

ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت کولیمر (اکریلونیتریل - بوتادین) تقویت شده به وسیله نانوکربنات کلسیم با استفاده از آزمون نفوذپذیری

زهرا شکوری*

چکیده

تلاش برای دستیابی به کاهش شایان توجه نفوذپذیری مواد پلیمری در برابر مایعات و گازها برای تولید فرآورده های پلیمری خنثی در کاربردهای مهندسی از جایگاهی ویژه در پژوهش ها برخوردار است. هدف از این پژوهش، بررسی رفتار نفوذپذیری کولیمر (اکریلونیتریل - بوتادین) تقویت شده به وسیله نانوذرات کربنات کلسیم در محدوده دمایی 25-45°C و همچنین، استفاده از آزمون نفوذپذیری حلال جهت ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت های پلیمری است. نتایج نشان می دهند که غلظت نانوذره در نانوکامپوزیت نقشی تعیین کننده در مقادیر ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی نانوکامپوزیت دارد و با افزایش نانوکربنات کلسیم تا مقدار بهینه (15-10 درصد)، روند کاهشی در ضرایب دیده می شود (کاهش 22 درصدی ضریب نفوذ) و در غلظت های بالاتر، روند صعودی بویژه در دماهای بالاتر مشاهده شد. با افزایش درجه حرارت، مکانیسم نفوذ در نانوکامپوزیت های تولیدی به حالت نفوذ فیزیکی نزدیکتر گردید. افزایش غلظت نانوذره مقدار تورم و سرعت نفوذ حلال و همچنین، انرژی فعالسازی (تا حدود دو برابر) کاهش نشان می دهند با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار و پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در بستر پلیمری ارزیابی و ارتباطی مناسب میان ریزساختار و نتایج تجربی بدست آمده (آزمون نفوذپذیری و مکانیکی) برقرار گردید. روی هم رفته، آزمون های نفوذپذیری، مکانیکی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار رفتاری مشابه برای نانوکامپوزیت های تولیدی ارائه نمودند و می توان پیشنهاد کرد که از آزمون نفوذپذیری به عنوان شیوه ای ارزان قیمت و ساده برای شناسایی و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری استفاده شود.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت، نانوکربنات کلسیم، ریزساختار، نفوذپذیری، خواص مکانیکی.

1- دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، واحد امیدیه.
* نویسنده مسئول مقاله: Zahra.shakouri@gmail.com

پیشگفتار

بهبود کارایی در فرآورده های پلیمری همواره مورد توجه پژوهشگران و تولیدکنندگان بوده است. تقویت پلیمرها به وسیله ذرات نانومقیاس یکی از امیدبخش ترین شیوه های تولید مواد با کارایی بالاست. نانوکامپوزیت های پلیمری به عنوان یکی از جذاب ترین زمینه های پژوهشی علم پلیمر در سده 21 بشمار می روند که دلیل این امر، بهبود شایان توجه بسیاری از خواص تنها با استفاده از مقدار اندکی نانوذره است. برای دستیابی به بالاترین مقدار تقویت کنندگی به وسیله نانوذرات می بایست ریزساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت به دقت مورد ارزیابی قرار گیرد و بر اساس خواص مورد نظر ریزساختار مطلوب طراحی و عملی شود. امروزه شیوه هایی متنوع برای ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت های پلیمری ارائه شده است که از محدودیت های آنها می توان به هزینه های بالا اشاره کرد. دستیابی به شیوه های شناسایی ارزانتر و ساده تر راه را برای تجاری شدن نانوکامپوزیت های پلیمری هموارتر می سازد. تا به امروز از آزمون های نفوذپذیری برای بررسی رفتار عبورناپذیری کامپوزیت های سنتی و نانوکامپوزیت های پلیمری استفاده شده است، اما استفاده از این آزمون با نگاهی ویژه به ارزیابی و شناسایی ریزساختار فرآورده های پلیمری از دید پژوهشگران پنهان مانده است. بررسی رفتار انتقال کوچک مولکول ها در مواد پلیمری موضوع پژوهش های بسیاری بوده است. آمیناباوی [1] فرایند انتقال حلال های آلی همچون انواع گوناگون الکل های آلیفاتیک را در پلیمرهای پلی یورتان، اپی کلروهیدرین و نیتریل تقویت شده به وسیله دوده مورد ارزیابی قرار داد. مطالعات وی و همکارانش نتیجه جالب توجه وقوع رفتار نامعمول در فرایند نفوذ اینگونه الکل ها از پلیمرها بود که علت این مکانیسم وقوع فرایند استخراج از پلیمر در طول فرایند نفوذ حلال در پلیمرها بیان شد. شنایدر¹[2] رفتار نفوذ پلی یورتان جهت تعیین مکانیسم انتقال کوچک مولکول ها را با تمرکز بر نوع نفوذ کننده و همچنین، طبیعت پلیمر مورد بررسی قرار داد. با افزایش قطبیت نفوذ کننده در میان حلال هایی همچون کلروپنتان و تری کلروآلکان ها و اورتو دی کلروبنزن، تورم تا مقدار

چشمگیری در پلی یورتان افزایش می یابد. همچنین، رفتار تورم فلئوئوروالاستومرها در متانول و نیز مخلوطی از متانول و دیگر حلال های قطبی و غیر قطبی به وسیله میرز²[3] بررسی شده است. تورم لاستیک استایرن - بوتادین به وسیله روغن آروماتیک نیز در محدوده دمای محیط تا دمای 200 °C بر اساس قانون فیک با فرض ثابت بودن ضریب نفوذ و همچنین تغییر هندسه لاستیک به وسیله بوویر³ و جلوس⁴ مورد مطالعه قرار گرفته است [4]. اپوکسی دار کردن لاستیک طبیعی بر فرایند نفوذ حلال ها (پنتان، هگزان، هپتان و اکتان) نیز شیوه ای برای بهبود مقاومت تورمی لاستیک طبیعی گزارش شده است [5]. لاواندی⁵[6] نیز اثرات غلظت و همچنین، ابعاد ذرات پرکننده (دوده) بر سرعت نفوذ روغن موتور در لاستیک کلروپرن را مورد مطالعه قرار داد که نتایج حاکی از کاهش سرعت نفوذ روغن با افزایش مقدار دوده تا حدود 20% است. همچنین، با افزایش ابعاد ذرات دوده، سرعت نفوذ افزایش یافته اما با کاهش ساختار تجمعات دوده، سرعت نفوذ کاهش می یابد. افزون بر این، یونیکریشن⁶ و همکارانش [7 و 8] خواص انتقالی حلال های آلیفاتیک و آروماتیک را در لاستیک نیتریل شبکه ای شده با سیستم های ولکانش گوناگون (گوگردی سنتی و کارا، پروکسیدی و همچنین، ترکیبی از این سیستم ها) در محدوده دمایی 28-60 °C مطالعه نمودند. بر اساس گزارش های موجود [7، 8 و 9] مقدار پیوندهای عرضی تنها عامل کنترل کننده تورم شبکه نبوده و عواملی همچون توزیع این گونه پیوندهای عرضی و همچنین، طبیعت شیمیایی پیوندها می تواند بر رفتار جذب حلال اثرگذار باشد. نتایج کوندو⁷[10] نشان می دهد که کلروپرن و همچنین، ترکیبات آن با اتیلن - وینیل استات (در درصد های بالای کلروپرن) افزون بر دارا بودن خواص کششی مناسب، از مقاومت بالاتری در برابر حلال و فرسودگی حلالی برخوردار است. سوچیت⁸[11-13] رفتار

