Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 3, 195-204
August-September 2011
ISSN: 1016-3255

Synthesis of Aluminum Triacrylate as Reactive Filler in EPDM Reinforcement

Akram Shokrzadeh, Gholam Reza Bakhshandeh, Mohamad Jalaledin Zohuriaan-Mehr*, and Ghasem Naderi

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

Received 29 December 2010, accepted 6 September 2011

ABSTRACT

The organo-metal salt of aluminum triacrylate (ALTA) with a general formula of $(CH_2=CHCOO)_3Al$ was synthesized as a reactive filler for elastomers through a two-step synthetic procedure. Fourier transform-infrared spectroscopy (FTIR), DSC and DTA were employed for ALTA analysis and to study its cure characteristics. In this research, two composites based on ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) with two types of reactive fillers of modified organoclay and ALTA were prepared by a laboratory two-roll mill. The types and different ratios of organoclay and ALTA on curing characteristics, mechanical properties such as tensile properties, hardness, and abrasion resistance were studied. The increase in filler content of both composites led to the incremental increase in tensile strength, modulus, hardness, elongation-at-break and also the incremental increase in abrasion resistance of both composites. The improvement in reinforcing properties of ALTA in comparison with nanoclay is attributed to homopolymerization and graft copolymerization of ALTA at the same time during curing of the EPDM composites by peroxide. Making such additives may be taken as an effective action to achieve more durable and cheaper way to reinforce elastomers.

Key Words:
aluminum triacrylate, EPDM elastomer, reinforcement, synthesis, nanoclay

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.zohuriaan@ippi.ac.ir

قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۳،
صفحه ۲۰۴-۱۹۵، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

سنتز آلومینیم تری‌آکریلات به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر در تقویت EPDM

اکرم شکرزاده، غلامرضا بخشنده، محمدجلال‌الدین ظهوریان‌مهر*، قاسم نادری

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

دریافت: ۸۹/۱۰/۸، پذیرش: ۹۰/۶/۱۲

چکیده

در این پژوهش، نمک آلی- فلزی آلومینیم تری‌آکریلات (ALTA) با فرمول کلی $(CH_2=CH\ COO)_3\ Al$ در دو مرحله سنتز و با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی زیرقرمز، DSC و DTA شناسایی شد. سپس، این ترکیب به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر در آمیزه‌کاری الاستومر اتیلن- پروپیلن- دی‌ان مونومر (EPDM) به کار برده شد. آمیزه‌هایی بر پایه EPDM همراه با دو تقویت‌کننده ALTA و نانوخاک‌رس با فرمول‌بندی یکسان و با تغییر در مقدار تقویت‌کننده تهیه شدند و اثر آنها روی خواص پخت و خواص مکانیکی آمیزه بررسی شد. بررسی نتایج نشان داد، با افزایش مقدار ALTA، استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی افزایش بیشتری نسبت به نمونه‌های حاوی نانوخاک‌رس یافت. آمیزه‌های حاوی پرکننده ALTA، سختی و سایش بهتری نیز نسبت به آمیزه‌های حاوی نانوخاک‌رس نشان داد. این افزایش خواص مکانیکی آمیزه‌های حاوی نمک‌های فلزی به پلیمرشدن آنها در طول فرایند وولکانش، ارتباط داده شد. ساخت این تقویت‌کننده‌ها، گام مؤثری در راستای دست‌یابی به پرکننده‌های ارزان‌تر و مؤثرتر در زمینه تقویت الاستومرها تلقی می‌شود.

واژه‌های کلیدی

آلومینیم تری‌آکریلات،
الاستومر EPDM،
تقویت‌کنندگی،
سنتز، نانوخاک‌رس

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
m.zohuriaan@ippi.ac.ir

مقدمه

از آن‌جا که آمیزه‌های خام لاستیکی خواص مکانیکی ضعیفی دارند، بنابراین برای تقویت و بهبود خواص آنها از پرکننده‌ها استفاده می‌شود. اغلب، تقویت ماده لاستیکی با افزایش خواصی هم‌چون سختی، مدول، انرژی شکست، استحکام، مقاومت پارگی، استحکام کششی، مقاومت خستگی و مقاومت سایشی تعریف می‌شود. به‌طور عملی می‌توان تقویت را بهبود عمر کارکرد قطعات لاستیکی دانست. پدیده تقویت‌کنندگی در الاستومرها، به ویژه الاستومرهای با مصرف عام، پس از پدیده وولکانش مهم‌ترین فرایند تقویت خواص مکانیکی است.

نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده، که از دسته پرکننده‌های آلی- فلزی هستند، به عنوان عامل پرکننده واکنش‌پذیر برای لاستیک‌ها استفاده می‌شوند. اثر پرکننده‌های تقویت کننده متداول نظیر دوده بر آمیزه به این شکل است که با افزایش مقدار دوده به طور کلی مدول، استحکام کششی و سختی زیاد می‌شود و ازدیاد طول کاهش می‌یابد. در حالی‌که با افزایش پرکننده‌های واکنش‌پذیر حتی در مقادیرکم، مدول و استحکام کششی و ازدیاد طول به طور هم‌زمان افزایش می‌یابد و این امر از ویژگی‌های پرکننده‌های واکنش‌پذیر است [۱-٤].

در پژوهشی Yamada و همکاران، آلومینیم کربوکسیلات را از راه واکنش آلومینیم کلرید با سدیم کربوکسیلات‌های دارای یک گروه آمینو یا هیدروکسیل در مولکول تهیه کردند. ساختار نهایی این ترکیب آلومینیمی به شکل زیر است:

$(X\text{-}R\text{-}CO)Al\text{-}OH \qquad R=(CH_2)_n\ ,\ X=NH_2,\ OH$

از نتایج آمیزه‌کاری برای NBR، توزیع خوبی برای این مواد در لاستیک مشاهده شد و خواص کششی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافت [۵-۷].

