

Effect of carbon black on morphological and mechanical properties of rubber foams produced by a single-step method

**Ali Vahidifar¹, Elnaz Esmizadeh¹, Ehsan Rostami¹, Saeed Nouri Khorasani^{2*},
Hossein Ali Khonakdar³**

1- Department of Polymer Science and Engineering, Faculty of Engineering, University of Bonab, Bonab

2- Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan

3- Plastic Group, Department of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran

Abstract

In this research, closed-cell natural rubber foams were produced using a single-step compression molding. The effect of carbon black content on morphology, physical and mechanical properties of the foams were examined. Results showed that in this methodology, the foam density was independent of reinforcement percentage, which is a unique characteristic of single-step foams that contrasts with other previous observations. The study of curing behavior of foam compounds showed that the carbon black increasing from 0 to 30 phr increased the crosslink density (CLD) from 6.5 to 8.3×10^{-5} mol/cm³, the cure rate from 16.1 to 23.2 (%/min) and the ultimate torque from 5.8 to 10.4 Nm, while, reduced curing time from 9.2 to 5.8 min. The scanning electron microscope (SEM) results showed that the reinforcement acted as a nucleation agent increasing the cell density from 8 N/cm³ to 140 N/cm³ and reducing the cell size from 579 μm to 255 μm. The increase of reinforcing content in the produced foams reduced the cells size and enhanced the properties of the rubber matrix. Accordingly, the modulus and hardness of the foams were increased by 0.8MPa and 40 shore A, respectively. Results of sound absorption and reflection showed that the rubber foam reflects the sound waves more than 90% and absorbs waves about 10%.

Keywords

Closed cell foam

Natural NR

Carbon black

Azodicarbonamide (ADC)

Morphology

*To whom correspondence should be addressed:

saied@cc.iut.ac.ir

اثر دوده بر ریز ساختار و خواص مکانیکی اسفنج‌های لاستیکی تولید شده به روش تک مرحله‌ای

علی وحیدی فر^۱، الناز اسمی زاده^۱، احسان رستمی^۱، سعید نوری خراسانی^۲،
حسین علی خنکدار^۳

۱- بناب، دانشگاه بناب، گروه علوم و مهندسی پلیمر
۲- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی پلیمر
۳- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه پلاستیک

چکیده

در این پژوهش، اسفنج‌های سلول بسته لاستیک NR با درصدهای مختلف دوده توسط روش تک مرحله‌ای و با استفاده از قالب‌گیری فشاری تولید شده، ریخت‌شناسی، خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. چگالی اسفنج‌های تولید شده در این پژوهش مستقل از درصد دوده به دست آمد که از مزایای تولید اسفنج به روش یک مرحله‌ای بوده و بر خلاف نتایج سایر مطالعات گزارش شده است. مطالعه رفتار پخت آمیزه اسفنج‌ها نشان داد که افزایش دوده از مقدار ۰ تا ۳۰ phr باعث افزایش مقدار پخت از $6/5 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ به $8/3 \times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ، افزایش سرعت پخت از $16/1 (\%/min)$ به $32/2 (\%/min)$ ، کاهش زمان پخت از $9/2$ به $5/8$ دقیقه و هم‌چنین افزایش گشتاور نهایی از $5/8$ به $10/4 \text{ Nm}$ شد. نتایج مطالعه ریز ساختار اسفنج‌ها با استفاده از میکروسکوپ نوری روبشی (SEM) نشان داد که دوده به عنوان عامل هسته‌گذار عمل کرده و چگالی سلولی را از 8 N/cm^3 به 140 N/cm^3 افزایش داده است. هم‌چنین باعث کاهش اندازه سلول‌ها از $579 \mu\text{m}$ به $255 \mu\text{m}$ شده است. افزایش درصد دوده در اسفنج تولید شده، باعث کاهش اندازه سلول‌ها و هم‌چنین افزایش خواص ماتریس لاستیکی شد. این امر به افزایش مدول و سختی اسفنج به ترتیب میزان به اندازه $0/8 \text{ MPa}$ و 40 shore A منجر شد. رفتار جذب و انعکاس امواج صدا نشان داد که اسفنج‌های لاستیکی بیش از ۹۰٪ امواج صدا را منعکس کرده و حدود ۱۰٪ امواج را جذب می‌کنند.

پژوهش‌های کاربردی
مهندسی شیمی-پلیمر

فصلنامه علمی - پژوهشی

سال اول، شماره ۱، شماره پیاپی ۱،

پاییز ۱۳۹۶، صفحه ۶۰-۴۹

واژه‌های کلیدی

اسفنج سلول بسته
لاستیک طبیعی
دوده
آزودی کربن آمید
ریخت‌شناسی

* مسئول مکاتبات:

saied@cc.iut.ac.ir

مقدمه

اسفنج لاستیکی، لاستیک انبساط یافته و پخت شده است که یکی از کاربردهای مهم لاستیک در صنایع محسوب می‌شود. نام‌های دیگر اسفنج‌های لاستیکی، لاستیک‌های منبسط شده و لاستیک‌های سلولی است. با توجه به اینکه فاز گاز (سلول‌ها) به یکدیگر مرتبط بوده و یا از هم جدا باشند این اسفنج‌ها به دو دسته اسفنج‌های سلول باز و سلول بسته تقسیم می‌شوند. اسفنج‌ها به دلیل قیمت پایین و چگالی کم، کاربردهای بسیاری دارند. کاربرد اسفنج‌های لاستیکی به سه دسته عمده عایق حرارتی، جاذب انرژی و مصارف ساختاری تقسیم بندی می‌شود [۱،۲].

برای تولید اسفنج با ریز ساختار، خواص و همچنین کاربرد مشخص، باید متغیرهای زیادی مورد مطالعه و تحت کنترل قرار بگیرد. این متغیرها شامل متغیرهای فرمول بندی مانند: نوع لاستیک، نوع و درصد عامل اسفنج‌زا، نوع و درصد شتاب‌دهنده، نوع و درصد نانو ذرات، و همچنین متغیرهای فرایندی مانند دما و زمان پیش پخت، دما و زمان پخت و اسفنج شدن، فشار اسفنج شدن و... است. این متغیرها بر ویژگی‌های اسفنج مانند چگالی اسفنج، سرعت پخت، چگالی اتصالات عرضی ماتریس لاستیکی، متوسط اندازه سلول‌ها، پخش اندازه سلول‌ها، ضخامت دیواره سلول‌ها، نوع سلول‌ها (باز یا بسته بودن)، شکل سلول‌ها و... موثر بوده و در نهایت خواص فیزیکی، مکانیکی و کاربردی اسفنج را کنترل می‌کنند [۳-۶].

