

اثر هم افزایی در چقرمگی شکست آمیخته پایه اپوکسی دارای ذرات لاستیک بازیافتی

Effect of Synergism on Fracture Toughness of an Epoxy-Based Blend Containing Recycled Rubber Particles

رضا باقری^۱، باهره تکیه معروف، امین متولیان

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۹۴۶۶

دریافت: ۸۲/۶/۲۹، پذیرش: ۸۳/۵/۲۰

چکیده

رزین های اپوکسی به دلیل خواص مکانیکی و چسبندگی خوب در صنایع رنگ، چسب، پوشش و کامپوزیت بسیار کاربرد دارند. اما، به دلیل شکنندگی ذاتی، موانعی برای گسترش این گروه از مواد مهندسی وجود دارد. افزودن ذرات لاستیکی به عنوان فاز دوم یکی از مؤثرترین روش های غلبه بر این مشکل است. در این پژوهش، بکارگیری ذرات حاصل از آسیاب کردن تایلر خودرو در رزین های اپوکسی مطالعه شده است. نتایج این پژوهش بیانگر این موضوع است که اگر چه این ذرات در مقایسه با لاستیک هایی که در صنعت برای افزایش چقرمگی به رزین های اپوکسی افزوده می شوند از کیفیت کمتری برخوردار هستند، اما مخلوط کردن این ذرات با لاستیک های متداول در صنعت منجر به ایجاد رزین های اپوکسی با چقرمگی بسیار زیاد می شود که صرفه جویی اقتصادی زیادی نیز دارد. در این پژوهش، از اصول مکانیک شکست برای محاسبه چقرمگی استفاده شده است. مکانیسم های شکست و افزایش چقرمگی با روش های میکروسکوپی الکترونی پویشی و میکروسکوپ عبوری نوری بررسی شد.

واژه های کلیدی

اپوکسی، چقرمگی شکست،
ذرات لاستیک، بازیافت تایلر،
مکانیسم تغییر شکل

مقدمه

دارند. یکی از موفق ترین روش های شناخته شده برای کاهش این مشکل، افزودن ذرات لاستیک به شکل فاز دوم به زمینه اپوکسی است. انجام این کار از اوایل دهه ۷۰ مطرح شد [۱] و از انواع متفاوت لاستیک برای این هدف استفاده شده است [۲-۹]. براساس مطالعات

رزین های اپوکسی از پرمصرف ترین انواع گرمانرم ها هستند که در صنایع مختلف از جمله رنگ، چسب، پوشش های کف و کامپوزیت استفاده می شوند. با وجود داشتن بسیاری از خواص مهندسی خوب، رزین های اپوکسی بسیار شکننده بوده و چقرمگی شکست کمی

Key Words

epoxy, fracture toughness,
rubber particles, tire recycle,
deformation mechanism

تجاری ۱۳۰۰ HYCAR CTBN تولید شرکت BF Goodrich به عنوان افزایش چقرمگی لاستیک استفاده شده است. این کوپلیمر که به شکل مایع به رزین اپوکسی افزوده می‌شود، حین سخت شدن اپوکسی ایجاد ذرات لاستیکی به قطر چند میکرون کرده که باعث افزایش چقرمگی می‌شود. در صنعت اپوکسی از انواع مختلف کوپلیمر CTBN برای افزایش چقرمگی استفاده می‌شود. در ادامه، این دو نوع لاستیک با عنوان‌های R۴۲۰۰ و CTBN نام برده شده‌اند.

