

## تهیه و بررسی رفتار پخت، خواص مکانیکی و اتلاف پسماند نانوکامپوزیت‌های هیبرید دوده و نانورس بر پایه لاستیک استایرن بوتادیان

محسن محمدی<sup>۱\*</sup>، محمد کرابی<sup>۲</sup> و محمدرضا متقی<sup>۱</sup>

۱- دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

۲- پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرآیند

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۶/۲۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۱۰/۰۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۱۲/۲۹

### چکیده

در این تحقیق به بررسی اثر مقدار پرکننده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند آمیزه بر پایه لاستیک استایرن بوتادیان (SBR) و تقویت شده با هیبرید نانورس Cloisite 15A و دوده پرداخته شده است. نمونه‌ها به روش اختلاط مذاب بر روی غلتک تهیه و سپس برای پخت در دمای  $160^{\circ}\text{C}$ ، قالبگیری فشاری شدند. نتایج بیانگر این بود که نانوکامپوزیت تقویت شده با ۴ phr نانورس بهترین خواص را ارائه داد. در ادامه، از تقویت کنندگی دوده به همراه نانورس به منظور بهبود خواص SBR بهره برده شد. در نمونه‌های SBR تقویت شده با هیبرید نانورس/دوده، افزایش مقدار دوده منجر به کاهش قابل توجه زمان برشتگی و زمان تکمیل پخت و نیز افزایش قابل توجه سرعت پخت و اختلاف گشتاور شد. بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های SBR تقویت شده با هیبرید نانورس/دوده نیز بیانگر بهبود قابل توجه استحکام کششی، مدول کششی و سختی با افزایش مقدار دوده بود. نمودارهای پسماند نشان داد که با افزایش تقویت کننده‌ها و به ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش-کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری بطور قابل توجهی افزایش یافته است. اتلاف پسماند در چرخه اول برای لاستیک SBR مقدار  $6/8\%$  بود و برای نانوکامپوزیت ۴ phr نانورس و هیبریدهای حاوی ۳۰، ۵۰ و ۷۰ phr به ترتیب به مقادیر  $16/4\%$ ،  $42/1\%$  و  $44/7\%$  رسید. تکنیک SEM دلالت بر پراکنش مناسب ذرات فیلرها داشت و آزمون آسودگی تنش که با دستگاه تحلیلگر فرآیند لاستیک انجام شد نشان داد مدول آسایش اولیه و نهایی و میزان افت آن در نمونه هیبریدی بیشتری از نمونه نانوکامپوزیتی بود.

**واژه‌های کلیدی:** هیبرید، نانورس، دوده، خواص کششی، اتلاف پسماند.

### ۱- مقدمه

پخت و کنترل آن دارد. زمان، دما و سایر شرایط پخت در قالب باید مقدار مناسبی باشد تا شکل‌گیری آمیزه لاستیکی در قالب به نحوی مطلوب انجام و خواص نهایی مورد نظر حاصل شود. از طرف دیگر ولکانش باید با سرعت مناسبی

آمیزه‌های لاستیکی کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف دارند. فراورش موفق لاستیک‌ها وابستگی زیادی به فرآیند

\* **عهده‌دار مکاتبات:** محسن محمدی

نشانی: قم، بلوار سردار خداکرم، دانشگاه صنعتی قم، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی پلیمر

تلفن: ۰۲۵-۳۶۶۴۱۶۰۱، دورنگار: ۰۲۵-۳۶۶۴۱۶۰۱، پست الکترونیکی: mohammadi@qut.ac.ir

انجام شود تا فرآیند از نظر اقتصادی نیز مقرون به صرفه باشد [۱]. مواد لاستیکی عموماً بدون آمیزه کاری و افزودن اجزای مختلف غیرقابل استفاده‌اند زیرا بدون افزودن اجزای آمیزکاری خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب بدست نمی‌آید [۲-۴]. در این میان دوده به عنوان مهمترین پرکننده جایگاه ویژه‌ای در آمیزه کاری مواد لاستیکی دارد. افزودن دوده به لاستیک موجب تقویت لاستیک و بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی و کاهش قیمت می‌شود. همچنین به خاطر خواص ویژه و منحصربفرد داشتن رنگ سیاه از لاستیک در مقابل اثرات مخرب نور و اوزون محافظت می‌کند. به طوری که هنگامی که پرکننده به زمینه پلیمری افزوده می‌شود خواص پلیمر در اثر ساز و کارهای مختلف تغییر خواهد کرد که این تغییرات به عوامل متعددی از جمله گرانشی، اندازه ذرات و چگونگی برهمکنش پلیمر-پرکننده وابسته است [۵]. لاستیک استایرن بوتادی‌ان (SBR) جزو الاستومرهای پرمصرف در صنعت به شمار می‌رود و مانند لاستیک طبیعی و لاستیک پلی‌ایزوپرن می‌توان از آن در اغلب کاربردها به ویژه در تایرسازی استفاده نمود [۶-۸]. SBR پخت شده و تقویت شده با دوده از مقاومت سایشی بیشتری در مقایسه با لاستیک طبیعی برخوردار است. ویژگی‌های جریان‌پذیری آن خوب است به طوری که می‌توان از آن قطعاتی با لبه‌های ظریف و تیز را اکسترودر کرد. در ساخت آج تیر، استفاده از این لاستیک، توازنی از مقاومت سایشی و لغزشی مناسبی ارائه می‌دهد. همچنین از خواص مکانیکی بسیار خوبی برخوردار بوده و در سرعت‌های بالای پخت، مقاومت خوبی در برابر تخریب اکسایشی نشان می‌دهد. این لاستیک مقاومت خوبی در برابر حلال‌های قطبی و اسید و باز از خود نشان می‌دهد [۹].

از زمان کشف نانوذرات، توجه محققان در سراسر جهان در زمینه‌های مختلف علوم از قبیل زیست‌شناسی، داروسازی، تولید غشا و استفاده به عنوان پرکننده در کامپوزیت‌های پلیمری، به آن جلب شده است. پژوهش‌های اصلی در این زمینه، مربوط به افزایش خواص کامپوزیت‌ها برای

کاربردهای مختلف است [۱۰-۱۳]. در میان نانوذرات مختلف، نانورس به علت دارا بودن ساختار دوبعدی، نسبت سطح به حجم بالایی دارد که باعث ایجاد خواص ترمومکانیکی، کششی و رئولوژیکی بسیار خوبی در نانو کامپوزیت حاصل می‌شود [۱۴]. از طرفی چالش‌های متعددی برای این نانوذرات از قبیل دستیابی به پراکنش یکنواخت، توزیع مناسب در زمینه پلیمری و برهمکنش بین سطحی قوی با زمینه وجود دارد. پیشرفت در صنایع هوایی و صنعت خودروسازی نیازمند موادی با عملکرد بالا می‌باشد. نانو کامپوزیت‌های هیبرید تقویت شده با استفاده از دو یا چند نوع پرکننده در این زمینه گزینه ایده‌آلی به شمار می‌آیند و مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵-۲۰]. مطالعاتی نیز در خصوص نانو کامپوزیت هیبرید حاوی دوده و نانوفیلرهای نظیر نانورس در بستر لاستیک استایرن بوتادی‌ان انجام شده است [۲۱-۲۴]. وو (Wu) و همکاران [۲۳] با مطالعه رفتار پخت نانو کامپوزیت هیبرید دوده/نانورس در لاستیک مذکور مشاهده کردند با افزایش مقدار نانورس، شیب منحنی پخت کاهش یافته، اما اختلاف گشتاور اولیه و نهایی بدون تغییر مانده است. آن‌ها بیان کردند کاهش شیب منحنی پخت به کاهش سرعت تشکیل اتصالات عرضی مربوط است که با افزایش مقدار نانورس در نمونه‌ها کاهش یافته است. این نتیجه احتمالاً به دلیل تداخل نانوصفحات در تشکیل اتصالات عرضی بین زنجیره‌های لاستیک مربوط است. ما (Ma) و همکاران [۲۴] ترکیب SBR حاوی ۵۰ phr دوده به عنوان نمونه پایه تهیه کردند و با جایگزینی بخشی از دوده و افزودن نانورس تا مقدار حدود ۵۰٪ محتوای دوده، مشاهده کردند که در نمودارهای تغییرات گشتاور پخت، زمان بهینه پخت ( $t_{90}$ ) از ۹/۲ min به ۱۰/۵ min و کمینه گشتاور پخت از ۱۸/۴ dN.m به ۲۰/۸ dN.m رسیده است. از طرفی اختلاف گشتاور کمینه و بیشینه پخت ( $\Delta M$ ) نمونه‌های با نانورس (۴۰/۸ dN.m) نسبت به نمونه پایه (۴۴/۷ dN.m) کاهش یافته که دلیل آن ویسکوزیته بیشتر نمونه پایه ناشی از حضور دوده می‌باشد. این احتمال نیز مطرح شد که ممکن است نانوذرات

کرد و با کم شدن آن، مقاومت سایشی افت پیدا کرد. بنابراین، چالش اصلی در نانوکامپوزیت‌های هیبریدی مورد بحث، توسعه تاثیرات هم‌افزا بین فیلرهای مختلف است تا بتوان به بهبود قابل توجهی از خواص ماده دست یافت. لذا یکی از مسایل اصلی، رسیدن به ترکیب درصدی مناسب و نزدیک به بهینه از فیلرها است که متاثر از فرمولاسیون آمیزه لاستیکی و نیز تکنیک و شرایط اختلاط جهت ایجاد پخش خوب و ایجاد برهمکنش مناسب فیلرها با پلیمر می‌باشد. از آن جا که لاستیک‌های تقویت شده دارای رفتار ویسکوالاستیک هستند، طی چرخه بارگذاری-باربرداری (Loading-unloading) انرژی تلف می‌کنند. این اتلاف انرژی به عنوان پسماند (یا اتلاف پسماند) معروف است. Guo و همکاران در لاستیک استایرن-بوتادیان پر شده با دوده، تاثیر مقدار پرکننده و پیش-کشش (pre-stretch) را بر پاسخ چرخه ای (cyclic response) وابسته به تاریخچه را توسط نرم‌شدگی تنش (stress-softening) و اتلاف پسماند همراه با گرمایش اتلافی مورد مطالعه قرار دادند [۲۸]. در تحقیق انجام شده توسط Praveen و همکاران، کامپوزیت SBR/نانورس/الیاف کوتاه آرامید، که حاوی ۲۰ phr دوده N330 بود، مطالعه شد [۲۹]. مقادیر نانورس و الیاف کوتاه در سه سطح متنوع ۵، ۱۰ و ۲۰ phr بود. افزودن نانورس به کامپوزیت‌ها منجر به بهبود ازدیاد طول در شکست و خواص اتلاف (damping) فرکانسی می‌گردد. با بارگذاری نانورس، در اتلاف پسماند فشاری، بهبودی مشاهده نشد. اما مدول ذخیره دینامیک، پارامتر برهمکنش ماتریس-الیاف و اتلاف انرژی کامپوزیت‌های پر شده با الیاف با افزودن نانورس تاثیر منفی می‌گیرند. Chattopadhyay و همکاران تاثیر حضور هیبرید دو پرکننده را در بستر لاستیک طبیعی اپوکسید بر نتایج آزمون اتلاف پسماند جهت حصول دید کمی از مولفه اتلافی نیروی اصطکاکی مورد بررسی قرار دادند [۲۷]. وقتی غلظت نانورس تا ۱۵ phr افزایش می‌یافت اتلاف پسماند کامپوزیت‌ها تغییر قابل توجهی نداشت، اما افزایش بیشتر جزء نانورس سبب افزایش اتلاف پسماند می‌گردید.

