

Molecular Diffusion of Toluene through CaCO₃-Filled Natural Rubber Composites

Hedayatollah Sadeghi Ghari^{*1}, Azam Jalali Arani², and Zahra Shakouri³

1. Amirkabir University of Technology, Mahshahr Branch, P.O. Box: 415, Mahshahr, Iran
2. Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413 Tehran, Iran
3. Young Researchers Club, Omidieh Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 164, Omidieh, Iran

Received 17 December 2011, accepted 10 June 2012

ABSTRACT

The transport properties of liquids and gases through polymeric materials play a very important role in some areas of industrial applications. In this study, natural rubber (NR)/CaCO₃ composites were prepared by melt mixing method. By equilibrium swelling test, the transport process of toluene in the prepared natural rubber composites was investigated. The diffusion and transport of toluene through calcium carbonate-filled natural rubber composites have been studied in the temperature range 25–45°C. The diffusion of toluene through these composites was studied with special reference to the effect of filler concentration and temperature. The transport coefficients such as diffusion, permeation and sorption coefficients were estimated from the swelling data. To find out the mechanism of diffusion in prepared composites, the results of swelling studies were applied to an empirical equation. In these composites, diffusion is approximately based on Fickian diffusion mechanism and by increases in temperature; diffusion mechanism is more close to Fickian mechanism. Increase of filler content in composite would result in decreased ultimate swelling and slower diffusion rate of solvent. The diffusion rate, diffusion coefficient and the permeability increased by temperature. The study of the diffusion of toluene through filled natural rubber indicated that the concentration of filler plays an important role in the diffusion, sorption and permeation coefficients. Also interfacial interactions in NR composites were checked by dynamic-mechanical analysis. The microstructure and dispersion of calcium carbonate particles in natural rubber matrix were studied by field emission scanning electron microscopy (FE-SEM). In general, the results of swelling tests, dynamic-mechanical analysis and FE-SEM images show that the optimized value of filler in NR composites is equal to 10 phr calcium carbonate.

Keywords:

natural rubber,
composite,
calcium carbonate,
permeability,
swelling resistance

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hedayat.sadeghi@gmail.com

نفوذ مولکولی تولوئن در کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی پر شده با کربنات کلسیم

هدایت‌الله صادقی قاری^{۱*}، اعظم جلالی آرانی^۲، زهرا شکوری^۳

- ۱- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، گروه مهندسی پلیمر، واحد ماهشهر، صندوق پستی ۴۱۵
- ۲- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
- ۳- امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه، باشگاه پژوهشگران جوان، صندوق پستی ۱۶۴

دریافت: ۹۰/۹/۲۶، پذیرش: ۹۱/۳/۲۱

چکیده

خواص انتقال مایعات و گازها از درون مواد پلیمری نقش مهمی را در بسیاری از کاربردهای صنعتی این محصولات ایفا می‌کند. در این پژوهش، کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت‌شده با کربنات کلسیم به روش اختلاط مذاب تولید شد. برای بررسی فرایند انتقال تولوئن در کامپوزیت‌های تولیدی از آزمون تورم تعادلی استفاده شد. نفوذ و انتقال تولوئن از کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی - کربنات کلسیم در محدوده دمایی $25-45^{\circ}\text{C}$ بررسی شد. نفوذ تولوئن در این نوع کامپوزیت‌ها با در نظر گرفتن اهمیت مقدار مصرف کربنات کلسیم و نیز اثر دما بر فرایند انتقال تحلیل شد. پارامترهای انتقال مانند ضریب نفوذ، ضریب جذب و ضریب تراوایی بر اساس آزمون تورم تعادلی ارزیابی شدند. برای درک سازوکار نفوذ تولوئن در کامپوزیت‌های تولیدی، نتایج آزمون تورم در یک معادله تجربی به کار رفت و از این راه نوع سازوکار انتقال معین شد. در کامپوزیت‌های تولیدی نفوذ تقریباً از نوع فیکس رخ می‌دهد و با افزایش دما، سازوکار نفوذ به حالت نفوذ فیکس نزدیک‌تر می‌شود. افزایش مقدار پرکننده مقدار تورم نهایی کامپوزیت و سرعت نفوذ حلال را کاهش می‌دهد. با افزایش دما، سرعت نفوذ و نیز مقدار تراوش پذیری و به عبارت دیگر مقدار تورم نهایی کامپوزیت افزایش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد، غلظت پرکننده در کامپوزیت نقش تعیین‌کننده‌ای در مقادیر ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی کامپوزیت دارد. با به‌کارگیری آزمون دینامیکی - مکانیکی، رفتار دینامیکی - مکانیکی و برهم‌کنش‌های بین فازی در کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی بررسی شد. ریزساختار و پراکندگی ذرات کربنات کلسیم در ماتریس لاستیک طبیعی نیز بر اساس تصاویر میکروسکوپ الکترونی ارزیابی شد. به‌طور کلی، نتایج آزمون‌های تورم و دینامیکی - مکانیکی و نیز تصاویر میکروسکوپی نشان می‌دهد، مقدار بهینه کربنات کلسیم در لاستیک طبیعی ۱۰ phr است.

واژه‌های کلیدی

لاستیک طبیعی،
کامپوزیت،
کربنات کلسیم،
تراوایی،
مقاومت تورمی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

hedayat.sadeghi@gmail.com

مقدمه

جذب حلال به وسیله مواد پلیمری از اهمیت فنی بسیاری برخوردار است، زیرا در کاربردهای بسیاری احتمال قرارگیری قطعه پلیمری در مجاورت حلال‌ها یا سایر کوچک‌مولکول‌ها وجود دارد. تماس این نوع مواد با پلیمرها می‌تواند در کارایی نهایی قطعه اثرگذار باشد، به نحوی که سبب کاهش عمر قطعه یا افت خواص فیزیکی و مکانیکی آن شود. از این‌رو، تلاش بر این است که قابلیت نفوذپذیری مواد پلیمری در برابر این نوع مایعات و حتی گازها تا اندازه زیادی کاهش یابد و به نوعی بتوان محصولات پلیمری خنثی در برابر مایعات و گازها تولید کرد.

لاستیک طبیعی یکی از مهم‌ترین لاستیک‌های استفاده شده در کاربردهای صنعتی به‌شمار می‌رود. انعطاف‌پذیری زنجیر در لاستیک طبیعی که تعیین‌کننده حجم آزاد است، با عواملی همچون تعداد و توزیع اتصالات عرضی بین زنجیرها، وجود پرکننده‌ها، دما و سایر عوامل کنترل می‌شود [۱].

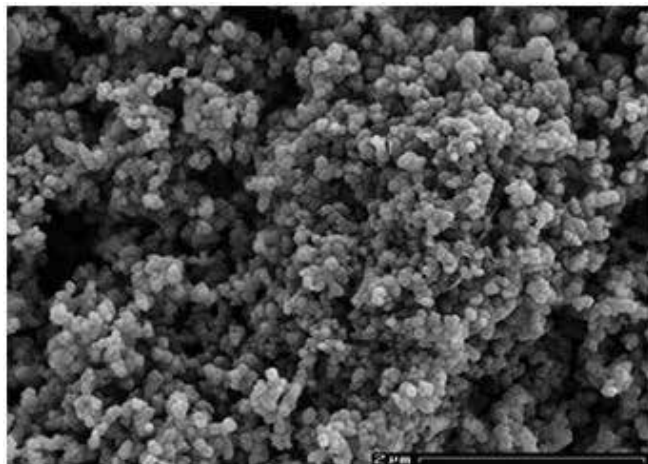
سدگری در برابر عبور گازها و مایعات یکی از مهم‌ترین مزیت‌های کامپوزیت‌های تقویت‌شده با پرکننده‌هاست. بررسی رفتار جذب و خواص انتقال کوچک‌مولکول‌ها در مواد الاستومری به دلیل اثر چنین نفوذکننده‌هایی بر خواص فیزیکی - مکانیکی محصول، موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است. در این راستا Schneider و همکاران [۲] رفتار جذب و نفوذ گروهی از مایعات را از لاستیک پلی‌یورتان برای تعیین سازوکار و رفتار انتقال کوچک‌مولکول‌ها در پلیمر بررسی کرده‌اند. انتخاب نوع حلال نفوذکننده و ماهیت پلیمر از جمله عوامل مهم به‌شمار می‌رود. با افزایش قطبیت نفوذکننده در میان حلال‌هایی مانند کلروپنتان و تری‌کلروآلکان‌ها و ارتودی‌کلروبنزن، تورم تا مقدار قابل توجهی در پلی‌یورتان افزایش می‌یابد. رفتار تورم فلئورواستومرها در متانول و نیز مخلوطی از متانول و دیگر حلال‌های قطبی و غیرقطبی را Myers [۳] بررسی کرده است. تورم لاستیک استیرن - بوتادی‌ان (SBR) با روغنی آروماتیک نیز در محدوده دمای محیط تا 200°C بر اساس قانون فیک با فرض ثابت بودن ضریب نفوذ و همچنین تغییر هندسه لاستیک را Bouvier و Gelus مطالعه کرده‌اند [۴]. Lawandy [۵] نیز اثر غلظت و ابعاد ذرات پرکننده (دوده) را بر سرعت نفوذ روغن موتور در لاستیک کلروپرن مطالعه کرده است. نتایج نشان می‌دهد، سرعت نفوذ روغن با افزایش مقدار دوده تا حدود ۲۰ phr در لاستیک کاهش می‌یابد. با افزایش ابعاد ذرات دوده، سرعت نفوذ افزایش یافته، اما با کاهش ساختار تجمع دوده، سرعت نفوذ کاهش می‌یابد. افزون بر این، Thomas و همکاران [۶،۷] خواص انتقالی

