



## بررسی تغییرات خواص مکانیکی و حرارتی چسب‌های حساس به فشار بر پایه لاستیک بیوتیل با استفاده از نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با مرکاپتوسیلان

سید ادريس حسینی<sup>۱</sup>، مهران رستمی<sup>۲\*</sup>، رضا امینی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، ایران، صندوق پستی: ۱۶۶۸۸۱-۴۸۱۱.

۲- استادیار، گروه پژوهشی نانوفناوری رنگ، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۶۸۸۱-۴۸۱۱.

۳- استادیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، ایران، صندوق پستی: ۱۶۶۸۸۱-۴۸۱۱.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۸/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۳/۲۰

### چکیده

خواص محافظتی نوار چسب‌های سرد ضد خوردگی وابسته به خواص فیزیکی و مکانیکی چسب لاستیکی مورد استفاده در تولید این محصول می‌باشد. این چسب‌ها بر پایه لاستیک بیوتیل می‌باشند. یکی از اجزاء تعیین‌کننده در محصولات لاستیکی نوع پرکننده معدنی مورد استفاده می‌باشد. در این پژوهش اصلاح سطحی نانو ذرات سیلیکا OX50 توسط تری مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان به روش سل-ژل انجام شده و نتایج اصلاح سطحی توسط آزمون‌های TGA و FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه تری مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان دارای گروه عاملی SH- می‌باشد، با پیوندهای غیراشباع لاستیک بیوتیل واکنش داده و سبب پخت لاستیک می‌گردد. برای مطالعه تاثیر نانوذرات اصلاح سطحی شده بر چسب حساس به فشار ضد خوردگی از آزمون‌های نقطه نرمی، چسبندگی و تنش برشی استفاده شد. نتایج، بهبود خواص مکانیکی و حرارتی را نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: چسب حساس به فشار، اصلاح سطحی، پیوند دهنده سیلان، لاستیک بیوتیل، نانو ذرات.

## Evaluation of Hybrid Organosilane Surface-Treated Nanoparticles on Physical and Mechanical Performance of IIR Based Pressure-Sensitive Adhesives

E. Hoseini<sup>1</sup>, M. Rostami<sup>\*1</sup>, R. Amiri<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Nano Materials and Nano Coatings, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 166881-4811 Tehran, Iran.

<sup>2</sup> Department of Surface Coating and Corrosion, Institute for Color Science and Technology, P.O. Box 166881-4811 Tehran, Iran.

Received: 15-05-2016

Accepted: 12-11-2016

Available online: 10-06-2017

### Abstract

The aim of this Research is assessment of surface treatment effect with mercapto silane on nano silica (OX50) on mechanical and heat properties of pressure sensitive adhesive. In this study, at first, the surface of nano silica were treated by mercapto silane through sol-gel method. To studying silanization and functional group of nano particles, using TGA, FTIR analysis. Also, to investigating of chemical and physical interaction of treated and untreated particles with polymeric matrix, softening point, adhesion and lab shear tests were performed. Results revealed that the mechanical and thermal properties of pressure sensitive increased with silica treated. J. Color Sci. Tech. 11(2017), 35-44©. Institute for Color Science and Technology.

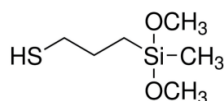
**Keywords:** Pressure sensitive adhesive, Surface treatment, Silane coupling agents, Butyl rubber, Nanoparticle.

کشش، بهبود در خواص حرارتی، چسبندگی، فیزیکی و مکانیکی مشاهده شد. نتیجه این پژوهش فرموله کردن نوار چسبی با توانایی ارائه خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب تر و کارایی در دمای سرویس بالاتر می باشد.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

چسب حساس به فشار بر پایه لاستیک بیوتیل از شرکت نیا شیمی، نانو سیلیکا OX 50 (قطر ۴۰ نانومتر و مساحت سطح مخصوص ۵۰ متر بر گرم) از شرکت Evonik آلمان و مرکاپتوسیلان 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (تصویر ۱) از شرکت مرک آلمان تهیه شد.



تصویر ۱: مرکاپتوسیلان (MPTMS).

### ۲-۲- دستگاهها

در مرحله اصلاح سطحی نانوذرات از همونزایزر rpm ۱۹۰۰۰ (IKA) و دستگاه خشک کن پاششی استفاده شد. در مرحله فرآوری چسب از دستگاه های بنبوری و زد میکسر و غلتک های داغ موازی استفاده شد. دستگاه های مورد استفاده و روش کار هر آزمون در ادامه آمده است.

### ۲-۲-۱- آزمون گرما وزن سنجی TGA

آزمون های گرما وزن سنجی TGA توسط دستگاه PYRIS DIAMOND از ذرات نانو سیلیکای اصلاح شده با مرکاپتوسیلان از دمای محیط تا ۵۰۰ درجه سانتی گراد با سرعت ۱۰ درجه سانتی گراد بر دقیقه در جو نیتروژن انجام گرفت. درصد آمایش سطحی با توجه به مقدار کاهش وزن (تخریب مواد آلی) از رابطه ۱ محاسبه می شود.

$$R_g = \left( \frac{W_1}{W'_1} - \frac{W_0}{W'_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

(رابطه ۲)

$W'_0$  وزن اولیه سیلیکای اصلاح نشده،  $W_0$  وزن سیلیکای اصلاح شده در دمای ۵۰۰ درجه سانتی گراد،  $W'_1$  وزن اولیه نمونه،  $W_1$  وزن نمونه در ۵۰۰ درجه سانتی گراد و  $R^1_g$  درصد آمایش سطحی می باشد.

