

الحمد لله
البرحمين



شهرشگاه پلیمر و ترشیمی ایران

پژوهشکده فرآیند

بررسی اثر تقویت کنندگی پرکننده های فعال و نانوخاک رس بر
لاستیک پلی بوتادیان

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی علوم و تکنولوژی پلیمر

منصور تمسکنی

اساتید راهنما

دکتر غلامرضا بخشنده

دکتر محمد رضوی نوری

استاد مشاور

دکتر مهدی باریکانی

تشکر و قدردانی

بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از اساتید محترم، جناب آقای دکتر غلامرضا بخشنده، جناب آقای دکتر محمد رضوی نوری و جناب آقای دکتر مهدی باریکانی که مبنای تحقیق را از محضر این بزرگواران فرا گرفته‌ام به خاطر تمامی زحماتی که در طول انجام این پایان نامه متحمل شدند اعلام می‌دارم. از تمامی اعضای خانواده‌ام نیز که همواره پشتیبان و مشوق بنده بوده‌اند و همچنین از تمامی دوستانی که بنده را در طی انجام این پروژه یاری نمودند کمال تشکر را دارم و امیدوارم روزی بتوانم ذره‌ای از این زحمات را جبران نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات،
ابتکارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه (رساله) متعلق به پژوهشگاه
پلیمر و پتروشیمی ایران می باشد

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱- پرکننده ها و عوامل موثر بر تقویت لاستیک ها
۴	۲-۱- پرکننده های متداول لاستیک ها
۴	۱-۲-۱- دوده ها
۵	۲-۲-۱- پرکننده های روشن
۶	۳-۱- پرکننده های نوین لاستیک ها
۷	۱-۳-۱- پرکننده های فعال
۸	۲-۳-۱- پرکننده های نانو
۱۱	۴-۱- نانو کامپوزیت های پلیمر/خاک رس
۱۱	۱-۴-۱- مفاهیم اولیه
۱۳	۲-۴-۱- روش های ساخت نانو کامپوزیت های پلیمر/خاک رس
۱۶	۳-۴-۱- نانو کامپوزیت های لاستیک/خاک رس
۲۳	۵-۱- روش تولید، ساختار و خواص لاستیک پلی بوتادی ان (BR)

فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده

۲۷	۱-۲- تقویت آمیزه های BR توسط پرکننده های مرسوم
۲۹	۲-۲- تقویت آمیزه های BR توسط پرکننده های فعال
۳۱	۳-۲- تقویت آمیزه های BR توسط پرکننده های نانو خاک رس

فصل سوم: کارهای تجربی

۳۸	۱-۳- مواد مورد استفاده
۳۹	۲-۳- تجهیزات و دستگاه های مورد استفاده
۴۰	۳-۳- آزمون های انجام شده
۴۰	۱-۳-۳- گرانروی مونی
۴۱	۲-۳-۳- رئومتر
۴۲	۳-۳-۳- سختی
۴۴	۴-۳-۳- کشش
۴۵	۵-۳-۳- جهندگی
۴۶	۶-۳-۳- سایش

۴۷ تعیین چگالی ۷-۳-۳
۴۷ آنالیز گرمایی مکانیکی - دینامیکی (DMTA) ۸-۳-۳
۴۹ پراش پرتو ایکس تحت زوایای کوچک (SAXS) ۹-۳-۳
۴۹ میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ۱۰-۳-۳
۵۰ روش های انجام کار ۴-۳-۳
۵۰ روش تهیه آکریلات و متاکریلات آلومینیوم ۱-۴-۳
۵۱ روش تهیه آمیزه ها ۲-۴-۳

