تولید و بررسی نانو خواص کامپوزیت‌های برپایه لاستیک طبیعی/ لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر و نانو ذرات اصلاح شده خاک رس

عبدالمجید علیپور*[۱] و قاسم نادری[۲]

چکیده

آمیزه های نانو کامپوزیتی پخت شده بر پایه لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر (EPDM)، لاستیک طبیعی (NR) و نانو ذرات اصلاح شده خاک رس (Cloisite 15A) بمنظور بررسی اثر ترکیب درصدهای گوناگون نانو خاک رس (۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی) و همچنین اثر ترکیب درصدهای گوناگون ماتریس الاستومری (NR/EPDM) (۱۰۰/۰، ۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰، ۲۵/۷۵، ۰/۱۰۰) بر ریز ساختار و خواص مکانیکی به وسیله غلتک آزمایشگاهی (mill) تهیه شدند. بمنظور ارزیابی مقدار بین لایه ای شدن یا ورقه ای شدن لایه های سیلیکاتی از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. نانو کامپوزیت بوجود آمده ترکیبی از ساختار لایه لایه و ورقه ورقه دارد. این پدیده با مشاهده مستقیم ریز ساختار به وسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز تایید گردید. همچنین، خواص مکانیکی، مانایی فشار و اعوجاج گرمایی آمیزه‌های تهیه شده با افزایش میزان نانو ذرات خاک رس بهبود یافت. افزایش درصد لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر در ماتریس، مقاومت کششی و استحکام پارگی را کاهش، ولی مقاومت فشاری، مدول و مقاومت در برابر مانایی فشار را افزایش می دهد. از سوی دیگر، افزودن نانو ذرات خاک رس به آمیزه ها و افزایش درصد لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر باعث افزایش مقاومت در برابر زمان دهی (aging) آمیزه‌ها می‌گردد.

واژه های کلیدی: نانو ذرات اصلاح شده خاک رس، لاستیک طبیعی، اتیلن پروپیلن دی ان مونومر، نانو کامپوزیت، خواص مکانیکی.

۱- مربی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد زرقان، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، زرقان، ایران.
۲- دانشیار، پژوهشکده فرآیند، گروه لاستیک، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران.
*- نویسنده مسئول مقاله: Abdolmajid.Alipoor@gmail.com

پیشگفتار

لاستیک[1] NR از خواص مکانیکی بالایی برخوردار بوده و دارای مشخصات فرآیندپذیری خوبی است، اما به دلیل وجود باند دوگانه در ساختار اصلی، این ماده در برابر عوامل جوی بسیار حساس است. خواص این ماده در حضور رطوبت، گرما، نور، ازن وتشعشع کاهش می‌یابد. مقاومت ضعیف این ماده در برابر عوامل جوی را می‌توان با آلیاژ کردن آن با لاستیک‌هایی که دارای باند دوگانه کم‌تری هستند، بهبود بخشید. برای مثال، آلیاژکردن NR با EPDM که مقدار کمی باند دوگانه در ساختار خود دارد، منجر به دستیابی به آلیاژی با مقاومت خوب در برابر آب، هوا ، اکسیداسیون و عوامل شیمیایی خواهد شد[۱]. Ghish و همکارانش گزارش کردند که آلیاژکردن NR با EPDM مقاومت اوزونی NR را به مقدار چشمگیری بهبود می‌بخشد [۲] .

نانو کامپوزیت‌های پلیمری بویژه نانو کامپوزیت‌های پلیمری تهیه شده با خاک رس سیلیکاتی لایه ای، مانند خاک رس مونت موریلونیت جایگزین خوبی برای کامپوزیت‌های معمولی هستند. ساختار میان لایه ای (Intercalated) با نفوذ زنجیر پلیمری به درون لایه‌های سیلیکا و ایجاد ساختار ساندویچی بدست می آید. ساختار ورقه ورقه (Exfoliated) وقتی ایجاد می‌شود که تک لایه سیلیکاتی به طور همگن و یکنواخت در بستر پلیمری توزیع شده باشند. این ساختار لایه‌های کاملاً جدا شده از اهمیتی بسیار ویژه برخوردار است زیرا بر همکنش لایه‌های نانو ذرات خاک رس و پلیمر را به حداکثر رسانده و تغییرات بسیار مشهودی را در خواص فیزیکی مکانیکی پلیمر ایجاد می‌کند. بشرطی که لایه های سیلیکاتی ورقه ورقه شوند، با پخش کردن کم‌تر از ۱۰٪ از نانو ذرات خاک رس می‌توان به خواصی معادل با ۴۰-۳۰٪ از تقویت‌کننده‌های قدیمی دست یافت بدون این‌که خاصیت دیگری از ماده قربانی شود. نانو خاک رس های معدنی از قبیل MMT, VMT , Saponite به گونه‌ای گسترده در تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری بکار می‌روند. این نانو خاک رس‌ها عموماً از کاتیون‌های فلزی از قبیل , +Mg2 +K , +Na , +Ca2 تشکیل شده اند که به آسانی می‌توان آن‌ها را با نمک های آمونیوم آلی جایگزین کرد تا نانو خاک رس آلی دوست بدست آید و با پلیمر سازگار شود. از MMT برای تهیه نانو کامپوزیت های پلیمر / نانو خاک رس استفاده می شود. نانو کامپوزیت های بر پابه لاستیک در طی سالیان اخیر مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. [۱۰-۳]. Usuki و همکاران [۱۱] نانو کامپوزیت هایی بر پایه EPDM با استفاده از فرآیند و لکانیزاسیون و با استفاده از چندین شتاب‌دهنده تهیه کردند. نتایج نشانگر این بود که سیلیکات به صورت یکنواخت در EPDM پراکنده شده است. افزون بر این، عبور پذیری گاز این نانو کامپوزیت در مقایسه با EPDM خالص ۳۰ % کاهش داشت. به خاطر استفاده وسیع از NR نانو کامپوزیت های بر پایه NR از پتانسیل تجاری خوبی برخوردارند. M.Arroyo و همکارانش [۱۲] گزارش دادند که در نانو کامپوزیت بر پایه NR با استفاده از ۱۰ phr نانو ذرات خاک رس اصلاح شده می‌توان به خواص مکانیکی قابل مقایسه با NR تقویت‌شده با ۴۰ phr دوده دست یافت، اما خواص مکانیکی نمونه تقویت شده با ۴۰ phr دوده به مراتب بالاتر از نمونه تقویت شده با نانو ذرات خاک رس اصلاح نشده می‌باشد. هم‌چنین، نتایج بدست آمده از پراش پرتو اشعه ایکس (XRD) در این پژوهش بیانگر این موضوع بود که در NR تقویت شده با نانو ذرات خاک رس اصلاح نشده فاصله بین لایه‌ها هیچ تغییری نکرده است و ساختار کامپوزیت معمولی را دارا می باشد.

