

خواص مکانیکی و شکل‌شناسی لاستیک NR/SBR تقویت‌شده با الیاف کوتاه ضایعاتی نایلون و نانوخاکرس

محمد آندیده، میرحمیدرضا قریشی*، قاسم نادری، صدیقه سلطانی

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

دریافت: ۹۱/۸/۲۴، پذیرش: ۹۱/۱۰/۳۰

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت‌های هیبریدی لاستیک طبیعی و لاستیک استیرن-بوتادیان (NR/SBR) تقویت‌شده با الیاف کوتاه نایلون و نانوخاکرس (Cloisite15A) در مخلوط‌کن داخلی و غلتک آزمایشگاهی در سه مرحله فرایند اختلاط تهیه شده است. اثر مقادیر مختلف الیاف در مقدار ثابت ۳ درصد وزنی نانوخاکرس روی ساختار، خواص مکانیکی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها مطالعه شده است. نمونه‌ها با استفاده از پرس هیدرولیک پس از تعیین مشخصات پخت، در دمای 150°C پخت شدند. چسبندگی الیاف به ماتریس لاستیکی با افزودن هگزامتیلن تتراآمین، رزورسینول و سیلیکای آبدار (HRH) افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار الیاف و نانوخاکرس اصلاح‌شده زمان پخت و شاخص تورم کاهش، درحالی که سرعت پخت و بیشینه گشتاور افزایش می‌یابد. ساختار و شکل‌شناسی سطح شکست نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) مطالعه شد. نتایج حاصل از آزمون XRD نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد، فاصله بین‌لایه‌ای صفحات سیلیکاتی افزایش یافته است. خواص مکانیکی (استحکام کششی، استحکام پارگی، ازدیاد طول تا پارگی و سختی) نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با الیاف نو و ضایعاتی در جهت‌گیری طولی الیاف با هم مقایسه و بررسی شده است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت NR/SBR،
خواص مکانیکی،
شکل‌شناسی،
نانوخاکرس،
الیاف کوتاه نایلون

مقدمه

مواد کامپوزیتی به دلیل نسبت بسیار بزرگ استحکام و مدول به وزن، نقش بسیار مهمی در صنایع هوافضا، ماشین‌سازی، ساختمان و سایر صنایع ساخت قطعات مهندسی ایفا می‌کنند. در این میان، لاستیک‌های تقویت‌شده با الیاف کوتاه به سبب حفظ خاصیت انعطاف‌پذیری، خواص فیزیکی و مکانیکی بهبود یافته و مزایای اقتصادی توجه بسیار زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱، ۲]. این کامپوزیت‌ها قابلیت فرایندپذیری آسان‌تری نسبت به الیاف بلند دارند، چرا که الیاف کوتاه می‌توانند به راحتی همراه با سایر افزودنی‌ها به آمیزه لاستیکی اضافه شده و با استفاده از روش‌های متداول فرایند لاستیک‌ها مثل اکستروژن، غلتک‌کاری، قالب‌گیری فشاری و قالب‌گیری تزریقی فرایند شوند. از این کامپوزیت‌ها در تولید تسمه‌ها، شیلنگ آب‌رسانی، آج تایر و قطعاتی با ساختار هندسی پیچیده استفاده می‌شود [۳]. خواص و کارایی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف کوتاه به عوامل مختلف از قبیل ماهیت و مقدار الیاف، طول بحرانی، جهت‌گیری و درجه چسبندگی الیاف به ماتریس لاستیکی بستگی دارد [۴]. همچنین، برهم‌چسبی میان ماتریس و الیاف یکی از عوامل مهم در این کامپوزیت‌هاست، به طوری که زمینه گسترده‌ای را برای پژوهش فراهم کرده است [۵-۷].

بار وارد شده به کامپوزیت‌های لاستیکی الیاف کوتاه، به‌طور مستقیم به الیاف وارد نمی‌شود، بلکه ابتدا به ماتریس و سپس به الیاف منتقل می‌شود. برای دستیابی به کامپوزیت کارآمد، بار اعمال شده به قطعه باید تا اندازه زیادی به وسیله الیاف مهار شود، به طوری که شکست در سطح مشترک اتفاق نیفتد. این مهم زمانی محقق می‌شود که برهم‌چسبی میان ماتریس و الیاف بسیار خوب و قوی باشد [۸]. انواع مختلف سازگارکننده شامل رزورسینول، هگزامتوکسی متیل ملامین (HMMM)، فرمالدهید (RFL) و رزین اپوکسی می‌توانند در این کامپوزیت‌ها استفاده شوند که از متداول‌ترین آنها می‌توان به عامل سازگارکننده سه‌جزئی هگزامتیلن تترا آمین، رزورسینول و سیلیکای آب‌دار (HRH) اشاره کرد. در این سامانه معمولاً از سیلیکای رسوبی با ابعاد میکرون استفاده می‌شود [۹].

نقش اصلی سیلیکا بهبود فرایند ترشوندگی الیاف کوتاه به وسیله ماتریس است. به تازگی Kotoky و همکاران [۱۰] و Chrusciel و همکاران [۱۱] استفاده از سیلیکای رسوبی با ابعاد نانو را در عامل سازگارکننده سه‌جزئی HRH گزارش کرده‌اند. در اینجا به دلیل اینکه ذرات کوچک دارای سطح مقطع بیشتری هستند، بنابراین می‌توانند در بهبود فرایند ترشوندگی بسیار مؤثرتر باشند [۱۲، ۱۳]. خواص فیزیکی و مکانیکی لاستیک با به‌کاربردن نانولایه‌های

سیلیکاتی از راه تشکیل ترکیبی از ساختار بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای و همچنین سطح ویژه زیاد نانولایه‌ها درون ماتریس لاستیکی بهبود می‌یابد. چند پژوهش درباره بهبود خواص مکانیکی و گرمایی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی بر پایه SBR-NR - نانوخاک‌رس گزارش شده است [۱۴-۱۶].

آمیزه لاستیک طبیعی (NR) با لاستیک استیرن - بوتادیان (SBR) به‌طور گسترده در صنعت تایر‌سازی برای بهینه‌سازی فرایند آمیزه و بهبود خواص مکانیکی و دینامیکی استفاده شده است. مطابق با سایر مطالعات درباره NR-نانوخاک‌رس و SBR-نانوخاک‌رس این نانوکامپوزیت‌ها کارایی بسیار خوبی نشان می‌دهند [۱۷، ۱۸].

در سال‌های اخیر به دلیل مشکلات زیست محیطی، استفاده مجدد از ضایعات در صنایع مختلف موضوع مهمی است که توجه بسیاری از پژوهشگران به این موضوع جلب شده است. مطالعات گسترده‌ای، در زمینه حل مشکلات ناشی از لاستیک‌های پخت‌شده ضایعاتی که به آسانی تخریب نمی‌شوند، انجام شده است. طبق گزارش‌ها، در فرایند بازیافت تایر ضایعاتی حدود ۱۵٪ الیاف ضایعاتی از نوع نایلون و پلی‌استر به دست می‌آید. اگر بتوان از این ضایعات مجدداً استفاده کرد، نه تنها مشکلات زیست محیطی تا حدی برطرف می‌شود، بلکه از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه است.

