

Mechanical properties improvements of O-rings manufacturing for hydraulic systems on the basis of acrylonitrile butadiene rubber through using nanoclays

Seyed Mohammadreza Paran^{1*}, Ghasem Naderi¹, Mirhamidreza Ghoreyshi¹

1- Iran Polymer and Petrochemical Institute, Department of Polymer Processing, Tehran

Abstract

Oil resistant o-rings on the basis of acrylonitrile butadiene rubber (NBR) reinforced by nanoclay were produced via a traditional industrial method in accordance with aviation standard, AMS 7272. The production of nanocomposites comprised the compounding of nanocomposite with optimum mechanical properties and minimum contents of used carbon black and nanoclay, design and manufacturing of the required mold and finally compression molding of the oring. Mechanical and morphological properties of NBR/nanoclay compounds were optimized by introduction of proper contents of a compatibilizer containing a mixture of resorcinol and hexamethylene tetramine through using a master batch production method. The prepared nanocomposites were characterized using X-ray diffraction (XRD) analysis, curing measurements and tensile test analysis. The XRD analysis showed that the compatibilizer facilitates the intercalation of nanoclay silicate layers with the rubber chains which leads to the increase of their basal spacing. The cure characteristics of the nanocomposites showed a decrease of scorch time and increase the cure rate index with the nanoclay loadings. Furthermore, the minimum scorch time and maximum cure rate index could be achieved through using the appropriate content of compatibilizer. The results exhibit that the nanocomposites containing the compatibilizer have higher mechanical properties especially at higher deformations compared to the corresponding uncompatibilized nanocomposites.

Keywords

Hydraulic o-rings
Nanocomposites
Acrylonitrile butadiene
Nanoclay
Compatibilizer

*To whom correspondence should be addressed:

m.paran@ippi.ac.ir

بهبود خواص واشرهای حلقه‌ای مورد استفاده در سامانه‌های هیدرولیک بر پایه لاستیک آکریلونیتریل بوتادین با استفاده از نانورس

سیدمحمدرضا پرن*، قاسم نادری^۱، میرحمیدرضا قریشی^۱

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند

چکیده

واشرهای حلقه‌ای مقاوم به روغن‌های هیدرولیک بر پایه لاستیک آکریلونیتریل بوتادین (NBR) تقویت شده با نانورس (nanoclay) مطابق با استاندارد هوایی aerospace material specification 7272 (AMS) تولید شدند. تولید نانوکامپوزیت‌ها شامل مراحل آمیزه‌سازی و تهیه نانوکامپوزیت با خواص بهینه از نظر حداقل مقدار دوده مورد مصرف، حداقل مقدار نانورس، بالاترین خواص مکانیکی مطابق با استاندارد مذکور، سپس طراحی و ساخت قالب و در نهایت تولید صنعتی آن است. در مرحله آمیزه‌سازی، نانوکامپوزیت برپایه لاستیک و نانورس از نظر خواص مکانیکی و ریخت‌شناسی با استفاده از عامل سازگارکننده رزورسینول و هگزامتیلن تترامین و استفاده از روش پیمانه اصلی (master batch) برای اختلاط، بهینه شد. به منظور بررسی تأثیر عامل سازگارکننده و شرایط اختلاط از روش‌های شناسایی تحلیلی اشعه ایکس، منحنی‌های پخت و آزمون‌های خواص مکانیکی استفاده شد. نتایج تحلیلی اشعه ایکس نشان دادند که عامل سازگارکننده با استفاده از برهم‌کنش با زمینه لاستیکی و ذرات نانورس موجب تسهیل نفوذ زنجیرهای لاستیک در میان صفحات سیلیکاتی شده و پراکنش آن‌ها را در فاز زمینه بهتر می‌کند. نتایج پخت نانوکامپوزیت نشان داد که افزودن نانورس به لاستیک آکریلونیتریل بوتادین موجب کاهش زمان برشته‌گی و افزایش سرعت پخت می‌شود. همچنین نتایج نشان داد که عامل سازگارکننده به دلیل بهبود پراکنش نانورس در زمینه لاستیکی موجب کاهش بیشتر در زمان برشته‌گی و افزایش سرعت پخت لاستیک می‌شود. در نتیجه نانوکامپوزیت‌های حاوی سازگارکننده نسبت به نانوکامپوزیت‌های مشابه معمولی، استحکام مکانیکی بالاتر، به ویژه در ازدیاد طول‌های بالا نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

واشرهای حلقه‌ای هیدرولیک
نانوکامپوزیت
آکریلونیتریل بوتادین
نانورس
عامل سازگارکننده

