

سنتز آلومینیم تری آکریلات به عنوان پرکننده واکنش پذیر در تقویت EPDM

اکرم شکرزاده، غلامرضا بخشنده، محمدجلال الدین ظهوریان مهر*، قاسم نادری

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۱۰/۸، پذیرش: ۹۰/۶/۱۲

چکیده

در این پژوهش، نمک آلی-فلزی آلومینیم تری آکریلات (ALTA) با فرمول کلی $(CH_2=CHCOO)_3Al$ در دو مرحله سنتز و با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز، DSC و DTA شناسایی شد. سپس، این ترکیب به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر در آمیزه‌کاری الاستومر اتیلن-پروپیلن-دی‌ان مونومر (EPDM) به کار برده شد. آمیزه‌هایی بر پایه EPDM همراه با دو تقویت‌کننده ALTA و نانوخاک‌رس با فرمول‌بندی یکسان و با تغییر در مقدار تقویت‌کننده تهیه شدند و اثر آنها روی خواص پخت و خواص مکانیکی آمیزه بررسی شد. بررسی نتایج نشان داد، با افزایش مقدار ALTA، استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی افزایش بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی نانوخاک‌رس یافت. آمیزه‌های حاوی پرکننده ALTA، سختی و سایش بهتری نیز نسبت به آمیزه‌های حاوی نانوخاک‌رس نشان داد. این افزایش خواص مکانیکی آمیزه‌های حاوی نمک‌های فلزی به پلیمرشدن آنها در طول فرایند ولکانش، ارتباط داده شد. ساخت این تقویت‌کننده‌ها، گام مؤثری در راستای دستیابی به پرکننده‌های ارزان‌تر و مؤثرتر در زمینه تقویت الاستومرها تلقی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

آلومینیم تری آکریلات،
الاستومر EPDM،
تقویت‌کنندگی،
سنتز، نانوخاک‌رس

مقدمه

از آنجا که آمیزه‌های خام لاستیکی خواص مکانیکی ضعیفی دارند، بنابراین برای تقویت و بهبود خواص آنها از پرکننده‌ها استفاده می‌شود. اغلب، تقویت ماده لاستیکی با افزایش خواصی هم‌چون سختی، مدول، انرژی شکست، استحکام، مقاومت پارگی، استحکام کششی، مقاومت خستگی و مقاومت سایشی تعریف می‌شود. به‌طور عملی می‌توان تقویت را بهبود عمر کارکرد قطعات لاستیکی دانست. پدیده تقویت‌کنندگی در الاستومرها، به ویژه الاستومرهای با مصرف عام، پس از پدیده ولکانش مهم‌ترین فرایند تقویت خواص مکانیکی است.

نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده، که از دسته پرکننده‌های آلی-فلزی هستند، به عنوان عامل پرکننده واکنش پذیر برای لاستیک‌ها استفاده می‌شوند. اثر پرکننده‌های تقویت‌کننده متداول نظیر دوده بر آمیزه به این شکل است که با افزایش مقدار دوده به طور کلی مدول، استحکام کششی و سختی زیاد می‌شود و ازدیاد طول کاهش می‌یابد. در حالی که با افزایش پرکننده‌های واکنش پذیر حتی در مقادیر کم، مدول و استحکام کششی و ازدیاد طول به طور هم‌زمان افزایش می‌یابد و این امر از ویژگی‌های پرکننده‌های واکنش پذیر است [۱-۴].

در پژوهشی Yamada و همکاران، آلومینیم کربوکسیلات را از راه واکنش آلومینیم کلرید با سدیم کربوکسیلات‌های دارای یک گروه آمینو یا هیدروکسیل در مولکول تهیه کردند. ساختار نهایی این ترکیب آلومینیمی به شکل زیر است:



از نتایج آمیزه‌کاری برای NBR، توزیع خوبی برای این مواد در لاستیک مشاهده شد و خواص کششی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت [۵-۷].

وقتی که پراکسید به عنوان عامل پخت استفاده می‌شود، نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده حین فرایند ولکانش لاستیک پلیمر می‌شوند. این پلیمر شدن شامل هوموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن پیوندی به طور هم‌زمان است. فرایند کوپلیمر شدن پیوندی منجر به تشکیل اتصالات عرضی می‌شود. خواص مکانیکی سامانه ولکانش بسیار متأثر از اتصالات عرضی نمک است. نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده به بستر لاستیکی به طور مستقیم اضافه یا به روش درجا در لاستیک از راه فرایند ختنی سازی اکسید یا هیدروکسید فلز و اسید ایجاد می‌شوند. منیزیم دی‌متاکریلات و روی

دی‌متاکریلات دو نوع نمک فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده هستند که به طور متداول مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸-۱۸]. برای سال‌های زیادی نمک‌های فلزی کربوکسیلات سیرنشده مانند ZDMA و MDMA به عنوان کمک واکنشگر عامل پخت استفاده می‌شدند و استفاده از آنها منجر به بهبود خواص الاستومرهای قطبی مانند HNBR می‌شد [۱۹].

مقالات متعددی در این زمینه وجود دارد. برای مثال، Edward و همکاران از جزء آکریلاتی به عنوان کمک واکنشگر در ماتریس الاستومری غیرقطبی EPDM استفاده کرده‌اند [۲۰]. البته در تمام فرمول‌بندی‌های تهیه شده در پژوهش مزبور، مقدار نانوخاک‌رس و دوده ثابت و تنها جزء آکریلاتی به عنوان کمک واکنشگر متغیر بود. هم‌چنین، در ثبت اختراع مزبور EPDM با نام تجاری Nordel 4640 ساخت شرکت DuPont و نانوخاک‌رس کائولین (Kaolin) استفاده شده است.

