

# اثر نانوخاکرس بر خواص مکانیکی و رفتار فداشوندگی عایق گرمایی بر پایه لاستیک نیتریل

فاطمه عربگل، مهرداد کوکبی\*، احمدرضا بهرامیان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۴۱۱۵-۱۴۳

دریافت: ۹۱/۵/۱۰، پذیرش: ۹۱/۱۱/۲

## چکیده

یکی از مهم‌ترین کاربردهای مواد الاستومری فداشونده، عایق گرمایی موتور موشک است. احتراق سوخت جامد در موتور موشک، محیطی متلاطم متشکل از گازهایی با سرعت بیش از ۱۰۰۰ m/s، دمای بیش از ۳۰۰۰°C و فشاری متجاوز از ۱۰ MPa ایجاد می‌کند که هر آلیاژ فلزی را تخریب می‌کند. عایق‌های گرمایی نانوکامپوزیتی الاستومری در مقایسه با عایق‌های گرمایی مشابه غیرالاستومری، به دلیل تحمل تنش‌های گرمایی و تغییر شکل بیشتر مورد توجه ویژه هستند. لاستیک نیتریل با خواص گرمایی مناسب گزینه مطلوبی برای چنین کاربردهایی است. امروزه تلاش برای افزایش کارایی خواص فداشوندگی این عایق‌ها مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. تاکنون پژوهش‌های اندکی در زمینه استفاده از نانوذرات خاکرس برای افزایش خواص فداشوندگی و مکانیکی عایق گرمایی فداشونده الاستومری موتور موشک انجام شده است. در این پژوهش به کمک نانوفناوری، عایق فداشونده الاستومری با خواص فداشوندگی و مکانیکی برتر ارائه شده است. نتایج مشخص کرد، عایق گرمایی نانوکامپوزیتی الاستومری حاوی ۱۵٪ وزنی نانوخاکرس، در مقایسه با نوع کامپوزیتی، مشخصه‌های برتر زیر را نشان می‌دهد: ۴۶٪ استحکام کششی بیشتر، ۶۰٪ کرنش در نقطه پارگی زیادتر، ۱/۷ برابر مدول کششی بیشتر (در ۱۰۰٪ کرنش) نسبت به کامپوزیت الاستومری، ۶۲٪ افزایش در عدد شاخص عایق، ۳۶٪ کاهش در سرعت‌های فداشوندگی جرمی و پس‌روی سطح تحت شار گرمایی  $2500 \text{ kW/m}^2$  به مدت ۱۵ s.

## واژه‌های کلیدی

عایق گرمایی،  
فداشونده،  
نانوکامپوزیت،  
لاستیک نیتریل،  
دما بالا

## مقدمه

احتراق سوخت در موتور موشک، محیطی متلاطم با فشار و دمای زیاد ایجاد می‌کند. دمای احتراق در موتور موشک به‌طور عملی بیش از  $5000^{\circ}\text{F}$  ( $2760^{\circ}\text{C}$ ) است و فشار نیز به‌طور متناوب از  $1500\text{ psi}$  (۱۰/۳ MPa) بیشتر می‌شود، به‌گونه‌ای که بدون عایق فداشونده، گرمای ناشی از سوختن سوخت جامد، محفظه موتور را منفجر می‌کند. بنابراین برای محافظت موتور موشک هنگام احتراق سوخت، باید اجزای حساس به گرما، عایق شوند. یکی از این اجزا، بدنه موتور موشک است که دربرگیرنده سوخت جامد است. بین سوخت جامد و سطح داخلی بدنه، عایق فداشونده بدنه را از گرمای ایجاد شده حین احتراق سوخت جامد، محافظت می‌کند و زمان رسیدن گرما به بدنه را طولانی‌تر می‌کند. این مواد حین احتراق سوخت، به‌طور جزئی مصرف می‌شوند. سرعت سایش این مواد به اندازه‌ای کم است که تا زمان سوختن و مصرف کامل سوخت، موتور موشک را محافظت می‌کنند [۱، ۲].

عایق گرمایی موتور موشک باید در برابر فشار و دماهای زیاد و شرایط جریان سایشی مقاوم باشد. از مشکلات عایق‌های مرسوم از جنس رزین‌های فنولی، رزین‌های اپوکسی، پوشش‌های ملامین - فرمالدهید دما بالا، سرامیک‌ها یا رزین‌های پلی‌استر، سخت‌شدن پس از پخت و ساختار ترد و شکننده آنهاست که وقتی در معرض تغییرات سریع دما و فشار ناشی از احتراق سوخت قرار می‌گیرند، ترک خورده یا تاول می‌زنند و تحت فشار داخل موتور دچار شکست می‌شوند [۳]. آمیزه‌های فداشونده بر پایه الاستومرها، آمیزه‌های مناسب برای رفع این مشکل هستند. الاستومرهای پرشده به دلیل خواص گرمایی مناسب و تحمل کرنش‌های زیاد، با امکان انتقال تنش‌های متمرکز از بدنه به سوخت، به عنوان عایق‌های داخلی رایج موتور موشک محسوب می‌شوند [۴، ۱] که لاستیک طبیعی یا لاستیک‌های مصنوعی مانند EPM، EPDM و نیتریل پرشده با ذرات یا الیاف مقاوم به گرما از آن جمله‌اند [۵].