طی سه دهه گذشته، توسعه آلیاژ الاستومر NR با EPDM با هدف ترکیب خواص فیزیکی – مکانیکی عالی NR با مقاومت بالای اوزون EPDM مورد توجه زیادی قرار گرفته است. هدف اصلی برای تهیه این آلیاژ کاربرد آن در دیواره تایر می باشد چرا که اوزون به عنوان یک عامل محدود کننده در طول عمر تایر است. هم‌چنین از این آلیاژ برای پروفیل‌های درزگیر اتومبیل و پروفیل‌های رنگی هم استفاده می شود. با استفاده از آلیاژ NR/ EPDM می‌توان به راحتی به مقاومت در برابر اوزون دست یافت. در این آلیاژ بمنظور بهبود مدول، استحکام کششی، پارگی و افزایش مقاومت سایشی از تقویت کننده‌ها استفاده می‌شود. بر اساس نظر پژوهشگران پیشین، استفاده از

[1] - Natural ruber

تقویت‌کننده‌های قدیمی مانند دوده که در درصدهای وزنی بالا خواص الاستومر را بهبود می‌بخشند، باعث ایجاد معایبی در فرآورده نهایی و افزایش وزن آن می‌شود[۱۳]. لذا، با استفاده از نانو ذرات خاک رس که قابلیت تقویت‌کنندگی در درصدهای وزنی پایین دارد، می‌توان از بروز چنین معایبی در محصول نهایی جلوگیری و محصولی با وزن پایین تولید کرد. بدین منظور، در این کار پژوهشی، آلیاژ NR/EPDM با نانو ذرات خاک رس تقویت شدند و خواص ریز ساختار و مکانیکی آن‌ها از راه آنالیزهای گوناگون مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

لاستیک طبیعی با نام تجاری SMR 20 از کشور مالزی، لاستیک EPDM با گرید KEP 270 از کشور کره، خاک رس بکار رفته; Closite 15 A از شرکت تولید نانو خاک رس ساترن آمریکا و سیستم پخت از شرکت Bayer تهیه شدند. ویژگی‌های مواد در جدول ۱ آورده شده است.

برای تهیه نمونه‌ها از آسیاب دو غلتکی آزمایشگاهی مدلPolymix 200 L ساخت انگلستان با سرعت ۷۰rpm و ظرفیت 2kg در دمای محیط استفاده شد. نانو ذرات خاک رس به مدت ۲۴ ساعت در گرم خانه خلاء در دمای ۸۰ °C خشک شد تا رطوبت آن به کلی از بین برود. پخت نمونه‌ها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی ساخت شرکت Dieffenbacher در دمای ۱۶۰ °C و زیر فشار ۱۵۰bar انجام شد. ویژگی‌های پخت آمیزه ها به وسیله رئومتر Zwick ساخت کشور آلمان در دمای ۱۶۰ °C بر اساس استاندارد2084 D معین شد. آمیزه لاستیکی مورد بحث به شکل صفحه لاستیکی با ضخامت کم (حدودmm ۲) پخت و از روی آن نمونه‌های دمبلی شکل تهیه و مورد آزمون کششیASTM D 412 قرار گرفتند. خواص کششی نمونه‌ها با دستگاه Hiwa ساخت ایران با سرعت ۵۰۰mm/min بر اساس استاندارد ASTM D 412 اندازه گیری شد. هم‌چنین، آمیزه های یاد شده در قالب فشاری قرار گرفته و به شکل قرص استوانه‌ای (باقطر ۲۹ mm و ارتفاع ۱۴/۷ mm) پخت و زیر آزمون فشاری ISO 7743 قرار گرفتند. هر دو آزمون با دستگاه Hiwa ساخت ایران انجام و مقادیر تنش و کرنش اسمی به ترتیب از حاصل تقسیم نیرو و افزایش طول اندازه گیری شده بر سطح مقطع اولیه و طول اولیه نمونه محاسبه شدند. بمنظور انجام آزمون زمان دهی (aging)، نمونه‌ها به مدت ۹۶ ساعت در گرم خانه با دمای ۹۰ درجه سانتیگراد قرار گرفتند. این آنالیز بر اساس استاندارد ASTM D 573-88 انجام شد. آنالیز مانایی فشار با استفاده از ۵۰٪ مقدار فشردگی به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد انجام گرفت. اعوجاج گرمایی آمیزه‌ها با استفاده از دستگاه Goodrich در فرکانس ۳۵ Hz در شرایط استاندارد ISO به انجام رسید. اندیس گرمایی از نسبت بین Goodrich HBU و سختی IRHD اندازه گیری شد. از دستگاه پراش پرتو X با زاویه کم در دمای محیط و دامنه زاویه Θ ۲ از۱ – ۱۰ درجه برای ارزیابی ساختار بین لایه ای یا ورقه ای شدن لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت تهیه شده استفاده شده است. نمونه‌ها جهت آزمون پراش پرتو X به صورت ورق‌هایی با ضخامت mm ۲ با پرس هیدرولیک تهیه شدند. برای بررسی مقدار پراکنش نانو ذرات خاک رس و ارزیابی مقدار ورقه ای شدن یا بین لایه ای شدن از میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM 2085 با ولتاژ ۱۰۰ kv ساخت شرکت Philips کشور هلند استفاده شد. بمنظور اندازه گیری درجه شبکه ای شدن، مقدار تولوئن جذب شده به نمونه‌های تهیه شده اندازه گیری شد. نمونه های پخت شده به ابعاد ۱۳ * ۱۰* ۱/۵ (mm^3) وزن شدند (W_1) و به مدت ۱۰۰ ساعت در تولوئن قرار گرفتند. پس از این مدت نمونه ها دوباره وزن شدند (W_2) و به مدت ۲۴ ساعت در گرم خانه خلاء قرار گرفتند و بار دیگر وزن آن‌ها ثبت شد (W_3).

درصد تورم= $(W_2- W_3)/ W_3$

درصد حلالیت = $(W_1- W_3)/ W_1$

آمیزه ها روی غلتک با فاصله بین دو غلتک mm ۴-۱ در دمای محیط و دور rpm ۷۰ تهیه شدند. روش اختلاط بدین ترتیب بود که در ابتدا کائوچوی NR به مدت ۵ دقیقه روی غلتک نرم شد، سپس در مراحل بعدی به ترتیب، نانو خاک رس به مدت ۴ دقیقه، EPDM به مدت ۴ دقیقه، اکسید روی و استئاریک اسید به مدت ۳

دقیقه، گوگرد و MBTS,TBBS به مدت۳ دقیقه به مخلوط افزوده شدند و در نهایت، آمیزه به مدت ۱ دقیقه غلتک کاری شد. فرمول بندی آمیزه‌های تهیه شده در جدول ۲ آورده شده است. اندیس N نشان دهنده درصد وزنی لاستیک NR ، اندیس E نشان دهنده درصد وزنی لاستیک EPDM و اندیس C نشان دهنده میزان نانو خاک رس در آمیزه است. برای مثال، $N_{75}E_{25}C_3$، کد آمیزه ایست که درصد وزنی NR آن ۷۵، درصد وزنی EPDM آن ۲۵ و با ۳ درصد وزنی نانو خاک رس تقویت شده است.

