

کاهش نفوذپذیری و افزایش مقاومت تورمی آمیزه‌های لاستیکی بر پایه لاستیک نیتریل با استفاده از نانوذره‌های کلسیم کربنات

زهرا شکوری* و هدایت اله صادقی قاری

کارشناس ارشد مهندسی صنایع پلیمر، مربی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، خوزستان، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۱، بازنگری: اسفند ۱۳۹۱، پذیرش: اسفند ۱۳۹۱

چکیده: در این پژوهش آمیزه لاستیکی بر پایه لاستیک نیتریل تقویت شده با نانوذره‌های کلسیم کربنات به روش درهم آمیختن مذاب تولید شد. اثر نانوذره‌های کلسیم کربنات به عنوان عامل مؤثر در تقویت مقاومت تورمی لاستیک نیتریل بررسی شد. برای بررسی فرایند انتقال حلال‌های آروماتیک در نانوکامپوزیت‌های تولیدی از آزمون تورم تعادلی در دماهای متفاوت استفاده شد. نفوذ بنزن و تولوئن در این گونه نانوکامپوزیت‌ها با اهمیت بر میزان مصرف نانوکلسیم کربنات و همچنین اثر دما بر فرایند انتقال تحلیل شد. عامل‌های انتقال هم‌چون ضریب نفوذ، ضریب جذب، ضریب تراوایی و نوع مکانیسم انتقال و هم‌چنین عامل‌های ترمودینامیکی هم‌چون انرژی آزاد گیبس، آنتروپی، آنتالپی و انرژی فعال‌سازی نفوذ مورد سنجش قرار گرفتند. با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار و پراکندگی نانوذره‌های کلسیم کربنات در بستر لاستیک نیتریل بررسی شد و ارتباط مناسبی میان ریزساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت و نتیجه‌های تجربی به دست آمده برقرار شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که غلظت نانوذره در آمیزه‌های تهیه شده نقش تعیین کننده‌ای در مقدارهای ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی دارد. افزایش میزان نانوذره میزان تورم نهایی نانوکامپوزیت و سرعت نفوذ حلال را کاهش می‌دهد. به ازای غلظت بهینه از نانوکلسیم کربنات می‌توان مقاومت تورمی لاستیک نیتریل را بهبود داد.

واژه‌های کلیدی: لاستیک نیتریل، نانوکلسیم کربنات، نفوذ مولکولی، تراوایی، عامل‌های ترمودینامیکی

مقدمه

نحوی که سبب کاهش عمر قطعه و یا افت ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی آن شود. درک قابلیت نفوذ و تحرک کم مولکول‌ها در مواد پلیمری از جنبه‌های بسیاری هم‌چون بهینه‌سازی سرعت پلیمریزاسیون، درهم آمیختن مواد افزودنی با پلیمر، ویژگی‌های سدگری و نفوذ ناپذیری، قابلیت جداسازی غشایی و موردهای دیگر اهمیت دارد [۱]. این موضوع نشان می‌دهد که پدیده انتقال نقش قابل توجهی را در بسیاری از کاربردهای صنعتی و مهندسی ایفا می‌کند. از این رو، تلاش بر این است که قابلیت نفوذ پذیری مواد پلیمری در برابر این گونه مایع‌ها و حتی گازها تا میزان قابل

استفاده از مواد پلیمری به عنوان مواد مهندسی در سال‌های اخیر توجه پژوهشگران بسیاری را به خود جلب کرده است. در این راستا بررسی اثر عامل‌های خارجی مانند حضور حلال‌ها، دما و دیگر موارد بر کارایی پلیمرها ضروری به نظر می‌رسد. جذب حلال به وسیله مواد پلیمری از اهمیت بالایی برخوردار است. زیرا در کاربردهای بسیاری احتمال قرار گیری قطعه پلیمری در مجاورت حلال‌ها و یا دیگر کوچک مولکول‌ها وجود دارد. تماس این گونه مواد با پلیمرها می‌تواند در کارایی نهایی قطعه تأثیر گذار باشد، به

توجهی کاهش یابد و به نوعی بتوان فرآورده‌های پلیمری خنثی در برابر مایع‌ها و گازها تولید کرد.

لاستیک نیتریل (Acrylonitrile-Butadiene Rubber) یکی از مهم‌ترین لاستیک‌های مورد استفاده در کاربردهای صنعتی به شمار می‌رود. عمده کاربرد این لاستیک در صنایعی است که مقاومت در برابر حلال‌ها و مشتقات نفتی از جمله روغن‌های هیدروکربنی و بنزین مد نظر باشد. تولید انواع شیلنگ، واشر، اورینگ، نشت بندها و درزبندها از جمله مهم‌ترین جنبه‌های کاربردی مورد استفاده برای این لاستیک به شمار می‌رود. با توجه به مدت زمان طولانی قرارگیری این لاستیک در برابر محیط‌های مهاجم در کاربردهای صنعتی، لزوم بهبود مقاومت در برابر انواع حلال‌ها و ترکیب‌های الزامی به نظر می‌رسد. حداقل سازی میزان تورم لاستیک و نیز جذب حلال به‌وسیله آن می‌تواند به بهبود مقاومت این لاستیک کمک شایانی کند و دامنه کاربردی آن را در محیط‌های دشوار، گسترده‌تر سازد. از این‌رو، بهبود هر چه بیشتر مقاومت تورمی لاستیک نیتریل به دلیل وجود انعطاف پذیری که در بسیاری از کاربردها هم‌چون تولید شیلنگ و واشر الزامی است، می‌تواند گامی مؤثر در زمینه صنعتی به شمار رود. اگرچه دستیابی به چنین بهبودی با حداقل افزایش هزینه فرایندی و موادی بسیار مطلوب خواهد بود.

سدگری در برابر عبور گازها و مایعات یکی از مهم‌ترین مزیت‌های نانوکامپوزیت‌های تقویت شده به‌وسیله نانوذره‌هاست. بررسی رفتار جذب و ویژگی انتقال کم مولکول‌ها در مواد لاستیکی به دلیل اثر چنین نفوذ کننده‌هایی بر ویژگی‌های فیزیکی - مکانیکی فرآورده، موضوع پژوهش‌های بسیاری بوده است. در این راستا شنایدر^۱ و همکارانش [۲] رفتار جذب و نفوذ گروهی از مایعات را از لاستیک پلی یورتان جهت تعیین مکانیسم و رفتار انتقال کوچک مولکول‌ها در پلیمر مورد بررسی قرار دادند. انتخاب نوع حلال نفوذ کننده و هم‌چنین طبیعت پلیمر از جمله عوامل مهم به شمار می‌رود. با افزایش قطبیت نفوذ کننده در میان حلال‌هایی هم‌چون کلروپنتان و تری کلروآلکان‌ها و اورتو دی

کلروبنزن، تورم تا میزان چشمگیری در پلی یورتان افزایش می‌یابد. هم‌چنین رفتار تورم فلئوئوروالاستومرها در متانول و نیز مخلوطی از متانول و دیگر حلال‌های قطبی و غیر قطبی توسط میرزا^۳ [۳] بررسی شده است. تورم لاستیک استایرن- بوتادین (SBR) با یک روغن آروماتیک نیز در گستره دمای محیط تا ۲۰۰ °C بر اساس قانون فیک با فرض ثابت بودن ضریب نفوذ و هم‌چنین تغییر هندسه لاستیک توسط بوویر^۴ و جلوس^۴ مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. اپوکسی دار کردن لاستیک طبیعی بر فرایند نفوذ و انتقال حلال‌ها (پنتان، هگزان، هپتان و اکتان) نیز شیوه ای برای بهبود مقاومت تورمی لاستیک طبیعی گزارش شده است [۵]. لاواندی^۵ [۶] نیز اثرهای غلظت و هم‌چنین بعدهای ذره‌های پرکننده (دوده) بر سرعت نفوذ روغن موتور در لاستیک کلروپرن را مورد مطالعه قرار داده است. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که سرعت نفوذ روغن با افزایش میزان دوده تا حدود ۲۰ phr در لاستیک کاهش می‌یابد. هم‌چنین با افزایش ابعاد ذرات دوده، سرعت نفوذ افزایش یافته اما با کاهش ساختار تجمع‌های دوده، سرعت نفوذ کاهش می‌یابد. افزون بر آن، یونیکریشن^۶ و همکارانش [۷ و ۸] ویژگی‌های انتقالی حلال‌های آلیفاتیک و آروماتیک را در لاستیک نیتریل شبکه‌ای شده با سامانه‌های ولکانش متفاوت (سنتی، کارا، پروکسیدی و هم‌چنین ترکیبی از این سامانه‌ها) در گستره دمایی ۲۸ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد مطالعه کردند. مقایسه ساختار مولکول نفوذ کننده از نظر خطی بودن و یا دیگر حالت‌های ساختاری و هم‌چنین اثر افزایش اندازه مولکول حلال و طول زنجیری آن می‌تواند اطلاعات مفیدی در ارتباط با مکانیسم‌های نفوذ فراهم آورد. بر اساس گزارش‌های موجود [۷، ۸، ۹] درجه پیوندهای عرضی تنها عامل کنترل کننده تورم شبکه نبوده و عامل‌هایی مانند توزیع این‌گونه پیوندهای عرضی و هم‌چنین طبیعت شیمیایی پیوندها می‌تواند بر رفتار جذب حلال اثر گذار باشد.

آمیناباوی^۷ [۱] فرایند انتقال حلال‌های آلی هم‌چون انواع متفاوت الکل‌های آلیفاتیک را در لاستیک‌های پلی یورتان، اپی کلروهیدرین و لاستیک نیتریل تقویت شده با دوده نوع N-550

پلیمر، تاریخچه گرمایی، آرایش یافتگی در پلیمر، وزن مولکولی، چگالی و نوع پیوندهای عرضی تشکیل شده، حضور پرکننده، ابعاد مولکول نفوذ کننده (فعالیت حلال) و همچنین دماست [۱۷]. تا به امروز گزارش‌های محدودی در زمینه بررسی رفتار نفوذپذیری لاستیک‌های تقویت شده به وسیله نانوذره‌ها ارائه شده است. در این پژوهش آمیزه لاستیکی بر پایه لاستیک نیتریل تقویت شده با نانوذره‌های کلسیم کربنات به روش درهم آمیختن مذاب تولید شد. اثر نانوذره کلسیم کربنات به عنوان عامل مؤثر در تقویت مقاومت تومی لاستیک نیتریل بررسی شد. برای بررسی فرایند انتقال حلال‌های آروماتیک در نانوکامپوزیت‌های تولیدی از آزمون تورم تعادلی در گستره دمایی ۲۵ تا ۴۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. نفوذ بنزن و تولوئن در این گونه نانوکامپوزیت‌ها با اهمیت بر غلظت نانوذره‌های کلسیم کربنات و همچنین اثر دما بر فرایند انتقال تحلیل شد. عامل‌های انتقال مانند ضریب نفوذ، ضریب جذب، ضریب تراوایی و نوع مکانیسم انتقال و همچنین عامل‌های ترمودینامیکی مانند انرژی آزاد گیبس، آنتروپی، آنتالپی و انرژی فعال‌سازی نفوذ مورد سنجش قرار گرفتند. با استفاده از تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی ریزساختار و پراکندگی نانوذره‌های کلسیم کربنات در بستر لاستیک نیتریل ارزیابی شد و ارتباط مناسبی میان ریزساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت و نتیجه‌های تجربی به دست آمده برقرار شد.

