

بهبود ویژگیهای نفوذناپذیری و فیزیکی– مکانیکی اینرلاینر با تهیهی نانوکامپوزیت/ نانوسیلیکا با پایهی مخلوط NR / NR

mprovement of the Impermeablity and Physical- Mechanical Properties of the Inner Liner by the Preparation of Nanocomposite / Nanosilica Based on CIIR / NR

<u>چکیدہ:</u>

در این مقاله، میزان عبوردهی گاز و نفوذپذیری، ویژگیهای فیزیکی- مکانیکی و رئولوژیکی یک آمیزهی الاستومری که با نسبت الاستومرهای (Rigens) CIIR (80Phr) و (NR (20Phr) و درصدهای مختلف وزنی نانوسیلیکا (هیدروفیلیک) (۰٪، ۱٪، ۲٪، ۵٪) ساخته شد، موردبررسی قرار گرفت. نتایج رئومتری نشان داد با افزایش درصد نرات نانوسیلیکا زمان ایمنی پخت (15) و زمان پخت (190) و گشتاور حداکثر افزایش پیدا میکند و سرعت پخت کاهش مییابد. همچنین با افزایش درصد نانوذرات سیلیکا، خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزههای تهیهشده افزایش و میزان عبوردهی گاز کاهش نشان داد. با بررسی نتایج آزمون رئولوژیکی، مدول الاستیک و استحکام کششی افزایش و آمم کاهش پیدا کرد.

واژههای کلیدی: نانوسیلیکا (هیدروفیلیک)، خواص رئولوژیکی، Tanδ.

نوع مقالہ: یژوهشی

سیدعلیحسینیمهر[®]

مركز تحقيقات شركت توليدي لاستيك دنا

* عهده دار مکاتبات: a.hoseinimehr@gmail.com

> تاریخ دریافت: ۵۸/۵/۱۲ تاریخ بازنگری نخست: ۹۵/۶/۱۷ تاریخ بازنگری دوم: ۹۶/۷/۲ تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۲

مقدمه:

امروزه توجه روزافزونی به نانوکامپوزیتهای آلی- معدنی، چه در عرصهی علم و چه در عرصهی صنعت، میشود، زیرا ترکیب آنها با هم ویژگیهای بیشازحد انتظار طبق قانون تشدید اثر (Synergistic) نشان میدهد. یکی از این موارد، استفاده از صفحههای معدنی از جنس لایههای سیلیکاتی است. این لایهها

بهبود قابلتوجهی در ویژگیهای فیزیکی-مکانیکی، کاهش عبورپذیری مواد مایع و گازها، کاهش قابلیت آتشگیری و تخریب حرارتی پلیمر نانوکامپوزیت ایجاد میکند. بررسیها نشان داده است که با افزایش درصد ناچیزی از این مواد به ترکیب نانوکامپوزیت، مدول و استحکام کششی بسیار بالا و مقاومت حرارتی و جذبی باورنکردنی حاصل میشود. چنین به نظر

۴.

Science & Technology

میرسد کلیهی خواص و رفتار منحصربه فرد نانو کامپوزیتها ناشی از ریزساختار آن هاست. لذا بررسی عوامل مؤثر بر ریزساختار و کنترل آن ها از اهمیت زیادی برخوردار است. به طور کلی بهبود در خواص نانو کامپوزیت ها به دلیل سه عامل زیر پدید می آید:

- مساحت سطح بسیار زیاد و نسبت طول به قطر زیاد نانونرهها
- پراکندگی خوب سیلیکا در پلیمر در سطح میکروسکوپی
 - ایجاد پیوندهای یونی بین پلیمر و نانوذرههای سیلیکا

اگرچه گزارشهای بسیار محدودی دربارهی اثر نانونرههای سیلیکا روی خواص مکانیکی آمیزههای الاستومری با پایهی CR و CIIR به چاپ رسیده است، اما تا به امروز طبق بررسی انجامشده، گزارشی دربارهی استفاده از نانونرههای سیلیکا در آمیزههای با پایهی CIIR / NR ارائه نشده است.