در سال‌های اخیر Peng و همکاران از جزء آکریلاتی به عنوان پرکننده استفاده کردند. آنها اثر روی دی‌متاکریلات (ZDMA) و منیزیم دی‌متاکریلات (MDMA) را به عنوان پرکننده روی الاستومر EPDM با پخت پراکسیدی مقایسه کردند [۲۱].

در این پژوهش، با الگو گرفتن از کارهای پیشین در نوع، مقدار و فرمول‌بندی مواد، اثر تقویتی پرکننده واکنش پذیر بررسی شده است. هم‌چنین، در طول فرایند اختلاط، نمک فلزی (مت) آکریلیک اسید به عنوان پرکننده واکنش پذیر می‌تواند به طور درجا نیز در کامپوزیت‌های لاستیکی تهیه شود و هوموپلیمر شدن و کوپلیمر شدن پیوندی نمک آلی-فلزی (مت) آکریلیک اسید به طور هم‌زمان حین پخت کامپوزیت لاستیکی با پراکسید رخ دهد. کوپلیمرهای دسته‌ای حاصل می‌توانند نقش سازگار کننده را ایفا کنند. از این رو، خواص مکانیکی سامانه ولکانش لاستیکی بهبود می‌یابد.

هدف از این پژوهش، سنتر آلومینیم تری آکریلات و مطالعه اثر آن به عنوان پرکننده واکنش پذیر برای ماتریس EPDM و بهبود خواص آن است. نمک فلزی آلومینیم تری آکریلات از واکنش آکریلیک اسید با سود به دست می‌آید. ابتدا سدیم آکریلات تشکیل می‌شود، سپس از واکنش این دو ماده و آلومینیم کلرید، آلومینیم آکریلات به دست می‌آید.

پرکننده واکنش پذیر آلومینیم تری آکریلات به دست آمده در قالب فرمول‌بندهای با مقادیر ۱، ۳ و ۵ phr تهیه شد و اثر تقویتی آن با فرمول‌بندهای تهیه شده با مقادیر یکسان نانوخاک‌رس مقایسه شد که این مقایسه برای اولین بار انجام شده است. البته هدف از انجام این کار کنار گذاشتن تقویت‌کننده‌های نانوخاک‌رس نبوده است. برای

۵۰۰ mm/min مطابق با استاندارد ASTM D412 اندازه گیری شد.

روش‌ها

سنتر

نمک فلزی آلومینیم تری آکریلات به شرح زیر سنتر شد [۲۶-۲۲]. در یک بالن ۵۰۰ mL، که در حمام آب یخ قرار دارد، مقدار ۴۰ g (۱ mol) سدیم هیدروکسید و ۱۵۰ mL آب مقطر افزوده شد. در حالی که محلول در حال اختلاط بود، ۷/۲ mL (۱ mol) آکریلیک اسید به وسیله بورت با سرعت حدود یک قطره در ثانیه به آن اضافه شد. سپس، محلول حاصل (سدیم آکریلات) با بورت با سرعت حدود یک قطره بر ثانیه به بالن حاوی ۸۰ g (۰/۳۳ mol) آلومینیم کلرید آب دار و ۲۵۰ mL آب که در حمام آب یخ در حال اختلاط بود، افزوده شد. در این مرحله، رسوب سفید رنگ آلومینیم تری آکریلات آرام آرام تشکیل شد. محلول حاوی رسوب چند مرحله با محلول آب مقطر و اتانول (با نسبت حجمی ۷۰:۳۰) شست و شو داده شد. رسوب به وسیله صافی جمع آوری شد. رسوب سفید رنگ جدا شده در گرم‌خانه خلاء حاوی سیلیکاژل به مدت ۶ h در دمای ۶۰°C قرار داده شد. در نهایت ۹۳ g نمک فلزی آلومینیم تری آکریلات به دست آمد که شکل شناسی آن به کمک آزمون SEM بررسی شد. نتایج نشان داد، شکل هندسی ذرات نمونه تقریباً به شکل کره‌های یکنواخت است. با استفاده از نرم‌افزار دستگاه SEM اندازه ذرات معین شد و میانگین حسابی اندازه ذرات، ۰/۳۱ μm به دست آمد.

آمیزه کاری

آمیزه‌ها با فرمول‌بندی مورد نظر در دو مجموعه A و B مطابق جدول ۱ جدول ۱- فرمول‌بندی استفاده شده برای مجموعه آمیزه‌های A و B.

مقدار (phr)		مواد
مجموعه آمیزه B	مجموعه آمیزه A	
۱۰۰	۱۰۰	لاستیک EPDM
۵	۵	روی اکسید
۲	۲	استتاریک اسید
۳	۳	روغن پارافین ۸۴۰
۳۰	۳۰	دوده ۳۳۰
۲	۲	دی کومیل پراکسید
۰	متغیر (۰، ۳، ۱، ۵)	آلومینیم تری آکریلات
متغیر (۰، ۳، ۱، ۵)	۰	کلوزیت 15A

پی گیری این موضوع باید پارامترهای اقتصادی نیز بررسی شود که خارج از هدف این طرح است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، برای سنتر از آکریلیک اسید، سدیم هیدروکسید و آلومینیم کلرید آب‌دار (AlCl₃.6H₂O) استفاده شد که همه محصول شرکت Merck بودند. برای آمیزه کاری از لاستیک EPDM با نام تجاری Vistalon 7500 ساخت شرکت Exxon، دی کومیل پراکسید ساخت کشور تایوان، نانو سیلیکات لایه ای اصلاح شده با نام تجاری کلوزیت 15A (Cloisite 15A) محصول شرکت Southern آمریکا (۹۰٪ اندازه ذرات آن کمتر از ۱۳ μm است) و پرکننده ALTA سنتر شده (با میانگین اندازه ذرات ۰/۳ μm) استفاده شد. هم چنین، روغن پارافین ۸۴۰ از شرکت نفت بهران، دوده ۳۳۰ و روی اکسید ساخت شرکت رنگینه پارس و آلومینیم تری آکریلات پایه صنعتی ساخت شرکت Alfa Acer آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها

به منظور شناسایی ساختار پرکننده فعال سنتر شده طیف سنج زیرقرمز مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer، دستگاه DSC ساخت شرکت PL کشور انگلستان و دستگاه DTA مدل L62HDSC ساخت کشور آلمان به کار گرفته شد. برای تهیه آمیزه‌ها از آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی مدل X(s) k160 ساخت کشور چین با نسبت سرعت ۱۱:۹ m/min و ظرفیت ۲ kg در دمای ۴۰-۳۵°C استفاده شد.

پخت نمونه‌ها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی ساخت شرکت Diffenbacher در دمای ۱۶۰°C انجام شد. مشخصات پخت آمیزه‌ها به وسیله رثومتر Zwick ساخت کشور آلمان در دمای ۱۶۰°C مطابق با استاندارد ASTM D2084 معین شد. برای تعیین چگونگی پراکنش صفحات نانوحاک رس در ماتریس پلیمری از دستگاه آزمون پراش پرتو X مدل Philips X'Pert MPD با لوله آندی مس، ولتاژ ۴۰ kV و جریان ۴۰ mA استفاده شد.

سختی نمونه‌ها با سختی سنج ساخت شرکت Frank در مقیاس شور A مطابق با استاندارد ASTM D2240 اندازه گیری شد. مقدار سایش آمیزه‌ها با دستگاه Zwick مطابق با استاندارد ASTM D5963 محاسبه شد. خواص کششی نمونه‌ها با دستگاه CM ساخت چین با سرعت کشش

خارج صفحه $\text{CH}_2=$ نسبت داده می شود. پیک موجود در 1276 cm^{-1} به ارتعاش کششی C-C(=O)-O کربوکسیلات سیر نشده α و β مربوط می شود. شکل ۲ ساختار آلومینیم تری آکریلات را نشان می دهد.

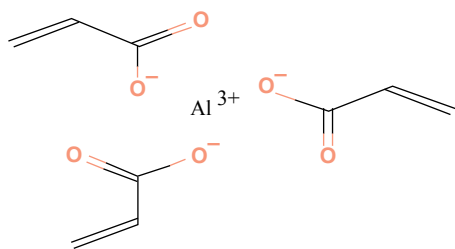
در شکل ۳- الف و ب طیف های DSC تقویت کننده های تجاری و سنتزی نشان داده شده است. با مقایسه آنها، می توان چنین استنباط کرد که تعدد بیشتر انتقالات گرمایی در نمونه تجاری دلیل بر دارا بودن اجزای بیشتر آن است. به عبارت دیگر، این امر دال بر ناخالص بودن نمونه تجاری نسبت به نمونه سنتزی است (نمونه سنتزی خالص تر است). با توجه به شکل ۳- ج پیک موجود در دمای $268/44^\circ\text{C}$ نمونه تجاری مربوط به ناخالصی سدیم آکریلات است.

شکل ۴، طیف DTA گرماگیر دو نمونه تجاری و سنتزی ALTA را نشان می دهد. برای نمونه تجاری دمای شروع فرایند ذوب به همراه تخریب در $275/9^\circ\text{C}$ رخ می دهد و برای نمونه سنتزی ALTA دمای شروع ذوب به همراه تخریب در $265/5^\circ\text{C}$ رخ می دهد. مقایسه طیف DTA دو نمونه تجاری نشانگر تشابه رفتار گرمایی ALTA سنتزی و گواه بر موفقیت در سنتز این ماده است.

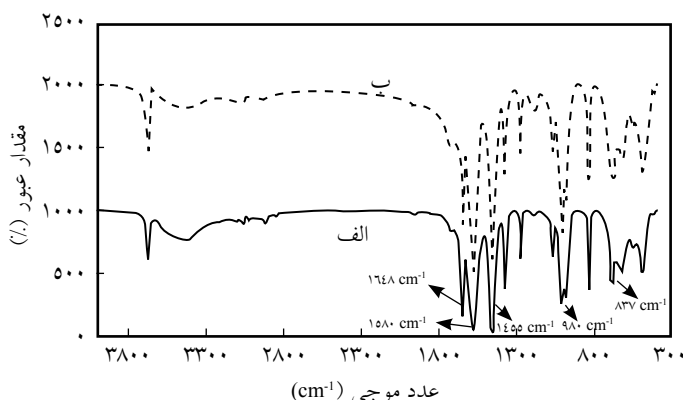
خواص پخت

شکل های ۵ و ۶ منحنی های رئومتر آمیژه های A و B را نشان می دهد. داده های مربوط در جدول ۲ آمده است. از منحنی پخت آمیژه A این نتیجه حاصل شد که رفتار نمونه ها به شدت متأثر از مقدار بارگذاری پرکننده به کار رفته است. ماهیت شیمیایی گروه های فعال بر ساز و کار واکنشگری تقویت کننده سه عاملی ALTA اثرگذار است.