در حال حاضر، بسیاری از پژوهشگران سعی در استفاده از این مواد به عنوان پرکننده فعال در لاستیک کرده‌اند. آنها معتقدند که افزودن بر اصلاح رفتار مکانیکی، راه حل جایگزینی برای دفن این ضایعات در طرح‌های عمرانی و ژئوتکنیکی پیدا کرده‌اند [۱۹]. بر این اساس تصمیم گرفته شد تا از الیاف به دست آمده از تایرهای فرسوده و خرده الیاف مصرف نشده در کارخانه‌های نساجی که تاکنون مدفون می‌شدند، در آمیزه‌های لاستیکی با توجه به خواص مکانیکی به دست آمده استفاده شود. در پژوهش پیشین، اثر الیاف کوتاه ضایعاتی نایلون روی خواص لاستیک طبیعی همراه با عامل سازگارکننده HRH مطالعه شد [۲۰].

در این پژوهش که در راستای تکمیل فعالیت‌های پیشین [۲۰-۲۲] انجام شده است، سعی شده برای اولین بار اثر مقدار الیاف ضایعاتی نایلون ۶۶ روی خواص مکانیکی و شکل‌شناسی کامپوزیت NR/SBR تقویت‌شده با این الیاف همراه با نانوخاک‌رس نوع Cloisite15A با عامل سازگارکننده HRH بررسی شود. این نانوصفحات سیلیکاتی خاک‌رس می‌توانند هم به عنوان یک مؤلفه در عامل سازگارکننده و هم به عنوان تقویت‌کننده ثانوی در محیط اثرگذار باشند. در ضمن، الیاف نو نایلون ۶۶ نیز در آمیزه‌ها استفاده شد تا خواص این دو نوع الیاف در ماتریس NR/SBR در کنار نانوخاک‌رس نیز با هم مقایسه

ASTMD 2240 اندازه‌گیری شد.

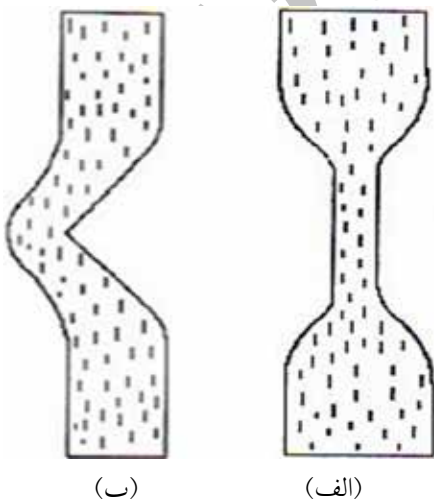
خواص کششی نمونه‌ها مطابق شکل ۱-الف در جهت طولی الیاف به کمک دستگاه کشش مدل HIWA 200 مطابق استاندارد ASTM 412 در سرعت کشش 500 mm/min به دست آمد. استحکام پارگی نمونه‌ها نیز مطابق شکل ۱-ب به کمک همان دستگاه آزمون کشش در جهت طولی الیاف و با تغییر فک‌های گیرنده دمبل‌ها مطابق استاندارد ASTM 624 در سرعت جدایی فک‌های 500 mm/min به دست آمد. برای مطالعه مقدار تورم، نمونه‌ها به شکل مستطیل با ابعاد $10 \times 25 \times 2$ mm³ در جهت طولی تهیه و توزین شدند. سپس، طبق استاندارد ASTM 3616 به مدت 48 h در دمای محیط درون تولون قرار گرفتند تا مقدار درصد حلال نفوذ کرده با توجه به وزن اولیه و وزن ثانویه نمونه‌ها به دست آید [23].

برای بررسی فازی و ساختار بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای لایه‌های سیلیکاتی در ماتریس لاستیکی از دستگاه XRD مدل Philips XPERT با پرتو Cu Ka، ولتاژ شتاب‌دهنده 50 kV و جریان 40 mA ساخت هلند استفاده شد. شکل‌شناسی سطح شکست کامپوزیت در نیتروژن مایع با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی Stereoscan 360 مدل Tescan-Vaga مشاهده شده است.

روش‌ها

آمیزه‌سازی

آمیزه پایه استفاده شده NR/SBR مصرفی در رویه تایرهای سواری در نظر گرفته شد. مقدار الیاف در مقادیر 0، 5، 10، 20 و 30 قسمت به ازای 100 قسمت از کائوچوها (phr) تغییر داده شد. برای مطالعه اثر نانو خاک رس طبق کارهای انجام شده هنگام ساخت نانو کامپوزیت‌های



شکل ۱- نمونه‌های تهیه شده برای آزمون کشش: (الف) پارگی و (ب) در جهت طولی الیاف.

شود. شایان ذکر است، به دلیل اهمیت چسبندگی ماتریس به الیاف کوتاه و اثر آن بر تقویت خواص مکانیکی، در پژوهش حاضر سعی شد تا در کنار سیلیکای موجود در سامانه سازگارکننده که اندازه ذرات آن در حد میکرو نبوده و نقش آن به‌طور عمده مرطوب کردن سطح الیاف برای چسبندگی بیشتر است، از نانو خاک رس استفاده شود که نوعی ترکیب سیلیکاتی در مقیاس نانوست. همچنین، اثر این نوع پرکننده در کنار الیاف کوتاه در این نوع ماتریس که قبلاً به تنهایی به‌طور مفصل بررسی شده [20-22] مشاهده شود.

تجربی

مواد

از لاستیک طبیعی SMR-20 با گرانروی مونی 65 تولید کشور مالزی، لاستیک استیرن-بوتادیان (SBR 1502) با گرانروی مونی 54 تولید شرکت پتروشیمی بندر امام و الیاف نایلون 66 از شرکت نخ صبا به شکل نخ (cord) با دنیر 2650 و قطر 0/68 mm که به طول‌های تقریباً 6 mm بریده شده بود، استفاده شد. الیاف نایلون ضایعاتی از شرکت ریکلیم یزد تهیه شد. عامل سازگارکننده شامل رزورسینول با چگالی $2/36$ g/cm³، هگزامتیلن تتراآمین با چگالی $1/33$ g/cm³ و سیلیکای رسوبی با نام تجاری ولکاسیل S با چگالی 2 g/cm³ به عنوان عامل اتصال‌دهنده بین لاستیک و الیاف، از شرکت Lanxess کشور آلمان تهیه شدند. عوامل پخت شامل روی اکسید (ZnO)، استتاریک اسید و گوگرد از بازار داخل و شتاب‌دهنده سیکلو هگزیل بنزوتیازول سولفونامید (CBS) از شرکت Bayer آلمان تهیه شدند. نانو خاک رس اصلاح شده با نام تجاری کلوزیت 15A (Cloisite 15A)، اصلاح شده با 2M2HT (دی‌متیل تالوی هیدروژن‌زدایی شده آمونیوم چهارتایی) تولید شده در شرکت Southern Clay آمریکا در نمونه‌های نانو کامپوزیت استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای اختلاط آمیزه‌ها، از غلتک آزمایشگاهی مدل L200 Polymix ساخت آلمان استفاده شد. پخت آمیزه‌ها به وسیله پرس هیدرولیک 25 تن ساخت شرکت Davenport انگلستان در دمای 150°C و فشار 180 kg/cm² انجام شد. مشخصات پخت کامپوزیت‌ها به وسیله رثومتر مدل 4308 ساخت Zwick آلمان در دمای 150°C مطابق ASTM 2084 معین شد. سختی نمونه‌ها با دستگاه سختی‌سنج در مقیاس Shore A ساخت شرکت Zwick آلمان طبق استاندارد

