

## Effect of Graphene Nanoplatelets on Rheology, Tensile Properties and Curing Behavior of Nanocomposites Based on NBR/PVC Blends Prepared by Melt Intercalation Method

Mohammad Barghamadi<sup>1</sup>, Mohammad Karrabi<sup>1\*</sup>, Mir Hamid Reza Ghoreishy<sup>1</sup>,  
Somayyeh Mohammadian-Gezaz<sup>2</sup>

1. Department of Rubber, Faculty of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

2. Polymer Engineering Group, Department of Chemical Engineering, Payame Noor University, P.O. Box: 19395-3697, Tehran, Iran,

Received: 15 May 2018, accepted: 11 August 2018

### ABSTRACT

**Hypothesis:** Various properties of NBR depend extremely on acrylonitrile (ACN) content of rubber formulation. One of the regular blends of NBR is NBR/PVC. Moreover, as it is widely known nanographene, due to its high specific surface area, is a performance material for producing polymer nanocomposites and for improving thermal and mechanical properties. To study the effect of nanographene on curing, tensile and stress relaxation properties of nanocomposites is interesting and important in practical terms and quality. The hypothesis of this research is to demonstrate the effect of temperature on the physico-mechanical of nanocomposites filled with various amounts of nanographene.

**Methods:** NBR/PVC/nanographene nanocomposites were prepared using NBR/PVC blends with a ratio of 70/30 and acrylonitrile butadiene rubber at acrylonitrile contents of 33% and 45%, incorporated with 0.5, 1.0 and 1.5 phr of nanographene by melt intercalation method using a two roll mill. PVC of 30 phr was mixed with the above compounding formulations in an internal mixer. The TEM images, tensile properties and RPA results (curing and stress relaxation behavior) were obtained and compared. The effect of temperature (25, 50, 75°C) on tensile properties was also studied.

**Findings:** Nanographene increased the maximum curing torque, scorch time and curing time. Samples containing higher ACN percentage, showed higher maximum curing torque, scorch time and optimum cure time. In the stress relaxation test, it was observed that the increase in the amount of nanographene increased the initial modulus and reduced the final modulus of the nanocomposites in the uncured and cured states. In formulations with high CAN content, the initial and final moduli showed higher values. By increasing the nanographene content and formulations with higher CAN content, higher elastic and viscous slopes were observed. The tensile properties of nanocomposites, including tensile strength, elongation and modulus were increased by higher amount of nanographene. In addition, the tensile properties of nanocomposites at three different temperatures of 25, 50 and 75°C were investigated and compared. With increasing nanographene concentration and rising temperature, samples showed a much lower reduction in tensile strength and Young's modulus than those in unfilled sample.

#### Keywords:

NBR/PVC based  
nanocomposite,  
nanographene,  
acrylonitrile content,  
curing,  
stress relaxation,  
tensile behaviour with  
temperature

(\*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [m.karabi@ippi.ac.ir](mailto:m.karabi@ippi.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Barghamadi M., Karrabi M., Ghoreishy M.H.R., Mohammadian-Gezaz S., Effect of Graphene Nanoplatelets on Rheology, Tensile Properties and Curing Behavior of Nanocomposites Based on NBR/PVC Blends Prepared by Melt Intercalation Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **31**, 289-301, 2018.

# اثر نانوصفحه‌های گرافن بر خواص رئولوژی و کششی و رفتار پخت نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته‌های NBR/PVC تهیه‌شده با روش اختلاط مذاب

محمد برغمدی<sup>۱</sup>، محمد کرابی<sup>۲\*</sup>، میرحمیدرضا قریشی<sup>۱</sup>، سمیه محمدیان گراز<sup>۲</sup>

۱- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه لاستیک، صندوق پستی: ۱۱۲-۱۴۹۷۵

۲- تهران، دانشگاه پیام نور، بخش فنی مهندسی، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی: ۳۶۹۷-۱۹۳۹۵

دریافت: ۱۳۹۷/۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۷/۵/۲۰

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،  
سال سی و یکم، شماره ۳،  
صفحه ۳۰۱-۲۸۹، ۱۳۹۷  
ISSN: 1016-3255  
Online ISSN: 2008-0883  
DOI: 10.22063/jipst.2018.1588

## چکیده

در این پژوهش، اثر نانوغرافن بر خواص پخت، کششی و رهایی از تنش نانوکامپوزیت‌های بر پایه آمیخته NBR/PVC با نسبت درصد ۷۰/۳۰ و لاستیک آکریلونیتریل بوتادی‌ان با دو مقدار زیاد ۴۵٪ و متوسط ۳۳٪ از آکریلونیتریل بررسی شد. نمونه‌ها با روش اختلاط مذاب تهیه شدند و همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزودن نانوغرافن به آمیخته‌ها، گشتاور پخت افزایش یافت. همچنین، زمان برشته‌گی (ایمنی) و زمان پخت بهینه به دلیل ممانعت فضایی صفحه‌های نانوغرافن و ایجاد تأخیر در پخت، افزایش شایان توجهی نشان داد. منحنی‌های پخت حاکی از اثر درخور توجه درصد آکریلونیتریل (ACN) بر خواص نانوکامپوزیت‌های تهیه‌شده بود، به طوری که در نانوکامپوزیت‌های دارای درصد زیاد آکریلونیتریل، گشتاور بیشینه پخت، زمان برشته‌گی و زمان پخت بهینه افزایش یافت. در ادامه، در آزمون رهایی از تنش مشاهده شد، افزایش مقدار نانوغرافن، مدول اولیه را افزایش می‌دهد و سبب کاهش مدول نهایی نمونه‌ها در حالت پیش و پس از پخت می‌شود. همچنین، در نمونه‌های با درصد زیاد ACN، مدول اولیه و نهایی در آزمون رهایی از تنش مقادیر بیشتری را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار نانوغرافن و استفاده از نمونه‌های با درصد زیاد ACN، شیب نواحی کوتاه و بلندمدت نمونه‌ها در آزمون رهایی از تنش، افزایش یافت. خواص کششی نمونه‌ها شامل استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ با افزایش مقدار نانوغرافن افزایش یافت. در ادامه، خواص کششی نمونه‌ها در سه دمای مختلف ۲۵، ۵۰ و ۷۵°C بررسی و مقایسه شد. نتایج اثر دما بر خواص کششی نانوکامپوزیت بیانگر این است که با افزایش دما و غلظت نانوغرافن، کاهش استحکام کششی و مدول یانگ نسبت به نمونه بدون نانوذرات بسیار کمتر است.

## واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت NBR/PVC،  
نانوغرافن،  
مقدار آکریلونیتریل،  
پخت،  
رهایی از تنش،  
رفتار کششی با دما

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[m.karabi@ippi.ac.ir](mailto:m.karabi@ippi.ac.ir)

## مقدمه

متداول‌ترین آمیخته پلیمری مصرفی در صنعت، آمیخته لاستیک نیتریل بوتادی‌ان (NBR) با پلاستیک پلی‌وینیل کلرید (PVC) است که با توجه به خواصی همانند مقاومت در برابر پرتوهای فرابنفش و وزن و مقاومت‌های گرمایی، شیمیایی و فرسودگی مناسب، در کاربردهایی مانند پوشش‌های سیم و کابل، شیلنگ‌های سوخت و واشرها استفاده می‌شود. این آمیخته از قدیمی‌ترین آمیخته‌های تجاری از زمان معرفی آن در حدود ۶۰ سال پیش بوده است [۱، ۲]. از عواملی که برای تهیه آمیخته مناسب نیاز بوده سازگاری میان فازهای آمیخته است. گزارش شده است که PVC با NBR (شامل ۲۳٪ تا ۴۵٪ ACN) در ترکیب درصد‌های متفاوت سازگار است [۳]. خواص لاستیک نیتریل بوتادی‌ان به مقدار آکریلونیتریل وابسته بوده که به‌طور معمول از ۱۸٪ تا ۵۰٪ متغیر است و با افزایش آن، استحکام کششی، سختی و فراورش‌پذیری افزایش می‌یابد [۴].

