگلیس با ظرفیت ۵ تن برای پخت و تهیه‌ی نمونه‌ها مورداستفاده قرار گرفت. برای تعیین و شناسایی و مقایسه‌ی نانوذرات اصلاح شده و نانوذرات خالص (اصلاح‌نشده)، از طیف فروسرخ استفاده شد. دستگاه FT-IR استفاده شده در این مطالعه، نوع Equinox 55 مدل LS 101 ساخت شرکت Bruker کشور آلمان بود. برای طیف‌نگاری، نمونه‌ها به‌صورت پودر خشک و نرم تهیه و سپس قرص KBr توسط این نانوذرها ساخته شد و طیف‌نگاری آن‌ها در محدوده‌ی عدد موجی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ ثبت شد. تغییر وزن نمونه‌های مطالعه‌ی حاضر با استفاده از دستگاه گرمایزن‌سنجی (TGA) مدل Mettler Toledo ساخت کشور سوئیس اندازه‌گیری شد. نمونه‌ها با سرعت گرمادهی °C ۱۰ بر دقیقه از دمای محیط تا °C ۷۰۰ تحت آزمون وزن‌سنجی قرار گرفت. روش سوزاندن در کوره برای مقایسه و ارزیابی مقدار مواد آلی نانوذرها موردبررسی قرار گرفت و مطابق با استاندارد ملی ایران به شماره‌ی ASTM D 5630 و INSO 10237-1 انجام شد. در این کار مقدار ۲ گرم از نانوذرها (نانوذره‌های خالص و اصلاح شده) داخل بوتی

چینی قرار داده شد. از قبل وزن بوتی چینی اندازه‌گیری شده است. در مرحله‌ی نخست ظرف حاوی نانوذرها به مدت ۲ ساعت در آون با دمای °C ۱۲۰ برای از بین رفتن رطوبت جذب‌شده قرار داده شد و پس از سرد کردن به مدت ۱ ساعت در دسیکاتور، توزین شد. در مرحله‌ی دوم نیز ظرف حاوی نانوذرها به مدت ۳ ساعت در کوره‌ی با دمای °C ۵۵۰ قرار داده شد و پس از سرد کردن به مدت ۱ ساعت در دسیکاتور، توزین شد. در نهایت اختلاف وزن این دو مرحله بر وزن مقدار نانوذره‌های مرحله‌ی اول تقسیم و به درصد گزارش شد.

$$\frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100 \quad (۱)$$

$m_1$ : وزن نانوذرها پس از خارج شدن از آون با دمای °C ۱۲۰ و سرد شدن،

$m_2$ : وزن نانوذرها پس از خارج شدن از کوره‌ی با دمای °C ۵۵۰ و سرد شدن

بررسی توزیع‌پذیری و اندازه‌ی نانوذره‌های سیلیکای اصلاح شده و خالص در ماتریس کائوچویی این مطالعه، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Inca 250، ساخت شرکت Oxford، انجام شد. برای شکستن تُرد نمونه‌های ساخته‌شده، از نیتروژن مایع استفاده شد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### نتیجه‌های طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR)

نتیجه‌های طیف‌سنجی زیر قرمز (FT-IR) در شکل ۲ مشاهده می‌شود. تصویر (الف)، طیف FT-IR گرفته‌شده روی ترکیب TESPT است که با طیف موجود در مراجع مشابهت دارد [۱۲]. با توجه به تصویر (ب)، پیک جذبی قوی در عدد موج  $3422 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل سطحی (-OH) روی نانو سیلیکاست. پیک جذبی قوی در عدد موج  $1100 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی

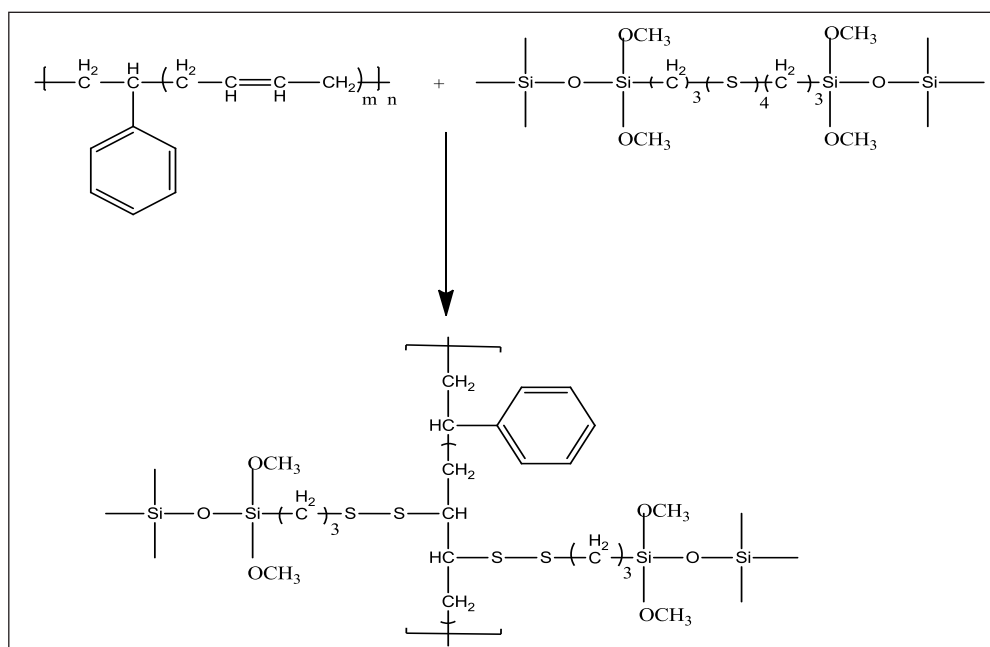
جذبی در ناحیه‌ی  $1380\text{ cm}^{-1}$  به واسطه‌ی ارتعاش خمشی گروه‌های C-H پدید می‌آید [۱۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود این پیکها در طیف مربوط به نانوذره‌های خالص وجود ندارد که به دلیل عدم حضور گروه‌های C-H در نانوذره‌های سیلیکالی خالص است. حضور پیک در ناحیه‌ی عدد موج  $943\text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد که تمام گروه‌های Si-OH پس از واکنش اصلاح سطح، مصرف نشده و برخی از گروه‌های هیدروکسیل روی سطح خارجی ذره‌های سیلیکا همچنان باقی‌مانده است [۱۴].

#### نتیجه‌های آزمون وزن‌سنجی گرمایی (TGA):

طیف TGA روی نانوسیلیکالی خالص در شکل ۳ نشان داده شده است. با توجه به نتیجه‌ی آزمون TGA، با گرمایش تا  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ، افت وزنی نمونه در حدود ۳/۵٪ است. این افت وزنی در محدوده‌ی دمایی  $100\text{ }^\circ\text{C}$  اولیه نشان داده شده که مربوط به وجود رطوبت جذب‌شده توسط گروه‌های هیدروکسی نانوذره‌های سیلیکاست [۱۵]. با افزایش گرمادهی