نتایج و بحث

مشخصات پخت

شکل ۲ تغییرات بیشینه گشتاور را برای مقادیر مختلف الیاف بدون نانوخاک‌رس و با مقدار ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش الیاف (نو و ضایعاتی) گشتاور آمیزه افزایش یافته که با افزودن نانوخاک‌رس افزایش مضاعفی را پیدا می‌کند. این موضوع نشان‌دهنده تقویت ماتریس با الیاف نه تنها با گروه‌های آمین آزاد شده از نایلون بلکه با گروه‌های فعال سطح نانوخاک‌رس است که منجر به برهم‌کنش زیاد (چسبندگی بهتر) بین الیاف و ماتریس در مجاورت عامل سازگارکننده HRH شده است. در واقع، نانوصفحات سیلیکاتی خاک‌رس به عنوان مؤلفه‌ای از سامانه سازگارکننده باعث بهبود ترشوندگی سطح الیاف به وسیله ماتریس و افزایش گرانیروی شده به نحوی که حرکت زنجیرهای پلیمری محدود و مقاومت آمیزه در برابر جریان افزایش یافته است. مقدار افزایش بیشینه گشتاور در آمیزه‌های شامل الیاف ضایعاتی به دلیل اتصالات ضعیف‌تر بین این الیاف و ماتریس لاستیکی، نسبت به آمیزه‌های شامل الیاف نو کمتر است.

تغییرات زمان پخت و سرعت پخت (شیب ناحیه ثابت منحنی رئومتر گشتاور بر حسب زمان در بازه زمانی t_0 تا t_1) برای الیاف نو و ضایعاتی با مقدار ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس در شکل ۳-الف و ب نشان داده شده‌اند. با افزودن الیاف و نانوخاک‌رس زمان پخت کاهش می‌یابد. این روند کاهش زمان پخت در آمیزه

SBR-NR-نانوخاک‌رس [۱۶] مقدار متوسط ۳ درصد وزنی انتخاب و به نمونه‌ها اضافه شد. دو مجموعه کامل از آمیزه‌ها شامل ۱۰ نمونه تقویت‌شده با الیاف نایلون نو و ۱۰ نمونه تقویت‌شده با الیاف نایلون ضایعاتی برای مقایسه در غلتک آزمایشگاهی براساس فرمول‌بندی جدول ۱ تهیه شدند. مقدار مواد مصرفی بر حسب phr بود، به غیر از نانوخاک‌رس که بر حسب درصد وزنی است. سرعت غلتک‌ها ۳۰ rpm و فاصله اولیه بین آنها ۲ mm در نظر گرفته شد. برای تهیه آمیزه، اختلاط در سه مرحله به شکل زیر انجام شد:

۱- کائوچوهای NR و SBR هریک جداگانه به ترتیب به مدت ۲ و ۱ min غلتک‌کاری شدند. سپس، دو کائوچو با هم به مدت ۲ min مخلوط و به دنبال آن به ترتیب عامل سازگارکننده HRH به مدت ۱ min، نانوخاک‌رس به مدت ۲ min و روی اکسید و استتاریک اسید به مدت ۲ min اضافه و غلتک‌کاری شدند.

۲- در مرحله دوم، آمیزه مستریج بدون الیاف به مدت ۶ min درون مخلوط‌کن داخلی Haake در دمای 70°C با سرعت ۹۰ rpm مخلوط شد [۱۴].

۳- در مرحله آخر، مستریج به دستگاه غلتک آزمایشگاهی انتقال داده شد و در دمای 50°C و سرعت ۴۰ rpm به آن سامانه پخت، شتاب‌دهنده (CBS) و گوگرد به مدت ۱ min اضافه شد. در این حالت، فاصله بین دو غلتک به ۰/۶ mm کاهش یافت. سپس، الیاف به مدت ۶-۴ min بسته به مقدار آن اضافه شد تا به‌طور کامل الیاف جهت‌گیری شوند و در نهایت ورق نمونه با ضخامت ۲/۵ mm خارج شد.

جدول ۱- فرمول‌بندی نمونه‌ها.

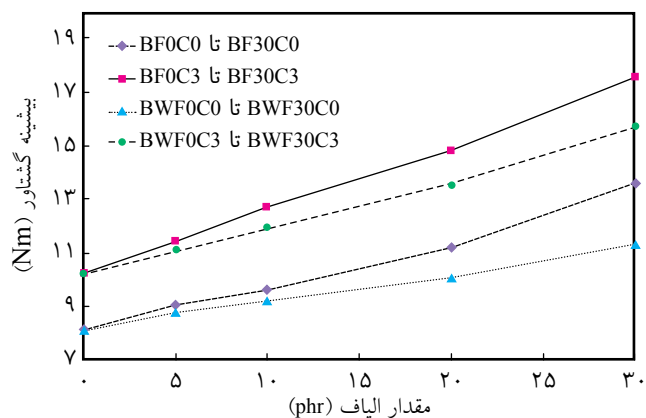
اجزا	BF0C0 BWF0C0	BF5C0 BWF5C0	BF10C0 BWF10C0	BF20C0 BWF20C0	BF30C0 BWF30C0	BF0C3 BWF0C3	BF5C3 BWF5C3	BF10C3 BWF10C3	BF20C3 BWF20C3	BF30C3 BWF30C3
NR	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰	۴۰
SBR	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰	۶۰
ZnO	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
استتاریک اسید	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲
رزورسینول	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵
هگزامین	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶
سیلیکا	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
الیاف نو	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰
الیاف بازیافتی	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰	۰	۵	۱۰	۲۰	۳۰
نانوخاک‌رس	۰	۰	۰	۰	۰	۳	۳	۳	۳	۳
CBS	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸	۰/۸
گوگرد	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲	۲

B عامل سازگار کننده، F الیاف نو، WF الیاف ضایعاتی و C نانوخاک‌رس است.

