

The Effect of Novolac and Graphite Polycrystal on Acetone Diffusion and Thermal Resistance of Nanocomposites Based on Nitrile Rubber

Rasool Mahboudi, Ahmad Reza Bahramian*, and Mehdi Razzaghi-Kashani

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received: 11 June 2014, accepted: 8 December 2014

ABSTRACT

Developments of high diffusive environments in coincidence with emerging fluids with strong ability to destroy polymeric systems have resulted in rapid deformation and destruction of polymeric parts when in contact with such aggressive environments. Therefore, nowadays, there is a great need to develop highly resistant materials towards aggressive chemicals and harsh conditions. In this paper the effect of graphite polycrystal powders and novolac type phenolic resin has been experimentally studied towards acetone diffusion and thermal stability of polyacrylonitrile butadiene rubber/novolac/graphite polycrystal nanocomposites. The results obtained from dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) and swelling in acetone showed that after 32 h samples reached to 94.2% of final swelling state. By using Avrami equation and swelling experimental data, the functionality of $\ln(m/m_0)$ to novolac and graphite polycrystal weight fraction and test duration time were evaluated. This theoretical equation evaluated and predicted the amount of $\ln(m/m_0)$ with 5.92% error after 32 h. Increases in graphite polycrystal content were followed by decreases in diffusion of acetone and modulus, before glass transition temperature, and increased thermal stability and thermal resistance of the nanocomposites. Increases in novolac content by 35 wt%, decreased glass transition temperature, thermal stability and thermal resistance of the nanocomposites. In nanocomposite, containing 45 wt% of novolac, dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) data and scanning electron microscope (SEM) images showed phase separation of thermoset and elastomer in the nanocomposite blend.

Keywords:

polyacrylonitrile butadiene
rubber,
novolac resin,
graphite polycrystal,
thermal resistance,
penetration

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

اثر نووالاک و چندبلور لایه‌ای گرافیت بر نفوذ استون و مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت‌های برپایه لاستیک نیتریل

رسول مهبودی، احمدرضا بهرامیان*، مهدی رزاقی کاشانی

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۹۳/۳/۲۱، پذیرش: ۹۳/۹/۱۷

چکیده

پیدایش محیط‌هایی با قدرت نفوذ زیاد هم‌زمان با وجود سیالاتی با قدرت تخریب سامانه‌های پلیمری، باعث شده است تا قطعه‌هایی که در تماس با چنین محیط‌هایی قرار می‌گیرند، به سرعت تغییر شکل داده یا از هم پاشیده شوند. از این رو، امروزه نیاز به موادی با مقاومت در برابر نفوذ سیالات توجه را به خود معطوف کرده است. در این مقاله، اثر افزایش چندبلور لایه‌ای گرافیت و رزین فنولی در نانوکامپوزیت نیتریل-نووالاک-چندبلور لایه‌ای گرافیت بر مقاومت در برابر نفوذ استون و نیز پایداری گرمایی آن بررسی شده است. نتایج به دست آمده از آزمون‌های تورم در استون و تحلیل گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) نشان داد، نمونه‌ها پس از ۳۲ h به ۹۴/۲٪ از مقدار تورم نهایی می‌رسند. با به‌کارگیری معادله آورامی و داده‌های تجربی، تابعیت تورم، $\ln(m/m_0)$ ، به درصد وزنی نووالاک، چندبلور لایه‌ای گرافیت و زمان به دست آمده است که مقدار $\ln(m/m_0)$ را پس از ۳۲ h با خطا به‌طور متوسط ۵/۲۹٪ ارزیابی می‌کند. افزایش درصد چندبلور لایه‌ای گرافیت باعث کاهش نفوذ استون، کاهش مدول پیش از دمای انتقال شیشه‌ای و افزایش پایداری گرمایی نمونه‌ها می‌شود. افزایش درصد نووالاک تا ۳۵٪ وزنی، باعث کاهش نفوذ استون، افزایش سازگاری، دمای انتقال شیشه‌ای و پایداری گرمایی نانوکامپوزیت می‌شود. در نانوکامپوزیت دارای ۴۵٪ وزنی نووالاک، نتایج آزمون DMTA جدایی فاز سامانه را نشان می‌دهد، در حالی که با شکل‌شناسی آمیزه‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) جدایی فاز به‌طور بسیار جزئی رخ داده است که طی آن، بخش‌های گرماسخت و الاستومر سامانه از هم جدا می‌شوند.

واژه‌های کلیدی

لاستیک پلی‌آکریلونیتریل
بوتادی‌ان،
رزین نووالاک،
چندبلور لایه‌ای گرافیت،
مقاومت گرمایی،
نفوذ

مقدمه

بوتادی‌ان، نیتریل هیدروژن‌دار شده و نیتریل که با صفحه‌های گرافیت پر شده‌اند، خواص گرمایی، مکانیکی و الکتریکی مطلوبی نشان داده‌اند. دلیل این خواص مطلوب، دستیابی به حالت شکل‌شناسی از هم گسیخته و توزیع یکنواخت گرافیت در ماتریس پلیمری است [۱۵]. باتاچاریا [۱۶] و همکاران پایداری گرمایی رزین فنولی نوع نوالاک، گرافیت انبساط‌یافته (EG) و کامپوزیت ۵۰٪ وزنی نوالاک - گرافیت انبساط‌یافته را با آزمون گرم‌وزن‌سنجی در جو هوا، بررسی کردند. نتایج نشان داد، افزودن نانوذرات گرافیت به ماتریس نوالاک، پایداری گرمایی را در مقایسه با ماتریس خالص بهبود می‌دهد. در این پژوهش، برای بهبود خواص گرمایی و نفوذپذیری لاستیک نیتریل، در کاربردهای دمازیاد و با وجود سیالات نفوذکننده، نانوکامپوزیت‌های نیتریل-نوالاک-چندبلور لایه‌ای گرافیت تهیه شده‌اند. براساس ویژگی‌های گرمایی و خاصیت سدگری صفحه‌های گرافیت و از طرفی خواص گرمایی مطلوب رزین نوالاک، امکان دستیابی به پایداری گرمایی و نفوذپذیری مطلوب برای نانوکامپوزیت پیش‌بینی می‌شود. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، سامانه پخت پراکسیدی خواص گرمایی مطلوبی را در لاستیک پخت شده ایجاد می‌کند. از این‌رو با توجه به هدف این مطالعه، از سامانه پخت پراکسیدی برای شبکه‌ای کردن لاستیک در نانوکامپوزیت استفاده شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از رزین فنولی نوع نوالاک با نام تجاری IP 502 ساخت شرکت رزیتان ایران، که حاوی ۸٪ وزنی هگزامتیلن دی‌آمین بود، استفاده شده است. چندبلور گرافیت لایه‌ای استفاده شده، محصول شرکت ROTH آلمان با کد ROTH-1-7614 است. لاستیک استفاده شده دارای ۳۳٪ آکریلونیتریل نوع ۶۲۴۰ از شرکت LG کره و از دی‌کومیل پراکسید به‌عنوان عامل پخت استفاده شده است. سایر مواد افزودنی از نوع تجاری مصرفی در صنعت لاستیک است.