در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌های پلیمری در سطح دانشگاه‌ها و نیز در صنعت، توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده است. به‌طوری‌که در پژوهش‌های مختلف، با افزودن مقدار بسیار کمی از تقویت‌کننده‌های نانومقیاس به دلیل نسبت سطح به حجم بسیار زیاد آن‌ها، خواص مکانیکی و رئولوژی پلیمر بهبود یافته است [۵]. از مهم‌ترین عوامل اثرگذار این نانوتقویت‌کننده‌ها بر خواص پلیمرهای خالص، چگونگی پراکنش و توزیع آن‌ها در ماتریس پلیمری است. بنابراین، روش تهیه نانوکامپوزیت‌ها اهمیت بسیار زیادی دارد. در منابع مختلف، روش‌های آماده‌سازی مختلفی برای تهیه نانوکامپوزیت‌ها بیان شده است که روش اختلاط مذاب به دلیل استفاده نکردن از حلال‌های آلی و نیز سازگاری مناسب و قابل قبول با فرایندهایی مانند قالب‌گیری تزریقی و اکستروژن، نسبت به سایر روش‌ها مانند پلیمرشدن درجا و پلیمرشدن محلولی با استقبال گسترده‌تری در صنعت روبه‌رو شده است [۶، ۷]. در این روش، افزون بر استفاده از سازگار کننده‌های مختلف به‌منظور برهم‌کنش بهتر ماتریس-پرکننده، می‌توان پلیمرهای قطبی و غیرقطبی را نیز با یکدیگر ترکیب کرد [۸]. در سال‌های گذشته، نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه نانوغرافن، از فناوری‌های رو به رشدی بوده است که از ترکیب نانوغرافن و مواد پلیمری تهیه می‌شود [۹]. خواص عالی نانوغرافن، کاربردهای فراوانی را برای آن در صنعت نانو الکترونیک، حسگرها، خازن‌ها و تقویت‌کننده‌های کامپوزیت‌ها فراهم کرده است [۱۰]. صفحه‌های گرافنی چندلایه، رفتارهای منحصر به فرد و مفیدی را نشان می‌دهند. گرافن چندلایه که به‌عنوان نانوصفحه‌های گرافن یا GNP نامیده می‌شود، از انبساط گرافیت به‌دست می‌آیند که شرایط تولید، ضخامت ورقه‌ها را تعیین

می‌کند. با استفاده از این روش، گرافیت دوبعدی به‌دست می‌آید که دارای صدها لایه گرافنی انباشته با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm است. ماهیت دوبعدی این نانومواد مزایای فراوانی نسبت به پرکننده‌های سه‌بعدی دارد [۵]. در کنار این ویژگی‌های خوب، این نانوصفحه‌ها تمایل به کلوخگی دارند و پراکندگی آن‌ها در ماتریس‌های پلیمری به‌دلیل برهم‌کنش قوی و اندروالی بین صفحه‌ها دشوار است [۱۱]. بهبود سایر خواص در این نانوکامپوزیت‌ها، تحت تأثیر کنترل شکل‌شناسی قرار دارد. نقص و چین و چروک (wrinkling) در نانوصفحه‌های گرافن می‌تواند بر قابلیت تقویت‌کنندگی آن‌ها اثرگذار باشد. همچنین، روش‌هایی که برای ورقه‌اشدن نانوصفحه‌ها به‌کار می‌رود، ممکن است خواص مکانیکی این ترکیبات را نیز بهبود بخشد. استفاده از پرکننده‌های با مدول زیاد در ابعاد نانو، می‌تواند خواص مکانیکی آمیخته را بهبود دهد [۱۲]. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های پایه لاستیکی، به عوامل مختلفی از جمله برهم‌کنش لاستیک-پرکننده، شرایط آمیزه‌سازی، ریزساختار و مقدار پرکننده بستگی دارد [۱۳]. پژوهش‌های بسیاری درباره اثر نانوذرات بر خواص آمیخته‌های NBR/PVC انجام شده است. حاجی بابا و همکاران [۱۴]، اثر نانوخاک‌کارس و نانولوله‌های تک‌دیواره (SWCNT) را بر خواص مکانیکی آمیخته NBR/PVC با هم مقایسه کردند. نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد، با افزایش نانوذرات، استحکام کششی و مدول نانوکامپوزیت‌ها افزایش یافت. همچنین آن‌ها نتیجه گرفتند، اثر تقویت‌کنندگی ۱ phr نانولوله تقریباً برابر با ۵ phr نانوخاک‌کارس است. Li و همکاران [۱۵]، نانوخاک‌کارس اصلاح‌شده در ماتریس NBR/PVC را با روش اختلاط مکانیکی به‌کمک آسیاب دوغلتنکی مطالعه کردند. نتایج نشان داد، استحکام کششی و مقاومت پارگی نانوکامپوزیت‌های دارای ۶ phr نانوخاک‌کارس به ترتیب ۵۰٪ و ۳۶/۹٪ نسبت به آمیخته خالص افزایش یافت. در مطالعه دیگری Al-Ghamdi و همکاران [۱۶] گزارش کردند، مقدار نانوصفحه‌های گرافن در نانوکامپوزیت‌های بر پایه NBR به افزایش استحکام و مدول کششی منجر می‌شود که دلیل آن به نفوذ لاستیک در فصل مشترک ذره-ذره نسبت داده شد. از طرف دیگر، افزایش طول تا پارگی با افزایش مقدار گرافن به علت کاهش حجم آزاد در دسترس و در نتیجه کاهش تحرک زنجیر پلیمر، کاهش یافت. خواص پخت آمیزه‌های لاستیکی، به شرایط آماده‌سازی، فرمول‌بندی و دمای فرایند بستگی دارد. به‌طوری‌که پراکنش مناسب پرکننده‌ها به حداقل و حداکثر گشتاور اندازه‌گیری شده در طول پخت نسبت داده می‌شود. تکمیل واکنش پخت، موجب تشکیل شبکه‌ای با اتصالات عرضی شده که به نوبه خود باعث انتقال مؤثر بار میان پرکننده و ماتریس می‌شود [۱۷]. در بیشتر پژوهش‌های

## تجربی

### مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش، برای تولید آمیزه‌های لاستیکی شامل دو نوع لاستیک نیتریل بوتادی‌ان با ۳۳ و ۴۵٪ آکریلونیتریل به ترتیب با گرانروی مونی ۴۵ و ۶۰ از شرکت Polimeri Europa ایتالیا، پلی‌وینیل کلرید پودری نوع S-6558 تولید شده با روش پلیمرشدن تعلیقی با شاخص K برابر ۶۵ از پتروشیمی بندرامام (ایران)، نانوگرافن نوع C750 با قطر متوسط ذرات ۱۰-۵ nm، ضخامت کمتر از ۱ μm و سطح ویژه ۷۵۰ m<sup>2</sup>/g محصول شرکت XG Sciences آمریکا، سامانه ولکانش شامل گوگرد، سیکلو هگزیل بنزوتیازول سولفونامید (CBS) و تترامتیل تیورام دی‌سولفید (TMTD) به ترتیب از شرکت‌های رنگینه پارس (ایران)، Vulkacit CZ چین و Bayer آلمان، دی‌اکتیل فتالات از شرکت LG کره جنوبی و روی اکسید (ZnO) و استتاریک اسید به ترتیب از شرکت‌های رنگینه پارس (ایران) و Unichema International مالزی تهیه شدند. مقادیر و عملکرد هر یک از مواد معرفی شده در **جدول ۱** آمده است.

### دستگاه‌ها

آسیاب دوغلتنکی Schwabenthan مدل Polymix 200L ساخت چین، مخلوط‌کن داخلی Haake مدل HBI System90 ساخت آمریکا، دستگاه تحلیلگر فرایند لاستیک مدل RPA2000 ساخت شرکت آلفا تکنولوژی انگلستان، دستگاه کشش نوع STM-5 ساخت شرکت سستم (ایران)، پرس هیدرولیک نوع Daventest ساخت انگلستان، دستگاه Triton مدل Triton 2000 ساخت انگلستان و میکروسکوپ الکترونی عبوری EM 208، مدل Philips ساخت هلند به کار گرفته شد.