بخش تجربی

مواد

در این پژوهش، لاستیک نیتریل از نوع KNB 35L با گراندرونی مونی ۴۱ = [۱۰۰@۱+۴] ML از شرکت Kumho کشور کره جنوبی، نانو ذره کلسیم کربنات با نام تجاری Socal-312 فراورده شرکت سالوی^۴ بلژیک با اندازه ذره‌های ۵۰ تا ۹۰ نانومتر مورد استفاده قرار گرفته است. مشخصات کلسیم کربنات مصرفی در جدول ۱ ارائه شده است. روی اکسید (ZnO) از شرکت صنایع

مورد بررسی قرار داد. مطالعه‌های وی و همکارانش در گستره دمایی ۲۵ تا ۶۰ درجه سانتی‌گراد به انجام رسید. همچنین برای بررسی دقیق‌تر نتیجه‌های به دست آمده اثر برهم‌کنش پلیمر-حلال، بُعدها و شکل مولکولی حلال و همچنین غلظت حلال نیز بر فرایند انتقال مورد تحلیل قرار گرفت. نتیجه‌های کوندو^۱ [۱۰] نشان می‌دهد که لاستیک کلروپرن و همچنین آلیاژهای آن با اتیلن-وینیل استات (در درصدهای بالای کلروپرن) افزون بر دارا بودن ویژگی‌های کششی مناسب، از مقاومت بالاتری در برابر حلال و فرسودگی حلالی برخوردار هستند. در سال ۲۰۰۵، سوچیت^۲ [۱۱] رفتار تومی آلیاژهای لاستیک نیتریل/اتیلن-وینیل استات (NR/EVA) با توجه به اثر تغییر غلظت EVA در آلیاژ و طبیعت نفوذ کننده (الکان‌هایی همچون هگزان، هپتان و اکتان) در گستره دمایی ۲۸ تا ۵۸ درجه سانتی‌گراد را مورد تحلیل قرار داد. نتیجه‌های حاکی از کاهش نفوذپذیری با افزایش میزان EVA در آلیاژ است. در میان حلال‌های مورد استفاده اکتان دارای بالاترین برهم‌کنش با بستر پلیمری بوده است. با افزایش میزان EVA در آلیاژ ضرایب انتقال هم‌چون ضریب نفوذ و ضریب تراوایی کاهش می‌یابند. آمیناباوی و همکارانش [۱۲] نیز ضرایب نفوذ و تراوایی آلکان‌های نرمال را در آلیاژ لاستیک اتیلن-پروپیلن/پلی پروپیلن ایزوتاکتیک با به‌کارگیری معادله نفوذ فیک در دماهای متفاوت مورد سنجش قرار دادند. افزون بر این، گزارش‌های دیگری در زمینه بررسی نفوذ حلال‌های گوناگون در آلیاژ پلاستیک‌های گرمانرم/لاستیک وجود دارد [۱۳ تا ۱۵].

آکپورهنور^۳ [۱۶] در سال ۲۰۰۷ بر اساس روش غوطه‌وری در دمای محیط رفتار جذب تعادلی تولوئن، دیزل و کروزن را در آمیزه‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با پوست برنج و دوده را با تمرکز بر میزان کسر حجمی پرکننده و نیز طبیعت حلال‌های نفوذ کننده بررسی کرد. با افزایش میزان پرکننده در لاستیک، از میزان تورم تعادلی کاسته شده که علت این امر را می‌توان به اثر سدگری پرکننده در برابر نفوذ مولکول ارتباط داد. به طور کلی نتیجه‌ها نشان می‌دهد که انتقال حلال از پلیمر وابسته به ساختار پلیمر، بلورینگی

1. Kundu

2. Sujith

3. Akporhonor

4. Solvay

قالب‌گیری و پخت

فرایند پخت آمیزه‌ها از نوع قالب‌گیری فشاری و در پرس هیدرولیک آزمایشگاهی به انجام رسید. برای تعیین زمان ایمنی و زمان پخت بهینه از نمونه‌های حاوی ترکیب درصدی متفاوت آزمون رثومتري به انجام رسید. هر یک از نمونه‌ها بر اساس زمان پخت بهینه تحت فشار (در دمای °C ۱۵۰ و فشار ۱۰ مگاپاسکال) به‌طور کامل پخت شد. بُدهای قالب مورد استفاده برای فرایند پخت آمیزه‌ها ۲ × ۱۵۰ × ۱۷۰ میلی‌متر بود.

رثومتري پخت

مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌های تولیدی به وسیله دستگاه رثومتر ODR با درجه قوس ۱° در دمای °C ۱۵۰ مطابق با استاندارد ASTM D 2084-95 تعیین شد. از این آزمون زمان ایمنی و زمان پخت بهینه آمیزه‌های تولیدی تعیین شد.

روش تهیه آمیزه‌های لاستیکی

اجزای فرمولاسیون و میزان مصرف اجزا برای تهیه آمیزه‌های لاستیکی در جدول ۳ ارایه شده است. آمیزه‌ها از فرمولاسیون یکسانی برخوردار بوده و تفاوت آن‌ها در میزان نانوذره‌های کلسیم کربنات است و در کل یک آمیزه بدون پرکننده و ۵ آمیزه با تغییر

جدول ۳ فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی تولیدی

| مواد | phr |
|-----------------------------|------|
| NBR | ۱۰۰ |
| ZnO | ۴ |
| اسید استئاریک | ۲ |
| آنتی اکسیدانت (IPPD 4010NA) | ۱ |
| CBS | ۰٫۸ |
| TMTD | ۰٫۴ |
| گوگرد | ۲ |
| CaCO ₃ | ۰-۲۵ |

رنگینه پارس ایران، استئاریک اسید (Unichema) از کشور مالزی، پایدار کننده (ضد اکسنده IPPD 4010NA)، شتاب دهنده‌های CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphamide) و TMTD (tetra methyl thiuram disulphide) از شرکت بایر آلمان تهیه شد. مشخصات تولوئن و بنزن تهیه شده از شرکت مرک آلمان در جدول ۲ ارایه شده است.

جدول ۱ مشخصات کلسیم کربنات مورد استفاده

| مشخصه | گستره |
|-------------------------------------|-----------|
| ظاهر | پودر سفید |
| قطر ذرات (μm) | ۰٫۰۵-۰٫۰۹ |
| چگالی (g/cm ³) | ۲٫۷۱ |
| مساحت سطح (m ² /g) | ۱۸ |
| میزان پوشش دهی توسط اسید چرب (g/kg) | ۲۴-۳۳ |
| شاخص بازتاب | ۱۶۸۵ |
| شکل بلور | مکعبی |
| سختی (MOHS) | ۳ |

جدول ۲ مشخصات حلال‌های مورد استفاده

| حلال | چگالی g/cm ³ | حجم مولی (cm ³ /mol) | وزن مولکولی | گشتاور دوقطبی | عامل حلالیت (Mpa ^{0.5}) |
|--------|-------------------------|---------------------------------|-------------|---------------|-----------------------------------|
| بنزن | ۰٫۸۷۹ | ۸۹٫۴۱ | ۷۸٫۱۲ | ۰٫۰۰ | ۱٫۸۷ |
| تولوئن | ۰٫۸۶۷ | ۱۰۶٫۸۵ | ۹۲٫۱۴ | ۰٫۳۶ | ۱٫۸۳ |

دستگاه‌ها

- دستگاه مخلوط کن آزمایشگاهی Brabender ساخت کشور آلمان
- میکروسکوپ الکترونی روبشی، مدل S-4160 شرکت ژاپنی هیتاچی با ولتاژ ۱۵ kV برای بررسی پراکندگی نانوذره در لاستیک نیتریل
- دستگاه رثومتر ODR ساخت شرکت ایرانی هیوا

1. Scanning Electron Microscope (SEM)

مولی حلال، μ چگالی پیوندهای عرضی، T دما مطلق و R نیز ثابت جهانی گازهاست. نسبت تورم [۲۱] نیز با استفاده از روابط زیر محاسبه شد:

$$(۴) \quad \text{وزن اولیه نمونه} - \text{وزن نمونه متورم شده} \\ \text{وزن اولیه نمونه} = (Q) \text{ نسبت تورم}$$

نتیجه‌ها و بحث

اثر نانوذره بر رفتار تورم لاستیک نیتریل

جذب حلال توسط نانوکامپوزیت‌های تولیدی را می‌توان با استفاده از آزمون تورم مورد ارزیابی قرار داد. این آزمون را می‌توان به عنوان معیاری از کیفیت تورم، میزان چگالی پیوندهای عرضی، خواص مکانیکی و برهم‌کنش‌های شیمیایی بین پلیمر و نانوذره به حساب آورد [۲۲]. با گذشت زمان حلال به درون نمونه نفوذ کرده و سبب افزایش وزن نانوکامپوزیت می‌شود و این فرایند ادامه پیدا کرده تا بیشترین جذب حلال توسط نمونه انجام گیرد و در این حالت نانوکامپوزیت به حالت تعادل رسیده است. به دلیل وجود گرادیان غلظت بین محیط (ظرف آزمایش حاوی حلال و نمونه) و نانوکامپوزیت نیروی محرکه انتقال جرم از حلال به نانوکامپوزیت فراهم بوده و این امر سبب وقوع انتقال حلال به نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود. هم‌چنین وجود تمایل ترمودینامیکی میان حلال و پلیمر، شاهد جذب حلال به وسیله پلیمر خواهیم بود. با گذشت زمان به دلیل کاهش گرادیان غلظت سرعت انتقال کاهش یافته و در نهایت (در حالت تعادل) میزان انتقال حلال به نمونه برابر دفع حلال از نمونه خواهد شد و از این‌رو، تغییری در وزن نانوکامپوزیت مشاهده نمی‌شود. با افزایش میزان نانوذره، میزان تورم نهایی نانوکامپوزیت به طور محسوسی کاسته شده و سرعت جذب حلال نیز کاهش می‌یابد (جدول‌های ۴ و ۵). بهبود مقاومت تورمی این گونه نانوکامپوزیت‌ها به دلیل وجود فاز پرکننده سخت و نفوذ ناپذیر در برابر مولکول‌های حلال است [۲۳]. همان‌گونه که انتظار می‌رود، با افزایش میزان نانوذره‌های کلسیم کربنات در بستر پلیمری، قابلیت متورم شدن نانوکامپوزیت کاهش می‌یابد. این امر

۵ واحدی در غلظت پرکننده تولید شدند. نخست لاستیک و سپس نانوذره‌های کلسیم کربنات به مخلوط کن وارد شده و در ادامه روی اکسید، استئاریک اسید و ضد اکسنده به آن افزوده شد. زمان درهم آمیختن در این مرحله ۱۰ دقیقه بود. پس از ۲۴ ساعت، گوگرد و شتاب دهنده در مخلوط کن به آمیزه اضافه شد. در ادامه نیز آمیزه‌های تولیدی تحت فرایند پخت قرار گرفتند.