رس، عوامل پخت را به سطح خود جذب کرده و دانسیته اتصالات عرضی را کاهش دهند. در تحقیق انجام شده توسط He و همکاران، با استفاده از نانوامیزه SBR/رس (با نسبت ۱۰۰ به ۸۰) که حاصل پراکنده شدن رس می‌باشد، نانوکامپوزیت‌های SBR/رس/دوده تهیه شدند. مقادیر هر یک از پرکننده‌های رس و دوده از ۰ تا ۶۰ phr متغیر بود [۲۵]. با افزایش رس خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها غالباً تنزل می‌یابند، اما، نرخ تغییر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد و پیری و تخریب اکسیداسیونی در دمای بالا به حداقل می‌رسد. Gopi و همکارانش [۲۶] یک آمیزه تایر بر پایه SBR خواص مکانیکی کامپوزیت‌های هیبریدی نانورس/دوده تهیه شده با روش اختلاط مذاب را مورد بررسی قرار دادند. بخشی از دوده را با یک نانورس آلی جایگزین کردند و مقدار بهینه‌ای (۶ phr نانورس و ۲۵ phr دوده) برای آن بدست آوردند بطوری که آمیزه حاصل می‌تواند مقاومت غلظتی بهتر و انباشت گرمای (heat build up) کمتری نسبت به آمیزه‌های مرسوم داشته باشد. احمدی-شولی و توکلی [۱۸] خواص مکانیکی کامپوزیت هیبریدی با بستر آلیاژ لاستیک طبیعی اپوکسید (ENR) با لاستیک استایرن بوتادیان را بررسی کرده و مقادیر فیلرها را برای رسیدن به بهترین خواص در این آلیاژ تعیین نموده‌اند. در تحقیق دیگری، برای یک نوع کامپوزیت لاستیک طبیعی اپوکسید حاوی دوده تاثیر جایگزینی تمام یا بخشی از دوده با نانورس بررسی گردید که در آن‌ها مقدار کل پرکننده در ۳۵ phr ثابت بود [۲۷]. نتیجه گیری شد که جایگزینی دوده با نانورس در این کامپوزیت سه جزیی سبب افزایش در زبری بین سطحی می‌شود. در این مورد، سهم اصلی را سطح مشترک دوده-نانورس دارد چون این سطح مشترک زبری بیشتری در مقایسه با سطوح مشترک نانورس-الاستومر و دوده-الاستومر دارد. آن‌ها همچنین گزارش کردند در مقادیر غلظت‌های زیاد، دوده به عنوان یک پرکننده تقویت کننده موثرتر از نانورس می‌باشد. غلظت زیاد دوده مقاومت سایشی ایجاد

هدف این پژوهش، بهبود خواص SBR با استفاده از هیبرید نانو ذرات رس و دوده می‌باشد. ابتدا نانو کامپوزیت‌های SBR تقویت شده با مقادیر مختلف نانورس توسط غلتک تهیه شد. سپس مقدار مناسب استفاده از نانورس به منظور بهبود خواص با استفاده از آزمون‌های مختلف تعیین شد و در ادامه با افزودن دوده به نانو کامپوزیت حاصل، از سیستم هیبرید تقویت کننده جهت تعیین خواص مختلف بهره برده شد. با توجه به کاربرد گسترده قطعات بر پایه SBR در صنعت خودرو، در این پژوهش اثر نانو ذره و سیستم فیلر هیبریدی (حاوی نانورس و ۳۰، ۵۰، ۷۰ phr دوده) بر رفتار پخت و خواص مکانیکی این ترکیب مورد بررسی قرار گرفت. در خصوص وجه تمایز این کار با سایر تحقیقات در این زمینه، قابل ذکر است که بررسی رفتار ویسکوالاستیک آسایش تنش و اتلاف پسماند در ۱۰۰٪ کشش برای فرمولاسیون مشابه پژوهش حاضر، تاکنون گزارش و مطالعه نشده است.

فرمولاسیون نمونه‌های مورد استفاده در این پژوهش، در جدول ۱ نشان داده شده است. مواد شتابنده MBT و CBS برای سیستم پخت گوگردی مورد استفاده قرار می‌گیرند و مقادیرشان برای تنظیم کارایی پخت انتخاب شده است. در این پژوهش، مقادیر استفاده شده برای مواد ذکر شده در جدول ۱، بر اساس مقادیر پیشنهادی برای فرمولاسیون قطعات و محصولات مورد استفاده در خودرو است [۳۲-۳۰].

پیش از اختلاط، به منظور حذف رطوبت، نانوذرات به مدت ۲ h در دمای ۹۰ °C درون خشک کن قرار داده شد. کاهش وزن مولکولی زنجیره‌های SBR خام با فرآیند شکست مکانیکی زنجیر (Mastication) بر روی غلتک (L200 Polymix) ساخت شرکت آلمانی Schwabenthan) به مدت ۴ min در دمای ۳۰ °C انجام شد. پس از آن، سایر مواد شیمیایی مانند نانوذرات، دوده (جهت تهیه نمونه‌های هیبرید) و فعال کننده‌ها با فواصل زمانی مناسب به آمیزه اضافه و بر روی غلتک مخلوط شدند. در ادامه، عوامل ولکانش نیز در دمای ۴۰ °C به مخلوط افزوده شدند. عملیات آمیزه‌سازی در مدت ۱۰ min بر روی غلتک با سرعت ۱۵ rpm و نسبت اصطکاک (Friction Ratio) ۱/۲ انجام شد. سپس نمونه‌ها به مدت ۲۴ h جهت آسایش از تنش‌های ایجاد شده در هنگام فرآیند اختلاط در دمای اتاق قرار گرفتند و در آخرین مرحله آماده‌سازی، در دمای ۱۶۰ °C و فشار ۱۵۰ kg/cm<sup>2</sup> نمونه‌ها در یک پرس هیدرولیک به شکل ورق، ولکانش و قالبگیری شدند.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

در این کار از لاستیک استایرن بوتادی‌ان با گرید SBR-1502 محصول شرکت بندر امام (ایران) استفاده شده است. نانوماده مورد استفاده، Cloisite 15A تولید شرکت Southern Clay (آمریکا) می‌باشد و یکی از انواع مونت موریلونیت‌های طبیعی است که توسط نمک آمونیوم نوع چهارم اصلاح شده است و فاصله (d-spacing) بین نانورق‌های رس ۱/۸۵ nm است. به منظور تقویت نانو کامپوزیت‌های SBR/نانورس از دوده با گرید N330 و اندازه ذره اولیه ۲۶-۳۰ nm (سطح ویژه ۸۳ m<sup>2</sup>/g، محاسبه شده با جذب نیتروژن) محصول شرکت پارس (ایران) استفاده شد. این گرید دوده دارای خواص دینامیکی-گرمایی بهتری برای اختلاط نسبت به سایر گریدهای دوده می‌باشد.

سیستم پخت شامل گوگرد (Sulfur) (S) به عنوان عامل پخت از شرکت رنگینه پارس (ایران)، سیکلو هگزیل بنزوتیازول سولفونامید (CBS) به عنوان شتاب‌دهنده از شرکت

جدول ۱: فرمولاسیون آمیزه لاستیکی و نانوکامپوزیت‌ها و هیبریدها.

مقدار اجزا (phr)*										نمونه	
TMQ	MBT	CBS	S	SA	ZnO	N330	Cloisite 15A	Oil 840	SBR1502		
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۰	۰	۷	۱۰۰	S	آمیزه
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۰	۲	۷	۱۰۰	SN2	نانوکامپوزیت
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۰	۴	۷	۱۰۰	SN4	
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۰	۶	۷	۱۰۰	SN6	
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۳۰	۴	۷	۱۰۰	SN4C30	هیبرید
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۵۰	۴	۷	۱۰۰	SN4C50	
۱	۱	۱/۴	۲/۵	۲	۵	۷۰	۴	۷	۱۰۰	SN4C70	

\* مقدار (بصورت وزنی) اجزای فرمولاسیون درصد قسمت لاستیک (parts per hundred rubber).

در ادامه، در دمای اتاق خنک و برای انجام آزمون به ابعاد مورد نظر بریده شدند. دستگاه پرس ساخت شرکت Daventest hydraulic (انگلستان) و مجهز به المان حرارتی برای گرمایش و سامانه گردش آب سرد برای سرمایش است. برای آزمون میکروسکوپی الکترونی روبشی ابتدا نمونه‌ها در نیتروژن مایع شکسته و سپس با طلا پوشش داده شدند. در نهایت مورفولوژی فازها با استفاده از دستگاه SEM با مدل Tescan MIRA3-XMU با ولتاژ ۳۰ kV و ساخت شرکت کشور جمهوری چک مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت.

