

تأثیر مقدار نانورس و پرتوالکترونی بر مقاومت سایشی نانوکامپوزیت ولکانیزه شده بر پایه آلیاژ لاستیک طبیعی/لاستیک استایرن بوتادین/دوده

محمد رحیم کشاورزی^{۱*} و میترا توکلی^۲

۱- کارشناس ارشد مهندسی صنایع پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

۲- استادیار مهندسی صنایع پلیمر، گروه مهندسی شیمی و پلیمر، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه یزد، یزد، ایران

دریافت: مرداد ۱۳۹۳، بازنگری اول: شهریور ۱۳۹۳، بازنگری اول: آبان ۱۳۹۳، پذیرش: آذر ۱۳۹۳

چکیده: به‌طور کلی، از عوامل مهم تأثیر گذار بر مقاومت سایشی ترد تایرها، نوع تقویت‌کننده و سامانه پخت است. در این پژوهش، از مخلوط نانورس و دوده برای تقویت‌کنندگی آمیزه و همچنین، دو نوع سامانه پخت گوگردی و پرتو الکترونی استفاده شده است. با توجه به نیاز به مقدار کم نانورس در برای تقویت‌کنندگی و استفاده از پرتو الکترونی برای پیوندهای عرضی در لاستیک‌ها، آمیزه‌های لاستیکی برپایه لاستیک طبیعی (NR) و لاستیک استایرن بوتادین (SBR) به نسبت ۷۰ به ۳۰ و ۲۵ phr و دوده، حاوی ۴٪ و ۷٪ وزنی نانورس اصلاح شده به روش اختلاط مذاب و سامانه پخت گوگردی معمولی تهیه شد. همچنین برای بررسی تأثیر پرتو الکترونی بر ویژگی‌های نمونه‌های تهیه شده، از دزهای پرتو دهی ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ KGy استفاده شد. همچنین نمونه‌هایی بر پایه آلیاژ لاستیکی فوق حاوی ۳۵ و ۵۰ دوده و بدون نانورس برای مقایسه تهیه شد. با استفاده از آزمون سایش، تأثیر مقدار نانورس و پرتو دهی بر مقدار سایش نمونه‌های تهیه شده مورد مطالعه قرار گرفت. دیگر ویژگی‌های نمونه‌ها مانند سختی و درصد جهندگی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان داد که با افزودن نانورس به مقدار ۴٪ و ۷٪ مقدار سایش کاهش می‌یابد ولی ویژگی‌های آمیزه حاوی ۴٪ وزنی نانورس بهتر از آمیزه حاوی ۷٪ وزنی نانورس است. همچنین، با افزایش مقدار در پرتو دهی، مقاومت سایشی و سختی افزایش و جهندگی کاهش می‌یابد که می‌تواند به دلیل کاهش پیوندهای پلی و دی سولفیدی و افزایش پیوندهای منوسولفیدی، کربن-کربن و چگالی پیوندهای عرضی باشد. نتیجه‌های آزمون ATR-IR و تورم، این نتیجه‌ها را تایید کرد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک طبیعی، لاستیک استایرن بوتادین، مقاومت سایشی، نانورس، پرتو الکترونی، دوده

مقدمه

پذیری برخی از الاستومرها و ضرورت رفع آن‌ها، عمل آلیاژسازی را اجتناب‌ناپذیر ساخته است. هم‌چنین تفاوت در قیمت کائوچو در بازار جهانی، از دیدگاه اقتصادی دلیل دیگری برای توجیه عمل آلیاژسازی آنهاست. از طرف دیگر، یکی از ویژگی‌های مهم در صنعت لاستیک، مقاومت سایشی قطعه است که در آلیاژسازی کائوچوها مورد توجه قرار می‌گیرد [۱].

آلیاژ کردن پلیمرها روش به‌نسبت سریعی برای ساخت فرآورده‌های با ویژگی‌های بهینه برای کاربردهای ویژه است که هر یک از آن‌ها به تنهایی تمامی ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی و شیمیایی موردنظر را دارا نیستند که البته آلیاژسازی لاستیک‌ها نیز از این امر مستثنی نیست. مشکلات تجربه‌شده پیرامون فرایند

شدید زنجیره‌های پلیمری تحت تنش‌های دینامیکی وارده و هم‌چنین ایجاد اصطکاک داخلی و در نهایت پدیده خود تخریبی می‌شد. از طرف دیگر افزایش بیش از اندازه چگالی پیوندهای عرضی موجب می‌شود که زنجیره‌های پلیمری نتوانند در اثر انرژی وارد شده و یا تحت تنش‌های دینامیکی به سهولت حرکت نمایند و در نتیجه تنش موضعی متمرکز موجب شکست زنجیره‌های پلیمری و در نهایت افت شدید ویژگی‌های آن‌ها می‌شود [۷].

در این راستا، Chakraborty و همکارانش [۸] تأثیر پرتو الکترونی به مقدار ۱۰۰ KGy را بر آمیزه ترد تایر مورد بررسی قرار داده و یکنواختی درجه پیوندهای عرضی را در ضخامت ترد نشان دادند. Shen و همکارانش [۹] بر روی آلیاژ NR/SBR به نسبت ۷۰/۳۰ با پرکننده دوده N-330 به پژوهش و بررسی پرداختند و با استفاده از هر دو سامانه پخت گوگردی (موثر) و سپس پرتو الکترونی (۰ تا ۶۰۰ KGy) نشان دادند که با افزایش مقدار پرتو الکترونی تا ۶۰۰ KGy مقاومت سایشی افزایش می‌یابد و مقدار سایش در ۶۰۰ KGy (۰٫۰۹۶۵) نسبت به مقدار سایش با سامانه پخت گوگردی (۰٫۱۱۶۹)، ۱۷٪ کاهش داشته است. دلیل آن را افزایش چگالی پیوندهای عرضی، تبدیل پیوندهای پلی و دی سولفایدی به کربن-کربن و منو سولفایدی و افزایش برهمکنش بین ذرات پرکننده و رابر گزارش کرده‌اند. هم‌چنین Manshaie و همکارانش [۱۰] با پژوهش بر روی NR/SBR به نسبت ۳۰/۷۰ با دوده (۵ phr) N-330، تأثیر متفاوت دو سامانه پخت متفاوت، پخت با پرتو الکترونی و سامانه پخت گوگردی (معمولی) را با استفاده از اندازه‌گیری مقدار ژل شدن و محاسبه چگالی پیوندهای عرضی و بررسی ویژگی‌های فیزیکی- مکانیکی (ازدیاد طول، استحکام کششی، سختی، جهندگی، سایش، مانایی فشار) نشان دادند نتیجه‌های به‌دست آمده از سامانه پخت الکترونی بهتر از ولکانیزاسیون است.

