

اثر پدیده‌ی تورم بر ساختار پرکننده در نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکاویژه‌ی لاستیک مقاوم به حلال

محمد خیبری^۱، سیدحسن جعفری^۲، محمدرضا پورحسینی^{۳*}، حسین علی خنکدار^۴

۱- تهران، دانشگاه تهران، مهندسی شیمی، دانشجوی دکتری

۲- تهران، دانشگاه تهران، مهندسی شیمی، استناد

۳- تهران، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مهندسی پلیمر، استادیار

۴- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، مهندسی شیمی پلیمر، استناد

فصلنامه علمی - پژوهشی بین‌رشته‌ای

سال اول، شماره ۲، نسخه ۱،

زمستان ۱۳۹۶، صفحه ۶۶-۵۱

چکیده

حضور پرکننده در بستر مواد پلیمری از طریق پدیده‌های هیدروپنایمیک، برهم‌کنش‌های بین پرکننده-پلیمر و پرکننده-پرکننده، باعث تغییر خواص مکانیکی، دینامیکی-مکانیکی، رئولوژیکی و حتی رفتار تورمی کامپوزیت لاستیکی می‌شود. تورم در کامپوزیت لاستیکی علاوه بر تأثیر مستقیم بر زنجیرهای پلیمر، ساختارهای دیگری مانند شبکه‌ی پرکننده را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد و در نتیجه خواص مکانیکی به‌طور ناگهانی کاهش می‌یابد. در این تحقیق، نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا در غلظت‌های مختلفی از نانوسیلیکای اصلاح‌شده تهیه شد و با آزمون‌های رئولوژی، مکانیکی، دینامیکی-مکانیکی ساختار کامپوزیت ارزیابی و بررسی شد. همچنین مشخص شد که شبکه‌ی پرکننده‌ی نمونه‌ای که حاوی مقدار بیش از آستانه اشباع ۱۳ phr پرکننده باشد، سهم بسزایی در خواص مکانیکی دارد. به منظور بررسی اثر تورم بر ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده، حلال‌هایی با درجه‌های مختلفی از حلالیت به کار گرفته شد. خواص مکانیکی کامپوزیت‌های لاستیکی که در هر یک از حلال‌ها به تورم تعادلی رسیده‌اند، اندازه‌گیری شد. افت خواص مکانیکی نمونه‌های حاوی ۱۴/۴، ۲۰ و ۲۵/۶ phr سیلیکا از حالت خشک نسبت به متورم شده در حلال محتوی ۱۵ درصد تولوئن، بسیار چشمگیر است. تغییرات شدید خواص مکانیکی در کم‌ترین تورم به حذف سریع شبکه‌ی پرکننده نسبت داده می‌شود. بنابراین کنترل تورم در قطعات لاستیکی مجاور حلال نقش اساسی در عملکرد این قطعات دارد.

واژه‌های کلیدی

کامپوزیت لاستیک نیتریل-
نانوسیلیکا
تورم
ساختار شبکه پرکننده
برهم‌کنش پلیمر-پرکننده

*مسئول مکاتبات:

mrp_polycrc@mut.ac.ir

۱ مقدمه

می‌شوند [۱۹-۲۴].

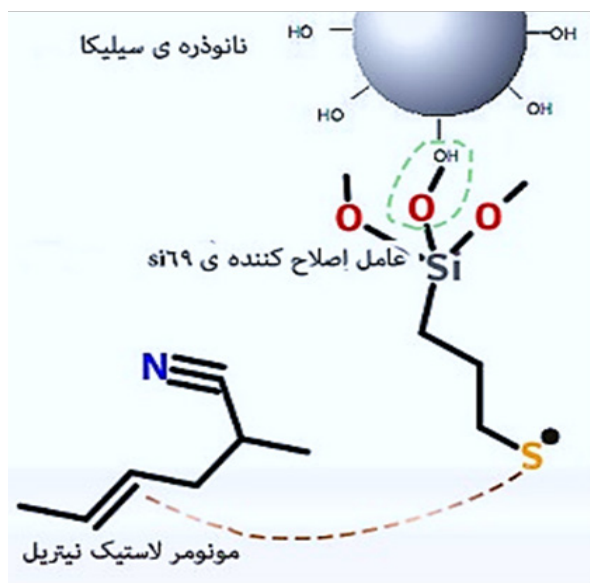
تحقیقات زیادی بر روی ساختار کامپوزیت‌های لاستیکی از طریق آزمون‌های مختلف به منظور تعیین ساختار زمینه لاستیکی و پرکننده و همچنین برهم‌کنش بین لاستیک و پرکننده انجام گرفته است. خواص زمینه لاستیکی متأثر از درجه‌ی پخت لاستیک است و درجه پخت هم به عوامل متعددی بستگی دارد. به همین دلیل جیان‌هیومی برای مطالعه‌ی شبکه‌ی پرکننده از آمیزه‌ی پخت نشده در آزمایش‌هایش استفاده کرد [۲۵].

فرایند پخت لاستیک در حین فراوری و تولید قطعات، یکی از عوامل تعیین‌کننده‌ی ساختار زمینه لاستیکی و در نتیجه خواص نهایی کامپوزیت لاستیکی است. بنابراین مطالعه‌ی تغییرات ساختار زمینه کامپوزیت به واسطه‌ی حضور پرکننده، ضروری است. جمعی از محققان کاهش چگالی پیوند عرضی [۲۶-۲۸] و تعدادی هم افزایش چگالی پیوند عرضی [۲۹-۳۱] را که از برهم‌کنش پرکننده و عوامل پخت لاستیک در شبکه‌ی پلیمری ناشی می‌شود، اندازه‌گیری و محاسبه کردند.

معمولاً در کامپوزیت لاستیکی حاوی ذرات پرکننده‌ی سیلیکا که از طریق پخت گوگردی تولید می‌شوند، جذب شتاب‌دهنده‌های قلیایی توسط گروه شیمیایی هیدروکسیل روی سطح سیلیکا و همچنین جذب متقابل اکسید روی و ذرات سیلیکا باعث کاهش درجه‌ی پخت در زمینه‌ی نانوکامپوزیت لاستیکی حاوی ذرات سیلیکا می‌شود [۳۲-۳۵]. برهم‌کنش مستقیم بین ذرات پرکننده و زنجیره‌ی لاستیک نیز می‌تواند از دیگر عوامل موثر بر ساختار کامپوزیت باشد. این برهم‌کنش ممکن است به صورت اتصال شیمیایی غیرمستقیم زنجیر لاستیک از طریق عوامل اصلاح‌کننده به سطح پرکننده [۱۴، ۱۵] یا به صورت اتصال شیمیایی مستقیم زنجیر لاستیک با عوامل فعال روی سطح دوده سیاه که یکی از اصلی‌ترین پرکننده‌ها در صنعت است، به وجود آید [۳۶، ۳۷]. ساختار ایجاد شده توسط اتصال شیمیایی، به وسیله‌ی اندازه‌گیری و محاسبه‌ی چگالی پیوند عرضی از طریق تورم، آزمون مکانیکی و دینامیکی-مکانیکی مطالعه شد

مواد پلیمری لاستیکی خواص مکانیکی و تورمی خیلی ضعیفی دارند. استفاده از پرکننده‌های تقویت‌کننده، استحکام، سختی و مدول ذخیره قطعات لاستیکی را بالا می‌برد [۱]. اصولاً تورم قطعات لاستیکی به واسطه‌ی وجود پرکننده و کم شدن کسر حجمی پلیمر در کامپوزیت کاهش می‌یابد. پرکننده‌ها با شکل کره، ورقه، لوله یا شکل‌هایی با نسبت‌های ابعادی متفاوت، در ابعاد میکرو و نانو به کار می‌روند [۲، ۳]. هر کدام از این شکل‌ها اثر خاصی در خواص کامپوزیت لاستیکی ایجاد می‌کند. ابعاد و اندازه، شکل هندسی و ماهیت شیمیایی پرکننده‌ها در تغییر یا بهبود خواص کامپوزیت‌ها نقش تعیین‌کننده‌ای دارد [۴، ۵]. غلظت پرکننده، سهم عمده‌ای در اثر هیدرودینامیک و ساختار پرکننده در کامپوزیت‌ها دارد [۶]. علاوه بر این، مساحت سطح ویژه و مشخصه شیمیایی سطحی پرکننده، نقش اصلی در برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و پرکننده-پلیمر دارد [۷].

مواد لاستیکی، دارای خواص منحصر به فردی مانند خواص ویسکوالاستیک و هایپرالاستیک هستند که در هیچ ماده صنعتی دیگری وجود ندارد [۸]. با استفاده از مواد پرکننده‌ی کشسان در کامپوزیت‌های لاستیکی، خواص غیرکشسان قابل تنظیم خواهد بود. بنابراین برای طراحی کامپوزیت‌های لاستیکی به منظور کاربردهای صنعتی با خواص مشخص، مطالعه‌ی بنیادی ساختار شبکه یلاستیک [۹-۱۲] و ساختار کامپوزیت‌های لاستیکی [۷، ۱۳-۱۵] بسیار ضروری است. مدل‌های نظری پیچیده‌ای برای پیش‌بینی رفتار تورمی، خواص مکانیکی و ویسکوالاستیک بدون پرکننده پیشنهاد شده است [۱۶-۱۸]. البته پیچیدگی ساختار مواد لاستیکی محدودیت‌های زیادی برای ارائه‌ی مدل‌های دقیق ایجاد می‌کند. به همین دلیل با اضافه شدن ذرات پرکننده، رفتار و خواص کامپوزیت‌های لاستیکی مانند تورم، ویسکوالاستیک، خواص کشسان و غیرکشسان مانند اثر مولینز بیشتر از طریق پدیده شناختی، مدل‌سازی



شکل ۱- واکنش گروه عاملی فعال تیول از نانوسیلیکای
@COUPSIL ۸۱۱۳ با پیوند سیرنشده در قسمت بوتادی ان
زنجیر لاستیک نیتریل، (برهم کنش شیمیایی پلیمر و لاستیک)

بوتادی ان زنجیر لاستیک واکنش داده، برهم کنش شیمیایی
بین پلیمر و لاستیک ایجاد می کند [۱۵]. بقیه افزودنی ها
در مقادیر ثابتی که در جدول ۱ مشخص شده در ترکیب
کامپوزیت استفاده شد.