عایق‌های الاستومری بر پایه EPDM، پرشده با الیاف کربن و کولار را Guillot [۶] به عنوان عایق فداشونده در موتور موشک به‌کار گرفته است. خواص مکانیکی برای عایق حاوی  $26/75\%$  وزنی الیاف کربن، شامل ازدیاد طول موازی با الیاف  $2/48\%$ ، ازدیاد طول عمود بر الیاف  $4/05\%$ ، استحکام کششی موازی با الیاف  $10/3\text{ MPa}$ ، استحکام کششی عمود بر الیاف  $5\text{ MPa}$ ، سختی  $84\text{ Shore A}$ ، چگالی  $1/098\text{ g/cm}^3$  و سرعت فداشدن  $0/067\text{ mm/s}$  گزارش شد. همچنین، خواص مکانیکی برای عایق حاوی  $20\%$  وزنی الیاف آرامید، شامل ازدیاد طول موازی با الیاف  $24/6\%$ ، ازدیاد طول عمود بر الیاف  $126\%$

استحکام کششی موازی با الیاف  $7/2\text{ MPa}$ ، استحکام کششی عمود بر الیاف  $2/5\text{ MPa}$ ، سختی  $74/4\text{ Shore A}$ ، چگالی  $1/165\text{ g/cm}^3$  و سرعت فداشدن  $0/087\text{ mm/s}$  گزارش شده است (سرعت فداشدن بر مبنای آزمون‌های میدانی گزارش شده است).

تلاش برای افزایش خواص مکانیکی عایق‌های الاستومری بر پایه EPDM، با تغییر فرمول‌بندی آمیزه لاستیکی و استفاده از پرکننده سیلیکا را Harvey [۷] انجام داده است. از سوی دیگر با به‌کارگیری فناوری نانو، Zheng و همکاران [۸] از سال  $2004$  برای بهبود خواص مکانیکی زمینه الاستومری بر پایه لاستیک EPDM تلاش کرده‌اند. آنها با استفاده از  $15\text{ phr}$  نانوآکرس، استحکام کششی این زمینه لاستیکی را از  $5/7\text{ MPa}$  به  $25\text{ MPa}$ ، ازدیاد طول تا پارگی را از  $275$  به  $666\%$ ، مدول در  $100\%$  کرنش را از  $1/83\text{ MPa}$  به  $3/7\text{ MPa}$  و سختی Shore A را از  $67$  به  $74$  افزایش دادند.

Koo و همکاران [۹] افزایش خواص گرمایی و فداشوندگی عایق بر پایه EPDM و الیاف کولار را با نانوالیاف کربنی بررسی کردند. Bhowmick و همکاران [۱۰] نشان دادند، لاستیک نیتریل به دلیل قابلیت زغال‌گذاری بیشتر در مقایسه با لاستیک EPDM و نیز استحکام بیشتر زغال می‌تواند به عنوان عایق گرمایی الاستومری دما بالا استفاده شود. عایق الاستومری بر پایه لاستیک نیتریل مایع پرشده با الیاف کربن - سیلیکای گداخته با مشخصات مکانیکی شامل استحکام کششی و درصد ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب  $6/25\text{ MPa}$  و  $590\%$  توسط Guo و همکاران [۱۱] برای استفاده در موتورهای جت با موفقیت به‌کار رفته است. تلاش برای افزایش خواص مکانیکی و نیز فداشوندگی عایق بر پایه لاستیک نیتریل با به‌کارگیری نانوفناوری همچنان مورد توجه ویژه است.

Lu و همکاران [۱۲]، پژوهشی را به منظور بررسی اثر نوع ذرات شامل گرافیت لایه‌ای، سیلیکا و نانوآکرس بر خواص گرمایی نانوکامپوزیت‌های الاستومری بر پایه لاستیک نیتریل انجام دادند. طبق گزارش آنها نانوآکرس در مقایسه با سیلیکا و گرافیت لایه‌ای اثر بیشتری بر کاهش سرعت پسروری سطح عایق گرمایی (سرعت خطی فداشدن) دارد.

سرعت خطی فداشدن در نمونه حاوی نانوآکرس بر مبنای آزمون اکسی‌استیلن برابر  $0/047\text{ mm/s}$  و کمتر از سرعت جرمی فداشدن در نمونه‌های حاوی سیلیکا و گرافیت لایه‌ای به ترتیب  $0/063\text{ mm/s}$  و  $0/067\text{ mm/s}$  گزارش شده است. سرعت جرمی فداشدن نمونه حاوی نانوآکرس نیز  $0/037\text{ g/s}$  و بیشتر از نمونه‌های حاوی سیلیکا و گرافیت لایه‌ای (به ترتیب  $0/033\text{ g/s}$  و  $0/029\text{ g/s}$ ) گزارش شده است. همچنین، Koo و همکاران [۹] اثر

خاک رس اصلاح شده با نام تجاری کلوزیت 30B (30B Cloisite) ساخت شرکت Southern Clay آمریکا، آروسیل ۲۰۰ با سطح ویژه (BET) برابر  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  ساخت شرکت Degussa آلمان، رزین کومارون ساخت ژاپن و پودر نووالاک با کد IP502 محصول شرکت رزیتان ایران به کار برده شده است. همچنین، بازدارنده‌های شعله مانند  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  محصول شرکت Merck آلمان، ضدشعله روی بورات (ZB) محصول شرکت Zibo Wuwei کشور چین، روغن DOP به عنوان نرم‌کننده، استئاریک اسید و روی اکسید به عنوان فعال‌کننده، N-ایزوپروپیل -N'-فیل -پارا- فنیلن دی‌آمین IPPD4010 به عنوان ضدآکسنده، سامانه پخت شامل گوگرد و شتاب‌دهنده‌های Vulkacit با فرمول‌های شیمیایی دی‌بنزوتیازیل و ۲-مرکاپتوبنزوتیازول از منابع چینی و الیاف کوتاه کربن از شرکت Nippon کشور ژاپن استفاده شده است.