یکی از مهم‌ترین عوامل موثر در طول عمر تایر خودروها مقدار سایش ترد آن است و عوامل تأثیرگذار روی سایش آمیزه‌ی لاستیکی زیاد و پیچیده هستند و به نظر می‌رسد ویژگی‌های دیگری از آمیزه‌ی پخت شده مانند سختی آمیزه، نوع و مقدار چگالی

تقویت لاستیک‌ها به‌وسیله پرکننده‌ها امری لازم و رایج بوده و از مهم‌ترین این پرکننده‌ها در صنعت لاستیک، دوده است که باعث افزایش مقاومت سایشی آمیزه نیز می‌شود. به‌طور کلی، برای ارتقاء ویژگی‌ها یا به‌اصطلاح تقویت لاستیک‌ها، نیاز به استفاده از مقدار زیادی دوده (حدود ۳۰ تا ۴۰ phr) در آمیزه لاستیکی است که این امر باعث افزایش وزن و در نتیجه کاهش مقاومت سایشی آن می‌شود. امروزه با گذشت بیش از دو دهه و انجام پژوهش‌های گسترده، نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک از روند رو به رشد قابل توجهی برخوردار بوده‌اند. استفاده از پرکننده‌هایی هم‌چون نانورس در آمیزه‌های لاستیکی به دلیل ساختار لایه‌ای و نانومتری صفحات و در نتیجه نسبت منظر بالا، باعث شده تا استفاده از آن‌ها به‌مقدار کم باعث ارتقاء چشم‌گیر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی فرآورده نهایی به‌ویژه در صنعت تایر شود [۲ و ۳].

فرایند پرتو دهی پلیمرها، بعد از جنگ جهانی اول با توسعه راکتورهای هسته‌ای معرفی و پژوهش‌های اساسی آن، در اواخر دهه‌ی ۱۹۴۰ شروع شد. این فناوری نزدیک به ۶۰ سال پیش معرفی شده و با تجاری شدن این فناوری ادامه پیدا کرده است [۴]. تابش پرتوهای یون ساز بر مواد پلیمری منجر به ایجاد واکنش و تشکیل یون و رادیکال آزاد شده و به دنبال آن باعث تغییراتی در ساختار شیمیایی آن می‌شود. که بر ویژگی‌های متفاوت آن به ویژه ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی و الکتریکی تأثیرگذار است [۵]. تأثیر فعل و انفعال تابش پرتو الکترونی بر پلیمرها در شکل‌گیری رادیکال‌های آزاد به خوبی شناخته شده است. رادیکال‌های آزاد یا مولکول‌های یونی واکنش دهنده با شکست زنجیره‌های برانگیخته ایجاد می‌شوند. در طول فرایند پرتو دهی دو سازوکار ایجاد پیوندهای عرضی و شکست زنجیره برای پلیمر می‌تواند اتفاق بیافتد [۶]. حضور این نوع پیوندهای برای نگه‌داشت ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی مورد نظر، به‌طور کامل ضروری است. هر چه چگالی پیوندهای عرضی بیشتر باشد، انتهای آزاد زنجیرها کمتر خواهد بود. پیوندهای عرضی با ماهیت‌های متفاوت چگونگی حرکت زنجیره‌های پلیمری را در اثر تنش‌های دینامیکی وارد شده، تحت تأثیر قرار می‌دهند. حضور پیوندهای عرضی با چگالی کم موجب حرکت‌های

شرکت Heraeus از کشور آلمان مجهز به پمپ خلاء مدل DV-42، سختی سنج لاستیک (استاندارد ASTM-D2240) مدل LD0551 از شرکت TQC کشور آلمان، دستگاه سایش (استاندارد ASTM-D5963) مدل DIN5356 ساخت کشور ژاپن، دستگاه تعیین جهندگی (استاندارد ASTM-D7121) مدل HIWA300 شرکت هیوا ساخت ایران و دستگاه FT-IR در محدوده طول موج 600 تا 4000 cm^{-1} مدل های EQUINOX 55 ساخت شرکت BRUKER آلمان مورد استفاده قرار گرفت. آزمون تورم مطابق استاندارد ASTM D 471-06 در حلال تولوئن انجام شد و برای محاسبه چگالی پیوندهای عرضی از معادله فلوری-رنز (معادله ۱)

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{V \left[v^{\frac{1}{3}} - \frac{v}{2} \right]} \quad (1)$$

در معادله (۱) V حجم مولی حلال ($106.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$)، χ ضریب برهم کنش پلیمر-حلال (0.39) [۱۸]، انتخاب شد و چگالی پیوندهای عرضی محاسبه شد.

روش تهیه نمونه‌ها

در ابتدا لاستیک‌های NR و SBR روی غلتک آزمایشگاهی حدود یک دقیقه مورد چینش قرار گرفتند و سپس برای سهولت تغذیه به مخلوط‌کن به صورت نوار در آورده شده و با نسبت ۷۰ به ۳۰ به دستگاه مخلوط‌کن داخلی تغذیه شدند. زمانی که گشتاور مخلوط‌کن داخلی به مقدار ثابتی رسید، نانورس و مواد افزودنی (به غیر از مواد پخت) وارد دستگاه شد. به منظور دستیابی به حداکثر مقدار ورقه‌ای شدن نانولایه‌های سیلیکاتی، فرایند اختلاط در دو سرعت متفاوت چرخنده‌ها (40 و 90 دور در دقیقه) انجام و زمان کل اختلاط ۲۰ دقیقه انتخاب شد. پس از تخلیه آمیزه‌های مذکور از مخلوط‌کن و خنک شدن آن‌ها، فرایند اختلاط آمیزه‌ها با دوده N330 در مخلوط‌کن با دمای اولیه 35°C و دور چرخنده 60 rpm به مدت ۱۰ دقیقه انجام شد [۱۹]. پس از استراحت ۲۴ ساعته مستریج‌های^۱ تهیه‌شده، با افزودن مواد پخت و با استفاده از غلتک

کراسلینک و مقدار پرکننده روی این پدیده تأثیرگذار است [۱۱ تا ۱۵]. لذا در پژوهش حاضر، تأثیر استفاده از تقویت‌کننده نانورس اصلاح شده به جای مقداری از دوده و هم‌چنین به‌کارگیری استفاده از هر دو سامانه پخت گوگردی و الکترونی که به ترتیب منجر به کاهش وزن آمیزه نهایی و تغییر در نوع و مقدار چگالی پیوندهای عرضی و در نتیجه مقدار سایش، جهندگی و سختی خواهد شد برای نخستین بار مورد بررسی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد مصرفی