نتایج و بحث

آنالیز پراش پرتو ایکس

از آنالیز پراش پرتو ایکس بمنظور اندازه گیری فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی نانوذرات خاک رس و مقدار پراکندگی لایه‌های سیلیکاتی در ماتریس پلیمری استفاده شد. شکل ۱ نشانگر نتایج بدست آمده از پراش پرتوایکس ترکیب۷۵/۲۵ ٪ (NR/EPDM) شامل مقادیر۷، ۵،۱،۳ درصد نانو ذرات خاک رس می‌باشد. پیک پراش Closite 15 A که کاملا شناخته شده است در $2\Theta = 2/9^{\circ}$ ظاهر می‌شود که معادل $d= 31/5$ Å می‌باشد. در حالی که در ترکیبات شامل مقادیر ۱،۳،۵،۷ درصد نانو ذرات خاک رس، پیک شاخص اول در زاویه کوچک‌تری ($2\Theta= 1/97^{\circ}$)مشاهده می‌شود. انتقال شاخص پیک اول نانو ذرات خاک رس به زاویه کوچک‌تر نشان می‌دهد که زنجیرهای ماتریس پلیمری بین لایه‌های سیلیکاتی وارد شده و فاصله بین این لایه‌ها را افزایش داده است. فاصله بین لایه‌های سیلیکاتی در آمیزه‌های حاوی ۷،۵،۳،۱ درصد نانو ذرات خاک رس به ترتیب برابر با (۴۱/۸۹Å، ۴۲/۷۳، ۴۳/۸۶، ۴۵/۳۹) می باشد، ولی تفاوت اساسی در شدت طیف پیک نمونه‌ها از یک‌دیگر می باشد. به گونه‌ای که نمونه حاوی ۱ درصد نانو ذرات خاک رس شدت پیک کم‌تری نسبت به سایر نمونه‌ها دارد. کاهش شدت پیک نشان‌دهنده این مطلب است که لایه‌های سیلیکاتی بیش‌تر ورقه ورقه یا لایه لایه می‌شوند [۳و ۴]. مقدار لایه لایه ای شدن به فاکتورهایی همچون مقدار نانو خاک رس، نفوذ زنجیرهای الاستومری در داخل لایه های سیلیکاتی و طبیعت خود الاستومر بستگی دارد. بنابراین، به دلیل افزایش دانسیته تراکم نانو ذرات خاک رس از نمونه‌ها شدت پیک افزایش می‌یابد. شکل ۲ طیف XRD نمونه‌های تهیه شده را برحسب درصد EPDM در مقادیر ثابت ۳ درصد نانو ذرات خاک رس نشان می‌دهد. بررسی منحنی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش EPDM در نمونه‌ها شاخص پیک به زوایای پایین‌تر منتقل شده و شدت پیک کاهش می یابد. این پدیده را می‌توان به ویسکوزیته بالاتر لاستیک خام EPDM در مقایسه با NR نسبت داد. همچنان‌که پژوهشگران نیز ذکر کرده‌اند که افزایش ویسکوزیته ماتریس می‌تواند مقدار تنش برشی وارد شده به نانو ذرات خاک رس را افزایش داده و در نتیجه، توده‌های تجمع یافته نانو خاک رس شکسته شده و پخش بهتر صورت می‌گیرد [۳].

آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

شکل ۳ نشان‌دهنده تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آمیزه (۷۵/۲۵/۵) (NR/EPDM/Nanoclay) در بزرگنمایی‌های گوناگون می‌باشد. با توجه به این‌که دانسیته فاز نانو خاک رس بیش‌تر از NR و هم‌چنین، دانسیته NR بیش‌تر از EPDM می‌باشد، بنابراین لایه‌های سیلیکاتی تیره‌تر از NR و EPDM دیده می‌شوند. هم‌چنین، نواحی نیمه‌تیره لاستیک NR و نواحی روشن لاستیک EPDM می‌باشد. از آن‌جا که در مرحله اختلاط نانو ذرات خاک رس ابتدا با NR مخلوط شدند، این ذرات بیش‌تر در فاز NR دیده می‌شوند. در حالی‌که مقدار کمی از این ذرات در فاز EPDM نیز دیده می‌شوند. همان گونه که در شکل مشاهده می‌شود، لایه‌های سیلیکاتی به گونه اتفاقی در ماتریس پلیمری پراکنده شده اند. از سوی دیگر، ضخامت این لایه ها با هم متفاوت است و بیش‌تر ساختار لایه لایه ای را دارند اگرچه، چندین لایه ورقه ورقه شده نیز وجود دارد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانو کامپوزیت حاصله ترکیبی از ساختار میان لایه ای و ورقه ورقه با درصد بیش‌تر به سمت ساختار میان لایه ای دارد.

مقدار تورم آمیزه ها

شکل ۴ نشان دهنده مقدار تورم آمیزه های تهیه شده می‌باشد. همان گونه که دیده می‌شود، بیش‌ترین درصد تورم مربوط به آمیزه خالص NR/EPDM است. افزودن نانو ذرات خاک رس به آمیزه‌ها درصد مقدار تورم را کاهش می‌دهد که نشان‌دهنده سطح بیش‌تری از شبکه‌ای شدن در آمیزه هاست که از افزودن این ذرات و در پی آن برهم کنش خوب بین زنجیرهای پلیمری و نانوذرات خاک رس ناشی می شود.

