بهبود ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی آمیزه‌ی SBR/NR با افزودن ذره‌های نانو

Enhancing Physical and Mechanical Properties of SBR/NR Blends by Adding Nanoparticles

چکیده:

آمیزه‌ی نانو کامپوزیت بر پایه‌ی کائوچوی طبیعی، بوتادی‌ان استایرن بوتادی‌ان NR/SBR در ترکیب درصدهای گوناگون ۴،۵ ، ۵ و ۶،۵ phr نانو خاک رُس تهیه شد. اثر ترکیب درصدهای گوناگون نانو خاک رُس بر روی ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی، مورفولوژی (ریخت‌شناسی) و رئولوژیکی (علم جریان و تغییر شکل ماده) موردمطالعه قرار گرفت. از دستگاه رئومتر برای بررسی زمان پخت (t_{90}) و زمان ایمنی (t_5) آمیزه استفاده شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده توسط آزمون رئومتر نشان داد که با افزایش درصد ذره‌های نانو خاک رُس، زمان پخت و زمان ایمنی کاهش پیدا می‌کند که این کاهش برای آمیزه‌ی NR/SBR، ۴۰ درصد است.

این اثر با توجه به روش اصلاح نانو ذره که با فسفات آمونیوم اصلاح‌شده، به‌خوبی قابل‌توجیه و بیان است و نشان می‌دهد ترکیب فسفاته در واکنش پخت شرکت کرده و نقش شتاب‌دهندگی داشته است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون کشش، بیان‌گر باز شدن لایه‌های سیلیکاتی از هم و نفوذ زنجیره‌ها در میان لایه‌های سیلیکاتی‌ست. نتیجه‌های این آزمون نشان می‌دهد که با اضافه کردن ۵ phr نانو ذره، مقدار مدول در آمیزه‌ی NR/SBR افزایش دو برابری داشته است. علت این پدیده را می‌توان به سطح تماس بیشتر و برهم‌کنش بهتر نانو ذره‌های خاک رُس با بستر ماتریس نسبت داد. هم‌چنین سایر آزمون‌های ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی مانند مانایی فشار و سختی نیز نشان می‌دهد که نانو ذره، با توجه به سطح تماس زیاد خود، برهم‌کنش بسیار خوبی با پلیمر داشته است. در آزمون مانایی فشار، افزایش مانایی فشار حدود ۵۰ درصدی در آمیزه‌ی NR/SBR دیده شد. در آزمون سختی دیده شد که با افزایش نانو ذره، ابتدا میزان سختی افزایش و سپس کاهش یافت. تأیید ساخت نانو کامپوزیت با آزمون XRD بررسی شد.

واژه‌های کلیدی: SBR (کائوچوی استایرن بوتادی‌ان)، NR (کائوچوی طبیعی)، زمان پخت، مقاومت به سایش، مدول الاستیک.

نوع مقاله: پژوهشی

محمدهادی فراهانی، محمد علیزاده و احسان جلالی — دانشکده‌ی مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر، تهران

* عهده‌دار مکاتبات: m.hadi_farahani@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۹۷/۴/۱۱ تاریخ بازنگری: ۹۷/۸/۱۶ تاریخ پذیرش: ۹۷/۹/۱۷

مقدمه

کامپوزیت‌ها و نانو کامپوزیت‌های پلیمری:

کامپوزیت‌ها دسته‌ی گسترده‌ای از مواد هستند که بنا به کاربردهای ویژه‌ای که برای آن‌ها در نظر گرفته می‌شود، دارای شکل‌ها و انواع گوناگونی هستند. این دسته از مواد به‌طورکلی به دو جزء ماتریس و تقویت‌کننده تقسیم می‌شوند. بیشتر موادی که در جزء ماتریس کامپوزیت‌ها استفاده می‌شوند، از سه دسته‌ی کلی فلزی، پلیمری و سرامیکی تشکیل می‌شوند. پلیمرها به‌دلیل مقاومت در برابر خوردگی[1]، هزینه‌های پایین، آسانی فرایند و چگالی کم‌تری که نسبت به سایر مواد دارند، به‌عنوان ماتریس در کامپوزیت‌ها مورداستفاده قرار می‌گیرند. در سال‌های اخیر پژوهش‌گران زیادی با بهره‌گیری از روش‌های گوناگون تلاش داشته‌اند که ویژگی‌های مکانیکی و شیمیایی پلیمرها را در برابر عامل‌های فیزیکی و شیمیایی گوناگون افزایش دهند تا این مواد جای‌گزین مناسبی برای مواد دیگر شوند [۱].

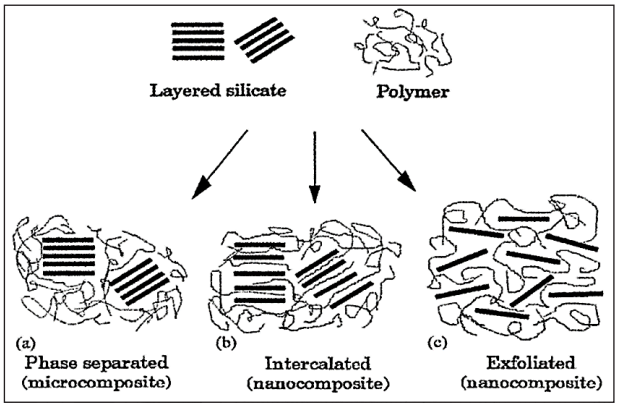
نانو کامپوزیت‌های پلیمری دسته جدیدی از مواد کامپوزیتی که با داشتن حداقل یک جزء در ابعاد نانو هستند، خاک رُس با ساختاری لایه‌ای و دو بعدی و نانو لوله‌های کربنی با ساختاری یک‌بعدی، به‌عنوان جزء تقویت‌کننده به میزان کمتر از ۶ درصد وزنی، در ماتریس‌های پلیمری مورداستفاده قرار می‌گیرند. بنابراین نانو کامپوزیت‌ها ترکیبی از دو مفهوم کامپوزیت و مواد نانو ذره هستند. نانو ذره‌ها به‌دلیل داشتن سطح ویژه‌ی زیاد، اثر مثبتی در افزایش ویژگی‌های نانو کامپوزیت دارند.

نانو کامپوزیت‌ها با داشتن ویژگی‌های برجسته‌ای مانند: الف) سختی و استحکام بالا، با وجود وزن بسیار کم در مقایسه با کامپوزیت‌های سنتی؛ ب) داشتن ویژگی‌های عالی در برابر نفوذ گازها و به کار نبردن روش‌های سنتی مانند استفاده از چندلایه‌ی پلیمری؛ ج) راحتی فرایند بازیافت؛ و د) کدر نبودن به‌دلیل کم بودن ضخامت نانو ذره‌ها نسبت به طول‌موج نور، بسیار موردتوجه مرکزهای پژوهشی، دانشمندان و صنعت‌گران قرار گرفته‌اند [۱].

