

# Comparative Performance and Modification of Rubber and Reinforcing Filler on the Tearing Resistance of Peroxide-Cured Natural Rubber/Silica Compounds

Mahaan Ghorashi, Mohammad Alimardani\*, Seyed Mostaffa Hosseini

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, P.O. Box 14115-114, Tehran, Iran

Received: 2 December 2022, accepted: 1 March 2023

## ABSTRACT

**Hypothesis:** To enhance the crack growth resistance of rubber composites, one strategy is to embed mechanisms for viscoelastic dissipation. This can be fulfilled by enlarging the bound rubber content through either increasing the filler-filler or filler-polymer interactions. Improving the filler-polymer interaction through surface modification of silica by silanes is not a favorable route because of the adverse impact of surface modification on lowering the share of filler-filler interaction on the bound rubber content. Modification of the rubber backbone appears to be a proper alternative. The difference in the performance of these two methods can be observed well in peroxide-cured rubbers.

**Methods:** Present contribution performs a comparative study on the impact of modification in rubber or reinforcing silica on the crack growth resistance of peroxide-cured natural rubber (NR). For NR/silica composites, the modifications in rubber and silica are respectively conducted by grafting maleic anhydride or the bi-functional silane of bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfide (TESPT). For the case of maleic anhydride grafting, the influence of initiation by thermal and chemical routes is also compared.

**Findings:** Results revealed that the modification of the rubber with maleic anhydride leads to an increase in the polymer-filler interactions and the bound rubber content. This imparts a favorable balance in mechanical strength and resistance to crack growth of the resulting composite. Tearing resistance of the system containing maleated rubber in the high loading range of silica showed a significant increase of about 150% compared to a neat rubber system filled with unmodified silica. It was suggested that the chemical crosslink density and viscoelastic dissipation are, respectively, the controlling mechanisms of tear resistance in low and high loading range of silica.

### Keywords:

natural rubber,  
silica,  
mechanical strength,  
crack growth resistance,  
bound rubber

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.alimardani@modares.ac.ir

### Please cite this article using:

Ghorashi M., Alimardani M., Hosseini S.M., Comparative Performance and Modification of Rubber and Reinforcing-Filler on the Tearing Resistance of Peroxide-Cured Natural Rubber/Silica Compounds, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 487-500, 2023.

# ارزیابی کارایی اصلاح ماتریس لاستیکی و پرکننده تقویتی بر مقاومت پارگی آمیزه‌های لاستیک طبیعی-سیلیکا با پخت پراکسیدی

مهان قرشی، محمد علیمردانی\*، سید مصطفی حسینی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۴۰۱/۹/۱۱، پذیرش: ۱۴۰۱/۱۲/۱۰

## چکیده

**فرضیه:** افزایش اتلاف گران‌روکشسان یکی از رویکردها در افزایش مقاومت به رشد ترک آمیزه‌های لاستیکی است. این شاخص با افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده یا پلیمر-پرکننده و اثری که این دو بر افزایش حجم لاستیک مقید دارند، بهبود می‌یابد. افزایش برهم‌کنش پلیمر-پرکننده به کمک اصلاح سطح سیلیکا با سیلان، با کاهش شدید برهم‌کنش پرکننده-پرکننده همراه است و بنابراین به دلیل اثری که بر کاهش حجم لاستیک مقید دارد، رویکرد ارجح در بهبود مقاومت به رشد ترک آمیزه‌های لاستیکی نیست. اصلاح پیکره لاستیک می‌تواند بدون کاهش حجم لاستیک مقید زمینه‌ساز بهبود مقاومت به رشد ترک در سامانه باشد. تفاوت در عملکرد این دو سامانه در روش ولکانش پراکسیدی به‌خوبی قابل مشاهده است. **روش‌ها:** در پژوهش حاضر، کارایی اصلاح لاستیک و سیلیکای تقویتی بر مقاومت به رشد ترک لاستیک طبیعی پر شده با سیلیکا و ولکانش یافته با روش پراکسیدی مطالعه شده است. ذرات سیلیکا با اصلاح‌کننده سیلان دو عاملی بیس (تری‌اتوکسی‌سیلیل پروپیل) تتراسولفید (TESPT) و ماتریس لاستیکی از راه پیوند زنی گروه‌های مالئیک انیدرید روی زنجیرهای آن اصلاح شدند. در این راستا، همچنین شرایط مطلوب مالئیک‌دار کردن لاستیک با مقایسه روش‌های بر پایه آغازش گرمایی و شیمیایی مقایسه شده است.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد، اصلاح لاستیک با مالئیک انیدرید به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده سبب افزایش لاستیک مقید در سامانه دارای لاستیک مالئیک‌دار و شکل‌گیری توازن مطلوبی از استحکام مکانیکی و مقاومت به رشد ترک در این کامپوزیت می‌شود. در این راستا، مقاومت پارگی سامانه دارای لاستیک مالئیک‌دار شده در محدوده بارگذاری بسیار پر شده از سیلیکا رشد چشمگیری حدود ۱۵۰٪ نسبت به سامانه لاستیک خالص پر شده با سیلیکای اصلاح نشده نشان داد. بر مبنای نتایج پیشنهاد شد، چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی و اتلاف گران‌روکشسان از سازوکارهای کنترل‌کننده در مقاومت به رشد ترک لاستیک طبیعی در محدوده بارگذاری‌های کم و بسیار پر شده از سیلیکا است.

## واژه‌های کلیدی

لاستیک طبیعی،

سیلیکا،

استحکام مکانیکی،

مقاومت به رشد ترک،

لاستیک مقید

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
m.alimardani@modares.ac.ir

## مقدمه

آمیزه‌های لاستیکی پر نشده از نظر خواص مکانیکی به‌ویژه استحکام و چقرمگی شکست دچار ضعف اساسی هستند. از این‌رو، استفاده از آن‌ها در کاربردهای مهندسی بسیار محدود است. استفاده از پرکننده‌های تقویتی متداول‌ترین راهکار در بهبود خواص استحکامی در آمیزه‌های لاستیکی است. خواص استحکامی در آمیزه‌های لاستیکی پر شده به‌طور عمده در کنترل برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده است [۱،۲]. درباره ذرات تقویت‌کننده سیلیکا، انرژی سطحی زیاد موجب غلبه برهم‌کنش‌های قوی پرکننده-پرکننده شده و نیاز به استفاده از عوامل اصلاح‌کننده در فصل مشترک را ضروری می‌سازد [۲،۳]. به‌منظور تبیین نظری عوامل مؤثر بر مقاومت لاستیک به رشد ترک معادله (۱) پیشنهاد شده است که مجموع آثار ناشی از شکست اتصال‌های شیمیایی و پدیده‌های اتلافی را به‌صورت زیر نشان می‌دهد:

$$G_c = G_0(1 + f(T, V)) \quad (1)$$

$$G_0 = \frac{1}{2} L N_b U_b n_b \quad (2)$$

در معادله (۱)  $G_c$  مقدار رهایش انرژی بحرانی شکست (مقاومت ماده در برابر رشد ترک) و  $G_0$  انرژی شکست ذاتی ماده هستند. همچنین،  $f$  نشان‌دهنده آثار اتلاف در سامانه بوده و به دما ( $T$ ) و سرعت آزمون ( $V$ ) وابسته است. انرژی شکست ذاتی از مقدار اتصال‌های عرضی در نمونه، طول پیوند و انرژی پیوندهای کووالانسی اثر می‌پذیرد و بنابراین در معادله (۲)،  $N_b$  تعداد زنجیرها در واحد حجم،  $n_b$  تعداد پیوندهای کووالانسی بین دو اتصال عرضی،  $U_b$  انرژی شکست تک پیوند و  $L$  فاصله بین دو اتصال عرضی است. افزون بر این، به‌دلیل صلبیت زیاد پرکننده تقویتی نسبت به ماتریس لاستیکی، پرکننده‌های تقویتی با تغییر در مسیر رشد ترک نیز بر مقاومت به رشد ترک سامانه اثر می‌گذارند [۴]. منشأ اتلاف انرژی پارگی در سامانه‌های لاستیکی پر شده، اتلاف گران‌روکشسان خطی و غیرخطی و بلورینگی کرنشی است. مقدار اتلاف گران‌روکشسان تابعی از تغییر دینامیک مولکولی زنجیرهای پلیمر بوده که با حجم لاستیک مقید قابل کمی‌سازی است. حجم لاستیک مقید متأثر از برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و برهم‌کنش پرکننده-پرکننده است [۵-۷]. حفظ خواص اتلافی کامپوزیت با زیاد نگه‌داشتن برهم‌کنش پرکننده-پرکننده به‌دلیل اثر نامطلوبی که این مشخصه بر پراکنش ذرات و نیز رفتار دینامیکی غیرخطی (پدیده Payne) دارد. مطلوب نیست. به‌منظور افزایش

برهم‌کنش لاستیک-سیلیکا یکی از راه‌هایی که به‌طور گسترده استفاده می‌شود، اصلاح سطح ذرات سیلیکا با عوامل سیلانی است. با وجود این، به‌نظر می‌رسد، این عوامل با کاهش شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده (و کاهش اتلاف چشمگیر گران‌روکشسان غیرخطی) موجب افزایش برهم‌کنش پلیمر-پرکننده می‌شوند و بنابراین اثری دوگانه بر مقاومت به رشد ترک خواهند داشت. اخیراً، در بررسی استحکام پارگی لاستیک استیرن‌بوتادی‌ان پر شده با سیلیکاهای خالص و اصلاح‌شده با مقادیر گوناگون سیلان دوعاملی TESPT نشان داده شده است که نسبت به سامانه دارای سیلیکای خالص، استحکام پارگی سامانه دارای سیلیکای اصلاح‌شده به‌ویژه در درصد‌های بسیار زیاد اصلاح، کاهش محسوسی می‌یابد [۴]. دلیل این رفتار به کاهش مقدار حجم لاستیک مقید و در پی آن کاهش شدت منابع اتلاف گران‌روکشسان در سامانه به‌دلیل کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده ربط داده شده است.