برای مطالعه اثر نانوخاک‌رس به عنوان یک جزء از عامل سازگارکننده بر چسبندگی ماتریس به الیاف و همچنین تأیید جهت‌گیری الیاف در آمیزه، رفتار ترمی کامپوزیت‌ها در حلال تولوئن بررسی شد. این شاخص قبلاً برای نانوکامپوزیت لاستیکی مشابه بدون نانوخاک‌رس گزارش شده است [۲۱]. شکل ۴، تغییرات شاخص تورم را در جهت‌گیری طولی الیاف نو و ضایعاتی نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزودن الیاف و نانوخاک‌رس مقدار تورم آمیزه‌ها به‌ویژه در جهت طولی کاهش یافته است. کاهش تورم را می‌توان به مقدار اتصالات قوی در فصل مشترک الیاف و ماتریس و نیز به مقدار پراکنش بیشتر الیاف در ماتریس نسبت داد که مانع از ورود حلال به داخل آمیزه شده است. برای الیاف ضایعاتی نسبت به الیاف نو به دلیل اتصالات کمتر و ضعیف‌تر بین ماتریس و الیاف، شاخص تورم بیشتر است.

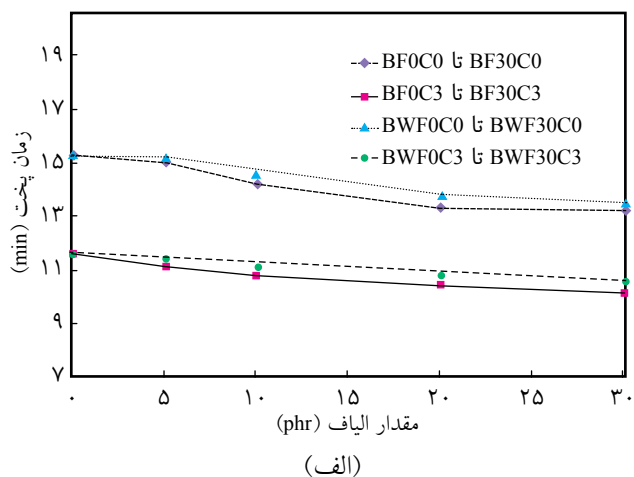
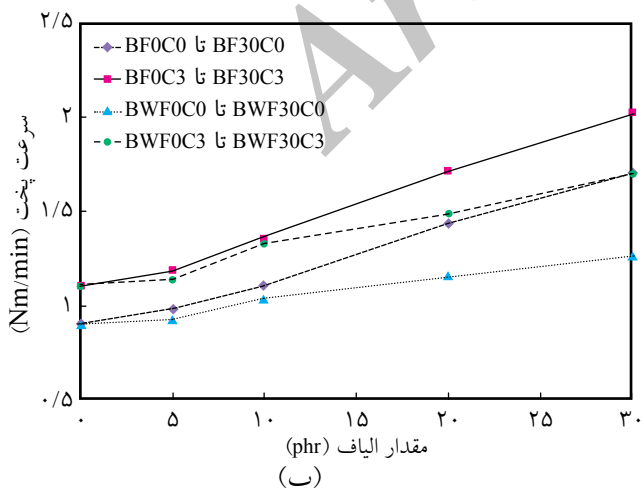
ساختار نانوکامپوزیت‌ها

شکل ۵ الگوی پراش پرتو X نانوخاک‌رس اصلاح شده (Cloisite 15A) و نمونه لاستیک با ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس را نشان می‌دهد. کلویزیت 15A یک پیک پهن (شاخص قله اول) در ناحیه ۲۰ برابر $2/\sqrt{3}$ نشان می‌دهد که با استفاده از قانون Bragg فاصله بین لایه‌های آن (d_{001}) برابر با $32/34 \text{ \AA}$ است. درحالی که نانوکامپوزیت با ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس پیک باریک و تند را در ناحیه ۲۰ برابر $2/\sqrt{3}$ معادل با فاصله بین‌لایه‌ای $41/68 \text{ \AA}$ نشان می‌دهد که نشانگر بین‌لایه‌ای شدن نانولایه‌ها و پراکنش یکنواخت آنها در نانوکامپوزیت BF0C3 است. از طرفی، علاوه بر پیک شاخص قله

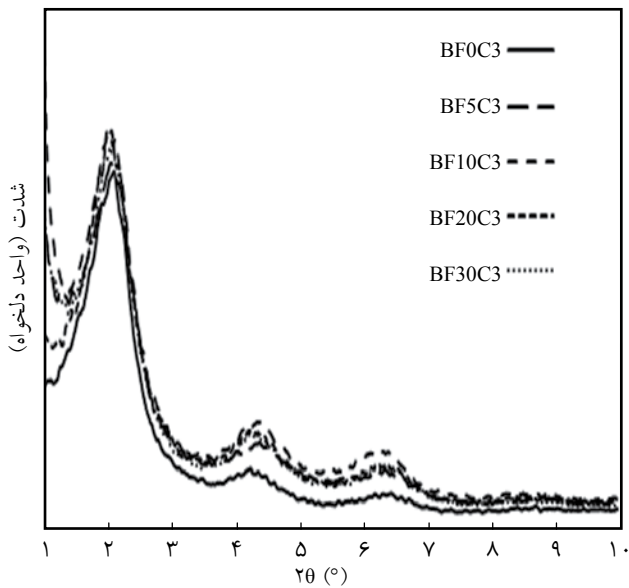


شکل ۲- تغییرات بیشینه گشادگی آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصدهای مختلف الیاف نو و ضایعاتی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.

دارای الیاف نو نسبت به الیاف ضایعاتی بیشتر است، درحالی که افزایش سرعت پخت با افزودن الیاف برای الیاف نو نسبت به الیاف ضایعاتی بیشتر است. پژوهشگران کاهش زمان پخت و نیز افزایش سرعت پخت با افزودن الیاف را به گروه‌های آمینی آزاد شده از الیاف نایلون حین پخت نسبت داده‌اند که باعث قلیایی‌تر شدن سامانه پخت و تقویت کارایی شتاب‌دهنده‌ها شده است [۲۳، ۲۴]. به عبارت دیگر می‌توان نتیجه گرفت، الیاف نو گروه آمینی بیشتری نسبت به الیاف ضایعاتی در دمای پخت آزاد می‌کند. همچنین مشابه با اثر الیاف، با افزودن نانوخاک‌رس زمان پخت کاهش و سرعت پخت افزایش می‌یابد که به علت وجود گروه‌های OH روی سطح اصلاح‌شده ذرات خاک‌رس (Cloisite 15A) با عامل اصلاح‌کننده آلی 2M2HT و تشکیل پیوند هیدروژنی گروه‌های آمین نایلون است که باعث قلیایی‌تر شدن pH محیط شده است [۱۵].



شکل ۳- تغییرات: (الف) زمان پخت و (ب) سرعت پخت آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصدهای مختلف الیاف نو و ضایعاتی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.

