

اثر آرایش یافتگی زنجیر بر رفتار انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی - نانورس

هدایت اله صادقی قاری^{۱*} و زهرا شکوری^۲

۱- مربی مهندسی صنایع پلیمر، دانشکده مهندسی پلیمر، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، خوزستان، ایران
۲- مربی مهندسی صنایع پلیمر، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، خوزستان، ایران

دریافت: تیر ۱۳۹۲، بازنگری: شهریور ۱۳۹۲، پذیرش: شهریور ۱۳۹۲

چکیده: در این پژوهش اثر آرایش یافتگی زنجیرها و نانولایه‌های سیلیکاتی بر رفتار انتقال حلال در لاستیک طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از مفهوم شبکه دوگانه، آرایش یافتگی زنجیرهای لاستیک طبیعی در حضور نانولایه‌های سیلیکاتی و همچنین عدم حضور نانولایه‌های سیلیکاتی مطالعه شد. در این راستا، با اعمال کرنش کششی در مرحله پخت آمیزه‌ها، آرایش یافتگی مورد نظر در آمیزه‌ها ایجاد و اثر این آرایش یافتگی بر رفتار جذب حلال لاستیک طبیعی و نانوکامپوزیت‌های آن مطالعه شد. میزان آرایش یافتگی زنجیرهای لاستیک طبیعی با استفاده از آزمون تورم ناهمسانگرد و آزمون پراش پرتو ایکس و همچنین مطالعات ریخت‌شناسی بررسی شد. ویژگی‌های انتقال حلال از جمله ضریب نفوذ، جذب و تراوایی تولوئن در لاستیک طبیعی و نانوکامپوزیت‌های آن سنجیده شد. اثر دما بر فرایند انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد بررسی و وابستگی دمایی ضرایب نفوذ، تراوایی و نوع سازوکار نفوذ مشخص شد. همچنین عامل‌های ترمودینامیکی از جمله انرژی فعال‌سازی، تغییرهای آنتالپی و آنتروپی برای فرایند انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی بررسی شد. تغییرهای آنتالپی برای فرایند جذب حلال در لاستیک طبیعی خالص نشان دهنده غالب بودن سازوکار جذب از نوع هنری بوده، درحالی‌که افزودن نانورس به لاستیک طبیعی سبب تغییر سازوکار به سازوکار لانگمیر می‌شود. بر اساس رفتار انتقال حلال در لاستیک طبیعی، صورت‌بندی زنجیری و همچنین ریزساختار نانوکامپوزیت‌های تولیدی به طور غیرمستقیم بررسی شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در حضور نانورس بیشتر بوده و همین امر اثر قابل توجهی بر رفتار نفوذپذیری لاستیک طبیعی دارد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک طبیعی، نانورس، آرایش یافتگی، شبکه ناهمسانگرد، تراوایی

مقدمه

زنجیرهای پلیمری در آن نمایان می‌شود. در سامانه‌های تهیه شده در حالت کشش، تشکیل پیوند عرضی طی دو مرحله به انجام می‌رسد. در مرحله نخست، سامانه تحت هیچ‌گونه تغییر شکلی نبوده و در صدی از فرایند شبکه‌ای شدن (حدود ۳۰ درصد) تحت فشار و در قالب، تحت دمای معین و به صورتی که امروزه برای اکثریت قطعات لاستیکی انجام می‌شود، رخ خواهد داد. ادامه فرایند

نظریه شبکه دوگانه (شبکه ناهمسانگرد) نخستین بار توسط توپولسکی در سال ۱۹۴۶ برای تشریح رفتار مکانیکی به ویژه مانایی فشاری آمیزه‌های لاستیکی به ازای شرایط کرنش متفاوت در طی فرایند ولکانش مورد توجه قرار گرفت. مفهوم شبکه دوگانه در لاستیک‌ها، نظریه جدیدی است که اثر آرایش یافتگی

تشکیل پیوند عرضی، در حالت تغییر شکل یافته به وقوع می‌پیوندد. در اثر اعمال تغییر شکل کششی در مرحله پخت ثانویه، طول نهایی نمونه تولیدی به دلیل لغزش و باز شدگی زنجیرها بیشتر از طول اولیه آن در مرحله پخت اول است. نمونه تولیدی پس از عبور از مرحله پخت اولیه دارای ویژگی‌های همسانگرد^۱ بوده اما پخت ثانویه، ویژگی‌های ناهمسانگرد را برای نمونه به همراه دارد [۱].

اثرهای تشکیل چنین شبکه‌هایی که تحت دو مرحله تشکیل شده‌اند را می‌توان بر ویژگی‌های کششی، فرسودگی، تورم، رفتار دینامیکی - مکانیکی و شکست آمیزه‌های تولیدی مورد بررسی قرار داد. در این گونه سامانه‌ها مهم‌ترین پدیده اثر آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری است که در طی مرحله پخت ثانویه به وقوع می‌پیوندد. از مهم‌ترین عوامل مؤثر بر چنین سامانه‌هایی، نسبت کشش (α) آمیزه در مرحله دوم شبکه‌ای شدن است. بر این اساس، با افزایش نسبت کشش (α)، آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری بیشتر شده و زنجیرها به یک‌دیگر نزدیک‌تر می‌شوند. از این رو، حجم آزاد و نواقص موجود در شبکه در اثر وقوع چنین پدیده‌هایی کمتر و بسیاری از ویژگی‌های نمونه تولیدی تحت تأثیر قرار خواهد گرفت. در این گونه سامانه‌ها دستیابی به استحکام و چقرمگی بالا و سختی متعادل ممکن خواهد بود. هنگامی که یک لاستیک در حالت معمول یعنی حالتی که تحت هیچ‌گونه تغییر شکلی قرار ندارد، ولکانش شود، شبکه به دست آمده شامل زنجیرهایی با صورت‌بندی‌های در حال تعادل است. اگرچه هنگامی که فرایند پخت در حالتی انجام شود که آمیزه تحت تغییر شکل به ویژه در حالت کشیده شده قرار گرفته باشد، شبکه‌ای با ویژگی‌های ناهمسانگرد به وجود می‌آید.

با توجه به گزارش‌های ارایه شده [۲ تا ۵]، مدول و استحکام مواد حاوی زنجیرهای پلیمری منعطف را می‌توان با آرایش یافتگی و تبلور زنجیرها به طور قابل توجهی افزایش داد. در پلاستیک‌ها و الیاف پلیمری آرایش یافتگی زنجیرها با سرد کردن زنجیرها برای رسیدن به حالت شیشه‌ای^۲ و یا تبلور حفظ خواهد شد. از طرفی دیگر، در مواد لاستیکی، آرایش یافتگی ایجاد شده در طی

فرایندهای ساده پس از انجام عملیات تولیدی و شکل‌دهی با آسودگی^۳ زنجیرهای پلیمری از بین خواهد رفت. هنگامی که لاستیک در حالت غیر تعادلی خود پخت شود، یعنی میزانی از تنش‌های موجود در فرایند درون آن باقی بماند، در طی فرایند شبکه‌ای شدن این تنش‌ها از بین رفته و صورت‌بندی زنجیرها به حالت تعادلی خود باز می‌شود. در ارتباط با آمیزه‌های لاستیکی تهیه شده در حالت کشش گزارش‌های اندکی ارایه شده است. در این راستا پژوهش‌هایی در ارتباط با لاستیک طبیعی [۲، ۵ و ۶]، لاستیک استایرن- بوتادین [۷] و لاستیک پلی ایزوپرن [۸] ارایه شده است. در این گونه سامانه‌ها عامل تقویت کننده دوده بوده و تا به امروز گزارشی در ارتباط با استفاده از نانوسر اصلاح شده در این گونه لاستیک‌ها ارایه نشده است. کاتگ^۴ و همکارانش [۹ و ۱۰] در سال‌های ۱۹۹۷ و ۱۹۹۸ ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌های لاستیک طبیعی خالص را که به شیوه دو مرحله‌ای پخت شده‌اند را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها به بررسی اثرات نسبت کشش‌های متفاوت بر ویژگی‌های کششی، خزش^۵، بازیابی^۶، مانایی فشاری^۷، رشد ترک ناشی از خستگی و رفتار تورم در برابر حلال پرداختند. گزارش آن‌ها به خوبی اثر آرایش یافتگی و نیز رفتار ناهمسانگرد نمونه‌ها بر ویژگی‌های ذکر شده را نشان می‌دهد. با بررسی رفتار تورم نمونه‌های تولید شده مشخص شد که سرعت تورم در سامانه‌های دو شبکه‌ای بیشتر از سامانه‌های تک شبکه‌ای است اما میزان تورم تعادلی نمونه‌های تک شبکه‌ای بسیار بیشتر از نمونه‌های دو شبکه‌ای است. به عبارت دیگر سامانه‌های دو شبکه‌ای در برابر نفوذ حلال سریع‌تر به تعادل می‌رسند. با افزایش نسبت کشش، سرعت تورم افزایش یافته اما نسبت تورم برای همه نمونه‌ها مشابه است. بر اساس این گزارش‌ها، نسبت کشش اثری بر میزان چگالی پیوند عرضی در آمیزه لاستیک طبیعی خالص نخواهد داشت. این موضوع از آن جهت اهمیت دارد که برای مقایسه ویژگی‌های مکانیکی می‌توان از اثر اختلاف چگالی پیوند عرضی صرف نظر کرد و از این رو بهبود ویژگی‌ها را تنها می‌توان به آرایش یافتگی زنجیرها ارتباط داد.

1. Isotropic 2. Glassy 3. Relaxation 4. Kaang 5. Creep 6. Recovery 7. Compression Set

دو شتاب دهنده‌ای از ویژگی‌های مکانیکی مطلوب‌تری نسبت به سامانه تک شتاب دهنده‌ای برخوردار هستند.