در حالت کلی برای تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌ها، سه روش پلیمره شدن درجا، محلولی و مذاب، بسیار مورداستفاده قرار می‌گیرد. برای تهیه‌ی نانو کامپوزیت با بهترین ساختار که مطلوب‌ترین ویژگی‌ها را داشته باشد، روش‌های متفاوتی وجود دارد. ازجمله این روش‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: پلیمره شدن درجا[2]، پلیمره شدن امولسیونی[3]، پلیمره شدن در حالت جامد[4]، روش محلولی[5]، روش مذاب[6] و اختلاط سازی مستقیم[7].

ساختار نانو کامپوزیت‌ها

در اختلاط خاک رُس با مواد پلیمری، عامل‌های زیادی ازجمله فاصله‌ی بین لایه‌های خاک رُس، ظرفیت تعویض یونی و نوع کاتیون آلی مورداستفاده برای اصلاح خاک رُس، ویژگی‌های پلیمر مورداستفاده مانند میزان گرانروی حالت مذاب و جرم مولکولی و نوع اصلاحات انجام‌شده در آن و هم‌چنین روش تهیه‌ی نانو کامپوزیت بر روی شکل‌گیری ساختارهای گوناگون در نانو کامپوزیت‌ها اثرگذار هستند. نانو کامپوزیت‌ها ازلحاظ ساختارهای ایجادشده در آن‌ها، به سه دسته‌ی کلی میکرو کامپوزیت‌ها، نانو کامپوزیت‌های میان‌افزوده و نانو کامپوزیت‌های ورقه‌ورقه شده تقسیم می‌شوند. این سه ساختار متفاوت در شکل (۱) نشان داده‌شده‌اند [۱].



شکل ۱- ساختار متفاوت در نانو کامپوزیت‌ها
a) میکرو کامپوزیت b) در میان لایه‌ای c) ورقه‌ای

1. Corrosion Resistance
2. In Situ Polymerzation
3. Emolsion Polymerzation
4. Solid State Polymerzation
5. Solusion Method
6. Melt Method
7. Direct Mixing

فراوری ذره‌های رُس برای ترکیب با پلیمرها

همان‌طور که گفتیم خاک رُس به‌دلیل ساختار ویژه‌ای که دارد، بسیار آب‌دوست است و با توجه به غیر آلی بودن آن، با بیشتر پلیمرها ناسازگار است و همین امر ممکن است باعث ایجاد مزاحمت‌هایی در تهیه‌ی نانو کامپوزیت‌ها شود.

برای این‌که حالتی ایجاد کنیم که MMT[1] قابلیت اختلاط با سایر انواع پلیمرها را داشته باشد، باید یون‌های فلزهای قلیایی (که به ترکیب، خاصیت قطبی می‌دهند) را با مواد فعال سطحی[2] که یک سر کاتیونی و یک سر آلی دارند، مانند یون‌های آلکیل آمونیوم، جای‌گزین کنیم که این همان اصلاح سطحی‌ست. با این روش ذره‌های رُس طبیعی می‌توانند رفتاری ارگانوفیلیک از خود نشان دهند که در این صورت در ترکیب با یک ماتریس Nano clay یا Organo clay پلیمری آلی یک نانو کامپوزیت را ایجاد می‌کند. [۱]

برای فراوری ذره‌های رُس دو روش اصلی وجود دارد:

- روش تبادل یونی
- روش یون دوقطبی.

ویژگی‌های نانو کامپوزیت‌های پلیمر - خاک رُس

نانو ذره‌های سیلیکاتی لایه‌ای موجب بهبود چشم‌گیری در ویژگی‌های پلیمرهایی که در آن پراکنده می‌شوند، شده‌اند. این‌گونه نانو کامپوزیت‌ها، ویژگی‌های بهینه‌ی جالبی از خود نشان می‌دهند. از جمله این ویژگی‌ها می‌توان به بهبود ویژگی‌های مکانیکی مانند استحکام و پایداری، کاهش نفوذپذیری نسبت به گازها، آب و هیدروکربن‌ها، تقویت مقاومت شیمیایی، بهبود کیفیت سطح ظاهری، افزایش هدایت الکتریکی، افزایش شفافیت نوری، دانسیته‌ی پایین‌تر و بهبود ویژگی‌های ضد آتش اشاره کرد [۲].

باید گفت میزان ذره‌های نانویی مصرفی در این مواد، نسبت به افزودنی‌های مصرفی دیگر بسیار کمتر خواهد بود. با افزایش حدود ۳ درصد وزنی پُرکننده، افزایش غیرمنتظره‌ای در مدول کششی یا خمشی به‌وجود می‌آید؛ درنتیجه محصول تولیدشده وزن کمی خواهد داشت، ضمن این‌که استحکام بیشتری نسبت به مواد با ضخامت یکسان معمولی دارد [۲].

بارگذاری ۲ تا ۱۰ درصد وزنی از این ذره‌ها، همان ویژگی‌های مکانیکی را به‌دست می‌دهد که از یک کامپوزیت معمولی با ۲۰ تا ۳۵ درصد افزودنی‌های معدنی یا شیشه می‌توان انتظار داشت؛ بنابراین همین‌قدر کافی‌ست که بگوییم واژه‌ی کلیدی در تولید نانو کامپوزیت‌ها، توزیع یا پراکندگی تقویت‌کننده‌های نانویی آن‌ها در بستر ماتریس پلیمری‌ست. معمولاً هدف اصلی تولیدکنندگان نانو کامپوزیت‌ها رسیدن به حالتی‌ست که نتوان هیچ‌گونه تمایزی بین فاز پلیمرها و افزودنی در قطعه‌ی نهایی تشخیص داد. برای این‌که بتوان به چنین هدفی دست‌یافت، باید یک مقدار معین و محدود را برای بارگذاری نانو ذره‌های خاک رُس در نظر گرفت، زیرا اگر بیش از این مقدار باشد، ایجاد توده‌های ذره‌ها اجتناب‌ناپذیر بوده و پراکندگی آن‌ها (که ویژگی‌های نانو کامپوزیت نهایی هم به آن بستگی دارد) چندان هم زیاد اتفاق نمی‌افتد.

جنبه‌ی دیگری که سبب افزایش علاقه‌مندی به نانو کامپوزیت‌های پلیمری شده، این حقیقت است که مطالعه‌های رئولوژیکی نشان می‌دهد که ویژگی‌های جریان این مواد، هنگامی‌که بارگذاری ذره‌های خاک رُس در آن، به‌ندرت متجاوز از ۶ درصد باشد، بسیار مشابه با ویژگی‌های پلیمرهای خاص است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روش‌های فرایندی این مواد جدید، بسیار مشابه با مواد پیشین بوده است و بدون هیچ‌گونه افزایش قیمتی برای تولیدکننده، به‌عنوان یک دستاورد جدید، به دست مصرف‌کننده خواهد رسید.