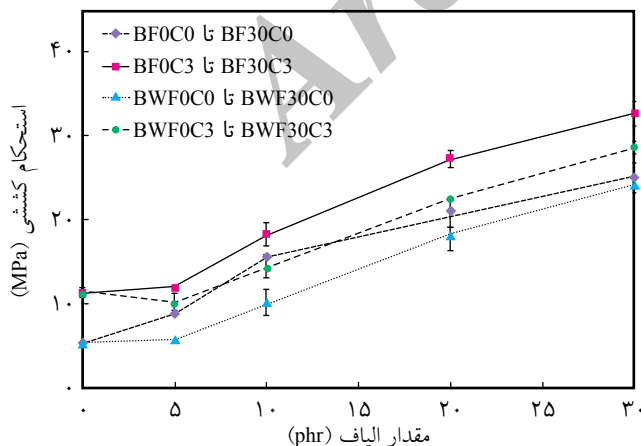


شکل ۶- الگوی پراش پرتو X نمونه بدون الیاف BF0C3 در مقایسه با نمونه‌های الیاف‌دار با ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس BF5C3، BF10C3، BF20C3 و BF30C3.

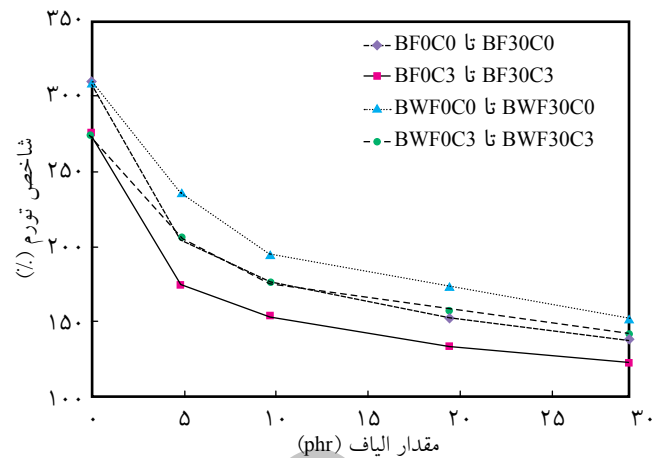
نانوخاک‌رس مشاهده شد به نحوی که تقریباً هر سه پیک شاخص قله اول، دوم و سوم روی هم منطبق شده‌اند. این مسئله بیانگر آن است که افزودن الیاف، ممانعتی در بازشدن صفحات نانوخاک‌رس ندارد.

خواص مکانیکی

شکل‌های ۷ و ۸ استحکام کششی و پارگی آمیزه‌ها را نسبت به ترکیب درصد مختلف الیاف نو و ضایعاتی با جهت‌گیری طولی بدون نانوخاک‌رس و با ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس نشان می‌دهند.



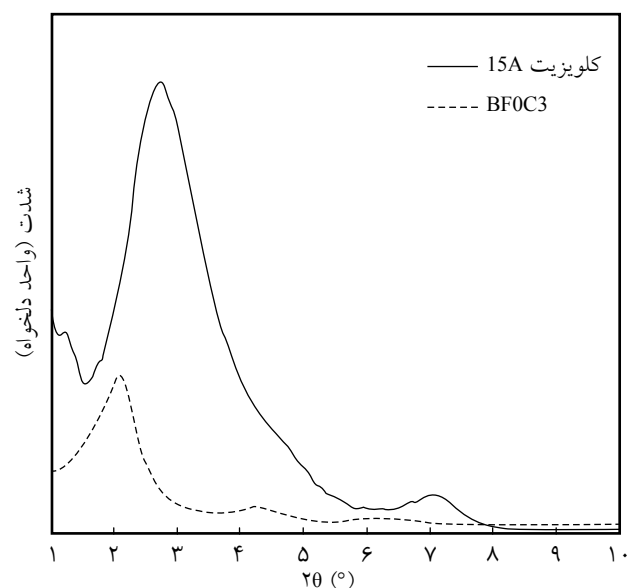
شکل ۷- تغییرات استحکام کششی آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف الیاف نو و ضایعاتی با جهت‌گیری طولی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.



شکل ۸- تغییرات شاخص تورم آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف الیاف نو و ضایعاتی با جهت‌گیری طولی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.

اول، پیک‌های دوم و سوم در زوایای بیشتر مشاهده شده که به سمت زوایای کمتر جابه‌جا شده و از شدت آنها کاسته شده است. این نتایج می‌تواند به معنای تشکیل مخلوطی از ساختار بین‌لایه‌ای و ورقه‌ای در این نانوکامپوزیت‌ها را پیش‌بینی کند. اما از سوی دیگر، بدان معنا نیست که تجمع صفحات کاملاً از بین رفته است.

برای بررسی اثر مقدار الیاف روی ساختار نانوکامپوزیت ساخته شده، طیف XRD آمیزه‌های حاوی ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس با مقادیر متفاوت الیاف (BF0C3، BF5C3، BF10C3، BF20C3 و BF30C3) مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج تقریباً مشابهی برای نمونه‌های حاوی مقادیر متفاوت الیاف با

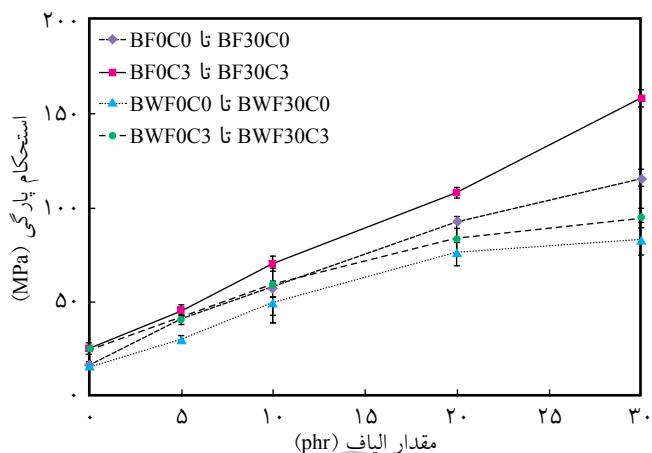


شکل ۹- الگوی پراش پرتو X کلویزیت 15A و نانوکامپوزیت BF0C3.

چسبندگی ضعیف‌تر این الیاف با ماتریس لاستیکی به دلیل اینکه قبلاً پوشش یافته‌اند، باشد.

آمیزه‌های تهیه شده با ۵ phr الیاف نو استحکامی تقریباً برابر با آمیزه‌های تهیه شده با ۱۰ phr الیاف ضایعاتی برای درصد‌های مشابه نانوخاک‌رس (۰ و ۳ درصد وزنی) نشان می‌دهند. این نکته می‌تواند بیانگر آن باشد که آمیزه‌های تقویت‌شده با الیاف ضایعاتی به دلیل اتصال ضعیف‌تر الیاف با ماتریس لاستیکی در مقادیر بیشتر الیاف استحکامی برابر الیاف نو ایجاد می‌کنند. نانوخاک‌رس از راه گروه‌های فعال روی سطح برهم‌کنش خوبی با ماتریس دارد، به طوری که ترشوندگی الیاف با ماتریس بهبود می‌یابد. این مسئله می‌تواند باعث افزایش استحکام کششی با افزودن نانوخاک‌رس شود.