* مسئول مکاتبات:

m.paran@ippi.ac.ir

مقدمه

واشرهای حلقه‌ای لاستیکی، یکی از قطعات مهم سامانه‌های هیدرولیک در صنایع گوناگون به ویژه در صنایع هوایی هستند. نقش واشرهای حلقه‌ای، جلوگیری از نشتی روغن به خارج سامانه است؛ بنابراین باید در مقابل روغن هیدرولیک و دمای کارکرد مقاوم بوده، متلاشی نشوند. به همین دلیل برای ساخت این نوع واشرهای حلقه‌ای از لاستیک آکریلونیتریل بوتادین و لاستیک‌های فلئوره استفاده می‌شود. به دلیل قیمت پایین تر، استفاده از آکریلونیتریل متداول بوده و استفاده از لاستیک‌های فلئوره منحصر به دماهای بالا است. مشکل عمده این نوع ترکیبات، وجود دوده در آمیزه است که پس از گذشت مدت زمان مشخصی از مصرف واشر حلقه‌ای، وارد روغن هیدرولیک شده، باعث کاهش زمان مصرف روغن می‌شود. علاوه بر این، در سامانه‌های هیدرولیک دقیق موجب بروز مشکل و از کار افتادن سامانه می‌شود.

با گسترش فناوری نانو و ورود آن به صنایع گوناگون از جمله پلیمر، کاهش مقدار دوده در آمیزه لاستیکی و جبران کاهش خواص با استفاده از تقویت کننده‌های نانو مثل نانورس مورد توجه قرار گرفته است. نانوکامپوزیت‌ها گروه جدیدی از کامپوزیت‌ها هستند که در آن‌ها فاز پراکنده حداقل در یک بعد دارای اندازه نانومتری است. نانورس، ماده تقویت کننده‌ای است که به صورت صفحات ورقه‌ای بوده، ضخامت نانومتری و طول صد تا هزار نانومتر دارد. این صفحات به صورت تکی نبوده و معمولاً با یکدیگر تشکیل ساختارهای کریستالی می‌دهند [۵-۱]. این دسته از نانوکامپوزیت‌ها را می‌توان نانوکامپوزیت‌های پلیمری لایه‌ای نیز عنوان کرد و می‌توان آن‌ها را با استفاده از نفوذ زنجیرهای پلیمر به درون لایه‌های سیلیکاتی تولید کرد [۶ و ۷]. این نوع نانوکامپوزیت‌ها در عین حال که نسبت به کامپوزیت‌های معمولی، درصد بسیار پایینی از فاز تقویت کننده دارند؛ از استحکام مکانیکی، مقاومت حرارتی و نفوذناپذیری بیشتری هم برخوردارند. این نوع نانوکامپوزیت‌ها

معمولاً به روش‌های مذاب یا پلیمر شدن درجا تهیه می‌شوند [۸-۱۱]. در روش مذاب، سیلیکات لایه‌ای با زمینه پلیمری در حالت مذاب آمیخته می‌شود. در این شرایط پلیمر و سطح تقویت کننده باید به اندازه‌ای با هم سازگار باشند که زنجیرهای پلیمر بتوانند درون صفحات سیلیکاتی نفوذ پیدا کنند. به این ترتیب نانوکامپوزیت‌های میان‌لایه‌ای (intercalated) یا ورقه‌ای (exfoliated) تشکیل می‌شوند. این روش به دلیل عدم استفاده از هرگونه حلال برای مصارف صنعتی بسیار مفید است. هدف اصلی از تولید نانوکامپوزیت‌های دارای نانورس اصلاح شده با مواد آلی، رسیدن به حداکثر پراکنش صفحات سیلیکاتی در زمینه پلیمری است. این کار باعث بهبود خواص کلی در نانوکامپوزیت می‌شود. تحقیقات زیادی در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمری گرمانرم و گرماسخت حاوی نانورس صورت گرفته است. اما در خصوص نانوکامپوزیت‌های با فاز زمینه لاستیکی تحقیقات کمتری انجام شده است [۱۲-۱۶]. در این تحقیق با استفاده از مونومرهای فعال و واکنش آن‌ها با لاستیک آکریلونیتریل بوتادین و نانورس در فرایندهای اختلاط و پخت، نوع جدیدی از نانوکامپوزیت‌های لاستیکی با خواص بهینه ساخته شد که نسبت به آمیزه‌های معمولی در آن‌ها حداقل ۵۰ درصد کمتر دوده به کار رفته و در عین حال الزامات استاندارد هوایی AMS7272 رعایت شده است [۱۷]. در این تحقیق لاستیک آکریلونیتریل بوتادین که در ساخت واشرهای حلقه‌ای هیدرولیک مصرف زیادی دارد به عنوان فاز زمینه و مخلوط یک به یک رزورسینول و هگزامیلن ترامین به عنوان مونومرهای واکنش دهنده و بهبوددهنده برهم کنش بین سطحی فاز زمینه و نانورس انتخاب شدند. این کمپلکس در دمای بالاتر از ۱۱۰°C به فرمالدئید و رزورسینول تجزیه شده و با لاستیک آکریلونیتریل بوتادین در فرایند پخت واکنش می‌دهد [۱۸]. همچنین با استفاده از روش پیمانه اصلی در دمای ۱۲۰°C فرایند واکنش رزورسینول با لاستیک آکریلونیتریل بوتادین قبل از پخت و در طول فرایند اختلاط

