

تأثیر حضور دوده، نانوخاکرس و نانوسیلیکا بر کامپاند سه گانه NR/BR/SBR

جمال موثق¹، فاطمه اسمعیل زاده²

¹ کارشناس تولید شرکت آرتاویل تایر، اردبیل. ² مسئول آزمایشگاه آب و آنالیز شرکت آرتاویل تایر، اردبیل.

movassaghj@yahoo.com

چکیده:

کامپاند سه گانه NR/BR/SBR با ترکیب 25/25/50 آماده شد و تأثیر افزودن دوده، نانوخاکرس و نانوسیلیکا بر آن مطالعه شد. از نمونه‌های تهیه شده آزمون رئومتر، کشش و سختی‌سنجی به عمل آمد. نمونه دارای نانوسیلیکا اثر بازدارندگی و نمونه دارای نانوخاکرس اصلاح شده (C15A) اثر سرعت‌بخشی به فرآیند پخت نشان دادند. نتایج نشان دادند حضور نانوذرات سیلیکا باعث افزایش ازدیاد طول در نقطه شکست می‌شوند. به منظور اطمینان از میزان پراکنش و توزیع مناسب نانوذرات، از نمونه‌های پخت شده پس از نمونه برداری، کرایوآولترامیکروتومی میکروسکوپی الکترونی عبوری به عمل آمد و نتایج، پراکنش مناسب نانوذرات را در هر دو مورد تأیید کردند.

واژه‌های کلیدی: نانوخاکرس، نانوسیلیکا، کامپاند سه گانه، لاستیک طبیعی، بوتادی‌ان رابر، استایرن بوتادی‌ان رابر

محور مقاله: طراحی آمیزه‌های لاستیکی باهدف تولید تایرهای نسل جدید

مقدمه:

اختلاط الاستومرها موثرترین روش برای گسترش مواد جدید پلیمری می‌باشد [1]. سیس - 1 و 4- پلی‌ایزوپرن، لاستیک طبیعی، استایرن بوتادی‌ان رابر و بوتادی‌ان رابر از الاستومرهای پر مصرف در صنعت تایر می‌باشند. لاستیک طبیعی به دلیل خواصی همچون انعطاف پذیری، مقاومت در برابر روغن، نفوذناپذیری در برابر هوا و مقاومت ازنی، حفظ ابعاد پس از اعمال تنش و مقاومت در برابر پیرشدگی حرارتی به صورت گسترده در صنعت تایر استفاده می‌شود [1]. در آمیزه ترد مقاومت سایش بسیار بالا همراه با شرایط خاص نیاز است، آمیختن بوتادی‌ان رابر که دارای مقاومت پایین در برابر دست‌انداز جاده و کنده شدن می‌باشد با NR و SBR این نیاز را به خوبی پوشش می‌دهد. SBR به دلیل کشش در شکست بالا در صنعت تایر خودرو، سیس و کابل استفاده می‌شود اما مدول الاستیک و دوام¹ پایینی دارد [2].

اصلی ترین هدف افزایش پراکنده به الاستومر بهبود خواص مشخص و ارزان تر کردن قیمت محصول می‌باشد. مواد تقویت کننده ی افزوده شده به لاستیک با افزایش مدول، خواص مکانیکی و مقاومت سایشی بالایی ارائه می‌دهند [3]. پراکنش مناسب مواد با ابعاد نانو، توانایی جاذبه بین سطحی بسیار قوی با ماتریس پلیمری ایجاد می‌کند. لذا افزودن کمتر از 5٪ وزنی از این مواد باعث بهبود خواصی چون پایداری حرارتی [4]، مکانیکی [1]، دینامیکی و مکانیکی [2]، نفوذناپذیری [5]، خواص نوری در بسترهای پلیمری ایجاد می‌کند. نانوخاکرس، پراکنده‌ای صفحه‌ای با سطح ویژه بسیار بالا (در حدود 750 m²/g) از خانواده سیلیکات‌ها شامل صفحاتی به ضخامت حدود 1 نانومتر می‌باشند [2]. کارایی نانوخاکرس در بهبود خواص نانوکامپوزیت لاستیکی بستگی به طبیعت نانوخاکرس، نحوه پراکنش آن در ماتریس، طبیعت رابر و شرایط فرایندی دارد [3]. پراکنش نانوصفحات خاکرس به صورت لایه‌لایه شده در مقادیر بسیار کم باعث بهبود چشمگیر خواص نانوکامپوزیت حاصله می‌شود [3]. نانوصفحات خاکرس به دلیل قیمت پایین و دسترسی ارزان به طور گسترده به عنوان عامل تقویت کننده استفاده می‌شوند. نانومواد با روش‌های بین‌لایه‌ای شدن محلولی، اختلاط مذاب و آمیزه‌سازی به الاستومر افزوده می‌شوند. مطالعات اندکی بر روی کامپاندهای سه گانه NR/BR/SBR با نانومواد انجام شده است.

