مقالات علمی

ریزساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های لاستیکی: ۱- لاستیک طبیعی

Microstructure and Properties of Elastomer Nanocomposites I. Natural Rubber

قاسم نادری*[۱]، شیرین شکوهی[۲]، هدایت صادقی قاری[۳]

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

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

۳- امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، گروه مهندسی پلیمر

بسپارش
فصلنامه پژوهشی-آموزشی
سال اول، شماره ۱،
صفحه ۲۰-۱۳، ۱۳۹۰
ISSN:2252-0449

چکیده

در این سلسله مقالات، مروری بر مهم‌ترین تحقیقات انجام شده طی سال‌های ۱۹۸۰ تا ۲۰۱۲ در باره نانوکامپوزیت‌های لاستیکی شامل لاستیک‌های طبیعی، اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر، بوتادی ان، استیرن بوتادی‌ان، نیتریل، کلروپرن و ایزوبوتیلن ایزوپرن ارائه شده است. بخش اول به لاستیک طبیعی(natural rubber) و نانوکامپوزیت‌های آن اختصاص دارد. در متن به روش‌های مختلف تهیه نانوکامپوزیت‌های طبیعی، مشخصات پخت، ریزساختار و خواص مهم نانوکامپوزیت‌های پلیمری ازجمله نفوذپذیری، اشتعال‌پذیری، خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژیکی پرداخته شده است. درانتها افق آینده نانوکامپوزیت‌های لاستیکی با تکیه بر جمع‌بندی مطالب ارائه شده، پیش‌بینی می‌شود.



قاسم نادری



شیرین شکوهی



هدایت صادقی قاری

واژگان کلیدی

الاستومر،
نانوخاک رس،
نانوکامپوزیت،
ریزساختار،
لاستیک طبیعی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
g.naderi@ippi.ac.ir*

مقدمه

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 یک پرکننده و تقویت کننده موثر 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 جایگزینی دوده جلب شده است. با معرفی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آمید تقویت شده با نانوخاک‌رس اصلاح شده آلی‌دوست توسط پژوهشگران بخش تحقیق و توسعه شرکت عظیم تویوتا [۱]، این دسته از ترکیبات مورد توجه محققان زیادی قرار گرفت. به طوری که در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمر- نانوخاک‌رس به دلیل ارائه 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 خاک‌رس که دارای لایه‌های سیلیکاتی (ضخامت حدود ۱ nm) با یون‌های قابل انتقال دربین این لایه‌هاست، نسبت داده شده است [۲].

نانوکامپوزیت‌های الاستومری نیز هم‌چون سایرنانوکامپوزیت‌ها، به دلیل توزیع نانومتری عوامل تقویت کننده با نسبت منظر زیاد و در نتیجه برهم‌کنش موثر بین فاز پیوسته پلیمری و لایه‌های سیلیکاتی، خواص فیزیکی و شیمیایی متفاوتی در مقایسه با آمیزه‌های خالص از خود نشان می‌دهند [۵-۳].

پرکاربردترین تقویت کننده‌های نانومقیاس در پلیمرها، خانواده سیلیکات‌های لایه‌ای از نوع مونت‌موریلونیت (MMT) و به ویژه نانوخاک رس است. مونت‌موریلونیت ماده معدنی آب‌دوستی است که سازگاری و چسبندگی خوبی با پلیمرها ندارد. ساختار بلوری این ماده شامل صفحات دوه‌وجهی آلومینیم و منیزیم فشرده شده بین دو صفحه چهاروجهی است. جایگزینی هم‌شکل Si^{+4} با Al^{+3} و Al^{+3} با Mg^{+2} یا Fe^{+2} منجر به منفی شدن بار کل لایه‌های سیلیکاتی می‌شود که با کاتیون‌های آب‌دار (Li^{+},Na^{+},Rb^{+2},Cs^{+2},Ca^{+2}) حاضر در فضای بین لایه‌ها خنثی می‌شود. لایه‌های سیلیکاتی برای ارائه خواص مطلوب و فوق‌العاده خود در نانوکامپوزیت‌ها باید کاملاً از هم جدا شوند.

با توجه به خاک‌رس‌های سیلیکاتی به شدت آب‌دوست و پلیمرها عموماً آب‌گریزاند، توزیع لایه‌های سیلیکاتی در پلیمرها چالشی اساسی است. برخی پژوهشگران انجام واکنش تبادل یون را برای جایگزینی یون‌های تبادلی غیرآلی در فواصل بین لایه‌ها با مواد فعال سطحی آلکیل‌آمونیوم (دی‌اکتادسیل دی‌متیل آمونیوم) پیشنهاد داده‌اند. این کار فواصل بین‌لایه‌ای را باز و آنها را تا حدی آب‌گریز می‌کند که مونومرهای نایلون بتوانند بین لایه‌ها نفوذ کنند و نانوکامپوزیت خاک‌رس-نایلون حاصل خواص مطلوبی نشان دهد.

میان‌لایه‌سازی با کاهش انرژی آزاد سطحی سیلیکات‌ها قطبیت لایه‌ها را اصلاح می‌کند [۶،۲]. افزایش نانوخاک رس به لاستیک‌ها، 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 تقویت‌کننده‌های نانو به 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 نسبت داده شده است [۷].