از روش اختلاط توسط غلتک به تنهایی تهیه شد. در نسبت سرعت غلتک‌ها و دمای ذکر شده، ابتدا لاستیک آکریلونیتریل بوتادین به مدت ۲ دقیقه روی غلتک تحت فرایند زنجیرشکنی قرار گرفت. سپس نانورس و رزورسینول به آن اضافه و اختلاط آن‌ها به مدت ۱۰ دقیقه ادامه پیدا کرد. مابقی اجزا مطابق جدول ۱ به آمیزه اضافه شد و عملیات اختلاط به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت. شایان گفتن است؛ مقدار نانورس براساس آزمایش‌های قبلی بهینه و برابر با ۵ phr انتخاب شد. مقدار معمول دوده در این نوع سامانه‌ها ۴۸ phr است که در این تحقیق مقدار آن به نصف کاهش یافته است. بنابراین نمونه‌های تهیه شده در این تحقیق، نسبت به نمونه‌های معمولی به طور متوسط در حدود ۱۰ درصد کاهش وزن دارند. ضمن اینکه مقدار دوده ۵۰ درصد کمتر بوده و احتمال نفوذ آن در سامانه روغن به مراتب کمتر از نمونه‌های معمولی است. نمونه‌های مورد نیاز برای آزمون‌ها با استفاده از قالب‌گیری فشاری آمیزه‌ها در دمای ۱۶۰°C طبق زمان به دست آمده از نتایج

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده

اجزا (phr)	فرمولاسیون‌ها			
	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
NBR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
ZnO	۵	۵	۵	۵
Stearic acid	۲	۲	۲	۲
N330	۹	۹	۹	۹
N550	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵
4010 antioxidant	۳	۳	۳	۳
TMQ antioxidant	۱	۱	۱	۱
MBTS	۳	۳	۳	۳
Sulfur	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵
Cloisite 30B	۵	۵	۵	۵
RH	۰	۱	۳	۵

هم صورت می‌گیرد که به پخش شدن بهتر ذرات تقویت کننده در لاستیک و بهبود خواص مکانیکی کمک می‌کند. در این تحقیق خواص مکانیکی و مشخصه‌های پخت این نوع نانوکامپوزیت‌ها بررسی شده و در نهایت از آمیزه با خواص بهینه و مطابق با استاندارد AMS 7272 برای تولید صنعتی نمونه‌ای از واشر حلقه‌ای با ابعاد استاندارد هوایی AS 568 استفاده شد.

بخش تجربی

مواد

لاستیک آکریلونیتریل بوتادین با نام تجاری N215SL متعلق به شرکت ژاپنی JSR که دارای ۴۸% مونومر آکریلونیتریل است. نانورس Cloisite 30B که مونت موریلینیت اصلاح شده‌ای با نمک‌های آمونیم چهار ظرفیتی بوده، متعلق به شرکت آمریکایی Southern Clay است و ظرفیت جابجایی کاتیون در آن برابر با 95 mequiv/100 g clay است. رزورسینول از نوع صنعتی بوده و هگزامتیلن تترامین متعلق به شرکت Merck آلمان است. سایر اجزای آمیزه مثل گوگرد، اکسید روی، اسیداستئاریک، دوده‌های نوع ۵۵۰ N و ۳۳۰ N و شتاب‌دهنده MBTS(mercaptobenzothiazole disulfide) از نوع خالص آزمایشگاهی تهیه شدند.

روش‌ها

اختلاط نانورس و لاستیک آکریلونیتریل در مخلوط کن داخلی آزمایشگاهی از نوع Brabender Plasti-Corder W ۵۰ ساخت کشور آلمان صورت گرفت. برای تولید پیمانه اصلی، نسبت لاستیک به نانورس برابر ۳ به ۱ انتخاب شد. در مرحله ابتدایی، لاستیک آکریلونیتریل بوتادین به مدت ۲ دقیقه با دور ۴۵ rpm و دمای ۸۰°C تحت فرایند قرار گرفت. در مرحله بعدی نانورس و رزورسینول به مدت ۱۰ دقیقه با دور ۴۵ rpm و دمای ۱۲۰°C با لاستیک مخلوط شدند. آمیزه‌های نهایی طبق جدول ۱ روی غلتک با دمای ۵۰°C و نسبت سرعت ۱:۱/۲ و زمان اختلاط ۵ دقیقه تهیه شدند. همچنین برای بررسی تأثیر شرایط اختلاط، نمونه ۳ با استفاده

سایر خواص نظیر مقاومت در برابر حرارت و روغن داغ بر اساس استاندارد AMS 7272 انجام و تغییر خواص محاسبه شد. با انجام آزمون‌های مذکور میزان بهینه رزورسینول از نظر خواص مکانیکی و رسیدن به خواص مورد نظر در استاندارد تعیین می‌شود.

