

بررسی خواص مکانیکی و حرارتی نانو کامپوزیت ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP و نانو ذرات خاک رس

ایمان فرح بخش^{۱*}، صاحبعلی منافی^۲، مهدی شاهدهی اصل^۳ و بهزاد ناییبی^۴

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۳۰، ش.ص ۲۸-۱۷، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۵/۰۹)

چکیده

استفاده از ترکیب‌های پلیمری و تولید ترموپلاستیک الاستومرها یکی از روش‌های بهبود خواص مکانیکی و تولید محصولات جدید با کیفیت مناسب می‌باشد. علاوه بر این استفاده از نانو ذرات خاک رس می‌تواند در خواص کامپوزیت‌های پلیمری تاثیر گذار باشد. یکی از پرکاربردترین الاستومرها در صنعت، لاستیک نیتریل بوتادین (NBR) است. از آنجایی که ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP کاربردهای زیادی جهت مقاومت در برابر روغن و درجه حرارت‌های بالا دارد، لذا در این مقاله، به بررسی بهبود ویژگی‌های ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP با استفاده از افزودن نانو ذرات خاک رس پرداخته شده است. توسط یک مخلوط کن آزمایشگاهی، نسبت‌های ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی نانو ذرات خاک رس با ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP مخلوط گردید. نتایج بررسی مشخصات ساختاری با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) نشان داد که شکل‌گیری ساختار ورقه‌ای، به درصد خاک رس استفاده شده در نمونه وابسته است. همچنین نتایج اثر ساختاری نانوکامپوزیت‌ها روی خواص مکانیکی از جمله استحکام کشش، کرنش پارگی، سختی و آنالیز حرارتی TGA و DTA برای هر کدام از نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، ترکیب NBR/PP، خواص مکانیکی، نانو خاک رس، Cloisite®15A، ترموپلاستیک الاستومر.

^۱ - گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران

^۲ - دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، شاهرود، ایران

^۳ - گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

^۴ - باشگاه دانش پژوهان جوان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران مرکز، تهران، ایران

*- نویسنده مسئول مقاله: ifarahbakhsh@gmail.com

پیشگفتار

ترموپلاستیک الاستومرها (TPEs) یک دسته از ترکیبات پلیمری هستند که خواص الاستیک عالی لاستیکها و فرایند پذیری خوب ترموپلاستیکها را باهم دارند. از سوی دیگر آنها می‌توانند به راحتی بازیافت شده و به منظور ذخیره منابع نفتی و کاهش آلودگی‌های زیست محیطی دوباره استفاده شوند [۱-۳]. به همین منظور و با کاهش روز افزون منابع نفتی و افزایش قوانین زیست محیطی، TPE ها بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته‌اند. تفاوت اصلی بین الاستومرهای ترموست و ترموپلاستیک‌های الاستومر به نوع پیوند عرضی در ساختار آنهاست. در واقع پیوند عرضی، یک عامل ساختاری خیلی مهم در انتقال به خواص الاستیسیته می‌باشد. با این حال بسیاری از این پلیمرها با وزن مولکولی بالا امتزاج ناپذیر و ناسازگار می‌باشند که به خواص نهایی ضعیفی منجر خواهد شد [۴-۶]. دسته‌ای از ترموپلاستیک الاستومرها با توجه به نوع فرایند جوش دینامیک به نام آلیاژهای الاستومری یا (TPVs) معرفی می‌شوند. برخی از آلیاژهای الاستومری که به صورت تجاری مورد استفاده قرار گرفته‌اند، ترکیبات EPDM/PP, NBR/PP و SR/PA می‌باشند [۴, ۷, ۸].

در میان سیستم‌های مختلف بکار رفته روی توسعه TPVها، آن‌هایی که براساس ترکیب پلی پروپیلن (PP) و آکریلو نیتریل بوتادین رابر (NBR) می‌باشند با کاربردهایی که به منظور مقاومت در برابر روغن و کارایی در دماهای بالا دارد، بیش‌تر مورد توجه قرار گرفته است [۹-۱۱]. در مقالات متعدد اثر نسبت ترکیب لاستیک NBR با PP روی خواص مکانیکی و حرارتی آن مورد بحث قرار گرفته است [۱۲-۱۵]. در ادامه به طور گسترده به بررسی برخی مقالات مرتبط با موضوع پرداخته می‌شود. موسی و همکارانش [۱۶]، نانوکامپوزیت‌های PVC/NBR/OMMT را با خواص کششی بهبود یافته به علت پراکندگی خوب خاک رس اصلاح شده و همچنین فعل و انفعالات مناسب بین نانولایه‌ها و زمینه NBR/PVC، تهیه نمودند. توماس سابو و همکارش [۱۷] به بررسی انواع لاستیکها، پرکننده‌ها، نحوه اختلاط آنها، خواص فیزیکی، نحوه پراکنش پرکننده‌ها و تقویت کننده‌ها پرداختند که می‌تواند مرجع مناسبی در زمینه تولید نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل و پلی پروپیلن با روشی نسبتاً جدید باشد. مخلوط لاستیکها، استفاده از پرکننده‌ها، تقویت کننده‌ها و بعضی از دستگاه‌های پخش آنها توسط ساپکتا [۱۸] معرفی شده‌اند. بن