دستگاه‌ها و روش‌ها

برای نرم کردن لاستیک و مخلوط کردن اجزای آمیزه از مخلوط‌کن دوغلتکی مدل PM-3000 ساخت شرکت Brabender استفاده شد. ابتدا لاستیک به مدت ۵ min روی غلتک نرم شد. سپس، عامل پخت پراکسیدی دی‌کومیل پراکسید و پایدارکننده روی اکسید به آن افزوده شد. برای دستیابی به سامانه یکنواخت، ۵ min روی غلتک

لاستیک‌های آکریلونیتریل بوتادی‌ان که به اختصار به آنها نیتریل یا NBR گفته می‌شود، به دلیل داشتن خواص مکانیکی خوب، انعطاف‌پذیری زیاد و مقاومت شیمیایی مطلوب در برابر روغن‌های غیرقطبی از لاستیک‌های پرمصرف در صنعت به‌شمار می‌روند. اما، به دلیل پایداری ساختاری نامطلوب در برابر نفوذ سیالات، استفاده از این لاستیک در مجاورت سیالات نفوذپذیر محدود شده است [۱، ۲]. همچنین در سال‌های اخیر، پژوهش‌های گسترده‌ای درباره بهبود خواص گرمایی این لاستیک انجام شده است. به‌طور کلی، مقاومت گرمایی پلیمرها را می‌توان با ازدیاد پیوندهای‌های عرضی، حذف اتصالات‌های ضعیفی که در اثر گرما اکسید می‌شوند و ازدیاد بلورینگی، افزایش داد [۳]. بهبود خواص گرمایی لاستیک نیتریل، با تغییر سامانه پخت، افزودن نانوذرات مقاوم به گرما و نیز آلیاژ کردن نیتریل با رزین‌های فنولی بررسی شده است [۴]. لاستیک نیتریل پخت شده با سامانه پخت پراکسیدی در مقایسه با سامانه پخت گوگردی، به دلیل بیشتر بودن انرژی پیوندی کربن - کربن که تقریباً ۱/۵ برابر انرژی پیوندی کربن - گوگرد است، از پایداری گرمایی بیشتری برخوردار است [۴]. آلیاژهای این لاستیک با رزین‌های فنولی از جمله، بنزوکسازین، رزول و نوالاک، پایداری گرمایی، مقاومت در برابر شعله و پایداری ابعادی مطلوب‌تری نسبت به نیتریل خالص دارند [۱]. این خواص ویژه مربوط به ساختار کاملاً شبکه‌ای شده آنهاست [۵] که کاربرد آلیاژهای نیتریل - رزین‌های فنولی را در چسب‌ها، عایق‌ها و نیز سپرهای گرمایی و مواد فداشونده توسعه داده است.

پژوهش‌ها نشان داده است، افزودن نانوذرات گرافیت، نانولوله‌های کربنی و سیلیکا باعث افزایش مقاومت گرمایی این لاستیک می‌شود [۶]. از آنجا که نیاز به پایداری گرمایی زیاد، هم‌زمان با خواص شیمیایی مطلوب در کاربردهایی نظیر واشرها و درزگیرها، در محیط‌های داغ و در جریان سیالات خورنده مدنظر است، پژوهش‌های گسترده‌ای درباره بهبود هم‌زمان این خواص انجام شده است [۹-۷]. از طرفی در دهه گذشته، نانوکامپوزیت‌های برپایه پلیمر-گرافیت به دلیل خواص گرمایی، مکانیکی و الکتریکی عالی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۰-۱۲]. ساختار چندبلور لایه‌ای گرافیت همچون سیلیکات‌های لایه‌ای، لایه‌لایه است و خواص چندگانه مانند رسانایی گرمایی و الکتریکی زیاد و خاصیت روان‌کنندگی دارد [۱۳].

Chen [۱۴] نانوکامپوزیت استیرن-گرافیت را با پلیمر شدن درجا تهیه کرد. وی دریافت، خواص گرمایی و الکتریکی وقتی که صفحه‌های گرافیت به‌طور یکنواخت در ماتریس توزیع شوند، به‌طور مؤثری افزایش می‌یابد. همچنین، کامپوزیت‌های لاستیکی برپایه استیرن-

نتایج و بحث

نتایج آزمون XRD پودر گرافیت خالص و یک نمونه نانوکامپوزیت نیتریل-نوالاک-چندبلورگرافیت در شکل ۱ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۱-الف پیک مشخصه گرافیت خالص در زاویه 26.66° و فاصله صفحه‌ها در گرافیت خالص 3.343 \AA است. همان‌طور که در شکل ۱-ب مشاهده می‌شود، پیک مشخصه در نانوکامپوزیت به زاویه 23.18° منتقل شده و فاصله صفحه‌ها به 4.45 \AA افزایش یافته است (۳۳٪ افزایش فاصله صفحه‌ها). افزایش فاصله صفحه‌ها و نیز انتقال پیک مشخصه به زاویه‌های کمتر، نشان از دستیابی به توزیع ذرات میان‌لایه‌ای است.

برای تکمیل تحلیل شکل‌شناسی نمونه‌های نانوکامپوزیتی و تأیید نتایج XRD، سعی شد تا تصاویر TEM نمونه‌ها ارزیابی شود. در شکل ۲-الف تصویر TEM فیلم نازک نوالاک پر شده با ۴٪ وزنی گرافیت [۱۷] و در شکل ۲-ب پودر آمیزه N35G12 نشان داده شده است. در شکل ۲-الف پخش نسبتاً یکنواخت نانوبلورهای گرافیت در فیلم نازک رزین گرماسخت نوالاک مشاهده می‌شود. اما، به دلیل عدم امکان تهیه فیلم نازک آمیزه نیتریل-نوالاک-چندبلور لایه‌ای گرافیت (به دلیل وجود فاز لاستیک نیتریل)، از پودر این آمیزه تصویر TEM گرفته شد. اگرچه در این تصویر توزیع و پخش لایه‌های گرافیت قابل

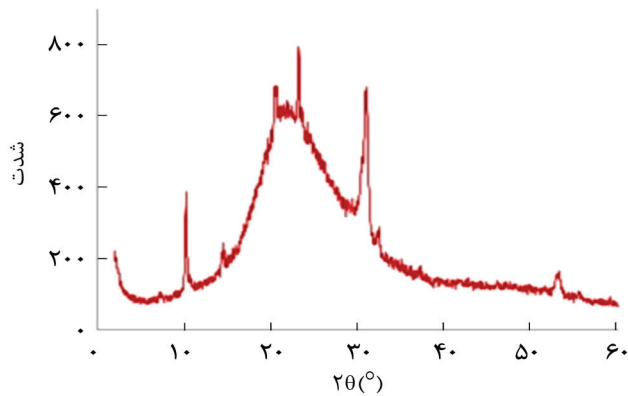
به آن زمان داده شد. در مرحله بعد، پودر گرافیت به مدت ۱۰ min تا دستیابی به آمیزه‌ای یکنواخت، به سامانه افزوده شد. در مرحله نهایی، پودر رزین نوالاک به آمیزه اضافه شد. پخت آمیزه‌ها با فرایند قالب‌گیری فشاری، در قالب صفحه‌ای به ضخامت ۲ mm و در دمای 155°C و زیر فشار ۸۰ bar به مدت ۳۰ min انجام شد. در جدول ۱ ترکیب درصد آمیزه‌های مطالعه شده در این پژوهش آمده است.