شکل ۹ تغییرات ازدیاد طول تا پارگی با ترکیب درصد متفاوت الیاف نو و ضایعاتی را با نانوخاک‌رس نشان می‌دهد. در نمونه‌های تهیه شده با الیاف نو با افزودن ۵ phr الیاف افت شدیدی در ازدیاد طول تا پارگی مشاهده می‌شود که به دلیل اتصال قوی الیاف به ماتریس و پراکنش یکنواخت الیاف درون ماتریس، ماتریس حتی در مقدار کم الیاف مهار می‌شود و تقریباً پس از ۵ phr الیاف تغییر چندانی در ازدیاد طول تا پارگی دیده نمی‌شود. این در حالی است که در آمیزه‌های تهیه شده با الیاف ضایعاتی تا ۱۰ phr افت ازدیاد طول تا پارگی مشاهده شده و پس از ۱۰ phr تقریباً ثابت است. این اثر نشان می‌دهد، در آمیزه‌های تهیه شده با الیاف ضایعاتی در مقادیر بیشتر الیاف، ماتریس به وسیله الیاف مهار می‌شود و ازدیاد طول تا پارگی بیشتری نسبت به آمیزه تهیه شده با الیاف نو مشاهده می‌شود. علت این استحکام زیاد و کاهش مقدار ازدیاد طول با مطالعه

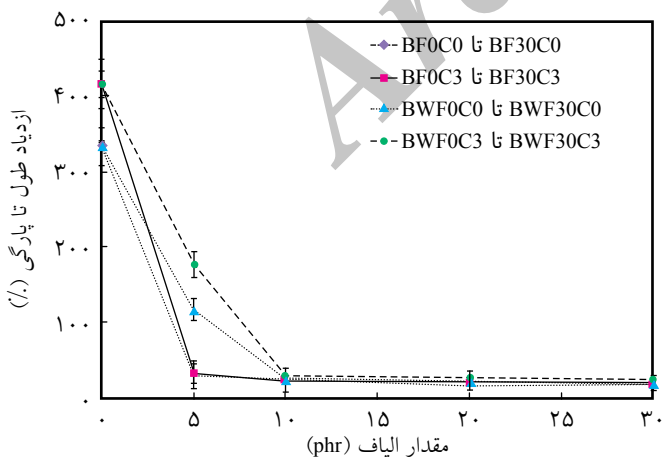


شکل ۸- تغییرات استحکام پارگی آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف الیاف نو و ضایعاتی با جهت‌گیری طولی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.

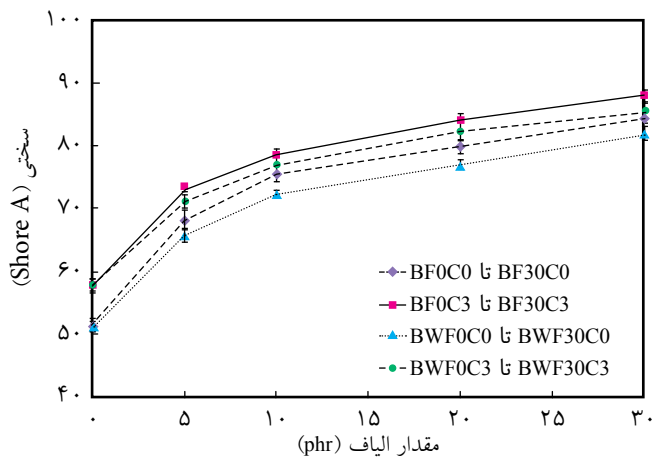
به‌طورکلی، مقدار تقویت‌شوندگی در کامپوزیت‌های لاستیکی با الیاف کوتاه به عوامل مختلف مانند ماهیت ماتریس، طول (نسبت منظر)، مقدار ترکیب درصد الیاف کوتاه و برهم‌کنش فصل مشترک بین ماتریس و الیاف بستگی دارد. از میان عوامل یاد شده برهم‌کنش یا چسبندگی فصل مشترک ماتریس و الیاف کوتاه مهم‌ترین و کنترل‌کننده خواص مکانیکی این کامپوزیت‌هاست [۲۲-۲۰، ۱].

همان‌طور که در این شکل‌ها مشاهده می‌شود، استحکام کششی به‌طور غیرخطی و استحکام پارگی به‌طور خطی با مقدار الیاف و هم با افزودن نانوخاک‌رس افزایش می‌یابند. دلیل این موضوع می‌تواند اثر بیشتر نانوخاک‌رس در مجاورت الیاف کوتاه باشد که از راه گروه‌های آمین موجود روی سطح برهم‌کنش بیشتری بین ماتریس و سطح الیاف ایجاد کرده است. در واقع اثر آن به عنوان تقویت‌کننده منجر به بهبود خواص مکانیکی شده است. افت کم استحکام کششی در مقدار ۵ phr به این دلیل است که لاستیک طبیعی خام به دلیل بلورینگی القایی ناشی از تنش استحکام کششی بسیار زیادی نشان می‌دهد، ولی در مقادیر کم الیاف به دلیل تمرکز تنش و تقویت‌نشدن ماتریس با مقدار ناکافی الیاف، استحکام کششی آمیزه کاهش می‌یابد [۱].

برای آمیزه‌های تهیه شده با الیاف ضایعاتی استحکام کششی و پارگی روندی مشابه با آمیزه‌های تهیه شده با الیاف نو دارند، ولی با این تفاوت که این آمیزه‌ها استحکام کششی و پارگی کمتری دارند، به طوری که استحکام کششی و پارگی نمونه‌های بدون نانوخاک‌رس تقویت‌شده با الیاف نو تقریباً در بعضی از آمیزه‌ها برابر با نمونه‌هایی با ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس تقویت شده با الیاف ضایعاتی است. علت این اختلاف ممکن است، قطر بیشتر الیاف ضایعاتی نسبت به الیاف نو (L/D کمتر الیاف ضایعاتی) و



شکل ۹- تغییرات ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف الیاف نو و ضایعاتی با جهت‌گیری طولی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.



شکل ۱۰- تغییرات سختی آمیزه‌های تهیه شده با ترکیب درصدی مختلف الیاف نو و ضایعاتی برای آمیزه‌های با و بدون نانوخاک‌رس.