جهت تعیین رفتار پخت و رئولوژیکی آمیزه‌های لاستیکی، دستگاه رئومتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. به کمک منحنی گشتاور بر حسب زمان می‌توان مشخصات پخت آمیزه لاستیکی را تجزیه و تحلیل نمود و از روی آن، زمان برشتگی، زمان مناسب برای پخت و درجه ولکانش را تخمین زد. آزمون رئومتری مطابق با استاندارد ASTM D2084، جهت بررسی نحوه پخت آمیزه لاستیکی و محاسبه پارامترهای پخت در دمای ۱۶۰ °C بوسیله رئومتر 4308 Zwick (آلمان) طبق استاندارد ASTM 2084 انجام شد.

$$H = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \times 100$$

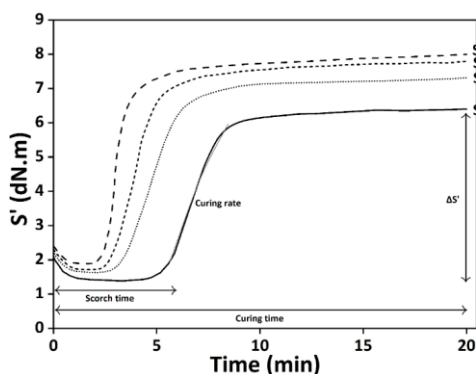
(۱)

جهت بررسی خواص کششی از دستگاه کشش ساخت شرکت هیوا (چین) استفاده شد. بدین منظور، ابتدا یک صفحه لاستیکی با ضخامت ۲ mm در پرس گرم فشاری پخت شد. سپس، نمونه دمبلی شکل مطابق با استاندارد

در این پژوهش، سختی نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM-D-2240 با دستگاه Zwick مدل durometers (آلمان) اندازه‌گیری شد. مقدار سختی (Shore A) پس از گذشت ۳ ثانیه از زمان تماس سطح نمونه با سوزن دستگاه سختی‌سنج، خوانده شد. آزمون اتلاف پسماند کششی بر روی نمونه‌های دمبلی شکل آزمون کشش و با همان دستگاه با سرعت ۵۰۰ mm/min انجام شد. نمونه‌ها تا ازدیاد طول ۱۰۰٪ با سه چرخه رفت و برگشتی تحت آزمون قرار گرفتند و باربرداری با همان سرعت بارگذاری انجام شد. این آزمون در ۲۵ °C انجام شد. اتلاف پسماند در ۱۰۰٪ ازدیاد طول توسط تفاضل سطح زیر منحنی باربرداری از سطح زیر منحنی بارگذاری مطابق معادله زیر اندازه‌گیری شد.

که در رابطه فوق،  $S_1$  و  $S_2$  به ترتیب مساحت سطح زیر نمودار بارگذاری و باربرداری می‌باشد.

معرفی پارامترهای پخت نیز برای نمونه لاستیک خالص در نمودار نشان داده شده است که در ادامه در مورد این پارامترها بحث لازم انجام می‌شود. همان‌طور که در نمودار پخت نمونه‌ها مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانورس در لاستیک SBR، زمان برشتگی و زمان پخت کاهش و گشتاور اولیه و نهایی پخت افزایش یافته است. گشتاور کمینه ( $M_L$ ) بیانگر ویسکوزیته آمیزه رابر خام پخت نشده است که کم بودن آن در فرایند اکستروژن و غلتکرانی سهولت ایجاد می‌کند. با توجه به شکل ۱ مشاهده می‌شود که با افزایش نانورس افزایش این ویسکوزیته اتفاق می‌افتد. نانورس در بستر پلیمر بواسطه تنش‌های برشی می‌توانند ورقه‌ای و میان لایه‌ای شوند و این امر سبب می‌شود که سطح تماس پلیمر-نانورس بیشتر و در نتیجه بعلت برهمکنش‌های این دو ماده، ویسکوزیته نانوکامپوزیت بیشتر می‌شود [۱۲، ۱۳].



شکل ۱: نمودار گشتاور پخت نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در برابر زمان.

فرآیند پخت آمیزه‌های لاستیکی توسط سیستم گوگردی فرآیند پیچیده‌ای می‌باشد. در ابتدای فرآیند، اجزای فعال کننده و شتاب دهنده سیستم پخت گوگردی باهم واکنش داده و کمپلکس فعالی را تشکیل می‌دهند. سپس این کمپلکس با گوگرد وارد واکنش شده و گل گوگرد را فعال می‌کند تا فرآیند ایجاد اتصالات عرضی را آغاز کند. در ادامه گوگردهای فعال شده به زنجیره لاستیک متصل شده و با تکمیل پخت، اتصالات عرضی بطور کامل بین زنجیره‌های لاستیک برقرار می‌شود. بدین ترتیب زمان لازم برای فعال

به منظور تعیین رفتار آسودگی تنش (Stress Relaxation) از دستگاه تحلیل گر فرآیند لاستیک مدل RPA2000 ساخت شرکت آلفا تکنولوژی (انگلستان) استفاده شد. آزمون آسودگی تنش پس از پخت، در ۳ مرحله انجام شد که شرایط آن به این ترتیب بود که در مرحله اول، نمونه‌ها در دمای  $160^{\circ}\text{C}$ ، کرنش  $6/98\%$  و فرکانس  $1/68$  هرتز پخت شدند. در ادامه در مرحله دوم، سرد کردن نمونه‌ها تا دمای  $50^{\circ}\text{C}$  در شرایط کرنش و فرکانس مرحله اول انجام شد. در نهایت در مرحله سوم، نمونه‌های پخت شده در حالت پیچشی و ایستا، در کرنش  $69/75\%$  و در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  تحت آسودگی از تنش قرار گرفتند.

### ۳- نتایج و بحث

نتایج و بحث در دو بخش بیان شده است. در بخش اول، نانورس با سه مقدار مختلف (۲، ۴ و ۶ phr) به لاستیک SBR افزوده شده و رفتار پخت، خواص مکانیکی، پسماند و خواص ویسکوالاستیک نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با آمیزه لاستیکی مورد بررسی قرار گرفته و به صورت شکل و جدول ارائه شده است. در بخش دوم، اثر افزودن دوده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی و پسماند نانوکامپوزیت‌های حاوی ۴ phr نانورس تجزیه و تحلیل شده است.

#### ۳-۱- اثر افزودن نانورس به لاستیک SBR

##### ۳-۱-۱- رفتار پخت

به منظور بررسی چگونگی پخت آمیزه‌های حاوی لاستیک، از نمودار تغییرات گشتاور پخت (رئومتر) استفاده می‌شود. در ابتدا با گرم شدن آمیزه، گرانروی کاهش یافته و منحنی یک افت ناچیز از خود نشان می‌دهد. به موازات تغییراتی که ضمن فرآیند پخت در خواص نمونه لاستیکی ایجاد می‌شود، سفتی و مقاومت نمونه به تدریج افزایش می‌یابد تا زمانی که پخت کامل شده و گشتاور پخت به حداکثر مقدار برسد. نمودار گشتاور پخت نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۱ آورده شده است. همچنین،

و ایجاد اتصالات عرضی طی پخت وابسته است. با افزایش مقدار نانوذرات رس، سرعت پخت افزایش یافته که دلیل آن کاهش زمان برقراری اتصالات عرضی بین زنجیره‌های لاستیک می‌باشد و توسط محققان دیگر نیز تأیید شده است [۳۴]. اختلاف گشتاور حداقل و حداکثر ( $\Delta S'$ ) نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۲ (d) آورده شده است.  $\Delta S'$  بیان‌کننده مقدار شبکه‌ای شدن یا پخت می‌باشد و همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت نانورس افزایش یافته است. این پدیده به علت گیر کردن زنجیره‌های لاستیک درون گالری‌های نانورس و در نتیجه برهمکنش بهتر زمینه و نانو است.

### ۳-۱-۲- خواص مکانیکی

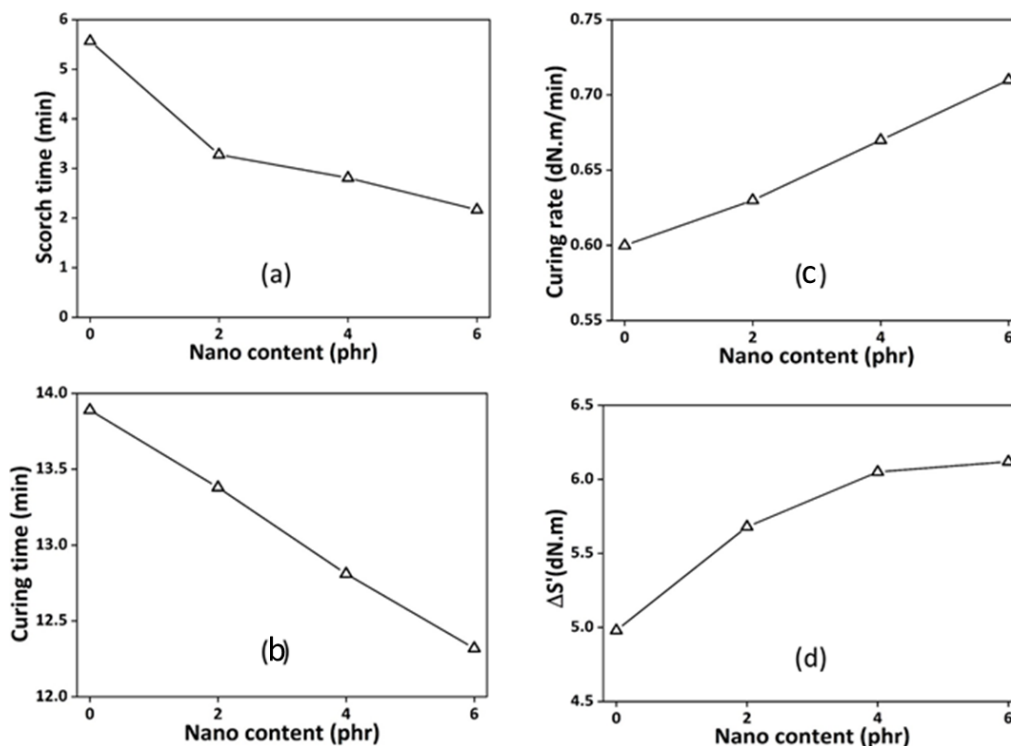
نمودارهای تنش-کرنش نانوکامپوزیت‌های SBR/Nanoclay حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت نانوذرات تأثیر مثبتی بر خواص مکانیکی نمونه‌ها داشته است. به عبارت دیگر با افزایش غلظت نانوذرات، خواص کششی نظیر استحکام، مدول و ازدیاد طول در شکست افزایش یافته است. با این حال، در مقادیر بیشتر نانوذرات، استحکام کششی و ازدیاد طول در نقطه شکست به مقدار ناچیزی کاهش یافته است.

استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۴ (a) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، استحکام کششی با افزایش مقدار نانوذرات رس ابتدا افزایش یافته، از نقطه‌ای بیشینه (۴phr نانورس) گذشته و سپس با افزودن بیشتر نانوذرات، اندکی کاهش می‌یابد. این نتیجه به دلیل پراکنش مناسب نانوذرات در زمینه و نفوذ مؤثر زنجیره‌های لاستیک در فصل مشترک نانو صفحات می‌باشد.

