

نانوکامپوزیت لاستیک استیرن - بوتادیان و سیلیکای آذرین اصلاح شده به روش پیوندزنی رزین پلی بوتادیان هیدروکسیل دار شده

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و پنجم، شماره ۲،
صفحه ۱۱۲-۱۰۳، ۱۳۹۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

محمد رضا پورحسینی، مهدی رزاقی کاشانی*

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۰/۵/۲۲، پذیرش: ۹۱/۳/۲۱

چکیده

سیلیکای آذرین اصلاح شده با رزین پلی بوتادیان هیدروکسیل دار شده (HTPB) به کمک تولوئن دی ایزوسیانات (TDI) به عنوان تقویت کننده در لاستیک استیرن - بوتادیان (SBR) استفاده شد. در مطالعه حاضر، اثر این روش اصلاح بر خواص آمیزه لاستیکی بررسی شده است. نحوه پراکنش ذرات سیلیکای اصلاح شده در آمیزه لاستیکی با نمونه مشابه از ذرات سیلیکای اصلاح نشده به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مقایسه شده است. نتایج حاکی از پراکنش یکنواخت ذرات سیلیکای اصلاح شده در مقیاس نانومتر است. نتایج آزمون مکانیکی کشش تک جهتی نیز اثر قابل توجه اصلاح سطح به کمک HTPB را بر تقویت کنندگی لاستیک SBR مشخص می کند. این اثر قوی نه تنها از راه پراکنش نانومتری ذرات سیلیکا، بلکه به دلیل مشارکت پیوندهای دوگانه سیر نشده HTPB در فرایند پخت گوگردی SBR و اتصال شیمیایی لاستیک زمینه با ذرات سیلیکا حاصل شده است. بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی آمیزه ها با پویش دما (رفتار گرانروکشسانی خطی) ضمن نشان دادن برهم کنش قوی بین زمینه لاستیک و ذرات سیلیکای اصلاح شده، اثر تقویت کنندگی مؤثر این افزودنی را تأیید می کند. همچنین، بررسی خواص دینامیکی - مکانیکی آمیزه ها با پویش کرنش (رفتار گرانروکشسانی غیرخطی) ایجاد شبکه پرکننده را در درصد های کم نانوسیلیکا نشان می دهد. اصلاح سطح سیلیکا به روش پیوندزنی HTPB، تقویت کنندگی مکانیکی این افزودنی را افزایش می دهد. در ضمن، شدت رفتار غیرخطی آمیزه به دلیل کاهش اثر شکست شبکه (اثر پین) نسبت به سیلیکای اصلاح نشده کم شده است. بنابراین، شیوه یاد شده اصلاح سطح سیلیکا می تواند به عنوان روشی نوین در بهینه سازی خواص نهایی نانوکامپوزیت های لاستیکی پر شده با نانوسیلیکا مطرح شود.

واژه های کلیدی

اصلاح سطح،
نانوسیلیکا،
پیوندزنی،
پلی بوتادیان،
هیدروکسیل دار شده،
لاستیک استیرن - بوتادیان

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:
mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

مقدمه

کاربرد سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی کارایی آنها را بهبود می‌بخشد. پراکنش مناسب ذرات و اتصال قوی بین دو فاز شرط تحقق بهبود خواص (تقویت‌کنندگی) است [۱-۳]. برهم‌کنش گروه‌های هیدروکسیل روی سطح ذرات سیلیکا (برهم‌کنش افزودنی - افزودنی) از پراکنش مناسب آن در زمینه لاستیکی جلوگیری می‌کند [۴]. اصلاح سطح ذرات سیلیکا با کاهش برهم‌کنش افزودنی - افزودنی و اختلاف انرژی سطحی افزودنی - پلیمر سبب بهبود پراکنش ذرات افزودنی، برهم‌کنش افزودنی - پلیمر و جلوگیری از جذب عوامل پخت بر سطح سیلیکا می‌شود [۵]. عوامل هیدروکسیل سیلیکا قابلیت انجام واکنش‌های آلی معمول را با گروه‌های چندعاملی به‌عنوان عوامل جفت‌کننده در پلیمرشدن درجا و پیوندزنی دارند [۶-۹]. زنجیرهای پلیمری پیوند یافته روی سطح معدنی نانو سیلیکا با ایجاد ممانعت فضایی از کلوخه‌شدن ذرات جلوگیری می‌کند و سازگاری سطح ذرات سیلیکا با مواد آلی و در نتیجه پراکنندگی آنها را در زمینه افزایش می‌دهند [۱۰]. بسیاری از پلیمرها مانند پلی‌آمیک اسید، پلی‌آمید، پلی‌استال، پلی‌یورتان و پلی‌بوتادیان به روش‌های مختلفی قابل پیوندزنی بر سطح اصلاح‌شده سیلیکا هستند [۱۱-۱۵]. همچنین، رزین پلی‌بوتادیان هیدروکسیل‌دار شده (HTPB) از راه اتصالات تولوئن‌دی‌ایزوسیانات (TDI) بر سطح سیلیکا پیوندزده می‌شود [۱۶]. بدین ترتیب، لاستیک مایع پیوند یافته از راه پیوند یورتانی سطح ذرات نانو سیلیکا را می‌پوشاند. پیوندهای دوگانه روی زنجیر اصلی HTPB علت واکنش‌پذیری شیمیایی آن برای شرکت در واکنش پخت گوگردی است تا خواص سطح مشترک افزودنی - پلیمر به‌عنوان افزودنی تقویت‌کننده افزایش یابد.