فصل چهارم: نتایج و بحث

۵۶ نتایج آزمون گرانروی مونی ۱-۴-۴
۵۶ نتایج آزمون رئومتر ۲-۴-۴
۵۶ مشخصات پخت آمیزه های مرحله اول (آمیزه های اولیه) ۱-۲-۴
۵۷ مشخصات پخت آمیزه های مرحله دوم (آمیزه های حاوی دوده و هیبریدی) ۲-۲-۴
۵۹ مشخصات پخت آمیزه های مرحله سوم (آمیزه های با سیستم پخت Sulfur/CBS) ۳-۲-۴
۵۹ نتایج آزمون کشش ۳-۴-۴
۵۹ خواص کششی آمیزه های مرحله اول ۱-۳-۴
۶۰ خواص کششی آمیزه های مرحله دوم (آمیزه های حاوی دوده و هیبریدی) ۲-۳-۴
۶۳ خواص کششی آمیزه های مرحله سوم (آمیزه های با سیستم پخت Sulfur/CBS) ۳-۳-۴
۶۳ نتایج آزمون های فیزیکی مکانیکی ۴-۴-۴
۶۳ چگالی آمیزه های پخت شده ۱-۴-۴
۶۵ سختی آمیزه های پخت شده ۲-۴-۴
۶۶ جهندگی آمیزه های پخت شده ۳-۴-۴
۶۸ مقدار سایش آمیزه های پخت شده ۴-۴-۴
۶۹ نتایج آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی - دینامیکی ۵-۴-۴
۶۹ نتایج آنالیز گرمایی مکانیکی - دینامیکی آمیزه های اولیه ۱-۵-۴
۷۰ نتایج آنالیز گرمایی مکانیکی - دینامیکی آمیزه های حاوی دوده و هیبریدی ۲-۵-۴
۷۱ نتایج آزمون پراش پرتو ایکس تحت زوایای کوچک (SAXS) ۶-۴-۴
۷۱ نتایج آزمون SAXS مربوط به نانوکامپوزیت های بدون دوده (مرحله اول) ۱-۶-۴
۷۲ نتایج آزمون SAXS مربوط به نانوکامپوزیت های هیبریدی ۲-۶-۴
۷۳ نتایج آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) ۷-۴-۴
۷۳ تصاویر مربوط به نمونه های حاوی دوده و نانو خاک رس ۱-۷-۴
۷۵ تصاویر مربوط به نمونه های حاوی دوده و آکریلات آلومینیوم ۲-۷-۴

فصل پنجم: نتیجه گیری

۷۸ جمع بندی نتایج ۱-۵
----	--------------------------

۸۰ ۲-۵- ارزیابی نسبت به کارهای انجام شده
۸۰ ۳-۵- پیشنهادات
۸۱ مراجع

فهرست اشکال

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
	فصل اول: مقدمه
۴	شکل ۱-۱-۱ مقایسه اثر پرکننده های مختلف بر منحنی تنش - کرنش لاستیک طبیعی پخت شده
۹	شکل ۲-۱-۲ مدول ذخیره و فاکتور اتلاف بر حسب دما برای آمیزه های SBR و نانو کامپوزیت SBR/MWCNT
۱۰	شکل ۳-۱-۳ ساختار مونتموریلونیت
۱۲	شکل ۴-۱-۴ نمایی از فرآیند ورقه ای شدن نانو خاک رس
۱۲	شکل ۵-۱-۵ نمایی از ساختار میان لایه ای
۱۲	شکل ۶-۱-۶ فرآیند تبادل کاتیونی میان یون های آمونیوم و کاتیون های اولیه میان لایه های خاک رس
۱۳	شکل ۷-۱-۷ افزایش فاصله لایه های خاک رس با افزایش طول زنجیر اصلاح کننده
۱۷	شکل ۸-۱-۸ منحنی های پراش پرتو ایکس مربوط به خاک رس ها (a): خاک رس اصلاح نشده (b): خاک رس اصلاح شده
۱۷	شکل ۹-۱-۹ منحنی های پراش اشعه ایکس مربوط به نانو کامپوزیت های تهیه شده (a): پر شده با خاک رس اصلاح نشده (b): پر شده با خاک رس اصلاح شده
۱۸	شکل ۱۰-۱-۱۰ طیف زیر قرمز تبدیل فوریه مربوط به خاک رس ها
۱۹	شکل ۱۱-۱-۱۱ منحنی های گرما وزن سنجی مربوط به خاک رس معمولی و اصلاح شده
۲۰	شکل ۱۲-۱-۱۲ منحنی های آزمون گرماسنجی پوششی تفاضلی آمیزه های NR در 160°C
۲۲	شکل ۱۳-۱-۱۳ عکس TEM مربوط به SBR/Clay (۲۰ phr)
۲۲	شکل ۱۴-۱-۱۴ عکس TEM مربوط به SBR/Clay (۴۰ phr)
	فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده
۳۲	شکل ۱-۲-۱ عکس TEM مربوط به BR/Cloisite 20A
۳۳	شکل ۲-۲-۲ عکس TEM مربوط به BR/Cloisite 10A
۳۳	شکل ۳-۲-۳ نمودار گرما سنجی پوششی تفاضلی نانو کامپوزیت ها با سرعت حرارت دهی $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
۳۶	شکل ۴-۲-۴ منحنی های پراش پرتو ایکس مربوط به نانو کامپوزیت های BR
۳۶	شکل ۵-۲-۵ عکس TEM مربوط به BR/Cloisite 15A
۳۷	شکل ۶-۲-۶ عکس TEM مربوط به BR/Cloisite 20A
	فصل سوم: کارهای تجربی
۳۹	شکل ۱-۳-۱ غلطک مورد استفاده در تهیه نمونه ها
۴۰	شکل ۲-۳-۲ نمایی از مخلوط کن داخلی Haake
۴۱	شکل ۳-۳-۳ نمایی از دستگاه و قالب رئومتر