نانوکامپوزیت‌ها در حالت کلی سه نوع ریزساختار از خود نشان می‌دهند:

الف-ساختار میان لایه‌ای: فاصله بین لایه‌ای در این ساختار، افزایش می‌یابد، زنجیرهای پلیمر بدون جداسازی کامل لایه‌ها بین آنها نفوذ می‌کنند و یک حالت منظم بلوری با فواصل تکراری درحد چند نانومتر، بدون توجه به نسبت پلیمر به نانو خاک رس ایجاد می‌شود. خواص این نانوکامپوزیت مشابه مواد سرامیکی است.

ب-ساختار ورقه ورقه: لایه‌های مجزای سیلیکات یا توده‌های کوچک برخی از لایه‌ها به طور همگن در ماتریس پلیمری پراکنده می‌شوند. فاصله این لایه‌ها در حدی نیست که برهم‌کنشی بین آنها وجود داشته باشد، این فاصله فقط به مقدار نانو خاک رس موجود در ماتریس بستگی دارد. باتوجه به خواص مشاهده شده، این ساختار باعث حداکثر تقویت در ماتریس پلیمری می‌شود.

ج-ساختار بینابین: در این حالت به علت برهم‌کنش لایه‌های هیدروکسیل‌دار شده سیلیکات، هر دو ساختار یاد شده به طور هم‌زمان ولی با نسبت‌های مختلف در نانوکامپوزیت حاصل دیده می‌شوند [۲]. افزایش و بهبود خواص نانوکامپوزیت، زمانی که ذرات در فاز پیوسته لاستیکی پراکنده شوند، به حداکثر ممکن خود می‌رسد [۸].

در ادامه روش‌های مختلف تهیه، مشخصات پخت، ریزساختار و خواص مهم نانوکامپوزیت‌های پلیمری از جمله نفوذپذیری، اشتعال‌پذیری، خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژیکی نانو-کامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک طبیعی (NR) بر اساس گزارش‌های ارائه شده در منابع، بحث و بررسی می‌شود.

نانوکامپوزیت لاستیک طبیعی

روش‌های تهیه

روش‌های مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی در منابع پیشنهاد شده است که بدون شک منجر به تهیه محصولاتی با رفتار و خواص متفاوت می‌شود. این روش‌ها شامل غلتک‌کاری [۹]، اختلاط مذاب [۱۴-۱۰]، لاتکس [۱۷-۱۵] و حلالی [۱۳] است. شکل ۱ فرایند تشکیل ریزساختار را در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به دو روش حلالی و اختلاط مذاب نشان می‌دهد.

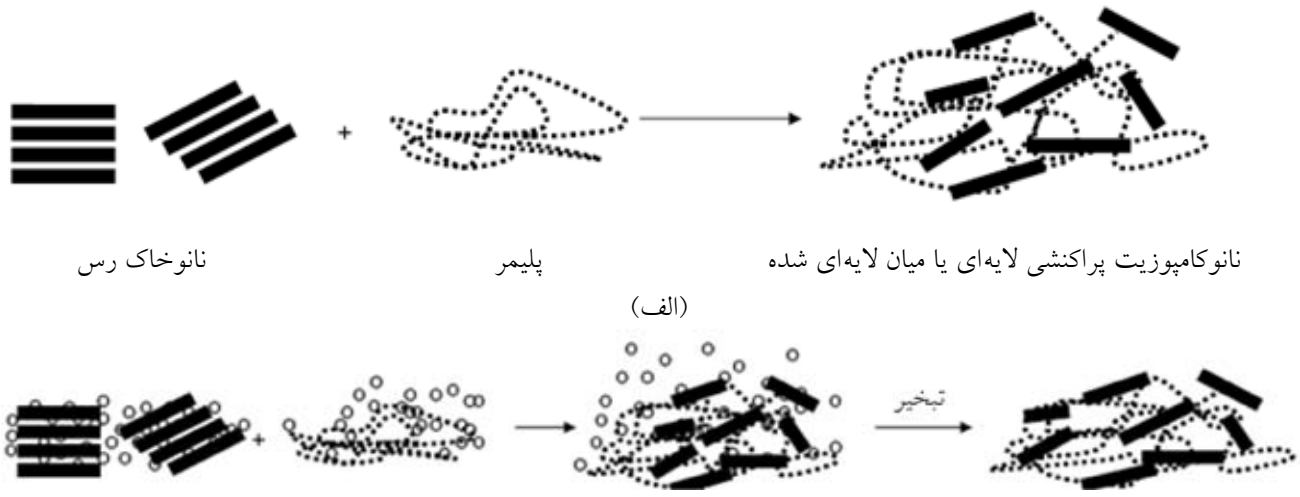
Utracki و Kocsis [۱۸-۱۹] معتقدند، نانوخاک رس اصلاح شده معمولاً از راه روش‌های حلالی، لاتکس یا اختلاط مذاب در فاز پیوسته پلیمری پراکنده می‌شود. با توجه به هزینه‌بر بودن روش حلالی، از آنجا که اغلب لاستیک‌ها به حالت لانکس تولید می‌شوند و قابلیت پراکنش نانوخاک رس در آب، فرایند لاتکس برای تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیکی متداول‌تر است. در حالی که Lopez [۱۳] مدعی است پراکنش بهتر و برهم‌کنش پلیمر-نانوخاک رس قوی‌تری در نانوکامپوزیت‌های NR تهیه شده با روش حلالی در مقایسه با اختلاط مذاب قابل مشاهده است. Teh [۲۰-۲۱] و Arroyo [۲۲] از لاستیک طبیعی اپوکسیددار شده (با درصد اپوکسید شدن ۵ مولی) به عنوان سازگارکننده سامانه نانوکامپوزیت NR/Nanoclay استفاده کردند.