خواص مکانیکی

یکی از مشخصه‌های بارز نانوکامپوزیت‌ها، خواص مکانیکی بهبود یافته از قبیل استحکام کششی، مدول الاستیسیته و سختی است. چند فاکتور بر استحکام کششی نانوکامپوزیت‌ها تاثیر می‌گذارند که عبارتند از: برهم کنش بین نانو ذرات خاک رس و ماتریس پلیمری، روش تهیه نانوکامپوزیت و هم‌چنین، درصد نانوذرات خاک رس[۳ و ۴]. در این پژوهش در تمامی آمیزه‌ها با افزایش درصد نانو خاک رس مدول کششی و فشاری، مقاومت پارگی، استحکام کششی و استحکام فشاری افزایش یافت همچنان‌که در شکل ۵ نشان داده شده است. بهبود استحکام کششی و مدول الاستیسیته در نانوکامپوزیت‌های پلیمر/ نانو ذرات خاک رس در چند پژوهش نیز گزارش شده است [۳-۹]. این پژوهش‌ها بیان نموده اند که افزایش استحکام و مدول کششی مربوط به نفوذ زنجیر پلیمر بین لایه های نانوذرات خاک رس می‌باشد. برخی نیز خواص فصل مشترک و حرکت و جابه‌جایی محدود شده زنجیرهای پلیمری را عامل خواص بهبود یافته بیان کرده‌اند. لایه‌های نانومتری با نسبت طول به قطر بالا از قبیل مونت موریلونایت ناحیه فصل مشترک زیادی بین ذرات تقویت کننده و ماتریس پلیمری بوجود می‌آورند که باعث استحکام بیش‌تر فصل مشترک بین ذرات نانو و ماتریس پلیمری می‌شود. این ذرات با نسبت طول به قطر بالا حرکت زنجیرهای پلیمری را نیز محدود کرده و مقاومت زنجیرها را در برابر رشد ترک بالا می برند[۳-۵]. هم‌چنین، با حضور نانو ذرات خاک رس، درصد شبکه ای شدن در لاستیک‌ها بالا می‌رود که این نیز عاملی بر افزایش مدول و استحکام کششی می باشد. هم‌چنین، مقایسه بین مدول کششی و مدول فشاری آمیزه‌ها نشان می‌دهد که مقدار مدول کششی بزرگ‌تر از مدول فشاری می باشد. در توجیه این امر می‌توان بیان نمود که در هنگام کشیده شدن نمونه‌های الاستومری NR/EPDM، قابلیت کریستالیزاسیون تحت کشش زنجیرهای NR مقاومت در برابر تغییر شکل بهتری به آمیزه‌ها می دهد که این قابلیت در هنگام اعمال نیروی فشاری مشاهده نمی‌شود. استحکام کششی در نانوکامپوزیت‌های بر پایه NRاز دو عامل سرچشمه می‌گیرد: کریستالیزاسیون تحت کشش و تقویت‌کنندگی نانو ذرات خاک رس. در شکل ۵ دیده می‌شود که در درصدهای ثابت از نانو ذرات خاک رس با افزایش درصد NR در آمیزه ها، استحکام کششی و مقاومت پارگی افزایش می‌یابد زیرا لاستیک NR قابلیت کریستالیزاسیون تحت کشش را دارا می‌باشد [۱و۳]. از سوی دیگر، با افزایش درصد EPDM در یک ترکیب درصد ثابت از نانو خاک رس، مدول در ۱۰۰٪ کشش و مقاومت فشاری افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به واحدهای اتیلن و پروپیلن EPDM نسبت داد [۱و۳]. هم‌چنین، با انجام آنالیز مقاومت زماندهی (Aging Resistance)، افت خواص مکانیکی آمیزه‌هایی که مقدار لاستیک NR در آن‌ها بیش‌تر است، نسبت به آمیزه‌هایی با مقدار EPDM بیش‌تر در ماتریس، بیش‌تر مشاهده می‌شود. به بیان دیگر، چون لاستیک EPDM، نسبت به لاستیک NR، باند دوگانه کم‌تری در ساختار اصلی خود دارد، آمیزه‌هایی که درصد EPDM بیش‌تری در ماتریس دارند، مقاومت زماندهی بیش‌تری از خود نشان می‌دهند.

آنالیز مانایی فشار

آزمایش مانایی فشار قابلیت یک ماده لاستیکی در برگشت به ضخامت اولیه‌اش هنگامی‌که برای مدت طولانی در دما و تغییر شکل معین، زیر نیروی فشاری باشد را اندازه گیری می‌کند. نتایج بدست آمده از آزمایش مانایی فشاری برای مواد به صورت درصد بیان می‌شود. هرچه درصد مانایی فشاری یک ماده کم‌تر باشد، آن ماده بهتر می‌تواند تغییر شکل اعمالی وارده در دما و مقدار تغییر شکل معین را تحمل کند.

نتایج بدست آمده از آزمایش مانایی فشار آمیزه‌های NR/EPDM (۷۵/۲۵) در جدول ۳ نشان داده شده است. افزودن نانو ذرات خاک رس به نمونه ها، تغییر شکل ناشی از اعمال نیروی فشاری را به خوبی کاهش می‌دهد. بنابر نظر پژوهشگران [۱۸]، مانایی فشاری توانایی برگشت یک ماده الاستومری به خواص الاستیک خود پس از این‌که مورد نیروی فشاری طولانی مدت با شرایط مشخص و مقدار کرنش ثابت قرارگرفت، اندازه گیری می‌کند. عملکرد ضعیف یک ماده الاستیکی زیر نیروی مانایی فشار ناشی از زنجیرهای شبکه‌ای نشده و نواقص موجود در شبکه از قبیل وجود زنجیرهایی که حرکت آزادانه دارند، می‌باشد. این زنجیرها به بخش‌های دیگر شبکه متصل نبوده و درحین اعمال نیروی فشاری تحت استراحت به سر می‌برند و متعاقبا پس از این‌که تنش فشاری برداشته شده و ماده لاستیکی تمایل به برگشت به حالت اولیه خود را دارد، هیچ‌گونه همکاری در برگشت‌پذیری شبکه الاستومری به خواص الاستیک اولیه از خود نشان نمی‌دهند. هرچه اندازه ذرات پرکننده کوچک‌تر باشد، مانایی فشار نیز کم‌تر خواهد بود. بنابراین، نتایج بدست آمده در این پژوهش بیانگر نتایج پژوهشگران پیشین است. هم‌چنین، در جدول ۳ مشاهده می‌شود که با افزایش EPDM در آمیزه ها، مانایی فشار کاهش می یابد.

خواص دینامیکی

بمنظور بررسی کامل تاثیرات افزودن نانو ذرات خاک رس به آمیزه های NR/EPDM، خواص دینامیکی مانند تولید گرما تحت تغییر شکل سیکلی مورد بررسی قرار گرفته است. با تقسیم افزایش دما بر سختی نمونه‌ها، اندیس گرمایی نیز محاسبه و گزارش گردیده است (جدول ۴). همان‌گونه که مشاهده می‌شود اعوجاج گرمایی با افزودن نانو خاک رس به آمیزه‌ها کاهش می‌یابد. بنابراین، ذرات نانو خاک رس باعث کاهش هیسترسیس آمیزه های الاستومری نیز می‌شوند. نتایج مشابهی نیز به وسیله پژوهشگر دیگری گزارش شده است [۹].

نتیجه گیری

نانو کامپوزیت لاستیکی بر پایه NR/EPDM و نانو ذرات خاک رس (Cloisite 15A) در ترکیب درصدهای گوناگون تهیه شد. آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نشان داد که زنجیرهای پلیمری به وسیله نفوذ ما بین لایه‌های نانو خاک رس فاصله بین لایه های سیلیکاتی را افزایش داده و هم‌چنین، درصد کمی از لایه‌های نانو خاک رس ورقه ورقه شده اند. خواص مکانیکی آمیزه‌ها نشان دادند که نانو ذرات خاک رس به عنوان عامل تقویت کننده عمل کرده و باعث ایجاد برهم کنش قوی در فصل مشترک پلیمر/تقویت کننده می‌شوند و مانایی فشار، اعوجاج گرمایی و مقاومت زماندهی (Aging Resistance) آمیزه ها را بهبود می دهند. هم‌چنین، در درصدهای ثابت از ذرات نانو خاک رس، افزایش لاستیک EPDM باعث کاهش استحام کششی و مقاومت پارگی شده، اما مقاومت فشاری، مقاومت زماندهی، مدول و مانایی فشاری آمیزه ها ارتقاء می یابند.

