

Elastomer Nanocomposites Based on Organoclay/IIR/EPDM: Microstructure and Mechanical Properties

Laleh Basiri¹, Gholam Reza Bakhshandeh^{*2}, Ghasem Naderi², and Shirin Shokoohi³

1. Islamic Azad University, South Tehran Branch, P.O. Box: 19395-4158, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14965-115, Tehran, Iran

3. Polymer Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 5875-4413,
Tehran, Iran

Received 6 January 2011, accepted 13 December 2011

ABSTRACT

Nanocomposite samples based on elastomer blends of butyl rubber (IIR) and ethylene propylene diene monomer (EPDM) were prepared using a laboratory scale two-roll mill in order to study the effect of Cloisite 15A organoclay content (i.e., 1, 3, 5 and 7 wt%) on the mechanical and morphological properties of IIR/EPDM/Cloisite 15A nanocomposites compared to the unfilled EPDM/IIR blends. Rheometer (RPA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM) were utilized for relevant characterization of cure behavior and microstructural properties of the prepared samples. Cure characteristics of the prepared compounds including optimum cure time (t_{90}) and scorch time (t_5), depicted a decrease in these two parameters with increasing nanoclay content; where the cure time was prolonged with EPDM increasing content. In fact, nanoclay not only acts as a reinforcing agent in nanocomposites but also accelerates the cure process of IIR/EPDM elastomer compounds. Intercalation of elastomer chains into the organoclay silicate layers was determined by d-spacing values calculated according to the results of X-ray diffraction patterns. XRD results of all the nanocomposites samples prepared here showed a leftward shift towards lower diffraction angles in the organoclay characteristic peak, indicating an increase in the d-spacing values compared to the pure organoclay which emphasizes the intercalation of elastomer chains into the clay galleries. This phenomenon was also confirmed according to the direct observation of the cryogenically fracture surfaces of the samples by SEM micrographs depicting a combination of intercalated and exfoliated microstructures. However, there appeared incrementally slowed down rate in higher clay contents. With addition of nanoclay, mechanical properties of the nanocomposite samples including hardness, fatigue strength, tensile modulus and tensile strength were observed to be improved. Elongation-at-break and resilience of the nanocomposites were decreased as expected.

Key Words:

butyl rubber,
EPDM, nanoclay,
nanocomposite,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: g.r.bakhshandeh@ippi.ac.ir

نانوکامپوزیت‌های لاستیکی بر پایه نانوخاک رس - IIR-EPDM:

ریزساختار و خواص مکانیکی

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۵،
صفحه ۳۵۳-۳۴۳، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

لاله بصیری^۱، غلامرضا بخشنده*^۲، قاسم نادری^۳، شیرین شکوهی^۳

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۴۱۵۸

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵-۱۴۹۶۵

۳- تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳-۵۸۷۵

دریافت: ۸۹/۱۰/۲۱، پذیرش: ۹۰/۹/۲۲

چکیده

آمیزه‌های نانوکامپوزیت لاستیکی پخت شده بر پایه لاستیک بیوتیل (IIR)، لاستیک اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) و نانوخاک رس آلی اصلاح شده (Cloisite 20A) با هدف بررسی اثر ترکیب درصدی مختلف نانوخاک رس (۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی) بر خواص مکانیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس - IIR-EPDM به وسیله آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی تهیه شدند. از دستگاه رئومتر (RPA) برای بررسی زمان پخت (t_p) و زمان برستگی (t_b) آمیزه‌ها و از آزمون‌های پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی پویشی نیز برای ارزیابی و مشاهده ریزساختار آمیزه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمون رئومتری نشان می‌دهد، با افزایش درصد ذرات نانوخاک رس، افزون بر افزایش گشتاور پخت و نیز اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه در اثر نسبت منظر زیاد لایه‌های نانوخاک رس، مدت زمان بهینه پخت و نیز زمان برستگی آمیزه کاهش پیدا می‌کنند، در حالی که با افزایش درصد لاستیک EPDM در آمیزه، زمان پخت افزایش می‌یابد. در واقع نانوخاک رس علاوه بر اثر تقویت‌کنندگی، در فرایند پخت آمیزه‌های بررسی شده در نقش شتاب‌دهنده ظاهر شده است. همچنین، نتایج حاصل از آزمون‌های پراش پرتو X حاکی از افزایش فاصله بین‌لایه‌ای صفحات سیلیکاتی موجود در فاز پیوسته لاستیکی در تمام آمیزه‌های تهیه شده در مقایسه با پودر نانوخاک رس است. این امر بیانگر نفوذ زنجیرهای پلیمری فاز پیوسته در میان لایه‌های سیلیکاتی است. این پدیده با مشاهده مستقیم ریزساختار ورقه‌ای شده و بین‌لایه‌ای شده نانوکامپوزیت به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز تأیید شد. از سوی دیگر، در درصدی بیشتر نانوخاک رس در آمیزه‌ها، شدت روند افزایش فاصله بین‌لایه‌ای کمتر شده است. دیده شد که با افزایش ترکیب درصد نانوخاک رس در آمیزه‌های نانوکامپوزیتی، خواص مکانیکی آمیزه‌های یاد شده از جمله سختی، مقاومت خستگی، استحکام کششی و مدول کششی افزایش و کرنش در نقطه شکست و جهندگی آمیزه کاهش نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی

لاستیک بیوتیل،
لاستیک EPDM،
نانوخاک رس،
نانوکامپوزیت،
خواص مکانیکی

مقدمه

لاستیک بیوتیل (IIR) به دلیل داشتن خواص قابل توجهی از جمله نفوذپذیری کم نسبت به گازها، خواص الکتریکی، مقاومت در برابر پارگی و مواد شیمیایی از سایر الاستومرها متمایز شده است. با این وجود، لاستیک بیوتیل در برابر این عوامل بسیار حساس است. مقاومت ضعیف این لاستیک در برابر عوامل جوی را می‌توان از راه آمیزه‌سازی با لاستیک‌هایی که درصد سیرنشده‌گی کمی دارند، بهبود بخشید. بدین منظور، استفاده از لاستیک EPDM توسط پژوهشگران متعددی گزارش شده است [۴-۱].

هدف اصلی از افزودن پرکننده‌های مختلف به آمیزه‌های لاستیکی، بهبود خواص ویژه و کاهش قیمت تمام شده محصول است. اگر چه در میان انواع پرکننده‌ها، دوده به عنوان پرکننده - تقویت کننده مؤثر برای لاستیک‌ها و آمیزه‌های لاستیکی کاملاً شناخته شده است، اما افزودن آن به آمیزه منجر به سیاه شدن رنگ نهایی قطعه می‌شود. از این رو در دو دهه اخیر، توجه پژوهشگران به سمت سایر عوامل تقویت کننده برای جای‌گزین کردن دوده جلب شده است.