بخش تجربی

مواد مورداستفاده:

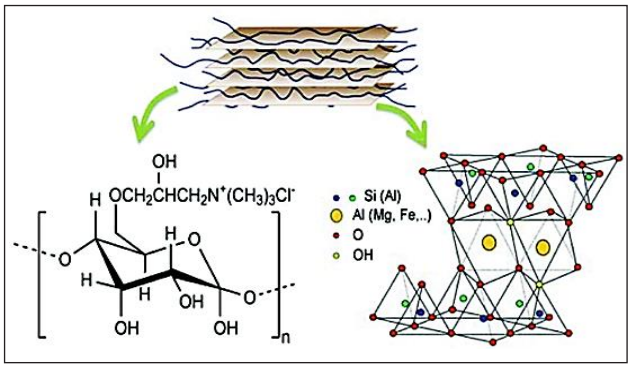
NR تهیه‌شده از کشور مالزی، SBR تهیه‌شده از پتروشیمی

1. Montmorillonite 2. Surfactants

بندر امام و استئارئیک اسید و اکسید روی تهیه‌شده از شرکت مرک

اصلاح سطحی نانو خاک‌رُس و انتخاب گونه‌ی غیر قطبی آن

نانو خاک رُس یک طیف گسترده‌ای از اندازه‌ی بین‌صفحه‌ای و میزان قطبیت دارد. در این کار برای اختلاط بهتر نانو ذره و ماتریس، نمونه‌ی غیر قطبی آن یعنی Closite 15 A (که ساختار شیمیایی آن در شکل (۲) نشان داده‌شده است) انتخاب شد. این نمونه با فسفات آمونیم اصلاح‌شده بود و به‌خوبی در آمیزه پخش شد.



شکل ۲- ساختار شیمیایی Closite 15 A

نانو خاک رُس اصلاح‌شده شامل تعداد زیادی تک لایه است و سطح ویژه‌ی بسیار بالا و ساختار نا قطبی آن، به ما در میزان میان‌افزایی و ساخت نانو کامپوزیت کمک می‌کند.

آماده‌سازی نمونه‌ها

در این پژوهش به بررسی اثر ساخت نانو کامپوزیت آمیزه‌ی NR/SBR پرداخته‌شده و بر روی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی بحث می‌شود. در گام اول توزین دقیق مقدار افزودنی‌ها و الاستومرهای موردنظر، با دقت ۳ رقم اعشار انجام شد.

سپس با توجه به مقاومت بالا در برابر فرایندپذیری[1] و به‌اصطلاح چقرمه‌تر بودن NR، ابتدا کائوچوی طبیعی بر روی غلتک با فاصله‌ی نیپ، حداکثر به مدت ۱ دقیقه، تحت تنش قرار داده شد. یک پیش‌اختلاط پیش از ورود به بنبوری انجام شد. هنگام اختلاط در غلتک، عملیات چاقوزنی انجام می‌شد تا آمیزه‌ای یکدست به‌دست آید؛ سپس مدت‌زمانی حدود نیم ساعت، به آمیزه فرصت داده شد تا حافظه‌ی الاستیک خود را بازآرایی کند و به‌اصطلاح تنش‌های نرمال به‌وجود آمده را آسوده کند.

پس‌ازاین مرحله آمیزه به داخل بنبوری، با دور سرعت کم به میزان ۲۰ تا ۲۵ rpm منتقل و به مدت ۱ دقیقه عملیات نرم کردن[2] انجام شد. سپس به‌صورت تدریجی و طی ۲۰ ثانیه، نانو ذره‌ی خاک رُس به داخل بنبوری اضافه شد و چندین بار فشار پمپ کاهش و افزایش یافت تا اختلاط به‌صورت کامل انجام شود. در این ۲۰ ثانیه با افزایش دور بنبوری، دور به حدود ۴۰ تا ۴۵ rpm رسید.

در مرحله‌ی بعد ابتدا اکسید روی و استئاریک اسید که نقش فعال‌کننده داشتند، اضافه شد و به مدت ۲ دقیقه داخل بنبوری اختلاط شد و در این دو دقیقه چندین بار فشار کاهش و افزایش پیدا کرد تا اختلاط به‌صورت کامل انجام شود. سپس مقداری دوده به آمیزه اضافه شد. نکته‌ی قابل‌توجه افزایش نرو (چقرمگی) هنگام اضافه کردن دوده و افزایش دماست؛ به همین دلیل در این مرحله اضافه کردن دوده به آهستگی انجام گرفت، زیرا افزایش بیش‌ازحد دما در این مرحله، یعنی نزدیک شدن دما به حدود ۹۰ درجه‌ی سانتی‌گراد که احتمال تخریب یا پخت نمونه را فراهم می‌کند، به همین دلیل هنگام اختلاط دوده، سرعت چرخش به حدود ۳۷ rpm کاهش پیدا کرد و سپس در مرحله‌ی آخر سیستم پخت که شامل شتاب‌دهنده، عامل پخت و عامل ضد اکسایش است، به سیستم اضافه شد. پس‌ازاین مرحله، آمیزه از بنبوری خارج و حدود ۲

1. Nerve 2. Mastication

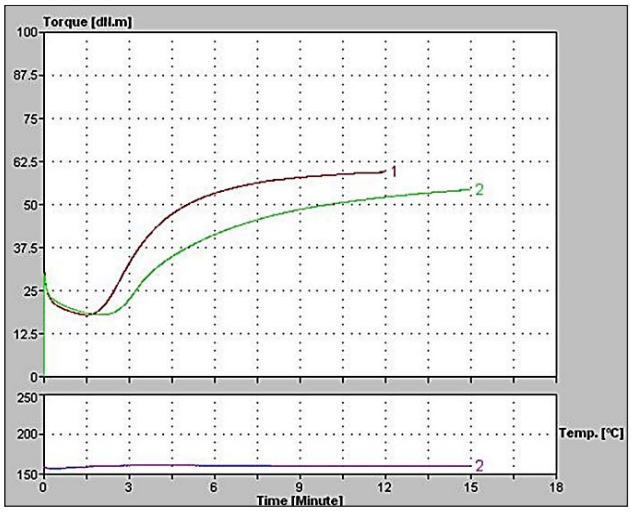
ساعت به آن استراحت داده می‌شود و پس از دو ساعت، عملیات هواگیری توسط غلتک انجام می‌شود تا حباب‌های هوای محبوس‌شده‌ی داخل آمیزه خارج‌شده و خطایی در آزمون‌ها ایجاد نشود. بدین ترتیب آمیزه‌ی موردنظر تهیه و آماده‌ی آزمون‌های مربوطه می‌شود.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی مکانیزم پخت توسط رئومتر

پس از آماده‌سازی نمونه و قرار گرفتن در حالت استراحت، برای خنثی‌سازی تنش‌های نرمال ایجادشده و سپس خارج کردن حفره‌های هوا از نمونه توسط غلتک، نمونه برای این آزمون آماده می‌شود. در این آزمون به بررسی رفتار نمونه و مدت‌زمان پخت و رفتار تحت گشتاور پرداخته می‌شود. این آزمایش برای دو درصد دیگر نانو خاک رُس یعنی ۴٫۵ و ۶٫۵ phr نیز انجام شد.