Refrences

1- S.H. Botros, “Preparation and characteristics of NR/EPDM rubber blends”, Polym Plast Technol Eng, Vol 41, pp. 341-359, 2002.

2- A. K. Ghosh, S. C. Debnath, N. Naskar, and D. K. Basu, “NR-EPDM covulcanization: A novel approach”, J Appl Polym Sci, Vol 81, pp. 800-808, 2001.

3- A. Alipour, G. Naderi, G.R. Bakhshandeh, H.V. Alic, and S. Shokoohi, "Elastomer Nanocomposites based on NR/EPDM/Organoclay: Morphology and Properties", Int. Polym. Proc., Vol 26, pp. 48-55, 2011.

4- A. Alipour, G. Naderi, G.R. Bakhshandeh and S. Shokoohi." Microstructure and Rheological Properties of NR/EPDM Nanocomposites: Effect of Composition", Iran Rubber Magazine, Vol 62, pp. 26-34, 2011.

5- A. Alipour," Fabrication and Charcterization of Nanostructured Polymer Composites Prepared by Melt Compounding", Journal of Bioscience, Biochemistry and Bioinformatics, Vol 2, pp.79-84, 2012.

6- M. Arroyo , M.A. Lo´pez-Manchado, and B. Herrero, "Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds" Polymer, Vol 44, pp. 2447–245, 2003.
7- M.A. Lo´pez-Manchado, M. Arroyo and B. Herrero, "Organoclay–natural rubber nanocomposites synthesized by mechanical and solution mixing methods", Polym Int, Vol 53, pp. 1766–1772, 2004.
8- T.G. Gopakumar, J. A, Lee, M. Kontopoulou, and J. S. Parent, "Influence of clay exfoliation on the physical properties of montmorillonite/polyethylene composites", Polymer, Vol 43, 5483-5490, 2002.
9- F. Kataldo, "Preparation and Properties of Nanostructured Rubber Composites with Montmorillonite", Macromol. Symp, Vol 247, pp. 67–77, 2007.
10- S. Jalham and J. Ibrahim Maita, "Testing and evaluation of rubberbase composites reinforced with silica sand, Journal of composite materials", vol. 40, No. 23, pp 2099-2112, 2006.
11- A. Usuki, A. Tukigase,and M. Kato "Preparation and prop- erties of EPDM–clay hybrids", Polymer, Vol 43, pp. 2185–. 2189 , 2002.
12- M. Arroyo, M.A. Lo´pez-Manchado, and B. Herrero, " Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds" , Polymer, Vol 44, pp. 2447–2455, 2003.
13- H. Graf, " Blend of EPDM and SBR using an EPDM of different origin as a compatibilizer", U.S. Pat, 6,800,691, 2004.
۱۴- ع. یزدانی "تولید کامپوزیت های نانوساختار آلومینیوم-کاربید بور به روش اتصال تجمعی نورد" مجله مواد نوین، جلد ۱، ص ۳۲ -۲۳ ،شماره۳ ،بهار۱۳۹۰.

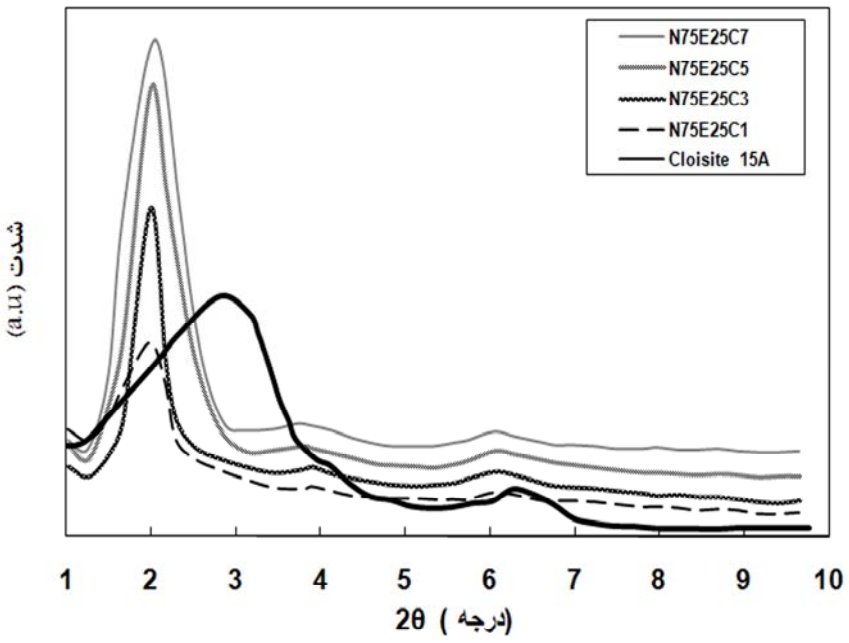
پیوست‌ها

جدول ۱- ویژگی‌های مواد بکار رفته

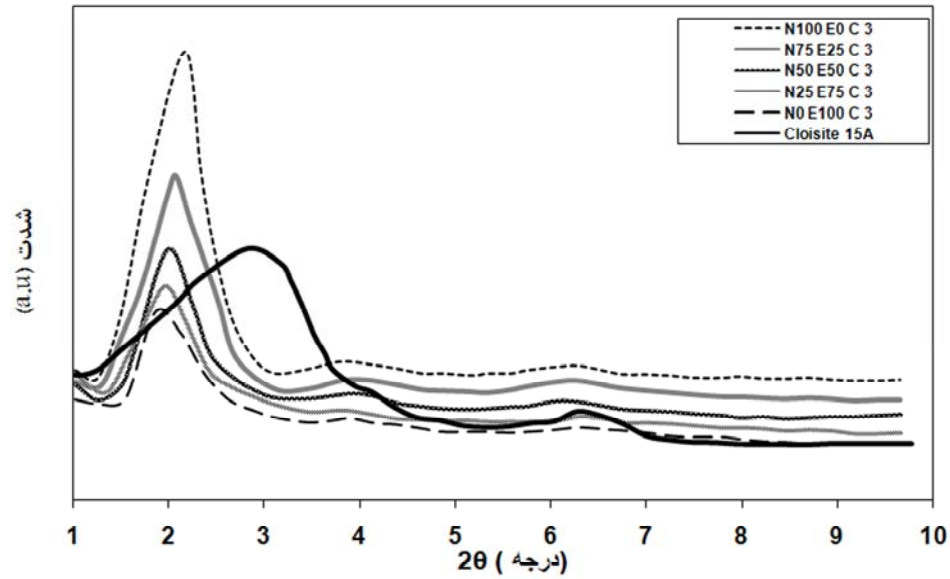
مواد	مشخصات		واحد
NR	ویسکوزیته ذاتی در ۱۰۰ ^{o}C	۵۵	ML(1+4)
	دانسیته	۰/۹۱۳	g/cm^3
EPDM	ویسکوزیته ذاتی در ۱۰۰ ^{o}C	۶۰	ML(1+4)
	مقدار اتیلن	۶۸	%
	مقدار مونومر سوم	۴/۵	% ENB
	دانسیته	۰/۸۶	g/cm^3
Cloisite 15A	CEC	۱۲۵	meq/100g
	دانسیته	۱/۶۶	g/cm^3

