ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت کوپلیمر (اکریلونیتریل - بوتادین)تقویت شده به وسیله نانوکربنات کلسیم با استفاده از آزمون نفوذپذیری ^{زهرا شکوری^{*}}

چکیدہ

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 کوپلیمر (اکریلونیتریل - بوتادین) تقویت شده به وسیله نانوذرات کربنات کلسیم در محدوده دمایی 2°45-25 و همچنین، استفاده از آزمون نفوذپذیری حلال جهت ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیتهای پلیمری است. نتایج نشان میدهند 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 میشود (کاهش 22 درصدی ضریب نفوذ) و در غلظتهای بالاتر، روند صعودی بویژه در دماهای بالاتر مشاهده شد. با افزایش درجه حرارت، مکانیسم نفوذ در نانوکامپوزیتهای تولیدی به حالت نفوذ فیکی نزدیکتر گردیدافزایش غلظت نانوذره مقدار تورم و سرعت نفوذ حلال و موچنین، انرژی فعالسازی (تا حدود دو برابر) کاهش نشان می دهندبا 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، آزمونهای نفوذیودی، مکانیکی و تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختار رفتاری مشابه برای نانوکامپوزیتهای تولیدی ارایه نمودند و میتوان پیشنهاد کرد که از آزمون نفوذپذیری به عنوان ریزساختار رفتاری مشابه برای نانوکامپوزیتهای تولیدی ارایه نمودند و میتوان پیشنهاد کرد که از آزمون نفوذپذیری به عنوان

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

ييشگفتار

بهبود کارایی در فرآورده های پلیمری همواره مورد توجه پژوهشگران و تولیدکنندگان بوده است. تقویت پلیمرها به وسیله ذرات نانومقیاس یکی از امیدبخش ترین شیوههای تولید مواد با کارایی بالاست. نانوکامپوزیتهای پلیمری به عنوان یکی از جذابترین زمینههای پژوهشی علم پلیمر در سده 21 بشمار می وند 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 ریز ساختار تشکیل شده در نانوکامپوزیت به دقت مورد ارزیابی قرار گیرد و بر اساس خواص مورد نظر ریزساختار مطلوب طراحی و عملی شود. امروزه شیوههایی متنوع برای ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیتهای پلیمری ارایه شده است که از محدودیتهای آنها میتوان به هزینههای بالا اشاره کرد. دستیابی به شیوههای شناسایی ارزانتر و سادهتر راه را برای تجاری شدن نانوکامپوزیتهای پلیمری هموارتر میسازد. تا به امروز از آزمونهای نفوذپذیری برای بررسی رفتار عبورناپذیری کامپوزیتهای سنتی و نانو كاميوزيتهاى يليمرى استفاده شده است، اما استفاده از این آزمون با نگاهی ویژه به ارزیابی و شناسایی ریزساختار فرآوردههای پلیمری از دید پژوهشگران پنهان مانده است. بررسی رفتار انتقال کوچک مولکولها در مواد پلیمری موضوع پژوهشهای بسیاری بوده است. آمیناباوی [1] فرايند انتقال حلالهاى آلى همچون انواع گوناگون الكلهاى آليفاتيك را در پليمرهاى پلىيورتان، اپی کلروهیدرین و نیتریل تقویت شده به وسیله دوده مورد ارزیابی قرار داد. مطالعات وی و همکارانش نتیجه جالب توجه وقوع رفتار نامعمول در فرايند نفوذ اينگونه الكلها از پليمرها بود كه علت اين مكانيسم وقوع فرايند استخراج از یلیمر در طول فرایند نفود حلال در پلیمرها بیان شد. اشنايدر [2] رفتار نفوذ پلييورتان جهت تعيين مكانيسم انتقال كوچك مولكولها را با تمركز بر نوع نفوذ كننده و همچنین، طبیعت پلیمر مورد بررسی قرار داد. با افزایش قطبيت نفوذ كننده در ميان حلالهايي همچون كلروينتان و ترى كلروآلكانها و اورتو دى كلروبنزن، تورم تا مقدار

