

Effect of the Compatibilizer Upon the Properties of Styrene-butadiene Rubber Organoclay Nanocomposites

M. Tavakoli, A.A. Katbab*, and H. Nazockdast

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received 30 November 2009, accepted 4 May 2010

ABSTRACT

Nanocomposite vulcanizates based on styrene-butadiene rubber (SBR), organoclay and a conventional sulfur curing system were prepared by melt blending process in an internal mixer. In order to study the effects of the type of interfacial compatibilizer on the properties of SBR and clay nanoparticles, three types of compatibilizers, maleic anhydride grafted ethylene-propylene diene rubber (EPDM-g-MAH), acrylonitrile-butadiene rubber (NBR) and epoxidized natural rubber (ENR50) have been used. The nanocomposites have been compared together from view point of their curing behavior, rheological and mechanical properties. The developed microstructure and dynamics of the macromolecular chains in proximity of the clay nanolayers have been characterized using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and melt rheo-mechanical spectroscopy (RMS). Curing behavior of the prepared nanocomposites has been evaluated using a rubber curing rheometer. EPDM-g-MAH and ENR50 showed to enhance the interactions between SBR chains into clay tactoids much stronger than NBR as a compatibilizer. These were consistent with the dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) data as well as macroscale mechanical properties tested on the samples.

Key Words:

styrene - butadiene
rubber (SBR),
organoclay,
compatibilizer,
nanocomposites,
properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: katbab@aut.ac.ir

بررسی اثر نوع سازگارکننده بر خواص نانوکامپوزیت های پایه الاستومر SBR- نانورس اصلاح شده

میترا توکلی، علی اصغر کتباب*، حسین نازکدست

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و تکنولوژی رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۱۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۸۸/۹/۹، پذیرش: ۸۹/۲/۱۴

چکیده

نانوکامپوزیت وولکانیده‌های برپایه لاستیک SBR - نانورس اصلاح شده در یک سامانه پخت گوگردی معمولی به روش اختلاط مذاب در مخلوطکن داخلی تهیه شد. به منظور بررسی اثر سازگارکننده بین سطحی و نوع آن بر خواص نانوکامپوزیت الاستومر SBR و ذرات نانورس، از سه نوع سازگارکننده، کائوچوی طبیعی اپوکسید شده (ENR50)، اتیلن پروپیلن پیوندشده با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MAH) و لاستیک آکریلونیتریل - بوتادی ان (NBR) استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های حاصل از لحاظ مشخصه وولکانش، خواص مکانیکی و دینامیکی ارزیابی شدند. ساختار نانوکامپوزیت و چگونگی پراکنش نانولایه‌ها و خواص رئولوژیکی با استفاده از پراش پرتو X (XRD)، میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) و طیف‌سنجی رئومتر مکانیکی مذاب (RMS) مطالعه شد. هم‌چنین، رفتار پخت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از یک رئومتر پخت لاستیک بررسی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد، دو سازگارکننده ENR50 و EPDM-g-MAH اثر بیشتری در بهبود برهم‌کنش بین زمینه الاستومری SBR و نانوذرات رس نسبت به اثر سازگارکننده NBR دارند. این نتایج در توافق با تجزیه گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) و هم‌چنین خواص مکانیکی در مقیاس درشت نمونه‌هاست.

واژه‌های کلیدی

لاستیک استیرن

بوتادی ان (SBR)،

نانورس اصلاح شده،

سازگار کننده،

نانوکامپوزیت،

خواص

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

katbab@aut.ac.ir

مقدمه

پژوهش‌ها در راستای تهیه و بررسی نانوکامپوزیت‌های پلیمری و ارتباط خواص آنها از جمله مباحثی است که امروزه توجه پژوهش‌گران بسیاری را به خود جلب کرده است. با این وجود، سامانه‌های نانوکامپوزیتی برپایه الاستومرها در مقایسه با پلاستیک‌ها کمتر مورد توجه واقع شده‌اند. به همین دلیل طی سال‌های اخیر روند پژوهش‌ها از رشد بیشتری برخوردار شده است [۶-۱].

دست‌یابی به خواص مهندسی مطلوب و طراحی شده مستلزم استفاده از مواد تقویت‌کننده یا آمیخته‌سازی است. دوده و سیلیکا، رایج‌ترین نوع تقویت‌کننده در الاستومرهاست. از آن‌جا که دست‌یابی به خواص مورد نیاز با مصرف مقدار بسیار کم نانوحاک‌رس‌ها نسبت به تقویت‌کننده‌های یاد شده امکان‌پذیر است. بنابراین، نانوکامپوزیت کردن الاستومرها با این نانوپرکننده‌های فعال و کاهش یافتن مقدار تقویت‌کننده یا حتی جای‌گزین کردن بخشی از آن با سایر تقویت‌کننده‌ها هم‌چون دوده اهمیت زیادی یافته است. کاهش وزن محصولات لاستیکی به ویژه در صنعت تایرسازی، باعث بهبود چشم‌گیر برخی خواص از جمله مقاومت غلظتی، مقاومت سایشی و کاهش مصرف سوخت می‌شود.

به طور کلی، نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانورس از لحاظ ریزساختاری به سه گروه دسته‌بندی می‌شوند که عبارتند از:

- ۱- نانوکامپوزیت‌های بین‌لایه‌ای شده،
 - ۲- نانوکامپوزیت‌های ورقه‌ای شده و
 - ۳- نانوکامپوزیت‌های دارای هر دو ساختار بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای شده [۷].
- در حالت بین‌لایه‌ای شده، زنجیرهای پلیمری به درون فضای بین‌لایه‌ای نانورس نفوذ کرده و باعث انبساط فضای بین‌لایه‌ها می‌شوند. برای دست‌یابی به ساختار ورقه‌ای شده، نانولایه‌های نانورس باید به شکل تک‌لایه شکسته شده و به طور یکنواخت در سرتا سر زمینه پلیمری پراکنده شوند. هدف از تهیه نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسیدن به پراکنش زیاد نانولایه‌هاست که در نتیجه سطح تماس بسیار زیاد شده و در نهایت موجب ارتقای خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی نسبت به پلیمر پایه می‌شود [۸].

