

Properties of Nitrile Rubber/Clay Nanocomposites Prepared by In-Situ Emulsifier-free Emulsion Polymerization

Alireza Bagherian Mahmoodabadi, Azizollah Nodehi*, and Mohammad Atai

Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 20 October 2014, accepted: 3 May 2015

ABSTRACT

Nitrile rubber/clay nanocomposites were prepared via in-situ emulsifier-free emulsion polymerization technique in the presence of 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid (AMPS) and pristine sodium montmorillonite (Na-MMT). The morphology of the nanocomposites was studied using X-ray diffraction (XRD) patterns and transmission electron microscopy (TEM). The XRD results showed exfoliated morphology for the nanocomposites containing up to 3 wt% nanoclay and exfoliated-intercalated morphology for the nanocomposite containing 5 wt% nanoclay. The basal spacing of the nanocomposite, containing 5 wt% nanoclay, was increased to 1.8 nm, which was 0.61 nm wider than that obtained using pristine Na-MMT. Compared to neat rubber, the thermogravimetric analysis (TGA) revealed improvements in the thermal stability of all nanocomposite samples, in which the thermal degradation temperature was increased by increasing the clay content. The maximum increase in the thermal stability of the nanocomposites was obtained for the nanocomposite containing 5 wt% nanoclay with exfoliated-intercalated morphology. The tensile testing results showed remarkable improvements in the mechanical strength of the nanocomposites. In comparison with the neat nitrile rubber, the exfoliated nanocomposite, containing 3 wt% nanoclay, showed 302% and 219% increases in tensile modulus and tensile strength, respectively. The reason for improvement in mechanical properties of a nanocomposite, containing 3 wt% of nanoclay with respect to the nanocomposite containing 5 wt% of nanoclay, was related to the better dispersion of nanoclay platelets in the matrix and formation of exfoliated morphology. In addition, elongation-at-break and hardness were increased in the nanocomposites, when compared with the neat nitrile rubber.

Keywords:

nanocomposite,
Na-MMT,
nanoclay,
nitrile rubber,
emulsion polymerization

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: A.Nodehi@ippi.ac.ir

خواص نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-خاکرس تهیه شده به روش پلیمر شدن امولسیون در جا بدون امولسیون کننده

علیرضا باقریان محمودآبادی، عزیزاله نودهی*، محمدعطایی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۳/۷/۲۸، پذیرش: ۹۴/۲/۱۳

چکیده

نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل (NBR)-خاکرس، به روش پلیمر شدن امولسیون در جا بدون امولسیون کننده، در مجاورت خاکرس و ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) تهیه شدند و ساختار آنها با آزمون‌های پراش پرتو X (XRD) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) مطالعه شد. نتایج آزمون پراش پرتو X نشان داد، نانوکامپوزیت‌ها تا ۳٪ وزنی خاکرس، ساختار ورقه‌ای شده دارند، اما در ۵٪ وزنی ساختار نانوکامپوزیت به ورقه‌ای شده-میان لایه‌ای تغییر یافت. فاصله میان لایه‌ها در شکل‌شناسی میان لایه‌ای در نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ وزنی خاکرس به ۱/۸ nm افزایش یافت که نسبت به خاکرس اولیه ۶۱/۰ nm افزایش نشان می‌دهد. پایداری گرمایی نانوکامپوزیت‌ها با آزمون گرماوزن‌سنجی (TGA) مطالعه شد. براساس نتایج حاصل، پایداری گرمایی در تمام نانوکامپوزیت‌ها نسبت به نمونه فاقد خاکرس بهبود یافت و دمای شروع تخریب گرمایی نمونه‌ها با افزایش مقدار خاکرس بیشتر شد. بیشترین مقدار افزایش در پایداری گرمایی برای نمونه نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ وزنی خاکرس با شکل‌شناسی میان لایه‌ای - ورقه‌ای شده به دست آمد. براساس نتایج آزمون کشش، استحکام مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها بهبود چشمگیری را نشان داد، به گونه‌ای که مدول و استحکام کشش در نانوکامپوزیت حاوی ۳٪ وزنی خاکرس با ساختار ورقه‌ای شده، نسبت به NBR خالص به ترتیب ۳۰۲٪ و ۲۱۹٪ افزایش یافت. بیشتر بودن خواص مکانیکی در نمونه حاوی ۳٪ وزنی خاکرس نسبت به نمونه حاوی ۵٪ وزنی خاکرس به پراکنش بهتر نانوذرات خاکرس و تشکیل ساختار کاملاً ورقه‌ای شده نسبت داده شد. کرنش پارگی و سختی نیز در تمام نانوکامپوزیت‌ها نسبت به نمونه خالص افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،
سدیم مونت‌موریلونیت،
خاکرس،
لاستیک نیتریل،
پلیمر شدن امولسیون

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
a.nodehi@ippi.ac.ir

مقدمه

امروزه مطالعه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-خاکرس به‌عنوان دسته جدیدی از مواد با خواصی منحصر به فرد، که از مشخصات ساختاری در مقیاس نانو آنها نشأت می‌گیرد، بسیار مورد توجه است [۵-۱]. استفاده از مقادیر بسیار کمی از خاکرس در ساختار این مواد، سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی [۶]، گرمایی [۷]، تأخیر در اشتعال [۸] و نیز مشخصه‌های سدی (barrier characteristics) [۹] آنها می‌شود.