به طور کلی، رادیکال های ناپایدار از گروه های چندعاملی بسیار فعال نمک فلزی ALTA تشکیل می شود و سرعت پخت را افزایش می دهد. مقدار پخت نیز با گشتاور بیشینه تخمین زده می شود. گشتاور نیرویی است که به طور چرخشی در رئومتر برآمیژه وارد می شود. با این تفسیر می توان گفت که مقادیر گشتاور بستگی به گرانیوی آمیژه و چگالی اتصالات عرضی دارد [۲۷، ۲۸].



شکل ۲ - ساختار شیمیایی آلومینیم تری آکریلات.



شکل ۱ - طیف زیرقرمز آلومینیم تری آکریلات: (الف) نمونه سنتزی و (ب) نمونه تجاری.

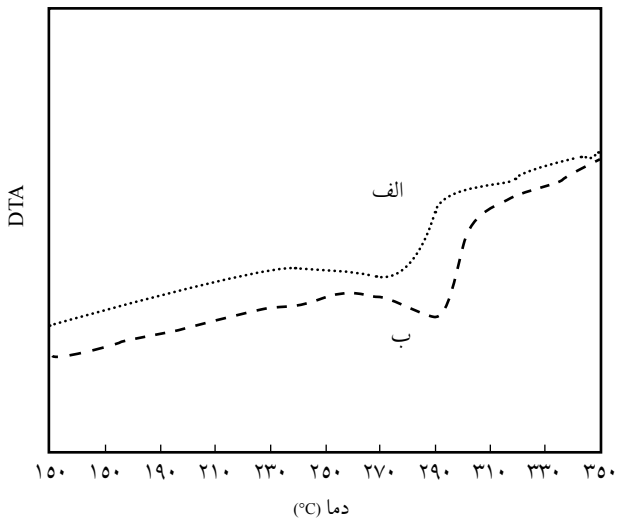
تهیه شدند. تهیه آمیزه ها روی آسیاب دوغلتکی با فاصله بین دو غلتک $3-0.75 \text{ mm}$ در دمای $40-30^\circ\text{C}$ و زمان 15 min انجام شد. روش اختلاط بدین ترتیب بود که ابتدا لاستیک EPDM به مدت 2 min روی غلتک برای کاهش گرانیوی و افزایش فراورش پذیری نرم شد. در مرحله بعد، روی اکسید و استئاریک اسید به مخلوط اضافه شد. سپس، لایه بسیار نازکی از آمیزه روی غلتک تهیه شد. در آمیزه A، تقویت کننده ALTA، در سه مقدار مختلف ۱، ۳ و ۵ phr به ترکیب اضافه شد. در آمیزه B، نانو خاک رس در سه مقدار مختلف ۱، ۳ و ۵ phr به ترکیب اضافه و در مرحله آخر DCP افزوده شد.

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی نمک فلزی آلومینیم تری آکریلات

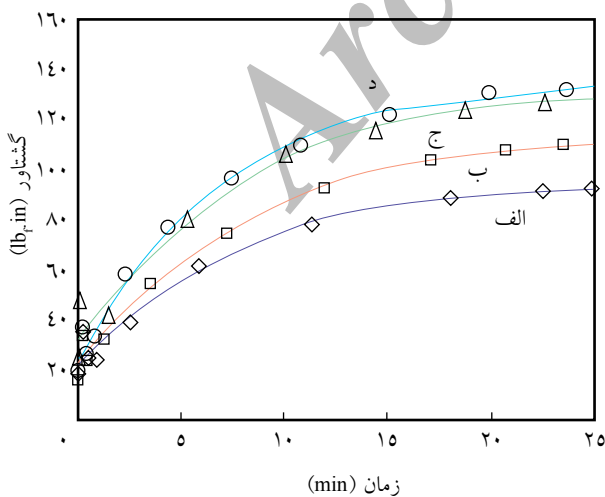
پس از تهیه و خالص سازی آلومینیم تری آکریلات، ساختار شیمیایی آن به کمک طیفسنجی زیرقرمز، شناسایی و تأیید شد. در شکل ۱ طیف FTIR تقویت کننده ALTA نشان داده شده است. آنیون کربوکسیلات دارای دو پیوند کربن-اکسیژن است که دو الکترون در آن در حال رزونانس اند و دارای قدرت حدواسطی بین پیوند C=O و C-O است. این گروه عاملی به شکل دو نوار ظاهر می شود. پیک حاصل از ارتعاشات کششی نامتقارن نزدیک $1650-1600 \text{ cm}^{-1}$ و پیک ضعیف حاصل از ارتعاشات کششی متقارن نزدیک 1400 cm^{-1} مشاهده می شود.

ارتعاش پیوند C=C در ALTA با پیوند C=O همراه شده است و دو نوار کششی پیوند C=C در 1648 و 1580 cm^{-1} مشاهده می شود. نوارهای موجود در 836 و 980 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات خمشی