مشخصات پخت

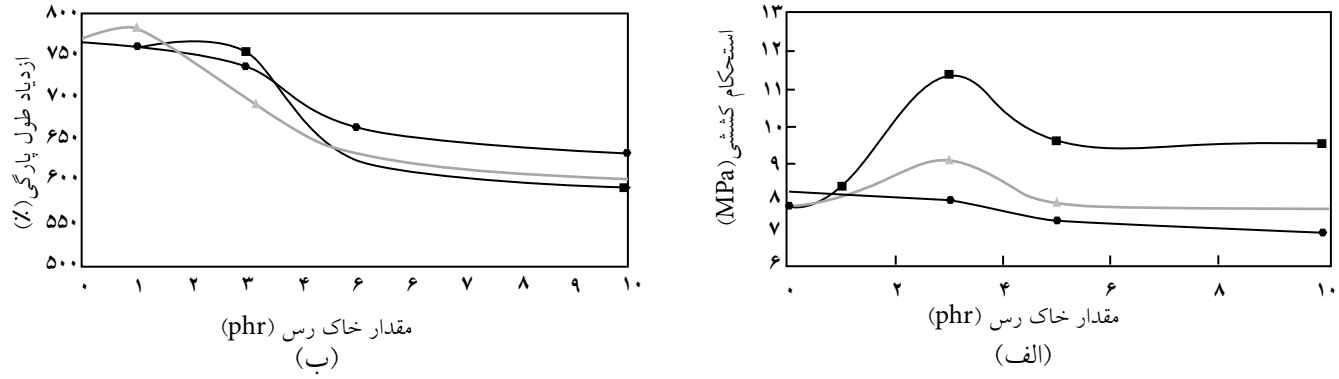
گزارش شده است، خاک رس خام اثر چندانی بر مشخصات پخت لاستیک ندارد. این رفتار به سازگاری ضعیف پلیمر آب‌گریز و نانوخاک رس معدنی نسبت داده شده است. با این حال دیده شده است که زمان بهینه پخت و شاخص سرعت پخت (CRI) نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی با وجود نانوخاک رس آلی به شدت کاهش می‌یابد [۲۳،۱۰-۹،۵]. در واقع، نانوخاک‌رس نه تنها به عنوان یک تقویت کننده منجر به بهبود خواص مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی می‌شود، بلکه در فرایند پخت آمیزه‌های لاستیک طبیعی در نقش شتاب‌دهنده نیز ظاهر می‌شود.

مشاهدات نشان می‌دهد، 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 [۲۴]. در واقع، تشکیل کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی به وسیله گروه‌های عاملی آمینی و کاتیون‌های آلی خارج شده از فواصل بین لایه‌ای نانوخاک‌رس، با تسهیل واکنش گوگرد [۲۵،۱۳] 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 منجر به برقراری اتصالات عرضی شود. از طرفی، هرچه غلظت اصلاح کننده آمونیوم بیشتر باشد، احتمال تشکیل کمپلکس‌های روی-سولفور-آمونیوم و در نتیجه اتصالات عرضی بیشتر شده و این اثر تشدید می‌شود. از طرفی، با توجه به وابستگی MH-ML یعنی اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه پخت به چگالی اتصالات عرضی آمیزه [۲۶]، افزایش چگالی اتصالات عرضی با وجود نانوخاک‌رس نیز می‌تواند در افزایش اختلاف گشتاور آمیزه موثر باشد.



شکل ۱- نمایی از تهیه نانوکامپوزیت به روش: (الف) اختلاط مکانیکی و (ب) اختلاط حلالی [۱۳].



شکل ۲- مقایسه استحکام کششی و ازدیاد طول پارگی نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک طبیعی، مونت موریلونیت خام و دو نوع مونت موریلونیت اصلاح شده [۱۱].

Sharif [۱۱] چگالی اتصالات عرضی نانوکامپوزیت‌های NR با نانوخاک رس خام و اصلاح شده را مقایسه کرد. وی نتیجه گرفت، کلوخه‌های ناشی از پراکنش ضعیف نانوخاک رس خام، به شکل یک پرکننده ناسازگار عمل می‌کنند و می‌توانند با کاهش رادیکال‌های لاستیک طبیعی، تشکیل شبکه اتصالات عرضی را تضعیف کنند.