حلال‌های آلیفاتیک و آروماتیک را در لاستیک طبیعی شبکه‌ای شده با سامانه‌های ولکانش مختلف (سنتی، کارا، پروکسیدی و ترکیبی از آنها) در محدوده دمایی $60-28^{\circ}\text{C}$ مطالعه کرده‌اند. مقایسه ساختار مولکول نفوذکننده از نظر خطی بودن یا سایر حالت‌های ساختاری و همچنین اثر افزایش اندازه مولکول حلال و طول زنجیر آن می‌تواند اطلاعات مفیدی در ارتباط با سازوکارهای نفوذ فراهم آورد. براساس گزارش‌های موجود [۸-۶] درجه اتصالات عرضی، تنها عامل کنترل‌کننده تورم شبکه نیست و عواملی مانند توزیع اتصالات عرضی و ماهیت شیمیایی اتصالات می‌تواند بر رفتار جذب حلال اثرگذار باشد. در این راستا، رده‌بندی سامانه‌های پخت از نظر مقاومت در برابر جذب حلال به ترتیب زیر ارائه شد:

پراکسیدی < کارا < مخلوط گوگردی و پراکسیدی < سنتی

نتایج مطالعات Kundu [۹] نشان می‌دهد، لاستیک کلروپرن و آمیخته‌های آن با اتیلن - وینیل استات (در درصد‌های زیاد کلروپرن) علاوه بر داشتن خواص کششی مناسب، مقاومت بیشتری در برابر حلال و فرسودگی حلالی نشان می‌دهند. در سال ۲۰۰۵، Sujith [۱۰] رفتار تورمی آمیخته‌های لاستیک طبیعی اتیلن - وینیل استات (NR/EVA) را با توجه به اثر تغییر غلظت EVA در آمیخته و ماهیت نفوذکننده (آلکان‌هایی مانند هگزان، هپتان و اکتان) در محدوده دمایی $28-58^{\circ}\text{C}$ بررسی کرده است. نتایج حاکی از کاهش نفوذپذیری با افزایش مقدار EVA در آمیخته است. از میان حلال‌های استفاده شده اکتان بیشترین برهم‌کنش را با ماتریس پلیمری دارد. این موضوع به علت نزدیک‌تر بودن پارامتر انحلال‌پذیری آن به پلیمر است. با افزایش مقدار EVA در آمیخته ضرایب انتقال مانند ضرایب نفوذ و تراوایی کاهش می‌یابد. Aminabhavi و همکاران [۱۱] نیز ضرایب نفوذ و تراوایی آلکان‌های نرمال در آمیخته لاستیک اتیلن - پروپیلن - پلی‌پروپیلن تک‌آرایش را با به‌کارگیری معادله نفوذ فیک در دماهای مختلف ارزیابی کرده‌اند. افزون بر این، گزارش‌های دیگری در زمینه بررسی نفوذ حلال‌های مختلف در آمیخته پلاستیک‌های گرمانرم - لاستیک وجود دارد [۱۲-۱۴].

در سال ۲۰۰۷، Akporhonor [۱۵] بر اساس روش غوطه‌وری در دمای محیط رفتار جذب تعادلی تولوئن، دیزل و نفت سفید را در آمیزه‌های لاستیک طبیعی تقویت‌شده با پوست برنج و دوده با تمرکز بر مقدار کسر حجمی پرکننده و نیز ماهیت حلال‌های نفوذکننده بررسی کرد. با افزایش مقدار پرکننده در لاستیک، از مقدار تورم تعادلی کاسته شد که علت این مسئله را می‌توان به اثر سدگری پرکننده در برابر نفوذ مولکول ارتباط داد.



شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات کربنات کلسیم.

شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی ذرات کربنات کلسیم. پخت نمونه‌ها با پرس هیدرولیک آزمایشگاهی در دمای 150°C و زیر فشار 10 MPa انجام شد. مشخصات پخت کامپوزیت‌های تولیدی به وسیله رثومتر MDR ساخت شرکت ایرانی Hiwa در دمای 150°C معین شد. برای انجام آزمون دینامیکی - مکانیکی (DMA) دستگاه PerkinElmer مدل Diamond ساخت آمریکا با سرعت گرمادهی $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ در محدوده دمایی 100°C تا 250°C به کار گرفته شد.

میکروسکوپ الکترونی پوششی از نوع گسیل میدانی (FE-SEM, Field Emission) مدل S-4160 ساخت شرکت ژاپنی Hitachi با ولتاژ 15 kV برای بررسی پراکندگی ذرات در لاستیک طبیعی استفاده شد.

جدول ۱ فرمول‌بندی آمیزه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. آمیزه‌ها فرمول‌بندی یکسانی دارند و تفاوت آنها در مقدار کربنات کلسیم به کار رفته است. در ابتدا به لاستیک طبیعی فرصت داده شد تا در داخل مخلوط‌کن فروشکنی شود و سپس سایر مواد به آن اضافه شد. زمان اختلاط در این مرحله 12 min بود. پس از آن، 24 h به آمیزه استراحت داده شد و بعد از این مدت گوگرد و شتاب‌دهنده در مخلوط‌کن به آمیزه اضافه شدند. آمیزه‌های تولیدی در فرایند وولکانش قرار گرفتند.

در این راستا دوده به علت داشتن برهم‌کنش‌های مناسب‌تر با لاستیک، کارایی بیشتری دارد و می‌تواند در افزایش اتصالات عرضی در سامانه نیز نقش مؤثری ایفا کند. به‌طور کلی نتایج نشان می‌دهد، انتقال حلال از پلیمر وابسته به ساختار پلیمر، بلورینگی پلیمر، تاریخچه گرمایی، آرایش یافتگی در پلیمر، وزن مولکولی، چگالی و نوع اتصالات عرضی تشکیل شده، وجود پرکننده، ابعاد مولکول نفوذکننده (فعالیت حلال) و دماست [۱۶]. تاکنون گزارش‌های محدودی در زمینه بررسی مقاومت تورمی در برابر حلال‌ها برای لاستیک‌های تقویت‌شده با پرکننده کربنات کلسیم ارائه شده است. در این پژوهش، از ذرات کربنات کلسیم به عنوان عامل مؤثر در تقویت کارایی مکانیکی و مقاومت تورمی لاستیک طبیعی استفاده شد. اثر مقدار مصرف این پرکننده در لاستیک طبیعی و دما بر پارامترهای نفوذ مانند ضرایب تورم، جذب، نفوذ و تراوایی و سازوکار انتقال حلال در کامپوزیت لاستیک طبیعی - کربنات کلسیم بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، کائوچوی طبیعی از نوع RSS#1 با گراندوری مونی (100°C) $ML(1+4)$ برابر 80 از کشور اندونزی و کربنات کلسیم با نام تجاری Socal-312 محصول شرکت Solvay بلژیک با اندازه ذرات $90-50\text{ nm}$ استفاده شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی کربنات کلسیم اصلاح شده با استتاریک اسید در شکل ۱ آمده است. روی اکسید از شرکت صنایع رنگینه پارس ایران، استتاریک اسید ساخت Uinichema از کشور مالزی، پایدارکننده و ضد اکسنده نوع IPPD4010NA از شرکت Bayer آلمان، شتاب‌دهنده TBBS از شرکت Reliance Technochem تایلند و تولون از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای تهیه کامپوزیت‌ها از دستگاه مخلوط‌کن داخلی آزمایشگاهی

جدول ۱ - فرمول‌بندی کامپوزیت تولیدی.

اجزا	لاستیک طبیعی	روی اکسید	استتاریک اسید	ضد اکسنده (IPPD 4010NA)	شتاب‌دهنده (TBBS)	گوگرد	پرکننده (CaCO_3)
مقدار (phr)	۱۰۰	۵	۲	۲	۱	۲	۰-۲۰

آزمون تورم

آزمون تورم برای نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D 471-06 در حلال تولوئن و در سه دمای متفاوت ۲۵، ۳۵ و ۴۵°C انجام شد. بدین منظور، از نمونه‌های آمیزه‌های پخت شده با ابعاد مشخص $25 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ استفاده شد. با قرار دادن نمونه‌ها در حلال تولوئن، مقدار تغییر ابعاد و وزن آنها بر حسب زمان اندازه‌گیری شد. منحنی‌های تورم تعادلی نمونه‌ها بر حسب زمان برای هر یک از آمیزه‌ها رسم شد. مقدار تورم تعادلی نهایی نمونه‌ها پس از گذشت ۷۲ h از راه وزن‌سنجی آنها معین شد. در نهایت، نیز با استفاده از معادله‌های ارائه شده، مقدار نسبت تورم (Q)، شاخص تورم، چگالی اتصالات عرضی، کسر حجمی پلیمر در آمیزه و پارامترهای ترمودینامیکی آنتروپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) محاسبه شدند. برای محاسبه این پارامترها از معادله فلوری - هاگینز استفاده شد [۱۷، ۱۸]:

$$\Delta G = RT[\ln(1-v) + v + \chi v^2] \quad (1)$$

$$\Delta G = -T \Delta S \quad (2)$$

چگالی اتصالات عرضی با استفاده از نتایج آزمون تورم و معادله فلوری - رنر [۱۹] محاسبه شد:

$$v = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \right\} \left\{ \frac{\rho_p}{\rho_s} \right\}} \quad (3)$$

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{V \left[v^{\frac{1}{3}} - \frac{v}{2} \right]} \quad (4)$$