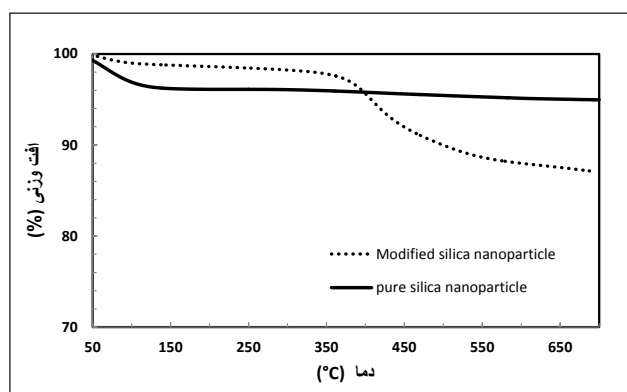
نامتقارن گروه Si-O-Si است. همچنین، پیک جذبی مشاهده شده در اعداد موج ۹۵۵، ۸۰۲ و  $468\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه‌های سیلانول (Si-OH) نانو سیلیکا است [۸]. گروه‌های اتوکسی موجود روی ترکیب TESPT، پس از هیدرولیز، تبدیل به گروه‌های سیلانولی شده و در مرحله‌ی بعد، گروه‌های سیلانولی با گروه‌های هیدروکسیل موجود روی سطح نانو سیلیکا از طریق پیوند هیدروژنی جفت می‌شود و شبکه‌ی سیلانی از پیوندهای عرضی Si-O-Si با واکنش تراکمی تشکیل می‌شود و مولکول آب آزاد می‌گردد. در شکل ۱ نحوه‌ی پیوند نانوذره‌های سیلیکالی اصلاح شده با ماکرومولکول‌های کائوچو نشان داده شده است.

پیکهای جذبی مشاهده شده در اعداد موج  $2859\text{ cm}^{-1}$  و  $2927\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی کربن  $sp^3$  است. این ارتعاش‌ها به دلیل حضور گروه‌های C-H موجود در ترکیب TESPT است که نشان می‌دهد TESPT روی سطح نانوذره‌های سیلیکا پیوند خورده است [۱۲]. همچنین پیک



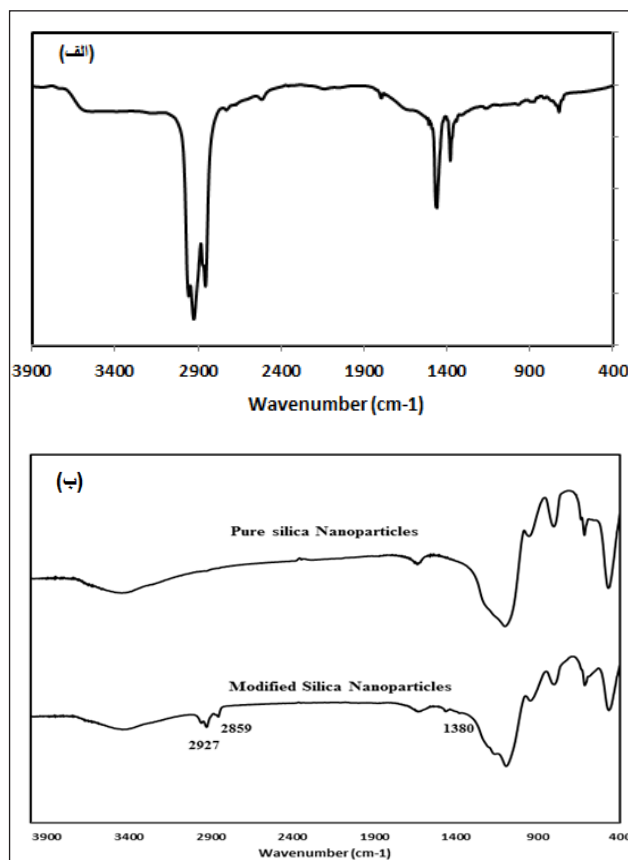
شکل ۱- واکنش شیمیایی نانوذره‌های سیلیکالی اصلاح شده و کائوچو.

مقداری از گروه‌های هیدروکسی موجود در سطح نانوذره‌های سیلیکا با گروه‌های فعال، در اثر فرایند اصلاح سطح شیمیایی توسط ترکیب TESPT اتفاق می‌افتد. با رسیدن به دمای حدود  $350^{\circ}\text{C}$  و عبور از آن، مشاهده می‌شود که نانوذره‌های سیلیکاتی اصلاح شده حدود ۱۲٪ اُفت وزنی پیدا می‌کند. این اُفت وزنی مربوط به گروه‌های آلی‌ست که در اثر فرایند اصلاح سطح نانوذره‌های سیلیکا با ترکیب TESPT، روی سطح این نانوذرها قرار گرفته است.