لاستیک طبیعی (SLR-20) NR از Aroma Rubber سریلانکا با $ML(1+4)100^\circ\text{C} = 73.5$ ، لاستیک استایرن-بوتادین (SBR-1502) از پتروشیمی بندر امام با گراندی مونی $ML(1+4)100^\circ\text{C} = 54.9$ است. مواد افزودنی گوگرد، برای پخت لاستیک‌ها، روی اکسید (5 phr)، استتاریک اسید (1.5 phr)، شتاب دهنده N-سیکلوهگزیل-۲-بنزوتیازیل سولفنامید (CBS) (1.3 phr)، گوگرد (2.2 phr) و دوده N330 با گونه تجاری از مجتمع صنایع لاستیک یزد تهیه شده است. نانورس اصلاح‌شده در این پژوهش با نام تجاری Cloisite 15A (نمک تالو دی متیل آمونیم نانورس بنتونیت) ساخت شرکت Southern Clay متعلق به کشور آمریکا است.

دستگاه‌ها و آزمون‌ها

از دستگاه رودوترون متعلق به مرکز پرتو فرایند یزد برای پرتودهی نمونه‌ها و برای اختلاط از مخلوط‌کن داخلی Brabender، مدل 350E ساخت آلمان استفاده شد. برای افزودن مواد پخت از آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی Brabender، مدل PM300 ساخت آلمان استفاده شد. از دستگاه رئومتر پخت مدل Hiva90 ساخت ایران، پرس داغ فشاری هیدرولیک مدل P200P Dr. collin (استاندارد ASTM 214-39) مدل ساخت آلمان، دستگاه کشش (استاندارد ASTM 214-39) مدل Hiwa 900 ساخت ایران، آون خلاء مدل VT-6060p ساخت

۱- مخلوط تمام مواد آمیزه به استثنای عوامل پخت

نتیجه‌ها و بحث

نتیجه‌های آزمون شش نمونه فوق الذکر ولکانیزه شده در سامانه پخت گوگردی معمولی تحت آزمون سایش قرار گرفتند که در شکل ۱ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود با افزایش دوده به آمیزه لاستیکی (B0-CB-R) به مقدار ۲۵ phr و ۳۵ و ۵۰ phr دوده به ترتیب در نمونه‌های، B-CB-50 و B-CB-35، مقدار سایش را کاهش داده است. هم‌چنین به‌طور کامل مشهود است که مقدار سایش در آمیزه حاوی تنها ۲۵ phr دوده (B0-CB-R) نسبت به نمونه آلیاژ بدون دوده (B-CB-R) کاهش یافته است. به‌طور کلی، مقدار سایش لاستیک‌های پر شده با دوده کمتر از لاستیک‌های پرنشده است و این به دلیل سازوکارهای تقویت لاستیک با دوده است که در واقع باعث افزایش انرژی شکست می‌شود و از طریق تشکیل شبکه و اثرات هیدرودینامیک باعث تقویت لاستیک می‌شود [۲۰].

از طرف دیگر، با افزودن نانورس به آمیزه لاستیکی حاوی دوده (B4-CB، B7-CB) نیز مقدار سایش نسبت به نمونه حاوی تنها ۲۵ phr دوده (B0-CB-R) کاهش یافته است که بیانگر پراکنش مناسب و تأثیر تقویت‌کنندگی نانورس در آمیزه لاستیکی است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با

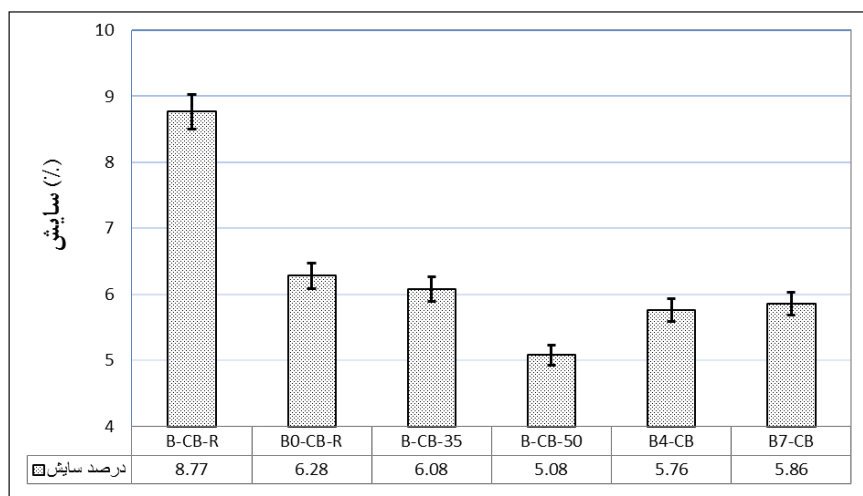
آزمایشگاهی با دمای اولیه حدود ۵۰ °C و زمان ۴ تا ۵ دقیقه، آمیزه‌های نهایی تهیه شدند. مشخصات نمونه‌های تهیه‌شده در جدول ۱ آمده است. هم‌چنین برای مقایسه ویژگی‌های آمیزه‌های تهیه‌شده، آمیزه‌هایی بر پایه لاستیک‌های مورد اشاره شامل ۲۵، ۳۵، ۵۰ phr دوده و نمونه بدون دوده نیز تهیه شد. برای بررسی تأثیر پرتوهای الکترونی بر روی مقاومت سایشی آمیزه تهیه شده، بخشی از نمونه‌ها پس از پخت گوگردی با دستگاه پرتو الکترونی با مقدارهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ Kgy پرتو دهی شدند.

لازم به توضیح است دستیابی به ساختار مخلوط بین لایه‌ای / ورقه‌ای در کار پژوهشی قبلی در نمونه‌های B4-CB، B7-CB با انجام آزمون‌های TEM، XRD و RMS به اثبات رسیده است [۱۹].

جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌ها

مقدار دوده (phr*)	مقدار نانورس (% وزنی)	کد آمیزه
-	-	B-CB-R
۲۵	-	B0-CB-R
۳۵	-	B-CB-35
۵۰	-	B-CB-50
۲۵	۴	B4-CB
۲۵	۷	B7-CB

* قسمت به ۱۰۰ قسمت لاستیک



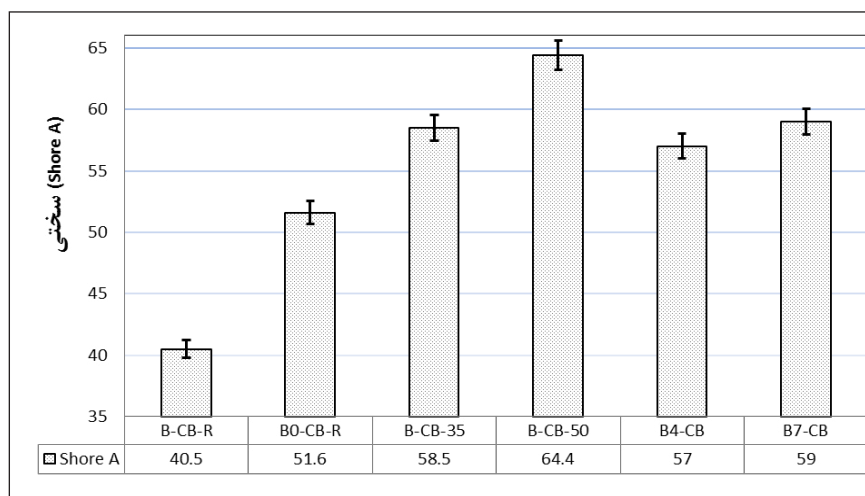
شکل ۱ درصد سایش آمیزه‌های پخت شده با گوگرد

افزایش سختی آمیزه‌های ذکر شده در شکل ۲ نیز این یافته‌ها را تایید می‌نماید. همان‌گونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود سختی نمونه‌ها با افزایش دوده به مقدار ۲۵، ۳۵ و ۵۰ phr افزایش نشان می‌دهد که بیانگر افزایش مدول در این آمیزه‌ها است. آمیزه‌های حاوی مخلوط دوده و نانورس (B4CB, B7CB) در مقایسه با نمونه حاوی فقط ۲۵ phr دوده (B0-CB-R) به دلیل حضور نانولایه‌های با نسبت منظر بالا و در نتیجه تقویت سطح مشترک بین بستر لاستیکی و پرکننده و در نتیجه پراکنش بهتر ذرات دوده، دارای سختی بیشتری است. بدان معنا که سطح تماس زیاد پرکننده با بستره توانسته است نقش پیوندهای عرضی فیزیکی را بازی کند و لغزش زنجیرها بر روی یکدیگر را کاهش دهد [۲۲]. این کاهش لغزش زنجیرها سبب افزایش مقدار سختی شده است. شکل ۳ تنش در کرنش ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ آمیزه‌های پخت شده با گوگرد را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دوده به مقدار ۲۵، ۳۵ و ۵۰ phr به آمیزه‌ها (B0-CB-R, B-CB-35 و B-CB-50) مقدار تنش در کرنش ۱۰۰٪، ۳۰۰٪ به ترتیب افزایش می‌یابد و به‌طور کامل مشهود است که آمیزه حاوی ۲۵ phr دوده (B0-CB-R) نسبت به نمونه مینا بدون دوده (B-CB-R) به‌صورت قابل توجهی دارای تنش در کرنش ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ بالاتری است.

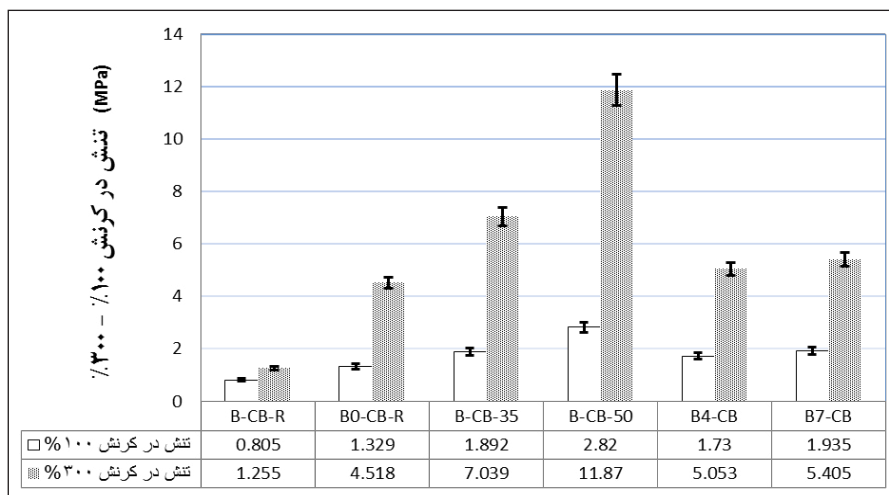
افزودن ۴٪ و ۷٪ وزنی نانورس به آمیزه حاوی ۲۵ phr دوده، مقدار سایش کاهش یافته است. به‌طوری که مقدار سایش آن نسبت به آمیزه حاوی ۳۵ phr دوده به ترتیب حدود ۰٫۳۲ و ۰٫۱ درصد کاهش داشته است. استفاده کمتر از مقدار تقویت‌کننده می‌تواند وزن آمیزه نهایی مانند تردد تایر را کاهش داده که در نهایت باعث کاهش مقاومت غلتشی و مصرف سوخت خواهد شد.

حضور صفحات نانورس پراکنده شده با نسبت منظر بالا در بستر الاستومری، باعث کاهش تجمع خوشه‌های دوده نسبت به نمونه حاوی فقط دوده می‌شود. در پژوهش قبلی با آزمون‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داده شد که حضور دوده موجب بهبود پراکنش نانو ماده پرکننده و افزایش اثر تقویت‌کنندگی آن در آمیزه لاستیکی NR/SBR شده است. این نتیجه بیانگر تأثیر هم‌افزایی دوده و نانورس در ویژگی‌های نمونه تهیه شده است [۱۹].

از طرف دیگر، سختی آمیزه‌ی لاستیکی تحت تأثیر نوع و مقدار پرکننده مصرف شده در آمیزه، سامانه پخت و چگالی پیوندهای عرضی و بلوری شدن مولکول‌های پلیمر (کائوچو) قرار دارد [۲۰]. هم‌چنین براساس نظریه برون و همکارانش سختی معیاری از مدول بوده و رفتار آن به‌طور کامل مشابه مدول است [۲۱].