با معرفی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید تقویت شده با نانوخاک رس آلی اصلاح شده توسط پژوهشگران بخش تحقیق و توسعه شرکت عظیم تویوتا [۵]، این دسته از ترکیبات مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفتند. به طوری که در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر - نانوخاک رس به دلیل ارایه خواص برتری چون مدول، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر نفوذپذیری گازها و تخریب‌پذیری در مقایسه با میکروکامپوزیت‌های متداول، به کانون توجه مراکز صنعتی و پژوهشی تبدیل شده‌اند. این امر به ساختار ویژه نانوذرات خاک رس نسبت داده شده است که شامل لایه‌های سیلیکاتی (ضخامت حدود ۱ nm) حاوی یون‌های قابل انتقال در بین این لایه‌هاست [۶].

نانوکامپوزیت‌های الاستومری نیز هم چون سایر نانوکامپوزیت‌ها، به دلیل توزیع نانومتری عوامل تقویت کننده با نسبت منظر زیاد، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی در مقایسه با آمیزه‌های خالص نشان می‌دهند [۷،۸]. یکی از پرکاربردترین تقویت کننده‌های نانومقیاس در پلیمرها، سیلیکات‌های لایه‌ای از نوع مونت‌موریلونیت (MMT) هستند. افزایش نانوخاک رس به لاستیک بیوتیل، علاوه بر بهبود چشمگیر خواص فیزیکی - مکانیکی، کاهش وزن و قیمت تمام شده محصول را نیز به دنبال دارد. بهبود قابل توجه خواص الاستومرها با وجود تقویت کننده‌های نانو به دلیل پراکنش نانومتری صفحات سیلیکاتی در فاز پیوسته پلیمری و ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین نانوذرات و زنجیرهای پلیمری در سطح مولکولی، کاهش حجم آزاد و در نتیجه محدودیت حرکت بخش‌های زنجیرهای پلیمری است [۹].

در مقایسه با سایر لاستیک‌های پرمصرف مانند لاستیک طبیعی یا استیرن بوتادی‌ان (SBR)، پژوهش‌های زیادی در زمینه نانوکامپوزیت‌های لاستیک بیوتیل انجام نشده است. با وجود این، پژوهش‌های مشابه گزارش شده در این زمینه از موفقیت‌آمیز بودن فرایند تهیه نانوکامپوزیت‌های بیوتیلی حکایت دارند. Meneghetti [۱۰] با استفاده از تنها ۷/۵ phr نانوخاک رس، نانوکامپوزیت هالوبیوتیلی به روش اختلاط مذاب تهیه کرد که افزایش ۶ برابر در استحکام کششی و نیز کاهش بیش از ۲۰ درصد در نفوذپذیری در مقایسه با آمیزه خالص نشان داد.

Liang و همکاران [۱۱] اثر اصلاح گرمایی و فشار را بر ریزساختار نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس آلی اصلاح شده - IIR تهیه شده با دو روش اختلاط مذاب و در محلول بررسی کردند. Kato [۱۲] با استفاده از ۱۵ phr نانوخاک رس، کاهش بیش از ۲/۵ برابر نفوذپذیری نسبت به لاستیک بیوتیل پیوندخورده با مالئیک انیدرید (بدون نانوخاک رس) را گزارش کرده است. رزاقی و همکاران [۱۳] نیز با افزودن مقادیر مختلف نانوخاک رس کلویزیت 15A، خواص کششی و خستگی آمیزه‌های لاستیک بیوتیل را بهبود بخشیدند. تلاش‌هایی نیز برای جای‌گزین کردن نانوروی اکسید به جای روی اکسید معمولی به منظور تسهیل انتقال گرما و در نتیجه کاهش زمان فرایند پخت لاستیک انجام شده است که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نبوده است [۱۴]. هم‌چنین دیده شده است، مناسب‌ترین نوع خاک رس برای تهیه نانوکامپوزیت بر پایه لاستیک بیوتیل Cloisite 20A است [۱۵]. با توجه به آن چه که گفته شد و با نظر به این که تا کنون گزارشی در زمینه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه IIR/EPDM در منابع علمی منتشر نشده است، در پژوهش حاضر اثر درصد‌های مختلف نانوخاک رس بر خواص فیزیکی - مکانیکی و ریزساختار آمیزه‌های لاستیک بیوتیل و لاستیک EPDM تهیه شده به وسیله آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از لاستیک بیوتیل نوع Polysar ساخت کشور کانادا با گرانی مونی ۵۱ ML (1+8) به عنوان لاستیک پایه و نیز لاستیک EPDM با نام تجاری KEP 270 تولید شرکت Kumho polychem کشور کره، با گرانی مونی ۶۰ ML (1+4) و کلویزیت 20A (با ظرفیت تبادل یونی ۹۵ mg/۱۰۰ g) اصلاح شده به وسیله نمک

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه استفاده شده.

ماده	نوع	خواص (واحد)	مقدار
IIR	Polysar 301	گرانروی مونی در 125°C ML(1+8) مقدار ایزوپرن (%) چگالی (g/cm^3)	۵۱ ۱/۶ ۰/۹۲
EPDM	KEP 270	گرانروی مونی در 125°C ML(1+4) مقدار اتیلن (%) مقدار ترمونومر (%) چگالی (g/cm^3)	۶۰ ۶۸ ۴/۵ ۰/۸۶
نانوخاک رس	کلوزیت 20A	ظرفیت تبادل یونی (meq/100g) چگالی (g/cm^3)	۹۵ ۱/۷۷

ارزیابی توسعه ساختار بین‌لایه‌ای یا ورقه‌ای شده لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت‌ها به کمک دستگاه XRD با پرتو Cu ka، ولتاژ شتاب‌دهنده ۵۰ kV و جریان ۴۰ mA انجام شد ($\lambda = 1/54.0598 \text{ \AA}$). طیف پراش در 2θ بین 10° تا 20° به دست آمده و فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک رس بر اساس پراکندگی پرتو X از صفحات مختلف سیلیکاتی پراکنده در فاز پیوسته پلیمری با توجه به معادله براگ ($n\lambda = 2d\sin\theta$) محاسبه شد. مشاهده مستقیم ریزساختار سطوح شکسته شده آمیزه‌ها در نیتروژن، با استفاده از دستگاه Tescan-Vaga انجام شد. به منظور ایجاد رسانندگی الکتریکی مناسب برای جذب الکترون از سطح نمونه‌ها در دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی، سطوح مورد نظر ابتدا در دستگاه پوشش‌دهی طلا مدل Bal TEC SCD005 با اعمال پوششی از ذرات طلا آماده‌سازی می‌شوند.

نمونه‌های آزمون کشش مطابق استاندارد ASTM D412، به شکل دمبل‌هایی با ابعاد مشخص ($120 \times 25 \times 2 \text{ mm}$) از صفحات پخت شده در دستگاه پرس در دمای 175°C و فشار ۱۵۰ bar قالب‌گیری شده و خواص کششی نمونه‌ها معین شد. سختی نمونه‌ها در مقیاس Shore A با دستگاه سختی‌سنج و مطابق با استاندارد ASTM D2240 اندازه‌گیری شد. آزمون‌های خستگی و جهندگی نیز به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D1024 و ASTM D2284 انجام شد.