خاک‌های رس استفاده شده در تهیه نانوکامپوزیت‌ها، اغلب متعلق به گروه اسمکتیت (smectite) هستند که بیشتر با عنوان فیلوسیلیکات‌های ۲:۱ شناخته می‌شوند. معروف‌ترین عضو این گروه مونت‌موریلونیت است که جزء اصلی خاک بنتونیت را تشکیل می‌دهد. ضخامت هر یک ورقه از مونت‌موریلونیت متشکل از دو صفحه سیلیکا و یک صفحه آلومینا حدود ۱ nm است. جایگزینی هم‌شکل برخی از اتم‌های آلومینیم موجود در صفحه آلومینا با یون‌هایی نظیر منیزیم و آهن، سبب ایجاد بارهای خالص منفی روی سطوح بالایی و پایینی لایه‌ها (platelet faces) می‌شود. این بارهای منفی با جذب کاتیون‌های مزدوج نظیر یون‌های سدیم خنثی می‌شوند [۱۰]. به دلیل وجود کاتیون‌های مزدوج در لابه‌لای ورقه‌ها، خاک‌های رس قابلیت آب‌دار شدن و در نتیجه تورم دارند. از این رو، به راحتی درون آب پراکنده شده و به شکل ورقه‌ای شده در می‌آیند. خاصیت آبدوستی، سازگاری خاکرس را با اغلب پلیمرها کاهش می‌دهد و باعث می‌شود تا نتوان در اکثر روش‌های متداول تهیه نانوکامپوزیت‌ها به‌طور مستقیم از خاکرس مونت‌موریلونیت سدیمی استفاده کرد. بنابراین، در بسیاری از روش‌های تهیه نانوکامپوزیت‌ها به‌ویژه در محیط‌های آلی، از خاک‌های رس اصلاح شده با ترکیبات آلی استفاده می‌شود. اصلاح اغلب با جایگزینی کاتیون‌های فلزی موجود در میان لایه‌های خاکرس با اصلاح‌کننده‌های آلکیل‌آمونومی انجام می‌شود [۱۱، ۱۲].

با توجه به اینکه بخش بزرگی از پلیمرها از جمله لاستیک‌ها، اصلاح‌کننده‌های خواص ضربه‌ای و نیز پلاستیک‌ها به روش پلیمر شدن امولسیون در محیط آبی تهیه می‌شوند، می‌توان با استفاده از خاصیت پراکندگی عالی ذرات خاکرس سدیمی در آب، این نانوکامپوزیت‌ها را تنها طی یک مرحله و بدون استفاده از خاکرس آلی تهیه کرد. ساده‌ترین شکل این روش که به آمیزه‌کاری لاتکس موسوم است، برای تهیه نانوکامپوزیت‌های تعداد زیادی از لاستیک‌ها در یک سامانه غیرواکنشی گزارش شده است [۲۲-۱۳]. در این روش، لاتکس لاستیک از پیش تهیه شده، به‌طور فیزیکی با تعلق خاکرس سدیمی در آب مخلوط می‌شود. پس از انعقاد مخلوط

حاصل، نانوکامپوزیت تهیه می‌شود. در این حالت، پراکنش نسبتاً یکنواختی از خاکرس در پلیمر ایجاد می‌شود، ولی به دلیل اینکه زنجیرهای پلیمر موجود در لاتکس به شکل ذراتی با قطرهای زیاد (۳۰۰-۱۰۰ nm) هستند، عملاً در این روش رسیدن به شکل‌شناسی ورقه‌ای شده یا حتی میان‌لایه‌ای امکان‌پذیر نیست. بنابراین در این حالت، اغلب بخشی از ورقه‌های خاکرس به واسطه وجود ذرات پلیمر از یکدیگر جدا می‌شوند و بخشی دیگر به شکل بلوری اولیه خود باز می‌گردند.

روش دیگر برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها در محیط آبی، پلیمر شدن مونومرهای مدنظر در مجاورت تعلیقی از خاکرس در آب است. مطالعات انجام شده در این زمینه نشان می‌دهد، در این حالت نیز اغلب امکان تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با ساختار ورقه‌ای شده به‌سادگی میسر نیست [۲۵-۲۳].

از بهترین راهکارها برای رسیدن به شکل‌شناسی ورقه‌ای شده در روش پلیمر شدن امولسیونی درجا، بهره‌گیری از برهم‌کنش موجود میان خاکرس و ترکیبات حاوی گروه‌های آمیدی نظیر مونومر ۲-آکریل آمیدو-۲-متیل پروپان سولفونیک اسید (AMPS) برای اصلاح خاکرس است [۳۳-۲۷]. تاکنون تعداد زیادی از نانوکامپوزیت‌های مواد گرمانرم شامل پلی‌متیل متاکریلات [۲۷]، پلی‌استیرن [۲۸]، کولپلیمرهای استیرن-متیل متاکریلات [۲۹]، استیرن-آکریلونیتریل [۳۰] و آکریلونیتریل-بوتادی-ان-استیرن [۳۱] با شکل‌شناسی غالباً ورقه‌ای شده، به این روش تهیه شده‌اند. مونومر AMPS به دلیل داشتن گروه‌های آمیدی و سولفونیک، نه تنها قابلیت جذب شدن بر لبه‌ها و سطوح ورقه‌های خاکرس را داراست [۳۳، ۳۲]، بلکه به دلیل داشتن پیوند دوگانه در ساختار مولکول خود، از امکان شرکت در واکنش پلیمر شدن نیز بهره‌مند است. ایجاد زنجیرهای پلیمر متصل شده به ورقه‌های خاکرس از راه AMPS، سبب می‌شود تا در خاتمه واکنش پلیمر شدن و پس از مرحله انعقاد، این زنجیرها همانند بازو از به‌هم پیوستن ورقه‌های خاکرس به یکدیگر جلوگیری کنند. بنابراین، شکل‌شناسی غالب ورقه‌ای شده ایجاد می‌شود. براساس یکی از این مطالعات، در کنار استفاده از AMPS، مقدار آبدوستی مونومر یا مخلوط مونومرهای استفاده شده در فرایند، دارای اثری کلیدی است [۳۰].

لاستیک نیتریل به دلیل خواص منحصر به فرد، از مهم‌ترین لاستیک‌هاست که قابل جایگزینی با سایر محصولات نیست. بنابراین همچون سایر پلیمرها، تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-خاکرس با خواصی بهبود یافته بسیار مورد توجه است. مروری بر منابع علمی نشان می‌دهد، تقریباً تمام پژوهش‌های موجود در زمینه تهیه نانوکامپوزیت‌های مزبور، روی روش‌های فیزیکی

به روش پلیمر شدن امولسیون درجا از خاکرس اصلاح نشده سدیم مونت‌موریلونیت با ظرفیت تبادل یونی ۱۱۹ میلی‌اکی والان به ازای ۱۰۰ g خاک با نام تجاری Kunipia-F, KF محصول شرکت Kunimine ژاپن استفاده شد. خاکرس مزبور پس از پراکنش در آب، به مدت ۱۵ h در دمای محیط همزده شد و پیش از انجام واکنش کوپلیمر شدن، به مدت ۵ min در معرض امواج صوتی قرار گرفت. در تمام آزمون‌ها اعم از تهیه یا شست‌وشوی محصولات منعقد شده، از آب مقطر یون زدوده با رسانایی الکتریکی $1-2 \mu\text{S/cm}$ استفاده شد.