#### دستگاه‌ها

آسیاب دوغلته‌کی آزمایشگاهی مدل Brabender OHG ساخت آلمان برای اختلاط اجزای آمیزه‌ها، رثومتر مدل Gotech ساخت کشور تایوان برای بررسی مشخصات پخت آمیزه‌ها، پرس هیدرولیکی با فشار ۳۰ bar ساخت ایران برای پخت آمیزه‌ها، دستگاه پراش سنج پرتو X (XRD) ساخت شرکت Philips کشور هلند برای بررسی ریزساختار نانو، دستگاه کشش Instron ساخت انگلستان برای مطالعه خواص کششی، سختی سنج Zwick ساخت آلمان برای اندازه‌گیری سختی نمونه‌ها، دستگاه PL-STA1500 ساخت انگلستان برای تحلیل گرمایی و دستگاه شعله اکسی‌استیلن ساخت ایران به منظور مطالعه رفتار فداشوندگی نمونه‌ها به کار گرفته شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز به کمک SEM مدل Hitachi S 4160 ساخت کشور ژاپن تهیه شد. ترازوی رقمی مدل AND با دقت  $\pm 0.0001 \text{ g}$  ساخت کشور ژاپن برای توزین مواد استفاده شد.

#### روش‌ها

##### تهیه نمونه‌ها

برای دست‌یابی به نانوکامپوزیت با فواصل بین‌لایه‌ای (basal) بیشتر، از نانو خاک رس نوع کلوزیت 30B به دلیل قطبیت بیشتر استفاده شد. قطبیت بیشتر این نوع نانو خاک رس در مقایسه با سایر انواع آن موجب می‌شود تا با زمینه لاستیک نیتریل که قطبی است، سازگاری بیشتری داشته باشد و نقش نیروهای الکتروستاتیک را در افزایش فاصله لایه‌های نانو خاک رس و نفوذ لاستیک به درون ساختار لایه‌ای آن مؤثرتر کند. نمونه کامپوزیت و نانوکامپوزیت شامل اجزای

سرعت گرمادهی، یکنواختی پراکنش نانو خاک رس و الیاف نانومتری کربن را بر پایداری گرمایی لاستیک نیتریل بررسی کردند.

Gajiwala [۱۳] طی ثبت اختراعی عایق‌های الاستومری موتور موشک را بر پایه نیتریل ارائه و خواص فیزیکی، مکانیکی و فداشوندگی آنها را گزارش کرده است. باید توجه داشت، نتایج خواص فداشوندگی این عایق‌ها بر مبنای آزمون‌های میدانی گزارش شده است و امکان مقایسه آن با نتایج حاصل از آزمون استاندارد شعله اکسی‌استیلن در آزمایشگاه میسر نیست. او خواص مکانیکی و فداشوندگی عایق‌های فداشونده الاستومری بر پایه لاستیک نیتریل حاوی ۵ تا ۱۰ درصد وزنی نانو خاک رس کلوزیت 10A، ۲ تا ۸ درصد وزنی الیاف پلی‌بنزیمیدازول (PBI) [۱۳] و ۱ تا ۶ درصد وزنی الیاف آزبست و بازالت [۱۴] را به ترتیب با طول  $4/2 \text{ mm}$  تا  $25/4 \text{ mm}$  و  $5$  تا  $25 \mu\text{m}$  گزارش کرده است، ولی مستندات مبنی بر دست‌یابی به ریزساختار نانوکامپوزیت ارائه نکرده است. در این پژوهش، خواص مکانیکی شامل ازدیاد طول موازی با الیاف  $4/88-10/7$ ، ازدیاد طول عمود بر الیاف  $3/68-5/68$ ، استحکام کششی موازی با الیاف  $4/9-8/5 \text{ MPa}$ ، استحکام کششی عمود بر الیاف  $6/9-8/9 \text{ MPa}$ ، سختی Shore A  $69/6-85$  و چگالی  $1/17-1/3 \text{ g/cm}^3$  گزارش شده است [۱۳، ۱۴].

خواص فداشوندگی شامل متوسط درصد افت وزن و متوسط سرعت فداشدن (پس‌روی و خوردگی سطح) برای عایق‌ها با ترکیب درصد‌های متفاوت که در موتورهای متمایزی به شکل میدانی بررسی شده‌اند به ترتیب در محدوده  $10/56-11/59\%$  و  $10/88-10/105 \text{ mm/s}$  برای ناحیه کم‌سرعت، محدوده  $10/32-11/97\%$  و  $10/205-10/258 \text{ mm/s}$  برای ناحیه با سرعت متوسط و محدوده  $14/44-17/78\%$  و  $0/293-0/378 \text{ mm/s}$  برای ناحیه پرسرعت گزارش شده است [۱۳، ۱۴].