جدول ۲- ترکیب (درصد وزنی) و کد بندی آمیزه های تهیه شده

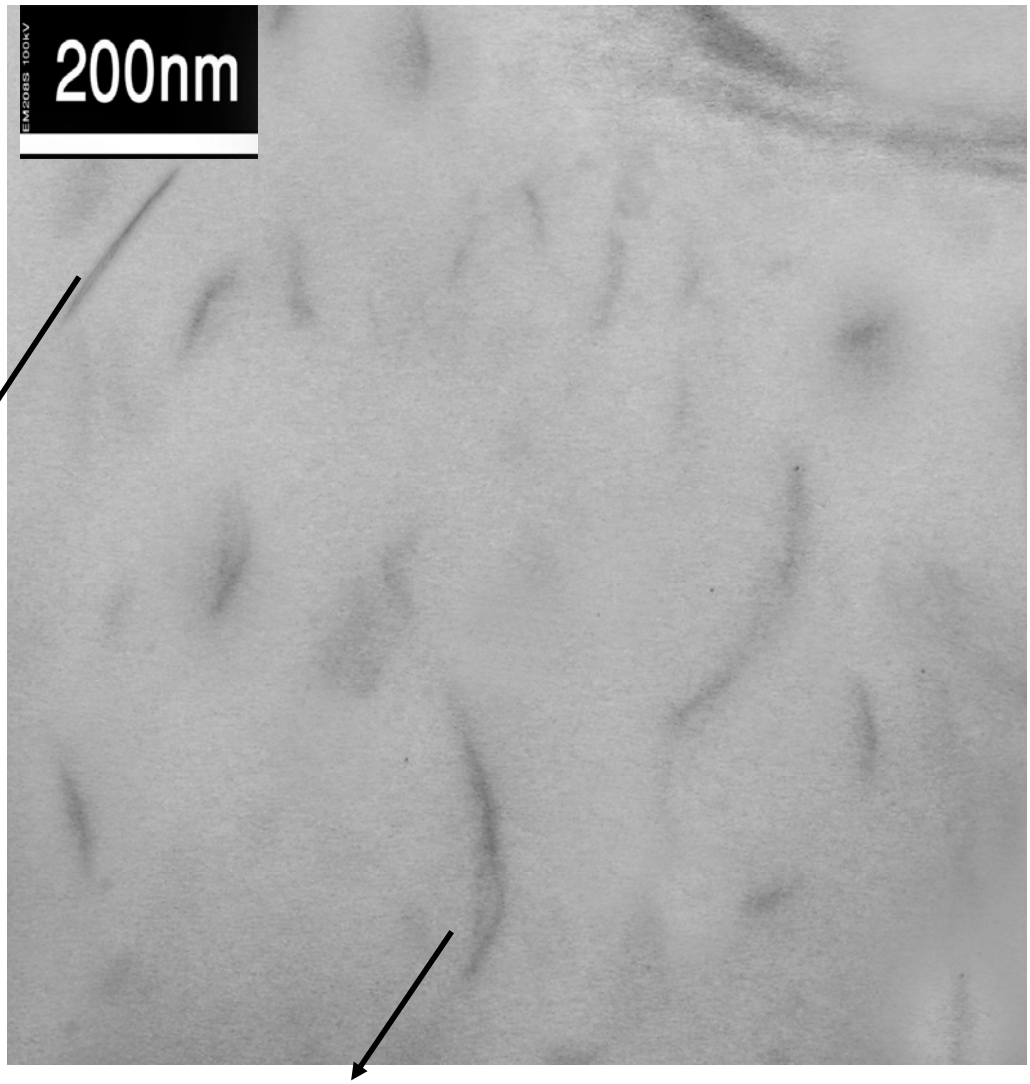
کد نمونه ها	NR	EPDM	Nanoclay
$N_{75}E_{25}C_0$	۷۵	۲۵	۰
$N_{75}E_{25}C_1$	۷۵	۲۵	۱
$N_{75}E_{25}C_3$	۷۵	۲۵	۳
$N_{75}E_{25}C_5$	۷۵	۲۵	۵
$N_{75}E_{25}C_7$	۷۵	۲۵	۷
$N_{100}E_0C_3$	۱۰۰	۰	۳
$N_{50}E_{50}C_3$	۵۰	۵۰	۳
$N_{25}E_{75}C_3$	۲۵	۷۵	۳
$N_0E_{100}C_3$	۰	۱۰۰	۳



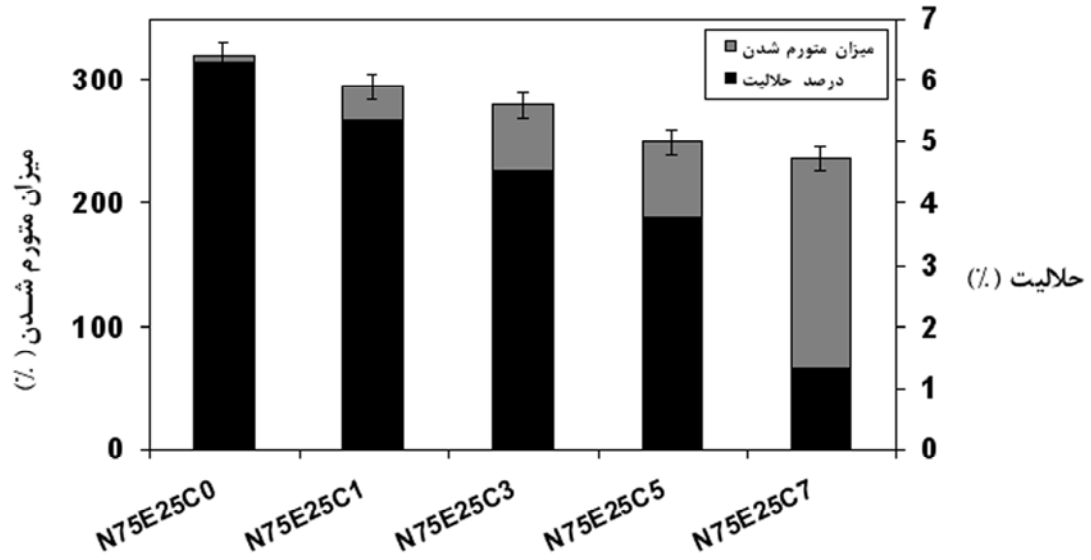
شکل ۱- نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) آمیزه های NR/EPDM (۷۵/۲۵)