ارتقای خواص در نانوکامپوزیت از راه تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده نانورس‌ها در زمینه‌های پلیمری انجام می‌شود. این نوع ریزساختار به روش‌های فراورش مختلف شامل پلیمرشدن درجا، روش لاتکس [۷] و در محلول [۹] و هم‌چنین اختلاط به روش مذاب حاصل می‌شود. از میان روش‌های یاد شده، روش اختلاط مذاب دارای مزایای بیشتری است که از جمله می‌توان به زیست‌سازگاری هماهنگ

با روش‌های فرایندی متداول در صنعت اشاره کرد. ضمن این که دست‌یابی به مونومر یا حلال مناسب همیشه امکان‌پذیر نیست. این مضرات باعث شده که پژوهش‌گران به سمت روش اختلاط مذاب روی آورند [۱۳-۱۰]. اصلاح آلی دوست‌ذرات نانورس باعث سازگاری بیشتر آن با پلیمرهای آلی شده و در نتیجه پراکنش آنها را در زمینه‌های لاستیکی قطبی و غیرقطبی سهل‌تر می‌سازد.

Ma و همکاران [۱۴] گزارش کرده‌اند که در تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک - نانورس به روش آمیخته‌سازی مذاب، حد بین‌لایه‌ای شدن را اساساً برهم‌کنش‌های شیمیایی یا فیزیکی بین پلیمر و سیلیکات اصلاح شده معین می‌کند. بنابراین، دست‌یابی به حالت کاملاً ورقه‌ای شده بسیار مشکل است. از طرفی برای بهبود پراکنش نانورس و بهبود خواص زمینه لاستیکی، سازگاری بین لاستیک آب‌گریز و سطح نانورس اهمیت خاصی دارد. به همین منظور نیاز به استفاده از یک سازگارکننده مناسب است [۱۵]. الاستومر SBR پرمصرف‌ترین کائوچوی مصنوعی در جهان است. این الاستومر مقاومت سایشی بهتر و هم‌چنین مقاومت بیشتر در برابر بروز ترک نسبت به الاستومر NR دارد و سیرنشده‌گی کمتر آن باعث مقاومت گرمایی خوب و زمان‌مندی گرمایی مناسب این الاستومر شده است. غالباً از SBR در تولید تایرهای باری سبک و سواری استفاده می‌شود.

طی سال‌های اخیر، نتایج مطالعات روی خواص نانوکامپوزیت‌های برپایه SBR و نانورس به روش در محلول و مذاب گزارش شده است [۲۰-۱۶]. پژوهش‌های انجام شده نشان می‌دهد، برای پراکنش بهتر نانورس اصلاح شده در پلیمرهای غیرقطبی، از پلیمرهای قطبی به عنوان سازگارکننده می‌توان استفاده کرد [۲۴-۲۱]. از آن‌جا که لاستیک SBR نیز یک لاستیک قطبی نیست، می‌توان انتظار داشت با افزایش سازگارکننده، خواص نانوکامپوزیت حاصل بهبود یابد.

به طور کلی، مطالعه رئولوژی مذاب در نانوکامپوزیت‌ها می‌تواند حالت پراکنش نانورس، درجه بین‌لایه‌ای شدن یا ورقه‌ای شدن و احتمال تشکیل شبکه‌های فیزیکی به وسیله نانورس را بررسی کند. از طرفی با انجام آزمون تجزیه دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA) نانوکامپوزیت‌ها می‌توان حد پراکنش نانورس و محدودیت در حرکت و آسودگی زنجیرهای الاستومر را در نزدیکی نانولایه‌های سیلیکات مطالعه کرد [۲۵]. افزون بر این، رفتار کششی نانوکامپوزیت‌ها به عواملی چون حد پراکنش نانورس، درجه چسبندگی بین سطحی بین صفحات نانورس و زمینه پلیمری بستگی دارد [۲۶].

هدف از انجام پژوهش حاضر، ارزیابی اثر سه ماده قطبی، EPDM، پیوندی با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MAH)، لاستیک طبیعی اپوکسید شده (۵۰٪ مولی اپوکسید) (ENR50) و لاستیک آکریلونیتریل -

روش‌ها

آمیخته‌سازی و تهیه نانوکامپوزیت SBR- نانورس اصلاح شده

به منظور تهیه نمونه‌های نانوکامپوزیت، از فرایند اختلاط مذاب در مخلوط‌کن داخلی با پیچ مدل بنوری با دو سرعت متفاوت ۴۰ و ۹۰ rpm (۸ min با دور ۴۰ و ۶ min با دور ۹۰)، دمای اولیه ۷۰°C و زمان کلی ۱۴ min استفاده شد. ابتدا، لاستیک SBR به همراه سازگارکننده در مخلوط‌کن ریخته شده تا گشتاور دستگاه به حالت پایدار برسد، سپس نانورس و مواد افزودنی به جزء مواد پخت (در جدول ۱) اضافه شد. هم‌چنین، به منظور ولکانش آمیخته‌های تهیه شده از یک سامانه پخت گوگردی استفاده شد. برای این منظور، سامانه ولکانش با افزودن مواد پخت با آسیاب دو غلتکی آزمایشگاهی با دمای اولیه ۴۰-۵۰°C و مدت زمان ۴-۵ min انجام شد. مقدار نانورس ثابت، ۷ درصد وزنی و نسبت وزنی نانورس اصلاح شده به سازگارکننده ۱ به ۱ انتخاب شد.

چگونگی مشخصه پخت نانوکامپوزیت‌های SBR - نانورس در دمای ۱۵۵°C براساس استاندارد ASTM 5289 با استفاده از رئومتر پخت لاستیک ارزیابی شد. با استفاده از منحنی گشتاور برحسب زمان به دست آمده، زمان برشتگی (t_2)، زمان پخت بهینه (t_{99})، بیشینه و کمینه گشتاور محاسبه و مورد مطالعه قرار گرفت.