شکل ۲ سختی آمیزه‌های پخت شده با گوگرد



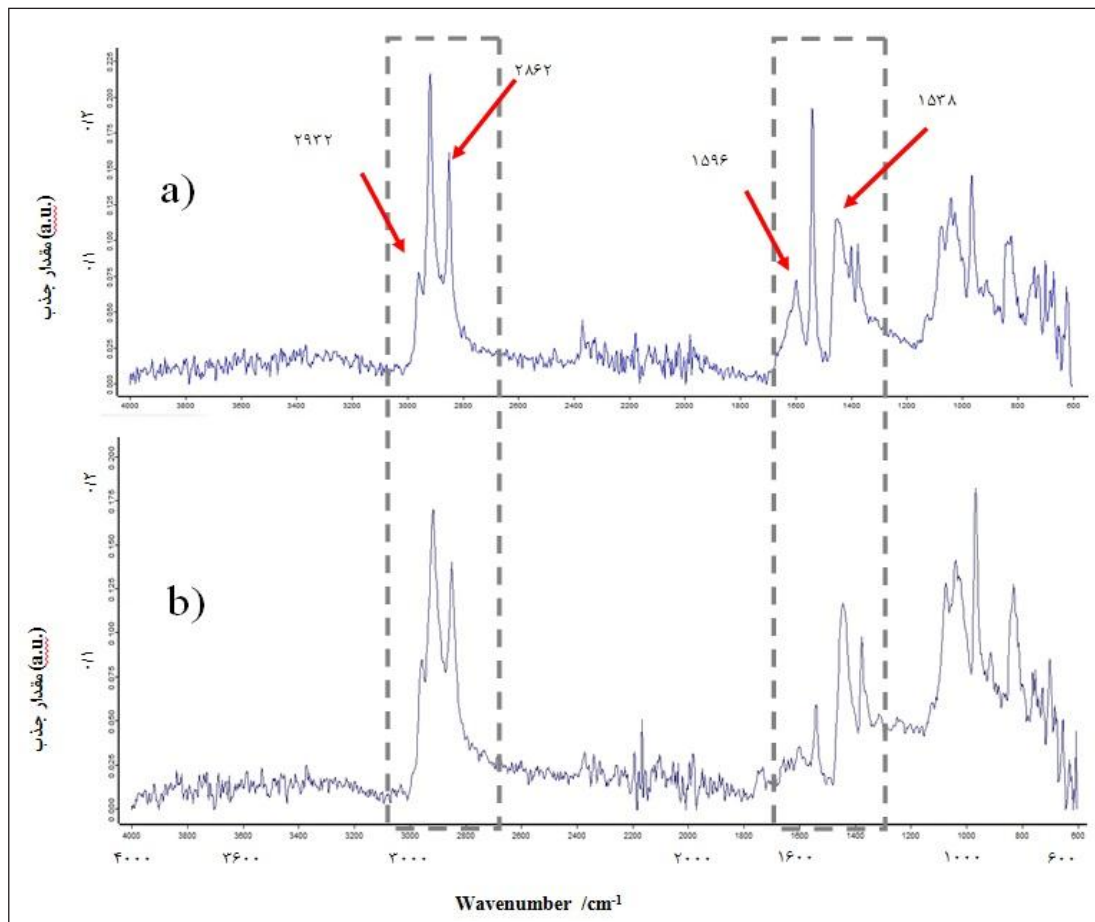
شکل ۳ تنش در کرنش ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ در آمیزه‌های پخت شده با گوگرد [۱۹]

انتخاب شده بستگی دارد. پیوندهای عرضی از خزش مولکولی بخش‌های مختلف زنجیری جلوگیری کرده و ماهیت گرانبوی را در پلیمرهای ویسکوالاستیک کاهش می‌دهد [۷].

برای بررسی نوع و مقدار پیوندهای ایجاد شده از نمونه حاوی ۲۵ phr دوده و ۷٪ وزنی نانورس (B7-CB) در دو حالت پخت شده با گوگرد و پخت و پرتو دهی شده با مقدار ۲۰۰ Kgy، طیف جذب ATR-IR گرفته شد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود ارتفاع پیک در عدد موجی ۲۹۳۲ و 2862 cm^{-1} (مرتبط با کشش گروه $-\text{CH}_2-$) در نمونه پخت گوگردی (۴-ا) به نسبت بزرگ‌تر از نمونه پرتو دهی شده (۴-ب) است. این نتیجه بیانگر کاهش مقدار گروه اشباع $-\text{CH}_2-$ در اثر پرتو دهی است. اتم‌های هیدروژن فعال گروه $-\text{CH}_2-$ در اثر پرتو دهی از زنجیره آمیزه جدا شده و منجر به تشکیل پیوند جدید C-C در میان زنجیره‌های آمیزه می‌شود [۹]. ارتفاع پیک در عدد موجی ۱۵۳۸ و 1596 cm^{-1} (مرتبط به گروه $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$) در نمونه پخت گوگردی بزرگ‌تر از نمونه پخت گوگردی و پرتو دهی شده، است. در اثر پرتو الکترونی مقدار $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ به دلیل شکسته شدن پیوندهای $\text{C}=\text{C}$ کاهش می‌یابد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تعداد پیوندهای C-C در اثر پرتو الکترونی افزایش یافته است که در توافق با یافته‌های دیگر پژوهشگران است [۲۴].

هم‌چنین مشاهده می‌شود با افزودن مقدار ۴٪ و ۷٪ وزنی نانورس (B4-CB, B7-CB) به نمونه حاوی ۲۵ phr دوده (B0-CB-R) مقدار تنش در کرنش افزایش نشان می‌دهد. خاک‌رس اصلاح شده نسبت به پرکننده‌های کروی در حالتی که به خوبی بین لایه‌ای و یا ورقه‌ای شوند، ضریب شکلی بیشتری نشان می‌دهند. از سوی دیگر، پس از اختلاط کامل کلوزیت 15A با الاستومر، زنجیره‌های الاستومری در بین صفحات سیلیکاتی به دام می‌افتد و سهم کائوچو جیس شده افزایش می‌یابد. این بخش از زنجیره‌های به دام افتاده، نقش پرکننده را ایفا می‌کنند و در نتیجه کسر حجمی موثر پرکننده افزایش می‌یابد. نکته دیگر این که نانوصفات اگر بخوبی بین لایه‌ای و ورقه‌ای شوند، فاصله بین لایه‌ای در لایه‌های سیلیکاتی افزایش یافته و زنجیره‌های لاستیکی در بین لایه‌ها بیشتر و بهتر نفوذ می‌کنند. در مقدار مقدار برهم‌کنش پلیمر با صفحات سیلیکاتی افزایش می‌یابد. هم‌چنین با حضور نانوذرات خاک رس، درصد شبکه‌ای شدن در لاستیک‌ها بالا می‌رود که این نیز عاملی بر افزایش مدول است [۲۳].