در این پژوهش اثر نانوذرههای سیلیکا روی مشخصههای پخت، میزان عبوردهی گاز، خواص فیزیکی - مکانیکی و رئولوژیکی آمیزههای NR / NIR موردبررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی مواد

در این پژوهش الاستومر کلروبیوتیل با نام شیمیایی CIIR و نام تجاری Baypren ساخت شرکت Bayer آلمان، و کائوچوی طبیعی با نام شیمیایی پلی ایزوپرن از نوع SMR20 محصول کشور مالزی با کد تجاری GM، و نانوسیلیکای نوع هیدروفیلیک ساخت Guangzhou GBS High Tech. & Industry Co با مشخصههای Particle size: 15-10nm و S(BET)=150±10m²/g).

جدول ۱ - مشخصه های نانوسیلیکا

	مواد	نام تجاری	توليدكننده	ویژگیها
پودر نانو سيليكا	نانوسیلیکای هیدروفیلیک	HL-150	Guangzhou GBS High Tech. & Industry Co	Particle size:15-20nm S(BET)=150±10m2/g

دستگاههای اندازهگیری آزمون:

تهيهى آميزه ابااستفاده ازميل آزمايشگاهى دوغلتكى (RollMill) انجام گرفت. جهت تعیین مشخصه های پخت آمیزها از رئومتر MDR 2000 مطابق استاندارد D2084 در دمای ۱۸۵ درجهی سانتی گراد و مدتزمان ۳ دقیقه استفاده شد. میزان عبوردهی گاز اکسیژن نمونههای مختلف در دمای ۲۰ درجهی سانتیگراد و رطوبت نسبی ۹۰٪ توسط دستگاه GDP-C 150 آلمان بر طبق استاندارد ASTM-1434 اندازهگیری شد. نمونههای آمیزهی مورداستفاده در این آزمون به ضخامت حدود ۳۰۰ میکرون به کمک پرس آزمایشگاهی در دمای ۱۶۵ درجهی سانتیگراد تهیه شد. دستگاههای آزمون خواص فیزیکی- مکانیکی شامل آزمون استحکام کششی از دستگاه کشش مطابق استاندارد D412 استفاده شد. برای اندازهگیری میزان جهندگی از دستگاه سنجش رزيليانس يا جهندگي بر طبق استاندارد D1054، و براي آزمون سایش طبق استاندارد D5963 از دستگاه Abrasion، و برای انجام آزمون سختی مطابق استاندارد D2240 از دستگاه سختی سنج در مقیاس Shore A استفاده شد. همچنین خستگی آمیزدها توسط دستگاه Fatigue Test ساخت شرکت امريكايى Monsanto مطابق استاندارد D2284 اندازهگيرى شد.

تهيهى نمونه

برای تهیهی آمیزه ابتدا کائوچوی طبیعی و کلروپرن به مدت حدود ۵ دقیقه در دمای ۳۵ تا ۴۵ درجهی سانتیگراد بین دو غلتک دستگاه رول میل با هم مخلوط و نرم گردید. سپس روی

علمی – فنی: بهبود ویژگیهای نفوذناپذیری و ... 💻

رول میل آزمایشگاهی پودر نانوسیلیکا به مخلوط دو کائوچو اضافه و آمیزهی مستر تهیه شد. در مرحلهی دوم عوامل پخت به مستر اضافه شد. آمیزهها در چهار گروه A (آمیزهی شاهد بدون نانو) و B (با ۱ درصد نانو) و C (با ۲٫۵ درصد نانو) و D (با ۵ درصد نانو) تهیه گردید، طبق جدول (۲).

جدول ۲- فرمولاسیون آمیزههای مصرفی (Phr)

گروەھا مواد	<u>A(Phr)</u>	<u>B(Phr)</u>	<u>C(Phr)</u>	<u>D(Phr)</u>
CIIR	٨٠	٨٠	٨٠	٨٠
NR(SMR20)	۲.	۲.	۲٠	۲.
St. Acid	٢	٢	٢	٢
ZnO	۵	۵	۵	۵
DTDM	• /۵	• /۵	• /۵	٠/۵
MBTS	١	١	١	١
Nano Silica	•	١	۲,۵	۵

نتيجهها و بحث:

در میان الاستومرهای هیدروکربنی، کائوچوی بیوتیل از نظر نفونناپنیرینسبت به گازهاموقعیت برجسته یی دارد. فرآیندنفوذ یک گاز از یکلایهی نازک، شامل حل شدن گاز در قسمتی که فشار زیادی دارد و نفوذ از میان ضخامت لایه و تبخیر در فشار کم سطح می شود. پس شدت انتقال یک گاز از میان یکلایه به وسیلهی حلالیت گاز و نفوذ آن کنترل می شود.