۴۲ شکل ۳-۴- نمایی از دیسک دو مخروطی
۴۳ شکل ۳-۵- نمایی از سختی سنج با پایه
۴۴ شکل ۳-۶- نمایی از دستگاه کشش و اکستنسومتر
۴۵ شکل ۳-۷- ابعاد دمبل های کشش
۴۶ شکل ۳-۸- نمایی از دستگاه آزمون جهندگی
۴۶ شکل ۳-۹- نمایی از دستگاه سایش
 شکل ۳-۱۰- گیره های دستگاه DMTA در حالت های مختلف: (a) دو سرگیردار، (b) خمش سه نقطه ای، (c)
۴۸ کششی، (d) فشاری، (e) برشی
۴۹ شکل ۳-۱۱- دستگاه SWAXS مدل S3-Micro Focus
۵۰ شکل ۳-۱۲- دستگاه SEM مدل Vega II

فصل چهارم: نتایج و بحث

۵۶ شکل ۴-۱- منحنی گرانروی مونی مربوط به (الف) لاستیک BR و (ب) لاستیک NR
۶۲ شکل ۴-۲- خواص کششی آمیزه حاوی هیبرید ۲۰ phr دوده و مقادیر مختلف نانوخاک رس
۶۴ شکل ۴-۳- چگالی آمیزه های اولیه
۶۴ شکل ۴-۴- چگالی آمیزه های حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف
۶۵ شکل ۴-۵- چگالی آمیزه های با سیستم پخت سولفنامیدی
۶۵ شکل ۴-۶- سختی آمیزه های اولیه
۶۶ شکل ۴-۷- سختی آمیزه های حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف
۶۶ شکل ۴-۸- سختی آمیزه های با سیستم پخت سولفنامیدی
۶۷ شکل ۴-۹- جهندگی آمیزه های اولیه
۶۷ شکل ۴-۱۰- جهندگی آمیزه های حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف
۶۸ شکل ۴-۱۱- جهندگی آمیزه های با سیستم پخت سولفنامیدی
۶۸ شکل ۴-۱۲- مقدار سایش آمیزه های اولیه
۶۹ شکل ۴-۱۳- مقدار سایش آمیزه های حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف
۶۹ شکل ۴-۱۴- مقدار سایش آمیزه های با سیستم پخت سولفنامیدی
۷۰ شکل ۴-۱۵- منحنی میزان اتلاف آمیزه های حاوی حداقل پرکننده بر حسب دما
۷۰ شکل ۴-۱۶- منحنی میزان اتلاف آمیزه های حاوی دوده بر حسب دما
۷۱ شکل ۴-۱۷- منحنی میزان اتلاف آمیزه های هیبریدی بر حسب دما
۷۲ شکل ۴-۱۸- منحنی میزان اتلاف آمیزه های هیبریدی با سیستم پخت های مختلف بر حسب دما
۷۲ شکل ۴-۱۹- منحنی پراش پرتو ایکس نانوخاک رس و نانوکامپوزیت های تهیه شده
۷۳ شکل ۴-۲۰- منحنی پراش پرتو ایکس نانوخاک رس و نانوکامپوزیت های هیبریدی تهیه شده
۷۳ شکل ۴-۲۱- منحنی پراش پرتو ایکس نانوخاک رس و نانوکامپوزیت های هیبریدی حاوی ۲۰ phr دوده

۷۴ شکل ۴-۲۲- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۵۰ phr دوده
۷۴ شکل ۴-۲۳- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۳۰ phr دوده و ۴ phr نانوخاک رس
۷۵ شکل ۴-۲۴- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۲۰ phr دوده و ۶ phr نانوخاک رس
۷۵ شکل ۴-۲۵- تصویر EDX نمونه BR حاوی ۲۰ phr دوده و ۶ phr نانوخاک رس
۷۶ شکل ۴-۲۶- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۲۰ phr دوده و ۱۰ phr آکریلات آلومینیوم
۷۶ شکل ۴-۲۷- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۱۰ phr دوده و ۱۰ phr آکریلات آلومینیوم
۷۷ شکل ۴-۲۸- تصویر EDX نمونه BR حاوی ۲۰ phr دوده و ۱۰ phr آکریلات آلومینیوم
 شکل ۴-۲۹- تصویر SEM سطح شکست نمونه BR حاوی ۳۰ phr دوده و ۶ phr آکریلات آلومینیوم با سیستم
۷۷ پخت CBS/Sulfur