شکل ۳: نتایج آزمون TGA روی نانوذره‌های خالص (اصلاح‌نشده) و نانوذرات اصلاح شده

روش سوزاندن در کوره نیز برای محاسبه‌ی مقدار ماده‌ی آلی نانوذرها مورد بررسی قرار گرفت. با به‌دست آوردن اختلاف وزن نانوذرها مطابق با رابطه‌ی ۱ این نتایج حاصل شد که مقدار کاهش وزنی برای نانوذره‌های اصلاح شده توسط این روش ۱۷/۵٪ است که میزان گروه‌ها و عوامل آلی روی نانوذرها را نشان می‌دهد. همچنین با این روش مقدار تخریب وزنی برای نانوذره‌های خالص (اصلاح‌نشده) ۲/۵٪ به‌دست آمد. در نمونه‌های صنعتی موجود مانند Coupsil 8113 شرکت ایوانیک، مقدار اصلاح سطح نانوذرها ۱۱/۳٪ است. در روش پیشنهادی حاضر دسترسی به مقادیر اصلاح سطح بالا امکان‌پذیر است و می‌توان با کنترل نسبت استوکیومتری



شکل ۲- طیف FT-IR: الف) ترکیب TESPT و ب) نانوذره‌های سیلیکاتی خالص (اصلاح‌نشده) و نانوذره‌های اصلاح شده

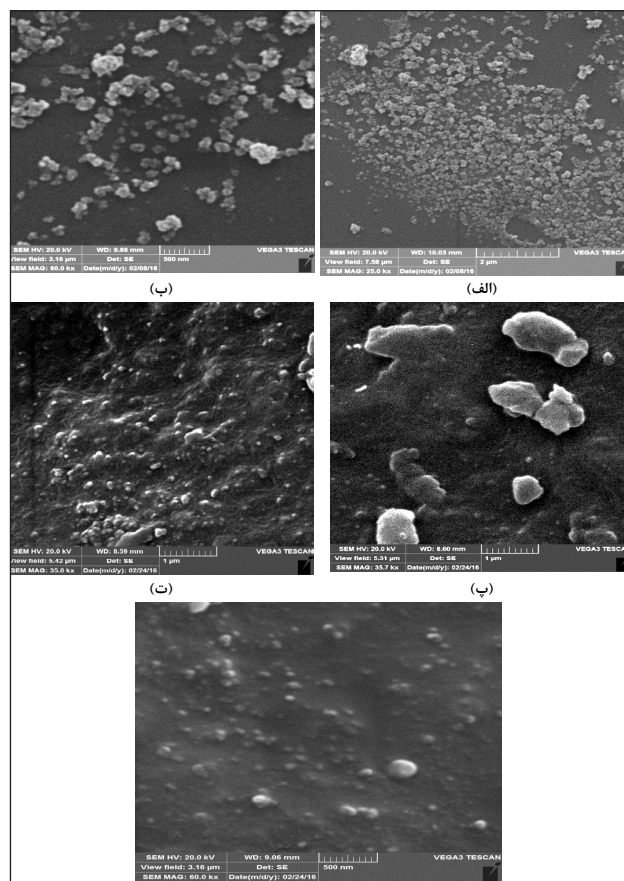
به دمای بالاتر از دمای  $100^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که نمونه‌ی نانوسیلیکاتی خالص اُفت وزنی محسوسی ندارد. این نانوذرها با رسیدن دما به  $700^{\circ}\text{C}$ ، تنها حدود ۰/۴۵٪ تخریب وزنی نشان داد که نشان از معدنی بودن این نانوذرها دارد. از طرفی نتیجه می‌شود که نانوذره‌های خالص مورد استفاده از درصد خلوص بالایی برخوردار است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذره‌های سیلیکاتی اصلاح شده با ترکیب TESPT در بازه‌ی دمایی زیر  $100^{\circ}\text{C}$  که مربوط به تخریب رطوبت و کوچک مولکول‌هاست تخریب و اُفت وزنی محسوسی ندارد، که نشان از حضور و جذب کمتر رطوبت توسط این نانوذره‌های اصلاح شده دارد. این امر در اثر جایگزینی