برای تهیه نمونه برای آزمون کشش، صفحاتی به ضخامت ۲ mm از نمونه‌ها در دمای ۱۵۵°C بر اساس زمان پخت بهینه، با پرس داغ فشاری هیدرولیک تهیه شد. صفحات ولکانیده به شکل دمبل بریده شده و برای ارزیابی مکانیکی با استفاده دستگاه کشش با سرعت ۵۰۰ mm/min طبق استاندارد ASTM 412-93 مورد آزمون قرار گرفت. درجه بین لایه‌ای شدن ذرات نانورس با استفاده از دستگاه XRD با پرتو $CuK\alpha$ (طول موج $\lambda = 0.154056 \text{ nm}$) مورد ارزیابی قرار گرفت. با استفاده از قانون براگ ($\lambda = 2d\sin 2\theta$) فاصله بین صفحات نانورس محاسبه شد. نمونه‌ها با سرعت 10^{-2} s^{-1} بین $120^\circ = 2\theta$ پردازش شده است.

جدول ۱ - مواد استفاده شده در تهیه نانوکامپوزیت.

مقدار (phr*)	ماده
۱۰۰	لاستیک استیرن - بوتادی ان
۵	روی اکسید
۷۵	استتاریک اسید
۷۳	شتاب دهنده
۲/۲	گوگرد

* قسمت نسبت به ۱۰۰ قسمت لاستیک.

بوتادی ان (NBR) به عنوان سازگارکننده در تهیه نانوکامپوزیت برپایه SBR - نانورس اصلاح شده (SBR/OC) برای اولین بار است. اثر این سه نوع سازگارکننده روی مقدار بین لایه‌ای شدن، رفتار پخت، خواص رئولوژیکی مذاب، خواص مکانیکی و خواص دینامیکی - مکانیکی - گرمایی نانوکامپوزیت در یک سامانه پخت گوگردی معمولی مطالعه شده است.

تجربی

مواد

لاستیک استیرن - بوتادی ان (SBR-1502 با ۲۳/۵ درصد استیرن) از پتروشیمی بندرامام با گراندروی مونی $54/9 = M_L(1+4)_{100^\circ C}$ محصول شرکت JSC Togliatti Kauchuk کشور روسیه است. لاستیک EPDM پیوندشده با مالئیک انیدرید با درصد پیوند ۰/۴ با نام تجاری 635-Optim-P متعلق به شرکت Pluss Polymers Pvt, Ltd. از کشور هند، لاستیک طبیعی اپوکسید شده با درصد مولی اپوکسید ۵۰٪ محصول شرکت San-Thap International Co. Ltd. از کشور تایلند و لاستیک آکریلونیتریل - بوتادی ان (با ۳۴٪ آکریلونیتریل) محصول شرکت Kumho Co. Ltd. از کشور کره خریداری شده است. مواد افزودنی مثل گوگرد، روی اکسید، استتاریک اسید و شتاب دهنده N-سیکلو هگزیل-۲-بنزوتیازیل سولفونامید (CBS) نوع تجاری (مواد اولیه مورد مصرف در صنعت تایر) از مجتمع صنایع لاستیک یزد تهیه شده است. نانورس اصلاح شده مورد استفاده در این پژوهش با نام تجاری Cloisite 15A (نمک تالو دی متیل آمونیوم نانورس بنتونیت) از شرکت Southern Clay متعلق به کشور آمریکا است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، مخلوط‌کن داخلی Brabender، مدل 350E ساخت آلمان، آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی Brabender، مدل PM300 ساخت آلمان، رئومتر پخت لاستیک مدل Hiwa 900 ساخت ایران، پرس داغ فشاری هیدرولیک مدل P200P Dr.Collin ساخت آلمان، دستگاه کشش مدل Hiwa 200 ساخت ایران، دستگاه XRD مدل Philips ساخت هلند، دستگاه تجزیه دینامیکی - مکانیکی گرمایی DMTA-Triton مدل Tritec2000 ساخت انگلستان و میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) مدل AIS-2100 seron Technology ساخت کره به کار گرفته شد.

وولکانش است.

همان‌طور که در شکل ۱ ملاحظه می‌شود، افزایش سازگارکننده‌ها به آمیخته SBR و نانورس باعث افزایش در بیشینه و کمینه گشتاور و هم‌چنین تفاوت در بیشینه و کمینه گشتاور شده که این افزایش در نمونه با سازگارکننده EPDM-g-MAH و ENR50 بیشتر است. این افزایش می‌تواند یک نشانه غیرمستقیم برای بهبود در رفتار بین لایه‌ای شدن - ورقه‌ای شدن و چسبندگی بین سطحی خوب و SBR و نانورس در حضور این سازگارکننده‌ها باشد. باید متذکر شد، گروه‌های انیدرید و اپوکسی سازگارکننده‌ها نیز می‌تواند از راه واکنش با عوامل آمینی در نانورس اصلاح شده روی فرایند فعال‌سازی - اتصال عرضی اثرگذار باشد. این امر می‌تواند باعث تغییر در چگالی شبکه اتصالات عرضی و پراکنش نانورس شود که هر دو این عوامل روی سفتی نانوکامپوزیت اثرگذار است. اگر چه وجود سازگارکننده به تنهایی نیز ممکن است در افزایش اتصالات عرضی سهم داشته باشد.

در شکل ۲ ملاحظه می‌شود، افزایش نانورس اصلاح شده به الاستومر SBR باعث افت شدید در زمان برستگی و پخت بهینه شده که این رفتار به اثر شتاب‌دهندگی اصلاح‌کننده سطحی در ساختار نانورس نسبت داده می‌شود. چنین رفتاری توسط سایر پژوهش‌گران نیز گزارش شده است [۲۳، ۲۷]. از طرفی، افزایش دو ماده NBR و ENR50 به آمیخته لاستیک SBR و نانورس باعث کاهش بیشتر در این دو زمان شده است که می‌تواند مربوط به قطبیت بیشتر این دو ماده نسبت به EPDM-g-MAH باشد. از دو نمودار مزبور می‌توان نتیجه گرفت که گروه‌های قطبی در ENR50 و NBR باعث فعال شدن اتصال دوگانه شده و زمان دست‌یابی به اتم گوگرد و شروع وولکانش و در نتیجه پخت بهینه را کاهش داده‌اند. این اثر کاهش زمان برستگی و پخت بهینه در باره سازگارکننده ENR50 در نانوکامپوزیت بر پایه NR-

مدول ذخیره (E') و ضریب اتلاف مکانیکی ($\tan \delta$) به عنوان تابعی از دما برای نمونه‌های پخت شده با استفاده دستگاه تجزیه دینامیکی - مکانیکی گرمایی اندازه‌گیری شد. این آزمون در شیوه‌کشی در بسامد ۱ Hz در محدوده دما ۱۰۰ - تا ۱۰۰°C انجام شد.