2-Myers

3-Bouvier

4-Gelus

5-Lawandy

6-Unnikrishnan

7-Kundu

8-Sujith

1-Schneider

- 1- ارزیابی ساختار شبکه اتصالات عرضی در لاستیک (طول و چگالی اتصالات عرضی) [26].
 - 2- ارزیابی برهمکنش‌های پرکننده- پرکننده و پلیمر- پرکننده (با استفاده از ترسیم نمودار Kraus) [27 و 28]
 - 3- ارزیابی و تعیین پارامتر برهمکنش پلیمر- حلال (χ) [29].
 - 4- ارزیابی سازگاری بین پلیمر و میکرو و نانوذرات [30].
 - 5- ارزیابی قابلیت تقویت کنندگی میکرو و نانوذرات در بسترهای لاستیکی [23].
 - 6- ارزیابی درجه سازگاری در آلیاژهای پلیمری [31].
 - 7- ارزیابی موقعیت جایگیری پرکننده در فازهای گوناگون آلیاژهای پلیمری [24].
 - 8- ارزیابی کیفیت سوخت بر اساس تعیین مقدار ترکیبات آروماتیک در سوخت [32].
- تا به امروز گزارش‌های محدودی در زمینه بررسی رفتار نفوذپذیری پلیمرهای تقویت شده به وسیله نانوکربنات کلسیم ارائه شده است. همچنین، ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری با استفاده از آزمون‌های نفوذپذیری در کمتر گزارشی ارائه شده است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های کوپلیمر اکریلونیتریل- بوتادین به وسیله دستگاه مخلوط‌کن داخلی و قالب‌گیری فشاری گرمایی تولید شدند. فرایند انتقال تولوئن در نانوکامپوزیت‌های تولیدی به وسیله آزمون جذب حلال در محدوده دمایی 25-45°C با اهمیت بر غلظت نانوکربنات کلسیم بر فرایند انتقال تحلیل گردید. با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی پراکندگی نانوذرات در بستر پلیمری ارزیابی و ارتباط مناسبی میان ریزساختار نانوکامپوزیت و نتایج تجربی بدست آمده برقرار گردید.

بخش تجربی

مواد و تولید نانوکامپوزیت

در این پژوهش، کوپلیمر اکریلونیتریل- بوتادین حاوی 33% مولی اکریلونیتریل از نوع KNB-35L با گرانروی مونی برابر با 41 از شرکت کومهو² کره جنوبی و نانوکربنات کلسیم با نام تجاری Socal-312 فرآورده شرکت

رفتار تورمی آلیاژهای لاستیک طبیعی/ اتیلن- وینیل استات (NR/EVA) با توجه به اثر تغییر غلظت EVA در این آلیاژ و طبیعت نفوذ کننده (هگزان، هپتان و اکتان) و همچنین، اثر نانوذراتی همچون دوده و سیلیکا در محدوده دمایی 28-58°C مورد تحلیل قرار داد. نتایج حاکی از کاهش نفوذپذیری و ضرایب انتقال همچون ضریب نفوذ و ضریب تراوایی با افزایش مقدار EVA در این آلیاژ می‌باشد. استفاده از دوده و سیلیکا نیز سبب بهبود مقاومت نفوذپذیری این گونه آمیزه‌های لاستیکی می‌شود.

اثر نانوذرات گوناگون بر رفتار نفوذپذیری آمیزه‌های لاستیکی [15 و 14] و نانوکامپوزیت‌های لاستیکی [20-16] نشان می‌دهد که وجود ذرات نفوذناپذیر مقاومت نفوذپذیری مطلوبی برای لاستیک فراهم آورده و نانوذرات به دلیل دارای بودن سطح تماس بالاتر [21] از توانایی بیش‌تری برخوردارند. برای مثال، آکیپورهنور¹ [22] در دمای محیط رفتار جذب تعادلی تولوئن، دیزل و کروزن را در لاستیک طبیعی تقویت شده به وسیله پوست برنج و دوده را با تمرکز بر غلظت پرکننده و نیز طبیعت حلال‌های نفوذ کننده بررسی نمود. علی‌آبادی و همکارانش در سال 2014 اثر قابل توجه نانورس را بر رفتار انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های اکریلونیتریل- بوتادین کربوکسیله گزارش نمودند [23]. بتازگی اثر نانوسیلیکا بر مقاومت نفوذپذیری لاستیک اکریلونیتریل- بوتادین در برابر سوخت هیدروکربنی در راستای ارزیابی مقاومت روغنی محصول تولیدی مورد مطالعه قرار گرفته است [24]. نتایج نشان می‌دهد که استفاده همزمان از 60% دوده به همراه 30% سیلیکا می‌تواند محصولی با مقاومت روغنی قابل توجه فراهم آورد. روی هم رفته، نتایج نشان می‌دهد که انتقال حلال از پلیمر وابسته به ساختار، بلورینگی و آرایش یافتگی در پلیمر، وزن مولکولی، چگالی و نوع پیوندهای عرضی تشکیل شده، حضور پرکننده، ابعاد مولکول نفوذ کننده (فعالیت حلال) و همچنین، درجه حرارت می‌باشد [25]. تا کنون از آزمون تورم برای بررسی موردهایی همچون موردهای زیر نیز استفاده شده است:

² -Kumho

¹ -Akporhonor

شد. در نهایت نیز با استفاده از روابط ارائه شده، نسبت تورم، شاخص تورم، چگالی پیوندهای عرضی (μ)، کسر حجمی پلیمر (v) و تغییر انرژی آزاد گیبس (ΔG) به وسیله رابطه فلوری-هاگینز [33] محاسبه شدند:

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

چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از داده های آزمون تورم و معادله فلوری-رنر [34] محاسبه شد:

$$v = \frac{1}{1 + \left(\frac{m_s - m_{ex}}{m_{ex}} \right) \left(\frac{\rho_p}{\rho_s} \right)} \quad (2)$$

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

در این روابط v کسر حجمی پلیمر، m_s وزن نمونه پس از تورم تعادلی، m_{ex} وزن نمونه خشک شده، ρ_p چگالی پلیمر، ρ_s چگالی حلال (0.86 g/cm^3 برای تولون)، χ ضریب برهمکنش پلیمر-حلال (0.42 برای تولون-لاستیک نیتریل)، V حجم مولی حلال ($106/3 \text{ cm}^3/\text{mol}$)، μ چگالی پیوندهای عرضی، T درجه حرارت مطلق و R نیز ثابت جهانی گازهاست. نسبت تورم با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید. وزن اولیه برای همه نمونه های مورد آزمون در این رابطه $1/12$ گرم می باشد.

$$Q = \frac{\text{وزن اولیه نمونه} - \text{وزن نمونه متورم شده}}{\text{وزن اولیه نمونه}} \quad (4)$$

نتایج و تحلیل

پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در بستر پلیمری
تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانوکامپوزیت های حاوی مقادیر گوناگون نانوکربنات کلسیم در شکل 1 نمایش داده شده است. در غلظت های پایین نانوذره پراکندگی مطلوبی از کربنات کلسیم در بستر مشاهده می شود. چنین توزیعی از نانوذرات در بستر پلیمری می تواند دلیلی مناسب برای بروز رفتار مطلوب همچون خواص مکانیکی، نفوذپذیری و دیگر خواص بشمار رود. پدیده جالب وجود نقاط مشکی رنگ و حفره های کوچک است که بویژه در غلظت های 20% و 25% مشاهده می شود. این نقاط در اثر خروج نانوذره از بستری پلیمری است. این درحالیست که برای

سالوی¹ بلژیک با مشخصات ارائه شده در جدول 1 مورد استفاده قرار گرفتند. اکسیدروی از شرکت صنایع رنگینه پارس ایران، اسید استتاریک از کشور مالزی، ضداکسنده (IPPD 4010NA)، شتاب دهنده های CBS² و TMTD³ از شرکت بایر آلمان و تولون به عنوان حلال از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای تولید نانوکامپوزیت ها، ابتدا لاستیک و سپس نانوکربنات کلسیم (غلظت متغیر 0-25 درصد) به مخلوط کن وارد شده و در ادامه اکسیدروی (4 درصد)، اسید استتاریک (2 درصد) و ضداکسنده (1 درصد) به آن اضافه شد. زمان اختلاط در این مرحله 10 دقیقه بود. پس از 24 ساعت، گوگرد (2 درصد) و شتاب دهنده ها (8 درصد = CBS و 0.4 درصد = TMTD) به آمیزه اضافه گردید. در ادامه نیز آمیزه های تولیدی مورد فرایند پخت قرار گرفتند.