دستگاه آزمایشگاهی آسیاب دو غلتکی صورت گرفته که نسبت به دستگاه مخلوطکن داخلی (Banbury) شدت نیروهای برشی کمتر و توان اختلاط و پراکنش ضعیف‌تری دارد، ویژگی‌های روش پیشنهادی حاضر برجسته‌تر نمایان می‌شود، و دستیابی به پراکنش و توزیع یکنواخت‌تر توسط دستگاه مخلوطکن داخلی دور از ذهن نیست. یکی دیگر از ویژگی‌های این طرح استفاده از حلال بوتانول است که حلالیت بسیار مناسبی برای ترکیب TESPT (به نسبت اتانول که استفاده از آن مرسوم است) دارد و سیستم به‌خوبی تک فازی و همگون می‌گردد و اینکه خطرات زیست‌محیطی و سلامتی بسیار کمی (نسبت به حلال تولوئن) به همراه دارد و قابل بازیابی‌ست.

#### نتایج آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)

با استفاده از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) اندازه‌ی نانومتری نره‌های سیلیکا مشاهده شد. با توجه به شکل ۴ (الف و ب) که مربوط به تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی متفاوت نانو نره‌های سیلیکای اصلاح شده است، مشاهده می‌شود که نانو نره‌های سیلیکای اصلاح شده در این مطالعه ابعاد نانومتری دارد و ساختار آن‌ها به‌صورت خوشه‌ی شکل است. تصاویر آزمون SEM روی سطح مقطع نمونه‌های لاستیکی در شکل ۴ (پ، ت و ث)، مشاهده می‌شود. نمونه‌ی (پ) نمونه‌ی لاستیکی دارای نانو نره‌های سیلیکای خالص (اصلاح‌نشده) و نمونه‌ی (ت) و (ث) نمونه‌های لاستیکی دارای نانو نره‌های سیلیکای اصلاح شده با بزرگ‌نمایی متفاوت است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد در نمونه‌ی لاستیکی دارای نانو نره‌های سیلیکای خالص، نره‌ها تجمع کرده و توزیع یکنواختی در ماتریس کائوچویی نشان نمی‌دهند که به‌دلیل ماهیت معدنی این نانو نره‌ها و ضعیف بودن برهمکنش‌ها و سازگاری آن‌ها با ماتریس کائوچویی (ماتریس آلی) است. به‌عبارت‌دیگر نانو نره‌ها تمایل به جذب یکدیگر دارند و از این‌رو نره‌ها به شکل توده‌ی (انبوهه) و کلوخه‌ی برآمده

مواد، میزان اصلاح سطح نانو نره‌ها را نیز کنترل کرد. یکی از ویژگی‌های روش اصلاح سطح حاضر، برخورداری از سطح تماس حداکثری نانو نره‌ها و ایجاد شرایط مناسب برای انجام و تکمیل واکنش‌ها و در نتیجه افزایش کیفیت و راندمان فرایند است؛ زیرا در ماتریس کائوچویی توزیع یکنواخت و پخش همگون نانو نره‌ها (که برای بهبود خواص مکانیکی از اهمیت بالایی برخوردار است) مشاهده شده است (شکل ۴)، که احتمالاً به‌دلیل برخورداری از سطح وسیع اصلاح سطح نانو نره‌ها است. همچنین با ملاحظه‌ی این نکته که روش اختلاط و پخش نانو نره‌ها در ماتریس کائوچویی در این مطالعه، با