استفاده از نانو ذرات، مساحت سطح ویژه و ساختار افزودنی را افزایش می‌دهد و اصلاح سطح آن نیز سبب افزایش ساختار افزودنی و واکنش‌پذیری سطحی آن می‌شود [۱۷]. اصلاح سطح سیلیکا با روش‌های معمول مانند استفاده از سیلان با ایجاد پیوند شیمیایی بین زمینه لاستیک و ذرات افزودنی سبب افزایش سرعت پخت می‌شود [۱۸، ۳]. اصلاح سطح سیلیکا سبب افزایش خواص مکانیکی - کششی آمیزه لاستیکی مانند مدول، کرنش، استحکام و انرژی در نقطه پارگی می‌شود [۱۹، ۱۴، ۳]. در بررسی رفتار گرانروکشسانی خطی به کمک آزمون دینامیکی - مکانیکی با پوشش دمایی، مدول ذخیره در دماهای کمتر از دمای انتقال معیاری از تقویت‌کنندگی و مشارکت افزودنی در تحمل بار وارد شده بر آمیزه لاستیکی است. این مقدار در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای نمادی از ترشوندگی (سازگاری) سطح افزودنی با پلیمر زمینه است. این دو مقدار در سیلیکای اصلاح‌شده

دارای برهم‌کنش با زمینه لاستیکی (تقویت‌کننده) افزایش قابل توجهی را نشان می‌دهند [۱۴]. مدول ذخیره بیشتر آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح‌شده در دماهای بیش از دمای انتقال شیشه‌ای آمیزه حاکی از وجود لایه کم‌تحرک زنجیر در سطح افزودنی اصلاح‌شده است [۲۰، ۱۹]. مدول ذخیره آمیزه‌های حاوی سیلیکای اصلاح‌شده طی آزمون دینامیکی - مکانیکی با پوشش کرنش افت کمتری را در کرنش‌های بیشتر در مقایسه با آمیزه‌های حاوی سیلیکای اصلاح‌نشده نشان می‌دهد [۱۷].

در این مطالعه، کاربرد نانو سیلیکای آذرین اصلاح شده به روش پیوندزنی HTPB در آمیزه‌های لاستیک SBR مطالعه شده است. اثر این نوع اصلاح بر پراکنش نانو افزودنی در زمینه لاستیکی، تقویت مکانیکی و رفتار دینامیکی - مکانیکی آمیزه‌ها در لاستیک SBR در مقایسه با آمیزه‌های مشابه حاوی نانو سیلیکای اصلاح نشده بررسی شده است.

تجربی

مواد

سیلیکای آذرین جاذب رطوبت (Aerosil 200) با توزیع باریک اندازه ذرات، اندازه میانگین قطر ذرات ۱۲ nm و سطح ویژه $25 \pm 200 \text{ m}^2/\text{g}$ (محاسبه شده با جذب نیتروژن) از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. تراکم گروه‌های هیدروکسیل این نوع سیلیکا در حدود ۴/۳ واحد شیمیایی بر نانومتر مربع معین شده است [۴]. از لاستیک استیرن - بوتادیان با مشخصه SBR-1502 محصول پتروشیمی بندر امام استفاده شد. مواد و روش پیوندزنی HTPB برای اصلاح سطح سیلیکای آذرین و شیوه تهیه آمیزه لاستیکی از این افزودنی اصلاح شده با جزئیات در مرجع ۱۶ آمده است. شایان ذکر است، به منظور پراکنش نانومتری سیلیکا در فاز لاستیکی از اختلاط به روش در محلول و همگن‌سازی به روش فراصوت استفاده شده است. نسبت مواد در سه آمیزه بررسی شده در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

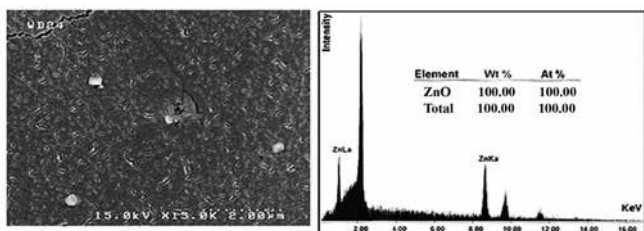
پراکنش افزودنی در نمونه‌های پخت‌شده لاستیک SBR با عکس برداری و طیف بینی پراکنش انرژی پرتو X (EDAX) و میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) مدل XL30 ساخت شرکت Philips هلند با ولتاژ شتاب‌دهنده ۳۰ kV ارزیابی شد. مشخصه‌های پخت آمیزه‌ها با دستگاه رئومتر مونی قالب متحرک ساخت شرکت هیوای ایران مدل Hiwa900 MDR در دمای 150°C و دامنه نوسان $\pm 1/5$ با بسامد

جدول ۱- ترکیب درصد اجزای فرمول بندی.

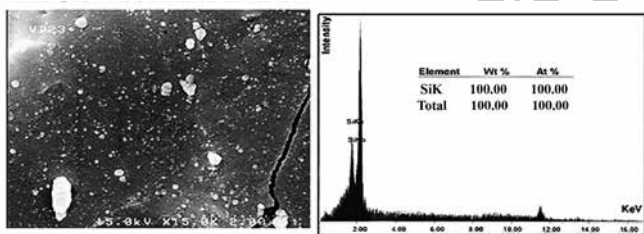
مقدار اجزا (phr)	آمیزه	
	حاوی سیلیکای اصلاح شده	حاوی سیلیکای اصلاح نشده
SBR 1502	۱۰۰	۱۰۰
روی اکسید	۰/۵	۰/۵
استتاریک اسید	۰/۵	۰/۵
گوگرد	۲/۵	۲/۵
TBBS	۳	۳
Aerosil 200	۱۴	۰
TDI	۲/۳	۰
HTPB	۲	۰

ذرات درشت میکرونی را از نوع روی اکسید و ذرات بسیار ریز را از نوع سیلیکا تأیید می کند. شکل ۱-ب کلوخه شدن میکرونی و پراکنش بد ذرات سیلیکا را در نواحی مختلف سطح شکست آمیزه پخت شده لاستیک SBR حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده به وضوح نشان می دهد. اما، پراکنش مناسب و یکنواخت ذرات نانوسیلیکای اصلاح شده در زمینه پخت شده لاستیک SBR در شکل ۱-ج مشهود است. این بهبود در پراکنش ذرات سیلیکای اصلاح شده را می توان به کاهش برهم کنش جذبی ذرات سیلیکا با یکدیگر نسبت داد.