حداقل سازی میزان تورم لاستیک با استفاده از شیوه‌های نوین همچون استفاده از نانوذرات و نیز خارج ساختن زنجیرها از حالت تعادل و پایدار ذاتی خود که سبب جذب حلال کمتر می‌شود، می‌تواند به بهبود مقاومت تورمی لاستیک کمک شایانی کند و دامنه کاربردی آن را در محیط‌های مهاجم گسترده‌تر سازد. اثر قابل توجه پرکننده بر فرایند نفوذ حلال در آمیزه‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با نانو ذرات کلسیم کربنات پیش از این مورد بررسی قرار گرفت [۱۲]. جاکوب^۲ و همکارانش [۱۳] اثر نانورس را بر رفتار نفوذپذیری گاز و حلال تولوئن در دمای ۳۰۳ کلوین در نانو کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی بررسی کردند. ماری کوتی^۳ [۱۴] رفتار تورم آمیزه‌های لاستیک طبیعی دو شبکه‌ای را در حضور سامانه شتاب دهنده‌گی دو جزئی مورد مطالعه قرار داد. وی رفتار ناهمسانگرد را برای نفوذ حلال در لاستیک طبیعی گزارش کرد. تا به امروز اثر اعمال کشش و آرایش یافتگی زنجیرها بر رفتار تورم و نفوذپذیری آمیزه‌های لاستیکی و هم‌چنین نانوکامپوزیت‌های آن‌ها از چشم دانشمندان پنهان مانده است. در این پژوهش با تولید نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی به روش اختلاط مذاب، اثر آرایش یافتگی زنجیرها بر فرایند انتقال حلال و عامل‌های ترمودینامیکی ناشی از جذب حلال پوشش داده شد. هم‌چنین آرایش یافتگی زنجیرهای پلیمری در حضور لایه‌های سیلیکاتی و اثر آن بر رفتار تورم لاستیک طبیعی بررسی شد. هم‌چنین با اعمال کرنش کششی در طی فرایند تولید نانوکامپوزیت‌های لاستیکی طبیعی، مقدار آرایش یافتگی اجباری زنجیرها در حضور لایه‌های نانورس و عدم حضور نانولایه‌ها تغییر داده شد تا اثرات این آرایش یافتگی بر فرایند جذب حلال در نمونه‌ها مورد بررسی قرار گیرد. افزون‌بر آن، اثر دما نیز بر فرایند نفوذ و جذب حلال مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی، از آزمون تورم و نفوذپذیری حلال به عنوان شیوه‌ای غیرمستقیم برای ارزشیابی مقدار آرایش یافتگی زنجیرهای لاستیک طبیعی به ویژه در حضور نانورس استفاده شد.

مدول کششی در سامانه‌های دوشبکه‌ای با افزایش نسبت کشش ابتدا کاهش و سپس به طور پیوسته افزایش می‌یابد. کاهش اولیه مدول کششی در نسبت‌های کشش پایین می‌تواند به دلیل شکست شبکه اولیه باشد. در این راستا دلایل دیگری نیز ذکر شده است که از جمله می‌توان به وجود نواقص شبکه همچون گره خوردگی‌های بین مولکولی و نیز وجود ساختارهای حلقوی گرگردی متصل به زنجیر در سامانه اشاره کرد. با افزایش نسبت کشش در طی فرایند پخت ثانویه، این‌گونه ناهمگنی‌های ساختاری از بین رفته و افزون بر این آرایش یافتگی زنجیرها نیز به افزایش قابل توجه ویژگی‌های کششی خواهد افزود. چنین روندی نیز برای میزان چقرمگی و استحکام کششی آمیزه‌های دارای نسبت کشش متفاوت مشاهده شده است [۱، ۲، ۹ و ۱۰].

رفتار رشد ترک ناشی از آزمون خستگی در آمیزه‌های لاستیک طبیعی دارای شبکه دوگانه نشان می‌دهد که با تبدیل سامانه از حالت تک شبکه به حالت دو شبکه‌ای، مقاومت در برابر رشد ترک بطور قابل توجهی بهبود می‌یابد [۱۰ و ۱۱]. بر اساس نتیجه‌های ارایه شده، هنگامی که رشد ترک موازی با جهت کشش اعمال شده در طی مراحل پخت باشد، بهبود چندانی در مقاومت رشد ترک به چشم نمی‌خورد و بهبودهای اتفاق افتاده مربوط به زمانی است که جهت رشد ترک عمود بر جهت کشش اعمالی در طی فرایند پخت نمونه باشد. علاوه بر این آن‌ها نیز نشان دادند که با افزایش نسبت کشش، مدول و استحکام کششی آمیزه‌ها به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد.

در گزارش دیگری آپرم^۱ و همکارانش [۱] در سال ۲۰۰۴ اثر نوعی سامانه شتاب دهنده‌گی تک جزئی و دو جزئی را بر رفتار مکانیکی، تورمی و فرسودگی حرارتی سامانه لاستیک طبیعی خالص دارای شبکه دوگانه مورد بررسی قرار دادند. نتیجه‌های آزمون کشش نشان می‌دهد که مدول و استحکام کششی در هر دو سامانه تک شتاب دهنده‌ای و دو شتاب دهنده‌ای با افزایش نسبت کشش، ابتدا کاهش و سپس به دلیل اثر آرایش یافتگی زنجیرها به طور قابل توجهی بهبود می‌یابد. هم‌چنین سامانه‌های

1. Aprem

2. Jacob

3. Marykutty

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش از لاستیک طبیعی نوع RSS#1 با گرانروی مونی ۸۰ = [۱۰۰، ۱+۴] ML به عنوان بستر برای تولید نانوکامپوزیت استفاده شد. از نانوس اصلاح شده با نام تجاری Cloisite 15A تولید شرکت Products Southern Clay امریکا که نوعی مونت موریلونیت اصلاح شده با نمک آمونیم است به عنوان عامل تقویت کننده مورد استفاده قرار گرفت. ویژگی‌های این نانوس را می‌توان در جدول‌های ۱ و ۲ مشاهده کرد. روی اکسید با ریزدانگی ۳۲۵ از صنایع رنگینه پارس و استتاریک اسید از شرکت یونیکاما مالزی تهیه شد. از پاد اکسند با نام تجاری IPPD 4010NA، گوگرد ساخت شرکت تسداک و شتاب‌دهنده Dibenzothiazyl disulfide (MBTS) تولید شرکت بایرن آلمان و تولوئن تهیه شده در شرکت مرک آلمان استفاده شد.

جدول ۱ مشخصات نانوس اصلاح شده مورد استفاده

نام اصلاح کننده	عامل اصلاح کننده	غلظت اصلاح کننده	درصد رطوبت	درصد اتلاف وزن
Cloisite 15A	2M2HT*	۱۲۵ meq/۱۰۰ g clay	کمتر از ۲٪	۴۳٪

* dimethyl, dehydrogenated tallow, quaternary ammonium

جدول ۲ مشخصات ابعادی نانوس مورد استفاده

کمتر از: ۲ μm	کمتر از: ۶ μm	کمتر از: ۱۳ μm
۱۰٪	۵۰٪	۹۰٪

۱۵۰°C مطابق با استاندارد ASTM D 2084-95 تعیین شد. از این آزمون زمان ایمنی و زمان پخت بهینه آمیزه‌های تولیدی تعیین شد.

قالب‌گیری و پخت

فرایند پخت آمیزه‌ها از نوع قالب‌گیری فشاری و در پرس هیدرولیک آزمایشگاهی به انجام رسید. بر اساس زمان پخت بهینه تحت فشار (در دمای ۱۵۰°C و فشار ۱۰ مگاپاسکال) فرایند ولکانش انجام شد. از قالبی با بُعدهای ۲ × ۱۵۰ × ۱۷۰ میلی‌متر برای فرایند پخت آمیزه‌ها استفاده شد.

پراش پرتو ایکس

از دستگاه پراش پرتو ایکس با دامنه زاویه ۱۰-۲θ برای ارزیابی فاصله اولیه بین لایه‌های نانوس و همچنین میزان تغییرات این فاصله در نانوکامپوزیت استفاده شد. دستگاه مورد استفاده مدل X'pert ساخت شرکت فیلیپس، پرتو ایکس به کار برده شده (λ = ۰,۱۵۴۱ nm) CuK_α و پرتو دهی در ۴۰ kV و ۴۰ mA و آزمون در دمای اتاق انجام شد. فاصله بین لایه‌های نانوس با استفاده از معادله براگ^۱ (معادله (۱)) محاسبه شد، که در این معادله n عدد صحیح، λ طول موج پرتو ایکس، d فاصله بین صفحات نانوس و θ زاویه برخورد پرتو ایکس به نمونه است:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

میکروسکوپ الکترونی عبوری^۲

از میکروسکوپ الکترونی عبوری، مدل Leo 912 Omega با ولتاژ ۱۲۰ kV برای ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های تولیدی استفاده شد. تصویرهای میکروسکوپی بر روی نمونه‌هایی به ضخامت در حدود ۱۰۰ نانومتر به انجام رسید.

روش تولید نانوکامپوزیت

اجزای فرمولاسیون و میزان مصرف اجزا برای تولید نانوکامپوزیت در جدول ۳ ارائه شده است. نانوکامپوزیت‌ها از

دستگاه‌ها

آسیاب دوغلتنکی

برای تهیه نانوکامپوزیت از دستگاه آسیاب دوغلتنکی آزمایشگاهی با نسبت اصطکاک ۱/۴ و در دمای محیط استفاده شد.

