

مقایسه‌ی ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی آمیزه‌های کائوچوی طبیعی پر شده با پرکننده‌های متداول و یک نانو سیلیکای اصلاح شده

Comparison the Mechanical and Dynamical Properties of NR Filled Compounds with Conventional Fillers and a Modified Nano Silica

چکیده:

کائوچوی طبیعی که از شیرهی درخت هوآ به دست می‌آید، پلیمری اصلی در ساخت آمیزه‌های بیشتر تایرهای کامیونی و هواپیماست. کائوچوی پخت شده‌ی بدون پرکننده استحکام لازم را برای مصارف صنعتی ندارد. کربن سیاه و سیلیکا پرکننده‌های متداول در صنعت لاستیک هستند. سیلیکا قدرت استحکام بخشی بهتری نسبت به کربن سیاه دارد^(۱) ولی توزیع پذیری آن در ماتریس کائوچو به دلیل ماهیت قطبی آن ضعیف است. برای رفع این مشکل از نانوسیلیکایی که سطح آن پیش‌تر توسط عامل جفت کننده اصلاح شده است، استفاده شد. آمیزه‌های تولیدی از انواع مختلف کربن بلاک، سیلیکای معمولی و نانو سیلیکای اصلاح شده تهیه شدند و توزیع پذیری پرکننده در آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت. نانوسیلیکای اصلاح شده به‌طور محسوسی توزیع پذیری بهتری را نشان داد که به دلیل غیرقطبی بودن سطح آن و همچنین ابعاد نانویی آن بود. افزون بر این، ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی آمیزه‌های پخت شده اندازه‌گیری شد. نتیجه‌های به دست آمده، بهبود قابل ملاحظه‌ی آمیزه‌ی پر شده توسط نانوسیلیکا اصلاح شده را نسبت به سایر آمیزه‌ها نشان داد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک طبیعی، پرکننده، سیلیکای اصلاح شده.

شامل پلی ایزوپرن ترانس ۱ و ۴ (گوتاپرچا و بالاتا) است که دارای خواص کاملاً متفاوتی نسبت به پلی ایزوپرن سیس ۱ و ۴ طبیعی است. وزن مولکولی متوسط پلی ایزوپرن در کائوچوی طبیعی از ۲۰۰۰۰۰ تا ۴۰۰۰۰۰ با توزیع وزن مولکولی به نسبت وسیع است. این وزن مولکولی با حدود ۳۰۰۰ تا ۵۰۰۰ واحد پلی ایزوپرن در هر زنجیره‌ی پلیمر برابر

مقدمه:

کائوچوی طبیعی (مشتق از واژه‌ی سرخپوستی کا، ئو، چو، به معنای اشک درخت) یا پلی ایزوپرن استخراج شده از شیرهی درخت هوآی برزیلی، نخستین ماده‌ی شناخته شده به‌عنوان الاستومر یا پلیمر با قابلیت کشسانی بالاست[۱]. بیش از ۹۹٪ کائوچوی طبیعی شامل پلی ایزوپرن خطی سیس ۱ و ۴ است، و بقیه

نوع مقاله: پژوهشی

سعید استاد موحد^{۱*} و ارزو مهماندوست^۲
 ۱- دکتری مهندسی پلیمر و عضو هیئت علمی گروه پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد
 ۲- کارشناس ارشد مهندسی پلیمر، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد

* عهده دار مکاتبات:

s-ostad@um.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۲/۴/۱

تاریخ بازنگری: ۹۲/۵/۲۰

تاریخ پذیرش: ۹۲/۶/۱۰

۱- این گفته محل تردید است - ویراستار

اندازه‌گیری کائوچوی پیوند شده با پرکننده یکی از آزمایش‌های کلیدی و مهم محسوب می‌شود و غالباً به‌عنوان مقیاسی برای فعالیت سطح پرکننده مطرح می‌شود. مقدار کائوچوی پیوند شده به پارامترهای مساحت سطح^(۷)، ساختمان (ساختار)^(۸)، فعالیت سطحی^(۹) پرکننده و نوع اختلاط و مدت زمان سپری شده از اختلاط (زمان انبارداری) بستگی دارد. آزمایشات اثبات کرده است که مقدار کائوچوی پیوند شده با افزایش مدت زمان انبارداری تا رسیدن به یک مقدار بیشینه^(۶) افزایش یافته و سپس در همان مقدار بیشینه ثابت می‌ماند. شرایط اختلاط، میزان سختی ماتریس پلیمر، و خاصیت ویسکوالاستیسیته‌ی کائوچو در میزان تشکیل کائوچوی پیوند شده مؤثر است [۵].

آغشته سازی و توزیع پذیری از مکانیزم‌های ابتدایی شروع واکنش‌های کائوچو و پرکننده هستند و سریع‌تر از جذب سطحی پرکننده در زنجیره‌های پلیمری کائوچو به وقوع می‌پیوندند. اطلاعات زیادی در مورد مکانیزم آغشته سازی سطح نرات پرکننده به وسیله‌ی ماکرومولکول‌های کائوچو در یک آمیزه‌ی لاستیکی در دست نیست، اما با توجه شرایط اختلاط می‌توان چنین پنداشت که ممکن است پدیده‌ی آغشته سازی سریع‌تر و یا همزمان با توزیع پذیری رخ دهد. مورفولوژی آمیزه‌های لاستیکی پر شده با کربن سیاه در شکل (۱) شرح داده شده است [۵]. یک لایه‌ی نازک از کائوچوی پیوند شده، محکم^(۷) نرات پرکننده را احاطه می‌کند که در ماتریس پلیمر مانند توده‌های پرکننده رفتار می‌کند. علاوه بر این بخش، یک بخش سست‌تری از کائوچوی پیوند شده وجود دارد که به طور کامل بخش قبلی را احاطه کرده ولی نسبت به بخش قبلی انعطاف پذیرتر است، این بخش کائوچوی پیوند شده ناپایدار^(۸) نام دارد، این ناحیه به تدریج یک رشته‌ی ارتباطی^(۹) بین توده‌های کائوچوی پیوند شده ایجاد می‌کند. بخش سوم؛ کائوچوی پیوند نشده است که