در این معادله‌ها v کسر حجمی پلیمر، m_s وزن نمونه پس از تورم تعادلی، m_{ex} وزن نمونه خشک شده، ρ_p چگالی پلیمر، ρ_s چگالی حلال (تولوئن)، χ ضریب برهم‌کنش پلیمر - حلال (برابر با ۰/۳۹)،

V حجم مولی حلال ($106.73 \text{ cm}^3/\text{mol}$) [۲۰]، μ چگالی اتصالات عرضی، T دمای مطلق و R ثابت جهانی گازهاست. شاخص تورم و نسبت تورم [۲۱] نیز با استفاده از معادله‌های (۵) و (۶) محاسبه شدند:

$$\text{نسبت تورم} = \frac{\text{وزن نمونه متورم شده}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \quad (5)$$

$$\text{شاخص تورم} = \frac{\text{وزن اولیه نمونه} - \text{وزن نمونه متورم شده}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \quad (6)$$

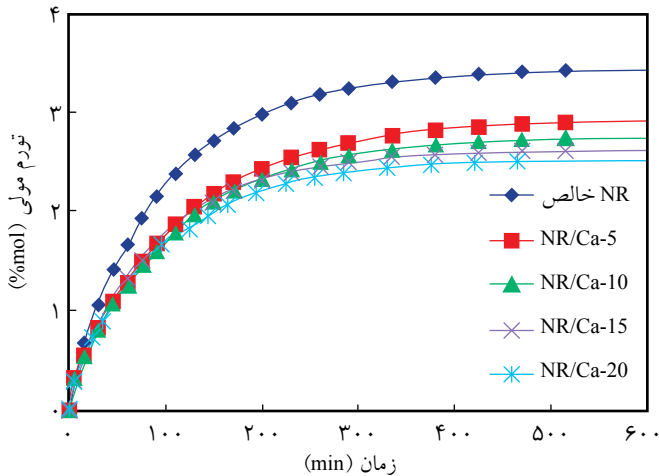
نتایج و بحث

رئومتری پخت کامپوزیت‌های تولیدی

در جدول ۲ نتایج آزمون رئومتری بر اساس پارامترهایی همچون گشتاور کمینه (M_L)، گشتاور بیشینه (M_H)، اختلاف گشتاور (ΔM) و گشتاور کشسانی برای لاستیک طبیعی خالص و کامپوزیت‌های آن ارائه شده است. گشتاور بیشینه معیاری از مدول و سختی آمیزه لاستیکی است. افزایش چگالی اتصالات عرضی و برهم‌کنش‌های مؤثر بین زنجیرهای پلیمری و پرکننده منجر به ایجاد گشتاور بیشینه بیشتر می‌شود [۲۲]. اختلاف گشتاور معیاری از اتصالات عرضی شیمیایی خالص (بدون در نظر گرفتن اتصالات فیزیکی) به شمار می‌رود، درحالی‌که گشتاور کمینه به اتصالات عرضی فیزیکی در حالت خام یا همان گره‌خوردگی زنجیرها با یکدیگر مربوط می‌شود. اختلاف گشتاور را می‌توان به عنوان معیار مناسبی از خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه برای مقایسه خواصی همچون استحکام کششی، پارگی و سایر خواص در نظر گرفت. اختلاف گشتاور به مقدار اتصالات عرضی ایجاد شده، مقدار پرکننده در ماتریس، نحوه پراکنش آن در ماتریس و برهم‌کنش‌های بین‌فازی وابستگی دارد. افزودن کربنات کلسیم به لاستیک طبیعی سبب کاهش گشتاور

جدول ۲- نتایج آزمون رئومتری پخت برای لاستیک طبیعی خالص و کامپوزیت‌های تولیدی.

گشتاور کشسانی (dN.m)	$CRI = \frac{100}{T_s - T_{95}}$ (min^{-1})	T_{95} (min)	T_{S2} (min)	ΔM (dN.m)	M_H (dN.m)	M_L (dN.m)	نمونه
۷/۴۵	۱۵/۴۰	۱۰/۶۰	۴/۱۱	۶/۸۶	۸/۵۵	۱/۶۹	NR خالص
۸/۸۳	۱۸/۶۲	۱۰/۸۶	۵/۴۹	۷/۵۸	۸/۹۶	۱/۳۷	NR/Ca-5
۹/۱۰	۱۹/۵۳	۱۰/۱۸	۵/۰۶	۷/۸۶	۹/۲۴	۱/۳۷	NR/Ca-10
۹/۵۱	۱۸/۸۳	۱۰/۰۲	۴/۸۹	۸/۲۷	۹/۶۵	۱/۳۷	NR/Ca-15
۱۱/۳۱	۱۸/۳۱	۱۱/۱۸	۵/۷۲	۱۰/۰۷	۱۱/۳۱	۱/۲۴	NR/Ca-20



شکل ۲- رفتار تورم کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت‌شده با کربنات کلسیم.

با کربنات کلسیم در دمای 25°C در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار پرکننده، مقدار تورم نهایی کامپوزیت کم می‌شود و با توجه به شیب ابتدایی منحنی‌ها، سرعت جذب حلال نیز کاهش می‌یابد. بهبود مقاومت تورمی این کامپوزیت‌ها به دلیل وجود فاز پرکننده سخت و نفوذناپذیر در برابر مولکول‌های حلال است [۲۵]. وجود ذرات نفوذناپذیر پرکننده در ماتریس پلیمری سبب ایجاد مسیری پر پیچ و خم در برابر نفوذ حلال می‌شود و همین موضوع سبب کاهش سرعت نفوذ و نیز مقدار تورم نهایی نمونه می‌شود [۲۶]. اگر پرکننده با پلیمر ناسازگار باشد، در سطح مشترک دو فاز حفره‌های کوچکی تشکیل می‌شود. این حفره‌ها می‌توانند به عنوان حجم آزاد در سامانه عمل کنند و به راحتی در دسترس مولکول‌های نفوذکننده قرار گیرند، از این رو مقدار تراوش پذیری نمونه افزایش می‌یابد [۲۶]. با ازدیاد مقدار کربنات کلسیم، چگالی اتصالات عرضی افزایش می‌یابد (جدول ۳). افزایش چگالی اتصالات عرضی ناشی از اثر فعال‌کنندگی کربنات کلسیم بر فرایند پخت است. نتایج به دست آمده از آزمون تورم سازگاری زیادی با نتایج رئومتر داشته و به نحوی روند تغییرات

کمینه و افزایش گشتاور بیشینه می‌شود. علت کاهش گشتاور کمینه را می‌توان به شکل کروی و اثر اصلاح سطح ذرات کربنات کلسیم با اسید چرب ارتباط داد. بیشترین تغییرات اتفاق افتاده مربوط به کامپوزیت حاوی ۲۰ phr کربنات کلسیم است که به ترتیب کاهش و افزایش قابل توجهی در مقدار کمینه و بیشینه برای آن مشاهده می‌شود. برای اختلاف گشتاور نیز روند صعودی مشاهده می‌شود و بیشترین تغییرات مربوط به این کامپوزیت است. با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان به اثر تقویت‌کنندگی کربنات کلسیم در لاستیک طبیعی پی برد. چنین پدیده‌هایی می‌تواند دلیلی برای افزایش چگالی اتصالات عرضی در آمیزه باشد. همچنین، ذرات کربنات کلسیم می‌توانند سبب افزایش زمان ایمنی آمیزه شوند. اما از سوی دیگر، این ذرات اثر چندانی بر زمان پخت بهینه ندارند. علت افزایش زمان ایمنی آمیزه‌ها را می‌توان به عامل اصلاح‌کننده ذرات کربنات کلسیم (استتاریک اسید) ارتباط داد. در واقع، کربنات کلسیم پرکننده‌ای خنثی است و فقط وجود اسیدهای چرب روی سطح آن می‌تواند سبب افزایش قدرت اسیدی توده لاستیکی و در نتیجه افزایش زمان ایمنی شود. همین مسئله منجر به افزایش شاخص سرعت پخت (CRI) این آمیزه‌ها نسبت به لاستیک طبیعی خالص می‌شود.

در جدول ۲ مشاهده می‌شود، به ازای مقدار بهینه پرکننده شاخص سرعت پخت افزایش یافته و با مقادیر بیشتر پرکننده به دلیل تشکیل کلوخه و کاهش سطح تماس با ماتریس، شاخص سرعت پخت اندکی کاهش می‌یابد. Sobhy و همکاران [۲۳] نیز افزایش زمان ایمنی و شاخص سرعت پخت را برای آمیزه‌های لاستیک طبیعی تقویت‌شده با میکروکربنات کلسیم گزارش کرده‌اند.

اثر پرکننده بر رفتار تورم لاستیک طبیعی

این آزمون را می‌توان به عنوان معیاری از کیفیت تورم، مقدار چگالی اتصالات عرضی، خواص مکانیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی بین پلیمر و پرکننده دانست [۲۴]. منحنی تورم کامپوزیت‌های تقویت‌شده

جدول ۳- پارامترهای حاصل از آزمون تورم برای لاستیک طبیعی و کامپوزیت‌های آن.