رئومتر پخت

مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌های تولیدی به وسیله دستگاه رئومتر ODR ساخت شرکت ایرانی هیوا با قوس ۱° در دمای

1. X-ray Diffraction

2. Bragg's law

3. Transmission Electron Microscope (TEM)

ثانویه) در درون آن خلاء (به دلیل حذف اکسیژن از محیط و جلوگیری از تخریب اکسایشی لاستیک) و تحت کشش نمونه به انجام رسید. شایان ذکر است که در مرحله پخت ثانویه، نمونه‌ها تحت کرنش‌های کششی متفاوتی قرار گرفتند تا نمونه‌هایی با درصد کشش متفاوت تولید شود و اثر میزان کشش بر ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های تولیدی مورد بررسی قرار گیرد. لازم به ذکر است که عدد قرار گرفته در کنار نام هر آمیزه نشان دهنده نسبت کشش (α) اعمال شده بر آن است. زمان‌های لازم برای هر مرحله که حاصل از آزمون رئومتر پخت بر روی لاستیک طبیعی خالص و نانوکامپوزیت است در جدول ۴ ارائه شد.

با تولید نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تک شبکه‌ای و دو شبکه‌ای نخستین آزمون بر روی نمونه‌ها انجام گرفت. آزمون تورم برای نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تک شبکه‌ای و دو شبکه‌ای در حلال تولوئن در سه دمای ۲۵، ۳۵ و ۴۵ درجه سانتی‌گراد به انجام رسید و مولفه‌های اشاره شده در بخش آزمون تورم (چگالی پیوند عرضی در نانوکامپوزیت‌های تولیدی و عامل‌های به‌دست آمده از نفوذ حلال همچون نسبت تورم، کسر حجمی لاستیک) برای هر یک از نمونه‌ها سنجیده شد.

جدول ۴ نتیجه‌های آزمون رئومتر پخت برای لاستیک طبیعی و نانوکامپوزیت

نمونه	زمان ایمنی t ₅₂ (دقیقه)	زمان پخت t ₉₀ (دقیقه)	زمان پخت مرحله اول (دقیقه)
لاستیک طبیعی خالص	۴٫۴	۱۱	۷٫۵
نانوکامپوزیت	۲٫۵	۷	۴٫۵

آزمون تورم

آزمون تورم برای نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D471-06 در حلال تولوئن و در سه دما متفاوت (۲۵، ۳۵ و ۴۵ °C) انجام شد. برای این منظور از نمونه‌هایی با بُعدهای مشخص (۲×۱۵×۲۵ mm³) از آمیزه‌های پخت شده استفاده شد. با قرار دادن نمونه‌ها در حلال تولوئن، میزان تغییر ابعاد و وزن نمونه‌ها بر حسب زمان اندازه‌گیری شد. منحنی‌های تورم تعادلی نمونه‌ها بر حسب زمان برای هر یک از آمیزه‌ها رسم شد. میزان تورم تعادلی

فرمولاسیون یکسانی برخوردارند. در همه آمیزه‌ها ابتدا به لاستیک طبیعی فرصت داده شد تا در مخلوط کن نرم شود. سپس به لاستیک طبیعی نانورس افزوده شد و پس از گذشت ۳ دقیقه روی اکسید، استتاریک اسید و پاد اکسنده به آمیزه افزوده شد. زمان اختلاط در این مرحله ۷ دقیقه بود. سپس به آمیزه تولیدی ۲۴ ساعت استراحت داده شد و در نهایت گوگرد و شتاب دهنده در دمای محیط و طی مدت ۳ دقیقه به آمیزه افزوده شد. در آمیزه لاستیک طبیعی خالص نیز روند مشابهی (به استثنای افزودن نانورس) به کار گرفته شد.

جدول ۳ فرمولاسیون نانوکامپوزیت‌های تولیدی

مواد	NR	روی اکسید	استتاریک اسید	پاد اکسنده	MBTS	گوگرد	نانورس
phr	۱۰۰	۵	۲	۱	۱	۲	۵

فرایند پخت آمیزه‌ها از نوع قالب‌گیری فشاری و در پرس هیدرولیک به انجام رسید. برای تعیین زمان ایمنی و زمان پخت بهینه برای نمونه مورد نظر آزمون رئومتر پخت به انجام رسید. بر اساس اطلاعات به‌دست آمده از آزمون رئومتر پخت، زمان مورد نیاز برای تشکیل شبکه اولیه در نمونه تعیین و نمونه بر اساس زمان تشکیل پیوندهای عرضی اولیه تحت قالب‌گیری فشاری تا مقدار محدود پخت شد. بر اساس گزارش‌های ارائه شده در زمینه لاستیک‌های دارای شبکه دوگانه [۱ تا ۳، ۸ و ۹]، مدت زمان لازم برای عبور نمونه از مرحله اسکورچ و نیز افزایش ۳۰ درصدی در گشتاور، در مجموع به عنوان مدت زمان لازم برای پخت مرحله اول در قالب‌گیری فشاری در نظر گرفته می‌شود. ادامه فرایند پخت تا رسیدن به پخت بهینه فرآورده (۷۰ درصد گشتاور باقی‌مانده) در مرحله دوم پخت و تحت کرنش کششی به انجام رسید. با اعمال کشش بر آمیزه‌های محدود پخت شده و انجام فرایند پخت در حالت کشش، ادامه فرایند پخت نمونه‌ها درون محفظه خلاء و در دمای ۱۳۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد و نانوکامپوزیت با شبکه دوگانه تولید شد. به بیانی دیگر پخت اولیه با اعمال فشار و با قالب‌گیری فشاری و ادامه فرایند (پخت

کاهش گرادیان غلظت، سرعت انتقال کاهش یافته و در نهایت (در حالت تعادل) میزان انتقال حلال به نمونه برابر دفع حلال از نمونه خواهد شد و از این رو، تغییری در وزن نمونه مشاهده نمی‌شود. مقادیر کسر حجمی، چگالی پیوند عرضی و نسبت تورم آمیزه‌های لاستیک طبیعی خالص و نانوکامپوزیت‌های آن که از نظر نسبت کشش در مرحله پخت ثانویه با یکدیگر متفاوت‌اند، در جدول ۵ ارائه شده است.

جدول ۵ اثر نانوس، نسبت کشش و دما بر عامل‌های به‌دست آمده از آزمون تورم لاستیک طبیعی

Q در دماهای متفاوت			$\mu (10^4)$ mol/cm ³	v	آمیزه
۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C			
۴,۳۹	۴,۱۰	۳,۷۳	۱,۱۶۹	۰,۱۸۱۲	NR-1
۳,۳۱	۳,۲۰	۳,۰۱	۱,۱۸۵	۰,۲۲۱۱	NR-2
۳,۲۶	۳,۱۴	۲,۹۶	۱,۱۹۲	۰,۲۲۸۳	NR-3
۳,۱۶	۲,۹۸	۲,۹۲	۱,۱۹۹	۰,۲۳۱۰	NR-4
۲,۹۶	۲,۹۷	۲,۹۸	۱,۵۸۷	۰,۲۲۲۸	NC-1
۲,۸۹	۲,۸۵	۲,۸۶	۱,۷۰۵	۰,۲۲۹۴	NC-2
۲,۸۰	۲,۸۰	۲,۸۲	۱,۷۵۳	۰,۲۳۲۰	NC-3
۲,۷۸	۲,۷۳	۲,۷۹	۱,۷۸۲	۰,۲۳۳۵	NC-4

با افزودن نانوس به لاستیک، میزان تورم نهایی نانوکامپوزیت به طور محسوسی کاسته شده و سرعت جذب حلال نیز کاهش می‌یابد. بهبود مقاومت تومی نانوکامپوزیت نسبت به لاستیک طبیعی خالص به دلیل وجود فاز پرکننده سخت و نفوذناپذیر در برابر مولکول‌های حلال است [۱۸]. با افزایش نسبت کشش در لاستیک خالص و نانوکامپوزیت، روند بهبود مقاومت تومی (کاهش نسبت تورم و افزایش v) مشاهده می‌شود. نانوس با ایجاد برهم‌کنش با زنجیرها و هم‌چنین محدودیت تحرک زنجیر سبب کاهش قابلیت جذب حلال می‌شود. وجود ذرات نفوذناپذیر در بستر پلیمری سبب ایجاد مسیری پر پیچ و خم در برابر نفوذ حلال می‌شود که کاهش سرعت نفوذ و هم‌چنین میزان تورم نهایی پلیمر را به‌دنبال خواهد داشت [۱۹]. هم‌چنین وجود آرایش

نهایی نمونه‌ها پس از گذشت ۷۲ ساعت از طریق وزن سنجی نمونه‌ها تعیین شد. در نهایت میزان نسبت تورم (Q)، شاخص تورم، و کسر حجمی پلیمر با استفاده از رابطه‌های ۲ تا ۴ و چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از اطلاعات آزمون تورم و معادله فلوری-رنر [۱۵ و ۱۶] محاسبه شدند.

$$v = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \right\} \left\{ \frac{\rho_p}{\rho_s} \right\}} \quad (2)$$

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{v \left[\frac{1}{v^3} - \frac{v}{2} \right]} \quad (3)$$

در رابطه‌های ۲ و ۳، v کسر حجمی پلیمر متورم شده، m_s وزن نمونه پس از تورم تعادلی، m_{ex} وزن نمونه خشک شده، ρ_p چگالی پلیمر، ρ_s چگالی حلال، χ ضریب برهم‌کنش پلیمر-حلال، V حجم مولی حلال، چگالی پیوندهای عرضی، T دمای مطلق و R نیز ثابت جهانی گازهاست.

$$\text{وزن اولیه نمونه} - \text{وزن نمونه متورم شده} \\ \text{وزن اولیه نمونه} = \text{نسبت تورم (Q)} \quad (4)$$