برای بررسی توزیع ذرات و اطمینان از جدایی صفحه‌های گرافیت، آزمون پراش پرتو X (XRD) با دستگاه X-ray مدل x'Pert MPD ساخت شرکت Philips هلند انجام شد. همچنین، برای مطالعه پخش صفحه‌های گرافیت در ماتریس پلیمری، از آزمون TEM با دستگاه Zeiss EM900, K=80 ساخت کشور ایتالیا استفاده شد. آزمون تحلیل گرمایی مکانیکی-دینامیکی (DMTA) طبق استاندارد ASTM D5026 با دستگاه ساخت شرکت Netzsch آلمان انجام شد. برای تحلیل گرمایی و ارزیابی مقاومت گرمایی از آزمون TGA با استفاده از دستگاه TGA-STA 625 شرکت Polymer Laboratories انگلستان استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی پوشی مدل XL30 ساخت شرکت Philips برای شکل‌شناسی آمیزه‌ها به کار گرفته شد. آزمون تورم نمونه‌ها طبق استاندارد ASTM D 471 با حلال استون آزمایشگاهی شرکت Merck آلمان انجام شد.

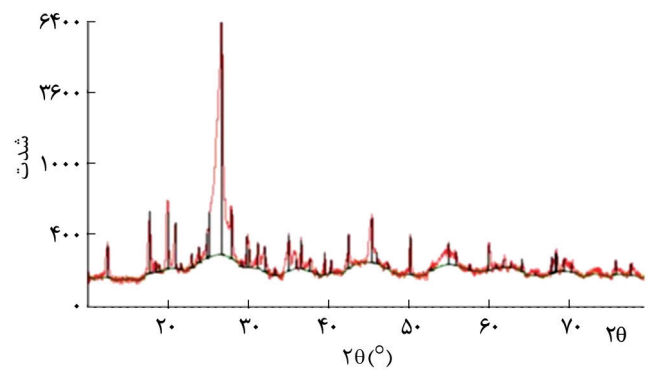
جدول ۱- ترکیب درصد آمیزه‌های تهیه شده در این پژوهش.

گروه	نام آمیزه‌ها	اجزای آمیزه‌ها (%wt)		
		پلی‌آکریلونیتریل بوتادی‌ان	دی‌کومیل‌پراکسید	رزین نوالاک
A	N15G4	۷۹/۸	۱/۲	۱۵
	N15G8	۷۵/۸۵	۱/۱۵	۱۵
	N15G12	۷۱/۹	۱/۱	۱۵
B	N25G4	۶۹/۹۴	۱/۰۶	۲۵
	N25G8	۶۶	۱	۲۵
	N25G12	۶۲/۰۶	۰/۹۴	۲۵
C	N35G4	۶۰/۰۹	۰/۹۱	۳۵
	N35G8	۵۶/۱۴	۰/۸۵۵	۳۵
	N35G12	۵۲/۲	۰/۷۹۵	۳۵
D	N45G4	۵۰/۲۳	۰/۷۶۵	۴۵
	N45G8	۴۶/۲۹	۰/۷۰۵	۴۵
	N45G12	۴۲/۳۵	۰/۶۴۵	۴۵

(۱) در تمام آمیزه‌ها به ازای هر ۱۰۰ g الاستومر نیتریل، ۵ g ضد اکسید روی اضافه شده است. (۲) در کد نمونه‌ها عدد پس از N درصد نوالاک و عدد پس از G درصد گرافیت را نشان می‌دهد.



(ب)



(الف)

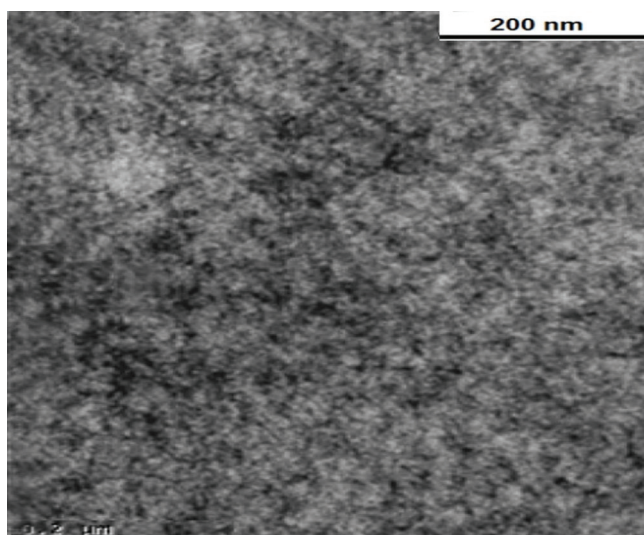
شکل ۱- الگوی XRD: (الف) چندبلور گرافیت خالص و (ب) نانوکامپوزیت نیتریل-نئوالاک-چندبلور گرافیت.

مقاومت در برابر نفوذ استون نداشته و تا حدی هم اثر عکس داشته است.

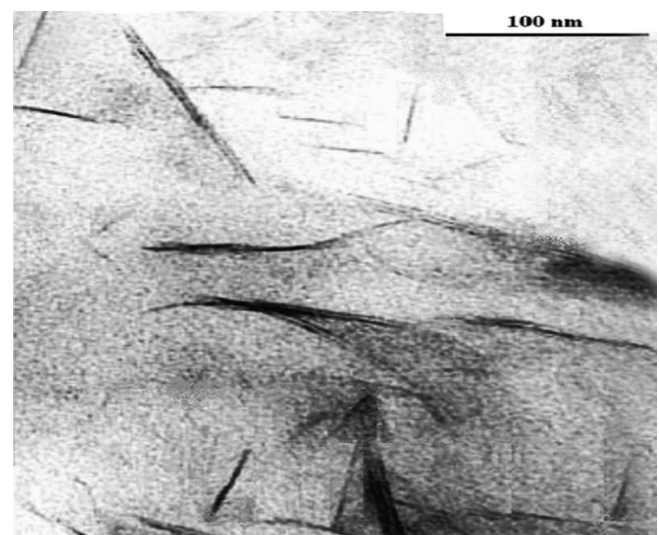
درباره اثر نئوالاک بر مقاومت در برابر نفوذ استون شکل ۴ نشان می‌دهد، افزایش مقدار نئوالاک تا ۳۵٪ وزنی باعث کاهش نفوذ استون می‌شود. این پدیده به دلیل افزایش چگالی پیوندهای عرضی شبکه سه‌بعدی ناشی از آن در نانوکامپوزیت است. از نمودارها مشخص است، آمیزه‌های گروه D با اینکه درصد نئوالاک بیشتری دارند، اما افزایش جرم تقریباً برابری با آمیزه‌های گروه C داشته‌اند. دلیل آن با توجه به نتایج آزمون DMTA کاهش سازگاری و جدایی فاز آمیزه‌های گروه D است. با در نظر گرفتن نتایج حاصل، آمیزه 35G12 بهترین ترکیب درصد را برای مقاومت در برابر نفوذ استون دارد. با توجه به نتایج و انجام محاسبات با استفاده از معادله آورامی

شناسایی نیست، ولی پودر آمیزه در این مقیاس تصویر، یکنواخت و دارای پراکندگی تصادفی است.