در دو دهه اخیر تحقیقات بر روی گسترش مواد تقویت کننده به منظور جایگزینی به جای دوده در آمیزه لاستیک انجام شده‌است. اعتقاد بر این است که بهبود خواص مکانیکی با افزودن نانوذرات سیلیکا به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل سطح آن (گروه‌های سیلانول مجزا²، دارای پیوند هیدروژنی یا مجاور³ و دوقلو یا سیلان دی‌ال⁴) حاصل می‌شود [4]. این گروه‌ها

¹ Durability

² Isolated

³ Vicinal

⁴ Geminal

برهمکنش بین ذره - ذره را افزایش و تمایل به تجمعات خوشه‌ای شکل دارند. لذا در اکثر بسترهای لاستیکی برهم‌کنش پرکننده - لاستیک را کاهش می‌دهند [4]. از طرفی استفاده از سیلیکا همراه با عوامل جفت‌کننده سیلانی به جای دوده مزیت‌هایی مانند بهبود مقاومت غلطشی، مقاومت پارگی و چنگ‌زنی در شرایط رطوبی را در تایلر ایجاد می‌کند [4]. در این مطالعه، آمیزه سه‌گانه NR/BR/SBR با پرکننده نانوسیلیکا و نانوکاکرس تهیه شد و با بهره‌گیری از آزمون‌های رئومتر، کشش، سختی‌سنجی و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) تاثیر حضور هر یک از آنها در مقایسه با نمونه بدون نانوذرات تقویت‌کننده بررسی شد.

بخش تجربی:

مواد شیمیایی مورد استفاده:

لاستیک طبیعی (NR) با گرید SMR 20 با مونی ویسکوزیته $MI(1+4)_{100^\circ C} = 70$ و دانسیته 0.916 g/cm^3 از کشور مالزی، لاستیک بوتادی‌ان (BR) با مونی ویسکوزیته $MI(1+4)_{100^\circ C} = 43$ و دانسیته 0.990 g/cm^3 از مجتمع پتروشیمی اراک، استایرن بوتادی‌ان رابر (SBR) با مونی ویسکوزیته $MI(1+4)_{100^\circ C} = 49$ و دانسیته 0.942 g/cm^3 از مجتمع پتروشیمی بندر امام خریداری شدند. خاک‌کرس اصلاح شده Cloisite 15A (C15A) با ظرفیت تبادل کاتیونی 125 mequiv/100 g از کمپانی Southern آمریکا، نانوذرات سیلیکا با متوسط اندازه ذرات حدود 20 nm و خلوص بالای 99٪ و مساحت سطح ویژه $440 \text{ m}^2/\text{g}$ از شرکت اکپ فرانسه خریداری شدند. اکسید روی (ZnO) از شرکت پارس اکسید پرتو، استتاریک اسید با گرید 401860 از کشور اندونزی، دوده (CB) با گرید N330 و مساحت سطح ویژه متوسط $78 \text{ m}^2/\text{g}$ از شرکت کربن سیمرغ، روغن فرآیند با پایه آروماتیکی (بهران تایلر 290) با نسبت فاکتور گرانی و چگالی (VGC) 0.96 از شرکت بهران، 3-دی‌متیل بوتیل-ان-فنیل پارافینیل دی‌آمین (6PPD) با خلوص بالای 95٪ و ان-سیکلوهگزیل-2-بنزوتیازید سولفونامید (CBS) با خلوص بالای 96٪ از کشور چین، تترا متیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) از بائر بلژیک و گوگرد از شرکت پرتو گوگرد آسیا تهیه شدند. تمامی مواد بدون خالص‌سازی و به محض دریافت استفاده شدند.