سیستم دوم: در این سیستم نیز از رزین DGEBA ساخت شرکت سیباگایگی با نام تجاری ۲-LY۵۱۳۸ همراه با سخت‌کننده HY۵۱۳۸ استفاده شد. لاستیک بازیافتی در این سیستم از بخش تمیزکاری قالبگیری تیر خودرو در شرکت دنا بدست آمده و متأسفانه امکان تعیین اندازه ذرات آن بطور دقیق وجود نداشت. هیچ نوع عملیات شیمیایی روی سطح این ذرات انجام نشده است. همچنین، در این سیستم از نوعی ذرات لاستیکی از پیش ساخته شده با ساختار هسته/پوسته (core/shell) از تولیدات شرکت Rohm and Haas با نام تجاری BTA ۷۰۲-A استفاده شد. این ذرات هسته‌ای از جنس کوپلیمر بوتادی‌ان - استیرن و پوسته‌ای از جنس PMMA دارند که به روش پلیمر شدن امولسیون تهیه می‌شوند. اندازه متوسط این ذرات $0.2\mu\text{m}$ است. در این مقاله، از این دو نوع ماده افزودنی با عنوان‌های پودر لاستیک و ذرات MBS نام برده شده است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، میکروسکوپ الکترون پویشی Jeol مدل ۶۳۰۰F برای بررسی سطوح شکست نمونه‌ها و میکروسکوپ عبوری نوری Ompus مدل BH۲ برای بررسی مکانیسم شکست نمونه‌ها بکار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه نمونه‌ها

در سیستم اول رزین اپوکسی در 90°C ذوب و هواگیری شد. سپس، سخت‌کننده به آرامی داخل رزین تزریق شده و در همان دما به مدت ۲۰ min در خلأ با رزین مخلوط شد. این ماده سپس در قالب آلومینیمی با ضخامت ۶ mm ریخته شده و برای مدت ۱۶ h در 150°C در عملیات پخت قرار گرفت. برای ساخت رزین‌های دارای ذرات لاستیک روش مشابهی استفاده شد، با این تفاوت که لاستیک‌های مورد استفاده به مدت ۲ h قبل از افزودن سخت‌کننده با رزین اپوکسی مخلوط شدند. مشخصات نمونه‌های تهیه شده در این سیستم در جدول ۱ آمده است. در سیستم دوم رزین اپوکسی همراه با سخت‌کننده به مدت ۳۰ min

انجام شده، عامل اصلی در افزایش چقرمگی شکست در مخلوط‌های اپوکسی - لاستیک، حفره دار شدن ذرات لاستیک (cavitation) و به دنبال آن تسلیم برشی (shear yielding) زمینه است [۸-۴]. به همین دلیل پژوهشگران نشان داده‌اند که شرط لازم برای مؤثر بودن ذرات لاستیک در افزایش چقرمگی شکست، ریز بودن ذرات (در محدوده میکرون یا کمتر از میکرون) است [۹-۵].

از طرف دیگر، تجمع تاپرهای فرسوده به عنوان عارضه‌ای جنبی در کشورهای صنعتی مطرح بوده که بطور جدی سلامت محیط زیست را تهدید می‌کند. با توجه به مشکلات موجود در بازیافت گرم‌انرم‌ها، از جمله تاپرهای مستعمل، ایده آسیاب کردن لاستیک و استفاده از پودر آن در ترکیب آسفالت [۱۲-۱۰]، بتن [۱۳] و همچنین ترکیبات پایه اپوکسی (بویژه در کاربردهای کف پوش) [۱۶-۱۴] مطرح شده است. معمولاً اندازه ذرات در آسیاب کردن بسیار درشت‌تر از محدوده مورد نظر است. بنابراین، مؤثر بودن ذرات آسیاب شده در افزایش چقرمگی شکست متضمن فعال شدن مکانیسمی است، متفاوت از آنچه بیان شد.