دستگاه‌ها

برای تهیه لاتکس لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن، از راکتور تحت فشار Parr، ساخت آمریکا استفاده شد. راکتور به حجم $3/75 \text{ L}$ به همزن توربینی دور متغیر با هشت پره، دماسنج و دو مانع با زاویه 180° مجهز بود. دمای راکتور به طور خودکار با استفاده از کنترل کننده داخلی به کمک المان‌های برقی و آب خنک کننده کنترل می‌شد. مونومر ۳،۱-بوتادی‌ان، با اعمال فشار به سطح آزاد مونومر مایع موجود در مخزن ذخیره، از راه لوله‌ای به عمق فرستاده شد و به حالت مایع از آن خارج، توزین و سپس به درون راکتور تزریق شد. برای مطالعه فاصله‌های میان‌لایه‌ای در خاکرس استفاده شده و نانوکامپوزیت‌های حاصل از روش پراش پرتو X (XRD) استفاده شد. فواصل میان‌لایه‌ای با استفاده از معادله شناخته شده براگ و با در نظر گرفتن موقعیت پیک‌های مشاهده شده معین شد:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

در این معادله، θ زاویه پراش، d فاصله میان‌لایه‌ای، λ طول موج پرتو و n عدد صحیح هستند. آزمون XRD برای نمونه خاکرس اصلاح نشده در حالت پودری و برای نمونه‌های نانوکامپوزیت به شکل قرص با ضخامت ۲ mm انجام شد. نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل در دمای 150°C و زیر فشار ۲۵ MPa قالب‌گیری و به شکل قرص تهیه شدند. الگوهای XRD با دستگاه پراش سنج Philips (X'Pert) عمل کننده در طول موج $\text{Cu K}\alpha$ برابر $1/54 \text{ \AA}$ ، ولتاژ ۴۰ kV، جریان ۴۰ mA با سرعت $2^\circ/\text{min}$ و در محدوده $10^\circ < 2\theta < 40^\circ$ حاصل شدند. برای مشاهده شکل شناسی و چگونگی توزیع ورقه‌های خاکرس در نانوکامپوزیت‌ها، ابتدا برش‌های بسیار نازکی در ضخامت حدود ۷۰ nm تهیه شدند. این عمل با دستگاه اولترامیکروتوم (Leica Ultracut UCT) انجام شد. برای مشاهده شکل شناسی، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نوع Philips مدل CM30 با ولتاژ عملیاتی ۱۶۰ kV به کار گرفته شد.

نظیر اختلاط محلول [۳۴]، اختلاط مذاب [۳۸-۳۵] و آمیزه‌سازی لاتکسی [۱۳، ۱۷، ۲۱] متمرکز هستند و گزارشی مبنی بر تهیه این نانوکامپوزیت‌ها در سامانه واکنشی منتشر نشده است.

اگرچه استفاده از روش‌های فیزیکی متداول ساده است و معمولاً منجر به افزایش خواص نیز می‌شود، ولی معایبی نیز وجود دارند. در روش‌های اختلاط محلول و مذاب، اغلب از خاک‌های رس آلی استفاده می‌شود که به علت نبود سازگاری مناسب میان اصلاح کننده آلی (معمولاً با قطبیت کم) با لاستیک نیتریل (با قطبیت زیاد) سطح تماس مشترک دو فاز تضعیف می‌شود. این مشکل در روش اختلاط لاتکس نیز که در آن از خاکرس سدیمی استفاده می‌شود، به علت وجود ناسازگاری ذاتی با شدت بیشتری بروز می‌کند. راهکار مناسب برای غلبه بر این مشکل، ایجاد سازگاری میان خاکرس و لاستیک نیتریل با پیوند زدن کوپلیمر به خاکرس هم‌زمان با واکنش کوپلیمر شدن است.

نظر به اینکه مهم‌ترین فرایند برای تهیه لاستیک‌های نیتریل، پلیمر شدن به روش امولسیون است که در آن از آب به عنوان فاز پیوسته استفاده می‌شود. از قابلیت پراکنش سدیم مونت‌موریلونیت در آب می‌توان استفاده کرد و با اصلاح درجای آن با اصلاح کننده‌هایی مانند AMPS، که قابلیت شرکت در واکنش پلیمر شدن را دارند، نانوکامپوزیت‌های مزبور را در سامانه واکنشی تهیه کرد. بنابراین هدف از پژوهش حاضر، تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-خاکرس حاصل از کوپلیمر شدن امولسیونی مونومرهای ۳،۱-بوتادی‌ان و آکریلونیتریل در مجاورت خاکرس سدیمی و AMPS و نیز شناسایی و بررسی خواص آنهاست که برای اولین بار گزارش می‌شود. افزون بر این، برای حذف آثار مربوط به وجود امولسیون کننده‌های متداول، در این مطالعه از روش پلیمر شدن امولسیونی بدون وجود امولسیون کننده استفاده شده است.

تجربی

مواد

مونومرهای ۳،۱-بوتادی‌ان (BD) و آکریلونیتریل (AN) هر دو از نوع صنعتی، از مجتمع پتروشیمی تبریز تهیه شدند. آکریلونیتریل پیش از استفاده تحت خلأ تقطیر شد. از پتاسیم پروکسی دی‌سولفات (KPS) به عنوان آغازگر گرمایی و از پتاسیم کربنات (KCB) نیز به عنوان بافر برای کنترل pH در فرایند پلیمر شدن استفاده شد که هر دو محصول شرکت Merck آلمان بودند. در تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل

جدول ۱- فرمول‌بندی تهیه لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن (دمای واکنش 80°C).

نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-خاک رس (g)			لاستیک نیتریل فاقد خاک رس (g)	افزودنی
NBR5	NBR3	NBR1	NBR0	
۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	۳۵۰	BD
۲۰۹/۱	۲۰۹/۱	۲۰۹/۱	۲۰۹/۱	AN
۷/۵	۷/۵	۷/۵	۷/۵	KPS
۱۰	۱۰	۱۰	-	AMPS
۳/۸	۳/۸	۳/۸	۳/۸	KCB
۲۲/۵	۱۳/۵	۴/۵	-	KF
۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	۲۰۰۰	آب
۱۸/۶۲	۱۸/۵۴	۱۸/۴۱	۱۹/۰۶	درصد جامد
۷۸/۸۶	۷۹/۸۲	۸۰/۴۹	۸۵/۶۳	درصد تبدیل

نتایج و بحث

لاتکس‌های لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن به شکل کاملاً پایدار و عاری از هر نوع انعقاد تهیه شدند. در روش پلیمر شدن امولسیون بدون امولسیون‌کننده با استفاده از آغازگرهای پرسولفات، اولیگومرهای ایجاد شده در آب، نقش مواد فعال سطحی و پایدارکننده را ایفا می‌کنند. یک اولیگومر یا اولیگورادیکال متشکل از سه واحد بوتادی‌ان (حاوی ۱۲ کربن) با سرسولفات همانند یک مولکول سدیم دودسیل سولفات عمل می‌کند. بنابراین در این روش، اتصال شیمیایی گروه‌های انتهایی قطبی منتج از آغازگر به ذرات، پایداری به مراتب بیشتری را نسبت به جذب فیزیکی پایدارکننده‌ها فراهم می‌کند [۳۹].

نتایج مربوط به اندازه‌گیری درصد جامد و درصد تبدیل در هر یک از آزمون‌ها در **جدول ۱** آمده است. ازدیاد درصد تبدیل در فرایند تهیه لاستیک نیتریل، منجر به ایجاد اتصالات عرضی و پدیدار شدن ژل در محصول می‌شود که مطلوب نیست. بنابراین براساس آزمون‌های اولیه، مدت زمان واکنش برای حصول به درصد تبدیل‌های حدود 80% ، 8 h در نظر گرفته شد. بررسی مقادیر مربوط به مقدار تبدیل‌های مندرج در جدول ۱ نشان می‌دهد، پس از گذشت 8 h از زمان واکنش، نمونه بدون خاک رس دارای بیشترین درصد تبدیل است، در حالی که با افزایش مقدار خاک رس در نمونه‌ها، روند کاهشی در مقادیر درصد تبدیل مشاهده می‌شود. دلیل کاهش درصد تبدیل با

برای آزمون گرم‌اوزن‌سنجی (TGA) از دستگاه TGA-PL ساخت انگلستان استفاده شد. این آزمون زیر جو نیتروژن با سرعت گرمادهی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محدوده 25°C تا 600°C انجام شد. برای انجام آزمون کشش، دستگاه آزمون عمومی مدل STM-20 ساخت شرکت سنتام ایران استفاده شد. در این آزمون، نمونه‌ها به شکل نوارهایی با ابعاد حدودی طول 15 ، عرض $4/5$ و ضخامت $1/7\text{ mm}$ تهیه شدند (ابعاد دقیق هر نمونه برای محاسبه تنش و کرنش پیش از آزمون معین شد) و با سرعت کشش $30\text{ mm}/\text{min}$ ارزیابی شدند. برای انجام آزمون سختی مطابق معیار Shore A، از دستگاه سختی‌سنج Zwick7206 ساخت آلمان استفاده شد.

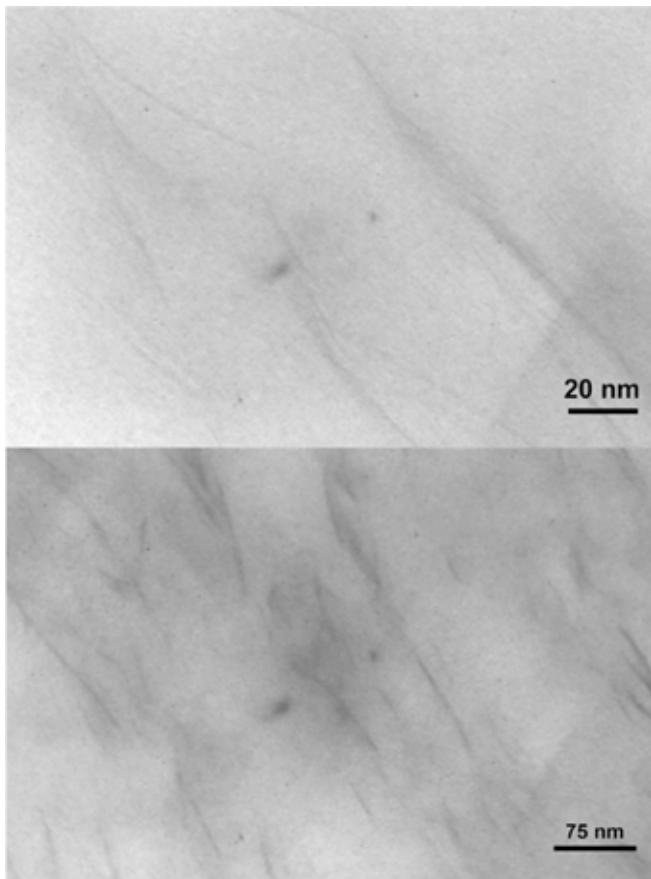
روش‌ها

لاتکس‌های لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن حاوی ۱، ۳ و 5% وزنی خاک رس، مطابق با فرمول‌بندی‌های مندرج در جدول ۱، به روش پلیمر شدن امولسیون بدون امولسیون‌کننده تهیه شدند. برای تهیه لاستیک نیتریل، ابتدا مقدار مورد نیاز آب به همراه محلول‌های آبی آغازگر و بافر وارد راکتور شده و با سرعت 265 rpm زیر جو نیتروژن همزده شدند. پس از آن، همزن خاموش و مونومر آکریلونیتریل به راکتور وارد شد. بلافاصله تمام مسیرهای ورودی به راکتور بسته و سپس مونومر ۳،۱-بوتادی‌ان با فشار نیتروژن به درون راکتور وارد شد. پس از آن، دمای راکتور روی 80°C و سرعت همزن روی 265 rpm تنظیم شد.