### روش‌ها

#### آماده‌سازی نمونه

پیش از اختلاط، به منظور حذف رطوبت موجود در GNP، نانوذرات به مدت ۲ h در دمای ۹۰°C درون خشک‌کن قرار داده شدند [۲۳]. لاستیک نیتریل بوتادی‌ان با آسیاب دوغلتنکی به مدت ۴ min در دمای ۴۰°C خرد و نرم شده و با GNP مخلوط شد. سپس NBR/GNP به قطعات کوچک برای تهیه نمونه‌های آمیخته و نانوکامپوزیت برش داده شد. گفتنی است، سامانه پخت در مرحله نهایی و پس از آماده‌سازی نمونه‌ها اضافه شد. از طرف دیگر، PVC با نرم‌کننده درون بشر به مدت ۳ min در دمای معمولی مخلوط شد. آمیخته‌های اصلی (master) (فاقد سامانه پخت) با مخلوط‌کن داخلی Haake

تاکنون انجام شده درباره پلیمرهای تقویت شده با نانوپرکننده‌ها، سرعت پخت نانوکامپوزیت‌ها به مراتب بیش از نمونه‌های پرنشده بوده که افزایش غلظت این پرکننده‌ها سبب تسریع در واکنش میان ترکیبات گوگرد و آمیزه‌های لاستیکی شده است [۱۸]. Varghese و همکاران [۶] مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌های NBR/GNP تهیه شده با اختلاط مذاب را گزارش کردند که زمان برشته‌گی نمونه‌ها با افزودن نانوصفحه‌های گرافن به‌طور شایان توجهی بهبود یافت. روند مشابهی برای نانوکامپوزیت‌های با ماتریس NBR دارای نانولوله‌های کربن [۱۹] گزارش شده که افزودن نانولوله به جذب شتاب‌دهنده‌های پخت و در نتیجه تأخیر در شروع فرایند ولکانش منجر شده است. دو دلیل احتمالی که سبب افزایش زمان برشته‌گی و تأخیر در پخت نانوکامپوزیت‌های دارای گرافن شده است، یکی ممانعت این نانوصفحه‌ها در برابر واکنش‌های شتاب‌دهنده-گوگرد و شتاب‌دهنده-روی اکسید در سامانه پخت گوگردی و دیگری جذب جزئی مواد پخت روی سطح این نانوذرات است [۲۰]. بررسی خواص گرانروکشسان الاستومرها با توجه به کاربرد گسترده این مواد، از جایگاه ویژه‌ای برخوردار است. از جنبه‌های مطالعه شده این خواص، رفتار رهایی از تنش است. محمدیان و کرابی [۲۱] درباره رفتار آسایش از تنش نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی تقویت شده با نانو خاک رس مطالعه کردند. نتایج آن‌ها نشان داد، افزودن نانو خاک رس سبب افزایش مدول آسایش در ابتدا و انتهای نمودار (مدول اولیه و نهایی) شد. همچنین، مدول اولیه و نهایی برای نمونه‌های پخت شده بسیار بیشتر بود. دلیل این نتیجه، به ایجاد محدودیت در حرکت زنجیرها به وسیله اتصالات عرضی نسبت داده شد. شایان ذکر است، در مطالعه دیگری [۲۲] این نتیجه به دست آمد که افزودن نانوذرات خاک رس، موجب افزایش شیب در نواحی کشسان و گرانرو نمودار مدول آسایش شده است. همچنین در نمونه‌های پخت نشده، شیب نمودار در ناحیه گرانرو بیش از شیب آن در ناحیه کشسان بود، در حالی که در نمونه‌های پخت شده، روند معکوس مشاهده شد. در تفسیر این مشاهدات این‌طور بیان شد که اتصالات عرضی همانند پل‌هایی برای برگشت‌پذیری نمونه‌ها عمل کرده‌اند.

پژوهش حاضر با هدف بررسی خواص پخت، کششی و گرانروکشسانی نانوکامپوزیت‌های NBR/PVC دارای GNP انجام شد و ارتباط بین این خواص با شکل‌شناسی از یافته‌های این پژوهش به‌شمار می‌آید. افزون بر این برای اولین بار اثر دما بر خواص کششی این نانوکامپوزیت مطالعه و بررسی شده است، به‌طوری که نشان داده شد، وجود نانوگرافن، کاهش خواص را با افزایش دما موجب شده است.

جدول ۱- فرمول‌بندی نمونه‌ها.

مقدار (phr)			نقش اجزا در فرمول‌بندی	اجزای افزودنی
نانوکامپوزیت	آلیاژ	آمیزه		
۷۰	۷۰	۱۰۰	لاستیک (جز اول آمیخته)	نیتریل بوتادی‌ان
۳۰	۳۰	-	پلاستیک (جز دوم آمیخته)	پلی‌وینیل کلرید
۱۰	۱۰	۸	نرم‌کننده	دی‌اکتیل فتالات
۱/۵، ۱، ۰/۵	-	-	تقویت‌کننده	گرافن
۳/۵	۳/۵	۵	فعال‌کننده	روی اکسید
۱/۴	۱/۴	۲		استتاریک اسید
۱	۱	۱/۴	عامل پخت	گوگرد
۱	۱	۱/۴	شتاب‌دهنده	CBS
۰/۲۵	۰/۲۵	۰/۳		TMTD

سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵°C با دستگاه کشش نوع STM-5 انجام شد.

#### تجزیه دینامیکی - مکانیکی - گرمایی (DMTA)

تجزیه دینامیکی - مکانیکی - گرمایی برای بررسی مقدار سازگاری نمونه‌ها در دستگاه Triton مدل Triton 2000 انجام شد. این آزمون، در بسامد ۱ Hz، گستره دمایی ۱۰۰°C تا ۱۰۰°C، سرعت گرمادهی ۵°C/min برای نمونه با ابعاد ۵×۱×۲ cm به شیوه خمش سه نقطه‌ای انجام شد.

#### میکروسکوپی الکترونی عبوری

شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری با ولتاژ شتابی ۱۰۰ kV بررسی شد. بخش‌های فوق باریک با Ultracut UCT، شرکت Leica (آلمان) در دمای ۵۵°C به دست آمد.

#### نتایج و بحث

##### شکل‌شناسی

شکل ۱ تصاویر TEM نمونه‌های دارای ۱/۵ phr نانوغرافن را نشان می‌دهد. خطوط مشکی تیره، نواحی خاکستری تیره و نواحی سفید روشن که در تصویر مشاهده می‌شوند، به ترتیب نمایانگر صفحه‌های GNP، لاستیک NBR و پلاستیک PVC است. در نمونه NBR با درصد زیاد آکریلونیتریل، قطره‌های پراکنده PVC ریزتر می‌شود و حاکی از نزدیک شدن گرانروی دو فاز و نیز افزایش سازگاری بین دو پلیمر است که در نتیجه شکست قطره‌ها در اندازه‌های ریزتر

مجهز به چرخاننده بنبوری در دمای ۱۵۰°C، سرعت ۵۰ rpm، حجم ۵۵ cm<sup>3</sup> و ضریب پرشدگی ۰/۸ تهیه شدند. سپس، NBR و PVC به همراه سایر مواد به مخلوط‌کن داخلی اضافه شدند. اختلاط به مدت ۶ min تا رسیدن به گشتاور ثابت ادامه یافت. پس از آن، آمیخته از مخلوط‌کن داخلی خارج شد و با آسیاب دوغلتکی به شکل ورق درآمد. پس از خنک‌شدن نمونه‌ها و در آخرین مرحله، سامانه پخت به منظور تهیه آمیخته نهایی روی آسیاب دوغلتکی در دمای ۴۰°C به مدت ۸ min به آمیخته اصلی اضافه شد.

#### آزمون‌ها

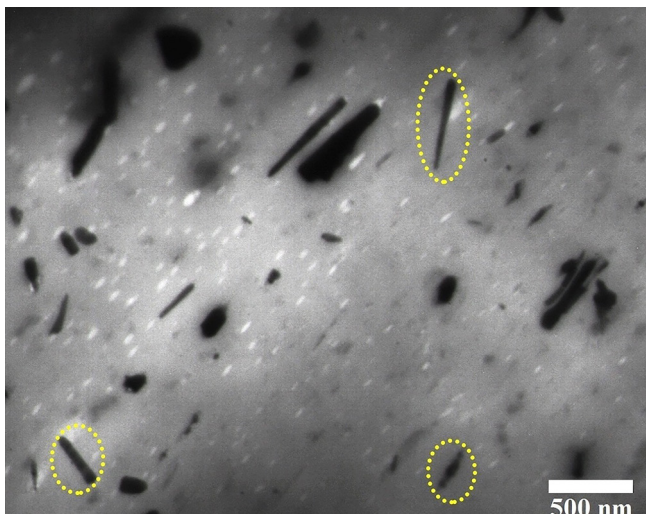
##### تحلیلگر فرایند لاستیک (RPA)

در این پژوهش، برای تعیین رفتار پخت و رهایی از تنش، از دستگاه تحلیلگر فرایند لاستیک مدل RPA2000 استفاده شد. این آزمون در چهار مرحله انجام شد. شرایط آزمون بدین ترتیب بود که در مرحله ۱، نمونه‌ها در حالت پیچشی و ایستا، در کرنش ۶۹/۷۵٪ و دمای ۵۰°C قرار گرفتند. سپس در مرحله ۲، در دمای ۱۵۰°C، کرنش ۶/۹۸٪ و بسامد ۱/۶۸ Hz پخت شدند. در ادامه در مرحله ۳، نمونه‌ها تا دمای ۵۰°C در شرایط کرنش و بسامد مرحله ۲ سرد شدند. در نهایت، در مرحله ۴، نمونه‌های پخت شده مطابق با شرایط مرحله اول تحت رهایی از تنش قرار گرفتند.