دستگاهها و تجهیزات

برای انجام عملیات اختلاط نانوذرات کربنات کلسیم با پلیمر از دستگاه مخلوط کن آزمایشگاهی با حجم 350 سی سی، سرعت چرخ دنده 70 دور در دقیقه در دمای 70°C و ضریب پرشدگی 0.7 استفاده شد. پخت نمونه ها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی در دمای 150°C ، تحت فشار 10MPa و مدت زمان 11 دقیقه انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی⁴، مدل S-4160 شرکت ژاپنی هیتاچی با ولتاژ 15 kV برای بررسی پراکندگی نانوذره در پلیمر استفاده شد.

آزمون تورم

آزمون تورم نمونه ها مطابق با استاندارد ASTM D 471-06 در حلال تولون و در سه دما (25، 35، 45°C) انجام شد. با قرار دادن نمونه با ابعاد مشخص ($25 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$) در حلال، میزان تغییر وزن نمونه ها بر حسب زمان (72 ساعت) اندازه گیری شد. منحنی های تورم تعادلی بر حسب زمان برای هر یک از نمونه ها ترسیم

¹-Solvay

²-N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphonamide

³-Tetra Methyl Thiuram Disulphide

⁴-Scanning Electron Microscope (SEM)

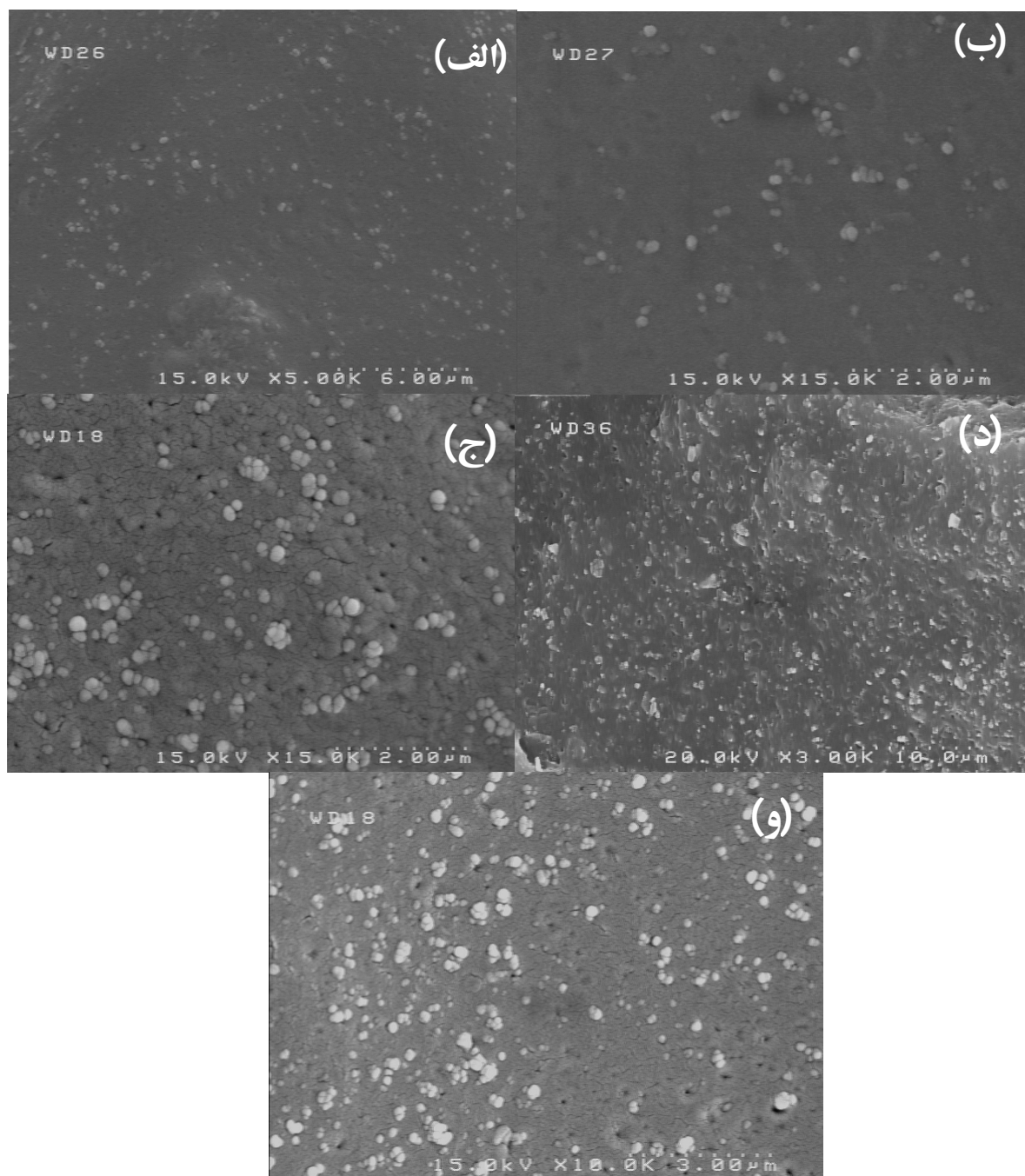
نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های پایین‌تر از 15% نانوذره، چنین پدیده‌ای مشاهده نمی‌شود. به دلیل تشکیل تجمعات نانوذرات و ترشوندگی ضعیف نانوذره [35]، پدیده خروج نانوذره از بستر پلیمری دیده می‌شود که این پدیده می‌تواند سطح مشترک ضعیف و امکان تشکیل حجم آزاد در سطح مشترک دو فاز را پدید آورد و از این رو محلی مناسب برای جذب حلال فراهم آید. بر اساس تصاویر میکروسکوپی می‌توان انتظار داشت که نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های پایین‌تر از 15% رفتار کاملاً متفاوتی نسبت به دیگر نانوکامپوزیت‌ها داشته باشند. سنجش‌های ناشی از آزمون تورم می‌تواند تصویر روشن‌تری از این پدیده‌ها و همچنین، برقراری ارتباط صحیح میان ریزساختار و خواص مکانیکی و نفوذپذیری نانوکامپوزیت‌های تولیدی فراهم آورد.

اثر نانوذره بر رفتار تورم پلیمر

با قرار گرفتن نمونه‌های پلیمری در معرض حلال مناسب، با گذشت زمان حلال به درون نمونه نفوذ کرده و سبب افزایش وزن نمونه می‌شود و این فرایند ادامه پیدا کرده تا بیش‌ترین جذب حلال به وسیله نمونه انجام گیرد و در این حالت نمونه به حالت تعادل می‌رسد. با افزایش مقدار نانوذره، از مقدار تورم نهایی (Q_{∞}) نانوکامپوزیت به طور محسوسی کاسته شده و سرعت جذب حلال نیز کاهش می‌یابد (جدول 2). همان‌گونه که انتظار می‌رود با افزایش نانوکربنات کلسیم در بستر پلیمری، قابلیت تورم

جدول ۱- مشخصات نانوکربنات کلسیم بکار رفته در این پژوهش

مشخصه	گستره
ظاهر	پودر سفید
قطر ذرات (μm)	0,05-0,09
چگالی (g/cm^3)	2,71
مساحت سطح (m^2/g)	18
مقدار پوشش‌دهی به وسیله اسید چرب (g/kg)	28
شاخص بازتابش	1,685
سختی (MOHS)	3



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های متفاوت نانوکربنات کلسیم: (الف) ۵٪، (ب) ۱۰٪، (ج) ۱۵٪، (د) ۲۰٪، (و) ۲۵٪

جدول ۲- اثر غلظت نانوکربنات کلسیم و دما بر پارامترهای حاصل از آزمون تورم در تولوئن.

