JARC

علمی پژوهشی

مطالعه تأثیر گرافن بر ویژگیهای ولکانش، ریخت، شارشی و مکانیکی لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط NR/CIIR

مرضیه شریفی تشنیزی⁽، اعظم جلالی اَرانی^{۲و*}، ماریانلا هرناندز سانتانا^۳

۱. دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. ۲. دانشیار دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران. ۳. پژوهشگر موسسه علوم و تکنولوژی پلیمر (ICTP-CSIC)، مادرید، اسپانیا.

دریافت: آبان ۱۴۰۳ بازنگری: آذر ۱۴۰۳ پذیرش: آذر ۱۴۰۳ https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1188342

چکیدہ

نانوچندسازههای لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط لاستیک طبیعی/ لاستیک کلروبیوتیل (NR/CIIR) با ترکیب درصد ۵۰/۵۰ بدون گرافن و با ۸۲ کرافن بهروش اختلاط مذاب تهیه شدند. حضور گرافن در آمیزهها، بهدلیل افزایش چگالی پیوندهای عرضی، موجب افزایش مقدار تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور در آزمون شارش سنجی پخت شد. نتیجههای بهدست آمده از آزمون تورم این نتیجه را تایید کرد. ساختار نانوچندسازه و مقدار پراکنش گرافن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از آزمون تورم این نتیجه را تایید کرد. ساختار نانوچندسازه و مقدار پراکنش گرافن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی از آزمون تورم این نتیجه را تایید کرد. ساختار نانوچندسازه و مقدار پراکنش گرافن با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (RESEM) بررسی شد. تصویرها توزیع یکنواخت و پراکندگی مناسب نانولایههای گرافن در بستر آمیزههای لاستیکی را نشان داد. در ارزیابی رفتار شارشی مذاب نشان داده شد که افزودن گرافن به هر سه آمیزه موجب افزایش مدول ذخیره و گران روی مختلط در بستر آمیزههای کرافن و زنجیر بسپار است. ارزیابی رفتار شارشی مذاب نشان داده شد که افزودن گرافن به هر سه آمیزه و برهم کنشهای مناسب گرافن و زنجیر بسپار است. مطالعه ویژگیهای مکانیکی نمونهها با آزمون کششی نشان دهنده تاثیر تقویت کنندگی گرافن بر ویژگیهای مناسب گرافن و زنجیر بسپار است. مطالعه ویژگیهای مکانیکی نمونهها با آزمون کششی نشان دهنده تاثیر تقویت کنندگی گرافن بر ویژگیهای مکانیکی نانوچندسازهها بود به گرفنهای که افزودن کار و مخلوط در ۲۱۹ میزه و برهم کنشهای مناسب گرافن و زنجیر بسپار است. مطالعه ویژگیهای مکانیکی نمونهها با آزمون کششی نشان دهنده تاثیر تقویت کنندگی گرافن بر ویژگیهای مکانیکی نانوچندسازهها بود به ۲۰ و ۲۶ و ۲۶ درصد شده کانو می در ۲۹ را ۲۰ و در ۲۶ میزه و با در ۲۹ می در به می در اون به موجب افزایش مدول یانگی به در ۲۰ و در ۲۶ و ۲۶ درصد ۲۰ می در ۲۵ رافن و زنجیر بسپار است. مطالعه ویژگیهای مکانیکی نانوچندهای در ۲۹ را ۲۵ می موجب افزایش مدول یانگ بهترتیب به مقدار ۴۲ و ۲۶ درصد شد.

واژههای کلیدی: لاستیک، نانوچندسازه، گرافن، ویژگیهای شارشی، ویژگیهای مکانیکی

* عهدهدار مكاتبات: ajalali@aut.ac.ir

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳ از صفحه ۱ الی ۱۳

کردند [۸]. تاثیر افزودن گرافن به مخلوط لاستیک برموبوتيل/لاستيك طبيعي اپوكسيدشده با روش اختلاط مذاب توسط راجو و همکارانش بررسی شد. نتیجه مطالعه آنها بیان کننده پراکنش مناسب گرافن در بستر لاستیکی و همچنین، تقویت ویژگیهای مکانیکی و گرمایی این مخلوط بود. لاستیک طبيعى (NR) بەدلىل فراوانى، طبيعىبودن منبع توليد ھمچنين، برخورداری از ویژگی شیمیایی و مکانیکی عالی کاربردهای وسیعی در صنعت، بهویژه تایرسازی دارد [۹]. لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) بهعنوان یک الاستومر ویژه در صنایع لاستیک استفاده می شود. این لاستیک از ویژگی مطلوب عبورناپذيري برخوردار است، ضمن آنكه قابليت ولكانش آن نسبت به لاستیک بیوتیل (IIR) بیشتر است. ازاینرو، می تواند به صورت مخلوط با ساير الاستومرها استفاده شود [١٠]. مخلوط NR/CIIR در تهیه لایه داخلی تایر در تایرهای بدون تویی بسیار اهمیت دارد و با کاهشدادن هزینه در صنعت تایرسازی، از نظر اقتصادی نیز قابل توجه است. در صنایع بسیار، دستیابی به ویژگیهای مهندسی مطلوب و طراحیشده، مستلزم استفاده از مواد تقویت کننده با به کارگیری روش مناسب آمیختهسازی است. در این راستا، نانوچندسازههای بسپار با بسترهای لاستیکی که گرافن در آنها نقش تقویت کنندگی دارد، بسیار قابل توجه هستند. در پژوهش حاضر، تاثیر گرافن بر رفتار پخت، چگالی پیوندهای عرضی، ریخت، ویژگیهای شارشی و مکانیکی نانوچندسازهها بر پایه CIIR ،NR و مخلوط NR/CIIR بررسی شد.