نتایج و بحث

مشخصات پخت

شکل ۱ نمودارهای گشتاور پخت آمیزه‌های (۷۰/۳۰) IIR/EPDM

آمونیم چهار ظرفیتی دی‌متیل‌دی‌تالویدروژن‌دار شده (2M2HT) محصول شرکت Southern Clay Products استفاده شد. عوامل پخت شامل روی اکسید و گوگرد از منابع ایرانی، استتاریک اسید از کشور مالزی و شتاب‌دهنده مرکاپتوبیزوتیازول دی‌سولفید (MBTS) و تترامیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) از شرکت Bayer تهیه شد. جزئیات مربوط به مواد مصرفی در جدول ۱ آمده است.

دستگاه‌ها

آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی مدل Polymix 200 L ساخت کشور آلمان برای تهیه آمیزه‌ها، دستگاه ریومتر Zwick مدل ۴۳۰۸ ساخت کشور آلمان برای بررسی مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌ها، دستگاه XRD مدل Philips XPert PRO برای بررسی فازی و ارزیابی توسعه ساختار بین‌لایه‌ای یا ورقه‌ای لایه‌های سیلیکاتی، دستگاه Tescan-Vaga ساخت کشور چک برای مشاهده مستقیم ریزساختار سطوح شکسته شده، دستگاه پرس هیدرولیکی ۲۵ تن ساخت شرکت Davenport انگلستان و دستگاه Tensile Testing Machine Hiwa ساخت کشور ایران برای بررسی خواص کششی به کار گرفته شد. برای تعیین سختی نمونه‌ها و انجام آزمون‌های خستگی و جهندگی به ترتیب از سختی‌سنج ساخت شرکت Zwick آلمان، دستگاه Fatigue Test ساخت شرکت Monsanto آمریکا و دستگاه Frank Resilience Tester استفاده شده است.

روش‌ها

آمیزه‌ها به وسیله آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی با سرعت ۵۰ rpm و در دمای اختلاط 30°C تا 40°C تهیه شدند. بدین ترتیب که پس از رطوبت‌گیری نانوخاک‌رس (گرم‌خانه خلاء با دمای 80°C به مدت ۲۴ h و پیش‌خردکردن لاستیک بیوتیل به مدت ۵ min روی غلتک، نانوخاک‌رس به آمیزه لاستیکی افزوده شد. پس از ۴ min اختلاط، لاستیک EPDM اضافه شد. آمیزه مزبور به مدت ۴ min فرایند شد، سپس عوامل شتاب‌دهنده، فعال‌کننده و در نهایت عامل پخت گوگردی به آمیزه افزوده شد. ترکیب درصد دقیق و نام‌گذاری آمیزه‌های نانوکامپوزیت IIR/EPDM تهیه شده با مقادیر مختلف نانوخاک‌رس در جدول ۲ آمده است.

آزمون‌های شناسایی

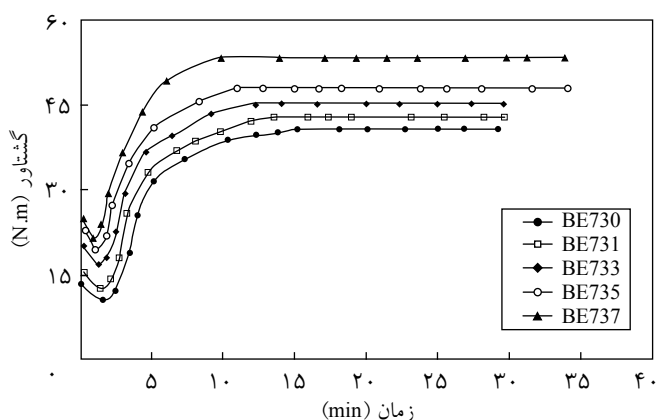
مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌ها به وسیله دستگاه ریومتر در دمای 175°C و مطابق با استاندارد ASTM D2084 معین شد. بررسی فازی و

جدول ۲- ترکیب درصد و نام‌گذاری آمیزه‌های IIR/EPDM/Cloisite 20A تهیه شده با درصد‌های مختلف نانوخاک رس.

کد نمونه	نانوخاک رس (%)	EPDM (%)	IIR (%)	کد نمونه	نانوخاک رس (%)	EPDM (%)	IIR (%)
B000	۰	۰	۱۰۰	BE735	۵	۳۰	۷۰
B001	۱	۰	۱۰۰	BE737	۷	۳۰	۷۰
B003	۳	۰	۱۰۰	BE640	۰	۴۰	۶۰
B005	۵	۰	۱۰۰	BE641	۱	۴۰	۶۰
B007	۷	۰	۱۰۰	BE643	۳	۴۰	۶۰
BE910	۰	۱۰	۹۰	BE645	۵	۴۰	۶۰
BE911	۱	۱۰	۹۰	BE647	۷	۴۰	۶۰
BE913	۳	۱۰	۹۰	BE550	۰	۵۰	۵۰
BE915	۵	۱۰	۹۰	BE551	۱	۵۰	۵۰
BE917	۷	۱۰	۹۰	BE553	۳	۵۰	۵۰
BE820	۰	۲۰	۸۰	BE555	۵	۵۰	۵۰
BE821	۱	۲۰	۸۰	BE557	۷	۵۰	۵۰
BE823	۳	۲۰	۸۰	E000	۰	۱۰۰	۰
BE825	۵	۲۰	۸۰	E001	۱	۱۰۰	۰
BE827	۷	۲۰	۸۰	E003	۳	۱۰۰	۰
BE730	۰	۳۰	۷۰	E005	۵	۱۰۰	۰
BE731	۱	۳۰	۷۰	E007	۷	۱۰۰	۰
BE733	۳	۳۰	۷۰				

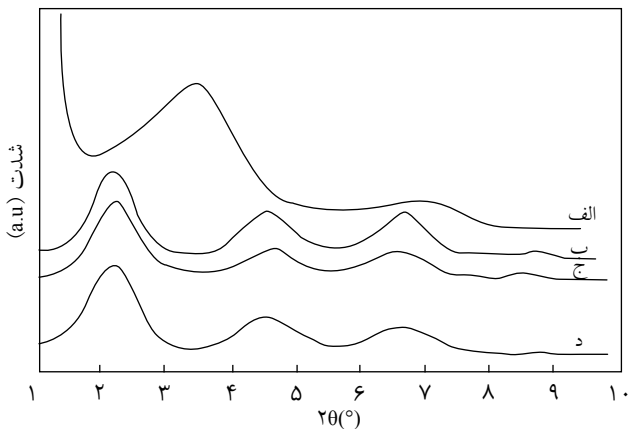
* در نام‌گذاری آمیزه‌ها: B لاستیک بیوتیل و E لاستیک EPDM، اعداد اول و دوم، رقم اول درصد مواد متناظر با حروف و عدد سوم درصد نانوخاک رس است.