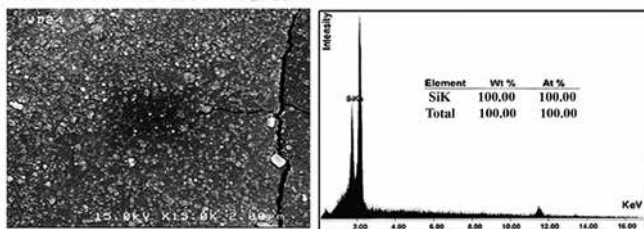
به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی استفاده شده بزرگ نمایی زیاد حاصل نشد. بنابراین، برای مطالعه دقیق تر اندازه و پراکنش ذرات سیلیکا در ابعاد نانومتری از دستگاه دیگری با بزرگ نمایی بیشتر استفاده شد که نتایج در شکل ۲ آمده است. شایان ذکر است، برای کاهش تداخل ذرات روی اکسید در این مطالعه و اطمینان بیشتر درباره جنس ذرات عکس برداری شده، مقدار این ماده در هر سه آمیزه به مقدار ۰/۵ phr کاهش یافت. آمیزه های جدید در ادامه مطالعات به کار گرفته شدند. درحالی که در شکل ۲-الف نانوذرات در



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱-ا اثر اصلاح سطح نانوسیلیکا از راه پیوندزنی HTPB بر توزیع ذرات در لاستیک SBR: (الف) آمیزه بدون نانوسیلیکا و آمیزه های دارای ۱۴ phr نانوسیلیکای (ب) اصلاح نشده و (ج) اصلاح شده.

۱/۶۶۷ Hz اندازه گیری شد. خواص کششی آمیزه ها با دستگاه کشش تک جهتی ساخت شرکت هیوای ایران مدل Hiwa200 ارزیابی شد. این آزمون مطابق استاندارد ASTM D638 در دمای محیط با سرعت حرکت فک ۵۰۰ mm/min برای سه نمونه انجام و متوسط نتایج و انحراف معیار از متوسط گزارش شد. رفتار دینامیکی، مکانیکی و گرمایی آمیزه ها نیز به کمک دستگاه تحلیل دینامیکی - مکانیکی شرکت Perkin Elmer آمریکا مدل DMA-8000 ارزیابی شده است. آزمون پویس دما در بسامد ۱ Hz از ۱۰۰- تا ۱۰۰°C+ در دامنه نوسان خطی در حالت خمشی انجام و آزمون پویس کرنش در بسامد ۱۰ Hz در دمای ۲۳°C در حالت کششی انجام شد.

نتایج و بحث

توزیع و پراکنش سیلیکا

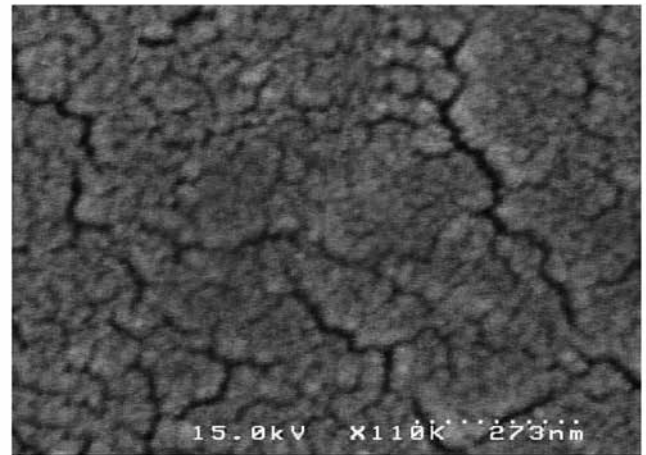
اثر پیوندزنی HTPB بر توزیع و پراکنش نانوسیلیکا در لاستیک SBR به روش میکروسکوپی الکترونی پویشی مطالعه شد. شکل ۱ توزیع ذرات را در سطح شکست سه آمیزه پخت شده لاستیک SBR فاقد نانوسیلیکا، حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح شده به همراه طیف پراکنش انرژی پرتو X مربوط به هر تصویر نشان می دهد. ذرات میکرونی روی اکسید به واسطه کاربرد سامانه پخت گوگردی در نمونه مرجع (شکل ۱-الف) و دو نمونه دیگر مشاهده می شود. نمونه ای از طیف پراکنش انرژی پرتو X ذرات موجود در تصاویر ارائه شده است. این آزمون ماهیت برخی از

آمیزه بدون نانوسیلیکا مشاهده نمی‌شود، ذرات کلوخه با ابعاد حدود ۱۱۰۰-۲۰۰ nm در آمیزه دارای ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده در شکل ۲-ب مشاهده می‌شود.

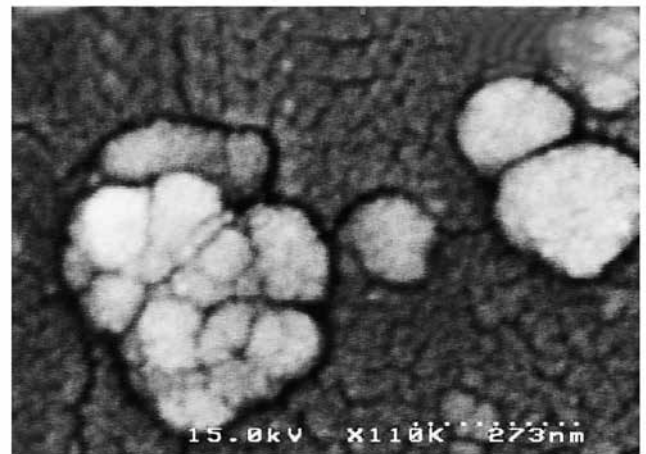
پراکنش یکنواخت بدون کلوخه‌شدگی در آمیزه لاستیک SBR حاوی ۱۴ phr نانوذرات سیلیکای پیوندزده شده با HTPB در شکل ۲-ج مشخص است. وجود نانوذرات با ابعادی در حدود ۳۵-۸۷ nm نشان‌دهنده اثر مثبت این نوع اصلاح بر کاهش برهم‌کنش بین ذرات سیلیکا و پراکنش مناسب آنها در مقیاس نانومتر در آمیزه لاستیکی است. بدین ترتیب، پراکنش مناسب ذرات نانوسیلیکا امکان بهبود عملکرد آمیزه لاستیکی پر شده را فراهم می‌کند. در ادامه، بهبود مشخصه‌های پخت، رفتار مکانیکی و دینامیکی آمیزه به منظور بررسی کیفیت اتصال بین ذرات و زمینه لاستیکی مطالعه شده است.