همان‌طور که در شکل (۳) و جدول (۱) دیده می‌شود، نمونه‌ی شماره‌ی (۱) نمونه‌ی حاوی ۵ phr است که نسبت به نمونه‌ی بدون نانو که نمونه‌ی ۲ است، زمان پخت بسیار پایین‌تری دارد، یعنی نزدیک به ۳۶ درصد کاهش در زمان پخت دیده شد. علاوه بر آن زمان اسکورچی شدن آمیزه کاهش‌یافته و بیشترین تنش‌های قابل‌تحمل هم در نمونه‌ی دارای نانو ذره افزایش‌یافته که نشان‌دهنده‌ی بهبود کاهش زمان پخت و افزایش تنش قابل‌تحمل است. [۴]



شکل ۳- زمان پخت نمونه‌های ۱- A2 و ۲- A (کهرنگ ۱ و پررنگ ۲ است)

این آزمایش برای دو درصد دیگر نانو خاک رُس انجام شد. در جدول (۲) نتیجه‌های این آزمایش‌ها آمده است.

جدول ۱- مقایسه‌ی نتیجه‌های زمان پخت نمونه‌های ۱- A2 و ۲- A

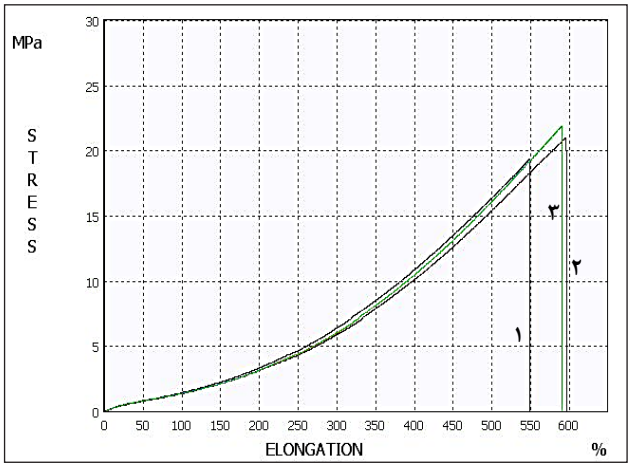
	Minimum torque (ML) [dN.m]	Maximum torque (MH) [dN.m]	Cure time at 90% [Min: Sec]	Scorch time (2dN.m) [Min: Sec]
۱	۱۷٫۹۲۵	۵۹٫۴۳۷	۶:۵۴	۲:۰۱
۲	۱۸٫۰۱	۵۴٫۳۲۸	۱۰:۳۳	۲:۴۳

جدول ۲- مقایسه‌ی نتیجه‌های زمان پخت نمونه‌های ۱- A1 و ۲- A3

	Minimum torque (ML) [dN.m]	Maximum torque (MH) [dN.m]	Cure time at 90% [Min: Sec]	Scorch time (2dN.m) [Min: Sec]
۱	۶٫۹۴	۴۸٫۰۲۶	۶:۵۱	۱:۵۷
۲	۷٫۶۶۴	۶۱٫۸۲۱	۷:۰۰	۱:۵۱

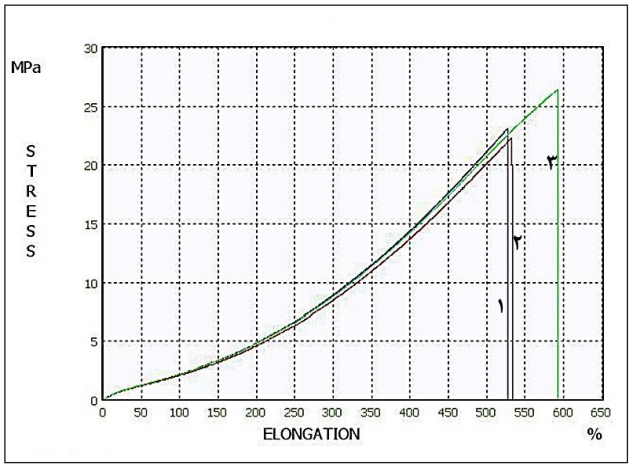
بررسی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی

در این آزمون به بررسی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیک نمونه‌ها مانند میزان مدول، تغییر فرم، استحکام و .... که در شکل‌های (۴) و (۵) و جدول‌های (۳) و (۴) بیان می‌شود، می‌پردازیم. لازم به یادآوری‌ست که نتیجه‌های آزمون کشش برای هر نمونه ۳ بار تکرار شده است. در این آزمون نمونه‌هایی که استفاده شد NR/SBR با ۵ phr نانو نره و NR/SBR بدون نانو نره است که بر اساس نمودار و جدول، میزان مدول افزایش داشته و میزان تغییر فرم در نقطه‌ی شکست تقریباً ثابت باقی‌مانده است. این اثر مربوط به برهم‌کنش‌های بین سطح نانو نره و ماتریس که سبب تقویت ماتریس شده است، می‌شود [۵].



شکل ۴- نمودار آزمون ویژگی‌های فیزیکی مکانیکی از نمونه‌ی A

همان‌طور که در شکل (۵) دیده می‌شود، این شکل دارای نمونه‌هایی‌ست که نانو نره در آن استفاده‌شده است و شاهد بهبود ویژگی‌هایی ازجمله مدول یانگ، میزان تغییر طول در نقطه‌ی شکست و... هستیم.



شکل ۵- نمودار آزمون ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی از نمونه‌ی A2

همان‌طور که از شکل‌های (۴) و (۵) استنباط می‌شود، با اضافه کردن نانو نره و درگیری بین زنجیرهای پلیمر و سطح نانو نره و ایجاد برهم‌کنش بین آن‌ها، حرکت زنجیرهای پلیمر سخت‌تر شده و با توجه به سازگاری خوب دو آمیزه با هم، انتقال تنش از ماتریس به نانو نره به‌خوبی صورت گرفته و با توجه به مدول بالای نانو نره نسبت به ماتریس، مدول کل افزایش‌یافته است [۵].