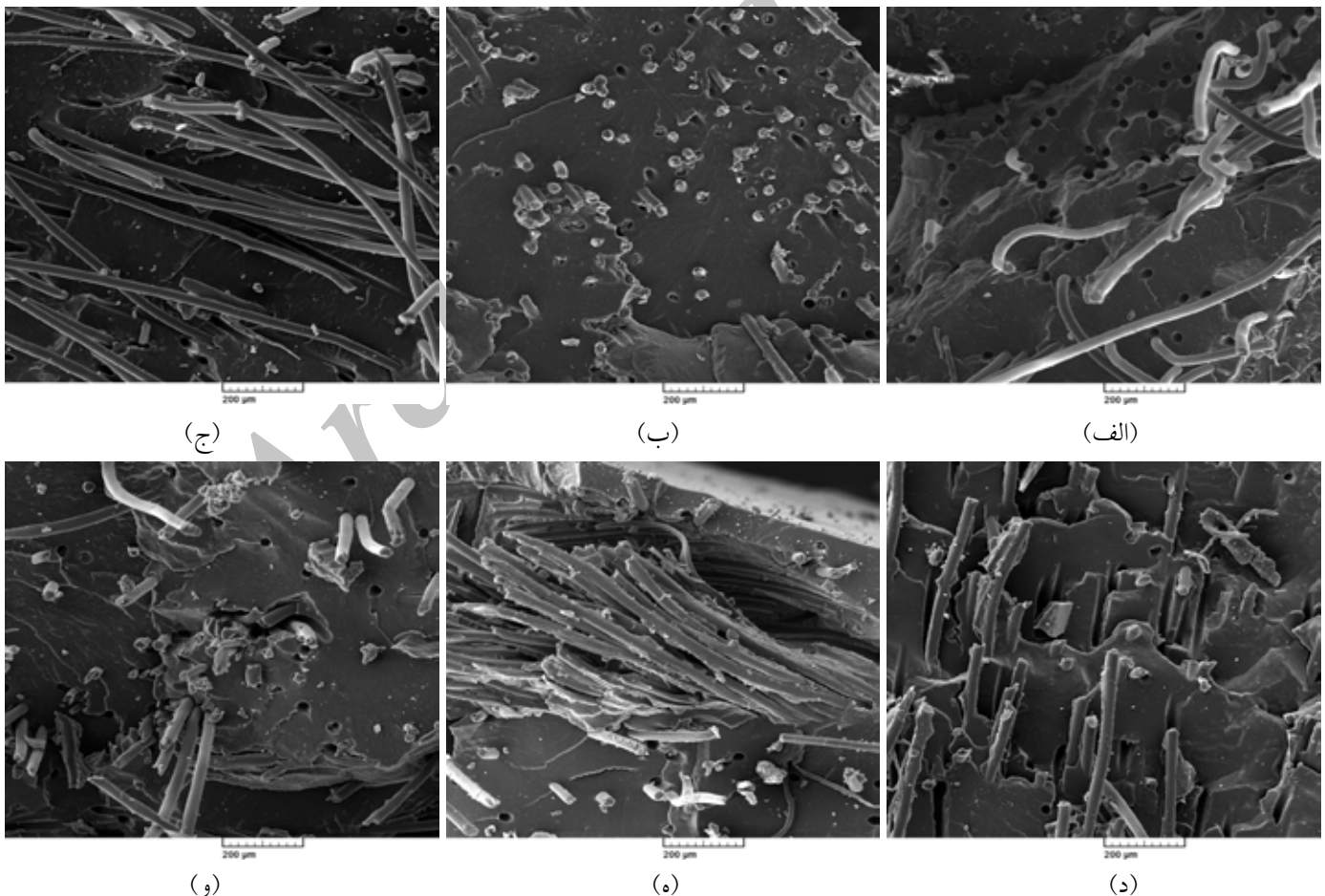
نمونه نانوکامپوزیتی تحت بار، از قسمت الیاف شکسته شده و بار اعمالی روی الیاف انتقال پیدا کرده است. این موضوع نشان‌دهنده این است که یک اتصال قوی بین الیاف و ماتریس به وجود آمده

سطح شکست کششی نمونه‌ها به کمک SEM، در بخش شکل‌شناسی بررسی شده است.

شکل ۱۰ نشان می‌دهد، با افزایش الیاف نو و ضایعاتی و همچنین افزودن نانوخاک‌رس سختی آمیزه‌ها نیز افزایش یافته است. علت این مسئله نیز به‌طور مشخص به افزایش مدول و استحکام برمی‌گردد.

مطالعه شکل‌شناسی

شکل ۱۱- الف ریزنگار از سطح شکست کششی را در جهت طولی (L) آمیزه بدون نانوخاک‌رس نشان می‌دهد که حاوی ۲۰ phr الیاف (BF20C0) است. در اثر شکست، انتهای طولی الیاف از درون ماتریس بیرون کشیده شده و چند حفره تاریک در سطح شکست ماتریس باقی مانده است. همچنین، سطح الیاف صاف است که نشان‌دهنده اتصال ضعیف بین الیاف و ماتریس است. همان‌طور که در شکل ۱۱- ب دیده می‌شود، با افزودن ۳ درصد وزنی نانوخاک‌رس سطح الیاف زبر و خشن است و ماتریس روی سطح الیاف چسبیده شده است.



شکل ۱۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح شکست نمونه‌ها: (الف) BF20C0 و (ب) BF20C3 در جهت طولی (L)، (ج) BF10C0 و (د) BF10C3 در جهت عرضی (T)، (ه) BWF20C0 و (و) BWF20C3 در جهت طولی (L).

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مشخصات پخت، خواص فیزیکی، مکانیکی، ساختار و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها بر پایه NR/SBR تقویت‌شده با الیاف نو و ضایعاتی نایلون ۶۶ و نانوصفحات سیلیکاتی خاک‌رس بررسی شده است. زمان پخت با افزودن ۳۰ phr الیاف فقط حدود ۱۵ درصد کاهش می‌یابد. درحالی‌که با افزودن ۳ درصد نانوخاک‌رس به حدود ۲۵ درصد کاهش یافته است. این در حالی است که سرعت پخت و بیشینه‌گشتاور افزایش می‌یابد. جهت‌گیری الیاف و افزایش چسبندگی الیاف به ماتریس با افزودن نانوصفحات سیلیکاتی و همچنین پراکنش یکنواخت‌تر الیاف نو نسبت به الیاف ضایعاتی با مطالعه شکل‌شناسی سطح شکست به کمک SEM تأیید شده است. در آزمون تورم به دلیل اتصالات بیشتر الیاف به ماتریس در مجاورت نانوخاک‌رس مقدار تورم کاهش می‌یابد. بررسی‌های خواص مکانیکی نشان می‌دهد که استحکام کششی، پارگی و سختی با افزایش الیاف نو و ضایعاتی و نانوخاک‌رس افزایش می‌یابد. با این تفاوت که به دلیل چسبندگی کمتر الیاف ضایعاتی به ماتریس، افزایش خواص کمتری در این نوع الیاف نسبت به الیاف نو مشاهده می‌شود. بهبود خواص مکانیکی و نتایج به‌دست آمده از XRD همگی حاکی از بازشدن نانوصفحات سیلیکاتی و پراکندگی و توزیع مناسب آن است.