حلال ها و اسوخت های محتوی مقادیر متنوعی از
سیال های هیدروکربنی و تولوئن که قدرت حلالیت
متفاوتی برای مطالعه ی تورم نانوکامپوزیت لاستیک
نیتریل-نانوسیلیکا دارند در این تحقیق استفاده شده اند.
سیال های هیدروکربنی مورد استفاده در این آزمون، به
ترتیب قدرت حلالیت نسبت به لاستیک نیتریل عبارتند
از (۱) حلال تولوئن، (۲) مخلوط نسبت ۵۰-۵۰ حلال
تولوئن و ایزواکتان، (۳) مخلوط نسبت ۷۰-۳۰ حلال
تولوئن و ایزواکتان و (۴) سوخت JP4 که دارای ۱۵ درصد
تولوئن-۷۰ درصد ایزواکتان و ۱۵ درصد مواد افزودنی
است و در موتورهای جت استفاده می شود. جدول ۲
ترکیب حلال ها و درصد تولوئن موجود در آن ها را
معرفی می کند.

۲-۲ تجهیزات و روش آماده سازی نمونه نانوکامپوزیت

و چگالی پیوند عرضی در زمینه کامپوزیت لاستیکی
نسبت به آمیزه ی بدون پرکننده مقایسه شد [۲۰]. معادله
کراس از جمله مدل های ارائه شده است که برای
تخمین قدرت برهم کنش پرکننده-لاستیک در ساختار
کامپوزیت ها استفاده می شود. اساس پیشنهاد این مدل
از پدیده شناختی کامپوزیت های لاستیکی نشأت می گیرد
[۳۸، ۳۹].

در این تحقیق ابتدا کامپوزیت های لاستیک نیتریل-سیلیکا
حاوی مقادیر مختلفی از نانو سیلیکای اصلاح شده تهیه
شد. مشخصات ساختاری این نمونه های حاوی مقادیر
مشخصی پرکننده که فقط از لحاظ غلظت نانوسیلیکا
متفاوتند به کمک آزمون های مکانیکی، دینامیکی-
مکانیکی و رئومتری و اندازه گیری مشخصات تورمی
تعیین شدند. هدف نهایی این تحقیق اندازه گیری
تغییرات خواص مکانیکی نمونه های نانوکامپوزیت
لاستیک نیتریل-سیلیکا با غلظت های مختلفی از سیلیکا
و بررسی تأثیر تورم بر ساختار شبکه ی پرکننده است.
پیش بینی می شود که از نتایج حاصل شده در این تحقیق
بتوان در ساخت ابزار حسی و اندازه گیری استفاده کرد.
تغییرات ناگهانی خواص کامپوزیت نیتریل-سیلیکا حین
تورم، می تواند اساس عملکرد حسگرهای مایع در
مجاورت سیالات هیدروکربنی باشد.

۲ مواد و روش کار

۲-۱ مواد

موادی که برای ساخت نمونه های نانوکامپوزیت های
لاستیک نیتریل-سیلیکا استفاده شد در جدول ۱ به طور
کامل معرفی شده است. لاستیک مصنوعی نیتریل
از نوع کریناک شماره ی ۳۳۴۵ (Krynac®3345 F) از
شرکت لانکسس محتوی ۳۳٪ اکریلونیتریل با لزجت
(۱۰۰°C) ۱+۴ ML ۴۵ استفاده شد. نانوذرات سیلیکای
اصلاح شده ی @COUPSIL ۸۱۱۳ از شرکت اوونیک
آلمان در غلظت های ۰/۸، ۲/۴، ۴/۸، ۸، ۱۴/۴، ۲۰ و ۲۵/۴
قسمت وزنی لاستیک استفاده شد. همان گونه که در
شکل ۱ مشاهده می شود نانوسیلیکا دارای گروه عاملی
فعال گوگردی است که با پیوند سیرنشده در قسمت

کشش ساخته شد. سنبه فولادی سوراخ کن با قطر ۲ سانتی متر برای تهیه‌ی نمونه‌های آزمون تورم مورد استفاده قرار گرفت.

در نمونه‌سازی از مخلوط‌کن دو غلتکه با قابلیت کنترل بسیار بالا استفاده شد. در مرحله‌ی اول فرایند، پرکننده‌ی سیلیکا در اندازه‌های مورد نظر با صمغ لاستیک اکریلونیتریل بوتادی‌ان بر روی غلتک به مدت زمان مورد نیاز آمیخته شد. در این مرحله آمیزه‌سازی تا شفاف و یکنواخت شدن آمیزه ادامه یافته، سپس از دستگاه جدا شد. برای بهبود آمیزه‌سازی از طریق توزیع مناسب ذرات پرکننده به تنش برشی بیشتری نیاز است که در گرانیروی بالای ماده می‌توان به آن دست پیدا کرد. بنابراین آمیزه‌سازی در دمای پایین 60°C انجام می‌شود. در مرحله‌ی بعدی، مواد پخت بر روی غلتک به آمیزه اضافه می‌شود. بعد از آماده سازی آمیزه‌ها، آن‌ها را به مدت ۲۴ ساعت استراحت داده، سپس برای ساخت نمونه به منظور آزمون رئومتری و کشش به کار گرفته شدند. برای ساخت نمونه‌های کشش از قالب مخصوص در زیر دستگاه پرس هیدرولیکی داغ در دمای 170°C به مدت ۴۰ دقیقه استفاده شد. به کمک قالب‌های برشی مطابق استاندارد ASTM-D412 از ورقه‌ی لاستیک پرس شده، نمونه‌هایی برای آزمون کشش خشک و متورم تهیه شد. نمونه‌هایی هم به شکل قرص با قطر ۲ سانتی متر برای آزمون تورم آماده شد. نمونه‌ی آزمون دینامیکی-مکانیکی هم در قالب مخصوص به ابعاد $2 \times 10 \times 40$ میلی متر به مدت زمان ۴۰ دقیقه و در دمای 170°C زیر پرس تهیه شد.

۲-۲ تعیین مشخصات

۲-۳-۱ رئومتری

مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل، اطلاعاتی در مورد فرایندسازی و خواص ذاتی آن‌ها در اختیار می‌گذارد. این آزمون به کمک دستگاه رئومتر مونی با قالب متحرک مدل Hiwa ۹۰۰ ساخت شرکت هیوا ایران در دمای 170°C در دامنه‌ی نوسان $\pm 1/5$ با بسامد $1/667$ هرتز مطابق استاندارد ASTM D5289 که مشابه با استاندارد ISO 6502 انجام شد.

جدول ۱- فرمول پایه و مشخصات افزودنی آمیزه‌های لاستیکی کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکای اصلاح شده

نوع ماده	نام تجاری	تولیدکننده	Phr	مورد استفاده
لاستیک نیتریل	کریناک 3345	فرانسه	۱۰۰	لاستیک پایه
سیلیکای اصلاح شده	کاپوسیل 8113	اوتیک	متغیر	پرکننده
اکسید روی	اکسید روی	رنگینه پارس	۵	فعال کننده
استناریک اسید	پالم 1600	اسید کم	۱/۵	فعال کننده
گوگرد	گوگرد عنکبوتی	فلکسیس	۱/۲	عامل واکنش
ان-سیکلوهاگزیل بنزوتیازول-2-سولفنامید ^A	سی‌بی‌اس سی‌زد	یا لاکسس	۱/۵	شتاب دهنده

A: N-Cyclohexylbenzothiazlic-2-sulphenamide

نیتریل - سیلیکا

برای آمیزه‌سازی نمونه‌های نانوکامپوزیت لاستیکی نیتریل سیلیکا از مخلوط‌کن دو غلتکه ساخت شرکت کولین آلمان W150AP با قطر ۱۵ و عرض ۳۵ سانتی متر استفاده شد. این دستگاه قابلیت تنظیم دما در گستره‌ی مورد نیاز، تنظیم سرعت‌های دورانی غلتک‌ها و همچنین تغییر سرعت نسبی غلتک‌ها نسبت به هم‌دیگر به منظور اعمال تنش برشی در آمیزه را دارد. بعد از تهیه‌ی آمیزه‌ها، برای ساخت نمونه‌ها از دستگاه پرس هیدرولیکی داغ ساخت شرکت کولین آلمان با ابعاد $18 \times 18 \times 2/0$ سانتی متر در فشار ۱۰۰ اتمسفر و دمای 170°C به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شد. قالب‌های برشی مطابق استاندارد ASTM D 412 برای تهیه‌ی نمونه‌های

جدول ۲- حلال‌های مورد استفاده برای تورم کامپوزیت

نیتریل-نانوسیلیکا

شماره‌ی نمونه	حالت آزمون	نام علمی-تجاری	درصد تولون	درصد ایزواکتان
۱	خشک	-	.	.
۲	تر	جی‌بی 4	۱۵	۷۰
۳	تر	سوخت نوع III	۳۰	۷۰
۴	تر	۵۰-۵۰	۵۰	۵۰
۵	تر	تولون	۱۰۰	.