اصولاً در هر واحد مونومری کائوچوی کلروبیوتیل، ۳ عامل _cH₁ وجود دارد که الکترون دهنده هستند. در نتیجه، مولکولها فوق العاده قطبی شده و کاملاً در هم فرورفته و دارای تراکم فضایی هستند. در نتیجه، عبور گاز از میل ماکرو مولکولهای این الاستومر به سختی انجام گرفته و این ویژگی میتواند پایداری کائوچوی کلروبیوتیل و سرعت کم نفوذ گاز را در آن توجیه کند. البته همین امر ممکن است در طول فرآیند باعث بروز مشکلاتی شود زیرا از آن جایی که حبابهای گاز محبوس شده در آن قابل حل

نیست، خیلی زود به محیط اطراف کائوچو نفوذ کرده و در نهایت ممکن است سبب ایجاد تخلخل و سوراخ سوزنی شود. اما درهرصورت نفونناپنیری در مقابل گازها از مهمترین ویژگیهایی کائوچوی کلروبیوتیل است و دلیل عمدهی کاربرد آن در بسیاری از مصارف نظیر ساخت تیوب و بلادر همین ویژگیست.

جدول (۲) میزلن عبوردهی گازها برلی آمیزههای مختلف را نشلن میدهد. هملنطور که مشاهده می شود میزلن عبور اکسیژن در نمونههای دارلی نانوسیلیکا، باافزایش در صدنانونر مهلی سیلیکا به طور چشمگیری کاهش یافته است. لازم به یادآوری است که در این آزمون چگالی پیوندهای عرضی و طول آنها نقش بسیار مهمی دارد و کاهش پیوندهای عرضی می تواند موجب افزایش عبور گاز اکسیژن شده باشد. پراکندگی یکنواخت لایه ای نانومتری غیر قابل نفوذ در ماتریس کائوچو موجب طولانی شدن مسیر عبور مولکول های نفونکننده در کامپوزیت و در نتیجه کاهش نفوذ و سرعت آن می شود.

جدول ۳- میزان عبور گاز اکسیژن از آمیزههای مختلف

گروەھا	А	В	С	D
میزان عبوردهی گاز Cm ³ /m ² .day.bar	87.	۵۸۰	54.	49.

لایههای سیلیکا میتواند یک شبکهی مارپیچ Maze تشکیل دهد و طول مسیر حرکت مولکولهای گاز در داخل ماتریس را بهشدت افزایش دهد. فاکتور tortusity (τ) بهصورت نسبت فاصلهی واقعی (/d) که نفونکننده باید از آن عبور کند به کوتاهترین فاصله (d) که در غیاب نانو فیلر باید از آن عبور میکرد، تعریف میشود. این فاکتور از رابطهی زیر محاسبه میشود (رابطهی ۱):

$$\tau = (d' / d) = 1 + (L / 2D) \phi_{clay}$$
 (1)

پس عبورپذیری نسبی:

کامپوزیت P /P = 1 / 1+(L/2D) φ (۲) کامپوزیت P کامپوزیت φ درصد حجمی، L طول و D عرض صفحه است. با

نشریهی صنعت لاستیک ایران / شمارهی ۸۶

Science & Technology

این فرمول میتوان بهخوبی میزان عبوردهی گاز را بهعنوان تابعی از طول و عرض نرههای نانو فیلر و همچنین جزء حجمی فیلر، پیشبینی کرد. فرض کلیدی این مدل این است که صفحههای سیلیکا طوری قرار گیرد که راستای نفوذ گاز عمود بر آنها باشد. روشن است که این آرایش به ایجاد طولانیترین مسیر عبور گازها منجر میشود و انحراف از این آرایش باعث کاهش ممانعت در برابر عبور میگردد.