که مجدداً تأکید می‌شود، با نتایج آزمایشگاهی قابل مقایسه نیستند. در این پژوهش، اثر نانو خاک رس بر خواص گرمایی و فداشوندگی سامانه مشتمل بر لاستیک نیتریل به عنوان زمینه پلیمری، الیاف کوتاه کربنی به عنوان تقویت‌کننده و افزایش‌دهنده استحکام زغال حاصل از تخریب گرمایی پلیمر، مطالعه شده است و عایق گرمایی فداشونده نانوکامپوزیتی حاصل با در نظر گرفتن ملزومات عایق گرمایی موتور موشک سوخت جامد، در شرایط استاندارد آزمایشگاهی ارزیابی شده است.

#### تجربی

##### مواد

لاستیک نیتریل نوع 35L ساخت شرکت Kumho کشور کره،

به کمک دستگاه XRD با پرتو Co، ولتاژ شتاب دهنده 40 kV و جریان 30 mA در محدوده 2θ برابر 150-2 انجام شد.

چگالی نمونه‌های پخت شده از تقسیم جرم بر حجم معین می‌شود. اندازه‌گیری جرم نمونه‌ها با ترازو و اندازه‌گیری حجم آنها به روش ارشمیدس انجام شد. متوسط سه مقدار به دست آمده برای هر یک از نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت گزارش شده است.

سختی نمونه‌ها در مقیاس Shore A با سختی‌سنج و مطابق با استاندارد ASTM D2240 روی نمونه‌های استوانه‌ای به قطر 13 mm و ارتفاع 6 mm در دمای محیط اندازه‌گیری شد. براساس استاندارد موجود، سختی هر نمونه در پنج ناحیه مختلف آن و در دمای محیط اندازه‌گیری شد. ثبت نتایج، 15 s پس از فرورفتن سوزن دستگاه سختی‌سنج در نمونه انجام و نتیجه نهایی به عنوان میانگین پنج عدد ثبت شده برای هر نمونه گزارش شد.

آزمون کشش، مطابق استاندارد ASTM D412 روی نمونه‌های دمبلی شکل (نوع D) به ضخامت 1/7 mm و طول 40 mm (L) انجام شد. مشخصه‌های کششی نمونه‌ها به وسیله دستگاه کشش با سرعت 500 mm/min در دمای محیط (23°C) اندازه‌گیری شد. این آزمون برای هر یک از نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت 5 مرتبه تکرار شد. آزمون گرم‌اوزن‌سنجی برای ارزیابی پایداری گرمایی روی مقدار بسیار کمی از نمونه‌ها در شرایط محیط خشتی (Ar) با سرعت گرمادهی 10°C/min در محدوده دمای محیط تا 600°C، به وسیله دستگاه STA انجام شد.

رفتار فداشوندگی با کمیت‌های سرعت جرمی (افت وزن نمونه‌ها به ازای واحد زمان) و سرعت خطی (اختلاف ارتفاع نمونه‌ها به ازای واحد زمان) فداشدن و کاهش دمای پشت عایق با آزمون شعله اکسی‌استیلن مطابق استاندارد ASTM E285 ارزیابی و مطالعه شد. برای بررسی سرعت جرمی و خطی فداشدن، نمونه‌های استوانه‌ای به ارتفاع 20 mm به مدت 15 s در معرض شعله اکسی‌استیلن با شار گرمایی ثابت 2500 kW/m<sup>2</sup> قرار گرفتند.

پس از اتمام آزمون جرم و ارتفاع هر یک از نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت با سه مرتبه تکرار اندازه‌گیری شد. برای اندازه‌گیری دمای پشت عایق‌ها نمونه‌های استوانه‌ای دیگری به قطر 10 mm و ارتفاع 5 mm در مرکز صفحه‌ای به ضخامت 5 mm و ابعاد 100×100 mm<sup>2</sup> تعبیه شد. به دور نمونه نوار تفلون با ضریب رسانندگی کمتر از نمونه‌ها (ضریب رسانندگی گرمایی تفلون و نمونه لاستیکی به ترتیب 0/25 و 0/33 W/m<sup>2</sup>.K است) پیچیده شد و با چسب سیلیکون اتصال محکمی با صفحه ایجاد شد. وجود احتمالی هوای محبوس در محل اتصال نیز به عنوان عایقی با ضریب رسانندگی بسیار کم

نانوخاک رس، الیاف کوتاه کربن و زمینه لاستیکی است و مقدار سهم هر یک از این اجزا بر مبنای درصد وزنی بیان شده است. زمینه لاستیکی، شامل افزودنی‌های مرسوم لاستیک، بر مبنای 100 واحد لاستیک (phr) آماده شده است و مقدار افزودنی‌های لاستیک بر حسب phr در نمونه کامپوزیت و نانوکامپوزیت یکسان است. در واقع به ازای افزودن الیاف یا نانوخاک رس از تمام اجزا به یک نسبت کاسته شده است. ترتیب و نحوه اختلاط اجزا به شکل زیر است:

نانوخاک رس به مقدار 15 درصد وزنی مطابق جدول 1 با لاستیک خام نیتریل به کمک مخلوط‌کن دوغلتکی در دمای آمیزه‌کاری لاستیک نیتریل (55°C) مطابق استاندارد ASTM D 3187 مخلوط شد. سپس، افزودنی‌های لاستیک شامل پرکننده (سیلیکا)، بازدارنده‌های شعله (منیزیم هیدروکسید و روی بورات)، روغن نرم‌کننده DOP، رزین کومارون برای افزایش چسبندگی فیزیکی و پودر نوالاک برای افزایش زغال‌گذاری، استتاریک اسید و روی اکسید به عنوان فعال‌کننده و IPPD 4010 به عنوان ضد اکسنده به ترتیب با مخلوط‌کن دوغلتکی به آمیزه لاستیک و نانوخاک رس افزوده شد.

پس از گذشت یک روز در دمای محیط، برای جلوگیری از پخت جزئی سامانه پخت شامل گوگرد و شتاب‌دهنده‌ها به وسیله مخلوط‌کن دوغلتکی به آمیزه مزبور اضافه شدند. الیاف کوتاه کربن نیز به مقدار 5 درصد وزنی به روش محلول به آمیزه اضافه شده است. نمونه مرجع بدون نانوخاک رس، حاوی 5 درصد وزنی الیاف نیز برای بررسی اثر نانوخاک رس در آمیزه لاستیکی تهیه شد. از آنجا که افزودن الیاف کربن به دلیل رسانایی گرمایی بیشتر در انتقال گرما اثر می‌گذارد، سعی شده است مقدار آن حداقل ممکن در نظر گرفته شود، به طوری که خواص مکانیکی را در حد لازم تقویت کند.

مشخصات پخت نانوکامپوزیت‌ها به وسیله دستگاه رثومتر در دمای 160°C و مطابق با استاندارد ASTM D 2084 معین شد. بررسی ساختار بین‌لایه‌ای یا ورقه‌ای لایه‌های سیلیکاتی در نانوکامپوزیت‌ها

جدول 1- فرمول‌بندی نمونه‌ها.

نمونه (کد)	مقدار (%wt)	
	الیاف کوتاه کربن (CF)	آمیزه لاستیکی
کامپوزیت (5CF)	5	95
نانوکامپوزیت (5CF-15CL)	5	80

بین لایه‌ای تشکیل شده است. پیک دوم در موقعیت  $2\theta$  برابر  $11/0^\circ$  برای نانوآکارس در جدول ۲ گزارش شده است که مربوط به صفحات کمتر اصلاح شده نانوآکارس است. موقعیت این پیک نیز در نمونه نانو کامپوزیتی به  $6/3^\circ$  کاهش یافته است که بیانگر نفوذ نسبی زنجیرهای پلیمری در بین این صفحات و افزایش فاصله‌ای معادل  $7 \text{ \AA}$  (از  $9/3 \text{ \AA}$  در نانوآکارس اصلاح شده به  $16/3 \text{ \AA}$  در نانو کامپوزیت) است.

### خواص فیزیکی - مکانیکی

#### چگالی

چگالی نمونه کامپوزیت و نانو کامپوزیت در جدول ۳ آمده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن ۱۵٪ وزنی نانوآکارس اصلاح شده به آمیزه لاستیکی، چگالی نمونه‌ها را ۹/۵٪ افزایش داده است. علت آن چگالی بیشتر نانوآکارس ( $1/98 \text{ g/cm}^3$ ) نسبت به چگالی آمیزه الاستومری (حدود  $1 \text{ g/cm}^3$ ) است که طبق قانون مخلوط‌ها موجب افزایش چگالی می‌شود.

#### سختی

افزودن نانوآکارس اصلاح شده با سختی بیشتر (Shore D بیشتر از ۸۳) نسبت به آمیزه لاستیکی موجب افزایش سختی نمونه نانو کامپوزیت در مقایسه با نمونه کامپوزیت شده است. مطابق جدول ۳، به ازای افزودن ۱۵٪ نانوآکارس اصلاح شده، سختی از Shore A ۵۰ در نمونه کامپوزیتی به Shore A ۸۶ در نمونه نانو کامپوزیت افزایش یافته است.

#### خواص کششی

در شکل ۱، نمودار آزمون کشش نمونه کامپوزیت و نانو کامپوزیت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن نانوآکارس، رفتار نمودار تنش - کرنش نمونه نانو کامپوزیت (5CF-15CL) را در مقایسه با کامپوزیت (5CF) تا حد زیادی تغییر داده که منجر به افزایش مقدار مدول کششی (در ۱۰۰٪ کرنش) شده است. علت تغییر رفتار شبه پلاستیک و بروز تنش تسلیم در منحنی‌های

جدول ۳- خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی.

نمونه (کد)	چگالی ( $\text{kg/cm}^3$ )	سختی (Shore A)
کامپوزیت (5CF)	$1/16 \pm 0/0167$	$60 \pm 2$
نانو کامپوزیت (15CF-5CL)	$1/27 \pm 0/0075$	$86 \pm 2$

(حدود  $0/024 \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}$ ) از انتقال گرما در راستای شعاع می‌کاهد و عمده انتقال گرما در راستای ضخامت انجام می‌شود. از سوی دیگر، با توجه به اینکه نسبت ضخامت به قطر کم است، می‌توان از انتقال گرما در دو جهت دیگر صرف نظر کرد و شرایطی مشابه نمونه استاندارد فراهم کرد. شکل‌شناسی ماده اولیه، نواحی تجزیه گرمایی و زغال، پس از آزمون شعله به کمک تصاویر تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد.