این مقاله گزارشی است از تلاش‌های چند ساله اخیر در این گروه پژوهشی که با هدف ارزیابی امکان پذیری استفاده از ذرات لاستیک آسیاب شده برای افزایش چقرمگی شکست رزین‌های اپوکسی انجام شده است. در این پژوهش، از اصول مکانیک شکست (linear elastic fracture mechanics, LEFM) برای ارزیابی کارایی مواد و همچنین، از فنون مختلف میکروسکوپی برای تحلیل نتایج آزمون‌های مکانیکی و تدوین مکانیسم‌های شکست استفاده شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش از دو سیستم مختلف اپوکسی به شرح زیر استفاده شد: سیستم اول: در این سیستم از رزین اپوکسی از نوع DGEBA با وزن معادل اپوکسی ۱۳۰ g/Eq با نام تجاری EPON۸۳۶ از شرکت شل (Shell) و از پی پیریدین (piperidine) به عنوان سخت‌کننده استفاده شده است. ذرات لاستیک بازیافتی شده با اندازه متوسط $200\mu\text{m}$ (۷۵ μm) با نام تجاری Vistamer-R۴۲۰۰ از شرکت Composite Particles تهیه شد. این ذرات پس از مراحل آسیاب کردن در عملیات سطحی قرار گرفته به نحوی که گروه‌های اسیدی (COOH) روی سطح آنها ایجاد شده است. وجود گروه‌های اسیدی روی سطح ذرات، توزیع آنها را در داخل رزین بهبود بخشیده و چسبندگی ذرات را به زمینه پلیمری تقویت می‌کند. در این پژوهش، همچنین از نوعی کوپلیمر بوتادی‌ان و آکریلونیتریل با نام

جدول ۱ - مشخصات نمونه های ساخته شده در سیستم اول.

کد نمونه	R ۴۲۰۰ (phr)	سخت کننده (phr)	رزین اپوکسی (phr)	CTBN (phr)
A۱	—	۳	۱۰۰	—
A۲	۱۰	۳	۱۰۰	—
A۳	۷/۵	۳	۱۰۰	۲/۵
A۴	۵	۳	۱۰۰	۵
A۵	۲/۵	۳	۱۰۰	۷/۵
A۶	—	۳	۱۰۰	۱۰

در دمای محیط و خلأ مخلوط شد. در ادامه عملیات ریخته گری و پخت به مدت ۲۴ h در دمای محیط و ۱ h در ۱۰۰°C انجام شد. روش افزودن فازهای لاستیکی به این سیستم مشابه حالت قبل بود. در جدول ۲ مشخصات نمونه های تهیه شده در این سیستم آمده است.

شناسایی نمونه ها

چقرمگی شکست (K_{IC}) با استفاده از نمونه های تک شیاری (single end notched, SEN) با خمش سه نقطه (۳PB bending, ۳ point) مطابق استاندارد ASTM D۵۰۴۵ انجام شد. برای اطمینان از درستی نتایج، در هر مورد سه نمونه آزمایش شد. سطوح شکست نمونه ها به وسیله میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) بررسی شد. برای بررسی مکانیسم شکست از روش خمش چهار نقطه نمونه های دارای دو ترک (DN-۴PB و double notched-۴ point bending) و میکروسکوپ عبوری نوری (TOM) استفاده شد. جزئیات این روش در مرجع [۱۷] توضیح داده شده است.

نتایج و بحث

آزمایش های مکانیکی

در جدول ۳ نتایج اندازه گیری چقرمگی شکست نمونه ها آمده است. این جدول گویای چند واقعیت است. اول اینکه قابلیت افزایش چقرمگی شکست در رزین مورد استفاده در سیستم اول بسیار بیشتر از رزین مصرفی در سیستم دوم است. این نکته با توجه به قابلیت تغییر شکل بیشتر در رزین دارای جرم مولکولی اولیه بیشتر، کاملاً قابل توجیه است [۵]. دوم اینکه در هر دو سیستم، افزودن ذرات درشت لاستیک آسیاب شده (نمونه های A۲ و B۲) اثر قابل توجهی در افزایش چقرمگی شکست ندارد. این در حالی است که افزودن ذرات ریز لاستیک در هر دو سیستم باعث افزایش بیشتر چقرمگی شکست می شود (نمونه های A۶ و B۶). نکته جالب تر در جدول ۳ این است که در هر دو سیستم، بیشترین مقدار چقرمگی شکست هنگامی حاصل شده است که از ترکیب ۷/۵ درصد ذرات ریز و ۲/۵ درصد ذرات درشت استفاده شده است (نمونه های A۵ و B۵). بیشتر بودن چقرمگی شکست در ترکیبات مجموعه پنج در مقایسه با مجموعه شش اصطلاحاً اثر هم افزایی در چقرمگی (synergistic toughening) نامیده می شود. وقوع این پدیده در نمونه های مجموعه پنج نمایانگر امکان ساخت ترکیباتی با استفاده از ذرات لاستیک آسیاب شده با چقرمگی شکست بیشتر است. این امر افزون بر اینکه بر استفاده عملی از ضایعات لاستیک و حرکتی برای بازیافت تیر است، باعث صرفه جویی اقتصادی نیز می شود.