آزمون تورم در استون برای بررسی اثر مقدار گرافیت و نئوالاک بر مقاومت در برابر نفوذ استون انجام شد که نتایج حاصل در شکل ۳ نشان داده شده است. این نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار گرافیت، افزایش جرم نمونه‌ها نسبت به جرم اولیه (m/m_0) یا همان مقدار تورم، کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش چگالی تعداد صفحه‌های گرافیت در ماتریس است که طی آن با قرار گرفتن فاز لاستیک در بین صفحه‌های گرافیت و استفاده از خاصیت سدگری این صفحه‌ها، سرعت نفوذ استون به آمیزه‌ها کاهش می‌یابد. در شکل ۳-د به علت جدایی فاز که در ۴۵٪ وزنی نئوالاک رخ می‌دهد (براساس نتایج آزمون DMTA که تشریح می‌شود) افزایش درصد گرافیت اثری بر

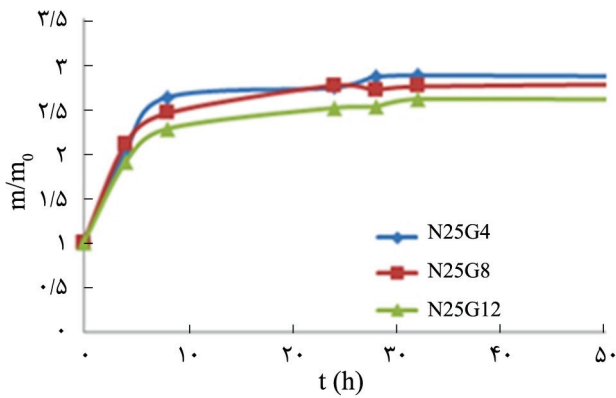


(ب)

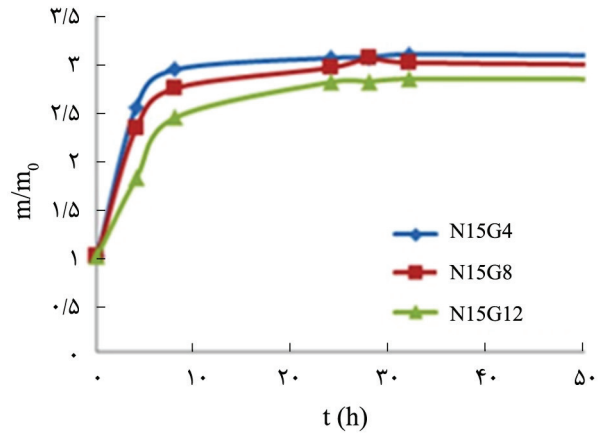


(الف)

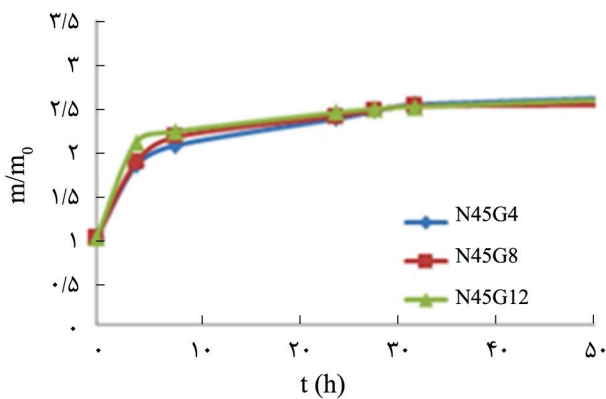
شکل ۲- تصاویر TEM: (الف) فیلم نازک نئوالاک پر شده با ۴٪ وزنی گرافیت [۱۷] و (ب) پودر آمیزه N35G12.



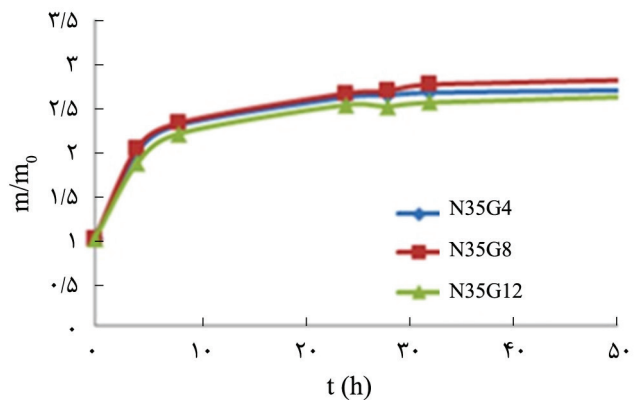
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۳- تغییرات m/m_0 با زمان در درصدهای مختلف چندبلور گرافیت در نوالاک ثابت برای گروه‌های: (الف) A، (ب) B، (ج) C و (د) D.

(η_p^m) دارد و معادله اصلی، معادله (۳) خواهد بود:

$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = C_p^m t^{\eta_p^m} \quad (3)$$

در مرحله بعد، با رسم نمودار C_p^m برحسب تغییر درصد گرافیت برای هر چهار گروه A، B، C و D و برازش آن با نزدیک‌ترین معادله خطی عبورکننده از نمودار به شکل معادله (۴)، چهار مقدار a و چهار مقدار b به دست می‌آید (در واقع تابعیت C_p^m به تغییر درصد گرافیت است):

$$C_p^m = a(\text{wt}\%)_{\text{Gra}} + b \quad (4)$$

پس از آن با رسم نمودار a و b برحسب درصدهای نوالاک به کار رفته در پژوهش و برازش آن با نزدیک‌ترین معادله خطی عبورکننده از نمودار به شکل معادله‌های (۵) و (۶)، تابعیت a و b به تغییر درصد نوالاک که در واقع تابعیت C_p^m به تغییر درصد نوالاک است،

(معادله ۱) در دمای ثابت، جاگذاری m و m_0 به جای x و x_0 و لگاریتم‌گیری از معادله (۱)، معادله (۲) حاصل می‌شود. در ادامه، با داشتن مقادیر m/m_0 از داده‌های تجربی و استفاده هم‌زمان در زمان‌های ۸، ۲۴ و ۳۲ h و با استفاده از معادله (۲)، برای هر آمیزه دو C_p و دو η_p به دست می‌آید:

$$X = X_0 \exp\left(-At^n \exp\left(\frac{E_n}{RT}\right)\right) \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = C_p t^{\eta_p} \quad (2)$$

$$\eta_p = \frac{\eta_p(t=8, t=24) + \eta_p(t=8, t=32)}{2}$$

$$C_p = \frac{C_p(t=8, t=24) + C_p(t=8, t=32)}{2}$$

پس از میانگین‌گیری از آنها هر آمیزه یک C_p و یک η_p متوسط (C_p^m),

$$b = e(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} + f \quad (6)$$

در نهایت، وابستگی C_p^m به درصد نئوالاک و گرافیت به شکل معادله (۷) محاسبه می‌شود. نحوه محاسبه n_p^m نیز دقیقاً مشابه C_p^m است که در پایان به شکل معادله (۸) ارائه شده است:

(۷)

$$C_p^T = f(\text{wt}\%(\text{Novolac}), \text{wt}\%(\text{Graphite})) \\ = (0.002(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} - 0.0751)(\text{wt}\%)_{\text{Gra}} + (-0.0252(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} + 1.5796)$$