سادون و همکاران [۱۹] به آزمایش و بررسی پرکننده‌ها و تقویت کننده‌ها پرداختند و به نتایج جالب و هم پوشانی شده با مقالات قبلی دست یافتند. آنها از سه روش متفاوت نوسانات صوتی، همزن دستی و برش بالا با ۳ درصد نانو رس استفاده کردند. با توجه به ساختارهای دیده شده در آزمایش‌های گوناگون، از جمله میکروسکوپ الکترونی و پراش اشعه ایکس، روش برش بالا را بهتر یافتند؛ اما این روش مشکلاتی در بعضی از خواص ماده ایجاد می‌کند که کاهش ویسکوزیته بارزترین آن است. آلمیدا [۲۰] به بررسی خواص مکانیکی و مورفولوژی مخلوط پروپیلن (PP) و لاستیک نیتریل بوتادین رابر (NBR) پرداخت و آن را از لحاظ مدت زمان پخت مورد بررسی قرار داد. او از متغیرهایی مانند مدت زمان مخلوط شدن و زمان مورد نیاز برای پخت استفاده کرد و به این نتیجه دست یافت که مدت زمان پخت با مدت زمان مخلوط شدن رابطه عکس دارد و هرچه زمان مخلوط شدن طولانی‌تر باشد مدت زمان پخت کم‌تر می‌شود. البته در روش‌های پخت گوناگون نتایج متفاوتی مشاهده شده است. کوبایاشی و همکاران [۲۱] به بررسی استفاده آلومینیوم سیلیکات در بستر پلی اتیلن و توزیع آن پرداخته‌اند. ابتدا نانورس ذکر شده را اصلاح، سپس پلیمر و نانورس اصلاح شده را به روش خشک با کمک آسیا غلتکی چندین بار مخلوط نمودند و پس از آن نانوکامپوزیت که کاملاً هموزن و یکنواخت شده بود را وارد مخلوط کن برش بالا کردند. بعد از چندین بار تکرار این عمل، توسط اکسترودر منفرد و دوگانه نمونه مورد نظر تهیه شد. در استفاده از دستگاه برش بالا باید این دقت را داشت که باعث شکست بین پیوندها و تغییر آرایش می‌شود که این امر نشان دهنده توزیع مناسب نانورس در بستر پلیمری می‌باشد؛ اما باعث افت شدید ویسکوزیته نیز می‌گردد. موهان و همکارش [۲۲] به بررسی نانورس در ماتریس کامپوزیت پلی پروپیلن پرداختند. آنها ابتدا نانورس را به ترکیب ذوب شده پلیمر افزودند و شاهد پخش مناسب نانورس در پلیمر شدند که با افزایش ویسکوزیته مذاب همراه بود. آنها از روش اکستروژن و ریخته‌گری برای این کار استفاده کردند. در مقاله‌ای تیان و همکاران [۲۳] تاثیر سازگار کننده‌ها را روی مورفولوژی ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP بررسی نمودند. آنها نقش سازگار کننده‌های مختلف را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که استفاده از فنولیک رزین و کلرید قلع به عنوان سازگار کننده تاثیر بسیار خوبی در توزیع فاز پلاستیک در ماتریس لاستیک را بوجود می‌آورند. در مقاله‌ای دیگر توسط جرج و همکاران [۲۴] که به بررسی رفتار گرمایی و کریستالیزاسیون ترکیب ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP پرداخته‌اند، اثر دو نوع سازگار کننده (مالیک آنیدرید و فنولیک رزین) مختلف بررسی شده است و به این نتیجه رسیدند که استفاده از فنولیک رزین

این دو در حین فرایند خواهد شد. بنابراین اساساً وجود یک سازگار کننده خوب بین دو فاز NBR و PP جهت جوش دینامیک و همچنین توزیع مناسب خاک رس ضروری می‌باشد. در این مقاله سعی بر آن است تا با انتخاب یک عامل سازگار کننده خوب و توزیع مناسب نانو رس در فاز لاستیک به خواص مکانیکی بهبود یافته‌ای در این مخلوط پلیمری دست یافت. بدین منظور از دی متیل فنولیک رزین به عنوان عامل جوش دینامیک و از کلرید قلع دوآبه به عنوان عامل شتاب دهنده این واکنش استفاده گردید. همچنین از نانو خاک رس مونت موریلونیت اصلاح شده نوع Cloisite® 15a به جهت سازگاری مناسب با پلیمرها به عنوان مقاوم کننده استفاده شد. نتایج حاصل از این مقاله نشان می‌دهد که استفاده از نانو خاک رس اصلاح شده Cloisite® 15a، به جهت سازگاری مناسب با مواد پلیمری، خواص مکانیکی و حرارتی ترکیب NBR-PP به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. ضمن اینکه به ازاء افزودن ۰.۵٪ نانوذرات خاک رس اصلاح شده، سختی و همچنین پایداری حرارتی نانوکامپوزیت افزایش یافته و درصد کاهش وزن نسبت به نمونه پایه کم‌تر می‌شود.

مواد و روش‌ها

مواد مصرفی

نیتریل رابر (NBR) استفاده شده در این پروژه از نوع ۳۳۴۵ محصول شرکت ROKEM، شامل ۳۳٪ آکریلو نیتریل می‌باشد و ویسکوزیته مونی آن در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد (Mooney viscosity ML (1+4) 100 °C) برابر ۰/۴۵ می‌باشد، مشخصه این نوع از NBR، مقاومت خوب آن در برابر روغن‌ها است. پلی پروپیلن استفاده شده در این پروژه با نام تجاری HP500N محصول پتروشیمی شازند با MFR برابر با 12 g/10min می‌باشد. خاک رس استفاده شده در این پروژه، خاک رس مونت موریلونیت اصلاح شده نوع Cloisite 15a تولید شرکت Rockwood آمریکا بوده که به سفارش شرکت نانوپاسارگاد نوین تهیه شده است. Cloisite® 15a یک مونت موریلونیت اصلاح شده با نمک‌های آمونیوم چهارگانه می‌باشد. سایر مواد شیمیایی استفاده شده به عنوان عامل جوش دینامیک فنولیک رزین و کلرید قلع دوآبه ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) هستند.

نسبت به مالئیک آندرید تاثیر بهتری در خواص گرمایی و کریستالزاسیون محصول دارد. میرا و همکاران [۲۵] خواص مکانیکی و گرمایی لاستیک NBR با نانو خاک رس را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها در این مقاله از نانو خاک رس مونت موریلونیت نوع cloisite 20a استفاده نمودند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در غلظت‌های بالای نانوذرات خاک رس، تجمع این ذرات امری اجتناب ناپذیر است. همچنین در این مقاله آمده است که بهبود خواص مکانیکی و گرمایی تا ۰.۵٪ بوجود آمده است. در مقاله دیگری محلاتی و همکاران [۲۶] خواص مورفولوژیکی و گرمایی ترموپلاستیک الاستومر نانوکامپوزیت‌ها را بر پایه PA6/NBR با نانوذرات خاک رس بررسی نمودند. همچنین آن‌ها از نانو خاک رس مونت موریلونیت نوع cloisite® 30B استفاده نمودند و نیز به منظور یکنواختی ذرات پودر خاک رس از عملیات آسیابکاری مکانیکی استفاده گردید [۲۷].