### نتایج و بحث

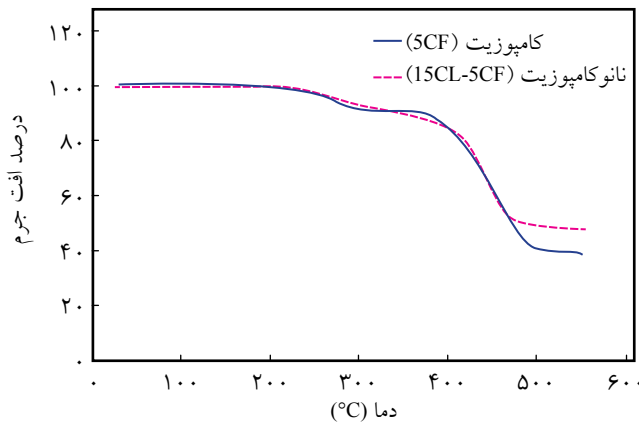
در ابتدا پس از اطمینان از حصول شکل‌شناسی نانو کامپوزیت در عایق‌های فداشونده، خواص مکانیکی و گرمایی و در پایان خواص فداشوندگی نمونه‌ها ارزیابی می‌شود.

#### شکل‌شناسی

موقعیت دقیق پیک‌های XRD نانوآکارس اصلاح شده نوع کلوزیت 30B و نمونه نانو کامپوزیت حاوی ۱۵ درصد وزنی نانوآکارس (15CF-5CL) در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک اول که پیک اصلی این نوع نانوآکارس است و در مراجع معمولاً به آن اشاره می‌شود [۱۵، ۱۶] در موقعیت  $2\theta$  برابر  $5/6^\circ$  قرار دارد که در نمونه نانو کامپوزیت 15CF-5CL به  $3/0^\circ$  کاهش یافته است. چنین کاهشی در مقدار زاویه حداکثر جذب بدین معنی است که در نمونه نانو کامپوزیتی، سیلیکات‌های لایه‌ای نانوآکارس با حفظ آرایش اولیه (موازی بودن لایه‌ها)، افزایش فاصله‌ای معادل  $15/2 \text{ \AA}$  (از  $18/2 \text{ \AA}$  در نانوآکارس به  $33/5 \text{ \AA}$  در نانو کامپوزیت) را نشان می‌دهند. یعنی نانو کامپوزیت با شکل‌شناسی

جدول ۲- موقعیت پیک‌های گزارش شده نانوآکارس خالص (کلوزیت 30B) و نمونه نانو کامپوزیتی به کمک آزمون XRD.

نمونه (کد)	پیک اول		پیک دوم	
	$2\theta$	فاصله بین لایه‌های خاک رس ( $\text{\AA}$ )	$2\theta$	فاصله بین لایه‌های خاک رس ( $\text{\AA}$ )
کلوزیت 30B	$5/6$	$18/2$	$11/0$	$9/3$
نانو کامپوزیت (15CF-5CL)	$3/0$	$33/5$	$6/30$	$16/3$



شکل ۲- منحنی‌های گرماوزن‌سنجی نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

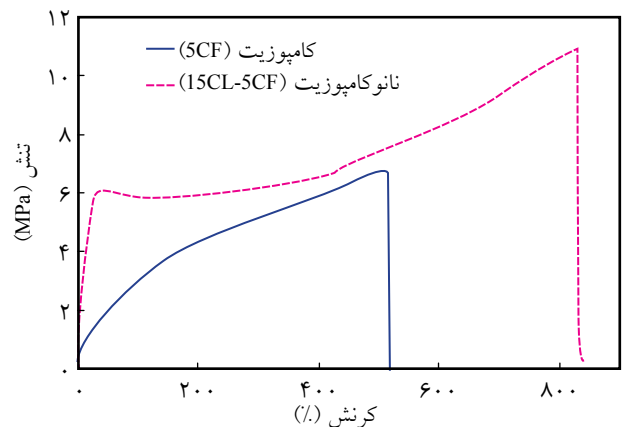
زیادی مربوط به تخریب زمینه پلیمری در محدوده دمای  $420-484^{\circ}\text{C}$  است. داده‌های حاصل از تخریب گرمایی نمونه‌ها در جدول ۴ گزارش شده است. در دمای شروع تخریب،  $T_{\text{initial}}$  ( $220^{\circ}\text{C}$ )، جرم ۵٪ کاهش یافته است، دمای بیشینه تخریب،  $T_{\text{Max}}$  ( $454^{\circ}\text{C}$ )، دمایی که افت جرم در این دما بیشترین سرعت را دارد و مشتق جرم نسبت به دما حداکثر است، دمای نهایی تخریب و تشکیل زغال،  $T_s$  ( $484^{\circ}\text{C}$ )، دمایی که تقریباً افت جرمی به پایان رسیده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، وجود نانوخاک‌رس تغییر چندانی در دماهای شروع، بیشینه و نهایی تخریب ایجاد نکرده است، زیرا اثر نانوخاک‌رس بر خواص گرمایی نانوکامپوزیت پلیمری در دماهای بیشتر از  $1000^{\circ}\text{C}$  بروز می‌کند. مقدار جرم نهایی باقی‌مانده در نمونه فاقد نانوخاک‌رس تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$ ، ۳۵٪ و در نمونه حاوی ۱۵٪ وزنی نانوخاک‌رس ۴۷٪ است. این افزایش به دلیل تخریب‌نشدن نانوخاک‌رس و باقی‌ماندن آن در نمونه تا دمای  $600^{\circ}\text{C}$  است.