است. توزیع وزن مولکولی وسیع، فراورش عالی را برای این نوع کائوچو به ارمغان آورده است. وزن مخصوص کائوچوی طبیعی در ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۰٫۹۳۴ است که در اثر کاهش دما و افزایش کریستاله شدن القایی افزایش می‌یابد [۲]. ولکانیزاسیون فرایندی است که ماکرومولکول‌های الاستومر از طریق محل فعالشان (کربن مجاور به اتصال دوگانه) و از طریق پیوندهای عرضی به یکدیگر متصل و به صورت شبکه در می‌آیند [۳]. ولکانیزاسیون باعث بهبود ویژگی‌های مکانیکی کائوچو از طریق کاهش تحرك ماکرومولکول‌ها می‌شود. در حقیقت فرایند ولکانیزاسیون تحرك پذیری مولکول‌های پلیمر را کاهش داده ولی از جنبش‌های جزئی آن‌ها جلوگیری نمی‌کند. این مهم به عهده‌ی عوامل تقویت کننده^(۱) گذارده شده که نتیجه‌ی آن افزایش محسوس سختی و ویژگی‌های مکانیکی کائوچو مانند استحکام کششی، مقاومت سایشی و مقاومت در برابر پارگیست. عوامل تقویت کننده (پرکننده) مرسوم در آمیزه‌های لاستیکی کربن بلاک و سیلیکاست.

کائوچوی پیوند شده^(۷) بخش‌هایی از کائوچوست که به واسطه‌ی اثر تقویت کنندگی، با سطح پرکننده پیوند خورده و مقیاسی برای درجه‌ی تقویت کنندگی پرکننده است. هنگامی که کائوچو با پرکننده مخلوط می‌شود، پیوندهای محکمی (به‌طور معمول فیزیکی و در پاره‌یی از موارد پیوندهای کووالانسی یا شیمیایی) بین آن‌ها تشکیل می‌شود، به طوری که حلال‌های بسیار قوی تنها بخش‌های آزاد کائوچوی پیوند نشده را در خود حل کرده و بخش‌های پیوندی به صورت ژل مانند در حلال متورم می‌شوند که به این بخش، کائوچوی پیوند شده گفته می‌شود.

هرچه این اثر عوامل تقویت کننده بیشتر باشد، کائوچوی بیشتری با سطح پرکننده پیوند می‌خورد، که به عبارتی نشان دهنده‌ی بیشتر بودن نیروهای بین سطح پرکننده و ماکرومولکول است [۴].

1. Reinforcement agent

2. Bound rubber

3. Surface area

4. Bulkiness(structure)

5. Surface activity

6. Rubbery Plateau

7. Tightly Bound Rubber

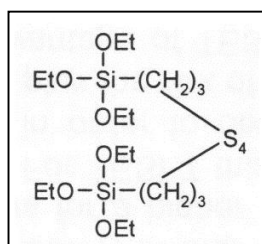
8. Loosely Bound Rubber

9. Connecting Filament

شود. برای این منظور سطح سیلیکا با عوامل جفت کننده^(۱) مورد اصلاح (بهسازی) قرار می‌گیرد. یک عامل اتصال دهنده ارگانوسیلان دو عاملی دارای دو ویژگی است، یکی برای متصل شدن به سطح هیدروفیلیک (آب دوست) سیلیکا و دیگری برای اتصال و افزایش سازگاری با شبکه پلیمری هیدروفوب (آب گریز).

(silica reactive part) $(RO)_3-Si-(CH_2)_3-SH$ (rubber reactive part)

در این مطالعه از ماده‌ی اتصال دهنده دو عاملی بیس (۲-تری اتوکسی سیلیل پروپیل) تترا سولفاید TESPT (شکل ۲) استفاده شد [۷]. سطح سیلیکا از قبل با عامل فوق مورد بهسازی قرار گرفت و توزیع پذیری، ویسکوزیته، شرایط پخت، و ویژگی‌های مکانیکی آمیزه تهیه شده با آمیزه‌های ساخته شده با سایر پرکننده‌های متداول مقایسه شد.



شکل ۲- ساختار شیمیایی TESPT [۷]

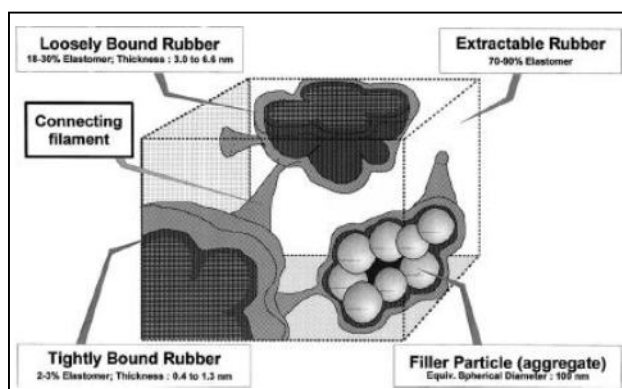
بخش تجربی

مواد مورد استفاده

- کائوچوی طبیعی استاندارد شده مالزی (SMR20)
- پرکننده‌ها؛ سیلیکای معمولی (Ultrasil VN3) و نانوسیلیکای اصلاح شده از شرکت (EVONIK)، و گریدهای مختلف کربن بلاک شامل N660، N550، N330، و سیلیکای اصلاح شده حاوی ۱۱٫۲ درصد وزنی سیلان TESPT، و ۲٫۵ درصد وزنی گوگرد (در فرمولاسیون سیلان) با اندازه‌ی ذرات ۲۰-۵۴ نانومتر [۸].
- مواد پخت؛ N-t-بوتیل-بنزوتیازول سولفنامید (TBBS) به‌عنوان شتاب دهنده، اکسید روی و استتاریک اسید

به راحتی با استفاده از یک حلال مناسب از کائوچوی پخت نشده قابل جداسازی است، یادآوری می‌شود که این بخش هیچ واکنشی با ذرات پرکننده ندارد.

آمیزه‌های پر شده با سیلیکا، مورفولوژی مشابه با کربن بلاک (شکل ۱) دارند و لی در مورد سیلیکای از قبل سیلانیزه شده‌ی مورد استفاده در این مطالعه، این سیستم پیچیده‌تر است و در حقیقت بر خلاف پرکننده‌های مرسوم، پیوندهای مابین پلیمر و پرکننده، پیوندهای شیمیایی است و نه فیزیکی.