نمونه	شاخص تورم	نسبت تورم	کسر حجمی	چگالی اتصالات (10^4)	ΔG (J/mol)	ΔS (J/mol.K)
NR خالص	۴/۷۳۴	۳/۳۷۴	۰/۱۸۰۶	۰/۹۶۰	-۱۴/۵۲	۰/۰۴۸۷
NR/Ca-5	۴/۱۹۰	۳/۱۹۱	۰/۲۰۵۸	۱/۳۰۹	-۲۰/۰۷	۰/۰۶۷۳
NR/Ca-10	۴/۰۰۴	۳/۰۰۵	۰/۲۱۶۶	۱/۴۸۲	-۲۲/۸۳	۰/۰۷۶۶
NR/Ca-15	۳/۸۵۱	۲/۸۵۱	۰/۲۲۳۵	۱/۶۰۱	-۲۴/۷۲	۰/۰۸۲۹
NR/Ca-20	۳/۷۲۰	۲/۷۲۰	۰/۲۳۳۴	۱/۷۴۲	-۲۷/۶۱	۰/۰۹۲۶

سازوکار انتقال مولکولی در کامپوزیت های تولیدی

برای درک سازوکار پدیده انتقال مولکولی، نتایج به دست آمده به کمک معادله تجربی ارزیابی شد [۲۹]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = Kt^n \quad (7)$$

با انجام عملیات لگاریتم گیری از طرفین معادله (۷) معادله (۸) به دست می آید:

$$\log\left(\frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \log k + n \log t \quad (8)$$

در این معادله، Q_t و Q_∞ به ترتیب درصد مولی تورم در مدت زمان t و درصد مولی تورم تعادلی است. k ثابتی که وابسته به برهم کنش بین پلیمر و حلال و نیز ساختار پلیمر است. با رسم منحنی لگاریتمی تورم تعادلی نسبت به زمان و تعیین شیب و عرض از مبدأ منحنی می توان مقادیر n و k را معین کرد (جدول ۴). مقادیر به دست آمده برای n مشخص کننده نوع سازوکار نفوذ است. برای سازوکار نفوذ فیزیکی توان به دست آمده باید در حدود ۰/۵ باشد و برای سازوکار نفوذ درجه ۲ (انتقال کنترل شده به وسیله آسودگی) این توان در حدود ۱ است. درحالی که مقادیر به دست آمده بین ۰/۵ و ۱ نشان دهنده رفتار غیرعادی برای نفوذ است [۳۰].

برای کامپوزیت های تولیدی، مقادیر n در حدود ۰/۵ است و این موضوع به اثبات می رساند که در کامپوزیت های لاستیک طبیعی

چگالی اتصالات عرضی با اختلاف گشتاور مطابقت دارد. برای درک عمیق تر اثر افزودن کربنات کلسیم به لاستیک طبیعی از پارامترهای ترمودینامیکی همچون آنترپی (ΔS) و انرژی آزاد گیبس (ΔG) نیز استفاده شد. تغییر در انرژی آزاد گیبس با استفاده از معادله فلوری - هاگینز محاسبه شد. با توجه به جدول ۳، برای همه نمونه ها مقدار انرژی آزاد گیبس منفی به دست آمد. ΔG به رفتار کشسان مواد مربوط است، طوری که با افزودن پرکننده به لاستیک طبیعی و افزایش مقدار آن، کشسانی بهتری برای کامپوزیت مشاهده می شود. افزایش قابل توجه انرژی آزاد را می توان به محدودیت تحرک زنجیرها با وجود پرکننده ارتباط داد [۲۷]. وجود سازگاری مناسب بین پلیمر و پرکننده نیز دلیل دیگری برای افزایش انرژی آزاد بیان شده است [۲۵]. نتایج به دست آمده در توافق با نتایج حاصل شده توسط Mousa و همکاران در بررسی ترمودینامیکی کامپوزیت SBR/Clay متورم در حلال کلروفرم است [۲۸].

افزایش دما نیز سرعت نفوذ و مقدار تراوش پذیری یا به عبارت دیگر مقدار تورم نهایی کامپوزیت را افزایش می دهد. شیب بخش خطی منحنی تورم بر حسب زمان به عنوان معیاری از سرعت نفوذ در نظر گرفته می شود [۱۵، ۲۹] که برای این کامپوزیت ها با افزایش دما روند صعودی را نشان می دهد. بر این اساس می توان نتیجه گرفت، فرایند نفوذ تولون در کامپوزیت های لاستیک طبیعی تقویت شده با کربنات کلسیم از نوع فعال شونده با دماست. به عبارت دیگر، این فرایند وابسته به دماست و با تغییر دما سرعت نفوذ و سایر پارامترهای مربوط تغییر می کند.

جدول ۴- مقادیر n ، k ، Q_∞ و $D \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ برای کامپوزیت های لاستیک طبیعی تقویت شده با کربنات کلسیم (NR/CaCO_3) در دماهای مختلف.

دما (°C)	پارامتر	NR خالص	NR/Ca-5	NR/Ca-10	NR/Ca-15	NR/Ca-20
۲۵	K	۰/۰۴۳	۰/۰۴۴	۰/۰۴۷	۰/۰۴۸	۰/۰۴۹
	n	۰/۰۵۷	۰/۰۵۵	۰/۰۵۴	۰/۰۵۶	۰/۰۵۵
	Q_∞	۳/۴۸۹	۲/۸۹۱	۲/۸۰۷	۲/۶۶۴	۲/۵۴۳
	D	۴/۰۹۲	۳/۳۵۶	۲/۸۳۱	۳/۳۷۳	۳/۳۴۰
۳۵	K	۰/۰۴۸	۰/۰۵۳	۰/۰۴۹	۰/۰۵۷	۰/۰۵۴
	n	۰/۰۵۱	۰/۰۵۰	۰/۰۴۹	۰/۰۴۵	۰/۰۴۵
	Q_∞	۴/۱۰۰	۳/۶۸۲	۲/۹۰۷	۲/۶۳۵	۲/۴۰۴
	D	۴/۱۰۹	۴/۱۵۷	۴/۶۵۸	۵/۳۲۲	۵/۲۱۰
۴۵	K	۰/۰۵۰	۰/۰۶۲	۰/۰۵۶	۰/۰۷۷	۰/۰۶۴
	n	۰/۰۵۳	۰/۰۵۱	۰/۰۵۴	۰/۰۴۹	۰/۰۵۳
	Q_∞	۴/۳۹۳	۳/۹۱۵	۳/۵۱۴	۲/۷۵۴	۲/۴۱۵
	D	۴/۳۷۸	۴/۱۶۱	۴/۵۶۵	۶/۳۶۲	۵/۸۸۸

در این معادله، h ضخامت نمونه، θ شیب بخش ابتدایی و خطی منحنی تورم تعادلی (Q_t) بر حسب جذر زمان (\sqrt{t}) و Q_∞ نیز مقدار تورم در حالت تعادل است.

نتایج به دست آمده برای ضریب نفوذ در جدول ۴ ارائه شده است. همان‌طور که انتظار می‌رود، افزایش دما سبب افزایش ضریب نفوذ تولوئن در همه کامپوزیت‌ها می‌شود. لاستیک طبیعی خالص، بیشترین ضریب نفوذ را دارد. با افزایش مقدار کربنات کلسیم، روند کاهشی در مقادیر ضریب نفوذ کامپوزیت‌ها به‌ویژه در دمای 25°C دیده می‌شود. درحالی‌که به ازای مقادیر بیشتر پرکننده، روند صعودی برای این ضریب مشاهده می‌شود. به نظر می‌رسد، به ازای مقدار بهینه از کربنات کلسیم می‌توان مقاومت تورمی لاستیک طبیعی را بهبود داد که این موضوع با کاهش ضریب نفوذ کامپوزیت تا 10 phr پرکننده حاصل می‌شود. با توجه به ماهیت ذرات برای تشکیل کلوخه، در کامپوزیت‌های حاوی 15 و 20 phr کربنات کلسیم این مسئله سبب کاهش کارایی ذرات در بهبود مقاومت تورمی کامپوزیت می‌شود. برای نتیجه‌گیری نهایی در این باره بررسی‌های شکل‌شناسی می‌تواند کمک شایانی کند که در بخش‌های بعد بحث می‌شود. در سایر دماها نیز این روند مشاهده می‌شود.

به ازای 15 و 20 phr کربنات کلسیم در لاستیک طبیعی در دماهای 35 و 45°C روند افزایش ضریب نفوذ نسبت به دیگر کامپوزیت‌ها بسیار قابل توجه است. وجود کلوخه‌های ذرات پرکننده در ماتریس پلیمری سبب کاهش سطح تماس مؤثر ذرات با زنجیرهای پلیمری می‌شود، از این‌رو، تعداد مؤثر ذراتی که بتوانند از نفوذ مولکول‌ها جلوگیری کنند، کمتر می‌شود. همین پدیده سبب افزایش قابل توجه ضریب نفوذ به‌ویژه در دماهای بیشتر می‌شود. چنین کلوخه‌هایی دارای سطح مشترک ضعیف‌تری با ماتریس است و حتی می‌توان انتظار وجود حفره‌ها و حجم آزاد در سطح مشترک پلیمر - پرکننده را داشت. با افزایش دما و افزایش فعالیت مولکول نفوذکننده و تحرک زنجیر، ابعاد این نوع حفره‌ها می‌توانند افزایش یابند و مولکول بیشتری را در خود جای دهند و از این‌رو سبب کاهش مقاومت تورمی و در نتیجه افزایش قابل توجه ضریب نفوذ شوند.

در معادله (۱۰) که برای تعیین ضریب جذب ارائه شده است، M_∞ وزن نمونه در حالت تورم تعادلی است و M_R نیز وزن اولیه نمونه پیش از قرارگیری در معرض حلال است [۲۵]. ضریب جذب نیز پارامتر ترمودینامیکی است که وابسته به استحکام برهم‌کنش‌های بین زنجیر پلیمر و حلال است:

$$S = \frac{M_\infty}{M_R} \quad (10)$$

تقویت شده با کربنات کلسیم سازوکار انتقال تولوئن از نوع انتقال فیزیکی است. در نفوذ فیزیکی، سرعت نفوذ مولکول‌های نفوذکننده بسیار کمتر از سرعت آسودگی زنجیر پلیمر است. درحالی‌که در نفوذ با سازوکار غیر فیزیکی که توان n معادل با ۱ است، سرعت نفوذ مولکول‌های حلال بیشتر از سرعت آسودگی زنجیرهای پلیمر است [۱۰].