کردن گوگرد و واکنش اولیه آن با زنجیره لاستیک به عنوان زمان برشتگی، زمان لازم به منظور اتصال گوگردهای فعال شده به یکدیگر و ایجاد اتصالات عرضی به عنوان زمان تکمیل پخت و سرعت تشکیل این اتصالات بین زنجیره‌های لاستیک از زمان شروع فرآیند پخت تا تکمیل اتصالات به عنوان سرعت پخت شناخته می‌شود. زمان برشتگی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۲ (a) نشان شده است.

ساختار نانورس در واقع نانورق‌هایی است که در کنار هم چیده شده‌اند. وجود زنجیره‌های آلی که بر روی نانورس ایجاد شده است ضمن زیاد کردن فاصله گالری لایه‌های سیلیکاتی (d-spacing) و نانورق‌ها، موجب سهولت نفوذ زنجیره‌های پلیمر به درون لایه‌های سیلیکاتی می‌شود [۱۲، ۱۳]. کاهش زمان برشتگی با افزایش مقدار نانورس به دلیل این است که گروه‌های آمونیم موجود بر سطح نانورس، به تشکیل کمپلکس‌های فعال بین اجزای شتاب دهنده و فعال‌کننده سیستم پخت گوگردی و واکنش گوگرد با زنجیره لاستیک کمک کرده و موجب کاهش زمان لازم برای شروع فرآیند پخت و یا به عبارت دیگر زمان برشتگی شده است [۳۵]. زمان تکمیل پخت نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۲ (b) آورده شده است.

همان‌طور که انتظار می‌رفت، افزودن نانورس موجب کاهش زمان مورد نیاز برای تکمیل واکنش پخت شده است. این پدیده به دلیل وجود گروه‌های آمونیم روی نانورس می‌باشد که به اتصال گوگردهای فعال شده به یکدیگر و ایجاد اتصالات عرضی کمک کرده و بنابراین زمان تشکیل اتصالات بین زنجیره‌های لاستیک را کاهش داده است [۳۵]. سرعت پخت نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۲ (c) نشان داده شده است. سرعت پخت پارامتری است که به سرعت تشکیل کمپلکس



شکل ۲: (a) زمان برشته‌گی، (b) زمان تکمیل پخت، (c) سرعت پخت و (d) اختلاف گشتاور حداقل و حداکثر ( $\Delta S'$ ) نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس.

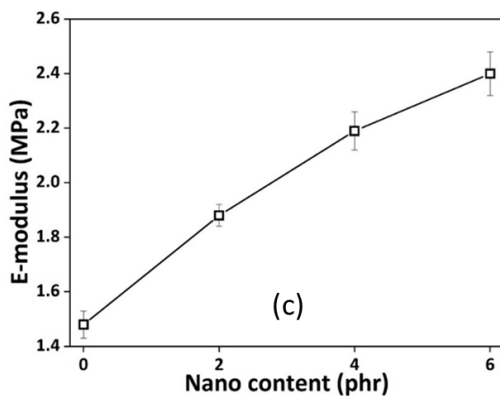
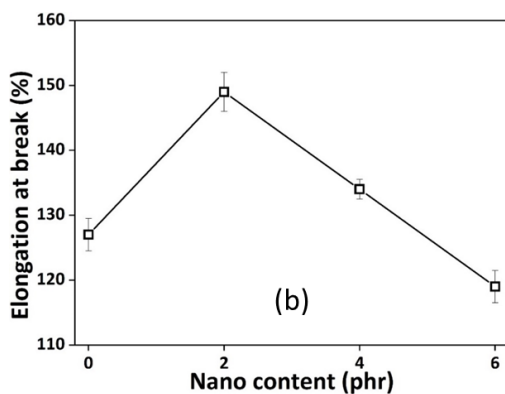
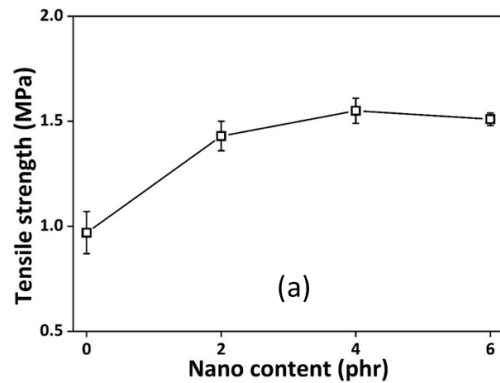
مرتبط دانست که قابلیت کشش را افزایش داده است. اما در مقادیر بیشتر استفاده از نانوذرات، حرکت زنجیره‌ها دچار محدودیت شده و ازدیاد طول در شکست کاهش یافته است. مدول کششی نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۴ (c) نشان داده شده است. افزایش نانوذرات به SBR سبب افزایش مدول نمونه‌ها شده است. به تعبیر دیگر، مقاومت نمونه‌ها با افزایش نانوصفحات در برابر تنش اعمال شده افزایش یافته است. لذا توانایی تقویت کنندگی نانورس برای این سامانه پلیمری مورد تایید قرار می‌گیرد. در یک تحقیق مرتبط [۳۳] گزارش شد که استحکام کششی نانوکامپوزیت لاستیک کلروپرن/لاستیک طبیعی/لاستیک بوتادی ان در اثر حضور نانورس بهبود می‌یابد.

در صورت استفاده از نانورس Cloisite 10A حداکثر استحکام کششی با ۷ phr نانورس حاصل شد و مشابه مقادیر استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های حاوی Cloisite 15 به مقدار ۵ و ۷ phr بود. ازدیاد طول در شکست این

در فرآیند تهیه نانوکامپوزیت‌ها بواسطه شدت تنش‌های برشی و فشاری که در فرآیند غلتکرانی روی مواد ایجاد می‌شود می‌تواند امکان باز شدن فاصله بین نانورق‌های رس و ورود زنجیره‌های پلیمر به دورن آن‌ها را فراهم شود که این امر به پخش بهتر نانورق‌های رس در بستر پلیمر کمک می‌کند [۳۳]. در واقع به دلیل نسبت منظر زیاد نانورس، فصل مشترک زیادی بین نانوذرات پرکننده و زمینه لاستیکی به وجود می‌آید. بنابراین تنش اعمال شده، به خوبی از زمینه به نانوتقویت کننده انتقال یافته و استحکام کششی افزایش می‌یابد. اما افزودن بیشتر نانوذرات به دلیل احتمال وقوع پدیده تجمع ذرات، کاهش استحکام کشش را می‌تواند به همراه داشته است.

ازدیاد طول در شکست نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در شکل ۴ (b) آورده شده است. مطابق شکل، ازدیاد طول در شکست با افزایش مقدار نانورس افزایش و سپس کاهش یافته است. افزایش در ازدیاد طول در شکست را می‌توان به تقویت SBR با افزودن نانورس



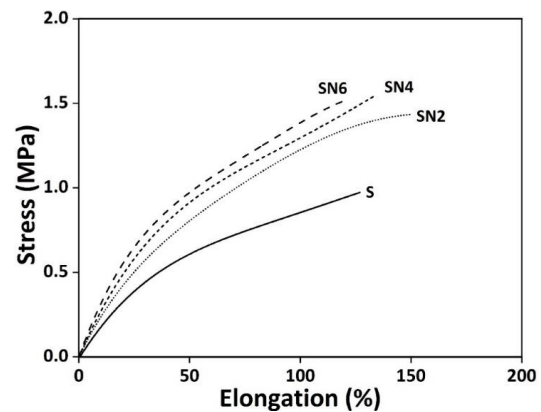


شکل ۴: (a) استحکام کششی، (b) ازدیاد طول در شکست و (c) مدول کششی نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس.

### ۳-۱-۳- اتلاف پسماند

نمودار بار گذاری-بار برداری نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در سه چرخه متوالی و در ازدیاد طول ثابت ۱۰۰٪ در شکل ۶ نشان داده شده است.

نانوکامپوزیت‌ها مشابه یا بیشتر از لاستیک بدون نانوفیلر بود. مثلاً، برای نانوکامپوزیت‌های حاوی ۵ و ۷ phr از نانوفیلر Cloisite 10A بهبود ازدیاد طول در شکست به حدود ۱۳٪ بیشتر از لاستیک بدون نانوفیلر داشتند، در حالیکه وقتی نانوکامپوزیت حاوی نانوفیلر نوع Cloisite 10A بود به مقدار ۲۵٪ بهبود در ازدیاد طول در شکست مشاهده شد.



شکل ۳: نمودار تنش-ازدیاد طول نانوکامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس.

آزمون دیگری که برای نمونه‌ها انجام شد، آزمون سختی بود. نتایج حاصل از این آزمون در شکل ۵ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش نانوذرات رس به زمینه SBR، سختی افزایش می‌یابد که به دلیل مساحت سطح بالاتر و برهمکنش بیشتر این نانوذره با زنجیره‌های لاستیک می‌باشد. به طوری که با افزایش نانوذرات، نفوذ شاخص آزمون سختی مشکل‌تر شده و موجب افزایش عدد خوانده شده از دستگاه می‌گردد. بار گذاری نانوفیلر، برهمکنش فیلر-پلیمر را تحت تاثیر قرار می‌دهد که اثراتش در سختی نیز نمایان می‌شود [۲۲، ۳۶].

در تحقیق حاضر، روند تغییرات سختی مشابه تغییرات حداکثر گشتاور پخت است و می‌تواند به برهمکنش‌های مذکور مربوط باشد و این مشاهدات در تطابق با تحقیقات دیگران است [۲۱، ۲۲، ۲۶].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانورس، تنش لازم برای تغییر شکل افزایش یافته است که به دلیل بهبود برهمکنش نانورس-لاستیک می‌باشد و همین امر افزایش مقدار نیروی لازم برای ایجاد تغییر شکل در نانو کامپوزیت‌ها را به دنبال دارد. در جدول ۲، درصد پسماند نانو کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانورس در سه چرخه آورده شده است. مطابق جدول ۲، در همه نمونه‌ها با تکرار چرخه‌ها مقدار پسماند کاهش یافته است. با توجه خستگی ناشی از نرم شوندگی در اثر تنش، درصد پسماند در چرخه اول به مراتب بزرگتر از چرخه‌های بعدی می‌باشد. در واقع، بیشترین اتلاف نیرو در چرخه ابتدایی رخ می‌دهد.

جدول ۲: اتلاف پسماند نانو کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانورس در سه چرخه متوالی.