شکل ۱- شرح تصویری مورفولوژی آمیزه‌های لاستیکی پر شده با کربن سیاه [۵].

توزیع پذیری مناسب و یکنواخت پرکننده در آمیزه‌های لاستیکی به‌عنوان یکی از مهم ترین فاکتورها برای دستیابی به عملکرد خوب و بهینه تولیدات لاستیکی مطرح است [۶]. یکی از عمده‌ترین مشکلات آمیزه‌های لاستیکی توزیع پذیری ضعیف پرکننده در ماتریس پلیمر است که این مهم برای پرکننده‌ی سیلیکا به دلیل قطبی بودن سطح آن و غیر قطبی بودن بیشتر کائوچوها محسوس‌تر است.

ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی کائوچوهای پر شده با پرکننده به شکل قابل ملاحظه‌ی تحت تأثیر توزیع پذیری مناسب یا نامناسب پرکننده در پلیمر و اثرات متقابل بین پرکننده - پلیمر قرار می‌گیرد.

برای بهبود توزیع پذیری سیلیکا در ماتریس پلیمر در آمیزه‌های لاستیکی پر شده با سیلیکا باید سطح آن اصلاح

شد و سپس پرکننده به آن افزوده شد. زمان کل اختلاط ۱۳ دقیقه بود. بر اساس یافته‌های قبلی [۸]، این زمان توزیع بهینه‌ی پرکننده در ماتریس کائوچو را به ارمغان می‌آورد. سپس روتور از حرکت باز ایستاد و مواد پخت به آمیزه اضافه شد و پس از بسته شدن دریچه، اختلاط به مدت ۳ دقیقه‌ی دیگر ادامه یافت. در نهایت آمیزه تخلیه شد و پیش از پخت و اندازه‌گیری ویسکوزیته‌ی مونی، آمیزه جهت تکمیل "کائوچوی پیوند شده"، ۲۴ ساعت درمای محیط قرار داده شد. دور روتور ۴۵ دور در دقیقه تنظیم شد. جدول (۱) فرمولاسیون آمیزه‌ها و جدول (۲) تغییرات دمای آمیزه‌ها نسبت به زمان را نشان می‌دهند.

(تنها در آمیزه‌های پر شده با کربن سیاه) به‌عنوان فعال کننده، و گوگرد عنصری به‌عنوان عامل پخت (در آمیزه‌های پر شده با کربن بلاک).

روش تهیه و پخت آمیزه‌های لاستیکی و اندازه‌گیری ویسکوزیته، کائوچوی پیوند شده و وبژگی‌های مکانیکی و دینامیکی آمیزه‌ها فرایند اختلاط کائوچوی طبیعی و پرکننده در مخلوط کن داخلی، درون یک محفظه‌ی بسته با حجم کلی ۱٫۵ لیتر و توسط روتورهای در حال چرخش از نوع مماسی صورت گرفت. نخست کائوچوی طبیعی درون محفظه‌ی مخلوط کن قرار داده

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه‌ها (All amounts in phr)

شماره‌ی آمیزه	NR	CB N660	CB N550	CB N330	Silica VN3	Nano silica	TBBS	ZnO	Stearic acid	TESPT	Sulfur
۱	۱۰۰	۶۰	---	---	---	---	۶	۰٫۳	۰٫۰۶	---	۱٫۵
۲	۱۰۰	---	۶۰	---	---	---	۶	۰٫۳	۰٫۰۶	---	۱٫۵
۳	۱۰۰	---	---	۶۰	---	---	۶	۰٫۳	۰٫۰۶	---	۱٫۵
۴	۱۰۰	---	---	---	۵۳٫۲۲	---	۶	۰٫۳	---	۶٫۷۸	---
۵	۱۰۰	---	---	---	---	۶۰	۶	۰٫۳	---	---	---

جدول ۲- تغییرات دما در حین اختلاط برای آمیزه‌های ۱ تا ۵

Time (min)	Temperature of compound ۱ (°C)	Temperature of compound ۲ (°C)	Temperature of compound ۳ (°C)	Temperature of compound ۴ (°C)	Temperature of compound ۵ (°C)
۰	۲۶	۲۵	۲۶	۲۶	۲۵
۱	۳۱	۲۸	۳۶	۳۵	۲۹
۲	۴۰	۳۲	۵۱	۵۲	۳۵
۳	۴۸	۴۰	۵۵	۶۰	۵۰
۴	۵۷	۵۰	۶۰	۶۵	۶۱
۵	۶۸	۶۷	۶۹	۷۰	۷۰
۶	۷۶	۷۶	۷۵	۷۶	۷۵
۷	۸۱	۸۲	۸۰	۸۰	۷۹
۸	۸۵	۸۶	۸۵	۸۶	۸۴
۹	۸۸	۸۷	۸۷	۹۱	۸۹
۱۰	۸۸	۸۹	۸۹	۹۴	۹۲
۱۱	۸۸	۸۹	۸۹	۹۶	۹۳
۱۲	۸۸	۸۸	۸۹	۹۷	۹۳
۱۳	۹۱	۹۱	۹۰	۹۷	۹۳

سیلیکای ساده) بوده که کاملاً طبیعی است و نتیجه‌ی برهمکنش بیشتر نرات سیلیکای ساده با یکدیگر نسبت به سایر پرکننده‌ها - به دلیل قطبی بودن سطح پرکننده - است.

توزیع پذیری پرکننده در آمیزه :

شکل‌های (۳) تا (۷) تصویر SEM آمیزه‌های شماره (۱) تا (۵) را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل‌ها مشاهده می‌شود، توزیع پذیری مناسبی برای آمیزه‌های پر شده با کربن سیاه مشاهده نمی‌شود. بیشتر قطعات پرکننده به صورت کلوخه در ماتریس پلیمر پراکنده شده‌اند که به‌طور کامل نامطلوب است و از حالت ایده‌آل که باید به صورت توده توزیع شده باشند فاصله دارد. علاوه بر این کلوخه‌ها دارای فواصل و ابعاد مختلفی هستند که همگی توزیع پذیری نامناسب پرکننده را نشان می‌دهد. به دلیل کوچک‌تر بودن قطعات اولیه‌ی پرکننده‌ی 660N، به نظر می‌رسد که توزیع پذیری بهتری نسبت به دو نوع دیگر کربن بلاک 550N و 330N در این آمیزه مشاهده می‌شود. توزیع پذیری سیلیکای معمولی در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل مشخص است تعداد زیادی کلوخه با ابعاد مختلف در فاصله‌های متفاوت، توزیع پذیری نامناسبی را برای این نوع سیلیکا نشان می‌دهد که به دلیل ماهیت قطبی سیلیکا و غیرقطبی بودن پلیمر، قابل پیش بینی بود. متأسفانه توزیع پذیری نامناسب آمیزه‌های (۱) تا (۴) که در حال حاضر در

فرمولاسیون جدول (۱) بر مبنای یافته‌های قبلی نویسنده [۸] برای آمیزه‌ی (۵)، و نسبت اکسید روی به استئاریک اسید (برای آمیزه‌های ۱ تا ۳) طبق عرف صنعت به نسبت ۵ به ۱ انتخاب شد.