موضوع کنترل رفتار استحکامی و مقاومت به رشد ترک در کامپوزیت‌های بر پایه لاستیک طبیعی که دارای سیلیکای اصلاح‌نشده هستند، با چالش‌های عملکردی مضاعفی همراه است. دلیل این موضوع را باید در خواص کشسانی آنتروپایی زیاد این ماتریس لاستیکی جست‌وجو کرد که قدرت زیادی از شدت برهم‌کنش پلیمر-پرکننده را برای کاهش دینامیک مولکولی طلب می‌کند. مطالعات گوناگون انجام‌شده در مراجع حاکی از آن است که برخلاف ماتریس‌های لاستیکی مانند استیرن‌بوتادی‌ان، ضرورت اصلاح سطح سیلیکا به‌منظور بهبود استحکام و مقاومت پارگی سامانه‌های بسیار پر شده بر پایه لاستیک طبیعی اهمیت اساسی دارد [۸،۹]. با وجود این، نشان داده شده است، در مقایسه لاستیک طبیعی با لاستیک استیرن‌بوتادی‌ان حتی در مجاورت اصلاح‌کننده سیلان دوعاملی TESPT ذرات سیلیکا تمایل کمتری برای قرارگرفتن در فاز لاستیک طبیعی نسبت به لاستیک استیرن‌بوتادی‌ان دارند [۱۰]. تاکنون رویکردهای گوناگونی برای اصلاح و بهبود برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده در سامانه‌های لاستیک طبیعی پر شده با سیلیکا نظیر سیلان‌ها [۱۱]، پیوندزنی عوامل قطبی روی زنجیرهای لاستیک طبیعی [۱۲] یا استفاده از عوامل فعال حدواسط [۱۳] به‌کار رفته است. اما، تاکنون مقایسه‌ای بین کارایی این روش‌ها از منظر مقاومت به رشد ترک انجام نشده است. هر چند پخت پراکسیدی ویژگی‌های عملکردی جدیدی از حیث مقاومت دمایی و مانایی فشاری برای آمیزه‌های لاستیکی به‌همراه می‌آورد، اما معمولاً این روش از نظر استحکام مکانیکی و مقاومت پارگی رفتار ضعیف‌تری نسبت به آمیزه‌های با پخت گوگردی از خود نشان می‌دهد. مقایسه کارایی انواع برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده در ارتقای

مقاومت به رشد ترک آمیزه‌های تهیه‌شده به این روش از سوالات مهم پژوهشی است. بر مبنای آنچه گفته شد، استفاده از پرکننده‌های تقویتی و از جمله سیلیکا در بهبود مقاومت به رشد ترک و استحکام سامانه‌های لاستیکی موضوعی ضروری و متداول است. با وجود این، چگونگی اثرگذاری ماهیت فصل مشترک لاستیک-سیلیکا بر خواص استحکامی سامانه هنوز به‌طور کامل درک نشده است. در این پژوهش، تلاش شد تا با مقایسه میان روش معمول صنعتی اصلاح سطح سیلیکا با عوامل سیلانی در کنار پیوندزنی گروه‌های قطبی مالئیک انیدرید روی زنجیرهای لاستیک طبیعی ماتریس، رفتار استحکامی و مقاومت به رشد ترک آمیزه‌های بر پایه لاستیک طبیعی تحلیل علمی شود. بدین منظور، سامانه ولکانش پراکسیدی به دلیل ضعف اصلی آمیزه‌های لاستیکی ولکانش‌یافته با این سامانه در مقابله با رشد ترک در کنار سادگی آن از لحاظ تعداد عوامل مؤثر سامانه بر ولکانش انتخاب شد. بدین ترتیب، ابتدا شرایط مطلوب اصلاح لاستیک طبیعی ماتریس با استفاده از مالئیک انیدرید و مقایسه روش‌های مبتنی بر آغازش گرمایی و شیمیایی ارزیابی و روش مناسب و بهینه معرفی شد. سپس، اثر نانوذرات سیلیکا و ماهیت فصل مشترک بر مقاومت به رشد ترک آمیزه‌های لاستیکی طبیعی در محدوده‌های پرنشده، کم‌پرنشده تا بسیارپرنشده ارزیابی تجربی شد.

### دستگاه‌ها و روش‌ها

برای راستی‌آزمایی مرحله پیوندزنی گروه‌های مالئیک انیدرید روی زنجیرهای لاستیک طبیعی از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) مدل 10.03.06 ساخت شرکت PerkinElmer آمریکا استفاده شد. بدین منظور از نمونه‌های سیلیکایی پودری پراکنده در قرص پتاسیم برمید (KBr) به‌دست‌آمده زیر فشار و از نمونه‌های لاستیکی به‌صورت فیلم نازک به روش بازتاب کلی تضعیف‌شده (ATR-FTIR) آزمون طیف‌سنجی انجام شد.

مقدار مالئیک انیدرید پیوندخورده بر لاستیک ماتریس طبق مرجع [۱۴] از تیتراکردن گروه‌های اسیدی حاصل از مالئیک انیدرید به‌دست آمد. بدین منظور، ابتدا ۱ g لاستیک اصلاح‌شده (پس از شست‌وشوی کامل در تولوئن، زدودن مالئیک انیدرید اضافی و خشک‌شدن) در  $100^{\circ}\text{C}$  تولوئن در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  حل شد. در ادامه، برای آب‌کافت کامل گروه‌های مالئیک انیدرید و تبدیل آن به گروه‌های کربوکسیلیک اسید مقداری آب مقطر به این مخلوط اضافه و بازروانی به‌مدت ۲ h انجام شد. فرایند تیتراکردن با محلول پتاسیم هیدروکسید درون متانول با غلظت  $0.25\text{ mol/L}$  و نیز فنول‌فتالین حل‌شده درون متانول به‌عنوان شاخص انجام شد. زمانی که تیتراکردن به پایان رسید، ۲ mL دیگر از محلول پتاسیم هیدروکسید در متانول به محلول حاصل افزوده شده و نمونه به‌مدت ۱۵ min دیگر بازروانی شد. در نهایت، سامانه حاصل تحت تیتراکردن برگشتی با محلول هیدروکلریک اسید درون ایزوپروپانول با غلظت  $0.2\text{ mol/L}$  قرار گرفت. بدین ترتیب، مقدار مالئیک انیدرید پیوندخورده از معادله (۳) محاسبه شد:

$$\text{MAN\%} = \frac{N_1V_1 - N_2V_2}{2w} \times 98 \times 100 \quad (3)$$

جدول ۱- ترکیب‌بندی فرمول‌بندی‌های لاستیک (مقادیر برحسب phr هستند).

Table 1. Ingredients of the rubber formulations (the values are in phr).

Compound code	Rubber	Silica	Modifier	DCP
NR/SiO <sub>2</sub>	100	0.5, 30	-	1
NR/TESPT-SiO <sub>2</sub>	100	0.5, 30	Varied	1
MNR/SiO <sub>2</sub>	100	0.5, 30	-	1

### تجربی

#### مواد

در این پژوهش، از پلی‌اتیلن کم‌چگالی (LDPE) و دانه‌های لاستیک طبیعی با نام تجاری SMR20، محصول شرکت Tiong Huat Rubber تایلند، به‌عنوان ماتریس لاستیکی استفاده شد. مالئیک انیدرید از نوع J1 به‌عنوان عامل اصلاح ماتریس لاستیکی از شرکت ایرانی آریا پلیمر پیشگام تهیه شد. عامل بنزوئیل پراکسید برای اصلاح لاستیک ماتریس از شرکت Merck آلمان تهیه شد. نانوذرات سیلیکای رسوبی با نام تجاری Ultrasil VN3 و سطح ویژه  $180\text{ m}^2/\text{g}$  (محاسبه‌شده با جذب نیتروژن) از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. نوع اصلاح‌شده و تجاری سیلیکای معرفی‌شده با سیلان دوامی گوگردی TESPT با نام تجاری Coupsil 8113، از شرکت Degussa آلمان تهیه شد. عامل اتصال عرضی دی‌کیومیل پراکسید (DCP) از شرکت Bayer آلمان تهیه شد. ترکیب‌بندی و اجزای سامانه‌های طراحی‌شده در جدول ۱ آمده است. در جدول ۱ شناسه‌های NR/SiO<sub>2</sub>، NR/TESPT-SiO<sub>2</sub> و

به‌طور کامل با تولوئن تازه جایگزین شد. در مجاورت حلال مناسب لاستیک، مانند تولوئن، لاستیک‌های آزاد توده در فاز حلال وارد می‌شوند و زنجیرهای لاستیک مقید بر سطح و درون ساختار پرکننده به‌صورت ژل مقید در کنار پرکننده باقی می‌ماند. در این راستا، طبق معادله (۵) مقدار لاستیک مقید قابل محاسبه است:

$$\text{Bd.R}\% = 100 \frac{m_0 - (m_2 - m_3)}{m_0} \quad (5)$$

در این معادله،  $m_0$  وزن لاستیک ماتریس در نمونه،  $m_2$  وزن محفظه آزمون و  $m_3$  وزن مجموع محفظه آزمون و نمونه استخراج شده است. این آزمون برای هر آمیزه روی سه نمونه به‌منظور بررسی تکرارپذیری و دقت مناسب انجام شد.