آزمون تورم

آزمون تورم برای نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM D471-06 در حلال تولوئن و در سه دماهای متفاوت (۳۵، ۲۵، و ۴۵ °C) انجام شد. برای این منظور از نمونه‌هایی با ابعاد مشخص ($25 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$) از آمیزه‌های پخت شده استفاده شد. با قرار دادن نمونه‌ها در حلال تولوئن، میزان تغییر بدها و وزن نمونه‌ها بر حسب زمان اندازه‌گیری شد. منحنی‌های تورم تعادلی نمونه‌ها بر حسب زمان برای هر یک از آمیزه‌ها رسم شد. میزان تورم تعادلی نهایی نمونه‌ها پس از گذشت ۷۲ ساعت از طریق وزن سنجی نمونه‌ها تعیین شد. در نهایت نیز با استفاده از روابط ارائه شده، میزان نسبت تورم (Q)، شاخص تورم، چگالی پیوندهای عرضی، کسر حجمی پلیمر در آمیزه و عامل ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG) محاسبه شدند. برای محاسبه این‌گونه عامل‌ها از رابطه فلوری-هاگینز استفاده شد [۱۸ و ۱۹]:

$$\Delta G = RT [\ln(1-v) + v + \chi v^2] \quad (۱)$$

چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از اطلاعات آزمون تورم و معادله فلوری-رنر [۲۰] محاسبه شد:

$$v = \frac{1}{1 + \left\{ \frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \right\} \left\{ \frac{\rho_p}{\rho_s} \right\}} \quad (۲)$$

$$\mu = \frac{-[\ln(1-v) + v + \chi v^2]}{V \left[\frac{1}{v^3} - \frac{v}{2} \right]} \quad (۳)$$

در این روابط v کسر حجمی پلیمر متورم شده، m_s وزن نمونه پس از تورم تعادلی، m_{ex} وزن نمونه خشک شده، چگالی پلیمر، ρ_p چگالی حلال، χ ضریب برهم‌کنش پلیمر-حلال، V حجم

اثر محدودی بر میزان تورم نانوکامپوزیت‌های تولیدی داشته باشد، اگرچه در برخی گزارش‌ها مشاهده شده است که افزایش دما می‌تواند سبب افزایش میزان نسبت تورم پلیمر شود [۵ و ۲۵]. افزایش دما تغییر چندانی در میزان تورم نهایی لاستیک نیتریل خالص و نانوکامپوزیت‌های آن به وجود نمی‌آورد. اگرچه برای نفوذ مونومر اکریلونیتریل در آمیزه لاستیک نیتریل گزارش شده است که افزایش دما سبب کاهش میزان تورم لاستیک خالص شده که این امر به دلیل افزایش قابلیت تحرک پذیری زنجیر نسبت به افزایش دماست [۲۶]. این پدیده نشان می‌دهد که در لاستیک نیتریل، رقابت میان پدیده‌های جذب و دفع حلال چشمگیر بوده و در دماهای بالا، فرایند دفع غالب‌تر بوده (به دلیل افزایش قابلیت تحرک زنجیرهای پلیمری) و همین امر سبب مشاهده میزان تورم نهایی کمتر برای این‌گونه نانوکامپوزیت‌هاست و نانوذره نیز اثر چندانی بر این ویژگی نخواهد داشت.

به دلیل وجود نانوذره‌های سخت و نفوذناپذیر در برابر جذب حلال است. همچنین نانوذره‌ها می‌توانند با ایجاد برهم‌کنش با زنجیرها و همچنین محدودیت تحرک پذیری زنجیر سبب کاهش قابلیت جذب حلال شوند. وجود ذرات نفوذناپذیر در بستر پلیمری سبب ایجاد مسیری پر پیچ و خم در برابر نفوذ حلال می‌شود و همین امر سبب کاهش سرعت نفوذ و همچنین میزان تورم نهایی پلیمر می‌شود [۲۴]. در صورتی که نانوذره با پلیمر ناسازگار باشد، در سطح مشترک دو فاز حفره‌های کوچکی تشکیل خواهد شد که می‌توانند به عنوان حجم آزاد در سامانه عمل کنند و به راحتی در دسترس مولکول‌های نفوذ کننده قرار گیرند و از این‌رو، میزان تراوش پذیری نمونه افزایش یابد [۲۴]. این پدیده در مواردی که تجمع نانوذره‌ها در بستر پلیمری تشکیل شده باشد نیز رخ خواهد داد. از این‌رو در غلظت‌های بالای نانوذره می‌توان این اثر را با افزایش میزان نسبت تورم مشاهده کرد. همچنین افزایش دما نیز می‌تواند

جدول ۴ اثر غلظت نانوذره‌های کلسیم کربنات و دما بر عامل‌های به‌دست آمده از آزمون تورم تعادلی در حلال بنزن

| ۴۵ °C | | | | ۳۵ °C | | | | ۲۵ °C | | | | |
|-----------------------|-----------------------------|--------|------|-----------------------|-----------------------------|--------|------|-----------------------|-----------------------------|--------|------|-----|
| ΔG (J/mol) | μ (۱۰ ^۴) | ν | Q | ΔG (J/mol) | μ (۱۰ ^۴) | ν | Q | ΔG (J/mol) | μ (۱۰ ^۴) | ν | Q | phr |
| -۱۹۶۹ | ۴٫۱۳ | ۰٫۱۸۷۵ | ۳٫۳۴ | -۱۸٫۸۸ | ۴٫۱۳ | ۰٫۱۸۷۱ | ۳٫۳۵ | -۱۷٫۴۴ | ۴٫۰۲ | ۰٫۱۸۳۹ | ۳٫۴۲ | ۰ |
| -۲۱٫۱۳ | ۵٫۲۴ | ۰٫۱۹۳۱ | ۳٫۲۲ | -۱۹٫۸۹ | ۵٫۶۷ | ۰٫۱۹۱۲ | ۳٫۲۶ | -۱۸٫۶۰ | ۵٫۵۴ | ۰٫۱۸۸۹ | ۳٫۳۱ | ۵ |
| -۲۵٫۲۲ | ۵٫۷۹ | ۰٫۲۰۷۷ | ۲٫۹۴ | -۲۳٫۲۲ | ۵٫۸۴ | ۰٫۲۰۸۳ | ۲٫۹۳ | -۲۱٫۸۳ | ۵٫۷۲ | ۰٫۲۰۱۸ | ۳٫۰۵ | ۱۰ |
| -۲۵٫۹۱ | ۵٫۹۱ | ۰٫۲۱۰۰ | ۲٫۹۰ | -۲۴٫۶۴ | ۵٫۸۶ | ۰٫۲۰۸۸ | ۲٫۹۲ | -۲۳٫۲۸ | ۵٫۸۲ | ۰٫۲۰۷۲ | ۲٫۹۵ | ۱۵ |
| -۲۵٫۰۸ | ۵٫۸۲ | ۰٫۲۰۷۲ | ۲٫۹۵ | -۲۴٫۰۱ | ۵٫۸۰ | ۰٫۲۰۶۶ | ۲٫۹۶ | -۲۳٫۸۹ | ۶٫۰۲ | ۰٫۲۰۹۴ | ۲٫۹۱ | ۲۰ |
| -۲۵٫۷۳ | ۶٫۰۲ | ۰٫۲۰۹۴ | ۲٫۹۱ | -۲۶٫۲۰ | ۶٫۵۰ | ۰٫۲۱۴۱ | ۲٫۸۳ | -۲۴٫۷۱ | ۶٫۴۱ | ۰٫۲۱۲۳ | ۲٫۸۶ | ۲۵ |

جدول ۵ اثر غلظت نانوذره‌های کلسیم کربنات و دما بر عامل‌های به‌دست آمده از آزمون تورم تعادلی در حلال تولوئن

| ۴۵ °C | | | ۳۵ °C | | | ۲۵ °C | | | |
|-----------------------|--------|--------------|-----------------------|--------|--------------|-----------------------|--------|--------------|-----|
| ΔG (J/mol) | ν | نسبت تورم | ΔG (J/mol) | ν | نسبت تورم | ΔG (J/mol) | ν | نسبت تورم | phr |
| -۱۱٫۴۱ | ۰٫۱۶۲۴ | ۳٫۹۲ | -۱۰٫۸۰ | ۰٫۱۶۱۷ | ۳٫۹۴ | -۱۰٫۲۲ | ۰٫۱۶۱۱ | ۳٫۹۶ | ۰ |
| -۱۳٫۲۱ | ۰٫۱۷۲۴ | ۳٫۶۵ | -۱۲٫۴۹ | ۰٫۱۷۱۶ | ۳٫۶۷ | -۱۱٫۸۷ | ۰٫۱۷۱۲ | ۳٫۶۸ | ۵ |
| -۱۳٫۱۳ | ۰٫۱۷۲۰ | ۳٫۶۶ | -۱۲٫۴۹ | ۰٫۱۷۱۶ | ۳٫۶۷ | -۱۲٫۲۹ | ۰٫۱۷۳۶ | ۳٫۶۲ | ۱۰ |
| -۱۳٫۵۱ | ۰٫۱۷۴۰ | ۳٫۶۱ | -۱۲٫۶۴ | ۰٫۱۷۲۴ | ۳٫۶۵ | -۱۲٫۱۵ | ۰٫۱۷۲۸ | ۳٫۶۴ | ۱۵ |
| -۱۲٫۷۸ | ۰٫۱۷۰۱ | ۳٫۷۱ | -۱۲٫۱۶ | ۰٫۱۶۹۷ | ۳٫۷۲ | -۱۱٫۳۷ | ۰٫۱۶۸۲ | ۳٫۷۶ | ۲۰ |
| -۱۴٫۱۳ | ۰٫۱۷۷۲ | ۳٫۵۳ | -۱۲٫۸۶ | ۰٫۱۷۶۰ | ۳٫۵۶ | -۱۲٫۶۴ | ۰٫۱۷۵۶ | ۳٫۵۷ | ۲۵ |

برای درک عمیق تر اثر افزودن نانوذره‌های کلسیم کربنات به لاستیک نیتریل از عامل ترمودینامیکی انرژی آزاد گیبس (ΔG) نیز استفاده شد. تغییر در انرژی آزاد گیبس با استفاده از رابطه فلوری-هاگینز محاسبه شد. با توجه به جدول ۴ و ۵، برای همه نمونه‌ها میزان انرژی آزاد گیبس منفی به دست آمد. ΔG به رفتار الاستیک و مواد مربوط بوده به گونه ای که با افزودن نانوذره به لاستیک و افزایش میزان آن، الاستیسیته بهتری برای نانوکامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود. افزایش قابل توجه انرژی آزاد را می‌توان به محدودیت تحرک زنجیرها در حضور نانوذره‌ها ارتباط داد [۲۹]. همچنین وجود سازگاری مناسب بین پلیمر و نانوذره نیز دلیل دیگری برای افزایش انرژی آزاد بیان شده است [۲۳]. موسی و همکارانش نیز در تجزیه ترمودینامیکی نانوکامپوزیت SBR/Clay متورم در حلال کلروفرم نتیجه‌های مشابهی را گزارش کرده‌اند [۳۰].