45°C			35°C			25°C			%
ΔG (J/mol)	v	Q_∞	ΔG (J/mol)	v	Q_∞	ΔG (J/mol)	v	Q_∞	
-11,41	0,1624	3,92	-10,80	0,1617	3,94	-10,23	0,1611	3,96	0
-13,21	0,1724	3,65	-12,49	0,1716	3,67	-11,87	0,1712	3,68	5
-13,13	0,1720	3,66	-12,49	0,1716	3,67	-12,29	0,1736	3,62	10
-13,51	0,1740	3,61	-12,64	0,1724	3,65	-12,15	0,1728	3,64	15
-12,78	0,1701	3,71	-12,16	0,1697	3,72	-11,37	0,1682	3,76	20
-14,13	0,1772	3,53	-12,86	0,1760	3,56	-12,64	0,1756	3,57	25

در این رابطه، Q نسبت تورم و M_s نیز وزن مولکولی حلال است. با ترسیم منحنی لگاریتمی مقادیر ضریب جذب برای هر نمونه بر حسب معکوس دمای مطلق و تعیین شیب و عرض از مبدا نمودار می‌توان آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب را بدست آورد (جدول 3). مثبت و یا منفی مقدار تغییرات آنتالپی (ΔH_s) معیاری از مکانیسم جذب از نوع هنری و یا لانگمیر است.

جدول ۳- اثر غلظت نانوکربنات کلسیم بر تغییرات آنتالپی و آنتروپی در نانوکامپوزیت‌های تولیدی.

ΔH_s (J/mol)	ΔS_s (J/mol.K)	%
-399	-27,51	0
-321	-27,85	5
-322	-27,84	10
-320	-27,92	15
-530	-28,39	20
-441	-28,50	25

بر این اساس، در مکانیسم هنری حلال از راه فرایند انحلال، مکان‌هایی برای جذب درون آنها برای خود فراهم آورده و درون این مکان‌ها جذب می‌شود که این فرایند گرماگیر به حساب می‌آید (تغییرات آنتالپی مثبت). در حالی که در مکانیسم لانگمیر بستر پلیمری حاوی مکان‌هایی است که مولکول‌های حلال آنها را پر می‌کنند و با آزادسازی حرارت همراه است (تغییرات آنتالپی منفی).

افزایش مقدار نانوکربنات کلسیم سبب روند افزایشی در کسر حجمی و در نتیجه آن چگالی ظاهری پیوندهای عرضی در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود (جدول 2). اگرچه روند مشابهی برای این دو شاخصه همانند دیگر پارامترهای ذکر شده نسبت به مقدار بهینه پرکننده مشاهده می‌شود.

بر اساس جدول 2، برای همه نمونه‌ها مقدار انرژی آزاد گیبس منفی به دست آمده که نشان دهنده خودبه‌خودی بودن فرایند نفوذ در نمونه‌های پلیمری است. افزایش شایان توجه انرژی آزاد را می‌توان به محدودیت تحرک زنجیرها در حضور نانوذرات ارتباط داد [39]. موسی و همکارانش نیز در آنالیز ترمودینامیکی نانوکامپوزیت کوپلیمر استایرن- بوتادین متورم در حلال کلروفرم نتایج مشابهی را گزارش کردند [40].

آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال

بمنظور بررسی اثر درجه حرارت بر مکانیسم نفوذ حلال در پلیمر تغییرات آنتالپی نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. ثابت جذب حلال (K_s) به وسیله رابطه (5) تعیین شده که با استفاده از رابطه وانت هوف¹ (رابطه 6) آنتالپی و آنتروپی فرایند جذب حلال در نمونه پلیمری محاسبه گردید [37 و 38]:

$$K_s = \frac{Q}{M_s} \quad (5)$$

$$\log K_s = \frac{\Delta S_s}{2.303R} - \frac{\Delta H_s}{2.303RT} \quad (6)$$

¹-Vant Hoff

است. همانگونه که انتظار می رود، افزایش دما سبب افزایش سرعت نفوذ و در پی آن افزایش شیب بخش خطی منحنی تورم (θ) و در نتیجه افزایش ضریب نفوذ حلال در پلیمر می شود. جانسون روند مشابهی را برای تغییرات ضریب نفوذ نسبت به دما برای لاستیک طبیعی گزارش نمود [5]. همچنین، روند معکوسی برای نانوکامپوزیت های لاستیک طبیعی تقویت شده به وسیله پودر پوست حلزون (با ابعاد نانومتری معادل با نانوکربنات کلسیم) گزارش شده است [37].

به ازای استفاده از غلظت های اندک، ضریب نفوذ کاهش یافته و این روند کاهشی تا غلظت حدوداً 10% نانوذره ادامه دارد. اما با افزایش غلظت روند افزایشی پیوسته در ضریب نفوذ مشاهده می شود. این امر می تواند به تشکیل تجمعات که حاوی حجم آزاد درون خود می باشند، ارتباط داده شود. وجود تجمعات نانوذرات در بستر پلیمری سبب کاهش سطح تماس موثر نانوذرات با زنجیرهای پلیمری شده، از اینرو تعداد موثر ذراتی که بتوانند از نفوذ مولکول ها جلوگیری کنند کمتر شده و همین امر سبب افزایش ضریب نفوذ به ویژه در دماها و غلظت های بالاتر می شود. همچنین، چنین تجمعاتی دارای سطح مشترک ضعیف تری با بستر پلیمری بوده و حتی می توان وجود حفره ها و حجم آزاد در سطح مشترک پلیمر - نانوذره را انتظار داشت. برای نتیجه گیری نهایی در این مورد بررسی های بیشتر نیازمند است که در بخش های بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

ضرایب نفوذ بدست آمده برای نانوکامپوزیت های تولیدی بسیار کوچک تر از دیگر سامانه های نانوکامپوزیتی همچون لاستیک طبیعی تقویت شده به وسیله پودر پوست حلزون (20 برابر کم تر) [37]، لاستیک طبیعی - دوده [22]، لاستیک نیتریل - دوده [1]، لاستیک طبیعی - نانورس [47 و 48] که در دیگر گزارش ها ارایه شده است، می باشد. از این رو، انتخاب فرمول بندی و همچنین، نانوذره مناسب به همراه استفاده از شرایط تولیدی بهینه می تواند راه برای تولید صنعتی قطعات پلیمری مقاوم در برابر حلال ها و مواد شیمیایی نفوذ کننده همچون انواع روغن های صنعتی و حلال های شیمیایی را هموار سازد.

ایگوی¹ تغییرات آنتالپی در لاستیک طبیعی و کامپوزیت های آن را مقداری مثبت گزارش کرد [37]. برای لاستیک طبیعی اپوکسید شده نیز تغییرات آنتالپی مثبت گزارش شده است [5]. بر اساس داده های بدست آمده در جدول 3 تا 15% نانوکربنات کلسیم روند نزولی و به ازای مقادیر بالاتر نانوذره در بستر پلیمری روند صعودی در تغییرات آنتالپی مشاهده می شود. این امر می تواند نشان دهنده آزادسازی حرارت بیشتر برای نانوکامپوزیت حاوی 15% نانوذره باشد. بر اساس تصاویر میکروسکوپی نیز مشاهده شد که در این غلظت بحرانی، تغییر قابل توجهی در ریزساختار نانوکامپوزیت و همچنین، کیفیت پراکنش نانوذره در بستر پلیمری رخ می دهد. تشکیل تجمعات نانوذره در بستر سبب افزایش حجم آزاد شده که این پدیده فرایند جذب حلال را تسهیل می بخشد و از اینرو شاهد تغییرات قابل توجه در ΔH_s خواهیم بود. اثر غلظت نانوذره بر تغییرات آنتروپی (ΔS_s) در نانوکامپوزیت های تولیدی از مقدار محدودی برخوردار است. همچنین، بر اساس دیگر گزارش ها [41 و 42] تغییرات منفی برای آنتروپی نشان از عدم تغییر حالت مولکول نفوذکننده در پلیمر است. به بیان دیگر فرایند جذب در حالت مایع انجام شده و مولکول جذب شده همچنان در حالت مایع خود باقی می ماند.

