

# Elastomer Nanocomposites Based on Butadiene Rubber, Nanoclay and Epoxy-Polyester Hybrid: Microstructure and Mechanical Properties

Sepideh Zoghi<sup>1</sup>, Ghasem Naderi<sup>2\*</sup>, Gholam Reza Bakhshandeh<sup>2</sup>, Morteza Ehsani<sup>2</sup>,  
and Shirin Shokoohi<sup>3</sup>

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

(2) Rubber Processing and Engineering Department, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

(3) Sciences and Polymer Engineering Faculty, Research Institute of Petroleum Industry, P.O. Box: 14875-33111, Tehran, Iran

Received 7 August 2012, accepted 28 May 2013

## ABSTRACT

Nanocomposites based on butadiene rubber (BR), (0, 3, 5 and 7 phr) organoclay (Cloisite 15A) and (0, 10, 20, 30, 40 phr) powder coating wastes, i.e., epoxy-polyester hybrid (EPH) were prepared using a laboratory-scale internal mixer in order to study the effect of organoclay and EPH content on the mechanical and morphological properties of the nanocomposite samples. Cure characteristics of the prepared compounds including optimum cure time ( $t_{90}$ ) and scorch time ( $t_5$ ) depicted a decrease in both mentioned factors with increasing nanoclay content and EPH loading. Intercalation of elastomer chains into the silicate layers was determined by d-spacing values calculated according to the results of X-ray diffraction (XRD) patterns. X-ray diffraction (XRD) results reveal the intercalation of elastomer chains into the clay galleries. This phenomenon was also confirmed according to the scanning electron microscopy (SEM) micrographs and mechanical properties of the nanocomposite samples which were observed to be improved with addition of nanoclay and EPH content.

### Keywords:

butadiene rubber,  
nanoclay,  
nanocomposite,  
powder coating wastes,  
epoxy-polyester hybrid

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [g.naderi@ippi.ac.ir](mailto:g.naderi@ippi.ac.ir)

## خواص مکانیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک بوتادی‌ان، نانوخاک رس و هیبرید اپوکسی - پلی‌استر

سپیده ذوقی<sup>۱</sup>، قاسم نادری<sup>۲\*</sup>، غلامرضا بخشنده<sup>۲</sup>، مرتضی احسانی<sup>۲</sup>، شیرین شکوهی<sup>۳</sup>

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

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه فرایند و مهندسی لاستیک،

صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۳- تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۳۳۱۱۱-۱۴۸۵۷

دریافت: ۹۱/۵/۱۷، پذیرش: ۹۲/۳/۷

### چکیده

آمیزه‌های نانوکامپوزیت لاستیکی بر پایه لاستیک بوتادی‌ان (BR)، نانوخاک رس اصلاح شده (۰، ۳، ۵ و ۷ phr) و ضایعات رنگ پودری یعنی رزین هیبریدی اپوکسی - پلی‌استر (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr) به روش اختلاط مذاب در دستگاه مخلوط‌کن داخلی تهیه شده و با فرایند پخت پراکسیدی به کمک پرس داغ با دمای  $160^{\circ}\text{C}$  و لکانش و قالب‌گیری شد. اثر ترکیب درصد نانوخاک رس و هیبرید اپوکسی - پلی‌استر و نیز مخلوط این دو بر خواص و ریزساختار نانوکامپوزیت مربوط بررسی شد. از دستگاه رئومتر برای بررسی زمان پخت ( $t_{90}$ )، زمان ایمنی ( $t_5$ ) و گشتاور اختلاط آمیزه‌ها و از آزمون‌های پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترونی پویشی نیز به ترتیب برای بررسی غیرمستقیم و مشاهده مستقیم ریزساختار آمیزه‌های نانوکامپوزیتی استفاده شد. نتایج به دست آمده از آزمون رئومتری نشان داد، با افزایش نانوخاک رس و رزین اپوکسی - پلی‌استر زمان پخت و زمان ایمنی آمیزه کاهش می‌یابد. همچنین، نتایج به دست آمده از آزمون پراش پرتو X نشان‌دهنده ریزساختار بین‌لایه‌ای با نفوذ زنجیرهای پلیمری فاز پیوسته در میان لایه‌های سیلیکاتی است. خواص مکانیکی آمیزه‌های یاد شده با افزایش ترکیب درصد نانوخاک رس و رزین اپوکسی پلی‌استر افزایش نشان می‌دهد که در کنار نتایج ریزنگارهای میکروسکوپی الکترونی پویشی تأییدی بر نتایج حاصل از پراش پرتو X است.

### واژه‌های کلیدی

لاستیک بوتادی‌ان،  
نانوخاک رس،  
نانوکامپوزیت،  
ضایعات رنگ پودری،  
هیبرید اپوکسی - پلی‌استر.

## مقدمه

لاستیک بوتادی ان به دلیل مقاومت زیاد در برابر سایش، مقاومت الکتریکی و نیز برگشت پذیری کشسان، از سایر لاستیک‌ها متمایز شده است. به طوری که با مصرف بیش از دو میلیون تن در سال، در میان الاستومرهای مصنوعی پس از لاستیک استیرن بوتادی ان، مقام دوم را دارد. بیش از ۷۰ درصد تولید کل لاستیک بوتادی ان، به دلیل کم بودن مقدار گرمایی در اثر تنش‌های متناوب در دیواره جانبی و نیز با توجه به مقاومت غلظتی کم در آج تایر مصرف می‌شود. در سال‌های اخیر، به دلیل پیشرفت و توسعه قابل توجه تایرهای رادیال، مقدار مصرف لاستیک بوتادی ان در آمیزه‌های ویژه اجزای تایر دگرگون شده است. این لاستیک افزون بر صنعت تایر، به دلیل مقاومت سایشی زیاد در آمیزه‌های زیره کفش و تسمه نقاله‌ها، مقاومت جهندگی زیاد در تهیه توپ گلف و جذب آب بسیار کم در آب بندی سدها کاربرد دارد. با وجود این، لاستیک بوتادی ان به دلیل داشتن پیوندهای دوگانه غیراشباع، در برابر اکسایش و نیز اوزون حساس است [۱].