#### اصلاح لاستیک ماتریس

طبق مراجع موجود اصلاح ماتریس لاستیکی با عامل مالئیک انیدرید به‌طور معمول به‌صورت محلولی و مذاب و نیز با دو روش آغازش گرمایی و شیمیایی انجام‌شدنی است [۲۰]. در این پژوهش، روش اختلاط مذاب با ملاحظه‌های مرتبط با ایمنی به‌عمل‌آمده به‌دلیل قابلیت‌هایی که در اصلاح حجم زیاد لاستیک دارد، انتخاب شد و دو روش آغازش گرمایی (در نبود آغازگر پراکسیدی) و نیز آغازش شیمیایی در مجاورت عامل پراکسیدی بنزوئیل پراکسید ارزیابی و مقایسه شدند. تمام فرایندهای اصلاح لاستیک ماتریس در مخلوط‌کن داخلی ساخت شرکت ایرانی میثاق افزار انجام شد. بدین منظور، ابتدا مقدار مشخصی از لاستیک به‌مدت ۱ min در فرایندهای گرمایش و فروشکنی قرار گرفت. سپس، مقدار ۱۴ phr مالئیک انیدرید همراه با مقادیر مشخصی از بنزوئیل پراکسید به لاستیک در حال اختلاط اضافه شد. سپس، واکنش تا پایان دقیقه بیستم ادامه یافت و در پایان نمونه از دستگاه خارج شد. روش آغازش شیمیایی به‌کمک بنزوئیل پراکسید در محتوای وزنی مختلف و در دمای ثابت  $90^\circ\text{C}$  انجام شد. با وجود این، روش گرمایی بدون هیچ‌گونه ماده افزودنی آغازگر در محدوده دمای واکنشی  $90-150^\circ\text{C}$  انجام شد.

#### تهیه سامانه‌های کامپوزیتی

همه آمیزه‌های لاستیکی با روش معمول اختلاط مذاب و طی دو مرحله تهیه شدند. در مرحله اول لاستیک و سیلیکا در مخلوط‌کن داخلی در دمای شروع  $40^\circ\text{C}$  و با سرعت ۵۰ rpm مخلوط شدند. سپس، در مرحله دوم روی مخلوط‌کن دوغلتکی مدل PM2000 ساخت شرکت Brabender، آلمان، در دمای  $30^\circ\text{C}$  و با نسبت

در معادله (۳)  $V_1$  و  $N_1$  به‌ترتیب غلظت و حجم محلول پتاسیم هیدروکسید و  $V_2$  و  $N_2$  به‌ترتیب غلظت و حجم محلول هیدروکلریک اسید و  $w$  وزن لاستیک اصلاح‌شده است.

مقدار ژل ناشی از فرایند اصلاح لاستیک طبق روش‌های ارائه‌شده در مرجع [۱۵] به‌دست آمد. بدین منظور، ابتدا مقدار ۱ g از لاستیک اصلاح‌شده (پس از شست‌وشوی کامل در تولوئن، زدودن مالئیک انیدرید اضافی و خشک‌شدن) در  $100^\circ\text{C}$  تولوئن حل شد. سپس، ژل موجود در مخلوط فوق با قیف بوخنر و کاغذ صافی تحت خلأ جداسازی شده و نیز بخش محلول عبورکرده از کاغذ صافی در اتانول منعقد شد. در ادامه، با خشک‌کردن کاغذ صافی دارای ژل و لاستیک محلول منعقدشده مقدار ژل موجود در سامانه نسبت به وزن اولیه محاسبه شد. بررسی فرایند ولکانش آمیزه‌ها با دستگاه رثومتر دیسک نوسانی مدل ODR 3000 ساخت شرکت MonTech آلمان، در دمای  $160^\circ\text{C}$  و زاویه نوسانی  $1^\circ \pm$  انجام شد.

خواص مکانیکی نمونه‌ها با دستگاه کشش جامع مدل STM-1، ساخت شرکت ایرانی سنتام، با سرعت  $500 \text{ mm/min}$  ارزیابی شد. مقاومت به رشد ترک نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D624 و با استفاده از هندسه شلوارگون با اندازه‌گیری انرژی بحرانی شکست ( $G_c$ ) نمونه‌ها انجام شد. در این هندسه اگر با تقویت بازوهای نمونه، تغییرشکل آن‌ها قابل صرف‌نظر باشد، انرژی بحرانی شکست طبق معادله (۳) قابل محاسبه خواهد بود:

$$G_c = \frac{2F}{t} \quad (4)$$

که  $F$  متوسط نیروی پارگی در طول زمان پس از شروع رشد ترک و  $t$  ضخامت نمونه است. سرعت کشش استفاده‌شده در این آزمون برابر با  $50 \text{ mm/min}$  انتخاب شد. برای انجام این آزمون‌ها از دستگاه کشش تک‌محوری ساخته‌شده در گروه پلیمر دانشگاه تربیت مدرس استفاده شد. گفتنی است، پیش از انجام آزمون‌ها، ترکی با طول ۳ cm به‌وسیله تیغ تیز و نیز سازوکاری هدایت‌کننده که امکان ایجاد ترک در خط مرکزی و موازی با لبه‌های نمونه را دارا بود، در وسط نمونه‌ها ایجاد شد.

به‌منظور تعیین مقدار کم‌تحركی لاستیک ماتریس در سامانه از آزمون سنجش مقدار لاستیک مقید با استفاده از حلال تولوئن طبق مراجع [۱۹-۱۶، ۴] استفاده شد. بدین، منظور ابتدا حدود  $0.5 \text{ g}$  از آمیزه خام به قطعات کوچک خرد و سپس درون قفسی از توری استیل با مش ۳۰۰ قرار داده شد. قفس‌های دارای آمیزه‌های لاستیکی درون تولوئن به‌مدت سه روز غوطه‌ور شده و هر ۲۴ h محیط آزمون

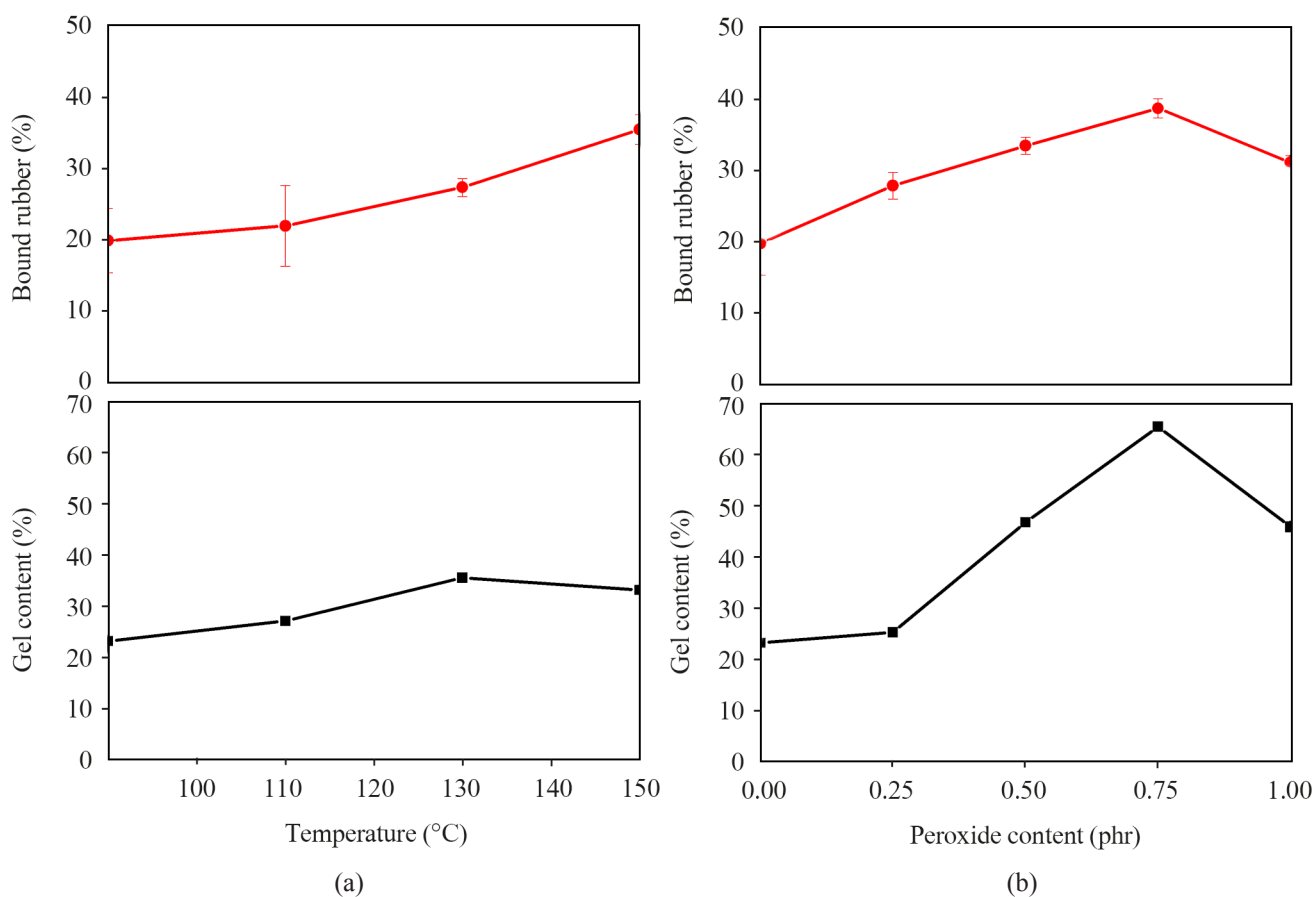
از بررسی برهم‌کنش لاستیک اصلاح‌شده سیلیکا در قالب اندازه‌گیری مقدار لاستیک مقید در سامانه‌های لاستیکی پر شده با ۳۰ phr سیلیکا استفاده شد. مقدار لاستیک مقید تابع برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده است. افزون بر این، مقدار ژل ناشی از واکنش اصلاح در سامانه‌های لاستیکی خالص اصلاح‌شده نیز اندازه‌گیری شد. نتایج حاصل از بررسی مقدار لاستیک مقید و ژل در سامانه‌های لاستیکی اصلاح‌شده با دو روش آغازش شیمیایی و گرمایی در شکل ۱ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دمای واکنش در روش آغازش گرمایی و افزایش پراکسید در روش آغازش شیمیایی همواره مقدار ژل و لاستیک مقید نهایی افزایش می‌یابد. البته در تحلیل نتایج آزمون حجم لاستیک مقید برای سامانه‌های کامپوزیتی و محتوای ژل در ماتریس لاستیکی باید دقت کافی به عمل آید. هر چند در آزمون حجم لاستیک مقید، زمان تماس حلال، افزودن حلال تازه و وجود یک توری استیل (به‌جای کاغذ صافی) شرایط را به‌گونه‌ای پیش می‌برد

اصطکاک ۱:۱/۲ عامل ولکانش پراکسیدی به آن‌ها اضافه شد. برای شکل‌دهی و ساخت نمونه‌ها از دستگاه پرس گرم هیدرولیک مدل GT-7014-S0 ساخت شرکت Gotech تایوان، تحت دمای  $160^{\circ}\text{C}$ ، فشار پرس ۳۴۵ bar و طی زمان ولکانش بهینه به‌دست‌آمده از آزمون رئومتری استفاده شد.