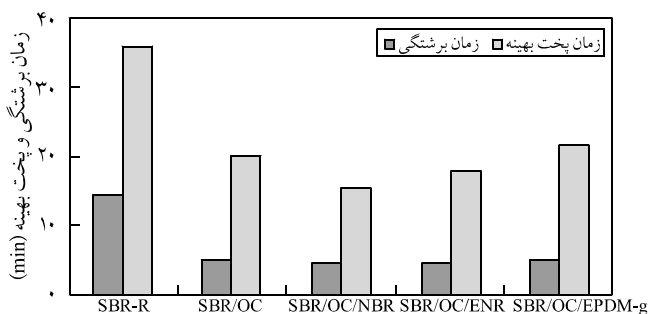
رفتار رئولوژیکی مذاب نمونه‌های نانوکامپوزیت پخت نشده به کمک دستگاه Paar Physica US200 (ساخت کشور اتریش) با صفحات موازی با قطر ۲۵ mm در دمای ۱۶۰°C اندازه‌گیری شد. با استفاده از آزمون پویس کرنش ناحیه گراندروکشسان خطی (۱٪) انتخاب شد. با انجام آزمون پویس بسامد، گراندروی مختلط (η^*) و مدول کشسانی مذاب (G') اندازه‌گیری شد.

سطح شکست وولکانیده‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی در ولتاژ ۲۰ kV مورد مطالعه قرار گرفت. یک لایه نازک طلا روی سطوح شکست نمونه‌ها پوشش داده شد تا مانع از باردار شدن الکترواستاتیک حین آزمایش شود که این عمل به وسیله دستگاه Emitech مدل SC-7620 ساخت انگلستان انجام شد.

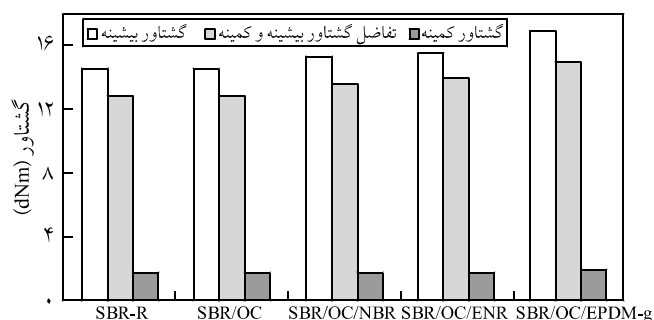
نتایج و بحث

رفتار وولکانش نمونه‌ها

اثر وجود سازگارکننده‌های ENR50، EPDM-g-MAH و NBR بر رفتار وولکانش نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. به طور کلی، بیشینه و کمینه گشتاور در منحنی رئومتر پخت به ترتیب با مدول و گراندروی ماده مرتبط هستند و تفاوت این دو کمیت نیز در ارتباط غیرمستقیم با چگالی اتصالات عرضی شبکه



شکل ۲ - مقایسه زمان‌های برستگی و پخت بهینه برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.



شکل ۱ - بیشینه و کمینه گشتاور و تفاضل این دوگشتاور در مرحله وولکانش برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

نانورس اصلاح شده نیز مشاهده شده است [۲۲].

پراکنش نانورس اصلاح شده

در شکل ۳ الگوی XRD نانورس اصلاح شده، نمونه لاستیک با نانورس سازگار نشده و هم چنین سه نمونه سازگار شده نشان داده شده است. Cloisite 15A یک پیک پهن در $2\theta = 2.734^\circ$ نشان می‌دهد که مطابق با فاصله بین لایه‌ای $d_{001} = 3.22$ nm است. نانوکامپوزیت سازگار نشده دارای یک پیک باریک و تند در $2\theta = 2.73^\circ$ مطابق با فاصله بین لایه‌ای 3.829 nm است. استفاده از NBR به عنوان سازگارکننده باعث جابه‌جایی کمی در پیک‌ها در نواحی مختلف نسبت به نمونه سازگار نشده شده است.

وجود EPDM مالئیک‌دار در نمونه پیک پهنی در ناحیه $2\theta = 2.150^\circ$ معادل با فاصله بین لایه‌ای 4.105 nm ایجاد کرده و نمونه سازگار شده با ENR50 پیکی در $2\theta = 2.195^\circ$ و مطابق با فاصله بین لایه‌ای 4.021 nm را نشان می‌دهد که نشان‌گر بین لایه‌ای شدن بیشتر نانولایه‌ها و توزیع یکنواخت‌تر آنها در نمونه‌های سازگار شده با EPDM-g-MAH و ENR50 است. از طرفی، پیک‌های موجود در زوایای حدود ۲ و ۴ درجه در این نمونه‌ها نیز به سمت زوایای کمتر جابه‌جا شده و از شدت آنها نیز کاسته شده است. به عبارت دیگر، افزودن این مواد به عنوان سازگارکننده به SBR باعث آسان شدن نفوذ زنجیرها به داخل نانولایه‌ها شده‌اند. اما، به معنای این نیست که تجمع صفحات کاملاً از بین رفته است. برای درک بیشتر رفتار نمونه‌ها سایر خواص مانند خواص مکانیکی و رئولوژیکی نمونه‌ها مطالعه شد.