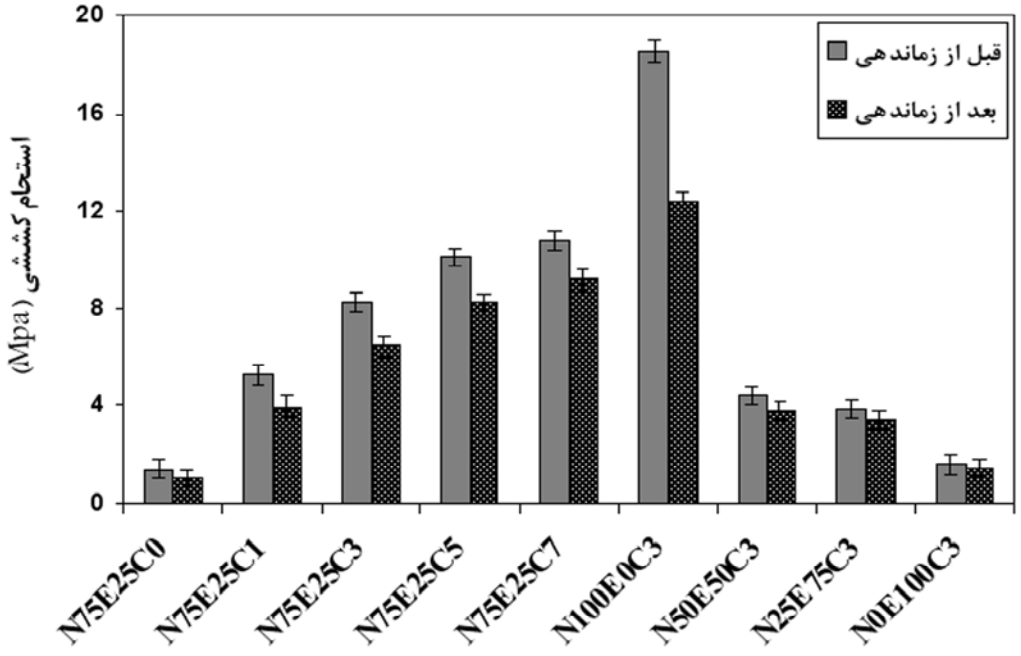
شکل۲- نمودار پراش پرتو ایکس (XRD) ترکیب درصدهای متفاوت NR/EPDM تقویت شده با ۳درصد وزنی نانو خاک رس



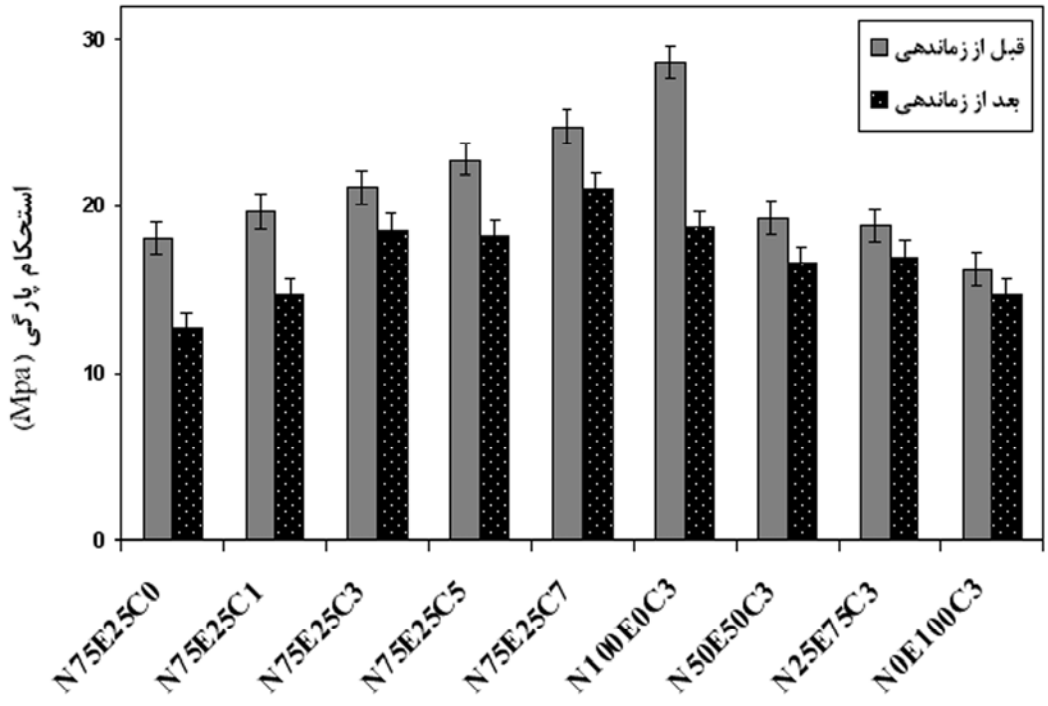
شکل۳- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه N75E25C3



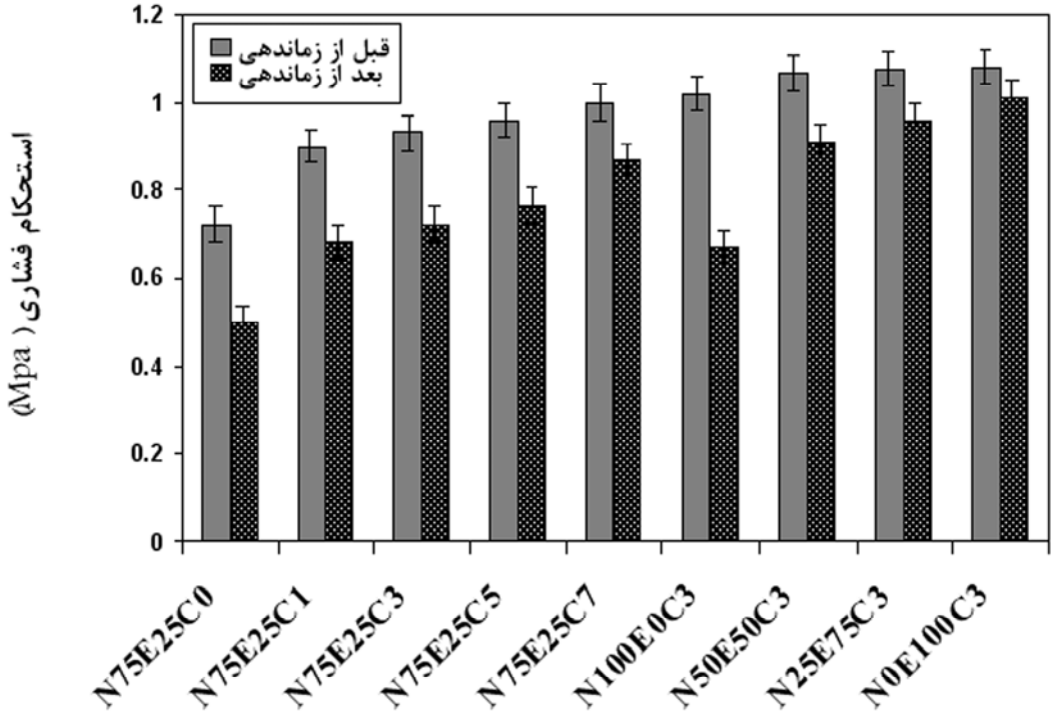
شکل ۴- مقادیر درصد متورم شدن و درصد حلالیت نانو کامپوزیت‌های NR/EPDM