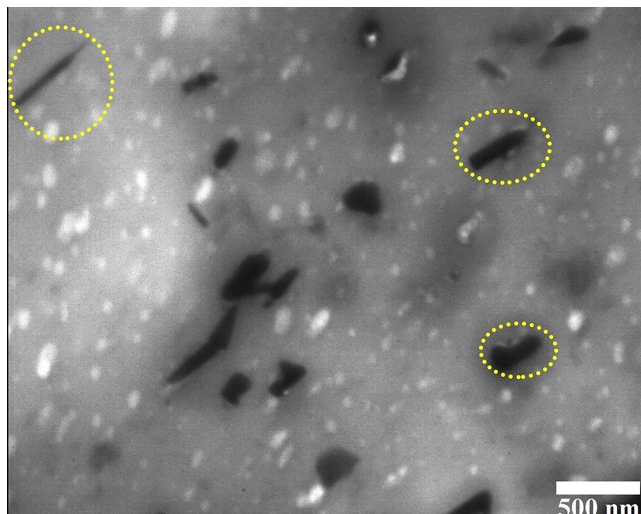
##### آزمون خواص کششی

برای انجام آزمون، نمونه‌ها با ابعاد مدنظر بریده شدند و در دمای ۱۵۰°C و فشار ۱۵۰ kg/cm<sup>3</sup> در پرس هیدرولیک پخت و سپس در دمای معمولی خنک شدند. آزمون کشش با سرعت ۵۰۰ mm/min در





(ب)



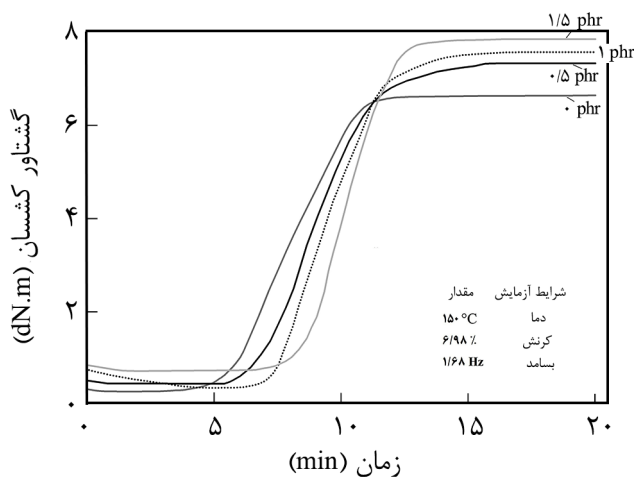
(الف)

شکل ۱- تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های دارای ۱/۵ phr نانوغرافن: (الف) NBR33 و (ب) NBR45.

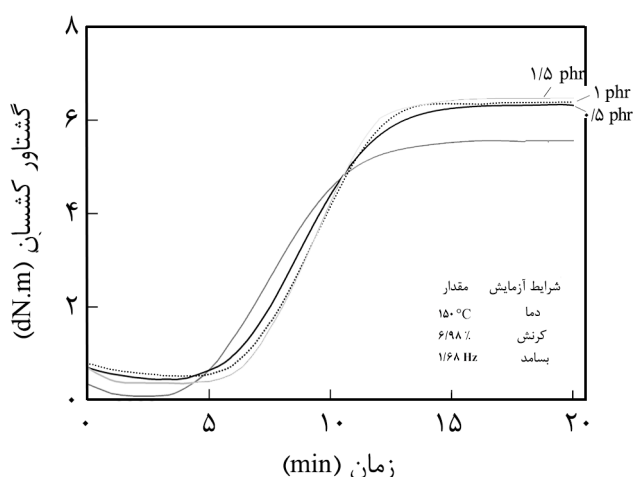
### بررسی خواص پخت

برای بررسی چگونگی پخت آمیخته‌های دارای لاستیک، از نمودار تغییرات گشتاور پخت (رئوگرام) استفاده می‌شود. ابتدا، با گرم شدن آمیخته، گرانروی کاهش می‌یابد و منحنی افت ناچیزی نشان می‌دهد. به موازات تغییراتی که ضمن فرایند پخت در خواص نمونه لاستیکی ایجاد می‌شود، سفتی و مقاومت نمونه به تدریج افزایش می‌یابد تا زمانی که پخت کامل شده و گشتاور پخت به حداکثر مقدار برسد. گشتاور پخت نمونه‌ها در شکل ۲ نشان داده شده است. با افزایش مقدار نانوصفحه‌ها، گشتاور نهایی پخت افزایش می‌یابد که حسب نانوذرات در اتصالات عرضی، سبب افزایش این پارامتر شده است.

طی فرایند برش حاصل می‌شود. در هر دو نمونه با درصدهای زیاد و متوسط ACN، نانوصفحه‌های گرافن به خوبی در ماتریس آمیخته NBR/PVC پراکنش یافته و انبوهش زیادی از نانوصفحه‌ها دیده نمی‌شود. به عبارت دیگر، در برخی از تصاویر TEM به نظر می‌رسد، ساختارهای میان‌لایه‌ای شده و ورقه‌ای شده از نانوصفحه‌ها وجود دارند که به شکل دایره در شکل نشان داده شده است. وجود این ساختارها نشان می‌دهد، تا حد زیادی برهم‌کنش میان ماتریس پلیمری و نانوصفحه‌های GNP ارتقا یافته است. همین موضوع سبب بهبود خواص مکانیکی شده که در بررسی خواص مکانیکی بحث می‌شود.



(ب)



(الف)

شکل ۲- تغییرات گشتاور پخت نمونه‌های دارای مقادیر مختلف نانوغرافن: (الف) NBR33 و (ب) NBR45.

جدول ۲- پارامترهای پخت نمونه‌های دارای مقادیر مختلف آکریلونیتریل و نانوغرافن.

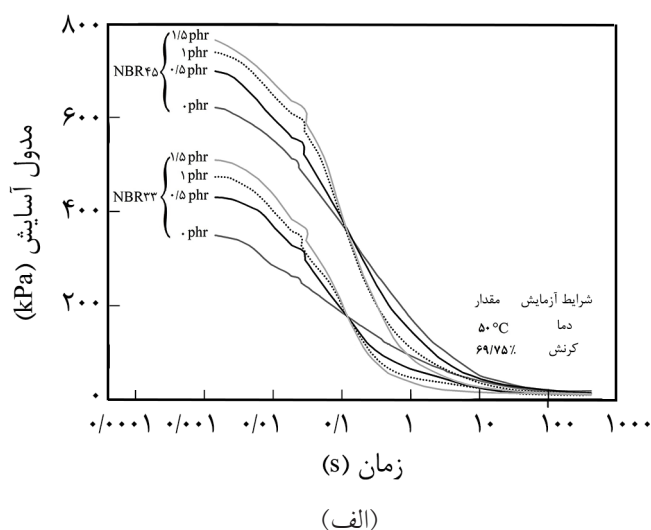
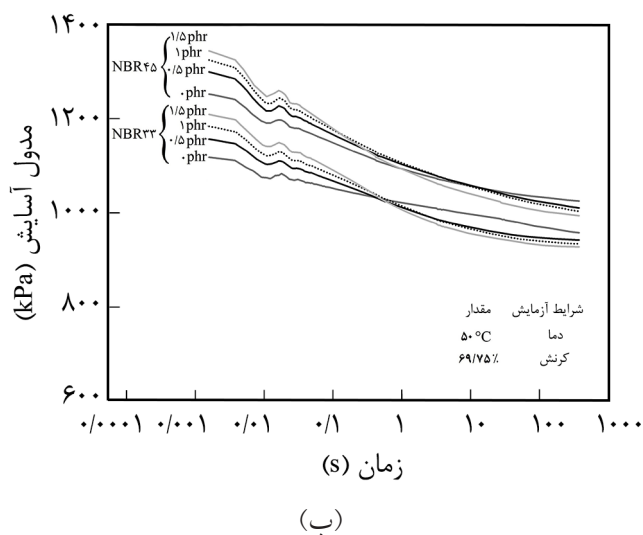
پارامترهای پخت			متغیرها	
سرعت پخت (dN.m/min)	زمان پخت بهینه (min)	زمان برشتگی (min)	مقدار نانوغرافن (phr)	ACN (%)
۰/۷۱۴	۱۰/۳۱	۴/۸۵	۰	۳۳
۰/۷۸۲	۱۰/۶۶	۶/۰۵	۰/۵	
۰/۸۶۴	۱۰/۷۶	۶/۴۹	۱	
۱/۰۱۳	۱۰/۸۴	۶/۷۸	۱/۵	
۱/۱۱	۱۱/۰۷	۵/۸۸	۰	۴۵
۱/۱۹۷	۱۱/۴۵	۶/۴۴	۰/۵	
۱/۳۸۱	۱۱/۷۱	۷/۵۳	۱	
۱/۶۱۵	۱۱/۸۲	۸/۳۵	۱/۵	

