

## Compatibilization of Multi-Wall Carbon Nanotube/ EPDM: Studies on the Properties of Nanocomposite

Fatemeh Khademeh Molavi<sup>1</sup>, Rohollah Bagheri<sup>\*1</sup>, Ghasem Naderi<sup>2</sup>, and  
Sedigheh Soltani<sup>2</sup>

1. Polymer Engineering Group, Department of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran
2. Rubber Processing and Engineering Department, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received 7 November 2012, accepted 21 May 2013

### ABSTRACT

In order to achieve dramatic improvements in the performance of rubber materials, attempts were made to develop carbon nanotube (CNT)-reinforced rubber composites. The maleic anhydride (MAH) modification of EPDM is an interesting way of compatibilizing the EPDM rubber with CNT. Novel ternary nanocomposites were prepared based on EPDM/EPDM grafted maleic anhydride (EPDM-g-MAH) blend composition with various concentrations (0-7 phr) of multi-wall carbon nanotube (MWCNT) on a two-roll mill. The effect of EPDM-g-MAH as a compatibilizer and MWCNT concentration were investigated on cure characteristics, mechanical, morphological and rheological properties of nanocomposites. The microstructure of nanocomposites has been characterized using scanning electron microscopy (SEM). At the same time the rheological behavior has been evaluated by a rubber processing analyzer (RPA). It was found that the cure time ( $t_{90}$ ) and scorch time ( $t_5$ ) decreased while maximum torque ( $M_H$ ) and minimum torque ( $M_L$ ) of the compatibilized composites were increased with increasing MWCNT loading which was consistent with the swelling data. It is observed that by increasing MWCNT loading the swelling index in solvent was decreased. This can be related to good interactions between carbon nanotube and EPDM matrix in presence of EPDM-g-MAH compatibilizer. The fracture surface study indicated that compatibilizer facilitated a homogenous dispersion of MWCNTs inside the matrix. On the other hand, carbon nanotubes in matrix caused roughness of the fractured surface compared with uncompatibilized samples. The mechanical properties such as tensile strength and elongation-at-break of compatibilized EPDM/MWCNT were higher than those of uncompatibilized nanocomposites. In addition, due to increasing MWCNT content the rheological properties such as storage modulus ( $G'$ ) increased with respect to angular frequency while the complex viscosity decreased.

#### Keywords:

nanocomposite,  
multi-wall carbon  
nanotube,  
EPDM-g-MAH  
compatibilizer,  
mechanical properties,  
cure characteristics

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: bagheri@cc.iut.ac.ir

## بررسی اثر سازگارکننده بر خواص نانوکامپوزیت اتیلن - پروپیلن دی‌ان مونومر تقویت‌شده با نانولوله‌های کربنی چنددیواره

فاطمه خادمه مولوی<sup>۱</sup>، روح الله باقری<sup>۱\*</sup>، قاسم نادری<sup>۲</sup>، صدیقه سلطانی<sup>۲</sup>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال بیست و ششم، شماره ۲،  
صفحه ۱۲۳-۱۱۵، ۱۳۹۲  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883

۱- اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۸۳۱۱۱-۸۴۱۵۶  
۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۹۱/۸/۱۷، پذیرش: ۹۲/۲/۳۱

### چکیده

نانوکامپوزیت سه‌تایی بر پایه آمیخته اتیلن - پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) و اتیلن - پروپیلن دی‌ان مونومر پیوند شده با مالئیک انیدرید (EPDM-g-MAH) با غلظت‌های متفاوت (۷-۰ قسمت وزنی) نانولوله‌های کربنی چنددیواره (MWCNT) روی غلتک آزمایشگاهی تهیه شد. بررسی نقش EPDM-g-MAH به عنوان سازگارکننده و اثر غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی روی خواص مکانیکی، رئولوژیکی و مشخصات پخت نانوکامپوزیت بررسی شد. رفتار پخت نانوکامپوزیت‌های تهیه شده با استفاده از رئومتر پخت لاستیک مطالعه شد. همچنین، ریزساختار نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی مشاهده شد. آزمون‌های رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌ها نیز به وسیله تحلیل گر فرایند لاستیک انجام شد. مشاهده شد، با افزایش غلظت MWCNT در کامپوزیت سازگار شده، زمان پخت و برشته‌گی آمیزه کاهش می‌یابد، درحالی که بیشینه و کمینه گشتاور افزایش نشان می‌دهد. این نتایج در توافق با اطلاعات حاصل از آزمون تورم نمونه‌هاست. با افزایش غلظت نانولوله‌ها، کاهش تورم در حلال مشاهده شد که می‌توان به بهبود برهم‌کنش در فصل مشترک میان نانولوله‌ها و ماتریس به سبب وجود سازگارکننده EPDM-g-MAH نسبت داد. مطالعات شکل‌شناسی سطح شکست حاکی از آن بود که وجود سازگارکننده EPDM-g-MAH موجب بهبود پراکنش نانولوله‌ها درون ماتریس شده و پراکنش یکنواخت همراه با مقدار اندکی کلوخگی مشاهده شده است. از طرفی، وجود نانولوله‌ها در ماتریس سبب زیرترشدن سطح شکست شد. همچنین، خواص مکانیکی شامل استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی نانوکامپوزیت EPDM/MWCNT سازگار شده نتایج بهتری را در مقایسه با کامپوزیت سازگار نشده نشان داد. خواص رئولوژیکی شامل مدول ذخیره (G') و گرانیروی مختلط ( $\eta^*$ ) با افزایش غلظت MWCNT، به ترتیب افزایش و کاهش یافت.

### واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت،  
نانولوله کربنی چنددیواره،  
سازگارکننده EPDM-g-MAH،  
خواص مکانیکی،  
مشخصات پخت

\*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:  
bagheri@cc.iut.ac.ir

## مقدمه

ماتریس های پلیمری تقویت شده با نانوپرکننده ها در دهه های اخیر به واسطه داشتن خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی بیشتر، توجه بسیاری از دانشمندان و صنعتگران را به خود معطوف کرده اند [۱]. نانولوله های کربنی (CNTs) یکی از مهم ترین نانوپرکننده ها هستند که خواص عالی مکانیکی، گرمایی و الکتریکی دارند، بنابراین به طور گسترده به عنوان تقویت کننده در ماتریس های پلیمری استفاده می شوند [۳-۱].

مشکل اصلی در ساخت کامپوزیت تقویت شده با CNT، تجمع و کلوخگی نانولوله ها و برهم کنش ضعیف بین سطحی میان CNT و ماتریس است [۴،۵]. برای غلبه بر این مشکل، بسیاری از پژوهشگران روش های مؤثر برای پراکنش یکنواخت نانولوله ها و تقویت برهم کنش های فصل مشترک را در ماتریس پلیمری بررسی کرده اند [۶-۸]، گرچه دستیابی به پراکنش همگن CNTها در بستر ماتریس پلیمری به دلیل نامحلول بودن آنها بسیار دشوار است، عامل دار کردن شیمیایی سطح نانولوله ها، علاوه بر افزایش برهم کنش فصل مشترک بین CNT و ماتریس پلیمری، سبب افزایش چسبندگی نانولوله ها در حلال های معدنی و پلیمرها می شود. به طوری که تمایل به تجمع نانولوله ها را کاهش می دهد و در نتیجه باعث بهبود پراکنش آنها می شود. تقویت برهم کنش بین CNT و ماتریس پلیمری، انتقال نیروی وارد شده از پلیمر به نانولوله را افزایش می دهد و سبب افزایش کارایی تقویت کننده می شود [۹-۱۱].

سازگار کردن کامپوزیت های پلیمر - نانولوله با استفاده از عامل جفت کننده مناسب، معمولاً کوپلیمرهای پیوندی یا قطعه ای، روشی مؤثر برای تغییر انرژی سطحی نانولوله هاست. این موضوع سبب تقویت خاصیت ترشوندگی یا چسبندگی آنها می شود و تمایل به کلوخگی را در ماتریس پلیمری کاهش می دهد. به دلیل ناسازگار بودن پلیمرها با CNT، بر اساس تفاوت در ماهیت شیمیایی و قطبیت آنها، به سختی می توان انتظار داشت که پراکنش یکنواخت CNT در ماتریس به دست آید. چسبندگی ضعیف CNT و پلیمر منجر به جدایی نانولوله ها در ماتریس شده که نتیجه آن پراکنش ضعیف و عدم تقویت کنندگی نانولوله هاست [۱۲-۱۵]. استفاده از سازگارکننده مثل مالئیک انیدرید عامل دار شده، در تقویت خواص فیزیکی کامپوزیت مؤثر است. برهم کنش بین گروه های عاملی سازگارکننده و نانولوله های کربنی، سبب تقویت برهم کنش های موجود در فصل مشترک نانوکامپوزیت تهیه شده می شود. انیدرید مالئیک پیوند شده با اتیلن - پروپیلن دیان مونومر (EPDM-g-MAH) یکی از سازگارکننده هاست که می تواند خواص کامپوزیت EPDM/MWCNT را بهبود بخشد [۱۶،۱۷].

Kang و همکاران [۲] نانوکامپوزیت EPDM تقویت شده با نانولوله های کربنی چنددیواره را تهیه کردند. آنها برای غلبه بر مشکل عدم پراکنش یکنواخت نانولوله ها، از پرکننده کمکی نانوحاک رس استفاده کردند. این موضوع سبب شد، پخش MWCNT درون ماتریس بهبود یابد. Ma و همکاران [۹] نیز نانوکامپوزیت NR/MWCNT را تولید کردند. آنها برای حل مشکل کلوخگی نانولوله ها، ترکیب سیلانی را روی دیواره نانولوله ها پیوند زدند و گزارش کردند که با اصلاح سطح، خواص نانولوله ها از حالت آبریز به آبدوست تغییر یافت. در پژوهش حاضر، برای نخستین بار از سازگارکننده EPDM-g-MAH استفاده شد که از راه واکنش گروه های انیدرید موجود در سازگارکننده با گروه های کربوکسیل موجود در نانولوله ها پراکنش یکنواخت همراه با مقدار اندکی کلوخگی حاصل شد.

هدف اصلی این مطالعه، تهیه نانوکامپوزیت EPDM/MWCNT با استفاده از سازگارکننده EPDM-g-MAH و بررسی اثر آن روی پراکنش نانولوله های کربنی در ماتریس EPDM است. همچنین، اثر غلظت های مختلف نانولوله های کربنی روی خواص مکانیکی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت های تهیه شده بررسی شده است.