## ۱- مقدمه

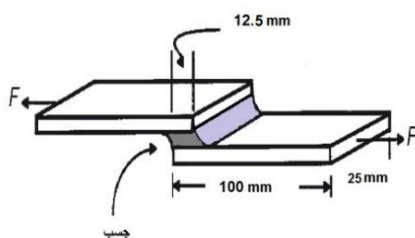
چسب های حساس به فشار مواد شبه جامدی هستند که خواص ویسکوالاستیک دارند و در یک تماس کوتاه با سطح صلب، به آن می چسبند [۶-۱]. برای به دست آوردن بیشترین سطح تماس و ایجاد بالاترین چسبندگی با سطح، دارای خاصیت جریان پذیری محدودی می باشند. خاصیت الاستیسیته این چسب ها نقش بسزایی در ذخیره شدن انرژی در آنها برای کمک به ایجاد چسبندگی با سطح دارد. نحوه متعادل کردن خواص این دسته از چسب ها رفتار نهایی آنها را تعیین می کند [۷]. نوار چسب های حساس به فشار ضد خوردگی بر پایه لاستیک بوتیل جهت عایق کاری خطوط لوله ای مدفون نفت و گاز استفاده می شوند [۸-۱۰]. لاستیک بیوتیل کوپلیمری است تشکیل شده از ایزوبوتیلن و ۰.۵ تا ۳ درصد مولی ایزوپرن که وزن مولکولی تا ۴۰۰۰۰۰-۳۰۰۰۰۰ g/mol می تواند داشته باشد. وزن مولکولی تأثیر بسزایی در خواص نهایی چسب دارد، چسب های بر پایه لاستیک بیوتیل شامل تمام وزن مولکولی ها می باشند یا به عبارت دیگر دارای توزیع وزن مولکولی پهنی هستند [۷، ۱۱، ۱۲]. از ویژگی های چسب های بر پایه لاستیک بیوتیل می توان مقاومت بالا به آب و بخار آب، مقاومت بالا به نفوذ هوا و گازها، چسبندگی اولیه بالا، مقاومت شیمیایی عالی، توانایی اعمال در طیف گسترده ای از زیرآیندها، انعطاف پذیری بالا، مقاومت عالی در برابر ضربه، طول عمر بالا و تنوع محصولات به دست آمده از آن را نام برد [۹، ۱۳]. خواص مکانیکی و حرارتی چسب بر کارایی نهایی آن تأثیرگذار است [۷] و از طرفی پخت لاستیک بیوتیل استفاده شده باعث بهبود خواص مکانیکی و حرارتی آن می گردد [۱۳-۱۸]. در صنعت خطوط انتقال لوله ای نفت و گاز، پوشش های با خواص مکانیکی بهینه و پایدار همواره عاملی برای عمر بیشتر لوله و جلوگیری از خوردگی می باشند [۱۹]. استفاده از پرکننده های معدنی بصورت پودر جهت تقویت مکانیکی چسب ها، لاستیک ها و کامپوزیت ها از ابتدای به وجود آمدن مواد ذکر شده همواره مورد توجه بوده است [۲۰، ۲۱]. اصلاح سطحی این پودرها و نتایج ملموس بدست آمده در دو دهه اخیر توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۲۲-۳۳]. مرکاپتوسیلان به راحتی پیوندهای دوگانه غیراشباع الاستومر را باز کرده و پیوند کووالانسی تشکیل می دهد [۳۴]. از طرفی اصلاح سطحی سیلیکا با مرکاپتوسیلان و پایین آوردن انرژی سطحی آن باعث بهبود پراکنده سازی ذره در لاستیک و تقویت نیروهای لاندن بین ذره سیلیکا و لاستیک و در نهایت تقویت فیزیکی، مکانیکی محصول لاستیکی می گردد [۳۵].

در این پژوهش ابتدا به روش محلول نانوذرات سیلیکا آمایش سطحی شده و با آزمون های TGA، FT-IR کمی شدند. سپس از ذرات آمایش شده در فرمولاسیون چسب حساس به فشار لاستیک بیوتیل استفاده شد و با آزمون های نقطه نرمی، چسبندگی، تنش برشی و

1- Grafting Ratio

### ۲-۲-۵- آزمون تنش برشی<sup>۴</sup>

این آزمون برای کمی کردن میزان مقاومت چسب در برابر خزش در هنگام قرار گرفتن در معرض تنش‌های خاک انجام می‌گیرد. استاندارد منطبق با این آزمون BS EN 1465:2009 می‌باشد. طبق این استاندارد چسب با ضخامت مشخص (۱ میلی‌متر) بین دو صفحه فولادی مطابق تصویر ۳، با رعایت عملیات زیرسازی (سند بلاست و پرایمر زنی) اعمال گردید و توسط دستگاه کشش سنتام STM5 با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه در دمای  $23 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد، میزان بیشینه تنش برشی محاسبه گردید.



تصویر ۳: آزمون تنش برشی چسب بر گرفته از استاندارد BS EN 1465 [۳۸].

### ۲-۲-۶- آزمون کشش چسب

با توجه به اینکه چسب‌های الاستومری به غیر از موارد خاص، توانایی تحمل فشار ناشی از فک دستگاه کشش را ندارند، با روش‌های معمول آزمون کشش نمی‌توان این مواد را مورد بررسی قرار داد. طبق استاندارد ASTM D897، چسب با ضخامت مشخص بین دو صفحه فلزی با سطح مقطع مشخص مطابق تصویر ۴ قرار گرفته و توسط دستگاه کشش طوری به آن نیرو وارد می‌شود که به تمام نقاط نیروی برابری اعمال شود. سرعت فاصله گرفتن فک‌ها طبق استاندارد ۵۰ میلی‌متر بر دقیقه و دمای محیط  $23 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد می‌باشد. در این تحقیق ضخامت چسب ۴ میلی‌متر در نظر گرفته شد و سطح فک‌ها قبل از قرار گرفتن نمونه مورد آماده‌سازی و پرایمر زنی قرار گرفت. خروجی‌های این آزمون میزان نیرو در نقطه تسلیم یا همان نقطه شکست و میزان ازدیاد طول نمونه می‌باشد.



تصویر ۴: فک آزمون کشش چسب طبق استاندارد ASTM D897. (چپ: فک طراحی شده توسط شرکت 3M و راست: فک طراحی شده در این پروژه).

4- Lap shear

### ۲-۲-۲- طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز FT-IR

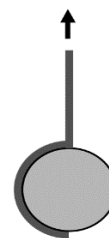
طیف‌سنجی تبدیل فوریه زیر قرمز FT-IR با دستگاه مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer برای تأیید اصلاح سطحی انجام شده بر روی سیلیکا انجام گرفت.

### ۲-۲-۳- آزمون نقطه نرمی<sup>۱</sup>

این آزمون توسط دستگاه مربوطه مطابق با استاندارد ASTM E28 انجام شد. نقطه نرمی آزمونی است برای محک‌زدن میزان کارایی محصول از نظر مکانیکی در دماهای بالاتر و تا حدودی ما را در اصلاح محصول نهایی کمک می‌کند [۳۶، ۷].