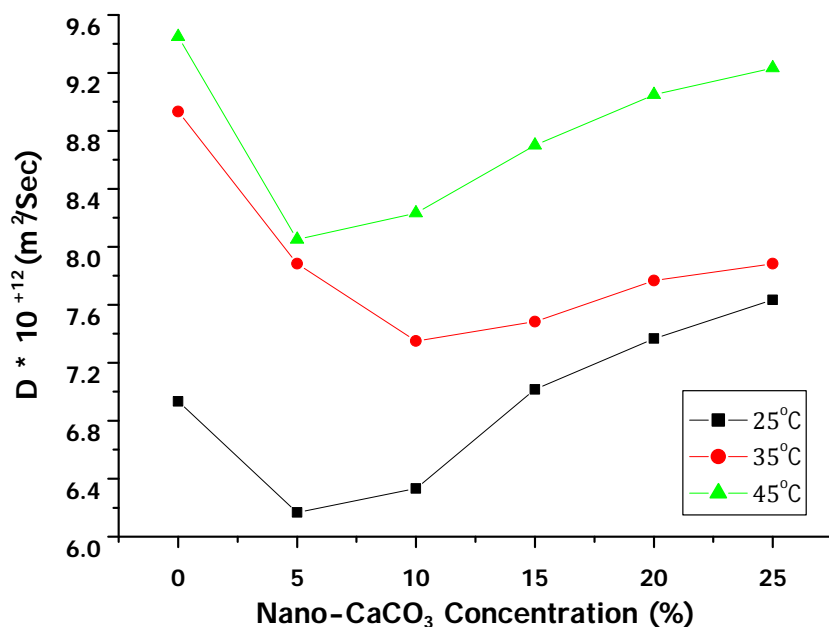
اثر نانوکربنات کلسیم بر تراوایی نانوکامپوزیت های تولیدی

ضریب نفوذ یک پارامتر سینتیکی است که وابسته به تحرک زنجیر پلیمر است. با استفاده از نتایج بدست آمده از آزمون تورم تعادلی و بر اساس رابطه (7) ضریب نفوذ محاسبه گردید [37 و 43]:

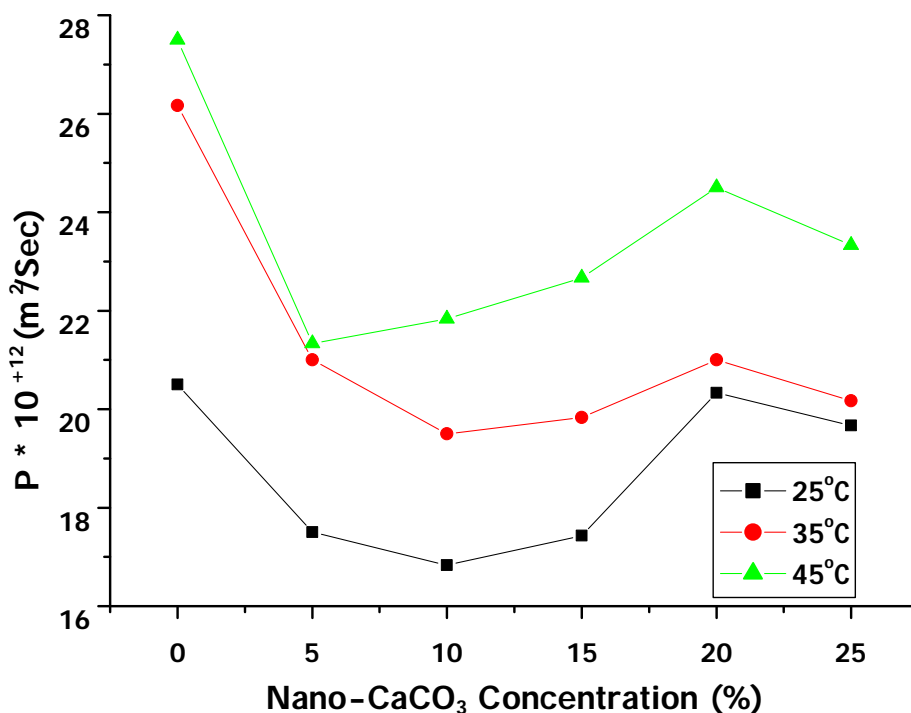
$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_\infty} \right)^2 \quad (7)$$

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_∞ مقدار تورم مولی در حالت تعادل می باشد. اثر غلظت و درجه حرارت فرایند نفوذ بر تغییرات ضرایب نفوذ و تراوایی در شکل های (2) و (3) نمایش داده شده

¹-Igwe



شکل ۲- تغییرات ضریب نفوذ تولوئن در پلیمر برحسب غلظت نانوکربنات کلسیم و درجه حرارت.



شکل ۳- تغییرات ضریب تراوایی تولوئن در پلیمر برحسب غلظت نانوکربنات کلسیم و درجه حرارت.

روند تغییرات ضریب تراوایی برای نانوکامپوزیت‌های تولیدی مشابه تغییرات ضریب نفوذ آن‌هاست. همه نانوکامپوزیت‌ها از تراوایی کم‌تری نسبت به پلیمر خالص

ضریب تراوایی دارای اثرات ترکیبی از فرایندهای نفوذ (D) و جذب حلال (S) است [38 و 49]:

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

$$\log\left(\frac{Q_t}{Q_\infty}\right) = \log k + n \log t \quad (10)$$

در این رابطه، Q_t و Q_∞ به ترتیب درصد مولی تورم در مدت زمان t و درصد مولی تورم تعادلی است. با ترسیم منحنی لگاریتمی تورم تعادلی نسبت به زمان و تعیین شیب و عرض از مبدا منحنی می‌توان مقادیر n و k را تعیین کرد (جدول 4). k یک ثابت بوده که وابسته به ساختار پلیمر و هم‌چنین، برهمکنش پلیمر - حلال است. مقادیر بدست آمده برای n مشخص کننده نوع مکانیسم نفوذ خواهد بود. برای مکانیسم نفوذ فیزیکی توان بدست آمده می‌بایست در حدود 0,5 باشد و برای مکانیسم نفوذ درجه دوم این توان در حدود 1 خواهد بود. در حالی که مقادیر بدست آمده بین 0,5 و 1 نشان دهنده رفتار ناعادی برای نفوذ می‌باشد [23 و 48].

برخورد دارند که این موضوع کارآمدی این نانوذره ارزان قیمت را در بهبود مقاومت در برابر حلال نشان می‌دهد. می‌توان انتظار داشت نانوکربنات کلسیم در نانوکامپوزیت‌های تولیدی نقش تقویت‌کنندگی شایان توجه داشته و می‌توانند خواص مکانیکی پلیمر را بهبود دهند.