بالحاظ کردن مشخصه های نانوفیلر مورداستفاده، عبور پذیری نسبی از نانو فیلر با نسبت ابعاد میانگین ۱۵۰ به صورت زیر محاسبه می شود:

 $\tau = (d' / d) = 1 + 150*0.05 = 8.5$ (r)

یعنی طول مسیر عبور گازها از میان کوچک مولکولها حدود ۸،۵ برابر خواهد شد و در نتیجه سرعت و میزان عبور آنها کاهش مییابد:

(۴) %۱2 = (20.0*051 + 1)/ 1 = عبورپذیری نسبی پس با استفاده از تنها ۵ درصد نانونره با نسبت ابعادی ۱۵۰ میتوان عبوردهی (نفونپذیری) از میان کوچک مولکولها را تا ۲۰ درصد مقدار اولیه (بدون نانونره) کاهش داد. البته این وضع زمانی اتفاق خواهد افتاد که صفحههای نانونره در جهت عمود بر راستای نفوذ قرار گیرد. در سیستمهایی با توزیع اتفاقی صفحهها، هر فیلر تنها بهاندازهی طول خود یعنی (۵)CC که در آن ۵ زاویهی بین فیلر و جهت عمود بر مسیر نفوذ است مؤثر خواهد بود. حال اگر فرض شود تعداد صفحهها در همهی زوایا مساوی باشد، جزء حجمی مؤثر آن از رابطهی زیر محاسبه میشود:

 $\varphi_{\text{Effect}} = \int L/D \cos(\alpha) d\alpha \left| \int d\alpha \right| \qquad (\Delta)$

جدول ۴ زمان ایمنی پخت (t₅) و زمان پخت بهینه (t₉₀) آمیزههای نمونه را با افزایش درصد ذرههای نانو نشان میدهد. با افزایش درصد نرههای نانوسیلیکا در آمیزه، زمان ایمنی پخت (t₅) و زمان پخت بهینه (t₉₀) آمیزهها افزایش و سرعت

پخت کاهش مییابد. این افزایش ناشی از جذب سطحی عوامل پخت روی سطح تقویتکننده است. ویسکوزیتهی آمیزههای نانو در حالت کلی افزایش مییابد، بهدلیل اینکه چگالی پیوندهای عرضی زیاد میشود. کاتیونهای موجود در نرههای نانو باعث افزایش چگالی پیوندهای عرضی و ایجاد کمپلکس فعال در سیستم پخت شده و سرعت پخت کاهش پیدا میکند، جدول (۴).

یادآوری می شود در این بژوهش زمان ایمنی پخت آمیزهها (t_s) با استفاده از دستگاه ویسکومتر مونی و در دملی ۱۳۵ درجهی سانتیگراد تهیه شد. همچنین زمان پخت بهینه (ر₉) با استفاده از دستگاه رئومتر پخت و در دملی ۱۸۵ درجهی سانتیگراد اندازهگیری شد.

جدول ۴- نتايج رئومتر پخت نمونه هلى مختلف بادرصده اى مختلف نانوسيليكا

نمونهها	زمان ایمنی (t ₅) min	زمان پخت بهینه (t ₉₀) min
А	۵,۶۶	1,89
В	۵,۸۹	۱,۵۸
С	۶,۰۳	١,٧٩
D	۶,۲۰	٢,١٢

با افزایش درصد نرههای نانو، پراکندگی صفحههای سیلیکایی در ماتریس پلیمر یکسان شده و پوستهپوسته شدن صفحهها بهخوبی مشاهده میشود، شکل (۳).



شکل (۳): تصویر شماتیک شبکهی سهبُعدی متشکل از نانوفیلر صفحهیی و زنجیرهای ماتریس الاستومر، با صفحههای کاملاً پراکنده در سیستم

علمی – فنی: بهبود ویژگیهای نفوذناپذیری و ... 💻

با توجه به جدول (۵) نتایج مدول ۱۰۰٪ و ۲۰۰٪ و ۳۰۰٪ و و استحکام کششی با افزایش درصد نانوذرههای سیلیکا افزایشیافته است. این پدیده را میتوان هم به ادامه یافتن واکنش پخت و افزایش چگالی پیوندهای عرضی و هم به بهبود مورفولوژی و پراکنش صفحههای فیلر در ماتریس نسبت داد. در این حالت زنجیرهای پلیمر بسیار بالاتر از دمای Tg خود هستند و میتوانند به آزادی حرکت کنند و مورفولوژی خود را تغییر دهند. در صورت تمایل ترمودینامیکی ماتریس و فیلر به یکدیگر، احتمال نفوذ زنجیرها به داخل آن و پراکندگی بهتر آنها وجود دارد. با افزایش نانوذرهها، ابتدا ازدیاد طول در بههرحال از مقدار اولیه بیشتر است. این امر ناشی از افزایش قطبیت و برهمکنش بین زنجیرهاست.