وقتی که پراکسید به عنوان عامل پخت استفاده می‌شود، نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده حین فرایند وولکانش لاستیک پلیمر می‌شوند. این پلیمرشدن شامل هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن پیوندی به طور هم‌زمان است. فرایند کوپلیمرشدن پیوندی منجر به تشکیل اتصالات عرضی می‌شود. خواص مکانیکی سامانه وولکانش بسیار متأثر از اتصالات عرضی نمک است. نمک‌های فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده به بستر لاستیکی به طور مستقیم اضافه یا به روش درجا در لاستیک از راه فرایند خنثی‌سازی اکسید یا هیدروکسید فلز و اسید ایجاد می‌شوند. منیزیم دی‌متاکریلات و روی دی‌متاکریلات دو نوع نمک فلزی کربوکسیلیک اسیدهای سیرنشده هستند که به طور متداول مورد استفاده قرار می‌گیرند [۸-۱۸]. برای سال‌های زیادی نمک‌های فلزی کربوکسیلات سیرنشده مانند ZDMA و MDMA به عنوان کمک‌واکنشگر عامل پخت استفاده می‌شدند و استفاده از آنها منجر به بهبود خواص الاستومرهای قطبی مانند HNBR می‌شد [۱۹].

مقالات متعددی در این زمینه وجود دارد. برای مثال، Edward و همکاران از جزء آکریلاتی به عنوان کمک‌واکنشگر در ماتریس الاستومری غیرقطبی EPDM استفاده کرده‌اند [۲۰]. البته در تمام فرمول‌بندی‌های تهیه شده در پژوهش مزبور، مقدار نانوخاک‌رس و دوده ثابت و تنها جزء آکریلاتی به عنوان کمک‌واکنشگر متغیر بود. هم‌چنین، در ثبت اختراع مزبور EPDM با نام تجاری Nordel 4640 ساخت شرکت DuPont و نانوخاک‌رس کائولین (Kaolin) استفاده شده است.

در سال‌های اخیر Peng و همکاران از جزء آکریلاتی به عنوان پرکننده استفاده کردند. آنها اثر روی‌دی‌متاکریلات (ZDMA) و منیزیم دی‌متاکریلات (MDMA) را به عنوان پرکننده روی الاستومر EPDM با پخت پراکسیدی مقایسه کردند [۲۱].

در این پژوهش، با الگو گرفتن از کارهای پیشین در نوع، مقدار و فرمول‌بندی مواد، اثر تقویتی پرکننده واکنش‌پذیر بررسی شده است. هم چنین، در طول فرایند اختلاط، نمک فلزی (مت)آکریلیک اسید به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر می‌تواند به طور درجا نیز در کامپوزیت‌های لاستیکی تهیه شود و هوموپلیمرشدن و کوپلیمرشدن پیوندی نمک آلی- فلزی (مت)آکریلیک اسید به طور هم‌زمان حین پخت کامپوزیت لاستیکی با پراکسید رخ دهد. کوپلیمرهای دسته‌ای حاصل می‌توانند نقش سازگار کننده را ایفا کنند. از این‌رو، خواص مکانیکی سامانه وولکانش لاستیکی بهبود می‌یابد.

هدف از این پژوهش، سنتز آلومینیم تری‌آکریلات و مطالعه اثر آن به عنوان پرکننده واکنش‌پذیر برای ماتریس EPDM و بهبود خواص آن است. نمک فلزی آلومینیم‌تری‌آکریلات از واکنش آکریلیک اسید با سود به دست می‌آید. ابتدا سدیم آکریلات تشکیل می‌شود، سپس از واکنش این دو ماده و آلومینیم کلرید، آلومینیم آکریلات به دست می‌آید.

پرکننده واکنش‌پذیرآلومینیم تری‌آکریلات به دست آمده در قالب فرمول‌بندهای با مقادیر ۱، ۳ و ۵ phr تهیه شد و اثر تقویتی آن با فرمول‌بندهای تهیه شده با مقادیر یکسان نانوخاک‌رس مقایسه شد که این مقایسه برای اولین بار انجام شده است. البته هدف از انجام این کار کنارگذاشتن تقویت‌کننده‌های نانوخاک‌رس نبوده است. برای

پی‌گیری این موضوع باید پارامترهای اقتصادی نیز بررسی شود که خارج از هدف این طرح است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، برای سنتز از آکریلیک اسید، سدیم هیدروکسید و آلومینیم کلرید آب‌دار($AlCl_3.6H_2O$) استفاده شد که همه محصول شرکت Merck بودند. برای آمیزه‌کاری از لاستیک EPDM با نام تجاری Vistalon 7500 ساخت شرکت Exxon، دی‌کومیل پراکسید ساخت کشور تایوان، نانوسیلیکات لایه‌ای اصلاح شده با نام تجاری کلویزیت 15A (Cloisite 15A) محصول شرکت Southern آمریکا (۹۰٪ اندازه ذرات آن کمتر از ۱۳ μm است) و پرکننده ALTA سنتز شده (با میانگین اندازه ذرات ۰/۳ μm) استفاده شد. هم‌چنین، روغن پارافین ۸٤۰ از شرکت نفت بهران، دوده ۳۳۰ و روی اکسید ساخت شرکت رنگینه پارس و آلومینیم‌تری‌آکریلات پایه صنعتی ساخت شرکت Alfa Acer آلمان استفاده شد.

دستگاه‌ها

به منظور شناسایی ساختار پرکننده فعال سنتزشده طیف‌سنج زیرقرمز مدل Spectrum One ساخت شرکت Perkin-Elmer، دستگاه DSC ساخت شرکت PL کشور انگلستان و دستگاه DTA مدل L62HDSC ساخت کشور آلمان به کار گرفته شد.

برای تهیه آمیزه‌ها از آسیاب دوغلتکی آزمایشگاهی مدل X(s) k160 ساخت کشور چین با نسبت سرعت ۱۱:۹ m/min و ظرفیت ۲ kg در دمای ٤۰°C–۳۵ استفاده شد.

پخت نمونه‌ها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی ساخت شرکت Diffenbacher در دمای ۱٦۰°C انجام شد. مشخصات پخت آمیزه‌ها به وسیله رئومتر Zwick ساخت کشور آلمان در دمای ۱٦۰°C مطابق با استاندارد ASTM D2084 معین شد. برای تعیین چگونگی پراکنش صفحات نانوخاک‌رس در ماتریس پلیمری از دستگاه آزمون پراش پرتو X مدل Philips X'Pert MPD با لوله آندی مس، ولتاژ ٤۰ kV و جریان ٤۰ mA استفاده شد.