پس از گذشت 8 h از زمان واکنش در دمای 80°C راکتور با آب سرد خنک شد. محصول به دست آمده به شکل لاتکس از راه شیر تحتانی راکتور خارج و با محلول آلومینیم سولفات منعقد شد. ذرات منعقد شده پس از چند مرحله شست‌وشو به ترتیب با آب و متانول، به مدت 24 h درون گرم‌خانه خلأ در دمای محیط خشک شدند. در تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل، پیش از انتقال مخلوط مونومرها به درون راکتور، مقادیر مدنظر از تعلیق KF در آب به همراه AMPS، وارد راکتور شدند. نمونه فاقد خاک رس NBR0 و نمونه‌های حاوی ۱، ۳ و 5% وزنی خاک رس به ترتیب NBR1، NBR3 و NBR5 نام‌گذاری شدند.

درصد تبدیل برای تمام لاتکس‌های تهیه شده، به روش وزن‌سنجی محاسبه شد. در این روش، حدود 3 g نمونه از راکتور خارج و به دقت وزن شد. سپس، سه قطره محلول رقیق هیدروکینون در متانول به نمونه مزبور افزوده شده و نمونه در دمای محیط درون گرم‌خانه خلأ خشک شد. پس از توزین ماده خشک باقی‌مانده، درصد جامد آن معین شد.

این نمونه‌ها را می‌توان به وجود مونومر آکریلونیتریل و AMPS در مخلوط واکنش نسبت داد. با توجه به آبدوستی و انحلال‌پذیری زیاد مونومر آکریلونیتریل در آب، به هنگام پلیمر شدن، به دلیل وجود تعداد بیشتری از مولکول‌های آکریلونیتریل در نزدیکی ذرات خاکرس، امکان پیوند آنها با اتصال به مولکول‌های AMPS جذب شده روی ورقه‌های خاکرس به سادگی فراهم است. این موضوع سبب می‌شود تا تعداد بیشتری از این زنجیرهای پلیمری متصل به ذرات خاکرس ایجاد شوند و بنابراین ورقه‌ای شدن با سهولت بیشتری انجام شود. مطالعات انجام شده درباره تهیه نانوکامپوزیت‌های استیرن-آکریلونیتریل (SAN) [۳۰] و آکریلونیتریل-بوتادی-ان-استیرن (ABS) [۳۱] به روش پلیمر شدن امولسیون درجا نیز وقوع این موضوع را نشان داده‌اند. همچنین، شکل ۳ شناسی ترکیبی ورقه‌ای شده-میان‌لایه‌ای را برای نمونه حاوی ۵٪ خاکرس نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد، با افزایش مقدار خاکرس به مقادیر بیشتر، امکان ورقه‌ای شدن کامل صفحه‌های خاکرس در سامانه بررسی وجود ندارد.



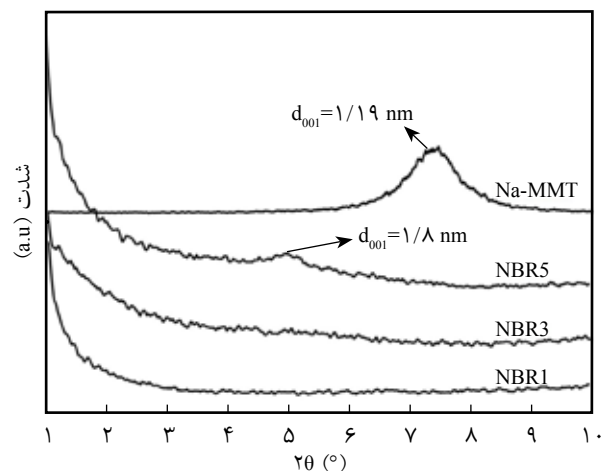
شکل ۲- تصاویر TEM تهیه شده از نمونه نانوکامپوزیت NBR3.

افزایش مقدار خاکرس را می‌توان به کم شدن فعالیت رادیکال‌ها به سبب جذب روی سطوح بسیار زیاد ورقه‌های خاکرس [۴۰] و نیز افزایش گرانی با وجود خاک رس [۴۱] نسبت داد.

بررسی شکل شناسی

شکل ۱ الگوهای XRD حاصل برای خاکرس و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5 را نشان می‌دهد. برای نمونه خاکرس سدیمی، در ۲θ برابر ۷/۴۴° یک قله مشاهده می‌شود که متناظر با فاصله میان‌لایه‌ای ۱/۱۹ nm است. همان‌طور که در شکل ملاحظه می‌شود، الگوهای مربوط به نمونه نانوکامپوزیت‌های NBR1 و NBR3 به ترتیب حاوی ۱ و ۳٪ وزنی خاکرس، هیچ قله‌ای را نشان نمی‌دهد. دلیل این موضوع را می‌توان به وجود ورقه‌های کاملاً از هم باز شده خاکرس در این نمونه‌ها نسبت داد. برای نمونه NBR5، قله بسیار پهنی در ۲θ برابر ۴/۹°، متناظر با فاصله میان‌لایه‌ای ۱/۸ nm مشاهده می‌شود. شدت کم و پهن‌شدگی این قله بیانگر ایجاد شکل شناسی ورقه‌ای شده-میان‌لایه‌ای شده است. همچنین، مکان ظاهر شدن قله، نسبت به قله مربوط به سدیم مونت‌موریلونیت به زاویه کوچک‌تری منتقل شده است که نشان‌دهنده جاگرفتن زنجیرهای پلیمر در فضای میان‌لایه‌ای خاکرس است.