(۸)

$$n_p^T = f(\text{wt}\%(\text{Novolac}), \text{wt}\%(\text{Graphite})) \\ = (0.0007(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} - 0.0245)(\text{wt}\%)_{\text{Gra}} + (-0.0076(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} + 0.1488)$$

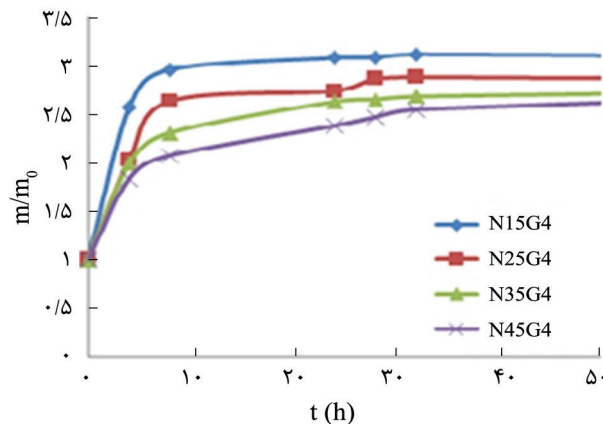
با قراردادن معادله‌های (۷) و (۸) در معادله (۳)، معادله (۹) به دست می‌آید. براساس داده‌های تجربی آمیزه‌ها پس از ۳۲ h قرار گرفتن در استون، به طور متوسط به ۹۴/۲٪ از جرم نهایی خود (پس از ۲۰ روز) می‌رسند. معادله (۹) به شکل نظری مقدار m/m_0 پس از ۳۲ h را به طور متوسط با ۵/۲۹٪ خطا به دست می‌دهد:

(۹)

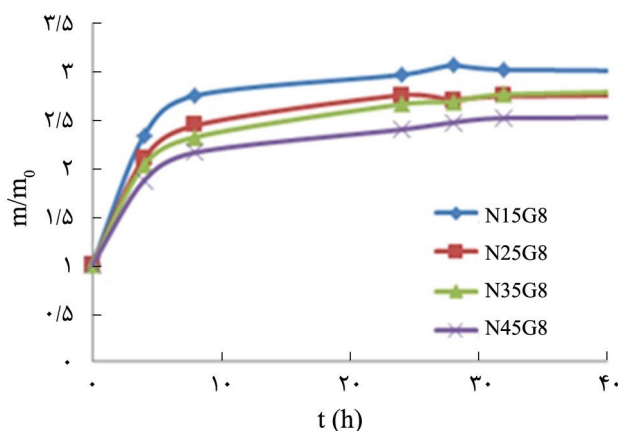
$$\ln\left(\frac{m}{m_0}\right) = (0.002(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} - 0.0751)(\text{wt}\%)_{\text{Gra}} + (-0.0252(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} \\ + 1.5796) \times t^{((-0.0007(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} + 0.0245)(\text{wt}\%)_{\text{Gra}} + (0.0076(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} - 0.1488))}$$

در این معادله، m و m_0 و $(\text{wt}\%)_{\text{Nov}}$ و $(\text{wt}\%)_{\text{Gra}}$ به ترتیب جرم، جرم اولیه، درصد وزنی نئوالاک و درصد وزنی پودر گرافیت است. این معادله ارتباط مقدار تورم با کسر وزنی نئوالاک و گرافیت را در محدوده تعریف شده در این پژوهش نشان می‌دهد. در فرایند بهینه‌سازی و تعیین ترکیب درصد نمونه‌ای با کمترین تورم از این معادله استفاده می‌شود. نتایج بهینه‌سازی تورم (تغییرات $\ln(m/m_0)$ بر حسب مقدار گرافیت و نئوالاک) در شکل ۵ نشان داده شده است. این نمودارها درصد بهینه گرافیت و نئوالاک را به ترتیب برابر ۱۰ و ۳۵٪ وزنی نشان می‌دهند.

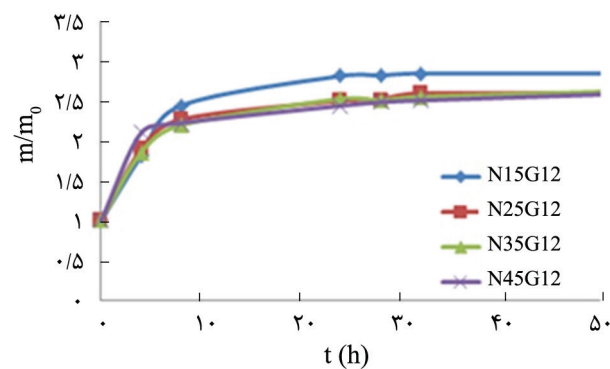
برای بررسی سازگاری و نیز پایداری گرمایی آمیزه‌ها آزمون DMTA انجام شد. مقدار میرایی به شکل $\tan\delta$ و مدول ذخیره به شکل $\text{Log}(E')$ بر حسب دما معین شد. با توجه به نتایج این آزمون در شکل ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش درصد گرافیت مدول در ناحیه شیشه‌ای کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به دلیل لغزش صفحه‌های گرافیت در این ناحیه باشد. دمای انتقال شیشه‌ای اثر چندانی از تغییرات درصد گرافیت نپذیرفته است. با افزایش درصد گرافیت نسبت پهنا به ارتفاع



(الف)



(ب)

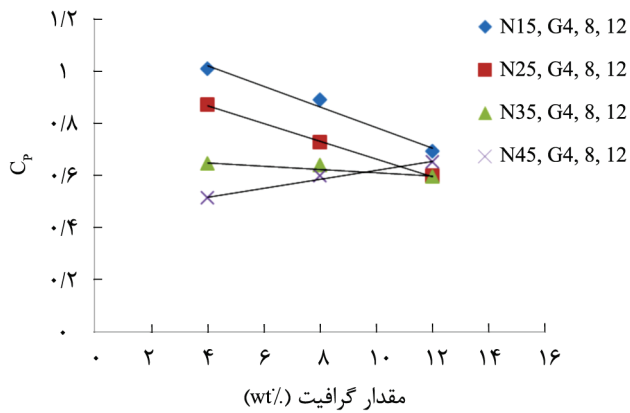


(ج)

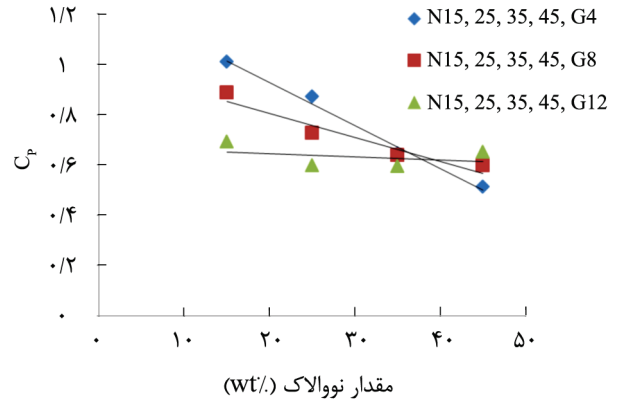
شکل ۴- تغییرات m/m_0 با زمان در درصد‌های وزنی مختلف نئوالاک در مقدار گرافیت: (الف) ۴٪، (ب) ۸٪، و (ج) ۱۲٪.