با دقت بیشتر می‌توان دید، با افزایش دما برای همه کامپوزیت‌ها مقادیر n تا اندازه محدودی کاهش می‌یابد و در بیشترین دما این مقادیر به توان $0/5$ نزدیک می‌شوند. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت، با افزایش دما، سازوکار نفوذ به حالت نفوذ فیزیکی نزدیک‌تر می‌شود. مقادیر k نیز با ازدیاد دما افزایش می‌یابد که نشان‌دهنده افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر - حلال است.

همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش مقدار کربنات کلسیم در ماتریس لاستیک طبیعی، قابلیت تورم کامپوزیت کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل وجود ذرات پرکننده سخت و نفوذناپذیر در برابر جذب حلال است. ذرات پرکننده می‌توانند با ایجاد برهم‌کنش با زنجیرها و نیز محدودیت تحرک‌پذیری زنجیر سبب کاهش قابلیت جذب حلال شوند.

افزایش دما می‌تواند سبب افزایش مقدار تورم نهایی لاستیک طبیعی خالص و کامپوزیت‌های آن شود. این موضوع به دلیل افزایش قابلیت تحرک‌پذیری زنجیر نسبت به افزایش دماست. با ازدیاد تحرک‌پذیری زنجیر، حجم آزاد در ماتریس پلیمری نیز افزایش می‌یابد و همین فضا محلی برای جذب بیشتر حلال در نمونه می‌شود. جالب توجه است که در کامپوزیت‌ها با افزایش مقدار پرکننده، روند افزایشی تورم نهایی (Q_∞) کامپوزیت نسبت به افزایش دما کم می‌شود. برای کامپوزیت حاوی 20 phr کربنات کلسیم دیده می‌شود که با افزایش دما از 25°C ، تغییر چندانی در مقدار تورم نهایی دیده نمی‌شود و در دمای 45°C مقدار تورم نهایی نسبت به دمای 25°C کمتر است. این پدیده نشان می‌دهد، با افزایش مقدار کربنات کلسیم در لاستیک طبیعی، رقابت میان پدیده‌های جذب و دفع حلال شدیدتر می‌شود و در دماهای بالا، فرایند دفع غالب‌تر است. همین مسئله علت مشاهده مقدار تورم نهایی کمتر برای این نوع کامپوزیت‌هاست.

ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی کامپوزیت‌های تولیدی

ضریب نفوذ نیز پارامتری سینتیکی است که وابسته به تحرک‌های قطعه‌ای زنجیر پلیمر است. با استفاده از نتایج حاصل از آزمون تورم تعادلی و براساس معادله (۹) می‌توان ضریب نفوذ را محاسبه کرد [۲۵، ۲۹]:

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_\infty} \right)^2 \quad (9)$$

جدول ۵- مقادیر n ، S و $P \times 10^{-6}$ (cm²/s) برای کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با کربنات کلسیم (NR/CaCO₃) در دماهای مختلف.

دما (°C)	پارامتر	NR خالص	NR/Ca-5	NR/Ca-10	NR/Ca-15	NR/Ca-20
۲۵	n	۰/۵۷	۰/۵۵	۰/۵۴	۰/۵۶	۰/۵۵
	S	۳/۷۳۴	۳/۱۹۰	۳/۰۰۴	۲/۸۵۱	۲/۷۲۰
	P	۱۵/۲۸	۱۰/۷۰	۸/۵۰	۹/۶۱	۹/۰۸
۳۵	n	۰/۵۱	۰/۵۰	۰/۴۹	۰/۴۵	۰/۴۵
	S	۴/۳۸۷	۴/۰۱۰	۳/۱۱۱	۲/۸۳۹	۲/۳۳۰
	P	۱۸/۰۲	۱۶/۶۷	۱۴/۴۹	۱۵/۱۱	۱۲/۱۴
۴۵	n	۰/۵۳	۰/۵۱	۰/۵۴	۰/۴۹	۰/۵۳
	S	۴/۶۶۱	۴/۱۶۹	۳/۷۰۷	۲/۹۳۷	۲/۵۸۰
	P	۲۰/۴۰	۱۷/۳۴	۱۶/۹۲	۱۸/۶۸	۱۵/۱۹

جالب توجه است که کمترین ضرایب تراوایی در دماهای ۳۵ و ۴۵°C برای کامپوزیت حاوی ۲۰ phr کربنات کلسیم دیده می‌شود. علت این موضوع را می‌توان به کسر حجمی زیاد پرکننده در این کامپوزیت ارتباط داد. اگرچه کلوخه شدن ذرات در این کامپوزیت بیشتر است، به دلیل کسر حجمی بالای پرکننده و در پی آن کسر حجمی اندک پلیمر تراوش پذیر در برابر حلال، می‌توان انتظار داشت، ضریب تراوایی این کامپوزیت کم باشد.

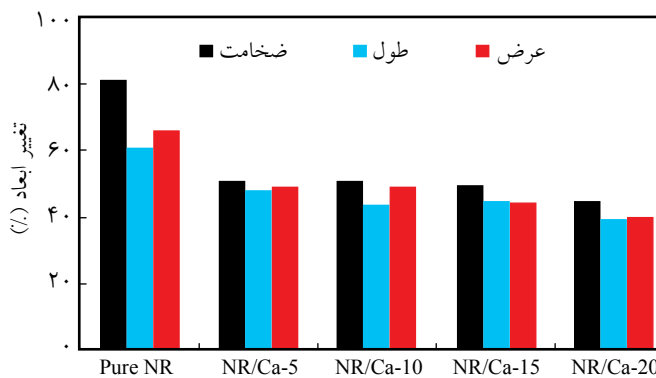
تغییرات ابعاد کامپوزیت‌های تولیدی در اثر نفوذ حلال

در این راستا به تغییرات ابعاد ناشی از نفوذ تولوئن در کامپوزیت‌های تولیدی توجه شده است. نتایج به دست آمده در شکل ۳ نشان می‌دهد، در کامپوزیت‌های تولیدی، مقدار تورم در تمام جهت‌ها یکسان است، درحالی‌که تغییر ضخامت لاستیک خالص نسبت به تغییر طول و عرض آن چشمگیرتر است. با توجه به شکل کروی ذرات کربنات

بر اساس نتایج به دست آمده در جدول ۵ می‌توان دید، کامپوزیت‌های تقویت شده با ذرات کربنات کلسیم نسبت به لاستیک طبیعی خالص مقادیر ضریب جذب کمتری دارند. این موضوع بدان معنی است که کامپوزیت‌ها مقاومت بیشتری در برابر نفوذ حلال دارند. افزایش دما سبب افزایش ضریب جذب حلال در لاستیک طبیعی خالص و نیز کامپوزیت‌های آن می‌شود. این مسئله به دلیل افزایش انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمر با افزایش دما و در پی آن ازدیاد حجم آزاد در سامانه است که قابلیت جذب حلال را افزایش می‌دهد. با بیشتر شدن مقدار پرکننده، روند تغییرات افزایشی ضریب جذب با دما کمتر می‌شود که نشان‌دهنده مؤثر بودن کربنات کلسیم در بهبود مقاومت ترمیمی لاستیک است. ضریب تراوش‌پذیری یا تراوایی یک حلال از درون پلیمر وابستگی مستقیم با ضرایب جذب (S) و نفوذ (D) آن حلال در پلیمر دارد [۲۵]:

$$P = DS \quad (11)$$

بر این اساس ضریب تراوایی دارای اثرهای ترکیبی از فرایندهای نفوذ و جذب حلال است. روند مشابهی با مقادیر ضریب نفوذ به دست آمده برای کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود (جدول ۵). با افزایش مقدار پرکننده روند نزولی برای ضریب تراوایی دیده می‌شود. اگرچه کامپوزیت حاوی ۱۰ phr کربنات کلسیم کمترین ضریب تراوایی و در نتیجه بیشترین مقاومت را در برابر تورم حلال دارد. با افزایش بیشتر پرکننده به دلیل تشکیل کلوخه‌های ذرات پرکننده در ماتریس، ضریب تراوایی افزایش می‌یابد. افزایش ضرایب نفوذ و جذب به دلیل افزایش دما، سبب افزایش قابل توجه ضریب تراوایی می‌شود.



شکل ۳- تغییرات ابعاد لاستیک طبیعی و کامپوزیت‌های آن در اثر نفوذ حلال.

می‌توان از منحنی $\tan\delta$ -T (ضریب اتلاف مکانیکی بر حسب دما) در ناحیه انتقال شیشه‌ای به دست آورد. باید توجه داشت که پیک دمای انتقال شیشه‌ای با سطح زیر منحنی کوچک‌تر، نشان‌دهنده کارایی تقویت‌کنندگی بیشتر پرکننده است.