#### رفتار فداشوندگی

ارزیابی رفتار فداشوندگی و کارایی عایق الاستومری در دمای زیاد،

جدول ۴- داده‌های گرماوزن‌سنجی نمونه‌های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

جرم باقی‌مانده (%)	دمای تخریب ( $^{\circ}\text{C}$ )				نمونه (کد)
	بیشینه	نهایی	شروع مرحله دوم	شروع مرحله اول	
۳۵	۴۵۴	۴۸۴	۴۲۰	۲۲۰	کامپوزیت (5CF)
۴۷	۴۵۴	۴۸۴	۴۲۰	۲۲۲	نانوکامپوزیت (5CF-15CL)



شکل ۱- تغییرات تنش - کرنش نمونه کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

کششی نمونه نانوکامپوزیت، وجود مقدار زیاد فاز سخت (الیاف کوتاه و نانوخاک‌رس) با درصد ازدیاد طول کم و شکسته‌شدن اتصالات و جدایش پیوندهای فیزیکی آن از زمینه لاستیکی در کرنش‌های زیاد است. Gunnarsson و Nyman طی پژوهشی در زمینه الاستومرهای تقویت شده با الیاف، تنش تسلیم را برای درصد‌های زیاد الیاف کوتاه (۷/۵٪ وزنی) گزارش کرده‌اند [۱۷].

افزودن ۱۵ درصد وزنی نانوخاک‌رس، استحکام کششی را از  $7/2 \pm 0/3$  MPa به  $10/5 \pm 0/6$  MPa (معادل ۴۶٪ افزایش)، درصد ازدیاد طول تا پارگی را از  $50/6 \pm 0/76$  به  $80/8 \pm 0/21$  (معادل ۶۰٪ افزایش) و مدول کششی در ۱۰۰٪ کرنش را از  $3/2 \pm 0/5$  MPa به  $5/6 \pm 0/4$  MPa (برابر ۱/۷) افزایش داده است. از دلایل افزایش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در سامانه‌های الاستومری حاوی نانوخاک‌رس، کاهش چگالی اتصالات عرضی در توده لاستیک و افزایش چگالی اتصالات عرضی در اطراف لایه‌های سیلیکاتی است [۱۸]. همچنین، نانوخاک‌رس مانع از تحرک زنجیرهای پلیمری می‌شود و مدول (مقاومت در برابر تغییر شکل) را افزایش می‌دهد. ایجاد پیوند یونی بین گروه‌های قطبی نانوخاک‌رس و لاستیک نیتریل نقش مؤثری در کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری دارد [۱۹].

#### خواص گرمایی

##### تخریب گرمایی (آزمون گرماوزن‌سنجی)

شکل ۲، منحنی مقایسه‌ای تغییرات جرمی نمونه‌های کامپوزیت و نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای هر دو نمونه افت جرم دومرحله‌ای است. یک افت جرم اندک در محدوده دمای  $220-300^{\circ}\text{C}$  که مربوط به تبخیر مولکول‌های آب موجود در اجزای آمیزه لاستیکی و شروع واکنش‌های حلقوی شدن مربوط به گروه CN در لاستیک نیتریل است. افت جرم دوم تا اندازه





شکل ۴- تصویر نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی پس از اعمال شعله اکسی استیلن.

پشت نمونه به ضخامت اولیه نمونه به دست می‌آید، که برای نمونه‌ها، محاسبه و در این جدول آمده است.

زغال ایجاد شده به عنوان سپر گرمایی ایفای نقش می‌کند و مانع از نفوذ شار گرمایی به نواحی زیری می‌شود، به طوری که دمای پشت عایق کاهش می‌یابد. افزایش عدد شاخص عایق از  $4.20 \text{ s/m}$  در نمونه کامپوزیتی به  $65.00 \text{ s/mm}$  در نمونه نانو کامپوزیتی تأییدی بر این مطلب است. بدین ترتیب، افزودن ۱۵ درصد وزنی نانوآکاکرس کارایی عایق را حدود ۶۲٪ افزایش داده است.