به دست می‌آید:

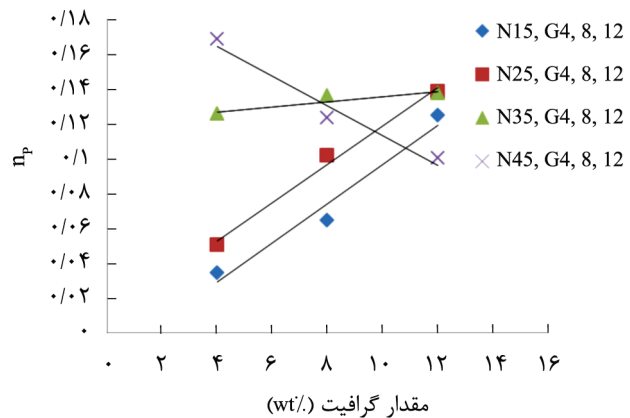
$$a = c(\text{wt}\%)_{\text{Nov}} + d \quad (5)$$



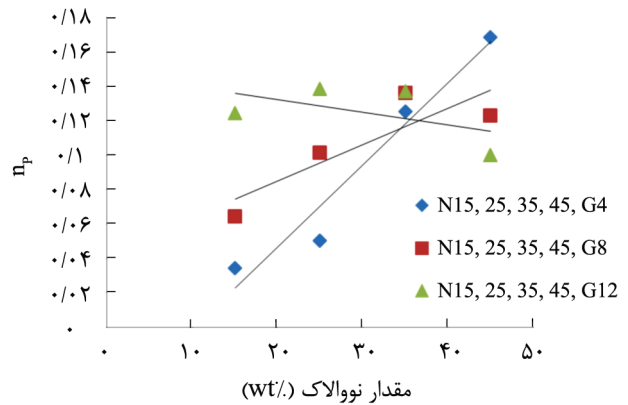
(ب)



(الف)



(د)



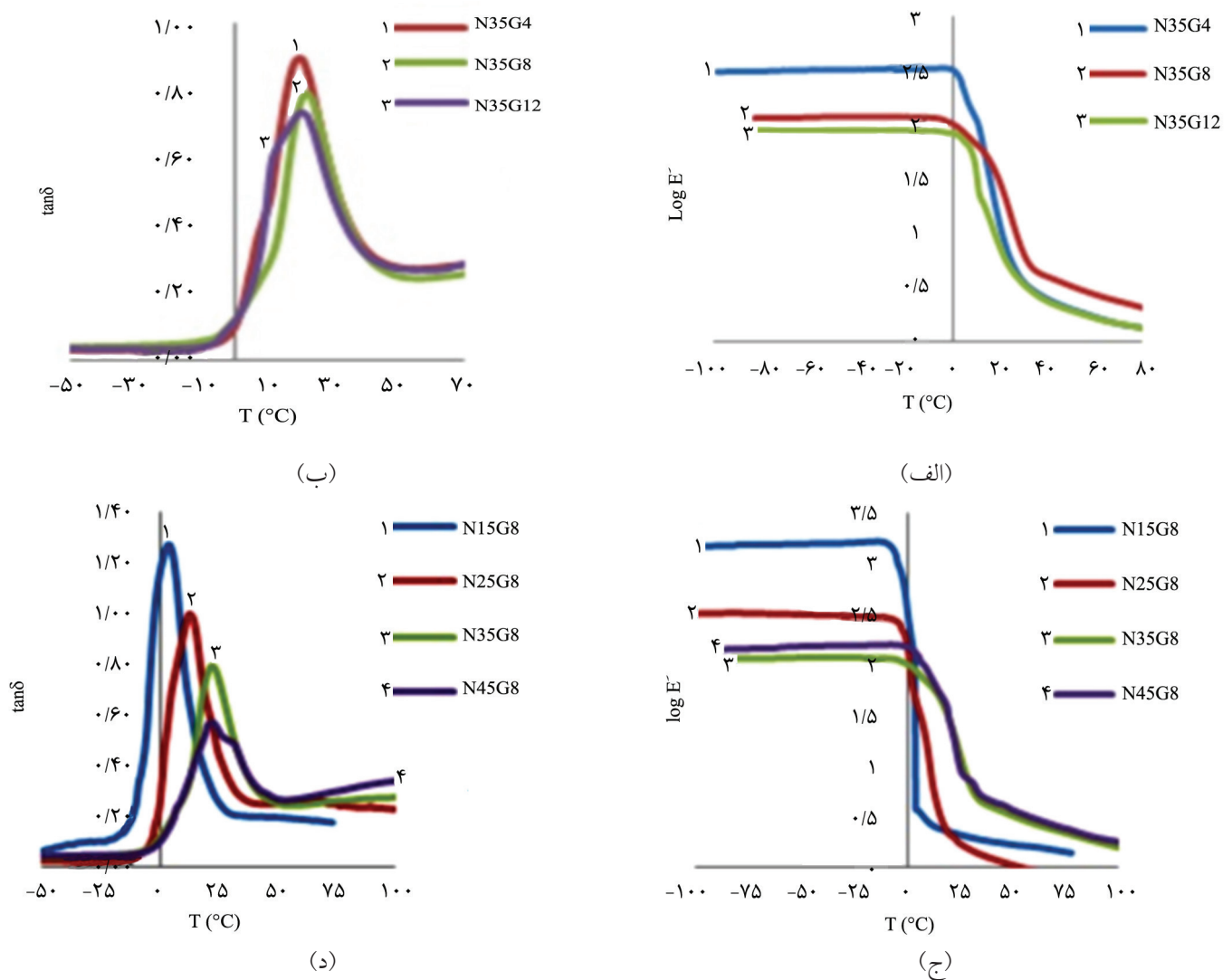
(ج)

شکل ۵- نمودار تغییرات C_p در محیط استون با تغییر: (الف) درصد گرافیت، (ب) درصد نوالاک و نمودار تغییرات ν_p با تغییر (ج) درصد گرافیت و (د) درصد نوالاک.

فنولی تا ۳۵٪ وزنی می‌تواند ناشی از سازگار شدن بهتر فازها باشد که این موضوع احتمالاً به دلیل مشارکت بیشتر رزین فنولی در شبکه‌ای کردن فاز الاستومری است. البته باید توجه داشت، وجود قطعه‌های سخت رزین فنولی می‌تواند حرکت قطعه‌های نرم الاستومر را تا حدی محدود کند که این مسئله نیز باعث افزایش T_g و کاهش $\tan\delta$ می‌شود. با ازدیاد درصد وزنی نوالاک تا ۳۵٪ وزنی، پایداری گرمایی روند افزایشی داشته است. همچنین، مقاومت گرمایی آمیزه‌ها افزایش قابل توجهی نشان داده که به سبب روند افزایش سازگاری الاستومر نیتریل با رزین نوالاک تا ۳۵٪ وزنی از آن و نیز خواص گرمایی زیاد این رزین است. در آمیزه دارای ۴۵٪ وزنی نوالاک پیک $\tan\delta$ دوقله‌ای شده که نشان از جدایی فاز در نمونه است. در جدول ۲ داده‌های حاصل از نتایج آزمون DMTA آمده است.