مکانیسم انتقال حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی

بمنظور درک مکانیسم پدیده انتقال مولکولی، نتایج بدست آمده به وسیله یک رابطه تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت [23 و 48]:

$$\frac{Q_t}{Q_\infty} = kt^n \quad (9)$$

با انجام عملیات لگاریتم گیری از دو طرف معادله (9) می‌توان به رابطه (10) دست یافت:

جدول ۴- اثر غلظت نانوکربنات کلسیم و درجه حرارت بر مقادیر n و k در نانوکامپوزیت‌های تولیدی.

k (g/g.min ⁿ)			n			
45°C	35°C	25°C	45°C	35°C	25°C	%
0,0405	0,0442	0,0345	0,60	0,57	0,60	0
0,0346	0,0405	0,0346	0,60	0,57	0,60	5
0,0363	0,0334	0,0363	0,59	0,60	0,59	10
0,0382	0,0381	0,0382	0,58	0,57	0,58	15
0,0430	0,0291	0,0329	0,57	0,61	0,58	20
0,0397	0,0319	0,0331	0,57	0,60	0,58	25

برای نانوکامپوزیت‌های تولیدی، مقادیر توان n در حدود 0,5 بوده و این موضوع را به اثبات می‌رساند که در نانوکامپوزیت‌های تولیدی مکانیسم انتقال تولوئن از نوع انتقال فیزیکی است. اگرچه انحراف اندکی از قانون نفوذ فیک نیز به دلیل تمایل اعداد به حدود 0,6 در نتایج مشاهده می‌شود. در نفوذ فیزیکی، سرعت نفوذ کننده بسیار پایین‌تر از سرعت آسودگی زنجیر پلیمری است. این درحالی است که در نفوذ با مکانیسم غیرفیزیکی که n معادل با 1 می‌باشد، سرعت نفوذ حلال بالاتر از سرعت آسودگی زنجیرهای پلیمری است [11]. بر اساس جدول 4 مشاهده می‌شود که مکانیسم نفوذ تولوئن در پلیمر خالص و نانوکامپوزیت‌های آن مستقل از مقدار نانوذره در پلیمر و هم‌چنین، درجه حرارت است.

انرژی فعال سازی

از انرژی فعال سازی برای توصیف کیفیت فرایند نفوذ حلال در پلیمر استفاده می‌شود. وابستگی دمایی ضرایب انتقال (ضریب نفوذ و ضریب تراوایی) را می‌توان برای محاسبه انرژی فعال‌سازی فرایند رخ داده با استفاده از معادله آرنوسی تعیین نمود [38 و 43]:

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

در این رابطه X می‌تواند P و D یا X_0 نیز ضریب پیش فاکتور نمایی است. E_x انرژی فعال سازی فرایند مربوطه و R و T نیز به ترتیب ثابت جهانی گازها و درجه حرارت مطلق می‌باشند. با ترسیم منحنی لگاریتمی بر

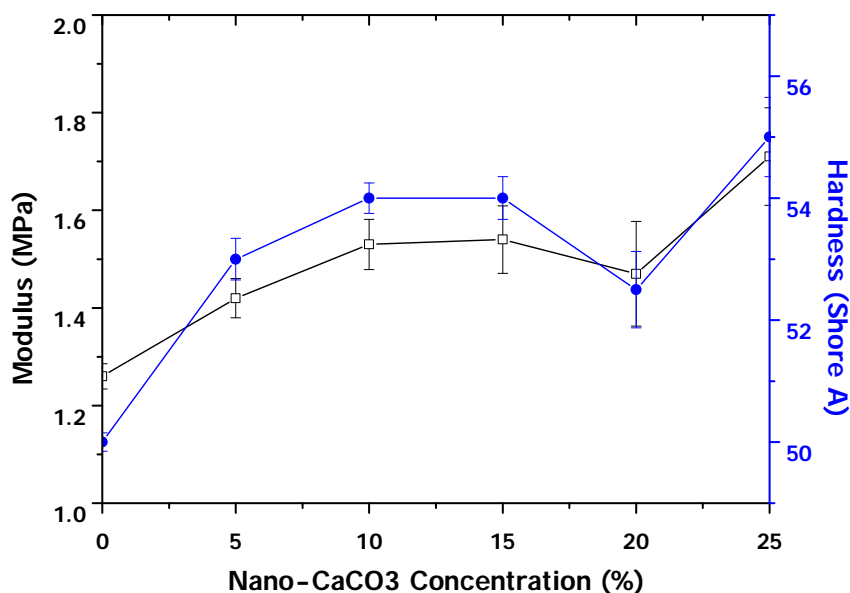
غلظت بحرانی نانوذره (غلظت بهینه) پدیده‌های متفاوتی به وقوع می‌پیوندد.

با توجه به سازگاری نتایج آزمون نفوذپذیری و ریزساختار در نانوکامپوزیت‌های تولیدی می‌توان از این نوع آزمون‌ها برای پیش‌بینی ریخت شناسی و حتی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد. بر این اساس، از آزمون نفوذپذیری می‌توان به عنوان معیار غیرمستقیم چگونگی پراکندگی نانوذره در بستر پلیمری بهره برد و مقدار بهینه نانوذرات در نانوکامپوزیت را بدون استفاده از آزمون‌های مکانیکی و دیگر آزمون‌ها تعیین کرد.

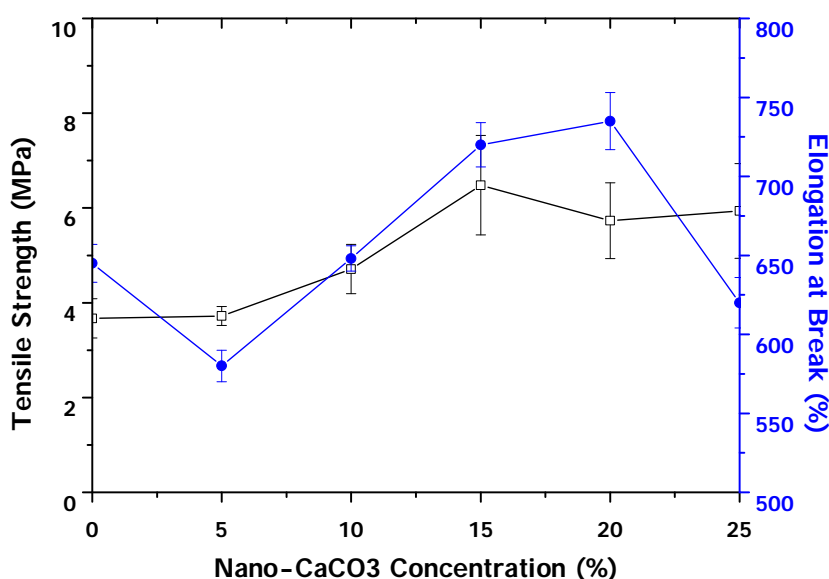
حسب $1/T$ و بدست آوردن شیب منحنی که در واقع معادل با Ea/R است، می‌توان انرژی فعال سازی را برای هر نمونه معین کرد (جدول ۵). با افزایش غلظت تا محدوده ۱۰-۱۵٪ روند نزولی در انرژی فعال سازی (تا حدود دو برابر) مشاهده می‌شود و با افزایش بیش‌تر نانو ذره روند صعودی محسوس در انرژی فعال سازی مشاهده می‌شود که به دلیل تشکیل تجمعات نانو ذرات در بستر پلیمری است. وجود چنین تجمعاتی سبب افزایش حساسیت دمایی نانوکامپوزیت‌های حاوی غلظت بالای نانوذره می‌شود. باید توجه داشت که در پایین‌تر و بالاتر از

جدول ۵- اثر غلظت نانوکربنات کلسیم بر انرژی فعال سازی فرایندهای نفوذ و تراوایی نانوکامپوزیت‌های تولیدی.

E_p (kJ/mol) (تراوایی)	E_D (kJ/mol) (نفوذ)	%
11,65	12,10	0
10,21	10,39	5
6,85	6,22	10
7,26	7,59	15
7,29	8,14	20
6,68	7,54	25



شکل ۴- اثر نانوکربنات کلسیم بر سختی و مدول کششی نانوکامپوزیت‌های تولیدی.