پخت آمیزه‌ها در یک پرس الکتریکی تحت فشار اسمی ۱۱۰ اتمسفر و در دمای ۱۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد انجام گرفت. دمای بهینه‌ی پخت از نتیجه‌های به‌دست آمده از جدول (۳) استخراج شد.

روش‌های اندازه‌گیری ویسکوزیته‌ی آمیزه‌ها و ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی آن‌ها پیش از این شرح داده شده‌اند [۸].

نتیجه‌ها و بحث

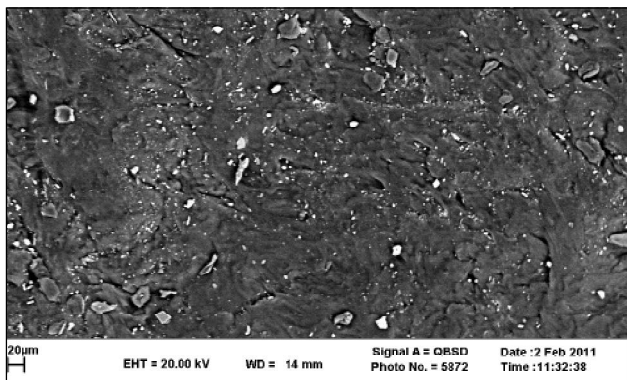
تغییرات دما در حین اختلاط:

جدول (۲) تغییرات دمایی آمیزه‌ها را در حین افزودن پرکننده، نسبت به زمان، برای آمیزه‌های (۱) تا (۵) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود دمای شروع اختلاط برای کلیه‌ی آمیزه‌ها یکسان بوده است. دمای آمیزه‌ها با گذشت زمان افزایش یافته که نتیجه‌ی اصطکاک بین آمیزه در حفزه‌ی داخلی مخلوط کن و چرخش روتورها است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود سرعت افزایش دما برای کلیه‌ی آمیزه‌ها یکنواخت و آرام بوده که نشان از مناسب بودن سرعت چرخش روتورها دارد.

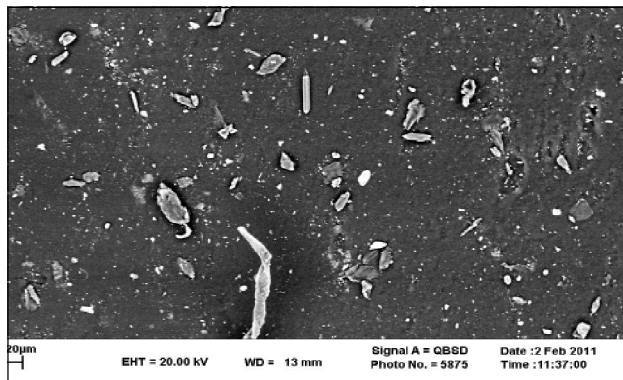
بیشترین افزایش دما مربوط به آمیزه‌ی (۴) (پر شده با

جدول ۳- نتیجه‌های تست ODR آمیزه‌های لاستیکی

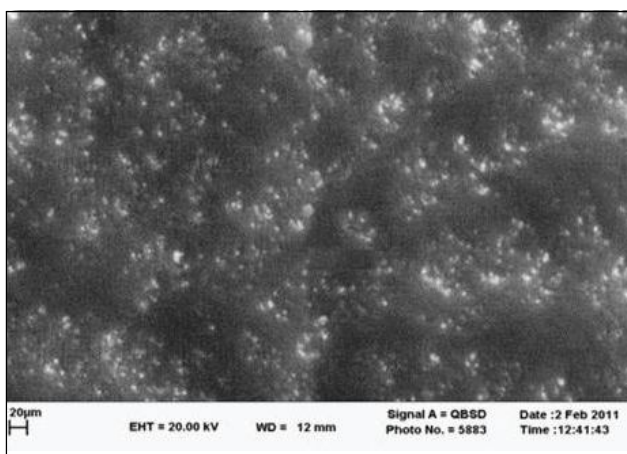
Compound No.	Compound ۱	Compound ۲	Compound ۳	Compound ۴	Compound ۵
ML(dN.m)	۰,۹۹	۱,۱۷	۱,۳۸	۶,۲۵	۲۵,۸
MH(dN.m)	۱۷,۴۲	۱۹,۷۹	۱۹,۹۰	۲۵,۰۳	۱۰,۶۹
Torque Δ (dN.m)	۱۶,۴۳	۱۸,۶۲	۱۸,۵۲	۱۸,۷۸	۸۱,۱۰
t _{5%} (min)	۳,۹۶	۴,۲۵	۳,۸۴	۷,۶۰	۸,۱۰
t ₄ (min)	۴,۳۸	۴,۵۸	۴,۱۴	۱۴,۹۱	۲۳,۵
CRI	۲,۳۸	۳,۰۳	۳,۳۳	۰,۱۴	۰,۰۶۴