ضریب نفوذ، جذب و تراوایی نانوکامپوزیت‌های تولیدی

ضریب نفوذ نیز یک عامل سینتیکی است که وابسته به تحرکات سگمتمی زنجیر پلیمر است. با استفاده از نتیجه‌های به دست آمده از آزمون تورم تعادلی و بر اساس رابطه زیر می‌توان ضریب نفوذ را محاسبه کرد [۲۳، ۲۶ و ۳۱]:

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_{\infty}} \right)^2 \quad (6)$$

در این رابطه، h ضخامت نمونه، θ شیب بخش ابتدایی و خطی منحنی تورم تعادلی (Q_t) بر حسب جذر زمان (\sqrt{t}) و Q_{∞} نیز میزان تورم مولی در حالت تعادل است. نتیجه‌های به دست آمده برای ضریب نفوذ در جدول ۷ ارایه شده است. کوچک بودن بُعدهای مولکول نفوذ کننده نفوذ پذیری بالاتری برای آن در پلیمر فراهم می‌آورد. نتیجه‌های به دست آمده وابستگی معکوس ضریب نفوذ به جرم مولکولی و حجم مولی حلال‌های نفوذ کننده را نشان می‌دهد. همچنین در گزارش‌های دیگری نیز این وابستگی مشاهده شده است [۵ و ۳۲]. اگرچه در برخی گزارش‌ها نیز افزایش ضریب نفوذ با افزایش وزن مولکولی حلال نفوذ کننده گزارش شده است [۲۵، ۳۳ و ۳۴].

افزایش دما همزمان سبب افزایش سرعت جذب و دفع حلال می‌شود و حتی در برخی نمونه‌ها مشاهده می‌شود که افزایش دما سرعت دفع حلال (به ویژه به دلیل تمایل ترمودینامیکی پایین‌تر) را بیشتر افزایش می‌دهد. تولوئن در مقایسه با بنزن با وجود بُعدهای مولکولی بزرگ‌تر در همه دماها از قابلیت جذب اندکی بالاتر در نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل برخوردار است که این امر را می‌توان به چگالی بالاتر تولوئن ارتباط داد.

به منظور محاسبه چگالی پیوندهای عرضی و عامل‌های ترمودینامیکی باید عامل برهم‌کنش لاستیک نیتریل و هر یک از حلال‌ها در هر دما محاسبه شود که محاسبه عامل برهم‌کنش با استفاده از رابطه زیر انجام گرفت [۱۵ و ۲۶ تا ۲۸]:

$$\chi = 0.34 + \frac{V_s(\delta_p - \delta_s)^2}{RT} \quad (5)$$

در این رابطه χ ضریب برهم‌کنش پلیمر-حلال، V_s حجم مولی حلال، δ_p و δ_s به ترتیب عامل حلالیت لاستیک نیتریل ($19.50 \text{ MPa}^{1/2}$) و حلال، T دما مطلق و R نیز ثابت جهانی گازهاست. مقدارهای محاسبه شده در جدول ۶ ارایه شده است.

جدول ۶ عامل برهم‌کنش لاستیک نیتریل-حلال (χ) در دماهای متفاوت

| ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | |
|-------|-------|-------|----------------------|
| ۰.۳۶۱ | ۰.۳۶۲ | ۰.۳۶۳ | لاستیک نیتریل-بنزن |
| ۰.۳۹۸ | ۰.۴۰۰ | ۰.۴۰۲ | لاستیک نیتریل-تولوئن |

افزایش میزان نانوذره‌های کلسیم کربنات سبب افزایش چگالی پیوندهای عرضی در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود که این امر را می‌توان به ایجاد برهم‌کنش بیشتر و محدودیت تحرک زنجیری و همچنین افزایش جزء غیرقابل تورم در برابر حلال مربوط دانست (جدول‌های ۴ و ۵). همچنین این امکان وجود دارد که به دلیل اصلاح سطح کلسیم کربنات با استتاریک اسید که نوعی فعال کننده فرایند پخت است، افزایش میزان کلسیم کربنات بتوان سبب کمک به فرایند پخت شود و از این‌رو، چگالی پیوندهای عرضی در آمیزه افزایش یابد.

جدول ۷ اثر غلظت نانوذره کلسیم کربنات و دما بر ضریب نفوذ بنزن و تولوئن در لاستیک نیتریل

| θ (تولوئن) | | | θ (بنزن) | | | $D \times 10^5$ (cm ² /min) (تولوئن) | | | $D \times 10^5$ (cm ² /min) (بنزن) | | | phr |
|----------------------|-------|-------|--------------------|-------|-------|--|-------|-------|--|------|------|-----|
| ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | |
| ۰٫۱۳۵ | ۰٫۱۲۳ | ۰٫۱۰۹ | ۰٫۱۷۳ | ۰٫۱۷۰ | ۰٫۱۵۷ | ۰٫۵۶۷ | ۰٫۵۳۶ | ۰٫۴۱۶ | ۱٫۴۷ | ۱٫۵۳ | ۱٫۲۷ | ۰ |
| ۰٫۱۱۵ | ۰٫۱۰۳ | ۰٫۰۹۶ | ۰٫۱۶۷ | ۰٫۱۵۸ | ۰٫۱۴۳ | ۰٫۴۸۳ | ۰٫۴۷۳ | ۰٫۳۷۰ | ۱٫۴۲ | ۱٫۳۲ | ۱٫۰۷ | ۵ |
| ۰٫۱۲۱ | ۰٫۱۰۶ | ۰٫۱۰۴ | ۰٫۱۶۱ | ۰٫۱۵۷ | ۰٫۱۴۱ | ۰٫۴۹۴ | ۰٫۴۴۱ | ۰٫۴۲۲ | ۱٫۵۲ | ۱٫۴۵ | ۱٫۱۶ | ۱۰ |
| ۰٫۱۱۸ | ۰٫۱۰۴ | ۰٫۱۰۲ | ۰٫۱۷۲ | ۰٫۱۵۳ | ۰٫۱۴۱ | ۰٫۵۲۲ | ۰٫۴۴۹ | ۰٫۴۳۱ | ۱٫۸۸ | ۱٫۶۰ | ۱٫۳۳ | ۱۵ |
| ۰٫۱۱۳ | ۰٫۱۰۲ | ۰٫۱۰۱ | ۰٫۱۷۵ | ۰٫۱۴۳ | ۰٫۱۳۶ | ۰٫۵۴۳ | ۰٫۴۶۶ | ۰٫۴۴۲ | ۱٫۹۶ | ۱٫۷۳ | ۱٫۵۳ | ۲۰ |
| ۰٫۱۰۶ | ۰٫۰۹۶ | ۰٫۰۹۰ | ۰٫۱۹۶ | ۰٫۱۳۲ | ۰٫۱۳۱ | ۰٫۵۵۴ | ۰٫۴۷۳ | ۰٫۴۵۸ | ۲٫۲۳ | ۱٫۶۲ | ۱٫۴۵ | ۲۵ |

این‌رو، تعداد مؤثر ذره‌هایی که بتوانند از نفوذ مولکول‌ها جلوگیری کنند کمتر شده و همین امر سبب افزایش قابل توجه ضریب نفوذ به ویژه در دماها و غلظت‌های بالاتر می‌شود. همچنین چنین تجمع‌هایی دارای سطح مشترک ضعیف‌تری با بستر پلیمری هستند و حتی می‌توان انتظار وجود حفره‌ها و حجم آزاد در سطح مشترک پلیمر- نانوذره را داشت. این موضوع در تصویرهای میکروسکوپ الکترونی که در بخش‌های بعدی ارائه شده است، مشاهده شد. با افزایش دما و افزایش فعالیت مولکول نفوذ کننده و تحرک زنجیر، بُعدهای این‌گونه حفره‌ها می‌توانند افزایش یابند و حلال بیشتری را در خود جای داده و از این‌رو سبب کاهش مقاومت تورمی و در نتیجه افزایش چشمگیر ضریب نفوذ شوند. برای نتیجه‌گیری نهایی در این مورد بررسی‌های ریزساختاری می‌تواند کمک شایانی کند که در بخش‌های بعدی به آن خواهیم پرداخت.

بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که در نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل تقویت شده توسط نانوذره‌های کلسیم کربنات، ضریب نفوذ به میزان قابل توجهی به حجم آزاد موجود در سامانه و همچنین تحرکات زنجیر پلیمری وابسته است. با افزایش حجم آزاد و تحرک بیشتر زنجیرها شاهد افزایش ضریب نفوذ پلیمر خواهیم بود.

ضریب‌های نفوذ به‌دست آمده برای نانوکامپوزیت‌های تولیدی بسیار کوچک‌تر از دیگر لاستیک‌ها هم‌چون لاستیک طبیعی تقویت شده به‌وسیله پودر پوست حلزون (۲۰ برابر کمتر) [۲۵]،

همان‌گونه که انتظار می‌رود، افزایش دما سبب افزایش شیب بخش خطی منحنی تورم (θ) و در پی آن افزایش ضریب نفوذ حلال‌ها در لاستیک خالص و نانوکامپوزیت‌ها می‌شود. افزایش دما سبب افزایش تحرکات زنجیر پلیمری و همچنین افزایش فعالیت مولکول‌های حلال برای نفوذ شده و بر همین اساس ضریب نفوذ افزایش خواهد یافت. جانسون و توماس نیز روند مشابهی را برای تغییرهای ضریب نفوذ نسبت به دما برای لاستیک طبیعی گزارش کرده‌اند [۵]. همچنین روند معکوسی برای نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت شده به‌وسیله پودر پوست حلزون (با بُعدهای نانومتری معادل با نانوذره کلسیم کربنات) گزارش شده است [۲۵].