مطالعه اثر دمای فرایند نشان داد، دمای پخت بالا باعث افزایش گاز تولیدی و ایجاد گاز با فشار بالاتر شده که موجب کشیده تر شدن دیواره سلول‌ها، افزایش اندازه سلول‌ها شده و در نهایت میزان انبساط بیشتر و تولید اسفنج با چگالی کمتر می‌شود [۷-۹].

نجیب (Najib) و همکارانش اسفنج‌های لاستیک طبیعی را با دمای پخت و اسفنج شدن نهایی ۱۴۰، ۱۵۰ و ۱۶۰ درجه سانتیگراد تولید کردند [۱۰]. نتایج نشان داد که با افزایش دمای اسفنج شدن، اندازه سلول‌ها بزرگ تر

و پخش آن‌ها وسیع تر می‌شود. مطالعات کیم (Kim) و همکارانش [۱۱]، لی (Lee) و همکارانش [۱۲] بر خواص اسفنج‌های لاستیک طبیعی نشان داد که افزایش دمای پخت موجب کاهش زمان ایمنی، افزایش سرعت پخت، کاهش حداقل گشتاور (به دلیل کاهش میزان گرانیروی) و کاهش حداکثر گشتاور (به دلیل کاهش چگالی و شکست اتصالات عرضی)، شده است. هم چنین مطالعه اثر دمای اسفنج شدن بر خواص مکانیکی اسفنج NR نشان داد افزایش دمای پخت به دلیل کاهش چگالی اسفنج، افزایش اندازه سلول‌ها و کاهش چگالی اتصالات عرضی، باعث کاهش ازدیاد طول نهایی، کاهش مقاومت کششی، کاهش مقاومت پارگی و کاهش سختی اسفنج شده است [۱۱،۱۲].

نجیب و همکارانش در سال ۲۰۰۹ اثر بی کربنات سدیم به عنوان عامل شیمیایی اسفنج‌زا را در لاستیک طبیعی در درصدهای ۴ phr، ۸ phr، ۱۰ phr و ۱۲ phr بررسی کردند [۱۳]. افزایش غلظت بی کربنات سدیم باعث افزایش تعداد سلول‌ها، کوچک تر شدن آن‌ها و در نهایت یکنواخت تر شدن ساختار اسفنج شده است. چون تجزیه بی کربنات سدیم یک مرحله‌ای است و با توجه به پخش یکنواخت آن در ماتریس لاستیکی، سلول‌ها هم‌زمان هسته زده و به صورت هم اندازه و یکنواخت رشد می‌کنند که همین عامل باعث افزایش تعداد سلول‌ها و کاهش اندازه آن‌ها شده است.

مطالعه اثر نوع نانو ذرات بر خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج‌های NR/nanoclay نشان داد که افزایش نانو ذرات خاک رس باعث کاهش اندازه سلولی، افزایش چگالی سلولی (تعداد سلول در واحد حجم اسفنج) و هم چنین افزایش خواص مکانیکی اسفنج مانند مدول و سختی اسفنج شده است. هم چنین نانو ذرات با توزیع بهتر در ماتریس، اندازه سلولی کوچکتری داشتند [۱۴]. مطالعات نشان داده که دوده باعث افزایش سرعت پخت، افزایش میزان پخت و افزایش مدول اسفنج شده است؛ لذا مقاومت در برابر انبساط سلول‌ها افزایش یافته است. با افزایش دوده، دیواره سلول‌ها ضخیم تر، چگالی اسفنج

الف) قابلیت تولید اسفنج‌های الاستیک و منعطف در شکل‌های دقیق و پیچیده وجود دارد درحالی که در روش دو مرحله‌ای چنین امکانی وجود ندارد.

ب) قابلیت دیگری که در هیچ یک از اسفنج‌های تولید شده تا به حال گزارش نشده است، تولید اسفنج‌هایی است که در آن فشار گاز داخل سلول بالا بوده و می‌تواند باعث افزایش هم‌زمان مدول و جهندگی شود.

ج) اسفنج‌های تولید شده در این روش دارای چگالی کاملاً مشخص و ابعاد کاملاً دقیق هستند که قبل از فرایند قابل محاسبه دقیق است. درحالی که در روش‌های دیگر چنین مزایایی گزارش نشده است.

در این پژوهش، اسفنج‌های NR به صورت تک مرحله‌ای تولید شده‌اند و اثر درصد دوده بر رفتار پخت، اندازه و پخش سلول‌های موجود در اسفنج، خواص تخریب حرارتی، آزمون فشاری، و خواص صوتی اسفنج‌های NR مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته‌اند.

تجربی

در این پژوهش از لاستیک (۲۰-NRSMR، شرکت DN KLPK، مالزی)، عامل اسفنج‌زا (۱۲۱ ADC S، شرکت اوتسوکا، ژاپن)، دوده (۳۳۰ N، شرکت کرین، ایران)، گوگرد و شتاب‌دهنده‌های MBTS و CBS، اسیداستاریک و اکسید روی (شرکت بایر، آلمان) و روغن موتور ۴۸۰۰ (شرکت بهران، ایران) استفاده شد. مقدار این اجزا در فرمول‌بندی نمونه‌ها (بر حسب phr) در جدول ۱ بیان