مشخصه‌های پخت

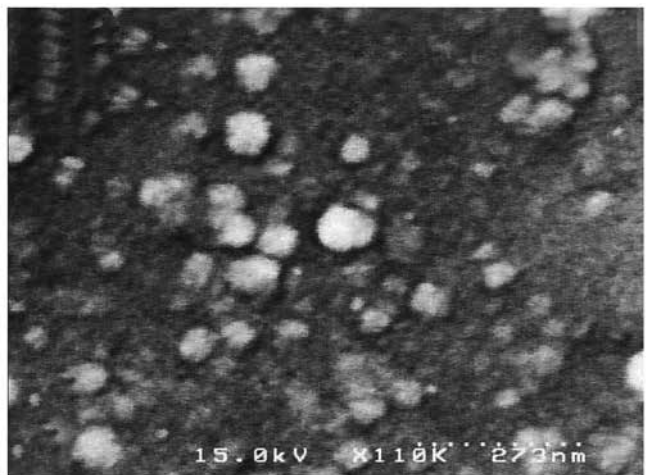
اثر اصلاح سطح نانوسیلیکا بر پخت آمیزه‌های لاستیک SBR در شکل ۳ همراه با مقادیر کمی مشخصه‌های پخت سه آمیزه مدنظر در جدول ۲ آمده است. در شکل ۳ مشخصه‌های پخت سه آمیزه پخت‌شده لاستیک SBR بدون نانوسیلیکا، حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و دارای ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح شده با یکدیگر مقایسه شده‌اند. گشتاور حداقل در دو آمیزه حاوی نانوسیلیکا افزایش یافته است که ناشی از اثر هیدروپدینامیکی وجود افزودنی و ترشوندگی سطح ذرات افزودنی با پلیمر زمینه است. افزایش گشتاور حداقل برای آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده بیش از آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح نشده است. این موضوع نشان‌دهنده برهم‌کنش بیشتر بین ذرات اصلاح شده و زمینه لاستیکی و ترشوندگی بهتر سطح اصلاح شده ذرات نانوسیلیکا است. اختلاف بین گشتاور حداکثر و حداقل یک آمیزه، نمادی از اثر هیدروپدینامیکی افزودنی و تراکم اتصالات عرضی ایجاد شده در آمیزه است. کاهش این مشخصه در آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح نشده نسبت به آمیزه مرجع فاقد افزودنی، که ناشی از کاهش اتصالات عرضی است، اثر منفی سطح اسیدی سیلیکای اصلاح نشده بر سامانه پخت گوگردی با ماهیت قلبایی را تأیید می‌کند. بنابراین، افزایش زمان برشتگی هم‌زمان با کاهش اختلاف بین گشتاور حداکثر و حداقل در آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح نشده نسبت به دو آمیزه دیگر حاکی از جذب و کاهش اثر مواد سامانه پخت گوگردی بر سطح اسیدی نانوسیلیکای اصلاح نشده است. اما، درباره آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده اختلاف بین گشتاور حداکثر و حداقل نسبت به دو آمیزه دیگر



(الف)

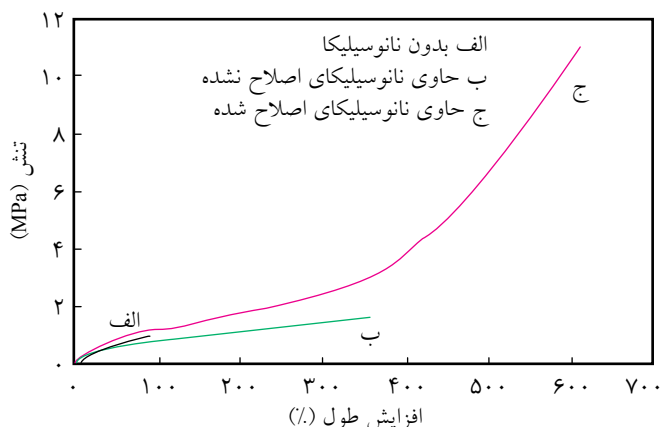


(ب)



(ج)

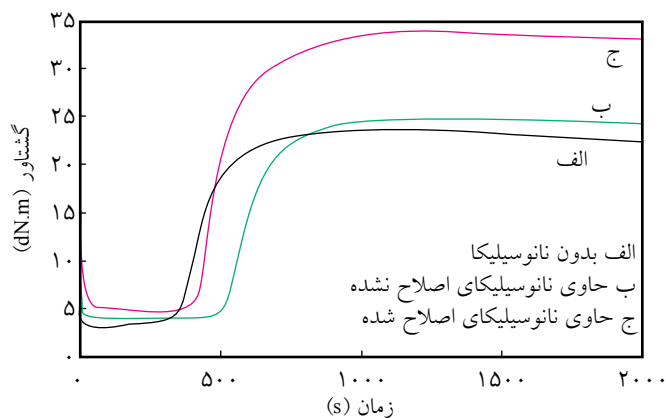
شکل ۲- تصویرهای SEM از آمیزه‌های SBR و اثر اصلاح سطح نانوسیلیکا از راه پیوندزنی HTPB در آنها: (الف) آمیزه بدون نانوسیلیکا و آمیزه‌های حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکا (ب) اصلاح نشده و (ج) اصلاح شده.



شکل ۴- تغییرات ازدیاد طول در برابر تنش در آمیزه‌های SBR بدون نانوسیلیکا و دارای ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده.