هدف از افزودن پرکننده‌های مختلف به آمیزه‌های لاستیکی، بهبود خواص مدنظر و کاهش قیمت تمام شده محصول است. دوده در صنعت لاستیک یک پرکننده - تقویت کننده مؤثر و شناخته شده برای قطعات لاستیکی است، اما از آنجا که افزودن آن منجر به ایجاد رنگ نه چندان مطلوب سیاه در محصول می‌شود، در دو دهه گذشته، توجه پژوهشگران به سمت سایر عوامل تقویت کننده به عنوان جایگزین دوده جلب شده است. فناوری نانو چند سال است که توجه صنایع مختلف را جلب کرده است، اما به دلیل حساسیت صنعت تیرسازی، مدت زیادی از کاربرد این فناوری در این صنعت نمی‌گذرد. خواص ویژه نانوذرات به نسبت منظر زیاد آنها ارتباط داده شده است، به طوری که استفاده از مقادیر بسیار کم از این مواد (کمتر از ۵ درصد وزنی) علاوه بر کاهش وزن و در نتیجه مصرف انرژی منجر به بهبود قابل توجه خواص مکانیکی، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر نفوذ پذیری گازها و تخریب پذیری نانوکامپوزیت‌ها در مقایسه با میکروکامپوزیت‌های متداول می‌شود [۲-۵].

روش‌های مختلفی شامل پلیمر شدن درجا [۶]، حلالی [۷،۸] و اختلاط مستقیم مذاب [۹] برای تهیه نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس بر پایه لاستیک بوتادی ان در منابع گزارش شده است. Wang [۹] نیز اثر نمک‌های آلکیل آمونیوم نوع اول و چهارم را بر خواص نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک بوتادی ان و نانوخاک رس اصلاح شده بررسی کرد. با مقایسه مشخصات پخت آمیزه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در مقایسه با لاستیک خالص، دیده شد که نانوخاک رس

در سامانه‌های لاستیکی نه تنها به عنوان تقویت کننده عمل می‌کند، بلکه با کاهش زمان پخت و برشتگی آمیزه، نقش کاتالیزور پخت را نیز ایفا می‌کند. نتایج مشابهی را Kim و همکاران [۱۰] با مطالعه نانوکامپوزیت‌های BR منتشر کرده‌اند.

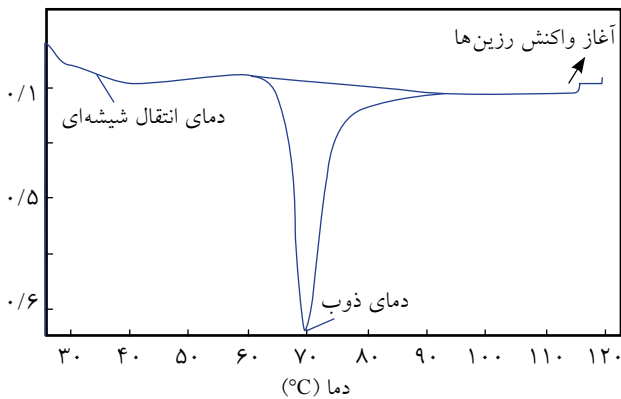
پوشش‌های پودری به عنوان فرایند پایانی تولید قطعات، به سبب ملاحظات زیست محیطی، صرفه جویی در مصرف انرژی، سرعت فرایند تولید و مقاومت زیاد پوشش در چند سال اخیر رشد چشم گیری کرده است. این پوشش‌های گرماسخت بر پایه رزین‌های اپوکسی، پلی استر، هیبرید اپوکسی - پلی استر، پلی یورتان و آکریلیک تهیه می‌شوند. مطالعات نشان داده است، استفاده از ضایعات به جای مانده از فرایند پاشش الکتروستاتیک رنگ پودری در کامپوزیت‌های پلیمری مزایای قابل توجهی دارد [۱۱-۱۳]. رزین‌های پلی استر و اپوکسی به عنوان اجزای هیبرید ضایعاتی، رفتار آبدوست شدید و انرژی سطحی کم دارند. استحکام چسبندگی این رزین‌ها با لاستیک بوتادی ان از سازوکار گره خوردگی مکانیکی پیروی می‌کند [۱۴، ۱۵]. جهانی و همکاران [۱۳] متوجه شدند که به کارگیری ۲/۵ تا ۱۰ درصد رزین اپوکسی - پلی استر در ترکیب درصد کامپوزیت‌های پلی پروپیلن - تالک افزون بر کاهش ۱۴ درصد سرعت جمع شدگی و افزایش پایداری گرمایی، بهبود پراکنش تالک را در پلی پروپیلن به دنبال دارد. همچنین، رزین هیبریدی مزبور در کامپوزیت‌های پلی پروپیلن - پودر چوب منجر به افزایش مدول کشسانی و کاهش جذب آب می‌شود.

با توجه به آنچه گفته شد و نظر به اینکه تاکنون گزارشی در زمینه نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک بوتادی ان حاوی نانوخاک رس و هیبرید اپوکسی - پلی استر (EPH) در منابع علمی منتشر نشده است، در این مقاله نمونه‌های نانوکامپوزیت‌های لاستیکی بر پایه لاستیک بوتادی ان حاوی درصدهای مختلف نانوخاک رس آلی (۰، ۳، ۵، ۷ phr) و نیز هیبرید اپوکسی - پلی استر (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ phr) تهیه و آثار متقابل این دو بر خواص و ریزساختار نهایی مطالعه شده است.

## تجربی

### مواد

در این پژوهش، از لاستیک بوتادی ان نوع ۱۲۲۰ محصول پتروشیمی اراک به عنوان لاستیک پایه و کلویزیت 15A (Cloisite 15A) اصلاح شده با نمک آمونیوم چهار ظرفیتی دی متیل تالو هیدروژن زدایی شده



شکل ۱- نتایج آزمون DSC روی ضایعات رنگ پودری EPH استفاده شده در این کار.