## نتایج و بحث

### دستیابی به رویکرد بهینه برای اصلاح لاستیک ماتریس

برای انجام فرایند اصلاح ماتریس لاستیکی با مالک انیدرید، چالش کلیدی افزایش بازده واکنش مالیک‌دار کردن هم‌زمان با حفظ محتوای ژل سامانه در مقدار کمینه برای اجتناب از ایجاد مشکلات فرایندی در مراحل بعد است. به‌منظور ارزیابی بازده واکنش اصلاح، در گام نخست،



شکل ۱- مقایسه مسیرهای مختلف اصلاح لاستیک: (a) آغازش گرمایی و (b) آغازش شیمیایی با پراکسید، به‌کمک بررسی حجم لاستیک مقید (سامانه‌های پر شده با ۳۰ phr از سیلیکای اصلاح‌نشده) و مقدار ژل‌شدگی.

Fig. 1. Comparing the different routes of rubber modification: (a) thermal initiation and (b) chemical initiation with peroxide, by analyzing the volume of the bound rubber (systems filled by 30 phr pristine silica) and the gel content.

کم‌حرکی مولکولی را تجربه کنند که این تغییر دینامیک مولکولی با اندازه‌گیری مقدار لاستیک مقید در آمیزه قابل ارزیابی است. شایان ذکر است، به دلیل نبود قوام مناسب ژل سیلیکالاستیک مقید در سامانه‌های کم‌پر شده این آزمون فقط برای سامانه‌های با بارگذاری‌های زیاد سیلیکا با دقت زیادی انجام‌شدنی است. نتایج حاصل از بررسی مقدار لاستیک مقید در سامانه‌های بسیار پر شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در مقایسه با سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub> مشاهده می‌شود، ایجاد برهم‌کنش‌های فیزیکی میان پلیمر ماتریس و سطح سیلیکا از اصلاح ماتریس لاستیکی با اثرگذاری مطلوب بر برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده موجب افزایش چشمگیری در حجم لاستیک مقید نسبت به سامانه دارای سیلیکای خالص شده است. با توجه به یکسان بودن ماهیت شیمیایی ذره پرکننده در دو سامانه NR/SiO<sub>2</sub> و MNR/SiO<sub>2</sub> و نیز موارد بحث‌شده در بخش دستیابی به رویکرد بهینه برای اصلاح لاستیک ماتریس درباره ماهیت لاستیک مقید، تفاوت به‌دست‌آمده در حجم لاستیک مقید فقط به دلیل تفاوت در برهم‌کنش پلیمر-پرکننده حاصل شده است. اصلاح سطح سیلیکا با سیلان به کاهش شدید برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و احتمالاً افزایش جزئی در برهم‌کنش پلیمر-پرکننده منجر شده که تلفیق این دو اثر به کاهش حجم لاستیک مقید در این سامانه نسبت به سامانه مرجع منجر می‌شود [۲۴-۲۲].

در تحلیل نتایج لاستیک مقید ذکر این نکته حائز اهمیت است که با اصلاح فصل مشترک میان لاستیک و سیلیکا و پراکنش بهتر این پرکننده در ماتریس لاستیکی، مقدار لاستیک مقید از دو راه متضاد

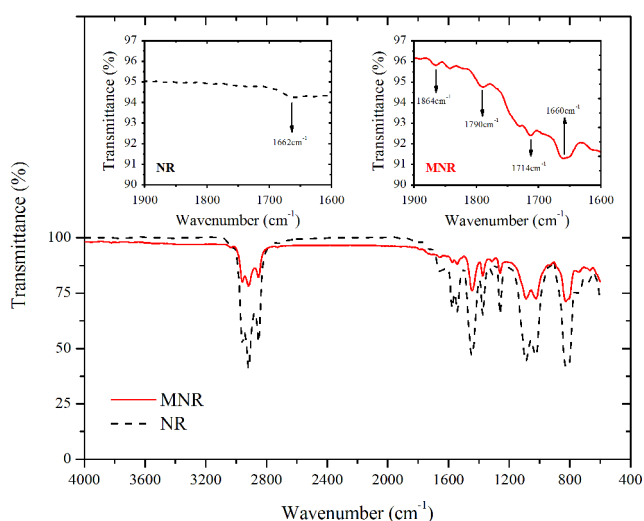
که عمده اثر ناشی از لایه‌های کم‌حرک ردیابی شود. اما، مشارکت بخشی از محتوای ژل در آزمون حجم لاستیک مقید نمی‌تواند به‌طور کامل نفی شود. با وجود این، شاخص نسبت حجم لاستیک مقید به محتوای ژل به‌صورت نسبی می‌تواند بهینه‌ترین حالت را از نظر اصلاح سطح تبیین کند. ممکن است، بخشی از حجم لاستیک مقید حاصل‌شده به دلیل محتوای ژل سامانه نیز باشد. اما، این مورد در ارزیابی نسبی انجام‌شده برای سنجش حالت بهینه اصلاح سطح خللی وارد نمی‌کند. بنابراین به‌عنوان جمع‌بندی می‌توان گفت، اگرچه امکان دستیابی به مقدار بیشینه نسبتاً مشابهی از مقدار لاستیک مقید در هر دو روش اصلاح وجود دارد، اما از آنجا که در روش آغازش شیمیایی مقدار لاستیک مقید زیاد با افزایش بیش از حد ژل در سامانه همراه شده است، روش اصلاح گرمایی و دمای ۱۵۰°C به‌عنوان شرایط بهینه برای انجام واکنش اصلاح لاستیک ماتریس برای مطالعات بعدی انتخاب شد.

#### ارزیابی اصلاح لاستیک ماتریس

به‌منظور ارزیابی دقیق‌تر اصلاح ماتریس لاستیکی از روش طیف‌سنجی زیرقرمز استفاده شد. نتایج حاصل از طیف‌سنجی زیرقرمز در محدوده عدد موجی ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> تا ۱۹۰۰ cm<sup>-1</sup>، برای نمونه‌های لاستیک طبیعی خالص و اصلاح‌شده با روش گرمایی در دمای ۱۵۰°C و شست‌وشو داده‌شده در شکل ۲ آمده است. در طیف‌های حاصل، قله جذبی پهن مشاهده‌شده در محدوده ۱۶۶۰ cm<sup>-1</sup> در هر دو لاستیک خالص و اصلاح‌شده ناشی از گروه‌های C=C در استخوان‌بندی اصلی زنجیر لاستیکی طبیعی است. با وجود این، در مقایسه با لاستیک طبیعی خالص، ظهور قله‌های جذبی در نواحی ۱۷۹۰، ۱۸۶۴، ۱۷۱۴ cm<sup>-1</sup> و نشأت‌گرفته از ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه C=O و تأییدکننده مشخصه مربوط به وجود هم‌زمان مالئیک انیدرید و حلقه‌های آب‌کافت‌شده آن در اثر رطوبت محیط است. ظهور این قله‌ها در لاستیک اصلاح‌شده و کاملاً شست‌وشو شده حاکی از انجام موفق مرحله اصلاح و پیوندزنی گروه‌های مالئیک انیدرید روی زنجیرهای لاستیک طبیعی است [۱۴، ۲۱]. همچنین، مقدار پیوندزنی گروه‌های مالئیک انیدرید روی زنجیرهای لاستیکی با روش تیتراکون برای لاستیک طبیعی اصلاح‌شده با روش گرمایی در دمای ۱۵۰°C انجام شد و مقدار اصلاح حدود ۲٪ مولی تخمین زده شد.

#### ارزیابی برهم‌کنش پلیمر-پرکننده با لاستیک مقید

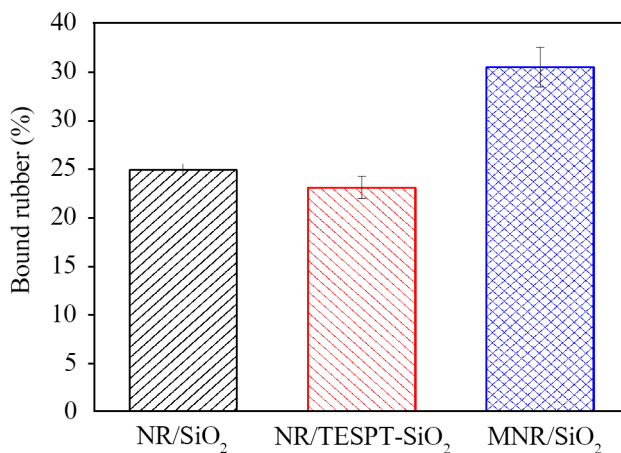
در سامانه‌های پر شده زنجیرهای لاستیکی می‌تواند در اثر برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده یا حبس شدن درون شبکه پرکننده



شکل ۲- طیف‌های FTIR لاستیک طبیعی خالص (NR) و لاستیک طبیعی اصلاح‌شده با مالئیک انیدرید (MNR).

Fig. 2. FTIR spectra of raw natural rubber (NR) and maleic anhydride-modified NR (MNR).