است. اگرچه با کاربرد نانوسیلیکای اصلاح نشده مقدار استحکام آمیزه افزایش چندانی نداشته، ولی مقدار کرنش پارگی آمیزه لاستیکی افزایش یافته است که ناشی از کاهش چگالی اتصالات عرضی این نمونه نسبت به آمیزه بدون افزودنی است. چنانکه در جدول ۳ نشان داده شده است، استفاده از مقدار معادل نانوسیلیکای اصلاح شده مقدار تنش را در کرنش‌های برابر (مدول) افزایش داده و کرنش پارگی و مقدار استحکام کششی نهایی را نسبت به آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح نشده و به‌ویژه آمیزه فاقد افزودنی تا حد بسیاری افزایش داده است. انحراف معیار ارائه شده در کنار مقادیر متوسط در جدول ۳ نیز دقت نتایج را از نظر آماری تأیید می‌کند. اثر مشابه پراکنش نانوسیلیکای نوع Aerosil 200 در لاستیک SBR به روش در محلول و اصلاح سطح این سیلیکا به وسیله سیلان و اکسیددهنده با زمینه لاستیکی در مطالعات اخیر پژوهشگران نیز نشان داده شده است. این اثر حاکی از افزایش چشمگیر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی دارد [۱۹].

در نتایج حاضر نیز اتصال نانوسیلیکا - لاستیک از راه پیوند شیمیایی HTPB بین ذرات افزودنی و زمینه لاستیکی حین واکنش پخت سامانه گوگردی ایجاد شده است. این اتصالات موجب



شکل ۳- تغییرات گشتاور برحسب زمان برای آمیزه‌های SBR بدون نانوسیلیکا و دارای ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده.

افزایش قابل توجهی داشته است. مشاهده این رفتار به اثر مثبت پوشش HTPB پیوندیافته با سطح نانوسیلیکا تأکید دارد. اگرچه سرعت و مقدار پخت نهایی (گشتاور حداکثر) با وجود نانوسیلیکای اصلاح نشده کاهش یافته است، اما کاربرد نانوسیلیکای پیوندیافته با HTPB سبب افزایش این مشخصه‌های مهم فرایند پخت شده است. البته مشاهده چنین رفتار پخت مطلوبی با استفاده از پوشش با ماهیت پلی‌بوتادیانی مانند HTPB برای سطح نانوسیلیکا قابل قبول است. افزایش پایداری گرمایی آمیزه لاستیکی نیز با وجود سیلیکا بهبود یافته است و پایداری گرمایی آمیزه با استفاده از نانوسیلیکای اصلاح شده رشد بیشتری نسبت به سیلیکای اصلاح نشده دارد. معمولاً وجود افزودنی‌های معدنی سبب پایداری گرمایی آمیزه‌های لاستیکی می‌شوند. این خاصیت با بهبود پراکنش و توزیع بهتر ذرات افزایش بیشتری را نشان می‌دهد. پایداری گرمایی بیشتر آمیزه لاستیکی حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده ناشی از پراکنش بهتر ذرات و تثبیت یکنواخت‌تر گرمای آمیزه است.

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی سه آمیزه مطالعه شده در شکل ۴ و جدول ۳ آمده

جدول ۲- اثر اصلاح سطح نانوسیلیکا از راه پیوندزنی HTPB بر مشخصه‌های پخت لاستیک SBR.

حداکثر سرعت پخت (dN/m.s)	زمان (s)		گشتاور (dN.m)		آمیزه لاستیک SBR
	پخت بهینه، t_{90}	برشنگی، t_{S1}	حداکثر	حداقل	
۰/۱۵۸	۶۲۸/۴۴	۳۳۰/۸۸	۲۳/۸۶	۳/۰۳	بدون نانوسیلیکا
۰/۱۲۶	۷۴۵/۴۷	۴۶۳/۶۲	۲۵/۸۰	۴/۴۱	با نانوسیلیکای اصلاح نشده*
۰/۲۵۹	۷۳۳/۰۱	۴۰۹/۲۱	۳۳/۸۰	۴/۶۹	با نانوسیلیکای اصلاح شده*

* ۱۴ phr

جدول ۳- تقویت مکانیکی آمیزه لاستیک SBR با نانوسیلیکای اصلاح شده.

لاستیک SBR			خواص مکانیکی
سیلیکای اصلاح شده ^۲	سیلیکای اصلاح نشده ^۲	بدون نانوسیلیکا	
۱۰/۹۸۶ (۱/۰۳)	۱/۶۲۹ (۰/۰۹)	۰/۹۰۸ (۰/۰۵) ^۱	استحکام کششی (MPa)
۶۰۹/۹۵۴ (۳۲/۳۹)	۳۵۳/۵۹۴ (۳۸/۱۱)	۸۸/۷۶۱ (۶/۶۹)	کرنش در نقطه پارگی (%)
۱/۱۳۵ (۰/۰۱)	۰/۷۹۳ (۰/۰۱)	۰/۰ (۰/۰۰)	تنش در کرنش ۱۰۰٪ (MPa)
۲/۴۴۳ (۰/۱۳)	۱/۴۱۹ (۰/۱۱)	۰/۰ (۰/۰۰)	تنش در کرنش ۳۰۰٪ (MPa)
۲۱/۹۰۸ (۱/۳۵)	۳/۵۹۸ (۰/۲۶)	۰/۵۰۷ (۰/۰۳)	انرژی پارگی (mJ/mm ³)