افزایش غلظت نانوذره در لاستیک نیتریل نیز رفتار قابل توجهی دارد. به ازای استفاده از ۵ phr نانوذره در لاستیک نیتریل ضریب نفوذ کاهش یافته اما با افزایش میزان نانوذره روند افزایشی پیوسته در ضریب نفوذ مشاهده می‌شود. این امر می‌تواند به تشکیل تجمع‌ها که حاوی حجم آزاد فراوان درون خود هستند، ارتباط داده شود. به نظر می‌رسد به ازای میزان بهینه از نانوذره‌های کلسیم کربنات می‌توان مقاومت تورمی لاستیک نیتریل را بهبود داد. با توجه به طبیعت نانوذره‌ها برای تشکیل تجمع‌ها، در نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالاتر نانوذره‌های کلسیم کربنات این امر سبب کاهش کارایی نانوذره‌ها در بهبود مقاومت تورمی نانوکامپوزیت خواهد شد. وجود تجمع‌های نانوذره‌ها در بستر پلیمری سبب کاهش سطح تماس مؤثر نانوذره‌ها با زنجیرهای پلیمری شده، از

برخورد دارند. اگرچه در غلظت‌های بالای نانوذره سرعت جذب حلال افزایش یافته اما میزان نهایی جذب حلال توسط پلیمر کاهش یافته است. افزایش دما سبب کاهش و یا تغییرهای جزئی ضریب جذب حلال در لاستیک نیتریل خالص و همچنین نانوکامپوزیت‌های آن می‌شود. این نکته نیز می‌تواند از مزایای این نانوکامپوزیت‌ها باشد که افزون بر دمای محیط از کارایی بالایی در دماهای بالاتر که برای مثال در فصل‌های گرم سال (تاحدود 50°C) برای قطعات در محیط عملیاتی حاکم می‌شود، برخوردار باشند.

ضریب تراوایی یک حلال از درون پلیمر وابستگی مستقیم با ضرایب جذب (S) و نفوذ (D) آن حلال در پلیمر دارد [۲۳ و ۲۵ و ۲۶]:

$$P = DS \quad (8)$$

بر این اساس ضریب تراوایی دارای اثرات ترکیبی از فرایندهای نفوذ و جذب حلال است. ضریب تراوایی بنزن در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن بیشتر از تولوئن است که ناشی از ضریب نفوذ بالاتر این حلال به دلیل بُعدهای مولکولی کوچک‌تر و تمایل ترمودینامیکی بیشتر است (جدول ۸). عامل حلالیت معیاری از جاذبه بین مولکولی است و اختلاف در عامل حلالیت پلیمر و حلال معیاری از تمایل ترمودینامیکی است که در زمینه انحلال پذیری پلیمر در یک حلال و همچنین میزان تورم پلیمر شبکه ای در حلال بسیار اثر گذار است. نزدیک‌تر بودن عامل حلالیت زوج پلیمر- حلال انحلال پذیری آسان‌تر و یا تورم بیشتر را به دنبال خواهد داشت [۲۷]. با افزایش دما ضریب تراوایی حلال‌ها روند افزایشی نشان می‌دهد که این امر به دلیل فعالیت بالاتر نفوذ

لاستیک طبیعی تقویت شده با دوده [۱۶]، لاستیک نیتریل تقویت شده با دوده [۱]، لاستیک طبیعی تقویت شده با نانورس [۳۵] که در دیگر گزارش‌های ارایه شده است، هستند. از این‌رو، انتخاب سامانه پخت و فرمولبندی مناسب و همچنین نانوذره مناسب به همراه استفاده از میزان بهینه نانوذره می‌تواند راه برای تولید صنعتی قطعات لاستیک مقاوم در برابر حلال‌ها و مواد شیمیایی نفوذ کننده هم‌چون انواع روغن‌های صنعتی و حلال‌های شیمیایی را هموار سازد. همچنین شایان ذکر است که نانوذره‌های کلسیم کربنات از قیمت بسیار پایینی (۰/۵ دلار برای هر کیلوگرم) برخوردارند. در رابطه ۷ که برای تعیین ضریب جذب ارایه شده است، M_{∞} وزن نمونه در حالت تورم تعادلی است و M_R نیز وزن اولیه نمونه قبل از قرارگیری در معرض حلال است [۲۳]. ضریب جذب نیز عامل ترمودینامیکی است که وابسته به استحکام برهم‌کنش‌های مابین زنجیر پلیمری و حلال و همچنین تمایل ترمودینامیکی حلال - پلیمر است.

$$S = M_{\infty} / M_R \quad (7)$$

بر اساس نتیجه‌های به‌دست آمده در جدول ۸ می‌توان دید که نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با نانوذره‌های کلسیم کربنات نسبت به لاستیک نیتریل خالص از مقدارهای ضریب جذب پایین‌تری برخوردارند. به عبارت دیگر با افزودن نانوذره‌های کلسیم کربنات به لاستیک نیتریل و همچنین افزایش میزان نانوذره روند نزولی در ضریب جذب حلال با پلیمر مشاهده می‌شود. این بدان معنی است که نانوکامپوزیت‌ها از مقاومت بالاتری در برابر نفوذ حلال

جدول ۸ اثر غلظت نانوذره‌های کلسیم کربنات و دما بر ضریب نفوذ بنزن و تولوئن در لاستیک نیتریل

| P × 10 ⁵ (cm ² /min) (تولوئن) | | | P × 10 ⁵ (cm ² /min) (بنزن) | | | S (تولوئن) | | | S (بنزن) | | | |
|--|------|------|--|------|------|---------------|------|------|-------------|------|------|-----|
| ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | phr |
| ۱,۶۵ | ۱,۵۷ | ۱,۲۳ | ۳,۴۴ | ۳,۹۵ | ۳,۰۷ | ۲,۹۲ | ۲,۹۴ | ۲,۹۶ | ۲,۳۴ | ۲,۲۵ | ۲,۴۲ | ۰ |
| ۱,۲۸ | ۱,۲۶ | ۰,۹۹ | ۳,۱۵ | ۲,۹۸ | ۲,۴۷ | ۲,۶۵ | ۲,۶۷ | ۲,۶۸ | ۲,۲۲ | ۲,۲۶ | ۲,۳۱ | ۵ |
| ۱,۳۱ | ۱,۱۷ | ۱,۱۰ | ۲,۹۵ | ۲,۷۹ | ۲,۳۷ | ۲,۶۶ | ۲,۶۷ | ۲,۶۲ | ۱,۹۴ | ۱,۹۳ | ۲,۰۵ | ۱۰ |
| ۱,۳۶ | ۱,۱۹ | ۱,۱۳ | ۳,۵۷ | ۳,۰۷ | ۲,۵۹ | ۲,۶۱ | ۲,۶۵ | ۲,۶۴ | ۱,۹۰ | ۱,۹۲ | ۱,۹۵ | ۱۵ |
| ۱,۴۷ | ۱,۲۶ | ۱,۲۲ | ۳,۸۲ | ۳,۳۹ | ۲,۹۲ | ۲,۷۱ | ۲,۷۲ | ۲,۷۶ | ۱,۹۵ | ۱,۹۶ | ۱,۹۱ | ۲۰ |
| ۱,۴۰ | ۱,۲۱ | ۱,۱۸ | ۴,۲۵ | ۲,۹۶ | ۲,۶۹ | ۲,۵۳ | ۲,۵۶ | ۲,۵۷ | ۱,۹۱ | ۱,۸۳ | ۱,۸۶ | ۲۵ |

افزایش غلظت نانوذره است و محلی برای نفوذ حلال و جمع آوری حلال در این مناطق است.

مکانیسم انتقال مولکولی در نانوکامپوزیت‌های تولیدی

به منظور درک مکانیسم پدیده انتقال مولکولی، نتیجه‌های به‌دست آمده توسط یک رابطه تجربی مورد بررسی قرار گرفت [۱، ۵، ۲۶ و ۳۱]:

$$Q_t/Q_\infty = kt^n \quad (۹)$$

با انجام عملیات لگاریتم گیری از طرفین معادله (۹) می‌توان به رابطه (۱۰) دست یافت:

$$\log(Q_t/Q_\infty) = \log k + n \log t \quad (۱۰)$$

در این رابطه، Q_t و Q_∞ به ترتیب درصد مولی تورم در مدت زمان t و درصد مولی تورم تعادلی هستند. k نیز یک ثابت بوده که وابسته به برهم‌کنش بین پلیمر و حلال و همچنین ساختار پلیمر است. با ترسیم منحنی لگاریتمی تورم تعادلی نسبت به زمان و تعیین شیب و عرض از مبدا منحنی می‌توان مقادیرهای n و k را تعیین کرد (جدول ۹). مقادیرهای به‌دست آمده برای n مشخص کننده نوع مکانیسم نفوذ خواهد بود. برای مکانیسم نفوذ فیزیکی توان به‌دست آمده باید در حدود ۰٫۵ باشد و برای مکانیسم نفوذ درجه ۲ (انتقال کنترل شده توسط آسودگی زنجیرهای پلیمری) این توان در حدود ۱ خواهد بود. در حالی که مقادیرهای به‌دست آمده بین ۰٫۵ و ۱ نشان دهنده رفتار غیر عادی برای نفوذ است [۳۱ و ۳۶]. برای نانوکامپوزیت‌های تولیدی، مقادیرهای توان n در حدود ۰٫۵ است و این موضوع به اثبات می‌رساند که در نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل تقویت شده توسط نانو ذره‌های کلسیم کربنات مکانیسم انتقال تولوئن از نوع انتقال فیزیکی است. اگرچه انحراف اندکی از نفوذ فیزیکی نیز به دلیل تمایل اعداد به حدود ۰٫۶ در نتیجه‌ها مشاهده می‌شود. در نفوذ فیزیکی، سرعت نفوذ مولکول‌های نفوذ کننده بسیار پایین‌تر از سرعت آسودگی زنجیر پلیمری است. این درحالی‌ست که در نفوذ با مکانیسم غیرفیزیکی که توان n معادل با ۱ است، سرعت نفوذ مولکول‌های حلال بالاتر از سرعت آسودگی زنجیرهای پلیمری است [۱۱].