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱۷	جدول ۱-۱- فرمولاسیون آمیزه های NR (phr)
۲۰	جدول ۱-۲- مقادیر چگالی اتصالات عرضی و آنتالپی پخت آمیزه های NR
۲۱	جدول ۱-۳- مقادیر خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه های ولکانیزه شده NR
۲۱	جدول ۱-۴- فرمولاسیون آمیزه های SBR (phr)
۲۳	جدول ۱-۵- مقادیر خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه های ولکانیزه شده SBR
۲۴	جدول ۱-۶- انواع پلی بوتادی ان و درصد آرایش های مختلف

فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده

۲۸	جدول ۲-۱- فرمولاسیون آمیزه های حاوی دوده و سیلیکا (phr)
۲۸	جدول ۲-۲- مشخصات پخت و خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه های حاوی دوده و سیلیکا
۲۹	جدول ۲-۳- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی پرکننده های فعال (phr)
۲۹	جدول ۲-۴- مشخصات پخت و خواص کششی آمیزه های BR حاوی پرکننده های فعال
۳۰	جدول ۲-۵- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی دوده و پرکننده فعال
۳۰	جدول ۲-۶- مشخصات پخت و خواص کششی آمیزه های حاوی دوده- پرکننده فعال
۳۱	جدول ۲-۷- غلظت اصلاح کننده های نانورس ها
۳۱	جدول ۲-۸- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی نانورس های اصلاح شده (phr)
۳۲	جدول ۲-۹- نتایج آزمون پراش پرتو ایکس مربوط به نانورس ها و نانوکامپوزیت های BR/Organoclay
۳۴	جدول ۲-۱۰- مشخصات پخت و خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه های BR حاوی نانورس های مختلف
۳۴	جدول ۲-۱۱- نتایج آزمون گرما وزن سنجی نانوکامپوزیت های BR/Organoclay
۳۵	جدول ۲-۱۲- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی نانورس و دوده (phr)
۳۵	جدول ۲-۱۳- مشخصات پخت و خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه های BR حاوی نانو خاک رس و دوده

فصل سوم: کارهای تجربی

۵۱	جدول ۳-۱- فرمولاسیون آمیزه های اولیه BR
۵۲	جدول ۳-۲- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی هیدروکسید آلومینیوم- اسید کربوکسیلیک
۵۲	جدول ۳-۳- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی دوده
۵۳	جدول ۳-۴- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی دوده- کربنات کلسیم

- جدول ۳-۵- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی دوده- پرکننده فعال ۵۳
- جدول ۳-۶- فرمولاسیون آمیزه های BR حاوی دوده- نانو خاک رس ۵۴
- جدول ۳-۷- فرمولاسیون آمیزه های تکمیلی BR ۵۴
- جدول ۳-۸- فرمولاسیون آمیزه های BR تهیه شده با سیستم پخت سولفنامیدی ۵۵
- جدول ۳-۹- سیکل اختلاط آمیزه های BR ۵۵

فصل چهارم: نتایج و بحث

- جدول ۴-۱- مشخصات پخت آمیزه های اولیه BR ۵۷
- جدول ۴-۲- مشخصات پخت آمیزه های BR حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف ۵۸
- جدول ۴-۳- مشخصات پخت آمیزه های BR با سیستم پخت Sulfur/CBS ۵۹
- جدول ۴-۴- خواص کششی آمیزه های BR تهیه شده در مرحله اول ۶۰
- جدول ۴-۵- خواص کششی آمیزه های BR حاوی دوده و هیبرید دوده- پرکننده های مختلف ۶۱
- جدول ۴-۶- خواص کششی آمیزه های BR با سیستم پخت Sulfur/CBS ۶۳

چکیده

پلی بوتادی ان (BR) یک لاستیک با مصرف عام است که دارای خواص ویژه ای مانند جهندگی بالا، مقاومت در برابر رشد ترک خوب و انعطاف پذیری عالی در دمای پایین می باشد ولی استحکام کششی ضعیفی دارد. بنابراین بررسی اثر تقویت کنندگی پرکننده های مختلف بر خواص این لاستیک همواره دارای اهمیت است. دوده مهم ترین تقویت کننده در صنایع لاستیک است ولی به دلیل رنگ سیاه برای استفاده در محصولات پزشکی، ورزشی و خانگی محدودیت دارد. به دلیل وابستگی تولید و قیمت دوده به نفت، محققین تحقیقات بسیاری را برای یافتن جایگزین مناسب برای آن آغاز کرده اند.