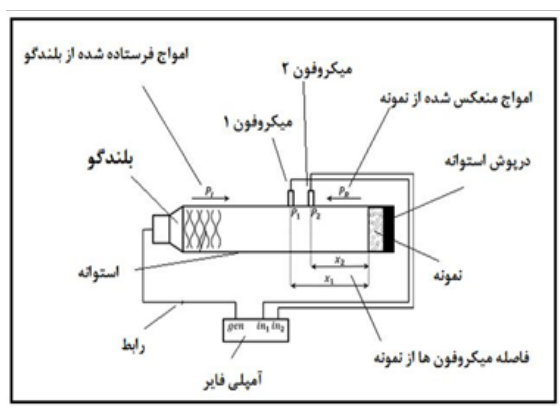
بیشتر، میزان انبساط (بازدهی اسفنج شدن) کمتر، تعداد سلول‌ها بیشتر، اندازه سلول‌ها کوچکتر و چگالی اسفنج افزایش یافته است [۱۶، ۱۵، ۱۱]. مطالعه خواص مکانیکی نشان داد که با افزایش میزان دوده، میزان حداکثر کشش در نقطه پارگی کاهش، استحکام کششی افزایش، مقاومت پارگی افزایش و سختی نمونه‌های اسفنج شده نیز افزایش یافته است. نتایج پخت نشان داد که با افزایش میزان دوده، میزان پخت (چگالی اتصالات عرضی) افزایش، زمان ایمی‌کاهش، گرانیروی افزایش، میزان گشتاور ابتدایی قبل از پخت افزایش و سرعت پخت نیز افزایش ناچیزی یافته است [۱۲].

در کلیه مطالعات گزارش شده، اسفنج لاستیکی توسط فرایند دو مرحله‌ای از آمیزه (کامپاند) لاستیکی تولید می‌شود. در مرحله اول که پیش پخت نامیده می‌شود، بخش کمی از واکنش پخت پیش رفته، عامل اسفنج‌زا تجزیه نشده و در آمیزه هیچ سلول یا اسفنجی تشکیل نمی‌شود. این مرحله معمولاً توسط دستگاه قالب‌گیری فشاری و در دمای کمتر از دمای تجزیه عامل اسفنج‌زا، انجام می‌شود. در مرحله دوم، نمونه پیش پخت شده وارد آون با دمای بالا شده و هم‌زمان با ادامه واکنش پخت، واکنش اسفنج‌شدن نیز شروع می‌شود.

همچنین تعدادی از مزایای کاربردی و صنعتی این روش نسبت به سایر روش‌های تولید اسفنج لاستیکی مانند روش‌های دو مرحله‌ای و استفاده از رزین‌های لاستیکی بصورت زیر است:

جدول ۱- فرمول‌بندی اجزای متغیر در نمونه‌های مورد استفاده در پژوهش (قسمت به ازای صد واحد لاستیک)

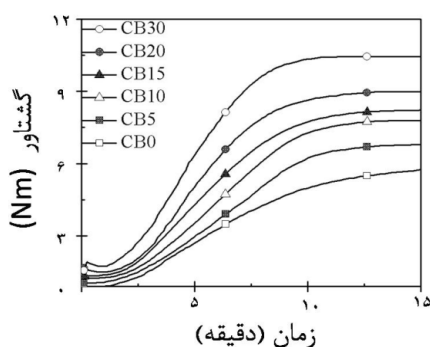
	NR	CBS	MBTS	ADC	C.B	Acid	ZnO	Oil
CB۰	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۰	۲.۵	۵	۵
CB۵	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۵	۲.۵	۵	۵
CB۱۰	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۱۰	۲.۵	۵	۵
CB۱۵	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۱۵	۲.۵	۵	۵
CB۲۰	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۲۰	۲.۵	۵	۵
CB۳۰	۱۰۰	۰.۵	۱.۲	۸	۳۰	۲.۵	۵	۵



شکل ۱- طرح‌واره دستگاه امپدانس تیوب

NR را در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار دوده زمان ایمنی و زمان پخت بهینه کاهش یافته و شاخص سرعت پخت، گشتاور ابتدایی، گشتاور نهایی و اختلاف گشتاور افزایش یافته است. نتایج در جدول ۲ بیان شده است. اثر دوده بر گشتاور از سه جنبه به صورت زیر قابل توجیه است:

الف) با افزایش مقدار دوده، میزان برهم کنش لاستیک-دوده افزایش می‌یابد. به عبارت دیگر مقدار اتصالات فیزیکی افزایش یافته در نتیجه حرکت پذیری زنجیر لاستیکی کاهش یافته و در نهایت گرانشی یا گشتاور ماده پخت نشده افزایش یافته است. ب) افزایش دوده باعث افزایش مقدار چگالی اتصالات عرضی شده است. ج) همان‌طور که در قسمت بعد بیان خواهد شد، حضور دوده باعث افزایش تعداد سلول‌ها و کاهش اندازه سلولی درون اسفنج شده است. دلیل "الف" بیشتر



شکل ۲- اثر درصد دوده بر رفتار پخت اسفنج‌های NR در دمای ۱۶۰°C

شده است.

لاستیک طبیعی به مدت یک دقیقه در دمای محیط غلتک کاری شد. سپس تمام افزودنی‌ها به لاستیک اضافه شدند و غلتک کاری (غلتک Polymix ۲۰۰ L، شرکت Schwabenthan آلمان) با سرعت ۳۰ rpm به مدت ۵ دقیقه ادامه یافت. تولید اسفنج، در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد و تحت فشار ۵۰ بار به مدت ۳۰ دقیقه، با استفاده از دستگاه قالب‌گیری انجام گرفت.

مشخصات پخت آمیزه‌ها، به وسیله رنومتر چرخشی (Zwick) oscillating disk rheometer مدل ۴۳۰۸، آلمان) در دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد مطابق با استاندارد ASTM D ۲۰۸۴ تعیین شدند. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (scanning electron microscopy (SEM) (مدل JSM ۶۰۶۰- شرکت Jeol، آمریکا) و با استفاده از نرم افزار image J برای بررسی ساختار نمونه‌ها استفاده شد. آزمون فشاری با سرعت ۲۰ mm/min و با استفاده از دستگاه Hiwa-۲۰۰ (ساخت ایران) مطابق با استاندارد ASTM D ۴۱۲ انجام شد. آزمون سختی توسط دستگاه سختی سنج (مدل ۳۱۰۰، Zwick، آلمان) مطابق با استاندارد ASTM D ۲۲۴۰ صورت گرفت. جهندگی به وسیله دستگاه GMBH (شرکت Frank، آلمان) مطابق با استاندارد ASTM D ۱۰۵۴ انجام شد. رفتار تخریب حرارتی اسفنج‌ها، با استفاده از دستگاه Q500 TGA TA instruments (ساخت آمریکا)، در محیط نیتروژن و با سرعت ۱۰°C/min انجام شد.