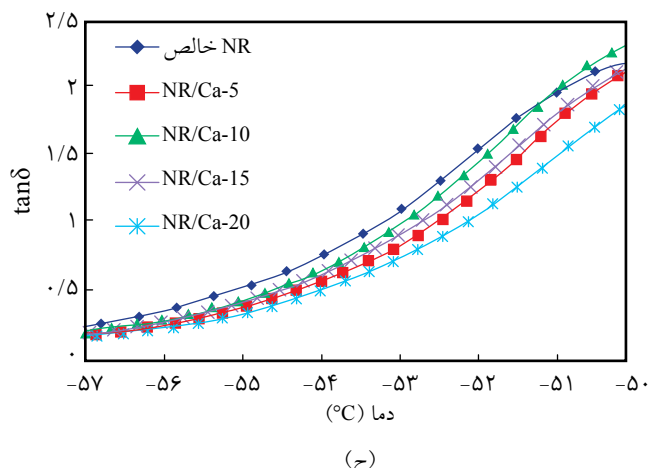
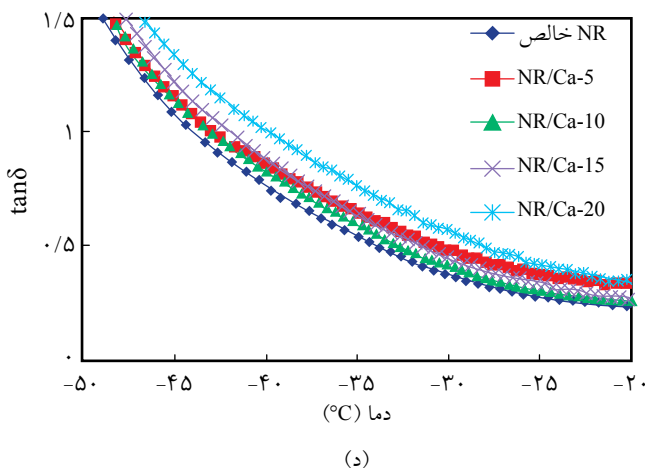
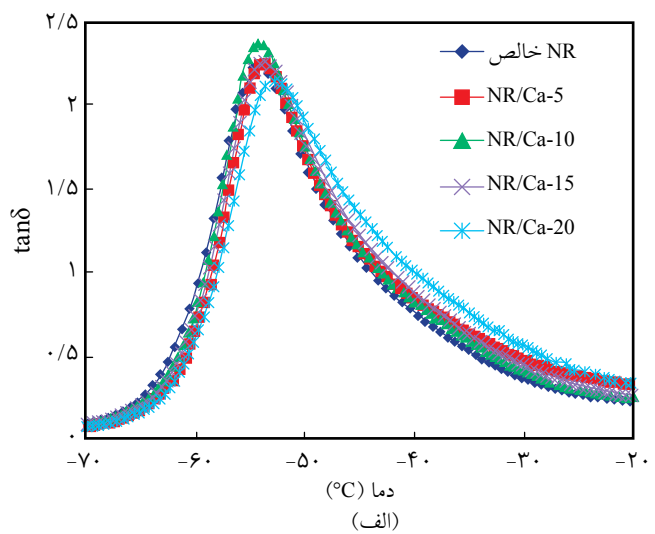
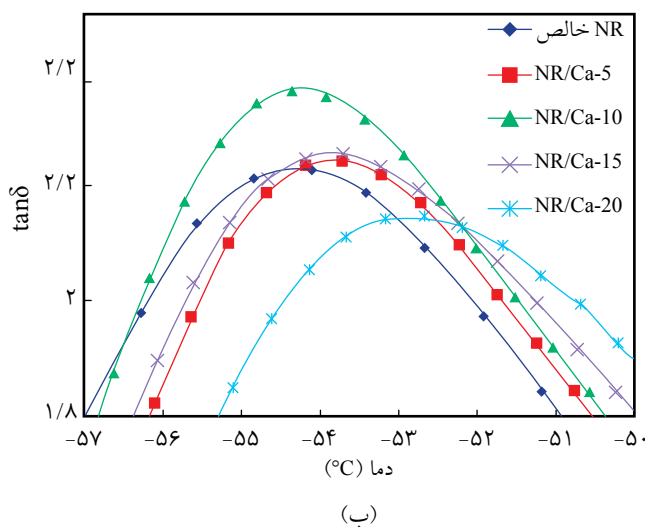
در شکل ۴ تغییرات حاصل از افزودن کربنات کلسیم بر ضریب اتلاف ($\tan\delta$) لاستیک طبیعی ارائه شده است. ذرات کربنات کلسیم ارتفاع پیک $\tan\delta$ را افزایش می‌دهند. این موضوع حاکی از اتلاف انرژی بیشتر کامپوزیت‌های حاوی این پرکننده است (شکل ۴ - ب). روند افزایشی برای ارتفاع پیک انتقال $\tan\delta$ تا ۱۰ phr کربنات کلسیم دیده می‌شود. اما، به ازای مقادیر بیشتر، ارتفاع $\tan\delta$ کاهش می‌یابد. سطح زیر منحنی $\tan\delta$ نیز برای این کامپوزیت‌ها نسبت به لاستیک خالص بیشتر است (جدول ۶)، چنین پدیده‌ای نیز اشاره بر قابلیت بیشتر اتلاف انرژی در این کامپوزیت‌هاست. کامپوزیت‌ها

کلسیم انتظار می‌رود، خواص ایجاد شده در همه جهت‌ها یکسان باشد. به عبارت دیگر، کامپوزیت‌ها همسانگرد باشند. علت بروز خواص ناهمسانگردی برای لاستیک خالص را می‌توان به توزیع ناهمگن اتصالات چه از نظر بی‌نظمی در طول اتصالات (اتصالات مونوسولفیدی، دی‌سولفیدی و پلی‌سولفیدی) و چه از نظر پراکندگی اتصالات در بین زنجیرهای لاستیک ارتباط داد.

رفتار دینامیکی - مکانیکی

ضریب اتلاف ($\tan\delta$)

با ازدیاد مقدار پرکننده، مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای (کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای) افزایش می‌یابد. افزایش مدول به دلیل کاهش تحرک زنجیرهای پلیمر با وجود پرکننده است. این پدیده سبب ازدیاد سختی و مدول لاستیک طبیعی نیز می‌شود. اطلاعات مهمی را



شکل ۴- تغییرات $\tan\delta$ کامپوزیت‌های تقویت‌شده با کربنات کلسیم بر حسب دما: (الف) روند کلی تغییرات، (ب) در محدوده دمایی انتقال شیشه‌ای، (ج) در کمتر از دمای انتقال شیشه‌ای و (د) در بیش از دمای انتقال شیشه‌ای (ناحیه لاستیکی).

مقدار اندکی است. با افزایش آنتالپی فعال سازی می توان به محدودیت تحرک زنجیر در پلیمر پی برد. درحالی که کاهش آنتالپی فعال سازی نشان دهنده افزایش تحرک زنجیری در محدوده دمای انتقال شیشه ای است [۳۰].

در جدول ۶ می توان پارامترهای حاصل از تجزیه دینامیکی - مکانیکی سطح زیر منحنی $\tan\delta$ و آنتالپی فعال سازی را برای لاستیک طبیعی و کامپوزیت های آن مشاهده کرد. با افزودن کربنات کلسیم به لاستیک طبیعی، روند افزایشی در مقدار سطح زیر منحنی $\tan\delta$ به طور پیوسته مشاهده می شود. این پدیده نشان از وقوع فرایند اتلاف مکانیکی با وجود ذرات کربنات کلسیم دارد. درحالی که آنتالپی فعال سازی تغییر چندانی ندارد و فقط به ازای ۲۰ phr کربنات کلسیم، آنتالپی افزایش قابل توجهی دارد.

در سایر گزارش ها [۳۰، ۳۱] افزایش آنتالپی به ازای کاهش قابل توجه در سطح زیر منحنی $\tan\delta$ به دلیل محدودیت چشمگیر تحرکات قطعه های زنجیرها با وجود پرکننده یا فاز ثانویه محقق می شود. درحالی که در کامپوزیت های لاستیک طبیعی تقویت شده با ذرات کربنات کلسیم، بدون کاهش تحرک های زنجیر و در پی آن کاهش سطح زیر منحنی $\tan\delta$ آنتالپی فعال سازی افزایش می یابد. نتایج نشان می دهد، تغییر قابل توجهی در آنتالپی فعال سازی با افزودن کربنات کلسیم حاصل نمی شود. این مسئله را می توان به نبود برهم کنش های ویژه بین پرکننده و زنجیرهای خشی لاستیک طبیعی ارتباط داد. بر این اساس می توان نتیجه گرفت، وجود کربنات کلسیم تحرک زنجیر در ناحیه انتقال شیشه ای و ویژگی های اتلاف مکانیکی کامپوزیت ها را تحت تأثیر قرار می دهد.

شکل شناسی کامپوزیت های لاستیک طبیعی - کربنات کلسیم

تصاویر میکروسکوپ الکترونی کامپوزیت حاوی ۱۰ phr کربنات کلسیم (NR/Ca-10) را می توان در شکل ۵ مشاهده کرد. برای این کامپوزیت، ذرات کربنات کلسیم به خوبی در ماتریس لاستیک طبیعی

در دمای پایین تر از انتقال شیشه ای (ناحیه شیشه ای) قابلیت اتلاف انرژی کمتری نسبت به لاستیک خالص دارند (شکل ۴ - ج). این موضوع نشان از تشکیل نوعی شبکه فیزیکی قوی در کامپوزیت دارد. با عبور از دمای انتقال شیشه ای و رسیدن به ناحیه لاستیکی مشاهده می شود، قابلیت اتلاف انرژی کامپوزیت ها نسبت به لاستیک خالص بیشتر می شود که ناشی از شکست شبکه فیزیکی در ناحیه لاستیکی است. وجود ذرات کروی و اصلاح شده کربنات کلسیم قابلیت اتلاف انرژی بیشتری را به ویژه در بیش از دمای انتقال شیشه ای به لاستیک طبیعی می بخشد. تحرک زنجیر پلیمر در کامپوزیت ها منجر به اتلاف انرژی بیشتر و در نتیجه مشاهده پیکی با ارتفاع بلندتر و سطح زیر منحنی بیشتر می شود. جالب است که در شکل ۴ - د با افزایش مقدار پرکننده تا ۲۰ phr در ناحیه لاستیکی، قابلیت اتلاف کامپوزیت نسبت به لاستیک خالص باز هم بیشتر است.