نتیجه‌ها و بحث

اثر نانوس و نسبت کشش (α) بر رفتار تورم لاستیک طبیعی

جذب حلال توسط نانوکامپوزیت‌های تولیدی را می‌توان با استفاده از آزمون تورم مورد ارزیابی قرار داد. این آزمون را می‌توان به عنوان معیاری از کیفیت تورم، میزان چگالی پیوندهای عرضی، ویژگی‌های مکانیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی بین پلیمر و نانوذره به حساب آورد [۱۷]. با گذشت زمان، حلال به درون نمونه نفوذ کرده و سبب افزایش وزن نمونه می‌شود و این فرایند ادامه پیدا کرده تا بیشترین جذب حلال توسط نمونه انجام گیرد که در این حالت نمونه به حالت تعادل رسیده است. به دلیل وجود گرادیان غلظت نیروی محرکه انتقال جرم از حلال به نانوکامپوزیت فراهم بوده و این امر سبب وقوع انتقال حلال به نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود. هم‌چنین وجود تمایل ترمودینامیکی میان حلال و پلیمر، شاهد جذب حلال توسط پلیمر خواهیم بود. با گذشت زمان به دلیل

جدول ۶ اثر نانورس، نسبت کشش و دما بر مقدارهای n و k در لاستیک طبیعی

n در دماهای متفاوت			k (g/g.min ⁿ) در دماهای متفاوت			آمیزه
۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	
۰٫۵۳	۰٫۵۱	۰٫۵۷	۰٫۰۵۰	۰٫۰۴۸	۰٫۰۴۳	NR-1
۰٫۵۲	۰٫۵۱	۰٫۵۵	۰٫۰۶۳	۰٫۰۴۹	۰٫۰۵۱	NR-2
۰٫۵۳	۰٫۵۰	۰٫۵۴	۰٫۰۷۱	۰٫۰۵۹	۰٫۰۵۶	NR-3
۰٫۵۱	۰٫۵۲	۰٫۵۵	۰٫۰۷۹	۰٫۰۶۸	۰٫۰۶۲	NR-4
۰٫۵۹	۰٫۵۸	۰٫۶۰	۰٫۰۳۲	۰٫۰۳۷	۰٫۰۳۵	NC-1
۰٫۵۴	۰٫۵۵	۰٫۵۷	۰٫۰۵۸	۰٫۰۵۷	۰٫۰۵۰	NC-2
۰٫۵۲	۰٫۵۸	۰٫۵۵	۰٫۰۷۳	۰٫۰۶۳	۰٫۰۵۸	NC-3
۰٫۵۱	۰٫۵۲	۰٫۵۱	۰٫۰۷۲	۰٫۰۷۴	۰٫۰۹۴	NC-4

برای آمیزه‌های لاستیک طبیعی خالص و نانوکامپوزیت‌های آن، مقدارهای توان n در حدود ۰٫۵ بوده و نشان می‌دهد سازوکار انتقال تلوئن در لاستیک طبیعی از نوع انتقال فیزیکی است. اگرچه انحراف اندکی از نفوذ فیزیکی نیز به دلیل تمایل اعداد به حدود ۰٫۶ در نتیجه‌ها مشاهده می‌شود. بر اساس جدول ۶ مشاهده می‌شود که اعمال کرنش کششی می‌تواند تا حدودی بر سازوکار انتقال اثر گذار باشد. با افزایش نسبت کشش روند نزولی در مقدارهای n دیده می‌شود که این امر می‌تواند اثر آرایش یافتگی زنجیرها در نمونه‌ها را نشان دهد. در نفوذ فیزیکی، سرعت نفوذ مولکول‌های نفوذ کننده بسیار کمتر از سرعت آسودگی زنجیر پلیمری است. این درحالی‌ست که در نفوذ با سازوکار غیر فیزیکی که توان n معادل با ۱ است، سرعت نفوذ مولکول‌های حلال بیشتر از سرعت آسودگی زنجیرهای پلیمری است [۲۳]. مولکول‌های حلال آسان‌تر در میان زنجیرهای آرایش یافته نفوذ کرده زیرا از حالت مارپیچ (کویل) خود خارج شده اما این نوع زنجیرها و هم‌چنین ریخت‌شناسی شبکه به گونه‌ای است که میزان حلال کمتری را در خود جای می‌دهند. از این‌رو، تمایل به کاهش توان n دیده می‌شود زیرا زنجیر آرایش یافته از زمان آسودگی بالاتری برخوردار می‌شود.

سازوکار انتقال تحت تأثیر دما نیز بوده و با افزایش دما مقدارهای n به میزان ۰٫۵ متمایل می‌شود و سازوکار انتقال به نفوذ فیزیکی مشابه می‌شود. در ارتباط با نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل

یافتگی در زنجیرها نیز می‌تواند میزان جذب حلال را تحت تأثیر قرار داده، به نحوی که با افزایش نسبت کشش و فشردگی زنجیرها میزان جذب حلال کاسته می‌شود. افزایش نسبت کشش سبب افزایش ظاهری چگالی پیوند عرضی در نمونه‌ها می‌شود که این امر ناشی از بهم فشردگی بیشتر زنجیرها در نسبت‌های کشش بالاتر و احتمال تشکیل شبکه با ابعاد کوچکتر و در نتیجه افزایش تعداد پیوندها در واحد حجم نمونه خواهد شد. نسبت‌های کشش بالاتر آرایش یافتگی بیشتری را برای زنجیرها فراهم آورده که این امر جذب حلال به وسیله نمونه دارای زنجیرهای آرایش یافته را دشوار می‌سازد و از میزان تورم نمونه کاسته می‌شود.

سازوکار انتقال مولکولی در نانوکامپوزیت‌های تولیدی

به منظور درک ساز و کار پدیده انتقال مولکولی، نتیجه‌های به دست آمده با یک رابطه تجربی (رابطه ۵) مورد ارزیابی قرار گرفت [۲۰ و ۲۱].

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt^n \quad (5)$$

با انجام عملیات لگاریتم گیری از طرفین رابطه ۵ می‌توان به رابطه ۶ دست یافت:

$$\log\left(\frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \log k + n \log t \quad (6)$$

در این رابطه، Q_t و Q_∞ به ترتیب درصد مولی تورم در مدت زمان t و درصد مولی تورم تعادلی هستند. k نیز یک ثابت بوده که وابسته به برهم‌کنش بین پلیمر و حلال و هم‌چنین ساختار پلیمر است. با رسم منحنی لگاریتمی تورم تعادلی نسبت به زمان و تعیین شیب و عرض از مبدا منحنی می‌توان مقدارهای n و k را تعیین کرد (جدول ۵). مقدارهای به دست آمده برای n مشخص کننده نوع سازوکار نفوذ خواهد بود. براساس قانون فیک، برای سازوکار نفوذ فیزیکی توان به دست آمده می‌بایست در حدود ۰٫۵ باشد و برای سازوکار نفوذ درجه ۲ (انتقال کنترل شده توسط آسودگی زنجیرهای پلیمری) این توان در حدود ۱ خواهد بود. درحالی‌که مقدارهای به دست آمده بین ۰٫۵ و ۱ نشان دهنده رفتار غیر عادی برای نفوذ است [۲۰ و ۲۲].

نانوکامپوزیت‌های آن می‌شود. افزایش دما سبب افزایش تحرکات زنجیر پلیمری و همچنین افزایش فعالیت مولکول‌های حلال برای نفوذ شده و بر همین اساس ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. جانسون و توماس نیز روند مشابهی را برای تغییرهای ضریب نفوذ نسبت به دما برای لاستیک طبیعی گزارش کرده‌اند [۲۶]. همچنین روند معکوسی برای نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با پودر پوست حلزون (با ابعاد نانومتری معادل با نانو ذرات کلسیم کربنات) گزارش شده است [۲۷].

با افزایش نسبت کشش تا $\alpha=2$ روند نزولی در ضریب نفوذ مشاهده می‌شود و پس از آن ضریب نفوذ در نانوکامپوزیت افزایش می‌یابد. این درحالی‌ست که برای نمونه خالص نیز روند مشابهی دیده می‌شود با این تفاوت که روند تغییرهای ضریب نفوذ در $\alpha=3$ مشاهده می‌شود. دلیل کاهش ضریب نفوذ را می‌توان به افزایش مقاومت تورمی ناشی از آرایش یافتگی زنجیرها در لاستیک خالص و نانوکامپوزیت مربوط دانست. این احتمال وجود دارد که در نسبت‌های کشش بالا به دلیل آرایش یافتگی بیشتر و فشردگی زنجیرها امکان تشکیل شبکه پیوندهای عرضی با ابعاد کوچک‌تر بیشتر بوده و شبکه‌های با ابعاد کوچک‌تر حساسیت بیشتری نسبت به نفوذ حلال داشته و با میزان حلال کمتری نسبت به شبکه‌های با ابعاد بزرگتر اشباع می‌شوند و از این رو، عکس العمل سریع‌تری در برابر نفوذ حلال از خود نشان می‌دهند و این امر سبب افزایش

تقویت شده با کلسیم نانوکربنات مشاهده شده است که سازوکار نفوذ در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن مستقل از میزان نانوذره در لاستیک و همچنین دما نفوذ و نوع نفوذ کننده است [۲۴]. مقدارهای k ارایه شده در جدول ۶ نیز ارتباط معینی با میزان نسبت کشش دارد. اگرچه روند منظمی برای اثر دما بر این عامل مشاهده نمی‌شود. افزایش نسبت کشش به ویژه نسبت‌های کشش بالا سبب افزایش قابل توجه k می‌شود حاکی از تغییر ساختار زنجیر پلیمری در اثر اعمال کرنش کششی در مرحله پخت است.

ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی نانوکامپوزیت‌های تولیدی

ضریب نفوذ نیز یک عامل سینتیکی است که وابسته به تحرکات بخشی زنجیر پلیمر است. با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده از آزمون تورم تعادلی و بر اساس رابطه ۷ می‌توان ضریب نفوذ را محاسبه کرد [۲۵ و ۲۰]:

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_{\infty}} \right)^2 \quad (7)$$

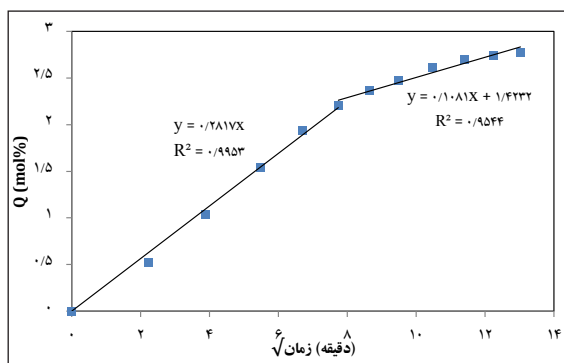
در این رابطه، h ضخامت نمونه، θ شیب بخش ابتدایی و خطی منحنی تورم تعادلی (Q_t) بر حسب جذر زمان و Q_{∞} نیز میزان تورم مولی در حالت تعادل است. نتیجه‌های به دست آمده برای ضریب نفوذ در جدول ۷ ارایه شده است. همان‌گونه که انتظار می‌رود، افزایش دما سبب افزایش شیب بخش خطی منحنی تورم (θ) و در پی آن افزایش ضریب نفوذ حلال در لاستیک خالص و

جدول ۷ اثر نانورس، نسبت کشش و دما بر ضریب نفوذ، جذب و تراوایی تولوئن در لاستیک طبیعی

P×10 ⁺⁵ (Cm ² /min) در دماهای متفاوت			S در دماهای متفاوت			D×10 ⁺⁵ (Cm ² /min) در دماهای متفاوت			آمیزه
۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	
۲۳,۶۲	۲۰,۹۶	۱۹,۳۶	۵,۳۹	۵,۱۰	۴,۷۳	۴,۳۸	۴,۱۱	۴,۰۹	NR-1
۱۸,۳۶	۱۷,۴۷	۱۶,۰۸	۴,۴۱	۴,۲۰	۴,۰۱	۴,۲۶	۴,۱۶	۴,۰۱	NR-2
۱۸,۴۴	۱۶,۹۳	۱۵,۵۲	۴,۲۶	۴,۱۴	۳,۹۶	۴,۳۳	۴,۰۹	۳,۹۲	NR-3
۲۰,۳۴	۱۹,۱۴	۱۶,۵۰	۴,۱۶	۳,۹۸	۳,۹۲	۴,۸۹	۴,۵۶	۴,۲۱	NR-4
۲۳,۹۰	۲۳,۱۵	۲۰,۸۵	۳,۹۶	۳,۹۷	۳,۹۷	۶,۰۳	۵,۸۳	۵,۲۴	NC-1
۲۲,۰۲	۱۸,۹۲	۱۴,۷۴	۳,۸۹	۳,۸۵	۳,۸۶	۵,۶۵	۴,۹۱	۳,۸۲	NC-2
۲۲,۱۵	۲۳,۳۳	۱۷,۹۰	۳,۸۱	۳,۸۱	۳,۸۲	۵,۸۲	۶,۱۳	۴,۶۹	NC-3
۲۵,۵۹	۲۱,۴۲	۲۲,۴۸	۳,۷۸	۳,۷۳	۳,۷۹	۶,۷۷	۵,۷۴	۵,۶۶	NC-4

متفاوت برای نانوکامپوزیت‌های دو شبکه‌ای در شکل ۲ نمایش داده و با یکدیگر مقایسه شده‌اند. از مقدارهای به دست آمده می‌توان نتیجه‌های زیر را به دست آورد.

برای لاستیک طبیعی خالص $\theta_1 > \theta_2$ است که نشان دهنده افزایش سرعت نفوذ با گذشت زمان است. با افزایش دما θ_1 و θ_2 شیب کلی فرایند نفوذ (θ) که همگی معیاری از سرعت نفوذ حلال درون پلیمر هستند، افزایش می‌یابد. همچنین برای سامانه‌های دو شبکه‌ای نیز چنین روندی به ویژه برای θ_1 مشاهده می‌شود. جالب توجه است که برای سامانه‌های دو شبکه‌ای با افزایش دما، θ_2 روند نزولی نمایش می‌دهد که حاکی از کاهش سرعت نفوذ در اثر افزایش دماست. شدت تغییرات θ_1 و θ_2 نسبت به دما را می‌توان با اندازه گیری انرژی فعال‌سازی تعیین کرده که این عملیات در بخش بعد انجام و نتیجه‌های آن ارائه شده است.



شکل ۱ تغییرهای نسبت تورم برحسب جذر زمان برای نانوکامپوزیت دو شبکه‌ای

افزودن نانورس به لاستیک طبیعی سبب کاهش قابل توجه θ_1 و θ_2 می‌شود. این امر حاکی از عمل ممانعت‌کنندگی نانورس برای نفوذ حلال درون توده پلیمری است. همچنین فرارگیری بخشی از زنجیرهای لاستیک در بین لایه‌های نانورس نیز دشواری فرایند نفوذ و حتی عدم دسترسی حلال به این ناحیه را ممکن ساخته و این عوامل سبب کاهش سرعت نفوذ حلال درون نانوکامپوزیت می‌شود.

در نانوکامپوزیت‌های دو شبکه‌ای با اعمال کشش در هر سه دما، θ_1 افزایش یافته در حالی که θ_2 کاهش می‌یابد. این پدیده

قابل توجه ضریب نفوذ خواهد شد.

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که ضریب نفوذ به میزان قابل توجهی به ساختار و ابعاد شبکه تشکیل شده در نمونه و همچنین نحوه صورت‌بندی زنجیر (کویل و یا آرایش یافته) در سامانه و تحرکات زنجیر پلیمری وابسته است. در رابطه ۸ که برای تعیین ضریب جذب ارائه شده است، M_∞ وزن نمونه در حالت تورم تعادلی است و M_R نیز وزن اولیه نمونه قبل از قرارگیری در معرض حلال است [۲۴ و ۲۷]. ضریب جذب نیز عامل ترمودینامیکی وابسته به استحکام برهم‌کنش‌های مابین زنجیر پلیمری و حلال و همچنین تمایل ترمودینامیکی حلال-پلیمر است.

$$S = \frac{M_\infty}{M_R} \quad (8)$$

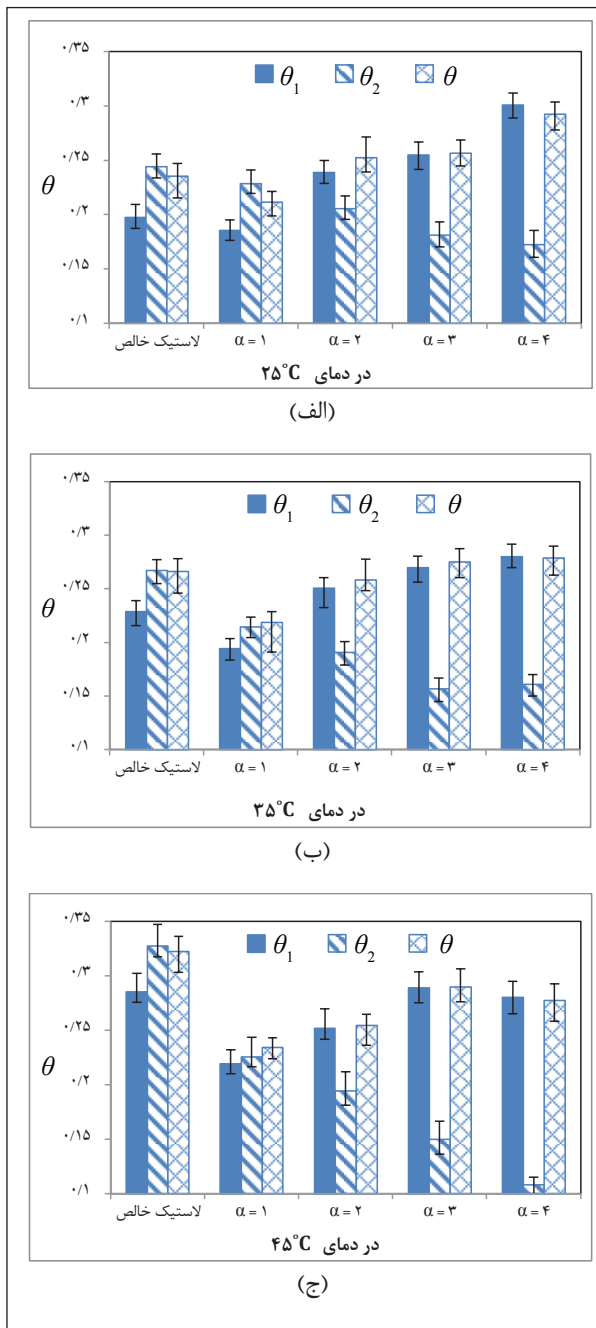
بر اساس نتیجه‌های به دست آمده در جدول ۷ می‌توان دید که در آمیزه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها ضریب جذب با افزایش نسبت کشش کاهش می‌یابد. افزایش دما نیز تغییر چندانی بر ضریب جذب حلال در آمیزه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی ندارد.