جدول ۳- نتیجه‌های نمودار تنش-کرنش A

Peak/break	Stress [MPa]	Elongation [%]	Elongation at break [%]	Module [MPa]	Energy [J]
۱	۱۹٫۳۹	۵۴۸٫۶۶	-۲۸۸٫۰	۳٫۵۳	۴۳٫۶K
۲	۲۱٫۰۳	۵۹۵٫۷۲	-۳۱۷٫۶	۳٫۵۳	۵۱٫۲K
۳	۲۱٫۹۱	۵۸۹٫۷۰	-۲۷۶٫۲	۳٫۷۱	۵۱٫۷K

جدول ۴- نتیجه‌های نمودار تنش-کرنش A2

Peak/break	Stress [MPa]	Elongation [%]	Elongation at break [%]	Module [MPa]	Energy [J]
۱	۲۱٫۹۱	۵۸۹٫۷۰	-۲۷۶٫۲	۳٫۷۱	۵۱٫۷K
۲	۲۲٫۳۳	۵۳۲٫۷۳	-۲۴۸٫۲	۴٫۱۹	۵۱٫۴K
۳	۲۶٫۴۲	۵۹۲٫۱۰	-۲۵۶٫۲	۴٫۴۶	۶۹٫۸K

آزمون سایش

بر اساس استاندارد DIN 53516 و ISO 53516 یک نمونه‌ی استوانه‌ای شکل از الاستومر باید به‌صورت عرضی تحت یک فشار تماسی ثابت، در مسافتی از پیش تعریف‌شده، با سرعتی ثابت در تماس با یک کاغذ سمباده که روی سطح یک سیلندر چرخنده چسبانده شده است، ساییده و کاهش جرم آن تعیین شود. نوع کاغذ سمباده به همان روش کاهش جرم بالا، با استفاده از یک الاستومر استاندارد سنجیده می‌شود و باید ازنظر مقدار در محدوده‌ی مشخصی باشد؛ سپس کاهش جرم به‌دست‌آمده از الاستومر، با استفاده از چگالی (دانسیته) محاسبه‌شده و به حجم تبدیل می‌شود و سپس این کاهش حجم با توجه به نوع آن کاغذ سمباده درنظر گرفته می‌شود، این آزمون برای هر نمونه ۳ بار تکرار شد و نتیجه‌ها گزارش‌شده است [۶].

جدول ۵- نتیجه‌های آزمون سایش از نمونه‌ی A

نمونه‌ها	مسیر طی شده	وزن پیش از آزمون	وزن پس از آزمون	میزان کاهش وزن
شماره‌ی ۱	۶٫۶۶ متر	۱٫۶۴۵	۱٫۵۹۵	۰٫۰۵
شماره‌ی ۲	۱۳٫۳۲ متر	۱٫۶۴۱	۱٫۴۹۰	۰٫۱۵۱
شماره‌ی ۳	۹٫۹۹ متر	۱٫۶۷۲	۱٫۵۵۵	۰٫۱۱۷

همان‌طور که از جدول (۵) برداشت می‌شود، می‌توان از داده‌ی شماره‌ی (۱) صرف‌نظر کرد و میانگین دو داده‌ی بعدی را در نظر گرفت که این مقدار برای سایش مقدار زیادی‌ست. در ادامه این نمونه یا نانو ذره اصلاح شد و نتیجه‌های بهتری به‌دست آمد.

جدول ۶- نتیجه‌های آزمون سایش از نمونه‌ی A1

نمونه‌ها	مسیر طی شده	وزن پیش از آزمون	وزن پس از آزمون	میزان کاهش وزن
شماره‌ی ۱	۱۰ متر	۱٫۶۵۸	۱٫۵۷۶	۰٫۰۸۲
شماره‌ی ۲	۱۰ متر	۱٫۶۵۶	۱٫۵۱۸	۰٫۱۳۸
شماره‌ی ۳	۱۶ متر	۱٫۶۷۰	۱٫۵۵۵	۰٫۱۱۵

در این نمونه با اضافه کردن ۴٫۵ phr نانوذره میزان کاهش وزن کاهش‌یافته و به میانگین ۰٫۱۱۱ گرم رسیده که کاهش ۲۱ درصد در میزان کاهش وزن را نشان می‌دهد؛ که به‌دلیل درگیر شدن زنجیرهای پلیمر با سطح نانوذره‌ها و حبس شدن زنجیرها در بین شبکه‌ی نانوذره‌هاست (جدول ۷).

جدول ۷- نتیجه‌های آزمون سایش از نمونه‌ی A3

نمونه‌ها	مسیر طی شده	وزن پیش از آزمون	وزن پس از آزمون	میزان کاهش وزن
شماره‌ی ۱	۴۰ متر	۱٫۶۶۸	۱٫۴۳۸	۰٫۲۳
شماره‌ی ۲	۴۰ متر	۱٫۶۸۷	۱٫۴۷۲	۰٫۲۱۵
شماره‌ی ۳	۴۰ متر	۱٫۶۵۷	۱٫۴۱۸	۰٫۲۳۹

در این نمونه با اضافه کردن ۶٫۵ phr نانو ذره، میزان کاهش وزن افزایش‌یافته و به میانگین ۰٫۲۲۵ گرم رسیده است که افزایش ۶۰ درصد در میزان کاهش وزن را نشان می‌دهد. این امر به‌علت پرکولاسیون ذره‌های نانو در بستر پلیمر و تمرکز تنش است که باعث شده است میزان سایش افزایش داشته باشد (جدول ۸).

جدول ۸- نتیجه‌های آزمون سایش از نمونه‌ی A2

نمونه‌ها	مسیر طی شده	وزن پیش از آزمون	وزن پس از آزمون	میزان کاهش وزن
شماره‌ی ۱	۴۰ متر	۱٫۶۷۰	۱٫۴۸۶	۰٫۱۸۴
شماره‌ی ۲	۴۰ متر	۱٫۶۷۵	۱٫۴۸۰	۰٫۱۹۵
شماره‌ی ۳	۴۰ متر	۱٫۶۷۱	۱٫۴۷۶	۰٫۱۹۵

در این نمونه با اضافه کردن ۶٫۵ phr نانو ذره، روند کاهش وزن افزایش‌یافته و به میانگین ۰٫۱۹۲ گرم رسیده است که افزایش ۴۱ درصدی در کاهش وزن را نشان می‌دهد؛ تفسیر این روند افزایشی را می‌توان به ذره‌های نانو در بستر پلیمر و تمرکز تنش و افزایش میزان سایش مربوط دانست (جدول ۹).

جدول ۹- نتیجه‌های آزمون سایش از نمونه‌ی نانو ذره‌ی ایرانی ۵ phr NR/SBR

نمونه‌ها	مسیر طی شده	وزن پیش از آزمون	وزن پس از آزمون	میزان کاهش وزن
شماره‌ی ۱	۴۰ متر	۱٫۶۸۶	۱٫۳۸۶	۰٫۳
شماره‌ی ۲	۴۰ متر	۱٫۶۵۸	۱٫۴۳۰	۰٫۲۲۸
شماره‌ی ۳	۳۵٫۵ متر	۱٫۶۵۷	۱٫۳۲۸	۰٫۳۲۹

بررسی آزمون سختی

از نمونه‌های آزمون سختی گرفته شد. در جدول (۱۰) مقدارهای سختی برای هر نمونه آمده است.