شکل ۴- تصاویر SEM: الف و ب) نانو نره‌های اصلاح شده، پ) سطح مقطع نمونه‌ی لاستیکی دارای نانو نره‌های خالص (اصلاح‌نشده)، و، ت و ث) سطح مقطع نمونه‌ی لاستیکی دارای نانو نره‌های اصلاح شده با بزرگ‌نمایی متفاوت

موجی ۲۸۵۹ و  $2927\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی کرین  $\text{sp}^3$  گروه‌های C-H موجود در ترکیب TESPT نشان داد که گروه‌های آلی روی سطح نانوزره‌های سیلیکا پیوند خورده است. آزمون TGA نشان داد که نانوزره‌های اصلاح شده نسبت به نانوزره‌ی سیلیکای خالص (اصلاح نشده)، کاهش وزن بیشتری حدود ۱۲٪ داشته که مربوط به وجود گروه‌های آلی روی سطح نانوزره‌های اصلاح شده است. با روش سوزاندن در کوره، مقدار ماده آلی روی نانوزره‌های اصلاح شده ۱۷٫۵٪ و برای نانوزرات خالص ۲٫۵٪ به دست آمد. تصاویر SEM توزیع خوب و یکنواخت نانوزره‌های سیلیکای اصلاح شده در ماتریس لاستیکی SBR/BR را در مقایسه با نانوزره‌های خالص نشان داد. همچنین توسط آزمون SEM اندازه‌ی نانومتری نانوزره‌های اصلاح شده در ماتریس کائوچویی تأیید شد.

و سبب توزیع نامناسب در فاز کائوچو می‌شوند. با توجه به شکل ۴ (ت و ث) نمونه‌های لاستیکی حاوی نانوزره‌های اصلاح شده دارای توزیع مناسب و یکنواخت‌تری هستند و کمتر انبوهی نرات در آن‌ها دیده می‌شود. این امر به‌واسطه‌ی افزایش برهمکنش‌های سطحی و سازگاری بیشتر بین نانوزره‌ها و ماتریس کائوچویی در اثر اصلاح شیمیایی سطح نانوزره‌ها اتفاق می‌افتد. همچنین اندازه‌ی نانومتری نره‌ها با توجه به شکل مربوطه ملاحظه می‌گردد.

### نتیجه‌گیری:

در این پژوهش اصلاح سطح شیمیایی نانوزره‌های سیلیکا با عوامل فعال به‌منظور بهبود سازگاری و توزیع‌پذیری در مخلوط الاستومرهای SBR/BR در دستور کار قرار گرفت. در آزمون FT-IR پیکه‌های جذبی مشاهده شده در اعداد

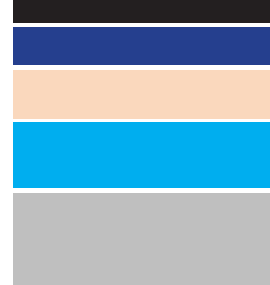
### مراجع

- Li X. O., Cao Z., Stable superhydrophobic surfaces over a wide pH range, *Applied Surface Science*, 254, 7, 2158-2161, 2008.
- Zou H., Wu S., Shen J., "Polymer/Silica Nanocomposites: Preparation, Characterization, Properties, and Applications" *Chemal Review*, 108, 3893-3957, 2008.
- Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions" *Talanta* 62, 1005-1028, 2004.
- Shiek M. J. P., "Colloidal silica Fundamentals and applications", Taylor & Francis Group LLC, Cambridge, 2006.
- Cichomski E., Dierkes W.K., "Influence of Physical and Chemical Polymer-filler Bonds on Wet Skid Resistance and Related Properties of Passenger Car Tire Tread", *Deutsche Kautschuk-Tagung*, Nurnberg, Germany, 2012.
- Shiva M., Atashi H., "Improvement in Tear Resistance and Crack Growth of Tire Tread Compound with Effective Cure Systems and Use of Semi-Reinforcement Fillers", 2008.
- جعفری م.، رحیمی آ.، شکرالهی پ.، "اصلاح سطح نانوزرات ITO به‌منظور بهبود توزیع‌پذیری در ماتریس پلیمری" شماره ثبت ۷۸۷۰۸.
- Jafari M, Rahimi A, Shokrolahi P, Langroudi A E, "Synthesis of antistatic hybrid nanocomposite coatings using surface modified indium tin oxide (ITO) nanoparticles", *Journal of Coatings Technology and Research*, 11, 587-593, 2014.
- جعفری م.، رحیمی آ.، شکرالهی پ.، ارشاد لنگرودی آ.، "تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیتی هیبریدی ضدالکتریسیته ساکن دارای نانوزرات ITO" شماره ثبت ۷۸۷۰۵.
- Li H., Song Y. H., Zheng Q., "Effect of Incorporating Starch/ Silica Compound Fillers Into Uncured SSBR on Its Dynamic