ضریب تراوایی یک حلال از درون پلیمر وابستگی مستقیم با ضرایب جذب (S) و نفوذ (D) آن حلال در پلیمر دارد و اثرات ترکیبی از فرایندهای نفوذ و جذب حلال است (رابطه ۹) [۲۴ و ۲۷]. روند تغییرهای ضریب تراوایی نیز مشابه تغییرهای ضریب نفوذ است. افزایش ضریب نفوذ به دلیل افزایش دما، سبب افزایش ضریب تراوایی می‌شود.

$$P = D S \quad (9)$$

اثر دما بر فرایند نفوذ

با دقت بیشتر در فرایند نفوذ تولوئن در آمیزه‌های لاستیک طبیعی مشاهده می‌شود که فرایند نفوذ در دو مرحله انجام می‌شود. برای این منظور شیب نمودار نسبت تورم بر حسب جذر زمان برای دو مرحله فرایند نفوذ (θ_1 و θ_2) تعیین شد. شکل ۱ به عنوان نماینده، نمونه‌ای از این گونه تغییرها را نشان می‌دهد. تغییرهای شیب دو مرحله و همچنین شیب کلی فرایند نفوذ در دماهای



شکل ۲ اثر نسبت کشش و دما بر تغییرهای سرعت نفوذ (θ) در مراحل متفاوت جذب حلال در دمای ۲۵ °C (الف) ، ۳۵ °C (ب) و ۴۵ °C (ج)

نشان می‌دهد که اعمال آرایش یافتگی بر زنجیرهای پلیمری سبب تسهیل فرایند نفوذ اولیه در پلیمر می‌شود اما وجود این گونه آرایش یافتگی‌ها در نمونه مانعی بر سر راه نفوذ حلال در زمان‌های طولانی‌تر (انتهای فرایند نفوذ) می‌شود. افزایش چگالی پیوندهای عرضی با اعمال کشش بیشتر سبب کوچک شدن بدهای شبکه شده و در نتیجه شبکه‌های کوچک‌تر سریع‌تر به وسیله حلال اشباع می‌شوند و از این‌رو، مجبور به عکس‌العمل سریع‌تر در برابر نفوذ حلال است و همین امر دلیلی برای افزایش θ_1 با اعمال کشش در نظر گرفته می‌شود.

اعمال کشش بر نانوکامپوزیت‌ها سبب کاهش سرعت نفوذ در مرحله دوم می‌شود به نحوی که با گذشت زمان و عبور از مرحله اول، فرایند نفوذ کندتر شده، درحالی‌که برای لاستیک خالص روند معکوسی مشاهده می‌شود.

جالب توجه است که با افزایش نسبت کشش اختلاف میان θ_1 و θ_2 افزایش یافته که این امر اهمیت آرایش یافتگی بر فرایند نفوذ را نشان می‌دهد. این موضوع به ویژه در نسبت کشش ۴ و در دماهای بالاتر چشم‌گیرتر است. افزایش دما سبب کاهش θ_2 به ویژه در سامانه‌های دارای آرایش یافتگی (با نسبت کشش بالاتر از ۱) می‌شود.

انرژی فعال‌سازی

وابستگی دمایی ضرایب انتقال را می‌توان بر اساس محاسبه انرژی فعال‌سازی فرایند رخ داده به وسیله معادله آرنوسی تعیین کرد [۲۷ و ۲۸]

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

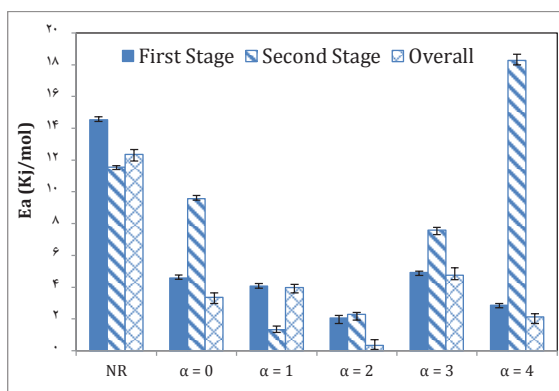
در این رابطه D ضریب نفوذ و D_0 نیز ضریب پیش فاکتور است. E_a انرژی فعال‌سازی فرایند نفوذ و R و T نیز به ترتیب ثابت جهانی گازها و دمای مطلق هستند. با رسم منحنی \ln بر حسب $1/T$ و به دست آوردن شیب این منحنی که در واقع معادل $-E_a/RT$ است، می‌توان انرژی فعال‌سازی را برای هر نمونه معین کرد. مقایسه انرژی فعال‌سازی به دست آمده برای نمونه‌ها در شکل ۳ ارائه شده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانورس سبب

جدول ۸ تغییرهای آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال در آمیزه‌ها و نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی

ΔH_s (J/mol)	ΔS_s (J/mol.K)	$K_s \times 10^{+2}$ (mol/g) در دماهای متفاوت			آمیزه
		۴۵°C	۳۵°C	۲۵°C	
+۶۴۰۶	-۵,۱۳	۴,۷۶	۴,۴۵	۴,۰۵	NR-1
+۳۹۲۰	-۱,۸۳	۳,۶۰	۳,۴۸	۳,۲۶	NR-2
+۳۶۳۰	-۱,۹۶	۳,۵۴	۳,۴۱	۳,۲۲	NR-3
+۳۲۰۳	-۲,۱۶	۳,۴۴	۳,۲۴	۳,۱۷	NR-4
-۲۴۴	-۲۹,۳۵	۳,۲۱	۳,۲۲	۳,۲۳	NC-1
-۴۹۶	-۲۷,۲۴	۳,۱۴	۳,۰۹	۳,۱۰	NC-2
-۵۷	-۲۹,۲۱	۳,۰۴	۳,۰۴	۳,۰۵	NC-3
-۲۷۸	-۳۰,۰۶	۳,۰۱	۲,۹۶	۳,۲۲	NC-4

مثبت و یا منفی میزان تغییرهای آنتالپی نشان دهنده نوع سازوکار جذب از نوع هنری و یا لانگمیر است. بر این اساس، در سازوکار هنری حلال از طریق فرایند انحلال، مکان‌هایی برای جذب درون آن‌ها برای خود فراهم آورده و درون این مکان‌ها جذب می‌شود که این فرایند نوعی فرایند گرماگیر به حساب می‌آید و تغییرهای آنتالپی در آن از مقدارهای مثبت برخوردار است. در حالی که در سازوکار لانگمیر بستر پلیمری حاوی مکان‌هایی است که مولکول‌های حلال آن‌ها را پر می‌کنند که این سازوکار با آزادسازی گرما همراه است و تغییرهای آنتالپی برای آن منفی خواهد بود. بر اساس محاسبه‌های انجام شده مشاهده می‌شود که تغییرهای آنتالپی برای فرایند جذب حلال در لاستیک طبیعی خالص از مقدار مثبت برخوردار بوده که این امر نشان دهنده غالب بودن سازوکار جذب از نوع هنری است. این درحالی‌ست که افزودن نانورس به لاستیک طبیعی سبب تغییر سازوکار به سازوکار لانگمیر می‌شود. هم‌چنین تغییر نسبت کشش در آمیزه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها سبب تغییر سازوکار نمی‌شود و تنها وجود نانورس سبب تغییر سازوکار جذب می‌شود. ایگوی^۱ و همکارانش [۲۷] تغییرهای آنتالپی در لاستیک طبیعی و کامپوزیت‌های آن را مقداری مثبت گزارش کرده و مدعی‌اند که تغییرهای آنتالپی

کاهش انرژی فعال‌سازی در دو مرحله نفوذ و هم‌چنین انرژی فعال‌سازی کلی فرایند نفوذ می‌شود. نکته قابل توجه کمترین میزان انرژی فعال‌سازی برای هر دو مرحله نفوذ و نفوذ کلی در نانوکامپوزیت با $\alpha=2$ است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که با استفاده از نانورس و نسبت کشش بهینه می‌توان حساسیت دمایی فرایند نفوذ در هر دو مرحله ابتدایی و انتهایی و هم‌چنین حساسیت دمایی کل فرایند نفوذ را کاهش داد.



شکل ۳ اثر نسبت کشش و نانورس بر انرژی فعال‌سازی فرایند نفوذ حلال در لاستیک طبیعی

آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال

ثابت جذب حلال (K_s) به وسیله رابطه ۱۱ تعیین می‌شود که می‌توان با استفاده از رابطه وانت هوف (رابطه ۱۲) آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال در نمونه پلیمری را محاسبه کرد [۲۴ و ۲۷]:

$$K_s = \frac{Q}{M_s} \quad (11)$$

$$\log K_s = \frac{\Delta S_s}{2.303R} - \frac{\Delta H_s}{2.303RT} \quad (12)$$

در این رابطه، Q نسبت تورم و M_s نیز وزن مولکولی حلال است. با رسم منحنی لگاریتمی مقدارهای ضریب جذب حلال برای هر نمونه بر حسب معکوس دما مطلق و تعیین شیب و عرض از مبداء این نمودار می‌توان آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال را به دست آورد. مقدارهای محاسبه شده در جدول ۸ ارایه شده است.

1. Igwe

با فرض رفتار مرتبط (affine)، با کمتر بودن میزان تورم در جهت طولی، می‌بایست بیشترین میزان تورم در جهت عرض و ضخامت به‌وجود آید. بر این اساس حلال با سرعت و میزان بیشتری در دو جهت دیگر که عمود بر راستای آرایش یافتگی هستند، نفوذ خواهد کرد. اگرچه که دانشمندان هنوز دلیل مشخصی برای تورم بیشتر برای ضخامت نمونه ارایه نکرده‌اند و تنها به دخیل بودن اثرات هندسی اشاره داشته‌اند [۳۰]. باید توجه داشت که نمونه در معرض حلال تا میزانی متورم می‌شود که ویژگی الاستیسیته نمونه و کشیدگی زنجیرها به تعادل پایدار برسد، از این‌رو تورم لاستیک به‌وسیله آرایش یافتگی زنجیرها تحت تأثیر قرار می‌گیرد.