کننده و در عین حال انعطاف پذیری بیشتر زنجیرها در دمای بالاتر است. افزایش ضریب نفوذ به دلیل افزایش دما، سبب افزایش ضریب تراوایی نیز می‌شود. این درحالیست که در لاستیک طبیعی تقویت شده توسط پودر پوست حلزون (با ابعاد نانومتری معادل با نانوکلسیم کربنات) روند معکوسی گزارش شده است [۲۵]. روند تغییرهای ضریب تراوایی لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن مشابه تغییرهای ضریب نفوذ است. بدین معنی که با افزایش میزان نانوذره‌های کلسیم کربنات تا میزان بهینه روند نزولی و پس از آن روند صعودی در ضریب تراوایی مشاهده می‌شود. نانوکامپوزیت حاوی ۵ phr نانوذره کلسیم کربنات از پایین‌ترین ضریب تراوایی و در نتیجه بالاترین مقاومت در برابر تورم حلال برخوردار است. با افزایش بیشتر نانوذره به دلیل تشکیل تجمع‌های نانوذره‌ها در بستر پلیمری و در پی آن تشکیل مکان برای جذب حلال، ضریب تراوایی به دلیل افزایش ضریب جذب و ضریب نفوذ افزایش می‌یابد. به طور کلی همه نانوکامپوزیت‌های تولیدی از تراوایی کمتری نسبت به لاستیک نیتریل خالص برخوردارند که این موضوع کارآمدی این نانوذره ارزان قیمت را در بهبود مقاومت در برابر حلال‌ها نشان می‌دهد.

به طور کلی، شیب ناحیه خطی منحنی تورم مولی بر حسب جذر زمان ($t^{0.5}$) با افزایش میزان نانوذره، کاهش می‌یابد که این امر ناشی از سرعت نفوذ آهسته تر و دشوارتر حلال در نانوکامپوزیت است. این در حالیست که میزان تورم نهایی نانوکامپوزیت با افزایش میزان نانوذره روندی نزولی دارد، اگرچه در غلظت‌های بالای نانوذره این روند نزولی کندتر و در برخی نمونه‌ها متوقف می‌شود. کاهش شیب منحنی به دلیل محدودیت تحرکات زنجیرها در حضور نانوذره است که نشان می‌دهد سرعت جذب حلال توسط پلیمر کاسته شده است. این امر ناشی از دشواری تحرک زنجیرهای پلیمری و کاهش آزادی عمل آن‌ها در حضور نانوذره است. در لحظه تعادل به دلیل وجود زمان کافی برای حلال، شاهد نسبت تورم نهایی بالاتری خواهیم بود که این امر به دلیل وجود حجم آزاد بیشتر در نانوکامپوزیت (به ویژه درون تجمع‌های نانوذره و هم‌چنین سطح مشترک پلیمر و توده‌های نانوذره‌ها) که ناشی از

جدول ۹ اثر غلظت نانوذره‌های کلسیم کربنات و دما بر مقادیرهای n و K در لاستیک نیتریل

| K (gr/gr.min ⁿ) (تولون ⁿ) | | | K (gr/gr.min ⁿ) (بنزن) | | | n (تولون ⁿ) | | | n (بنزن) | | | |
|---|--------|--------|------------------------------------|--------|--------|-------------------------|------|------|----------|------|------|-----|
| ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | ۴۵°C | ۳۵°C | ۲۵°C | phr |
| ۰٫۰۴۰۵ | ۰٫۰۴۴۲ | ۰٫۰۳۴۵ | ۰٫۰۳۸۰ | ۰٫۰۴۰۷ | ۰٫۰۳۴۷ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۷ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۹ | ۰٫۵۸ | ۰٫۵۹ | ۰ |
| ۰٫۰۳۴۶ | ۰٫۰۴۰۵ | ۰٫۰۳۴۶ | ۰٫۰۳۱۶ | ۰٫۰۴۳۹ | ۰٫۰۳۴۹ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۷ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۸ | ۰٫۵۷ | ۰٫۵۸ | ۵ |
| ۰٫۰۳۶۳ | ۰٫۰۳۳۴ | ۰٫۰۳۶۳ | ۰٫۰۴۲۹ | ۰٫۰۴۴۴ | ۰٫۰۳۴۳ | ۰٫۵۹ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۹ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۹ | ۰٫۶۰ | ۱۰ |
| ۰٫۰۳۸۲ | ۰٫۰۳۸۱ | ۰٫۰۳۸۲ | ۰٫۰۳۴۹ | ۰٫۰۳۹۰ | ۰٫۰۳۱۷ | ۰٫۵۸ | ۰٫۵۷ | ۰٫۵۸ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۸ | ۰٫۶۱ | ۱۵ |
| ۰٫۰۴۳۰ | ۰٫۰۲۹۱ | ۰٫۰۳۲۹ | ۰٫۰۳۶۶ | ۰٫۰۲۸۷ | ۰٫۰۳۱۳ | ۰٫۵۷ | ۰٫۶۱ | ۰٫۵۸ | ۰٫۶۱ | ۰٫۶۲ | ۰٫۵۹ | ۲۰ |
| ۰٫۰۳۹۷ | ۰٫۰۳۱۹ | ۰٫۰۳۳۱ | ۰٫۰۴۷۹ | ۰٫۰۳۰۰ | ۰٫۰۳۶۴ | ۰٫۵۷ | ۰٫۶۰ | ۰٫۵۸ | ۰٫۵۷ | ۰٫۶۱ | ۰٫۵۸ | ۲۵ |

بیشترین میزان نانوذره (۲۵ phr) به دلیل تشکیل شبکه نانوذره در بستر پلیمری به دلیل غلظت بالای نانوذره نیز بالاترین میزان انرژی فعال‌سازی مشاهده می‌شود. با افزودن نانوذره‌های کلسیم کربنات (تا ۱۵ phr) انرژی فعال‌سازی تا حدود دو برابر افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر نانوذره در لاستیک شاهد روند نزولی در انرژی فعال‌سازی بوده که به دلیل تشکیل تجمع‌های نانوذره‌ها در بستر پلیمری است. اگرچه به دلیل تشکیل شبکه نانوذره‌ها ناشی از حجم بالای نانوذره در بستر پلیمری مجدداً انرژی فعال‌سازی تا میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. اگرچه نوع مکانیسم رخ داده برای غلظت‌های متوسط و زیاد نانوذره به‌طور کامل متفاوت است.

جدول ۱۰ مقادیرهای انرژی فعال‌سازی فرایندهای نفوذ و تراوایی در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن

| Vulcanizates | E _D (KJ/mol) (نفوذ) | | E _P (KJ/mol) (تراوایی) | |
|--------------|-----------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------|
| | بنزن | تولون ⁿ | بنزن | تولون ⁿ |
| Pure NBR | ۵٫۸۵ | ۱۲٫۱۰ | ۴٫۶۴ | ۱۱٫۶۵ |
| NBR/Ca-5 | ۱۱٫۱۹ | ۱۰٫۳۹ | ۹٫۶۲ | ۱۰٫۲۱ |
| NBR/Ca-10 | ۱۰٫۷۱ | ۶٫۲۲ | ۸٫۶۶ | ۶٫۸۵ |
| NBR/Ca-15 | ۱۳٫۶۳ | ۷٫۵۹ | ۱۲٫۶۵ | ۷٫۲۶ |
| NBR/Ca-20 | ۹٫۷۵ | ۸٫۱۴ | ۱۰٫۵۹ | ۷٫۲۹ |
| NBR/Ca-25 | ۱۶٫۸۶ | ۷٫۵۴ | ۱۷٫۸۹ | ۶٫۶۸ |

نفوذ تولون نسبت به بنزن از انرژی فعال‌سازی کمتری برخوردار است (به استثنای لاستیک خالص). این امر به دلیل حساسیت دمایی کمتر ضریب نفوذ تولون نسبت به بنزن است

به روشنی مشاهده می‌شود که مکانیسم نفوذ این‌گونه حلال‌ها در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن مستقل از میزان نانوذره در لاستیک و همچنین دما نفوذ و نوع نفوذ کننده است. مقادیرهای k ارایه شده در جدول نیز ارتباط معینی با میزان نانوذره و همچنین دما و نوع حلال نفوذ کننده ندارد.

انرژی فعال‌سازی

از انرژی فعال‌سازی می‌توان برای توصیف کیفیت فرایند نفوذ حلال در پلیمر استفاده کرد. وابستگی دمایی ضرایب انتقال (ضریب نفوذ و ضریب تراوایی) را می‌توان برای محاسبه انرژی فعال‌سازی فرایند رخ داده با استفاده از معادله آرنوسو تعیین کرد [۲۶، ۳۱ و ۳۷]:

$$X = X_0 \exp(-E_x/RT) \quad (11)$$

در این رابطه X می‌تواند P و یا D بوده و X₀ نیز ضریب پیش فاکتور است. E_x انرژی فعال‌سازی فرایند مربوط و R و T نیز به ترتیب ثابت جهانی گازها و دما مطلق هستند. با ترسیم منحنی Ln بر حسب ۱/T و به‌دست آوردن شیب این منحنی که در واقع معادل با -E_a/R است، می‌توان انرژی فعال‌سازی را برای هر نمونه معین کرد. مقادیرهای به‌دست آمده در جدول ۱۰ ارایه شده است. نفوذ و تراوایی بنزن از انرژی فعال‌سازی بالاتری نسبت به تولون برخوردار است. همچنین با افزایش غلظت نانوذره تا ۱۵ phr روند صعودی در انرژی فعال‌سازی مشاهده می‌شود که ناشی از بهبود مقاومت نفوذ‌پذیری لاستیک نیتریل است. به ازای

که در پی آن تغییرهای ضریب نفوذ بنزن بسیار چشمگیرتر است. کمتر بودن جرم مولکولی و بُعدها و یا حجم مولکولی بنزن در مقایسه با تولوئن نیز دلیلی برای فعالیت بیشتر آن در فرایند نفوذ به حساب می‌آید. هم‌چنین نزدیکی عامل حلالیت بنزن به لاستیک نیتریل (اختلاف ۰٫۸ واحدی) نیز دلیل مهم دیگری برای این فرایند محسوب می‌شود.

آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال

ثابت جذب حلال (K_S) به وسیله رابطه ۱۲ تعیین می‌شود که می‌توان با استفاده از رابطه وانت هوف^۱ (رابطه ۱۳) آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال در نمونه پلیمری را محاسبه کرد [۵، ۲۴ تا ۲۶]:

$$K_S = Q/M_S \quad (12)$$

$$\log K_S = \frac{\Delta S_S}{2.303R} - \frac{\Delta H_S}{2.303RT} \quad (13)$$

در این رابطه، Q نسبت تورم و M_S نیز وزن مولکولی حلال است. با ترسیم منحنی لگاریتمی مقدارهای ضریب جذب حلال برای هر نمونه بر حسب معکوس دما مطلق و تعیین شیب و عرض از مبدأ این نمودار می‌توان آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال را به دست آورد. مقدارهای محاسبه شده در جدول ۱۱ ارایه شده است.