¹-Schneider

تورم فلوئوروالاستومرها در متانول و نیز مخلوطی از متانول و دیگر حلالهای 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 C° 200 بر اساس قانون فیک با فرض ثابت بودن ضريب نفوذ و همچنين تغيير هندسه لاستيک به وسيله بووير 8 و جلوس 4 مورد مطالعه قرار گرفته است [4]. اپوکسیدار کردن لاستیک طبیعی بر فرایند نفوذ حلالها (پنتان، هگزان، هپتان و اکتان) نیز شیوهای برای بهبود مقاومت تورمي لاستيک طبيعي گزارش شده است [5]. لاواندی [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 كاهش سرعت نفوذ روغن با افزایش مقدار دوده تا حدود 20%ست. همچنین، با افزایش ابعاد ذرات دوده، سرعت نفوذ افزایش یافته اما با کاهش ساختار تجمعات دوده، سرعت نفوذ كاهش مىيابدافزون بر اين، يونيكريشنان⁶ و همكارانش [7و8] خواص انتقالي حلالهاي آليفاتيك و آروماتیک را در لاستیک نیتریل شبکهای شده با سیستمهای ولکانش گوناگون (گوگردی سنتی و کارا، پروکسیدی و همچنین، ترکیبی از این سیستمها) در محدوده دمایی C°60-28 مطالعه نمودند. بر اساس گزارشهای موجود [7 ، 8 و 9] مقدار پیوندهای عرضی تنها عامل كنترل كننده تورم شبكه نبوده و عواملي همچون توزیع این گونه پیوندهای عرضی و همچنین، طبيعت شيميايى پيوندها مىتواند بر رفتار جذب حلال اثرگذار باشد. نتایج کوندو [10] نشان میدهد که كلرويرن و همچنين، تركيبات آن با اتيلن- وينيل استات (در درصدهای بالای کلروپرن) افزون بر دارا بودن خواص کششی مناسب، از مقاومت بالاتری در برابر حلال و فرسودگی حلالی برخوردار است. سوجیت⁸ [13-11] رفتار

چشمگیری در پلییورتان افزایش می یابد. همچنین، رفتار

- ²-Myers
- ³-Bouvier
- ⁴-Gelus
- ⁵-Lawandy
- ⁶-Unnikrishnan
- ⁷-Kundu
- ⁸-Sujith

رفتار تورمی آلیاژهای لاستیک طبیعی *ا* 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 C°58-28 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 می باشد. استفاده از دوده و سیلیکا نیز سبب بهبود مقاومت نفوذپذیری این گونه آمیزههای لاستیکی می شود.

اثر نانوذرات گوناگون بر رفتار نفوذپذیری آمیزههای لاستیکی [15و14] و نانوکامپوزیتهای لاستیکی [16-20] نشان مي دهد كه وجود ذرات نفوذنا پذير مقاومت نفوذپذیری مطلوبی برای لاستیک فراهم آورده و نانوذرات به دلیل دارای بودن سطح تماس بالاتر [21] از توانایی بیشتری برخوردارند. برای مثال، آکپورهنور¹[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 نانوكامپوزيتهاى اكريلونيتريل-بوتادين كربوكسيله گزارش نمودند [23]. بتازگی اثر نانوسیلیکا بر مقاومت نفوذپذیری لاستیک اکریلونیتریل-بوتادین در برابر سوخت هیدروکربنی در راستای ارزیابی مقاومت روغنى محصول توليدى مورد مطالعه قرار گرفته است [24]. نتایج نشان میدهد که استفاده همزمان از 60% دوده به همراه 30% سیلیکا میتواند محصولی با مقاومت روغنى قابل توجه فراهم آورد.روى هم رفته، نتايج نشان مىدهد كه انتقال حلال از پليمر وابسته به ساختار،بلورینگی و آرایش یافتگی در پلیمر، وزن مولکولی، چگالی و نوع پیوندهای عرضی تشکیل شده، حضور پركننده، ابعاد مولكول نفوذ كننده (فعاليت حلال) و همچنین، درجه حرارت میباشد [25]. تا کنون از آزمون تورم برای بررسی موردهایی همچون موردهای زیر نیز استفاده شده است:

۱-ارزیابی ساختار شبکه اتصالات عرضی در لاستیک (طول و چگالی اتصالات عرضی) [26].
2- ارزیابی برهمکنشهای پرکننده- پرکننده و پلیمر- یرکننده (یا استفاده از ترسیم نمودار Kraus) [72 و 28]
3- ارزیابی و تعیین پارامتر برهمکنش پلیمر- حلال (χ) (29].
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 [21].
7- ارزیابی کیفیت سوخت بر اساس تعیین مقدار ترکیبات آلیاژهای در سوخت ایر اساس تعیین مقدار مرکیبات آلیاژهای پلیمری [21].