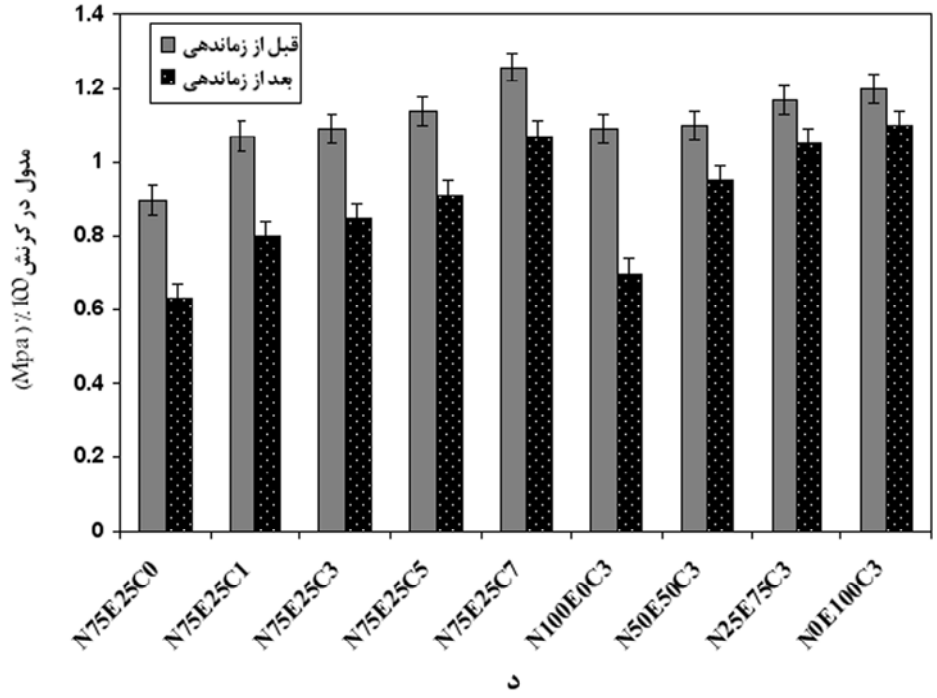
الف


قبل از زماندهی
بعد از زماندهی
استحکام پارگی (Mpa)
30
20
10
0
N75E25C0
N75E25C1
N75E25C3
N75E25C5
N75E25C7
N100E0C3
N50E50C3
N25E75C3
N0E100C3

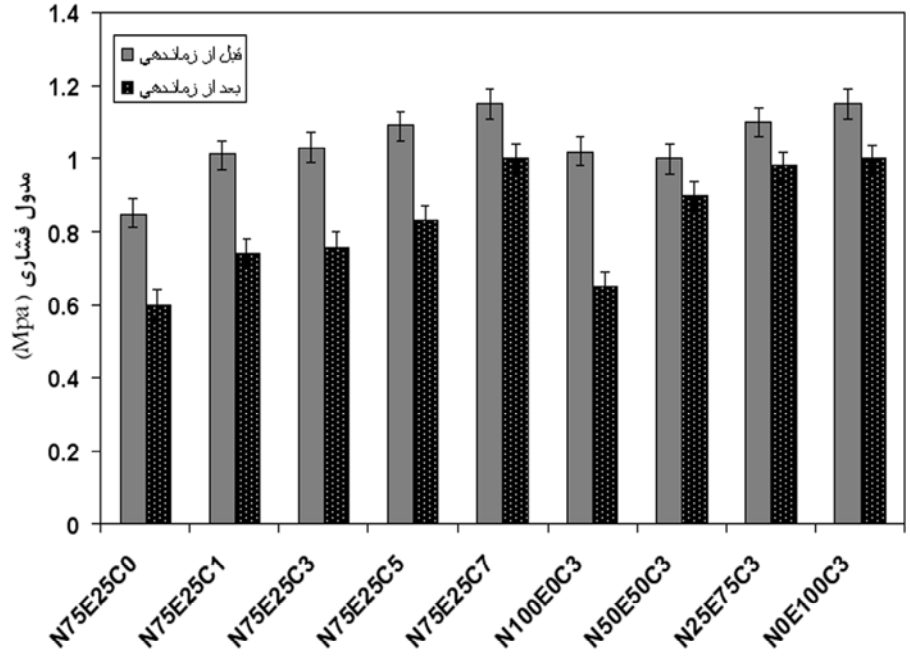
ب


قبل از زماندهی
بعد از زماندهی
استحکام فشاری (Mpa)
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
N75E25C0
N75E25C1
N75E25C3
N75E25C5
N75E25C7
N100E0C3
N50E50C3
N25E75C3
N0E100C3

ج



د



ن

شکل ۵- نمودار خواص مکانیکی آمیزه های تهیه شده شامل الف) استحکام کششی ب) استحکام پارگی ج) استحکام فشاری د) مدول کششی ن) مدول فشاری

جدول ۳- مقادیر مانایی فشار آمیزه های تهیه شده در این کار پژوهشی

کد آمیزه ها	مانایی فشار (٪)	کد آمیزه ها	مانایی فشار (٪)
$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	۲۷/۵	$N_{100}\ E_0\ C_3$	۲۰/۱
$N_{75}\ E_{25}\ C_1$	۲۴/۳	$N_{50}\ E_{50}\ C_3$	۱۶/۶۷
$N_{75}\ E_{25}\ C_3$	۱۹/۵۴	$N_{25}\ E_{75}\ C_3$	۱۲/۳۴
$N_{75}\ E_{25}\ C_5$	۱۳/۴	$N_0\ E_{100}\ C_3$	۷/۳۵
$N_{75}\ E_{25}\ C_7$	۹/۸۷		

جدول ۴- مقادیر دمای اعوجاج و اندیس گرمایی آمیزه های تهیه شده در این کار پژوهشی

کد آمیزه ها	دمای اعوجاج (°C)	اندیس گرمایی (دمای اعوجاج/سختی)
۷۹	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$
۷۹	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	$N_{75}\ E_{25}\ C_1$
۷۹	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	$N_{75}\ E_{25}\ C_3$
۷۹	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	$N_{75}\ E_{25}\ C_5$
۷۹	$N_{75}\ E_{25}\ C_0$	$N_{75}\ E_{25}\ C_7$