بخش تجربى

مواد مصرفی

از نوع SMR-CV60 با گران روی NR از نوع SMR-CV60 با گران روی NL درجه سلسیوس، پیش گرمایش ۱ دقیقه و چرخش چرخانه^۱ ۴ دقیقه) از شرکت CIIR ،Malaysian Rubber با نام تجاری X-butyle CB 1240 و با گران روی ۳۸ ML

مقدمه

درسال های اخیر، استفاده از نانوذرهها به عنوان عامل تقویت-کننده در بستر بسپار بهمنظور بهبود ویژگی چندسازههای بسپار موجب توسعه چشمگیر کاربرد نانوفناوری در حوزه بسپار شده است. نانوذرهها با داشتن دست کم یک بعد با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر و نسبت منظر بسیار بالا می توانند جایگزین مناسبی برای پرکنندههای متداول که در مقدارهای زیاد استفاده می شوند، باشند. از گرافن و مشتقاتش به منظور بهبود ویژگیهای فیزیکی و مکانیکی چندسازههای بسپار، استفاده می شود. این مواد زمانی که پراکندگی مناسبی در بستر بسپار داشته باشند، افزون بر بهبوددادن ویژگیهای مکانیکی، رسانندگی گرمایی و الکتریکی، سرعت عبور گازها را نیز کند مى كنند. بهدليل نسبت منظر بالا و چگالى الكترونى زياد حلقه-های کربنی، گرافن میتواند اتمها و مولکولهای گازی را دفع کند و در نتیجه حلالیت بسیار کم برای مولکولهای گازی ایجاد کند. درضمن، گرافن از نفوذ سلول های زیستی، آب و پروتون نیز جلوگیری می کند [۱و ۲]. ساختار ورقهورقه گرافن و پراکندگی مناسب آنها در بستر بسپار، بیشترین ویژگی سدگری را در نانوچندسازههای آن بهوجود می آورد. گرافیت اکسید و گرافن اکسید نیز مشتقهای گرافنی هستند که در کاربردهای عبورناپذیری گاز، در بستر بسپار استفاده می شوند [۳ و ۴]. به-طور کلی، نانوچندسازههای لاستیک/گرافن با روشهای اختلاط مذاب، محلولی (لاتکس) و بسپارش درجا تهیه می شوند. در میان این روشها، اختلاط مذاب از اقتصادی ترین روشهای تهیه نانوچندسازههای لاستیک/گرافن در صنعت هستند [۵ و ۶]. کومار و همکارانش نانوچندسازه لاستیک برموبوتیل/گرافن را بهروش اختلاط مذاب تهيه كردند. پژوهش أنها بهبود ویژگی مکانیکی و سدگری این بسپار را نشان داد [۷]. ژانگ و همکارانش گرافن اکسید و لاستیک سیلیکون را بهروش اختلاط مذاب تركيب كردند و پراكنش مناسب گرافن اكسيد و ویژگیهای مکانیکی تقویتشده در نانوچندسازه را گزارش

^{1.} Rotor

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳

(دمای ۱۲۵ درجه سلسیوس، پیش گرمایش ۱ دقیقه و چرخش چرخانه ۸ دقیقه) از شرکت Arlanxeo سوییس و گرافن با نام تجاری AV-Plat_7 از کمپانی Avanzare اسپانیا، استفاده شدند. مواد افزودنی دیگر شامل روی اکسید، استئاریک اسید، گوگرد، N-سیکلوهگزیل-۲-بنزوتیازول سولفنامید، ۲،۲-دیبنزوتیازول دیسولفید و N-ایزوپروپیل-'N-فنیل-q-فنیلین دیآمین (IPPD) از شرکت سیگما آلدریچ تهیه شدند.