در این پروژه، بررسی و مقایسه اثر تقویت کنندگی آکریلات و متاکریلات آلومینیوم به عنوان پرکننده های فعال و خاک رس به عنوان پرکننده نانو بر خواص لاستیک BR با هدف جایگزینی بخشی از دوده مورد مصرف در آمیزه های لاستیکی BR انجام شده است. اختلاط آمیزه ها بر روی غلطک و در دمای $50 \pm 40^\circ\text{C}$ به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. برای بررسی خواص پخت، خواص فیزیکی مکانیکی و پارامتر اتلاف آمیزه ها و نمونه های لاستیکی از آزمون های رئومتر، کشش، چگالی، سختی، جهندگی، سایش و آنالیز گرمایی مکانیکی دینامیکی استفاده شد. همچنین از آزمون پراش پرتو ایکس تحت زوایای کوچک برای بررسی ساختار نانو خاک رس در نانو کامپوزیت ها و از آزمون میکروسکوپ الکترونی پویشی و EDX برای بررسی سطح شکست نمونه ها و کیفیت پراکنش پرکننده ها استفاده گردید.

نتایج نشان می دهد نانو خاک رس اثر شتاب دهنده گی بر فرآیند پخت لاستیک BR دارد و احتمال اسکورچی شدن آمیزه های لاستیکی با سیستم پخت گوگردی موثر را به شدت افزایش می دهد ولی پرکننده های فعال استفاده شده اثر محسوسی بر سرعت فرآیند پخت و مدت زمان ایمنی ندارند که می تواند یک مزیت برای آنها به شمار آید. تقویت کنندگی پرکننده های فعال و نانو خاک رس مانند سایر پرکننده ها به پراکنش مناسب آنها در آمیزه لاستیکی بستگی دارد. استفاده از پرکننده های فعال به عنوان جایگزین بخشی از دوده مورد مصرف در آمیزه های BR حاوی سیستم پخت گوگردی موثر، موجب بهبود خواص کششی نشد ولی با تغییر سیستم پخت به معمولی سولفنامیدی، استفاده از هیبرید ۶ phr آکریلات آلومینیوم و ۳۰ phr دوده به جای ۵۰ phr دوده در آمیزه BR موجب افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول به ترتیب به مقدار ۲۰ و ۱۷۰ درصد گردید. در آمیزه های تهیه شده با سیستم پخت موثر، استحکام کششی و ازدیاد طول آمیزه حاوی هیبرید ۸ phr نانو خاک رس و ۲۵ phr دوده به ترتیب ۱۵ و ۱۰۰ درصد بیشتر از مقادیر مربوط به نمونه حاوی ۵۰ phr دوده بدست آمد. در ضمن با افزایش مقدار نانو خاک رس تا مقدار ۱۰ phr در آمیزه حاوی ۲۰ phr دوده، روند افزایشی و پس از آن روند کاهشی در خواص کششی مشاهده شد. در آمیزه های با سیستم پخت معمولی سولفنامیدی، خواص کششی آمیزه حاوی هیبرید ۴ phr نانو خاک رس و ۳۰ phr دوده معادل خواص کششی آمیزه پر شده با ۵۰ phr دوده بوده است.

با افزایش تقویت کنندگی مقدار اتلاف کاهش می یابد. در نتایج آزمون DMTA مشاهده شد که تقویت کنندگی ۱۰ phr نانو خاک رس و یا ۱۰ phr آکریلات آلومینیوم از ۱۰ phr دوده بیشتر است. همچنین در آمیزه های با سیستم پخت موثر، مقدار اتلاف آمیزه تقویت شده با هیبرید ۴ phr نانو خاک رس و ۳۰ phr دوده نسبت به آمیزه حاوی ۵۰ phr دوده کاهش یافته ولی مقدار اتلاف آمیزه تقویت شده با هیبرید ۶ phr آکریلات آلومینیوم و ۳۰ phr دوده نسبت به آمیزه حاوی ۵۰ phr دوده افزایش یافته که این مطلب نتایج آزمون کشش را تایید می کند. در ضمن مقدار اتلاف آمیزه حاوی سیستم پخت معمولی سولفنامیدی تقویت شده با هیبرید ۶ phr آکریلات آلومینیوم و ۳۰ phr دوده با وجود اتصالات عرضی پلی سولفیدی کمتر از اتلاف آمیزه معادل با سیستم پخت موثر است که نشان دهنده تقویت کنندگی بیشتر پرکننده های فعال در آمیزه های حاوی سیستم پخت معمولی است.