Rheological Properties”, Chinese Journal of Polymer Science, 26, 6, 751-757, 2008.

11. Lin, O. H., Akil, H. M., & Mohd Ishak, Z. A. “Surface-activated nanosilica treated with silane coupling agents/polypropylene composites: Mechanical, morphological, and thermal studies”, Polymer Composites, 32, 10, 1568-1583, 2011.
12. Yang J., S., Tang D., Huang Y., “New insight into the flocculation behavior of hydrophilic silica in styrene butadiene rubber composites”, Royal Society of Chemistry, 5, 2015.
13. Li, Y., Han, B., Liu, L., Zhang, F., Zhang, L., Wen, S., & Shen, J. “Surface modification of silica by two-step method and properties of solution styrene butadiene rubber (SSBR) nanocomposites filled with modified silica”, Composites Science and Technology, 88, 69-75, 2013.
14. Chen, G., Zhou, S., Gu, G., Yang, H., & Wu, L., “Effects of surface properties of colloidal silica particles on redispersibility and properties of acrylic-based polyurethane/silica composites” Journal of colloid and interface science, 281(2), 339-350, 2005.



# Surface Modification of Silica Nanoparticles for Better Distribution in SBR/BR Rubber Compounds

M. Jafari\*

Iranian Academic Center for Education, Culture & Research (ACECR), Fars Branch, Shiraz, Iran.

\*Corresponding author Email: mstf.jafari@yahoo.com

Received: August 2016, First Revised: August 2016, Second Revised: September 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** In this research, chemical surface modification with active groups in the present of solvent, catalyst and laboratory certain condition is performed to decrease agglomeration and aggregation of nanoparticles which is caused by filler-filler interactions and to improve filler-matrix interactions and their compatibility to each other and as a result, nanoparticles distribution in rubber matrix would be better to achieve desirable properties. The used material for surface modification of silica nanoparticles is a silane compound, bis (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT). The used matrix in this research is SBR/BR rubber compound which has numerous applications and utilized for tire tread of passenger cars. Fabricating of rubber matrix is done by laboratory mill. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and Thermogravimetric analysis (TGA) were used to analysis and investigate of nanoparticles surface modification and scanning electron microscopy (SEM) is utilized to survey distribution and silica nanoparticles size in rubber matrix. In FTIR analysis, absorption peaks at 2859  $\text{cm}^{-1}$  and 2927  $\text{cm}^{-1}$  (related to stretching vibration of  $\text{sp}^3$  C of C-H groups of TESPT) showed that organic groups attached to inorganic silica nanoparticles. TGA experiment illustrated that modified nanoparticles in compared with pure silica nanoparticles (unmodified) had more weight loss (~12%) due to organic groups of modified nanoparticles. SEM photographs described well and uniform distribution of modified silica nanoparticles in comparison with pure nanoparticles in rubber matrix. Also, nano-metric size of modified nanoparticles was approved by SEM.

**Keywords:** SBR/BR, Nanosilica, Surface modification, TESPT, Distribution.