تهيه نمونهها

آمیزههای مبتنی بر CIIR ،NR و مخلوط آنها، بدون گرافن و با مقدار ۰٫/۷phr گرافن تهیه شدند. اختلاط بر روی

آسیای دو غلتکی آزمایشگاهی در دمای محیط انجام گرفت. سپس اجزای افزودنی شامل فعال کننده (روی اکسید، استئاریک اسید) و پایدارکننده (IPPD)، عامل پخت (گوگرد) و شتابدهنده (N–سیکلوهگزیل–۲–بنزوتیازول سولفنامید و ۲،۲– افزودنی برای همه آمیزهها یکسان درنظرگرفته شد. اجزای نمونههای تهیهشده در جدول ۱ آورده شده است. فرایند پخت نمونههای تهیهشده، با دستگاه پرس در دمای ۱۶۰ درجه سلسیوس برپایه زمان بهینه پخت (tog) انجام شد.

هيەشدە	دول ۱ اجزای تشکیلدهنده نمونههای	جد

اجزای تشکیلدهنده (phr)						نمونه		
IPPD	شتابدهندهها	گوگرد	استئاریک اسید	روی اکسید	GNP	CIIR	NR	
۰٫۵	۹,۶	١	١	٣	•	٠	۱۰۰	NR/0G
۰٫۵	۶,۱	١	١	٣	• _/ Y	٠	۱۰۰	NR/0.7G
۰٫۵	۶,۱	١	١	٣	•	۱۰۰	•	CIIR/0G
۰٫۵	۶,۱	١	١	٣	• _/ Y	۱۰۰	•	CIIR/0.7G
۰,۵	٩,٦	١	١	٣	•	•	۱۰۰	50NR/0G
۰٫۵	۶,۱	١	١	٣	• _/ Y	۵۰	۵۰	50NR/0.7G

ترموديناميكي

آزمونها و دستگاهها

شارشسنجی پخت

آزمون شارش سنجی پخت برای تعیین زمان بهینه پخت با دستگاه شارش سنج مدل (Monsanto MDR 2000) ساخت شرکت Alpha technology انجام شد. زمان برشتگی (ts2)، زمان بهینه پخت (tog) ، تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور شارش شناسی تعیین شد. شاخص سرعت پخت (CIR¹³) نیز با معادله ۱ محاسبه شد.

 $CIR=100/(t_{90}-t_{S2})$ (1)

¹. N-Isopropyl-N'-phenyl-1,4-phenylenediamine (IPPD)

اندازهگیری نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عاملهای

به کارگیری آزمون تورم، از هر یک از نمونههای پختشده

مربعی به ابعاد ۱۰×۱۰ میلیمتر با ضخامت ۱ میلیمتر تهیه و

وزن شد. سپس، نمونهها بهمدت ۷۲ ساعت در تولوئن قرار

گرفتند. پسازآن، نمونهها از حلال خارج و بهمدت ۲۴ ساعت در

برای اندازه گیری نسبت تورم و چگالی پیوندهای عرضی با

². Parts per hundred rubber (phr)

³. Cure rate index (CRI)

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳

آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شدند. با داشتن وزن نمونهها پیش و پس از تورم در حلال، نسبت تورم محاسبه شد (معادله ۲). چگالی پیوندهای عرضی (۷) نیز با معادله فلوری-رینر⁽ (معادله ۳)، محاسبه شد.

نسبت تورم
$$(M_2 - M_1)/M_1$$
 (۲)

در معادله ۲، M₁ وزن نمونه پیش از تورم در حلال و M₂ وزن نمونه پس از تورم در حلال است.

$$v = \frac{Ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2}{2V_s \times (0.5V_r - V_r^{1/3})}$$
(°)

 V_s معادله ۳، V_r کسر حجمی لاستیک در نمونه متورمشده، V_s حجم مولی تولوئن (۱۰۶/۳ ml/mol)، χ عامل برهم کنش بسپار – حلال (۰/۵۶۸).

عامل های ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG) و تغییرهای آنتروپی (ΔS) با اطلاعات بهدست آمده و نظریه کشسانی لاستیک برپایه معادلههای ۴ و ۵ محاسبه شدند [۱۱].

$$\Delta G = RT[Ln(1-\nu) + \nu + \nu^2 \chi]$$
 (*)

$$\Delta G = -T\Delta S \tag{(a)}$$

که در آنها، R و T بهترتیب ثابت جهانی گاز و دمای مطلق هستند.

میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی

برای بررسی سطح شکست نمونهها، ریختشناسی و میزان پراکنش گرافن در بستر لاستیکی NR، CIIR و مخلوط NR/CIIR، میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی مدل SU8000ساخت شرکت Hitachi ژاپن بهکارگرفته شد. هر نمونه در نیتروژن مایع قرار گرفت و سپس شکسته شد، ضمن

آنکه سطح شکست نمونهها پیش از بررسی با FESEM با طلا روکشدهی شد.