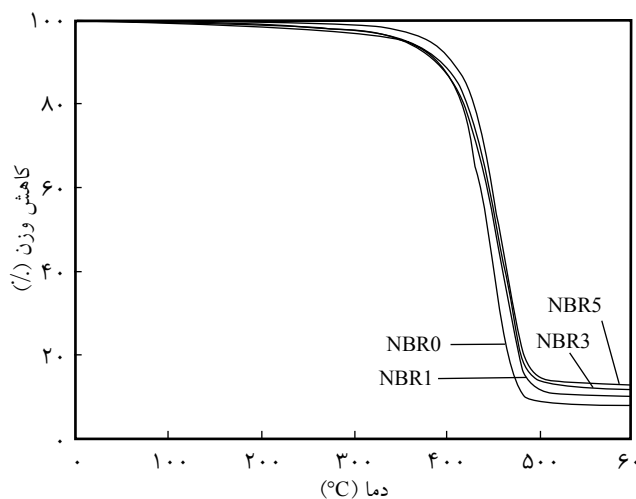
تصاویر TEM حاصل از نمونه نانوکامپوزیت‌های NBR3 و NBR5 به ترتیب در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده‌اند. وجود ورقه‌های کاملاً از هم باز شده خاکرس در **شکل ۲** تأییدی بر شکل شناسی ورقه‌ای شده برای نمونه حاوی ۳٪ وزنی خاکرس است که پیش‌تر با آزمون XRD نشان داده شده است. علت بروز شکل شناسی ورقه‌ای شده در



شکل ۱- الگوهای XRD مربوط به Na-MMT و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5.

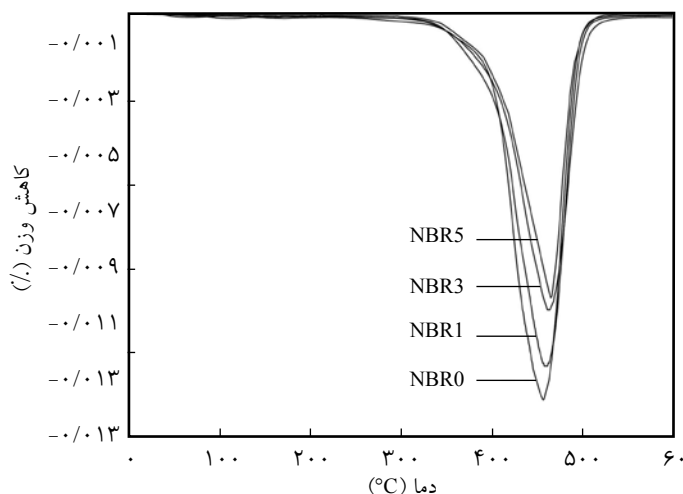
بررسی خواص گرمایی

شکل‌های ۴ و ۵ به ترتیب منحنی‌های TGA و DTG حاصل برای NBR0 و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5 را نشان می‌دهند. براساس نتایج، در ۲۰٪ کاهش وزن، دمای تخریب ($T_{0.2}$) نمونه‌های NBR3، NBR1، NBR0 و NBR5 به ترتیب ۴۱۸، ۴۲۲، ۴۲۸°C و ۴۴۴°C است. همچنین، دمایی که در آن ۵۰٪ وزن نمونه‌ها کاهش می‌یابد ($T_{0.5}$)، برای نمونه‌های مزبور به ترتیب ۴۴۴، ۴۵۱،

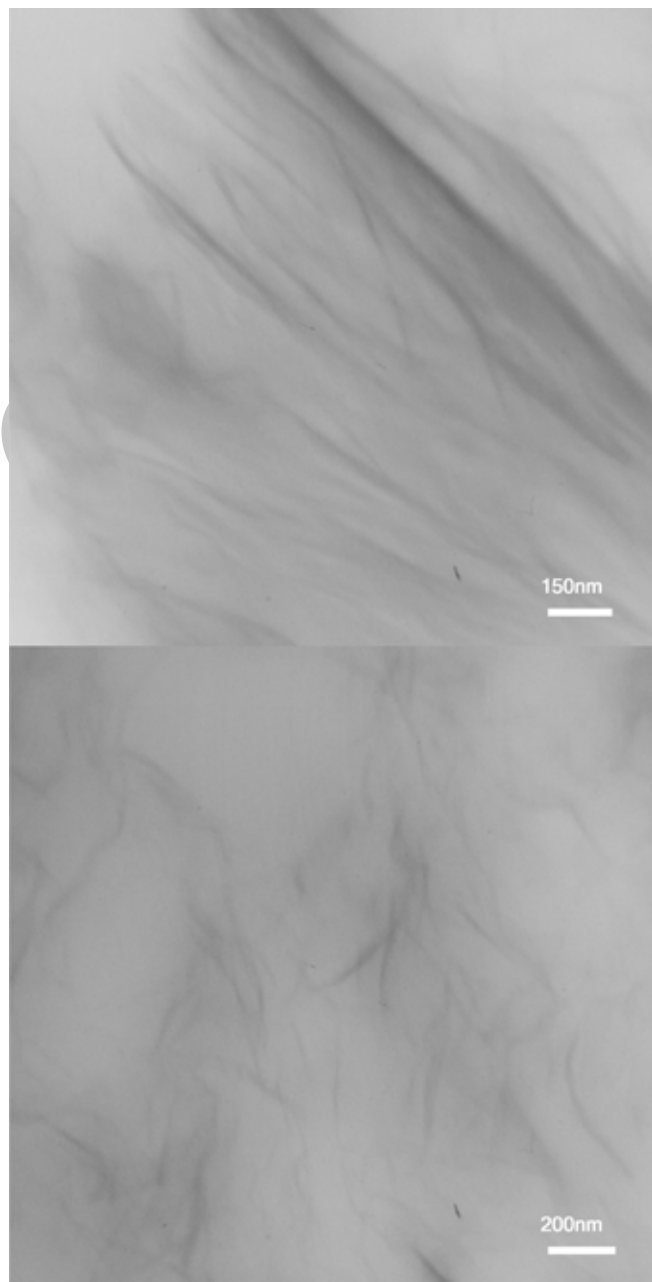


شکل ۴- دمانگاشت TGA مربوط به NBR0 و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5.

۴۵۴ و ۴۵۷°C است. بنابراین همان‌طور که ملاحظه می‌شود، با افزایش مقدار خاک رس، پایداری گرمایی پلیمر افزایش یافته است. قله منحنی‌های DTG بیانگر دمایی (T_{max}) است که در آن تخریب گرمایی با حداکثر سرعت رخ می‌دهد. این دما برای نمونه‌های گفته شده به ترتیب ۴۵۵، ۴۵۹، ۴۶۲ و ۴۶۵°C است. بنابراین، با افزایش مقدار خاک رس T_{max} نیز به دماهای بیشتر منتقل شده است. براساس داده‌ها، بیشترین مقدار افزایش در $T_{0.5}$ ، $T_{0.2}$ و T_{max} مربوط به نمونه NBR5 با شکل شناسی میان‌لایه‌ای-ورقه‌ای شده است. دلایل افزایش بیشتر پایداری گرمایی این نانوکامپوزیت را می‌توان به بیشتر بودن مقدار خاک رس و نیز وجود شکل شناسی میان‌لایه‌ای شده نسبت داد [۳۲، ۴۲] چرا که در طول تخریب، لایه‌های خاک رس به‌عنوان عایقی از انتقال



شکل ۵- دمانگاشت DTG مربوط به NBR0 و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5.