### ۲-۲-۴- آزمون چسبندگی<sup>۲</sup>

آزمون چسبندگی در مورد چسب‌های حساس به فشار، عبارت است از نیروی لازم برای کندن نوار چسب منعطف از سطحی با ماهیت مشخص، با زاویه، دما و سرعت مشخص، با توجه به استاندارد مرجع. در این آزمون با توجه به حالت کنده‌شدن چسب از سطح، میزان کمی چسبندگی و انسجام<sup>۳</sup> (پیوستگی) چسب مشخص می‌گردد. آزمایش طبق استاندارد EN12068 با زاویه ۹۰ درجه و سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه اجرا می‌شود (تصویر ۲). طبق این استاندارد سه عدد نوار چسب با عرض مشخص، از نمونه‌ها تهیه می‌شود و بر روی لوله ۴ اینچی سند بلاست شده و پرایمر خورده، اعمال می‌گردد. پس از طی ۱ هفته آزمون چسبندگی توسط دستگاه کشش سنتام STM5 در دو دمای  $23 \pm 2$  و  $60 \pm 2$  درجه سانتی‌گراد انجام شد. نحوه محاسبه عدد چسبندگی طبق استاندارد EN 12068 به این صورت است که در هر شکل چسبندگی ۵ نقطه بیشینه و ۵ نقطه کمینه یک در میان از ۶۰ درصد میانی شکل انتخاب می‌شود و با توجه به اینکه هر نمونه دارای ۳ آزمون چسبندگی می‌باشد، در نهایت میانگین ۳۰ عدد به دست آمده تقسیم بر عرض نوار بر حسب سانتی‌متر، عدد چسبندگی بر حسب نیوتن بر سانتی‌متر را به ما می‌دهد.



تصویر ۲: آزمون چسبندگی بر روی لوله با زاویه ۹۰° [۳۷].

- 1- Softening Point
- 2- Peel adhesion
- 3- Cohesion

## ۲-۳-۲- روش کار

۲-۳-۲-۱- روش اصلاح سطحی<sup>۱</sup>

مقدار مرکاپتوسیلان مورد نیاز برای پوشاندن سطح سیلیکا و ایجاد یک پوشش تک‌لایه از رابطه ۲ محاسبه گردید [۳۴].

$$X = \frac{S \times M}{A \times 6.02 \times 10^{23}} \quad (2)$$

X میزان مرکاپتوسیلان برحسب گرم، S مساحت سطح مخصوص ذره برحسب متر مربع بر گرم، M وزن مولکولی مرکاپتوسیلان (۱۹۶،۳۴) گرم بر مول، A مساحتی است که یک مولکول مرکاپتوسیلان بر روی سطح ذره اشغال می‌کند و برابر ۰،۱۳ نانومتر مربع می‌باشد. با توجه به چگالی مرکاپتوسیلان (۱،۰۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب) مقدار لازم برای آمایش سطحی ۳۰ گرم سیلیکا تقریباً برابر ۴ میلی‌لیتر (۳،۹۵ میلی‌لیتر) می‌باشد. اصلاح سطحی شامل دو مرحله آبکافت و چگالش می‌باشد. متغیرهای این نوع آمایش سطحی عبارتند از: غلظت سیلان، pH محیط، دما، زمان و نسبت مولی آب به سیلان. در این تحقیق مقدار غلظت، متغیر و سایر عوامل ثابت نگه داشته شد. واکنش در یک بالن یک لیتری ۴ دهانه تحت هموژنایزر ۱۹۰۰۰ rpm ساخت شرکت IKA انجام گرفت. مرحله اول در دمای ۷۸ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط تقطیر برگشتی در pH=۲-۲،۵ به مدت ۱ ساعت انجام شد. مرحله دوم در دمای ۷۸ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط تقطیر برگشتی در pH=۹-۱۰ به مدت ۳ ساعت انجام شد. مواد استفاده شده در هر نمونه در جدول ۱ آمده است. عامل h نسبت مولی آب به سیلان می‌باشد. h=۳ یعنی ۹ مول آب به ۱ مول سیلان. این نسبت در تمام نمونه‌ها رعایت شده است. در پایان پودر آمایش شده پس از سه مرتبه شستشو با اتانل، با

سانتریفیوژ ۴۵۰۰ rpm از محلول جدا گشت و به وسیله دستگاه خشک‌کن پاششی<sup>۲</sup> در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط خلا عاری از هر گونه حلال و سیلان واکنش نداده شد.

## ۲-۳-۲- روش آماده‌سازی نمونه

پودر نانو سیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده S4 در مرحله اختلاط دستگاه زد میکسر با غلظت‌های ۳، ۶ و ۹ phr<sup>۳</sup> به فرمولاسیون نهایی چسب حساس به فشار بر پایه لاستیک بیوتیل در دمای ۱۶۰ °C اضافه شد و به مدت نیم ساعت به آن زمان داده شد تا به صورت یکنواخت در چسب پراکنده شود. سپس چسب فرموله شده به ضخامت ۳۰۰ میکرومتر بر روی نوار پلی‌اتیلنی با ضخامت ۵۰۰ میکرومتر توسط دستگاه لمینیت با غلتک‌های داغ ۱۴۰°C اعمال گردید.

## ۲- نتایج و بحث

## ۲-۱-۳- بررسی نتایج اصلاح سطحی نانو ذرات سیلیکا

## ۲-۱-۳-۱- طیف‌سنجی زیر قرمز

در این آزمون جذب‌های صورت گرفته در مورد نمونه‌های سیلیکای اصلاح شده با غلظت‌های مختلف سیلان، سیلیکای خالص و سیلان خالص مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ جذب صورت گرفته برای مرکاپتوسیلان می‌باشد. همان گونه که مشاهده می‌گردد جذب در محدوده طول موج  $2565 \text{ cm}^{-1}$  به وضوح وجود گروه‌های SH- را در ماده نشان می‌دهد.

- 1- Surface Treatment
- 2- Spray Dryer
- 3- Parts per Hundred Rubber

جدول ۱: مواد به کار رفته در فرآیند آمایش سطحی نمونه‌ها.