ضریب جذب و ضریب انعکاس امواج صدا، در دمای محیط و رطوبت (۵±۵ درصد) و در محدوده ۶۰۰-۶۸۰۰ هرتز، با استفاده از دستگاه امپدانس تیوب دو میکروفون (SW ۴۶۶، شرکت BSWA، چین) مطابق با استاندارد ASTM E ۱۰۵۰ انجام گرفت. شکل ۱ طرح‌واره‌ای از دستگاه امپدانس تیوب را نشان می‌دهد.

نتایج و بحث

اثر دوده بر رفتار پخت اسفنج NR

شکل ۲ اثر درصد دوده ۳۳۰ N بر رفتار پخت لاستیک

جدول ۲- اثر درصد دوده بر متغیرهای پخت اسفنج‌های NR در دمای ۱۶۰°C

	M_i	M_u	ΔM	M_{90}	t_s	t_{90}	CLD	CRI
	(Nm)	(Nm)	(Nm)	(Nm)	(min)	(min)	($\times 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$)	(%/min)
CB۰	۰.۸	۵.۸	۵	۵.۳	۳	۹.۲	۶.۵	۱۶.۱
CB۵	۱.۰۶	۶.۷	۵.۶۴	۶.۱۳	۳.۶	۸.۰۶	۶.۷۴	۱۸.۲
CB۱۰	۱.۲۴	۷.۸	۶.۵	۷.۱۴	۳.۴	۷.۷	۶.۹۳	۱۹
CB۱۵	۱.۳۶	۸.۳	۶.۹	۷.۶	۳.۱	۷.۳	۷.۲۱	۱۹.۴
CB۲۰	۱.۵۴	۹.۰	۷.۵	۸.۲	۱.۹	۶.۶	۷.۹۱	۲۱.۱
CB۳۰	۱.۷۳	۱۰.۴	۸.۷	۹.۵	۱.۵	۵.۸	۸.۳	۲۳.۲

پیدا کرد. در حالی که در اسفنج‌های تولید شده به روش تک مرحله‌ای علاوه بر اینکه اسفنج‌ها دارای شکل یکسان بودند، چگالی برابر و قابل تعیین داشتند. لذا همان‌طور که پیش‌تر بیان شد روش دو مرحله‌ای روش دقیقی برای تولید اسفنج‌های با چگالی دقیق و مشخص نیست. هم‌چنین این روش برای تولید اسفنج با شکل یا ابعاد پیچیده و دقیق اصلاً کارایی ندارد. همان‌طور که در شکل ۴b نشان داده شده است، نمونه‌های تک مرحله‌ای نسبت به نمونه‌های دو

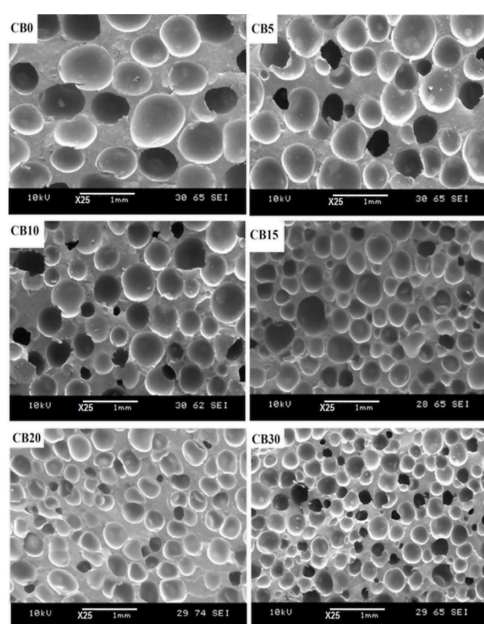
باعث افزایش گشتاور ابتدایی صادق است. در حالی که دلیل "ب" و دلیل "ج" بیشتر روی متغیرهای اختلاف گشتاور و گشتاور نهایی موثر هستند. این نتایج توسط محققان دیگر نیز تأیید شده است [۱۸، ۱۷].

در فرایند پخت اسفنج لاستیکی NR، دوده باعث کاهش زمان ایمنی و زمان پخت بهینه و هم‌چنین افزایش شاخص سرعت پخت شده است. به عنوان مثال پخت بهینه از ۹/۲ دقیقه در نمونه S۰ به ۵/۸ دقیقه در نمونه S۳۰ کاهش یافته است در حالی که CRI از ۱۶/۱ (%/min) در نمونه S۰ به ۲۳/۲ (%/min) در نمونه S۳۰ افزایش یافته است (جدول ۲). این نتایج نشان می‌دهد که دوده به عنوان عامل تأثیرگذار در پخت اسفنج لاستیکی عمل کرده است.