شد. نمونه خارج شده از مخلوط کن داخلی به وسیله غلتک آزمایشگاهی مدل Polymix 200L ساخت انگلستان با فاصله بین دو غلتک ۱-۳ mm و دمای ۴۰°C، با دوده، روغن و عوامل پخت به مدت ۱۲ min مخلوط شد. در این پژوهش، از سامانه پخت پراکسیدی بدین منظور استفاده شد. براساس گزارش‌های موجود در منابع، دیده شده است که چگالی اتصالات عرضی لاستیک بوتادی ان- نانوخاک رس پخت شده با سامانه پخت پراکسیدی در مقایسه با سامانه متداول گوگردی بیشتر است [۱۸]. در نهایت، آمیزه آماده شده برای تهیه نمونه‌های استاندارد مورد استفاده در آزمون‌های مدنظر، به وسیله دستگاه پرس داغ در ۱۶۰°C قالب‌گیری شد.

در جدول ۲ نام‌گذاری نمونه‌های کامپوزیتی تهیه شده براساس ترکیب درصد اجزا آمده است. حروف B، N و E در کدگذاری به

جدول ۲- نام‌گذاری و ترکیب درصد نمونه‌های تهیه شده.

ردیف	کد نمونه‌ها	BR	EPH	Cloisite 15A
۱	BR	۱۰۰	۰	۰
۲	BN3	۱۰۰	۰	۳
۳	BN5	۱۰۰	۰	۵
۴	BN7	۱۰۰	۰	۷
۵	BE20N3	۱۰۰	۲۰	۳
۶	BE20N5	۱۰۰	۲۰	۵
۷	BE20N7	۱۰۰	۲۰	۷
۸	BE10	۱۰۰	۱۰	۰
۹	BE20	۱۰۰	۲۰	۰
۱۰	BE30	۱۰۰	۳۰	۰
۱۱	BE40	۱۰۰	۴۰	۰

(DMDHT) محصول شرکت Southern Clay Products استفاده شد. رزین هیبرید اپوکسی - پلی استر از ضایعات کارخانه رنگ ایرانی تأمین شد. جزئیات مربوط به مشخصات مواد استفاده شده، در جدول ۱ آمده است. عامل پخت دی‌کومیل پراکسید (DCP)، دوده (N330) و روغن (Oil 840) به ترتیب از شرکت Bayer آلمان، پارس سی بی و بهران خریداری شدند.

نتایج آزمون ناهم‌دمای گرماسنجی پوششی تفاضلی پودر EPH در شکل ۱ دو گذار گرماگیر را نشان داد که پیک اول در دمای ۳۳/۶°C مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) رزین اپوکسی - پلی استر استفاده شده در این پژوهش است. پیک مربوط به دمای ذوب ( $T_m$ ) نیز در حدود ۶۹/۷°C مشاهده می‌شود. با ادامه گرمادهی، پودر هیبریدی در حدود ۱۰۰°C ( $T_{01}$ ) جریان یافته و سپس پیک کوچکی در محدوده ۱۱۵°C دیده می‌شود که نشان‌دهنده آغاز واکنش پخت بین رزین‌هاست ( $T_{02}$ ). رفتار مشابهی از رزین اپوکسی - پلی استر در مراجع گزارش شده است [۱۶، ۱۷].

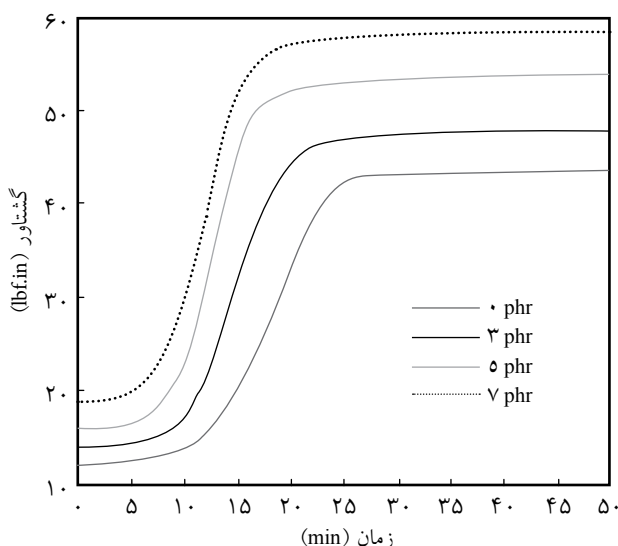
## دستگاه‌ها و روش‌ها

### تهیه نمونه‌ها

برای اختلاط اجزای آمیزه شامل لاستیک بوتادی ان، نانوخاک رس و نیز هیبرید اپوکسی - پلی استر از مخلوط‌کن داخلی Haake (حجم ۳۰۰ mL) با سرعت ۶۰ rpm و دمای ۱۰۰°C به مدت ۶ min استفاده جدول ۱- مشخصات مواد استفاده شده.

مقدار	مشخصات	مواد
۴۹-۴۱	گرانروی مونی ML(1+4)	BR
Min ۹۷	مقدار سیس (wt%)	
Max ۰/۵	مواد فرار (wt%)	
Max ۰/۳	مقدار خاکستر (wt%)	EPH
۲۹	رزین اپوکسی (phr)	
۲۹	رزین پلی استر (phr)	
۱۲	CaCO <sub>3</sub> (phr)	
۲۷	TiO <sub>2</sub> (phr)	
۳	سایر افزودنی‌ها (phr)	Cloisite 15A
۳۱/۵	d <sub>001</sub> (Å)	
۱۲۵	ظرفیت تبادل کاتیون (meq/100g)	
<۲	رطوبت (%)	
۱/۶۶	گرانروی ویژه (g/mL)	