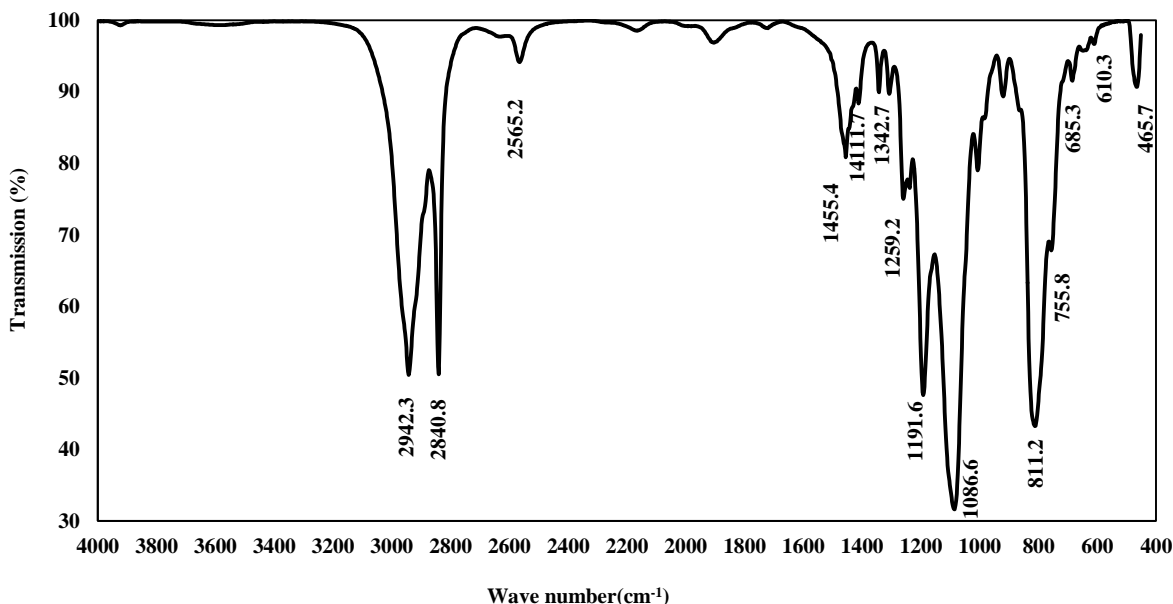
نمونه S8	نمونه S4	نمونه S2	
۸	۴	۲	مرکاپتوسیلان (میلی لیتر)
۳۰	۳۰	۳۰	سیلیکا (گرم)
۵۷۲~۵۷۲،۲	۵۷۹~۵۷۹،۳	۵۸۳~۵۸۲،۹	اتانل خالص (میلی لیتر)
۶،۲	۳،۱	۱،۵	آب مقطر (میلی لیتر)
دستیابی به pH=۲ در مرحله آبکافت	دستیابی به pH=۲ در مرحله آبکافت	دستیابی به pH=۲ در مرحله آبکافت	اسید کلریدریک
دستیابی به pH=۹ در مرحله چگالش	دستیابی به pH=۹ در مرحله چگالش	دستیابی به pH=۹ در مرحله چگالش	هیدروکسید سدیم ۵٪

### ۳-۱-۲- گرما وزن سنجی

همان گونه که در شکل ۳ مشاهده می‌شود، حدوداً در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد پیوندهای بین مرکاپتوسیلان (بخش آلی) و سطح سیلیکا شروع به تخریب کرده و کاهش وزن به مرور قابل مشاهده است. بیشترین کاهش وزن با توجه به پیک نمودار DTG در حدود دمای ۳۶۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است. اگر که مرکاپتوسیلان واکنش نداده به سطح سیلیکا داشتیم با توجه به اینکه دمای جوش این نوع سیلان ۸۵ درجه سانتی‌گراد می‌باشد مطمئناً در این دما کاهش وزن نمونه مشاهده می‌شود. بنابراین صحت انجام آمایش سطحی سیلیکا توسط مرکاپتوسیلان تایید می‌گردد. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳، بالاترین بازدهی مربوط به نمونه S4 می‌باشد که غلظت مرکاپتوسیلان متناسب با میزان سطح در دسترس با توجه به رابطه ۱ محاسبه گردید. در مورد نمونه S2 چنین می‌توان نتیجه گرفت که همواره مقداری از سیلان در محیط درگیر واکنش‌های جانبی می‌گردد و این قضیه با توجه به غلظت پایین مرکاپتوسیلان در این نمونه تأثیر خود را بر بازدهی نهایی بهتر نشان می‌دهد.

در شکل ۲ مشاهده می‌گردد عاملیت SH در جذب صورت گرفته در  $2564 \text{ cm}^{-1}$ ، وجود خود را بر سطح سیلیکای اصلاح سطحی شده نشان داده است. از روی طول پیک می‌توان نتیجه گرفت که با افزایش غلظت سیلان درصد اصلاح سطحی افزایش یافته است. این موضوع در شکل‌های TGA نیز مشهود است. همچنین، جذب صورت گرفته در  $2932$  نشان دهنده گروه  $\text{CH}_2$ -مربوط به پیونددهنده سیلانی می‌باشد.