جدول ۵- جدول میزان استحکام کششی آمیزههای موردمطالعه با درصدهایمختلف نانوسیلیکا

نمونهها	Mod 300% (kgf/cm ²)	Tensile St. (kgf/cm ²)
А	91,47	170,8
В	٩ <i>۶</i> ,۶۷	174,4
С	۹۷,۲۳	178,7
D	٩٨.١	174.0

با توجه به جدول (۶) با افزایش میزان ذرات نانو، مدول اتلاف و مدول نخیره افزایش مییابد. این پدیده بیانگر رفتار شبه جامد نمونهها به علت حضور تودهیی فیلر با تشکیل شبکههای سهبُعدی در سراسر نمونه است. میزان افزایش مدول نخیره بیشتر از مدول اتلاف است، که باعث کاهش مدول نخیره بیشتر از مدول اتلاف است، که باعث کاهش مدول 2000 میشود. فاکتور اتلاف (Delta (Tan δ با دستگاه رئومتر MDR 2000 در دمای ۱۸۵ درجهی سانتیگراد و مدتزمان ۳ دقیقه اندازهگیری شد.

جدول ۴- میزان Tanb آمیزهای موردمطالعه با درصدهای مختلف نانوسیلیکا

Science & Technology

نمونهها	Tan ð
A	۰,۱ ۲ ۷
В	۰,۱۷۶
С	۰,۱۷۵
D	۰,۱۷۴

برهمکنش زنجیرهای پلیمری و بالارفتن سطح فعال و چسبندگی، باعث کاهش جهندگی مطابق جدول (۷) و افزایش مقاومت سایشی مطابق جدول (۸) همزمان با افزایش درصد نانونرهها می شود. افزایش سختی مطابق جدول (۹) نیز به دلیل نفوذ نرهها به درون ماتریس پلیمر و افزایش چگالی پیوندهای عرضی است.

جدول ۷- جدول میزان جهندگی آمیزدهای موردمطالعه با درصدهای مختلف نانوسیلیکا

نمونهها	% Resiliance < 45 ⁰	% Resiliance < 90 ⁰
А	۲۰	88,5
В	19,7	۳۲,۶
С	١٩	۳۲,۶
D	۱۸,۶	۳۰,۶

، ۸- جدول میزان سایش آمیزههای موردمطالعه با درصدهای	جدول
---	------

نمونهها	Abrasion Loss(Wt%)
А	١٢,۵٨
В	11,70
С	۱۰,۷۱
D	۱۰,۳۹

جدول ۹- جدول میزان سختی آمیزهای موردمطالعه با درصدهای مختلف نانوسیلیکا

نمونهها	Hardness (Shore A)
А	87
В	۶۳
С	84
D	۶۵

Science & Technology

آزمون، تعداد سیکل تنش برای شکست، نرم شدگی یا کاهش سفتی نمونههای مورد آزمون است، جدول (۱۰).