حاوی ۰، ۳، ۵، و ۷ phr نانوخاک رس را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. دیده شد، با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس، گشتاور پخت و نیز سرعت پخت افزایش و زمان ایمنی و زمان بهینه پخت آمیزه‌ها کاهش می‌یابد. در واقع، افزودن نانوخاک رس به آمیزه لاستیکی نه تنها منجر به تقویت خواص مکانیکی نانوکامپوزیت در مقایسه با لاستیک خالص می‌شود، بلکه نقش شتاب‌دهندگی بر فرایند پخت پراکسیدی نیز داشته است. این رفتار به نمک‌های چهارظرفیتی آلکیل آمونیوم حاضر در فضاهای بین‌لایه‌ای نانوخاک رس نسبت داده شده است [۱۹،۲۰]. از طرفی با توجه به اینکه MH-ML یعنی اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه پخت، به چگالی اتصالات عرضی آمیزه وابسته است [۲۱]، افزایش چگالی اتصالات عرضی در مجاورت نانوخاک رس نیز می‌تواند در افزایش اختلاف گشتاور آمیزه مؤثر باشد. نسبت منظر زیاد نانوخاک رس منجر به تقویت برهم‌کنش‌های لاستیک - تقویت‌کننده شده با محدود کردن تحرک زنجیرهای پلیمری، مقاومت آمیزه را در برابر جریان افزایش می‌دهد. برهم‌کنش‌های ایجاد شده بین لایه‌های نانوخاک رس و فاز پیوسته لاستیکی را می‌توان به گروه‌های عاملی آمینی موجود در ساختار نانوخاک رس نسبت داد که طی فرایند اصلاح (تبادل یون) در گالری‌ها ایجاد شده‌اند [۲۲،۲۳]. سازوکار پیشنهادی دیگر شامل گرفته شدن هیدروژن از زنجیرهای پلیمری و گروه‌های OH- از نانوخاک رس به وسیله رادیکال‌های آزاد پراکسید است که منجر به پیوند پلیمر و نانوخاک رس می‌شود [۲۴]. بنابراین، با مشاهده افزایش مقدار گشتاور و گرانیوی آمیزه نانوکامپوزیت‌های لاستیک بوتادی‌ان- نانوخاک رس می‌توان نتیجه



شکل ۲- نمودار پخت نمونه‌های تهیه شده بر پایه BR و سه درصد مختلف نانوخاک رس.

ترتیب نشان‌دهنده لاستیک بوتادی‌ان، نانوخاک رس و ضایعات رنگ پودری (EPH) است و اعداد مزبور در کدها درصد جزء مدنظر را نشان می‌دهند.

### آزمون‌های شناسایی

مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌ها به کمک دستگاه رثومتر Zwick مدل ۴۳۰۸ ساخت آلمان در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  مطابق با استاندارد ASTM D2084 معین شد. برای بررسی توسعه ساختار بین‌لایه‌ای و ریزساختار لایه‌های سیلیکاتی نمونه‌های نانوکامپوزیتی از دستگاه پراش پرتو X مدل Philips XPert PRO با پرتو  $\text{Cu } \alpha$ ، ولتاژ شتاب‌دهنده  $40 \text{ kV}$  و جریان  $40 \text{ mA}$  استفاده شد ( $\lambda = 1/540598 \text{ \AA}$ ). طیف پراش در  $2\theta$  بین  $10^{\circ}$  -  $20^{\circ}$  به دست آمده و فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک رس بر اساس پراش پرتو X از صفحات مختلف سیلیکاتی پراکنده در فاز پیوسته پلیمری با استفاده از معادله براگ ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) محاسبه شد. ریزساختار سطح شکست نمونه‌ها (شکست در نیتروژن مایع) با استفاده از دستگاه Tescan-Vaga ساخت کشور چک انجام شد. شایان ذکر است، ابتدا سطح مدنظر برای ایجاد رسانایی الکتریکی مناسب برای جذب الکترون از سطح نمونه‌ها در دستگاه پوشش‌دهی طلا مدل Bal TEC SCD005 با اعمال پوششی از ذرات طلا آماده‌سازی می‌شود. نمونه‌های آزمون کشش طبق استاندارد ASTM D412، از صفحات پخت شده در دستگاه پرس هیدرولیک ۲۵ تن آزمایشگاهی ساخت شرکت دیفن باخر آلمان در دمای  $160^{\circ}\text{C}$  و فشار  $160 \text{ bar}$  به شکل دمبل‌هایی با ابعاد مشخص  $120 \times 25 \times 2 \text{ mm}$  قالب‌گیری شده و خواص کششی آن با دستگاه Tensile Testing Machine ساخته ایران انجام شد. سختی نمونه‌ها در مقیاس Shore A با سختی‌سنج ساخت شرکت Frank فرانسه و مطابق با استاندارد ASTM D2240 اندازه‌گیری شد. آزمون‌های سایش نیز به ترتیب به وسیله دستگاه آلمانی Zwick مطابق با استاندارد ASTM D5963 معین شد. برای به دست آوردن مقدار ژل، نمونه توزین شده به مدت  $24 \text{ h}$  در حلال تولوئن جوشان بازروانی شد. نمونه مدنظر پس از شست‌وشو در حلال استون در گرم‌خانه خلاء در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  خشک و وزن شد. مقدار ژل از نسبت وزن باقی‌مانده به وزن اولیه به دست آمد.

### نتایج و بحث

#### مشخصات پخت

شکل ۲ نمودارهای گشتاور پخت آمیزه‌های BN5، BN3، BN7 و BR

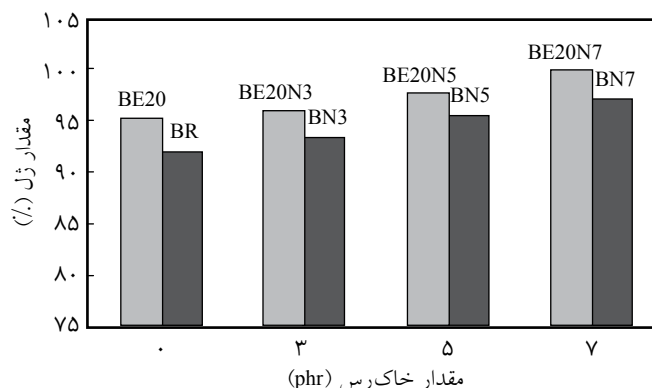
مورد انتظار زیاد نمی‌شود. این رفتار را می‌توان به کمبود گروه‌های پراکسید لازم برای پخت کامل لاستیک و پلی‌استر نسبت داد که منجر به کاهش جزئی چگالی اتصالات عرضی در مقایسه با همین سامانه با مقادیر کمتر EPH می‌شود. مقایسه کلی داده‌های جدول ۳ نشان می‌دهد، افزودن تنها ۷ phr نانوخاک رس به لاستیک بوتادی ان منجر به کاهش ۲۵ درصد در زمان بهینه پخت می‌شود، در حالی که اختلاط ۴۰ phr از EPH چنین اثری را دارد.