آزمون شارشسنجی

رفتار رئولوژیکی مذاب نمونههای پختنشده به کمک دستگاه شارشسنج مدل MDR3000 PROF ساخت شرکت MonTech امریکا مطالعه شد. با انجام آزمون پویش بسامد در گستره ۰٬۰۱ تا Hz و کرنش^۲ ۱ درصد در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس، گرانروی مختلط (۳)، مدول ذخیره مذاب ('G) و مدول اتلاف ("G) اندازهگیری شدند.

ویژگیهای مکانیکی

ازمون کشش برپایه استاندارد UNE-ISO 37:2013 با دستگاه استحکامسنج مدل Instron-3366 در دمای محیط و با سرعت کشش ۵۰۰ mm/min انجام شد.

نتيجهها و بحث

شارشسنجی پخت

رفتار و نتیجههای بهدست آمده از پخت نمونههای تهیه شده بدون گرافن و با گرافن با دستگاه شارش سنج پخت در جدول ۲ و شکل ۱ مشاهده می شود. حضور گرافن در بستر هر دو لاستیک NR و CIIR و مخلوط آنها زمان برشتگی (ts2)، و زمان بهینه پخت (ts0) را کاهش و شاخص سرعت پخت برموبیوتیل گزارش شده است [۱۲]. تاثیر شتاب دهندگی گرافن، به واکنش میان فعال کننده و شتاب دهنده و باز کردن حلقه به واکنش میان فعال کننده و شتاب دهنده و باز کردن حلقه بر انتقال گرما در بستر لاستیکی در هنگام فرایند پخت [۱۴]. نسبت داده می شود. لازم به ذکر است که شاخص سرعت پخت بست که شاخص سرعت پخت به دادیل بیشتر است که شاخص سرعت پخت به دلیل بیشتر اودن تعداد پیوندهای دوگانه در لاستیک طبیعی

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤+۳

². Strain

¹. Flory-Rehner

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

مطالعه تأثير گرافن بر ويژگيهاي ولكانش، ريخت، شارشي ...

جدول ۲ ویژگیهای پخت نمونههای تهیهشده					
CRI (min ⁻¹)	t‱ (min)	ts2 (min)	M _H - M _L (dNm)	M _H (dNm)	نمونه
۴۳/۹۰	۶/۰۱	۴/۰۲	۲/۵۸	۲/۶۸	NR/0G
44,4.	۵/۹۰	۳,۶۵	۲٫۹۳	٣/•٢	NR/0.7G
۱۰٫۴۰	۱۱/۹۰	۲/۲۸	1,88	۲/۵۳	CIIR/0G
۱۰ _/ ۲۰	۱۱٫۲۵	١/٩٠	١/٩١	۲٫۸۱	CIIR/0.7G
١١/٩٢	۱۴٫۷۰	۶/۳۳	۲٫۸۲	٣/٠١	50NR/0G
17/99	۱۲/۲۵	۴٫۵۵	۲/۸۸	٣/٠٨	50NR/0.7G

است [۱۵]. همچنین، حضور گرافن موجب افزایش مقدار بیشینه گشتاور (M_H) و تفاوت مقدار بیشینه و کمینه گشتاور (H_H) در هر سه آمیزه میشود که هر کدام بهترتیب مربوط به مدول نمونه پخت شده و درجه پیوندهای عرضی هستند [۶۶و ۱۷]. در واقع، برهمکنشهای سطحی گرافن با زنجیرهای بسپار موجب کاهش تحرک و آزادی زنجیرها و بهدنبال آن افزایش مدول میشود. از سوی دیگر، تاثیر گرافن بر سرعت پخت، موجب افزایش مقدار پیوندهای عرضی و در نتیجه افزایش موجب افزایش مقدار پیوندهای عرضی و در نتیجه افزایش



شکل ۱ نمودار تغییرهای گشتاور بر حسب زمان آمیزههای مبتنی بر NR، NIR و مخلوط آنها، بدون گرافن و با گرافن

نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عاملهای ترمودینامیکی

نتیجههای بهدست آمده از اندازهگیری نسبت تورم و چگالی پیوندهای عرضی آمیزههای تهیهشده بدون گرافن و با گرافن در جدول ۳ آورده شده است. حضور گرافن در آمیزههای لاستیکی بهدلیل ساختار نفوذناپذیر گرافن و ایجاد مسیر طولانی و پرپیچوخم برای ملکولهای حلال برای عبور از فیلم نانوچندسازه، نسبت تورم را کاهش میدهد. جلوگیری فضایی گروههای متیل بر ساختار CIIR مانع از نفوذ مولکولهای حلال میشود [۱۸] و بههمین علت نسبت تورم این لاستیک

در مقایسه با NR بسیار کم است. برپایه نتیجههای بهدست آمده از شارش سنجی پخت، پیوندهای عرضی نانوچندسازه در حضور گرافن در بستر هر دو لاستیک و مخلوط آنها افزایش می یابد [۹]. مقدار بیشتر چگالی پیوندهای عرضی آمیزههای حاوی NR بدون گرافن و همراه با گرافن نسبت به آمیزههای مشابه از NIR بهدلیل تعداد بیشتر پیوندهای دوگانه در ساختار NR است.