آنتالپی فعال سازی

سطح زیر منحنی $\tan\delta$ بر حسب دما، به آنتالپی فعال سازی آسودگی تحرک اسکلت اصلی زنجیر پلیمر مربوط می شود. آنتالپی فعال سازی متوسط انجام انتقال برای پلیمر را می توان با استفاده از نتایج حاصل از آزمون دینامیکی - مکانیکی محاسبه کرد [۳۰]:

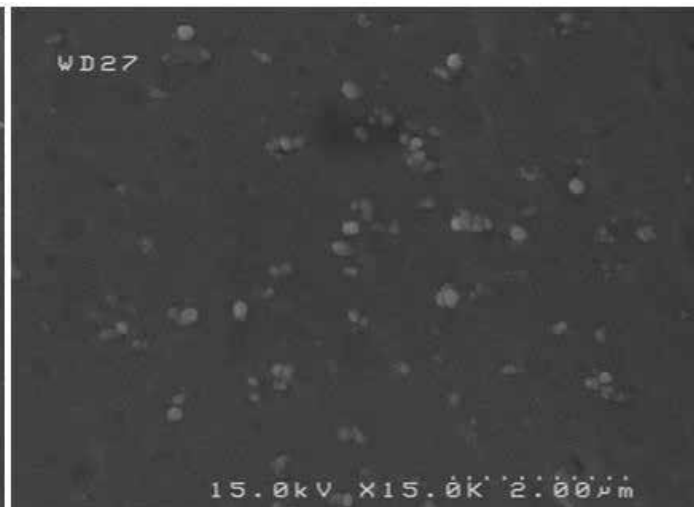
$$\Delta H_a = \frac{(\ln E_g - \ln E_R) \pi R T_g^2}{2 t_A} \quad (12)$$

در این معادله t_A سطح زیر منحنی $\tan\delta$ و E_g و E_R به ترتیب مدول ذخیره در ناحیه شیشه ای و لاستیکی و ΔH_a آنتالپی فعال سازی فرایند انتقال است. برهم کنش های مناسب بین پلیمر و پرکننده منجر به محدودیت تحرک زنجیر و کاهش مساحت زیر منحنی $\tan\delta$ می شود. با توجه به رابطه معکوس میان t_A و ΔH_a می توان نتیجه گرفت، برای کامپوزیت هایی که سطح مشترک ضعیفی دارند، آنتالپی فعال سازی

جدول ۶- اطلاعات حاصل از آزمون دینامیکی - مکانیکی برای لاستیک طبیعی و کامپوزیت های آن.

نمونه	$E_g \times 10^{-9}$ (MPa)	E_R (MPa)	Tg (°C)	$\tan\delta_{max}$	سطح	ΔH (kcal/mol)
NR خالص	۱/۸۹	۶۹۳۴۱۳	-۵۴/۱۰	۲/۲۲۷	۴۰/۶۰	۲۹/۱۷۹
NR/Ca-5	۲/۱۸	۴۲۰۴۸۵	-۵۳/۹۵	۲/۲۴۴	۴۱/۶۳	۳۰/۸۰۱
NR/Ca-10	۲/۴۸	۵۳۰۲۳۳	-۵۴/۳۵	۲/۳۶۶	۴۲/۱۱	۲۹/۹۸۶
NR/Ca-15	۲/۲۵	۵۶۹۴۵۰	-۵۳/۹۳	۲/۲۵۶	۴۲/۸۳	۲۹/۰۱۳
NR/Ca-20	۲/۶۴	۳۰۸۷۷۵	-۵۲/۹۷	۲/۱۴۶	۴۴/۱۲	۳۱/۰۵۱

(الف) در ۸۰ °C و (ب) در ۰ °C.



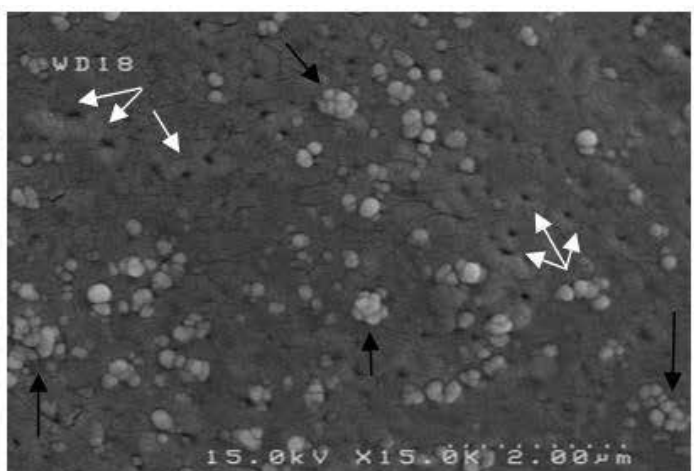
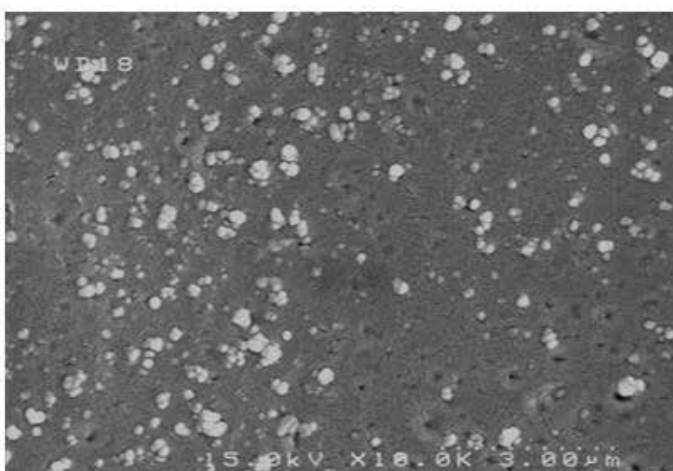
شکل ۵- تصاویر SEM کامپوزیت NR/Ca-10 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

می‌شود. به دلیل تشکیل کلوخه ذرات و ترشوندگی کمتر پرکننده به وسیله ماتریس و نیز چسبندگی ضعیف ذرات به ماتریس [۲۰،۳۲] در کامپوزیت NR/Ca-20، پدیده خروج پرکننده از ماتریس دیده می‌شود.

بر اساس نتایج به دست آمده از آزمون‌های تورم نیز مشاهده شد که این کامپوزیت (NR/Ca-20) از نظر پارامترهای نفوذ مانند ضریب نفوذ، ضریب جذب و تراوایی رفتار غیرعادی نشان می‌دهد. با افزایش دما، تغییر ایجاد شده در این کامپوزیت نسبت به سایر کامپوزیت‌ها چشمگیرتر است که علت این موضوع را می‌توان به وجود کلوخه‌های پرکننده و همچنین چسبندگی ضعیف در سطح مشترک ماتریس - پرکننده ارتباط داد. وجود سطح مشترک ضعیف و کلوخه‌های پرکننده در ماتریس نقاطی برای افزایش حجم آزاد در سامانه پدید می‌آورد و همین مسئله سبب افزایش ضریب نفوذ

پراکنده شده‌اند. چنین توزیعی از ذرات پرکننده در ماتریس می‌تواند دلیلی مناسب برای بروز خواص مطلوب مانند خواص مکانیکی، دینامیکی - مکانیکی و نفوذپذیری به شمار رود.

در شکل ۶ به خوبی مشاهده می‌شود، با دو برابر شدن مقدار پرکننده، کلوخه‌های بسیاری در ماتریس تشکیل می‌شود. در این تصاویر این نوع کلوخه‌های پرکننده با پیکان‌های مشکی رنگ علامت‌گذاری شده‌اند. پدیده جالب دیگری که در کامپوزیت حاوی ۲۰ phr کربنات کلسیم وجود دارد، نقاط مشکی و حفره‌های کوچک در ماتریس است. این نقاط در اثر بیرون کشیده شدن پرکننده از ماتریس لاستیک طبیعی است که برای دقت بیشتر با پیکان‌های سفید علامت‌گذاری شده‌اند. وجود چنین حفره‌هایی نشان‌دهنده چسبندگی و ترشوندگی ضعیف پرکننده به وسیله ماتریس است [۳۲]. درحالی‌که برای کامپوزیت NR/Ca-10 چنین پدیده‌ای به مقدار بسیار کمتری مشاهده



شکل ۶- تصاویر SEM کامپوزیت NR/Ca-20 با بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

با افزایش دما، سازوکار نفوذ به حالت نفوذ فیزیکی نزدیک‌تر می‌شود. با افزایش مقدار کربنات کلسیم تا مقدار بهینه (۱۰ phr)، روند کاهش در مقادیر ضریب نفوذ کامپوزیت‌ها به‌ویژه در دمای 25°C دیده می‌شود. در حالی که به ازای مقادیر بیشتر پرکننده، روند صعودی برای ضریب نفوذ به‌ویژه در دماهای بیشتر مشاهده می‌شود. بر این اساس به نظر می‌رسد، به ازای مقدار بهینه از کربنات کلسیم می‌توان مقاومت تورمی لاستیک طبیعی را بهبود داد که این موضوع با کاهش ضریب نفوذ کامپوزیت تا ۱۰ phr پرکننده حاصل می‌شود. با توجه به ماهیت ذرات برای تشکیل کلوخه، این موضوع سبب کاهش کارایی ذرات در بهبود مقاومت تورمی کامپوزیت (سامانه‌های حاوی مقادیر ۱۵ و ۲۰ phr کربنات کلسیم) می‌شود. با توجه به سازگاری کامل میان نتایج آزمون‌های تورم، دینامیکی - مکانیکی و تصاویر میکروسکوپی می‌توان از آزمون تورم برای پیش‌بینی شکل‌شناسی و حتی خواص مکانیکی کامپوزیت‌های لاستیکی استفاده کرد. بر این اساس از آزمون تورم و تعیین پارامترهای نفوذ و سازوکار انتقال می‌توان به عنوان معیار غیرمستقیم نحوه پراکندگی پرکننده در ماتریس پلیمری بهره برد. از این رو، مقدار بهینه پرکننده در کامپوزیت را بدون استفاده از آزمون‌های مکانیکی و تصاویر میکروسکوپی معین کرد.