به منظور بررسی دقیق‌تر پدیده آرایش یافتگی زنجیرها در فرایند ولکانش به شیوه‌ای خاص از آزمون تورم استفاده شد. برای این منظور نمونه‌هایی با آرایش یافتگی صفر، ۴۵ و ۹۰ درجه نسبت به جهت اعمال کشش تهیه و تحت آزمون تورم قرار داده شدند. تغییرهای ابعادی قبل و بعد از آزمون تورم مورد ارزیابی قرار گرفت. نسبت‌های تورم طولی (a_L) و عرضی (a_T) هر یک از نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نسبت تورم در هر جهت ($a^2\theta$) بر اساس رابطه ۱۲ محاسبه شد [۱۴]:

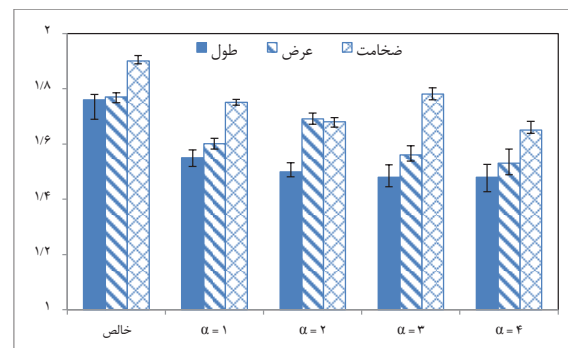
$$a^2\theta = (a_T^2 - a_L^2)^2 \sin^2\theta + a_L^2 \quad (13)$$

با رسم تغییرهای $a^2\theta$ بر حسب $\sin^2\theta$ خطی با شیب $(a_L - a_T)$ و عرض از مبدا a_L^2 به‌دست می‌آید. شکل ۵ تغییرهای تورم ابعادی نمونه‌ها را بر حسب زاویه آرایش یافتگی (θ) بر اساس رابطه ۱۳ نمایش می‌دهد. برای همه آمیزه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها روند صعودی برای میزان تورم نسبت به زاویه آرایش یافتگی مشاهده می‌شود و بیشترین میزان تورم در زاویه ۹۰ درجه به‌دست می‌آید. اثر کرنش کششی اعمال شده (α) را می‌توان از تغییرهای به‌دست آمده در شیب برای نمونه‌های تولید شده مورد بررسی قرار داد. شیب خط معیاری از میزان آرایش یافتگی زنجیرها در نمونه است [۱۲]. بیشتر بودن شیب خط نشان دهنده درجه بالاتر آرایش یافتگی است و به‌روشنی مشاهده می‌شود که افزایش کرنش اعمالی در مرحله پخت ثانویه سبب افزایش آرایش یافتگی زنجیرها به ویژه در حضور نانورس می‌شود (جدول ۹). منحنی

فرایند جذب حلال مستقل از ابعاد و جرم مولکولی حلال نفوذ کننده، گشتاور دوقطبی حلال، غلظت نانوذره و حتی اندازه نانوذره است. بر اساس گزارش‌های ارایه شده [۱۶ و ۲۹]، تغییرهای منفی برای آنتروپی نشان دهنده عدم تغییر ساختار مولکول نفوذ کننده در حالت جذب شده درون پلیمر است. به عبارتی دیگر فرایند جذب در حالت مایع انجام شده و مولکول جذب شده همچنان در حالت مایع خود باقی می‌ماند.

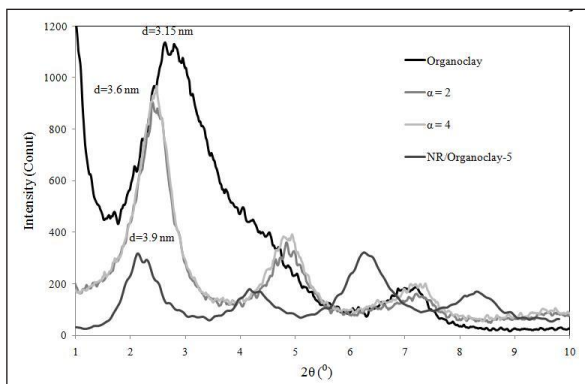
رفتار ناهمسانگرد در تورم

تغییرهای ابعادی ناشی از نفوذ تولوئن در نانوکامپوزیت‌های تولیدی در شکل ۴ نمایش داده شده است. در نانوکامپوزیت‌های تولیدی، میزان تورم در جهت عمود بر آرایش یافتگی زنجیرها نسبت به جهت موازی با آرایش یافتگی زنجیرها بیشتر است. بروز رفتار ناهمسانگرد در این‌گونه نانوکامپوزیت‌ها ناشی از آرایش یافتگی زنجیرها و همچنین نانولایه‌های سیلیکاتی است. آرایش یافتگی سبب کاهش درجه آزادی زنجیرها و در نتیجه کاهش میزان تورم نمونه در جهت آرایش یافتگی می‌شود. در نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با نانوذرات کروی شکل کلسیم کربنات که به شیوه معمول قالب‌گیری شده‌اند و فاقد رفتار ناهمسانگرد و آرایش یافتگی هستند، تغییرهای ابعادی ناشی از نفوذ حلال در جهت‌های طولی، عرضی و ضخامت مشابه گزارش شده است [۱۲].



شکل ۴ تغییرهای نسبت ابعادی به‌دست آمده از تورم در لاستیک طبیعی خالص و نانوکامپوزیت‌های با نسبت کشش متفاوت

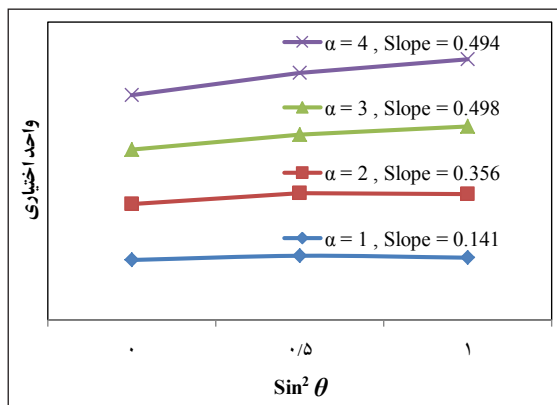
بوده که این فاصله در نانوکامپوزیت تک شبکه‌ای ۳/۹ نانومتر افزایش یافته است. این افزایش فاصله بین لایه‌های ناشی از نفوذ زنجیرهای لاستیک در بین لایه‌های سیلیکاتی است. با اعمال کرنش کششی در مرحله پخت ثانویه شدت پیک و همچنین موقعیت آن دچار تغییر جالب توجهی می‌شود. افزایش شدت پیک برای هر دو نانوکامپوزیت با نسبت کشش ۲ و ۴ نشان دهنده به هم فشردگی بیشتر نانولایه‌ها در کنار یکدیگر است که این پدیده ناشی از اعمال کشش و نزدیک شدن لایه‌های به یکدیگر است. همچنین کاهش فاصله بین لایه‌های به میزان ۳/۶ نانومتر در نانوکامپوزیت‌های دارای پخت ثانویه ($\alpha=2$ و $\alpha=4$) نیز دلیل دیگری برای وقوع فشردگی در بین لایه‌های نانورس است [۳۱]. بر اساس طیف پراش پرتو ایکس نانوکامپوزیت‌های تولیدی می‌توان نتیجه گرفت که لایه‌های سیلیکاتی در طی فرایند اعمال کشش قابلیت جابجایی و آرایش یافتگی خواهند داشت. این پدیده به روشنی در تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نمایش داده شده در شکل ۷ مشاهده می‌شود. افزون بر این، دیده می‌شود که نانولایه‌های سیلیکاتی به خوبی در بستر لاستیک طبیعی پراکنده شده و ضخامت لایه‌های پراکنده شده کمتر از ۱۰۰ نانومتر است.



شکل ۶ الگوهای پراش پرتو ایکس نانورس و نانوکامپوزیت تک شبکه‌ای و نانوکامپوزیت‌های تولید شده با نسبت کشش $\alpha=2$ و $\alpha=4$

بر اساس تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری، با افزایش نسبت کشش میزان آرایش یافتگی در یک جهت افزایش می‌یابد. به طور کلی نتیجه‌های آزمون تورم و همچنین بررسی‌های

تغییرها برای آمیزه‌های خالص رسم نشده است و شیب به دست آمده در جدول ۹ ارایه شده است.



شکل ۵ تغییرهای نسبت تورم ($a^2\theta$) بر حسب تابعی از زاویه کشش (θ) در نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی

مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت‌ها از مقدارهای شیب بالاتری نسبت به آمیزه‌های خالص برخوردار هستند. این امر نشان می‌دهد که حضور نانورس در نانوکامپوزیت می‌تواند اثری مثبت بر آرایش یافتگی زنجیرها داشته باشد و به آرایش یافتگی و در نتیجه رفتار ناهمسانگردی در نانوکامپوزیت کمک کند.

جدول ۹ اثر نسبت کشش بر شیب منحنی $a^2\theta$ بر حسب $\sin^2\theta$ برای لاستیک خالص و نانوکامپوزیت‌های آن

نانوکامپوزیت	لاستیک خالص	نسبت کشش
۰,۱۴۱	۰,۱۰۴	$\alpha = 1$
۰,۳۵۶	۰,۱۶۴	$\alpha = 2$
۰,۴۸۹	۰,۲۰۴	$\alpha = 3$
۰,۴۹۴	۰,۲۱۲	$\alpha = 4$

ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های تولیدی

به منظور بررسی نحوه پراکنده‌گی نانورس در بستر لاستیک طبیعی از آزمون‌های پراش پرتو ایکس و تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری استفاده شد. طیف پراش پرتو ایکس نانورس و نانوکامپوزیت‌های دارای نسبت کشش متفاوت در شکل ۶ نمایش داده شده است. فاصله بین لایه‌های نانورس ۳/۱۵ نانومتر

نتیجه گیری

در این پژوهش با استفاده از مفهوم شبکه دوگانه، اثر آرایش یافتگی زنجیرها و نانولایه‌های سیلیکاتی بر رفتار انتقال حلال در لاستیک طبیعی مورد بررسی قرار گرفت. ویژگی‌های انتقال حلال از جمله ضریب نفوذ، جذب و تراوایی تولوئن در لاستیک طبیعی و نانوکامپوزیت‌های آن سنجیده شد. همچنین عامل‌های ترمودینامیکی همچون انرژی فعال‌سازی، تغییرهای آنتالپی و آنتروپی برای فرایند انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی بررسی شد. استفاده از نانورس و نسبت کشش بهینه ($\alpha=2$) می‌تواند حساسیت دمایی فرایند نفوذ در هر دو مرحله ابتدایی و انتهایی و همچنین حساسیت دمایی کل فرایند نفوذ را کاهش دهد. تغییرهای آنتالپی برای فرایند جذب حلال در لاستیک طبیعی خالص نشان دهنده غالب بودن سازوکار جذب از نوع هنری بوده، درحالی که افزودن نانورس به لاستیک طبیعی سبب تغییر سازوکار به سازوکار لانگمیر می‌شود. همچنین تغییر نسبت کشش در آمیزه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌ها سبب تغییر سازوکار نمی‌شود و تنها وجود نانورس سبب تغییر سازوکار جذب می‌شود. نتیجه‌های آزمون‌های تورم (تورم ناهمسانگرد) و همچنین مطالعات ریخت‌شناسی نشان می‌دهد که آرایش یافتگی زنجیرها در حضور نانورس بیشتر بوده و همین امر اثر قابل توجهی بر رفتار نفوذپذیری لاستیک طبیعی دارد.