بررسی اثر مقدار نوالاک بر شکل‌شناسی آمیزه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی در مقیاس $50 \mu m$ در شکل ۷ نشان داده شده

پیک $\tan\delta$ افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش سازگاری است. افزایش درصد گرافیت اثر چندانی بر پایداری گرمایی آمیزه‌ها نداشته است. اما، مقاومت گرمایی آمیزه‌ها با تغییر مقدار گرافیت از ۴ به ۸ و ۱۲٪ وزنی افزایش یافته است. این افزایش به دلیل قرار گرفتن مولکول‌های نیتریل و رزین نوالاک در میان صفحه‌های گرافیت است که با مقاومت گرمایی زیاد خود باعث محافظت از آنها و افزایش مقاومت گرمایی آمیزه‌ها می‌شود. نتایج شکل‌های ۶-ج و ۶-د نشان می‌دهد، با افزایش درصد وزنی نوالاک تا ۳۵٪ وزنی، T_g افزایش یافته و هیچ نشانه‌ای مربوط به T_g فاز فنولی مشاهده نشده است. همچنین، مقدار میرایی ($\tan\delta$) کاهش و سطح زیر منحنی $\tan\delta$ برحسب دما کمتر شده است. نسبت پهنا به ارتفاع پیک $\tan\delta$ که نشان‌دهنده ازدیاد سازگاری نمونه‌هاست، افزایش یافته است. از طرفی، پهنای منحنی‌های $\tan\delta$ که نشان‌دهنده محدوده دمایی یا بسامد اتلاف بوده افزایش پیدا کرده است. انتقال T_g فاز لاستیک به دماهای بیشتر و کاهش $\tan\delta$ با افزایش رزین



شکل ۶- تغییرات: (الف) مدول ذخیره با دما در درصد‌های وزنی مختلف از بلورهای گرافیت، (ب) $\tan \delta$ با دما در درصد‌های مختلف از بلورهای گرافیت، (ج) مدول ذخیره با دما در درصد‌های وزنی مختلف از نووالاک و (د) $\tan \delta$ با دما در درصد‌های مختلف از نووالاک.

برای تخریب نانوکامپوزیت‌ها دیده می‌شود. برای سامانه‌های N35G4 و N35G8، مرحله اول در دمای $250-430^{\circ}\text{C}$ ، مرحله دوم در حدود دمای $430-550^{\circ}\text{C}$ و مرحله سوم در ناحیه دمایی $550-800^{\circ}\text{C}$ است. تخریب سامانه N35G12 نیز در سه مرحله دمایی $250-465^{\circ}\text{C}$ ، $465-580^{\circ}\text{C}$ و $580-800^{\circ}\text{C}$ اتفاق افتاده است. منشأ اصلی کاهش وزن در مرحله دوم، تخریب لاستیک و رزین و تبدیل به اجزای فرار است. با توجه به اینکه دمای خاتمه مرحله اول و شروع مرحله دوم بیانگر مقدار پایداری گرمایی نانوکامپوزیت است، واضح است که افزایش درصد چندبلور گرافیت از ۸٪ به ۱۲٪ پایداری گرمایی از 430°C به 465°C منتقل شده است. شیب کاهش وزن در مرحله دوم برای هر سه نمونه تقریباً یکسان است که بیانگر برابری سرعت تخریب

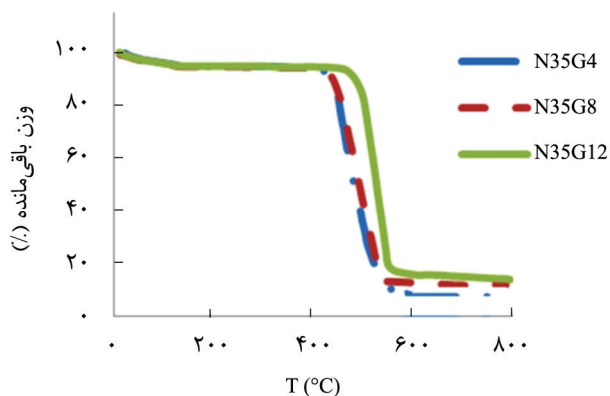
است. نتایج جدایی فاز را به‌طور واضح در ۴۵٪ وزنی نووالاک نشان نمی‌دهد. بنابراین، با توجه به نتایج آزمون DMTA می‌توان گفت، این جدایی فاز بسیار جزئی بوده است. با در نظر گرفتن تحلیل‌های انجام شده مشخص شد، نمونه‌های گروه C، نمونه‌های بهینه هستند و در گروه C نیز N35G12 به‌عنوان نمونه بهینه از لحاظ مقاومت در برابر نفوذ استون و پایداری گرمایی معین شد.

اثر افزایش درصد چندبلور گرافیت بر مقاومت و پایداری گرمایی

شکل ۸ کاهش وزن نمونه‌های N35G4، N35G8، و N35G12 را در آزمون گرماوزن‌سنجی نشان می‌دهد. مقدار تخریب و کاهش وزن برای نمونه‌ها در 800°C حدود ۸۰٪ وزنی است. در نمودار، سه ناحیه

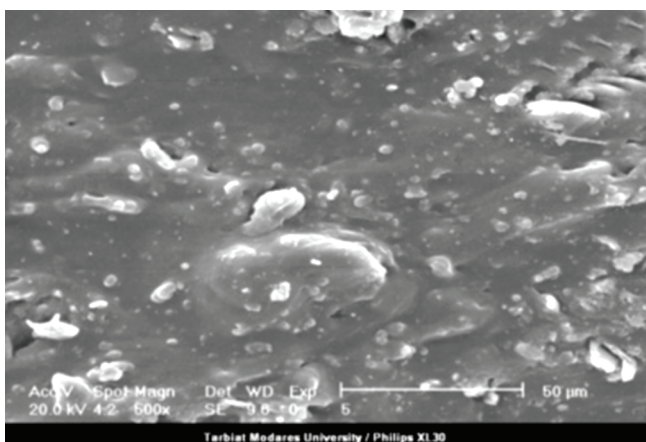
جدول ۲- نتایج حاصل از آزمون DMTA.

شماره نمونه‌ها	نسبت پهنا به ارتفاع پیک $\tan\delta$	T_g (°C)
اثر درصد گرافیت		
N35G4	۵۴/۴۸	۲۰/۰۳
N35G8	۵۸/۷۶	۲۱/۷۰
N35G12	۶۳/۸۱	۲۰/۵۲
اثر درصد نوالاک		
N15G8	۳۷/۲۷	۳/۶۴
N25G8	۴۱/۰۹	۱۲/۳۳
N35G8	۵۸/۷۶	۲۱/۷۰
N45G8	دو پیک دارد	دو پیک دارد
N	۴۰/۸۰	-۵/۹۸

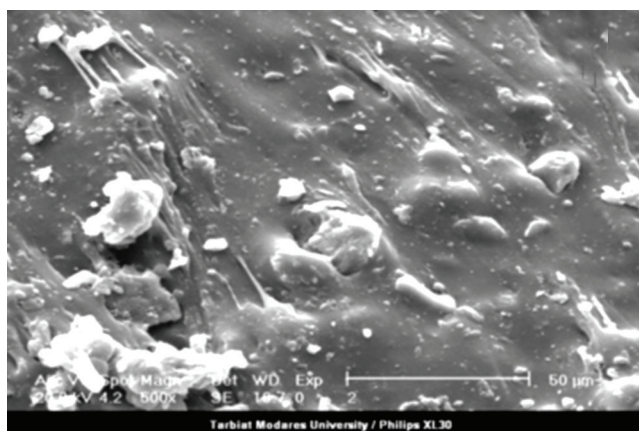


شکل ۸- کاهش وزن نمونه‌ها در آزمون TGA.