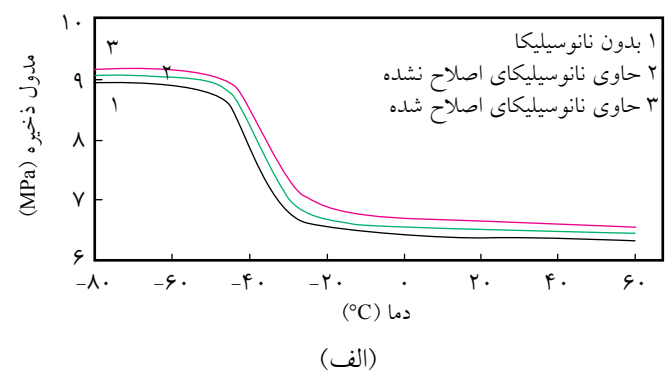
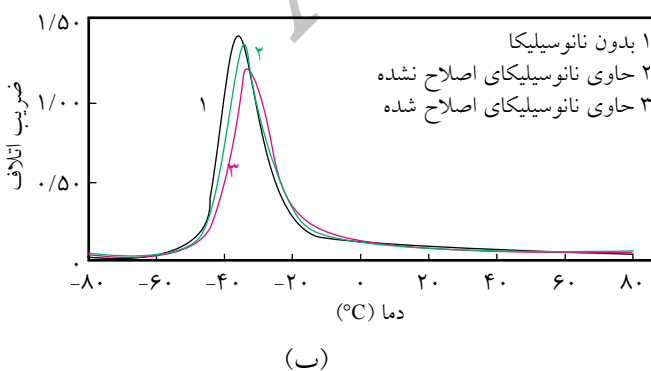
۱- اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف معیار از مقدار متوسط است.
۲- ۱۴ phr.

خواص دینامیکی - مکانیکی

آزمون خواص دینامیکی - مکانیکی برای مطالعه تغییرات دینامیکی زنجیرهای لاستیکی در اثر برهم کنش با ذرات سیلیکا در کرنش های کم انجام شد. در این حالت تغییر در تحرک زنجیرهای پلیمری و وابستگی دمایی آن بررسی شده است. شکل ۵ نتایج آزمون دینامیکی با پوشش دما را در دامنه خطی کرنش برای سه آمیزه لاستیک SBR فاقد نانوسیلیکا و حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده طبق ترکیب وزنی ارائه شده در جدول ۱ نشان می دهد. مدول کشسانی آمیزه های حاوی نانوسیلیکا در نواحی شیشه ای، انتقال و لاستیکی به دلیل اثر هیدرو دینامیکی فاز سخت سیلیکا زیاد شده است. از سوی دیگر، بیشتر بودن مدول ذخیره با آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح شده نسبت به آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح نشده، به ویژه در دماهای بیش از ۴۰°C بالاتر از دمای انتقال شیشه ای، حاکی از کم تحرک تر شدن زنجیرها در سطح افزودنی اصلاح شده به واسطه ایجاد پیوند شیمیایی در این ناحیه است [۱۹، ۲۱]. همچنین، کاهش انرژی سطحی در اثر اصلاح شیمیایی سطح، پراکنش بهتر ذرات

انتقال تنش از زمینه لاستیکی به ذرات سخت سیلیکا می شود و تنش کششی، سرعت رشد آن را با افزایش کرنش و استحکام کششی افزایش می دهد. ایجاد این پیوند شیمیایی به همراه حصول پراکنش نانومتری ذرات سیلیکا در زمینه لاستیک SBR عوامل اصلی تقویت کنندگی هستند.

البته شایان ذکر است، یکی از مشخصه های ویژه این اتصالات، انعطاف پذیری زیاد عامل اتصال لاستیکی HTPB در مقایسه با عوامل سخت سیلانی است. این نوع اتصالات بسیار انعطاف پذیر، علاوه بر تقویت فصل مشترک دو فاز و تأخیر در ایجاد و رشد ترک در این ناحیه [۲۰]، ازدیاد طول بیشتری را تا پارگی فراهم می کنند. البته انعطاف پذیری عامل اتصال HTPB، سرعت افزایش تنش کششی را در مقایسه با نمونه های مشابه حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده با سیلان می کاهد [۱۹]. در نتیجه، انرژی پارگی بر واحد حجم آمیزه حاوی نانوذرات اصلاح شده در مقایسه با آمیزه بدون افزودنی و آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح نشده تا حد بسیار زیادی افزایش می یابد.



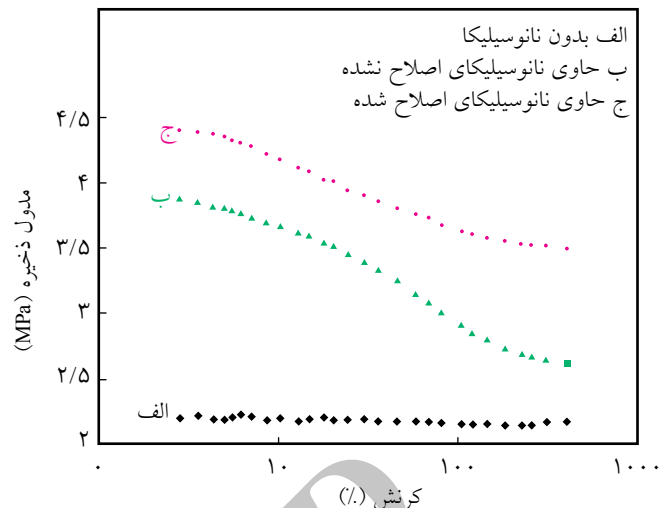
شکل ۵- تغییرات: (الف) مدول ذخیره و (ب) ضریب اتلاف لاستیک SBR حین پوشش دما در آمیزه بدون نانوسیلیکا و با ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده.

سیلیکا بر بهبود خواص تقویتی لاستیک SBR و تغییر دینامیکی فاز میانی است.