سختی نمونه‌ها با سختی‌سنج ساخت شرکت Frank درمقیاس شور A مطابق با استاندارد ASTM D2240 اندازه‌گیری شد. مقدار سایش آمیزه‌ها با دستگاه Zwick مطابق با استاندارد ASTM D5963 محاسبه شد. خواص کششی نمونه‌ها با دستگاه CM ساخت چین با سرعت کشش ۵۰۰ mm/min مطابق با استاندارد ASTM D412 اندازه‌گیری شد.

روش‌ها

سنتز

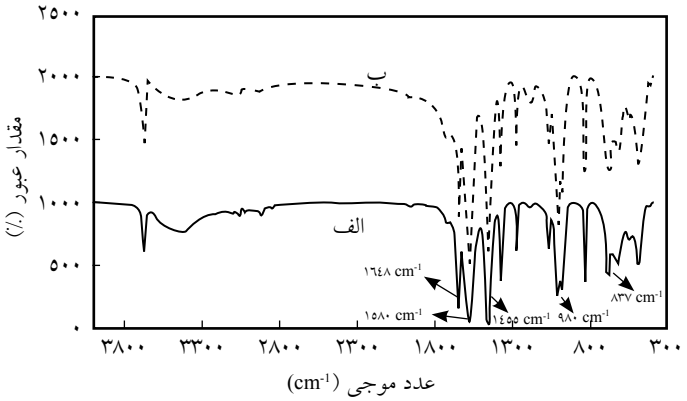
نمک فلزی آلومینیم تری‌آکریلات به شرح زیر سنتز شد [۲٦–۲۲]. در یک بالن ۵۰۰ mL، که در حمام آب یخ قرار دارد، مقدار ٤۰ g (۱ mol) سدیم هیدروکسید و ۱۵۰ mL آب مقطر افزوده شد. در حالی که محلول در حال اختلاط بود، ۷/۲ mL (۱ mol) آکریلیک اسید به وسیله بورت با سرعت حدود یک قطره در ثانیه به آن اضافه شد. سپس، محلول حاصل (سدیم آکریلات) با بورت با سرعت حدود یک قطره بر ثانیه به بالن حاوی ۸۰ g (۰/۳۳ mol) آلومینیم کلرید آب‌دار و ۲۵۰ mL آب که در حمام آب یخ در حال اختلاط بود، افزوده شد. در این مرحله، رسوب سفید رنگ آلومینیم تری‌آکریلات آرام آرام تشکیل شد. محلول حاوی رسوب چند مرحله با محلول آب مقطر و اتانول (با نسبت حجمی ۷۰ : ۳۰) شست و شو داده شد. رسوب به وسیله صافی جمع‌آوری شد. رسوب سفید رنگ جدا شده در گرم‌خانه خلاء حاوی سیلیکاژل به مدت ٦ h در دمای ٦۰°C قرار داده شد. در نهایت ۹۳ g نمک فلزی آلومینیم تری‌آکریلات به دست آمد که شکل‌شناسی آن به کمک آزمون SEM بررسی شد. نتایج نشان داد، شکل هندسی ذرات نمونه تقریباً به شکل کره‌های یکنواخت است. با استفاده از نرم‌افزار دستگاه SEM اندازه ذرات معین شد و میانگین حسابی اندازه ذرات، ۰/۳۱ μm به دست آمد.

آمیزه‌کاری

آمیزه‌ها با فرمول‌بندی مورد نظر در دو مجموعه A و B مطابق جدول ۱

جدول ۱– فرمول‌بندی استفاده شده برای مجموعه آمیزه‌هایA و B.

مواد	مقدار (phr)	
	مجموعه آمیزه A	مجموعه آمیزه B
لاستیک EPDM	۱۰۰	۱۰۰
روی اکسید	۵	۵
استئاریک اسید	۲	۲
روغن پارافین ۸٤۰	۳	۳
دوده ۳۳۰	۳۰	۳۰
دی‌کومیل پراکسید	۲	۲
آلومینیم‌تری‌آکریلات	متغیر (۳،۱،۰ و ۵)	۰
کلویزیت 15A	۰	متغیر (۳،۱،۰ و ۵)



شکل ۱ – طیف زیرقرمز آلومینیم تری‌آکریلات: (الف) نمونه سنتزی و (ب) نمونه تجاری.

تهیه شدند. تهیه آمیزه‌ها روی آسیاب دوغلتکی با فاصله بین دو غلتک ۳–۰/۷۵ mm در دمای ۴۰–۳۰°C و زمان ۱۵ min انجام شد. روش اختلاط بدین ترتیب بود که ابتدا لاستیک EPDM به مدت ۲ min روی غلتک برای کاهش گرانروی و افزایش فراورش‌پذیری نرم شد. در مرحله بعد، روی‌اکسید و استئاریک اسید به مخلوط اضافه شد. سپس، لایه بسیار نازکی از آمیزه روی غلتک تهیه شد. در آمیزه A، تقویت‌کننده ALTA، در سه مقدار مختلف ۱، ۳ و ۵ phr به ترکیب اضافه شد. در آمیزه B، نانوخاک‌رس در سه مقدار مختلف ۱، ۳ و ۵ phr به ترکیب اضافه و در مرحله آخر DCP افزوده شد.

نتایج و بحث

سنتز و شناسایی نمک فلزی آلومینیم تری‌آکریلات

پس از تهیه و خالص‌سازی آلومینیم تری‌آکریلات، ساختار شیمیایی آن به کمک طیف‌سنجی زیرقرمز، شناسایی و تأیید شد. در شکل ۱ طیف FTIR تقویت‌کننده ALTA نشان داده شده است. آنیون کربوکسیلات دارای دو پیوند کربن– اکسیژن است که دو الکترون در آن در حال رزونانس‌اند و دارای قدرت حدواسطی بین پیوند C=O و C-O است. این گروه عاملی به شکل دو نوار ظاهر می‌شود. پیک حاصل از ارتعاشات کششی نامتقارن نزدیک cm^{-1} ۱۶۵۰–۱۵۵۰ و پیک ضعیف حاصل از ارتعاشات کششی متقارن نزدیک cm^{-1} ۱۴۰۰ مشاهده می‌شود.