از آنجایی که پلیمرهای تقویت شده با پرکننده‌های معدنی در مقیاس نانو که اغلب به نام نانوکامپوزیت شناخته می‌شوند، یک کلاس جدید از موارد مورد علاقه دانشمندان را تشکیل می‌دهند. یکی از پرکاربردترین نانوپرکننده‌ها، نانوذرات سیلیکاتی خاک رس می‌باشد که در دو دهه گذشته بیش‌تر به آن توجه شده است. نانو ذرات معدنی که حداقل یک بعد آن‌ها در بازه ۱ تا ۱۰ نانومتر قرار دارد، لذا موجب بهبود خواص مکانیکی خواهد شد و نقش مهمی را در این سیستم‌ها ایفا می‌کند [۲۸]. همچنین مونت موریلونیت (MMT) یکی از رایج‌ترین خاک رس‌هایی است که اغلب برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمر خاک رس استفاده می‌شود. در فرایند آماده سازی نانو رس مبتنی بر MMT، یون‌های قابل تبدالی که در بین لایه‌های خاک رس حضور دارند، با یون‌های چهارگانه یا یون‌های آمونیوم جایگزین می‌شوند و سپس خاک رس در پلیمر میزبان پراکنده می‌شود. زمانی که این سطح بهبود یافته خاک رس در سیستم پلیمر پر می‌شود، یون آمونیوم جذب ماتریس پلیمر می‌گردد و به پراکندگی نانولایه‌ها در ماتریس پلیمر کمک خواهد نمود [۲۹]. به گونه‌ای که در میزان درصد‌های وزنی کم از نانو خاک رس (معمولاً تا ۵ درصد وزنی) در ماتریس پلیمر، بهبود چشمگیری در خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی ملاحظه می‌گردد.

اما در مقاله حاضر، کار کمی متفاوت است؛ چون NBR و PP به دلیل تفاوت در سطح انرژی خود بسیار ناسازگار می‌باشند. این عامل موجب دشواری در پراکندگی مناسب

فرآیند تولید

گرفته شد، به این صورت که نمونه دمبلی با استفاده از قالب دمبلی در پرس هیدرولیک به دست آمد و سرعت کراس هد طبق استاندارد برابر ۵۰ mm/min در نظر گرفته شد. ضخامت‌ها برای هر نمونه اندازه‌گیری شده و به وسیله کامپیوتر به عنوان ورودی به دستگاه تست کشش وارد گردید و نهایتاً سختی نمونه‌ها با کمک دستگاه دورومتر - شر طبق استاندارد ASTM-D2240 اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که ضخامت نمونه‌ها حدود ۴mm و نوع دستگاه سختی سنج Shore A مدل TH210 ساخت شرکت Time می‌باشد.

نتایج و بحث

بررسی ساختاری

در شکل ۱ الگوی XRD خاک رس Cloisite® 15a ارائه شده است. ملاحظه می‌گردد که پیک پراش در زاویه 2.99° اتفاق افتاده است که بیانگر فضای بین لایه‌ای خاک رس برابر 29.46Å می‌باشد (داده‌ها بر اساس معادله پراش براگ محاسبه شده است، که به صورت $2d\sin\theta = n\lambda$ می‌باشد، که در آن d بیانگر فضای بین لایه ای، θ درجه بازتابش اشعه، n تعداد بازتاب‌ها که در اینجا برابر ۱ است و λ طول موج استفاده شده در آزمایش است که در اینجا برابر 1.5406Å می‌باشد).

در شکل ۲ که نتایج آنالیز XRD برای ۲ و ۳ درصد وزنی از نانو خاک رس ارائه شده است (قسمت a و b)، این پیک به سمت درجه کم‌تر میل نموده است و بیانگر این است که d (فضای بین لایه‌ای) افزایش یافته و به ترتیب برابر 36.54Å و 36.01Å برای ۲ و ۳ درصد وزنی شده است. این نتیجه نشان می‌دهد که احتمالاً ماتریس پلیمر در فضای بین لایه‌ای خاک رس وارد شده است و فاصله بین لایه‌ها را به میزان ۷A افزایش داده است و بیانگر این است که ساختار به دست آمده، یک ساختار بین لایه‌ای می‌باشد. (اختلاف بین ۲ و ۳ درصد وزنی با توجه به تغییر فضای بین لایه‌ای کم‌تر از ۳ درصد بر مبنای خطای دستگاه گذاشته شده است). در الگوی XRD نمونه ۵ درصد وزنی از خاک رس (شکل ۲ قسمت c) هیچ گونه پیک پراشی حاصل نشده است. این مطلب نشان می‌دهد که نمونه ماتریس به فضای بین لایه‌ای

برای تولید نمونه، ابتدا NBR و PP به نسبت ۷۰ به ۳۰ در یک اینترنال میکسر مدل PL2200 ساخت شرکت برابندر در ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد و ۸۰ دور در دقیقه مخلوط می‌شوند. پس از سه دقیقه یک مخلوط از فنولیک رزین و کلرید قلع دو آبه با توجه به استفاده فراوان در منابع و مقالات متعدد به نسبت ۱۰ به ۰/۵ به عنوان عامل جوش اضافه می‌گردد [۲۳، ۲۴]. اختلاط به مدت ۲ دقیقه ادامه می‌یابد و نانو خاک رس به آن اضافه می‌گردد، سپس اختلاط به مدت ۵ دقیقه دیگر ادامه می‌یابد. لازم به ذکر است که این مدت زمان اختلاط، با توجه به تحقیقات مشابه [۳۰] انتخاب گردید. نهایتاً نمونه برای قالب‌گیری جهت انجام تست‌های کشش و سختی در پرس هیدرولیک در فشار ۲۵ MPa و دمای 180°C قرار می‌گیرد. همچنین شایان ذکر است که نمونه‌ها با درصدهای وزنی ۲، ۳ و ۵ از نانو خاک رس در مقابل یک نمونه بدون خاک رس به عنوان نمونه شاهد برای مقایسه با نمونه‌های حاوی خاک رس تولید شده‌اند.