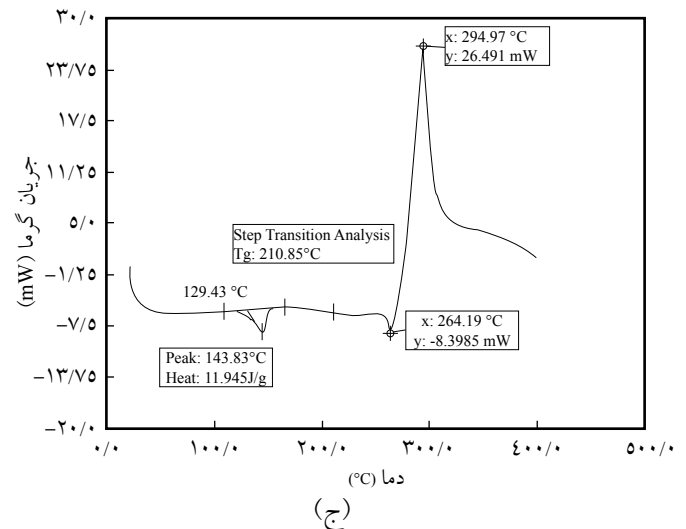
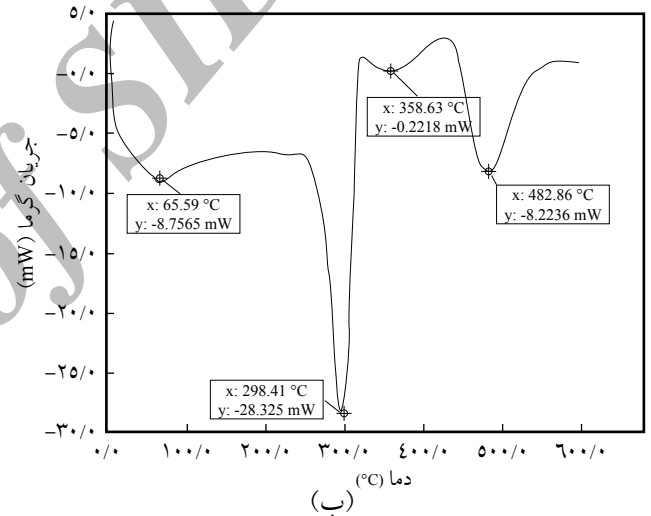
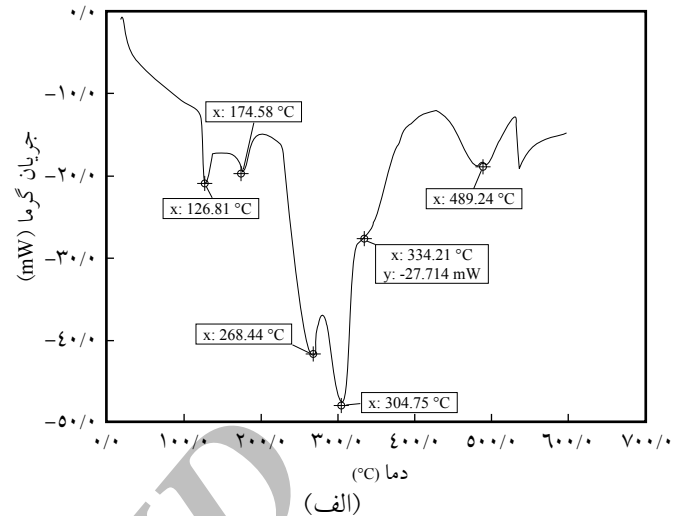


شکل ۴- منحنی DTA نمونه‌های ALTA: (الف) سنتزی و (ب) تجاری.

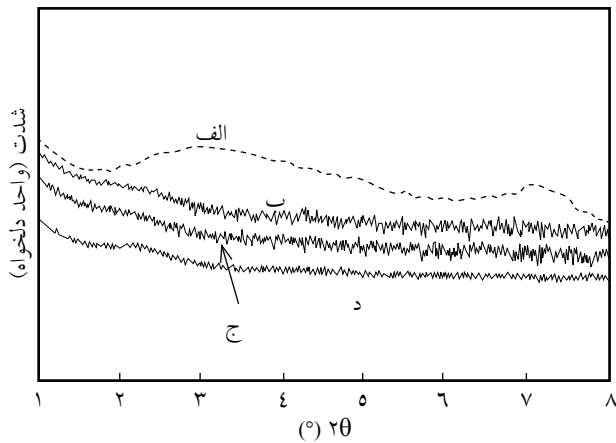
علت کاهش زمان برشته‌گی (Blank-30 و A-30-1 تا A-30-5) را می‌توان به فقدان هیدروژن آلیلی در پرکننده واکنش پذیر ALTA نسبت داد که به سرعت با رادیکال‌های آلکوکسی وارد واکنش می‌شوند و منجر به حذف واکنش‌های انتقال زنجیر مخرب می‌شوند. ویژگی‌های ساختاری پاسخگوی تغییر رفتار پخت‌اند. در آمیزه B نیز همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد ذرات نانو خاک رس، زمان‌های برشته‌گی و پخت کاهش می‌یابد (Blank-30 و B-30-1 تا B-30-5). این امر بیانگر این مطلب است که ذرات نانو خاک رس به عنوان یک شتاب‌دهنده در ولکانش آمیزه شرکت کرده‌اند. در حالت کلی هر چه مقدار آمیزه از حالت اسیدی خارج شده و به سمت حالت بازی برود یا به عبارت دیگر آمیزه به سمت



شکل ۵- منحنی رفتار پخت آمیزه A: (الف) Blank-30، (ب) A-30-1، (ج) A-30-3 و (د) A-30-5.



شکل ۳- نمودار گرماسنجی پویشی پودر ALTA با سرعت گرمادهی $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$: (الف) پودر ALTA تجاری، (ب) پودر ALTA سنتزی و (ج) پودر سدیم آکریلات.

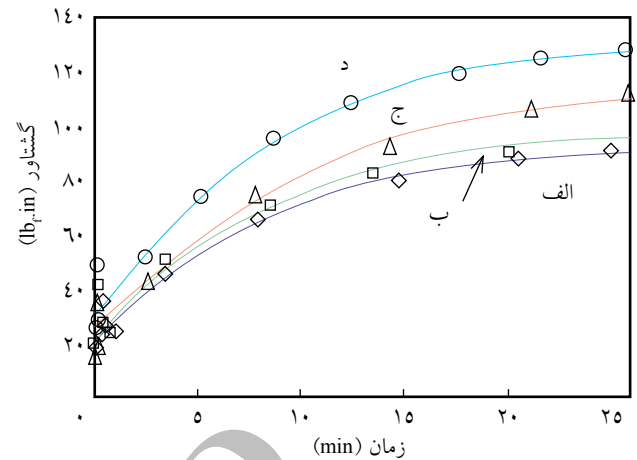


شکل ۷ - طیف XRD مجموعه آمیزه‌ها: (الف) کلویزیت 15A، (ب) B-30-1، (ج) B-30-3 و (د) B-30-5.