بر اساس نتایج رثومتی پخت، در آمیزه‌های سه‌جزئی BR/EPH/nanoclay با نسبت ۷، ۵، ۱۰۰/۲۰/۳ نیز با افزایش درصد نانوخاک رس، سرعت پخت و گشتاور اختلاط زیاد می‌شود. اثر هم‌افزایی وجود هم‌زمان نانوخاک رس و EPH در ماتریس لاستیکی بر زمان پخت را می‌توان به بهبود پراکنش نانوخاک رس در مجاورت رزین اپوکسی - پلی‌استر و در نتیجه افزایش سطح مؤثر صفحات سیلیکاتی نسبت داد [۱۱] که در ادامه بحث می‌شود.

با وجود برهم‌کنش‌های احتمالی بین رزین اپوکسی و گروه‌های قطبی موجود در فواصل بین‌لایه‌ای نانوخاک رس و همچنین پخت رزین پلی‌استر، به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی کل، افزایش گشتاور با افزایش درصد نانوخاک رس مشاهده می‌شود. همان‌طور که در نمودار میله‌ای شکل ۳ دیده می‌شود، پدیده‌های مزبور با تغییرات مشاهده شده در مقدار ژل نمونه‌ها نیز تأیید شده است. در نمونه‌های BR/EPH چگالی اتصالات عرضی با افزایش درصد EPH تا ۲۰ phr (۹۵/۸٪) زیاد می‌شود، اما در مقادیر بیشتر به دلیل کمبود گروه‌های پراکسید مورد نیاز برای پخت کامل تغییر چندانی در چگالی اتصالات عرضی مشاهده نمی‌شود.

### پراش پرتو X

فاصله بین‌لایه‌ای محاسبه شده بر اساس نتایج آزمون پراش پرتو X برای نمونه‌های حاوی نانوخاک رس شامل BN3، BN5، BN7،



شکل ۳- مقدار ژل نمونه‌های لاستیکی پخت شده.

گرفت، ذرات نانوخاک رس در فاز پیوسته لاستیک بوتادی ان پراکنده شده‌اند. این روند افزایشی تا نمونه نانوکامپوزیتی حاوی ۵ phr نانوخاک رس ادامه دارد. اما، با افزایش درصد نانوخاک رس از ۵ phr تا ۷ phr تغییر چندانی در زمان بهینه پخت و برشتگی ایجاد نمی‌شود. این رفتار را می‌توان به احتمال کلوخه شدن بیشتر نانوخاک رس در درصد‌های زیادتر نسبت داد که منجر به کاهش سطح مؤثر تقویت کننده و تضعیف پدیده‌های منجر به شتاب‌دهندگی می‌شود [۲۵].

در جدول ۳ مقادیر زمان بهینه پخت ( $t_{90}$ ) و اختلاف گشتاور (MH-ML) مربوط به نمونه‌های تهیه شده بر پایه لاستیک بوتادی ان، نانوخاک رس و رزین اپوکسی - پلی‌استر مقایسه شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، با افزودن EPH به آمیزه لاستیک پلی‌بوتادی ان، زمان پخت آمیزه کاهش و سرعت و گشتاور پخت در مقایسه با لاستیک خالص افزایش یافته است. این پدیده را می‌توان به پخت احتمالی رزین پلی‌استر در مجاورت عامل پخت پراکسیدی نسبت داد. رزین اپوکسی باقی مانده، pH محیط را به سمت مقادیر زیادتر می‌برد و واکنش پخت در محیط‌های بازی در مقایسه با محیط‌های با pH کمتر سرعت بیشتری دارد [۲۶].

افزون بر این پدیده، بخشی از افزایش گشتاور مشاهده شده نیز ممکن است، به علت وجود پرکننده‌های سخت شامل تیتانیم اکسید و کربنات کلسیم در ترکیب ضایعات رنگ پودری باشد. با افزایش درصد EPH، با وجود ادامه روند کاهش زمان پخت آمیزه، اثر این پدیده بر گشتاور تضعیف می‌شود. به عبارت دیگر، گشتاور پخت آمیزه حاوی مقادیر قابل توجه رزین اپوکسی - پلی‌استر به مقدار جدول ۳- زمان بهینه پخت و اختلاف گشتاور نمونه‌های تهیه شده.

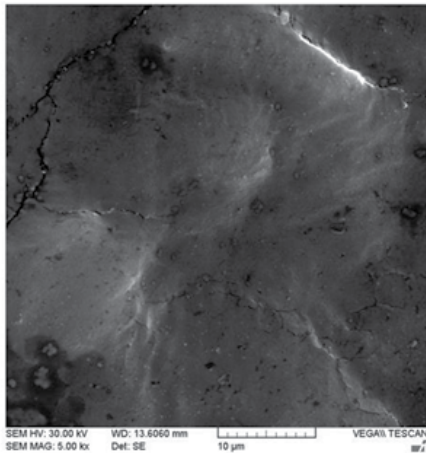
نمونه	$t_{90}$ (min:s)	MH-ML (Ibf.in)
BR	۲۵:۳۲	۳۸
BN3	۲۲:۰۶	۴۳
BN5	۱۷:۴۴	۴۷
BN7	۱۷:۰۱	۵۱
BE20N3	۲۱:۴۶	۴۶
BE20N5	۱۶:۴۸	۴۸
BE20N7	۱۵:۵۹	۴۸
BE10	۲۳:۵۱	۴۴
BE20	۲۲:۲۷	۴۶
BE30	۲۰:۳۳	۴۹
BE40	۱۹:۱۲	۵۴