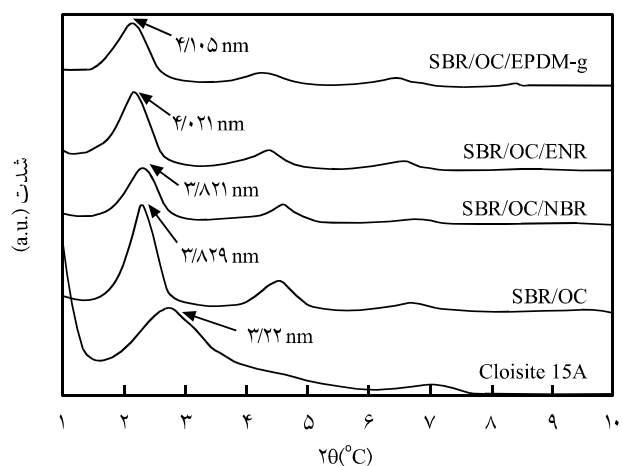
میکروسکوپ الکترونی از سطوح شکست

شکل ۴ (الف تا ج) ریزنگار SEM از سطوح شکست کششی نمونه‌های ولکانیزه سازگار نشده و سازگار شده را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزودن سازگارکننده، سطوح شکست در مقایسه با نمونه ولکانیزه سازگار نشده زبرتر شده که نشان‌گر رفتار شکست شکننده است. در حالی که نمونه سازگار نشده سطح شکست صاف دارد که نشان‌گر انرژی چسبندگی کم برای شکست است. رفتار مشابهی برای نانوکامپوزیت NR- نانورس اصلاح شده نیز گزارش شده است [۲۲]. این رفتار را می‌توان به افزایش چسبندگی بین سطحی بین نانولایه‌های نانورس پراکنده شده و زمینه SBR نسبت داد که باعث جلوگیری از تمرکز تنش در زمینه شده و می‌تواند نشانه بهبود سازگاری و بنابراین برهم‌کنش بین لاستیک SBR و صفحات نانورس باشد. البته درجه زبری در نمونه‌های حاوی دو سازگار کننده EPDM-g-MAH و ENR50 نسبت به NBR بیشتر است.

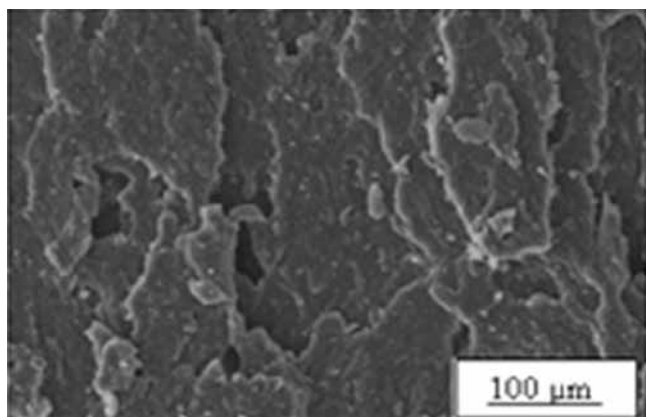
رئولوژی مذاب

به منظور تعیین ناحیه گرانو کشسان خطی، آزمون پویا کرنش روی نمونه SBR- نانورس انجام شد (شکل ۵). مطابق شکل ۵، کرنش ۵٪ در این منطقه قرار می‌گیرد که در این کرنش رفتار رئولوژیکی مذاب نمونه‌های نانوکامپوزیت مورد ارزیابی قرار گرفت.

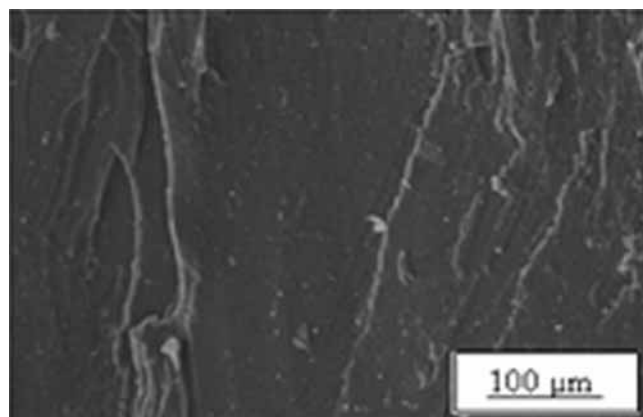
شکل‌های ۶ و ۷ اثر سرعت برش (بسامد) روی گرانروی مختلط (η^*) و مدول ذخیره برشی (G') برای نمونه‌های پخت نشده SBR پرنشده و SBR- نانورس سازگار شده و نشده را نشان می‌دهند. با افزایش هر سه سازگارکننده، گرانروی مختلط افزایش یافته است (شکل ۶). همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه‌های حاوی دو سازگارکننده EPDM-g-MAH و ENR50 در تمام بسامدها دارای گرانروی مذاب بیشتر هستند. هم چنین، مدول ذخیره برشی در نمونه‌های حاوی این دو سازگارکننده در بسامدهای کم تقریباً مستقل از بسامد شده است که بیان‌گر تشکیل شبکه بین نانورس است (شکل ۷). این رفتار را می‌توان به اثر سازگارکنندگی و بنابراین درجه بیشتر بین لایه‌ای شدن زنجیرهای الاستومر SBR سازگار شده با آنها نسبت داد که تأییدی بر نتایج XRD و SEM است. قابل ذکر است، وجود سازگارکننده در زمینه به تنهایی نمی‌تواند باعث افزایش قابل توجه در مدول کشسانی در بسامدهای کم شود. چون، حتی اگر سازگارکننده فاز جداگانه‌ای تشکیل دهد در آن حالت پاسخ کشسان ناشی از برهم‌کنش قطره و زمینه در مقایسه با مقادیر G' مشاهده شده برای نمونه نانوکامپوزیت‌های سازگار شده بسیار ناچیز است.



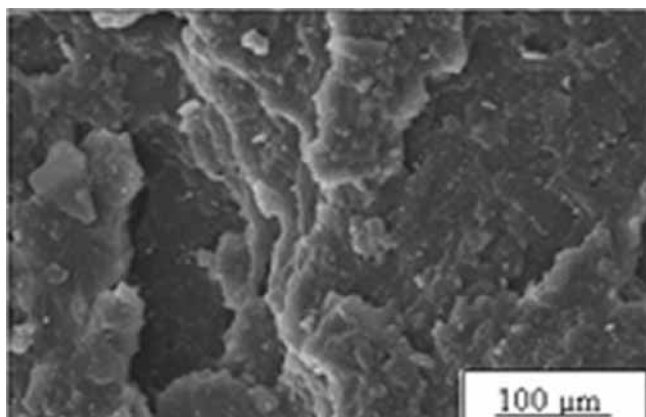
شکل ۳- الگوی پراش پرتو X نانورس اصلاح شده و نانوکامپوزیت‌های SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.