دو عامل ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (۵G) و آنتروپی (۵G) در ارتباط با رفتار کشسانی نمونهها هستند و بیانکننده مقدار تقویت شدگی بستر نانوچندسازه در حضور گرافن ها هستند.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

به این گونه که انرژی آزاد گیبس منفی نشاندهنده سازگاری میان گرافن و بستر آمیزه است. حضور گرافن، بهدلیل برهم-کنش زنجیر بسپار-گرافن و همچنین، افزایش پیوندهای عرضی موجب کاهش حرکت زنجیرهای بسپار و در نتیجه افزایش رفتار

کسشانی نانوچندسازهها می شود. ضمن آنکه برهم کنش میان زنجیرههای بسپار و صفحههای گرافن آنتروپی آن ها را کاهش می دهد [۱۹ و ۲۰].

برای نمونههای تهیهشده					
ΔS (J. (mol. K) ⁻¹)	ΔG (J.mol ⁻¹)	v × 10 ⁵ (mol cm ⁻³)	نسبت تورم	نمونه	
•/•747	-V/7F ± •/1•	$r_{1} \cdot r \neq \cdot^{1} \cdot r_{1}$	$\mathcal{F}_{/}$ \ $\mathcal{F} \pm \cdot_{/} \cdot \mathbf{Y}$	NR/0G	
۰ _/ ۰۲۹۱	$-\lambda_{/}$ FY $\pm \cdot_{/}$ · F	٣/۶٩ ± •/•٩	$\delta_{0}\delta_{t} \pm \cdot^{-1} \cdot \Lambda$	NR/0.7G	
۰٬۰۰۱۵	-•,42 ± •,•4	۰,۱۸ ± ۰,۰۳	۴/۳۱ ± ۰/۰۴	CIIR/0G	
•,••۶۲	$-1/1 \pm \cdot/10$	•,V\ ± •,•V	۳,٧١ ± ٠,٠٧	CIIR/0.7G	
۰٬۰۰۸۲	-7/48 ± •/•1	۱/۰۷ ± ۰/۰۲	8,77 ± •,•4	50NR/0G	
•/•))٣	-7/74 ± •/•7	۱/۴۳ ± ۰/۱۰	۵/۷۸ ± ۰/۰۳	50NR/0.7G	

جدول ۳ نسبت تورم، چگالی پیوندهای عرضی و عاملهای ترمودینامیکی محاسبه شده

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی رویشی گسیل میدانی (FESEM)

تصویرهای FESEM از سطح شکست نمونههای تهیهشده از NR و CIIR با گرافن و مخلوط آنها بدون گرافن و با گرافن در شکل ۲ نشانداده شده است. این تصویرها توزیع و پراکنش بسیار خوب و بدون کلوخه گرافن در هر سه نمونه را نشان میدهند.

مقایسه شکل ۲-الف با شکل ۲-ب بیانگر ناصافی سطح شکست نمونه مبتنی بر NR است که میتوان آن را به برهم-کنش ترمودینامیکی بهتر بین گرافن و NR در مقایسه با بر هم کنش آن با CIIR نسبت داد [۴]. اگرچه گرانروی بالاتر CIIR نسبت به NR بر پراکنش گرافن تاثیر گذارده و پراکنش مناسبی را در CIIR موجب میشود. شکلهای ۲-ج و د نشان میدهد که ریخت مخلوط NR/CIIR و نانوچندسازه آن هر دو بهصورت دو فاز در هم پیوسته است و نانولایههای گرافن در هر دو فاز و ناحیه بین دو فاز قرار گرفتهاند که با توجه به تمایل

ترمودینامیکی گرافن به NR، تعداد نانولایههای پراکندهشده گرافن در این فاز، نسبت به CIIR بیشتر است [۴].

ویژگیهای شارشی

شکلهای ۳–الف و ب منحنی تغییرهای مدول ذخیره و گرانروی مختلط بر حسب بسامد برای نمونههای CIIR, NR و مخلوط NR/CIIR بدون گرافن و با گرافن را نشان میدهند. با توجه به شکل، حضور ۲/۷ از گرافن در بستر هر کدام از دو لاستیک و مخلوط آنها، مدول ذخیره و گرانروی مختلط را افزایش میدهد که بهدلیل پراکنش مناسب نانولایههای گرافن و سطح بسیار زیاد نانولایهها در بستر آمیزه و همچنین، برهمکنش میان زنجیر بسپار – گرافن است [۲۱]. همان گونه که در شکل دیده می شود مدول کشسانی و گرانروی RIIR به طور چشمگیری بیش از مقدار آنها در لاستیک NR است.