## تجربی

### مواد

از EPDM با نام تجاری KEP 270 و گرانیوی مونی (1+4) ML ۷۱ در  $125^{\circ}\text{C}$  محصول شرکت Kumho Polychem کشور کره به عنوان ماتریس استفاده شد. نانولوله های استفاده شده از نوع نانولوله های کربنی چنددیواره کربوکسیل دار شده محصول پژوهشگاه صنعت نفت ایران با خلوص ۹۸٪ بود. میانگین قطر نانولوله ها ۱۵-۱۰ nm و طول آنها حدود  $30\ \mu\text{m}$  است. لاستیک EPDM پیوند شده با مالئیک انیدرید با درصد پیوند ۰/۴ با نام تجاری Optim-p-635 محصول شرکت Pluss Polymers Pvt, ltd هند بود. عوامل پخت شامل روی اکسید و گوگرد از شرکت رنگین پارس ایران و سایر اجزای پخت مثل استئاریک اسید، تری متیل کوانین (TMQ)، ترامتیل تیورام دی سولفید (TMTD) و ۲- مرکاپتوبنزوتیازول (MBT) همگی از شرکت Bayer آلمان تهیه شد. جزئیات مربوط به مواد استفاده شده در جدول ۱ آمده است.

### دستگاه ها

غلtek آزمایشگاهی مدل Polymix 200L ساخت آلمان برای تهیه

کمیته گشتاور محاسبه و مطالعه شد.

برای تهیه نمونه برای آزمون کشش، صفحاتی به ضخامت 2 mm در دمای 160°C و فشار 180 bar در دستگاه پرس داغ هیدرولیکی تهیه شد. صفحات ولکانیده به شکل دمبل‌هایی با ابعاد مشخص (120x25x2 mm) از صفحات پخت شده بریده و خواص مکانیکی با استفاده از دستگاه کشش با سرعت 500 mm/min مطابق استاندارد ASTM D412 ارزیابی شد. سختی نمونه‌ها در مقیاس Shore A سختی سنج و مطابق استاندارد ASTM D2240 اندازه‌گیری شد.

برای مطالعه رفتار گرانروکشسانی و رئولوژیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی پخت نشده، دستگاه Rubber Processing Analyzer به کار گرفته شد. دستگاه دارای یک محفظه دو مخروطی برای نمونه‌گذاری است. زاویه بین دو مخروط (α) و شعاع (R) به ترتیب برابر 0/125 rad و 20/6 mm است. آزمون در دمای 50°C در محدوده بسامد 0/1-32 Hz انجام شد. با استفاده از آزمون پویش کرنش، ناحیه گرانروکشسان خطی (1٪) انتخاب شد. با انجام آزمون پویش بسامد، گرانروی مختلط (η\*) و مدول کشسانی آمیزه (G) اندازه‌گیری شد.

مطالعه ریزساختار سطوح شکسته شده آمیزه‌ها در نیتروژن، با استفاده از دستگاه Tescan-Vaga انجام شد. برای ایجاد رسانندگی الکتریکی مناسب برای جذب الکترون از سطح نمونه‌ها در دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی، سطوح مدنظر ابتدا در دستگاه پوشش‌دهی طلا مدل Bal TEC SCD005 با اعمال پوششی از ذرات

جدول ۲- ترکیب درصد و نام‌گذاری نانوکامپوزیت EPDMMWCNT تهیه شده با درصدهای مختلف نانولوله‌های کربنی.

EM-7	EM-5	EM-3	EM-1	EM-0	مواد (phr) <sup>الف</sup>
100	100	100	100	100	EPDM
5	5	5	5	5	EPDM-g-MAH
5	5	5	5	5	ZnO
1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	استئاریک اسید
1	1	1	1	1	TMQ
7	5	3	1	0	MWCNT
1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	TMTD
0/8	0/8	0/8	0/8	0/8	MBT
1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	گوگرد

(الف) 1 قسمت در 100 قسمت لاستیک، در نام‌گذاری آمیزه‌ها: E لاستیک، M تقویت‌کننده MWCNT و اعداد غلظت نانولوله‌های کربنی را نشان می‌دهد.

آمیزه‌ها، دستگاه رئومتر Zwick مدل 4308 ساخت آلمان برای بررسی مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌ها، دستگاه میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل Tescan-Vaga ساخت کشور چک برای مطالعه ریزساختار سطوح شکسته شده، دستگاه تحلیل‌گر فرایند لاستیکی (RPA) ساخت شرکت Alpha Technology آمریکا برای بررسی خواص رئولوژیکی، دستگاه پرس هیدرولیکی 25 تن ساخت شرکت Davenport انگلستان برای پخت نمونه‌ها و دستگاه Tensile Testing Machine Hiwa ساخت ایران برای بررسی خواص کششی نمونه‌ها استفاده شد. برای تعیین سختی نمونه‌ها نیز دستگاه سختی‌سنج ساخت شرکت Zwick آلمان به کار گرفته شد.

## روش‌ها

### آمیزه‌سازی و تهیه نانوکامپوزیت EPDM/MWCNT

آمیزه‌ها به وسیله غلتک آزمایشگاهی با سرعت 50 rpm و دمای 40±5°C تهیه شدند. بدین ترتیب که پس از رطوبت‌گیری نانولوله‌ها (در گرم‌خانه خلأ با دمای 70°C به مدت 24 h)، ابتدا پیش‌خرد کردن لاستیک EPDM به مدت 5 min روی غلتک انجام و سپس نانولوله‌های کربنی به آمیزه لاستیکی افزوده شد. پس از آن شتاب‌دهنده، فعال‌کننده و در نهایت عامل پخت گوگردی به آمیزه افزوده شد. ترکیب درصد دقیق و نام‌گذاری آمیزه‌های نانوکامپوزیت EPDM تهیه شده با مقادیر مختلف نانولوله‌های کربنی در جدول ۲ آمده است.

### آزمون‌های شناسایی

مشخصه‌های پخت نانوکامپوزیت‌های EPDM/MWCNT در دمای 160°C مطابق استاندارد ASTM D2084 با استفاده از رئومتر پخت لاستیک ارزیابی شد. با استفاده از منحنی گشتاور بر حسب زمان به دست آمده، زمان برشتگی (t<sub>5</sub>)، زمان پخت بهینه (t<sub>90</sub>)، بیشینه و

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه استفاده شده.