با افزایش مقدار GNP افزایش یافته است. این نانوذرات به دلیل ماهیت متخلخل اکثر پرکننده‌های کربنی، مقداری از عوامل پخت را به سطح خود جذب می‌کنند و بنابراین تکمیل پخت نمونه‌ها در زمان طولانی‌تری انجام می‌شود [۶]. در نمونه‌های با درصد زیاد ACN، زمان پخت بهینه بیشتری دیده می‌شود که دلیل آن پیوندهای دوگانه کمتر این آمیزه‌ها و طولانی‌شدن زمان ایجاد اتصالات عرضی است. سرعت پخت که معیاری از سرعت افزایش چگالی اتصالات عرضی است، با افزایش مقدار GNP در همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش نانوپرکننده‌های کربنی، سبب بهبود انتقال گرما از دستگاه RPA به نانوکامپوزیت می‌شود و بنابراین سرعت پخت را افزایش می‌دهد. نمونه‌های دارای درصد زیاد ACN به دلیل قطبیت بیشتر، به تشکیل سریع‌تر پل‌های سولفیدی کمک می‌کنند و نسبت به نمونه‌های دارای درصد متوسط ACN، سرعت پخت را به مقدار بیشتری افزایش می‌دهند.

#### بررسی خواص رهایی از تنش

نمودار تغییرات مدول آسایش نمونه‌ها، پیش و پس از فرایند پخت در **شکل ۳** نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، با افزایش مقدار نانوصفحه‌های گرافن، مدول اولیه نمونه‌ها در حالت پیش و پس از پخت افزایش یافته است. برهم‌کنش خوب این نانوپرکننده با ماتریس NBR/PVC، سفتی نانوکامپوزیت را زیاد کرده است. بنابراین، مقدار مدول نیز با افزایش مقدار نانوذرات، روند افزایشی دارد. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه‌های پخت نشده به‌طور کامل از تنش اعمال شده رهایی یافته‌اند و مدول نهایی تقریباً نزدیک به صفر دارند. درحالی‌که نمونه‌های پخت‌شده به علت وجود اتصالات عرضی میان زنجیرهای لاستیک، محدودیت حرکت دارند و

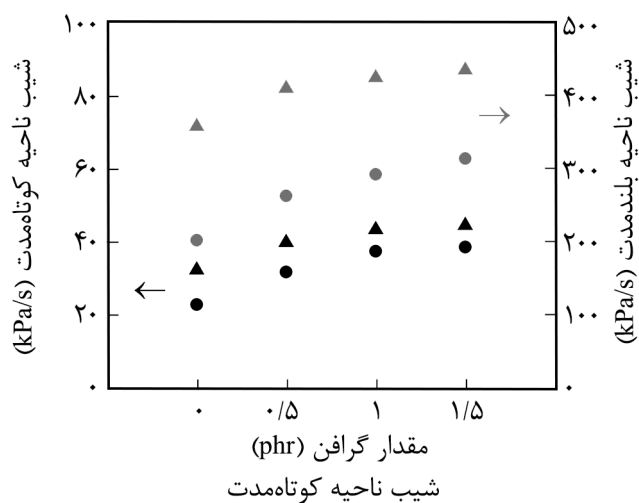
پارامترهای پخت نمونه‌ها در **جدول ۲** آمده است. دو عامل اصلی که سبب تغییر گشتاور نهایی نمونه‌ها می‌شود، مقدار نانوتقویت‌کننده و درصد ACN در فاز NBR است. به‌طوری‌که با افزایش مقدار GNP و درصد ACN، گشتاور نهایی پخت افزایش می‌یابد. برهم‌کنش خوب نانوصفحه‌های GNP با ماتریس NBR/PVC سبب افزایش گشتاور لازم برای تکمیل پخت می‌شود. اما، از آنجا که GNP به دلیل گروه‌های قطبی بسیار کم، برهم‌کنش مؤثرتری با نمونه‌های دارای درصد متوسط ACN دارد، در این نمونه‌ها، تغییرات گشتاور نسبت به سایر نمونه‌ها محسوس‌تر است. نمونه‌های دارای NBR با درصد زیاد ACN، به دلیل بیشتر بودن گرانروی فاز لاستیک، گشتاور بیشتری نشان می‌دهند. افزون بر این، ممکن است قطبیت بیشتر این نمونه‌ها سبب چسبندگی بهتر با فاز PVC و افزایش گشتاور شود. زمان ایمنی از برشتگی نمونه‌ها با افزایش مقدار GNP، روند افزایشی نشان می‌دهد که با توجه به شکل‌شناسی صفحه‌ای نانوذرات GNP، در شروع فرایند پخت لاستیک، این نانوذرات تا حدودی مانع واکنش بین اجزای سامانه پخت می‌شوند و شروع و تکمیل این فرایند را به تأخیر می‌اندازند [۶]. در مقایسه نمونه‌های NBR با درصد‌های زیاد و متوسط ACN، نمونه‌های دارای درصد زیاد ACN، زمان برشتگی طولانی‌تری دارند. دلیل آن کاهش درصد گروه‌های بوتادی‌ان دارای پیوند دوگانه است که شکل‌گیری اتصالات عرضی را کاهش می‌دهد. بنابراین، مدت زمان بیشتری برای شروع فرایند پخت لازم است. افزایش این پارامتر در مواردی مانند فرایند تزریق نانوکامپوزیت‌های برپایه NBR/PVC حائز اهمیت بوده که لازم است پیش از پخت کامل جزء لاستیک، عمل پرشدن قالب به‌خوبی انجام شود. پارامتر پخت بهینه (زمان رسیدن گشتاور نمونه به ۹۰٪ گشتاور بیشینه)،



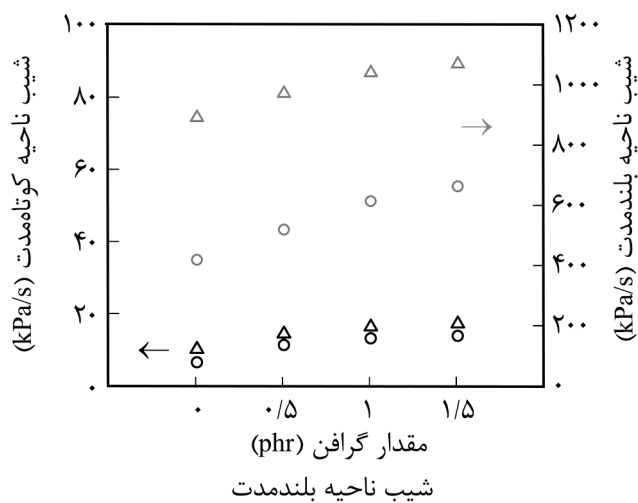
شکل ۳- تغییرات مدول آسایش نمونه‌ها: (الف) پیش از پخت و (ب) پس از پخت.

بین پرکننده و ماتریس پلیمری در خواص رهایی از تنش کامپوزیت‌ها بررسی شده است [۲۱، ۲۲، ۲۴]. به‌طور کلی، نمودار مدول آسایش نمونه‌ها به دو ناحیه کوتاه‌مدت و بلندمدت تقسیم می‌شود. شکل ۴، شیب این نواحی را برای نمونه‌هایی با مقادیر مختلف GNP و درصدهای زیاد و متوسط ACN نشان می‌دهد. در ناحیه اول که مربوط به زمان‌های کمتر از ۰/۰۱ s است، شیب کاهش مدول تا حدود زیادی به حرکت‌های

قابلیت آسودگی کامل را ندارند. با افزایش مقدار نانوتقویت کننده، مقدار کاهش در نمودار مدول آسایش نمونه‌ها افزایش یافته است که علت آن، شکست ساختار پرکننده حین اعمال کرنش است. نمونه‌های دارای NBR با درصد متوسط ACN، کاهش مدول کمتری را نشان می‌دهند که دلیل آن، بیشتر بودن چگالی اتصالات عرضی به‌وجود آمده در لاستیک پخت شده است. در مطالعات مختلف نقش پدیده‌هایی مانند گره‌خوردگی زنجیرهای پلیمری و برهم‌کنش‌های



▲ NBR 45 - پیش از پخت  
○ NBR 33 - پیش از پخت  
▲ NBR 45 - پس از پخت  
● NBR 33 - پس از پخت



▲ NBR 45 - پیش از پخت  
○ NBR 33 - پیش از پخت  
▲ NBR 45 - پس از پخت  
● NBR 33 - پس از پخت

شکل ۴- شیب در ناحیه کوتاه و بلندمدت نمودار مدول آسایش نمونه‌ها: (الف) پیش از پخت و (ب) پس از پخت.