انحراف مثبت نسبت به قانون مخلوط ها هنگامی که ذرات لاستیک با دو متوسط ابعادی استفاده شده است، توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۵، ۷، ۸، ۱۸]. البته انحراف مثبت همیشه ضامن اثر هم افزایی در چقرمگی نیست. مشاهده این پدیده در این پژوهش نشان دهنده امکان

جدول ۳ - نتایج آزمون چقرمگی شکست انجام شده به روش خمش سه نقطه.

کد نمونه	چقرمگی شکست (MPa.m ^{۱/۵})	کد نمونه	چقرمگی شکست (MPa.m ^{۱/۵})
B۱	۰/۸۰	A۱	۰/۹۸
B۲	۰/۸۱	A۲	۷/۱۵
B۳	۰/۸۵	A۳	۷/۴۱
B۴	۰/۸۷	A۴	۲/۰۵
B۵	۷/۰۵	A۵	۳/۳۰
B۶	۰/۸۹	A۶	۳/۱۴

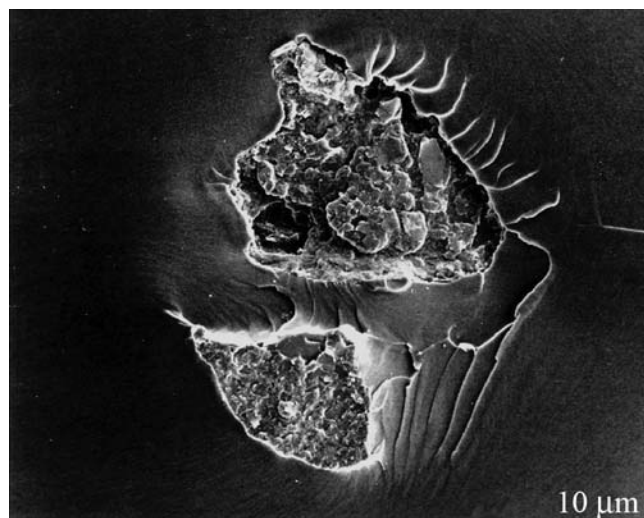
جدول ۲ - مشخصات نمونه های ساخته شده در سیستم دوم.

کد نمونه	پودر لاستیک (phr)	سخت کننده (phr)	رزین اپوکسی (phr)	MBS (phr)
B۱	—	۲۳	۱۰۰	—
B۲	۱۰	۲۳	۱۰۰	—
B۳	۷/۵	۲۳	۱۰۰	۲/۵
B۴	۵	۲۳	۱۰۰	۵
B۵	۲/۵	۲۳	۱۰۰	۷/۵
B۶	—	۲۳	۱۰۰	۱۰