پیک d_{001} نانورس در آمیزه لاستیکی به زوایای کمتری منتقل شده است که نشان‌دهنده نفوذ زنجیرهای پلیمری در بین لایه‌های رس است. نتایج به دست آمده باز شدن نسبتاً خوب لایه‌های رس را از هم نشان می‌دهد.

خواص مکانیکی

اثر مقدار تقویت‌کننده ALTA و نانوخاک رس در محدوده ۵-۰ phr روی سختی، خواص کششی و سایش دو آمیزه یاد شده به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۲ آورده شده است. پرکننده واکنش‌پذیر ALTA نسبت به نانوخاک رس باعث افزایش سختی بیشتری می‌شود. اما، در حالت کلی هر دو آمیزه روند افزایشی را با افزایش مقدار پرکننده نشان می‌دهند.



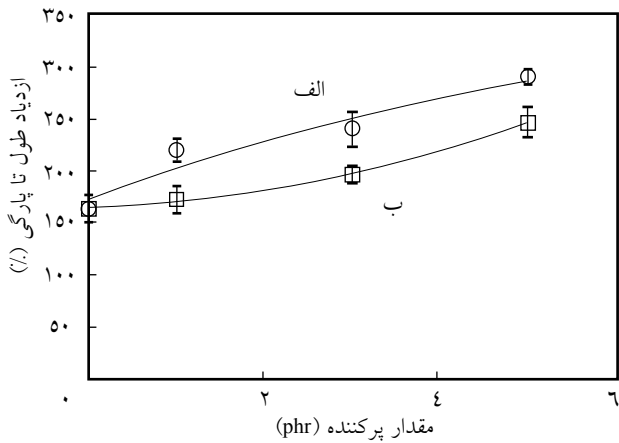
شکل ۶ - منحنی رفتار پخت نمونه‌های آمیزه B: (الف) Blank-30، (ب) B-30-1، (ج) B-30-3 و (د) B-30-5.

pH بازی میل کند، سرعت پخت زیاد می‌شود. هم‌چنین، وجود نمک آلکیل آمونیوم در نانوخاک رس به عنوان یک شتاب‌دهنده عمل می‌کند. با افزایش ذرات نانوخاک رس گرانی افزایش یافته و چگالی اتصالات عرضی تقویت می‌شود که باعث افزایش گشتاور می‌شود. هم‌چنین، به منظور بررسی چگونگی پخش لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمری، آزمون پراش پرتو X انجام شد. طیف XRD برای آمیزه‌های لاستیک- نانوخاک رس در شکل ۷ نشان داده شده است. طیف XRD مربوط به نانوخاک رس از نوع کلویزیت 15A دارای یک پیک مشخص در ناحیه 2θ برابر $2/96$ است که فاصله لایه‌های آن از هم طبق قانون براگ ($d = \lambda / 2 \sin \theta$) برابر با $31/5 \text{ \AA}$ است. انتقال زوایای پیک به مقدارهای کمتر ($2 > 2\theta / 96$)، بیانگر افزایش فاصله لایه‌های رس از هم است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود،

جدول ۲ - مقایسه رفتار پخت آمیزه‌های تهیه شده.

کد نمونه‌ها	زمان برشته‌گی، t_5 (min)	زمان پخت بهینه، t_{90} (min)	اختلاف گشتاور (lb _f .in)	گشتاور کمینه (lb _f .in)	گشتاور بیشینه (lb _f .in)
Blank-30 ^۱	۱/۳۳	۲۴/۲۲	۶۹/۸۷۸	۲۴/۶۲۲	۹۴/۵
A-30-1 ^۲	۱/۲۶	۲۴/۱۷	۸۹/۶۸۷	۲۳/۹۱۳	۱۱۳/۶
A-30-3	۱/۰۳	۲۳/۲۲	۱۰۵/۶۴	۲۶/۹۵۳	۱۳۲/۶
A-30-5	۰/۹۹	۲۲/۱	۱۱۱/۴۰	۲۵/۸۹۳	۱۳۷/۳
B-30-1 ^۳	۱/۲۸	۲۳/۲۹	۷۰/۵۳۷	۲۴/۰۶۳	۹۴/۶
B-30-3	۱/۰۵	۲۲/۵	۸۹/۲۸۷	۲۳/۹۱۳	۱۱۳/۲
B-30-5	۰/۹	۲۱/۵۷	۱۰۳/۴	۲۵/۸	۱۲۹/۲

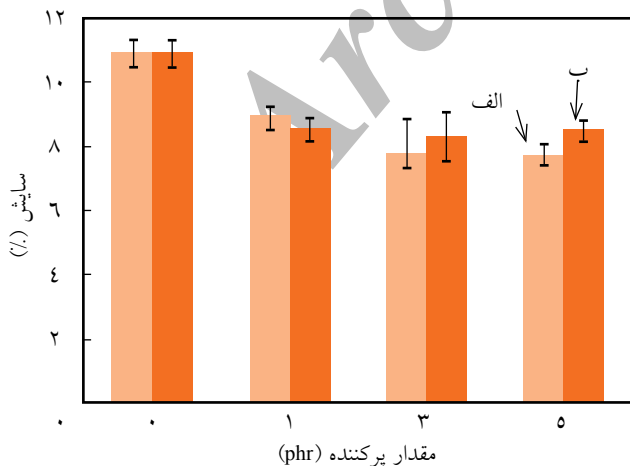
(۱) نمونه شاهد با ۳۰ phr دوده، (۲) A بیانگر مجموعه A، دو عدد بعدی به ترتیب مقادیر دوده و پرکننده سنتزی ALTA و (۳) B بیانگر مجموعه B، دو عدد بعدی به ترتیب مقادیر دوده و پرکننده نانوخاک رس است.