نتایج و بحث

تحلیل پراکنش نانورس با استفاده از اشعه ایکس

نتایج تحلیل اشعه ایکس روی نانورس خالص و نمونه‌های ۴-۱ در شکل ۱ آمده است. نانورس Cloisite 30B پیک قوی در زاویه $2\theta = 4/881^\circ$ نشان می‌دهد که معادل با فاصله صفحات برابر با $18/08 \text{ \AA}$ است. نتایج تحلیل اشعه X نمونه‌های ۱ تا ۴ نشان می‌دهد که پیک مربوط به فاصله صفحات نانورس موجود در نانوکامپوزیت‌ها به سمت زوایای کوچک‌تر پیش می‌رود و پیک مربوط به نمونه ۳ در کمترین زاویه $2\theta = 2/14^\circ$ است که معادل فاصله صفحات برابر با $41/28 \text{ \AA}$ است. شایان گفتن است که در نمونه ۴ افزودن ۵ phr رزورسینول به نانوکامپوزیت تغییر زیادی در فاصله صفحات نانورس ایجاد نکرده است. بنابراین مقدار بهینه رزورسینول را می‌توان معادل ۳ phr در نظر گرفت. این پدیده نشان می‌دهد که رزورسینول نفوذ زنجیرهای آکریلونیتریل بوتادین به درون فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانورس را از طریق برهم‌کنش با زنجیرهای آکریلونیتریل بوتادین و Cloisite 30B در طول فرایند اختلاط و ولکانش تسهیل می‌کند. مقایسه نمونه‌های تهیه شده با دو روش پیمانانه اصلی و روش استفاده مستقیم از غلتک طبق فرمول نمونه ۳ در شکل ۱ نشان می‌دهد که در نمونه تهیه شده با استفاده از غلتک به تنهایی زاویه $2\theta = 3/17^\circ$ بوده که معادل فاصله صفحات $27/83 \text{ \AA}$ است. بنابراین می‌توان گفت که با استفاده از روش پیمانانه اصلی پراکنش ذرات نانورس در زمینه آکریلونیتریل بهتر صورت می‌گیرد.

مشخصه‌های پخت

مشخصه‌های پخت آمیزه‌های تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. نانوکامپوزیت‌های حاوی رزورسینول

آزمون رئومتر تهیه شدند. تولید واشرهای حلقه‌ای با استفاده از قالب صنعتی و به روش قالب‌گیری فشاری در دمای 160°C طبق زمان به دست آمده از نتایج آزمون رئومتری صورت گرفت.

آزمون‌ها

مشخصات پخت

مشخصه‌های پخت آمیزه‌ها در دمای 160°C و زمان ۲۰ دقیقه طبق استاندارد انجمن آمریکایی آزمون مواد (ASTM D2084) و با استفاده از رئومتر Monsanto R-100 تحت زاویه چرخش 3° تعیین شد. با انجام این آزمون زمان نیم‌سوز و زمان مورد نظر برای رسیدن به پخت بهینه برای اعمال در فرایند قالب‌گیری تعیین می‌شوند. همچنین این آزمون میزان تأثیر مواد افزودنی متغیر نظیر رزورسینول را بر مشخصه پخت آمیزه نشان می‌دهد.

تحلیل اشعه ایکس

فاصله صفحات نانورس با استفاده از دستگاه تحلیل اشعه (Philips PANalytical X'pert PRO) X با ولتاژ ۵۰ Kv و طول موج $0/154 \text{ nm}$ در دمای محیط و به کمک رابطه پراگ تعیین شد. محدوده 2θ برای تعیین فاصله صفحات، $10^\circ-1^\circ$ و با نرخ $1^\circ/\text{min}$ انتخاب شد. با انجام این آزمون، میزان تأثیر رزورسینول در نفوذ زنجیرهای لاستیک به درون لایه‌های سیلیکاتی نانورس و افزایش فاصله این صفحات تعیین می‌شود.