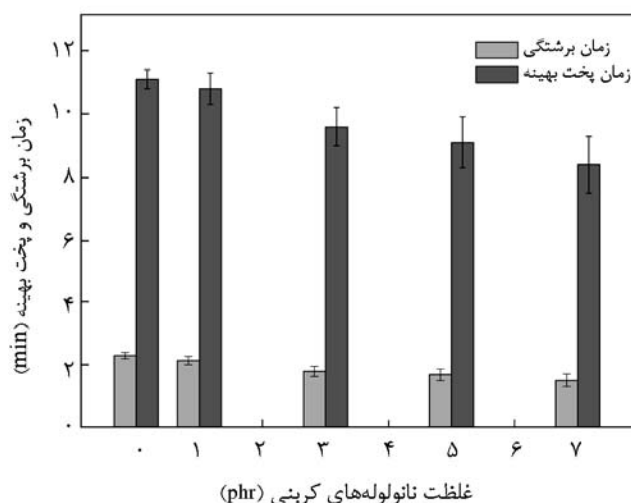
ماده	گونه	خواص	مقدار
EPDM	KEP 270	گرانروی مونی در ML(1+4) در 125°C	71
		اتیلن (%)	57
		ترمونومر (%)	4/5
		چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	0/86
نانولوله کربنی	Carboxyl MWCNT	نسبت طول به قطر چگالی (g/cm <sup>3</sup> )	1000 2/54

به آمیزه EPDM در اثر وجود سازگارکننده EPDM-g-MAH باعث افزایش بیشینه و کمینه گشتاور و همچنین تفاوت این دو مقدار شده است. این افزایش می‌تواند یک نشانه غیرمستقیم برای بهبود در چسبندگی بین سطحی خوب EPDM با MWCNT در مجاورت سازگارکننده باشد. شایان ذکر است، گروه‌های انیدرید موجود در سازگارکننده نیز می‌تواند از راه واکنش با عوامل کربوکسیل در نانولوله‌های کربنی روی فرایند فعال‌سازی - اتصالات عرضی اثرگذار باشد [۷]. این پدیده می‌تواند باعث تغییر در چگالی اتصالات عرضی و پراکنش نانولوله‌ها شود که هر دو این عوامل بر سختی نانوکامپوزیت اثرگذار است. اگر چه وجود سازگارکننده EPDM-g-MAH به‌تنهایی نیز ممکن است در افزایش اتصالات عرضی سهم داشته باشد [۱۸].

در شکل ۲ نیز مشاهده می‌شود، افزایش غلظت MWCNT در نانوکامپوزیت، باعث کاهش زمان برستگی و پخت بهینه می‌شود که این رفتار را می‌توان به اثر شتاب‌دهندگی گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌های کربنی نسبت داد. چنین رفتاری توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است [۳-۵]. از سوی دیگر، وجود سازگارکننده نیز دلیل دیگری بر کاهش در این دو زمان شده است که می‌تواند به قطبیت EPDM-g-MAH مربوط باشد. بنابراین از دو نمودار مزبور می‌توان نتیجه گرفت، گروه‌های قطبی موجود در سطح نانولوله‌ها باعث فعال‌شدن اتصالات دوگانه شده و زمان دستیابی به اتم گوگرد و شروع پخت و در نتیجه پخت بهینه را کاهش داده‌اند [۱۸].

### میکروسکوپی الکترونی از سطوح شکست

شکل ۳ تصویر SEM از سطح شکست کششی نمونه‌های پخت‌شده را



شکل ۲- مقایسه زمان‌های برستگی و پخت بهینه کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.

طلا آماده‌سازی شدند. چگالی اتصالات عرضی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله اندازه‌گیری مقدار تورم نمونه‌ها در حلال بر اساس استاندارد ASTM D3616 معین شد. نمونه‌ها با ابعاد  $30 \times 5 \times 2$  mm از ورق‌های آزمون کشش بریده شد. پیش از شروع آزمون، ابتدا نمونه‌ها به دقت وزن شدند، سپس در داخل حلال تولوئن در دمای  $25^\circ\text{C}$  به مدت ۷۲h قرار گرفتند. پس از خارج کردن نمونه‌ها از حلال، مجدداً وزن نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. نهایت شاخص تورم (SI) نمونه‌ها بر اساس معادله (۱) محاسبه شد:

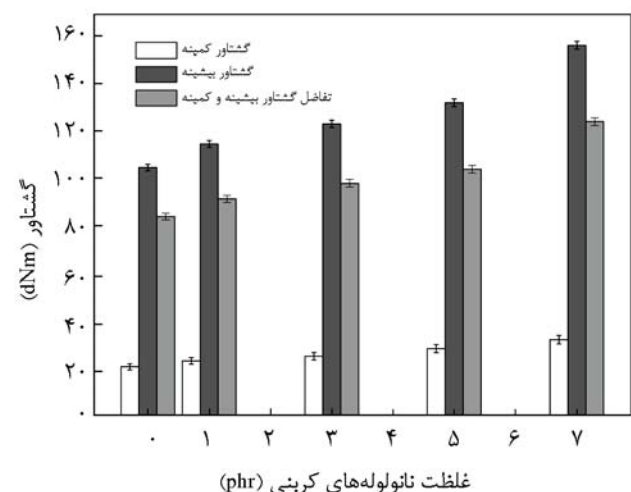
$$SI = \frac{w_2 - w_1}{w_1} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله،  $w_1$  وزن اولیه نمونه‌ها و  $w_2$  وزن نمونه‌ها پس از تورم است.