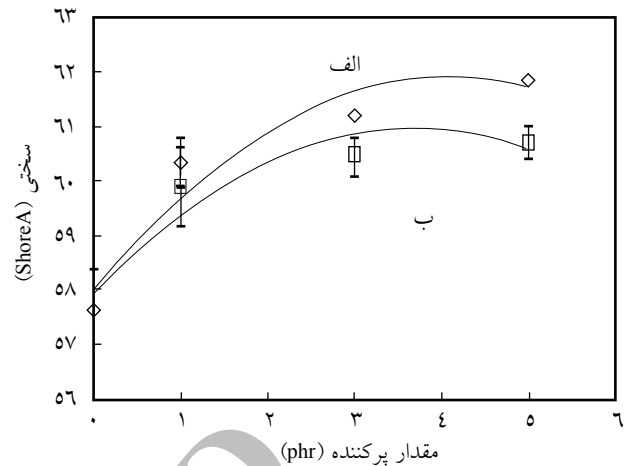
شکل ۱۱- تغییرات ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار تقویت کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک رس کلویزیت 15A.

با توجه به شکل های ۹ تا ۱۱ استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی آمیزه های A و B با افزایش مقدار تقویت کننده ALTA افزایش می یابد.

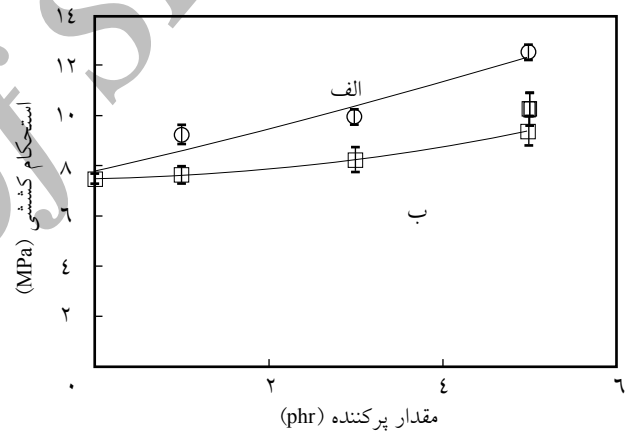
اما، مقایسه دو آمیزه A و B نشانگر مؤثرتر بودن خاصیت تقویت کننده ALTA نسبت به نانوخاک رس است. این بهبود خواص به وسیله تقویت کننده سه عاملی ALTA با افزایش چگالی اتصالات عرضی شبکه و تغییر ترکیب اتصالات عرضی رخ می دهد. این پرکننده ها با داشتن خواص قطبی و سه عاملی، دارای ترکیباتی با وزن مولکولی کم هستند که قابلیت تشکیل رادیکال های بسیار فعال را از راه واکنش های افزایشی دارند. این مونومرها قابلیت هوموپلیمر شدن یا پلیمر شدن پیوندی را روی زنجیرهای پلیمری نیز دارند.



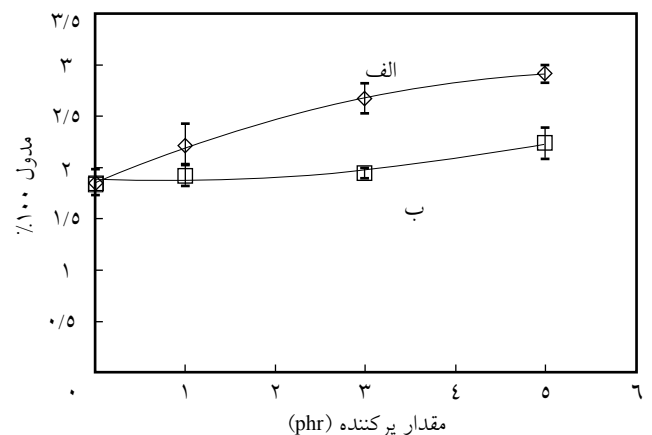
شکل ۱۲- تغییرات مقاومت سایشی با افزایش مقدار تقویت کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک رس کلویزیت 15A.



شکل ۸- تغییرات سختی با افزایش مقدار تقویت کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک رس کلویزیت 15A.



شکل ۹- تغییرات استحکام کششی با افزایش مقدار تقویت کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک رس کلویزیت 15A.



شکل ۱۰- تغییرات مدول با افزایش مقدار تقویت کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک رس کلویزیت 15A.

نتیجه گیری

تقویت کننده ALTA به سهولت و با قیمت کم (آکریلیک اسید، آلومینیم کلرید آبدار و سدیم هیدروکسید) تهیه و برای تقویت الاستومر EPDM استفاده شد. افزودن تقویت کننده ALTA واکنش پخت را تسریع کرده و منجر به بهبود استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ نیز شد. سایش و سختی آمیزه‌های تهیه شده نیز با افزایش مقدار ALTA بهبود یافت. با مقایسه آمیزه حاوی مقادیر مشابه نانوخاک رس در شرایط یکسان، تقویت کننده ALTA بهتر عمل می‌کند. این اثر تقویت‌کنندگی ALTA احتمالاً حاکی از کopolymer شدن پیوندی و هوموپلیمر شدن آن حین فرایند پخت پراکسیدی به طور هم‌زمان است.