جدول ۱۰- نتیجه‌های سختی نمونه‌ها بر مبنای Shore A

نمونه	سختی
A	۴۶
A2	۵۵
A1	۴۴
A3	۵۲
5 phr NR/SBR	۵۲

با توجه به تجربه‌های صنعتی که به‌ازای هر یک پارت دوده، نیم واحد سختی افزایش پیدا می‌کند، در این کار دیده شد که نانو ذره‌ی خاک رُس نیز بر روی سختی تأثیرگذار است؛ بدین‌گونه که در آمیزه‌ی NR/SBR، وقتی ۵ phr نانو ذره اضافه می‌شود، میزان سختی نسبت به حالت بدون نانو ذره، ۹ واحد افزایش می‌یابد، ولی وقتی ۴٫۵ و ۶٫۵ واحد نانو ذره اضافه می‌شود، میزان سختی کاهش می‌یابد. این موضوع نشان می‌دهد وقتی نانو ذره از یک‌میزانی بیشتر اضافه می‌شود، اثر مخالف بر روی افزایش سختی می‌گذارد که با توجه به پژوهش انجام‌شده، می‌توان نتیجه گرفت اگر هدف افزایش سختی باشد، استفاده از نانو ذره پیشنهاد می‌شود [۳].

آزمون خستگی

خستگی به‌صورت تعداد کل چرخه‌هایی که نمونه در شرایط مشخص، پیش از شکست تحمل می‌کند، تعریف می‌شود. تعداد زیادی از قطعه‌های مهندسی در طول عمر کاری خود، می‌باید چرخه‌های متعدد نیرو یا تنش را تحمل کنند. در بسیاری از کاربردها مواد در معرض نیروهای ارتعاشی یا نوسانی قرار دارند. رفتار مواد در چنین شرایط بارگذاری، با رفتار آن‌ها در حالتی که تحت نیروی استاتیک قرار دارند، متفاوت است. آزمون خستگی به‌صورت اِعمال بار دوره‌ای بر روی نمونه، برای درک چگونگی واکنش در شرایط مشابه واقعی و پیش‌بینی چرخه‌ی عمر مواد به‌کار می‌رود. این آزمون در صنایع گوناگون که نیازمند به‌دست آوردن مقاومت به ایجاد ترک، رشد ترک، طول عمر قطعه و آزمون‌های عملکرد هستند، کاربرد فراوان دارد. از هر نمونه، تعداد ۶ دمبل بریده‌شده و مورد آزمایش قرار گرفته شده‌اند.

همان‌طور که در جدول (۱۱) دیده می‌شود، با اضافه کردن نانو ذره، تعداد نوسان‌ها تا لحظه‌ی پارگی کاهش پیدا می‌کند که این به‌علت ایجاد تمرکز تنش در ناحیه‌هایی‌ست که نانو ذره وجود داد و باعث پارگی نمونه می‌شود و در کار سایر پژوهش‌گران هم دیده‌شده است، ولی نکته‌ی قابل‌توجه این است که می‌توان از کاهش خستگی در برابر افزایش سایر پارامترها چشم‌پوشی کرد.

جدول ۱۱- نتیجه‌های تعداد نوسان‌ها تا لحظه‌ی پارگی نمونه‌های A

NR/SBR بدون نانو ذره	۱۵۲۰	۱۳۶۷	۱۶۴۶	۱۷۲۵	۱۱۸۵	۱۸۵۲
NR/SBR دارای ۵ phr نانو ذره	۱۷۶۷	۳۰۲۰	۲۱۰۰	۱۵۸۵	۳۷۵۰	۳۷۶۰
NR/SBR بدون نانو ذره	۱۴۴۵	۱۴۴۸	۱۶۵۰	۱۷۵۰	۱۸۵۰	۱۸۹۸
NR/SBR دارای ۵ phr نانو ذره	۳۷۵۰	۱۷۲۰	۲۴۰۰	۱۳۸۶	۳۶۵۰	۲۰۵۴

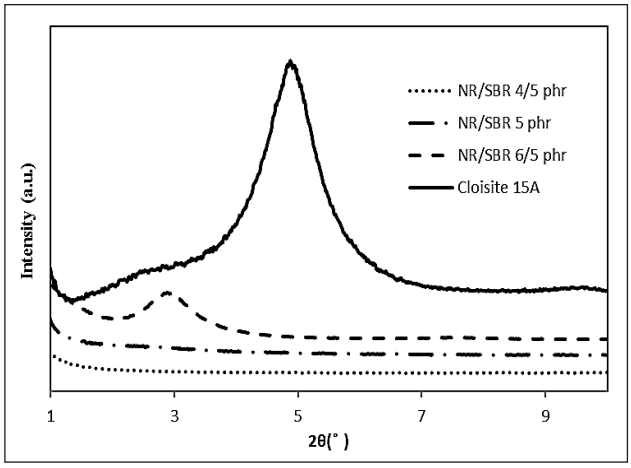
آزمون مانایی فشار

همان‌طور که از نتیجه‌های جدول (۱۲) به‌دست می‌آید، با افزایش میزان نانو ذره، میزان مانایی فشاری به‌اندازه‌ی ۳۳ درصد افزایش می‌یابد. پیش از اضافه کردن نانو ذره فقط برهم‌کنش‌های پلیمر- پلیمر وجود داشت که هم ویسکوز بود و هم الاستیک، ولی وقتی نانو ذره اضافه شد، دو برهم‌کنش دیگر یعنی نانو ذره- پلیمر و نانو ذره- نانو ذره هم اضافه شد. در این بین برهم‌کنش نانو ذره- پلیمر برهم‌کنش ویسکوز هست که با اِعمال نیرو تغییر حالت غیرقابل‌برگشت نتیجه می‌دهد که باعث افزایش مانایی فشاری می‌شود.

فرمول محاسبه‌ی مانایی فشار فشار مانایی= (اولیه ضخامت - ثانویه ضخامت)/(۰٫۲۵× اولیه ضخامت)

آزمون XRD

مواد گوناگون به‌دلیل چیدمان و نظم‌های متفاوت اتمی، دارای الگوی پراش متفاوتی هستند. پس الگوی پراش هر ترکیب منحصربه‌فرد است؛ بنابراین با مطالعه‌ی زاویه‌ای که پیک‌های XRD در آن تشکیل می‌شوند و شدت نسبی هر پیک، می‌توان نوع مواد و فاز آن‌ها را به‌صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف (بی‌شکل) مانند شیشه، پیک‌های مشخص تشکیل نمی‌دهند، درحالی‌که مواد بلوری که ساختار منظمی دارند، پیک‌های مشخص در زاویه‌های مشخص ایجاد می‌کنند.