جدول ۱۱ تغییرهای آنتالپی و آنتروپی در نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل

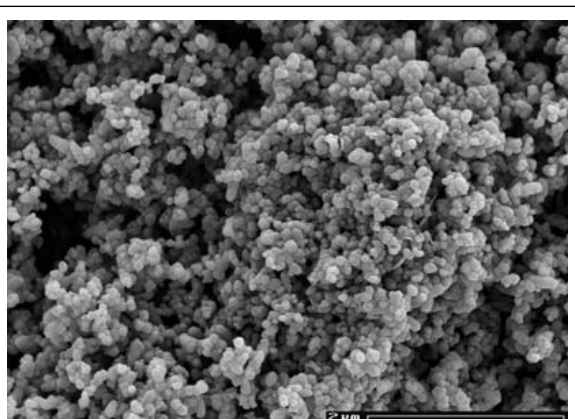
| ΔH_S (J/mol) | ΔS_S (J/mol) | | phr | |
|----------------------|----------------------|--------|--------|----|
| | بنزن | تولوئن | | |
| -۹۳۹ | -۳۹۹ | -۲۹،۱۸ | -۲۷،۵۱ | ۰ |
| -۱۰۸۶ | -۳۲۱ | -۲۹،۹۳ | -۲۷،۸۵ | ۵ |
| -۱۴۶۵ | -۳۲۲ | -۳۱،۹۴ | -۲۷،۸۴ | ۱۰ |
| -۶۷۲ | -۳۲۰ | -۲۹،۴۹ | -۲۷،۹۲ | ۱۵ |
| -۴۰۶ | -۵۳۰ | -۲۸،۷۱ | -۲۸،۳۹ | ۲۰ |
| -۶۹۶ | -۴۴۱ | -۲۹،۸۴ | -۲۸،۵۰ | ۲۵ |

مثبت و یا منفی میزان تغییرهای آنتالپی نشان دهنده نوع مکانیسم جذب از نوع هنری و یا لانگمیر است. بر این اساس، در

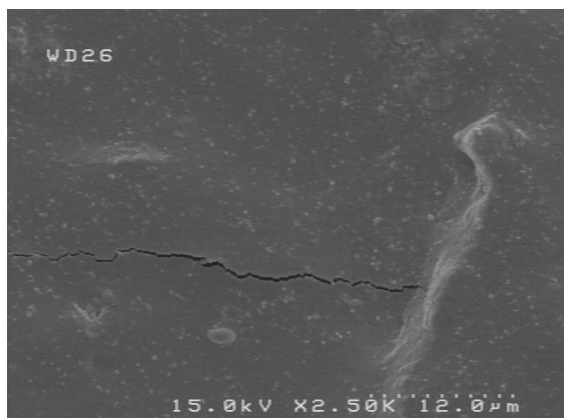
مکانیسم هنری حلال از طریق فرایند انحلال، مکان‌هایی برای جذب درون آن‌ها برای خود فراهم آورده و درون این مکان‌ها جذب می‌شود که این فرایند نوعی فرایند گرماگیر به حساب می‌آید و تغییرهای آنتالپی در آن از مقدارهای مثبت برخوردار است. در حالی که در مکانیسم لانگمیر بستر پلیمری حاوی مکان‌هایی است که مولکول‌های حلال آن‌ها را پر می‌کنند که این مکانیسم با آزادسازی حرارت همراه است و تغییرهای آنتالپی برای آن منفی خواهد بود. بر اساس محاسبات انجام شده مشاهده می‌شود که تغییرهای آنتالپی به دست آمده برای فرایند جذب حلال در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن از مقدار منفی برخوردار بوده که این امر نشان دهنده غالب بودن مکانیسم جذب از نوع لانگمیر است. بر اساس اطلاعات به دست آمده در جدول ۱۱ تا ۱۰ phr نانوذره‌های کلسیم کربنات در لاستیک نیتریل روند افزایشی و به ازای مقدارهای بالاتر نانوذره در بستر پلیمری روند نزولی در تغییرهای آنتالپی مشاهده می‌شود که این امر می‌تواند نشان دهنده آزادسازی حرارت بیشتر برای نانوکامپوزیت حاوی ۱۰ phr نانوذره باشد. دشواری فرایند نفوذ در این نانوکامپوزیت می‌تواند با آزادسازی حرارت بیشتر همراه باشد. تشکیل تجمع‌های نانوذره در بستر پلیمری به دلیل افزایش غلظت آن نیز می‌تواند حجم آزاد بیشتری در بستر ایجاد کند که این پدیده فرایند جذب حلال را تسهیل می‌بخشد و از این‌رو شاهد کاهش تغییرهای آنتالپی خواهیم بود. ایگوی^۲ و همکارانش [۲۵] تغییرهای آنتالپی در لاستیک طبیعی و کامپوزیت‌های آن را مقداری مثبت گزارش کرده و مدعی‌اند که تغییرهای آنتالپی فرایند جذب حلال مستقل از بُعدها و جرم مولکولی حلال نفوذکننده، گشتاور دوقطبی حلال، غلظت نانوذره و حتی اندازه نانوذره است. تفاوت قابل توجهی میان تغییرهای آنتالپی جذب تولوئن و بنزن در نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل مشاهده می‌شود که مشخص می‌کند تغییرهای آنتالپی در این لاستیک وابسته به ابعاد و ویژگی‌های حلال نفوذکننده است. برای لاستیک طبیعی اپوکسید شده نیز تغییرهای آنتالپی مثبت گزارش شده است [۵].

1. Vant Hoff

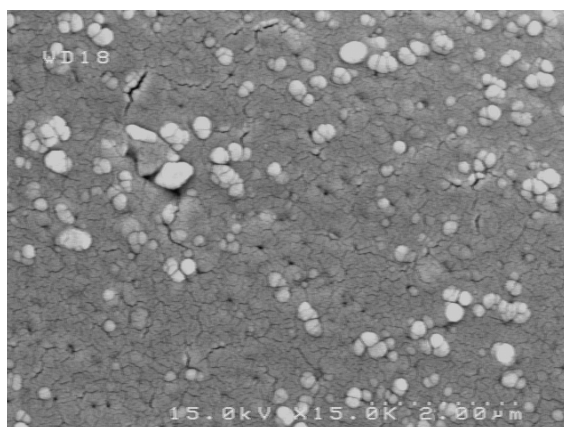
2. Igwe



الف



ب



ج

شکل ۱ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی: (الف) نانوذره‌های کلسیم کربنات، (ب) نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱۰ phr و (ج) ۲۰ نانوکلسیم کربنات

به طور قابل توجه، اثر غلظت نانوذره و همچنین نوع مولکول نفوذ کننده بر تغییرهای آنتروپی در لاستیک نیتریل و نانوکامپوزیت‌های آن از میزان محدودی برخوردار است و می‌توان آن را ناچیز در نظر گرفت. همچنین بر اساس دیگر گزارش‌ها [۳۸ و ۳۹] تغییرهای منفی برای آنتروپی نشان دهنده عدم تغییر ساختار مولکول نفوذ کننده در حالت جذب شده درون پلیمر است. به عبارتی دیگر فرایند جذب در حالت مایع انجام شده و مولکول جذب شده همچنان در حالت مایع خود باقی می‌ماند.

ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت‌های لاستیک نیتریل - نانوذره‌های کلسیم کربنات

تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نانوذره‌های کلسیم کربنات و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱۰ phr و ۲۰ نانوکلسیم کربنات در شکل ۱ به تصویر کشیده شده است. به ازای ۱۰ نانوذره، نانوذره‌های کلسیم کربنات به خوبی در بستر لاستیک نیتریل پراکنده شده‌اند. چنین توزیعی از نانوذره‌ها در بستر پلیمری می‌تواند دلیلی مناسب برای بروز رفتار مطلوب مانند ویژگی‌های مکانیکی، نفوذپذیری و دیگر ویژگی‌ها به شمار رود. در شکل ۱ به خوبی مشاهده می‌شود که با دو برابر شدن میزان نانوذره، تجمع‌های بسیاری در بستر پلیمری تشکیل می‌شود. همچنین پدیده جالب دیگر وجود نقاط مشکی رنگ و حفره‌های کوچک است. این نقاط در اثر بیرون کشیده شدن نانوذره از بستر لاستیک نیتریل هستند. وجود چنین حفره‌هایی نشان دهنده چسبندگی و ترشوندگی ضعیف نانوذره به وسیله پلیمر است [۴۰]. این درحالی‌ست که برای نانوکامپوزیت حاوی ۱۰ نانوذره چنین پدیده‌ای به میزان بسیار کمتری مشاهده می‌شود. به دلیل تشکیل تجمع‌های نانوذره‌ها و ترشوندگی و چسبندگی ضعیف نانوذره در غلظت بالا به وسیله پلیمر [۴۱ و ۴۰]، پدیده خروج نانوذره از بستر دیده می‌شود که این مکان‌ها به عنوان حجم آزاد و محلی مناسب برای جذب حلال به شمار می‌روند. بر اساس نتیجه‌های به دست آمده در آزمون تورم و نیز محاسبات انجام شده مشاهده شد که این نانوکامپوزیت (NBR/Ca-20) از نظر عامل‌های نفوذ مانند ضریب نفوذ، ضریب جذب و تراوایی رفتار غیر عادی از خود نشان می‌دهد.

با افزایش دما، تغییر ایجاد شده در این نانوکامپوزیت نسبت به دیگر نانوکامپوزیت‌ها چشمگیرتر بوده که علت این امر را می‌توان به وجود تجمع‌های نانوذره‌ها و هم‌چنین چسبندگی ضعیف در سطح مشترک پلیمر- نانوذره ارتباط داد. وجود سطح مشترک ضعیف و هم‌چنین تجمع‌های نانوذره‌ها در بستر پلیمری نقاطی برای افزایش حجم آزاد در سامانه پدید آورده و همین امر ضریب نفوذ بالاتری برای نانوکامپوزیت‌های حاوی تجمع‌های نانوذره‌ها به ارمغان می‌آورد. چسبندگی ضعیف سبب ایجاد ریز حفره‌ها در سطح مشترک شده که این ریز حفره‌ها با افزایش دما بزرگ‌تر شده و محل مناسبی برای جذب حلال در نانوکامپوزیت فراهم می‌آورند و از این‌رو سبب کاهش مقاومت تورمی نانوکامپوزیت می‌شوند. اگرچه باید توجه داشت که وجود پرکننده به عنوان جزء نفوذ ناپذیر در برابر حلال تنها زمانی می‌تواند سبب بهبود مقاومت تورمی نانوکامپوزیت شود که میزان بهینه‌ای از آن استفاده شود.