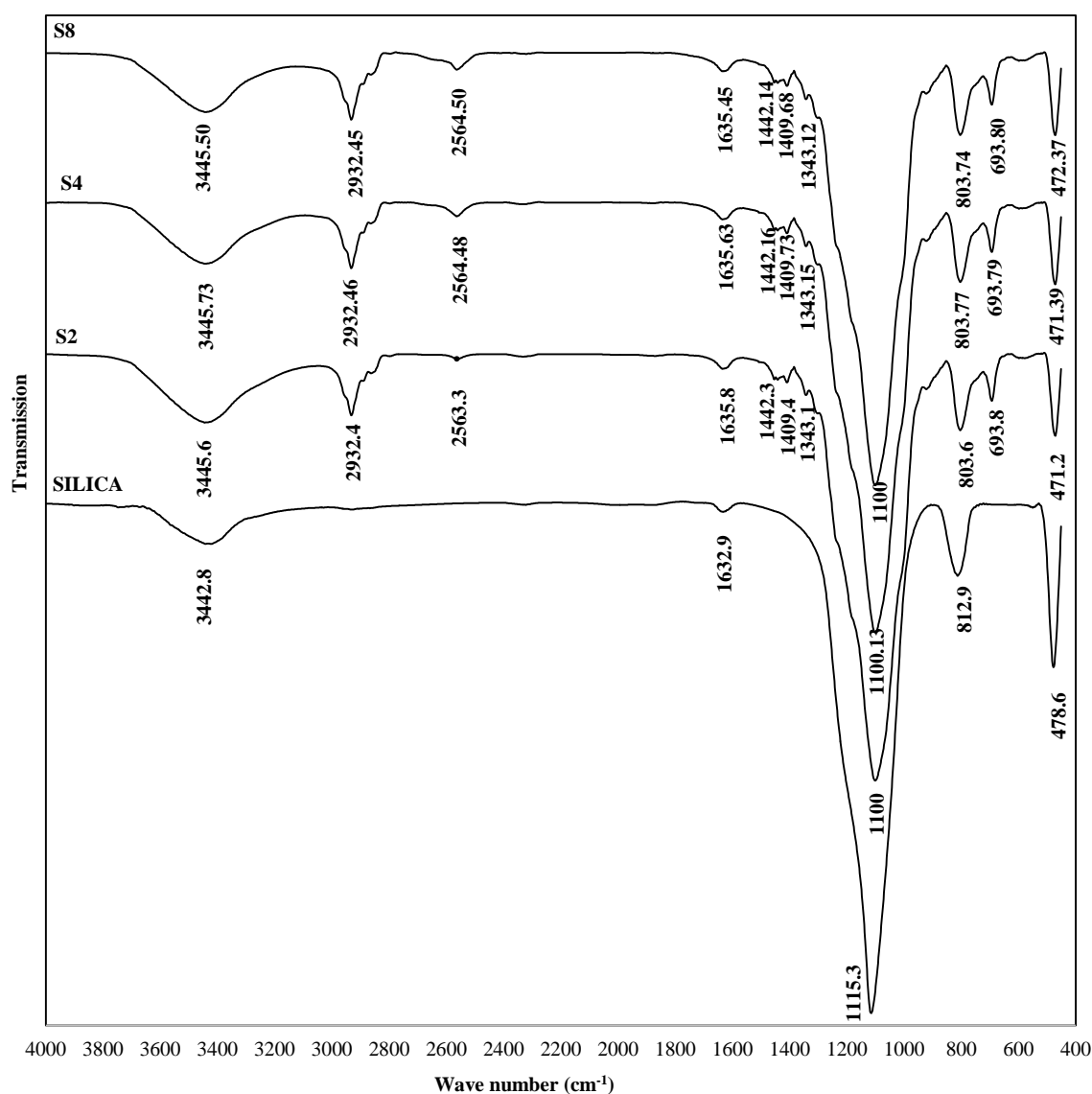
جذب مربوط به گروه هیدروکسیل Si-OH در محدوده  $3200-3750 \text{ cm}^{-1}$  با جذب صورت گرفته توسط رطوبت سیلیکا در  $3445 \text{ cm}^{-1}$  هم‌پوشانی دارند. با توجه به کاهش جذب در  $3445 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به OH- و افزایش جذب مربوط به Si-O-Si در  $803$  و  $471 \text{ cm}^{-1}$ ، به راحتی می‌توان نتیجه گرفت که آب جذب شده کاهش و گروه Si-O-Si افزایش یافته است و از آب‌دوست بودن سطح نانو ذره کاسته شده است.



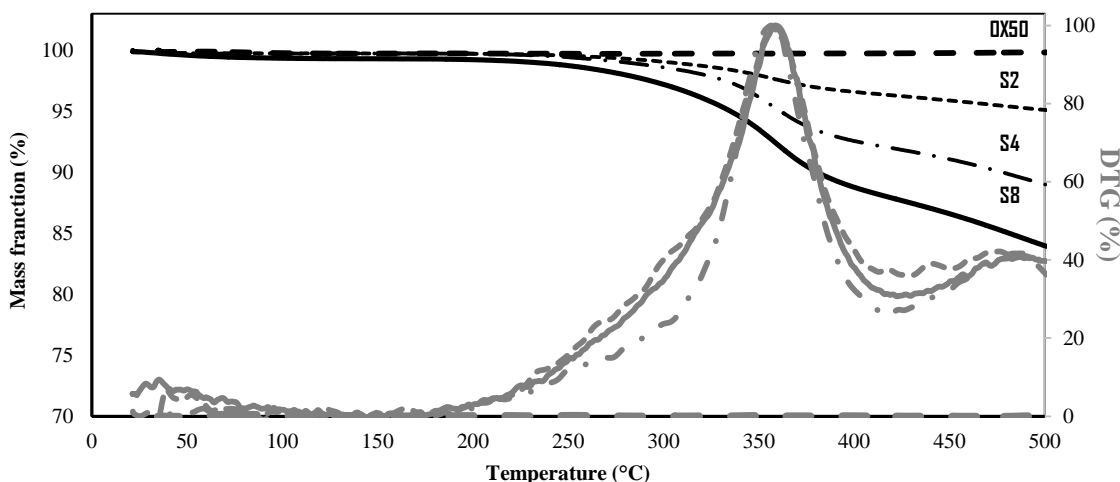
شکل ۱: آزمون FT-IR مربوط به مرکاپتوسیلان.

جدول ۲: جذب‌های مشاهده شده در آزمون FT-IR.

جذب ( $\text{cm}^{-1}$ )	پیوند اتمی مربوطه
۱۱۰۰ و ۸۰۳ و ۴۷۱	Si-O
۷۵۰ تا ۵۰۰	S-S , C-S
۱۳۴۳ و ۱۴۰۹	Si-C
۱۶۳۵ و ۱۴۴۲	C-O
۲۵۶۴	S-H
۲۹۳۲	C-H
۳۴۴۵	O-H



شکل ۲: آزمون FT-IR مربوط به سیلیکا و سیلیکای اصلاح شده توسط مرکاپتوسیلان (S2: سیلیکای اصلاح شده توسط ۲ میلی لیتر سیلان، S4: سیلیکای اصلاح شده توسط ۴ میلی لیتر سیلان و S8: سیلیکای اصلاح شده توسط ۸ میلی لیتر سیلان).



شکل ۳: TGA و DTG نمونه‌های S2، S4، S8.

جدول ۳: تحلیل داده‌های مربوط به آزمون TGA.

S8	S4	S2	OX50	
۱۶,۰۷	۱۱,۰۲	۴,۹	۰,۱۷	درصد کاهش وزن در ۵۰۰ °C
۲۰	۱۱,۰۹	۵,۸	--	R <sub>g</sub> درصد آمایش سطحی نظری
۱۵,۹	۱۰,۸۵	۴,۷۳	--	R <sub>g</sub> درصد آمایش سطحی تجربی
۷۹,۵۰	۹۷,۸۳	۸۱,۵۵	--	بازده (%)

دمای بالا سبب بالا رفتن میزان چسبندگی در دماهای بالاتر به دلیل افزایش پیوستگی (انسجام) بشود.