Lopez [۱۳] مشاهده کرد، جفت کننده‌های سیلانی با ایجاد برهم‌کنش با عوامل فعال آمینی موجود روی لایه‌های سیلیکاتی پیوندهای بین نانوخاک رس و زنجیرهای لاستیک را تقویت می‌کنند. هم‌چنین، ترکیبات مزبور بر واکنش بین شتاب دهنده بنزوتیازول موجود در سامانه پخت لاستیک طبیعی و گروه‌های آمینی اثر هم‌افزایی دارند و در نقش شتاب دهنده واکنش پخت لاستیک ظاهر می‌شوند.

Arroyo [۹] نشان داد، به دلیل ناسازگاری بین NR و نانوخاک رس خام یا دوده، نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با نانوخاک رس آلی در مقایسه با دوده و نانوخاک رس خام آلی دارای چگالی اتصالات عرضی و در نتیجه گشتاور اختلاط بیشتری هستند. طبیعی است، هرچه اندازه ذرات کوچکتر باشد، مساحت سطح بزرگتر و برهم‌کنش لاستیک با ذرات قوی‌تر خواهد بود. این امر باعث مقاومت بیشتر در برابر جریان به شکل محدودیت در تحرک درشت‌مولکول‌ها می‌شود و گشتاور اختلاط را بالا می‌برد [۲۷]. هم‌چنین، افزایش گرانروی مونی آمیزه به میان‌لایه‌ای شدن زنجیرهای لاستیک در نانوخاک رس آلی نسبت داده شده است [۱۰].

خواص مکانیکی

پژوهشگران متعددی بر این موضوع توافق دارند که نانوخاک رس در مقایسه با پرکننده‌های کروی، به دلیل نسبت منظر بیشتر و در نتیجه قابلیت بیشتر در محدود کردن تحرک زنجیرهای لاستیک، مقاومت نانوکامپوزیت مربوط را در برابر رشد ترک بالا می‌برد [۲۸-۱۰،۳۰-۱۱]. نانوکامپوزیت‌های NR/Clay، مدول و استحکام کششی، استحکام پارگی، سختی و مقاومت سایش بیشتری در مقایسه با کامپوزیت‌های متداول NR/Silica نشان می‌دهند [۳۱].

Rattanasom [۳۱] مشاهده کرد، در مقایسه با نانوخاک رس، مقادیر بیشتری دوده و سیلیکا لازم است تا سختی معادل نانوکامپوزیت‌های حاوی phr ٦ نانوخاک رس حاصل شود. این موضوع اهمیت تجاری نانوخاک رس را ثابت می‌کند.

Arroyo [۹] نیز اثر تقویت کنندگی مقدار دوده را معادل تنها phr ۱۰ نانوخاک رس آلی گزارش کرد. وی مشاهده کرد، استفاده از مقادیر زیاد دوده منجر به افت قابل توجهی در رفتار کشسان کامپوزیت لاستیک طبیعی می‌شود، در حالی که نتایج آزمون‌های جهندگی و مانایی فشاری نانوکامپوزیت‌های مربوط حاکی از حفظ ویژگی‌های کشسان NR با وجود نانوخاک رس است.

Hao [۳۲] کاهش مانایی فشاری نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی را به افزایش تشکیل شبکه‌های پیوند عرضی یافته با وجود نانوخاک رس نسبت داده است. استحکام پارگی و سایش لاستیک طبیعی با افزودن تنها phr ۱۰ به ترتیب ٦۲/۸ و ۵۲/۳ درصد افزایش نشان می‌دهد [۳۳]. کاهش سرعت بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های NR/Clay در مقادیر خاک رسی بیشتر از مقدار بحرانی به پراکنش ضعیف نانوخاک رس نسبت داده شده است [۱۰،۱۲،۱٤،۲۸]. افت مشابهی در استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی توسط Sharif [۱۱] مشاهده شد که به کلوخه شدن نانوذرات و شکل‌گیری نقاط ضعف در فاز پیوسته نسبت داده شده است (شکل۲). به عبارتی از آنجا که شکست قطعه به نقاط ضعف و ناهمگنی موجود در لاستیک پخت شده بستگی می‌یابد، اثر تقویت کنندگی پرکننده زمانی قابل توجه است که پراکنش خوبی در فاز پیوسته پلیمری داشته باشد [۳٤].

Madhusoodanan [۱۰] و Mousa [۳۵] افزایش مشاهده شده در استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های لاستیک

طبیعی را به آرایش یافتگی لایه‌های خاک رس در جهت تنش نسبت داده‌اند. آنها افزایش استحکام پارگی نانوکامپوزیت را ناشی از انحراف مسیر پارگی به وسیله لایه‌های نانو می‌دانند. از طرفی دیده شد، افزایش استحکام کششی با افزودن مونت موریلونیت اصلاح شده آلی به لاستیک طبیعی، بدون افت در ازدیاد طول تا پارگی ماده رخ می‌دهد [۱۳].