نتایج آزمون SAXS نشان می دهد که ساختار میان لایه ای برای نانو کامپوزیت های لاستیکی اتفاق افتاده است و با افزایش مقدار نانو خاک رس در آمیزه حاوی ۲۰ phr دوده مقدار این ساختار کاهش می یابد. با بررسی تصاویر SEM مشاهده می شود که با جایگزینی بخشی از دوده توسط نانو خاک رس سطح شکست زبرتر و حفره ها کمتر شده است که نشان دهنده بهبود چسبندگی و برهم کنش پرکننده ها با لاستیک می باشد. همچنین در آمیزه های حاوی پرکننده فعال، سطح شکست نمونه با سیستم پخت معمولی چقرمه تر از سطح شکست نمونه حاوی سیستم پخت موثر به نظر می رسد. تصاویر EDX نشان می دهد که کیفیت پراکنش پرکننده فعال به ویژه با افزایش مقدار آن در آمیزه کاهش می یابد و می بایست این مشکل مرتفع شود تا تقویت کنندگی بیشتر حاصل گردد. پراکنش نانو خاک رس از وضعیت بهتری برخوردار بوده است.



Iran Polymer and Petrochemical Institute

Faculty of Polymer Processing

**Evaluation of Reinforcing Effect of Active Fillers and Nanoclay on
BR Matrix**

Supervisors:

Dr. Gholamreza Bakhshandeh

Dr. Mohammad Razavi-Nouri

Adviser:

Dr. Mehdi Barikani

By:

Mansour Tamaskani

M.Sc.

February 2011

Evaluation of Reinforcing Effect of Active Fillers and Nanoclay on BR Matrix

Mansour Tamaskani

A thesis submitted in partial fulfillment of the requirement of
Iran Polymer and Petrochemical Institute
for the degree of Master of Science

February 2011

Abstract

Butadiene rubber (BR) is a general purpose rubber with superior properties such as high rebound resilience, good flex crack resistance and excellent elasticity at low temperature but poor tensile strength. Thus, it is always interesting to study the effect of various fillers on BR properties. Carbon black is effective reinforcing filler for BR, however, dark appearance of the compound containing carbon black is one of its drawbacks, which limits its applications in medical, sports and domestic products. Carbon black is produced from petroleum and this caused researchers to develop other satisfying reinforcing agents, instead.

In this project, reinforcing effects of aluminum acrylate and aluminum metacrylate (as active fillers) and Cloisite 15A (nanoclay) on the BR properties have been studied in order to replace all or a part of commonly used carbon black in the compounds. The rubber mixtures were prepared by mixing on a laboratory two-roll mill for 15 minutes at 40 ± 5 °C. In order to investigate the curing characteristics and physical and mechanical properties of the compounds prepared, the results obtained from rheometer, tensile, resilience and abrasion testers as well as dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA) were analyzed. In addition, the dispersion of the organoclay particles in BR was qualitatively studied by small angle X-ray scattering technique (SAXS) and the fractured surfaces of the vulcanized samples were also examined by scanning electron microscope (SEM).

The results showed that the organoclay decreased the induction time of vulcanization by increasing the risk of scorching of the compounds, however, the active fillers had no significant effects on BR vulcanization in this regard. The reinforcing effect of active and nano-sized fillers depends on their dispersions in the rubber matrix. Replacement of carbon black with active fillers in part, showed no improvement on BR compounds using efficient vulcanization system. However, by changing to conventional curing system, they both improved the tensile properties. For example, using 6 phr of aluminum acrylate with 30 phr N330 (instead of 50 phr N330) improved the tensile strength and elongation at break of the compounds by 20 and 170 percent, respectively. However, using 8 phr of nanoclay with 25 phr N330 (instead of 50 phr N330) improved the tensile strength and elongation at break by 15 and 100 percent, respectively, for the compounds which were cured by efficient curing system. Moreover, the compounds using conventional curing system such as BR/4 phr nanoclay/30 phr N330 and BR/50 phr N330 revealed similar tensile properties.

DMTA results showed that reinforcing effect of 10 phr organoclay or 10 phr aluminum acrylate is superior to that of 10 phr N330. In compounds with efficient curing system, $\tan\delta$ of BR/4 phr nanoclay/30 phr N330 is less than that of BR/50 phr N330 but $\tan\delta$ of BR/6 phr aluminum acrylate/30 phr N330 is higher than that of BR/50 phr N330. These were in agreement with the results obtained from tensile properties. $\tan\delta$ of BR/6 phr aluminum acrylate/30 phr N330 with conventional curing system is less than that of the same compound but using efficient curing system. This was consistent with more reinforcing effect of active fillers in the compounds using CBS/sulfur as a conventional curing system.

The results obtained from SAXS revealed that an intercalated morphology was obtained in the matrix. However, in the compound containing 20 phr N330, increasing of the amount of organoclay decreased the possibility of formation of an intercalated structure. SEM micrographs of the fracture surfaces of the nanocomposites showed that by substituting a part of N330 with organoclay the surface become rougher and the number of holes were decreased. This was in agreement with improving of the interaction between filler and the matrix. Moreover, in BR/aluminum acrylate compounds, the fracture surface of BR/sulfur/CZ compound seemed to be tougher than the fracture surface of BR/sulfur/TMTD compound. EDX photographs showed that the quality of active filler dispersion decreased by increasing of filler content. This might prevent the improving effect of active filler used.