۲-۳-۲ خواص کششی

خواص کششی آمیزه‌های پخت‌شده در حالت خشک توسط دستگاه کشش تک‌جهته Hiwa ۲۰۰ ساخت شرکت هیوا ایران مطابق استاندارد ASTM-D412 در دمای محیط با سرعت فک ۵۰۰ میلی‌متر بر دقیقه مجهز به کرنش‌سنج انجام شد. خواص کششی آمیزه‌های نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکای اصلاح‌شده در حالت‌های مختلف تورم، از تورم کم در سوخت JP 4 تا تورم زیاد در حلال تولوئن نیز به کمک همین دستگاه تعیین شد.

۲-۳-۳ خواص دینامیکی مکانیکی

خواص دینامیکی-مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا نظیر مدول ذخیره و مدول اتلافی یا دمای انتقال شیشه‌ای، از دستگاه تحلیل دینامیکی-مکانیکی DMA ۸۰۰۰ ساخت شرکت Perkin Elmer ایالات متحده آمریکا استفاده شد. آزمون‌ها طبق استاندارد ASTM D4065 انجام گرفت.

۲-۳-۴ چگالی و تورم

چگالی کامپوزیت و زمینه آن و همچنین مقدار پلیمر در حجم کامپوزیت متورم‌شده، در نهایت جرم مولکولی زنجیر شبکه‌ی لاستیک بین دو پیوند عرضی شیمیایی به کمک ترازیوی بسیار دقیق سارتوروس با دقت ۰/۱ میلی‌گرم با قابلیت توزین از زیر انجام می‌گیرد. در این آزمون سیالاتی مانند تولوئن و اتیل الکل که چگالی آن‌ها نیز به کمک پیکنومتر اندازه‌گیری شده، به کار می‌روند. وزن قطعه در حالت خشک و غوطه‌ور در سیالی مانند الکل اندازه‌گیری شده، سپس چگالی نمونه‌ی لاستیکی مطابق استاندارد ASTM 6814-2 و معادله ۱ به دست می‌آید.

$$\rho_2 = (\rho_s * w_2) / (w_2 - w_{2i}) \quad (1)$$

که w_2 وزن نمونه‌ی خشک شده پس از تورم و w_{2i} وزن نمونه در حالت غوطه‌وری در الکل است. ρ_s چگالی الکل که با پیکنومتر اندازه‌گیری شد و ρ_2 چگالی نمونه است. ρ_n چگالی شبکه‌ی لاستیکی هر نمونه است که

بر اساس تقسیم وزن شبکه W_n بر حجم V_n مربوط به آن به دست می‌آید:

$$\rho_n = w_n / V_n \quad (2)$$

وزن شبکه‌ی لاستیکی با کم کردن وزن ذرات جامد w_f که در ساختار شبکه شرکت نمی‌کنند از وزن کل نمونه w_2 به دست می‌آید. حجم شبکه‌ی لاستیکی $v_2 = w_2 / \rho_2$ را می‌توان با کم کردن حجم نمونه از حجم ذرات جامد نامحلول $w_f / \rho_f = v_f$ به دست آورد.

(۳)

$$\rho_n = (w_2 - w_f) / (V_2 - V_f) = (w_2 - w_f) / (w_2 / \rho_2 - w_f / \rho_f)$$

بر اساس معادله‌ی ۱ می‌توان حجم نمونه را معادل عبارت زیر قرار داد.

$$w_2 / \rho_2 = (w_2 - w_{2i}) / \rho_s \quad (4)$$

بنابراین چگالی شبکه‌ی لاستیکی مستقیماً از معادله‌ی زیر به دست می‌آید.

(۵)

$$\rho_n = (w_2 - w_f) / (V_2 - V_f) = (w_2 - w_f) / ((w_2 - w_{2i}) / \rho_s - w_f / \rho_f)$$

کسر حجمی لاستیک در نمونه‌ی متورم مطابق معادله‌ی زیر به دست می‌آید [۴۰].

(۶)

$$v_f = (((w_2 - w_f) / \rho_n) / (((w_2 - w_f) / \rho_n) + ((w_1 - w_2) / \rho_1))$$

که w_1 وزن نمونه‌ی متورم در هوا، w_f وزن پرکننده‌ی غیر قابل استخراج، چگالی حلال تولوئن که برابر 0.8664 g.cm^{-3} [۴۱] و ρ_n چگالی شبکه‌ی لاستیکی است. همچنین وزن مولکولی متوسط بین دو اتصال عرضی شیمیایی از طریق معادله‌ی فلوری-رنر به دست خواهد آمد.

(۷)

$$-[\ln(1 - v_f) + v_f + \chi v_f^2] = V_0 \rho_n / M_{c,sw} [v^{(1/3)} - v_f / 2]$$

که ρ_n چگالی پلیمر یا زنجیر شبکه، $M_{c,sw}$ وزن مولکولی متوسط بین دو اتصال عرضی شیمیایی، V_0 حجم مولی تولوئن که $1.06/2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mole}^{-1}$ [۴۰] و χ ضریب برهم‌کنش بین لاستیک بوتادین نیتریل و حلال تولوئن است که 0.472 تخمین زده شد [۴۲، ۱۴].

۳ نتایج و بحث

ساختار نانوکامپوزیت های نیتریل-نانوسیلیکا از طریق آزمون های تعیین خواص ارزیابی شده، سپس به کمک آزمون کشش نمونه های متورم شده با درجه های مختلف تورم، تغییرات ساختار کامپوزیت بررسی می شود.

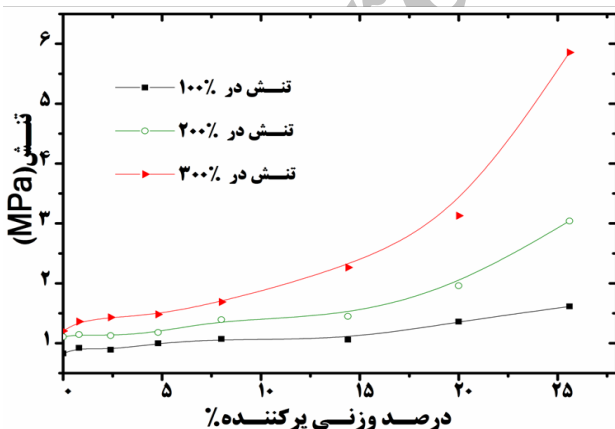
۳-۱ مشخصات نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکا

۳-۱-۱ استحکام کششی نانوکامپوزیت نیتریل-نانوسیلیکا

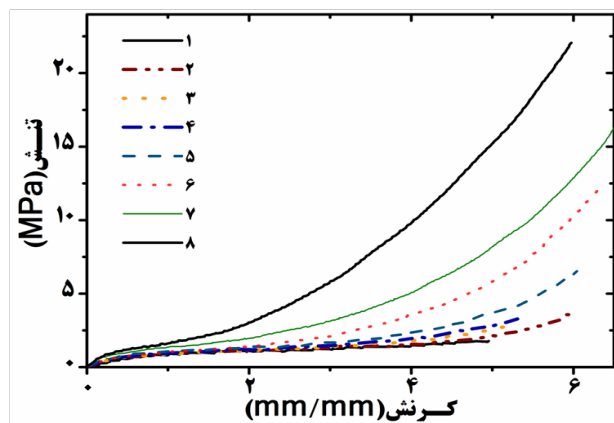
آزمون کشش ساده ترین آزمونی است که می تواند اثر تقویت کنندگی پرکننده در نمونه های نانوکامپوزیت لاستیکی نیتریل-سیلیکا را بررسی کند. نتایج آزمون مکانیکی کشش ساده در شکل ۲ بر روی مجموعه ای از نمونه های کامپوزیت نیتریل-سیلیکا، اثر افزایش غلظت پرکننده در بهبود چشمگیر خواص مکانیکی را به وضوح نشان می دهد. با افزایش مقدار ذرات نانوسیلیکای اصلاح شده ای فعال، انتظار می رود متغیرهای ازدیاد طول پارگی و استحکام نهایی کشش در کامپوزیت های نیتریل-نانوسیلیکا افزایش یابند.