روش تهیه کامپوزیت:

ابتدا لاستیک طبیعی (NR) به مدت 5 دقیقه تحت فرآیند مستیکاسیون قرار گرفت. سپس لاستیک طبیعی (25 phr) به همراه BR (25 phr) و SBR (50 phr) به بنبوری $2/5$ لیتری اضافه شده و به مدت 4 دقیقه مخلوط شد. سپس آنتی‌اکسیدان 6PPD و بعد از مدتی نصف مقدار دوده (در نمونه CB) به همراه روغن به آمیزه اضافه شدند. مخلوط به منظور اختلاط موثر به مدت 2 دقیقه همزده شد. بعد از آن استتاریک اسید، اکسید روی و خاک‌کرس (در نمونه C15A) و نانوسیلیکا (در نمونه Silica) به آمیزه افزوده شدند و سپس دوباره اختلاط به مدت 4 دقیقه ادامه یافت. مابقی دوده (در نمونه CB) و روغن آروماتیکی و پارافین واکس در این مرحله افزوده شده و مخلوط به مدت دو دقیقه دیگر در بنبوری همزده شد. مواد لازم برای پخت نیز در انتهای فرآیند در غلطک اضافه شده و به مدت 2 دقیقه غلطک‌رانی انجام شد. آمیزه حاصل از بنبوری از غلطک عبور داده شد تا به ضخامت 5 میلی‌متر برسد و در پایان قالب‌گیری انجام شده و صفحات استاندارد قالب‌گیری شده بعد از پخت پانچ شدند تا دمبل‌ها برای تست‌های دینامیکی تحت استاندارد ASTM-D624 تهیه شوند.

جدول 1 ترکیب درصد مواد مورد استفاده برای تهیه کامپاندها

Sulphur	TMTD	CBS	Parafin wax	6PPD	Aromatic Oil	CB	Silica	C15A	Stearic acid	ZnO	SBR	BR	NR	مواد نمونه
1.5	0.1	1	1	1	5	0	0	0	2	5	50	25	25	Unfilled
1.5	0.1	1	1	1	5	60	0	0	2	5	50	25	25	CB
1.5	0.1	1	1	1	5	0	40	0	2	5	50	25	25	Silica
1.5	0.1	1	1	1	5	0	0	5	2	5	50	25	25	C15A

دستگاه‌های اندازه‌گیری مورد استفاده:

از رئومتر مدل ODR 2000 ساخت شرکت آوای دانش آفرین برای بدست آمدن شرایط پخت بهینه در دمای 160°C و تحت استاندارد ASTM D2084 برای هر یک از آمیزه‌ها استفاده شد. آمیزه‌های آماده شده در پرس گرم در دمای 170°C و فشار 150 bar پخت شدند. از دستگاه آنالیز حرارتی TGA/DTA مدل TGA PT 1000 ساخت شرکت Linseis آلمان تحت اتمسفر نیتروژن از دمای اتاق تا دمای 600°C با سرعت $20^\circ \text{C}/\text{min}$ برای آنالیز نمونه‌ها استفاده شد. از دستگاه کشش

سنتام مدل STM-400 ساخت کشور ایران نیز برای اندازه‌گیری مقاومت کششی نمونه‌های تهیه شده تحت استاندارد ASTM-D624 استفاده شد. همچنین با استفاده از استاندارد ASTM-D2240 سختی نمونه‌های پخت شده اندازه‌گیری شد. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری فیلیپس مدل EM-2085 با ولتاژ 100 kV برای مشاهده نحوه پراکنش نانوذرات در بستر آمیزه‌های پخت شده استفاده شد. قبل از مطالعه، نمونه‌ها در رزین اپوکسی پخت و با استفاده از کرایوالترامیکروتومی به لایه‌هایی با ضخامت 60-100 nm بریده شدند.

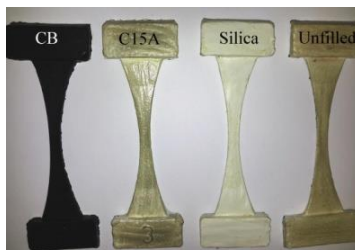
بحث و نتیجه‌گیری:

به منظور بررسی تاثیر حضور هر یک از سه پرکننده مطالعات رئولوژیکی در دمای 160 °C انجام شد. این نتایج در جدول 2 آمده است. برهم‌کنش قوی بین ذرات سیلیکا از گروه‌های عاملی سطح آن همچون سیلوکسان‌ها ناشی می‌شوند. این نیروهای بین مولکولی باعث افزایش مقدار گشتاور مینیمم (M_{min}) که نماینده ویسکوزیته اولیه و برهم‌کنش‌های ماتریس و پرکننده است، می‌شوند. از طرفی حضور گروه‌های سیلانول اسیدی (Si-OH) در روی سطح سیلیکا ولکانیزاسیون را به تاخیر می‌اندازد. گزارش شده است که ولکانیزاسیون لاستیک طبیعی (NR) در حضور سیلیکا بدون افزودن بر مقدار فعال‌کننده انجام نمی‌شود [4]. همچنین ذرات سیلیکا با جذب مولکول‌های قطبی عوامل پخت نیز باعث تشدید غیرفعال‌سازی ولکانیزاسیون الاستومر می‌شوند. با حضور SBR گروه‌های فنیل وارد ساختار می‌شوند که این گروه‌ها منجر به ایجاد پیوند هیدروژنی قوی با سیلیکا می‌شوند. لذا مقدار گشتاور ماکزیمم که اندازه مدول برشی لاستیک ولکانیزه شده را نشان می‌دهد در سیستم سه‌گانه NR/BR/SBR با افزایش مقدار SiO_2 افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است که فرآیند پخت SBR نسبت به NR و BR کندتر می‌باشد. با افزایش خاک‌رس به آمیزه سه‌گانه زمان اسکورچ و زمان پخت بهینه کاهش یافته که باعث افزایش نرخ پخت و مقدار گشتاور ماکزیمم نمونه پخت شده می‌شود. از آنجایی که فرآیند ولکانیزاسیون در pH های بالاتر تشدید می‌شود لذا محققین معتقد هستند گروه‌های عاملی آمینی که در خاک‌رس اصلاح شده به عنوان عوامل تعویض کاتیونی استفاده می‌شوند باعث فعال‌سازی گوگرد و تسریع فرآیند پخت می‌شوند. احتمال تشکیل کمپلکس Zn با گوگرد و آمونیوم موجود در فضای بین لایه‌های صفحات خاک‌رس اصلاح شده منجر به تشدید ولکانیزاسیون می‌شود. افزودن خاک‌رس نانو به ماتریس، به دلیل سطح زیاد آن و ایجاد برهم‌کنش بالا با زنجیره‌های پلیمری، مقاومت بالایی در مقابل جریان یافتگی آمیزه ایجاد می‌کند و از حرکت مولکولی ممانعت به عمل می‌آورد که باعث افزایش هر دو گشتاور مینیمم و ماکزیمم می‌شود. از طرفی افزایش دانسیته اتصالات عرضی با حضور نانوذرات خاک‌رس نیز به این افزایش کمک می‌کند.

جدول 2 ویژگی‌های پخت آمیزه سه‌گانه NR/BR/SBR با سه نوع پرکننده

ترکیب درصد آمیزه سه‌گانه NR/BR/SBR	مقدار پرکننده (phr)	M_{min} (dNm)	M_{max} (dNm)	زمان اسکورچ t_5 (s)	زمان پخت بهینه t_{90} (s)
25/25/50	-	0.51	5.23	0.62	1.01
25/25/50	60 CB	2.12	15.71	0.35	0.72
25/25/50	40 Silica	1.49	8.24	0.46	1.35
25/25/50	5 C15A	1.02	6.25	0.21	0.62

به منظور بررسی تاثیر حضور هر یک از سه پرکننده مورد استفاده بر خواص محصول نهایی از نمونه‌های تهیه شده صفحات استاندارد تهیه شده و پانچ شدند. (شکل 1). نتایج آزمون کشش و سختی سنجی در جدول 3 آمده است.



شکل 1 تصویر نمونه‌های تهیه شده

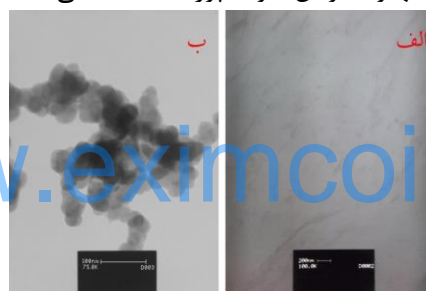
حضور 60 phr دوده در آمیزه باعث افزایش قابل توجه استحکام کششی نمونه پخت شده در حدود 15/3 MPa می‌شود که به دلیل گروه‌های عاملی قطبی بسیار در سطح دوده N330 می‌باشد. 40 phr سیلیکا نیز افزایش استحکامی 5/5 MPa به آمیزه سه‌گانه می‌دهد. با وجودی که مقادیر پرکننده‌های افزوده شده یکسان نیستند، اما مقایسه ساده نشان می‌دهد افزودن نانوذرات