شکل ۶- XRD از نمونه‌ی NR/SBR

در شکل (۶) دیده می‌شود که وقتی مقدار کمی از نانو ذره استفاده شد، تمامی صفحه‌ها باز شده‌اند و یک پراکنش خوبی را شاهد هستیم. وقتی به‌مراتب مقدار نانو ذره زیاد می‌شود، یک پیک با شدت خیلی کم در 2θ حدود ۳ دیده می‌شود که به نسبت نمونه‌ی نانو ذره، این پیک هم از شدت کم‌تری برخوردار هست و هم به طول‌موج‌های پایین منتقل‌شده است. این امر نشان می‌دهد نانو کامپوزیت ساخته‌شده است.

بر اساس شکل (۶) هنگامی‌که فقط از نانو ذره آزمون XRD گرفته می‌شود، یک پیک با شدت زیادی دیده می‌شود که تقریباً در 2θ برابر با ۹٫۴ این پیک دیده می‌شود، ولی زمانی که نانو کامپوزیت ساخته می‌شود. در آمیزه‌ی NR/SBR

جدول ۱۲- نتیجه‌های اندازه‌گیری ضخامت نمونه‌ها در آزمون مانایی فشار A

	نمونه‌ی دارای ۵ phr نانو ذره		نمونه بدون نانو ذره	
#	پیش از آزمون	پس از آزمون	پیش از آزمون	پس از آزمون
۱	۱۲٫۹۰	۱۱٫۸۵	۱۲٫۸۰	۱۲٫۱۵
۲	۱۳٫۰۰	۱۲٫۰۰	۱۲٫۹۰	۱۲٫۰۵
۳	۱۳٫۰۰	۱۱٫۹۰	۱۳٫۰۰	۱۲٫۰۵
۴	۱۲٫۹۰	۱۱٫۹۰	۱۲٫۹۰	۱۲٫۱۵
مانایی فشار	$\frac{۳۱٫۰۱+۳۳٫۸۵+۳۰٫۷۷+۳۲٫۵۶}{۴}=۳۲٫۰۴$		$\frac{۲۳٫۲۶+۲۹٫۲۳+۲۶٫۳۶+۲۰٫۳۱}{۴}=۲۴٫۷۹$	

دیده می‌شود که پیک به 2θهای پایین‌تر انتقال پیدا می‌کند. این نشان‌دهنده‌ی پراکنش خوب و جدایی لایه‌ها و تأییدی بر ساخت نانو کامپوزیت است.

در کل این‌گونه می‌توان قضاوت کرد که با توجه به این‌که پس از تهیه‌ی آمیزه، پیک‌های XRD به طول‌موج‌های پایین انتقال پیداکرده‌اند یا پیکی دیده نشده است، در کنار سایر آزمون‌ها به‌ویژه رئومتر می‌شود نتیجه گرفت که نانو کامپوزیت به‌خوبی ساخته‌شده است [۵].

نتیجه‌گیری

پایه‌ی آمیزه‌های تایر، معمولاً از آلیاژ کردن دو یا چند پلیمر غیراشباع تشکیل می‌شود که برای بهبود ویژگی‌های آن‌ها، افزودنی‌های دیگری به آن اضافه می‌کنند. از مهم‌ترین پرکننده‌های غیر دوده‌ای می‌توان به خاک رُس اشاره کرد که از دهه‌ی ۱۹۵۰ میلادی موردتوجه قرار گرفت [۷]. از سیلیکا به‌عنوان یک ماده‌ی تقویت‌کننده برای محصولات لاستیکی مانند تایر استفاده می‌شود تا از تخریب اولیه که در اثر حرارت‌زایی ناشی از تغییر شکل‌های متوالی و اصطکاک شدید در محصولات ایجاد می‌شود، جلوگیری کند.

استفاده از نانو ذره‌ها در آمیزه‌های لاستیکی در سال‌های اخیر نیز موردتوجه قرار گرفته است. در بیشتر این پژوهش‌ها، از نانو ذره‌های خاک رُس برای تقویت کائوچوها استفاده‌شده است. در نانو کامپوزیت‌های پلیمری تقویت‌شده با نانو ذره‌ها، پخش نانو ذره‌ها و چسبندگی سطح مشترک ماتریس- پُرکننده، نقش مهمی در تعیین ویژگی‌های مکانیکی مواد نانو کامپوزیت بازی می‌کند. هم‌چنین بهینه کردن پیوند سطحی بین ماتریس و ذره، در بهبود ویژگی‌های نانو کامپوزیت مؤثر است. وجود چسبندگی خوب در سطح مشترک، ویژگی‌هایی مانند، مقاومت پارگی و مقاومت خستگی را بهبود می‌بخشد.

از مهم‌ترین بخش‌های تشکیل‌دهنده‌ی تایر، آج تایر است. مهم‌ترین ویژگی‌های آمیزه‌های کائوچویی برای کاربرد در آج تایر، داشتن قابلیت کنترل اصطکاک لغزشی خوب در سطح خیس و مقاومت غلتشی کمتر، بدون کاهش قابل‌توجه در کارایی عمومی تایرهاست. در آمیزه‌هایی که تنها دارای دوده هستند، بهبود هر دو ویژگی یادشده بدون قربانی کردن دیگری، غیرممکن به‌نظر می‌رسد. بااین‌وجود این دو ویژگی در آمیزه‌های دارای سیلیکا می‌تواند هم‌زمان بهبود یابد. در این پژوهش ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، رئولوژیکی و مورفولوژی (ریخت‌شناسی) آمیزه‌ی SBR/NR که یکی از آمیزه‌های آج تایر است را با ترکیب درصدهای گوناگون نانو ذره‌های خاک رُس، موردبررسی قرار داده‌شده است. در ادامه با آزمون XRD، صحت ساخت نانو کامپوزیت موردبررسی قرار گرفت که تأییدی بر ساخت نانو کامپوزیت بود.

ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی، زمان پخت، بررسی میزان سایش و خستگی، میزان مانایی فشاری و میزان سختی نمونه‌ها، نتیجه‌های جالبی دیده شد. همان‌طور که در مقاله‌ی آقای Arrio [۸] دیده شد، با افزایش میزان نانو خاک رُس، میزان مدول در NR/SBR افزایش پیدا می‌کرد و از حدود ۵ phr، میزان افزایش مدول رو به کاهش بود که همین اثر نیز در این کار دیده شد. این امر همان‌طور که در آن مقاله اشاره‌شده بود، به‌علت تمرکز تنش بیش‌ازحد نانو ذره در بستر پلیمری اتفاق می‌افتاد. در بررسی زمان پخت اما شرایط فرق می‌کرد. در کارهای مشابه با ساخت نانو کامپوزیت، زمان پخت کاهش پیدا می‌کرد، ولی نکته‌ی حائز اهمیت شیوه‌ی اصلاح نانو ذره است که تأثیر زیادی در مکانیزم پخت دارد. در این کار نانو ذره با آلکیل فسفانیوم اصلاح‌شده بود و خود این آمونیوم فسفات توانایی حمله به باند دوگانه در سیستم غیراشباع را دارد و می‌تواند به‌صورت عامل شتاب‌دهنده در واکنش پخت شرکت کرده و زمان پخت کاهش پیدا کند [۶].