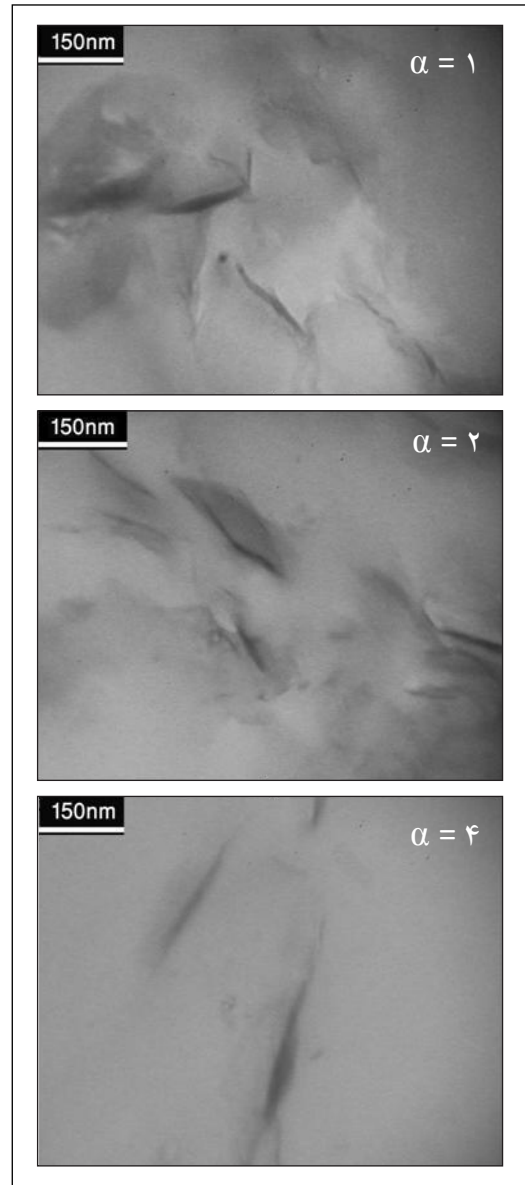
سپاسگزاری

از دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه جهت تأمین هزینه‌های مالی و امکانات آزمایشگاهی در راستای به ثمر رسیدن این پژوهش قدردانی و تشکر می‌شود.

مراجع

- [1] Aprem, A.S.; Joseph, K.; Thomas S.; J. Appl. Polym. Sci., 91, 1068–1076, 2004.
- [2] Wang, J.; Hamed, G.R.; Umetsu, K.; Roland, C.M.; Rubber Chem. Technol., 78, 76–83, 2005.

ریخت‌شناسی به اثبات می‌رساند که افزون بر آرایش یافتگی زنجیرها در طی فرایند پخت ثانویه، نانولایه‌های سیلیکاتی نیز قابلیت آرایش یافتگی در جهت اعمال کشش را دارند و همین امر بروز ویژگی‌های ناهمسانگرد را در نانوکامپوزیت‌های دو شبکه‌ای دو چندان می‌کند.



شکل ۷ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت‌های تولید شده با نسبت‌های کشش ۱، ۲ و ۴

- [3] Kaang, Sh.; Nah, Ch.; *Polymer*, 39, 2209-2214, 1998.
- [4] Shah, J.; Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Materials Science and Engineering, A*, 523, 199-206, 2009.
- [5] Hamed, G.R.; Huang, M.Y.; *Rubber Chem. Technol.*, 71, 846-860, 1998.
- [6] Mott, P.H.; Roland, C.M.; *Macromolecules*, 2000, 33, 4132-4137
- [7] Roland, C.M.; Peng, K.L.; *Rubber Chem. Technol.*, 64, 790-800, 1991.
- [8] Hamed, G.R.; Umetsu, K.; *Rubber Chem. Technol.*, 78, 130-142, 2005.
- [9] Kaang, Sh.; Gong, D.; Nah, Ch.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 917-924, 1997.
- [10] Kaang, Sh.; Nah, Ch.; *Polymer*, 39, 11, 2209-2214, 1998.
- [11] Santangelo, P.G.; Roland, C.M.; *Rubber Chem. Technol.*, 76, 892-898, 2004.
- [12] Sadeghi-Ghari, H.; Jalali, A.A.; Shakouri, Z.; *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 25, 2, 137-150, 2012.
- [13] Jacob, A.; Kurian, P.; Aprem, A.S.; *J. Appl. Polym. Sci.*, 108, 2623-2629, 2008.
- [14] Marykutty, C.V.; Mathew, G.; Thomas, S.; *Rubber Chem. Technol.*, 80, 809-819, 2007.
- [15] Sperling, L.H.; *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed. Wiley: New York, 472-473, 2006.
- [16] Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R.; *Eur. Polym. J.*, 44, 1968-1977, 2008.
- [17] Shah, J.; Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; *Materials Science and Engineering A*, 523, 199-206, 2009.
- [18] Pojanavaraphan, T.; Schiraldi, D.A.; Magaraphan, R.; *Appl. Clay Sci.*, 50, 271-279, 2010.
- [19] George, S.C.; Thomas, S.; *Prog. Polym. Sci.*, 26, 985-1017, 2001.
- [20] Mathew, T.V.; Kuriakose, S.; *Polym. Compos.*, 28, 15-22, 2007.
- [21] Johnson, T.; Thomas, S.; *polymer*, 41, 7511-7522, 2000.
- [22] Kader, M.A.; Bhowmick, A.K.; *Polym. Eng. Sci.*, 43, 975-986, 2003.
- [23] Sujith, A.; Unnikrishnan, G.; *J. Polym. Research*, 13, 171-180, 2006.
- [24] Shakouri, Z.; Sadeghi-Ghari, H.; *J. Appl. Researches in Chem.*; Article in-Press, 2013.
- [25] Pojanavaraphan, T.; Schiraldi, D.A.; Magaraphan, R.; *Appl. Clay Sci.*, 50, 271-279, 2010.
- [26] Johnson, T.; Thomas, S.; *polymer*, 41, 7511-7522, 2000.
- [27] Igwe, I.O.; Ezeani, O.E.; *International Journal of Polymer Science*, Article ID: 212507, 1-11, 2012.
- [28] Sadeghi-Ghari, H.; Shakouri, Z.; *Iranian Journal of Polymer Science and Technology*, 24 (3), 215-230, 2011.
- [29] Li, Q.; Kim, N.H.; Yoo, G.H.; Lee, J.H.; *Composites: Part B*, 40, 218-224, 2009.
- [30] Crittenden, J.; Ohlemacher, Double network formation during aging of a natural rubber vulcanizate, The University of Akron, p.H.D Thesis, 2005.
- [31] Sadeghi-Ghari, H.; Shakouri, Z.; *Rubber Chem. Technol.*, 86, 205-217, 2013.

The eEffect of chain orientation on solvent transport properties of natural rubber-nanoclay nanocomposites

H. Sadeghi-Ghari^{1,*} and Z.Shakouri²

1. MSc in Polymer Engineering, Department of Polymer Engineering, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Khuzestan, Iran
2. MSc in Polymer Engineering, Young Researchers and Elite Club, Omidiyeh Branch, Islamic Azad University, Khuzestan, Iran

Recieved: July 2013, Revised: September 2013, Accepted: September 2013

Abstract: In this study, the effect of chain orientation and nanosilicate layers orientation on solvent transport behavior of natural rubber (NR) was studied. Using the double network concept, orientation of natural rubber chain in the presence of nanosilicate layers and absence of nanosilicate layers were studied. In this regard, desired orientation in compounds was created by the tensile strain in the vulcanization step and effects of orientation on solvent sorption of natural rubber nanocomposites were studied. Orientation of the natural rubber chains by using anisotropic swelling test and morphological studies (X-ray diffraction and transmission electron microscopy) were evaluated. Transport properties of solvent, such as diffusion, sorption and permeability coefficients of toluene in natural rubber nanocomposites were measured. The effect of temperature on the solvent transport in the prepared nanocomposites in temperature range of 25-45 °C was evaluated and temperature dependence of diffusion and permeability coefficients and diffusion mechanisms were identified. Also, thermodynamic parameters, such as activation energy, enthalpy and entropy changes for solvent transport process in prepared nanocomposites were investigated. Change of enthalpy for solvent sorption process in pure natural rubber presents dominant mechanism base on Henry type, while the addition of nanoclay into NR changes mechanism to the Langmuir mechanism. Base on solvent transport behavior of natural rubber, mode or state of chain and microstructure of prepared nanocomposites were evaluated indirectly. The results show that the chain orientation is more in the presence of nanoclay and this has a significant effect on the permeability behavior of natural rubber.

Keywords: Natural Rubber, Nanoclay, Orientation, Anisotropic network, Permeability