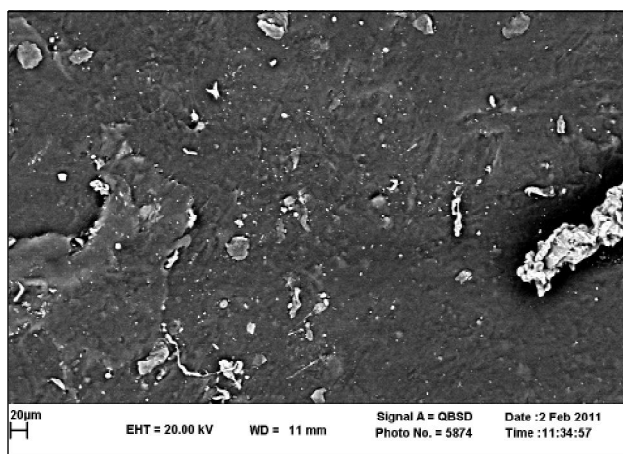
شکل ۶- تصویر SEM آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی پرشده با سیلیکای معمولی (آمیزه‌ی شماره‌ی ۴)



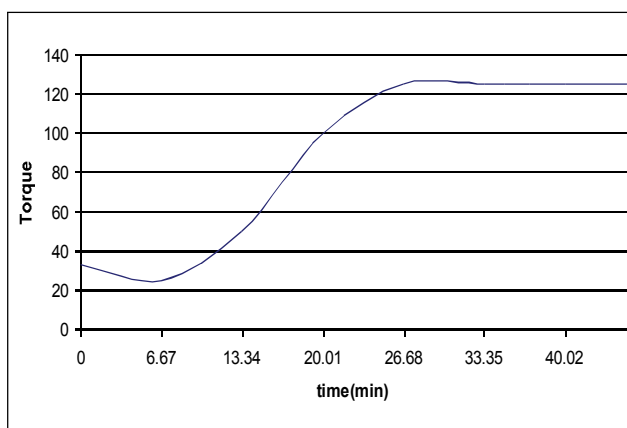
شکل ۳- تصویر SEM آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی پرشده با کربن بلاک نوع N۶۶۰ (آمیزه‌ی شماره‌ی ۱)



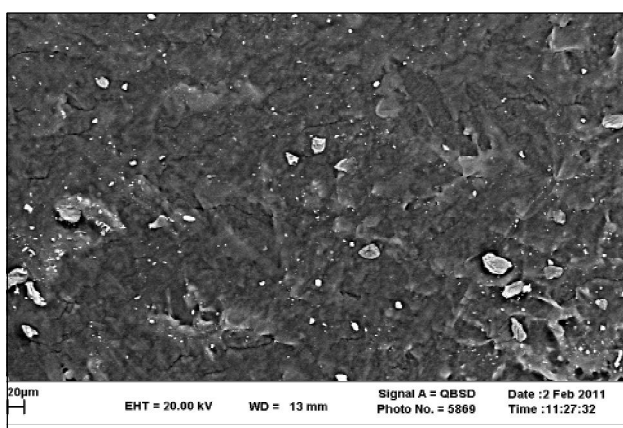
شکل ۷- تصویر SEM آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی پرشده با نانو سیلیکای اصلاح شده (آمیزه‌ی شماره‌ی ۵)



شکل ۴- تصویر SEM آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی پرشده با کربن بلاک نوع N۵۵۰ (آمیزه‌ی شماره‌ی ۲)



شکل ۸- منحنی پخت آمیزه‌ی شماره‌ی ۵ (پرشده توسط نانوسیلیکای اصلاح شده)



شکل ۵- تصویر SEM آمیزه‌ی کائوچوی طبیعی پرشده با کربن بلاک نوع N330 (آمیزه‌ی شماره‌ی ۳)

پدیده کاملاً غیر مطلوب بوده و به این معنی است که آمیزه پس از پخت کامل، توسط گشتاور وارده از طرف روتور تخریب شده است.

جدول (۳) نتیجه‌های پخت آمیزه‌های (۱) تا (۵) را نشان داده است. مقدارهای اختلاف گشتاور برای آمیزه‌های (۱) تا (۴) به ترتیب، ۱۶،۴۳، ۱۸،۶۲، ۱۸،۵۲ و ۱۸،۷۸ بوده که با مقدار ۸۱،۱۰ (برای آمیزه‌ی ۵) تفاوت فاحش دارد که به معنای برهم‌کنش بسیار بالای ماکرومولکول‌های پلیمر با نرات پرکننده (نانو سیلیکای اصلاح شده) در این آمیزه است. مقایسه‌ی مقادیر کائوچوی پیوند شده در آمیزه‌های (۱) تا (۵) با مقدارهای ۳۶، ۳۷،۵، ۴۷ و ۹۴، این مهم را تایید می‌کند.

مقدارهای بالای اختلاف گشتاور در آمیزه‌ی (۵) قابل پیشبینی بود زیرا پیوندهای بین ماکرومولکول‌ها و نرات پرکننده در این آمیزه توسط گوگرد و از نوع شیمیایی است. باید یادآوری شود که اتصالات بین مولکول‌های پرکننده و پلیمر در آمیزه‌های (۱) تا (۴) از نوع فیزیکی (واندروالس) بوده و ضعیف‌تر از اتصالات شیمیایی (کوالانسی) است. پایین بودن زمان شروع پخت برای آمیزه‌های (۱) تا (۴) (به ویژه آمیزه‌های پُر شده با کربن بلاک) نسبت به آمیزه‌ی (۵)، خطر شروع پخت (پخت زود رس یا اسکورچ شدن) را قبل از قرار گرفتن آمیزه در قالب اصلی برای پخت محصول افزایش می‌دهد که نامطلوب است.

مونی ویسکوزیته، ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی

جدول (۴) نتیجه‌های تست مونی ویسکوزیته‌ی آمیزه‌های (۱) تا (۵) را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مونی ویسکوزیته در آمیزه‌ی لاستیکی پُر شده توسط نانو سیلیکا تقریباً دو برابر مونی ویسکوزیته‌ی آمیزه‌ی پُر شده با کربن بلاک است که این امر نشان دهنده‌ی اثر تقویت کنندگی بهتر نانو سیلیکا در اثر توزیع پذیری بهتر پرکننده است.

صنعت لاستیک و تایر ایران مورد استفاده قرار می‌گیرد باعث افت شدید ویژگی‌های مکانیکی و دینامیکی آمیزه‌های پخت شده شده است.