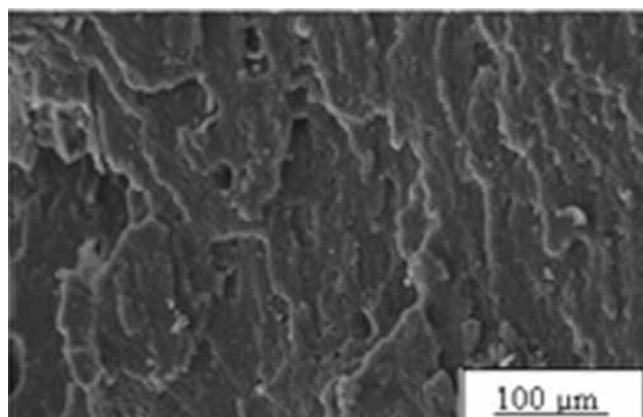
(ب)



(الف)



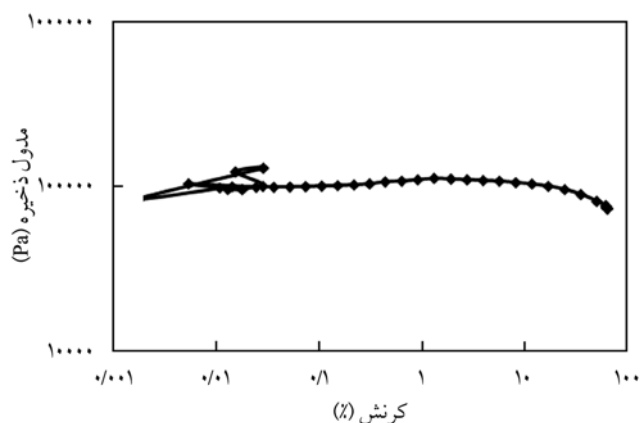
(د)



(ج)

شکل ۴ - مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطوح شکست کششی نمونه‌های: (الف) SBR/OC، (ب) SBR/OC/NBR، (ج) SBR/OC/ENR و (د) SBR/OC/EPDM-g-MAH.

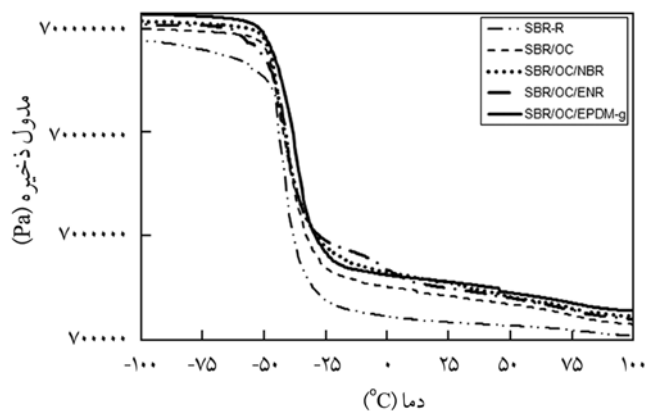
را می‌توان ناشی از چسبندگی بیشتر سطح نانورس با الاستومر SBR دانست. پیک ثانویه‌ای در هر دو شکل ۸ و ۹ در نمونه سازگار شده با



شکل ۵ - مدول ذخیره برشی (G') به عنوان تابعی از کرنش برای آمیخته SBR/OC.

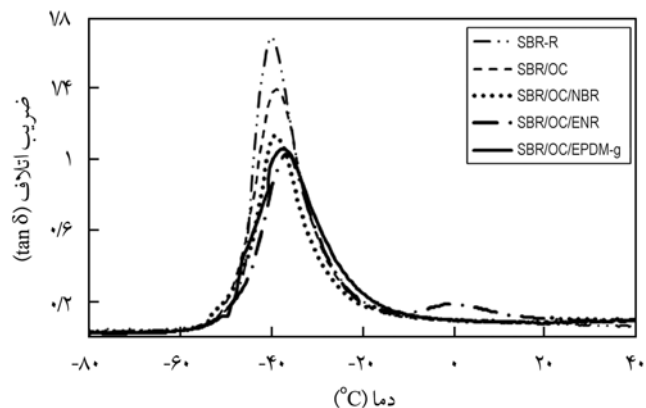
رفتار مکانیکی - دینامیکی

شکل‌های ۸ و ۹، مدول ذخیره دینامیکی (E') و ضریب اتلاف دینامیکی ($\tan \delta$) را به شکل تابعی از دما برای نمونه‌های SBR پرنشده و نانوکامپوزیت‌های SBR-نانورس سازگار شده و نشده نشان می‌دهند. در شکل ۸ ملاحظه می‌شود، افزایش نانورس و هم‌چنین سازگارکننده به الاستومر SBR باعث افزایش مدول ذخیره در دمای بالای دمای انتقال شیشه‌ای شده که بیشترین مدول ذخیره در این ناحیه را نمونه سازگار شده با ENR50 و EPDM-g-MAH دارد. هم‌چنین، کاهش زیاد در ارتفاع پیک T_g در منحنی ضریب اتلاف ($\tan \delta_{max}$) بر حسب دما (شکل ۹) برای نمونه‌های سازگار شده مشاهده می‌شود که نشان‌گر پاسخ کشسان قطعه‌های SBR در سطح مشترک آنها با نانورس و کاهش حرکات گرانش در حالت استفاده از سازگارکننده است [۲۵]. این رفتار را می‌توان به پراکنش بیشتر نانولایه‌های نانورس نیز نسبت داد. جابه‌جایی کم دمای انتقال شیشه‌ای به دمای بالاتر در نمونه‌های حاوی ENR50 و EPDM-g-MAH