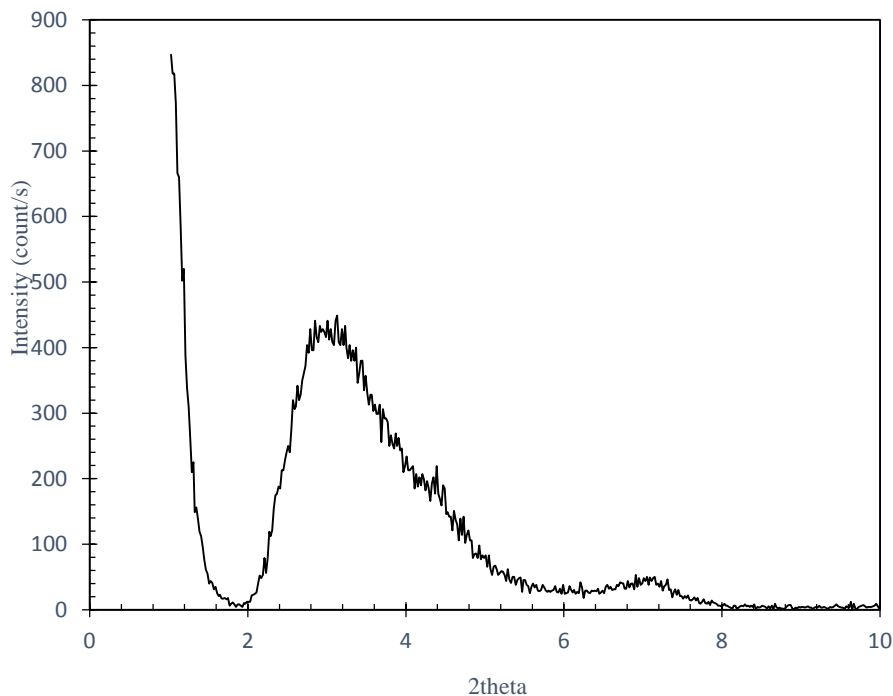
آنالیزها

بررسی ساختاری نمونه‌ها با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) مطالعه گردید. در واقع آنالیز XRD یک روش مناسب جهت تعیین فاصله بین لایه‌ای سیلیکات در سیلیکات‌های لایه شده اصلی و نانوکامپوزیت‌های بین لایه‌ای می‌باشد [۳۱]. به این منظور، از دستگاه XRD فیلیپس مدل PW3050/60 استفاده شد. اسکن مورد نظر در بازه $12-1^\circ$ درجه با گام‌های 0.13° در مدت ۱۴۸ ثانیه به طور پیوسته صورت گرفت. داده‌ها بر اساس معادله پراش براگ محاسبه شده است که به صورت $2d\sin\theta = n\lambda$ می‌باشد که در آن d بیانگر فضای بین لایه‌ای، θ درجه بازتابش اشعه، n تعداد بازتاب‌ها که در اینجا برابر ۱ است و λ طول موج استفاده شده در آزمایش است که در اینجا برابر 1.5406Å می‌باشد. همچنین جهت آنالیزهای TGA و DTA ۲۰ میلی‌گرم از نمونه در بوته آلومینا در اتمسفر گاز آرگون قرار گرفت. دما از 25°C تا 700°C با نرخ ثابت افزایش یافته و تغییرات وزن و دما اندازه‌گیری شد.

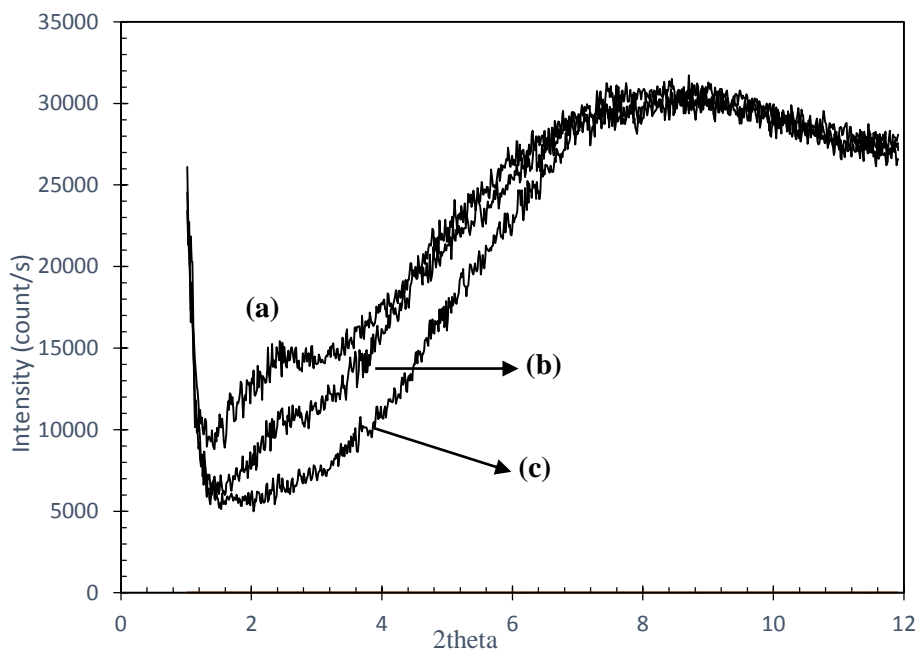
آزمون کشش طبق استاندارد ASTM-D638 در نظر

تصادفی به دست آمده از نانو لایه‌های خاک رس در ماتریس پلیمر همان ساختار ورقه‌ای شده می‌باشد.