شکل (۷) توزیع پذیری آمیزه‌ی شماره‌ی (۵) که توسط نانو سیلیکای اصلاح شده پُر شده است را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل پیداست، اولاً قطعات پرکننده به توده‌ها (کوچک‌ترین واحد قابل دسترس پرکننده در ماتریس پلیمر) تبدیل گشته‌اند، ثانیاً فواصل مابین توده‌ها کاملاً یکنواخت بوده و به طور کلی توزیع پذیری ایده‌آلی را به وجود آورده است. دو دلیل عمده برای توزیع پذیری ایده‌آل آمیزه‌ی فوق می‌توان بیان کرد:

- مقیاس ابعاد نرات پرکننده که در حد نانو است.
 - اصلاحی که روی سطح سیلیکا انجام گرفته و سطح را به‌طور کامل غیرقطبی کرده است.
- توجه به این نکته می‌تواند مهم باشد، در صورتی که سطح سیلیکا اصلاح نمی‌شد و تنها اندازه‌ی نرات در حد نانو بود، چنین توزیع پذیری ایده‌آلی به دست نمی‌آمد، زیرا نرات پرکننده به دلیل قطبی بودن سطح شان تمایل به چسبیدن به یکدیگر و تولید کلوخه‌های بزرگ‌تر - به جای توزیع پذیری در ماتریس پلیمر غیرقطبی (کائوچوی طبیعی) - را دارند، که این امر نشان دهنده‌ی این حقیقت است که تنها سیلیکای اصلاح شده و در مقیاس نانو قادر به توزیع یکنواخت و ایده‌آل در پلیمرهای غیرقطبی است که به‌طور عمده در صنعت تایر استفاده می‌گردند.

ویژگی‌های پخت آمیزه‌ها :

شکل (۸) نمونه‌ی از منحنی‌های پخت مربوط به آمیزه‌ی پُر شده با نانو سیلیکای اصلاح شده (شماره‌ی ۵) را نشان می‌دهد. برخلاف دو آمیزه‌ی پُر شده با سیلیکا، در آمیزه‌های پُر شده با کربن بلاک پدیده‌ی برگشت پذیری (تفاوت گشتاور حداکثر و گشتاور نهایی) به مقدار زیاد مشاهده شد. این

جدول ۴- نتیجه‌های تست مونی ویسکوزیته

Compound No.	Compound ۱	Compound ۲	Compound ۳	Compound ۴	Compound ۵
Mooney viscosity	۴۷,۱۷	۵۲,۳۴	۶۳,۸۱	۸۷,۷۲	۱۰۶

جدول (۵) نتیجه‌های ویژگی‌های مکانیکی اندازه‌گیری شدهی آمیزه‌های (۱) تا (۵)، شامل سختی، استحکام کششی، درصد ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی، استحکام پارگی، مقاومت سایشی و مانایی فشاری را نشان می‌دهد. سختی آمیزه‌های پُر شده با کربن بلاک و سیلیکای معمولی تقریباً یکسان است ولی برآمیزی پُر شده با نانوسیلیکا به ۷۵/۱ افزایش یافته است که نشان از افزایش سختی آمیزه‌ی پُر شده با نانوسیلیکا و استحکام بالاتر شبکه‌ی پلیمر- پرکننده دارد. مقادیر استحکام کششی برای آمیزه‌های (۱) تا (۵) به ترتیب ۱۹۹/۶، ۲۴۷/۲، ۱۹۹/۴، ۲۴۷/۱۹۹، ۲/۱۹۰، ۴/۹ و ۳۷۳/۹ کیلوگرم نیرو بر سانتی‌متر مربع به‌دست آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود آمیزه‌های پُر شده با سیلیکا دارای استحکام کششی بیشتری نسبت به آمیزه‌های پُر شده با کربن بلاک است. استحکام کششی آمیزه‌ی ۵ تقریباً دو برابر مقادیر آمیزه‌های (۱) تا (۳) به‌دست آمده است. انعطاف‌پذیری آمیزه ارتباط مستقیم به مقدار ازدیاد طول در

نقطه‌ی پارگی دارد. این ویژگی برای سیلیکای معمولی ۵۱۱/۱ و برای آمیزه‌های کربن بلاک به طور میانگین ۲۵۵/۸، و برای آمیزه‌ی نانو سیلیکا ۸۳۳/۸ درصد به‌دست آمده که یک نتیجه‌ی خیره کننده است، بدین معنی که با افزایش استحکام کششی نه تنها انعطاف پذیری آمیزه کاهش پیدا نکرده است بلکه در مقایسه با آمیزه‌های پُر شده با کربن سیاه تا سه برابر افزایش پیدا کرده است که کاملاً مطلوب است. مقاومت پارگی، مقاومتی‌ست که یک نمونه‌ی لاستیکی (که به شکل استاندارد برش داده شده) در مقابل پیشرفت شکاف یا پارگی از خود نشان می‌دهد. این پارامتر میزان نیروی موردنیاز برای پاره شدن نمونه‌ی لاستیکی را نشان می‌دهد. این مقدار در آمیزه‌های پُر شده با سیلیکا حداقل دو برابر بیشتر از آمیزه‌های پُر شده با کربن سیاه است. با توجه به نتایج به‌دست آمده، سیلیکای معمولی مقاومت پارگی بهتری نسبت به دیگر نمونه‌ها دارد. انرژی لازم برای پارگی نمونه‌های آمیزه‌ی (۵) تنها اندکی کمتر از آمیزه‌ی (۴) است.

جدول ۵- نتیجه‌های اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های (۱) تا (۵)

Compound No.	Compound ۱	Compound ۲	Compound ۳	Compound ۴	Compound ۵
سختی (shore A)	۶۰,۶	۶۳,۸	۶۳,۰	۶۶,۵	۷۵,۱
استحکام کششی (kgf/cm ^۲)	۱۹۹,۶	۱۹۰,۹	۱۹۹,۴	۲۴۷,۲	۳۷۳,۹
استحکام پارگی (kN/m)	۳۲,۳	۲۷,۷	۳۳,۶	۶۷,۵	۶۳
کاهش حجم mm ^۳	۱۲۶,۵	۱۲۰,۱۶	۱۰۲,۵۲	۸۳,۹۵	۷۶
ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی %	۳۸۳,۵	۳۴۹,۵	۳۳۴,۲	۵۱۱,۱	۸۳۳,۸
مانایی فشار %	۱۴,۹	۱۴,۲	۱۴,۶	۲۹,۴	۲۵,۴