## نتایج و بحث

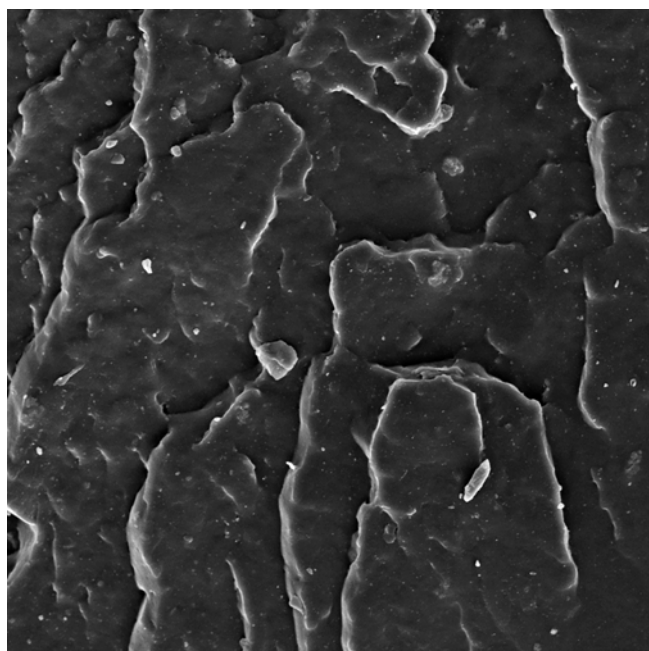
### مشخصات پخت نمونه‌ها

اثر غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی بر رفتار پخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده در شکل‌های ۱ و ۲ نشان داده شده است. به‌طور کلی بیشینه و کمینه گشتاور در منحنی رثومتر پخت به ترتیب با مدول و گرانیوی ماده مرتبط هستند و اختلاف این دو کمیت نیز در ارتباط غیرمستقیم با چگالی اتصالات عرضی شبکه ولکانش است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، افزایش غلظت MWCNT

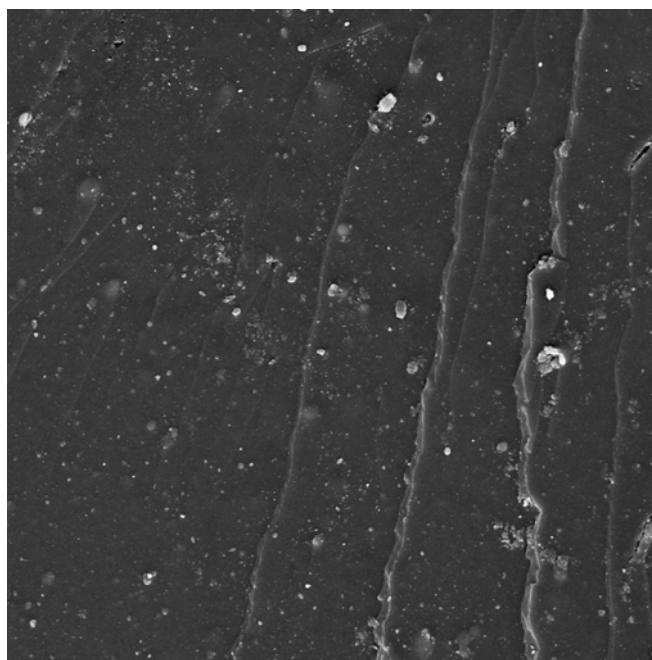


شکل ۱- بیشینه و کمینه گشتاور و تفاضل دو گشتاور در مرحله پخت کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.





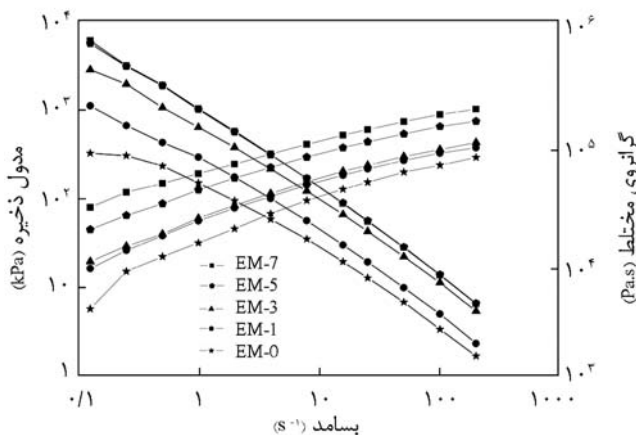
(ب)



(الف)

شکل ۳- مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطوح شکست کششی کامپوزیت EPDM/MWCNT: (الف) بدون سازگارکننده و (ب) همراه با سازگارکننده EPDM-g-MAH.

انجام شد. شکل ۴ اثر سرعت برش (بسامد) روی گرانروی مختلط  $(\eta^*)$  و مدول ذخیره برشی (G) را برای نمونه‌های پخت نشده EPDM/MWCNT همراه با سازگارکننده نشان می‌دهد. با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی، گرانروی مختلط افزایش یافته است. این شکل دیده می‌شود، در نمونه تهیه شده بدون نانولوله (EM-0) در بسامدهای کم، ناحیه نیوتنی ایجاد می‌شود. با افزودن نانولوله،



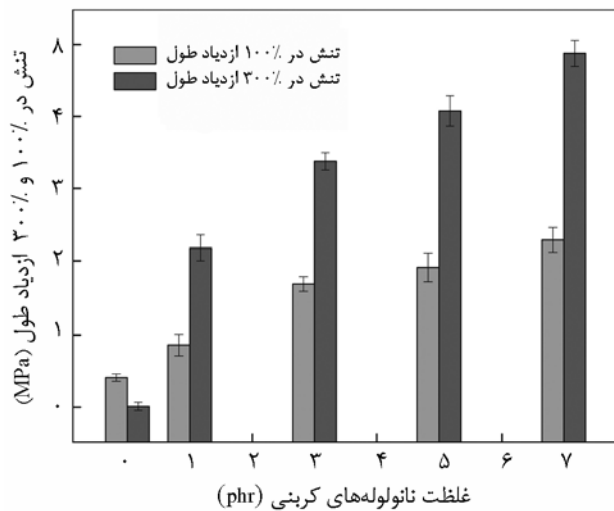
شکل ۴- مدول ذخیره برشی و گرانروی مختلط به عنوان تابعی از بسامد کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.