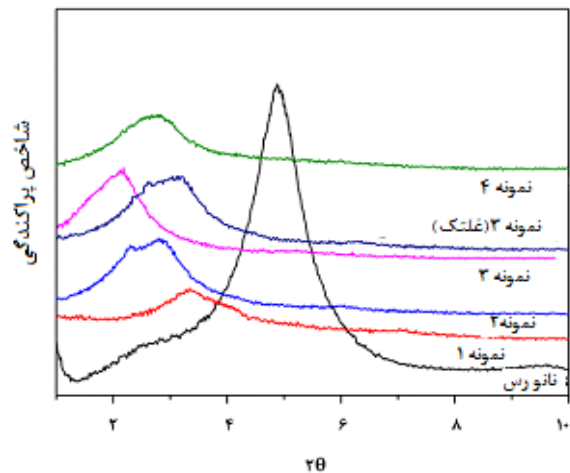
آزمون‌های مکانیکی

نمونه‌های دمبلی برای انجام آزمون کشش از ورق‌های قالب‌گیری شده تهیه شدند اما نمونه‌های استوانه‌ای مورد نیاز برای آزمون جهندگی مستقیماً قالب‌گیری شدند. آزمون کشش براساس استاندارد ASTM D 412 و با استفاده از دستگاه universal tensometer مدل ۶۰۲۵ در دمای محیط و با سرعت کشش 500 mm/min انجام شد. آزمون جهندگی بر اساس استاندارد ASTM D2632 و با استفاده از ستون عمودی که میزان برگشت وزنه رها شده بر روی نمونه را محاسبه می‌کند انجام شد.

صفحات سیلیکاتی افزایش یافته و در نتیجه خاصیت تقویت‌کنندگی نانورس افزایش می‌یابد. از طرف دیگر مقدار رزورسینول اضافی به عنوان نرم‌کننده عمل کرده و موجب تضعیف نانوکامپوزیت می‌شود. به همین دلیل گشتاور حداکثر در مقدار غلظت ۳ phr از رزورسینول دارای نقطه بیشینه است. بر همین اساس مقادیر گشتاور کمینه و زمان نیم‌سوز در غلظت مذکور، کمینه هستند. مقدار شاخص سرعت پخت نیز در غلظت ۳ phr از رزورسینول، حداکثر است. در مورد نمونه تهیه شده با استفاده از غلتک نیز مقادیر گشتاور حداکثر نسبت به نمونه ۳ کمتر بوده و زمان پخت طولانی‌تری هم مشاهده می‌شود. این مقادیر نشان‌دهنده نفوذ بیشتر زنجیرهای لاستیک به درون فاصله صفحات سیلیکاتی با استفاده از روش پیمانه اصلی است. با توجه به نتایج فوق، به نظر می‌رسد که افزایش اختلاف گشتاور در نمونه‌های حاوی رزورسینول و هگزامتیلن تترامین می‌تواند به دلیل بهبود پراکنش نانورس و هم‌زمان افزایش اتصالات عرضی در لاستیک باشد.

خواص مکانیکی

خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده در شکل‌های ۲a و ۲b آورده شده است. شکل ۲a نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی ۳ و ۱ phr عامل سازگارکننده نسبت به نانوکامپوزیت بدون عامل سازگارکننده به

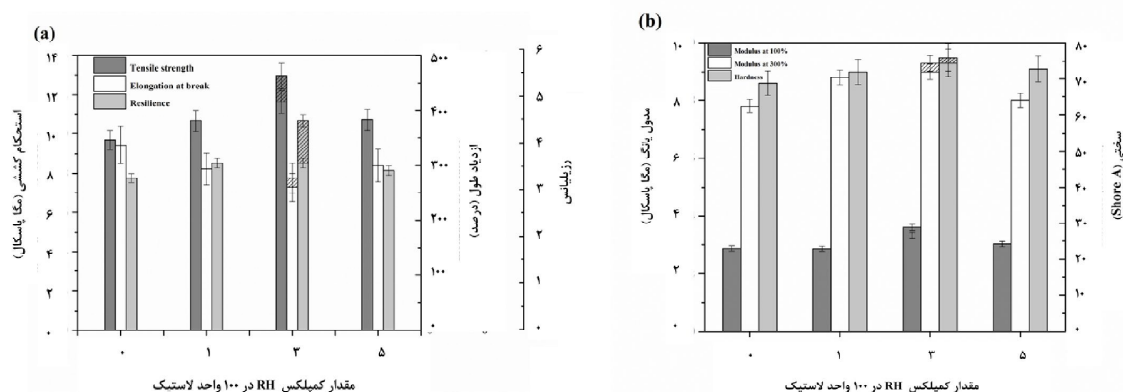


شکل ۱- آنالیز اشعه ایکس برای نمونه‌های مختلف

نسبت به نمونه ۱ که فاقد عامل سازگارکننده است افزایش در حداکثر مقدار گشتاور را نشان می‌دهند. گشتاور حداکثر به میزان درجه اتصالات عرضی و مقدار پرکننده در لاستیک بستگی دارد [۱۹]. نمونه‌های تهیه شده از نظر مقدار نانورس یکسان بوده اما مقدار رزورسینول در آن‌ها متفاوت است. با توجه به ساختار کمپلکس هگزامتیلن تترامین و رزورسینول که تولید فرمالدئید می‌کند [۱۸] به نظر می‌رسد که این ماده بتواند تغییرات زیادی در رئومتر پخت آمیزه ایجاد کند. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت رزورسینول، میزان نفوذ زنجیرهای پلیمر به درون فاصله