همچنین در شکل ۳ استحکام همه ی نمونه ها در ازدیاد طول به مقدار ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درصد بر حسب غلظت نانوسیلیکا نشان داده شده است. افزایش استحکام

نمونه های با غلظت بالا که در کرنش ۳۰۰ درصد نسبت به کرنش ۱۰۰ درصد به وضوح مشاهده می شود، نشان می دهد که مدول الاستیک نمونه ی نانوکامپوزیت افزایش پیدا کرده است. نقش تقویت کنندگی ذرات پرکننده در لاستیک و تأثیر غلظت آن ها بر میزان تقویت کنندگی برای این نمونه ها مثبت است. یعنی با افزایش مقدار ذرات پرکننده از مقادیر پایین به بالا، استحکام افزایش می یابد [۱، ۴۳-۴۵]. البته باید در نظر داشت که این افزایش تا حدی باعث تقویت خواص مکانیکی شده، در کسر حجمی نسبتاً بالایی از پرکننده افت خواص در کامپوزیت ایجاد می شود. در لاستیک خالص بدون پرکننده استحکام اندازه گیری شده فقط متعلق به استحکام پلیمر است. ولی با افزوده شدن ذرات پرکننده به لاستیک خالص، اثر هیدرودینامیک در پلیمر ظاهر شده، در نتیجه استحکام نهایی کامپوزیت افزایش می یابد. چنانچه این غلظت بالاتر رود استحکام کامپوزیت جهش بیشتری دارد. افزایش شدید استحکام به تشکیل ساختار پرکننده ها، مانند شبکه ی پرکننده یا تجمع ذرات به صورت کلوخه، در کامپوزیت نسبت داده می شود. سهم ساختار پرکننده در خواص مکانیکی به زمینه و اثر هیدرودینامیک در نانوکامپوزیت لاستیکی اضافه خواهد شد. بنابراین افزایش استحکام کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکای



شکل ۳- تغییرات تنش در ازدیاد طول ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ درصد بر حسب غلظت نانو سیلیکا



شکل ۲- نمودار آزمون کشش ساده برای مجموعه ای از نانوکامپوزیت های نیتریل-سیلیکا حاوی ذرات سیلیکای اصلاح شده به ترتیب ۱) ۲۰/۰/۸

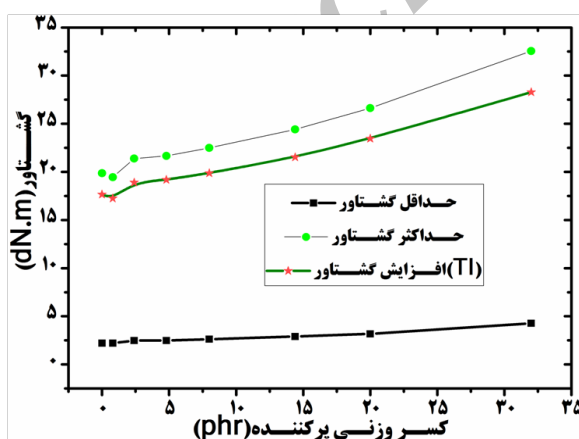
۲) ۲۰/۴/۴ (۳)، ۲۰/۴/۲ (۴)، ۲۰/۴/۲ (۵)، ۲۰/۴/۲ (۶)، ۲۰/۴/۲ (۷) و ۲۰/۴/۲ (۸) phr

شکل ۵ مشخصات پخت کامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا را به صورت نمودار تغییرات گشتاور دستگاه بر حسب غلظت ذرات پرکننده موجود در کامپوزیت نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانوذرات سیلیکای اصلاح‌شده در نانوکامپوزیت نیتریل سیلیکا حداکثر و حداقل گشتاور دستگاه افزایش می‌یابد. مقدار افزایشی که در حداقل گشتاور وجود دارد نشان‌دهنده‌ی تاثیر اثر هیدرودینامیک ذرات پرکننده است و مقدار گشتاور هر نمونه تنها به زمینه لاستیک پخت نشده و اثر هیدرودینامیک ذرات بستگی دارد. همچنین مقدار حداکثر گشتاور برای هر نمونه با افزایش غلظت زیاد می‌شود. با توجه به این نکته که اثر هیدرودینامیک تنها به غلظت ذرات پرکننده در پلیمر بستگی دارد، در نمودار شکل ۵ منحنی حداکثر گشتاور نیز باید شیب افزایشی مشابه با افزایش منحنی حداقل گشتاور داشته باشد. ولی شیب بیشتری که در منحنی حداکثر گشتاور نسبت به منحنی حداقل گشتاور مشاهده می‌شود، حاکی از وجود برهم‌کنش بین پرکننده و پلیمر یا افزایش استحکام ماتریس ناشی از افزایش چگالی پیوند عرضی است. شکل ۶ افزایش زمان پخت نانوکامپوزیت لاستیکی را

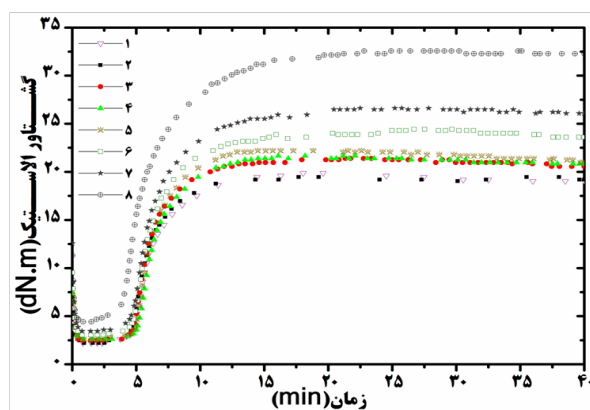
اصلاح شده به واسطه‌ی افزایش غلظت سیلیکا در شکل ۲ می‌تواند دلیلی بر تشکیل ساختار پرکننده و همچنین فرایند صحیح ساخت آن‌ها باشد.

۳-۱-۲ مشخصات رئولوژیکی نانوکامپوزیت نیتریل-سیلیکا

جامع‌ترین آزمون برای بررسی تغییرات فرایند پخت کامپوزیت لاستیکی به واسطه‌ی حضور پرکننده، آزمون رئومتری است. هرگونه تغییراتی که ممکن است در اثر برهم‌کنش پرکننده-پلیمر در فرایند پخت کامپوزیت لاستیکی به وجود آید را می‌توان از طریق این آزمون به دقت مطالعه کرد. در این تحقیق آزمون رئومتری برای ارزیابی تأثیر غلظت مواد پرکننده بر ساختار کامپوزیت و همچنین به عنوان ملاکی برای ارزیابی فرایند ساخت نمونه‌های کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکا انجام گرفت. طبق نتایج شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت نانو ذرات سیلیکای اصلاح‌شده گشتاور دستگاه که سفتی آمیزه را در حین پخت نشان می‌دهد، افزایش می‌یابد. این افزایش در غلظت‌های بالاتر، بیشتر هم می‌شود. این تغییرات برای کامپوزیت‌هایی که بین پرکننده‌ی آن و زمینه لاستیک نیتریل برهم‌کنش شیمیایی وجود دارد قابل پیش‌بینی است.



شکل ۵- حداکثر، حداقل و میزان افزایش گشتاور دستگاه رئومتری بر حسب افزایش غلظت پرکننده سیلیکای اصلاح‌شده در کامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا



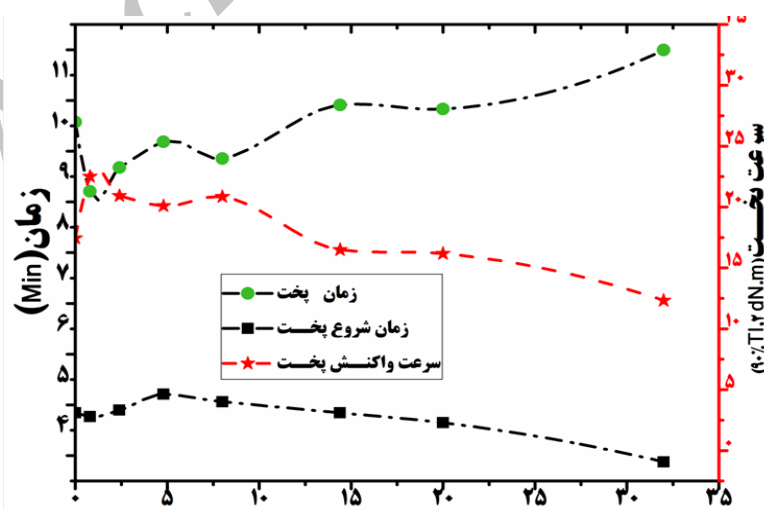
شکل ۴- نمودار رئومتری مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت‌های نیتریل-سیلیکا با غلظت‌های به ترتیب (۱) ۲، ۰/۸ (۳) ۲/۴ (۴) ۴/۲، (۵) ۸ (۶) ۱۴/۴ (۷) ۲۰ (۸) ۲۵/۶ نانوسیلیکای اصلاح‌شده در Cupsil8113 در ۱۷۰°C به مدت ۴۰ دقیقه

بگذارند. در شکل ۷ مشخصات تورم و جرم مولکولی زنجیر شبکه‌ی لاستیک بر حسب تغییرات غلظت نانوسیلیکای اصلاح شده مشاهده می‌شود. کاهش جرم مولکولی زنجیره‌های شبکه‌ی فاز زمینه کامپوزیت که بواسطه‌ی افزایش غلظت ذرات پرکننده رخ می‌دهد، نشان‌دهنده‌ی برهم‌کنش موثر بین ذرات پرکننده و زمینه پلیمری است. همچنین تورم ظاهری نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-سیلیکا با افزایش غلظت نانو ذرات سیلیکای اصلاح شده کاهش می‌یابد. البته از لحاظ منطقی با جایگزین شدن مقداری از جرم لاستیک توسط پرکننده‌ی جامد نامحلول، تورم کامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا نسبت به لاستیک خالص کم‌تر می‌شود. در شکل ۷ مشاهده می‌شود که مقدار پلیمر در حجم پلیمر متورم شده، بدون در نظر گرفتن پرکننده‌ی جامد، با افزایش غلظت سیلیکا در کامپوزیت نیتریل-نانوسیلیکا افزایش یافته است. از این پدیده چنین استنباط می‌شود که با افزایش غلظت نانو سیلیکا تورم واقعی بخش زمینه لاستیکی کامپوزیت نیز کاهش یافته است و این موضوع با کاهش بیشتر وزن مولکولی زنجیره‌های شبکه‌ی لاستیکی تأیید می‌شود. علی‌رغم ثابت بودن مقدار عوامل پخت در تمامی آمیزه‌ها، مشاهده می‌شود که درجه‌ی پخت یا درجه‌ی تشکیل پیوند عرضی با