Iran Polymer and Petrochemical Institute

**Evaluation of Reinforcing Effect of Active Fillers and
Nanoclay on BR Matrix**

A Thesis

**Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master
of Science**

By:

Mansour Tamaskani

Evaluated and Approved by the Thesis Committee, on February 1, 2011

- 1- Gholamreza Bakhshandeh, Prof. (Supervisor)
- 2- Mohammad Razavi-Nouri, Assoc. Prof. (Supervisor)
- 3- Mehdi Barikani, Prof. (Adviser)
- 4- Mohmmad Karrabi, Assist. Prof. (Internal Examiner)
- 5- Azam Jalali Arani, Assist. Prof. (External Examiner)

Department Graduate Coordinator

فصل اول

۱- مقدمه

۱-۱- پرکننده ها و عوامل موثر بر تقویت لاستیک ها

اصلاح خواص آمیزه های لاستیکی با استفاده از پرکننده ها اعم از تقویتی و غیر تقویتی چندین دهه است که مرسوم می باشد و رفتار هر پرکننده در آمیزه های لاستیکی مختلف شناخته شده است.

پدیده تقویت کنندگی پس از پدیده ولکانیزاسیون مهم ترین فرآیند افزایش ویژگی های مکانیکی کائوچوها به حساب می آید. حداقل ۲۰ درصد پرکننده برای بهبود چشمگیر خواص مورد نیاز است.

از سال ۱۹۵۱ مطالعات منظمی در زمینه اثر تقویت کنندگی ذرات پودری انجام شده است [۱]. علاوه بر دوده که از سال ۱۹۰۴ به عنوان تقویت کننده شناخته شده است مواد آلومینا، پنبه نسوز، سولفات باریم، کربنات کلسیم، خاک رس سخت و نرم، سیلیکا، رزین ها، انواع سیلیکات ها، مواد طبیعی و خاک اره به عنوان پرکننده در لاستیک ها و اصولاً برای دستیابی به سه ویژگی بهبود خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه، بهبود فرآیند پذیری و کاهش قیمت محصول مورد استفاده قرار می گیرد.

اغلب تقویت ماده لاستیکی به صورت افزایش در خواص مکانیکی مانند مدول، انرژی شکست، مقاومت پارگی، استحکام کششی، مقاومت در برابر ترک، مقاومت خستگی و مقاومت سایشی تعریف می شود. به طور مشخص اثر تقویت کنندگی یک پرکننده با توانایی آن در تغییر دادن ویسکوزیته و همچنین بهبود خواص آمیزه با افزایش مقدار مصرف آن آشکار می شود.

به طور عملی می توان تقویت را بهبود عمر کارکرد قطعات لاستیکی دانست. قطعات لاستیکی از طرق مختلف نظیر تسریع شکست توسط فرآیندهای خستگی مانند سایش آج تیر از بین می روند. اثر پرکننده های مختلف بر مقاومت سایشی به شکل زیر است.

کربنات کلسیم > خاک رس > اکسید روی > سیلیکات کلسیم >> سیلیکا >> دوده

استحکام مکانیکی معمولاً به مکانیک شکست و توسعه ترک ها در ماده لاستیکی مربوط است. بنابراین می توان گفت که هر ماده یا پدیده فیزیکی که ترک ها را کاهش دهد موجب تقویت لاستیک می شود. عواملی مانند اتلاف انرژی کرنشی در ماده، آرایش یافتگی و بلوری شدن زنجیرها، افزایش طول مسیر رشد ترک تا شکست و کاهش شدت تنش در نوک ترک در تقویت کنندگی لاستیک موثر هستند.

دستیابی به اطلاعات مربوط به تناسب بین ساختار پرکننده و قدرت تقویت کنندگی آن و همچنین ساز و کارهای میکروسکوپی افزایش کرنش، هدف اصلی مطالعه بر روی تقویت لاستیک ها می باشد.

اندازه ذرات (مساحت سطح)، ساختار ذرات و مشخصات سطح پرکننده ها سه عامل مهم در میزان اثر تقویت کنندگی به شمار می آیند. پرکننده های ذره ای می توانند مقاومت یک لاستیک آمورف را تا بیش از ده برابر افزایش دهند. ساختار پرکننده و شیمی سطح آن از عوامل مهم در تقویت کنندگی به شمار می رود. ساختار با وسعت (اندازه) و طریقه به هم پیوستن ذرات اولیه تخمین زده می شود.