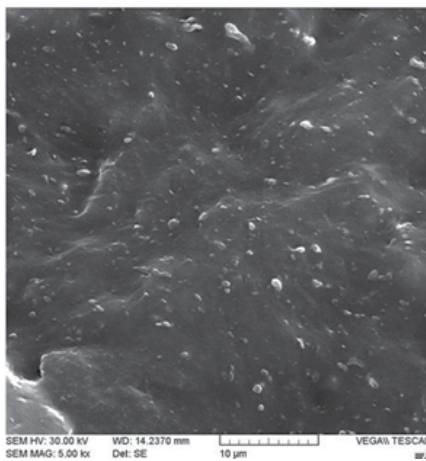
دیده می‌شود، تفاوت چندانی بین پیک پراش نمونه حاوی ۷ phr نانوخاک رس (BE20N7) و ۵ phr نانوخاک رس (BE20N5) وجود

جدول ۴- فاصله بین‌لایه‌ای ( $d_{001}$ ) نمونه‌های حاوی نانوخاک رس تهیه شده بر پایه لاستیک بوتادی ان.

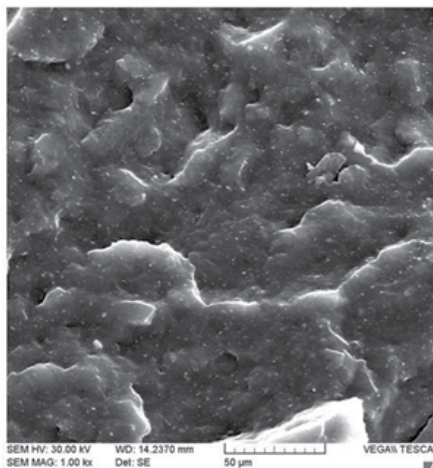
کد نمونه	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{001}$ (nm)	کد نمونه	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d_{001}$ (nm)
BN3	۲/۶۲	۳۳/۶۹	BE20N3	۲/۵۴	۳۴/۷۵
BN5	۲/۵۳	۳۴/۸۹	BE20N5	۲/۴۱	۳۶/۶۳
BN7	۲/۵۵	۳۴/۶۲	BE20N7	۲/۳۹	۳۶/۹۴



(الف)



(ب)

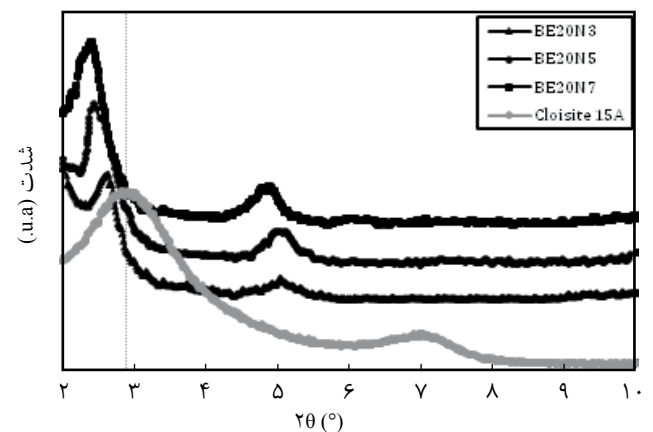


(ج)

شکل ۵- تصاویر SEM سطوح شکست نمونه‌ها: (الف) BR، (ب) BN7 و (ج) BE20N7.

BE20N5، BE20N3 و BE20N7 در جدول ۴ آمده است. همان‌طور که دیده می‌شود، مقادیر فاصله بین‌لایه‌ای در تمام نمونه‌ها بزرگ‌تر از فاصله بین‌لایه‌ای مربوط به نانوخاک رس اصلاح شده Cloisite 15A است. این مقایسه نشان می‌دهد، زنجیرهای پلیمری در تمام نمونه‌ها در گالری‌های بین‌لایه‌ای نانوخاک رس نفوذ کرده‌اند.

شکل ۴ نیز نتایج حاصل از آزمون پراش پرتو X نمونه‌های نانوکامپوزیت حاوی ۲۰ phr رزین هیبرید اپوکسی - پلی‌استر و نیز ۳، ۵ و ۷ phr نانوخاک رس در محدوده زاویه پراش  $2\theta$  برابر  $10^\circ$ - $2^\circ$  را به عنوان نمونه نشان می‌دهد. با توجه به این طیف، پیک پراش پودر نانوخاک رس خالص کلویزیت 15A در  $2\theta$  برابر  $2/9^\circ$  ظاهر شده است که معادل فاصله بین‌لایه‌ای  $30/44$  nm است. حال آنکه در نمونه‌های نانوکامپوزیتی BE20N5، BE20N3 و BE20N7 پیک پراش به زوایای کوچک‌تر منتقل شده است. این مطلب بیانگر این واقعیت است که زنجیرهای پلیمری بین‌لایه‌های سیلیکاتی وارد شده و فاصله بین‌لایه‌ها را افزایش داده‌اند [۲۷]. افزایش مشاهده شده در شدت پیک‌ها با افزایش درصد نانوخاک رس نیز نشان‌دهنده فراوانی بیشتر لایه‌های ورقه ورقه در ماتریس پلیمری است. همان‌طور که



شکل ۴- مقایسه نتایج پراش پرتو X پودر نانوخاک رس و آمیزه‌های لاستیک بوتادی ان حاوی ۲۰ phr ضایعات رنگ پودری و نیز ۳، ۵ و ۷ phr نانوخاک رس.

مقایسه با پلیمر خالص افزایش قابل توجهی نشان می‌دهد. مقدار این افزایش، به عوامل متعددی از جمله مقدار پراکنش صفحات سیلیکاتی و نسبت منظر آنها بستگی مستقیم دارد. عوامل دیگری چون درصد نانوخاک رس استفاده شده، برهم‌کنش بین خاک رس و ماتریس پلیمری و روش تهیه نانوکامپوزیت نیز بر این مهم مؤثرند.