خاک رس وارد شده است و ساختار کریستالی نانو لایه‌های خاک رس را از بین برده و ساختار آمورف ایجاد نموده است. در این صورت می‌توان گفت لایه‌های خاک رس به‌طور کاملاً تصادفی در ماتریس پلیمر پخش شده است. همچنین آرایش



شکل ۱- الگوی XRD مربوط به نانو خاک رس cloisite 15a



شکل ۲- الگوی XRD (a) نمونه با ۲ درصد وزنی از خاک رس (b) نمونه با ۳ درصد وزنی از خاک رس (c) نمونه با ۵ درصد خاک

رس

خواص کششی

از ۲۵ تا ۷۰°C نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که تغییرات درصد وزن باقیمانده ترموپلاستیک الاستومر TPE پایه و نانوکامپوزیت خاک رس تغییرات معنی داری را ارائه می‌دهد. درصد وزن باقیمانده TPE پایه در تمام محدوده دمایی پایین‌تر از نانوکامپوزیت‌های پر شده با خاک رس می‌باشد. جدول (۳) درصد وزن باقیمانده نانوکامپوزیت‌ها را بر حسب تغییرات دما نشان می‌دهد. کاهش ۵ درصدی وزن برای TPE پایه در دمای ۳۷۷°C می‌باشد. در ۲ درصد وزنی این کاهش در ۴۰۰°C و در ۳ و ۵ درصد وزنی به ترتیب برابر ۳۹۵ و ۴۰۳°C می‌باشد. این کاهش دما احتمالاً در نتیجه تجمع خاک رس در نمونه ۳ درصد وزنی و ایجاد محیط‌های بیش‌تر در معرض تجمع ماتریس پلیمر می‌باشد.

در نتیجه تبخیر بیش‌تر رطوبت، TPE پایه کاهش وزن بیش‌تری را نسبت به نانوکامپوزیت‌های حاوی خاک رس نشان می‌دهد. به عبارت دیگر، هر چه میزان خاک رس بیش‌تر شود، درصد کاهش وزن در نتیجه وجود رطوبت کم‌تر می‌شود. این اثر ممکن است در نتیجه مقدار بیش‌تر رطوبت در محتویات مواد لاستیک باشد. علاوه بر این، نانو خاک رس در طبیعت به‌صورت آبدوست می‌باشد و از این رو به عنوان مانعی در برابر رطوبت در نانو کامپوزیت‌ها عمل می‌کند. در ادامه جدول (۳) درصد وزنی نانو کامپوزیت باقی مانده در دماهای مختلف را نشان می‌دهد. مشاهده می‌گردد که تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد وزن کاهش حدود ۵ درصد است و در محدوده بین ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد این کاهش خیلی شدیدتر می‌شود. همچنین این جدول نشان می‌دهد که در هر دمای مشخصی درصد وزن باقیمانده در ماتریس پایه نسبت به نانو خاک رس پر شده در ترکیب NBR-PP بالاتر است. از ۴۰۰ تا ۴۵۰ درجه مقدار وزن باقیمانده در ۲ و ۵ درصد وزنی خاک رس در میان سایر نانو کامپوزیت‌ها بهتر است. از ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به بالا این ویژگی در ۵ درصد وزنی مشاهده شده است. در نهایت در مورد آنالیز TGA می‌توان گفت بهترین عملکرد در این بخش مربوط به ۵ و ۲ درصد وزنی می‌باشد.

جدول (۱) اثر افزودن نانو خاک رس روی خاصیت کششی نانوکامپوزیت‌های تولیدی را نشان می‌دهد. استحکام کشش برای TPV پایه برابر $3/16 \text{ MPa}$ می‌باشد. با افزودن نانو رس در ۲ و ۳ درصد وزنی ملاحظه می‌گردد که استحکام کشش کم‌تر شده است و به ترتیب برابر $1/88$ و $1/95 \text{ MPa}$ شده است؛ اما در ۵ درصد وزنی مشاهده می‌گردد که مقدار استحکام کشش افزایش یافته و حدود $2/7 \text{ MPa}$ می‌باشد. این افزایش استحکام کشش در ۵ درصد وزنی نشان از توزیع مناسب نانو خاک رس در ماتریس پلیمر می‌باشد. به طور کلی از آنجا که نانوذرات خاک رس چسبندگی ضعیفی با زمینه NBR/PP دارند لذا در زمان اعمال بار، به راحتی از زمینه جدا می‌شوند. همچنین در مقادیر بالای نانوذرات خاک رس، پدیده توده شدن رخ می‌دهد که این دو، عوامل اصلی در پایین آوردن خواص مکانیکی ماده می‌باشند. همچنین کاهش استحکام کشش نمونه‌های نانوکامپوزیت بعد از افزودن نانو خاک رس نشان از تردتر شدن نمونه‌ها دارد. کرنش پارگی^۵ نیز برای این نمونه‌ها در جدول (۱) ارائه شده است، به این صورت که با افزایش نانو خاک رس نمونه‌ها تردتر شده‌اند؛ اما این مقدار به دلیل توزیع مناسب در ۵٪ باز هم این مطلب را که توزیع مناسبی در آن صورت گرفته اثبات می‌کند.

سختی سنجی

جدول ۲ سختی انواع نانوکامپوزیت‌های تولیدی را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، میانگین سختی برای نانوکامپوزیت پایه برابر Shore A ۸۵/۳ می‌باشد. این مقدار برای ۲، ۳ و ۵ درصد وزنی به ترتیب برابر ۸۹/۷، ۹۱/۵ و Shore A ۹۲/۷ می‌باشد. افزایش سختی نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد که مقاومت در برابر فرورونده زمانی که نانو خاک رس‌ها در ماتریس ترکیب NBR-PP اضافه شده است، بیش‌تر شده است که خود نشان دهنده از افزایش تردی نمونه‌ها نیز می‌باشد.