### ۳-۲-۲-۳ آزمون چسبندگی

نتایج نهایی آزمون چسبندگی در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد به صورت جدول ۵ می‌باشد. در مقایسه نمونه‌های آمایش سطحی شده و آمایش نشده با غلظت برابر تأثیر آمایش سطحی نانو ذره در بهبود خواص چسبندگی به روشنی قابل مشاهده است. پخت جزء لاستیکی باعث بالا رفتن انسجام چسب گشته است و از آنجایی که در جدایش این چسب از سطح، شکست از وسط چسب روی می‌دهد، تأثیر مستقیم بر چسبندگی دارد (جدول ۵).

در مقایسه نمونه‌هایی که از نانو ذرات سیلیکای آمایش سطحی نشده استفاده شده است مشاهده می‌گردد میزان چسبندگی نسبت به نمونه مرجع بهبود یافته است، اما در نمونه ۹٪ کاهش چسبندگی داریم. دلیل این قضیه رد شدن از غلظت بهینه نانو ذره می‌باشد که تجمع آنها (کلوخه شدن) و کامل نشدن فرآیند پراکنده‌سازی را در پی دارد. این عوامل باعث کاهش خواص مکانیکی محصول نهایی گشته است. همین تحلیل در مورد نمونه‌هایی که از غلظت‌های مختلف نانو سیلیکای آمایش سطحی شده استفاده شده است، صدق

در نمونه S8 با توجه به بالا بودن غلظت مرکاپتوسیلان میزان واکنش‌های جانبی مانند چگالش مولکول‌های سیلان با خودشان، بیشتر گشته و با توجه به سطح محدود در دسترس، بازدهی کاهش یافته است. اما میزان اصلاح سطحی به بالاترین درصد خود در این روش می‌رسد که می‌تواند ناشی از افزایش چگالش مولکول‌های سیلان با مولکول‌های پیوند خورده با سطح و ایجاد بیش از یک لایه مرکاپتوسیلان باشد [۲۳، ۲۶، ۲۹].

### ۳-۲-۲ بررسی نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی چسب حساس

#### به فشار

#### ۳-۲-۱-۱ آزمون نقطه نرمی

نتایج آزمون در جدول ۴ گزارش شده است. با توجه به اینکه سیلیکای آمایش شده با مرکاپتو سیلان حامل گروه -SH است و توانایی واکنش با پیوندهای غیراشباع فاز لاستیک بیوتیل را دارا می‌باشد، انتظار می‌رود که سبب بالا رفتن مدول ذخیره با ایجاد شبکه در لاستیک بکار رفته در فرمولاسیون چسب و بهبود خواص ویسکوالاستیک چسب شود. همانگونه که در نتایج اعلام شده است بیشترین میزان افزایش نقطه نرمی در نمونه‌های ۹M و ۶M٪ بدست آمده است. انتظار می‌رود بهبود خواص مکانیکی چسب در

داده است. دلیل این امر واکنش دادن مرکاپتوسیلان سطح سیلیکا با پیوندهای غیراشباع لاستیک بیوتیل می باشد که موجب ایجاد شبکه در ساختار چسب و بهبود خواص مکانیکی چسب شده است. نمونه M ۹٪ در مقایسه با M ۶٪ مقاومت کمتری در برابر نیروی برشی نشان داده است. این نشان دهنده رد شدن از حد بهینه غلظت نانوذره و وارد شدن به غلظتی است که نانوذرات به هم چسبیده و پراکنده سازی کامل حاصل نشده است (شکل ۴، جدول ۵).

### ۳-۲-۴- آزمون کشش چسب

حضور نانو ذرات بطور کلی باعث بالا رفتن میزان مقاومت به کشش و افزایش چشم گیر ازدیاد طول نمونه ها در اثر بهبود پیوستگی چسب گشته است. مطابق نتایج بدست آمده در شکل، دیده می شود که نانوذرات آمایش شده، هم بر مقاومت کششی و هم درصد ازدیاد طول نمونه ها تأثیر مثبت داشته است.

می کند. با این تفاوت که میزان چسبندگی در مقایسه با نمونه های آمایش سطحی نشده به سبب واکنش مرکاپتوسیلان با لاستیک بیوتیل بالاتر می باشد.

نتایج مربوط به آزمون چسبندگی در شرایط دمایی ۶۰ درجه سانتی گراد در جدول ۴ بر حسب نیوتن بر سانتی متر گزارش شده است. در این دما نیز بالاترین چسبندگی مربوط به نمونه M ۶٪ می باشد و تمامی تحلیل های چسبندگی در دمای ۲۳ درجه در اینجا نیز صدق می کند.

### ۳-۲-۳- آزمون تنش برشی

در این آزمون مشاهده گردید که با افزایش هر دو نوع نانو ذرات سیلیکای آمایش سطحی شده و آمایش سطحی نشده مقاومت به تنش برشی در نمونه افزایش یافته است. نکته اینجاست که در نمونه های آمایش سطحی شده، در کرنش بالاتر و با نیروی بیشتری شکست رخ

جدول ۴: نتایج آزمون نقطه نرمی طبق استاندارد ASTM E28.

نمونه	BLANK	%۳	%۳M	%۶	%۶M	%۹	%۹M
نقطه نرمی (درجه سانتی گراد)	۱۴۹	۱۵۳	۱۶۹	۱۵۷	۱۷۶	۱۵۷	۱۷۶

جدول ۵: نتایج نهایی آزمون چسبندگی در دمای ۲۳ درجه سانتی گراد.

نمونه	BLANK	%۳	%۳M	%۶	%۶M	%۹	%۹M
میانگین چسبندگی طبق استاندارد EN 12068 (N/cm)	۱۰,۳۶	۱۱,۲۸	۱۴,۲	۱۲,۹۴	۱۷,۳۶	۱۲,۵۸	۱۵,۰۶

جدول ۶: نتایج نهایی آزمون چسبندگی در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد.