قدردانی

از دانشگاه صنعتی امیرکبیر و باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه برای تأمین هزینه‌های مالی و امکانات آزمایشگاهی در راستای به ثمر رسیدن این پژوهش قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Bakhshandeh Gh.R., *Polyisoprene-Natural Rubber (In Persian)*, Iran Polymer Society, Iran, 2005.
2. Schneider N.S., Illinger J.L., and Cleaves M.A., Liquid Sorption in a Segmented Polyurethane Elastomer, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 1547-1554, 1986.
3. Myers M.E. and Abu-Isa I.A., Elastomer Solvent Interactions III-Effects of Methanol Mixtures on Fluorocarbon Elastomers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3515-3522, 1986.
4. Bouvier J.M. and Gelus M., Diffusion of Heavy Oil in a Swelling Elastomer, *Rubber Chem. Technol.*, **59**, 233-240, 1986.
5. Lawandy S.N. and Wassef M.T., Penetration of Oils into Polychloroprene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 323-329, 1990.
6. Unnikrishnan G. and Thomas S., Sorption and Diffusion of Aliphatic Hydrocarbons into Crosslinked Natural Rubber, *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **35**, 725-734, 1997.
7. Unnikrishnan G. and Thomas S., Diffusion and Transport of Aromatic Hydrocarbons through Natural Rubber, *Polymer*, **35**, 5504-5510, 1994.
8. Morrison N.J. and Porter M., Temperature Effects on the Stability of the Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization, *Rubber Chem. Technol.*, **57**, 63-68, 1994.
9. Kundu P.P., Choudhury R.N.P., and Tripathy D.K., Influence of Blend Composition on the Physical, Flame Retardancy, Dielectric, Aging, and Solvent Resistance Properties

برای کامپوزیت‌های حاوی کلوخه‌های ذرات می‌شود. وجود چنین پدیده‌هایی در کامپوزیت سبب وابستگی قابل توجه به دما می‌شود. زیرا، حجم آزاد وابسته به انعطاف‌پذیری زنجیر است و ازدیاد دما سبب افزایش مقدار انعطاف‌پذیری و تحرک‌پذیری زنجیر و در نتیجه افزایش حجم آزاد در سامانه می‌شود. چسبندگی ضعیف سبب ایجاد ریزحفره‌ها در سطح مشترک می‌شود. این ریزحفره‌ها با افزایش دما بزرگ‌تر می‌شوند و محل مناسبی را برای جذب حلال در کامپوزیت فراهم می‌آورند. از این رو، سبب کاهش مقاومت تورمی کامپوزیت می‌شوند. اگرچه باید توجه داشت، وجود پرکننده به عنوان جزء نفوذناپذیر در برابر حلال فقط زمانی می‌تواند سبب بهبود مقاومت تورمی کامپوزیت شود که مقدار بهینه‌ای از آن استفاده شود.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت‌شده با ذرات کربنات کلسیم به روش اختلاط مذاب با موفقیت تولید شد. نتایج نشان می‌دهد، غلظت پرکننده در کامپوزیت نقش تعیین‌کننده‌ای در مقادیر ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی دارد. افزایش مقدار پرکننده مقدار تورم نهایی کامپوزیت و سرعت نفوذ حلال را کاهش می‌دهد. با افزایش دما سرعت نفوذ و نیز مقدار تراوش‌پذیری یا به عبارت دیگر مقدار تورم نهایی کامپوزیت افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد، در کامپوزیت‌های تولیدی نفوذ تقریباً با سازوکار فیزیکی رخ می‌دهد و

- of Poly[ethylene(vinyl acetate)] and Polychloroprene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 551-558, 1999.
10. Sujith A. and Unnikrishnan G., Molecular Sorption by Heterogeneous Natural Rubber/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Blend Systems, *J. Polym. Res.*, **13**, 171-180, 2006.
 11. Aminabhavi T.M., Phayde H.T.S., Ortego J.D., Elliff C., and Rao A., A Study of Sorption Desorption and Diffusion of n-Alkanes and Aliphatic Hydrocarbons into Polymeric Blends of Ethylene-Propylene Random Copolymer and Isotactic Polypropylene in the Temperature Interval 25-70 Degres, *J. Polym. Eng.*, **16**, 121-147, 1997.
 12. Varghese H., Bhagwan S.S., and Thomas S., Transport Properties of Crosslinked Acrylonitrile Butadiene Rubber/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1815-1831, 1999.
 13. Asaletha R., Kumaran M.G., and Thomas S., Transport Behaviour of Aliphatic Hydrocarbons through Dynamically Cross-linked Natural Rubber/Polystyrene Blends, *Polym. Polym. Compos.*, **6**, 357-364, 1998.
 14. George S., Varughese K.T., and Thomas S., Molecular Transport of Aromatic Solvents in Isotactic Polypropylene/Acrylonitrile-co-Butadiene Rubber Blends, *Polymer*, **41**, 579-584, 2000.
 15. Akporhonor E.E., Egwaikhide P.A., and Okieimen F.E., Equilibrium Sorption Properties of Palm Kernel Husk and N330 Filled Natural Rubber Vulcanizates as a Function of Filler Volume Fraction, *Sci. Res. Essay*, **2**, 159-162, 2007.
 16. Choudalakis S. and Gotsis A.D., Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *Eur. Polym. J.*, **45**, 967-984, 2009.
 17. Manchado M.L., Herrero B., and Arroyo M., Preparation and Characterization of Organoclay Nanocomposites based on Natural Rubber, *Polym. Int.*, **52**, 1070-1077, 2003.
 18. Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York, 1953.
 19. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed., Wiley, New York, 472-473, 2006.
 20. Pojanavaraphan T. and Magaraphan R., Prevulcanized Natural Rubber Latex/Clay Aerogel Nanocomposites, *Eur. Polym. J.*, **44**, 1968-1977, 2008.
 21. Ismail H., Edyham M.R., and Wirjosentono B., Dynamic Properties and Swelling Behaviour of Bamboo Filled Natural Rubber Composites: The Effect of Bonding Agent, *Iran. Polym. J.*, **10**, 377-383, 2001.
 22. Paul K.T., Pabi S.K., Chakraborty K.K., and Nando G.B., Nanostructured Fly Ash-Styrene Butadiene Rubber Hybrid Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30**, 1647-1656, 2009.
 23. Sobhy M.S., El-Nashar D.E., and Maziad N.A., Cure Characteristics and Physicomechanical Properties of Calcium Carbonate Reinforcement Rubber Composites, *Egypt. J. Sol.*, **26**, 241-257, 2003.
 24. Shah J., Yuan Q., and Misra R.D.K., Synthesis, Structure and Properties of a Novel Hybrid Bimodal Network Elastomer with Inorganic Cross-Links: The Case of Silicone-Nanocrystalline Titania, *Mater. Sci. Eng. A*, **523**, 199-206, 2009.
 25. Pojanavaraphan T., Schiraldi D.A., and Magaraphan R., Mechanical, Rheological, and Swelling Behavior of Natural Rubber/Montmorillonite Aerogels Prepared by Freeze-Drying, *Appl. Clay Sci.*, **50**, 271-279, 2010.
 26. George S.C. and Thomas S., Transport Phenomena through Polymeric Systems, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 985-1017, 2001.
 27. Hwang W.G., Wei K.H., and Wu C.M., Synergistic Effect of Compatibilizer in Organo-Modified Layered Silicate Reinforced Butadiene Rubber Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 80-88, 2006.
 28. Mousa A. and Kocsis J.K., Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *J. Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 260-269, 2001.
 29. Mathew T.V., and Kuriakose S., Molecular Transport of Aromatic Hydrocarbons through Lignin-Filled Natural Rubber Composites, *Polym. Compos.*, **28**, 15-22, 2007.
 30. Kader M. A. and Bhowmick A.K., Rheological and Viscoelastic Properties of Multiphase Acrylic Rubber/Fluoroelastomer/Polyacrylate Blends, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 975-986, 2003.
 31. Chattopadhyay P.K., Basuli U., and Chattopadhyay S., Studies on Novel Dual Filler Based Epoxidized Natural Rubber Nanocomposite, *Polym. Compos.*, **31**, 835-846, 2010.
 32. Li Q., Kim N.H., Yoo G.H., and Lee J.H., Positive Temperature Coefficient Characteristic and Structure of Graphite Nanofibers Reinforced High Density Polyethylene/Carbon Black Nanocomposites, *Composites: Part B*, **40**, 218-224, 2009.