شکل ۳- تصاویر TEM تهیه شده از نمونه نانوکامپوزیت NBR5 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

جدول ۲- مدول کششی، استحکام کششی، کرنش پارگی و سختی مربوط به NBR0 و نانوکامپوزیت‌های NBR1، NBR3 و NBR5.

نمونه	مدول کششی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	کرنش پارگی (%)	سختی (shore A)
NBR0	۵/۴ ± ۰/۶	۲/۱ ± ۰/۴	۵۴ ± ۹	۷۴/۲ ± ۰/۳
NBR1	۹/۰ ± ۰/۵	۳/۳ ± ۰/۳	۸۵ ± ۷	۷۵/۵ ± ۰/۵
NBR3	۲۱/۷ ± ۱/۰	۶/۷ ± ۰/۲	۷۳ ± ۴	۸۵/۷ ± ۱/۹
NBR5	۱۴/۴ ± ۱/۰	۵/۷ ± ۰/۵	۶۰ ± ۹	۷۷/۸ ± ۰/۷

نتیجه‌گیری

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-خاکرس با شکل‌شناسی ورقه‌ای شده، از روش پلیمر شدن امولسیون درجا بدون امولسیون‌کننده و با وجود خاکرس و اصلاح‌کننده واکنش‌پذیر AMPS استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های حاصل به این روش، حاوی ۱ و ۳٪ وزنی خاکرس، شکل‌شناسی ورقه‌ای شده را نشان دادند. اما، در ۵٪ وزنی از خاکرس شکل‌شناسی حاصل به ترکیبی از ورقه‌ای شده و میان‌لایه‌ای شده با فاصله میان‌لایه‌ای ۱/۸ nm تغییر یافت. براساس نتایج حاصل از بررسی پایداری گرمایی نمونه‌ها، با افزایش مقدار خاکرس در نانوکامپوزیت‌ها، دمای تخریب گرمایی افزایش یافت که بیشترین مقدار افزایش، مربوط به نانوکامپوزیت حاوی ۵٪ وزنی خاکرس با شکل‌شناسی ورقه‌ای-میان‌لایه‌ای است. نتایج آزمون کشش و سختی نشان داد، مدول و استحکام کششی در نانوکامپوزیت‌ها بهبودی چشمگیر داشته، ولی از دید طول تا پارگی و سختی به مقدار کمتری افزایش یافته‌اند.

مراجع

1. LeBaron P.C., Wang Z., and Pinnavaia T.J., Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: An Overview, *Appl. Clay. Sci.*, **15**, 11-29, 1999.
2. *Polymer-Clay Nanocomposites*, Pinnavaia T.J. and Beall G.W. (Eds.), John Wiley and Sons, Chichester, 2000.
3. Okamoto M., *Polymer/Layered Silicate Nanocomposites*, Rapra Review Reports, 14, Report 163, 2003.
4. Utracki L.A., *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites*, 1 and 2, Rapra Technology, UK, 2004.
5. Ke Y.C. and Stroeve P., *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*, Elsevier, Amsterdam, 2005.
6. Tyan H.L., Liu Y.C., and Wei K.H., Thermally and Mechanically Enhanced Clay/Polyimide Nanocomposite via Reactive Organoclay, *Chem. Mater.*, **11**, 1942-1947, 1999.
7. Wang Z. and Pinnavaia T.J., Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, *Chem. Mater.*, **10**, 3769-3771, 1998.