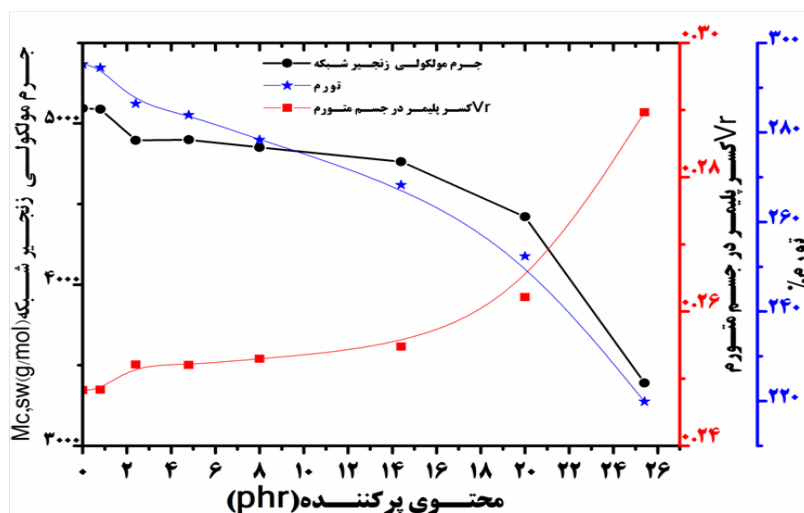
با افزایش غلظت نانوسیلیکا در آمیزه نشان می‌دهد. همچنین در غلظت‌های کم، نرخ واکنش افزایش یافته، سپس در اثر افزایش مقدار نانو ذرات سیلیکا کاهش سرعت واکنش پخت اتفاق می‌افتد [۴۶]. زمان شروع پخت آمیزه (Scorch time) از موقعی که نمونه در 170°C قرار داده می‌شود نیز با افزایش غلظت پرکننده در کامپوزیت نیتریل-سیلیکا، پس از کمی افزایش، کاهش می‌یابد. کاهش زمان شروع پخت در کامپوزیت لاستیکی از افزایش غلظت عامل گوگردی موجود در سطح اصلاح شده‌ی سیلیکا نشأت می‌گیرد. زیرا با افزایش غلظت سیلیکا، عامل گوگرد در آمیزه افزایش می‌یابد.

۳-۱-۳ رفتار تورمی کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکا

لاستیک‌هایی که در مجاورت سیال‌های گوناگون از جمله سیال‌های هیدروکربنی قرار می‌گیرند، بسته به برهم‌کنش حلال-پلیمر ممکن است رفتار تورمی گوناگونی داشته باشند. این رفتار بیشتر به نوع ترکیب شیمیایی زنجیره‌ی هیدروکربن پلیمر و سیال بستگی دارد. البته پیوندهای عرضی در لاستیک‌ها می‌توانند بر این برهم‌کنش به‌عنوان محدودکننده اثر بگذارند. ذرات پرکننده از جمله پرکننده‌های تقویتی مانند سیلیکا ممکن است بر ساختار یا درجه‌ی پخت زمینه لاستیک تأثیر



شکل ۶- زمان شروع فرایند پخت در زمان ۹۵٪ پخت کامل و سرعت پخت بر حسب غلظت سیلیکای اصلاح شده در نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا



شکل ۷- نمودار تغییرات جرم مولکولی زنجیره‌های شبکه‌ی پلیمر، تورم و مقدار پلیمر جسم متورم بر حسب تغییرات مقدار پرکننده در کامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-سیلیکا

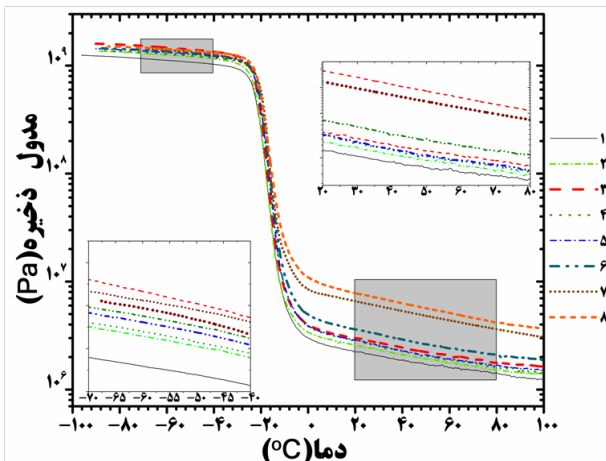
اتلاف افزایش یافته، مقدار دمای قله ضریب اتلاف به سمت دمای پایین‌تر منتقل می‌شود [۴۷، ۴۸]. همچنین افزایش غلظت نانو ذرات در لاستیک کامپوزیت، ارتفاع قله‌ی ضریب اتلاف را کاهش می‌دهد و مکان آن را به سمت دمای بالاتر انتقال می‌دهد [۴۹، ۵۰]. بنابراین افزایش بازده پخت کامپوزیت در اثر برهم‌کنش پرکننده با لاستیک و همچنین محدود شدن تحرک زنجیر پلیمری نزدیک سطح نانو ذرات، از عوامل جابه‌جایی قله‌ی ضریب اتلاف به سمت دمای بالاتر در کامپوزیت نیتریل-نانو سیلیکا محسوب می‌شوند.

شکل ۹ مدول ذخیره کامپوزیت را بر حسب دما نشان می‌دهد. پنجره‌ی سمت راست شکل ۹ نشان می‌دهد که در بالای دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش غلظت پرکننده، مدول ذخیره‌ی کامپوزیت نیتریل-نانو سیلیکا افزایش می‌یابد. نمودار شکل ۱۰، نقطه‌ی آستانه‌ی اشباع مجموعه‌ای از کامپوزیت‌های لاستیک نیتریل-نانو سیلیکای اصلاح‌شده را نشان می‌دهد. چنانچه مقدار پرکننده در کامپوزیت بیشتر از حد آستانه‌ی اشباع شود، مدول ذخیره افزایش قابل توجهی خواهد داشت که نشان‌دهنده‌ی تشکیل ساختار شبکه‌ی پرکننده در کامپوزیت است. مدول ذخیره‌ی کامپوزیت نیتریل-نانو سیلیکا بالای دمای

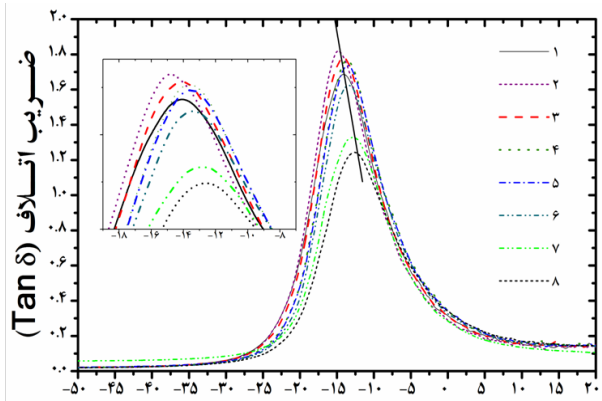
افزایش غلظت پرکننده بالاتر می‌رود. در آزمون رئومتریشخص شد که شرایط فرایند پخت تعریف شده برای همه‌ی آمیزه‌ها، پخت کاملی را در همه نمونه‌ها ایجاد می‌کند. بنابراین بالا رفتن درجه‌ی پخت کامپوزیت نسبت به لاستیک بدون پرکننده، به پیوندهای شیمیایی بین عامل سطحی سیلیکا و زنجیر پلیمر نسبت داده می‌شود که مطابق شکل ۱ علاوه بر پیوندهای عرضی بین زنجیرهای پلیمر تشکیل می‌شود.

۳-۱-۴ خواص دینامیکی-مکانیکی کامپوزیت نیتریل-نانو سیلیکا

آزمون دینامیکی-مکانیکی یکی از آزمون‌های مهم تجزیه و تحلیل کامپوزیت‌های لاستیکی است که تغییرات ساختاری پرکننده در کامپوزیت‌ها را از طریق متغیرهای ضریب اتلاف ($\tan \delta$) و مدول ذخیره نشان می‌دهد. شکل ۸ روند تغییرات ضریب اتلاف را بر حسب تغییر غلظت پرکننده‌ی نانو سیلیکا در کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانو سیلیکا نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ذرات نانو سیلیکا، ارتفاع قله‌ی ضریب اتلاف کاهش یافته، نوک قله‌ی ضریب اتلاف به سمت دماهای بالاتر انتقال پیدا می‌کند. معمولاً با کاهش بازده پخت و چگالی پیوند عرضی، ارتفاع قله‌ی ضریب



شکل ۹- مدول ذخیره‌ای نمونه‌های محتوی (۱) ۰،۰ (۲) ۰،۰/۸ (۳) ۰،۲/۴ (۴) ۰،۴/۲ (۵) ۰،۸ (۶) ۱،۴/۴ (۷) ۲،۰ و (۸) ۲۵/۶ phr سیلیکای اصلاح‌شده: پنجره‌ی سمت راست مدول ذخیره در بالا و پنجره‌ی سمت چپ مدول ذخیره در پایین دمای انتقال شیشه



شکل ۸- ضریب اتلاف ($\tan \delta$) نمونه‌های محتوی (۱) ۰،۰ (۲) ۰،۰/۸ (۳) ۰،۲/۴ (۴) ۰،۴/۲ (۵) ۰،۸ (۶) ۱،۴/۴ (۷) ۲،۰ و (۸) ۲۵/۶ phr در کامپوزیت‌های نیتریل-نانوسیلیکای اصلاح‌شده

انتقال شیشه‌ای (در پنجره‌ی سمت چپ شکل ۹) با افزایش غلظت نانو ذرات سیلیکای اصلاح‌شده افزایش می‌یابد که آن را به تأثیر هم‌زمان بهبود بازده پخت [۴۸] و اثر هیدرودینامیک ناشی از حضور پرکننده‌ی جامد نسبت می‌دهند.