نتيجەگيرى

با توجه به نتایج آزمونهای انجامشده در این پروژه، به این نتیجه رسیدیم که با افزوین نانوسیلیکا، میتوان با استفاده از تنها ۵ درصد نانونرههای با نسبت ابعادی ۱۵۰، عبور دهی کوچک مولکول را تا میزان ۲۰ درصد مقدار اولیه (بدون نانونره) کاهش داد. با افزایش درصد نانونرههای سیلیکا، خواص مکانیکی از قبیل مدول الاستیک و استحکام کششی افزایش یافت. δ Tan کاهش و میزان پراکندگی یکسان صفحههای سیلیکا در ماتریس پلیمر افزایش یافت. مقاومت سایشی و میزان مقاومت در برابر خستگی افزایش و جهندگی نتیجه گرفت در ترکیب آمیزههای NR / NIT و ۵ پارت نانو سیلیکا، به خواص بهینه رسیدهایم. به طورکلی بهترین نتیجه در این پروژه، میزان افزایش ۵ درصد ذرات نانوسیلیکاست. مقاومت در برابر خستگی مساویست با تعداد سیکلهای یک تنش دینامیکی (خمشی - کششی) مشخص که نمونه توانایی دارد بدون ترکخوردگی یا پاره شدن، آن را تحمل کند. مقاومت در برابر خستگی به عوامل محیطی مثل دما، اکسیژن و تغییر شکل شیمیایی مانند کریستاله شدن، و مقدار قابلتوجهی به چگالی پیوندهای عرضی و نوع این پیوندها بستگی دارد.

جدول ۱۰- جدول میزان خستگی نمونههای موردمطالعه با درصدهای مختلف نانوسیلیکا

نمونهها	Fatigue (Cycles 100)
А	۶۵۰
В	٧٠٠
С	۷۵۰
D	٨٠٠

این دستگاه، آزمون خستگی خمشی را روی نمونه های مسطح استاندارد با تنش وارده در دامنهی ثابت انجام میدهد. این آزمون شامل اندازه گیری توانایی مقاومت آمیزه در برابر تخریب و ترکخوردگی در نتیجهی تنش های متناوب است. گزارش نتیجهی

مراجع

- Gu Z., Song G., and Liu W., Preparation and Properties Of SBR/organo-bentonite Nanocomposite Prepared from Latex Dispersion, Apple, Caly Sci., 46, 241-244,2009.
- 2. Acharya H, Pramanik M, Srivastava S.K. and Bhowmick A.K, J.A.P Sci., Vol 93,2429-2436(2004)
- 3. Bala P., Samantaray B.K., Sarivasta S.K. J.Appl. Polym sci., 92, 3583-3592, 2004.
- 4. Liang Y., Wang Y., Zhang H., Polym testing., 24., 12-17, 2005.
- 5. Hong Yang, Bo Li, Ke Wang, Qin Zhang, Qiang Fu., J Polym Sci 44 113-123(2008)

۶- مقدمهیی بر مبانی آمیزهکاری و تکنولوژی لاستیک، شرکت مهندسی و تحقیقات صنایع لاستیک، چاپ نخست مهرماه ۷۵

- ۷- هدایت اله صادقی قاری، زهرا شکوری «بهبود کارایی آمیزه ای کائوچوی طبیعی، کائوچوی SBR و آلیاژ NR/SBR با استفاده از دوده و سیلیکا» نشریهی IRM، شمارهی ۶۴.
- ۸. ابوالقاسم کوچکی، علی عباسی، حامد افشاری، حسین شکی، عمادالدین هراتی فر، امیرحسین میردامادیان " فناوری نانو در صنعت خودرو و کاربردهای آن " چاپ دوم، تهران، دبیرخانهی ستاد ویژهی توسعهی فناوری نانو، ۲۵-۳۶ و ۹۲-۹۵

علمی – فنی: بهبود ویژگیهای نفوذناپذیری و ... 💻



mprovement of the Impermeablity and Physical- Mechanical Properties of the Inner Liner by the Preparation of Nanocomposite / Nanosilica Based on CIIR / NR

A. Hosseini-Mehr*

Dena Tire Manufacturing Research Center

*Corresponding author Email: a.hoseinimehr@gmail.com

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

Abstract: In this paper, the gas permeability, physical-mechanical and Rheological properties of elastomeric Was investigated that blend elastomers CIIR (80Phr) with NR (20Phr) and different percentages by weight nano silica (hydrophilic) (0%, 1%, 2.5%, and 5%) was prepared. Rheological results showed that with increasing the percentage of nano-silica particles, the time of safety (t5) and time of curing (t90) and maximum torque increased and curing rate decreased. Also, with increasing percentage of silica nanoparticles, physical- mechanical properties increased and gas permeability decreased. By studying the rheological test results, elastic modulus and tensile strength increased and Tan δ decreased.

Keywords: Nano silica (hydrophilic), Rheological properties, Tan δ .