افزایش مدول ذخیره و گران روی مختلظ CIIR در حضور ۷٫۲ phr از گرافن (نمونه CIIR/0.7G)، نسبت به نمونه CIIR/0G در مقایسه با تغییرهای مشابه در نمونههای مبتنی بر NR کمتر است و مدول ذخیره و گران روی مختلط نمونه

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)

NR/0.7G نسبت به نمونه بدون گرافن (NR/0G) در بسامد کم، افزایش چشمگیری را نشان میدهد. همخوانی قطبیت و تمایل ترمودینامیکی گرافن و NR موجب برقراری برهمکنشهای π – π میان زنجیر بسپار-گرافن و پراکنش

نانولایهها در بستر لاستیک می شود [۴ و ۲۲]. ضمن آنکه گران روی کمتر NR در مقایسه با CIIR ورود بهتر آن را در بین لایههای گرافن تسهیل می کند.



شكل ٢ تصويرهاى FESEM نمونههاىNR/0.7G (الف)، CIIR/0.7G (ب)، 50NR/0.7G (ج) و 50NR/0.7G (د)

جلالی آرانی و همکاران



حل ۲ منحنی تعییرهای مدول دخیره (الف) و کرانروی مختلط (ب) بر حسب بسامد امیزههای حاوی CIIR ،NR و مخلوط آنها، بدون گرافن و با گرافن

شکلهای ۴-الف و ب تغییرهای مدول ذخیره و مدول اتلاف مخلوط NR/CIIR بدون گرافن و با گرافن را نشان میدهد. نقطه تلاقی دو منحنی مدول ذخیره و مدول اتلاف برای مخلوط NR/CIIR حاوی گرافن نسبت به مخلوط بدون

گرافن اندکی به بسامد کمتر انتقال مییابد که بیانگر افزایش کشسانی نانوچندسازه بوده و میتواند به تاثیر گرافن بر سازگاری بین دو فاز نیز نسبت داده شود.

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۴ نمودار تغییرهای مدول های ذخیره و اتلاف نمونههای مخلوط NR/CIIR بدون گرافن (الف) و با گرافن (ب)

ویژگیهای مکانیکی

در شکل ۵-الف و ج نمودارهای تنش^۱-کرنش و رفتار تنش-کرنش در ناحیه خطی برای نمونههای تهیهشده بدون گرافن و با گرافن مقایسه شدهاند. شیب نمودار در ناحیه خطی نشاندهنده مدول کشسانی نمونههای مورد آزمایش است. همانطور که در شکل مشاهده می شود با حضور گرافن در هر دو لاستیک و مخلوط آنها، مدول نانوچندسازه افزایش می یابد که نشاندهنده پراکنش مناسب گرافنها در بستر بسپار و ایجاد

برهم کنش میان زنجیرهای بسپار و سطح گرافنها است. تنش بیشتر برای نمونههای تهیهشده حاوی ۰٫۷ phr گرافن نسبت به نمونههای خالص در این ناحیه، به کاهش حرکت زنجیرها در اثر برهم کنش با صفحههای گرافن و نیز افزایش چگالی پیوندهای عرضی نسبت داده میشود [۷ و ۲۳]. همچنین، درصد ازدیاد طول نانوچندسازههای تهیهشده از هر یک از دو لاستیک و مخلوط آنها نسبت به نمونههای مشابه بدون گرافن، بیشتر است.

¹. Stress

نشریه پژوهشهای کاربردی در شیمی (JARC)



سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳

نتیجههای بهدستآمده از آزمون ویژگیهای مکانیکی در جدول ۴ ارایه شده است. همان گونه که مشاهده میشود حضور گرافن در هر دو لاستیک و مخلوط آنها موجب افزایش مقدار تنش در کرنشهای یکسان (۱۰۰ و ۳۰۰ درصد) و استحکام کششی^۱ میشود. مقدار افزایش در نمونه مبتنی بر NR بیشتر از نمونه حاوی CIIR است و در مخلوط دو بسپار، بین دو نمونه خالص است.

جدول۴ نتیجههای بهدستآمده از آزمون ویژگیهای مکانیکی نمونههای تهیهشده

استحکام کششی (MPa)	نی (M	نمونه	
(111 4)	۳۰۰ درصد	۱۰۰ درصد	
1_{1} $\Lambda \cdot \pm \cdot_{1}$ 1 β	•,vf ± •,•r	・/ ۳۶ ± ・/・۱	NR/0G
$r_{1} + r_{2}$	$\boldsymbol{\cdot}_{/} \boldsymbol{V} \boldsymbol{X} \pm \boldsymbol{\cdot}_{/} \boldsymbol{\cdot} \boldsymbol{Y}$	۰٬۴۲ ± ۰٬۰۱	NR/0.7G
$\nu_{i} \nabla \cdot \pm \cdot_{i} \nabla \cdot$	۰ _/ ۶۳±۰ _/ ۰۳	•,*• ± •,•*	CIIR/0G
$\lambda_{i} \wedge \lambda + \epsilon_{i} \wedge \delta$	\cdot_{i} $\not> \gamma \pm \cdot_{i} \cdot \gamma$	۰٬۴۲ ± ۰٬۰۱	CIIR/0.7G
Δ_{1} (7) $\pm \cdot_{1}$ $\Delta \cdot$	$\cdot_{/} \wedge \cdot \pm \cdot_{/} \cdot \vee$	۰٬۴۸ ± ۰٬۰۰	50NR/0G
۵/۲۶ ± ۰/۲۰	۰,۸۴ ± ۰,۰۴	۰,۴۹ ± ۰,۰۲	50NR/0.7G