جدول ۲- مشخصه‌های پخت آمیزه‌های تهیه شده

شماره نمونه	گشتاور مینیمم (lb _f .in)	گشتاور ماکزیمم (lb _f .in)	اختلاف گشتاورها (lb _f .in)	زمان اسکورج (min)	زمان پخت (min)	شاخص سرعت پخت
۱	۱۳/۸۸	۳۳/۴۳	۱۹/۵۵	۶/۲	۱۶/۵۵	۹/۶۶
۲	۱۱/۸۱	۳۹/۷	۲۷/۸۹	۲/۵	۱۴/۳	۸/۴۷
۳	۱۲/۳۹	۴۰/۵	۲۸/۱۱	۱/۴۵	۱۱/۲۵	۱۰/۲
۴	۱۲/۶۱	۳۵/۷	۲۳/۰۹	۱/۴۸	۱۴/۴	۷/۷۴
۳ (غلتک)	۱۲/۳۲	۳۹/۳۶	۲۷/۰۴	۱/۶۶	۱۳/۳	۸/۶



شکل ۲- (a) مقایسه استحکام کششی، ازدیاد طول و رزیلیانس نمونه‌ها (b) مقایسه مدول و سختی نمونه‌ها

نتیجه قبلی بوده و نشان‌دهنده برهم‌کنش بیشتر در نمونه تهیه شده به روش پیمانه اصلی است که تأثیر آن در ازدیاد طول‌های بالاتر مشاهده می‌شود.

مقایسه با استاندارد

نتایج فوق نشان می‌دهند که نمونه ۳ که به روش پیمانه اصلی تهیه شده است از نظر شرایط و خواص در نقطه بهینه قرار دارد و می‌توان خواص آن را براساس استاندارد AMS 7272 اندازه‌گیری و با جدول خواص مقایسه کرد. نتایج این تحلیل در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود خواص نمونه ۳ در مراحل مختلف استاندارد از جمله خواص ابتدایی و تغییرات خواص پس از قرار گرفتن نمونه در سوخت، روغن و حرارت تحت شرایط جوی در محدوده استاندارد بوده و قابل قبول است. بنابراین آمیزه سوم طبق فرمول بندی و شرایط اختلاط و پخت ذکر شده در جداول، برای ساخت قالب، قابل استفاده است.

ساخت واشر حلقه‌ای

برای ساخت واشر حلقه‌ای مورد نظر به روش تولید صنعتی مطابق با ابعاد شکل ۳ و با در نظر گرفتن درهم‌رفتگی آمیزه (حدود ۲ درصد) قالب فلزی و مناسب به روش قالب‌گیری فشاری تهیه شد. برای این منظور از دستگاه CNC سه محور به صورت دو تکه

ترتیب مقدار ۱۰ و ۳۰٪ افزایش در استحکام کششی و ۱۲ و ۳۷٪ افزایش در جهندگی نشان می‌دهند. شکل ۲b نشان می‌دهد که مدول و سختی نمونه‌ها با افزایش مقدار رزورسینول تا ۳ phr افزایش می‌یابند. نمونه حاوی ۳ phr عامل سازگارکننده مقدار ۲۷٪ افزایش در مدول و ۳۰٪ افزایش طول نسبت به نانوکامپوزیت فاقد عامل سازگارکننده نشان می‌دهد. افزایش خواص مکانیکی به دلیل پراکنش بهتر ذرات نانو در زمینه لاستیکی و برهم‌کنش فاز زمینه و نانورس است. نتایج تحلیل اشعه ایکس نیز موید این موضوع است. اختلاف خواص نمونه‌های ۳ که به دو روش پیمانه اصلی و استفاده مستقیم از غلتک تهیه شده‌اند در شکل ۲ با هاشور نشان داده شده است (قسمت هاشور خورده مربوط به روش پیمانه اصلی است). بیشتر بودن استحکام و در عین حال افزایش طول نمونه تهیه شده به روش پیمانه اصلی نشان‌دهنده برهم‌کنش بیشتر زمینه و عامل تقویت‌کننده است. این پدیده می‌تواند به دلیل برهم‌کنش عامل سازگارکننده با فاز زمینه و ذرات نانو در مرحله اختلاط باشد که در نمونه تهیه شده به روش مستقیم، رخ نمی‌دهد. نتایج جهندگی نیز بیان‌کننده همین موضوع است. در مورد مدول، اختلاف زیادی بین دو روش مشاهده نشد و به همین دلیل شکل مدول آن‌ها تقریباً برهم‌منطبق است و در ازدیاد طول ۳۰۰ درصد بیشترین اختلاف مشاهده می‌شود. این پدیده منطبق بر