نمونه	پسماند (%)		
	چرخه ۱	چرخه ۲	چرخه ۳
S	۶/۸	۲/۶	۱/۳
SN2	۱۶/۳	۵/۳	۳/۷
SN4	۱۶/۴	۵/۵	۳/۹
SN6	۱۹/۰	۵/۶	۴/۶

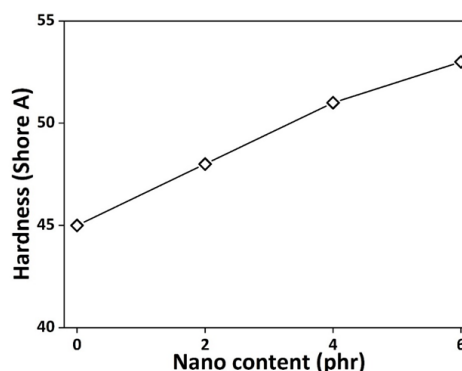
با توجه به این که با افزایش مقدار نانورس به لاستیک SBR، حرکات ویسکوز مانند شکست پرکننده-پرکننده افزایش چشمگیری دارد، بنابراین اتلاف پسماند ناشی از اصطکاک نانو ذرات افزایش می‌یابد. افزایش چشمگیری تر حرکات ویسکوز نسبت به حرکات الاستیک با افزودن نانو ذرات به زمینه پلیمری در گزارش‌های پیشین نیز ارائه شده است [۳۷]. کشتی با افزودن مقدار ۴ phr نانورس به لاستیک SBR، این نمونه به عنوان نمونه بهینه انتخاب شد. در ادامه مقادیر ۳۰، ۵۰ و ۷۰ phr دوده به این نمونه اضافه شد و رفتار پخت، خواص مکانیکی و اتلاف پسماند نمونه‌های حاصل مورد بررسی قرار گرفت.

### ۳-۲- اثر افزودن هیبرید نانورس/دوده به لاستیک SBR

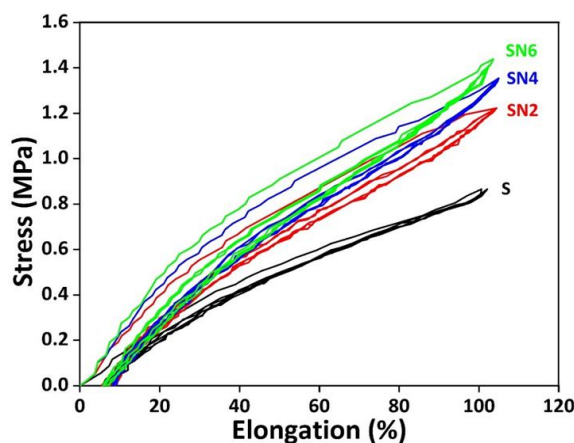
#### ۳-۲-۱- رفتار پخت

به منظور بررسی رفتار پخت آمیزه‌های لاستیکی، گشتاور پخت نمونه‌های حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده مقادیر مختلف دوده در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده زمان برشتگی و زمان

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار نانورس، تنش لازم برای تغییر شکل افزایش یافته است که به دلیل بهبود برهمکنش نانورس-لاستیک می‌باشد و همین امر افزایش مقدار نیروی لازم برای ایجاد تغییر شکل در نانو کامپوزیت‌ها را به دنبال دارد. در جدول ۲، درصد پسماند نانو کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانورس در سه چرخه آورده شده است. مطابق جدول ۲، در همه نمونه‌ها با تکرار چرخه‌ها مقدار پسماند کاهش یافته است. با توجه خستگی ناشی از نرم شوندگی در اثر تنش، درصد پسماند در چرخه اول به مراتب بزرگتر از چرخه‌های بعدی می‌باشد. در واقع، بیشترین اتلاف نیرو در چرخه ابتدایی رخ می‌دهد.



شکل ۵: سختی نانو کامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس.



شکل ۶: نمودارهای بارگذاری-باربرداری نانو کامپوزیت‌های SBR/نانورس حاوی مقادیر مختلف نانورس در سه چرخه متوالی.

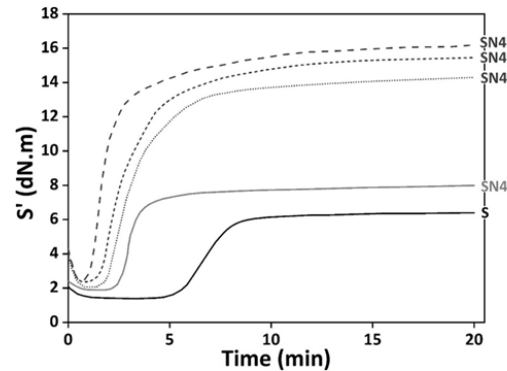
با توجه به بهبود قابل توجه رفتار پخت و خواص استحکام همچنین با افزایش مقدار نانورس به لاستیک، درصد پسماند

جامد با ساختار متراکم، سبب بهبود انتقال حرارت از رئومتر به نانوکامپوزیت شده و بنابراین سرعت تشکیل اتصالات عرضی را افزایش می‌دهد. اختلاف گشتاور ( $\Delta S'$ ) پخت نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۸ (d) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، گشتاور نهایی پخت با افزایش مقدار دوده به نمونه‌ها افزایش یافته که این موضوع به تأثیر تخلخل پرکننده‌های کربنی و از جمله دوده مرتبط دانسته شده است [۳۸،۳۹]. به عبارت دیگر، زنجیره‌های لاستیک در داخل تخلخل‌های دوده قرار گرفته و بنابراین نیروی لازم برای ایجاد تغییر شکل در ساختار نمونه افزایش یافته که در نتیجه افزایش گشتاور را همزمان با تشکیل اتصالات عرضی در پی دارد.

### ۳-۲-۲- خواص مکانیکی

نمودار تنش-ازدیاد طول نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۹ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده، خواص کششی بطور چشمگیری بهبود می‌یابد که ناشی از تأثیر افزودن مقادیر قابل توجه دوده می‌باشد. استحکام کششی نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۱۰ (a) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن دوده سبب افزایش قابل توجه استحکام کششی شده است. بهبود همزمان برهمکنش‌های نانو-لاستیک و دوده-لاستیک در نمونه‌های حاوی هیبرید نانورس/دوده سبب یکنواختی بیشتر در کامپوزیت حاصله و نیز افزایش نیروی لازم برای کشش این نمونه‌ها شده است که نشان از بهبود خواص در استفاده همزمان از دو تقویت کننده نانورس و دوده می‌باشد [۴۰،۴۱]. خواص SC50 نیز که حاوی ۵۰ phr دوده است برای مقایسه و درک اثر حضور یا عدم حضور نانورس بر خواص مکانیکی کامپوزیت، در شکل ۱۰ آورده شده است.

پخت بهینه کاهش و سرعت پخت و اختلاف گشتاور اولیه و نهایی افزایش یافته است. حضور گروه‌های عاملی موجود بر سطح دوده و ذات متخلخل این ذرات دلیلی بر نتایج ذکر شده دانسته شده است [۳۸،۳۹].

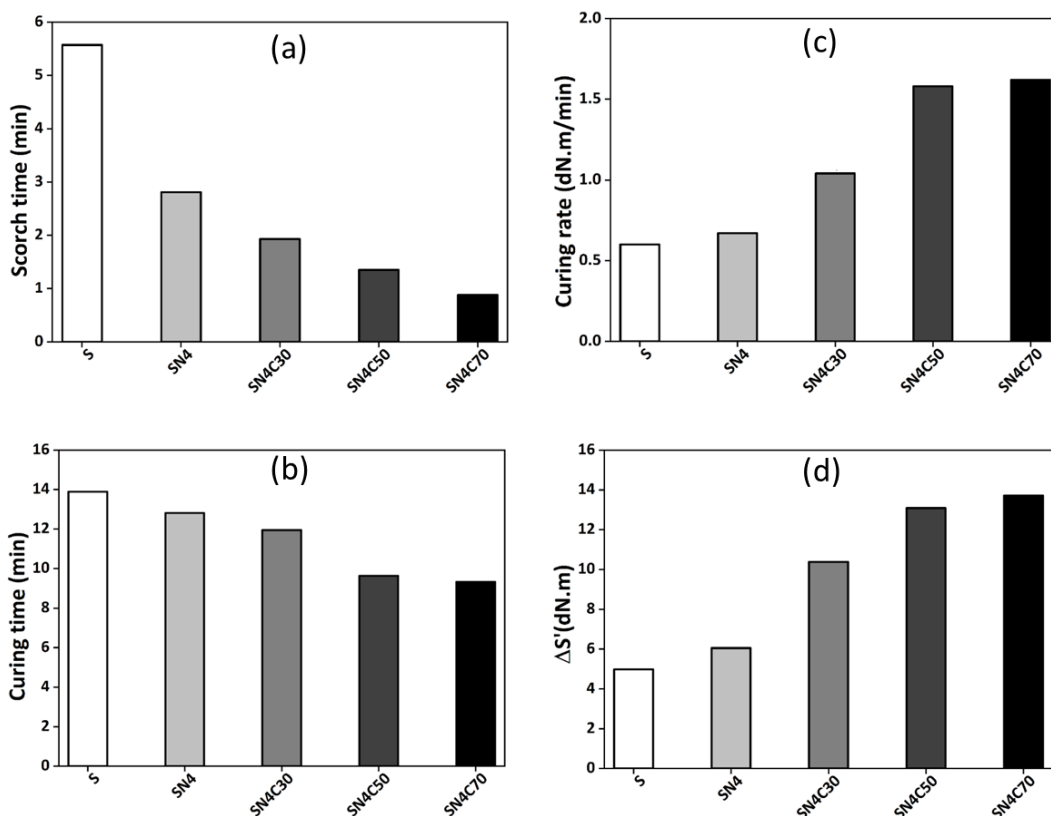


شکل ۷: نمودار گشتاور پخت نمونه‌های SBR هیبرید حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده.

زمان برشتگی نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۸ (a) به تصویر کشیده شده است. با افزایش مقدار دوده، زمان برشتگی بطور قابل توجهی کاهش یافته است که دلیل آن مشارکت عوامل سطحی موجود بر روی دوده در تسریع شکل‌گیری کمپلکس فعال کننده-شتاب دهنده می‌باشد. زمان تکمیل پخت نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۸ (b) آورده شده است.