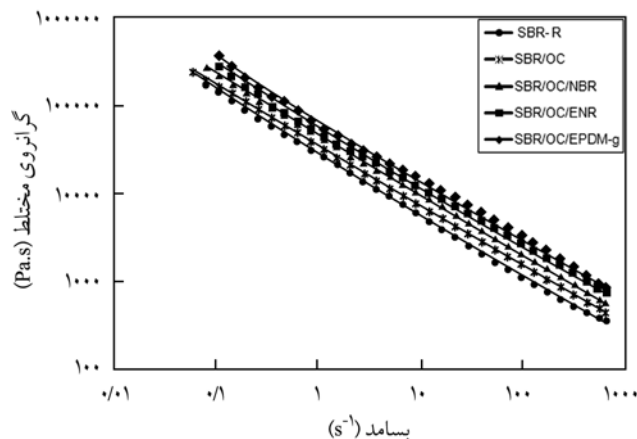


شکل ۸- مدول ذخیره (E') به عنوان تابعی از دما (T) برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

نانوکامپوزیت‌های SBR- نانورس سازگار شده و نشده در شکل ۱۰ نشان داده شده است. به وضوح دیده می‌شود، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های SBR- نانورس سازگار شده با ENR50 و EPDM مالیک دار بسیار بیشتر از نانوکامپوزیت سازگار شده با NBR و نمونه‌های سازگار نشده و پر نشده است. این بهبود خواص را می‌توان به ترتیب به گروه‌های اپوکسی و انیدرید در ENR50 و EPDM-g-MAH نسبت داد که باعث بهبود پراکنش نانورس و در نتیجه چسبندگی زمینه - نانورس و هم چنین افزایش مقدار اتصالات عرضی در اطراف نانولایه‌ها شده است. افزایش ازدیاد طول تا پارگی همراه با افزایش استحکام کششی در



شکل ۹- ضریب اتلاف (tan δ) به عنوان تابعی از دما (T) برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

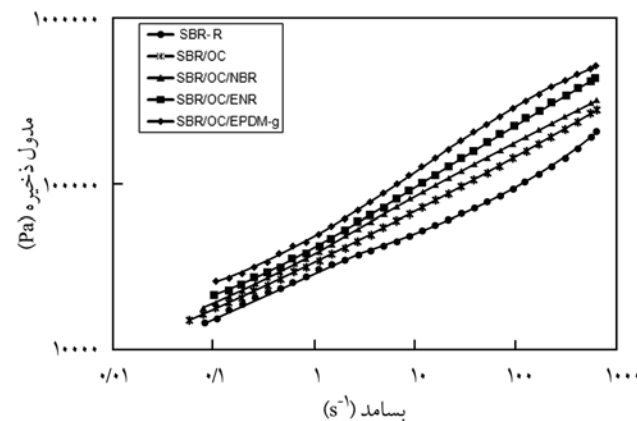


شکل ۶- گراندروی مختلط (η^*) به عنوان تابعی از بسامد برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

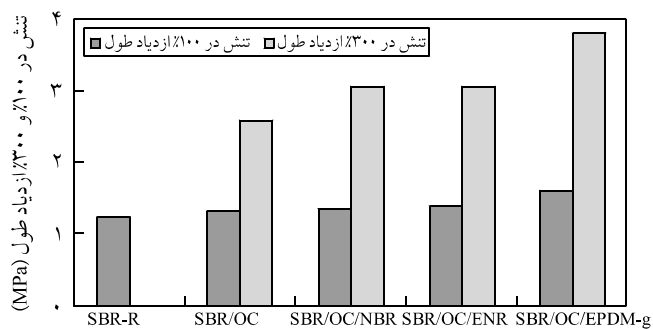
ENR50 مشاهده می‌شود که به واسطه وجود بخشی از لاستیک است که بین لایه‌های سیلیکات بین لایه‌ای شده به وجود آمده است که این رفتار نیز در سازگارسازی لاستیک NR با ENR50 در مجاورت نانورس نیز گزارش شده است [۲۲]. از طرفی، افزایش مدول ذخیره در نمونه‌های سازگار شده نیز در توافق با نتیجه تفاضل گشتاور بیشینه و کمینه حاصل از منحنی پخت است.

خواص کششی

استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای SBR پر شده و



شکل ۷- مدول ذخیره برشی (G') به عنوان تابعی از بسامد برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.



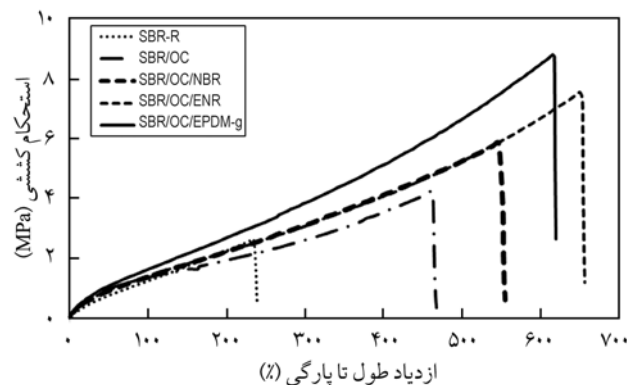
شکل ۱۱ - مقایسه تنش در ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ ازدیاد طول برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

نتیجه‌گیری

نتایج به دست آمده در این پژوهش نشان می‌دهد، اثر هر دو سازگارکننده ENR50 و EPDM-g-MAH در بهبود برهم‌کنش بین زمینه SBR و نانورس اصلاح شده و در نتیجه افزایش حالت پراکنش نانولایه‌های نانورس در زمینه SBR بیشتر از سازگارکننده NBR است. این نتایج را می‌توان به تمایل ترمودینامیکی زنجیرهای SBR سازگار شده به داخل فواصل بین لایه‌ای نانورس اصلاح شده ناشی از فعالیت عوامل انیدرید و اپوکسی به ترتیب در دو سازگارکننده ENR50، EPDM-g-MAH و هم‌چنین قطبیت کمتر این دو نسبت به لاستیک NBR به عنوان سازگارکننده مربوط دانست. بهبود خواص درشت مکانیکی و رئولوژیکی همراه با کاهش در اتلاف دینامیکی در نمونه‌های نانوکامپوزیت برپایه SBR-نانورس اصلاح شده و سازگار شده با این دو سازگارکننده نیز می‌تواند تأییدی بر این ادعا باشد.