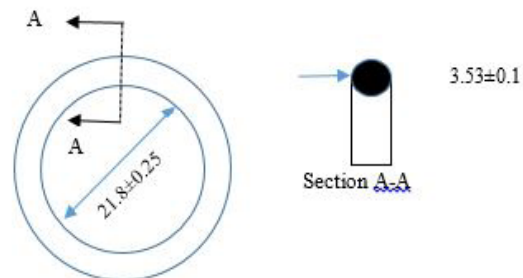
جدول ۳- مقایسه خواص نمونه ۳ با الزامات استاندارد AMS 7272

نمونه ۳		AMS 7272			
+	۷۵	۷۰±۵	سختی (Shore A)	خواص اولیه	
+	۱۳	۱۰/۲	استحکام کششی (MPa)		
+	۲۸۰٪	۲۵۰٪	درصد ازدیاد طول		
+	-۵	۰ تا +۲۰	تغییرات سختی	مقاومت در برابر روغن MIL-L-7808	
+	-۲۳٪	-۷۰٪	تغییرات نیروی کششی		
+	-۴۹٪	-۷۰٪	تغییرات درصد ازدیاد طول		
+	+۵٪	۰ تا +۳۵٪	تغییرات حجم نمونه	مقاومت در برابر سوخت TT-S-735 TY III	
+	-۴۰٪	-۶۰٪	تغییرات نیروی کششی		
+	-۱۸٪	-۵۵٪	تغییرات درصد ازدیاد طول		
+	-۱۰٪	-۲۵٪	تغییرات نیروی کششی	مقاومت در برابر حرارت	
+	-۲۳٪	-۵۰٪	تغییرات درصد ازدیاد طول		

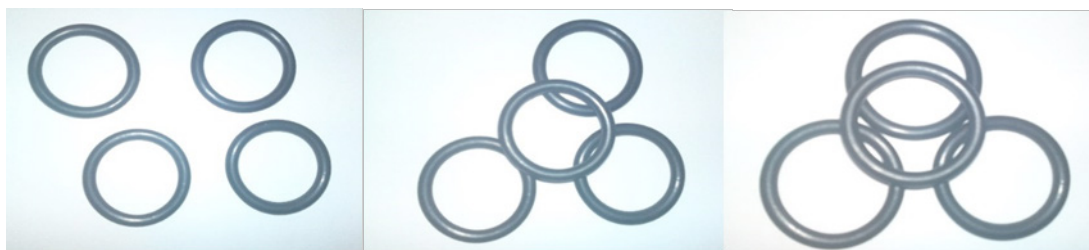
نتیجه گیری

نانوکامپوزیت‌های لاستیک آکریلونیتریل بوتادین و نانوخاک رس بهینه شده را می‌توان با ۳ phr از عامل سازگارکننده مخلوط یک به یک رزورسینول و هگزامتیلن تترامین و استفاده از روش اختلاط به صورت پیمان‌اصلی با خواص بهینه تهیه کرد. در فرایند اختلاط و پخت، پیوند دوگانه در بوتادین لاستیک آکریلونیتریل بوتادین با فرمالدئید حاصل از واکنش رزورسینول و هگزامتیلن تترامین واکنش اضافی داده و از طرف دیگر، گروه‌های هیدروکسیل عامل سازگارکننده با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح صفحات سیلیکاتی نانورس اصلاح شده پیوند هیدروژنی برقرار می‌کنند [۱۸]. این اتصال موجب تسهیل نفوذ زنجیرهای لاستیک آکریلونیتریل بوتادین به درون فاصله صفحات سیلیکاتی نانورس شده و در نتیجه ذرات تقویت‌کننده در فاز زمینه بهتر پخش می‌شوند. در نتیجه خواص مکانیکی نسبت به نانوکامپوزیت‌های معمولی به ویژه در ازدیاد طول‌های بالا افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. ساخت واشرهای حلقه‌ای مورد استفاده

با پین‌های راهنما و حفرات اضافی برای ایجاد پلیسه استفاده شد. سپس براساس نتایج آزمون رئومتر برای نمونه ۳ پخت آمیزه در دستگاه پرس صورت گرفته و واشر حلقه‌ای لاستیکی تولید شد. شکل ۴ تصویر واشر حلقه‌ای ساخته شده را نشان می‌دهد. این واشر حلقه‌ای علاوه بر رعایت الزامات استاندارد AMS 7272، از نظر وزنی تا حدود ۱۰ درصد سبک‌تر از آمیزه‌های معمولی بوده و مقدار دوده در آن ۵۰ درصد کمتر است.



شکل ۳- نقشه اورینگ مورد نظر برای تولید صنعتی



شکل ۴- تصویر اورینگ های ساخته شده با استفاده از فناوری نانو

اولیه (as received)، مقاومت در مقابل سوخت، مقاومت در مقابل روغن داغ و مقاومت در مقابل هوای گرم و آزمون پیرسازی از نظر وزنی نیز نسبت به واشرهای حلقه‌ای معمولی سبک تر بوده و آمیزه در نمونه بهینه شامل ۳ phr کمپلکس رزورسینول و هگزامتیلن تترامین، حدود ۱۰ درصد کاهش وزن نسبت به واشرهای حلقه‌ای معمولی دارد.