اتصال‌های عرضی شیمیایی در سامانه‌های لاستیکی به کار گرفته شود. مشخصه اختلاف گشتاورهای بیشینه و کمینه برای هر محدوده بارگذاری سیلیکا محاسبه و نتایج آن داخل شکل ۴ نشان داده شده است. مشخصه اختلاف گشتاورهای ولکانشی نماینده سفتی سامانه و تابعی از چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی و شدت برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده (اتصال‌های فیزیکی) است [۱۶، ۲۷، ۲۸]. در مقایسه میان لاستیک‌های پرنشده که تنها چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی بر سفتی سامانه و مشخصه اختلاف گشتاورهای ولکانشی مؤثر است، همان‌طور که مشاهده می‌شود، اختلاف گشتاورهای ولکانشی در آمیزه لاستیک اصلاح‌شده نسبت به لاستیک خالص کاهش یافته است که این مهم نشان‌دهنده کاهش چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی با مجاورت اصلاح‌کننده مالئیک انیدرید است. این مهم می‌تواند ناشی از دخالت شیمیایی گروه‌های اسیدی مالئیک انیدرید بر ولکانش و مصرف عامل اتصال عرضی پراکسیدی باشد که از این راه باعث کاهش مقدار چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی در سامانه اصلاح‌شده می‌شود [۲۸]. همان‌طور که دیده می‌شود، روند تغییرات اختلاف گشتاورهای ولکانش در محدوده  $MNR/SiO_2 < NR/SiO_2 < NR/TESPT-SiO_2$  به ترتیب کم‌پرنشده به ترتیب پرکننده است. در وضعیت کم‌پرنشده مشخصه اختلاف گشتاورهای ولکانشی تابعی از چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی و برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده است. از این رو همان‌طور که مشاهده می‌شود، اگرچه در مجاورت اصلاح‌کننده مالئیک انیدرید برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده نسبت به سامانه مرجع افزایش می‌یابد (با توجه به نتایج گشتاور کمینه و لاستیک مقید). با وجود این، کاهش چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی حاصل شده در اثر مالئیک‌دار کردن هنوز با افزایش برهم‌کنش پلیمر-پرکننده جبران نشده است. در مجاورت عامل اصلاح‌کننده سیلانی می‌توان متصور شد، کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده موجب افزایش انرژی سینتیکی زنجیر و افزایش اتصال‌های عرضی شیمیایی بیشتر در ماتریس لاستیک شده است و این سامانه مقدار بیشتری از اخلاف گشتاور را نسبت به سایر نمونه‌ها نشان دهد. در محدوده بسیارپرنشده برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده نیز به عوامل مؤثر بر مشخصه اختلاف گشتاورهای ولکانشی اضافه می‌شود. از این رو، قضاوت درباره ارتباط مستقیم این مشخصه با چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی درست نیست. شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده حاصل از سیلیکای اصلاح‌نشده موجب انباشتگی بیشتر این پرکننده حین ولکانش و افزایش سفتی آمیزه شده است. با وجود این انتظار می‌رود، به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و به دنبال آن کاهش انرژی سینتیکی زنجیرها در سامانه‌های دارای لاستیک مالئیک‌دار شده [۱۶، ۲۷-۲۹] و نیز به دلیل اثر منفی گروه‌های مالئیک



شکل ۳- مقدار لاستیک مقید در آمیزه‌های بسیارپرنشده.

Fig. 3. Bound rubber content for the highly-filled composites.

تغییر می‌کند. از طرفی به دلیل کاهش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده، لاستیک مقید حبس‌شده بین کلوخه‌ها و شبکه پرکننده کم می‌شود [۲۲، ۲۵]، اما به دلیل افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده، لاستیک مقید در ناحیه فصل مشترک لاستیک-پرکننده افزایش می‌یابد. لاستیک مقید حبس‌شده در میان کلوخه‌ها و شبکه پرکننده از نوع ناپایدار بوده و تحت کرنش‌های دینامیکی یا کرنش‌های ایستا متوسط و زیاد، آزاد شده و سبب کاهش سفتی سامانه می‌شود [۲۶]. از سوی دیگر، لاستیک مقید ناشی از برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده وظیفه تأمین صلبیت سامانه در کرنش‌های زیاد را دارد. در این راستا، طبق نتایج لاستیک مقید می‌توان انتظار داشت، در میان آمیزه‌های مطالعه‌شده سامانه دارای لاستیک اصلاح‌شده با گروه‌های مالئیک انیدرید صلبیت زیادی را به دلیل فصل مشترک بهبودیافته به دنبال داشته باشد.

### آزمون رئومتری ولکانش

نمودارهای رئومتری ولکانش آمیزه‌ها در شکل ۴ نشان داده شده است. در مراحل ابتدایی نمودار ولکانش به دلیل نبود شروع ولکانش، گشتاور کمینه نشان‌دهنده گرانروی مذاب نشئت گرفته از شدت برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده در سامانه است [۱۶، ۲۷، ۲۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در همه آمیزه‌های پرنشده روند تغییرات گشتاور کمینه و به عبارتی روند شدت برهم‌کنش‌های فیزیکی پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده به ترتیب  $NR/TESPT-SiO_2 < NR/SiO_2 < MNR/SiO_2$  است. این مشاهده تطابق مطلوبی با نتایج آزمون اندازه‌گیری مقدار لاستیک مقید دارد. مشخصه اختلاف گشتاورهای بیشینه و کمینه در رئومتری ولکانش می‌تواند به عنوان ابزاری برای تخمین چگالی

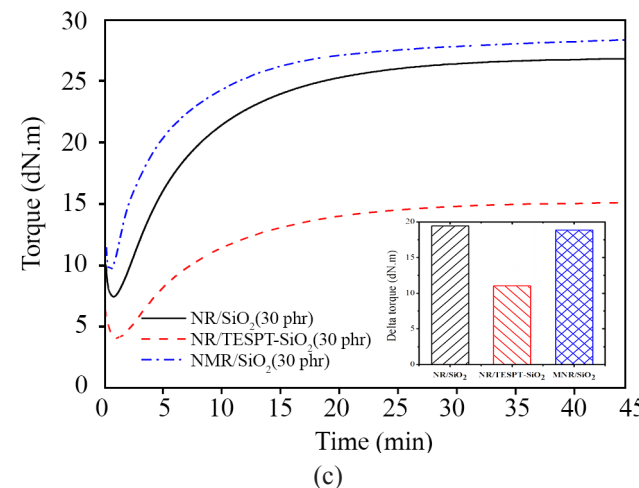
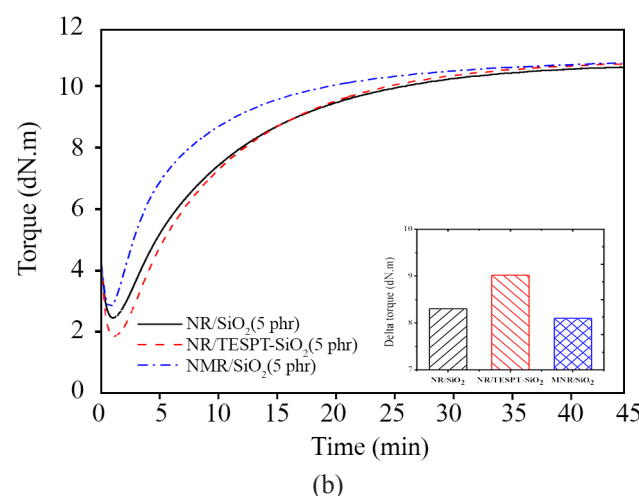
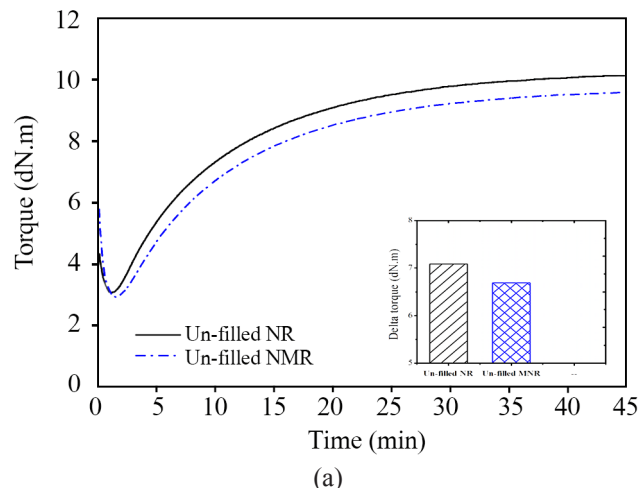


انیدرید بر مصرف عامل اتصال عرضی پراکسیدی، چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی در این سامانه اصلاح‌شده نسبت به سامانه مرجع کاهش یابد. به نظر می‌رسد، در هر محدوده بارگذاری بسیارپیش‌شده به دلیل وجود گوگرد در ساختار سیلان دو عاملی و امکان دخالت آن در ولکانش باید شاهد چگالی اتصال‌های عرضی بیشتر در سامانه NR/TESPT-SiO<sub>2</sub> بود. با وجود این، در محدوده بارگذاری بسیارپیش‌شده این مهم محقق نشده است. از این رو به نظر می‌رسد، برخلاف نظر Pattanawanidchai و همکاران [۱۱] سیلان دو عاملی گوگردی TESPT بدون وجود شتاب‌دهنده‌های گوگردی و فقط در مجاورت عامل پخت پراکسیدی و دمای زیاد قابلیت شرکت در ولکانش و ایجاد اتصال‌های شیمیایی با زنجیرهای لاستیک طبیعی را ندارد. بنابراین، از نقش اتصال در فصل مشترک برای بهبود انتقال تنش از ماتریس لاستیکی به پرکننده نمی‌تواند بهره‌مند شود. از این رو می‌توان نتیجه گرفت، در محدوده بارگذاری کم از ذرات، در آمیزه لاستیک طبیعی پیش‌شده با سیلیکای اصلاح‌شده با سیلان، کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده به افزایش انرژی سیتیتیکی زنجیرهای لاستیکی [۲۹-۲۷، ۱۶] و افزایش چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی و به دنبال آن افزایش مقدار مشخصه اختلاف گشتاورهای ولکانشی نسبت به دو سامانه دیگر منجر شده است.