هم‌چنین Lopez [۱۳] نشان داد، افزایش مدول کششی نانوکامپوزیت‌های NR/Clay تهیه شده به روش محلولی در مقایسه با روش اختلاط مذاب، به دلیل نفوذ بیشتر زنجیرهای لاستیک در بین لایه‌های نانوخاک رس است. جفت کننده‌های سیلانی، که خود عامل پیوندزنی هستند، با افزایش چگالی اتصالات عرضی مدول کششی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه NR را بهبود می‌بخشند [۱۳]. این ترکیبات با محدود کردن لغزش زنجیرها در سطح تقویت کننده در اثر تشکیل پیوندهای شیمیایی، ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت را کاهش می‌دهند. لاستیک طبیعی اپوکسید شده نیز به عنوان سازگارکننده در سامانه‌های NR/Clay به کارگرفته شده است. نتایج به دست آمده بر بهبود قابل توجه خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، مدول و استحکام پارگی نانوکامپوزیت حاصل دلالت می‌کند.

خواص گرمایی

از آثار بارز افزودن نانوخاک رس، بهبود خواص گرمایی نانوکامپوزیت با استفاده از مقادیر بسیار کم نانوذرات است. به منظور مطالعه مقدار پراکنش نانوخاک رس در NR، تجزیه دینامیکی مکانیکی گرمایی (DMTA) توسط پژوهشگران متعددی انجام شده است [۱۵-۱۲].

Varghese [۱۲] منحنی‌های مدول ذخیره بر حسب دمای نمونه‌های پخت شده لاستیک طبیعی حاوی سیلیکا را با یک‌دیگر مقایسه کرد. وی نتیجه گرفت، هر چه نسبت منظر نانوذرات بیشتر باشد، مدول به سمت مقادیر بیشتر می‌یابد. این رفتار احتمالاً به دلیل اثر تقویت کنندگی هیدرودینامیکی ذرات جامد در فاز پیوسته لاستیکی است که اساساً به دو عامل جزء حجمی و ضریب شکلی ذرات تقویت کننده بستگی دارد. در نانوکامپوزیت‌های NR، بخشی از زنجیرهای لاستیک که در اثر فرایند اختلاط روی ذرات تقویت کننده به دام افتاده‌اند، همانند بخشی از تقویت کننده عمل می‌کنند. به عبارتی، جزء حجمی موثر تقویت کننده افزایش می‌یابد. به ازای ورودی انرژی ثابت در دماهای پایین پرکننده‌ها پسماند کمتری از خود نشان می‌دهند.

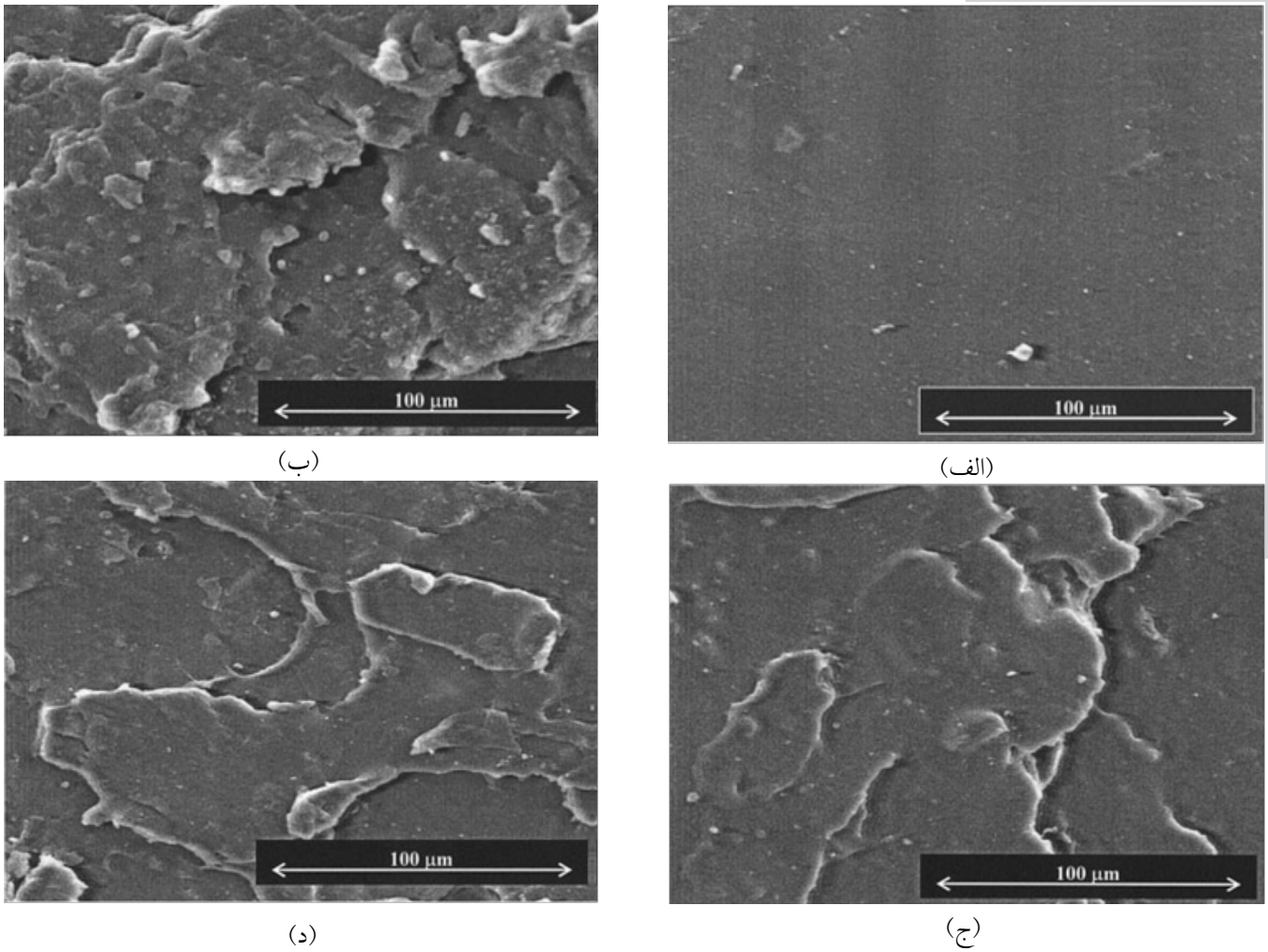
این رفتار توسط Wang [۱۵]، Lopez [۱۳] و Zhang [۱٤] برای توجیه روند کاهشی جزء حجمی پلیمر با وجود پرکننده بررسی شده است. آنها معتقدند، ظاهر شدن یک پیک آسودگی ثانویه در طیف این کامپوزیت را می‌توان به زنجیرهای لاستیک وارد شده یا محدود شده در فضای بین لایه‌های سیلیکات مربوط دانست. در این حالت، زنجیرهای مزبور متفاوت با توده عمل می‌کنند، در نتیجه این بخش از لاستیک دمای انتقال شیشه‌ای بیشتر از توده خواهد داشت.