ارتعاش پیوند C=C در ALTA با پیوند C=O همراه شده است و دو نوار کششی پیوند C=C در ۱۶۴۸ و cm^{-1} ۱۵۸۰ مشاهده می‌شود. نوارهای موجود در ۸۳۶ و cm^{-1} ۹۸۰ به ترتیب به ارتعاشات خمشی خارج صفحه $=CH_2$ نسبت داده می‌شود. پیک موجود در cm^{-1} ۱۲۷۶ به ارتعاش کششی C-C(=O)-O کربوکسیلات سیرنشده α و β مربوط می‌شود. شکل ۲ ساختار آلومینیم تری‌آکریلات را نشان می‌دهد.

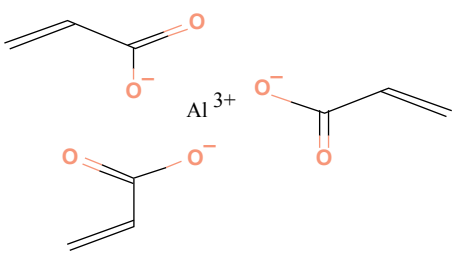
در شکل ۳ – الف و ب طیف‌های DSC تقویت‌کننده‌های تجاری و سنتزی نشان داده شده است. با مقایسه آنها، می‌توان چنین استنباط کرد که تعدد بیشتر انتقالات گرمایی در نمونه تجاری دلیل بر دارا بودن اجزای بیشتر آن است. به عبارت دیگر، این امر دال بر ناخالص بودن نمونه تجاری نسبت به نمونه سنتزی است (نمونه سنتزی خالص‌تر است). با توجه به شکل ۳ – ج پیک موجود در دمای ۲۶۸/۴۴°C نمونه تجاری مربوط به ناخالصی سدیم آکریلات است.

شکل ۴، طیف DTA گرماگیر دو نمونه تجاری و سنتزی ALTA را نشان می‌دهد. برای نمونه تجاری دمای شروع فرایند ذوب به همراه تخریب در ۲۷۵/۹°C رخ می‌دهد و برای نمونه سنتزی ALTA دمای شروع ذوب به همراه تخریب در ۲۶۵/۵°C رخ می‌دهد. مقایسه طیف DTA دو نمونه تجاری نشانگر تشابه رفتار گرمایی ALTA سنتزی و گواه بر موفقیت در سنتز این ماده است.

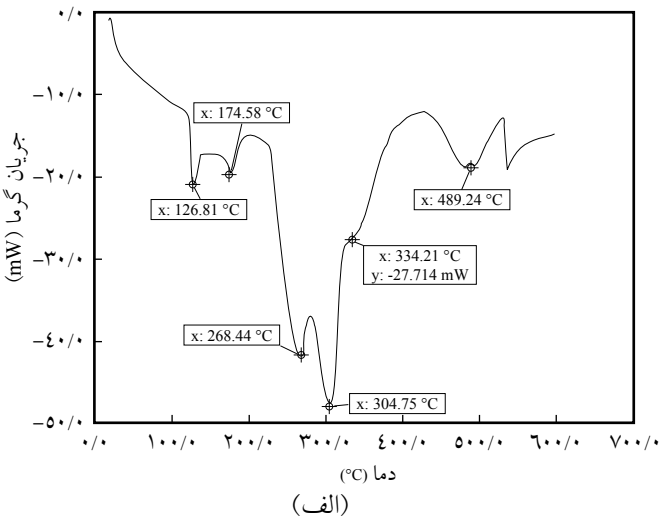
خواص پخت

شکل‌های ۵ و ۶ منحنی‌های رئومتری آمیزه‌های A و B را نشان می‌دهد. داده‌های مربوط در جدول ۲ آمده است. از منحنی پخت آمیزه A این نتیجه حاصل شد که رفتار نمونه‌ها به شدت متأثر از مقدار بارگذاری پرکننده به‌کار رفته است. ماهیت شیمیایی گروه‌های فعال بر ساز و کار واکنشگری تقویت‌کننده سه عاملی ALTA اثرگذار است.

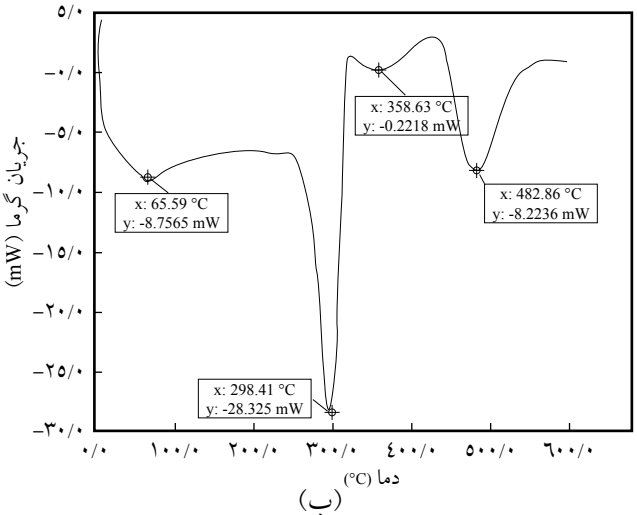
به طور کلی، رادیکال‌های ناپایدار از گروه‌های چندعاملی بسیار فعال نمک فلزی ALTA تشکیل می‌شود و سرعت پخت را افزایش می‌دهد. مقدار پخت نیز با گشتاور بیشینه تخمین زده می‌شود. گشتاور نیرویی است که به طور چرخشی در رئومتر برآمیزه وارد می‌شود. با این تفسیر می‌توان گفت که مقادیر گشتاور بستگی به گرانروی آمیزه و چگالی اتصالات عرضی دارد [۲۷،۲۸].