همراه با سازگارکننده (۰ و ۵ phr) نشان می‌دهد. تفاوت قابل توجهی بین سطح مقطع آمیزه سازگار نشده و آمیزه دارای سازگارکننده وجود دارد. بدین ترتیب مشاهده می‌شود، با افزودن سازگارکننده، سطوح شکست در مقایسه با نمونه پخت شده سازگار نشده زبرتر می‌شود که نشان‌دهنده اتصالات بیشتر است. درحالی‌که نمونه سازگار نشده سطح شکست صاف دارد که نشانگر انرژی چسبندگی کم برای شکست است.

رفتار مشابهی برای نانوکامپوزیت NR/MWCN و SBR/MWCNT نیز گزارش شده است [۱۰-۷]. این رفتار را می‌توان به افزایش چسبندگی بین سطحی میان نانولوله‌های کربنی و فاز زمینه EPDM نسبت داد که باعث جلوگیری از تمرکز تنش در زمینه می‌شود. همچنین، این رفتار می‌تواند نشانه بهبود سازگاری و بنابراین افزایش برهم‌کنش بین لاستیک EPDM و MWCNT باشد. البته مقدار ناصافی سطوح شکست به مقدار اتصالات ایجاد شده بین نانولوله‌ها و فاز پیوسته لاستیکی بستگی دارد.

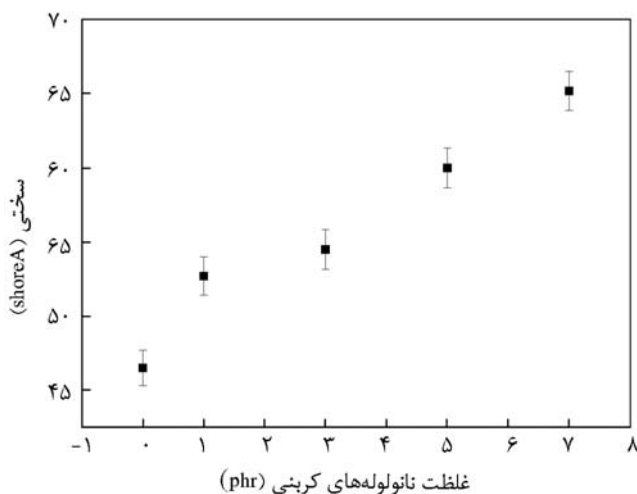
### رئولوژی آمیزه‌ها

برای تعیین رفتار رئولوژیکی آمیزه‌ها، آزمون پوش بسامد روی نمونه‌های EPDM/MWCNT همراه با غلظت‌های مختلف نانولوله‌ها

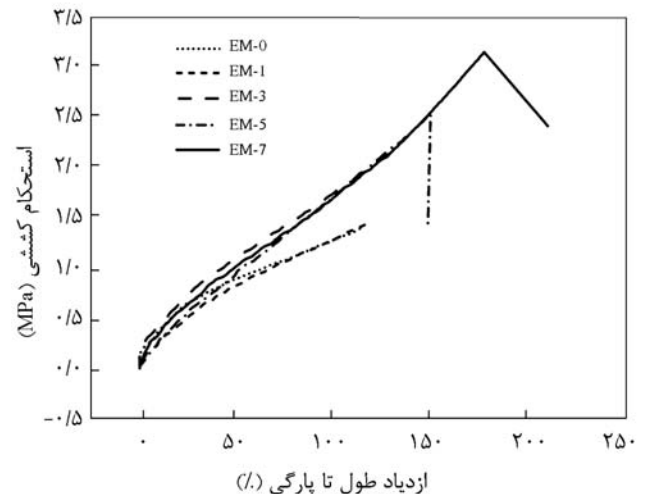


شکل ۶- مقایسه تنش در ۱۰۰٪ و ۳۰۰٪ افزایش طول کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده حاوی غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.

عرضی شده است [۷]. افزایش ازدیاد طول تا پارگی همراه با افزایش استحکام کششی در سامانه الاستومر - نانولوله‌های کربنی را سایر پژوهشگران نیز گزارش کرده‌اند که به واسطه کاهش چگالی اتصالات عرضی در توده لاستیک و افزایش چگالی اتصالات عرضی در اطراف نانولوله‌هاست [۲، ۴، ۱۱، ۱۲]. در شکل ۶ اثر غلظت MWCNT در برهم‌کنش بین زنجیرهای درشت مولکول EPDM و نانولوله‌های کربنی با افزایش در تنش کششی در ۱۰۰ و ۳۰۰ درصد ازدیاد طول نسبت به سایر نمونه‌ها نشان داده شده است. این اثر در تنش کششی



شکل ۷- تغییرات سختی کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده حاوی غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.



شکل ۵- استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.