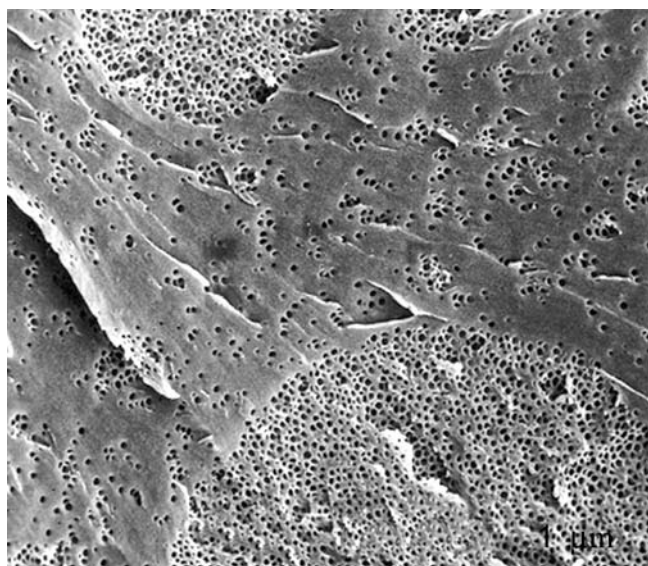
تلفیق دو مکانیسم مختلف افزایش چقرمگی شکست [۱۹] است که به کمک مطالعات میکروسکوپی علت آن بررسی می‌شود. یادآوری می‌شود که تفاوت مدول ذرات لاستیک در برابر زمینه اصلاً مطرح نیست.

مشاهدات میکروسکوپی

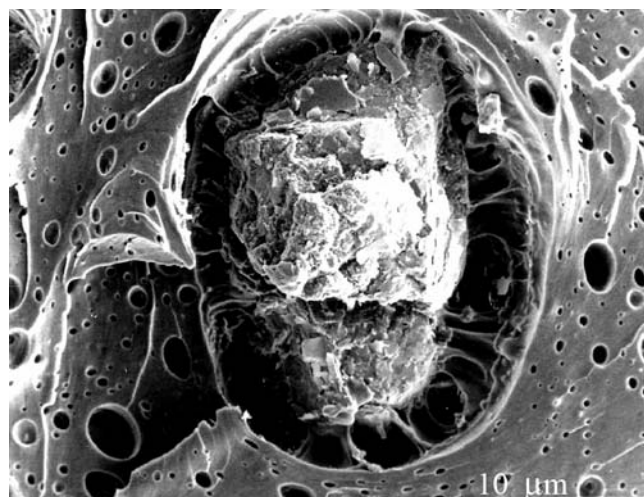
شکل‌های ۱ الف تا ج به ترتیب تصاویر SEM مربوط به سطوح شکست نمونه‌های A۲، A۵ و A۶ را نشان می‌دهد. این شکل علاوه بر توزیع یکنواخت ذرات CTBN، نمایانگر تفاوت عمده‌ای در ناصافی



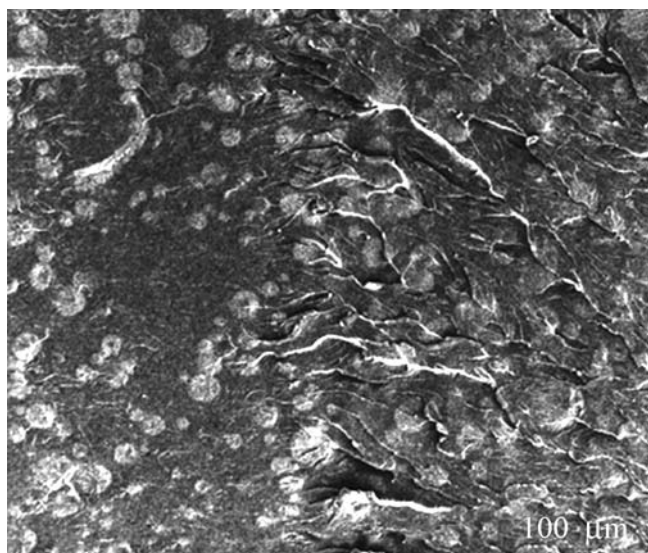
(الف)