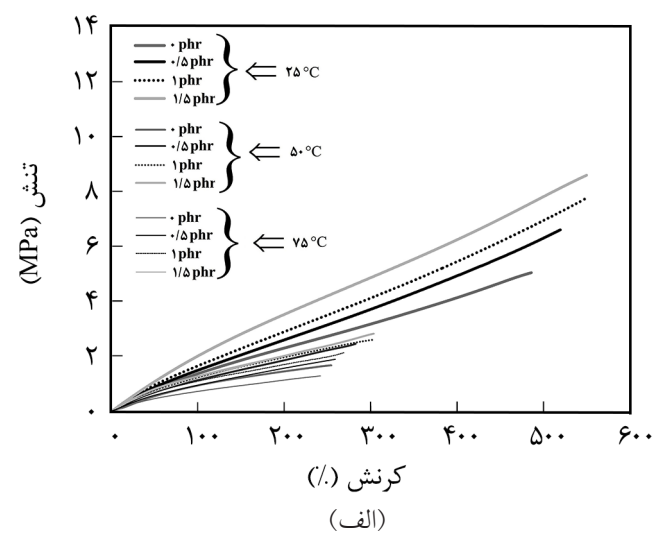
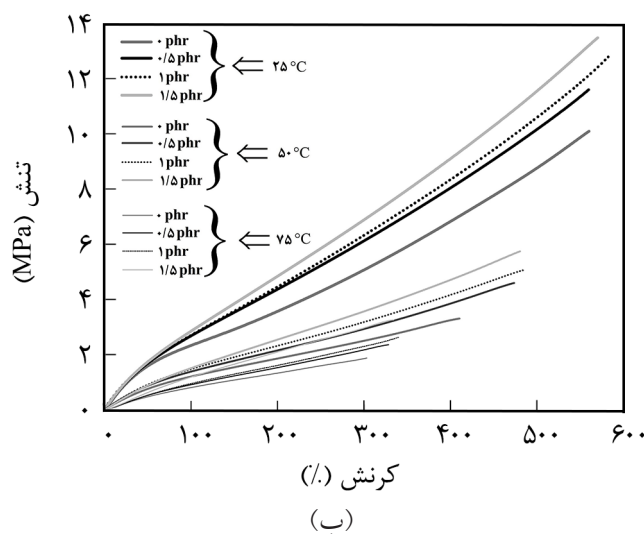


سبب سهولت گسستگی در نمونه‌های پخت نشده با درصد زیاد ACN می‌شود. افزایش شیب ناحیه بلندمدت نمونه‌های پخت شده با افزایش درصد ACN، به دلیل استحکام کمتر پل‌های گوگردی بیشتر است که امکان شکست بیشتر اتصالات عرضی را برای این نمونه‌ها در پی دارد.

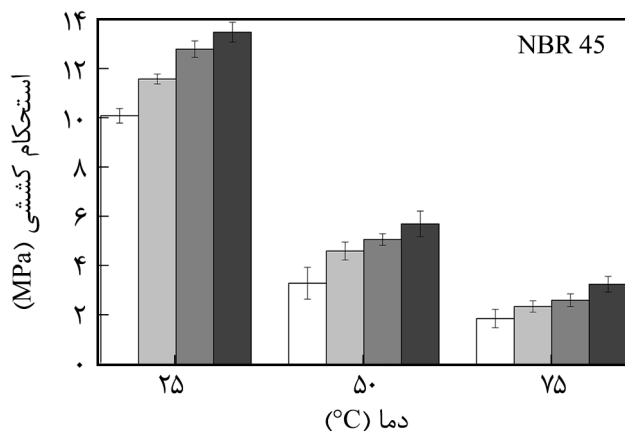
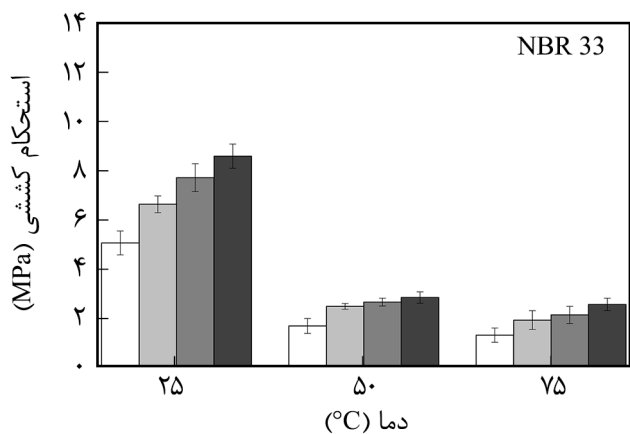
#### بررسی اثر دما و مقدار گرافن بر خواص کششی

نمودارهای تنش-کرنش نمونه‌ها در سه دمای مختلف در شکل ۵ نشان داده شده است. افزایش دما در آزمون کشش نمونه‌ها، اثر شایان توجهی بر فاز پلاستیکی دارد. زیرا در دماهای بیشتر، PVC نرم شده و مقدار استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی به شدت کم می‌شود. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاهش خواص کششی برای نمونه‌های دارای NBR با درصد زیاد ACN محسوس‌تر است که به دلیل ماهیت پلاستیکی‌تر آن نسبت به نمونه‌های دارای NBR با درصد متوسط ACN است. خواص کششی نمونه‌ها در سه دمای آزمون نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزایش غلظت GNP اثر مثبتی بر خواص مکانیکی نمونه‌ها دارد و کاهش شایان توجه خواص کششی ناشی از افزایش دما را تا حد زیادی کاهش داده است. به عبارت دیگر می‌توان عنوان کرد، حفظ پایداری ابعادی با وجود نانو صفحه‌ها افزایش یافته است. در دمایی معین، با افزایش غلظت GNP، خواص کششی نظیر استحکام، مدول و ازدیاد طول تا پارگی افزایش یافته است. با وجود این، در مقادیر GNP بیشتر، ازدیاد طول تا پارگی به دلیل محدودیت حرکت زنجیرها و کاهش قابلیت کشش آن‌ها، به مقدار ناچیزی کاهش یافته است.

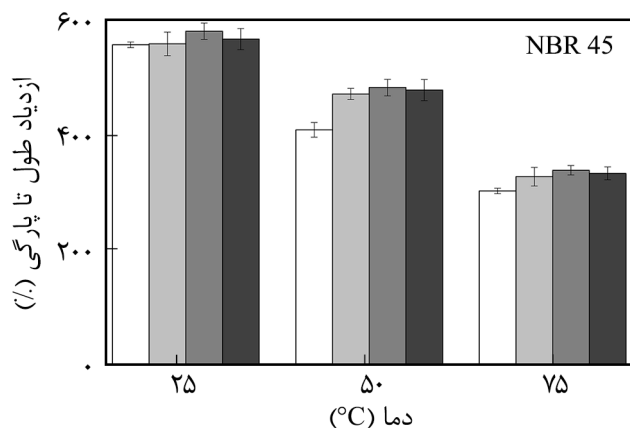
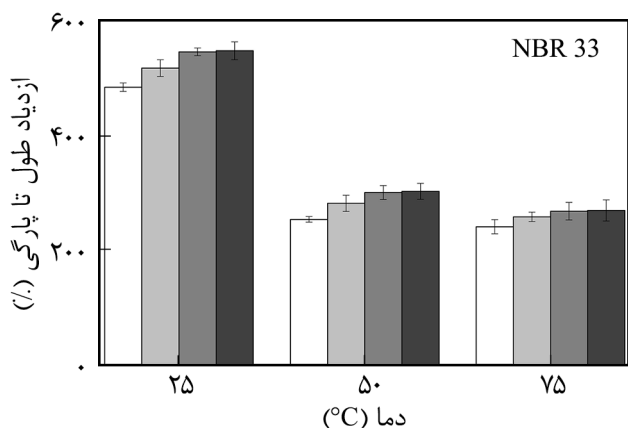
کشسان همانند گره‌خوردگی‌ها در نمونه‌های پیش از پخت ارتباط دارد و در نمونه‌های پخت‌شده، این کاهش مدول بیشتر متأثر از برگشت‌پذیری اتصالات عرضی در زمان‌های بسیار کوتاه است. در ناحیه دوم که مربوط به زمان‌های بیش از ۰/۱ s است، کاهش مدول بیشتر متأثر از حرکت‌های گرانبند همانند باز شدن گره‌خوردگی‌ها و شکست ساختار پرکننده در نمونه‌های پیش از پخت است. در حالی که در نمونه‌های پخت‌شده، این کاهش مدول در ناحیه گرانبند به دلیل تغییر شکل پل‌های گوگردی و در برخی موارد از هم‌گسستگی اتصالات عرضی با گذشت زمان است. نمونه‌های پخت‌شده شیب ناحیه بلندمدت به مراتب کمتری نسبت به نمونه‌های پخت‌نشده دارند که علت آن تشکیل پل‌های انعطاف‌پذیر گوگردی و کاهش احتمال حرکت‌های گرانبند است. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت GNP، شیب نواحی کوتاه و بلندمدت افزایش یافته که به معنای افزایش هم‌زمان رفتارهای کشسان و گرانبند است. این تغییرات به‌ویژه در ناحیه بلندمدت شدت بیشتری دارد. نمونه‌های دارای درصد زیاد ACN، شیب ناحیه کوتاه‌مدت و به‌ویژه شیب ناحیه بلندمدت بیشتری را در مقایسه با نمونه‌های دارای درصد متوسط ACN نشان می‌دهند. برهم‌کنش بهتر لاستیک NBR دارای درصد زیاد ACN با فاز PVC، چسبندگی بهتر این دو فاز پیش از پخت و طول بیشتر پل‌های گوگردی تشکیل شده پس از پخت، علت افزایش بازگشت‌پذیری و شیب بیشتر ناحیه کوتاه‌مدت پس از اعمال کرنش است. گروه‌های بوتادی‌ان بخش نرم لاستیک نیتریل بوتادی‌ان و گروه‌های ACN به علت داشتن قطبیت زیاد، بخش سفت آن را تشکیل می‌دهند. بنابراین در مدت زمان طولانی، کرنش اعمال شده