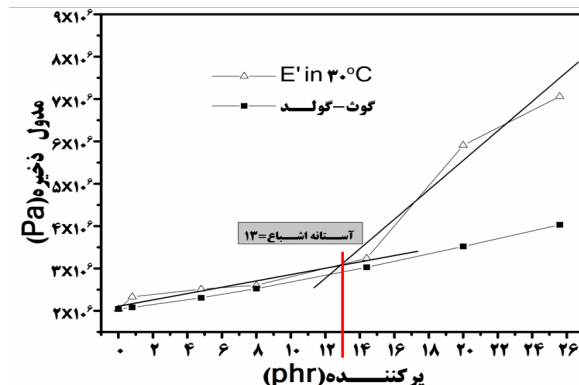
مدول ذخیره‌ی مجموعه‌ای از کامپوزیت‌های نیتریل-نانوسیلیکای اصلاح‌شده در 30°C بر حسب درصد حجمی پرکننده در شکل ۱۰ رسم شد و مقدار آستانه‌ی اشباع در این نمودار مشخص شد.

۳-۲ بررسی تأثیر درجه‌ی تورم بر خواص مکانیکی

به منظور مطالعه‌ی رفتار مواد لاستیکی در حالت متورم و در مجاورت سیال هیدروکربنی، مجموعه‌ای از نمونه‌های کامپوزیت نیتریل-نانوسیلیکای اصلاح‌شده در داخل چند حلال با ترکیبات مختلفی از سیال هیدروکربنی قرار گرفته، پس از رسیدن به تورم تعادلی، آزمون کشش ساده بروی آن‌ها انجام شد. سیال‌های هیدروکربنی مطابق جدول ۲ به گونه‌ای انتخاب شدند که با لاستیک نیتریل برهم‌کنش متفاوتی از قوی به ضعیف داشته باشند. شکل ۱۱ نمودارهای تنش-کرنش آمیزه‌های لاستیک نیتریل که در حلال‌های مختلف به تورم

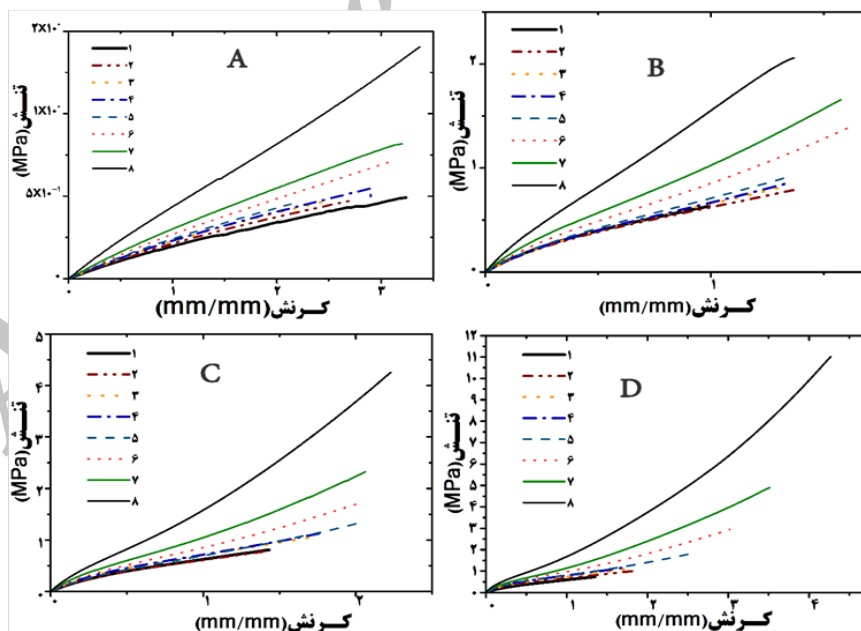
تعادلی رسیده‌اند را نشان می‌دهد. در این نمودارها تغییر رفتار تورمی کامپوزیت نیتریل-نانوسیلیکا نسبت به حلال متورم‌کننده به وضوح قابل مقایسه است و تأثیر قدرت حلال‌های مختلف را بر رفتار مکانیکی نمونه‌ها می‌توان مشاهده کرد. در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود با وجود افت خواص مکانیکی ناشی از افزایش درصد حجمی تولوئن در سیال متورم‌کننده، اثر تقویت‌کنندگی نانوسیلیکای اصلاح‌شده برای همه‌ی نمونه‌های تحت آزمون وجود دارد. البته چون ذرات سیلیکای اصلاح‌شده که در ساخت کامپوزیت استفاده شده است، دارای عوامل واکنش‌گر با لاستیک هستند، برهم‌کنش موثری بین زنجیره‌های لاستیک و سطح فعال سیلیکا به وجود می‌آورند. تأثیر مثبت برهم‌کنش پرکننده-پلیمر در این آزمون قابل اندازه‌گیری و حتی قابل تخمین هم نیست و تنها از طریق معادله کراس و مقایسه‌ی نمونه‌ها با کامپوزیت لاستیکی حاوی سیلیکای غیرفعال، اثر برهم‌کنش پرکننده-سیلیکا قابل مشاهده است. در شکل ۱۲ تأثیر حلال‌ها با قدرت‌های مختلف بر مجموعه‌ای از نمونه‌ها بر حسب غلظت

نیتریل-نانوسیلیکا را بر حسب درصد حجمی تولوئن در حلال نشان می‌دهد. شیب ثابت نمودار استحکام لاستیک بدون پرکننده نسبت به درصد تولوئن در حلال نشان می‌دهد که همه‌ی حلال‌ها تأثیر تقریباً مشابهی بر آن دارند و نسبت به قدرت حلال که از مقدار تولوئن در حلال تعیین می‌شود، تغییرات کم و یکنواختی دارند. تفاوت شیب خط در قسمت اول منحنی ۱ در شکل ۱۳، از حالت خشک به متورم، ناشی از ورود حلال مایع به ساختار شبکه‌ی لاستیک است که نقش نرم‌کنندگی را ایفا می‌کند. این پدیده در همه حلال‌ها سهم تقریباً یکسانی در کاهش خواص مکانیکی دارد. این تغییر در استحکام نمونه‌ی لاستیکی حاکی از تأثیر مخرب تورم بر زنجیرهای لاستیکی حتی در درجه‌های نسبتاً کم تورم است. اما با توجه به شیب همه خطوطی که بین درجه‌های ۱۵ تا ۱۰۰ درصد تولوئن رسم شد، تغییرات در درجه‌های تورم مختلف کم است. یعنی اثر مخرب تورم بر لاستیک با بالا رفتن درجه‌ی تورم افزایش

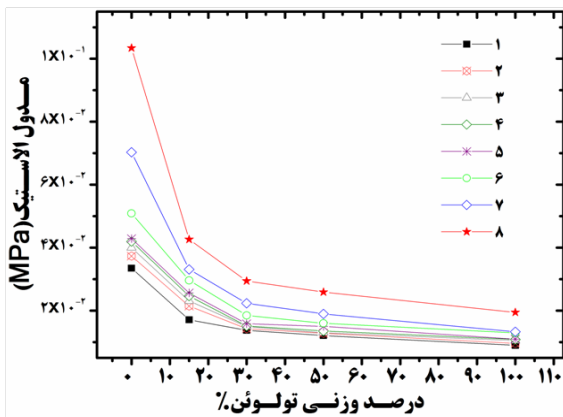


شکل ۱۰- تعیین آستانه‌ی زهش مجموعه‌ای از نانوکامپوزیت‌های نیتریل-سیلیکای اصلاح‌شده از طریق مدول ذخیره در ۳۰°C.

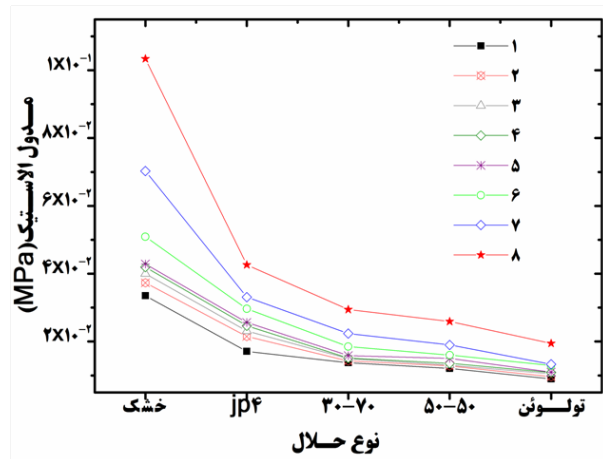
نانوسیلیکای اصلاح‌شده مشاهده می‌شود. چنانچه درصد حجمی تولوئن در حلال‌ها با قدرت حلالیت حلال‌ها، متناسب در نظر گرفته شود، آنگاه تغییری که در استحکام نمونه‌ها مشاهده می‌شود، معنی‌دار خواهد بود. شکل ۱۳ تغییرات استحکام نمونه‌های کامپوزیت