مراجع

1. Rajeev R.S., Bhowmick A.K., De S.K., and Bandyopadhyay S., Short Melamine Fibre Filled Nitrile Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 544-558, 2003.
2. Bhowmick A.K. and Rajeev R.S., *Current Topics in Elastomers Research*, CRC, Chap. 12, 2008.
3. Sreeja T.D. and Kutty S.K.N., Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber - Short Nylon Fibre Composites, *J. Elast. Plast.*, **33**, 225-238, 2001.
4. Ryu S.R. and Lee D.J., Effects of Interphase Conditions on the Tensile and Fatigue Properties of Short-Fibre Reinforced Rubber, *Int. J. Polym. Mater.*, **52**, 415-429, 2003.
5. Yu Y., Lu C., Su X., and Wang X., Effects of Emulsion Sizing with Nano-SiO₂ on Interfacial Properties of Carbon Fibers/Epoxy Composites, *J. Mater. Sci.*, **42**, 6347-6352, 2007.
6. Seema A. and Kutty S.K.N., Cure Characteristics and Mechani-

cal Properties of Short Nylon 6 Fiber-Neoprene Rubber Composite Containing Epoxy Resin as Bonding Agent, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **44**, 1139-1158, 2005.

که حاکی از کارایی بیشتر عامل سازگارکننده HRH در مجاورت نانوصفحات سیلیکاتی خاک‌رس است. شکل‌های ۱۱-د و ج ریزنگار سطح شکست کششی نمونه‌های BF10C0 و BF10C3 را در حالی که الیاف در جهت عرضی (T) جهت‌گیری کرده‌اند، نشان می‌دهند. در اینجا، بیشتر الیاف به‌طور موازی با سطح شکست قرار گرفته‌اند که نشان‌دهنده جهت‌گیری ترجیحی از الیاف در جهت عرضی است.

اما، سازوکار کلی تقویت کامپوزیت‌های تهیه‌شده با الیاف ضایعاتی با نانوخاک رس و بدون نانوخاک رس مشابه کامپوزیت‌های الیاف نو است. افزون بر این، با توجه به شکل‌های ۱۱-ه و ۱۱-و مشاهده می‌شود، در آمیزه‌های تهیه‌شده با الیاف ضایعاتی، الیاف نسبتاً به‌طور نایکنواخت در سرتاسر ماتریس پراکنده شده و با مشاهده تصاویر با بزرگ‌نمایی کمتر اثر قابل ملاحظه‌ای از تجمع الیاف ضایعاتی دیده می‌شود.

از مقایسه سطح شکست نمونه‌ها که با الیاف ضایعاتی تهیه شده با سطح شکست آمیزه‌های تهیه‌شده با الیاف نو می‌توان فهمید که به دلیل قطر بیشتر الیاف ضایعاتی نسبت به الیاف نو (L/D کمتر الیاف ضایعاتی) و همچنین پوششی که این الیاف از قبل داشته‌اند، این نوع کامپوزیت‌ها نمی‌توانند اتصال قوی در فصل مشترک الیاف با ماتریس لاستیکی به اندازه الیاف نو ایجاد کنند. این نتایج نیز تأییدکننده خواص مکانیکی ضعیف‌تر در این کامپوزیت‌هاست.

7. Wazzan A.A., Physico-mechanical Properties of EPDM/Nylon-6 Short Fiber Composites, *J. Polym. Mater.*, **53**, 59-67, 2004.
8. Varghese S., Kuriakose B., Thomas S., and Koshy A.T., Mechanical and Viscoelastic Properties of Short Fiber Reinforced NR Composite: Effect of Interfacial Adhesion, Fiber Loading and Orientation, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **8**, 235-248, 1994.
9. Bhowmick A.K. and Stephens H.I., *Handbook of Elastomers*, Marcel Dekker, New York, Chap. 9, 1988.
10. Kotoky T. and Dolui S.K., Synthesis and Characterization of PVA Silica Hybrid Composites Derived through the Sol-Gel Method in Aqueous Medium, *J. Sol. Gel. Sci. Technol.*, **29**, 107-114, 2004.

11. Chrusciel J. and Slusarski L., Synthesis of Nanosilica by the Sol-Gel Method and its Activity towards Polymers, *Mater. Sci.*, **21**, 461-468, 2003.
12. Mathew L. and Kutty S.K.N., Nanosilica as Dry Bonding System Component and as Reinforcement in Short Nylon-6 Fibre/Natural Rubber Composite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2203-2212, 2009.
13. Mathew L. and Kutty S.K.N., Hybrid Composite based on Nanosilica, Nylon 6 Short Fiber, and Styrene Butadiene Rubber-A Study on the Effect of Fillers and Bonding Agent, *Prog. Rubber. Plast. Recycl. Technol.*, **26**, 1-20, 2010.
14. Tavakoli M., Katbab A.A., and Nazockdast H., NR/SBR/Organoclay Nanocomposites: Effects of Molecular Interactions upon the Clay Microstructure and Mechano-dynamic Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 1853-1864, 2011.
15. Mohan T.P., Kuriakose J., and Kanny K.J., Effect of Nanoclay Reinforcement on Structure, Thermal and Mechanical Properties of Natural Rubber-Styrene Butadiene Rubber (NR/SBR), *Ind. Eng. Chem.*, **17**, 264-270, 2011.
16. Shan C., Gu Z., Wang L., Li P., Song G., Gao Z., and Yang X., Characterization, and Application of NR/SBR/Organoclay Nanocomposites in the Tire Industry, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1185-1194, 2010.
17. Hrachova J., Komadel P., and Chodak I., Effect of Montmorillonite Modification on Mechanical Properties of Vulcanized Natural Rubber Composites, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2012-2017, 2008.
18. Li P.Y., Wang L., and Song G.J., Characterization of High-performance Exfoliated Natural Rubber/Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3831-3838, 2008.
19. Chandra A., Nizar K., and Mukhopadhyay R., Studies on the Effect of Waste Dipped and Calendered Nylon Short Fibre on Farm/Tractor Tyre Tread Formulation, *J. Elast. Plast.*, **27**, 56-78, 1995.
20. Ghoreishy M.H.R., Soltani S., and Naderi G., Studies on Properties of Short Fibre Reinforced Natural Rubber Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 259-267, 2008.
21. Soltani S., Naderi G., and Ghoreishy M.H.R., Mechanical and Rheological Properties of Short Nylon Fibre NR/SBR Composites, *J. Rubber Res.*, **13**, 110-124, 2010.
22. Soltani S., Naderi G., and Ghoreishy M.H.R., Effect of Bonding Agent on Mechanical and Morphological Properties of Short-Nylon Fiber NR/SBR Composites, *Iran. Polym. J.*, **19**, 853-861, 2010.
23. Geethamma V.G., Reethamma J., and Thomas S., Short Coir Fiber-reinforced Natural Rubber Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 583-594, 1995.
24. Sreeja T. and Kutty S., Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Reclaimed Rubber-Nylon Fibre Composite, *Adv. Polym. Sci.*, **20**, 281-288, 2001.