در بررسی آزمون سایش، چون پلیمر با ذره‌های نانو

برهم‌کنش تشکیل داده و انرژی الاستیک سیستم افزایش پیداکرده است و غلبه بر این انرژی کار سختی شده است، درنتیجه میزان سایش کاهش پیدا می‌کند که باز هم مقدار زیاد نانو ذره می‌تواند تمرکز تنش و نقص در سیستم ایجاد کند و نتیجه‌ی معکوس دهد که در این اثر مقدار بهینه‌ی آن ۵ phr گزارش شد [۲].

در بررسی میزان خستگی همان‌طور که در مراجع نیز گزارش‌شده است [۹ و ۱۰]، با افزایش میزان نانو ذره، برهم‌کنش‌های پلاستیک که عامل اتلاف انرژی‌ست، کاهش می‌یابد و برعکس برهم‌کنش‌های الاستیک افزایش می‌یابد و درنتیجه مقدار Tan delta که فاکتور اتلاف است، کاهش می‌یابد که این اثر نیز به‌خوبی دیده شد. همان‌طور که در مراجع گزارش‌شده بود، میزان سختی بستگی زیادی به نوع ذره و شیوه‌ی اصلاح دارد؛ برای نمونه با تغییر شیوه‌ی اصلاح سختی می‌تواند کاهش یا افزایش یابد [۱۱].

آزمون مانایی فشاری نیز نشان‌دهنده‌ی میزان برهم‌کنش‌های الاستیک به پلاستیک است. در این آزمون و با توجه به این‌که نانو ذره، میزان برهم‌کنش‌های الاستیک را افزایش می‌دهد و برهم‌کنش‌های پلاستیک از جنس اتلاف هستند و به زمان نیاز دارند، با افزایش میزان نانو ذره، میزان مانایی فشاری نیز باید افزایش یابد، چون برهم‌کنش‌های پلاستیک کاهش یافته است[۱۲]. نتیجه‌های این کار نیز تأییدکننده‌ی این اثر است IRM

مراجع

1. N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki, "Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene- clay Hybrids Based on Modified Polypropylene and Organophilic clay", Appl. Polym. Sci 78, 1918, 2000.
2. M. Song, CW. Wong, J. Jin, "Perparation and characterization of Poly (Styrene-co-Butadiene) and Poly Butadiene rubber/clay Nano composites", Polymer Int, Vol. 54, 560- 568, 2005.
3. I. J. Chin, T. Thurn- Albrech, H. C. Kim, P. Russell, T. Wang, "Exfoliation of Montmorillonite in Rubber", Polymer, 42, 5947- 5952, 2001.
4. J. T. Kim, T. S. Oh, D. H. Lee, "Nitrile rubber Nano composite based on [3]. Organophilic layered clay", Polymer International, Vol. 52, 1058- 1063, 2003.
5. Chang PR, Wu D, Anderson DP, Ma X. Nano composites based on plasticized starch and
6. rectorite clay: Structure and properties. Carbohydr Polym 2012; 89: 687- 693.
7. Ginzburg VV, Gendelman OV, Manevitch LI. Simple "Kink" model of melt intercalation in Polymer- clay Nano composites. Phys Rev Lett 2001; 86: 5073- 5075.
8. Y. Bomal, L. Flandin, D. Labarre, "Effects of rubber type on the curing and physical properties of Silica filled rubber compounds", Tire Technol. Int", Vol. 76, 145, 2003.
9. M. Arroyo, M. A. Lopez- Manchando, B. Herrero, "Organo montmorillonite as substitute of Carbon black in natural rubber compounds", Institute of polymer Science and Technology, Vol. 44, 2447-2453, 2003.
10. Vargas AF, Orozco VH, Rault F, Giraud S, Devaux E, López BL. Influence of fiber- like Nano fillers on the rheological, mechanical, thermal and fire properties of Polypropylene: An application to multifilament yarn. Composites Part A 2010; 41: 1797- 1806.
11. Ginzburg VV, Weinhold JD, Jog PK, Srivastava R. Thermodynamics of Polymer- clay Nano composites revisited: compressible self- consistent field theory modeling of ltintercalated organoclays. Macro molecules 2009; 42: 9089- 9095.
12. Hofmann, Werner. "Rubber Technology Handbook", 2004.
13. Hansen T, Barber P, Ma J, Ploehn H, Loye HCZ. Layered Oxide Polymer Nano composites: Synthesis, Characterization, and Strategies for Achieving Enhanced Barrier Property. NSTI- Nanotech 2006; 2: 845- 848.

Enhancing Physical and Mechanical Properties of SBR/NR Blends by Adding Nanoparticles

M.H. Farahani*, M. alizadeh and E. Jalali

Faculty of Polymer Engineering, Amirkabir University, Tehran

*Corresponding author Email: m.hadi_farahani@yahoo.com

Recieved: July 2018, Revised: November 2018, Accepted: December 2018

Abstract: Nano- composite compounds based on natural rubber and styrene butadiene (NR /SBR) combined different percentages as 4/5, 5 and 6/5 phr Nano clay were prepared. Effects of Nano clay composition on the mechanical and dynamical properties, morphology and rheological properties were studied. Rheometer test was used to determine the curing time (t_{90}) and safety time (t_s), study the morphology and rheological behavior of the Nano composite compounds. Results obtained from rheometer test showed that with increasing the amount of Nano clay particles curing time and the safety time of the compound are reduced. This decline for NR/SBR is as much as 40% percentages. This effect according to the modified ammonium phosphate nanoparticles as well as are justified and expressed. The phosphate compound in the curing reaction participates and has accelerated role. The results of the tensile test showed that opening stretch layers of silica and diffusion chain polymer into theme. The test results show that adding 5 phr nanoparticles compound modulus in NR/SBR has a twice increasing. As the information nanoparticles used is the fully unlocked. Tensile test, increased elastic modulus and viscosity with increasing clay nanoparticles showed. This can be due to the higher surface area and better interaction with clay nanoparticles and the matrix substrate attributed crosslinking density. As well as other mechanical properties such as compression set and hardness tests show that the nanoparticles due to their high surface area polymer have very good interaction with together. Increase in compression set testing about 50% in NR/SBR combination was observed. The hardness test was observed with increase nanoparticles in the first increases the hardness and then decreased. Nano-Composite construction by XRD tests were approved, in NR/SBR combination no peak was observed in samples of 2 thetas.

In this work, in accordance we can remove 40 phr Carbon black. That substance in terms of environmental pollutions by constructing of Nano composites was only 5 phr adding Nano particles to a polymer system also saw a significant increase in anti- tear properties in tire. In addition the mechanical properties of Nano composites are increased.

Keywords: SBR (Styrene Butadiene Rubber), NR (Natural Rubber), Cooking time, Abrasion resistance, Modulus of elasticity.