آزمون TGA

شکل (۳) منحنی‌های TGA نانوکامپوزیت‌های مختلف را

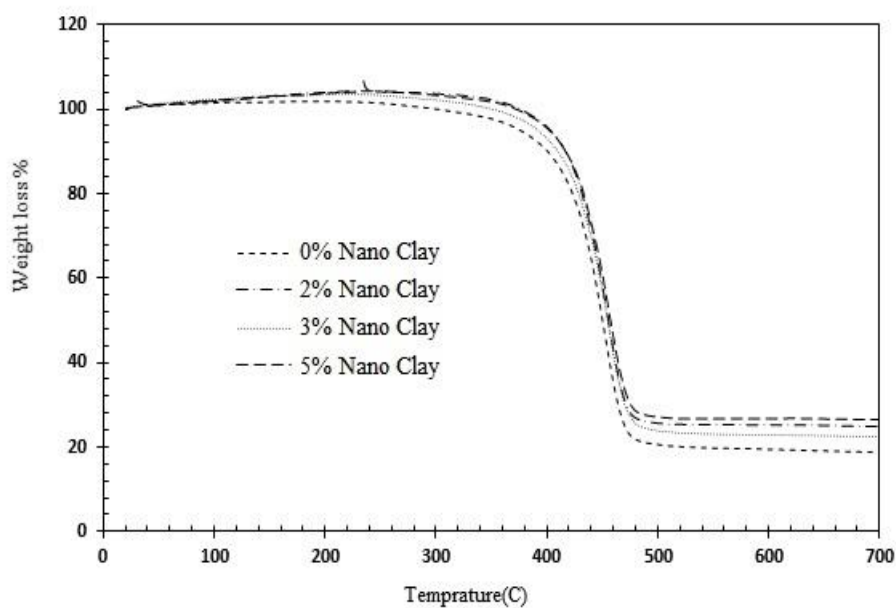
⁵ - Elongation at break

جدول ۱- خواص کششی سری های نانوکامپوزیت NBR-PP/clay

خاک رس، %	استحکام کشش Mpa	کرنش پارگی %
۰	۳/۱۶	۲۳/۵
۲	۱/۸۸	۱۰/۱
۳	۱/۹۵	۱۸
۵	۲/۷	۲۲

جدول ۲- سختی انواع سری های نانوکامپوزیت NBR-PP/clay

خاک رس، %	سختی ۱	سختی ۲	سختی ۳	میانگین سختی Shore A
۰	۸۶	۸۶/۹	۸۳/۲	۸۵/۳
۲	۸۹	۹۱	۸۹/۳	۸۹/۷
۳	۹۳/۳	۹۱	۹۰/۳	۹۱/۵
۵	۹۳/۱	۹۰/۹	۹۲/۲	۹۲/۷



شکل ۳- منحنی های TGA سری های نانوکامپوزیت NBR-PP/Clay

جدول ۳- درصد وزن باقیمانده برای سری‌های نانوکامپوزیت NBR-PP/Clay

درصد وزنی باقیمانده در ...						دمای کاهش ۵	NBR/PP %clay
۶۵۰°C	۶۰۰°C	۵۵۰°C	۵۰۰°C	۴۵۰°C	۴۰۰°C	درصدی وزن (C)	
۱۹/۰	۱۹/۴	۱۹/۷	۲۰/۵	۵۲/۵	۹۰/۶	۳۷۷	۰
۲۵/۱	۲۵/۰	۲۵/۲	۲۵/۶	۵۸/۳	۹۵/۰	۴۰۰	۲
۲۲/۸	۲۳/۰	۲۳/۲	۲۴/۰	۵۷/۹	۹۳/۴	۳۹۵	۳
۲۶/۶	۲۶/۶	۲۶/۷	۲۷/۰	۵۸/۱	۹۵/۰	۴۰۳	۵

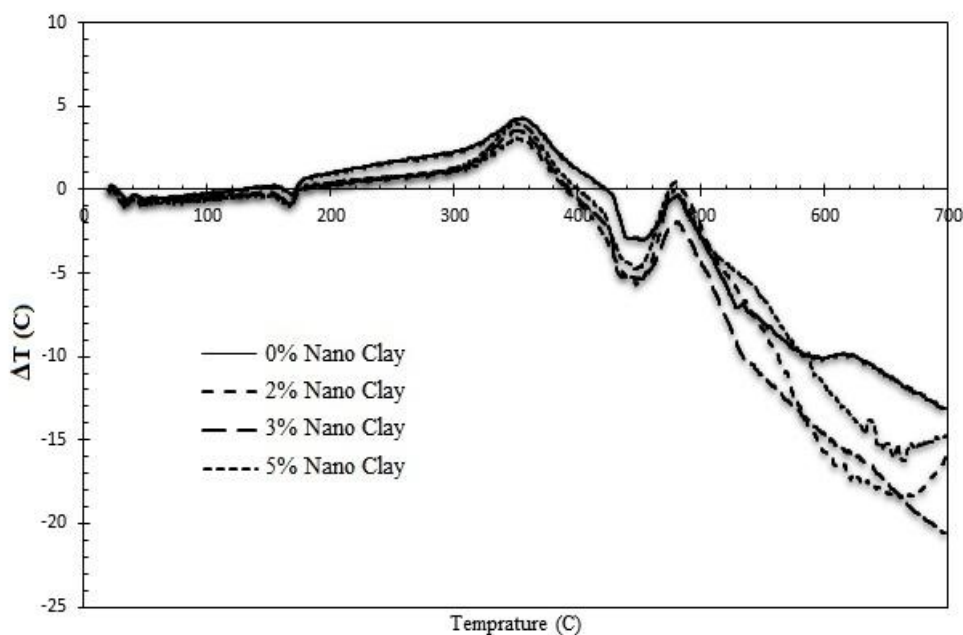
آزمون DTA

رفتار کریستالیزاسیون ترکیب با استفاده از مقدار تغییرات آنتالپی مورد بررسی قرار گرفت. به این صورت که مقدار ΔH با توجه به بررسی منابع مختلف [۳۲, ۳۳] برابر سطح زیر منحنی در قسمت کریستالیزاسیون می‌باشد و مقدار ΔH ذوب پلی پروپیلن برابر 149 J/gr می‌باشد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ΔH ترکیب با افزایش خاک رس تغییر می‌کند. بررسی اثر افزودن لاستیک NBR بر ترموپلاستیک PP در مقالات پیشین [۲۴] نشان داد که افزودن ذرات لاستیک در پلاستیک PP موجب کاهش مقدار ΔH و به تبع آن کاهش مقدار کریستالیزاسیون ترکیب می‌شود. در این مقاله کریستالیزاسیون ترکیب NBR-PP به نسبت ۷۰ درصد NBR با ۳۰ درصد PP در درصدهای مختلف خاک رس نیز با استفاده از مقدار ΔH مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در جدول ۴ نیز گزارش شده است، افزودن خاک رس در ترکیب موجب کاهش مقدار ΔH نسبت به نمونه بدون خاک رس شد؛ اما مقدار آن با افزایش درصد خاک رس به ۵ درصد وزنی به دلیل توزیع مناسب خاک رس افزایش یافته است.