تغییر دینامیکی فاز میانی می تواند در رفتار گرانووکشسانی غیرخطی نیز ظاهر شود. کاهش برهم کنش های افزودنی - افزودنی در اثر اصلاح شیمیایی سطح موجب کاهش نواحی کم تحرک ناپایدار و شکست آن با افزایش کرنش دینامیکی می شود که به اثر پین (Payne effect) معروف است [۱۷]. بررسی اثر روش نوین پیوندزنی سطح سیلیکا با استفاده از لاستیک HTPB بر این رفتار ناپایدار با اندازه گیری وابستگی مدول آمیزه های حاوی افزودنی به کرنش و رفتار گرانووکشسانی غیرخطی آنها انجام شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. وقوع این پدیده حاکی از گذار از آستانه نفوذ و ایجاد شبکه ثانویه افزودنی حاصل از تداخل لایه های کم تحرک اطراف ذرات افزودنی است و افت مدول معیاری از ناپایداری این شبکه و رفتار غیرخطی آمیزه لاستیکی است. کاهش محسوس مدول آمیزه های لاستیکی حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده و اصلاح نشده حین افزایش کرنش دینامیکی در دامنه نسبتاً گسترده ای وجود شبکه افزودنی را در این دو آمیزه تأیید می کند، درحالی که ثبات مدول آمیزه مرجع فاقد نانوسیلیکا حین پویش کرنش نشان دهنده نبود هر نوع ساختار ثانویه حساس به کرنش است. مقایسه ترتیب مدول ذخیره سه آمیزه در کرنش های کم (G'_0)، مشاهدات رفتار گرانووکشسانی خطی را در شکل ۵ تأیید می کند. آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده با HTPB نسبت به آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح نشده دارای مدول ذخیره اولیه (خطی) بیشتر، ولی افت مدول کمتر و پایداری بیشتر در کرنش های دینامیکی زیاد است. بیشتر بودن مدول اولیه آمیزه حاوی نانوسیلیکای اصلاح شده نسبت به دو آمیزه دیگر ناشی از اثر مثبت این نوع اصلاح بر فرایند پخت و ایجاد اتصالات شیمیایی با افزودنی، مطابق مشاهدات رئومتر و نتایج دینامیکی پویش دماست. درحالی که افت مدول ذخیره آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح شده با HTPB با افزایش کرنش در ناحیه غیرخطی کمتر از آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح نشده است. این رفتارها گویای تقویت کنندگی زیاد سیلیکای اصلاح شده با HTPB و در عین حال رفتار گرانووکشسانی غیرخطی ضعیف تر در آمیزه لاستیک SBR حاوی این نوع سیلیکای اصلاح شده است.

نتیجه گیری

امکان تهیه نانوکامپوزیت لاستیک SBR و نانوسیلیکای پیوندیافته



شکل ۶- وابستگی مدول ذخیره لاستیک SBR به کرنش در آمیزه بدون نانوسیلیکا و آمیزه حاوی ۱۴ phr نانوسیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده.

اصلاح شده و در نتیجه سطح تماس بیشتر سیلیکا با زمینه پلیمری می تواند در افزایش مدول آمیزه نقش داشته باشد [۱۴]. از طرفی، افت بیشینه ضریب اتلاف و جابه جایی آن به دماهای بالاتر در لاستیک ها مؤید برهم کنش پرکننده با زمینه لاستیکی و کم تحرک شدن زنجیرهای لاستیکی مجاور سطح ذرات است [۳، ۱۴]. چنانکه در شکل ۵ مشاهده می شود، با وجود نانوسیلیکا شدت قله ضریب اتلاف کاهش و محل آن کمی به سمت دماهای بالاتر انتقال یافته است. تغییرات یاد شده برای آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح شده بیشتر از نمونه حاوی سیلیکای اصلاح نشده است که آن هم نیز به ایجاد اتصال شیمیایی بین سیلیکا و زنجیرهای پلیمری اطراف آن مرتبط است. انعطاف پذیری زنجیرهای HTPB پوشش دهنده سطح سیلیکا در مقایسه با اتصالات سخت سیلانی در تعیین دینامیک زنجیرهای لاستیکی اطراف ذرات پرکننده تأمل برانگیز است. روش اصلاح با پیوندزنی لاستیک انعطاف پذیر HTPB بر سطح سیلیکا نه تنها اتصالات شیمیایی لازم را برای انتقال تنش تا کرنش های زیاد و افزایش خواص استحکامی آمیزه فراهم می کند (که در بهبود رفتار مکانیکی ظاهر شد)، بلکه رفتار زنجیرهای کم تحرک در فاز میانی را نیز تحت تأثیر قرار می دهد. کاهش ملایم قله ضریب اتلاف نسبت به نمونه حاوی سیلیکای اصلاح نشده نیز نشان دهنده انعطاف پذیری نسبی زنجیرهای لاستیکی در فاز میانی است. این درحالی است که اتصالات صلب سیلانی اثر بسزایی در کم تحرک ساختن لاستیک زمینه در فاز میانی و کاهش بیشتر قله ضریب اتلاف دارند [۱۹]. هم خوانی مشاهدات درباره خواص مکانیکی، مدول ذخیره و ضریب اتلاف در آزمون های دینامیکی مؤید اثر ویژه این نوع اصلاح سطح

نوع اتصالات شیمیایی، رفتار دینامیکی زنجیرهای لاستیکی را در فاز کم تحرک میانی که HTPB نیز جزئی از آن است، تحت تاثیر قرار می دهد. به طوری که باعث کم تحرک شدن نسبی زنجیرهای لاستیکی اطراف افزودنی می شود، اما از ناپایداری فاز کم تحرک تداخل یافته در مواجهه با اعمال کرنش دینامیکی در آزمون پویش کرنش می کاهد. اصلاح سطح با پیوندزنی لاستیکی HTPB منجر به کاهش رفتار گرانروکشسانی غیرخطی نسبت به آمیزه حاوی سیلیکای اصلاح نشده می شود.

به طور خلاصه نتایج حاصل نشان دهنده امکان ساخت نانو کامپوزیت لاستیک SBR - نانو سیلیکای پیوند یافته با HTPB است و اثر مثبت این روش اصلاح سطح را در راستای بهبود رفتار مکانیکی و استحکامی آمیزه های لاستیکی SBR هم زمان با کاهش رفتار ناپایدار غیرخطی طی کرنش های دینامیکی نشان می دهد.