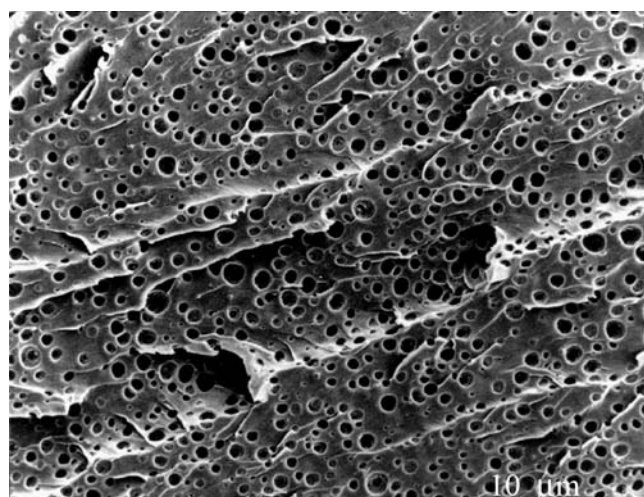
(ب)



(ب)



(ب)



(ج)

شکل ۲- تصاویر SEM از سطح شکست نمونه اپوکسی بهینه شده با لاستیک MBS (نمونه B۶) در دو بزرگنمایی مختلف.

شکل ۱- تصاویر SEM از سطح شکست نمونه‌های اپوکسی بهینه شده با لاستیک: (الف) A۲، (ب) A۵ و (ج) A۶.

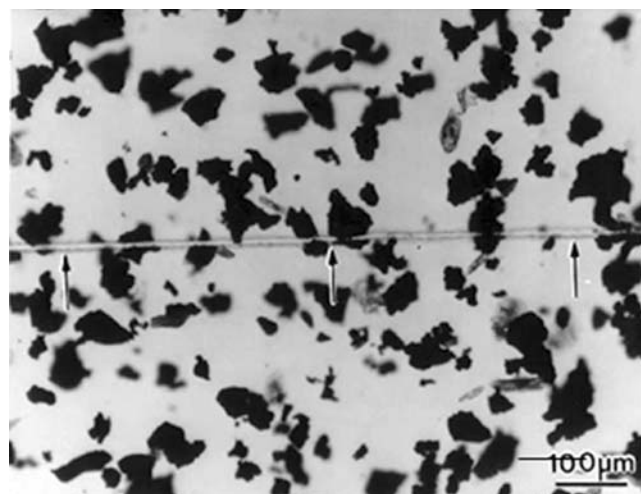
سطح شکست در بین این سه نمونه است. ناصافی سطح شکست در اینجا ناشی از منحرف شدن ترک از مسیر مستقیم به هنگام فرایند شکست و همچنین تا حدی ناشی از تغییر شکل پلاستیک زمینه اپوکسی است. در سیستم دوم نیز نتایج مشابهی در تحلیل SEM بدست آمد که ضرورتی در ارائه آنها وجود ندارد. اگرچه در سیستم دوم، توزیع ذرات MBS مناسب نیست (شکل ۲) که این امر به دلیل مشکلات فرآورش این نوع ذرات لاستیک است. شایان ذکر است که تجربیات قبلی نمایانگر عدم اثر این نحوه توزیع از ذرات MBS در مقایسه با توزیع یکنواخت این ذرات است [۲۰].

از روش TOM برای تشخیص مکانیسم شکست نمونه‌ها در این پژوهش استفاده شد. شکل ۳ تصاویر TOM از رأس ترک برای سه نمونه A۲، A۵ و A۶ است که مکانیسم شکست را در این نمونه‌ها نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، ذرات درشت لاستیک تنها باعث تغییر مسیر ترک شده و تا حدی ترک‌های ریز در ماتریس ایجاد می‌کنند (شکل ۳ الف). این مکانیسم قابلیت افزایش قابل توجهی در چقرمگی شکست ندارد (جدول ۳). شکل ۳ ج نمایانگر مکانیسم تسلیم برشی (shear yielding) در نمونه A۶ است. همانطور که قبلاً اشاره شد این مکانیسم اثر قابل توجهی در افزایش چقرمگی شکست دارد. این اثر با توجه به منطقه تغییر شکل بزرگ در رأس ترک کاملاً قابل توجیه است.