با توجه به سازگاری نتیجه‌های آزمون تورم و ریزساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت‌های تولیدی می‌توان از آزمون تورم برای پیش بینی ریخت‌شناسی و حتی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی استفاده کرد. بر این اساس از آزمون تورم و تعیین عامل‌های نفوذ و مکانیسم انتقال می‌توان به عنوان معیار غیرمستقیم نحوه پراکندگی نانوذره در بستر پلیمری بهره برد و از این‌رو، میزان بهینه نانوذره‌ها در نانوکامپوزیت را بدون استفاده از آزمون‌های مکانیکی و دیگر آزمون‌ها تعیین کرد.

نتیجه گیری

در این پژوهش انتخاب سامانه پخت و فرمولبندی مناسب و هم‌چنین نانوذره مناسب (از نظر قیمت و هزینه‌های فرایندی) شرایطی مطلوب برای تولید فراورده‌ای با کیفیت جهت کاربردهای صنعتی با ویژگی مقاوم در برابر حلال‌ها و مواد شیمیایی نفوذکننده هم‌چون انواع روغن‌های صنعتی و حلال‌های شیمیایی را فراهم آورد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که غلظت نانوذره در نانوکامپوزیت نقش تعیین کننده‌ای در مقدارهای ضریب‌های نفوذ، جذب و

تراوایی دارد. افزایش میزان نانوذره میزان تورم نهایی نانوکامپوزیت و سرعت نفوذ حلال را کاهش می‌دهد. تغییرهای میزان تراوایی و تورم نانوکامپوزیت حاکی از وقوع مکانیسم لانگمیر برای نفوذ حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی است. هم‌چنین مشخص شد که در نانوکامپوزیت‌های تولیدی نفوذ به تقریب بر پایه مکانیسم نفوذ فیک رخ می‌دهد. افزایش دما سبب کاهش و یا تغییرهای جزئی ضریب جذب حلال در لاستیک نیتریل خالص و هم‌چنین نانوکامپوزیت‌های آن شد. این نکته نیز می‌تواند از مزایای نانوکامپوزیت‌های تولید شده باشد که افزون بر دمای محیط از کارایی بالایی در دماهای بالاتر که در فصل‌های گرم سال برای قطعات در محیط عملیاتی حاکم می‌شود، برخوردار باشند. با افزایش میزان نانوذره‌های کلسیم کربنات تا میزان بهینه، روند کاهش در مقدارهای ضریب نفوذ دیده می‌شود، درحالی که به ازای غلظت‌های بالاتر، روند صعودی برای ضریب نفوذ به ویژه در دماهای بالاتر به چشم می‌خورد. بر این اساس به نظر می‌رسد به ازای میزان بهینه از نانوکلسیم کربنات می‌توان مقاومت تورمی لاستیک نیتریل را بهبود داد که این موضوع با کاهش ضریب نفوذ نانوکامپوزیت تا ۱۰ phr تا ۱۵ نانوذره به دست می‌آید

سپاسگزاری

از باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان دانشگاه آزاد اسلامی واحد امیدیه جهت تأمین هزینه‌های مالی و امکانات آزمایشگاهی در راستای به ثمر رسیدن این پژوهش سپاسگزاری می‌شود.

مراجع

- [1] Aminabhavi, T.M.; Khinnavar, R.S.; J. polymer, 34, 1006-1018, 1993.
- [2] Schneider, N.S.; Illinger, J.L.; Cleaves, M.A.; J. Polym. Eng. Sci., 26, 1547-1554, 1986.
- [3] Myers, M.E.; Abu-Isa, I.A.; J. Appl. Polym. Sci., 32, 3515-3522, 1986.
- [4] Bouvier, J.M.; Gelus, M.; J. Rubber Chem. Technol., 59, 233-240, 1986.
- [5] Johnson, T.; Thomas, S.; J. polymer, 41,

- 7511-7522, 2000.
- [6] Lawandy, S.N.; Wassef, M.T.; J. Appl. Polym. Sci., 40, 323-329, 1990.
- [7] Unnikrishnan, G.; Thomas, S.; J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., 35, 725-734, 1997.
- [8] Unnikrishnan, G.; Thomas, S.; J. Polymer, 35, 5504, 1994.
- [9] Morrison, N.J.; Porter, M.; J. Rubber Chem. Technol., 57, 63-68, 1994.
- [10] Kundu, P.P.; Choudhury, R.N.P.; Tripathy, D.K.; J. Appl. Polym. Sci., 71, 551-558, 1999.
- [11] Sujith, A. Unnikrishnan, G.; J. Polym. Research, 13, 171-180, 2006.
- [12] Aminabhavi, T.M.; Phayde, H.T.S.; Ortego, J.D.; Elliff, C.; Rao, A.; J. Polym. Eng., 16, 121, 1996.
- [13] Varghese, H.; Bhagwan, S.S; Thomas, S.; J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys, 37, 1815-1831, 1999.
- [14] Asaletha, R.; Kumaran, M.G.; Thomas, S.; J. Polym. Polym. Compos., 6, 357-364, 1998.
- [15] George, S.; Varughese, K.T.; Thomas, S., J. Polymer, 41, 579-584, 2000.
- [16] Akporhonor, E.E.; Egwaikhide, P.A.; Okieimen, F.E.; J. Sci. Res. Essay, 2(5), 159-162, 2007.
- [17] Choudalakis, S.; Gotsis, A.D.; J. Polym., 45, 967-984, 2009.
- [18] Machado, M.L.; J. Polym. Int., 52, 1070-1077, 2003.
- [19] Flory, P.J.; "in Principles of Polymer Chemistry", Cornell University, Ithaca, New York, 1953.
- [20] Sperling, L.H.; "Introduction to Physical Polymer Science", 4th ed., Wiley, New York, 472-473, 2006.
- [21] Ismail, H.; Edyham, M.R; Wirjosentono, B.; J. Iran. Polym., 10, 377-383, 2001.
- [22] Shah, J.; Yuan, Q.; Misra, R.D.K.; J. Materials Science and Engineering A, 523, 199-206, 2009.
- [23] Pojanavaraphan, T.; Schiraldi, D.A.; Magara-phan, R.; J. App. Clay Sci., (Article in press).
- [24] George, S.C.; Thomas, S.; J. Polym. Sci., 26, 985, 2001.
- [25] Igwe, I.O.; ezeani, O.E.; J. Polym. Sci., Article ID: 212507, 1-11, 2012.
- [26] Aprem, A.S.; Joseph, K.; Mathew, A.P.; Thomas, S.; J. Applied polymer Science, 78, 941-952, 2000.
- [27] Hansen, C.M.; Hansen solubility parameters, a user's data handbook, CRC, Boca Raton, 2000.
- [28] Nohile, C.; Dolez, P.I.; Khanh, T.V.; J. Applied polymer Science, 110: 3926-3933, 2008.
- [29] Hwang, W.G.; Wei, K.H.; Wu, C.M.; J. Polym. Eng. Sci., 46, 80-88, 2006.
- [30] Mousa, A.; Kocsis, J.K.; J. Macromol. Mater. Eng., 286, 260-269, 2001.
- [31] Mathew, T.V.; Kuriakose, S.; J. Polym. Compos., 28, 15-22, 2007.
- [32] Mathai, A.E.; Singh, R.P.; Thomas, S.; J. Membrane Sci., 202, 35-54, 2002.
- [33] Igwe, I.O.; Ewulonu, C.M.; Igboanugo, I.; J. Applied Polymer Science, 102(2), 1985-1989, 2006.
- [34] Igwe, I.O.; J. Applied Polymer Science, 104(6), 3849-3854, 2007.
- [35] Jacob, A.; Kurian, P.; Aprem, A.S.; J. Appl Polym Sci, 108, 2623-2629, 2008.
- [36] Kader, M.A.; Bhowmick, A.K.; J. Polym. Eng. Sci., 43, 975-986, 2003.
- [37] Sadeghi-Ghari, H.; Shakouri, Z.; J. Polymer Science and Technology, 24(3), 215-230, 2011.
- [38] Siddaramaiah, S.; Roopa.; Premakumar, U.; J. Polym. 39 (17) 3925-3931, 1998.
- [39] Malomo, D.; Akinlabi, A.K.; Okieimen, F.E.; Egharevba, F.; J. Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 16(1), 19-30, 2010.
- [40] Li, Q.; Kim, N.H.; Yoo, G.H.; Lee, J.H; J. Composites: Part B, 40, 218-224, 2009.
- [41] Pojanavaraphan, T.; Magaraphan, R.; J. Polym., 44, 1968-1977, 2008.

Permeability reduction and reinforcement of swelling resistance of nitrile rubber by calcium carbonate nanoparticles

Z. Shakouri* and H. Sadeghi-Ghari

MSc in Polymer Engineering Young Researchers and Elite Club, Omidieh Branch, Islamic Azad University, Khuzestan, Iran

Received: February 2013, Revised: March 2013, Accepted: March 2013

Abstract: In this study, nitrile rubber (NBR)/CaCO₃ nanocomposites were prepared by melt mixing method. The effect of calcium carbonate nanoparticles as an effective agent in reinforcement of swelling resistance of nitrile rubber was investigated. Transport of aromatic solvents through prepared nanocomposites were investigated by equilibrium swelling test at different temperatures. The Diffusion of benzene and toluene through these nanocomposites were studied with respect to the effect of the nano particles concentration and temperature on transport process. The transport parameters such as diffusion coefficient, permeation and sorption coefficients and mechanism of solvent transport and also thermodynamic parameters such as Gibbs free energy, entropy, enthalpy and activation energy of diffusion and permeation were calculated from the equilibrium swelling test information. The microstructure and dispersion of calcium carbonate nanoparticles in nitrile rubber matrix was studied by scanning Electron Microscopy (SEM). The results showed that there was a consistency between microstructure of nanocomposite and experimental results. The results showed that the concentration of nanoparticles in nanocomposites had an important role in determination of the values of diffusion coefficient, sorption and permeation. By increasing the amount of nanoparticles, final swelling of nanocomposite and the rate of solvent diffusion decreased. It seems that improvements in swelling resistance of nitrile rubber is possible by an optimum concentration of calcium carbonate nanoparticles.

Keywords: Nanocomposite, Nitrile rubber, Nano-calcium carbonate, Molecular diffusion, Permeability, Thermodynamic parameters