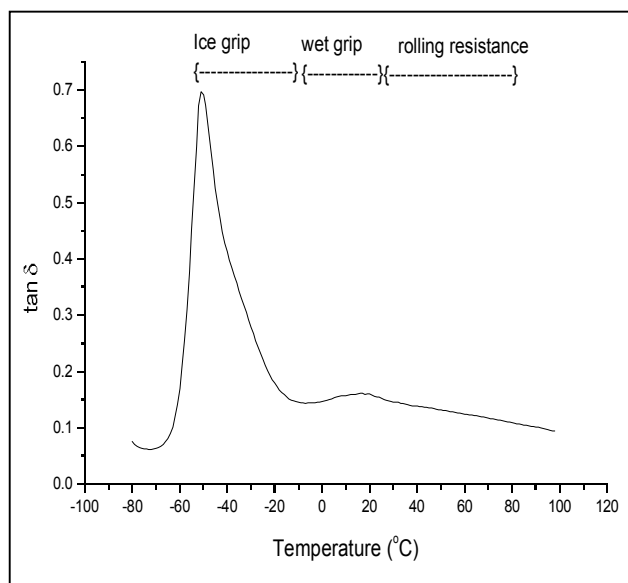
جدول ۵- نتیجه‌های اندازه‌گیری ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌های (۱) تا (۵)

Compound No.	Compound ۱	Compound ۲	Compound ۳	Compound ۴	Compound ۵
سختی (shore A)	۶۰,۶	۶۳,۸	۶۳,۰	۶۶,۵	۷۵,۱
استحکام کششی (kgf/cm ^۲)	۱۹۹,۶	۱۹۰,۹	۱۹۹,۴	۲۴۷,۲	۳۷۳,۹
استحکام پارگی (kN/m)	۳۲,۳	۲۷,۷	۳۳,۶	۶۷,۵	۶۳
کاهش حجم mm ^۳	۱۲۶,۵	۱۲۰,۱۶	۱۰۲,۵۲	۸۳,۹۵	۷۶
ازدیاد طول در نقطه‌ی پارگی %	۳۸۳,۵	۳۴۹,۵	۳۳۴,۲	۵۱۱,۱	۸۳۳,۸
مانایی فشار %	۱۴,۹	۱۴,۲	۱۴,۶	۲۹,۴	۲۵,۴

در ازدیاد طول ۴۰۰٪ افزایش یافته است. به طور کلی میزان نیروی اعمال شده برای آمیزه‌ی شماره ۵ در تغییر شکل‌های اندازه‌گیری شده، کمتر از سایر آمیزه‌ها به دست آمد که نشان از انعطاف‌پذیری بیشتر این آمیزه نسبت به آمیزه‌های دیگر است.

خواص دینامیکی آمیزه‌ها:

شکل (۹) تغییرات $\tan \delta$ نسبت به دما برای آمیزه‌ی پر شده با نانو سیلیکا [۵] را نشان می‌دهد. در این شکل نواحی مختلف جهت اندازه‌گیری مقاومت غلتشی و چسبندگی به جاده (برای آمیزه‌های مورد استفاده در آج تایر) نشان داده شده است. برای حداقل مقاومت غلتشی، مقدارهای $\tan \delta$ باید حداقل و برای



شکل ۹- تغییرات $\tan \delta$ نسبت به دما برای آمیزه‌ی پر شده با نانو سیلیکا [۵]

مقاومت سایشی (کاهش وزن نمونه‌ی مورد آزمایش) می‌تواند به شکل ضریب سایش نسبت به یک آمیزه‌ی استاندارد یا به شکل حجم نسبی از دست رفته که روی یک سطح ساینده‌ی استاندارد شده و در مقایسه با یک نمونه‌ی استاندارد به دست می‌آید ارایه شود. طول عمر آمیزه‌ی لاستیکی مستقیماً به مقاومت سایشی آن بستگی دارد. نتیجه‌های جدول ۵ به وضوح نشان می‌دهد که لاستیک‌های پر شده با سیلیکا در مقابل سایش حجم کمتری را نسبت به کربن سیاه از دست داده‌اند. این مقدار در طی سایش در نمونه‌ی نانوسیلیکا کمتر از سیلیکای معمولی است که نتیجه‌ی آن طول عمر بیشتر این آمیزه نسبت به سایر آمیزه‌هاست.

مانایی فشاری، میزان تمایل یک آمیزه‌ی لاستیکی پخت شده برای برگشت به حالت و ابعاد اولیه پس از برداشتن نیروی اعمال شده به آن را نشان می‌دهد. هرچه ویژگی الاستیکی یک ترکیب لاستیکی بیشتر باشد، تمایل آن به برگشت به حالت اولیه پس از برداشت تنش فشاری بیشتر است. نتیجه‌های جدول ۵ نشان می‌دهد که آمیزه‌های پر شده با کربن بلاک ویژگی الاستیکی بیشتری (مانایی فشار کمتری) نسبت به آمیزه‌های پر شده با سیلیکا دارند.

جدول (۶) مدولوس کششی را در افزایش طول‌های ۵۰۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰٪ برای آمیزه‌های (۱) تا (۵) را نشان می‌دهد.

برای نمونه، مدولوس در آمیزه‌ی شماره‌ی ۱ از ۱۴٫۴ در ازدیاد طول ۵۰٪ به ۲۰۹٫۴ کیلو گرم نیرو بر سانتی‌متر مربع

جدول ۶- نتیجه‌های اندازه‌گیری مدولوس در افزایش طول‌های معین برای آمیزه‌های (۱) تا (۵)