به‌طور کلی، تابش پرتوهای الکترونی می‌تواند باعث شکست پیوندها در زنجیره‌های پلیمری و یا ایجاد پیوندهای عرضی شد که به مقدار تابش و نوع پلیمر بستگی دارد. چگالی پیوندهای عرضی بیانگر مقدار شبکه‌ای شدن لاستیک بوده و به سامانه پخت



شکل ۴ طیف ATR مربوط به آمیزه حاوی ۲۵ phr دوده و ۷٪ وزنی نانورس پخت شده با (a) پخت گوگردی و پرتوهای الکترونی (۲۰۰ KGy)

پخت گوگردی و پرتو الکترونی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار پرتو، درصد جهندگی آمیزه‌ها کاهش یافته است.

به‌طور کلی، جهندگی الاستومرها به‌طور مستقیم با چگالی پیوندهای عرضی متناسب است. همچنین در اثر تابش پرتو الکترونی از یک طرف چگالی پیوندهای عرضی می‌تواند افزایش یابد و از طرف دیگر، پیوندهای پلی سولفایدی شکسته شده و تبدیل به پیوندهای دی و منو سولفایدی می‌شود [۷، ۹ و ۱۰].

در پرتو الکترونی، پیوندهای C-H و C-C متعلق به زنجیره اصلی یا شاخه‌های جانبی (CH₃) در زنجیره جانبی، ایزوپرن) می‌توانند برای ایجاد رادیکال‌های فعال شکسته شوند،

همچنین برای بررسی مقدار چگالی پیوندهای عرضی ایجاد شده، نمونه حاوی ۴٪ وزنی نانورس (B4-CB) با مقدارهای متفاوت پرتو، مورد مطالعه قرار گرفت.

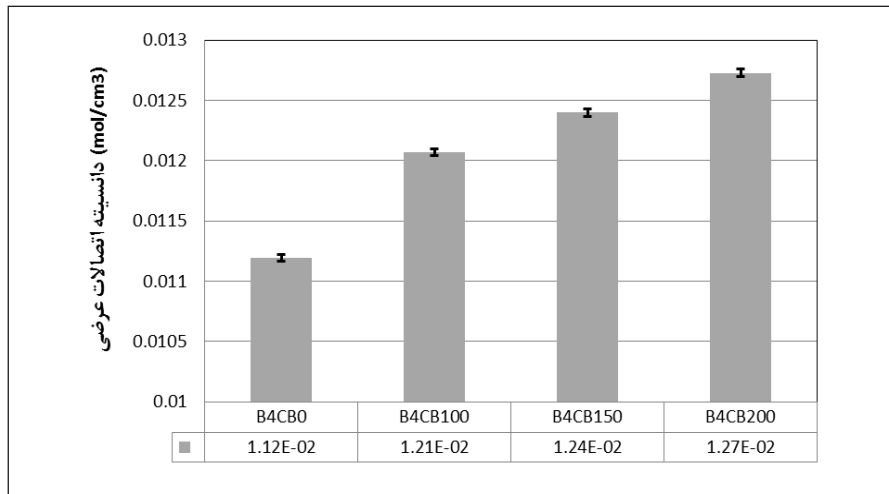
نتیجه‌های به‌دست آمده از اندازه‌گیری چگالی پیوندهای عرضی در شکل ۵ آمده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد با افزایش مقدار پرتو الکترونی، چگالی پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد.

شکل‌های ۶ تا ۸ به ترتیب درصد جهندگی، سختی و مقدار سایش نمونه‌های پخت شده و سپس پرتو الکترونی شده با پرتوهای الکترونی با مقدارهای ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ KGy را نشان می‌دهند.

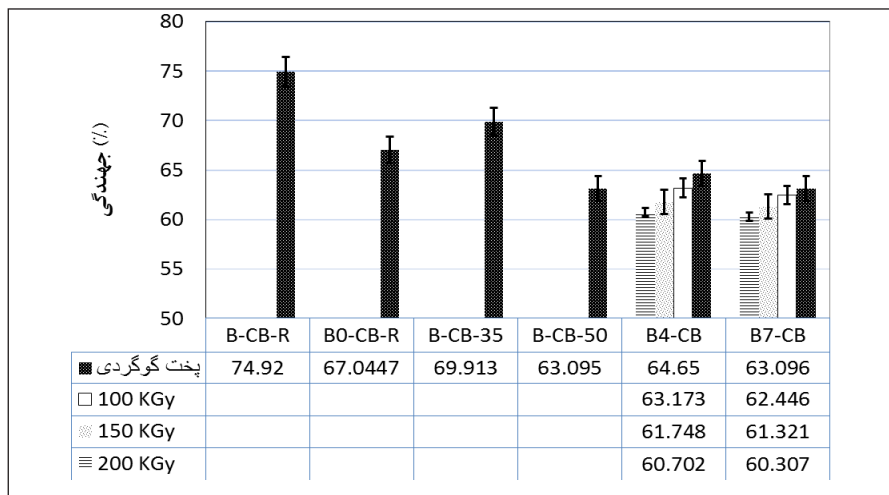
شکل ۶ درصد جهندگی آمیزه‌های پخت شده در سامانه پخت گوگردی و آمیزه‌های حاوی نانورس و پخت شده با هر دو سامانه

تشکیل پیوندهای C-C افزایش می‌یابد که سبب ایجاد زنجیره پلیمری با طول کوتاه‌تر در بین دو اتصال عرضی ایجاد شده می‌شود. بنابراین، کاهش پیوندهای پلی‌سولفایدی و افزایش پیوندهای دی و منوسولفایدی و همچنین تشکیل پیوندهای C-C در اثر پرتو دهی باعث کاهش درصد جهندگی شده است.

و پس از آن می‌توانند به رادیکال‌های دیگر برای افزایش چگالی پیوندهای عرضی متصل شوند. در طی فرایند تابش، ضعیف‌ترین پیوند یعنی SX می‌تواند شکسته شود و رادیکال‌های گوگرد تولید کند و پس از آن با رادیکال‌های کربن به صورت پیوندهای منوسولفایدی -S- یا دی‌سولفایدی -S₂- ترکیب شود همچنین با افزایش مقدار در پرتو الکترونی، چگالی پیوندهای عرضی با