در سامانه‌های هیدرولیک با استفاده از فناوری نانو و با رعایت الزامات استاندارد هوایی AMS 7272 صورت گرفت. واشرهای حلقه‌ای تولید شده از نظر مقدار دوده به کار رفته در آن بیش از ۵۰ درصد کاهش داشته و در نتیجه نفوذ دوده از طریق واشرهای حلقه‌ای به درون روغن هیدرولیک بسیار کمتر خواهد بود. واشرهای حلقه‌ای تولید شده ضمن داشتن خواص مکانیکی قابل قبول در مراحل مختلف آزمون مثل آزمون در مرحله

مراجع

- 1-Blumstein A., Polymerization of Adsorbed Monolayers: I. Preparation of the Clay-Polymer Complex. J PolymSci, PolymChem Ed 3, 2653, 1965.
- 2-Sikka M, Cerini LN, Ghosh SS and Winey KI, Melt Intercalation of Polystyrene in Layered Silicates, J Polym-Sci, PolymPhys Ed 34, 1443, 1996.
- 3- Kojima Y., Usuki A, Kawasumi M., Okaada A., Kurauchi T., Kamigaito O., One-pot Synthesis of Nylon 6-clay hybrid. J PolymSci, Polym Chem Ed 31, 1755, 1993.
- 4- Burnside S. D., Giannelis E. P, Synthesis and Properties of New Poly(dimethylsiloxane) Nanocomposites. Chem Mater 7, 1597, 1995.
- 5- Giannelis E. P., Polymer Layered Silicate Nanocomposites, Adv Mater 8, 29, 1996.
- 6-Alexander M., Dubois P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a new Class of Materials, Mater SciEng Reports 28, 1-63, 2000.
- 7- Kim J., Oh T., Lee D., Curing and barrier Properties of NBR/organo-clay Nanocomposite, PolymInt 53, 406-411, 2004.
- 8- Gianellis E. P, Polymer Layered Silicate Nanocomposites. Adv Mater 8, 29, 1996.
- 9- Vaia R. A, Ishii H., Gianellis E. P, Synthesis and Properties of Two-dimensional Nanostructures by Direct Intercalation of Polymer Melts in Layered Silicates. Chem Mater 5, 1694, 1993.

- 10- Vaia R.A., Vasudevan S., Krawiec W., Scanlon L.G., Gianellis E.P., New Polymer Electrolyte Nanocomposites: Melt Intercalation of Poly(Ethylene Oxide) in Mica-type Silicates, *Adv Mater* 7, 154, 1995.
- 11- Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.J., Giannelis E.P., Microstructural Evolution of melt Intercalated Polymer–Organically Modified Layered Silicates Nanocomposites, *Chem Mater* 8, 2628, 1996.
- 12- Arroyo M., Lopez Manchado MA and Herrero B., Organo-montmorillonite as Substitute of Carbon black in Natural Rubber Compounds, *Polymer*, 44, 2447–53, 2003.
- 13- Chang Y., Yang Y., Ryu S., Nah C., Preparation and Properties of EPDM/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites, *Polym Int*, 51, 319–24, 2002.
- 14- Usuki A., Tukigase A., Kato M., Preparation and Properties of EPDM-clay hybrids. *Polymer*, 43, 2185–9, 2002.
- 15- Duquesne S., Jama C., Le Bras M., Delobel R., Re-
court P., Gloaguen J.M., Elaboration of EVA-nanoclay-Systems –Characterization, Thermal Behaviour and Fire Performance, *Compos Sci Technol*, 63, 1141–8, 2003.
- 16- Rajasekar R., Kaushik P., Heinrich G., Das A., Das C.K., Development of Nitrile Butadiene Rubber–Nanoclay Composites With Epoxidized Natural Rubber as Compatibilizer, *Mater Des*, 30, 3839–3845, 2009.
- 17- Sealing R., Butadiene-acrylonitrile (NBR) Rubber, Synthetic Lubricant Resistant, 65-75; Aerospace Material Specification, AMS 7272F, 1991.
- 18- Liu L., Jia D., Luo Y and Guo B., Preparation, Structure and Properties of Nitrile–butadiene Rubber–Organo-clay Nanocomposites by Reactive Mixing Intercalation Method, *J. App. Polym. Sci.*, 100, 1905–1913, 2006.
- 19- Rajasekar R., Pal K., Heinrich G., Das A., Das C.K., Development of Nitrile Butadiene Rubber–Nanoclay-Composites With Epoxidized Natural Rubber as Compatibilizer, *Mater. Des.*, 30, 3839–3845, 2009.

Archive of SID