پرکننده با ساختار بالا دارای حجم حفره مانند بزرگ و قابل نفوذ توسط زنجیرهای مولکولی لاستیک می باشد [۲].

پرکننده ها بسته به ماهیت شان، به طور شیمیایی یا از طریق جذب سطحی می توانند روی سطح خود دارای گروه های عاملی باشند. اثر مولینز^۱ تاکید می کند که طیف وسیعی از نیروهای جاذبه در سطح مشترک لاستیک و پرکننده وجود دارند که موجب ایجاد جذب سطحی ضعیف تا پیوند شیمیایی قوی میان آنها می شوند [۳].

از میان عوامل موثر در تقویت کنندگی پرکننده های مختلف، اندازه ذرات آنها است. اگر اندازه ذرات پرکننده به بزرگی فاصله بین زنجیرهای پلیمر نزدیک شود، محلی برای تمرکز تنش ایجاد خواهد شد. این امر سبب پارگی زنجیر لاستیک تحت بارگذاری های خمشی و کششی می شود. به طور کلی پرکننده ها با ذرات کوچکتر از ۱۰۰۰ نانومتر تقویت کننده بوده و از به کار بردن پرکننده های با اندازه ذرات بزرگتر از ۱۰ میکرومتر در آمیزه های لاستیکی اجتناب می شود. زیرا آنها به جای تقویت، کارآیی قطعه نهایی را کاهش

^۱ Mullins effect

می دهند. مهم ترین پرکننده ها دوده و سیلیکا هستند که با اندازه اولیه ۱۰۰ آنگستروم قابل تولید بوده و ۱ گرم از آنها دارای چند صد متر مربع مساحت سطح است.

شکل ذرات پرکننده نیز بسیار حائز اهمیت است. ذرات با شکل مسطح در مقایسه با ذرات کروی با قطر میانگین معادل، سطح بیشتری برای تقویت ایجاد می کنند. خاک رس با توجه به شکل پرک مانند خود بیشتر از همه سختی را افزایش می دهد. شکل اولیه یک تقویت کننده ی خاص مانند دوده یا سیلیکای رسوبی نسبت به شکل موثر آن پس از پراکنده شدن در الاستومر دارای اهمیت کمتری است.

عمدتاً با کاهش اندازه ذرات پرکننده و نیز افزایش کروییت آنها مقاومت سایشی و پارگی آمیزه افزایش می یابد. پرکننده با مساحت سطح زیاد و ساختار بالا در صورتی که فعالیت سطحی ویژه ای نداشته باشد از قدرت تقویت کنندگی کمی برخوردار است. به عنوان مثال ذرات دوده دارای گروه های کربوکسیل، لاکتون و دیگر گروه های فعال آلی است.

در هر طبقه از پرکننده ها، درجات مختلف فعالیت وجود دارد. اساساً اغلب دوده ها، سیلیکای کلونیدی و اغلب سیلیکات ها با اندازه ی ذرات کوچک، به گروه پرکننده های با فعالیت متوسط و بالا تعلق دارند. در حالی که کربنات کلسیم به پرکننده های غیرفعال متعلق است. اثر تقویت کنندگی یک پرکننده و همین طور مقدار بهینه ی مصرف آن در لاستیک های مختلف، ممکن است کاملاً متفاوت باشد. به عنوان مثال در کائوچوهای پلی بوتادی ان، استایرن- بوتادی ان و نیتریل فعالیت پرکننده ها اغلب خیلی بیشتر دیده می شود. این امر به دلیل ساختمان متفاوت آنها و بلوری نشدن آنها تحت کشش در مقایسه با کائوچوی طبیعی و تا حدی پلی کلروپرن می باشد. تاثیر پرکننده ها در دو کائوچوی اخیر به مراتب بیشتر از کائوچوی EPDM^۱ است.

مثال دیگر، سیلیکاها هستند که بدون عوامل اتصال دهنده، لاستیک های دی انی را فقط به طور متوسط تقویت می کنند اما اثر تقویت کنندگی زیادی بر SBR^۲ دارند. همچنین انواع خاک رس که به زحمت در کائوچوی نیتریل فعال هستند در نوع کربوکسیل دار آن، اثرات تقویت کنندگی قوی دارند.

مدول با کاهش اندازه ذرات افزایش می یابد. استحکام کششی آمیزه های حاوی اکثر پرکننده ها با افزایش درصد پرکننده تا یک مقدار بهینه افزایش یافته و سپس به دلیل کاهش کسر حجمی لاستیک افت پیدا می کند.

شکل ۱-۱ اثر پرکننده های مختلف بر منحنی تنش- کرنش لاستیک طبیعی پخت شده را نشان می دهد.

^۱ Ethylene Propylene Diene Monomer

^۲ Styrene-Butadiene Rubber