مقدار گرانیوی مختلط افزایش می‌یابد و ناحیه نیوتنی از بین می‌رود. این موضوع نشان‌دهنده ایجاد اتصالات نانولوله‌های کربنی با ماتریس EPDM است.

رفتار مشابهی نیز با توجه به شکل ۴ در مدول ذخیره مشاهده می‌شود که تأییدی بر افزایش اتصالات بین نانولوله‌های کربنی با ماتریس و نیز پراکنش خوب MWCNT درون ماتریس است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، نمونه حاوی ۷ phr نانولوله در تمام بسامدها دارای گرانیوی بیشتری است. همچنین، مدول ذخیره برشی در نمونه‌های حاوی غلظت‌های مختلف از نانولوله‌ها، در بسامدهای کم تقریباً مستقل از بسامد شده است که بیانگر تشکیل شبکه بین نانولوله‌های کربنی است (شکل ۵). این رفتار را می‌توان به اثر سازگارکنندگی و در نتیجه درجه بیشتر پراکنش MWCNT درون ماتریس EPDM سازگار شده نسبت داد که تأییدی بر نتایج SEM است.

### خواص مکانیکی

استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی برای EPDM پرنشده و نانوکامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده در غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی در شکل ۵ نشان داده شده است. به‌وضوح دیده می‌شود، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی، متناسب با افزایش غلظت نانولوله‌های کربنی افزایش می‌یابد. این بهبود خواص را می‌توان به گروه‌های انیدرید موجود در EPDM-g-MAH نسبت داد که باعث بهبود پراکنش نانولوله‌های کربنی و در نتیجه چسبندگی زمینه - نانولوله‌ها شده و همچنین سبب افزایش مقدار اتصالات

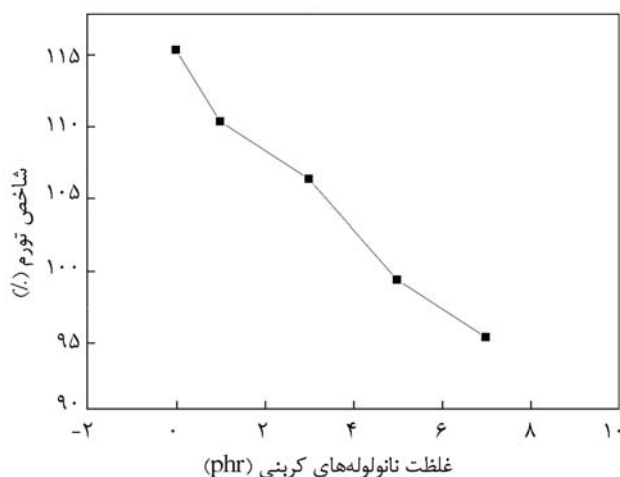
برهم‌کنش در فصل مشترک میان نانولوله‌ها و ماتریس با افزایش غلظت MWCNT و متناسب با آن وجود سازگارکننده EPDM-g-MAH در کامپوزیت دانست. همان‌طور که قبلاً بحث شد، افزایش استحکام کششی کامپوزیت‌ها نتیجه بهتر شدن برهم‌کنش بین MWCNT و ماتریس EPDM است. این افزایش برهم‌کنش بین پرکننده و پلیمر سبب افزایش احتمال تشکیل بیشتر اتصالات عرضی در هر واحد از زنجیر لاستیک شده است. این افزایش اتصالات عرضی به ازای هر واحد از زنجیر لاستیک، سبب کاهش قابلیت لاستیک در متورم شدن درون حلال شده است [۳، ۵]. چنین رفتار مشابهی توسط Ismail و همکاران نیز گزارش شده است [۵].

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، مشخصات پخت، خواص فیزیکی - مکانیکی و ریزساختار نانوکامپوزیت سازگار شده EPDM/MWCNT همراه با غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی بررسی شد. نتایج به‌دست آمده نشان داد، اثر سازگارکننده EPDM-g-MHA در بهبود برهم‌کنش بین فاز زمینه EPDM و نانولوله‌های کربنی عامل‌دار اثرگذار بوده است. این نتیجه را می‌توان به تمایل ترمودینامیکی زنجیرهای EPDM سازگار شده به برهم‌کنش با MWCNT ناشی از فعالیت عوامل انیدرید با گروه‌های عاملی موجود در سطح نانولوله‌ها مربوط دانست. همچنین، افزایش درصدهای وزنی مختلف نانولوله‌های کربنی به آمیزه لاستیکی افزون بر شتاب‌دهندگی واکنش پخت، خواص مکانیکی از قبیل مدول، استحکام کششی و سختی را افزایش داد، به‌طوری که آمیزه حاوی ۷٪ وزنی نانولوله کمترین زمان پخت و بیشترین مقدار خواص مزبور را دارد. بهبود خواص مکانیکی و رئولوژی همراه با افزایش در مدول برشی ذخیره و گرانشی مختلط و کاهش رفتار تورمی در کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده نیز می‌تواند تأییدی بر این ادعا باشد.

### مراجع

- Perez L.D., Zuluaga M.A., Kyu T., Mark J.E., and Lopez B.L., Preparation, Characterization, and Properties of Multiwall Carbon Nanotube/Elastomer Composites, *Polym. Eng. Sci.*, **1002**, 867-874, 2009.
- Kang I.K., Khaleque M.A., Yoo Y., Yoon P.J., Kim S.Y., and Lim K.T., Preparation and Properties of Ethylene Propylene Diene Rubber/Multi - Walled Carbon Nanotube Composites for Strain Sensitive Materials, *Composites: Part A*, **42**, 623-630, 2011.



شکل ۸- تغییرات شاخص تورم کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT سازگار شده حاوی غلظت‌های مختلف نانولوله‌های کربنی.