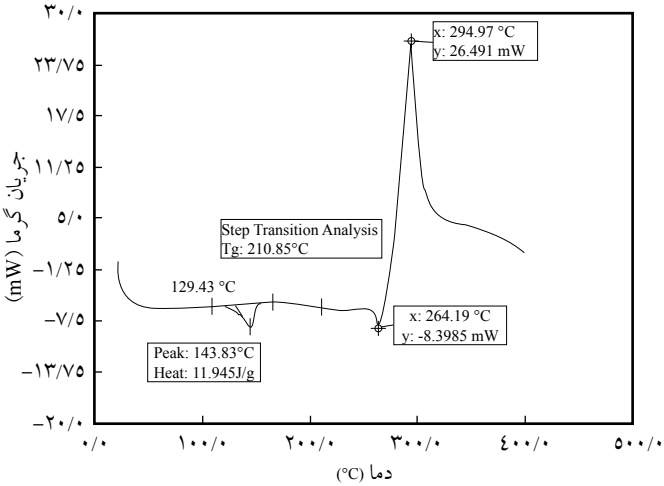
شکل ۲ – ساختار شیمیایی آلومینیم تری‌آکریلات.



(الف)

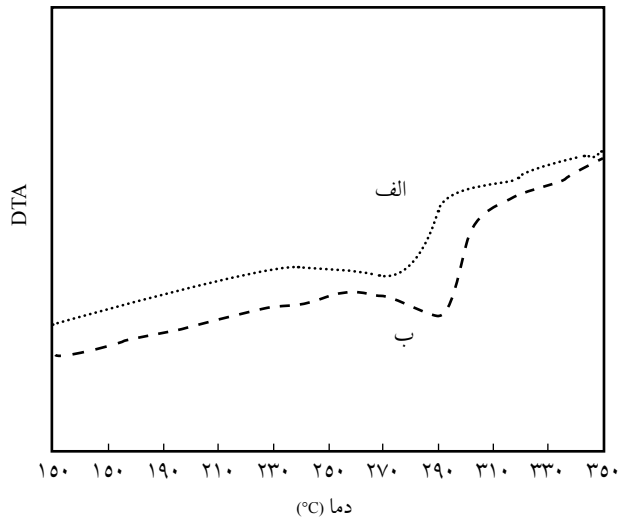


(ب)



(ج)

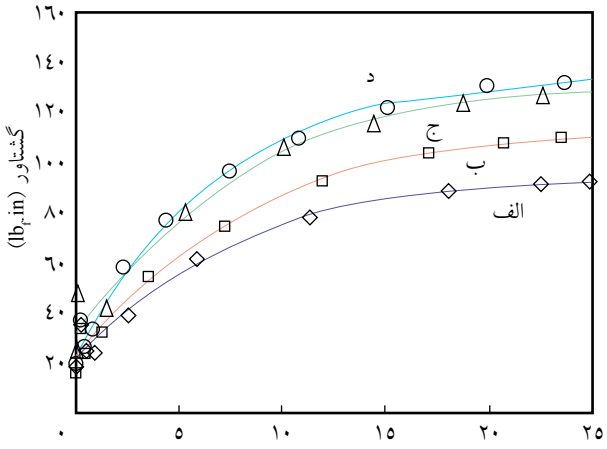
شکل ۳ – نمودار گرماسنجی پویشی پودر ALTA با سرعت گرمادهی ۲۰°C/min: (الف) پودر ALTA تجاری، (ب) پودر ALTA سنتزی و (ج) پودر سدیم آکریلات.



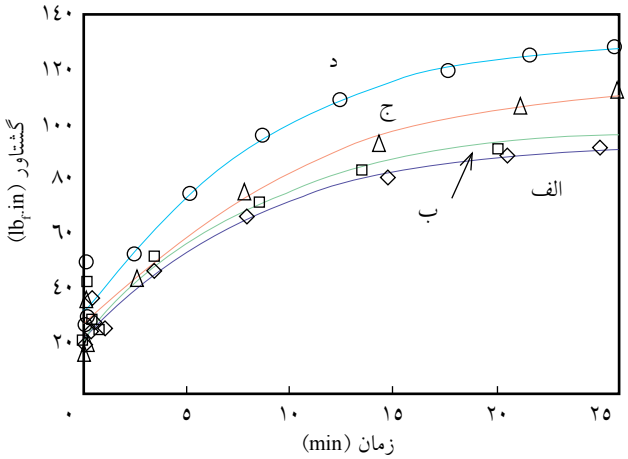
شکل ٤ـ منحنی DTA نمونه‌های ALTA: (الف) سنتزی و (ب) تجاری.

علت کاهش زمان برشتگی(Blank-30 و A-30-1 تا A-30-5) را می‌توان به فقدان هیدروژن آلیلی در پرکننده واکنش‌پذیر ALTA نسبت داد که به سرعت با رادیکال‌های آلکوکسی وارد واکنش می‌شوند و منجر به حذف واکنش‌های انتقال زنجیر مخرب می‌شوند.

ویژگی‌های ساختاری پاسخگوی تغییر رفتار پخت‌اند. در آمیزه B نیز همان‌طور که در شکل ٦ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد ذرات نانوخاک‌رس، زمان‌های برشتگی و پخت کاهش می‌یابد (Blank-30 و B-30-1 تا B-30-5). این امر بیانگر این مطلب است که ذرات نانوخاک‌رس به عنوان یک شتاب‌دهنده در وولکانش آمیزه شرکت کرده‌اند. در حالت کلی هر چه مقدار آمیزه از حالت اسیدی خارج شده و به سمت حالت بازی برود یا به عبارت دیگر آمیزه به سمت

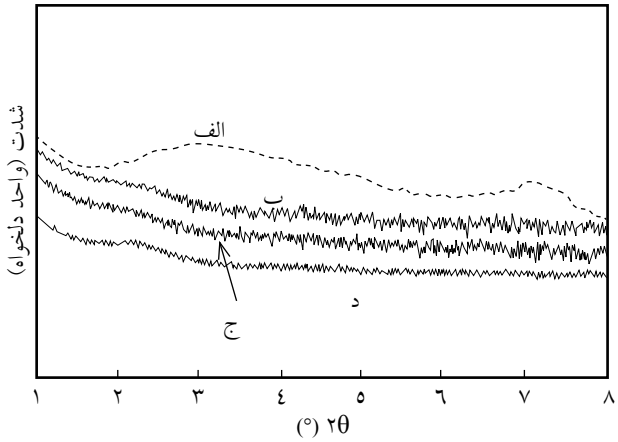


شکل ۵ – منحنی رفتار پخت آمیزه A: (الف) Blank-30، (ب) A-30-1، (ج) A-30-3 و (د) A-30-5.