برقراری اتصالات عرضی شود. از طرفی، با توجه به این که MH-ML یعنی اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه پخت به چگالی اتصالات عرضی آمیزه وابسته است [۱۹]، افزایش چگالی اتصالات عرضی در مجاورت نانوخاک رس نیز می‌تواند در افزایش اختلاف گشتاور



شکل ۱- نمودار گشتاور- زمان پخت نمونه‌های IIR/EPDM حاوی ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد نانوخاک رس.

خالص و نیز حاوی ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نانوخاک رس را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، زمان برشتگی و زمان بهینه پخت آمیزه‌ها با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس کاهش اما گشتاور، اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه و هم‌چنین سرعت پخت افزایش یافته است. در واقع، نانوخاک رس نه تنها به عنوان تقویت‌کننده منجر به بهبود خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی می‌شود، بلکه در فرایند پخت آمیزه‌ها در نقش شتاب‌دهنده ظاهر شده است. چنین روندی در نانوکامپوزیت‌های لاستیکی مشابه نیز گزارش شده است [۱۶]. دیده شده است که هر چه آمیزه از حالت اسیدی خارج شود و به سمت حالت بازی برود یا به عبارت دیگر pH آن افزایش یابد، سرعت پخت آن بیشتر می‌شود [۱۷]. در واقع، تشکیل کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی به کمک گروه‌های عاملی آمینی و کاتیون‌های آلی خارج شده از فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک رس، با تسهیل واکنش گوگرد [۱۶، ۱۸] منجر به افزایش سرعت واکنش پخت لاستیک‌ها می‌شوند. شکل‌گیری احتمالی کمپلکس‌های روی با وجود گوگرد و گروه‌های عاملی فعال آمینی می‌تواند منجر به تسهیل واکنش‌های



شکل ۳- الگوی پراش پرتو X: (الف) کلویزیت 20A و آمیزه‌های (ب) BE737، (ج) BE917 و (د) BE557. مقایسه با لاستیک بیوتیل نسبت داد.

پراش پرتو X

شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب طیف بازتابش مربوط به آمیزه‌های لاستیکی IIR/EPDM ۷۰/۳۰ حاوی ۰، ۱، ۳، ۵ و ۷ درصد وزنی نانوخاک رس و آمیزه‌های IIR/EPDM با نسبت ۵۰/۵۰، ۷۰/۳۰ و ۹۰/۱۰ حاوی ۷ درصد وزنی نانوخاک رس را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. طیف XRD مربوط به نانوخاک رس نوع کلویزیت 20A دارای یک پیک مشخصه در زاویه بازتابش 2θ برابر $3/52^\circ$ است که طبق قانون براگ معادل فاصله بین لایه‌ای $24/2$ nm است. انتقال پیک به زوایای کوچک‌تر، طبق همین قانون بیانگر افزایش فاصله لایه‌های سیلیکاتی است [۲۴]. موقعیت پیک ظاهر شده در طیف و نیز مقادیر فاصله بین لایه‌ای محاسبه شده در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج محاسبات نشان می‌دهد، فاصله بین لایه‌ای صفحات سیلیکاتی حاضر در فاز پیوسته لاستیکی در تمام آمیزه‌های تهیه شده در مقایسه با پودر نانوخاک رس افزایش یافته است. این پدیده بر نفوذ زنجیرهای لاستیکی در فواصل بین لایه‌ای کلویزیت 20A دلالت دارد.

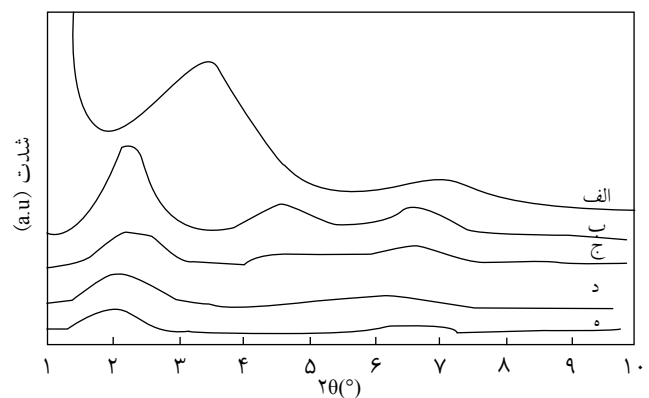
همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزایش درصد نانوخاک رس در آمیزه‌ها فاصله بین لایه‌ای در مقایسه با پودر نانوخاک رس خالص افزایش کمتری نشان داده است (شکل ۲). این پدیده را می‌توان به افزایش احتمال تراکم کلوخه‌های نانوخاک رس در درصدهای زیاد و آسانی باز شدن لایه‌های نانوخاک رس در درصدهای کمتر نسبت داد [۷، ۲۴]، به طوری که شدت پیک‌های شاخص با افزایش درصد نانوخاک رس افزایش یافته و طیف مربوط به نمونه BE731 دارای کمترین شدت است.

در نمونه‌های BE733، BE735 و BE731 پیک مشخصه واضحی

آمیزه مؤثر باشد.

گشتاور پخت آمیزه‌های IIR/EPDM ۷۰/۳۰ با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس افزایش می‌یابد (شکل ۱). نسبت منظر زیاد ذرات نانوخاک رس منجر به افزایش قابل توجهی در برهم‌کنش‌های لاستیک - تقویت کننده، محدود کردن حرکت زنجیرهای پلیمری و مقاومت آمیزه در برابر جریان می‌شود. چسبندگی بین سطحی لایه‌های نانوخاک رس و فاز پیوسته IIR/EPDM را می‌توان به گروه‌های عاملی آمینی موجود در ساختار نانوخاک رس که طی فرایند اصلاح (تبادل یون) ایجاد شده‌اند، نسبت داد [۲۰، ۲۱]. بنابراین از مشاهده افزایش مقدار گشتاور و گرانیوی آمیزه نانوکامپوزیت می‌توان نتیجه گرفت، ذرات نانوخاک رس به طور مؤثر در فاز پیوسته IIR/EPDM پراکنده شده‌اند.

در نانوکامپوزیت‌های EPDM/Cloisite 20A با افزایش درصد نانوخاک رس زمان برشته‌گی کاهش، اما زمان بهینه پخت افزایش می‌یابد. در پژوهش ارائه شده توسط Chang و همکاران [۲۲] نیز نتایج مشابهی در زمینه تغییر مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک EPDM گزارش شد. در این گزارش، افزایش مشاهده شده در مدت زمان پخت به جذب سطحی عوامل پخت روی سطح تقویت کننده نانوخاک رس نسبت داده شده است. از طرفی، با توجه به این که درصد پیوندهای دوگانه در لاستیک EPDM در مقایسه با لاستیک بیوتیل کمتر است، این رفتار را می‌توان ناشی از بازده پخت کمتر EPDM در سامانه‌های ولکانش گوگردی نیز دانست [۲۳]. هم‌چنین، با افزایش درصد لاستیک EPDM در آمیزه‌های حاوی درصد ثابت نانوخاک رس، گشتاور پخت آمیزه افزایش می‌یابد. این افزایش را می‌توان به گرانیوی مونی زیادتر لاستیک EPDM در



شکل ۲- الگوی پراش پرتو X: (الف) کلویزیت 20A و آمیزه‌های IIR/EPDM ۷۰/۳۰ حاوی درصدهای وزنی مختلف نانوخاک رس (ب) BE737، (ج) BE735، (د) BE733 و (ه) BE731.