تا به امروز گزارشهای محدودی در زمینه بررسی رفتارنفوذپذیری پلیمرهای تقویت شده به وسیله نانوکربنات کلسیم ارائه شده است. همچنین، ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیتهای پلیمری با استفاده از آزمونهای نفوذپذیری در کمتر گزارشی ارایه شده است. در این پژوهش، نانوکامپوزیتهای کوپلیمر اکریلونیتریل-بوتادین به وسیله دستگاه مخلوط کن داخلی و قالب گیری فشاری گرمایی تولید شدند.فرایند انتقال تولوئن در نانوکامپوزیتهای تولیدی به وسیله آزمون جذب حلال در محدوده دمایی 2°45-25 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 41از شرکت کومهو²کرهجنوبی و نانوکربنات کلسیم با نام تجاری Socal-312 فرآورده شرکت

¹-Akporhonor

² -Kumho

(3)

سالوی¹, بلژیک با مشخصات ارایه شده در جدول 1 مورد استفاده قرار گرفتند. اکسیدروی از شرکت صنایع رنگینه پارس ایران، اسید استئاریک از کشور مالزی، ضداکسنده (IPPD 4010NA)، شتابدهندههای²CBS و TMTD از شرکت بایر آلمان و تولوئن به عنوان حلال از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای تولید نانوکامپوزیتها، ابتدا لاستیک و سپس نانوکربنات کلسیم (غلظت متغییر 25-0 درصد) به مخلوط کن وارد شده و در ادامه اکسیدروی (4 درصد)، اسید استئاریک (2درصد) و ضداکسنده (1 درصد) به آن اضافه شد. زمان اختلاط در این مرحله 10 دقیقه بود. پس اضافه شد. زمان اختلاط در این مرحله 10 دقیقه بود. پس از 24 ساعت، گوگرد (2 درصد) و شتابدهندهها (8/ از 24 ساعت، گوگرد (2 درصد) و شتابدهنده از گردید. درصد=CBSو 4/0 درصد = TMTD)به آمیزه اضافه گردید. در ادامه نیز آمیزههای تولیدی مورد فرایند پخت قرار گرفتند.

دستگاهها و تجهیزات

برای انجام عملیات اختلاط نانوذرات کربنات کلسیم یا پلیمر از دستگاه مخلوط کن آزمایشگاهی با حجم 350 سیسی، سرعت چرخ دنده70دور در دقیقه در دمای 70°C و ضریب پرشدگی 7/0 استفاده شد. پخت نمونهها به وسیله پرس هیدرولیک آزمایشگاهی در دمای 20°C1،تحت فشاره10MP و مدت زمان 11 دقیقه انجام گرفت. از میکروسکوپ الکترونی روبشی⁴، مدل 160-S شرکت ژاپنی هیتاچی با ولتاژ kV 15 برای بررسی پراکندگی نانوذره در پلیمر استفاده شد.

آزمون تورم

آزمون تورم نمونهها مطابق با استاندارد 35،30 ASTM D 471-06 در حلال تولوئن و در سه دما (25، 35 و2°45) انجام شد. با قرار دادن نمونه با ابعاد مشخص (45°23) در حلال، میزان تغییر وزن نمونهها بر حسب زمان (72 ساعت) اندازه گیری شد. منحنیهای تورم تعادلی بر حسب زمان برای هر یک از نمونهها ترسیم

¹-Solvay

شد. در نهایت نیز با استفاده از روابط ارایه شده، نسبت تورم، شاخص تورم، چگالی پیوندهای عرضی (μ)، کسر حجمی پلیمر (ν) و تغییر انرژی آزاد گیبس(ΔG)به وسیله رابطه فلوری- هاگینز [33]محاسبه شدند: $\Delta G = RT [ln(1-\nu) + \nu + \nu\chi^2]$ (1) (1) چگالی پیوندهای عرضی با استفاده از داده های آزمون تورم و معادله فلوری - رنر [34] محاسبه شد: $\nu = \frac{1}{\sqrt{2}}$

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

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

در این روابط v کسر حجمی پلیمر، m_s وزن نمونه پس از تورم تعادلی، m_{ex} وزن نمونه خشک شده، $\rho_p چگالی$ $پلیمر، <math>\rho_p چگالی حلال (<math>0/42 \ 0/80$ برای تولوئن)، χ ضریب برهمکنش پلیمر- حلال (0/42 برای تولوئن- لاستیک نیتریل)، V حجم مولی حلال ($106/3 \ cm^3/mol$)، 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.