شکل ۱۱- نمودارهای تنش-کرنش مجموعه‌ای از آمیزه‌های نانوکامپوزیت لاستیک نیتریل-سیلیکا محتوی به ترتیب (۱، ۰، ۲، ۰/۸، ۳، ۲/۴، ۴) نسبت ۵۰-۵۰، C، مخلوط حلال تولوئن و ایزواکتان به نسبت (۷، ۲۰، ۸، ۶، ۱۴/۴، ۷) و ۲۰ و ۸ phr نانوسیلیکا متورم شده در حلال‌های مختلف A حلال تولوئن، B مخلوط حلال تولوئن و ایزواکتان به نسبت ۵۰-۵۰، C، مخلوط حلال تولوئن و ایزواکتان به نسبت (۷۰-۳۰) سوخت نوع سه) و D سوخت JP، ۴ با ۱۵ درصد تولوئن-۷۰ درصد ایزواکتان و ۱۵ درصد مواد افزودنی



شکل ۱۳- تغییرات استحکام کامپوزیت نیتریل-سیلیکا محتوی به ترتیب (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸) و ۲۰ (۸) و ۲۵/۶ phr نانوذره سیلیکا بر حسب شرایط محیط حاوی تولوئن: ۵۰٪ محیط خشک، ۱۰۰٪ تولوئن، ۵۰٪ تولوئن در حلال ۵۰-۵۰، ۳۰٪ تولوئن در سوخت نوع ۳ و ۱۵٪ تولوئن در سوخت ۴ JP

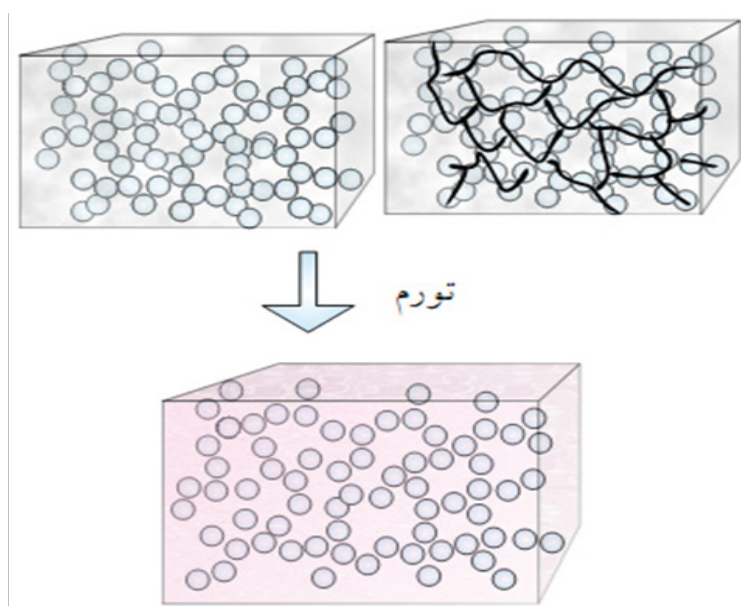


شکل ۱۲- تغییرات استحکام کامپوزیت نیتریل-سیلیکا محتوی به ترتیب (۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۸) و ۲۰ (۸) و ۲۵/۶ phr ذرات سیلیکا بر حسب شرایط محیط خشک و متورم در تولوئن، سوخت ۵۰-۵۰، سوخت نوع ۳ و سوخت ۴ JP

به مطالعات انجام شده، افزایش استحکام چشمگیری در کامپوزیت‌هایی که شبکه‌ی پرکننده در آن‌ها تشکیل می‌شود، وجود دارد. در نمودار شکل ۱۳ افزایش استحکام زیادی در حالت خشک برای نمونه‌ی دارای بیشترین پرکننده دیده می‌شود که به وجود شبکه‌ی پرکننده نسبت داده می‌شود. به محض تأثیر حلال در کامپوزیت، تورم در زمینه لاستیکی شروع شده، شبکه‌ی پرکننده را به شدت ضعیف می‌کند. قسمت اعظم انسجام شبکه‌ی پرکننده در لحظات اول تورم از بین می‌رود و مشاهده می‌شود که افزایش قدرت حلال در کاهش شدید استحکام کامپوزیت محتوی نانوذرات پرکننده برای مقادیر بیشتر از ۸ phr نقش بسزایی ندارد. این پدیده در شکل ۱۴ نشان می‌دهد که در صورت وجود شبکه‌ی پرکننده، نانوذرات مانند دانه‌های تسیح در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند و با ایجاد کم‌ترین تورم که به بزرگ شدن نمونه منجر شود از هم فاصله می‌گیرند و قدرت استحکامی ناشی از سهم شبکه‌ی پرکننده سریعاً از بین می‌رود. البته شکل شبکه‌ی پرکننده در زمینه کامپوزیت تا حدودی حفظ می‌شود و بزرگ شدن نمونه در سه

چشمگیری ندارد. افت استحکام محسوس از حالت خشک به تر برای همه نمونه‌های ۲ تا ۸ در شکل ۱۳ مشاهده می‌شود. ولی اختلاف استحکام نسبتاً کمی بین نمونه‌های بدون پرکننده و کامپوزیت آن در حالت متورم به خصوص در حلال‌های حاوی ۳۰، ۵۰ و ۱۰۰ درصد تولوئن وجود دارد.

به محض اضافه شدن ذرات پرکننده‌ی اصلاح‌شده‌ی فعال به بستر لاستیک، تغییر نسبتاً محسوسی بین نمونه‌های خشک و نمونه‌های متورم شده در حلال حاوی ۱۵٪ تولوئن وجود دارد که این تغییر به حضور ذرات پرکننده‌ی سیلیکا در لاستیک نسبت داده می‌شود. با اضافه شدن مقدار سیلیکا در کامپوزیت تغییرات دیگری در شیب خطوط اتصالی و همچنین فاصله‌ی عرضی خطوط نسبت به هم دیگر مشاهده می‌شود که هر کدام به تغییراتی در ساختار کامپوزیت مربوط می‌شود. تغییرات تند شیب خط نمونه‌های حاوی ۱۴/۴، ۲۰ و ۲۵/۶ phr سیلیکا از استحکام در حالت خشک نسبت به سوخت JP 4 که محتوی ۱۵ درصد تولوئن است، افت زیادی را در استحکام این نمونه‌ها نشان می‌دهد. با توجه



شکل ۱۴- حذف شبکه‌ی پرکننده در کامپوزیت پلیمری به محض ورود حلال که حتی برای تورم کم در حلال نسبتاً ضعیف نیز رخ می‌دهد

جرم مولکولی بین زنجیره‌ی شبکه‌ی زمینه را به دنبال داشت که بر وجود برهم‌کنش بین پلیمر-پرکننده دلالت دارد. آزمون رئومترى افزایش بازده پخت، گشتاور بیشینه و کاهش زمان شروع پخت را نشان داد. نتایج آزمون دینامیکی-مکانیکی نیز تغییرات نمونه‌ها را به شکل افزایش مدول ذخیره در بالای دمای شیشه‌ای و دمای قله‌ی ضریب اتلاف و کاهش ارتفاع قله‌ی ضریب اتلاف ارائه داد. چنین تغییراتی در خواص ویسکوالاستیک کامپوزیت لاستیکی در هنگام افزایش حجم ذرات پرکننده و افزایش درجه‌ی پخت مشاهده می‌شود.

تغییر ساختاری که در حالت تورم برای کامپوزیت لاستیکی بوجود می‌آید از طریق آزمون مکانیکی نمونه‌هایی که در حلال‌های مختلف به تورم تعادلی رسیده‌اند مطالعه شد. در نهایت اثبات شد که شبکه‌ی پرکننده، سهم عمده‌ای در خواص مکانیکی نمونه‌های حاوی مقدار بالای پرکننده دارد و در لحظات اولیه‌ی فرایند تورم، گسسته شده، از بین می‌رود. حذف سریع شبکه پرکننده، افت شدید خواص مکانیکی این نمونه‌ها را به دنبال دارد.

بعد، فقط مکان هندسی ذرات پرکننده را نسبت به هم دور می‌کند و به محض اینکه حلال از محیط زمینه خارج شود شبکه‌ی پرکننده مجدداً تشکیل خواهد شد و استحکام نمونه‌ها نیز به استحکام اولیه در حالت خشک نزدیک می‌شود.

در شکل ۱۳ تغییرات همه‌ی نمونه‌ها در حلال‌های حاوی ۳۰ تا ۱۰۰٪ تولوئن به صورت خطی و یکنواخت است و تنها شیب خطوط با افزایش غلظت پرکننده زیاد می‌شود. افزایش شیب خطوط هم به کاهش تورم زمینه به واسطه‌ی حضور پرکننده در لاستیک نسبت داده می‌شود.