در این مقاله با استفاده از آنالیز DTA میزان کریستالیزاسیون نمونه‌ها، دمای ذوب و تجزیه هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. محاسبه دمای شیشه‌ای شدن برای این نمونه‌ها میسر نبود، چرا که طبق گزارش در مقالات پیشین [۱۲] دمای شیشه‌ای شدن برای این نمونه‌ها زیر صفر است؛ اما آنالیز مربوطه در این آزمون از حدود 20°C انجام شده است. نتایج آنالیز DTA برای تمام نمونه‌ها در شکل (۴) گزارش شده است. همچنین نتایج به‌دست آمده از نمودارها به طور خلاصه در جدول (۴) ارائه شده است. با توجه به این نتایج برای هر یک از نمونه‌ها دمای ذوب، دمای کریستالیزاسیون و تغییرات آنتالپی محاسبه شده است. پیک‌های موجود در محدوده 350°C مربوط به کریستالیزاسیون ترکیب ترموپلاستیک الاستومر NBR/PP و پیک‌های موجود در محدوده 450°C بیانگر فرآیند ذوب نمونه‌ها می‌باشد.

جدول ۴- مشخصات ذوب و کریستالیزه ترکیب NBR-PP با درصدهای مختلف خاک رس

درصد خاک رس	دمای ذوب	آنتالپی ذوب	دمای کریستالیزاسیون	آنتالپی کریستالیزاسیون
%	(°C)	(J/gr)	(°C)	(J/gr)
۰	۴۵۱/۲	-۴/۱۳	۳۵۱/۳	۱۱/۳۵
۲	۴۴۱/۸	-۸/۶۷	۳۵۰/۵	۶/۱۵
۳	۴۴۸/۲	-۸/۲۱	۳۴۹/۹	۶/۸۷
۵	۴۵۰/۷	-۷/۵۵	۳۵۴/۲	۹/۲۱



شکل ۴- نمودار DTA مربوط به ترکیب های NBR-PP با درصد های مختلف خاک رس

نتیجه گیری

در ۵ درصد وزنی نسبت به ۲ و ۳ درصد وزنی بیش تر شده است. افزایش استحکام کشش در ۵ درصد وزنی، نشان از توزیع مناسب نانو خاک رس در ماتریس پلیمر می باشد.

۵. کرنش پارگی نیز، با افزایش خاک رس تا ۳ درصد کاهش می یابد؛ اما در ۵ درصد وزنی نسبت به ۲ و ۳ درصد وزنی این مقدار بیش تر است که مربوط به همان ساختار ورقه ای شدن آن می باشد.

۶. سختی نمونه ها با افزایش نانو خاک رس افزایش می یابد و بیش ترین مقدار آن در ۵ درصد وزنی اتفاق افتاد.

۷. نتایج آنالیز TGA نیز پایداری حرارتی نانو کامپوزیت های حاوی خاک رس را در مقابل لاستیک پایه نشان می دهد.

۸. افزایش نانو خاک رس باعث کم تر شدن درصد کاهش وزن نانو کامپوزیت می گردد. به عبارت دیگر، هر چه میزان خاک رس بیش تر شود، درصد کاهش وزن در نتیجه وجود رطوبت کم تر می شود. علاوه بر این، نانو خاک رس در طبیعت به صورت آبدوست می باشد و از این رو به عنوان مانعی در برابر رطوبت در نانو کامپوزیت ها عمل می کند.

۱. استفاده از نانو خاک رس اصلاح شده Cloisite®15a، به جهت سازگاری مناسب با مواد پلیمری موجب بهبود خواص مکانیکی و حرارتی ترکیب NBR-PP می گردد.

۲. روش اختلاط نمونه ها و زمان افزودن مواد، تاثیر بسیار زیادی در ساختار و خواص مکانیکی نمونه ها خواهد داشت. بهتر است هنگام تولید نمونه ها، ابتدا ترکیب ترموپلاستیک الاستومر NBR-PP تهیه شود و در مرحله آخر اقدام به افزودن نانو خاک رس به این ترکیب پلیمری گردد.

۳. ساختار نمونه ها با توجه به آزمون پراش اشعه ایکس (XRD) در ۲ و ۳ درصد وزنی به صورت ساختار بین لایه ای می باشد و در ۵ درصد وزنی این ساختار به صورت ساختار ورقه ای شده می باشد.

۴. استحکام کششی نمونه ها در ۲ و ۳ و ۵ درصد وزنی نسبت به ترکیب NBR-PP پایه کاهش یافت. این کاهش استحکام کشش نمونه های نانو کامپوزیت بعد از افزودن نانو خاک رس، نشان از ترد تر شدن نمونه ها دارد؛ اما مقدار آن

References:

- 1- Coran, A.Y., R.P. Patel, and D. Williams, Rubber-thermoplastic compositions. Part V. Selecting polymers for thermoplastic vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 1982. **55**(1): p. 116-136.
- 2- Margolis, J., In *Handbook of plastics, elastomers and composites*. 2004, McGraw-Hill, New York.
- 3- Xu, X., et al., Preparation of fully cross-linked CNBR/PP-g-GMA and CNBR/PP/PP-g-GMA thermoplastic elastomers and their morphology, structure and properties. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2004. **42**(6): p. 1042-1052.
- 4- Coran, A.Y. and R. Patel, Rubber-thermoplastic compositions. Part I. EPDM-polypropylene thermoplastic vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 1980. **53**(1): p. 141-150.
- 5- Móczó, J. and B. Pukánszky, Polymer micro and nanocomposites: structure, interactions, properties. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2008. **14**(5): p. 535-563.
- 6- Ge, X., et al., Effects of silane coupling agents on the properties of bentonite/nitrile butadiene rubber nanocomposites synthesized by a novel green method. *Applied Clay Science*, 2015. **118**: p. 265-275.
- 7- Basuli, U., T. Chaki, and K. Naskar, Influence of Engage® copolymer type on the properties of Engage®/silicone rubber-based thermoplastic dynamic vulcanizates. *Express Polymer Letters*, 2008. **2**(12): p. 846-854.
- 8- Naskar, K. and J.W. Noordermeer, Dynamically vulcanized PP/EPDM blends: Effects of different types of peroxides on the properties. *Rubber chemistry and technology*, 2003. **76**(4): p. 1001-1018.
- 9- George, S., et al., Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: morphology, mechanical properties and compatibilization. *Polymer*, 1995. **36**(23): p. 4405-4416.
- 10- Ahmed, K., Eco-thermoplastic Elastomer Blends Developed by Compatibilizing Chlorinated Polyethylene into Industrial-Waste Filled Polypropylene Acrylonitrile Butadiene Rubber System. *Arabian journal for science and engineering*, 2015. **40**(10): p. 2929-2936.
- 11- Jose, J., A. Nag, and G. Nando, Processing and characterization of recycled polypropylene and acrylonitrile butadiene rubber blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 2010. **18**(3): p. 155-166.
- 12- Katbab, A., M. Anaraki, and H. Nazokdast, Polypropylene/NBR thermoplastic elastomers: mechanics, rheology, crystallinity. *Iran. J. Polym. Sci. Technol.(Engl. Ed.)*, 1993. **2**(1): p. 12-18.
- 13- Sadhu, S. and A.K. Bhowmick, Effect of chain length of amine and nature and loading of clay on styrene-butadiene rubber-clay nanocomposites. *Rubber chemistry and technology*, 2003. **76**(4): p. 860-875.
- 14- Wu, Y.-P., et al., Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology*, 2005. **65**(7): p. 1195-1202.
- 15- Mamoor, G., et al., Effect of Recycled Polypropylene on the Mechanical and Rheological Properties of Polypropylene-NBR Thermoplastic Vulcanisates. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 2012. **28**(4): p. 189.
- 16- Mousa, A., N. Halim, and A. Al-Robaidi, Rheological and mechanical properties of clay-thermoplastic elastomers

- derived from PVC and NBR. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2006. **45**(4): p. 513-518.
- 17- Thomas, S. and R. Stephen, *Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications*. 2010: John Wiley & Sons.
- 18- Sapkota, J., *Influence of Clay Modification on Curing Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites*. 2011.
- 19- Bensadoun, F., et al., A comparative study of dispersion techniques for nanocomposite made with nanoclays and an unsaturated polyester resin. *Journal of Nanomaterials*, 2011. **2011**: p. 6.
- 20- Soares, B., et al., Mechanical and morphological properties of polypropylene/nitrile butadiene rubber compatibilized vulcanizates. *KAUTSCHUK UND GUMMI KUNSTSTOFFE*, 2006. **59**(3): p. 110.
- 21- Refat, E.-S., A. Kobayashi, and M. Al-Shamrani, *High Functional Alumino-Silicate/Polymer Nanocomposite*. 2011.
- 22- Mohan, T.P. and K. Kanny, *Effects of Synthetic and Processing Methods on Dispersion Characteristics of Nanoclay in Polypropylene Polymer Matrix Composites*. *Materials Sciences and Applications*, 2011. **2**(07): p. 785.
- 23- Tian, M., et al., Dramatic influence of compatibility on crystallization behavior and morphology of polypropylene in NBR/PP thermoplastic vulcanizates. *Journal of Polymer Research*, 2012. **19**(1): p. 9745.
- 24- George, S., K. Varughese, and S. Thomas, Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends. *Polymer*, 2000. **41**(14): p. 5485-5503.
- 25- Balachandran, M. and S. Bhagawan, *Mechanical, thermal and transport properties of nitrile rubber (NBR)—nanoclay composites*. *Journal of Polymer Research*, 2012. **19**(2): p. 9809.
- 26- Mahallati, P., A. Arefazar, and G. Naderi, Thermal and morphological properties of thermoplastic elastomer nanocomposites based on PA6/NBR. *Iranian Journal of Chemical Engineering*, 2011. **8**(1): p. 57.
- ۲۷- فرح بخش، ایمان، همکاران، بررسی تاثیر پارامتر مدت زمان آسیاکاری و قطر گلوله بر تشکیل محلول جامد و پوشش مکانیکی سطح در حضور پودر مسی و گلوله نیکلی. فصلنامه علمی - پژوهشی مواد نوین، ۲۰۱۷. ۷ (۳) ص: ۶۷-۸۴.
- 28- Ahmadi, S.J., et al., Mechanical properties of NBR/clay nanocomposites by using a novel testing system. *Composites Science and Technology*, 2009. **69**(15): p. 2566-2572.
- 29- Ray, S.S. and M. Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*. *Progress in polymer science*, 2003. **28**(11): p. 1539-1641.
- 30- Jahromi, A.E., et al., Morphology and mechanical properties of polyamide/clay nanocomposites toughened with NBR/NBR-g-GMA: A comparative study. *Composites Part B: Engineering*, 2016. **90**: p. 478-484.
- 31- Krishnamoorti, R., R.A. Vaia, and E.P. Giannelis, Structure and dynamics of polymer-layered silicate nanocomposites. *Chemistry of Materials*, 1996. **8**(8): p. 1728-1734.
- 32- Gabbott, P., *Principles and applications of thermal analysis*. 2008: John Wiley & Sons.
- 33- Robinson, J.W., E.S. Frame, and G.M. Frame II, *Undergraduate instrumental analysis*. 2014: CRC Press.