جدول ۳- موقعیت پیک مشخصه و فاصله بین‌لایه‌ای محاسبه شده بر اساس آزمون پراش پرتو X.

BE557	BE737	BE735	BE733	BE731	BE917	Cloisite 20A	نمونه
۲/۱۱	۲/۶۷	۲/۴۴	۲/۱۷	۲/۰۶	۲/۷۵	۳/۵۲	2θ(°)
۴۱/۸۲	۳۳/۰۸	۳۶/۱۵	۴۰/۸۲	۴۳/۲۱	۳۲/۰۹	۲۴/۲۰	d ₀₀₁ (nm)

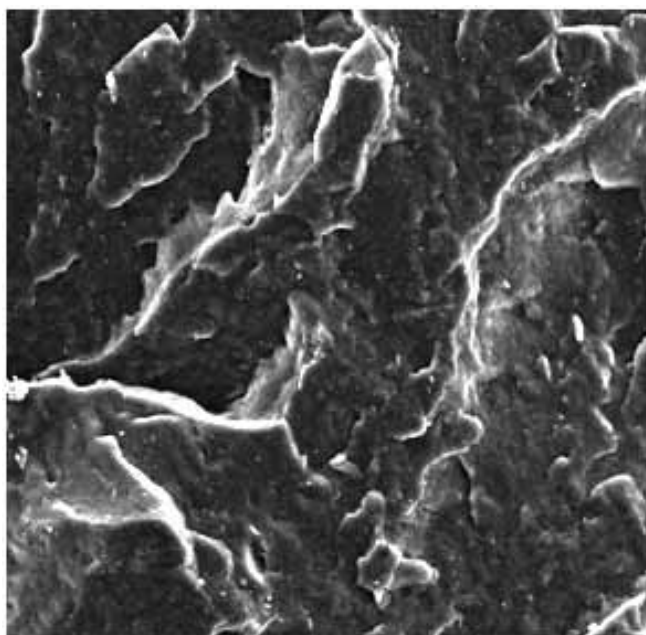
نانوخاک‌رس در فاز پیوسته شده و منجر به افزایش فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک‌رس می‌شود [۲۵].

مشاهدات میکروسکوپی

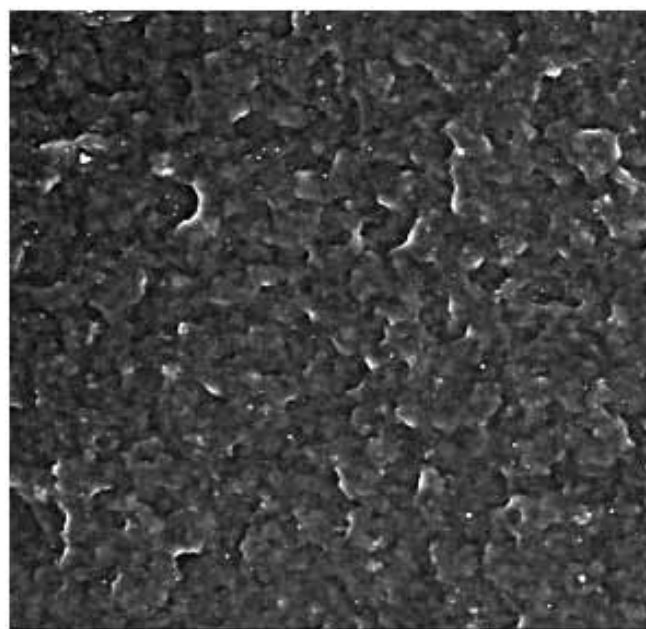
تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع شکست نمونه‌های BE737 و BE730 در شکل ۴ آورده شده است. تفاوت قابل توجهی بین سطح مقطع شکست آمیزه خالص و نانوکامپوزیت حاوی ۷ درصد نانوخاک‌رس وجود دارد. بدین ترتیب که سطح شکست آمیزه کاملاً صاف به نظر می‌رسد. درحالی که سطح مقطع شکست این نانوکامپوزیت زبر است. در حقیقت، با افزایش مقدار نانوخاک‌رس تا ۷ درصد وزنی، سطح مقطع شکست نانوکامپوزیت نسبت به آمیزه پرنشده به دلیل ایجاد برهم‌کنش‌های جدید بین فاز پیوسته و نانوخاک‌رس و در نتیجه انحراف مسیر ترک در جریان پدیده شکست زبرتر شده است. مقدار ناصافی سطوح شکست به

دیده نمی‌شود، این مطلب می‌تواند شاهدهی بر ایجاد ریزساختار ورقه‌ای از لایه‌های نانوخاک‌رس در فاز پیوسته این نمونه‌ها باشد. در نمونه BE737، پیک ثانویه‌ای نیز علاوه بر پیک مشخصه در طیف‌های XRD مشاهده می‌شود. پیک دوم مشاهده شده بیانگر این مطلب است که فاصله بین‌لایه‌ای درصدی از صفحات نانوخاک‌رس موجود در فاز پیوسته افزایش یافته است، ولی درصدی از صفحات به دلیل زیاد بودن مقدار نانوخاک‌رس در آمیزه، به یک‌دیگر فشرده شده و نه تنها فاصله بین صفحات آن زیاد نشده است، بلکه پیک مربوط به سمت زوایای بزرگ‌تر نیز انتقال یافته است.

طیف بازتابش ارایه شده در شکل ۳ اثر درصد EPDM را بر ریزساختار آمیزه‌های نانوکامپوزیتی نشان می‌دهد. بدین ترتیب که با افزایش درصد EPDM، گرانروی مونی میانگین آمیزه افزایش یافته و در نتیجه انتقال تنش برشی از فاز پیوسته به ذرات فاز پراکنده افزایش یافته است. این امر منجر به تشدید فرایند شکسته شدن کلوخه‌های

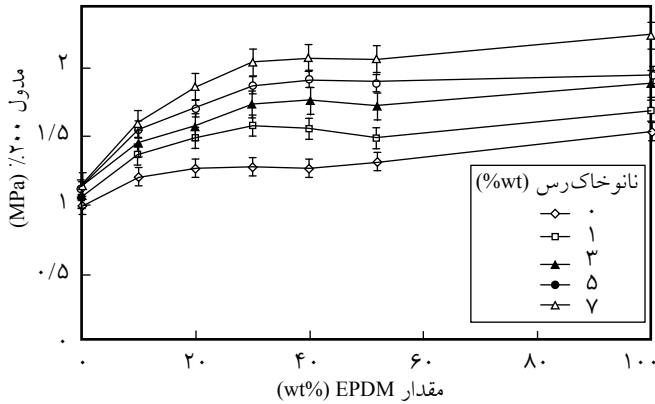


(ب)



(الف)

شکل ۴- تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی از سطح مقطع شکست آمیزه‌های IIR/EPDM: (الف) بدون نانوخاک رس و (ب) حاوی ۷ درصد نانوخاک‌رس (با بزرگ‌نمایی ۵۰۰ برابر).