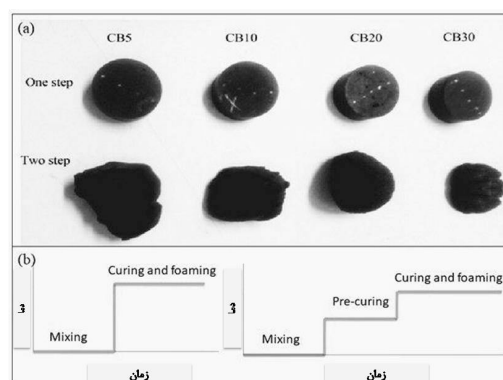
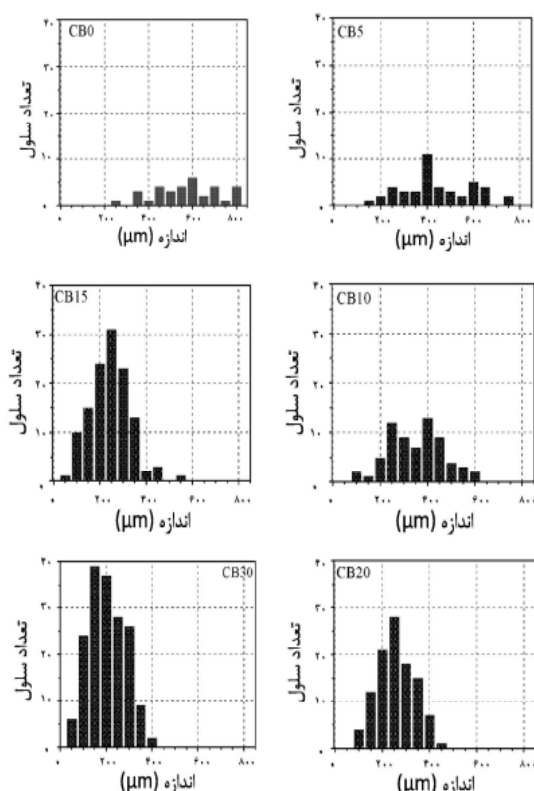
اثر افزایش درصد دوده بر ساختار سلولی اسفنج در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش مقدار دوده اندازه سلول‌ها کاهش و چگالی سلولی افزایش یافته است.

مقایسه روش تولید تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای:

جهت بررسی مزیت دو مرحله‌ای با تک مرحله‌ای، از نمونه‌های دارای ۰ phr تا ۳۰ phr، اسفنج‌هایی به روش تک مرحله‌ای نیز ساخته شد که این اسفنج‌ها در شکل ۴a نمایش داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود علاوه بر اینکه نمونه‌ها دارای شکل یکسانی نبودند، چگالی اسفنج‌ها نیز با افزایش درصد دوده، بیشتر شد به عبارت دیگر، مقدار انبساط با افزایش دوده کاهش



شکل ۳- اثر درصد دوده بر ریزساختار اسفنج‌های NR



شکل ۴- (a) مقایسه اسفنج‌های تولید شده به روش تک مرحله‌ای و دو مرحله‌ای و (b) مقایسه فرایند تولید

مرحله‌ای زمان فرایند کوتاه‌تری دارند که همین دلیل باعث کاهش زمان تولید و افزایش سرعت تولید خواهد شد. به همین دلیل محصولات تولید شده به روش تک مرحله‌ای می‌توانند قیمت تمام شده کمتری نسبت به دو مرحله‌ای داشته باشند.

اثر دوده بر ریزساختار اسفنج NR

نتایج حاصل از آزمون SEM به صورت نمودارهای میله‌ای در شکل ۵ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود افزایش دوده درون آمیزه باعث شده پخش اندازه سلولی باریک‌تر و اندازه آن‌ها نیز کوچک‌تر شود. به عنوان مثال پخش اندازه سلولی از محدوده $800-250 \mu\text{m}$ در نمونه S۰ به محدوده $600-100 \mu\text{m}$ در نمونه S۱۰ و در نهایت به محدوده $400-50 \mu\text{m}$ در نمونه S۳۰ کاهش یافته است.

نتایج حاصل از مطالعات آماری بر اندازه سلولی در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش مقدار دوده، چگالی سلولی افزایش، متوسط عددی اندازه سلولی (Dn) و متوسط وزنی اندازه سلولی (Dw) با آهنگ یکسانی کاهش یافته‌اند. به صورتی که نمونه‌های S، S۵، S۱۰، S۱۵، S۲۰ و S۳۰ دارای چگالی سلولی به ترتیب $8, 18, 42, 76, 117$ و $140 \text{ (N/cm}^3\text{)}$ ، متوسط عددی اندازه سلولی (Dn) به ترتیب ۵۷۹، ۴۷۷، ۳۸۷، ۲۹۰، ۲۸۰ و ۲۵۵ میکرومتر و

شکل ۵ - اثر درصد دوده بر پخش اندازه سلولی اسفنج‌های NR

هم‌چنین متوسط وزنی اندازه سلولی (Dw) به ترتیب ۶۴۳، ۵۲۶، ۴۲۴، ۳۱۳، ۳۰۰ و ۲۷۰ است.

برای تحلیل کلی نتایج اثر دوده روی ریخت‌شناسی باید به ساز و کار اسفنج شدن اشاره شود. برای اسفنج شدن دو نیرو به شرح زیر وجود دارد:

(الف) نیروی پیش‌برنده (driving force): این نیرو نیرویی است که باعث اسفنج شدن و رشد سلول‌ها می‌شود. این نیرو، فشار گاز آزاد شده حاصل از تخریب عامل اسفنج‌زا است که تنها نیروی پیش‌برنده تشکیل اسفنج است.

(ب) نیروی بازدارنده (inhibitor force): برآیند تمام نیروهای است که در برابر تشکیل سلول و هم‌چنین رشد سلول درون ماتریس لاستیکی مقاومت می‌کنند. هر عاملی که بتواند تحرک‌پذیری زنجیر را کاهش داده و گرانیروی یا مدول را افزایش دهد، خواهد توانست مقاومت زنجیر پلیمر در برابر حرکت و تغییر فرم را افزایش دهد. بنابراین مقاومت زنجیر در برابر فشار

جدول ۳ - اثر درصد دوده بر چگالی سلول‌ها، متوسط وزنی اندازه سلولی، متوسط عددی اندازه سلولی و ضریب پخش اندازه سلولی اسفنج‌های NR در دمای ۱۶۰ °C

	D _w	D _n	PDI
دانشیه سلولی (N/cm ³)	(μm)	(μm)	
CB۰	۸	۶۴۳	۱.۱۱
CB۵	۱۸	۵۲۶	۱.۱۰
CB۱۰	۴۲	۴۲۴	۱.۰۹
CB۱۵	۷۶	۳۱۳	۱.۰۸
CB۲۰	۱۱۷	۳۰۰	۱.۰۷
CB۳۰	۱۴۰	۲۷۰	۱.۰۵

مقدار برهمکنش دوده-لاستیک باعث افزایش مدول ماتریس لاستیکی شده و از طرف دیگر باعث کاهش اندازه سلولی شده است. لذا هر دو عامل باعث افزایش خواص فیزیکی مکانیکی اسفنج شده است.