اخیراً پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های پلیمری انجام شده است. نتایج حاصل حاکی از آن است که نانوخاک رس می‌تواند جایگزین سبزی برای افزودنی‌های ضدشعله کنونی پلیمرها باشد.

بر اساس گزارش‌های Sharif [۱۱] و Li [۲۸] دمای شروع تخریب نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی بیش از لاستیک خالص است. دیده شده است، اگر صفحات نانوخاک رس به خوبی پراکنده شوند، به شکل مانعی در مسیر نفوذ محصولات فرار حاصل از تخریب عمل کرده و انتقال گرما به پلیمر را کند می‌کنند. رخداد همین پدیده‌ها منجر به بالا رفتن دمای تخریب نانوکامپوزیت می‌شود [۳٦].

Zhang [۱٤] معتقد است که علاوه بر اثر یاد شده، گروه‌های تری بیوتیل فسفات روی لایه‌های نانوخاک رس با محصولات تخریب لاستیک طبیعی و نیز لایه‌های سیلیکات واکنش می‌دهند و پوششی شیشه‌ای از خاکستر سیلیسی-فسفات‌دار تشکیل می‌شود. این لایه محافظ، پلیمر زیرین خود را در برابر منبع گرما عایق کرده و انتقال گرما و جرم را بین فازهای گازی و متراکم کند می‌کند. وجود نانوخاک رس در واقع اثر سدکنندگی بقایای خاکستر تشکیل شده بر سطح لاستیک طبیعی را افزایش می‌دهد که سرعت آزادسازی گرما را به تاخیر می‌اندازد.

از طرف دیگر، Liu [۳۷] اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های بر پایه لاستیک طبیعی و مونت موریلونیت خام و اصلاح شده آلی را بررسی کرد. وی متوجه شد، نانوکامپوزیت‌های حاوی مونت‌موریلونیت اصلاح شده در مقایسه با مونت موریلونیت خام کاهش بیشتری در سرعت آزادسازی گرما و تولید دود نشان می‌دهند. وی معتقد است، بهبود خواص اشتعال‌پذیری این مواد ناشی از تفاوت در فرایند تجزیه فاز متراکم و نه اثر فاز گازی است. نتایج این تحقیق نشان داد، با کاهش مقادیر سرعت آزادسازی گرما، زمان آغاز احتراق کوتاه می‌شود. از طرفی، با افزایش درصد نانوذرات اصلاح شده آلی زمان آغاز احتراق طولانی‌تر می‌شود.



(الف) (ب) (ج) (د)

شکل۳- ریزنگارهای SEM سطح شکست: (الف) NR خالص، (ب)NR/Organoclay، (ج) NR/Silica و (د) NR/CB [۲۰].

نفوذپذیری

سیلیکات‌های لایه‌ای با نسبت منظر زیاد، عموماً با ایجاد پیچ و خم در مسیر عبور مولکول‌های گاز در فاز پیوسته، سرعت نفوذ آنها را کاهش می‌دهند [۲]. این ویژگی در کاربرد نانوکامپوزیت‌های لاستیکی در تیوب داخلی تایر و بالون‌های لاستیکی اهمیت دارد. اندازه‌گیری شار نیتروژن بر حسب زمان برای لاستیک طبیعی خالص و نانوکامپوزیت‌های مربوط با درصدهای مختلف رکتوریت نشان داده است، بهبود قابل توجه در خواص عبورپذیری نانوکامپوزیت‌ها ناشی از کاهش درصد لاستیک نفوذپذیر و افزایش خلل و فرج در مسیر عبور مولکول‌های نفوذکننده است [۱۵].