نمونه	BLANK	%۳	%۳M	%۶	%۶M	%۹	%۹M
میانگین چسبندگی طبق استاندارد EN 12068 (N/cm)	۲,۰۴	۲,۵۴	۳,۰۷	۲,۸۶	۳,۸۳	۲,۶۴	۳,۴۲

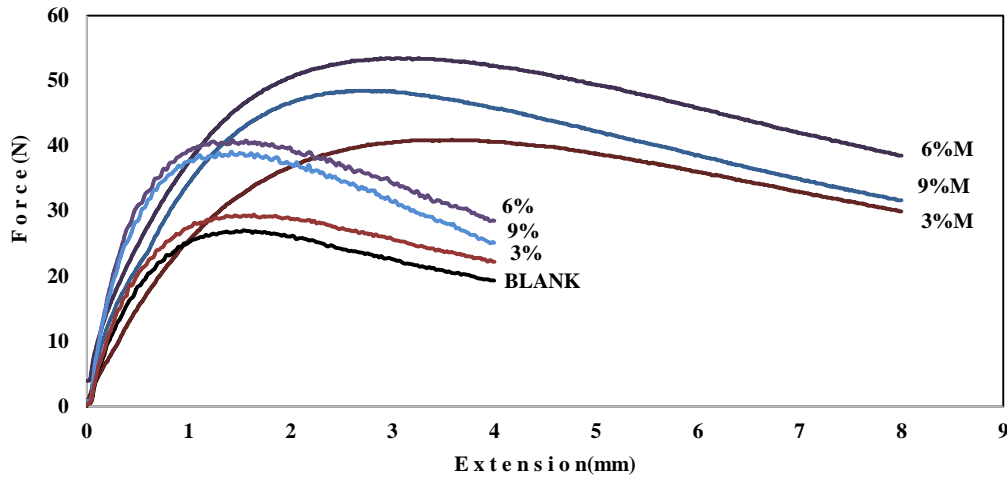
جدول ۷: نتایج آزمون تنش برشی.

نمونه	BLANK	%۳	%۳M	%۶	%۶M	%۹	%۹M
تنش برشی (N/cm <sup>2</sup> )	۸,۵۷	۹,۳۶	۱۳,۰۳	۱۳,۰۱	۱۷,۱۰	۱۲,۴۱	۱۵,۴۵

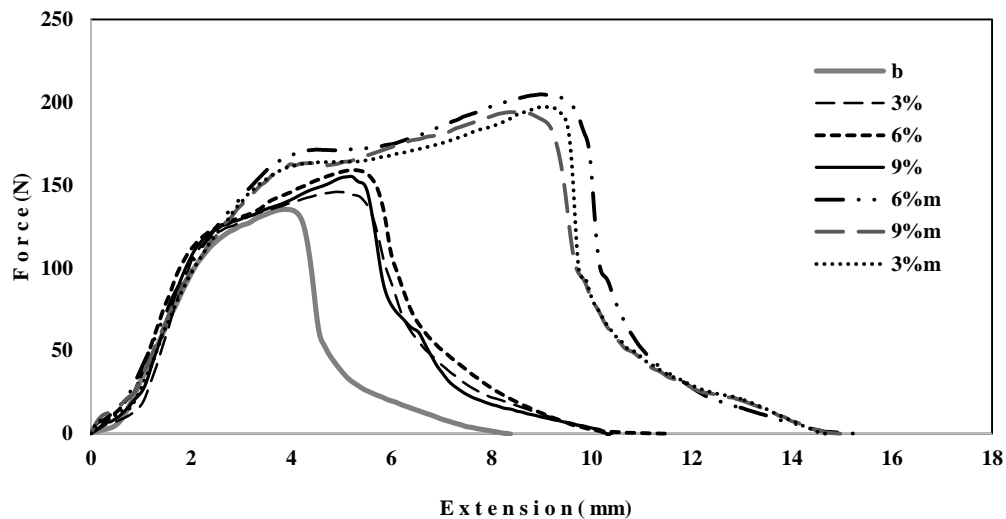
جدول ۸: مقادیر ازدیاد طول و نیرو در نقطه تسلیم در آزمون کشش نمونه ها.

ازدیاد طول (%)	نیرو در نقطه تسلیم (N/cm <sup>2</sup> )	نمونه
۱۰۹	۵,۷۲	BLANK
۱۶۰	۶,۲۴	%۳
۲۶۸	۸,۳۲	%۳M
۱۸۶	۶,۸۲	%۶
۲۸۲	۸,۷۴	%۶M
۱۵۹	۶,۵۶	%۹
۲۷۵	۸,۲۲	%۹M





شکل ۴: نتایج آزمون تنش برشی.



شکل ۵: آزمون کشش نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D897.

می‌گردد. از نتایج آزمون‌های تنش برشی و کشش به وضوح می‌توان مشاهده کرد که حضور نانو ذرات آمایش شده در فرمولاسیون سبب افزایش مقاومت به تنش برشی و کششی، بهبود خواص مکانیکی و ازدیاد طول بیشتر با نیرو در نقطه تسلیم بالاتر شده است. با توجه به نتایج آزمون چسبندگی، حضور نانو ذرات آمایش شده در چسب سبب افزایش انسجام و پیوستگی چسب و در نهایت بالا رفتن میزان عدد چسبندگی شده است. با توجه به نتایج آزمون نقطه نرمی و چسبندگی در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به راحتی می‌توان نتیجه گرفت که این اصلاح فرمولاسیون باعث بزرگ‌تر شدن بازه کارایی محصول گشته است و در دماهای کاربری بالاتر نیز می‌توان از آن بهره گرفت.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در آمایش سطحی نانو ذرات سیلیکا به صرفه‌ترین غلظت سیلان در فرآیند اصلاح سطحی به روش محلول همان نسبت استوکیومتری یا غلظت براساس میزان سطح در دسترس برای نشانیدن یک تک‌لایه از سیلان می‌باشد. در غلظت‌های پایین‌تر به دلیل حضور همیشگی واکنش‌های جانبی و در غلظت‌های بالاتر به دلیل واکنش گروه‌های سیلانی با خودشان، بازده نهایی کاهش می‌یابد. نانو ذرات اصلاح‌شده به دلیل دارا بودن گروه عاملی -SH و واکنش با باندهای غیراشباع لاستیک بیوتیل سبب ایجاد شبکه در ساختار چسب شده است. پخت لاستیک‌ها همواره سبب بالا رفتن خواص فیزیکی و مکانیکی آنها