 $(Q) = \frac{(Q) + (Q) + (Q) + (Q) + (Q)}{(Q) + (Q) + (Q) + (Q)}$ (4)

نتايج و تحليل

پراکندگی نانوذرات کربنات کلسیم در بستر پلیمری

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

²-N-cyclohexyl-2-benzothiazole sulphonamide

³-Tetra Methyl Thiuram Disulphide

⁴ -Scanning Electron Microscope (SEM)

نانوکامپوزیتهای حاوی غلظتهای پایین تر از 15% نانوذره، چنین پدیدهای مشاهده نمی شود. به دلیل تشکیل تجمعات نانوذرات و ترشوندگی ضعیف نانوذره [35]، پدیده خروج نانوذره از بستر پلیمری دیده می شود که این پدیده می تواند 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 می توان انتظار داشت که نانوکامپوزیتهای حاوی غلظتهای پایین تر از 15% رفتار کاملاً متفاوتی ناشی از آزمون تورم می تواند تصویر روشن تری از این پدیده ها و هم چنین، 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_{0}) نانوکامپوزیت به طور محسوسی کاسته شده و سرعت جذب حلال نیز کاهش مییابد (جدول 2). همان گونه که انتظار میرود با افزایش نانوکربنات کلسیم در بستر پلیمری، قابلیت تورم

نانوکامپوزیت کاهش می یابد. در صورتی که نانوذره با پلیمر ناسازگار باشد، در سطح مشترک دو فاز تشکیل ریز حفرهها می توانند به عنوان حجم آزاد در سیستم عمل کرده و به راحتی در دسترس مولکولهای نفوذکننده قرار گیرند و از این رو مقدار نفوذپذیری نمونه افزایش یابد [36]. این پدیده در مواردی که تجمع نانوذرات در بستر پلیمری تشکیل شده باشد نیز رخ خواهد داد. از این رو، در غلظتهای بالای نانوذره می توان این اثر را با افزایش مقدار نسبت تورم مشاهده کرد که به گونه محسوسی برای نانوکامپوزیتهای حاوی غلظت 15% و بالاتر مشاهده می شود. افزایش دما می تواند اثر محدودی بر تورم نانوکامپوزیتها داشته باشد، اگرچه در برخی گزارشها مشاهده شده است که افزایش دما می تواند سبب افزایش نسبت تورم پلیمر گردد[5 و37]. اگرچه برای نفوذ مونومر اكريلونيتريل در لاستيك اكريلونيتريل افزايش دما سبب كاهش تورم پليمر خالص شده است [38]. جالب توجه است که در نانوکامپوزیتها با افزایش غلظت نانوذره، روند افزایشی تورم نانوکامپوزیت نسبت به افزایش دما کاهش می یابد. این پدیده نشان می دهد که با افزایش غلظت، رقابت میان پدیدههای جذب و دفع حلال شدیدتر شده و در دماهای بالا، فرایند دفع غالبتر بوده (به دلیل افزایش قابلیت تحرک زنجیرهای پلیمری) و همین امر سبب مشاهده مقدار تورم نهایی کمتر برای این گونه نانو كامپوزيت هاست.

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

لمول المستحصات فالوغربتات فتسيم بافار رصه فارابين يروسس	جدول ۱- مشخص	ات کا	سیم بک	ر رفته	در ا	ین پژو	وهش
---	--------------	-------	--------	--------	------	--------	-----

٣٣

ارزیابی ریزساختار نانوکامپوزیت کوپلیمر (اکریلونیتریل- بوتادین)تقویت شده به...



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیتهای حاوی غلظتهای متفاوت نانوکربنات کلسیم: (الف) ۵% ، (ب) ۱۰%، (ج) ۵۵% ، (د) ۲۰% ، (و) ۲۵%

		11 01 1	0 0	J ~ J ~ J.	2 •			07.	
	45°C			35°C			25°C		
ΔG (J/mol)	ν	Q_∞	ΔG (J _/ mol)	ν	Q_∞	ΔG (J/mol)	ν	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

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

افزایش مقدار نانو کربنات کلسیم سبب روند افزایشی در کسر حجمی و در نتیجه آن چگالی ظاهری پیوندهای عرضی در نانو کامپوزیتها می شود (جدول 2). اگرچه روند مشابهی برای این دو شاخصه همانند دیگر پارامترهای ذکر شده نسبت به مقدار بهینه یر کننده مشاهده می شود.