جدول ۵ نتایج آزمون‌های خواص مکانیکی انجام شده را روی نمونه‌های تهیه شده در این پژوهش نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، در تمام ترکیب درصدها با افزایش درصد نانوخاک رس، استحکام کششی و مدول نانوکامپوزیت در مقایسه با لاستیک خالص افزایش می‌یابد. در واقع به دلیل نسبت منظر زیاد نانوخاک رس، فصل مشترک زیادی بین ذرات پرکننده و ماتریس پلیمری به وجود می‌آید. این موضوع، باعث استحکام بیشتر فصل مشترک و بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شود. همچنین، این صفحات حرکت زنجیرهای لاستیکی را محدود می‌کند، در نتیجه مقاومت زنجیرها در برابر رشد ترک، در مقایسه با ذرات کروی شکل بهبود می‌یابد [۲۸]. از آرایش یافتگی صفحات سیلیکاتی در جهت جریان نیز به عنوان عامل مؤثر دیگری در بهبود خواص مکانیکی یاد شده است [۲۹].

در جدول ۵ نتایج خواص مکانیکی نمونه‌های BR/nanoclay، BR/EPH و BR/EPH/nanoclay مقایسه شده است. طبیعی است که مدول کششی، استحکام کششی، سختی و مقاومت سایشی با افزودن نانوخاک رس و رزین اپوکسی - پلی‌استر حاوی پرکننده‌های معدنی تیتانیم دی‌اکسید و کربنات کلسیم، افزایش و کرنش در شکست کاهش می‌یابد. با مقایسه دقیق مقادیر اندازه‌گیری شده، اثر

ندارد. این رفتار را می‌توان به زیاد بودن احتمال کلوخه‌سازی در درصدهای بیشتر خاک رس نسبت داد [۲۵].

مقایسه نتایج مربوط به نمونه‌های BR/EPH/nanoclay و BR/nanoclay حاکی از بین‌لایه‌ای شدن بهتر زنجیرهای پلیمری در نمونه‌های حاوی رزین هیبرید اپوکسی - پلی‌استر است. رزین مدنظر پیش از پخت در ماتریس لاستیکی ذوب شده و پراکنده می‌شود، در نتیجه بهبود پراکنش نانوخاک رس در فاز پلی‌بوتادی آن را می‌توان به این پدیده نسبت داد که رزین اپوکسی - پلی‌استر به عنوان ماده‌ای گرانبه پراکنش پرکننده را در ماتریس پلیمر تسهیل می‌کند [۱۱].

### بررسی‌های میکروسکوپی

ریزننگارهای شکل ۵ سطح مقطع شکست آمیزه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. مقایسه تصاویر الف تا ج شکل ۵ نشان می‌دهد، آمیزه‌ای که حاوی ۷ phr درصد نانوخاک رس و ۲۰ phr از EPH است (BE20N7) دارای سطح مقطع شکست زبرتری در مقایسه با لاستیک خالص یا لاستیک حاوی ۷ phr نانوخاک رس است. این پدیده، نشانگر برقراری برهم‌کنش بین ماتریس پلیمری و ذرات نانوخاک رس و ضایعات رنگ پودری است. به عبارت دیگر، تصاویر SEM بهبود پراکنش تقویت‌کننده و ایجاد برهم‌کنش بین نانوخاک رس و EPH را که در نتایج پراش پرتو X نیز دیده شد، تأیید می‌کند.

### خواص مکانیکی

خواص مکانیکی پلیمرهای تقویت شده با سیلیکات‌های لایه‌ای، در

جدول ۵- خواص مکانیکی نمونه‌های تهیه شده.

نمونه	مدول کششی (MPa)	استحکام کششی (MPa)	کرنش در شکست (%)	سایش* (%)	سختی (Shore A)
BR	۱/۲۶ ± ۰/۰۹	۳/۳۴ ± ۰/۱۱	۳۱۰/۹ ± ۷/۳	۳۸ ± ۲	۴۴ ± ۱
BN3	۲/۱۳ ± ۰/۰۹	۴/۵۴ ± ۰/۰۶	۲۷۰/۴ ± ۶/۰	۲۷ ± ۱	۴۹ ± ۲
BN5	۲/۶۹ ± ۰/۰۴	۴/۸۹ ± ۰/۱۰	۲۴۵/۸ ± ۱۰/۹	۲۳ ± ۱	۵۷ ± ۲
BN7	۲/۷۴ ± ۰/۰۶	۵/۱۳ ± ۰/۱۶	۲۲۸/۹ ± ۹/۸	۲۲ ± ۱	۶۳ ± ۲
BE20N3	۲/۲۵ ± ۰/۰۹	۴/۶۸ ± ۰/۰۹	۲۷۹/۰ ± ۸/۵	۲۴ ± ۱	۵۰ ± ۱
BE20N5	۲/۷۶ ± ۰/۰۲	۵/۰۵ ± ۰/۱۳	۲۳۷/۳ ± ۷/۲	۲۰ ± ۱	۵۶ ± ۱
BE20N7	۲/۹۲ ± ۰/۰۶	۵/۲۸ ± ۰/۱۲	۲۱۹/۶ ± ۹/۴	۱۸ ± ۱	۶۴ ± ۲
BE10	۱/۴۳ ± ۰/۰۱	۳/۹۸ ± ۰/۰۸	۲۸۰/۳ ± ۵/۳	۳۳ ± ۲	۴۶ ± ۱
BE20	۱/۸۵ ± ۰/۰۵	۴/۴۰ ± ۰/۰۹	۲۶۶/۷ ± ۶/۵	۲۹ ± ۲	۴۸ ± ۱
BE30	۲/۰۶ ± ۰/۰۱	۴/۸۹ ± ۰/۱۱	۲۵۲/۰ ± ۷/۴	۲۶ ± ۱	۵۱ ± ۱
BE40	۲/۱۸ ± ۰/۰۲	۵/۱۶ ± ۰/۰۷	۲۳۷/۷ ± ۶/۳	۲۵ ± ۱	۵۳ ± ۲

\*مقادیر ارائه شده نمایانگر درصد ذرات جدا شده از نمونه در آزمون سایش است.