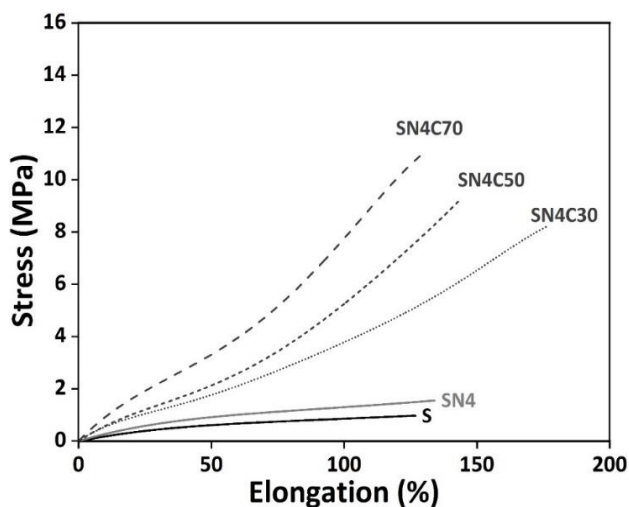
در این شکل، اثر افزودن دوده بر کاهش زمان پخت به وضوح قابل مشاهده است. این کاهش در زمان پخت با افزودن دوده حاکی از آن است که ذرات دوده منجر به بهبود شکل‌گیری اتصالات عرضی در حین پخت شده که علت آن گروه‌های سطحی موجود بر سطح دوده می‌باشد. اثر افزودن دوده بر سرعت پخت SBR حاوی ۴ phr نانورس در شکل ۸ (c) آورده شده است. سرعت پخت معیاری از سرعت افزایش چگالی اتصالات عرضی می‌باشد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده سرعت پخت افزایش می‌یابد که بدین دلیل است که افزودن ذرات



شکل ۸: (a) زمان برشته‌گی، (b) زمان تکمیل پخت، (c) سرعت پخت و (d) اختلاف گشتاور حداقل و حداکثر ( $\Delta S'$ ) نمونه‌های SBR هیبرید حاوی ۴ نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده.

کردند این بهبود خواص مکانیکی با توزیع یکنواخت نانورس در بستر پایه پلیمر و توانایی برهمکنش دوده بعنوان نانوفیلر در نانوکامپوزیت با فیلر دوگانه حاصل شد.

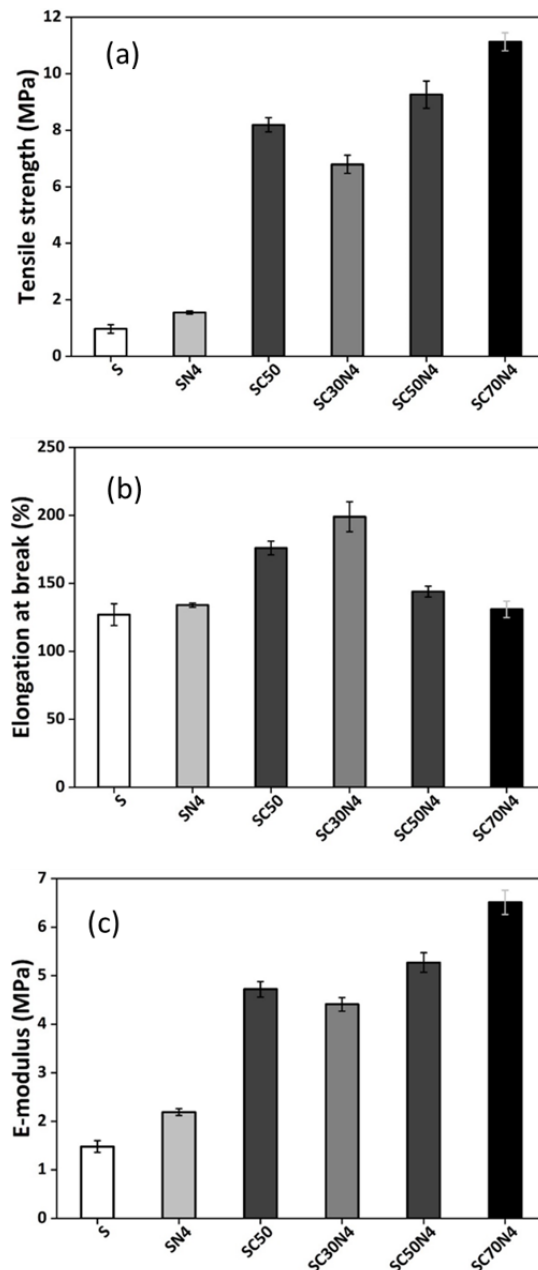


شکل ۹: نمودار تنش-ازدیاد طول نمونه‌های SBR هیبرید حاوی ۴ نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده.

مشاهده می‌شود که در کامپوزیت‌های دارای مقدار مشابه دوده، وجود نانورس موجب بهبود استحکام کششی می‌شود. کاستانو-ریورا و همکاران [۳۳] نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی/لاستیک بوتادی ان/لاستیک کلروپرن حاوی نانورس و ۴۰ phr دوده تهیه و گزارش کردند که برای نانوکامپوزیت حاوی ۳ نانورس و ۴۰ phr دوده بهبود استحکام کششی نسبت به نانوکامپوزیت تنها ایجاد می‌شود ولی برای ترکیباتی که حاوی ۵ تا ۱۰ نانورس بودند بهبود استحکام کششی موفق آمیز نبوده است که آنرا به آمیزه‌سازی غیر موثر این دو فیلر در بستر لاستیکی، نسبت داده‌اند.

کومار و همکاران [۲۱] گزارش کردند که در کامپوزیتی از ۲۰ phr دوده در بستر SBR حاوی XSBR (نوع کربوکسیله شده)، حداکثر استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست در بارگذاری ۳/۵ نانورس روی می‌دهد، چون افزودن دوده می‌تواند تجمعات این مقدار نانورس را بشکند. آن‌ها بیان

نتیجتاً انعطاف پذیری نمونه را کاهش داده است. اثر افزودن مقادیر مختلف دوده به نانو کامپوزیت SBR/نانورس حاوی ۴ phr نانورس بر مدول کششی در شکل ۱۰ (c) به تصویر کشیده شده است. همان طور که ملاحظه می شود، با افزایش مقدار دوده مدول کششی بطور چشمگیری افزایش یافته است. حضور مقادیر بیشتر دوده و نانوذرات و نیز برهمکنش آن ها با فاز زمینه در نمونه های هیبریدی افزایش مقاومت نمونه در برابر تنش وارده را در پی داشته که موجب افزایش مدول کششی شده است. گوپی و همکارانش [۲۶] با بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت های هیبریدی SBR/نانورس/دوده مشخص کردند که مقدار بهینه افزودن نانورس به SBR به منظور بهبود خواص مکانیکی ۶ phr می باشد و افزودن بیش از این مقدار به دلیل تجمع نانوذرات و ایجاد ساختار ناهمگن موجب تضعیف خواص مکانیکی می شود. همچنین، با افزودن دوده N330 به نانو کامپوزیت حاوی ۶ phr نانورس، نتایج شان نشان داد که خواص مکانیکی بهینه کامپوزیت هیبریدی در ۲۵ phr دوده حاصل شد. از طرفی، افزودن دوده سبب بهبود قابل توجه خواص مکانیکی نانو کامپوزیت SBR/نانورس شد. به طوری که افزودن ۱۰ phr دوده باعث افزایش استحکام کششی نانو کامپوزیت SBR حاوی ۶ پارت نانورس از ۳/۸۵ به ۹/۴۲ MPa شده است. ازدیاد طول در شکست نیز با افزودن دوده به نانو کامپوزیت، بهبود یافته اما در نمونه های هیبرید، افزایش مقدار دوده سبب کاهش ازدیاد طول در شکست شد. در تحقیقات دیگر، مشخص شده است که در کامپوزیت های پلیمری بین نانورس و دوده به عنوان فیلر در مقادیر ویژه، تاثیرات هم افزا وجود دارد [۲۱، ۴۲، ۴۳]. به عنوان مثال، با استفاده از ۱۰ phr نانورس و ۲۰ phr دوده در نانو کامپوزیت SBR گزارش شد که استحکام کششی، کرنش شکست و تنش در ۱۰۰٪ با یک اثر هم افزا افزایش یافت [۲۶]. در تحقیقی دیگر، یک ترکیب بهینه در ۵ و ۱۵ phr نانورس و montmorillonite و دوده نوع N550 در بستر پلی کلروپرن ایجاد شد [۴۲].



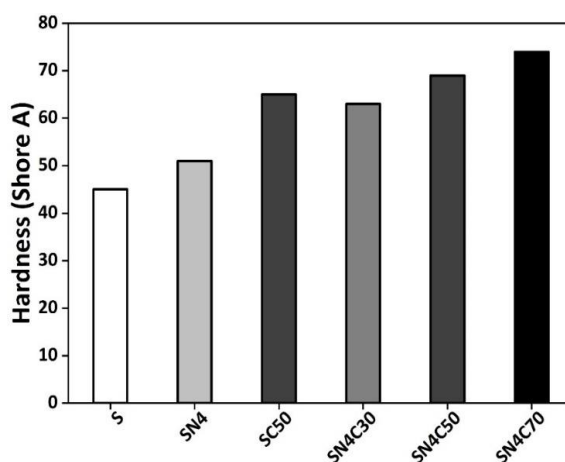
شکل ۱۰: (a) استحکام کششی، (b) ازدیاد طول در شکست، (c) مدول کششی نمونه های SBR هیبرید حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده.

ازدیاد طول در شکست نمونه های SBR حاوی ۴ نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در شکل ۱۰ (b) نشان داده شده است. با افزایش مقدار دوده افزایش طول در شکست ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته است. به طوری که استفاده از مقدار بیش از ۳۰ phr دوده منجر به تداخل پیرکننده با زنجیره های لاستیک شده و تحرک زنجیره ها و

مختلف دوده در سه چرخه آورده شده است. در همه نمونه‌ها با تکرار چرخه‌ها، نظیر روال نانو کامپوزیت‌های حای مقادیر مختلف نانورس که در بخش قبلتر بدان اشاره شد، درصد اتلاف پسماند کاهش یافته است. نکته مهم در پدیده اتلاف انرژی و گرمایی لاستیک‌های تقویت شده با پرکننده‌هایی حاوی دوده، سازوکارهای تقویت و اتلاف می‌باشد و لازم است تا اثر برهم کنش الاستومر و پرکننده در نظر گرفته شود. این موضوع را می‌توان به کمک نظریه‌های مولکولی دنبال کرد. از مهمترین نظریه‌های مولکولی در این زمینه مدل لغزش مولکولی دانبرگ (Dannenberg) [۴۴] است که در آن اتلاف انرژی و مقدار پسماند حاصل از برهمکنش پرکننده-پلیمر بررسی شده است [۴۵].

همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، بیشترین انرژی اتلاfi مربوط به نمونه با بیشترین مقدار دوده و کمترین انرژی اتلاfi مربوط به لاستیک پخت شده است. واضح است که نمونه SN4C70 به دلیل داشتن بیشترین دوده که دارای بیشترین مساحت سطح و ساختار در بین نمونه‌ها می‌باشد، بیشترین برهمکنش دوده-دوده و دوده-پلیمر را نیز دارد که با استفاده از سیستم هیبرید تقویت کننده به دلیل اثر هم‌افزایی تشدید شده است. این مسئله باعث می‌شود مقدار سرخوردگی زنجیرهای لاستیک روی سطح پرکننده‌ها افزایش یافته و در نتیجه در اثر نیروی اعمال شده در آزمون کشش روی نمونه لاستیکی انرژی بیشتری به شکل گرما اتلاف شود. نمونه‌ای که بیشترین انحراف را از حالت کاملاً کشسان (انطباق نمودارهای بارگذاری و باربرداری) دارد، بیشترین مقدار اتلاف انرژی را نیز نشان داده است و درصد پسماند بیشتری دارد. از طرفی، هر چه نمونه لاستیک تر باشد، اتلاف انرژی در آن کمتر است. بر این اساس آمیزه‌های SN4C70، SN4C50، SN4C30، SN4 و S به ترتیب بیشترین (SN4C70) تا کمترین (S) مقدار اتلاف انرژی و پسماند را دارند.

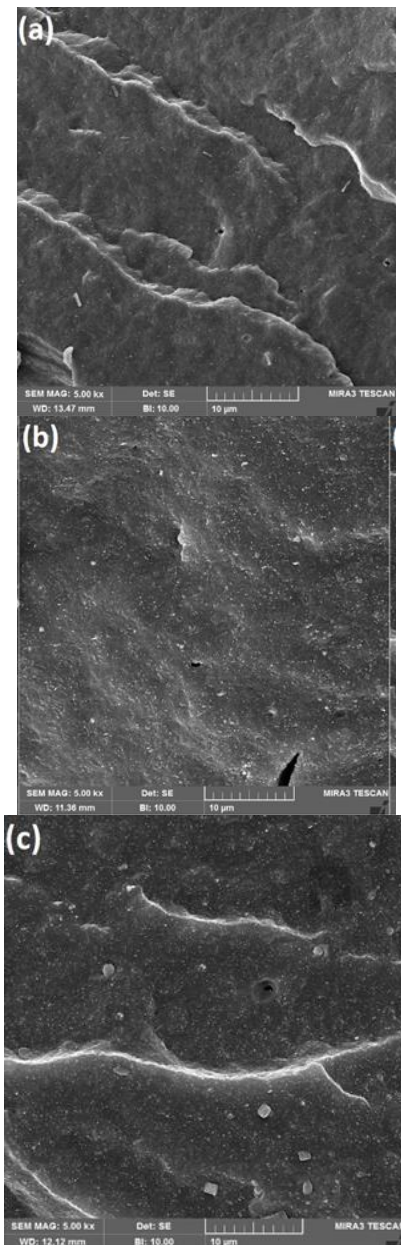
نتایج حاصل از آزمون سختی برای نمونه‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده نیز در شکل ۱۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده، سختی افزایش یافته که به دلیل وجود مقدار بیشتر ذرات سخت (نانوذرات رس و دوده) و برهمکنش آن‌ها با زمینه SBR می‌باشد. به عبارت دیگر، نفوذ شاخص دستگاه سختی به درون نمونه‌ها با افزایش دوده، مشکل‌تر شده است.



شکل ۱۱: سختی نمونه‌های SBR هیبرید حاوی ۴ phr نانورس و تقویت شده با مقادیر مختلف دوده.

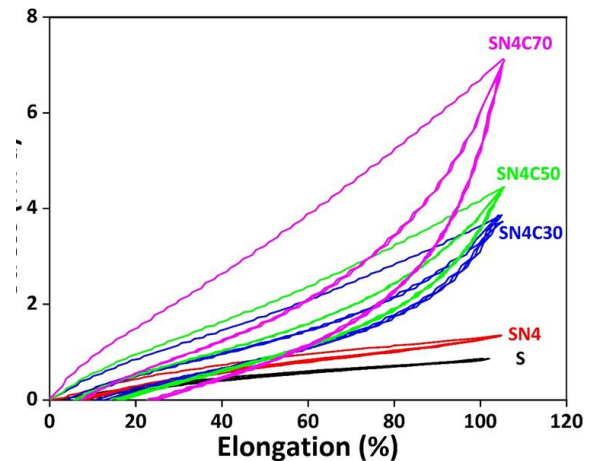
### ۳-۲-۳- اتلاف پسماند

نمودار بارگذاری-باربرداری نانوکامپوزیت‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و نانوکامپوزیت‌های هیبرید تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در سه چرخه متوالی و در ازدیاد طول ثابت ۱۰۰٪ در شکل ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار دوده، تنش لازم برای تغییر شکل بطور چشمگیری افزایش یافته است که به دلیل ایجاد ساختار دوده در زمینه پلیمری و افزایش برهمکنش‌های بین سیستم هیبریدی تقویت کننده‌ها با SBR می‌باشد. در جدول ۳، درصد اتلاف پسماند کامپوزیت‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و نانوکامپوزیت‌های هیبرید تقویت شده با مقادیر



شکل ۱۳: تصاویر SEM نمونه‌های (a) SN4، (b) SN4C30 و (c) SN4C50.

نمونه SN4C30 پراکنش نانورس و دوده بهتر صورت گرفته است، اما در نمونه SN4C50 با توجه به مقدار زیاد دوده در آن، ذرات دوده به علت نیروهای واندروالسی تمایل به تجمع داشته و ذرات کلوخه نیز مشاهده می‌شود [۴۷]. این مشاهدات، روند خواص مکانیکی هر یک از نمونه‌ها را نیز تأیید می‌کند. مشاهدات و نتایج این بخش قابل قیاس و



شکل ۱۲: نمودارهای بارگذاری-باربرداری نانوکامپوزیت‌های SBR حاوی ۴ phr نانورس و نانوکامپوزیت‌های هیبرید تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در سه چرخه متوالی.

جدول ۳: اتلاف پسماند نانوکامپوزیت SBR حاوی ۴ phr نانورس و نانوکامپوزیت‌های هیبرید تقویت شده با مقادیر مختلف دوده در سه چرخه متوالی.

نمونه	پسماند (%)		
	چرخه ۱	چرخه ۲	چرخه ۳
S	۶/۸	۲/۶	۱/۳
SN4	۱۶/۴	۵/۵	۳/۹
SN4C30	۴۲/۱	۲۱/۰	۲۰/۲
SN4C50	۴۴/۷	۲۴/۹	۲۳/۵
SN4C70	۵۸/۶	۳۵/۵	۳۳/۵

۳-۳- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) آنالیز SEM برای نانوکامپوزیت SBR حاوی ۴ نانورس و (SN4) و نیز نمونه هیبرید ۴ نانورس و ۳۰ دوده (SN4C30) و نمونه هیبرید ۴ نانورس و ۵۰ دوده (SN4C50) در شکل ۱۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در نمونه SN4 اثری از تجمع نانوذرات وجود ندارد و پخش و توزیع مناسبی ایجاد شده است که ناشی از اعمال شرایط اختلاط مناسب در تهیه نمونه‌ها است [۲۱،۴۶]. بعلاوه اینکه نانورس انتخاب شده در این تحقیق، از نوع اصلاح شده با یک ماده آلی است که کمک می‌کند برهمکنش بهتری با ماتریس پلیمری داشته باشد و منجر به پخش مطلوب‌تری در نانوکامپوزیت حاصله می‌شود [۳۳]. در

که مربوط به زمان‌های بیش از ۰/۱ ثانیه می‌باشد، افت مدول بیشتر متأثر از حرکات گرانیرو همانند بازشدن گره خوردگی‌ها، جداشدن تقویت کننده-زمینه و تخریب شبکه تقویت کننده، تغییر شکل پل‌های گوگردی و در برخی موارد گسیختگی اتصالات عرضی با گذشت زمان است [۴۸]. همان‌طور که از شکل مشخص است، با افزودن دوده به نانوکامپوزیت، مدول اولیه و نهایی افزایش یافته است. کاهش تحرک زنجیره‌های لاستیک در حضور دوده دلیلی بر این مشاهده است. همچنین، همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزودن دوده به نانوکامپوزیت، میزان افت در نمودار مدول آسایش افزایش یافته که علت آن، شکست ساختار دوده با گذشت زمان می‌باشد.

#### ۴- نتیجه گیری

در پژوهش حاضر، خصوصیات نانوکامپوزیت SBR/Nanoclay و همچنین اثر افزودن هیبرید نانورس/دوده بر رفتار پخت، خواص مکانیکی، اتلاف پسماند و خواص ویسکوالاستیک نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور تهیه نمونه‌ها از روش اختلاط مذاب استفاده شد. جمع‌بندی نتایج بصورت زیر می‌باشد:

- نتایج حاصل از نمودارهای پخت نمونه‌های نانوکامپوزیت نشان داد که با افزایش مقدار نانورس Cloisite 15A به لاستیک SBR، زمان برشته‌گی و زمان تکمیل پخت کاهش و سرعت پخت و اختلاط گشتاور افزایش یافت.

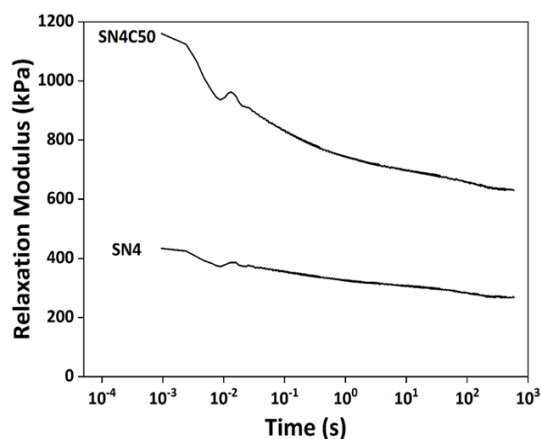
- آزمون کشش نانوکامپوزیت‌های SBR/Cloisite 15A بیانگر بهبود خواص مکانیکی با افزایش مقدار نانوذرات بود. با این حال، در مقادیر بیش از ۴ phr نانورس خواص مکانیکی با اندکی افت مواجه شد. بنابراین مقدار ۴ phr نانورس به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

- در نمونه‌های هیبریدی، مقادیر ۳۰، ۵۰ و ۷۰ phr دوده به نانوکامپوزیت SBR/Cloisite 15A حاوی ۴ phr نانورس افزوده شد و رفتار پخت، خواص مکانیکی و اتلاف پسماند نمونه‌های حاصل مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

نزدیک به نتایج تحقیق کومار و همکاران [۲۱] است. آن‌ها گزارش کردند که نانوکامپوزیت هیبریدی حاوی ۳/۵ phr نانورس و مقدار متوسط دوده (۲۰ phr) خواص تکنیکی مطلوب را حاصل می‌کند. بعلاوه، افزودن دوده از طریق شکستن تجمعات نانورس سبب ارتقاء توزیع نانورس در ماتریس SBR می‌شود، که در نتیجه خواص کامپاندهای مربوطه را افزایش می‌دهد.