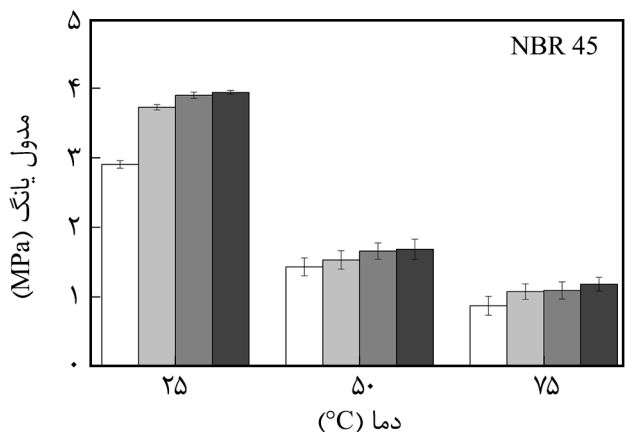
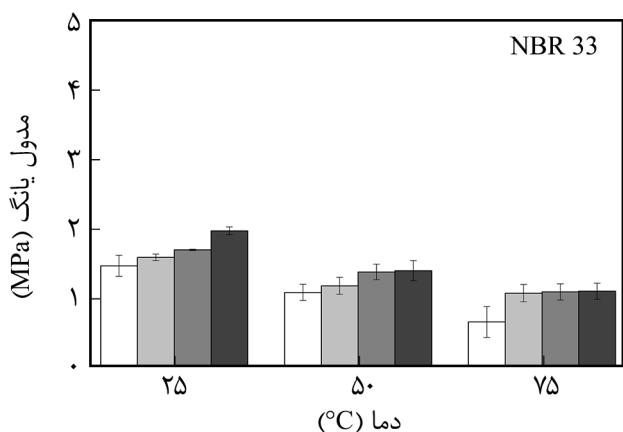
شکل ۵- نمودار تنش-کرنش نمونه‌ها در سه دمای ۲۵، ۵۰ و ۷۵°C دارای: (الف) NBR33 و (ب) NBR45.



(الف)



(ب)



(ج)



مقدار نانوغرافن در آمیزه‌ها (phr)

شکل ۶- خواص کششی نمونه‌های دارای NBR با درصد‌های متوسط و زیاد ACN بر حسب دما: (الف) استحکام کششی، (ب) ازدیاد طول تا پارگی و (ج) مدول یانگ.

مطابق شکل ۷، در حالت خالص، با  $T_g$  مربوط به لاستیک NBR با درصدهای متوسط و زیاد ACN به ترتیب برابر با  $۹۷/۳$  و  $۸۶/۶^\circ\text{C}$  است. در نانوکامپوزیت‌های دارای NBR با ۳۳ و ۴۵٪ از ACN، اختلاف دو پیک به ترتیب برابر با  $۳۶/۲$  و  $۲۱/۲^\circ\text{C}$  مشخص شد که با توجه به اختلاف کمتر دمای انتقال شیشه‌ای در نمونه دارای درصد زیاد ACN، سازگاری دو فاز بیشتر شده و ذرات PVC با اندازه‌های کوچک‌تر مطابق تصاویر TEM مشاهده می‌شوند. می‌توان چنین اظهار داشت، تغییرات در پیک  $T_g$  مربوط به دو پلیمر و مقدار شایان توجه نزدیک شدن  $T_g$  دو فاز، نشانگر سازگاری بسیار زیاد NBR با درصد زیاد ACN و PVC با یکدیگر است که به ریزش شدن اندازه ذرات PVC منجر شده است. این مشاهدات با تصاویر TEM در این پژوهش و گزارش‌های پیشین تأیید شده است [۲۵، ۲۶].

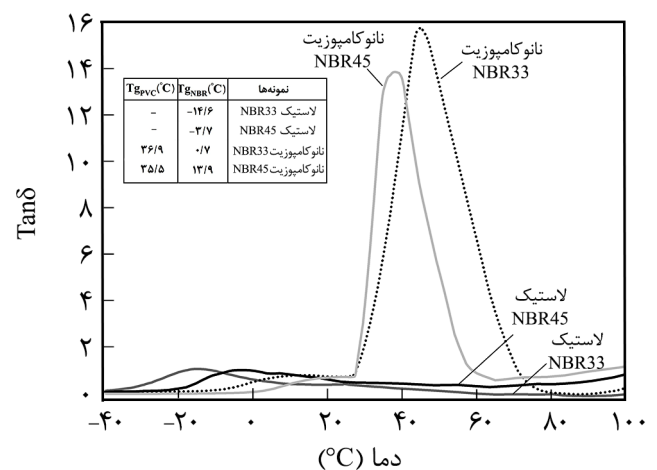
### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر GNP و نیز دو درصد مختلف ACN بر خواص ولکانش، رئولوژی و کششی آمیخته‌های NBR/PVC بررسی شده است. با افزایش مقدار GNP و نیز استفاده از NBR با درصد زیاد ACN، زمان برشتگی، زمان پخت بهینه و همچنین سرعت پخت افزایش یافت. افزایش زمان برشتگی پارامتر مهمی در فرایندهایی مانند قالب‌گیری تزریقی است و افزایش آن، مانع از پخت زودرس نمونه‌ها می‌شود. در آزمون‌هایی از تنش، نمونه‌های دارای GNP مدول اولیه بیشتر، مدول نهایی کمتر و کاهش مدول بیشتری را نسبت به آمیخته‌ها نشان دادند. مدول اولیه نمونه‌های با درصد بیشتر ACN، هم در نمونه‌های پخت‌شده و هم در نمونه‌های پخت‌نشده، بیشتر بود. افزایش مقدار GNP به آمیخته، سبب افزایش هم‌زمان شیب نواحی کوتاه و بلندمدت شد. همین نتیجه، در نمونه‌های دارای درصد زیاد ACN نسبت به نمونه‌های با درصد متوسط ACN مشاهده شد. فرایند پخت، شیب ناحیه کوتاه‌مدت را افزایش و شیب ناحیه بلندمدت را به شدت کاهش داده است. افزودن GNP به آمیخته سبب بهبود استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول یانگ به‌ویژه در نمونه‌های آمیخته دارای درصد متوسط ACN شد، در حالی که افزایش بیشتر آن، باعث کاهش ناچیز ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های نانوکامپوزیت شد. افزایش دما سبب کاهش چشمگیر خواص کششی به‌ویژه در نمونه‌های دارای درصد زیاد ACN شد که افزایش مقدار گرافن تا حد زیادی این کاهش شایان توجه خواص کششی را کاهش داد.