نتيجه گيرى

آمیزههای لاستیک طبیعی (NR)، لاستیک کلروبیوتیل (CIIR) و مخلوط آنها (NR/CIIR) با ترکیب درصد ۵۰/۵۰، حاوی ۰/۷ phr گرافن بهروش اختلاط مذاب تهیه شدند. آزمون شارشسنجی پخت نشان داد که حضور گرافن در آمیزهها موجب کاهش زمان برشتگی و زمان بهینه پخت و افزایش

مراجع

impermeability of graphene. Nature. 2020;579(7798):229–32. doi:10.1038/s41586-020-2070-x

[3] Wolf C, Angellier-Coussy H, Gontard N, Doghieri F, Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-

تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور می شود. نتیجههای بهدست آمده از آزمون تورم و آزمون شارشسنجی پخت، افزایش چگالی یبوندهای عرضی بهدلیل حضور گرافن را تایید کرد. ریخت-شناسي نمونهها با ميكروسكوب الكتروني روبشي گسيل ميداني (FESEM) نشاندهنده پراکنش مناسب نانولایههای گرافن در بستر هر یک از دو لاستیک و مخلوط آن ها بود. همچنین، برهمکنش بیشتر گرافن با NR نسبت به CIIR تایید شد. افزایش مدول ذخیره و گران روی مختلط بر حسب بسامد، در ناحیه بسامد کم، بیانگر توزیع یکنواخت نانولایههای گرافن در بستر لاستیکی و همچنین، برهم کنشهای مناسب نانولایههای گرافن و زنجیر بسپار بود. نتیجههای آزمون کششی، بهبود ویژگیهای مکانیکی هر یک از دو لاستیک و مخلوط آنها را در حضور گرافن نشان داد. بهطوری که مدول یانگ با افزودن ۲/۷ phr و مخلوط آن ها به- CIIR ، NR و مخلوط آن ها به-ترتیب ۴۲، ۴۰ و ۱۶ درصد افزایش یافت. می توان بیان کرد که گرافن با پراکنش و برهم کنش مناسب در بستر هر دو لاستیک NR و CIIR و در مخلوط آنها، موجب بهبود ویژگیهای ولکانشی و مکانیکی آنها شد که بهکارگیری آنها را برای استفاده در كاربردهاي صنعتي مانند لايه داخلي تابر ارتقا مي دهد.

سپاسگزاری

از همکاری و مساعدت مسئولین محترم شرکت ایران یاسا و نیز مساعدت آقای مهندس مجتبی خوش منظر و آقای مهندس حسین روشنایی برای انجام آزمونهای شارشسنجی، تشکر وقدردانی می شود.

- Gu W, Zhang W, Li X, Zhu H, Wei J, Li Z, et al. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite. J Mater Chem. 2009;19(21):3367–9. doi:10.1039/b904093p
- [2] Sun PZ, Yang Q, Kuang WJ, Stebunov Y V., Xiong WQ, Yu J, et al. Limits on gas
- سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳

porous particles nanocomposites: A review. J Memb Sci. 2018;556:393–418. doi:10.1016/j. memsci.2018.03.085

- [4] Frasca D, Schulze D, Wachtendorf V, Huth C, Schartel B. Multifunctional multilayer graphene/elastomer nanocomposites. Eur Polym J. 2015;71:99–113. doi: org/10.1016/j .eurpolymj.2015.07.050
- [5] Kim H, Abdala AA, MacOsko CW. Graphene/polymer nanocomposites. Macromolecules. 2010;43(16):6515–30. doi:10 .1021/ma100572e
- [6] Hussain F, Hojjati M, Okamoto M, Gorga RE. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: An overview. J Compos Mater. 2006;40(17):1511–75. doi:10. 1177/0021998306067321
- [7] Kumar S, Chattopadhyay S, Padmanabhan R, Sreejesh A, Nair S, Unnikrishnan G, et al. Tailoring permeation characteristics of bromobutyl rubber with polyepichlorohydrin and graphene nanoplatelets. Mater Res Express. 2015;2(10):105007. doi: org/10.1088/2053-1591/2/10/105007
- [8] Zhang Z, Chen P, Nie W, Xu Y, Zhou Y. Enhanced mechanical, thermal and solvent resistance of silicone rubber reinforced by organosilica nanoparticles modified graphene oxide. Polymer (Guildf). 2020;203:122772. doi: org/10.1016/j.polymer.2020.122772
- [9] Wang J, Zhang K, Bu Q, Lavorgna M, Xia H. Graphene-rubber nanocomposites: Preparation, Structure, and Properties. In: Kaneko S, Mele P, Endo T. Tsuchia T, Tanaka K, Yoshimura M, Hul D, editors. Carbon-related materials in recognition of nobel lectures by Prof. Akira Suzuki in ICCE. Cham: Springer International Publishing; 2017. p. 175–209. doi: 10.1007/ 978-3-319-61651-3 9
- [10] Frasca D, Schulze D, Böhning M, Krafft B, Schartel B. Multilayer graphene chlorine isobutyl isoprene rubber nanocomposites: of the Influence multilayer graphene concentration on physical and flame-retardant properties. Rubber Chem Technol. 2016;89(2):316-34. doi:10.5254/rct.15.84838