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]:

$$K_s = \frac{Q}{M_s} \tag{5}$$

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

¹-Vant Hoff

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 مبداء 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.

∆H _s	∆S _s	%
(J/mol)	(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 می شود که این فرایند گرماگیر به حساب می آید (تغییرات آنتالپی مثبت). در حالی که در مکانیسم لانگمیر بستر پلیمری حاوی مکانهایی است که مولکولهای حلال آنها را پر می کنند و با آزادسازی حرارت همراه است (تغییرات آنتالپی منفی).

ایگوی¹ تغییرات آنتالپی در لاستیک طبیعی و کامپوزیتهای 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 حاوى 15% نانوذره باشد. بر اساس تصاوير ميكروسكوپي نیز مشاهده شد که در این غلظت بحرانی، تغییر قابل توجهی در ریزساختار نانوکامپوزیت و همچنین، کیفیت پراکنش نانوذره در بستر پلیمری رخ میدهد. تشکیل تجمعات نانوذره در بستر سبب افزایش حجم آزاد شده که این پدیده فرایند جذب حلال را تسهیل میبخشد و از اينرو شاهد تغييرات قابل توجه در ΔH_s خواهيم بود. اثر غلظت نانوذره بر تغییرات آنتروپی (ΔS_s) در نانوکامپوزیتهای تولیدی از مقدار محدودی برخوردار است. همچنین، بر اساس دیگر گزارشها [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 میماند.

اثر نانوکربنات کلسیم بر تراوایی نانوکامپوزیتهای 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]:

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

در این رابطه، h ضخامت نمونه، θ شیب بخش ابتدایی و خطی منحنی تورم تعادلی (Q_t) بر حسب جذر زمان $\sqrt[n]{\sqrt{t}}$ و ∞ مقدار تورم مولی در حالت تعادل میباشد. اثر غلظت و درجه حرارت فرایند نفوذ بر تغییرات ضرایب نفوذ و تراوایی در شکلهای (2) و (3) نمایش داده شده

¹-Igwe

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 میشود. جانسون روند مشابهی را برای تغییرات ضریب نفوذ نسبت به دما برای لاستیک طبیعی گزارش نمود[5]. همچنین، روند معکوسی برای نانوکامپوزیتهای لاستیک طبیعی تقویت شده به وسیله پودر پوست حلزون (با ابعاد نانومتری معادل با نانوکربنات کلسیم) گزارش شده است [37].

به ازای استفاده از غلظتهای 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 مولکولها جلوگیری کنند کمتر شده و همين امر سبب افزايش ضريب نفوذ به ويژه در دماها و غلظتهای بالاتر می شود. هم چنین، چنین تجمعاتی دارای سطح مشترک ضعیفتری با بستر پلیمری بوده و حتی می توان وجود حفرهها و حجم آزاد در سطح مشترک پلیمر - نانوذره را انتظار داشت. برای نتیجه گیری نهایی در این مورد بررسیهای بیشتر نیازمند است که در بخشهای بعدی به آن پرداخته خواهد شد.

ضرایب نفوذ بدست آمده برای نانوکامپوزیتهای تولیدی بسیار کوچکتر از دیگر سامانههای نانوکامپوزیتی همچون لاستیک طبیعی تقویت شده به وسیله پودر پوست حلزون (20 برابر کمتر) [37]، لاستیک طبیعی-دوده [22]، لاستیک نیتریل-دوده [1]، لاستیک طبیعی-نانورس [47 و 48] که در دیگر گزارشها ارایه شده است، میباشد. از این رو، انتخاب فرمول بندی و همچنین، نانوذره مناسب به همراه استفاده از شرایط تولیدی بهینه میتواند راه برای تولید صنعتی قطعات پلیمری مقاوم در برابر حلالها و مواد شیمیایی نفوذ کننده همچون انواع

www.SID.ir





ضریب تراوایی دارای اثرات ترکیبی از فرایندهای نفوذ (D)و جذب حلال(S) است[38 و 49]: (8)

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

www.SID.ir

برخوردارند 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.