#### ۳-۴- آسودگی تنش

به منظور بررسی خواص ویسکوالاستیک، از بین نمونه‌ها، نانوکامپوزیت حاوی ۴ phr نانورس (SN4) و همچنین، نانوکامپوزیت هیبرید حاوی ترکیبی از ۴ phr نانورس و ۵۰ phr دوده (SN4C50) برای آزمون آسودگی تنش استفاده شدند. مدول آسایش نمونه‌های انتخاب شده در برابر زمان، در شکل ۱۴ آورده شده است.



شکل ۱۴: نمودار مدول آسایش در برابر زمان برای نمونه پخت شده SN4C50 و SN4.

مدول نمونه‌ها در ابتدا دارای مقادیر بالایی بوده، اما در حین آسودگی افت کرده و به مقدار ثابتی می‌رسد. نمودار استهلاک تنش، دارای دو ناحیه کوتاه مدت و بلند مدت می‌باشد. در ناحیه اول که مربوط به زمان‌های کمتر از ۰/۱ ثانیه می‌باشد، شیب افت مدول تا حدود زیادی به حرکات کشسان همانند گره خوردگی‌ها و برگشت‌پذیری اتصالات عرضی در زمان‌های بسیار کوتاه ارتباط دارد. در ناحیه دوم



- [16] G. Rajeshkumar, S. Arvinth Seshadri, S. Ramakrishnan, M.R. Sanjay, S. Siengchin, K.C. Nagaraja, *Polymer Composites*, **42**, 2021, 3687.
- [17] B. Satheesan, A.S. Mohammed, *Wear*, **15**, 2021, 466.
- [18] S. Ahmadi-Shooli, M. Tavakoli, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **30**, 2017, 127.
- [19] M. Staropoli, V. Roge, E. Moretto, J. Didierjean, M. Michel, B. Duez, P. Steiner, G. Thielen, D. Lenoble, J.S. Thomann, *Polymers*, **13**, 2021, 2413.
- [20] S.J. He, Y.Q. Wang, M.M. Xi, J. Lin, Y. Xue, L.Q. Zhang, *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 2013, 9, 1773.
- [21] H.K.M. Kumar, S. Subramaniam, R. Rathanasamy, S.K. Pal, S.K. Palaniappan, *Journal of Rubber Research*, **23**, 2020, 79.
- [22] M. Shiva, S.S. Akhtari, M. Shayesteh, *Iranian Polymer Journal*, **29**, 2020, 957.
- [23] Y. Wu, W. Zhao, L. Zhang, *Macromolecular Materials and Engineering*, **291**, 2006, 944.
- [24] J. Ma, Y. Wang, L. Zhang, and Y. Wu, *Journal of Applied Polymer Science*, **125**, 2012, 3484.
- [25] S.J. He, Y.Q. Wang, M.M. Xi, J. Lin, Y. Xue, L.Q. Zhang, *Polymer Degradation and Stability*, **98**, 2013, 1773.
- [26] J.A. Gopi, S.K. Patel, A.K. Chandra, D.K. Tripathy, *Journal of Polymer Research*, **18**, 2011, 1625.
- [27] P.K. Chattopadhyay, S. Chattopadhyay, N.C. Das, P.P. Bandyopadhyay, *Materials and Design*, **32**, 2011, 4696.
- [28] Q. Guo, F. Zairi, H. Baraket, M. Chaabane, X. Guo, *European Polymer Journal*, **96**, 2017, 145.
- [29] S. Praveen, P.K. Chattopadhyay, S. Jayendran, B.C. Chakraborty, *Polymer International*, **59**, 2010, 187.
- [30] P.A. Ciullo, N. Hewitt, "Rubber formulary", Noyes Publications, New York, 1999.
- [31] I.J. Kim, D. Kim, B. Ahn, H.J. Lee, H.J. Kim, W. Kim, *Polymers*, **12**, 2020, 2343.
- [32] K. Elangovan, F.X. Josephraj, A.K. Murugesan, B. Pandian, *Materiale Plasticae*, **58**, 2021, 34.
- [33] P. Castano-Rivera, I. Calle-Holguín, J. Castano, G. Cabrera-Barjas, K. Galvez-Garrido, E. Troncoso-Ortega, *Polymers*, **13**, 2021, 1085.
- [34] T.V. Varghese, H.A. Kumar, S. Anitha, S. Ratheesh, R.S. Rajeev, V.L. Rao, *Carbon*, **61**, 2013, 476.
- [35] D. Choi, M.A. Kader, B. Cho, Y. Huh, C. Nah, *Journal of Applied Polymer Science*, **98**, 2005, 1688.
- [36] S. Bhattacharyya, S. Dasgupta, V. Londa, R. Mukhopadhyay, *Journal of Applied Polymer Science*, **136**, 2019, 47560.
- [37] M. Barghamadi, M. Karrabi, M.H.R. Ghoreishy, S. Mohammadian-Gezaz, *Journal of Applied Polymer Science*, **136**, 2019, 47550.
- [38] Z. Li, J. Zhang, S. Chen, *Express Polymer Letters*, **2**, 2009, 695.
- [39] M.L. Studebaker, E.W.D. Huffman, A.C. Wolfe, L.G. Nabors, *Industrial & Engineering Chemistry*, **48**, 1956, 162.
- [40] E. Esmizadeh, G. Naderi, S.M.R. Paran, *Polymer Composites*, **38**, 2017, E181.
- [41] K. Ravikumar, K. Palanivelu, K. Ravichandran, *Applied Mechanics and Materials*, **766**, 2015, 377.
- [42] P. Annadurai, T. Mukundan, R. Joseph, *Plastics Rubber and Composites*, **42**, 2013, 379.
- [43] S. Praveen, P.K. Chattopadhyay, P. Albert, V.G. Dalvi, B.C. Chakraborty, S. Chattopadhyay, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **40**, 2009, 309.
- [44] J.E. Mark, B. Erman, M. Roland, "The science and technology of rubber", Academic press, 2013.
- [45] M.H.R. Ghoreishy, M. Firouzbakht, G. Naderi, *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, **26**, 2013, 45.
- [46] I. Ghasemi, M. Karrabi, M. Mohammadi, H. Azizi, *Express Polymer Letters*, **4**, 2010, 62.
- [47] R. Singh, M.D. Shah, *Journal of Information Knowledge and Research in Mechanical Engineering*, **2**, 2013, 515.
- [48] S. Mohammadian-Gezaz, M. Karrabi, *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, **33**, 2017, 261.
- افزایش مقدار دوده در نمونه‌های SBR تقویت شده با هیبرید نانورس/دوده منجر به کاهش قابل توجه زمان برشتگی و زمان تکمیل پخت و افزایش قابل توجه سرعت پخت و اختلاط گشتاور شد.
- بررسی خواص مکانیکی نمونه‌های SBR تقویت شده با هیبرید نانورس/دوده بیانگر بهبود قابل توجه استحکام کششی، مدول کششی و سختی با افزایش مقدار دوده بود.
- نمودارهای اتلاف پسماند نشان داد که با افزایش تقویت کننده‌ها و به ویژه دوده، مساحت سطح زیر نمودار تنش- کرنش در حالت بارگذاری-باربرداری بطور قابل توجهی افزایش یافته است.
- تصاویر SEM نمونه‌ها بیانگر پراکنش نانورس و دوده در ماتریس بود و اما در نمونه حاوی ۵۰ phr دوده، کلوخگی ذرات دیده شد.
- نتایج آزمون آسودگی تنش در برابر زمان بیانگر بالاتر بودن مدول آسایش و همچنین شیب شدیدتر افت آن در حضور دوده برای نانو کامپوزیت هیبرید بود.

## مراجع

- [1] J. Jin, W.M. Noordermeer, A. Blume, W.K. Dierkes, *Polymer Testing*, **99**, 2021, 107212.
- [2] J. Araujo-Morera, R. Verdugo-Manzanares, S. González, R. Verdejo, *Journal of Composites Science*, **5**, 2021, 68.
- [3] Y. Ji, C. Liu, Z. Luo, J. Zhong, L. Yin, *Polymer Composites*, **42**, 2021, 1574.
- [4] M. Zhou, J. Liu, G. Hou, H. Yang, L. Zhang, *Polymer*, **218**, 2021, 123523.
- [5] M. Morton, "Rubber Technology", Springer Science & Business Media, 2013.
- [6] N. Kaynak, S. Sen, *Journal of Elastomers & Plastics*, **53**, 2021, 525.
- [7] K. Elangovan, F.X. Josephraj, A. Kumarmurugesan, B. Pandian, *Material Plasticae*, **58**, 2021, 34.
- [8] Y. Sun, J. Huang, J. He, Z. Tang, L. Zhu, F. Liu, *Polymer Degradation and Stability*, **185**, 2021, 109482.
- [9] Y. Ikeda, A. Kato, S. Kohjiya, Y. Nakajima, "Rubber Science: A Modern Approach", Springer, 2018.
- [10] M. Gaca, M. Ilcikova, M. Mrlik, M. Cvek, C. Vaultot, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **329**, 2021, 129195.
- [11] M. Idrees, F. Saeed, A. Amin, T. Hussain, *Journal of Building Engineering*, **44**, 2021, 102651.
- [12] M.C. Mistretta, L. Botta, R. Arrigo, F. Leto, G. Malucelli, F.P.L. Mantia, *Polymers*, **13**, 2021, 1167.
- [13] A. Roy, T. Mondal, S. Kar, K. Naskar, R. Ghosal, *Journal of Applied Polymer Science*, **138**, 2021, 49093.
- [14] T.P. Wani, R. Raja, M. Reddy, S. Deshpande, *Advances in Materials and Processing Technologies*, **15**, 2021, 1.
- [15] A. Roy, T. Mondal, S. Kar, K. Naskar, R. Ghosal, *Journal of Applied Polymer Science*, **138**, 2021, 49093.