#### ارزیابی رفتار استحکام با آزمون کشش تک‌محوری

نمودارهای تنش برحسب کرنش به دست آمده از آزمون کشش تک‌محوری آمیزه‌ها در شکل ۵ نشان داده شده و خواص مکانیکی آمیزه‌ها نیز از نمودارهای متناظر استخراج و در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در سامانه‌های پرنشده، پیوندزنی گروه‌های مالئیک انیدرید اگرچه به دلیل کاهش چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی مدول کشسانی ( $M_{elastic}$ ) و مدول در کرنش ۱۰۰٪ ( $M_{100\%}$ ) کمتری در مقایسه با سامانه لاستیک خالص به دنبال داشته اما در کرنش‌های بیشتر با ایجاد برهم‌کنش‌های انرژی میان گروه‌های قطبی مالئیک انیدرید پیوندی روی زنجیرهای لاستیکی و اثری که این نوع برهم‌کنش بر کم‌تحركی آنتروپایی دارد [۱۴]، مدول بیشتری ایجاد کرده به طوری که استحکام نهایی و چقرمگی هم‌تراز با سامانه لاستیک خالص ایجاد کرده است. در محدوده کم‌پیش‌شده روند مدول، استحکام و چقرمگی در آمیزه‌ها به ترتیب کم‌پیش‌شده روند مدول، استحکام و چقرمگی در آمیزه‌ها به ترتیب است.  $NR/TESPT-SiO_2 < NR/SiO_2 < MNR/SiO_2$  است.

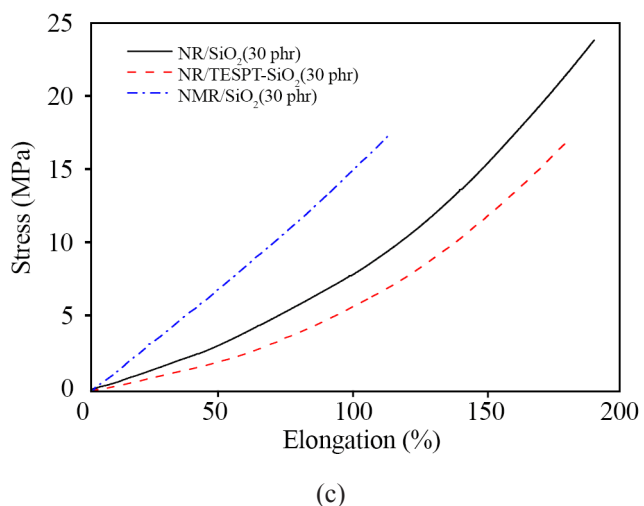
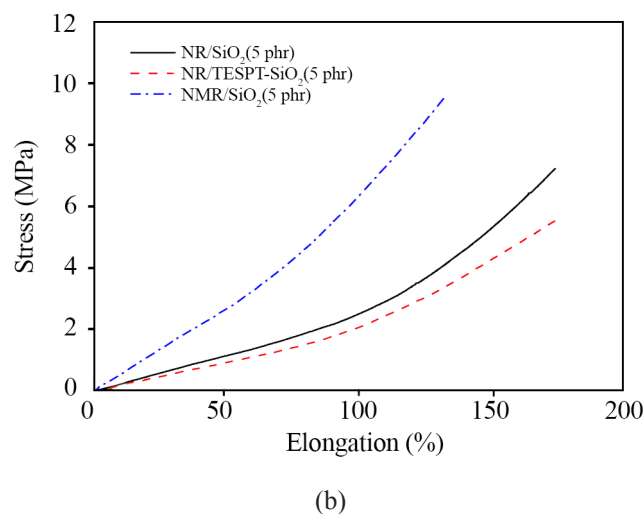
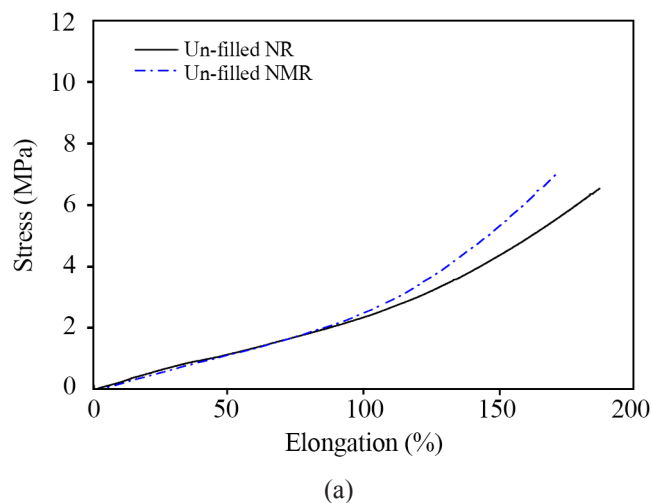
طبق نظر Fukahori [۳۰] به طور عمده لاستیک مقید ناشی از برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده، وظیفه تأمین مدول و استحکام نهایی سامانه را برعهده دارد. از این رو، با مقایسه نتایج آزمون اندازه‌گیری مقدار لاستیک مقید و نتایج آزمون کشش می‌توان گفت، اصلاح



شکل ۴- منحنی‌های ولکانش آمیزه‌های (a) پرنشده، (b) کم‌پیش‌شده و (c) بسیارپیش‌شده. داخل نمودارها نشان‌دهنده تغییرات اختلاف گشتاورها برای آمیزه‌هاست.

Fig. 4. Vulcanization curves of the compounds (a) un-filled, (b) low-filled, and (c) highly-filled compounds. Insets show the delta torque for the compounds.

زنجیرهای لاستیکی با گروه‌های مالئیک انیدرید از کاهش کشسانی آتروپیبایی زیاد زنجیرهای لاستیک طبیعی و به‌دنبال آن ایجاد برهم‌کنش‌های قطبی و هیدروژنی بین گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا و گروه‌های کربونیل مالئیک انیدرید به بروز مدول، استحکام و چقرمگی بیشتر نسبت به سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub> منجر شده است. با وجود این، به‌طور عمده اصلاح زنجیرهای لاستیکی به‌دلیل کاهش دینامیک زنجیر، نیز موجب کاهش ازدیاد طول تا پارگی (کشامد) در این نوع سامانه شده است [۳۱]. از سوی دیگر، نتایج آزمون کشش به‌خوبی حاکی از آن است که در مقایسه با سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub>، کاهش برهم‌کنش پرکننده-پرکننده در کامپوزیت دارای سیلیکا اصلاح‌شده با سیلان سبب شده است که این ماتریس در درصد‌های زیاد پرکننده که نقش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده بسیار غالب است، نتواند اثرگذاری مطلوبی در ارتقای خواص مکانیکی به‌همراه داشته باشد. همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، تفاوت زیاد قطبیت میان لاستیک طبیعی و سیلیکا اصلاح‌نشده و نیز کشسانی آتروپیبایی زیاد زنجیرهای لاستیک طبیعی مانعی برای ایجاد برهم‌کنش‌های مناسب و ایجاد لاستیک مقید مناسب در سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub> هستند. افزون بر این، با در نظر گرفتن نتایج اختلاف گشتاورها در رئومتر ولکانش می‌توان گفت، برقرارشدن اتصال شیمیایی میان لاستیک ماتریس و سطح سیلیکا از راه سیلان گوگردی حین ولکانش در کنار مقدار کمتر لاستیک مقید در این سامانه موجب شده است که ظرفیت‌های تقویت‌کنندگی این نوع از سیلیکا نسبت به سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub> بسیار محدود شود. روند مشاهده‌شده برای سفتی آمیزه‌ها در وضعیت بارگذاری کم‌پر شده در بارگذاری بسیارپر شده تا کرنش‌های متوسط همچنان برقرار است. اما، آمیزه MNR/SiO<sub>2</sub> زودتر از دو آمیزه دیگر و در محدوده کرنشی ۱۱۰٪ دچار شکست می‌شود. به‌نظر می‌رسد، احتمالاً سفتی زیاد لاستیک مقیدی که در نتیجه برهم‌کنش‌های قوی پلیمر-پرکننده در ناحیه فصل مشترک در آمیزه MNR/SiO<sub>2</sub> بسیارپر شده ایجاد شده است، از کشامد بیشتر این آمیزه جلوگیری کرده باشد. با وجود این، می‌توان گفت تا کرنش‌های کمتر از ۱۱۰٪، آمیزه MNR/SiO<sub>2</sub> بسیارپر شده توانسته از راه پیوندهای فیزیکی قطبی و هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا و گروه‌های کربونیل مالئیک انیدرید به‌نحو مطلوبی سفتی آمیزه را در مقایسه با سایر آمیزه‌ها بهبود بخشد. در این راستا شایان ذکر است، در وضعیت بسیارپر شده، صلبیت زیاد فصل مشترک پلیمر-پرکننده در آمیزه MNR/SiO<sub>2</sub> به‌دلیل پیوندهای فیزیکی قطبی و هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل سطح سیلیکا و گروه‌های کربونیل مالئیک انیدرید حتی به بروز رفتار تقریباً کشسان خطی در کل کشش



شکل ۵- تنش-کرنش به‌دست‌آمده از آزمون کشش تک‌محوری در آمیزه‌ها.

Fig. 5. Stress-strain curves of uniaxial tensile testing of the compounds.

جدول ۲- مشخصه‌های کششی آمیزه‌ها. اعداد داخل پرانتز انحراف از مقدار متوسط هستند.

Table 2. Tensile characteristics of the compounds. The numbers in parentheses are deviations from the mean values.