## ۵- مراجع

1. B. Pang, C. M. Ryu, and H.I. Kim, Improvement of thermal stability of UV curable pressure sensitive adhesive by surface modified silica nanoparticles. *Mater. Sci. Eng., B*, 178(2013), 1212-1218.
2. A. H. Landrock, S. Ebnasajjad, Adhesives technology handbook. William Andrew, 2008.
3. E. M. Petrie, Handbook of adhesives and sealants, McGraw-Hill. 2000.
4. W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen, B. Schröder & B. Mikhail, Adhesive bonding: materials, applications and technology. Wiley-VCH Darmstadt. 2009.
5. W. C. Wake, Theories of adhesion and uses of adhesives: a review. *Polymer*. 19(1978), 291-308.
6. D. E. Packham, Handbook of adhesion, John Wiley & Sons, 2006.
7. I. Benedek, Pressure-sensitive adhesives and applications. CRC Press, 2004.
8. I. Benedek, M. M. Feldstein, Applications of pressure-sensitive products. CRC Press, 2008.
9. W. F. Harrington, Elastomeric adhesives. Handbook of adhesive technology. Estados Unidos: Marcel Dekker, 143-150, 2003.
10. L. Mamish Abboud, Tape coating system for pipeline corrosion protection, Pressure Sensitive Tape Council (PSTC), 2009.
11. I. Benedek, Developments in pressure-sensitive products. CRC Press, 2005.
12. B. Rodgers, W. H. Waddell, S. Solis, W. Klingensmith, Rubber compounding. Wiley Online Library, 2004.
13. S. R. Scagliusi, E. C. Cardoso, A. B. Lugao, Radiation-induced degradation of butyl rubber vulcanized by three different crosslinking systems. *Radiat. Phys. Chem.* 81(2012), 991-994.
14. S. Thomas, R. Stephen, Rubber nanocomposites: preparation, properties and applications. John Wiley & Sons, 2010
15. A. S. HASHIM, S. ONG, Silica Reinforcement in Natural Rubber in Micro and Nano Length Scales. Natural Rubber Materials: Volume 2: Composites and Nanocomposites, 2013.
16. Z. Czech, W. Arabczyk, A. Helminiak, A. Kowalczyk, Influence of iron carbide filler in carbon matrix on the adhesive properties of acrylic pressure-sensitive adhesives. *Int. J. Adhes. Adhes.* 40(2013), 210-214.
17. M. N. Park, H. S. Kang, S. W. Kim, S. Y. Yoon, Y. J. Kim, Y. S. Kang, Preparation of MPS (mercaptopropyltrimethoxysilane) - coated SiO<sub>2</sub> nanoparticle and its effect on mechanical properties of surface treated SiO<sub>2</sub>/EVA nanocomposite. *Compos. Interfaces.* 14, 5-6, 2007.
18. H. Nabil, H. Ismail, A. Azura, Optimisation of accelerators and vulcanising systems on thermal stability of natural rubber/recycled ethylene-propylene-diene-monomer blends. *Mater. Des.* 53(2014), 651-661.
19. A. W. Peabody, Peabody's control of pipeline corrosion. NACE international 2001.
20. H. E. Bergna, W. O. Roberts, Colloidal silica: fundamentals and applications, CRC Press, 2006.
21. M. Xanthos, Functional fillers for plastics. John Wiley & Sons, 2010.
22. E. P. Plueddemann, Silane coupling agents. Springer Science & Business Media, 1982.
23. J. Wu, L. Ling, J. Xie, G. Ma, B. Wang, Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane: Experimental and theoretical study on the surface interaction. *Chem. Phys. Lett.* 591(2014), 227-232.
24. B. M. Vogel, D. M. DeLongchamp, C. M. Mahoney, L. A. Lucas, D. A. Fischer, E. K. Lin, Interfacial modification of silica surfaces through  $\gamma$ -isocyanatopropyl triethoxy silane-amine coupling reactions. *Appl. Surf. Sci.* 254(2008). 1789-1796.
25. V. Dugas & Y. Chevalier, Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *J. Colloid. Interface. Sci.* 264(2003), 354-361.
26. J. Wu, J. Xie, L. Ling, G. Ma, B. Wang, Surface modification of nanosilica with 3-mercaptopropyl trimethoxysilane and investigation of its effect on the properties of UV curable coatings. *J. Coat. Technol. Res.*, 10(2013), 849-857.
27. M. Galimberti, Rubber-clay Nanocomposites: Science, Technology, and Applications. John Wiley & Sons, 2011.
28. F. Khelifa, M. E. Druart, Y. Habibi, F. Bénard, P. Leclère, M. Olivier, P. Dubois, Sol-gel incorporation of silica nanofillers for tuning the anti-corrosion protection of acrylate-based coatings. *Prog. Org. Coat.* 76(2013), 900-911.
۲۹. و. توکلی، م. محسنی، م. رستمی، استفاده از اتصال دهنده سیلانی و اسید فسفریک در آمایش سطحی کربنات کلسیم و بررسی رفتار پخش آن در آب و تولون، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۳(۱۳۸۸)، ۲۲۱-۲۰۹.
۳۰. ی. زمانی، م. محسنی، س. باستانی، م. رستمی، اصلاح سطحی نانو سیلیکا با جفت‌شونده اکریلیک سیلانی: تأثیر شرایط واکنش آمایش سطحی روی شیمی سطح ذرات اصلاح شده، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۶(۱۳۹۱)، ۲۸۲-۲۷۱.
۳۱. م. رستمی، م. محسنی، ز. رنجبر، آمایش نانو سیلیکا با آمینوسیلان: بررسی اثر pH واکنش بر خواص سطحی و کاربردی ذره. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۴(۱۳۸۹)، ۸۲-۷۱.
۳۲. م. رستمی، م. محسنی، ز. رنجبر، آمایش سطحی نانوسیلیکا با ماده پیونددهنده اپوکسی سیلان به منظور بهبود خواص آن در بستر پلی‌یورتان. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۹(۱۳۹۴)، ۳۳-۲۱.
۳۳. م. رستمی، ر. امینی، بررسی اثر اصلاح سطحی نانو ذرات آلومینا با وینیل سیلان بر خواص فیزیکی مکانیکی رزین وینیل استر، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، ۱۰(۱۳۹۵)، ۲۴۶-۲۳۳.
34. K. Nagata, Y. Takahashi, S. Shibusawa & Y. Nakamura, Interfacial structure in vulcanized EPDM filled with mercaptosilane-treated Al (OH) 3 and its influence on the mechanical properties. *J. Adhes. Sci. Technol.* 16(2002), 1017-1026.
35. S. J. Park, K. S. Cho, Filler-elastomer interactions: influence of silane coupling agent on crosslink density and thermal stability of silica/rubber composites. *J. Colloid. Int. Sci.* 267(2003), 86-91.
36. I. Benedek, M. M. Feldstein, Technology of pressure-sensitive adhesives and products. CRC Press, 2008.
37. European Committee For Standardization "External organic coatings for the corrosion protection of buried or immersed steel pipelines used in conjunction with cathodic protection" BS EN 12068, British Standard, 1999.
38. European Committee For Standardization "Adhesives - Determination of tensile lap-shear strength of bonded assemblies" BS EN 1465, British Standard, 2009.