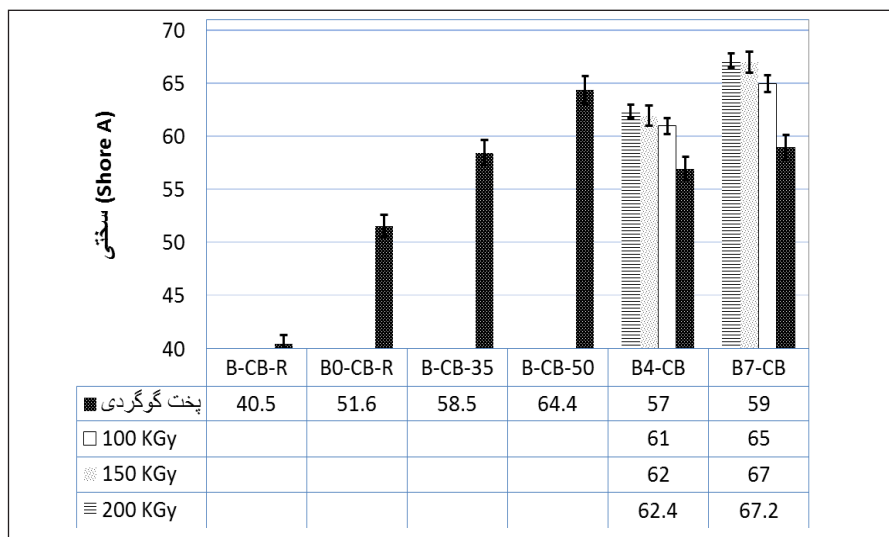
شکل ۵ چگالی پیوندهای عرضی نمونه (B4-CB) در حالت تنها پخت گوگردی شده (B4-CB0) و پخت شده با هر دو سامانه گوگردی و پرتوهای الکترونی



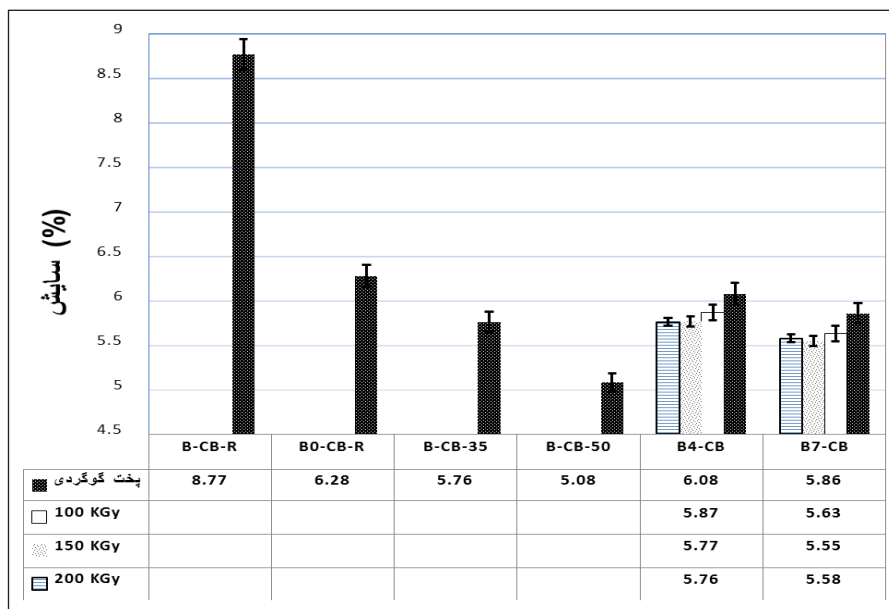
شکل ۶ درصد جهندگی در آمیزه‌های پخت شده و سپس پرتو دهی شده

شکل ۸ مقاومت سایشی آمیزه‌های پخت شده در سامانه پخت گوگردی و آمیزه‌های حاوی نانورس و پخت شده با هر دو سامانه پخت گوگردی و پرتو الکترونی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار پرتودهی تا ۱۵۰ KGy مقدار سایش کاهش داشته است که دلیل آن می‌تواند افزایش چگالی پیوندهای عرضی پس از پرتودهی باشد. لازم

شکل ۷ سختی آمیزه‌های پخت شده در سامانه پخت گوگردی و آمیزه‌های پخت شده با هر دو سامانه پخت گوگردی و پرتو الکترونی را نشان می‌دهد. همان‌طور مشاهده می‌شود سختی نمونه‌ها با تابش پرتو الکترونی نسبت به نمونه‌های پخت شده با گوگرد افزایش یافته است. با افزایش مقدار پرتو الکترونی، چگالی پیوندهای عرضی افزایش یافته است.



شکل ۷ سختی در آمیزه‌های پخت شده و سپس پرتودهی شده



شکل ۸ مقاومت سایشی آمیزه‌های پخت شده و سپس پرتودهی شده

دوده سبب بهبود مقاومت سایشی می‌شود به طوری که آمیزه حاوی ۲۵ phr دوده و ۴٪ وزنی نانودارای مقاومت سایشی بهتری نسبت به آمیزه حاوی ۳۵ phr دوده است.

۲- نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های ATR و چهندگی نشان داد که در اثر پرتو دهی، تعداد پیوندهای کوتاه C-C افزایش داشته است.

۳- نتیجه‌های آزمون تورم نشان داد که با افزایش مقدار پرتو دهی مقدار چگالی پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد.

۴- نتیجه‌های آزمون درصد چهندگی نشان داد که با افزایش پرتو دهی درصد چهندگی کاهش یافته است که بیانگر شکسته شدن پیوندهای پلی سولفایدی و ایجاد پیوندهای دی و منو سولفایدی و همچنین تولید پیوندهای C-C است.

۵- با پرتو دهی به آمیزه‌های حاوی نانورس و پخت شده با گوگرد، بیشترین بهبود در مقاومت سایشی در نمونه‌های حاوی نانورس و پرتو دهی ۱۰۰ KGy مشاهده شد. در صورتی که با افزایش پرتو دهی تا ۲۰۰ KGy، نرخ کاهش کمتری در مقدار سایش نمونه‌ها دیده شد.

به ذکر است تغییرات سایش در پرتو دهی ۲۰۰ KGy نسبت به پرتو دهی ۱۵۰ KGy محسوس نیست. به طور کلی، افزایش چگالی اتصال‌های عرضی سبب بهبود مقاومت سایشی آمیزه می‌شود. ولیکن در مقدار پیوندهای عرضی یکسان مقاومت سایشی سامانه پخت گوگردی حاوی پیوندهای عرضی S_x ($n = 1-8$) بالاتر از آمیزه پخت شده با سامانه پرتو دهی با پرتو الکترونی (یعنی پیوندهای عرضی C-C) است [۷، ۹، ۱۰ و ۲۵ تا ۲۸]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد نمونه B4-CB با پرتو دهی حداقل ۳۵ phr دارای ویژگی‌های سایشی همانند آمیزه حاوی ۳۵ phr دوده است.