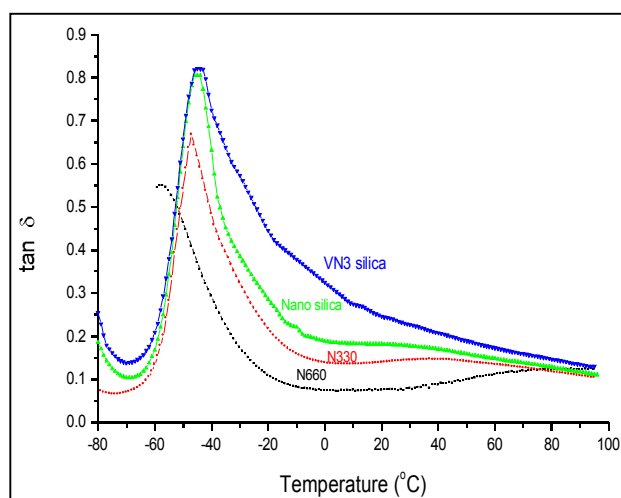
	Compound No.	Compound ۱	Compound ۲	Compound ۳	Compound ۴	Compound ۵
مدولوس آمیزه در افزایش طول‌های معین (kgf/cm ²)	۵۰٪	۱۴٫۴	۱۶٫۴	۱۶٫۵	۱۶٫۳	۲۰٫۱۰
	۱۰۰٪	۲۸٫۸	۳۳٫۵	۳۲٫۸	۲۴٫۳	۲۱٫۳۵
	۲۰۰٪	۸۳٫۴	۹۶٫۰	۹۶٫۹	۵۵٫۶	۳۴٫۰۵
	۳۰۰٪	۱۵۴٫۶	۱۶۵٫۲	۱۵۷٫۷	۱۰۷٫۲	۴۲٫۷۷
	۴۰۰٪	۲۰۹٫۴	---	---	۱۶۸٫۲	۴۸٫۹۱
	۵۰۰٪	---	---	---	۲۳۴٫۷	۵۲٫۶۷

بیشتر این آمیزه در حین چرخش است که نامطلوب است. مقاومت غلتشی آمیزه‌ی (۵) کم و بیش با آمیزه‌های پر شده با کربن بلاک برابر است.

نتیجه گیری

- عدم استفاده از استئاریک اسید و کاهش مقدار اکسیدروی در آمیزه‌های پر شده با نانو سیلیکا تأثیر محسوسی روی Δ Torque (اختلاف گشتاور) و ایجاد پیوند شیمیایی بین لاستیک و پرکننده نداشت.
- منحنی‌های پخت به دست آمده از آمیزه‌های پر شده با سیلیکا، عدم برگشت پذیری و در نتیجه پایداری حرارتی بیشتر این آمیزه‌ها نسبت به آمیزه‌های پر شده با کربن بلاک را نشان داد.
- توزیع پذیری یکنواخت و ایده‌آل آمیزه‌ی پر شده با نانوسیلیکای اصلاح شده، به دلیل انداره‌ی نانو نرات پرکننده به همراه اصلاح سطح سیلیکا بود.
- سیلیکای اصلاح شده به ابعاد نانو توانست ویژگی‌های مکانیکی آمیزه‌ی تهیه شده را به مقدار محسوسی بهبود دهد.
- در مجموع آمیزه‌ی پر شده با نانوسیلیکای اصلاح شده دارای ویژگی‌های دینامیکی بهتری نسبت به سایر آمیزه‌ها بود **IRM**

حداکثر چسبندگی به جاده، مقدارهای $\tan\delta$ باید حداکثر در دماهای نشان داده شده در شکل باشد. شکل (۱۰) مقدارهای $\tan\delta$ را در دماهای مختلف برای آمیزه‌های (۱)، (۳)، (۴) و (۵) نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود آمیزه‌های (۴) و (۵) حداکثر $\tan\delta$ را در دماهای انتقال شیشه‌یی نشان می‌دهند که نشانه‌ی وجود چسبندگی بهتر به جاده در این آمیزه‌ها نسبت به آمیزه‌های پر شده با کربن سیاه است.



شکل ۱۰ - تغییرات $\tan\delta$ نسبت به دما برای آمیزه‌های (۱)، (۳)، (۴) و (۵)

مقدارهای $\tan\delta$ برای آمیزه‌ی (۴) در دماهای بالا نسبت به سایر آمیزه‌ها بیشتر بوده که نشان دهنده‌ی مقاومت غلتشی بیشتر این آمیزه نسبت به سایر آمیزه‌ها و حرارت تولیدی

مرجع

1. ISO 1382, Rubber Vocabulary, ISO, Geneva, Suisse (1972).
2. Roberts, A.D., Natural Rubber, Science and Technology. Oxford niversity press oxford, New York, Kouala Lumpur (1988).
3. Hofman, W. vulcanizing and vulcanizing chemicals. Maclaren, London-Palmerston, New York (1967).
4. Leblance JL, insight into elastomer- filler interactions and their role in prcessing behavieour of rubber compounds. Plast Rubber Proc Technol 10(2):110-29(1994).
5. Jean L. leblance, Rubber-Filler Interactins and Rheological Properties in filled Compounds, Prog Polym Sci 27(2002).
6. Udo Goerl, A. Hunsche, A Mueller and H.G.Kaban, Rubber Chem Technol 70:608(1997).
7. Thurn F, Wolff S (to Degussa), US patant 3,873,489(1975).
8. S.Ostad movahed, A.Ansarifar, MO Song, Comparing Effects of Silanized Silica Nanofiller on the Crosslinking and Mechanical Properties of Natural Rubber and Synthetic Polyisoprene, J Appl polym Sci 109(2):869(2008).

C

omparison the Mechanical and Dynamical Properties of NR Filled Compounds with Conventional Fillers and a Modified Nano Silica

S. Ostad-Movahed^{1,*} and A. Mehmandoust²

1. Ph.D. Polymer Engineering and Faculty Member of Ferdowsi University of Mashhad
2. MSc in Polymer Engineering, Faculty of Sciences, Ferdowsi University of Mashhad

*Corresponding author Email: s-ostad@um.ac.ir

Recieved: June 2013, Revised: August 2013, Accepted: September 2013

Abstract: Natural rubber latex which exudes from the tapping of *Hevea brasiliensis* tree, is the polymeric base of the most truck and aircraft tires. Cured rubber without reinforcement agent has not enough strength for industrial use. Carbon black and silica are common fillers in rubber industry. In comparison with carbon black, silica has better durability but its dispersion in rubber matrix due to its surface polarity, is weak. To solve this problem, a nanosilica which its surface was pre-treated with coupling agent, was used. Several compounds with carbon black, silica and pre-treated nanosilica were prepared and their dispersion were studied. It found that filled compound with pre-treated nanosilica had the best dispersion among of other filled compounds due to its surface non polarity and nano dimensions. In addition, mechanical and dynamical properties of all filled compounds were measured. The test results revealed substantial improvement on aforementioned properties for filled compound with pre-treated nanosilica.

Keywords: Natural rubber, Filler, Pre-treated nano silica