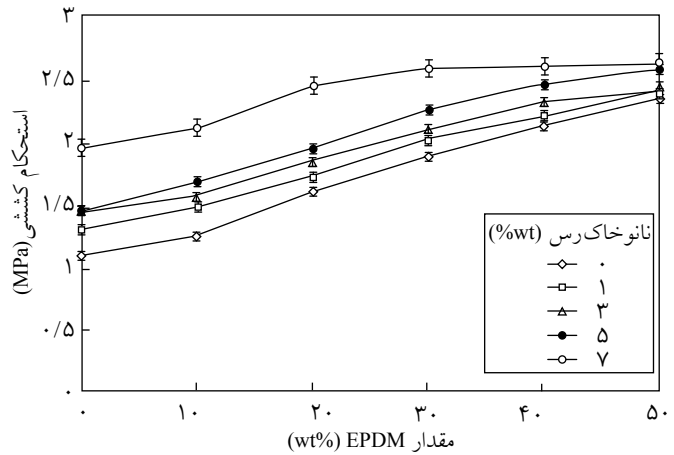
شکل ۷- نمودار تغییرات مدول ۲۰۰٪ در نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های مختلف EPDM و نانوخاک رس.

را توجیه می‌کند. از طرفی، محدودیت حرکت زنجیرهای پلیمری در مجاورت چنین ذراتی که دارای نسبت منظر زیاد هستند، در مقایسه با ذرات کروی متداول، مقاومت ماده را در برابر رشد ترک بهبود می‌بخشد [۲۹]. طی فرایند شکل‌دهی نانوکامپوزیت، لایه‌های سیلیکاتی در اثر میدان جریان آرایش می‌یابند. از همین رو، خواص کششی نانوکامپوزیت افزایش پیدا می‌کند [۳۰] (شکل‌های ۵ تا ۷).

همان‌طور که انتظار می‌رود، با افزایش درصد لاستیک EPDM مدول نمونه‌های نانوکامپوزیت تهیه شده نیز افزایش می‌یابد. نتایج آزمون‌های پراش پرتو X نیز نشان داد، با افزایش درصد EPDM در نانوکامپوزیت‌ها، مقدار پراکنش ذرات نانوخاک رس در فاز پیوسته لاستیکی بهبود می‌یابد که این امر طبیعتاً منجر به بهبود خواص مکانیکی خواهد شد. نتایج به دست آمده از آزمون‌های خواص مکانیکی با نتایج آزمون‌های پراش پرتو X مطابقت دارد (شکل‌های ۶ و ۷).

مطابق آن چه در شکل‌های ۸ و ۹ دیده می‌شود، با افزودن ذرات نانوخاک رس، کرنش در نقطه شکست و جهندگی آمیزه کاهش می‌یابد. این رفتار به کاهش تحرک‌پذیری و درجه آزادی زنجیرهای IIR/EPDM در مجاورت ذرات نانوخاک رس نسبت داده می‌شود. فاز پیوسته پلیمری در مجاورت این ذرات خارجی انعطاف‌پذیری کمتری دارد و زنجیرهای پلیمری به دلیل ممانعت فضایی ایجاد شده قابلیت حرکت، چرخش و تغییر طول کمتری دارند. از طرفی، با افزایش درصد EPDM جهندگی آمیزه کاهش می‌یابد. این رفتار با توجه به کم‌تر بودن جهندگی لاستیک EPDM نسبت به لاستیک بیوتیل که در نتایج مربوط به نمونه‌های فاقد نانوخاک رس در همین منحنی (شکل ۹) به وضوح دیده می‌شود، منطقی به نظر می‌رسد.

افزایش سختی نانوکامپوزیت با افزایش ترکیب درصد EPDM در آمیزه (شکل ۱۰) را می‌توان به واحدهای اتیلن و پروپیلن موجود

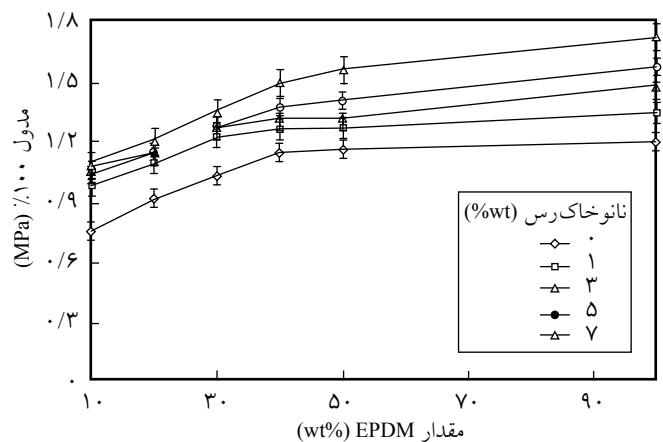


شکل ۵- نمودار تغییرات استحکام کششی در نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های مختلف EPDM و نانوخاک رس.

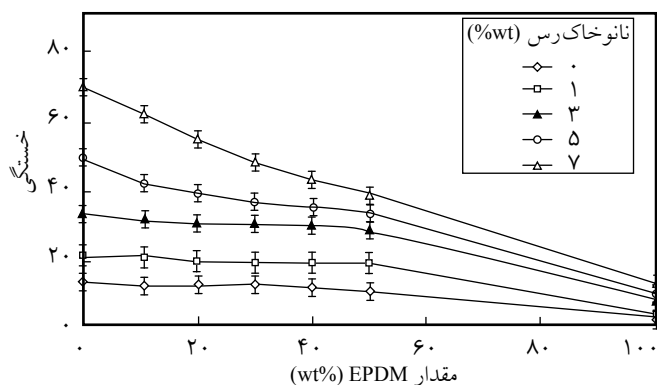
مقدار اتصالات ایجاد شده بین نانوخاک رس و فاز پیوسته پلیمری بستگی دارد [۲۷، ۲۶، ۷].