در ۳۰ درصد ازدیاد طول محسوس‌تر است که به عنوان معیاری از سختی لاستیک پر شده گزارش شده است. این نتایج نیز در توافق با نتایج به‌دست آمده از تفاوت بیشینه و کمینه گشتاور (شکل ۱) است. افزایش سختی نانوکامپوزیت با افزایش غلظت MWCNT در آمیزه را می‌توان به کاهش تحرک زنجیر EPDM در مجاورت نانولوله‌های کربنی نسبت داد [۷، ۸].

شکل ۷، اثر غلظت این نانولوله‌ها را روی سختی آمیزه‌های EPDM/MWCNT نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت MWCNT، افزایش در سختی نمونه‌ها نیز حاصل می‌شود. در واقع با کاهش امکان حرکت درشت‌مولکول‌ها به دلیل قرار گرفتن نانولوله‌ها در لابه‌لای فاز پیوسته، نمونه در برابر فرورفتگی جسم مقاومت بیشتری نشان می‌دهد، در نتیجه مقدار سختی اندازه‌گیری شده افزایش می‌یابد. اثر غلظت نانولوله‌های کربنی روی مقدار تورم کامپوزیت‌های EPDM/MWCNT در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به این شکل مشخص است، با افزایش غلظت نانولوله‌ها، ممانعت در تورم نمونه‌ها حاصل شده و در نتیجه مقدار تورم به‌طور خطی کاهش یافته است. کاهش تورم در حلال را می‌توان به بهبود



3. Ismail H. and Shaari S.M., Curing Characteristics, Tensile Properties and Morphology of Palm Ash/Halloysite Nanotubes/Ethylene-Propylene-Diene Monomer (EPDM) Hybride Composites, *Polym. Test.*, **29**, 872-878, 2010.
4. Lu L., Zhai Y., Zhang Y., Ong C., and Guo S., Reinforcement of Hydrogenated Carboxylated Nitrile-Butadiene Rubber by Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Appl. Sur. Sci.*, **255**, 2162-2166, 2008.
5. Ismail H., Ramly F., and Othman N., Multiwall Carbon Nanotube-Filled Natural Rubber: The Effects of Filler Loading and Mixing Method, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **49**, 260-266, 2010.
6. Ismail H., Pasbakhsh P., Fauzi M.N.A., and Bakar A.A., Morphological, Thermal and Tensile Properties of Halloysite Nanotubes Filled Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM) Nanocomposites, *Polym. Test.*, **27**, 841-850, 2008.
7. Lee S.H., Cho E.N., Jeon S.H., and Youn J.R., Rheological and Electrical Properties of Polypropylene Composites Containing Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes and Compatibilizers, *Carbon*, **45**, 2810-2822, 2007.
8. Zhou X., Zhu Y., Liang J., and Yu S., New Fabrication and Mechanical Properties of Styrene-Butadiene Rubber/Carbon Nanotubes Nanocomposites, *J. Mater. Sci. Technol.*, **26**, 1127-1132, 2010.
9. Ma P.C., Kim J.K., and Tang B.Z., Effects of Silane Functionalization on the Properties of Carbon Nanotube/Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 2965-2972, 2007.
10. Bokobza L., Mechanical, Electrical and Spectroscopic Investigation of Carbon Nanotube-Reinforced Elastomers, *Vibr. Spect.*, **51**, 52-59, 2009.
11. Kim Y.A., Hayashi T., Endo M., Gotoh Y., Wada N., and Seiyama J., Fabrication of Aligned Carbon Nanotube-Filled Rubber Composite, *Scripta Materialia*, **54**, 31-35, 2006.
12. Shanmugaraj A.M., Bae J.H., Lee K.Y., Noh W.H., Lee S.H., and Ryu S.H., Physical and Chemical Characteristics of Multi-walled Carbon Nanotubes Functionalized with Aminosilane and Its Influence on the Properties of Natural Rubber Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1813-1822, 2007.
13. Tsuchiya K., Sakai A., Nagaoka T., Uchida K., Furukawa T., and Yajima H., High Electrical Performance of Carbon Nanotubes/Rubber Composites with Low Percolation Threshold Prepared with a Rotation-Revolution Mixing Technique, *Compos. Sci. Technol.*, **71**, 1089-1104, 2011.
14. Eitan A., Jiang K., Dukes D., Andrews R., and Schadler L.S., Surface Modification of Multiwalled Carbon Nanotubes: Toward the Tailoring of the Interface in Polymer Composites, *Chem. Mater.*, **15**, 3198-3201, 2003.
15. Sato Y., Hasegawa K., Nodasaka Y., Motomiya K., Namura M., Ito N., Jeyadevan B., and Tohji K., Reinforcement of Rubber Using Radial Single-Walled Carbon Nanotube Soot and Its Shock Dampening Properties, *Carbon*, **46**, 1506-1517, 2008.
16. Colemam J.N., Khan U., Blan W.J., and Gun'ko Y.K., Small but Strong: A Review of the Mechanical Properties of Carbon Nanotubes-Polymer Composites, *Carbon*, **44**, 1624-1652, 2006.
17. Jiang M.J., Dang Z.M., Yao S.H., and Bai J., Effects of Surface Modification of Carbon Nanotubes on the Microstructure and Electrical Properties of Carbon Nanotubes/Rubber Composites, *Chem. Phys. Lett.*, **457**, 352-356, 2008.
18. Tavakoli M., Katbab A.A., and Nazokdast H., Effect of Compatibilizer upon the Properties of Styrene-Butadiene Rubber Organoclay Nanocomposites, *Iran. J. Polym., Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 65-74, 2010.