شکل ۵- اثر نانوکربنات کلسیم بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت‌های تولیدی.

کلسیم سبب بهبود قابلیت کشسانی (ازدیاد طول تا پارگی) نانوکامپوزیت‌های تولیدی می‌شود. به ازای مقدار بهینه نانوکربنات کلسیم (15%) مناسب‌ترین توازن میان افزایش مدول، استحکام کششی و حتی افزایش در ازدیاد طول تا پارگی مشاهده می‌شود.

نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش، بررسی رفتار نفوذپذیری کولیمر اکریلونیتریل-بوتادین تقویت شده به وسیله نانوذرات کربنات کلسیم و همچنین، استفاده از آزمون‌های نفوذپذیری و تورم به وسیله حلال جهت شناسایی و ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت‌های پلیمری است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت‌های کولیمر اکریلونیتریل-بوتادین به روش اختلاط مذاب با موفقیت تولید شدند. نتایج نشان دادند که غلظت نانوذره در نانوکامپوزیت نقشی تعیین کننده در مقادیر ضرایب نفوذ، جذب و تراوایی دارد. تغییرات مقدار تراوایی و تورم نانوکامپوزیت حاکی از وقوع مکانیسم لانگمیر برای نفوذ حلال در نانوکامپوزیت‌های تولیدی است. با افزایش مقدار نانوکربنات کلسیم تا مقدار بهینه، روند کاهش در مقادیر ضریب نفوذ و تراوایی دیده شد، درحالی که به ازای غلظت‌های بالاتر، روند صعودی برای این ضرایب به ویژه در دماهای بالاتر بدست آمد. بر این اساس، به نظر می‌رسد به ازای مقدار بهینه از

رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تولیدی

جهت ارزیابی نتایج بدست آمده در بخش نفوذپذیری و همچنین، پیش‌بینی‌های ریزساختاری انجام شده، رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تولیدی نیز مورد ارزیابی قرار گرفت تا مشخص شود پیش‌بینی‌های ریزساختاری انجام شده تا چه مقدار به واقعیت نزدیک است. بر این اساس، پارامترهای مکانیکی همچون سختی، مدول، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در شکل‌های 4 و 5 ارائه گردید. بر اساس شکل 4 روند تغییرات سختی در اثر افزودن نانوذرات کربنات کلسیم به پلیمر تا غلظت بهینه (10-15%) صعودی و از شدت بالاتری برخوردار بوده، اما افزایش غلظت نانوذره به بیش از مقدار بهینه از شدت این تغییرات می‌کاهد. تغییرات استحکام کششی در اثر افزودن نانوکربنات کلسیم نیز به اثبات می‌رسد که غلظت بهینه نانوکربنات کلسیم در این گونه سامانه‌های نانوکامپوزیتی در حدود 15% است. در غلظت‌های بالای نانوذره، بر اثر برهمکنش‌های فیزیکی میان ذرات جامد، نانوذرات ترجیح می‌دهند به صورت کلوخه شده درآیند که همین موضوع انباشتگی نانوذرات را در مواضع گوناگون بستر پلیمری در پی دارد و سبب کاهش خواص مکانیکی از جمله استحکام کششی می‌شود. بر اساس شکل 5، رفتار افزایشی و سپس کاهش در مدول دیده می‌شود که مشابه دیگر خواص مکانیکی و حتی نفوذپذیری است. استفاده از نانوکربنات

ارایه کردند و می‌توان پیشنهاد کرد که از آزمون‌های نفوذپذیری می‌توان به عنوان شیوه‌ای ارزان قیمت و ساده برای شناسایی و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده کرد.

سپاسگزاری و قدردانی

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

References

- 1- T. M. Aminabhavi and R. S. Khinnavar, Diffusion and Sorption of Organic Liquids Through Polymer Membranes: Polyurethane, Nitrile-Butadiene Rubber and Epichlorohydrin Versus Aliphatic Alcohols, *Polymer*, 34, 1006-1018, 1993.
- 2- N. S. Schneider, J. L. Illinger and M. A. Cleaves, Liquid Sorption in a Segmented Polyurethane Elastomer. *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1547-1554, 1986.
- 3- M. E. Myers and I. A. Abu-Isa, Elastomer Solvent Interactions III-Effects of Methanol Mixtures on fluorocarbon Elastomers., *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3515-3522, 1986.
- 4- J. M. Bouvier and M. Gelus, Diffusion of Heavy Oil in a Swelling Elastomer, *Rubber Chem. Technol.*, 59, 233-240, 1986.
- 5- T. Johnson and S. Thomas, Effect of Epoxidation on the Transport Behaviour and Mechanical Properties of Natural Rubber, *Polymer*, 41, 7511-7522, 2000.
- 6- S. N. Lawandy and M. T. Wassef, Penetration of Oils into Polychloroprene Rubber, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 323-329, 1990.
- 7- G. Unnikrishnan and S. Thomas, Sorption and Diffusion of Aliphatic Hydrocarbons into Crosslinked Natural Rubber, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 35, 725-734, 1997.
- 8- G. Unnikrishnan and S. Thomas, Diffusion and Transport of Aromatic Hydrocarbons Through Natural Rubber, *Polymer*, 35, 5504, 1994.
- 9- N. J. Morrison and M. Porter, Temperature Effects on the Stability of the Intermediates and Crosslinks in Sulfur Vulcanization, *Rubber Chem. Technol.*, 57, 63-68, 1994.
- 10- P. P. Kundu, R. N. P. Choudhury and D. K. Tripathy, Influence of Blend Composition on the

نانوکربنات کلسیم می‌توان مقاومت نفوذپذیری را بهبود داد که این موضوع با کاهش ضرایب نفوذ و تراوایی نانوکامپوزیت تا غلظت 15-10% نانوذره حاصل می‌شود. ارزیابی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تولیدی نیز حاکی از نتایج کاملاً مشابه و سازگار با نتایج ناشی از آزمون نفوذپذیری است و به ازای مقدار بهینه از نانوذره بهبود خواص مکانیکی مشاهده گردید. بر اساس نتایج بدست آمده، ارتباطی مناسب میان ریزساختار تشکیل شده و نتایج تجربی بدست آمده (آزمون‌های نفوذ پذیری و مکانیکی) برقرار گردید. روی هم رفته، آزمون‌های نفوذپذیری، مکانیکی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار و رفتاری مشابه برای نانوکامپوزیت‌های تولیدی

Physical, Flame Retardancy, Dielectric, Aging, and Solvent Resistance Properties of poly[Ethylene(Vinyl acetate)] and Polychloroprene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 551-558, 1999.

11-A. Sujith and G. Unnikrishnan, Molecular Sorption by Heterogeneous Natural Rubber/Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Blend Systems, *J. Polym. Research*, 13, 171-180, 2006.

12-A. Sujith, and G. Unnikrishnan, Barrier properties of Natural Rubber/Ethylene Vinyl Acetate/Carbon Black Composites, *Journal of Material Science*, 4625-4640, 2005.

13-A. Sujith, G. Unnikrishnan, C.K. Radhakrishnan, and M. Padmini, Interaction of Silica and Carbon Black Fillers with Natural Rubber/Poly(Ethylene-Co-Vinyl Acetate) Matrix by Swelling Studies, *Polym. Compos.*, 28, 705-712, 2007.

14-H. Ismail, S. Ishak, and Z.A.A. Hamid, Effect of Silane Coupling Agent on the Curing, Tensile, Thermal, and Swelling Properties of EPDM/Mica Composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 20, 116-121, 2014.

15-H. Ismail, R. B. A. Majid, and R. M. Taib, Effects of Dynamic Vulcanization on Tensile, Morphological, and Swelling Properties of PVC/ENR/Kenaf Core Powder Composites, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 21, 1-9, 2015.