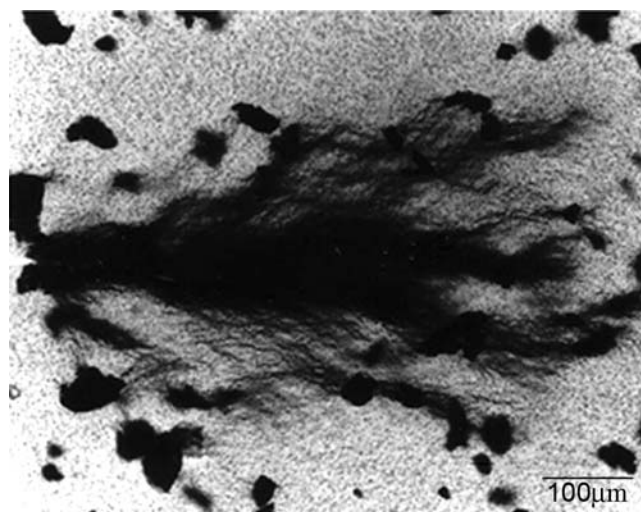
پدیده‌ای که در شکل ۳ ب مشاهده می‌شود، شاخه‌ای شدن منطقه تغییر شکل پلاستیک در رأس ترک در نمونه A۵ است. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود، این پدیده علاوه بر تغییر کلی در ساختار منطقه تغییر شکل، موجب بزرگتر شدن آن نیز شده است. این پدیده را می‌توان این‌طور توجیه کرد که وجود ذرات درشت لاستیک (به عنوان شکل‌گیری نوارهای لغزشی در زمینه می‌شوند، می‌تواند نوارهای لغزشی را از مسیر اصلی خود منحرف کرده و به مناطق دورتر از رأس ترک منحرف کند که باعث افزایش چقرمگی شکست می‌شود. نتایج این پژوهش، نمایانگر این واقعیت است که در نسبت خاصی از ذرات ریز و درشت (نمونه‌های مجموعه پنج) شاخه‌ای شدن منطقه تغییر شکل منجر به وقوع پدیده هم‌افزایی در چقرمگی می‌شود.

نتیجه‌گیری

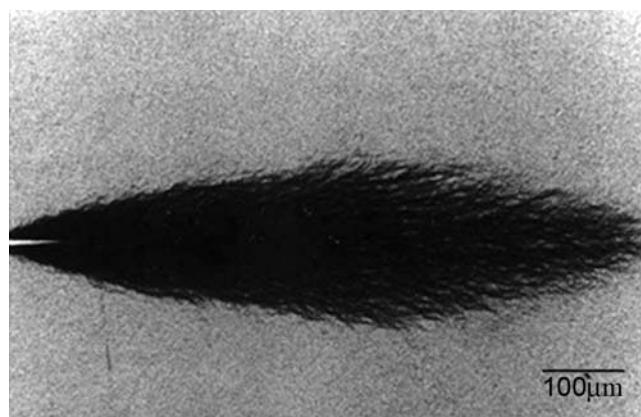
در این پژوهش، امکان استفاده بهینه از پودر حاصل از آسیاب کردن تاپیر برای افزایش چقرمگی مواد پلیمری ارزیابی شده است. از دو نوع



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- تصاویر TOM از منطقه تغییر شکل پلاستیک در رأس ترک در نمونه‌های اپوکسی بهینه شده با لاستیک: (الف) A۲، (ب) A۵ و (ج) A۶.

این سیستم ناشی از وقوع مکانیسم شاخه‌ای شدن و در نتیجه بزرگ شدن منطقه پلاستیک در رأس ترک است. با توجه به نتایج حاصل در این پژوهش، می‌توان مخلوط کردن پودر بازیافتی از تایرهای مستعمل با ذرات لاستیکی مورد استفاده در صنایع پلیمری را در مواردی که افزایش چقرمگی مد نظر باشد، به عنوان روشی بهینه در استفاده از این پودرها مطرح کرد، البته درصد پودر لاستیک در مخلوط و اندازه و کیفیت سطحی ذرات مسائلی هستند که باید به دقت مورد توجه قرار گیرند.