خواص مکانیکی

به طور کلی، خواص کششی نانوکامپوزیت‌های IIR/EPDM حاوی درصد‌های مختلف نانوخاک رس در مقایسه با آمیزه خالص بهبود می‌یابد. پرواضح است که افزایش استحکام و مدول کششی به درجه پراکندگی لایه‌های نانوخاک رس در ماتریس پلیمری وابسته است [۲۸]. برخی پژوهشگران، تغییر خواص فصل مشترک و ایجاد محدودیت در حرکت و جابه‌جایی زنجیرهای پلیمری به واسطه وجود ذرات خارجی نانوخاک رس را عامل بهبود خواص می‌دانند. در واقع، ذرات نانومتری با نسبت منظر زیاد فصل مشترک بزرگی با فاز پیوسته پلیمری دارند که افزایش استحکام نانوکامپوزیت حاصل



شکل ۶- نمودار تغییرات مدول ۱۰۰٪ در نمونه‌های تهیه شده با درصد‌های مختلف EPDM و نانوخاک رس.



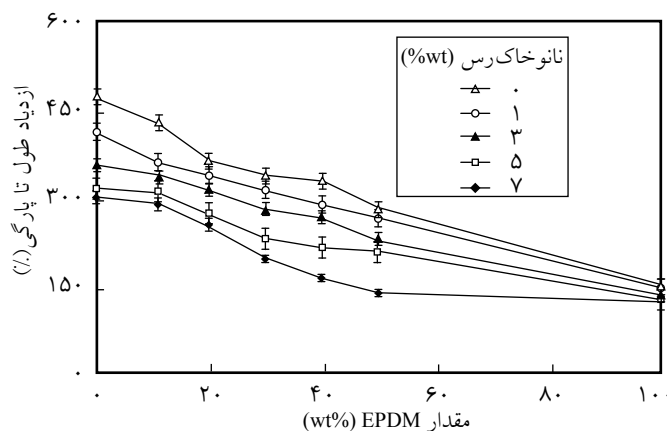
شکل ۱۱ - نمودار تغییرات خستگی نمونه های تهیه شده با درصد های مختلف EPDM و نانوخاک رس.

در زنجیر اصلی لاستیک EPDM نسبت داد، در واقع سختی و گرانروی این لاستیک به دلیل وجود گروه های PP و PE از لاستیک بیوتیل بیشتر است. از طرفی طبیعی است که با کاهش امکان حرکت درشت مولکول ها به دلیل قرارگیری ذرات نانوخاک رس در لابه لای زنجیرهای فاز پیوسته، نمونه در برابر فرورفتگی جسم مقاومت بیشتری نشان دهد، در نتیجه مقدار سختی اندازه گیری شده افزایش می یابد.

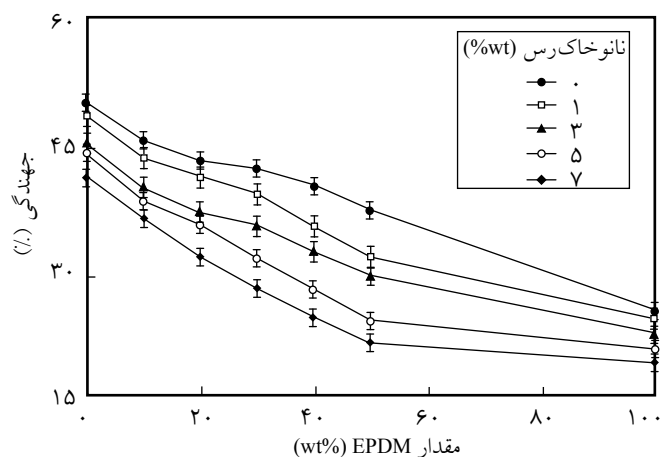
هنگامی که لاستیک برای مدت طولانی در معرض تنش های مکانیکی متناوب قرار می گیرد، به تدریج ترک هایی بر سطح لاستیک تشکیل می شوند. این ترک ها به طور کلی عمود بر جهت تنش های وارد شده ایجاد می شوند و رشد آنها تا وقتی که منجر به پارگی محصول شوند، ادامه می یابد. مقاومت در برابر خستگی به عوامل محیطی مثل دما، اکسیژن، بلورینگی، چگالی اتصالات عرضی و نوع این اتصالات بستگی دارد. همان طور که در شکل ۱۱ مشاهده می شود، با افزایش ذرات نانوخاک رس چون چگالی اتصالات عرضی و استحکام زنجیرها افزایش می یابد، مقاومت در برابر خستگی نیز زیاد می شود.

نتیجه گیری

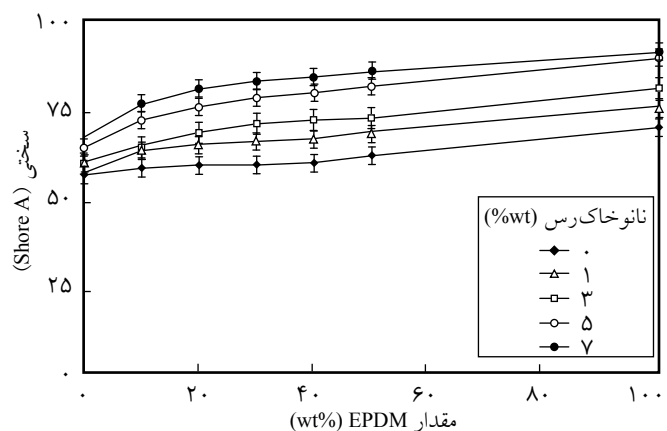
در این پژوهش مشخصات پخت، خواص فیزیکی - مکانیکی و ریزساختار آمیزه های IIR/EPDM تقویت شده با درصد های مختلف نانوخاک رس بررسی شده است. نتایج نشان می دهد، افزایش درصد های وزنی مختلف نانوخاک رس (۱، ۳، ۵ و ۷ درصدوزنی) به آمیزه لاستیکی IIR/EPDM با نسبت های مختلف ۱۰/۹۰، ۲۰/۸۰، ۳۰/۷۰، ۴۰/۶۰، ۵۰/۵۰ و ۱۰۰/۰ افزون بر شتاب دهنده



شکل ۸ - نمودار تغییرات ازدیاد طول تا پارگی در نمونه های تهیه شده با درصد های مختلف EPDM و نانوخاک رس.



شکل ۹ - نمودار تغییرات جهندگی نمونه های تهیه شده با درصد های مختلف EPDM و نانوخاک رس.



شکل ۱۰ - نمودار تغییرات سختی نمونه های تهیه شده با درصد های مختلف EPDM و نانوخاک رس.

لاستیکی در فواصل بین‌لایه‌ای آنهاست که بر اساس نتایج آزمون‌های XRD و SEM نیز تأیید می‌شود. همچنین، مشاهده شد که افزایش درصد لاستیک EPDM در آمیزه‌های حاوی درصد ثابت نانوخاک رس ثابت، در کنار اثر افزایشی بر خواص مزبور (یعنی مدول، استحکام کششی و سختی) جهندگی، مقاومت خستگی و ازدیاد طول تا شکست آمیزه‌های نانوکامپوزیتی را کاهش می‌دهد.