16-Hwang W.G., Wei K.H., and Wu C.M., Synergistic Effect of Compatibilizer in Organo-Modified Layered Silicate Reinforced Butadiene Rubber Nanocomposites, *Polymer Engineering Science*, 46, 80-88, 2006.

17-A. Mousa, and J.K. Kocsis, Rheological and Thermodynamical Behavior of styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *Journal of*

- Macromolecules Material Engineering, 286, 260-269, 2001.
- 18-W. G. Hwang and K. H. Wei, Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of NBR/Organosilicate Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 44, 2117-2124, 2004.
- 19-M. Bhattacharya, S. Biswas, S. Bandyopadhyay, and A. K. Bhowmick, Influence of the Nanofiller Type and Content on Permeation Characteristics of Multifunctional NR Nanocomposites and their Modeling. *Polymer for Advance Technology*, 23, 596-610, 2012.
- 20-A. Jacob, P. Kurian, and A. S. Aprem, Transport Properties of Natural Rubber Latex Layered Clay Nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 108, 2623-2629, 2008.
- 21- بازوبندی، ن. زبرجد، س.م. سجادی، س.ع. مطالعه مقاومت خراشی پلی‌اتیلن و کامپوزیت تقویت شده آن با نانوذرات کربنات کلسیم، *مجله مواد نوین*، جلد 4، شماره 2، صفحه 79، 1392
- 22-E. E. Akporhonor, P. A. Egwaikhide and F. E. Okieimen, Equilibrium Sorption Properties of Palm Kernel Husk and N330 Filled Natural Rubber Vulcanizates as a Function of Filler Volume Fraction, *Sci. Res. Essay*, 2, 5, 159-162, 2007.
- 23-M. M. Aliabadi, Gh. Naderi, S. J. Shahtaheri, A. R. Forushani, I. Mohammadfam and M. Jahangiri, Transport Properties of Carboxylated Nitrile Butadiene Rubber (XNBR)-Nanoclay Composites; a Promising Material for Protective Gloves in Occupational Exposures, *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 12, 51, 2014.
- 24-J. Promchim, S. Kanking, P. Niltui, E. Wimolmala, and N. Sombatsompop, Swelling and Mechanical Properties of (Acrylonitrile-Butadiene Rubber)/(Hydrogenated Acrylonitrile-Butadiene Rubber) Blends With Precipitated Silica Filled in Gasohol Fuels, *Journal of Vinyl and Additive Technology*, DOI: 10.1002/vnl.21417, 2014.
- 25-S. Choudalakis and A. D. Gotsis, Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *Eur. Polym. J.*, 45, 967-984, 2009.
- 26-A. S. Aprem, K. Joseph and S. Thomas, Recent Developments in Crosslinking of Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, 78, 458-488, 2005.
- 27-P. K. Chattopadhyay, and S. Chattopadhyay, Prediction of Extent of Swelling in Ternary Particulate Rubber Nanocomposites: Development of Modified Kraus Equation, *Rubber Chem. Technol.*, 84, 1-23, 2011.
- 28-M. Bhattacharya, and A. K. Bhowmick, Polymer-filler interaction in nanocomposites: New Interface Area Function to Investigate Swelling Behavior and Young's Modulus, *Polymer*, 49, 4808-4818, 2008.
- 29-A.J. Marzocca, A.L. Rodriguez Garraza, and M.A. Mansilla, Evaluation of the Polymer-Solvent Interaction Parameter c for the System Cured Polybutadiene Rubber and Toluene, *Polymer Testing*, 29, 119-126, 2010.
- 30-T. Pojanavaraphan, D. A. Schiraldi, and R. Magaraphan, Mechanical, rheological, and Swelling Behavior of Natural Rubber/Montmorillonite Aerogels Prepared by Freeze-Drying, *App. Clay Sci.*, 50, no. 2, 271-279, 2010.
- 31-Kh. Ahmed, An investigation on Chloroprene-Compatibilized Acrylonitrile Butadiene Rubber/High Density Polyethylene Blends, *Journal of Advanced Research* (2014), In-Press.
- 32- E. V. Takeshita, F. A. Piantola, S. M. de Souza, R. C. R. Nunes, A. A. U. de Souza, Regina C. R. Nunes, Antonio A. U. de Souza, Quantification of SBR Swelling as a Function of the Toluene Content in Gasoline: A New Method to Detect Adulterations of Fuels, *J. Appl. Polym. Sci.* 127: 3053-3062, 2013
- 33-P. J. Flory, in *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University, Ithaca, New York, 1953.
- 34-L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th ed. Wiley: New York, 473, 2006.
- 35-Q. Li, N. H. Kim, G. H. Yoo, and J. H. Lee, Positive Temperature Coefficient Characteristic and Structure of Graphite Nanofibers Reinforced High Density Polyethylene/Carbon Black Nanocomposites, *Composites: Part B*, 40, 218-224, 2009.
- 36-S. C. George and S. Thomas, *Transport Phenomena Through Polymeric Systems Prog. Polym. Sci.*, 26, 985, 2001.
- 37-I. O. Igwe, and O.E. Ezeani, Studies on the Transport of Aromatic Solvents Through Filled Natural Rubber, *International Journal of Polymer Science*, Article ID: 212507, 1-11, 2012.
- 38-A. S. Aprem, K. Joseph, A. P. Mathew and S. Thomas, Sorption and Diffusion of Acrylonitrile Monomer Through Crosslinked Nitrile Rubber, *Journal of Applied polymer Science*, 78, 941-952, 2000.
- 39-W. G. Hwang, K. H. Wei, and C. M. Wu, Synergistic Effect of Compatibilizer in Organo-Modified Layered Silicate Reinforced Butadiene Rubber Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, 46, 80-88, 2006.
- 40-A. Mousa, and J. K. Kocsis, Rheological and Thermodynamical Behavior of styrene/Butadiene Rubber-Organoclay Nanocomposites, *J. Macromol. Mater. Eng.*, 286, 260-269, 2001.
- 41-K. Siddaramaiah, S. Roopa and U. Premakumar, Sorption and Diffusion of Aromatic Penetrants into Natural Rubber Blends, *Polymer*, 39, 17. 3925-3931, 1998.

- 42-D. Malomo, A. K. Akinlabi, F. E. Okieimen, and F. Egharevba, Influence of Mixing Scheme on Aging, Swelling and Permeability Properties of Vulcanizates from Blends of Natural Rubber and Low Molecular Weight Natural Rubber in Petroleum Fuels and Organic Solvents, *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, 16, 1, 19–30, 2010.
- 43-T.V. Mathew, and S. Kuriakose, Molecular Transport of Aromatic Hydrocarbons Through Lignin-Filled Natural Rubber Composites, *Polymer Composites*, 28, 15–22, 2007.
- 44-A. E. Mathai, R. P. Singh, and S. Thomas, Transport of Ssubstituted Benzenes Through Nitrile Rubber, Natural Rubber Blendmembranes, *Journal of Membrane Science*, 202, 35–54, 2002.
- 45-I. O. Igwe, C. M. Ewulonu, and I. Igboanugo, Studies on the Diffusion Characteristics of Some Aromatic Solvents into Polypropylenefilm, *Journal of Applied Polymer Science*, 102,2, 1985–1989, 2006.
- 46-I.O. Igwe, Uptake of Aromatic Solvents by Polyethylene Films, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 6, 3849–3854, 2007.
- 47-A. Jacob, P. Kurian, and A. S. Aprem, Transport Properties of Natural Rubber Latex Layered Clay Nanocomposites, *J Appl Polym Sci*, 108, 2623–2629, 2008.
- 48-H. Sadeghi Ghari and Z. Shakouri, The Effect of Chain Orientation on Solvent Transport Properties of Natural Rubber-Nanoclay Nanocomposites *J. Appl. Researches in Chem.*, 7, 3, 13-27, 2013.