نشان می‌دهد، پیک (001) مربوط به تمام آمیزه‌ها در مقایسه با پیک مشخصه نانوخاک‌رس به سمت زوایای کوچک‌تر منتقل شده است که نشان‌دهنده تشکیل ساختار بین‌لایه‌ای با باز شدن لایه‌های سیلیکاتی از هم و نفوذ زنجیرهای لاستیکی به درون این لایه‌هاست. آزمون SEM نشان می‌دهد، سطح شکست آمیزه‌های حاوی ضایعات رنگ پودری و نانوخاک‌رس در مقایسه با سطح شکست آمیزه‌های حاوی نانو زبرتر بوده است. این رفتار به معنی ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین ضایعات رنگ پودری، نانوخاک‌رس و لاستیک بوتادی ان است. سایش، سختی، استحکام و مدول کششی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی نیز با افزودن نانوخاک‌رس و EPH بهبود قابل توجهی پیدا کردند. وجود این ذرات، حرکت زنجیرهای لاستیکی را در نزدیکی سطح ذرات محدود می‌کند. نتایج حاصل از آزمون‌های پراش پرتو X، خواص مکانیکی و میکروسکوپی بر هم منطبق بوده و صحت یکدیگر را تأیید می‌کند.

## مراجع

- Harper C.A., *Handbook of Plastic and Elastomers*, McGraw-Hill, New York, **3**, 1975.
- Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Polym. Sci.*, **28**, 1539-1611, 2003.
- Thomas S. and Stephan R., *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, Wiley, Weinheim, **1**, 2009.
- Zarei M., Naderi G., Bakhshandeh G.R., and Shokoohi S., Ternary Elastomer Nanocomposites Based on NR/BR/SBR: Effect of Nanoclay Composition, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 2035-2048, 2013.
- Basiri L., Bakhshandeh G.R., Naderi G., and Shokoohi S., Elastomer Nanocomposites Based on Organoclay/IIR/EPDM: Microstructure and Mechanical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **24**, 343-353, 2012.
- Zhu J., Liao M., Li Y., and Xu H., Preparation and Properties of Polybutadiene/Montmorillonite Nanocomposites, *Acta Polym. Sin.*, **4**, 595-598, 2003.
- Ganter M., Gronski W., Reichert P., and Mulhaupt R., Rubber Nanocomposites: Morphology and Mechanical Properties of BR and SBR, *Rubber Chem. Technol.*, **74**, 221-235, 2001.
- Wang Y.Z., Zhang L.Q., and Tang C.H., Preparation and Characterization of Rubber-Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 1879-1883, 2000.
- Wang S., Peng Z., Zhang Y., and Zhang Y., Structure and Properties of BR Nanocomposites Reinforced with Organoclay, *Polym. Polym. Compos.*, **13**, 371-384, 2005.
- Kim M.S., Kim G.H., and Chowdhury S.R., Polybutadiene Rubber/Organoclay Nanocomposites: Effect of Organoclay with Various Modifier Concentrations on the Vulcanization Behavior and Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 307-313, 2007.
- Jahani Y. and Ehsani M., The Rheological Modification of Talc-Filled Polypropylene by Epoxy-Polyester Hybrid Resin and Its Effect on Morphology, Crystallinity, and Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 619-629, 2009.
- Jahani Y., The Effect of Epoxy-Polyester Hybrid Resin on Mechanical Properties, Rheological Behavior, and Water Absorption of Polypropylene Wood Flour Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 2041-2048, 2007.
- Jahani Y. and M. Ehsani, The Effects of Epoxy Resin Nanoparticles on Shrinkage Behavior and Thermal Stability of Talc-Filled Polypropylene, *Polym. Bull.*, **63**, 743-754, 2009.
- Krump H., Šimor M., Hudec I., Jaššo M., and Luyt A., Adhesion Strength Study Between Plasma Treated Polyester Fibres and a

- Rubber Matrix, *Appl. Surface Sci.*, **240**, 268-274, 2005.
15. Neubert T.C., Adhesion of Polyamide or Polyester Cords to Rubber, Google Patents, 1981.
  16. Mirabedini S.M., Moradian.S., Scantlebury J.D., and Thompson G.E., Characterization and Corrosion Performance of Powder Coated Aluminium Alloy, *Iran. Polym. J.*, **12**, 261-269, 2003.
  17. Mafi R., Mirabedini S.M., Attar M.M., and Moradian S., Cure Characterization of Epoxy and Polyester Clear Powder Coatings Using Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Dynamic Mechanical Thermal Analysis (DMTA), *Prog. Org. Coat.*, **54**, 164-169, 2005.
  18. Wei D., Chao-ying W., Yong Z., and Yin-xi Z., Structure and Properties of Montmorillonite/BR Composite, *China Rubber Indust.*, **54**, 453, 2007.
  19. Soares B.G., Oliveira M.D., and Zaioncz S., Nitrile Rubber - Based Nanocomposites Prepared by Melt Mixing: Effect of the Mixing Parameters on Mechanical, Dynamic-Mechanical and Creep Behavior, *Polimeros*, **20**, 371-376, 2010.
  20. Choi D., Kader M.A., Cho B.H., Huh Y.I., and Nah C., Vulcanization Kinetics of Nitrile Rubber/Layered Clay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1688-1696, 2005.
  21. 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.
  22. 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.
  23. Karger-Kocsis J. and Wu C.M., Thermoset Rubber/Layered Silicate Nanocomposites. Status and Future Trends, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1083-1093, 2004.
  24. Mishra S.B. and Luyt S.A., Effect of Organic Peroxides on the Morphological, Thermal and Tensile Properties of EVA-Organo-clay Nanocomposites, *eXPRESS Polym. Lett.*, **2**, 256-264, 2008.
  25. Bhowmick A.K., Sadhu S.D., and Rajeev R.S., Thermal Degradation of Elastomer Based Nanocomposites, *Polym. Polym. Compos.*, **16**, 283-293, 2008.
  26. Cataldo F., Preparation and Properties of Nanostructured Rubber Composites with Montmorillonite, *Macromol. Symp.*, **247**, 67-77, 2007.
  27. 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.
  28. 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.
  29. 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.