واکنش پخت یا به عبارت دیگر کاهش زمان برشته‌گی و زمان بهینه پخت آمیزه‌ها، خواص مکانیکی از قبیل مدول و استحکام کششی، سختی و مقاومت خستگی را افزایش می‌دهد، به طوری که نمونه حاوی ۷٪ وزنی نانوخاک رس اصلاح شده، کمترین زمان پخت و بیشترین مقدار از خواص مزبور را دارد. این رفتار در نتیجه پراکنش لایه‌های سیلیکاتی نانوخاک رس در فاز پیوسته پلیمری و نفوذ زنجیرهای

مراجع

- Zaharescu T., Jipa S., Giurginca C. and Podina M., Evaluation of Compatibility of EPDM and Butyl Rubber - II. Thermal and Radiation Stability, *Polym. Degrad. Stab.*, **62**, 569-574, 1998.
- Abd-El Salam F., Abd-El Salam M.H., Mostafa M.T., Nagy M.R., and Mohamed M.I., Effect of the Vulcanizing System on the Mechanical Properties of Butyl Rubber/Ethylene Propylene Diene Monomer-Carbon Black Blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1539-1544, 2003.
- Deuri A.S., Adhikary R., and Mukhopadhyay A., Degradation of IIR/EPDM Blends. 2., *Polym. Degrad. Stab.*, **41**, 53-57, 1993.
- Jipa S., Lungulescu M., Zaharescu T., Setnescu R., and Setnescu T., Chemiluminescence Study on Gamma-Irradiated EPDM/IIR Blends, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **10**, 834-836, 2008.
- Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., and Usuki A., Nylon 6/Na-montmorillonite Nanocomposites Prepared by Compounding Nylon 6 with Na-montmorillonite Slurry, *Polymer*, **44**, 2933-2937, 2003.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Prepration to Processing, *Polym. Sci.*, **28**, 1539-1611, 2003.
- Alipour A., Naderi G., Bakhshandeh G.R., Valic H., and Shokoohi S., Elastomer Nanocomposites based on NR/EPDM/Organoclay: Morphology and Properties, *Int. Polym. Proc.*, **2011**, 48-55, 2011.
- Tjong S.C., Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R-Reports*, **53**, 73-197, 2006.
- Stephen R., Ranganathaiah C., Varghese S., Joseph K., and Thomas S., Gas Transport through Nano and Micro Composites of Natural Rubber (NR) and their Blends with Carboxylated Styrene Butadiene Rubber (XSBR) Latex Membranes, *Polymer*, **47**, 858-870, 2006.
- Meneghetti P.C., *Synthesis and Properties of Rubber-clay Nanocomposites*, Thesis for Degree of Philosophy Doctor, Case Western Reserve University, Chemical Engineering, 2005.
- Liang Y.R., Ma J., Lu Y.L., Wu Y.P., Zhang L.Q., and Mai Y.W., Effects of Heat and Pressure on Intercalation Structures of Isobutylene-Isoprene Rubber/Clay Nanocomposites. I. Prepared by Melt Blending, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2653-2664, 2005.
- Kato M., Tsukigase A., Tanaka H., and Usuki A.I., Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber-Clay Nanocomposites, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 1182-1188, 2006.
- Razzaghi-Kashani M., Hasankhani H., and Kokabi M., Improvement in Physical and Mechanical Properties of Butyl Rubber with Montmorillonite Organoclay, *Iran. Polym. J.*, **16**, 671-679, 2007.
- Teh P.L., Ishak Z.A.M., Hashim A.S., Karger-Kocsis J., and Ishiaku U.S., On the Potential of Organoclay with Respect to Conventional Fillers (Carbon Black, Silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2438-2445, 2004.
- Samadi A. and Kashani M.R., Effects of Organoclay Modifier on Physical-Mechanical Properties of Butyl-based Rubber Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2101-2109, 2010.
- Lopez-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., and Biagiotti J., Vulcanization Kinetics of Natural Rubber-Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1-15, 2003.
- Cataldo F., Preparation and Properties of Nanostructured Rubber Composites with Montmorillonite, *Macromol. Symp.*, **247**, 67-77, 2007.
- Lopez-Manchado M.A., Herrero B., and Arroyo M., Organoclay-

- Natural Rubber Nanocomposites Synthesized by Mechanical and Solution Mixing Methods, *Polym. Int.*, **53**, 1766-1772, 2004.
19. Sengupta A. and Konar B.B., Cure Characteristics of Ethylene Propylene Diene Rubber-Polypropylene Blends. 1. Calculation of State of Cure in Blends Containing Conventional Sulfur Curing System under Variable Time-Temperature Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1231-1236, 1997.
 20. Zhang Y., Liu W., Han W., Guo W., and Wu C., Preparation and Properties of Novel Natural Rubber/Organo-Vermiculite Nanocomposites, *Polym. Compos.* **30**, 38-49, 2009.
 21. Karger-Kocsis J. and Wu C.M., Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1083-1093, 2004.
 22. Chang Y.W., Yang Y.C., Ryu S., and Nah C., Preparation and Properties of EPDM Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites, *Polym. Int.*, **51**, 319-324, 2002.
 23. Li P., Yin L., Song G., Sun J., Wang L., and Wang H., High-Performance EPDM/Organoclay Nanocomposites by Melt Extrusion, *Appl. Clay Sci.*, **40**, 38-44, 2008.
 24. Gopakumar T.G., Xanthos M., and Xanthos M., Effect of Nanofillers on the Properties of Flexible Protective Polymer Coatings, *Polym. Compos.*, **27**, 368-380, 2006.
 25. Zhang L.Q., Liang Y.R., Wang Y.Q., Wu Y.P., Lu Y.L., and Zhang H.F., Preparation and Properties of Isobutylene-Isoprene Rubber (IIR)/Clay Nanocomposites, *Polym. Test.*, **24**, 12-17, 2005.
 26. Naderi G., Nouri M.R., Mehrabzadeh M., and Bakhshandeh G.R., Studies on Dynamic Vulcanization of PP NBR Thermoplastic Elastomer Blends, *Iran. Polym. J.*, **8**, 37-42, 1999.
 27. Khosrokhavar R., Naderi G., Bakhshandeh G.R., and Ghoreishy M.H.R., Effect of Processing Parameters on PP/EPDM/Organoclay Nanocomposites Properties Using Taguchi Analysis Method, *Iran. Polym. J.*, **20**, 41-53, 2011.
 28. Varghese S. and Karger-Kocsis J., Melt-Compounded Natural Rubber Nanocomposites with Pristine and Organophilic Layered Silicates of Natural and Synthetic Origin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 813-819, 2004.
 29. Varghese S., Gatos K.G., Apostolov A.A., and Karger-Kocsis J., Morphology and Mechanical Properties of Layered Silicate Reinforced Natural and Polyurethane Rubber Blends Produced by Latex Compounding, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 543-551, 2004.
 30. Wang Y., Zhang H.Z., and Wu Y., Structure and Properties of Strain-Induced Crystallization Rubber-Clay Nanocomposites by Co-coagulating the Rubber Latex and Clay Aqueous Suspension, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 318-323, 2005.