مراجع

- Gurovich D., Macosko C.W., and Tirrell M., The Influence of Filler-Filler and Filler-Polymer Interactions on the Physical Properties of Silica-Filled Liquid Polyisoprene, *Rubber Chem. Technol.*, **76**, 1-12, 2003.
- Kim B.S., Park S.H., and Kim B.K., Nanosilica-reinforced UV-cured Polyurethane Dispersion, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 1067-1072, 2006.
- Suzuki N., Ito M., and Yatsuyanagi F., Effects of Rubber/Filler Interactions on Deformation Behavior of Silica Filled SBR Systems, *Polymer*, **46**, 193-201, 2005.
- Ek S., Rootb A., Peussaa M., and Niinistö L., Determination of the Hydroxyl Group Content in Silica by Thermogravimetry and a Comparison with ¹H MAS NMR Results, *Thermochemica Acta*, **379**, 201-212, 2001.
- Takai C., Fuji M., and Takahashi M., A Novel Surface Designed Technique to Disperse Silica Nano Particle into Polymer, *Colloid Surface A*, **292**, 79-82, 2007.
- Iijima M., Tsukada M., and Kamiya H., Effect of Particle Size on Surface Modification of Silica Nanoparticles by Using Silane Coupling Agents and their Dispersion Stability in Methylenechloroform, *J. Colloid Interface Sci.*, **307**, 418-424, 2007.
- Li Y., Yu J., and Guo Z.X., The Influence of Silane Treatment on Nylon 6/Nano-SiO₂ In Situ Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 827-834, 2002.
- Liu P., Preparation and Characterizations of Poly(amic acid) Grafted Silica Nanoparticles, *Iran. Polym. J.*, **14**, 968-972, 2005.
- Sae-oui P., Sirisinha Ch., Thepsuwan U., and Hatthapanit K., Roles of Silane Coupling Agents on Properties of Silica-filled Polychloroprene, *Eur. Polym. J.*, **42**, 479-486, 2006.
- Wang L.W., Sigmund W., and Aldinger K., A Systematic Approach for Dispersion of Silicon Nitride Powder in Organic Media: ii, Dispersion of the Powder, *J. Am. Ceramic Soc.*, **83**, 697-702, 2000.
- Yang M., Gao Y., and He J.P., Preparation of Polyamide 6/Silica Nanocomposites from Silica Surface Initiated Ring-Opening Anionic Polymerization, *eXPRESS Polym. Lett.*, **1**, 433-442, 2007.
- Che J., Xiao Y., Wang X., Pan A., Yuan W., and Wu X., Grafting Polymerization of Polyacetal onto Nano-Silica Surface via Bridging Isocyanate, *Surface Coat. Technol.*, **201**, 4578-4584, 2007.
- Aso O., Eguiazabal J.I., and Nazaba J., The Influence of Surface Modification on the Structure and Properties of a Nanosilica Filled Thermoplastic Elastomer, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2854-2863, 2007.
- Dubois C., Rajabian M., and Rodrigue D., Polymerization Com-

- pounding of Polyurethane-Fumed Silica Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 360-371, 2006.
15. Déoré C.L., Révillon A., Hamaide T., and Guyot A., Grafting 1,2-Polybutadiene onto Porous Silica, *Polymer*, **34**, 3048-3051, 1993.
 16. Pourhossaini M.R. and Razzaghi-Kashani M., Grafting Hydroxy-terminated Polybutadiene onto Nano-silica Surface for Styrene Butadiene Rubber Compounds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4721-4728, 2012.
 17. Frohlich J., Niedermeier W., and Luginsland H.D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites: Part A*, **36**, 449-460, 2005.
 18. Mathew G., Huh M.Y., Rhee J.M., Lee M.H., and Nah C., Improvement of Properties of Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber Composites through Plasma Surface Modification of Silica, *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 400-408, 2004.
 19. Stöckelhuber K.W., Svistkov A.S., Pelevin A.G., and Heinrich G., Impact of Filler Surface Modification on Large Scale Mechanics of Styrene Butadiene/Silica Rubber Composites, *Macromolecules*, **44**, 4366-4381, 2011.
 20. Trotenon J.P. and Tcharkhtchi A., Fatigue Behavior of Filled Polymers, *Macromol. Symp.*, **108**, 231-245, 1996.
 21. Kluppel M., Evaluation of Viscoelastic Master Curves of Filled Elastomers and Applications to Fracture Mechanics, *J. Phys., Condens. Matter.*, **21**, 1-10, 2009.

Archive of SID

Nanocomposite of SBR/Hydroxy-terminated Polybutadiene Grafted- Fumed Silica

Mohamad Reza Pourhossaini and Mehdi Razzaghi Kashani*

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received 13 August 2011, accepted 10 June 2012

ABSTRACT

Modified fumed silica, grafted by hydroxyl-terminated polybutadiene (HTPB) via toluene diisocyanate (TDI) bridging, was incorporated in styrene butadiene rubber (SBR) as reinforcing filler. The main objective of this work was to study the effect of the modification method on final properties of the rubber compounds. As compared to unmodified nanosilica, scanning electron microscopy (SEM) represented nano dispersion of modified fumed silica particles in SBR compound. The results of mechanical uniaxial tensile test revealed the significant reinforcement property of HTPB-surface grafted nanosilica. This strong effect is attributed not only to nanodispersion of silica particles but also due to participation of HTPB double ligands in sulfur curing system of SBR and chemical linkage between rubber matrix and silica particles. The study of dynamic mechanical properties under temperature scan (linear viscoelasticity) displayed strong interaction between the rubber matrix and modified silica particles and it again reaffirmed the efficient reinforcement effect of this filler. Also, dynamic mechanical properties under strain scan (non-linear viscoelasticity) exhibited filler network formation at low filler content for this modified nanosilica. Surface modification of nanosilica by HTPB grafting intensified the mechanical reinforcement of the filler; meanwhile, it reduced the intensity of non-linear behavior by weakening the effect of filler network break down (Payne effect) relative to that of unmodified silica. Therefore, this method of silica surface modification could be a novel method in improvement of the final properties of filled SBR by nanosilica.

Keywords:

surface modification,
nanosilica,
grafting onto,
hydroxyl-terminated
polybutadiene,
SBR

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mehdi.razzaghi@modares.ac.ir