شکل ٦ – منحنی رفتار پخت نمونه‌های آمیزه B : (الف) Blank-30، (ب) B-30-1، (ج) B-30-3 و (د) B-30-5.

pH بازی میل کند، سرعت پخت زیاد می‌شود. هم‌چنین، وجود نمک آلکیل آمونیوم در نانوخاک‌رس به عنوان یک شتاب‌دهنده عمل می‌کند. با افزایش ذرات نانوخاک‌رس گرانروی افزایش یافته و چگالی اتصالات عرضی تقویت می‌شود که باعث افزایش گشتاور می‌شود. هم‌چنین، به منظور بررسی چگونگی پخش لایه‌های سیلیکاتی در زمینه پلیمری، آزمون پراش پرتو X انجام شد. طیف XRD برای آمیزه‌های لاستیک- نانوخاک‌رس در شکل ۷ نشان داده شده است. طیف XRD مربوط به نانوخاک‌رس از نوع کلویزیت 15A دارای یک پیک مشخص در ناحیه 2θ برابر ۲/۹٦ است که فاصله لایه‌های آن از هم طبق قانون براگ ($d=\lambda/2\sin\theta$) برابر با ۳۱/۵ Å است. انتقال زوایای پیک به مقدارهای کمتر(2θ/۹٦>۲)، بیانگر افزایش فاصله لایه‌های رس از هم است. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود،



شکل ۷ – طیف XRD مجموعه آمیزه‌ها: (الف) کلویزیت 15A، (ب) B-30-1، (ج) B-30-3 و (د) B-30-5.

پیک d_{001} نانورس در آمیزه لاستیکی به زوایای کمتری منتقل شده است که نشان‌دهنده نفوذ زنجیرهای پلیمری در بین لایه‌های رس است. نتایج به‌دست آمده باز شدن نسبتاً خوب لایه‌های رس را از هم نشان می‌دهد.

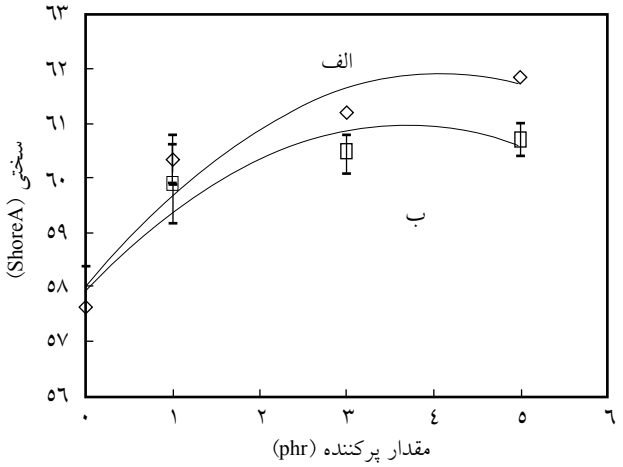
خواص مکانیکی

اثر مقدار تقویت‌کننده ALTA و نانوخاک‌رس در محدوده ۵-۰ phr روی سختی، خواص کششی و سایش دو آمیزه یاد شده به ترتیب در شکل‌های ۸ تا ۱۲ آورده شده است. پرکننده واکنش‌پذیر ALTA نسبت به نانوخاک‌رس باعث افزایش سختی بیشتری می‌شود. اما، در حالت کلی هردو آمیزه روند افزایشی را با افزایش مقدار پرکننده نشان می‌دهند.

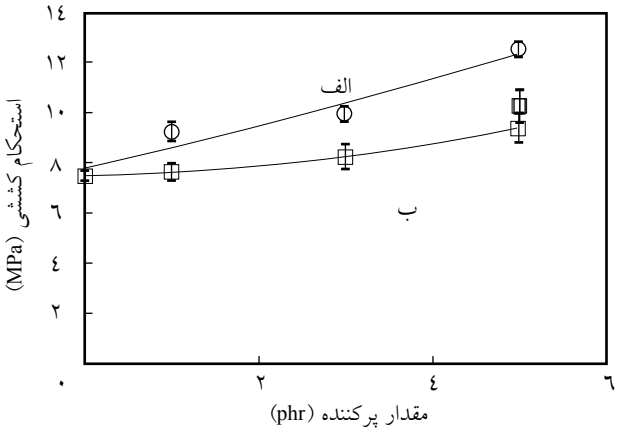
جدول ۲ – مقایسه رفتار پخت آمیزه‌های تهیه شده.

کد نمونه‌ها	زمان برشتگی، t_s (min)	زمان پخت بهینه، t_{90} (min)	اختلاف گشتاور ($lb_f.in$)	گشتاور کمینه ($lb_f.in$)	گشتاور بیشینه ($lb_f.in$)
Blank-30[1]	۱/۳۳	۲٤/۲۲	٦۹/۸۷۸	۲٤/٦۲۲	۹٤/۵
A-30-1[2]	۱/۲٦	۲٤/۱۷	۸۹/٦۸۷	۲۳/۹۱۳	۱۱۳/٦
A-30-3	۱/۰۳	۲۳/۲۲	۱۰۵/٦٤	۲٦/۹۵۳	۱۳۲/٦
A-30-5	۰/۹۹	۲۲/۱	۱۱۱/٤۰	۲۵/۸۹۳	۱۳۷/۳
B-30-1[3]	۱/۲۸	۲۳/۲۹	۷۰/۵۳۷	۲٤/۰٦۳	۹٤/٦
B-30-3	۱/۰۵	۲۲/۵	۸۹/۲۸۷	۲۳/۹۱۳	۱۱۳/۲
B-30-5	۰/۹	۲۱/۵۷	۱۰۳/٤	۲۵/۸	۱۲۹/۲