نتیجه گیری

نتیجه‌های به دست آمده از آزمون‌های انجام شده برای بررسی مقاومت سایشی نمونه‌های حاوی دوده با ۴٪ و ۷٪ وزنی نانورس Cloisite 15A و با سامانه پخت گوگردی و پس از آن پرتو دهی با دزهای ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ KGy بر پایه آلیاژ NR/SBR (۷۰/۳۰) نشان داد:
۱- افزودن نانورس (۴٪ و ۷٪ وزنی) به آمیزه حاوی ۲۵ phr

مراجع

- [1] Utracki, L.; Favis, B.; "Polymer alloys and blends," Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 121-201, 1989.
- [2] Tvakoli, M.; Keshavarzi, M.R.; Iranian Rubber magazine, 18, 33-41, 2014.
- [3] Keshavarzi, M.R.; Tvakoli, M.; "Role of compatibilizer and nano clay content on the abrasion resistance of a nano composite based NR/SBR/CB," presented at the National conference on nanotechnology in science and engineering, Malayer university, 1393.
- [4] Datta, S.K.; Chaki, T.K.; Bhowmick, A.K.; Advanced Polymer Processing Operations, 157-186, 1998.
- [5] Bradley, R.; Radiation technology handbook: M. Dekker, 1984.
- [6] Hafezi, M.K.; Nouri, S.; Ziaei, F.; Azim, H.R.; J. Elastomers and Plastics, 39, 151-163, 2007.
- [7] امیری، ا؛ "بررسی تاثیر نوع و چگالی پیوندهای عرضی بروی ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آمیزه های لاستیکی، سومین همایش ملی لاستیک ایران، ۱۶۸، ۱۳۷۸.
- [8] Chakraborty, S.K.; Sabharwal, S.; Das, P.K.; Sarma, K.S.; Manjula, A.; J. Applied Polymer Science, 122, 3227-3236, 2011.
- [9] J.W.; Shen, Shipeng .Du, Yishi .Li, Ning .Zhang, Liqun .Yang, Yusheng .Liu, Li, Radiation Physics and Chemistry, 92, 99-104, 2013.
- [10] Manshaie, R.N.K.; Jahanbani, S.; Veshare, S.; Rezaei-Abadchi, M.; Radiation Physics and

- Chemistry, 80, 100-106, 2011.
- [11]Evstratov, V.; Reznikovski, M.; Smirnova, L.; Sakhhinovabi, N.; "The mechanism of wear of tread rubbers," Abrasion of Rubber, Mac-laren, London, pp. 45-63, 1967.
- [12]Fukahori, Y.; Yamazaki, H.; Wear, 171, 195-202, 1994.
- [13]Fukahori, Y.; Yamazaki, H.; Wear, 178, 109-116, 1994.
- [14]Gent, A.; Rubber chemistry and technology, 62, 750-756, 1989.
- [15]Gent, A.; Pulford, C.; J. Applied Polymer Science, 28, 943-960, 1983.
- [16]Marzocca, A.; J. European Polymer, 43, 2682-2689, 2007.
- [17]Flory, P.J.; Rehner Jr, J.; J. Chemical Physics, 11, 521-526, 1943.
- [18]Chenal, J.M.; Gauthier, C.; Chazeau, L.; Guy, L.; Bomal, Y.; Polymer, 48, 6893-6901, 2007.
- [۱۹] توکلی، م؛ "NR/SBR / بررسی عوامل موثر بر ریز ساختار، ولکانیزاسیون و ویژگی‌های مکانیکی - دینامیکی نانو کامپوزیت های بر پایه نانورس اصلاح شده"، مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۹۰.
- [۲۰] محمد، ا؛ "سایش قطعات لاستیکی : برهم کنش بار دینامیکی و گرماندوژی"، دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ۱۳۷۶.
- [21]Brown, R.; Soulagnet, G.; Polymer Testing, 20, 295-303, 2001.
- [۲۲] یاسمن، م؛ "هیبرید شده با دوده حاوی مورفولوژی اکسفولیت و اینتر کنالیت؛ مقاومت عبوری نسب به گاز EPDM/ MMT/EPDM.MAH تهیه نانو کامپوزیت"، مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیر کبیر، ۱۳۸۵.
- [23]Ahmadi, M.; Iranian Journal of Polymer Science and Technology, 21, 339-346, 2008.
- [24]Vijayabaskar, V.C.; Francis Rene; Bhowmick,; Anil, K.; Rubber Chemistry and Technology, 77, 624, 2004.
- [25]Wang, Q.; Wang, F.; Cheng, K.; Radiation Physics and Chemistry, 78, 1001-1005, 2009.
- [26]Krumbein, W.; J, Geology, 482-520, 1941.
- [27]Porter, M.; Rubber chemistry and technology, 40, 866-882, 1967.
- [28]Rattanasom, N.; Chaikumpollert, O.; J. Applied Polymer Science, 90, 1793-1796, 2003.

Effect of nanoclay content and electron beam Irradiation on the abrasion resistance of vulcanized nanocomposite based on NR/SBR carbon black

M.R. Keshavarzi^{1,*} and M. Tavakoli²

1. MSc in Polymer Engineering, Faculty of Engineering, University of Yazd, Iran

2. Assistant Prof. of Polymer Engineering, Department of Chemical and Polymer Engineering, Faculty of Engineering, University of Yazd, Iran

Received: August 2014, First Revised: September 2014, Second Revised: November 2014, Accepted: December 2014

Abstract: Generally, curing system and type of fillers are two factors that influence on the abrasion resistance of tread tires. In this study, mixture of carbon black and nanoclay for reinforcement of compounds were used, also electron beam irradiation and sulfur have used as curing systems. According to the lower necessity of nanoclay for reinforcement of compounds and also use of electron beam irradiation for cross linking in rubbers, rubber compounds based on natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) with weight ratio of 70/30 and 25 phr carbon black containing 4 and 7 %wt of modified nanoclay were prepared by melt mixing method and conventional sulfur curing system. Also, for investigation the effect of irradiation dose on the properties of samples, electron beam irradiation with three doses, 100, 150 and 200 KGy were used. As comparison, rubber blend samples that containing 35 and 50 phr carbon black without nanoclay were prepared as basis samples. The effect of nanoclay content and irradiation dose on the abrasion loss of samples was investigated by applying abrasion test. Also, other properties such as hardness and percentage of resilience were characterised. The results showed addition of 4 and 7 %wt nanoclay, abrasion loss reduced but sample containing 4 %wt nanoclay has better properties than sample containing 7 %wt nanoclay. Also, increase in irradiation dose, abrasion resistance and hardness increased while resilience percent decreased that is probably due to decrease in polysulfide and disulfide bonds and increase in monosulfide and carbon-carbon bonds as well as cross linking density. These results confirmed with ATR-IR and swelling tests.

Keywords: Natural rubber (NR), Styrene butadiene rubber (SBR), Abrasion resistance, Nanoclay, Electron beam, Carbon Black