همان‌طور که در تصاویر TEM (شکل ۱) مشاهده شد، نانوصفحه‌های گرافن در ماتریس هر دو نمونه دارای درصدهای زیاد و متوسط ACN، به‌خوبی پراکنش یافته‌اند و نفوذ مؤثر زنجیرهای پلیمری در فصل مشترک نانوصفحه‌ها حاصل شده است. بنابراین تنش اعمال شده، به‌خوبی از ماتریس به نانوتقویت‌کننده انتقال یافته و استحکام کششی افزایش یافته است. افزودن GNP به هر دو آمیخته دارای NBR با درصدهای متفاوت ACN، سبب افزایش مدول نمونه‌ها شد. به عبارت دیگر، مقاومت نمونه‌ها با افزایش نانوصفحه‌ها در برابر تنش اعمال شده افزایش یافت. نمونه‌های دارای درصد ACN بیشتر به دلیل داشتن ماهیت قطبی‌تر، برهم‌کنش بیشتری با فاز PVC دارند و خواص مکانیکی بارزتری را نشان می‌دهند.

### بررسی آزمون گرمایی - دینامیکی - مکانیکی

در شکل ۷، نمودار  $\text{Tan}\delta$  برحسب دما برای نمونه‌های لاستیکی و نانوکامپوزیتی دارای دو ترکیب زیاد و متوسط از آکریلونیتریل به همراه دمای انتقال شیشه‌ای هر جزء نشان داده شده است. مقدار نزدیک شدن دمای انتقال شیشه‌ای در آمیخته‌های پلیمری معیاری از مقدار سازگاری دو فاز است. به‌طور کلی، با نزدیک شدن دمای انتقال شیشه‌ای اجزای آمیخته، سازگاری فازها افزایش یافته تا اینکه در نمودار  $\text{Tan}\delta$  آمیخته کاملاً امتزاج‌پذیر یک قله مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای دیده می‌شود. اما از آنجا که فراهم آوردن شرایطی که بتواند زنجیرهای درشت مولکول فازهای پلیمری را در کنار یکدیگر قرار دهد بسیار مشکل است، بنابراین در آمیخته‌های پلیمری نمودار  $\text{Tan}\delta$  اغلب دو قله‌ای است. طبق جدول مشخصات، دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_g$ ) برای پلاستیک PVC معادل  $۸۳^\circ\text{C}$  است و اختلاف آن



شکل ۷- نمودار مدول اتلاف برحسب دما برای نمونه‌های لاستیکی و نانوکامپوزیت‌ها.

## قدردانی

از صندوق حمایت از پژوهشگران و فناوران کشور برای حمایت از

این طرح به شماره ۹۲۰۱۲۵۳۷ تشکر می‌شود.

## مراجع

1. Beidakhovidi M.M.A., Kokabi M., Ahmadi A., and Hemmati M., PVC/NBR-SBR Blend and Its Desirable Tear Strength, *Polym. Sci. Technol.*, **2**, 71-77, 2004.
2. Perera M.C.S., Ishiaku U.S., and Ishak Z.A.M., Thermal Degradation of PVC/NBR and PVC/ENR50 Binary Blends and PVC/ENR50/NBR Ternary Blends Studied by DMA and Solid State NMR, *Polym. Degrad. Stab.*, **3**, 393-402, 2000.
3. Markovic G. and Visakh P.M. (Eds.), *Rubber Nano Blends: Preparation, Characterization and Applications*, Springer, UK, 83, 2017.
4. Yasin T., Ahmed S., Yoshii F., and Makuuchi K., Effect of Acrylonitrile Content on Physical Properties of Electron Beam Irradiated Acrylonitrile-Butadiene Rubber, *React. Funct. Polym.*, **3**, 113-118, 2003.
5. Mai Y.W. and Yu Z.Z., *Polymer Nanocomposites*, Woodhead, England, Chapt. 12, 2006.
6. Varghese T.V., Kumar H.A., Anitha S., Ratheesh S., Rajeev R.S., and Rao V.L., Reinforcement of Acrylonitrile Butadiene Rubber Using Pristine Few Layer Graphene and Its Hybrid Fillers, *Carbon*, **61**, 476-486, 2013.
7. Das A., Boldt R., Jurk R., Jehnichen D., Fischer D., Stöckelhuber K.W., and Heinrich G., Nano-scale Morphological Analysis of Graphene-Rubber Composites Using 3D Transmission Electron Microscopy, *Rsc Adv.*, **18**, 9300-9307, 2014.
8. Sadasivuni K.K., Ponnamma D., Thomas S., and Grohens Y., Evolution from Graphite to Graphene Elastomer Composites, *Prog. Polym. Sci.*, **4**, 749-780, 2014.
9. Potts J.R., Dreyer D.R., Bielawski C.W., and Ruoff R.S., Graphene-Based Polymer Nanocomposites, *Polymer (Guildf)*, **1**, 5-25, 2011.
10. Manafi P., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., and Manafi M.R., Crystallization and Morphology of Nanocomposites Based on Poly(lactic acid)/Graphene Nanoplatelets: Effect of Nanoparticles Functionalization, *Polym. Sci. Technol.*, **5**, 383-394, 2015.
11. Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., and Ruoff R.S., Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets, *ACS Nano*, **2**, 1227-1233, 2010.
12. Karimtehrani M., Ehsani Namin P., and Ghasemi I., Functionalization of Graphene Nanoplatelet and the Shape Memory Properties of Nanocomposite Based on Thermoplastic Elastomer Polyurethane/Poly(vinyl chloride)/Graphene Nanoplatelets, *Polym. Sci. Technol.*, **4**, 287-297, 2017.
13. Paran S.M.R., Naderi G., and Ghoreishy M.H.R., Microstructure and Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Nanocomposites Based on PA6/NBR/HNT, *Polym. Compos.*, **38**, E451-E461, 2017.
14. Hajibaba A., Naderi G., Esmizadeh E., and Ghoreishy M.H.R., Morphology and Dynamic-Mechanical Properties of PVC/NBR Blends Reinforced with Two Types of Nanoparticles, *J. Compos. Mater.*, **2**, 131-141, 2014.
15. Li H., Wang L., Song G., Gu Z.H., Li P., Zhang C.H., and Gao L., Study of NBR/PVC/OMMT Nanocomposites Prepared by Mechanical Blending, *Iran. Polym. J.*, **1**, 39-46, 2010.
16. Al-Ghamdi A.A., Al-Ghamdi A.A., Al-Turki Y., Yakuphanoglu F., and El-Tantawy F., Electromagnetic Shielding Properties of Graphene/Acrylonitrile Butadiene Rubber Nanocomposites for Portable and Flexible Electronic Devices, *Compos., Part B: Eng.*, 212-219, 88, 2016.
17. Zhan Y., Wu J., Xia H., Yan N., Fei G., and Yuan G., Dispersion and Exfoliation of Graphene in Rubber by an Ultrasonically-Assisted Latex Mixing and In Situ Reduction Process, *Macromol. Mater. Eng.*, **7**, 590-602, 2011.
18. Ismail M.N. and Khalaf A.I., Styrene-Butadiene Rubber/Graphite Powder Composites: Rheometrical, Physicomechanical, and Morphological Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 298-304, 2011.
19. Sui G., Zhong W.H., Yang X.P., Yu Y.H., and Zhao S.H., Preparation and Properties of Natural Rubber Composites Reinforced with Pretreated Carbon Nanotubes, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 1543-1549, 2008.
20. Litvinov V.M. and Steeman P.A.M., EPDM-Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, as Studied

- By Low-Resolution  $^1\text{H}$  NMR, *Macromolecules*, **25**, 8476-8490, 1999.
21. Mohammadian S. and Karrabi M., Study on the Stress Relaxation of Nano Clay-Rubber Nanocomposites Considering Standard Linear Solid Model, *J. Rubber Res.*, **20**, 20-32, 2017.
22. Mohammadian-Gezaz S. and Karrabi M., Characterization of the Viscoelastic and Vulcanization Behavior of Natural Rubber Nanocomposites Having Different Levels of Nano Silicate/Black, *Prog. Rubber Plast. Recycl. Technol.*, **4**, 261-280, 2017.
23. Reghat M., Ehsani Namin P., Azizi H., Ghasemi I., and Karrabi M., Shear-Induced Crystallization of Poly(lactic acid)/ Graphene Nanocomposite, *Polym. Sci. Technol.*, **5**, 413-425, 2017.
24. Karrabi M. and Mohammadian-Gezaz S., Study of the Cure Characteristics and Viscoelastic Behavior of Styrene - Butadiene Rubber Compounds by Using a Rubber Process Analyzer, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **3**, 209-216, 2010.
25. Mohammadian-Gezaz S. and Khoshhal A., Phase Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Nylon 6 Based Blends Prepared via Successive In Situ Ring Opening Polymerization, *J. Macromol. Sci. Part B*, **4**, 262-278, 2017.
26. Noh Y.J., Joh H.I., Yu J., Hwang S.H., Lee S., Lee C.H., Kim S.Y., and Youn J.R., Ultra-High Dispersion of Graphene in Polymer Composite via Solvent Free Fabrication and Functionalization, *Sci. Report*, **5**, 1-7, 2015.