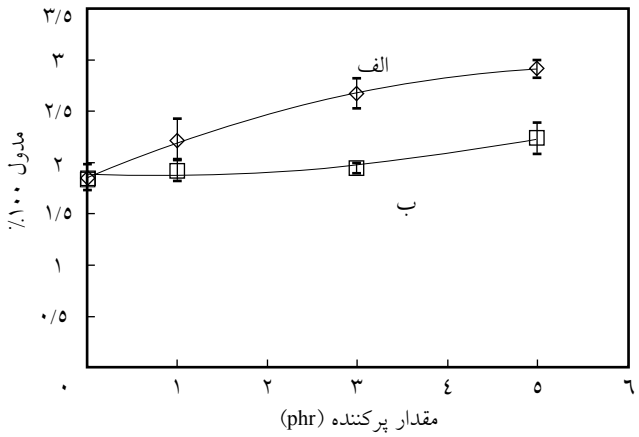
(۱) نمونه شاهد با ۳۰ phr دوده، (۲) A بیانگر مجموعه A، دو عدد بعدی به ترتیب مقادیر دوده و پرکننده سنتزی ALTA و (۳) B بیانگر مجموعه B، دو عدد بعدی به ترتیب مقادیر دوده و پرکننده نانوخاک‌رس است.



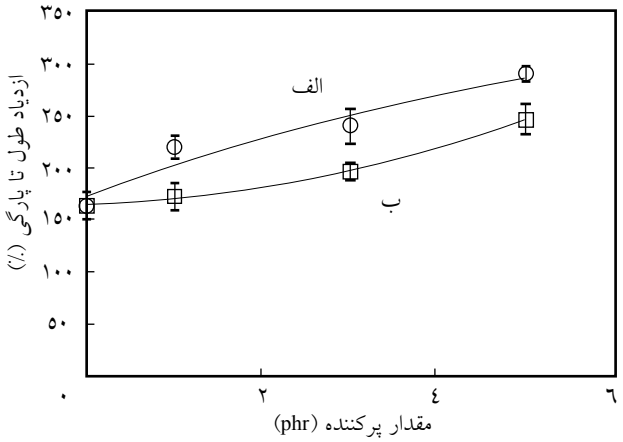
شکل ۸- تغییرات سختی با افزایش مقدار تقویت‌کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک‌رس کلویزیت 15A.



شکل ۹- تغییرات استحکام کششی با افزایش مقدار تقویت‌کننده: (الف)آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک‌رس کلویزیت 15A.



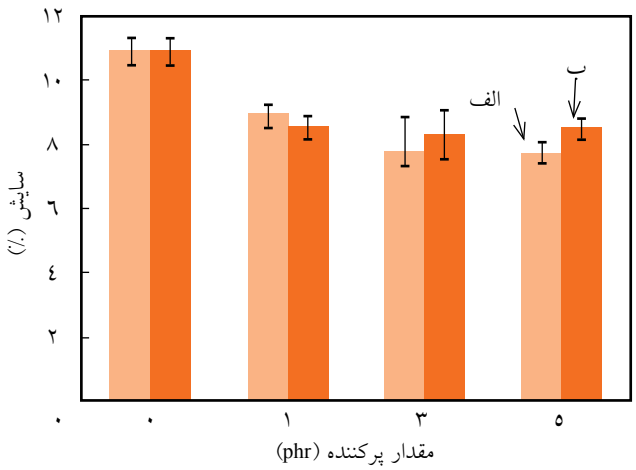
شکل ۱۰- تغییرات مدول با افزایش مقدار تقویت‌کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک‌رس کلویزیت 15A.



شکل ۱۱ - تغییرات ازدیاد طول تا پارگی با افزایش مقدار تقویت‌کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک‌رس کلویزیت 15A.

با توجه به شکل‌های ۹ تا ۱۱ استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی آمیزه‌های A و B با افزایش مقدار تقویت‌کننده ALTA افزایش می‌یابد.

اما، مقایسه دو آمیزه A و B نشانگر مؤثرتر بودن خاصیت تقویت‌کننده ALTA نسبت به نانوخاک‌رس است. این بهبود خواص به وسیله تقویت‌کننده سه عاملی ALTA با افزایش چگالی اتصالات عرضی شبکه و تغییر ترکیب اتصالات عرضی رخ می‌دهد. این پرکننده‌ها با داشتن خواص قطبی و سه‌عاملی، دارای ترکیباتی با وزن مولکولی کم هستند که قابلیت تشکیل رادیکال‌های بسیار فعال را از راه واکنش‌های افزایشی دارند. این مونومرها قابلیت هوموپلیمرشدن یا پلیمرشدن پیوندی را روی زنجیرهای پلیمری نیز دارند.



شکل ۱۲- تغییرات مقاومت سایشی با افزایش مقدار تقویت‌کننده: (الف) آمیزه حاوی ALTA و (ب) آمیزه حاوی نانوخاک‌رس کلویزیت 15A.

واکنش‌های افزایشی از راه پیوندشدن تقویت‌کننده به زنجیرهای پلیمری رخ می‌دهد و منجر به تشکیل شبکه‌ای درهم رونده تقویت‌کننده هموپلیمر شده و موجب تشکیل مناطق گرماسخت با مدول زیاد می‌شود. در نتیجه، چگالی اتصالات عرضی زیاد حاصل می‌شود. افزایش چگالی اتصالات عرضی آمیزه‌های لاستیکی، مدول و سختی ترکیب را افزایش می‌دهد.

در شکل ۱۲ نتایج آزمون سایش آمیزه‌های A و B با هم مقایسه شده‌اند. همان‌طور که از این شکل پیداست، با افزایش مقدار تقویت‌کننده ALTA و نانوخاک‌رس سایش نسبت به حالت بدون این تقویت‌کننده‌ها کاهش می‌یابد، هم‌چنین در مقادیر بیشتر، تقویت‌کننده ALTA بهتر از نانوخاک‌رس عمل می‌کند.

نتیجه‌گیری

تقویت‌کننده ALTA به سهولت و با قیمت کم (آکریلیک اسید، آلومینیم کلرید آب‌دار و سدیم هیدروکسید) تهیه و برای تقویت الاستومر EPDM استفاده شد. افزودن تقویت‌کننده ALTA واکنش پخت را تسریع کرده و منجر به بهبود استحکام کششی و مدول ۱۰۰٪ نیز شد. سایش و سختی آمیزه‌های تهیه شده نیز با افزایش مقدار ALTA بهبود یافت. با مقایسه آمیزه حاوی مقادیر مشابه نانوخاک‌رس در شرایط یکسان، تقویت‌کننده ALTA بهتر عمل می‌کند. این اثر تقویت‌کنندگی ALTA احتمالاً حاکی از کوپلیمرشدن پیوندی و هموپلیمرشدن آن حین فرایند پخت پراکسیدی به طور هم‌زمان است.