مراجع

1. Sultan J.N. and McGarry F.J., Effect of Rubber Particle Size on Deformation Mechanisms in Glassy Epoxy, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 30-35, 1973.
2. Jansen B.J.P., Rastogi S., Meijer H.E.H. and Lemstra P.J., Rubber-Modified Glassy Amorphous Polymers Prepared via Chemically Induced Phase Separation: 1. Morphology Development and Mechanical Properties, *Macromolecule*, **34**, 3998-4006, 2001.
3. Arias M.L., Frontini P.M. and Williams R.J.J., Analysis of the Damage Zone around the Crack Tip for Two Rubber-Modified Epoxy Matrices Exhibiting Different Toughenability, *Polymer*, **44**, 1537-1546, 2003.
4. Chen X.H. and Mai Y.W., Micromechanics of Rubber-Toughend Polymers, *J. Mater. Sci.*, **33**, 3529-3539, 1998.
5. Pearson R.A. and Yee A.F., Influence of Particle Size and Particle Size Distribution on Toughening Mechanisms in Rubber-Modified Epoxies, *J. Mater. Sci.*, **26**, 3828-3844, 1991.
6. Bagheri R. and Pearson R.A., Role of Blend Morphology in Rubber-Toughened Polymers, *J. Mater. Sci.*, **31**, 3945-3954, 1996.
7. Bascom W.D., Ting R.Y., Moulton R.J., Riew C.K. and Siebert A.R., The Fracture of an Epoxy Polymer Containing Elastomeric Modifiers, *J. Mater. Sci.*, **16**, 2657-2664, 1981.
8. Wrotecki C., Heim P. and Gaillard P., Rubber Toughening of Poly(Methyl Methacrylate), Part I: Effect of the Size and Hard Layer Composition of the Rubber Particles, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 213-217, 1991.
9. Bagheri R. and Pearson R.A., Role of Particle Cavitation in Rubber-Toughened Epoxies: II. Inter-Particle Distance, *Polymer*, **41**, 269-276, 2000.
10. Lhymn C., Optimization of Mechanical/Physical Properties for Rubber/Epoxy Composite Coating on Asphalt Concrete, *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1019-1022, 1980.
11. Rouse M.W., Application of CRM in Asphaltic Materials, *Rubber World*, **212**, 23-29, 1995.
12. Morrison G.R. and Hesp S.A.M., A New Look at Rubber-Modified Asphalt Binders, *J. Mater. Sci.*, **30**, 2584-2590, 1995.
13. Toutanji H.A., The Use of Rubber Tire Particle in Concrete to Replace Mineral Aggregates, *Cement & Concrete Compos.*, **18**, 135-139, 1996.
14. Bauman B.D., High-Value Engineering Materials from Scrap Rubber, *Rubber World*, **212**, 30-33, 1995.
15. Bagheri R., Williams M.A. and Pearson R.A., A Model for the Toughness of Epoxy-Rubber Particulate Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 245-251, 1997.
16. Boynton M.J. and Lee A., Fracture of an Epoxy Polymer Containing Recycled Elastomeric Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 271-277, 1997.
17. Sue H.J., Pearson R.A., Parker D.S., Huang J. and Yee A.F., Probing Toughening Mechanisms of Polymers Using a Double-Notch Four-Point-Bending Method, *ACS Div., Polym. Chem., Polym. Prep.*, **29**, 147-148, 1988.
18. Chen T.K. and Jan Y.H., Fracture Mechanism of Toughened Epoxy Resin with Bimodal Rubber-Particle Size Distribution, *J. Mater. Sci.*, **27**, 111-121, 1992.
19. Evans A.G., Ahmad Z.B., Gilbert D.G. and Beaumont P.W.R., Mechanisms of Toughening in Rubber Toughened Polymers, *Acta Metal.*, **34**, 79-87, 1986.
20. Bagheri R., *Rubber Toughened Epoxies: Role of Characteristics of Particle and Particle/Matrix Interface*, PhD Dissertation, Lehigh University, Bethlehem, PA, USA, 1994.