مراجع

1. Frohlich J.W.N. and Luginsland H.D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites, Part A*, **36**, 449-460, 2005.
2. Rubber Research and Engineering Company, Fillers, Reviewing the Properties and Applications in the Rubber Industry, Samar, Tehran, 1377.
3. Boonstra B.B., Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review, *Polymer*, **20**, 691-704, 1979.
4. Heinrich G.M.K. and Vilgis T.A., Reinforcement of Elastomers, Current Opinion in Solid State, *Mater. Sci.*, **6**, 195-203, 2002.
5. Yamada E., Modification of Rubber with Reactive Filler (II), *Nippon Gomu Kyokashi*, **56**, 613-620, 1983.
6. Yamada E., Modification of Rubber with Reactive Fillers (I), *Nippon Gomu Kyokashi*, **55**, 431-438, 1982.
7. Yamada E., Modification of Rubber with Active Fillers (V) Compounding Effect of Fillers on Chlorine-Containing Elastomers, *Nippon Gomu Kyokashi*, **67**, 226-232, 1994.
8. Yu H., Zhang Y., Chen S., Ren W., Hoch M., and Guo Sh., Study on The Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Rubber Vulcanizate Filled with Superfluuous Magnesium Hydroxide/Methacrylic Acid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1813-1819, 2010.
9. Yuan X., Zhang Y., Peng Z., and Zhang Y., In Situ Preparation of Magnesium Methacrylate to Reinforce NBR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1403-1408, 2002.
10. Yuan X.Z.P., Zhang Y., and Zhang Y., In Situ Preparation of Zinc Salts of Unsaturated Carboxylic Acids to Reinforce NBR, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2740-2748, 2000.
11. Lu Y., Liu L., Shen D., Yang Ch., and Zhang L., Infrared Study on In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate in Poly(α -octylene-co-ethylene) Elastomer, *Polym. Int.*, **53**, 802-808, 2004.
12. Peng Z., Qian J., Yin D., Zhang Y., and Zhang Y., Reinforcement of Elastomers by In Situ Prepared Aluminum Methacrylate, *Elast. Plast.*, 2002.
13. Peng Z., Liang X., Zhang Y., and Zhang Y., Reinforcement of EPDM by In Situ Prepared Zinc Dimethacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1339-1345, 2002.
14. Yin D., Zhang Y., Peng Z., and Zhang Y., Effect of Fillers and Additives on the Properties of SBR Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 775-782, 2003.
15. Ikeda T., Yamada B., Tsuji M., and Sakurai Sh., In Situ Copolymerization Behaviour of Zinc Dimethacrylate and 2-(N-ethylperfluoro-octanesulphonamido) Ethyl Acrylate in Hydrogenated Nitrile-Butadiene Rubber During Peroxide Crosslinking, *Polym. Int.*, **48**, 446-454, 1999.
16. Yin D.H., Zhang Y., Peng Z.L., and Zhang Y.X., A Comparison between the SBR Vulcanizates Reinforced by Magnesium Methacrylate Added Directly or Prepared In Situ, *Eur. Polym. J.*, **39**, 99-105, 2003.
17. Lu Y. Liu L., Tian M., Geng H., and Zhang L., Study on Me-

- chanical Properties of Elastomers Reinforced by Zinc Dimethacrylate, *Eur. Polym. J.*, **41**, 589–598, 2005.
18. Nie Y. G.H., Qu L., Zhang P., Weng G., and Wu J., Cure Kinetics and Morphology of Natural Rubber Reinforced by the In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 99-106, 2010.
 19. Touchet P., Rodriguez G., Butler D., Crawford D., Teets A., Feuer H., and Flanagan P., Rubber Compound for Tracked Vehicle Track Pads, Rubber Compound for Tracked Vehicle Track Pads, *US Pat. 4,843,114*, 1989.
 20. Edward J.B., Mark L., Paul H.S., Gordon L.A., and Edward J., Preparation of Peroxide Vulcanized Rubber Composition and Articles Having at Least One Component Thereof, *US Pat. 6,300,421,421B1*, 1999.
 21. Zonglin P., Yong Zh., Xun L., and Yinxi Zh., Metallic Methacrylate as a Reactive Filler to Reinforce Ethylene-Propylene-Diene Rubber, *Polym. Polym. Compos.*, **9**, 275-282, 2001.
 22. Kaang S., Wonseop J., Abdul K.M., and Changwoon N., Effects of Blend Composition and Mixing Method on Mechanical and Morphological Properties of Zinc Dimethacrylate-Reinforced Acrylonitrile-Butadiene Copolymer Nanocomposites, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **43**, 1517-1538, 2005.
 23. Goel S.C., Unsaturated Carboxylates of Aluminium, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, **12**, 739-747, 1982.
 24. Swee-Keng G. and Jesuadimai I.X.A., Metal Carboxylate Salts, *US Pat. 7,495,117 B2*, 2009.
 25. Schuh R.N.R., Mauceri F.A., and La Grange, Synthetic Rubbers, *US Pat. 3,823,123*, 1971.
 26. Robert A. and Hayes C.F., Method for Preparing a Zinc Dimethacrylate Powder Having a Specific Surface Area Range, *US Pat. 4,500,466*, 1985.
 27. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, Annual Book of ASTM Standard, 2005.
 28. Paul T., Pabi S.K., Chakraborty K.K., and Nando G.B, Nanostructured Fly Ash-Styrene Butadiene Rubber Hybrid Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30**, 1647-1656, 2009.

Archive of SID