8. Gilman J.W., Jackson C.L., Morgan A.B., Harris R., Manias E., Giannelis E.P., Wuthenow M., Hilton D., and Phillips S.H., Flammability Properties of Polymer-Layered-Silicate Nanocomposites. Polypropylene and Polystyrene Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **12**, 1866-1873, 2000.
9. Lan T., Kaviratna P.D., and Pinnavaia T.J., On the Nature of Polyimide-Clay Hybrid Composites, *Chem. Mater.*, **6**, 573-575, 1994.
10. Tombacz E. and Szekeres M., Surface Charge Heterogeneity of Kaolinite in Aqueous Suspension in Comparison with Montmorillonite, *Appl. Clay Sci.*, **34**, 105-124, 2006.
11. Lee S.Y. and Kim S.J., Delamination Behavior of Silicate Layers by Adsorption of Cationic Surfactants, *J. Colloid Interf. Sci.*, **248**, 231-238, 2002.
12. Lee S.Y., Cho W.J., Hahn P.S., Lee M., Lee Y.B., and Kim K.J., Microstructural Changes of Reference Montmorillonites by Cationic Surfactants, *Appl. Clay Sci.*, **30**, 174-80, 2005.
13. Wu Y.P., Jia Q.X., Yu D.S., and Zhang L.Q., Structure and Properties of Nitrile Rubber (NBR)-Clay Nanocomposites by Co-coagulating NBR Latex and Clay Aqueous Suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3855-3858, 2003.
14. Ma J., Xiang P., Mai Y.W., and Zhang L.Q., A Novel Approach to High Performance Elastomer by Using Clay, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 1692-1696, 2004.
15. Wu Y.P., Wang Y.Q., Zhang H.F., Wang Y.Z., Yu D.S., Zhang L.Q., and Yang J., Rubber-Pristine Clay Nanocomposites Prepared by Co-coagulating Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension, *Comp. Sci. Technol.*, **65**, 1195-1202, 2005.
16. Jia Q.X., Wu Y.P., Xu Y.L., Mao H.H., and Zhang L.Q., Combining In-Situ Organic Modification of Montmorillonite and the Latex Compounding Method to Prepare High-Performance Rubber-Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **291**, 218-226, 2006.
17. Kader M., Kim K., Lee Y.S., and Nah C., Preparation and Properties of Nitrile Rubber/Montmorillonite Nanocomposites via Latex Blending, *J. Mater. Sci.*, **41**, 7341-7352, 2006.
18. Valadares L.F., Leite C.P., and Galembeck F., Preparation of Natural Rubber-Montmorillonite Nanocomposite in Aqueous Medium: Evidence for Polymer-Platelet Adhesion, *Polymer*, **47**, 672-678, 2006.
19. Jia Q.X., Wu Y.P., Wang Y.Q., Lu M., Wang J., and Zhang L.Q., Organic Interfacial Tailoring of Styrene Butadiene Rubber-Clay Nanocomposites Prepared by Latex Compounding Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 1826-1833, 2007.
20. Abdollahi M., Rahmatpour A., Aalaie J., and Khanbabae G., Preparation and Evaluation of the Microstructure and Properties of Natural Rubber/Sodium Montmorillonite Nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, **17**, 519-529, 2008.
21. Yu Y., Gu Z., Song G., Li P., Li H., and Liu W., Structure and Properties of Organo-montmorillonite/Nitrile Butadiene Rubber Nanocomposites Prepared from Latex Dispersions, *Appl. Clay Sci.*, **52**, 381-385, 2011.
22. Varamesh A., Abdollahi M., and Hossein Khanli H., Structure and Properties of NR/BR Blend/Clay Nanocomposites Prepared by the Latex Method, *Polym. Sci. Series A*, **55**, 115-120, 2013.
23. Noh M.H., Jang L.W., and Lee D.C., Intercalation of Styrene-Acrylonitrile Copolymer in Layered Silicate by Emulsion Polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 179-188, 1999.
24. Noh M.H. and Lee D.C., Comparison of Characteristics of SAN-MMT Nanocomposites Prepared by Emulsion and Solution, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2811-2819, 1999.
25. Jang L.W., Kang C.M., and Lee D.C., A New Hybrid Nanocomposite Prepared by Emulsion Copolymerization of ABS in the Presence of Clay, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **39**, 719-727, 2001.
26. Kim T.H., Jang L.W., Lee D.C., Choi H.J., and John M.S., Synthesis and Rheology of Intercalated Polystyrene/Na⁺-Montmorillonite Nanocomposites, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 191-195, 2002.
27. Choi Y.S., Choi M.H., Wang K.H., Kim S.O., Kim Y.K., and Chung I.J., Synthesis of Exfoliated PMMA/Na-MMT Nanocomposites via Soap-Free Emulsion Polymerization, *Macromolecules*, **34**, 8978-8985, 2001.
28. Kim Y.K., Choi Y.S., Wang K.H., and Chung I.J., Synthesis of Exfoliated PS/Na-MMT Nanocomposites via Emulsion Polymerization, *Chem. Mater.* **14**, 4990-4995, 2002.
29. Xu M., Choi Y.S., Kim Y.K., Wang K.H., and Chung I.J., Synthesis and Characterization of Exfoliated Poly(styrene-co-methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites via Emulsion Polymerization with AMPS, *Polymer*, **44**, 6387-6395, 2003.
30. Choi Y.S., Xu M., and Chung I.J., Synthesis of Exfoliated Poly(styrene-co-acrylonitrile) Copolymer/Silicate Nanocomposite by Emulsion Polymerization; Monomer Composition Effect on Morphology, *Polymer*, **44**, 6989-6994, 2003.

31. Choi Y.S., Xu M., and Chung I.J., Synthesis of Exfoliated Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS) Clay Nanocomposites: Role of Clay as a Colloidal Stabilizer, *Polymer*, **46**, 531-538, 2005.
32. Greesh N., Hartmann P.C., Cloete V., and Sanderson R.D., Impact of the Clay Organic Modifier on the Morphology of Polymer-Clay Nanocomposites Prepared by in situ Free-radical Polymerization in Emulsion, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 3619-3628, 2008.
33. Greesh N., Hartmann P.C., Cloete V., and Sanderson R.D., Adsorption of 2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid (AMPS) and Related Compounds onto Montmorillonite Clay, *J. Colloid Interf. Sci.*, **319**, 2-11, 2008.
34. Soares B.G., Oliveira M., Zaioncz S., Gomes A.C.O., Silva A.A., Santos K.S., and Mauler R.S., Nitrile Rubber/Organomontmorillonite Nanocomposites Produced by Solution and Melt Compounding: Effect of the Polarity of the Quaternary Ammonium Intercalants, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 505-514, 2011.
35. Liang Y.R., Cao W.L., Zhang X.B., Tan Y.J., He S.J., and Zhang L.Q., Preparation and Properties of Nanocomposites Based on Different Polarities of Nitrile-Butadiene Rubber with Clay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3087-3094, 2009.
36. Sousa F.D.B., Mantovani G.L., and Scuracchio C.H., Mechanical Properties and Morphology of NBR with Different Clays, *Polym. Test.*, **30**, 819-825, 2011.
37. Balachandran M. and Bhagawan S.S., Mechanical, Thermal and Transport Properties of Nitrile Rubber (NBR)-Nanoclay Composites, *J. Polym. Res.*, **19**, 9809, 2012.
38. Li Y., Pan G., Wang Q., Jiao H., Hu K., and Wang T., Preparation and Properties of Organically Modified Montmorillonite/Nitrile Rubber Nanocomposites, *J. Macromol. Sci., Part B*, **52**, 561-573, 2013.
39. Verdurmen E.M.F.J., *Particle Nucleation and Growth in Butadiene Emulsion Polymerization*, PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, May 1993.
40. Tong Z. and Deng Y., Synthesis of Water-based Polystyrene-Nanoclay Composite Suspension via Miniemulsion Polymerization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**, 2641-2645, 2006.
41. Tong Z. and Deng Y., Kinetics of Miniemulsion Polymerization of Styrene in the Presence of Organoclays, *Macromol. Mater. Eng.*, **293**, 529-537, 2008.
42. Nodehi A., Moosavian M.A., Nekoomanesh M., and Sadr A., A Comparative Study on the Properties of ABS/Clay Nanocomposites Prepared by Direct Melt Intercalation and In-situ Emulsion Polymerization Techniques, *Iran. Polym. J.*, **16**, 185-193, 2007.