مكانيسم انتقال حلال در نانوكامپوزيتهاي توليدي

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

 $\frac{Q_t}{Q_m} = kt^n$

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

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

در این رابطه، $Q_t ext{ of } Q_{\infty}$ 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 فیکی توان بدست آمده میبایست در حدود 5/0 باشد و برای مکانیسم نفوذ درجه دوم این توان در حدود 1 خواهد بود. در حالی که مقادیر بدست آمده بین 5/0 و 1 نشان دهنده رفتار ناعادی برای نفوذ میباشد [23 و 4].

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 می ساند که در نانوکامپوزیتهای تولیدی مکانیسم انتقال تولوئن از نوع انتقال فیکی است. اگرچه انحراف اندکی از قانون نفوذ فیک نیز به دلیل تمایل اعداد به حدود 0,6 در نتایج مشاهده می شود. در نفوذ فیکی، سرعت نفوذ کننده بسیار پایین تر از سرعت آسودگی زنجیر پلیمری است. این درحالی است که در نفوذ با مکانیسم غیرفیکی که n معادل با 1 می باشد، سرعت نفوذ حلال بالاتر از سرعت آسودگی زنجیرهای پلیمری است [11] بر اساس جدول 4 مشاهده می شود که مکانیسم نفوذ تولوئن در پلیمر خالص مشاهده می شود که مکانیسم نفوذ تولوئن در پلیمر و اس و نانوکامپوزیتهای آن مستقل از مقدار نانوذره در پلیمر و

انرژی فعال سازی

ازانرژی 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 آرینوسی تعیین نمود[38 و 43]:

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

در این رابطه X می تواند P و یا D بوده و X_0 نیز ضریب y_0 ین و این E_X می تواند E_X انرژی فعال سازی فرایند مربوطه و P نیز به ترتیب ثابت جهانی گازها و درجه حرارت مطلق می باشند. با ترسیم منحنی لگاریتمی بر

(9)

حسب 1/T و بدست آوردن شیب منحنی که در واقع معادل با Ea/R- است، می توان انرژی فعال سازی را برای هر نمونه معین کرد (جدول5). با افزایش غلظت تا محدوده 15-10% روند نزولی در انرژی فعال سازی (تا حدود دو برابر) مشاهده می شود و با افزایش بیش تر نانو ذره روند صعودی محسوس در انرژی فعال سازی مشاهده می شود که به دلیل تشکیل تجمعات نانو ذرات در بستر پلیمری است. وجود چنین تجمعاتی سبب افزایش حساسیت دمایی نانوکامپوزیتهای حاوی غلظت بالای نانوذره می شود. باید توجه داشت که در پایین تر و بالاتر از

غلظت بحرانی نانوذره (غلظت بهینه)پدیدههای متفاوتی به وقوع می پیوندد.

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

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

E _P (kj/mol)	E _D (kj/mol)	%
(تراوایی)	(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





رفتار مكانيكي نانوكامپوزيتهاي توليدي

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، یارامترهای مکانیکی همچون سختی، مدول، استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در شکلهای 4 و 5 ارایه گردید. بر اساس شکل 4 روند تغییرات سختی در اثر افزودن نانوذرات كربنات كلسيم به پليمر تا غلظت بهينه (10-15%) صعودی و از شدت بالاتری برخوردار بوده، اما افزایش غلظت نانوذره به بیش از مقدار بهینه از شدت این تغییرات می کاهد. تغییرات استحکام کششی در اثر افزودن نانوكربنات كلسيم نيز به اثبات مىرساند كه غلظت بهينه نانوکربنات کلسیم در این گونه سامانههای نانوکامپوزیتی در حدود 15% است. در غلظتهای بالای نانوذره، بر اثر برهمكنشهاى فيزيكى ميان ذرات جامد، نانوذرات ترجيح مىدهند به صورت كلوخه شده درآيند كه همين 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 کاهشی در مدول دیده می شود که مشابه دیگر خواص مکانیکی و حتی نفوذپذیری است. استفاده از نانوکربنات

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

نتيجه گيري

هدف از این پژوهش، بررسی رفتار نفوذپذیری کوپلیمر اكريلونيتريل- بوتادين تقويت شده به وسيله 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، نانوكامپوزيتهاى كوپليمر اكريلونيتريل-بوتادين 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 کاهشی در مقادیر ضریب نفوذو 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 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 می شود.

Refrences

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 Alchoholes, 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 غلظت15-10%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 وتصاویر 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 Aacetate) Blend Systems, J. Polym. Research, 13, 171–180, 2006.

12-A. Sujith, and G. Unnikrishnan, Barrier properties of Natural Rubber/Eethylene 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 Ternery 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.