۴ نتیجه‌گیری

در تحقیق حاضر، تأثیر افزایش غلظت سیلیکای اصلاح شده بر خواص کامپوزیت لاستیک نیتریل-نانوسیلیکا به کمک آزمون‌های تورم، رئومترى، کشش ساده و دینامیکی-مکانیکی بررسی شد. عامل گوگردی در انتهای زنجیره‌ی اصلاح‌کننده‌ی سطح سیلیکا با زنجیره‌ی لاستیک نیتریل وارد واکنش می‌شود و برهم‌کنش شیمیایی قوی بین پرکننده و پلیمر برقرار می‌گردد. در آزمون تورم افزایش غلظت پرکننده، کاهش تورم و

مراجع

- 1- Bokobza L., The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers, *Macromolecular Materials and Engineering*, 289, 607-621, 2004.
- 2- Xia Y., Zhang F., Xie H. and Gu N., Nanoparticle-reinforced Resin-based Dental Composites, *Journal of Dentistry*, 36, 450-455, 2008.
- 3- Karatrantos A., Clarke N. and Kröger M., Modeling of Polymer Structure and Conformations in Polymer Nanocomposites from Atomistic to Mesoscale: A Review, *Polymer Reviews*, 56, 385-428, 2016.
- 4- Bhattacharyya S., Sinturel C., Bahloul O., Saboungi M.L., Thomas S. and Salvétat J.P., Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes, *Carbon*, 46, 1037-1045, 2008.
- 5- Leblanc J. L., Rubber-filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds, *Progress in Polymer Science*, 27, 627-687, 2002.
- 6- Vilgis T. A., Heinrich G. and Klüppel M., Reinforcement of Polymer Nano-composites: Theory, Experiments and Applications, Cambridge University Press, 6-8, 2009.
- 7- Fröhlich J., Niedermeier W. and Luginsland H. D., The Effect of Filler-filler and Filler-elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36, 449-460, 2005.
- 8- Thirion P. and Chasset R., Recent Observations on the Mechanical Properties of Polymer Networks, *Rubber Chemistry and Technology*, 44, 1256-1272, 1971.
- 9- Flory P. J. and Rehner Jr J., Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks II. Swelling, *The Journal of Chemical Physics*, 11, 521-526, 1943.
- 10- Heinrich G., Klüppel M. and Vilgis T. A., Reinforcement of Elastomers, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6, 195-203, 2002.
- 11- Mullins L., Determination of Degree of Crosslinking in Natural Rubber Vulcanizates. Part III, *Journal of Applied Polymer Science*, 2, 1-7, 1959.
- 12- Treloar L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford University Press, USA, 1975.
- 13- 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.
- 14- Kapgate B. P., Das C., Basu D., Das A., Heinrich G. and Reuter U., Effect of Silane Integrated Sol-gel Derived in Situ Silica on the Properties of Nitrile Rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 131, 15, 2014.
- 15- Kapgate B. P. and Das C., Filler-filler and Rubber-filler Interactions in Nitrile Rubber/silica Composites, *Emerging Materials Research*, 3, 46, 2014.
- 16- Fan R., Zhang Y., Huang C., Zhang Y., Fan Y. and Sun K., Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions, *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 710-718, 2001.
- 17- Hagen R., Salmén L. and Stenberg B., Effects of the Type of Crosslink on Viscoelastic Properties of Natural Rubber, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 34, 1997-2006, 1996.
- 18- Alves N., Ribelles G., Tejedor G. and Mano J., Viscoelastic Behavior of Poly (Methyl Methacrylate) Networks with Different Cross-linking Degrees, *Macromolecules*, 37, 3735-3744, 2004.
- 19- Syed I. H., Stratmann P., Hempel G. n., Klüppel M. and Saalwächter K., Entanglements, Defects, and Inhomogeneities in Nitrile Butadiene Rubbers: Macroscopic Versus Microscopic Properties, *Macromolecules*, 49, 9004-9016, 2016.
- 20- Schlögl S., Trutschel M.L., Chassé W., Riess G. and Saalwächter K., Entanglement Effects in Elastomers: Macroscopic vs Microscopic Properties, *Macromolecules*, 47, 2759-2773, 2014.
- 21- Payne R., Hysteresis in Rubber Vulcanizates, *J. Polym. Sci.*, 48, 169-196, 1974.
- 22- Payne A. R. and Whittaker R. E., Low Strain Dynamic Properties of Filled Rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, 44, 440-478, 1971.
- 23- Payne A. R. and Whittaker R. E., Reinforcement of Rubber with Carbon black, *Composites*, 1, 203-214, 1970/06/01, 1970.
- 24- Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radusch H.-J., Thurn-Albrecht T., Saalwächter K., Beiner M, Cross-Link Density of Styrene-butadiene Model Composites Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution, *Macromolecules*, 45, 6504-6515, 2012.
- 25- Ma J.H., Zhang L.Q. and Wu Y.P., Characterization of Filler-rubber Interaction, Filler Network Structure and

- Their Effects on Viscoelasticity for Styrene-butadiene Rubber Filled with Different Fillers, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 52, 1128-1141, 2013.
- 26- Moaddab A., Kalaei M., Mazinani S., Aghajani A. and Rajab M. M., Cure Kinetics and Final Performance of Styrene Butadiene Styrene Block Copolymer/silica Nanocomposites, *Rubber Chemistry and Technology*, 88, 53-64, 2015.
- 27- Pazhooh H. N., Bagheri R. Adloo A., Fabrication of Semi-conductive Natural Rubber Nanocomposites with Low Copper Nanoparticle Contents, *Polymer*, 108, 135-145, 2017.
- 28- Saleesung T., Saeoui P. and Sirisinha C., Assessment of Crosslink Network and Network Defects of Unfilled and Filled Ethylene-propylene-diene Terpolymer Using Solid State Nuclear Magnetic Relaxation Spectroscopy, *Journal of Applied Polymer Science*, 134, 2017.
- 29- Maciejewska M. and Zaborski M., Effect of Ionic Liquids on the Dispersion of Zinc Oxide and Silica Nanoparticles, *Vulcanisation Behaviour and Properties of NBR Composites*, *Express Polymer Letters*, 8, 2014.
- 30- Shoushtari Zadeh Naseri A. and Jalali Arani A., Study on the Morphology, Static and Dynamic Mechanical Properties of (Styrene Butadiene Rubber/ethylene Propylene Diene Monomer/organoclay) Nanocomposites-Vulcanized by the Gamma Radiation, *Journal of Applied Polymer Science*, 133, 2016.
- 31- Wang Q., Zeng J., Zhou X. and Yan J., Irradiation Vulcanized Styrene-butadiene Rubber/nanoscale Silica Composites, *Journal of Polymer Research*, 23, 11, 2015.
- 32- Ismail H. and Ahmad H., The Properties of Acrylonitrile-butadiene Rubber (NBR) Composite with Halloysite Nanotubes (HNTs) and Silica or Carbon Black, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52, 1175-1182, 2013.
- 33- Rattanasom N., Saowapark T. and Deprasertkul C., Reinforcement of Natural Rubber with Silica/carbon Black Hybrid Filler, *Polymer Testing*, 26, 369-377, 2007.
- 34- Suzuki N. and Ito M., Chain Scissions of Rubber Molecules by a Tensile Force in Filled Rubber Systems, *e-Journal of Soft Materials*, 1, 1-7, 2005.
- 35- Davoodi A. A., Khalkhali T. a. and Salehi M. M., S. Sarioletagh Fard, Burst Diaphragms Based on Carbon Black/silica Hybrid Filler Reinforced Nitrile Rubber Compounds, *Journal of Soft Matter*, 2014.
- 36- Ramesan M., The Effects of Filler Content on Cure and Mechanical Properties of Dichlorocarbene Modified Styrene Butadiene Rubber/carbon Black Composites, *Journal of Polymer Research*, 11, 333-340, 2005.
- 37- Westlinning H. and Butenuth G., Swelling and Network (Crosslink) Density of Carbon Black-filled Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 35, 274-283, 1962.
- 38- Bhattacharya M. and Bhowmick A. K., Polymer-filler Interaction in Nanocomposites: New Interface Area Function to Investigate Swelling Behavior and Young's Modulus, *Polymer*, 49, 4808-4818, 2008.
- 39- Kraus G., Swelling of Filler-reinforced Vulcanizates, *Journal of Applied Polymer Science*, 7, 861-871, 1963.
- 40- Marzocca A. J., Evaluation of the Polymer-solvent Interaction Parameter χ for the System Cured Styrene Butadiene Rubber and Toluene, *European Polymer Journal*, 43, 2682-2689, 2007.
- 41- Pan X.-D., Relationship Between the Dynamic Softening Transition and Wet Sliding Friction of Elastomer Compounds, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 42, 2467-2478, 2004.
- 42- Baeta D., Zattera J., Oliveira M. and Oliveira P., The Use of Styrene-butadiene Rubber Waste as a Potential Filler in Nitrile Rubber: Order of Addition and Size of Waste Particles, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 23-31, 2009.
- 43- Petrović Z. and Zhang W., Glassy and Elastomeric Polyurethanes Filled with Nano-silica Particles, *Materials Science Forum*, 352, 171-176, 2000.
- 44- Ponnamma D., Sadasivuni K. K., Grohens Y., Guo Q. and Thomas S., Carbon Nanotube Based Elastomer Composites—an Approach Towards Multifunctional Materials, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 8446-8485, 2014.
- 45- Wang Z., Liu J., Wu S., Wang W. and Zhang L., Novel Percolation Phenomena and Mechanism of Strengthening Elastomers by Nanofillers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12, 3014-3030, 2010.
- 46- Hosseini S. M. and Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, 55, 6426-6434, 2014.
- 47- Nielsen L. E., Cross-linking—effect on Physical Properties of Polymers, 3, 69-103, 1969.
- 48- Bindu P. and Thomas S., Viscoelastic Behavior and Reinforcement Mechanism in Rubber Nanocomposites in the Vicinity of Spherical Nanoparticles, *The Journal of*

Physical Chemistry B, 117, 12632-12648, 2013.

49- Akhlaghi S., Pourrahimi A. M., Hedenqvist M., Sjöstedt C., Bellander M., Gedde U., Degradation of Carbon-black-filled Acrylonitrile Butadiene Rubber in Alternative Fuels: Transesterified and Hydrotreated Vegetable Oils, Polymer Degradation and Stability, 123, 69-79,

2016.

50- Kim J. T., Oh T. S. and Lee D. h., Preparation and Characteristics of Nitrile Rubber (NBR) Nanocomposites Based on Organophilic Layered Clay, Polymer International, 52, 1058-1063, 2003.

Archive of SID