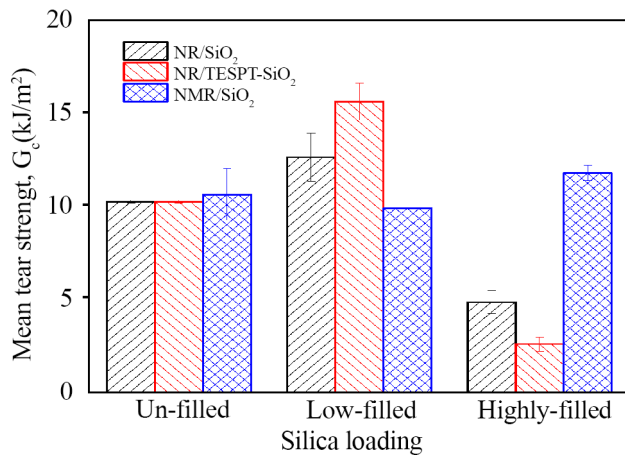
Silica loading (phr)	$M_{Elastic}$ (kPa)	$M_{100\%}$ (MPa)	Elongation at break (%)	Strength (MPa)	Toughness (MJ/m <sup>3</sup> )
NR/SiO <sub>2</sub>					
0	24.03 (±0.15)	2.35 (±0.07)	184 (±4)	6.47 (±0.15)	4.64 (±0.25)
5	21.55 (±0.05)	2.48 (±0.02)	177 (±3)	7.24 (±0.11)	4.63 (±0.10)
30	46.47 (±2.95)	7.85 (±0.56)	204 (±15)	25.80 (±1.82)	19.87 (±2.66)
NR/TESPT-SiO <sub>2</sub>					
0	24.03 (±0.15)	2.35 (±0.07)	184 (±4)	6.47 (±0.15)	4.64 (±0.25)
5	22.70 (±4.60)	2.23 (±0.15)	173 (±5)	6.10 (±0.29)	3.93 (±0.14)
30	31.83 (±3.05)	5.95 (±0.26)	175 (±6)	16.54 (±0.80)	10.42 (±0.88)
MNR/SiO <sub>2</sub>					
0	23.75 (±1.45)	2.16 (±0.18)	187 (±1)	5.99 (±0.20)	4.40 (±0.35)
5	45.57 (±2.80)	6.17 (±0.30)	132 (±9)	9.17 (±0.50)	5.17 (±0.56)
30	109.43 (±13.35)	15.21 (±0.52)	113 (±5)	17.54 (±0.48)	9.32 (±0.79)

این، افزودن نانوذرات سیلیکا و نیز به دنبال آن تغییر فصل مشترک لاستیک و سیلیکا اثرهای مهمی بر مقاومت پارگی برجای گذاشته است. مقدار متوسط استحکام پارگی در سامانه‌های NR/SiO<sub>2</sub> و NR/TESPT-SiO<sub>2</sub> با افزایش بارگذاری سیلیکا ابتدا در محدوده کم‌پر شده افزایش یافته و سپس با افزایش بیشتر بارگذاری سیلیکا کاهش می‌یابد. در حالی که مقاومت پارگی در سامانه MNR/SiO<sub>2</sub> با افزایش بارگذاری سیلیکا در محدوده کم‌پر شده ابتدا کاهش یافته و به مقدار کمینه رسیده و سپس با افزایش بیشتر بارگذاری سیلیکا، افزایش می‌یابد. همچنین، در محدوده بارگذاری کم‌پر شده از سیلیکا روند متوسط استحکام پارگی به ترتیب NR/SiO<sub>2</sub> < NR/TESPT-SiO<sub>2</sub> < MNR/SiO<sub>2</sub> است. در حالی که روند گفته‌شده در محدوده بسیار پر شده عکس می‌شود. این مشاهدات نشان‌دهنده اثرگذاری هم‌زمان دو سازوکار مختلف بر استحکام پارگی آمیزه‌های لاستیک طبیعی پر شده با سیلیکا است. همان‌طور که در مقدمه بیان شد، عوامل چگالی اتصال‌های عرضی [۳۳] و اتلاف گران‌روکشسان [۴] در سامانه‌های لاستیکی از مشخصه‌های کلیدی مؤثر بر مقاومت پارگی آن‌ها هستند. می‌توان گفت، از آنجا که در نواحی کم‌پر شده فاصله میان ذرات پرکننده از یکدیگر زیاد و نیز آثار اتلاف گران‌روکشسان ناشی از برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده حداقل است، پس رشد ترک به‌طور عمده در ماتریس لاستیکی رخ داده و مقاومت لاستیک ماتریس از اتصال‌های عرضی شیمیایی بیشتر اثر می‌پذیرد. با افزایش مقدار بارگذاری پرکننده، فاصله ذرات کمتر می‌شود و رشد ترک به ناچار در مسیرهای بین‌ذره‌ای رخ می‌دهد که به‌طور عمده متأثر از تغییرات

منجر شده است. اختلاف کم در مقادیر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نمونه لاستیک معمولی و اصلاح‌شده فاقد پرکننده نشان می‌دهد، تغییر رفتار شایان توجه در نمونه‌های تقویت‌شده به‌طور عمده متأثر از اصلاح برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده بوده است.

#### بررسی مقاومت به رشد ترک در آمیزه‌ها

نمودارهای تغییرات نیروی پارگی طی زمان برای آمیزه‌ها در شکل ۶ نشان داده شده است. همچنین، مقدار متوسط استحکام پارگی به‌کمک نیروی پارگی متوسط در طول زمان از نمودارهای گفته‌شده محاسبه و نتایج آن در شکل ۷ آمده است. همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، روند تغییرات نیروی پارگی برحسب زمان برای آمیزه‌های لاستیک خالص از نوع موسوم به گیرش‌لغزش بوده که می‌تواند ناشی از قابلیت بلورینگی القایی در اثر کشش برای زنجیرهای لاستیک طبیعی باشد [۴،۳۲]. روند تغییرات گیرش‌لغزش حین رشد ترک با بارگذاری سیلیکا در محدوده کم‌پر شده درون ماتریس‌های لاستیکی تقریباً ثابت مانده است. با وجود این، با افزایش بارگذاری سیلیکا در آمیزه‌های بسیار پر شده روند تغییرات تقریباً به حالت رشد ترک پایدار و با سطح صاف‌تر متمایل شده است. این تغییر روند می‌تواند به پر شدن سامانه و پیشروی اجباری ترک برای حرکت در مسیر اطراف خوشه‌ها و کلوخه‌های پرکننده و کوتاه‌شدن مسیرهای غیرمستقیمی رشد ترک نسبت داده شود. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، مقاومت پارگی آمیزه لاستیک خالص پرنشده تفاوت معناداری با پیوندزنی مالئیک انیدرید به زنجیر لاستیکی پیدا نکرده است. با وجود



شکل ۷- مقادیر متوسط استحکام پارگی در آمیزه‌ها.

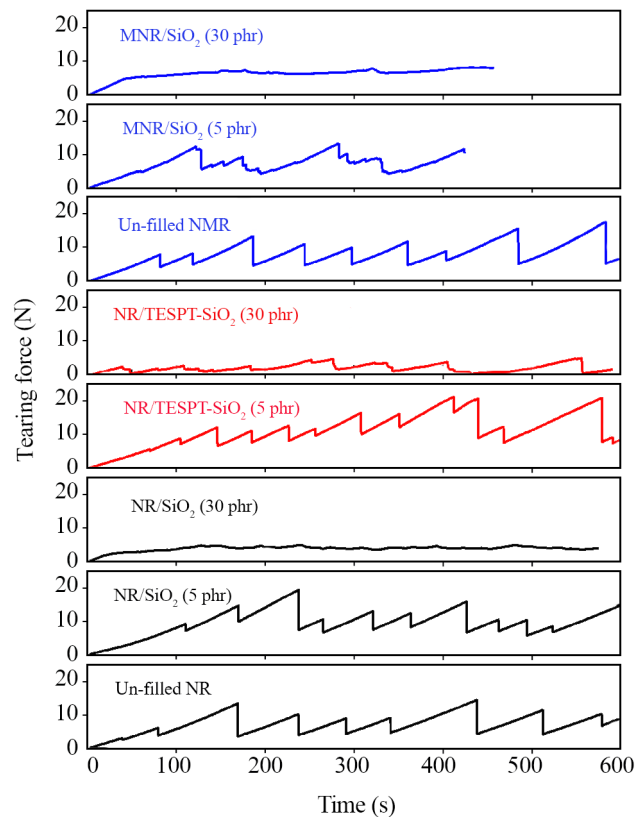
Fig. 7. The mean values of tear strength for the compounds.

پلیمرپرکننده کاهش یابد [۲۹-۱۶،۲۷]، از این رو به نظر می‌رسد، در محدوده بسیارپر شده محدودیت‌های دینامیکی ناشی از اتلاف گران‌روکشسان سامانه به دلیل برهم‌کنش‌های پلیمرپرکننده (مطابق با نتایج آزمون اندازه‌گیری مقدار لاستیک مقید، گشتاور کمینه در نمودار ولکانش و کشش) نقش مؤثرتری بر استحکام پارگی سامانه داشته باشد.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر دو نوع متفاوت از عوامل ارتقادهنده برهم‌کنش پلیمرپرکننده که یکی ناشی از اصلاح سطح سیلیکا با سیلان دو عاملی TESPT و دیگری پیوندزنی گروه‌های مالئیک انیدرید روی زنجیره‌های لاستیک بود، بر استحکام مکانیکی و چقرمگی شکست سامانه لاستیک طبیعی پر شده با نانوذرات سیلیکا بررسی شد. نتایج نشان داد، برخلاف پیش‌بینی‌های انجام شده در برخی مراجع، سیلیکای اصلاح شده با سیلان دو عاملی TESPT قابلیت شرکت در ولکانش و ایجاد اتصال‌های شیمیایی در فصل مشترک لاستیک-سیلیکای سامانه‌های پخت شده پراکسیدی را ندارد. از سوی دیگر، اصلاح سیلانی با کاهش شدت برهم‌کنش پرکننده-پرکننده موجب تضعیف قابلیت‌های تقویت‌کنندگی این نوع از سیلیکا به‌ویژه در سامانه بسیارپر شده می‌شود که نقش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده در آن غالب است. در محدوده بارگذاری بسیارپر شده از سیلیکا، عملکرد نهایی اصلاح سطح سیلانی بر استحکام مکانیکی و به‌ویژه مقاومت پارگی آمیزه رضایت‌بخش نبود. با وجود این، چنین