مراجع

- Sengupta R., Chakraborty S., and Bandyopadhyay S., A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites with Emphasis on Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.* **47**, 1956- 2007.
- Paul D.R. and Robenson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Sadhu S. and Bhowmick A.K., Preparation and Properties of Styrene-Butadiene Rubber based on Nanocomposites: The Influence of the Structural and Processing Parameters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 698-709, 2004
- Bala P., Samantaray B.K., Srivastava S.K., and Nando G.B., Organo Modified MMT as Filler in NR and Synthetic rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3583-3592, 2004.
- Sadhu S. and Bhowmick A.K., Preparation and Properties of Nanocomposites based on Acrylonitrile-Butadiene, SBR and PBR, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **42**, 1573-1585, 2004.
- Joly S., Garnaud R., Ollitrault R., Bokobza L., and Mark J.E., Organically Modified Layered Silicates as Reinforcing Fillers for Natural Rubber, *Chem. Mater.*, **14**, 4202- 4208, 2002.



شکل ۱۰ - استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای آمیخته SBR فاقد هر نوع پرکننده و نمونه‌های نانوکامپوزیت SBR/OC سازگار شده و سازگار نشده.

سامانه الاستومر-نانورس را سایر پژوهش‌گران نیز گزارش کرده‌اند که به واسطه کاهش چگالی اتصالات عرضی در توده لاستیک و افزایش چگالی اتصالات عرضی در اطراف نانولایه‌هاست [۲۰].

اثر این دو سازگارکننده در بهبود برهم‌کنش بین زنجیرهای درشت مولکول SBR و نانولایه‌های نانورس در شکل ۱۱ با افزایش در تنش کششی در ۱۰۰ و ۳۰۰ درصد ازدیاد طول نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داده شده است. این اثر در تنش کششی در ۳۰۰ درصد ازدیاد طول محسوس تر است که به عنوان معیاری از سفتی لاستیک پر شده گزارش شده است [۱۹، ۲۴]. این نتایج نیز در توافق با نتایج به دست آمده از تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور (شکل ۱) است. به منظور توجیه دقیق تر در ارتباط با اثر عوامل گفته شده، لازم است که خواص نمونه‌های سازگارکننده در غیاب نانورس نیز مورد ارزیابی قرار گیرد که این بخش از کار به دقت مطالعه شده و نتایج آن در مقاله دیگری گزارش خواهد شد.

7. Gu Z., Song G., and Liu W., Preparation and Properties of SBR/organo-bentonite Nanocomposites Prepared from Latex Dispersions, *Appl. Clay Sci.*, **46**, 241-244, 2009.
8. Giannelis E.P., Krishnamoorti R., and Manias E., Polymer- silicate Nanocomposites: Model System for Confined Polymers and Polymer Brushes, *Adv. Polym. Sci.*, **138**, 107-147, 1999.
9. Pramanik M., Srirastara S., Samantary B.K., and Bhowmic A.K., Rubber Clay Nanocomposite by Solution Blending, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 2216-2220, 2003.
10. Ramorino G., Bignotti F., Conzatti L., and Ricco T., Dynamic and Viscoelastic Behavior of Natural Rubber/Layered Silicate Nanocomposites Obtained by Melt Blending, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1650-1657, 2007.
11. Ma Y., Wu Y.P., Zhang L.Q., and Li Q.F., The Role of Rubber Characteristics in Preparing Rubber/Clay Nanocomposites by Melt Compounding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1925-1934, 2008.
12. Madhusoodanan K.N. and Varghese S., Technological and Processing Properties of NR Layered Silica-NCs by Melt Intercalation Process, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 2537-2543, 2006.
13. Bousmina M., Study of Intercalation and Exfoliation Processes in Polymer Nanocomposites, *Macromolecules*, **39**, 4259-4263, 2006.
14. Ma Y., Wu Y.P., Zhang L.Q., and Li Q.F., The Role of Rubber Characteristics in Preparing Rubber Clay Nanocomposites by Melt Compounding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1925-1934, 2008.
15. Arroyo M., Lopez_Manchado M.A., and Herrero B., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1-15, 2003.
16. Zhang L. Wang Y., and Sui Y., Morphology and Mechanical Properties of Clay/Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1873-1878, 2000.
17. Sadhu S. and Bhowmick A.K., Effect of Chain Length of Amine and Nature and Loading of Clay on Styrene-Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 860-875, 2003.
18. Sadhu S. and Bhowmick A.K., Preparation and Characterization of Styrene-Butadiene Rubber based on Nanocomposites and Study of their Mechanical Properties, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 738-742, 2004.
19. Mousa A. and Karger-Kocsis J., Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene-Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 260-266, 2001.
20. Song S. and Wong Y., Preparation and Characterization of SBR and BR/Clay Nanocomposites, *Polym. Int.*, **54**, 560-568, 2005.
21. Mohammadpour Y. and Katbab A.A., Effects of the EPDM Microstructural Parameters and Interfacial Compatibilizer upon the EPDM/Montmorillonite Nanocomposites Microstructure: Rheology/Permeability Correlation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 4209-4218, 2007.
22. Teh P.L., Mohd Ishak Z.A., Hashim A.S., and Karger-Kocsis J., Effects of NR as a Compatibilizer in Melt Compounded NR/OC NCs, *Eur. Polym. J.*, **40**, 2513-2521, 2004.
23. Arroyo M., Lopez_Manchado M.A., and Herrero B., Organo-MMT as Substitute of Carbon Black in NR Compounds, *Polymer*, **44**, 2447-2453, 2003.
24. Mousa A., Ishiaku U.S., and Mohd-Ishak Z.A., On the Potential of Organoclay with Respect to Conventional Fillers (Carbon Black and Silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2438-2445, 2004.
25. Das A., Costa F.R., Wagenkencht U., and Heinrich G., Nanocomposites based on Chloroprene Rubber: Effect of Chemical Nature and Organic Modification of Nanoclay on the Vulcanizate Properties, *Eur. Polym. J.*, **44**, 3456-3465, 2008.
26. Pal K., Rajasekar R., Kang D.J., Zhang Z.X., and Pal S.K., Effect of Fillers on NR/High Styrene Rubber Blends with Nano Silica: Morphology and Wear, *Mater. Design*, **31**, 677-686, 2010.
27. Varghese S., Karger-Kocsis J., and Gatos K.G., Melt Compounded Epoxidized NR/Layered Silicate Nanocomposites Structure-Properties Relationships, *Polymer*, **44**, 3977-3983, 2003.