خاکرس نسبت به بقیه باعث افزایش بیشتر استحکام کششی و ازدیاد طول تانگه پارگی می‌شود. این بهبود خواص مکانیکی در اثر افزودن نانو خاکرس به میزان بین لایه‌ای شدن و یا لایه لایه شدن صفحات خاکرس و حرکت محدود زنجیر پلیمری به دلیل حضور صفحات سخت خاکرس در ماتریس بستگی دارد. میزان L/D بالای نانوصفحات مسئول مقاومت بالای زنجیرهای پلیمری در مقابل رشد ترکچه در مقایسه با پرکننده‌های کروی می‌باشند. همچنین گزارش شده است که جهت‌گیری نانوصفحات در اثر تنش وارد شده باعث افزایش استحکام کششی نمونه نانوکامپوزیت می‌شود. ایجاد اتصالات فیزیکی نیز از طرفی باعث بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود. تحقیقات نشان داده است، در نمونه‌های دارای بیشتر از 5٪ وزنی از نانو خاکرس به دلیل ایجاد نقاط متمرکز کننده تنش، خواص مکانیکی محصول نهایی کاهش می‌یابد. افزایش استحکام کششی با افزودن نانو سیلیکا نشان از اثر تقویت‌کنندگی این پرکننده می‌باشد. برهم‌کنش‌های بسیار قوی این نانوذرات با زنجیر پلیمری باعث این تقویت‌کنندگی می‌باشند.

جدول 3 نتایج آنالیز کشش از نمونه‌های تهیه شده

ترکیب درصد آمیزه سه‌گانه NR/BR/SBR	مقدار پرکننده (phr)	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول تا پارگی (%)	سختی (°Sh)
25/25/50	-	1.6	197	35
25/25/50	60 CB	16.9	425	39
25/25/50	40 Silica	7.1	642	44
25/25/50	5 C15A	2.97	352	40

شکل 2 تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از دو نمونه آمیزه سه‌گانه NR/BR/SBR تقویت شده با نانوذرات را نشان می‌دهد. در این تصویر لایه‌لایه شدن نانوصفحات خاکرس (شکل 2-الف) و پراکنش مناسب نانوذرات سیلیکا (شکل 2-ب) به وضوح مشخص است. این تصاویر تاییدی بر دلیل بهبود خواص نانوکامپوزیت حاصله می‌باشند.



شکل 2 تصاویر میکروسکوپ الکترونی از نمونه‌های سه‌گانه NR/BR/SBR با پرکننده‌ی نانو خاکرس (الف) و نانوسیلیکا (ب).

نتیجه‌گیری:

افزودن نانوسیلیکا به آمیزه خام باعث افزایش زمان پخت و برعکس حضور نانو خاکرس نیز باعث تسریع فرآیند پخت می‌گردد. همچنین نتایج نشان داد افزودن نانوذرات در مقادیر بسیار کم بخصوص نانو خاکرس باعث بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی شده و می‌توان با فرمولاسیون مناسب و استفاده از نانوذرات تا حدودی از مقدار دوده به عنوان بزرگ‌ترین پرکننده و تقویت‌کننده مورد استفاده در کامپاند رابری کاهش داد.

مراجع:

- [1]. W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Hanser Publishers, Germany, Munich 1989.
- [2]. Zarei, M., G. Naderi, G. R. Bakhshandeh, and S. Shokoohi. "Ternary elastomer nanocomposites based on NR/BR/SBR: effect of nanoclay composition." Journal of Applied Polymer Science 127, no. 3 (2013): 2038-2045.
- [3]. Gupta, Rakesh K., Elliot Kennel, and Kwang-Jea Kim, eds. Polymer nanocomposites handbook. CRC press, 2009.
- [4]. Jovanović, Slaviša, Suzana Samaržija-Jovanović, Gordana Marković, Vojislav Jovanović, Tijana Adamović, and Milena Marinović-Cincović. "Ternary NR/BR/SBR rubber blend nanocomposites." Journal of Thermoplastic Composite Materials 31, no. 2 (2018): 265-287.
- [5] جمال موثق، فاطمه اسمعیل‌زاده، مجید صفاجوجهانملو. "تاثیر تقویت‌کننده هیبریدی دوده/نانوذرات خاکرس بر میزان نفوذپذیری لاستیک طبیعی" سیزدهمین همایش ملی لاستیک ایران، 1395، یزد