- [11] Sperling LH. Introduction to Physical Polymer Science. US: Wiley-Interscience; 2005. doi:10.1002/0471757128
- [12] Malas A, Das CK. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermomechanical and barrier properties of butyl rubber. J Alloys Compd. 2017;699:38–46. doi:10.1016/j.jallcom.2016.12.232
- [13] Wu J, Xing W, Huang G, Li H, Tang M, Wu S, et al. Vulcanization kinetics of graphene/natural rubber nanocomposites. Polymer (Guildf). 2013;54(13):3314–23. doi:10.1016/j.polymer.2013.04.044
- [14] Malas A, Das CK, Das A, Heinrich G. Development of expanded graphite filled natural rubber vulcanizates in presence and absence of carbon black: Mechanical, thermal and morphological properties. Mater Des 2012;39:410–7.

doi:10.1016/j.matdes.2012.03.007

- [15] Yang Z, Peng H, Wang W, Liu T. Crystallization behavior of poly(εcaprolactone)/layered double hydroxide nanocomposites. J Appl Polym Sci. 2010;116(5):2658–67. doi:10.1002/app.30451
- [16] Ismail H, Chia HH. The effects of multifunctional additive and vulcanization systems on silica filled epoxidized natural rubber compounds. Eur Polym J. 1998;34(12):1857–63. doi:10.1016/S0014-3057(98)00029-9
- [17] Teh PL, Ishak ZAM, Hashim AS, Karger-Kocsis J, Ishiaku US. Effects of epoxidized natural rubber as a compatibilizer in melt compounded natural rubber-organoclay nanocomposites. Eur Polym J. 2004;40(11):2513–21.

doi:10.1016/j.eurpolymj.2004.06.025

- [18] Zachariah AK, Chandra AK, Mohammed PK, Parameswaranpillai J, Thomas S. Experiments and modeling of non-linear viscoelastic responses in natural rubber and chlorobutyl rubber nanocomposites. Appl Clay Sci. 2016;123:1–10. doi: org/10.1016/j.clay. 2016.01.004
- [19] Pojanavaraphan T, Schiraldi DA, Magaraphan R. Mechanical, rheological, and swelling

سال هجدهم، شماره ۳، پاییز ۱٤۰۳

مطالعه تأثير گرافن بر ويژگيهاي ولكانش، ريخت، شارشي ...

behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying. Appl Clay Sci. 2010;50(2):271–9.doi: org/10.1016/j.clay. 2010.08.020

- [20] Sadeghi Ghari H, Jalali-Arani A. Nanocomposites based on natural rubber, organoclay and nano-calcium carbonate: Study on the structure, cure behavior, static and dynamic-mechanical properties. Appl Clay Sci. 2016;119:348–57. doi: org/10.1016/j.clay. 2015.11.001
- [21] Böhning M, Frasca D, Schulze D, Schartel B. Multilayer graphene/elastomer nanocomposites.
 In: Yaragalla S, Kumar MR, Thomas S, Kalarikkal N, Hanna J, editors. MariaCarbonbased nanofiller and their rubber nanocomposites. Elsevier Inc.; 2019. p. 139– 200. doi: org/10.1016/B978-0-12-817342-

8.00006-8

- [22] Hernández M, Mar Bernal M, Grande AM, Zhong N, Van Der Zwaag S, García SJ. Effect of graphene content on the restoration of mechanical, electrical and thermal functionalities of a self-healing natural rubber. Smart Mater Struct. 2017;26(2). doi:10.1088/1361-665X/aa71f5
- [23] Thuruthil Raju A, Dash B, Dey P, Nair S, Naskar K. Evaluation of air permeability characteristics on the hybridization of carbon black with graphene nanoplatelets in bromobutyl rubber/epoxidized natural rubber composites for inner-liner applications. Polym Adv Technol. 2020;31(10):2390–402. doi:10.1088/1361-665X/aa71f5