Varghese[۱۷] اذعان داشت، به دلیل محدودیت کمتر نفوذکننده در نفوذ به لاستیک پخت شده، لاستیک طبیعی خالص در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های مربوط، در فرایند تورم تعادلی جذب تولوئن بیشتری دارد. وی این پدیده را نیز به کاهش سرعت میانگین انتقال مولکول‌های نفوذکننده در نانوکامپوزیت نسبت داد و به این نتیجه رسید که نانوکامپوزیت‌های حاوی اجزای آرایش یافته به طور ناهمسانگرد متورم می‌شوند. این امر منجر به تغییر ابعادی قطعه می‌شود.

Wang [۳۳] اثر پیرسازی هوا را بر خواص مکانیکی کامپوزیت‌های دوده و نانوخاک رس یعنی NR/CB و NR/Clay بررسی و مشاهده کرد، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای هر دو کامپوزیت با افزایش زمان پیرسازی کاهش می‌یابد. اما، سرعت این روند کاهشی در نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس به مراتب کمتر است. خواص ضدپیرسازی بهتر نانوکامپوزیت‌های نانوخاک رس ناشی از دارا بودن نفوذپذیری کمتر در این ترکیبات است.

ریزساختار

نانوکامپوزیت‌های لاستیکی پخت شده بر پایه NR/Clay سطح شکست ناهموارتری در مقایسه با لاستیک طبیعی پخت شده دارند (شکل ۳). این رفتار نشان می‌دهد که سازوکار شکست در نمونه‌های نانوکامپوزیتی به برهم‌کنش نانوخاک رس-لاستیک مربوط است

[۲۰]. محو شدن پیک شاخص Cloisite 15A در ۲θ=۲/۹ و انتقال پیک دوم (۲θ =۷/۲) به زوایای کوچکتر در نانوکامپوزیت‌های NR/Clay نشان می‌دهد، زنجیرهای لاستیکی فاز پیوسته به فضای بین لایه‌ای سیلیکات‌ها نفوذ کرده‌اند و صفحات نانوخاک رس به طور یکنواخت در مقیاس نانو در لاستیک طبیعی پراکنده شده‌اند.

Teh [۲۰،۲۱] با افزودن لاستیک طبیعی اپوکسید شده به عنوان سازگارکننده، ریزساختار ورقه‌ورقه را در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک طبیعی و نانوذرات Cloisite 15A و نیز Cloisite 30B به دست آورد. دیده شده است، سازوکار تشکیل ساختار میان لایه‌ای در نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی/ورمیکولیت اصلاح شده آلی با پیش نفوذ ستیل تری‌متیل آمونیوم بروماید (CTAB) و نیز تنش برشی شدید وارد شده در مخلوط‌کن داخلی تسهیل می‌شود [۱٤]. در نانوکامپوزیت‌های پخت شده NR-بنتونیت نیز ساختاری متشکل از صفحات سیلیکاتی میان‌لایه‌ای شده و نیز خوشه‌های تجمع یافته با ساختار اسکلتی (house of cards) دیده شده است [۳۸]. در حالی که وجود تک ورقه‌های سیلیکات نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی-فلوئوروهکتوریت به وضوح دیده می‌شوند، هرچند که این ورقه‌ها نیز ساختار اسکلتی دارند. تشکیل چنین ساختارهایی به گرانروی زیاد مذاب در حین اختلاط نسبت داده شده است [۱۷].

مراجع

1. Hasegawa N., Okamoto H., Kato M., Usuki A., and Sato N., Nylon 6/Na-Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Compounding Nylon 6 With Na-montmorillonite Slurry, *Polym.*, **44**, 10, 2933-2937, 2003.
2. Sinha Ray S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Prepration to Processing, *Polym. Sci.*, **28**, 1539-1611, 2003.
3. Alipour A., Naderi G., Bakhshandeh G.R., Valic H., and S. Shokoohi, Elastomer Nanocomposites based on NR/EPDM/ Organoclay: Morphology and Properties, *Inter. Polym. Proc.*, **2011**, 1, 48-55, 2011.
4. Tjong S.C., Structural and Mechanical Properties of Polymer Nanocomposites, *Mater. Sci. Eng. R-Reports,* **53**, 3-4, 73-197, 2006.
5. Sengupta R., Chakraborty S., Bandyopadhyay S., Dasgupta S., Mukhopadhyay R., Auddy K., and Deuri A.S., A Short Review on Rubber/Clay Nanocomposites With Emphasis on Mechanical Properties, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 11, 1956-1974, 2007.
6. Pavlidou S. and Papaspyrides C.D., A Review on Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 12, 1119-1198, 2008.
7. 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**, 3, 858-870, 2006.
8. *Polymer–Clay Nanocomposites,* Pinavaia T.J. and Beall G.W. (Eds.), Wiley , UK , 2001.
9. M.Arroyo, Lopez-Manchado M., and Herrero B., Organo-montmorillonite as Substitute of Carbon Black in Natural Rubber Compounds, *Polymer*, **44**, 2447-2453, 2003.
10. Madhusoodanan K.N. and Varghese S., Technological and Processing Properties of Natural Rubber Layered Silicate-nanocomposites by Melt Intercalation Process, J. *Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3, 2537-2543, 2006.
11. Sharif J., Wan Yunus W.M.Z., Mohd Dahlan K.Z.H., and Ahmad M.H., Preparation and Properties of Radiation Cross-linked Natural Rubber/clay Nanocomposites, *Polym. Test.*, **24**, 211-217, 2005.
12. 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.
13. Lopez-Manchado M.A., Herrero B., and Arroyo M., Organo-clay–natural Rubber Nanocomposites Synthesized by Mechanical and Solution Mixing Methods, *Polym. Inter.*, **53**, 1766–1772, 2004.
14. 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.
15. Wang Y., Zhang H., Wu Y., Yang J., and Zhang L., Preparation and Properties of Natural Rubber/rectorite Nanocomposites', *Eur. Polym. J.*, **41**, 2776–2783, 2005.
16. Wang Y.Q., Zhang H.F., Wu Y.P., Yang J., and Zhang L.Q., 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**, 2, 318-323, 2005.