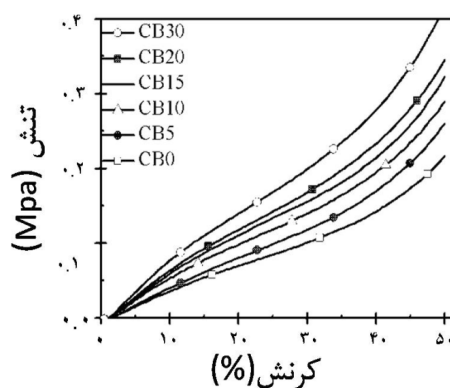
اثر درصد دوده بر خواص مکانیکی اسفنج‌های تولید شده مانند رفتار فشاری، سختی، جهندگی مطالعه شد که نتایج در جدول ۴ بیان شده است. افزایش درصد دوده با افزایش مقدار برهمکنش دوده-لاستیک و افزایش اتصالات فیزیکی باعث کاهش انعطافپذیری زنجیرهای لاستیکی شده و در نهایت باعث کاهش جهندگی اسفنج NR شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با افزایش درصد دوده مقدار سختی اسفنج‌ها افزایش

گاز بیشتر شده و همین عامل باعث می‌شود سلول‌ها کوچک شوند.

همان‌طور که بیان شد، دوده باعث افزایش پارامترهایی مانند گرانشی لاستیک خام، اتصالات فیزیکی، مدول ماده پخت شده و سرعت پخت لاستیک شده است. همه این عوامل باعث افزایش مقاومت زنجیرها در برابر حرکت و تغییر فرم شده و در نهایت از رشد سلول‌ها جلوگیری می‌نماید. لذا افزایش دوده از ۳ phr به ۱۰ phr باعث کاهش اندازه سلول‌ها شده است.

اثر دوده بر خواص مکانیکی اسفنج NR

در شکل ۶ اثر درصد دوده بر رفتار آزمون فشاری اسفنج‌های NR نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش درصد دوده، خواص رفتار تنش-کرنش فشاری افزایش یافته است. این افزایش در کرنش‌های بالا مشخص‌تر می‌باشد. جهت بررسی دقیق‌تر اثر دوده بر مدول اسفنج در کرنش ۵۰٪ در جدول ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نیز دیده می‌شود مدول در کرنش ۵۰٪ افزایش یافته است. برای توجیه این مسئله باید به ماهیت ساختاری اسفنج اشاره شود. اسفنج‌های تولید شده کامپوزیت‌هایی با ماتریس NR و هم‌چنین پرکننده حباب می‌باشند. افزایش درصد دوده از یک طرف با افزایش خواص پخت و افزایش



شکل ۶ - اثر درصد دوده بر رفتار آزمون فشاری اسفنج‌های NR

جدول ۴ - اثر درصد دوده بر برخی خواص فیزیکی و مکانیکی

	تنش در ۵۰٪	مدول	جهنگی	سختی
	(MPa)	(MPa)	(%)	(shore A)
CB۰	۰.۱۲	۰.۳۴	۷۳	۱۵
CB۵	۰.۲۱	۰.۴۰۳	۶۳	۲۲
CB۱۰	۲۵	۰.۴۶۸	۵۹	۲۳.۱
CB۱۵	۲۶.۵	۰.۴۸۷	۵۷	۲۵.۹
CB۲۰	۳۰	۰.۵۹۵	۵۴	۲۹
CB۳۰	۰.۴۲	۰.۸	۵۰	۴۰

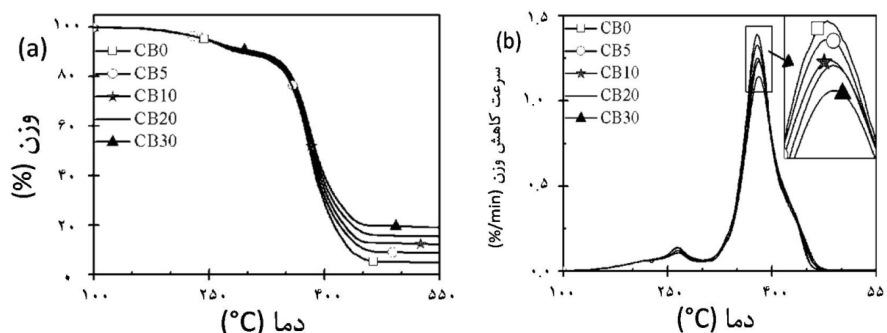
یافته‌است. دوده با افزایش مقدار پخت و هم‌چنین افزایش مقدار اتصالات فیزیکی در ماتریس NR باعث افزایش مقاومت زنجیر لاستیکی در برابر نفوذ سوزن شده و سختی افزایش پیدا می‌کند. هم‌چنین کاهش اندازه سلول‌ها می‌تواند باعث کاهش نفوذ سوزن درون اسفنج شده و سختی اسفنج را افزایش دهد.

۲۰ phr تغییر محسوسی در رفتار تخریب این مرحله نداشته و فقط بیشینه سرعت تخریب را به مقدار کمی از ۰/۱۴ (%/min) به ۰/۱۱ (%/min) کاهش داده‌است. مرحله دوم مربوط به تخریب زنجیر پلیمر است و از حدود دمای ۳۱۰ شروع شده و در حدود ۴۶۰ درجه سانتی‌گراد تمام می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود افزایش درصد دوده از ۰ phr تا ۲۰ phr تغییر محسوسی در رفتار تخریب این مرحله نیز نداشته و فقط بیشینه سرعت تخریب را به مقدار کمی از ۳/۴ (%/min) به ۱/۱۴ (%/min) کاهش داده‌است. کاهش در بیشینه سرعت پخت هر دو مرحله می‌تواند دلایل مشابهی به شرح زیر داشته باشد:

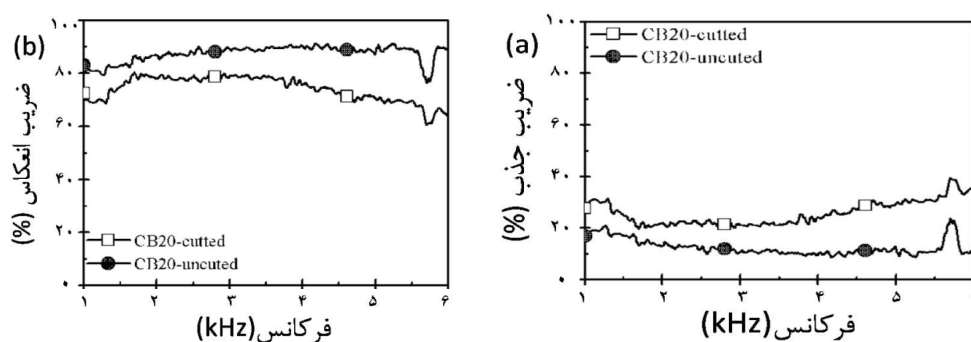
(۱) با افزایش درصد دوده درون آمیزه (درصد NR و هم‌چنین درصد عامل اسفنج‌زا کاهش یافته‌است)، به

اثر دوده بر رفتار تخریب حرارتی اسفنج NR

اثر درصد دوده بر رفتار تخریب حرارتی اسفنج NR در شکل ۷ نشان داده شده‌است. همان‌طور که دیده می‌شود کلیه اسفنج‌ها، دارای تخریب دو مرحله‌ای هستند که مرحله اول مربوط به تخریب افزودنی‌ها، عامل اسفنج‌زا و ناخالصی‌ها بوده و در محدوده دمایی ۱۳۰-۳۱۰ درجه سانتی‌گراد رخ می‌دهد. افزایش درصد دوده از ۰ phr تا



شکل ۷ - اثر درصد دوده بر تخریب حرارتی اسفنج‌های NR (a) TGA و (b) DTGA



شکل ۸ - اثر وجود لایه پوسته و لایه انتقالی بر خواص صوتی اسفنج‌های NR

(a) ضریب جذب و (b) ضریب انعکاس امواج صدا

که بیان شد پوسته، لایه‌ای نازک بدون حفره یا دارای تعداد بسیار کمی حفره کوچک است. لذا امواج صدا در اثر برخورد با این لایه، منعکس شده و فقط بخش ناچیزی از امواج به درون ساختار اسفنجی وارد می‌شود. در حالی که با برش پوسته، امواج به سطح ناصاف و اسفنجی شکل برخورد می‌کنند و راحت‌تر می‌توانند وارد ساختار اسفنج شده و توسط هوای محبوس درون سلول‌ها به صورت گرما اتلاف شوند. به همین دلیل با برش پوسته و لایه انتقالی، ضریب جذب صدا افزایش و ضریب انعکاس امواج صدا از سطح اسفنج کاهش یافته است.

شکل ۹ اثر درصد دوده روی ضریب جذب و انعکاس امواج صدا از اسفنج بدون پوسته و لایه انتقالی را نشان می‌دهد. افزایش مقدار دوده، میزان انعطاف‌پذیری زنجیر پلیمر را کمتر کرده و اندازه سلول‌های اسفنج نیز کوچک‌تر شده است لذا ضریب جذب امواج صدا کاهش و ضریب انعکاس امواج صدا از سطح اسفنج

همین دلیل بیشینه سرعت تخریب هر دو مرحله کاهش یافته است.

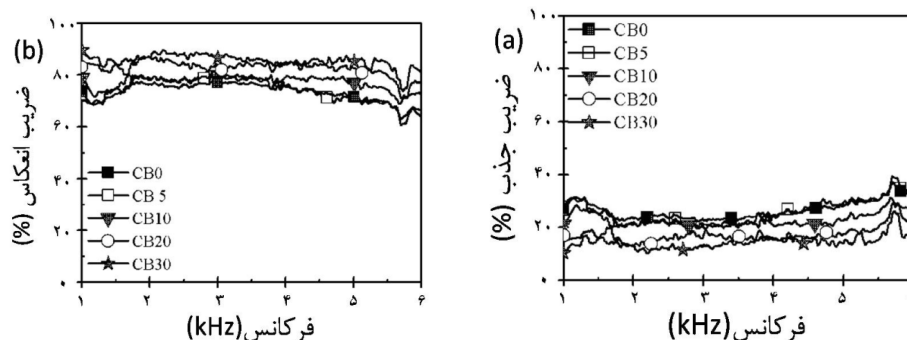
۲) افزایش درصد دوده باعث افزایش چگالی سلولی و سخت‌تر شدن شرایط خروج گاز از نمونه و کاهش بیشینه سرعت تخریب می‌شود.

هم‌چنین افزایش درصد دوده باعث شده مقدار خاکستر باقی‌مانده نیز بیش‌تر شود. افزایش خاکستر به دلیل این است که ذرات دوده در محیط نیتروژن در این دما پایدار بوده و تخریب نشده است.

اثر دوده بر رفتار جذب و انعکاس صدا اسفنج NR

اثر برش لایه پوسته و لایه میانی بر ضریب جذب و ضریب انعکاسی امواج صدا در اسفنج‌های NR در شکل ۸ نشان داده شده است. شکل a اثر برش پوسته و لایه میانی روی جذب صدا را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود با برش لایه‌ها جذب صدا افزایش یافته و حدوداً دو برابر شده است. همان‌طور



شکل ۹ - اثر دوده بر خواص صوتی اسفنج‌های NR (a) ضریب جذب و (b) ضریب انعکاسی امواج صدا

شد. به طوری که افزایش ۳۰ phr دوده، پخش اندازه سلولی از محدوده $250-800 \mu\text{m}$ در نمونه S۰ را به محدوده $50-400 \mu\text{m}$ در نمونه S۳۰ کاهش و هم‌چنین چگالی سلولی را از $8 \text{ (N/cm}^3\text{)}$ به $3 \text{ (N/cm}^3\text{)}$ ۱۴۰ افزایش داد. بررسی‌ها نشان داد که با افزایش ۳۰ phr دوده، سختی اسفنج لاستیکی NR از ۱۵ (Shore A) به ۴۰ (Shore A) و مدول آن نیز از 0.34 MPa به 0.8 MPa افزایش یافته است. در نتیجه از آن‌جا که اسفنج، کامپوزیتی پلیمری است، دوده با افزایش خواص پخت، باعث افزایش خواص ماتریس لاستیکی و هم‌چنین با کاهش اندازه سلولی و بهبود پخش اندازه سلولی، باعث افزایش خواص فیزیکی و مکانیکی اسفنج لاستیکی NR شده است. هم‌چنین با افزایش دوده و کاهش اندازه سلول‌های اسفنج، ضریب جذب امواج صدا کاهش و ضریب انعکاس امواج صدا از سطح اسفنج افزایش یافت.