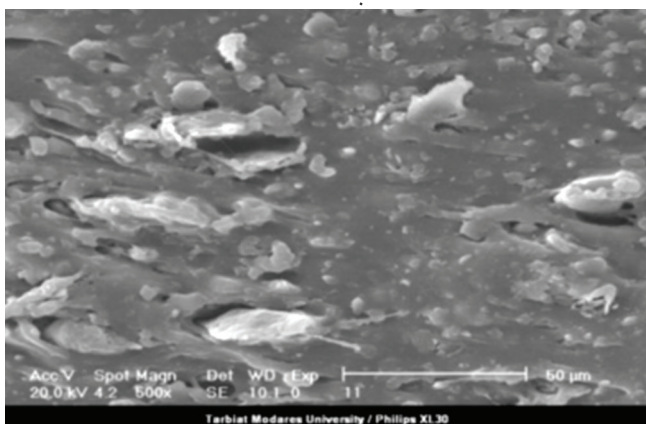
گرمایی نانوکامپوزیت با افزودن چندبلور گرافیت است. همچنین، مقدار نهایی وزن از دست رفته با افزایش مقدار گرافیت، کاهش یافته است.



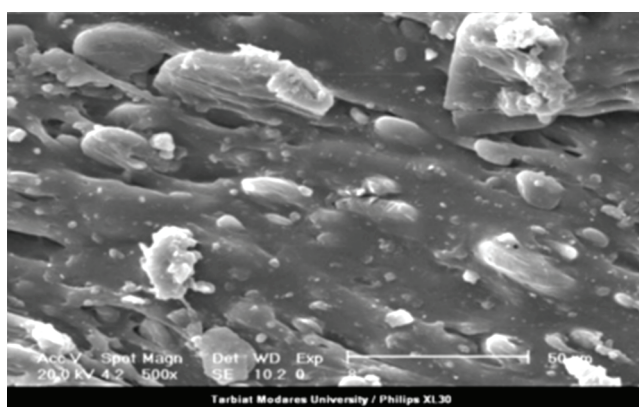
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۷- تصویر SEM سطح شکست نمونه‌ها در مقیاس ۵۰ μm: (الف) N15G8، (ب) N25G8، (ج) N35G8 و (د) N45G8 (بررسی اثر افزایش درصد نوالاک).

نتیجه گیری

در دمای انتقال شیشه‌ای، کاهش سرعت مدول با دما، افزایش سازگاری، افزایش محدوده دمایی اتلاف و افزایش پایداری گرمایی و مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت می‌شود. در ۴۵٪ وزنی نوالاک جدایی فاز جزئی در نانوکامپوزیت اتفاق افتاده و در نتیجه خواص آن کاهش یافته است. با توجه به نتایج به دست آمده نانوکامپوزیت N35G12 که به ترتیب دارای ۱۲ و ۳۵٪ وزنی چندبلور گرافیت و رزین نوالاک است، ترکیب درصد بهینه برای دستیابی همزمان به بیشترین مقاومت در برابر نفوذ استون و مقاومت گرمایی است.

با بررسی اثر افزایش چندبلور لایه‌ای گرافیت و رزین فنولی در نانوکامپوزیت نیتریل-نوالاک-چندبلور لایه‌ای گرافیت مشخص شد، افزایش چندبلور گرافیت با ساختار صفحه‌ای و خاصیت سدگری باعث کاهش سرعت نفوذ استون، کاهش مدول در دماهای زیر دمای انتقال شیشه‌ای، افزایش سازگاری و افزایش مقاومت گرمایی نانوکامپوزیت می‌شود. افزایش نوالاک تا ۳۵٪ وزنی باعث کاهش سرعت نفوذ استون، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای، کاهش مدول

مراجع

1. Yasin T., Ahmed S., Ahmed M., and Yoshii F., Effect of Concentration of Polyfunctional Monomers on Physical Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber under Electron-Beam Irradiation, *J. Rad. Phys. Chem.*, **73**, 155-158, 2005.
2. Beheshty M., Afzal K., and Naderi G., The Compounding of Phenolic Nitrile Blend: II-Effect of Nitrile Elastomer Type, *Iran. J. Polym. Sci., Technol. (Persian)*, **14**, 317-322, 2001.
3. Wolfrum J. and Ehrenstein G.W., Interdependence between the Curing, Structure, and the Mechanical Properties of Phenolic Resins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3173-3185, 1999.
4. Khaled F. and Nemr E.L., Effect of Different Curing Systems on the Mechanical and Physico-Chemical Properties of Acrylonitrile Butadiene Rubber Vulcanizates, *Rad. Chem. Dept.*, **32**, 3361-3369, 2011.
5. Beheshty M.H., *Phenolic Resin*, 2nd ed., Iranian Polymer Society, Iran, 2008.
6. Wang W.G. and Wei H.H., Mechanical, Thermal and Barrier Properties of NBR/Organosilicate Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 2117-2124, 2004.
7. Mostafa A. and Abouel-Kazem A., Effect of Carbon Black Loading on the Swelling and Compression Set Behavior of SBR and NBR Rubber Compound, *Mater. Design*, **30**, 1561-1568, 2009.
8. Ramanathan T., Stankovich S., and Nguyen S.T., Graphitic Nanofillers in PMMA Nanocomposites – An Investigation of Particle Size and Dispersion and their Influence on Nanocomposites Properties, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **45**, 2097-2112, 2007.
9. Calixto C.M.F. and Mendes R.K., Development of Graphite-Polymer Composites as Electrode Material, *Mater. Res.*, **10**, 9-14, 2007.
10. Panwar V., Kang B., Park J.O., and Park S., Study of Dielectric Properties of Styrene-Acrylonitrile Graphite Sheets Composites in Low and High Frequency Region, *Eur. Polym. J.*, **45**, 1777-1784, 2009.
11. Chen H., Liu H.B., and Yang L., Study on Preparation and Properties of Novolac Epoxy/Graphite Composite Bipolar Plate for PEMFS, *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 3105-3109, 2010.
12. Dehakate S.R. and Sharma S., CNTs Nanostructuring Effect on the Properties of Graphite Composite Bipolar Plate, *Int. Hydrogen Energ.*, **35**, 4195-4200, 2010.
13. Chung D.D.L. Graphite Review, *J. Mater. Sci.*, **37**, 1475-1489, 2002.
14. Chen G.H., Wu D.J., and Weng W.G., Preparation of Polystyrene-Graphite Conducting Nanocomposite via Intercalation Polymerization, *Polym. Int.*, **50**, 980-985, 2001.
15. Song S.H., Jeong H.K., and Kang Y.G., Preparation and Characterization of Exfoliated Graphite and its Styrene Butadiene Rubber Nanocomposites, *J. Ind Chem.*, **16**, 1059-1065, 2010.
16. Guha Y., Zahang L.X., and Zahang L.Q., Study on Abrasive Properties and Mechanisms of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) Composites Containing Different Fillers, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 808-817, 2011.