17. Varghese S. and Karger-Kocsis J., Natural Rubber-based Nanocomposites by Latex Compounding with Layered Silicates, *Polymer.*, **44**, 4921–4927, 2003.
18. Utracki L.A., Sepehr M., and Boccaleri E., Synthetic, Layered Nanoparticles for Polymeric Nanocomposites. *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 1-37, 2007.
19. Karger-Kocsis J. and Wu C.M., Thermoset Rubber/layered Silicate Sanocomposites. Status and Future Trends, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 6, 1083-1093, 2004.
20. 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 Cconventional Fillers (Carbon Black, Silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates. *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 6, 2438-2445, 2004.
21. Teh P.L., Ishak Z.A.M., Hashim A.S., Karger-Kocsis J., and Ishiaku U.S., Physical Properties of Natural Rubber/organoclay Nanocomposites Compatibilized With Epoxidized Natu ral Rubber*, J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 2, 1083-1092, 2006.
22. Arroyo M. and Bell M., Morphology/behavior Relationship and Recyclability of Composites Based on PP/EPDM Blends and Short Aramid Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 11, 2474-2484, 2002.
23. Rattanasom N. and Prasertsri S., Relationship Among Mechanical Properties, Heat Ageing Resistance, Cut Growth Behaviour and Morphology in Natural Rubber: Partial Replacement of Clay With Various Types of Carbon Black at Similar Hardness level, *Polym. Test.*, **28**, 3, 270-276, 2009.
24. Cataldo F., Preparation and Properties of Nanostructured Rubber Composites With Montmorillonite, *Macromol. Symp.*, **247**, 67-77, 2007.
25. Lopez-Manchado M.A., Arroyo M., Herrero B., and Biagiotti J., Vulcanization kinetics of Natural Rubber-organoclay Nanocomposites, *J.Appl. Polym. Sci.*, **89**, 1, 1-15, 2003.
26. Sengupta A. and Konar B.B., Cure Characteristics of Ethylene Propylene Diene Rubber-Polypropylene Bblends .1. Calculation of State of Cure in Blends Containing Conventional Sulfur Curing System Under Variable Time-temperature Conditions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 7, 1231-1236, 1997.
27. Ismail H., Rosnah N., and Rozman H.D., Effects of Various Bonding Systems on Mechanical Properties of Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites, *Polymer.*, **38**, 40-59, 1997.
28. Li P., Wang L., Song G., Yin L., Qi F., and Sun L., Characterization of High-Performance Exfoliated Natural Rubber/ Organoclay Nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 3831–3838, 2008.
29. Vu Y.T., Mark J.E., Pham L.H., and Engelhardt M., Clay Nanolayer Reinforcement of Cis-1,4-polyisoprene and Epoxidized Natural Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 6, 1391-1403, 2001.
30. Hussain F., Hojjati M., Okamoto M., and Gorga R.E., Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *J. Compos. Mater.*, **40**, 17, 2006.
31. Rattanasom N., Prasertsri P., and Ruangritnumchai T., Comparison of the Mechanical Properties at Similar Hardness Level of Natural Rubber Filled with Various Reinforcing-fillers, *Polym. Test.*, **28**, 1, 8-12, 2009.
32. Hao P.T., Ismail H., and Hashim A.S., 3rd Regional IMT–GT Ininet Conference , 2000., Medan, Indonesia.
33. Wang Y., Zhang H., Wu Y., Yang J., and Zhang L., 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.
34. Noordermeer J.W.M., Zhang H., Datta R., and Talma A., Studies on Ethylene-Propylene-Diene Rubber Modification by N-Chlorothio-N-Butyl-Benzenesulfonamide, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2, 1146-1154, 2009.
35. Mousa A. and Karger-Kocsis J., Rheological and Thermodynamical Behavior of Styrene/butadiene Rubber-organoclay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 4, 260-266, 2001.
36. Choudalakis G. and Gotsis A.D., Permeability of Polymer/ clay Nanocomposites. A Review, *Europ. Polym. J.*, **45**, 4, 967-984, 2009.
37. Liu L., Jia D., Luo Y., and Li B., Structure and Flammability Properties of NR-Organoclay Nanocomposites, *Polym. Compos.*, **30**, 1, 107-110, 2009.
38. Kato M. and Usukui A., *Polymer–Clay Nanocomposites,* Pinnavaia T.J. and Beall G.W. (Eds.), Wiley, New York, 2001.