افزایش یافته است. مطالعات مشابه کاهش ضریب جذب امواج صدا با کاهش انعطاف‌پذیری زنجیر [۶،۵] و کاهش ضریب جذب امواج صدا با کاهش اندازه سلولی [۷-۹] را گزارش داده‌اند.

نتیجه‌گیری

افزایش دوده باعث کاهش زمان ایمنی و زمان پخت بهینه و هم‌چنین افزایش سرعت پخت، گشتاور ابتدایی، گشتاور نهایی و اختلاف گشتاور شد. به گونه‌ای که پخت بهینه از $9/2$ دقیقه در نمونه S۰ به $5/8$ دقیقه در نمونه S۳۰ کاهش درحالی که CRI از $16/1 \text{ (\%/min)}$ در نمونه S۰ به $23/2 \text{ (\%/min)}$ در نمونه S۳۰ افزایش یافت. ذرات دوده مانند عامل هسته‌زا عمل کرده که منجر به افزایش تعداد و چگالی سلولی شدند. با افزایش دوده، گرانیوی و خواص پخت و در نهایت مدول ماتریس لاستیکی افزایش یافت که باعث کاهش اندازه سلول‌ها

مراجع

- 1- Vahidifar A., Nouri Khorasani S., Park C. B., Naguib H. E. and Khonakdar H. A., Fabrication and Characterization of Closed-Cell Rubber Foams Based on Natural Rubber/Carbon Black by One-Step Foam Processing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55, 2407-2416, 2016.
- 2- Vahidifar A., Nouri Khorasani Khonakdar H. A. and Esmizadeh E., Morphology and Properties of Closed Cell Rubber Foams, *Baspareh*, 5, 76-83, 2015.
- 3- Nayak N. and Tripathy D., Effect of Aluminium Silicate Filler on Morphology and Physical Properties of Closed Cell Microcellular Ethylene-Octene Copolymer, *Journal of Materials Science*, 37, 1347-1354, 2002.
- 4- Fan R. L., Zhang Y., Li F., Zhang Y. X., Sun K. and Fan Y. Z., Effect of High-Temperature Curing on the Crosslink Structures and Dynamic Mechanical Properties of Gum and N330-Filled Natural Rubber Vulcanizates, *Polymer Testing*, 20, 925-936, 2001.
- 5- Rodriguez-Pérez M. and De Saja J., Dynamic Mechanical Analysis Applied to the Characterisation of Closed Cell Polyolefin Foams, *Polymer Testing*, 19, 831-848, 2000.
- 6- Rodríguez-Pérez M., Crosslinked Polyolefin Foams: Production, Structure, Properties, and Applications, Springer, London, 2005.
- 7- Kim J.H., Choi K.-C. and Yoon J.-M., The Foaming Characteristics and Physical Properties of Natural Rubber Foams: Effects of Carbon Black Content and Foaming Pressure, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 12, 795-801, 2006.

- 8- Sombatsompop N. and Lertkamolsin P., Effects of Chemical Blowing Agents on Swelling Properties of Expanded Elastomers, *Journal of elastomers and plastics*, 32, 311-328, 2000.
- 9- Ariff Z., Zakaria Z., Tay L. and Lee S., Effect of Foaming Temperature and Rubber Grades on Properties of Natural Rubber Foams, *Journal of Applied Polymer Science*, 107, 2531-2538, 2008.
- 10- Najib N. N., Ariff Z. M., Bakar A. A. and Sipaut C. S., Correlation between the Acoustic and Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Foam: Effect of Foaming Temperature, *Materials & Design*, 32, 505-511, 2011.
- 11- Kim J., Koh J., Choi K., Yoon J. and Kim S., Effects of Foaming Temperature and Carbon Black Content on the Cure Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber Foams, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry-seoul-*, 13, 198-205, 2007.
- 12- Lee E.-K. and Choi S.-Y., Preparation and Characterization of Natural Rubber Foams: Effects of Foaming Temperature and Carbon Black Content, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 24, 1070-1075, 2007.
- 13- Najib N., Ariff Z., Manan N., Bakar A. and Sipaut C., Effect of Blowing Agent Concentration on Cell Morphology and Impact Properties of Natural Rubber Foam, *Journal of Physical Science*, 20, 13-25, 2009.
- 14- Vahidifar A., Khorasani S. N., Park C. B., Khonakdar H. A., Reuter U., Naguib H. E. and Esmizadeh E., Towards the Development of Uniform Closed Cell Nanocomposite Foams Using Natural Rubber Containing Pristine and Organo-Modified Nanoclays, *RSC Advances*, 6, 53981-53999, 2016.
- 15- Xin Z. X., Zhang Z. X., Pal K., Byeon J. U., Lee S. H. and Kim J. K., Study of Microcellular Injection-Molded Polypropylene/Waste Ground Rubber Tire Powder Blend, *Materials & Design*, 31, 589-593, 2010.
- 16- Nakason C., Kaesaman A. and Eardrod K., Cure and Mechanical Properties of Natural Rubber-Poly (Methyl Methacrylate)-Cassava Starch Compounds, *Materials Letters*, 59, 4020-4025, 2005.
- 17- Choi S. S., Park B. H. and Song H., Influence of Filler Type and Content on Properties of Styrene Butadiene Rubber (Sbr) Compound Reinforced with Carbon Black or Silica, *Polymers for Advanced Technologies*, 15, 122-127, 2004.
- 18- Sangwichien C., Sumanatrakool P. and Patarapai-boolchai O., Effect of Filler Loading on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Thermoplastic Vulcanizate, *Chiang Mai J. Sci*, 35, 141-149, 2008.