مراجع

1. Frohlich J.W.N. and Luginsland H.D., The Effect of Filler–Filler and Filler– Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement, *Composites, Part A*, **36** , 449–460, 2005.
2. Rubber Research and Engineering Company, Fillers, Reviewing the Properties and Applications in the Rubber Industry, Samar, Tehran, 1377.
3. Boonstra B.B., Role of Particulate Fillers in Elastomer Reinforcement: A Review, *Polymer*, **20**, 691-704, 1979.
4. Heinrich G.M.K. and Vilgis T.A., Reinforcement of Elastomers, Current Opinion in Solid State, *Mater. Sci*., **6**, 195-203, 2002.
5. Yamada E., Modification of Rubber with Reactive Filler (II), *Nippon Gomu Kyokashi*, **56**, 613-620, 1983.
6. Yamada E., Modifacation of Rubber with Reactive Fillers (I), *Nippon Gomu Kyokashi*, **55**, 431-438, 1982.
7. Yamada E., Modification of Rubber with Active Fillers (V) Compounding Effect of Fillers on Chlorine-Containing Elastomers, *Nippon Gomu Kyokashi*, **67**, 226-232, 1994.
8. Yu H., Zhang Y., Chen S., Ren W., Hoch M., and Guo Sh., Study on The Properties of Ethylene-Vinyl Acetate Rubber Vulcanizate Filled with Superfluous Magnesium Hydroxide/Methacrylic Acid, *J. Appl .Polym. Sci*., **119**, 1813-1819, 2010.
9. Yuan X., Zhang Y., Peng Z., and Zhang Y., In Situ Preparation of Magnesium Methacrylate to Reinforce NBR, *J. Appl. Polym. Sci.,* **84**, 1403-1408, 2002.
10. Yuan X.Z.P., Zhang Y., and Zhang Y., In Situ Preparation of Zinc Salts of Unsaturated Carboxylic Acids to Reinforce NBR, *J. Appl .Polym. Sci*., **77**, 2740-2748, 2000.
11. Lu Y., Liu L., Shen D., Yang Ch., and Zhang L., Infrared Study on In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate in Poly(α-octylene-*co*-ethylene) Elastomer, *Polym. Int*., **53**, 802–808, 2004.
12. Peng Z., Qian J., Yin D., Zhang Y., and Zhang Y., Reinforcement of Elastomers by In Situ Prepared Aluminum Methacrylate, *Elast. Plast*., 2002.
13. Peng Z., Liang X., Zhang Y., and Zhang Y., Reinforcement of EPDM by In Situ Prepared Zinc Dimethacrylate, *J. Appl. Polym. Sci*., **84**, 1339-1345, 2002.
14. Yin D., Zhang Y., Peng Z., and Zhang Y., Effect of Fillers and Additives on the Properties of SBR Vulcanizates, *J. Appl. Polym. Sci*., **88**, 775–782, 2003.
15. Ikeda T., Yamada B., Tsuji M., and Sakurai Sh., In Situ Copolymerization Behaviour of Zinc Dimethacrylate and 2-(N-ethylperfluoro-octanesulphonamido) Ethyl Acrylate in Hydrogenated Nitrile–Butadiene Rubber During Peroxide Crosslinking, *Polym. Int*., **48**, 446-454, 1999.
16. Yin D.H., Zhang Y., Peng Z.L., and Zhang Y.X., A Comparison between the SBR Vulcanizates Reinforced by Magnesium Methacrylate Added Directly or Prepared In Situ, *Eur. Polym. J.,* **39**, 99–105, 2003.
17. Lu Y. Liu L., Tian M., Geng H., and Zhang L., Study on Me-

chanical Properties of Elastomers Reinforced by Zinc Dimethacrylate, *Eur. Polym. J*., **41**, 589–598, 2005.

18. Nie Y. G.H., Qu L., Zhang P., Weng G., and Wu J., Cure Kinetics and Morphology of Natural Rubber Reinforced by the In Situ Polymerization of Zinc Dimethacrylate, *J. Appl. Polym. Sci*., **115**, 99-106, 2010.
19. Touchet P., Rodriguez G., Butler D., Crawford D., Teets A., Feuer H., and Flanagan P., Rubber Compound for Tracked Vehicle Track Pads, Rubber Compound for Tracked Vehicle Track Pads , *US Pat. 4,843,114*, 1989.
20. Edward J.B., Mark L., Paul H.S., Gordon L.A., and Edward J., Preparation of Peroxide Vulcanized Rubber Composition and Articles Having at Least One Component Thereof, *US Pat. 6,300,421,421B1*,1999.
21. Zonglin P., Yong Zh., Xun L., and Yinxi Zh., Metallic Methacrylate as a Reactive Filler to Reinforce Ethylene-Propylene-Diene Rubber, *Polym. Polym. Compos*., **9**, 275-282, 2001.
22. Kaang S., Wonseop J., Abdul K.M., and Changwoon N., Effects of Blend Composition and Mixing Method on Mechanical and Morphological Properties of Zinc Dimethacrylate-Reinforced Acrylonitrile-Butadiene Copolymer Nanocomposites, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **43**, 1517-1538, 2005.
23. Goel S.C., Unsaturated Carboxylates of Aluminium, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem*., **12**, 739-747, 1982.
24. Swee-Keng G. and Jesuadimai I.X.A., Metal Carboxylate Salts, *US Pat. 7,495,117 B2*, 2009.
25. Schuh R.N.R., Mauceri F.A., and La Grange, Synthetic Rubbers, *US Pat. 3,823,123*, 1971.
26. Robert A. and Hayes C.F., Method for Preparing a Zinc Dimethacrylate Powder Having a Specific Surface Area Range, *US Pat. 4,500,466,* 1985.
27. Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Oscillating Disk Cure Meter, Annual Book of ASTM Standard, 2005.
28. Paul 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.