دینامیکی فاز میانی پلیمرپرکننده است. از این رو، هرچقدر فاز میانی پلیمرپرکننده از سفتی بیشتر و پلیمر موجود در این ناحیه از تحرک کمتری برخوردار باشد، انرژی لازم برای رشد ترک در این ناحیه به‌خوبی تلف شده و از رشد ترک جلوگیری می‌شود. شدت برهم‌کنش‌های پلیمرپرکننده و به دنبال آن کاهش دینامیک مولکولی و در پی آن ایجاد لاستیک مقید، منابع اتلاف گران‌روکشسان در سامانه‌های لاستیکی پر شده هستند [۲۲، ۲۳]. روند مشابه استحکام پارگی با روند تغییرات چگالی اتصال‌های عرضی شیمیایی (مطابق با نتایج اختلاف گشتاورها در رئومتر ولکانش) در محدوده بارگذاری کم‌پر شده به‌خوبی مؤید مدل فکری ارائه شده در فوق است. از طرف دیگر، در محدوده بسیارپر شده با ورود اصلاح‌کننده مالئیک انیدرید و بهبود برهم‌کنش‌های پلیمرپرکننده و افزایش اتلاف گران‌روکشسان ناشی از آن مشاهده می‌شود، استحکام پارگی به‌طور چشمگیری تا حدود بیش از ۱۵۰٪ نسبت به سامانه مرجع NR/SiO<sub>2</sub> افزایش یافت. با توجه به اینکه انتظار می‌رود، در سامانه‌های لاستیکی بسیارپر شده مقدار چگالی اتصال‌های عرضی به‌واسطه افزایش برهم‌کنش‌های



شکل ۶- تغییرات نیروی پارگی برحسب زمان در آمیزه‌ها.

Fig. 6. The fluctuation of tearing force with time for compounds.

در محدوده بارگذاری بسیارپر شده از ذره شود. سازوکار اثر پرکننده تقویتی سیلیکا بر مقاومت پارگی سامانه لاستیک طبیعی بدین صورت پیشنهاد شد که وجود نانوذرات سیلیکا در بارگذاری‌های کم از تغییر در چگالی اتصالات عرضی شیمیایی و در مقادیر زیاد بارگذاری سیلیکا با اثر بر پدیده‌های اتلاف گران‌روکشسان، مقاومت به رشد ترک را در آن کنترل می‌کند

اصلاح سطحی همچنان موجب مقاومت به رشد ترک بهتر در مقادیر کم از پرکننده شد. نتایج ثابت کرد، تعبیه پیوندهای فیزیکی قطبی و هیدروژنی در ناحیه فصل مشترک لاستیک طبیعی-سیلیکا از اصلاح ماتریس لاستیکی با گروه‌های مالئیک انیدرید به‌خوبی می‌تواند با افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر-پرکننده سبب افزایش حجم لاستیک مقید در سامانه و افزایش استحکام، مقاومت به رشد ترک به‌ویژه

## مراجع

- Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radsch H.-J., Thurn-Albrecht T., Saalwachter K., and Beiner M., Mechanical Properties and Cross-Link Density of Styrene-Butadiene Model Composites Containing Fillers with Bimodal Particle Size Distribution, *Macromolecules*, **45**, 6504-6515, 2012.
- Torbati-Fard N., Hosseini S.M., and Razzaghi-Kashani M., Effect of the Silica-Rubber Interface on the Mechanical, Viscoelastic, and Tribological Behaviors of Filled Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates, *Polym. J.*, **52**, 1223-1234, 2020.
- Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., Karimi R., and Mahtabani A., Contribution of Mechanical Engagement and Energetic Interaction in Reinforcement of SBR-Silane-Treated Silica Composites, *Rubber Chem. Technol.*, **89**, 292-305, 2016.
- Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., The Correlation of Tear Deviation and Resistance with the Bound Rubber Content in Rubber-Silica Composites, *Polym. Test.*, **90**, 106762, 2020.
- Mujtaba A., Keller M., Ilisch S., Radsch H.-J., Beiner M., Thurn-Albrecht T., Saalwachter K., Detection of Surface-Immobilized Components and Their Role in Viscoelastic Reinforcement of Rubber-Silica Nanocomposites, *ACS Macro Lett.*, **3**, 481-485, 2014.
- Fröhlich J., Niedermeier W., and Luginsland H.-D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.*, **36**, 449-460, 2005.
- Kinloch A.J., *Fracture Behaviour of Polymers*, Springer Science and Business Media, Massachusetts, USA, 2013.
- Zhu K., Liu Y., Wang H., Guo X., Liao S., Wang Z., and Fang L., Xanthate-Modified Silica as a Novel Multifunctional Additive for Properties Improvement of Natural Rubber, *Compos. Sci. Technol.*, **203**, 108567, 2021.
- Xu T., Jia Z., Wang S., Chen Y., Luo Y., Jia D., and Peng Z., Self-Crosslinkable Epoxidized Natural Rubber-Silica Hybrids, *J. Appl. Polym. Sci.*, **134**, 2017.
- Han Q.-Y., Li X., Li Y.-C., and Wu Y.-P., Influences of the Compatibility of NR/SBR and Phase-Selective Distribution of Silica on Its Static and Dynamic Properties, *Rubber Chem. Technol.*, **93**, 588-604, 2020.
- Pattanawanidchai S., Sae-Oui P., Sirisinha C., and Siritwong C., Cure Retardation of Peroxide-Cured Silica Filled Natural Rubber Influenced by Organosilane, *Polym. Eng. Sci.*, **59**, 42-48, 2019.
- Mohapatra S., Alex R., and Nando G.B., Cardanol Grafted Natural Rubber: A Green Substitute to Natural Rubber for Enhancing Silica Filler Dispersion, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 2016.
- He F., Yuan T., Li C., Sun L., and Liao S., Interfacial Interactions and Properties of Natural Rubber-Silica Composites with Liquid Natural Rubber as a Compatibilizer and Prepared by a Wet-Compounding Method, *J. Appl. Polym. Sci.*, **135**, 46457, 2018.
- Liu J., Wang S., Tang Z., Huang J., Guo B., and Huang G., Bioinspired Engineering of Two Different Types of Sacrificial Bonds into Chemically Cross-Linked Cis-1,4-Polyisoprene toward a High-Performance Elastomer, *Macromolecules*, **49**, 8593-8604, 2016.
- Nakason C., Kaesaman A., and Supasanthitkul P., The Grafting of Maleic Anhydride onto Natural Rubber, *Polym. Test.*, **23**, 35-41, 2004.
- Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., Catalytic and Networking Effects of Carbon Black on the Kinetics and Conversion of Sulfur Vulcanization in Styrene Butadiene Rubber, *Soft Matter*, **14**, 9194-9208, 2018.

17. Leblanc J.L., Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 627-687, 2002.
18. Jafari F., Razzaghi-Kashani M., Hosseini S.M., and Pourhossaini M.R., Effects of Modified Poly(tetrafluoroethylene) on the Physico-Mechanical and Tribological Properties of Carbon-Black Filled Nitrile-Butadiene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **138**, 50061, 2021.
19. Jafari F., Hosseini S.M., Razzaghi-Kashani M., and Pourhossaini M.R., Effect of Irradiated Poly(tetrafluoroethylene) Additive on Mechanical and Tribological Properties in Nitrile Rubber Composites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **32**, 339-348, 2019.
20. Peng C.C., *Novel Rubber Nanocomposites with Adaptable Mechanical Properties*, PhD Thesis University of Bayreuth, 2005.
21. Hayemasae N., Sensem Z., Sahakaro K., and Ismail H., Maleated Natural Rubber/Halloysite Nanotubes Composites, *Processes*, **8**, 286, 2020.
22. Hosseini S.M., Torbati-Fard N., Kiyani H., and Razzaghi-Kashani M., Comparative Role of Interface in Reinforcing Mechanisms of Nano Silica Modified by Silanes and Liquid Rubber in SBR Composites, *J. Polym. Res.*, **23**, 203, 2016.
23. Ramier J., Gauthier C., Chazeau L., Stelandre L., and Guy L., Payne Effect in Silica-Filled Styrene-Butadiene Rubber: Influence of Surface Treatment, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 286-298, 2007.
24. Ramier J., Chazeau L., Gauthier C., Guy L., and Bouchereau M.-N., Grafting of Silica During the Processing of Silica-Filled SBR: Comparison Between Length and Content of the Silane, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**, 143-152, 2006.
25. Yue Y., Zhang H., Zhang Z., and Chen Y., Polymer-Filler Interaction of Fumed Silica Filled Polydimethylsiloxane Investigated by Bound Rubber, *Compos. Sci. Technol.*, **86**, 1-8, 2013.
26. Amrollahi A., Razzaghi-Kashani M., Hosseini S.M., and Habibi N., Carbon Black/Silica Hybrid Filler Networking and Its Synergistic Effects on the Performance of Styrene-Butadiene Rubber Composites, *Polym. J.*, **54**, 931-942, 2022.
27. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., Vulcanization Kinetics of Nano-Silica Filled Styrene Butadiene Rubber, *Polymer*, **55**, 6426-6434, 2014.
28. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Role of Nano-Silica in the Kinetics of Peroxide Vulcanization of Ethylene Propylene Diene Rubber, *Polymer*, **133**, 8-19, 2017.
29. Hosseini S.M. and Razzaghi-Kashani M., On the Mechanism of Physical Effects of Reinforcing Fillers in the Vulcanization Kinetics of Styrene-Butadiene-Rubber, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.*, **31**, 447-460, 2018.
30. Fukahori Y., New Progress in the Theory and Model of Carbon Black Reinforcement of Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **95**, 60-67, 2005.
31. Wu S., Qiu M., Tang Z., Liu J., and Guo B., Carbon Nanodots as High-Functionality Cross-Linkers for Bioinspired Engineering of Multiple Sacrificial Units toward Strong yet Tough Elastomers, *Macromolecules*, **50**, 3244-3253, 2017.
32. Greensmith H.W. and Thomas A., Rupture of Rubber. III. Determination of Tear Properties, *J. Polym. Sci.*, **18**, 189-200, 1955.
33. Mark J.E., Erman B., and Roland M., *The Science and Technology of Rubber*, Academic, 2013.