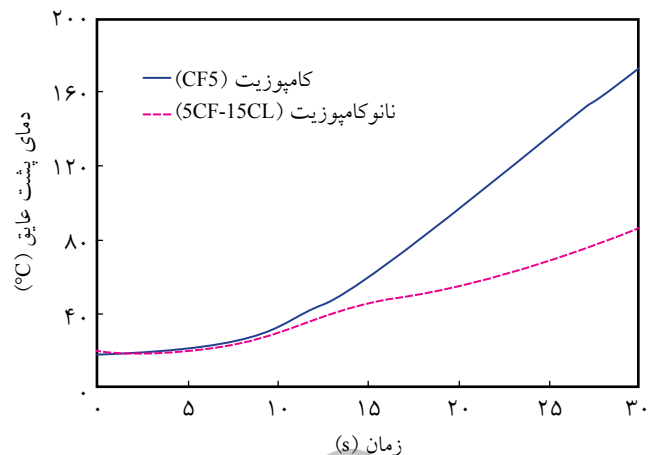
مطابق جدول ۵ سرعت جرمی فداشدن نیز به ازای افزایش ۱۵٪ وزنی نانوآکاکرس از  $0.22 \text{ g/s}$  به  $0.14 \text{ g/s}$  (حدود ۳۶٪) کاهش یافته که بیانگر کاهش سرعت تجزیه گرمایی عایق است. سرعت پس روی نیز به دلیل استحکام بیشتر زغال به طور چشمگیری از مقدار  $0.125 \text{ mm/s}$  به  $0.079 \text{ mm/s}$  (حدود ۳۶٪) کاهش یافته است. هر دو مشخصه یاد شده در مقایسه با کار Lu و همکاران [۱۲]، از بهبود قابل توجهی برخوردار است.

#### مشاهدات میکروسکوپی

تصاویر از بالای ناحیه زغال، تجزیه گرمایی و دست‌نخورده برای

جدول ۵- مشخصات فداشوندگی نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی.

نمونه (کد)	شاخص		سرعت فداشدن
	عایق (s/m)	جرمی (g/s)	
کامپوزیت (5CF)	۴.۲۰	$0.22 \pm 0.01$	$0.125 \pm 0.016$
نانو کامپوزیت (5CF-15CL)	۶۵.۰۰	$0.14 \pm 0.02$	$0.079 \pm 0.02$



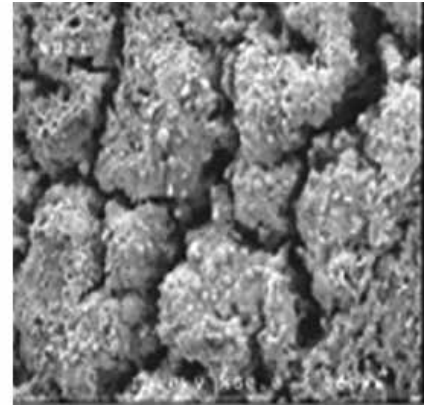
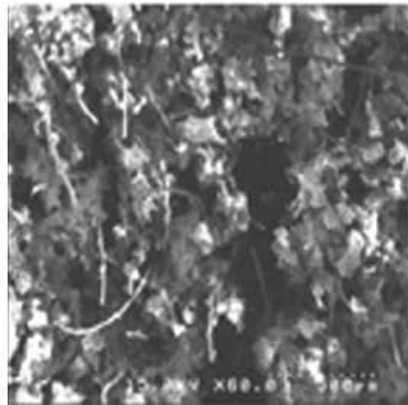
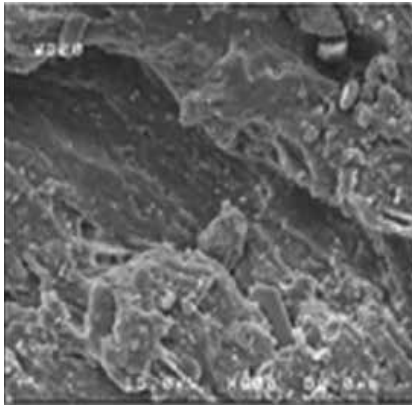
شکل ۳- تغییرات دمای پشت نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی با زمان.

بر مبنای نتایج آزمون استاندارد شعله اکسی استیلن روی نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی به طور مقایسه‌ای انجام شده است. پیرومتر دمای سطح نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی را به ترتیب  $1350^\circ\text{C}$  و  $1630^\circ\text{C}$  نشان داده است. علت اختلاف  $280^\circ\text{C}$  دمای سطح نمونه نانو کامپوزیتی ناشی از تفاوت در جنس و رنگ زغال باقی مانده است. رنگ زغال نمونه نانو کامپوزیتی روشن تر است.

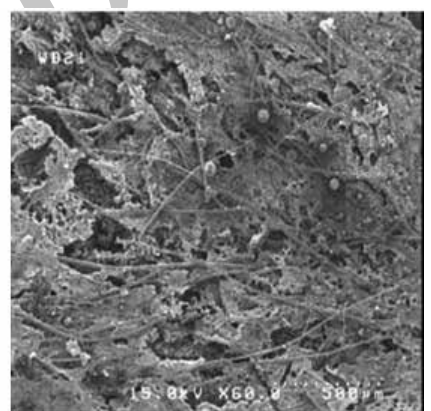
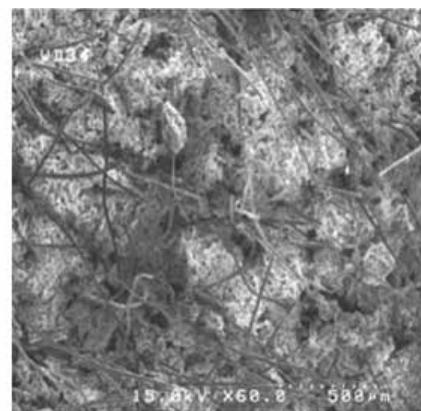
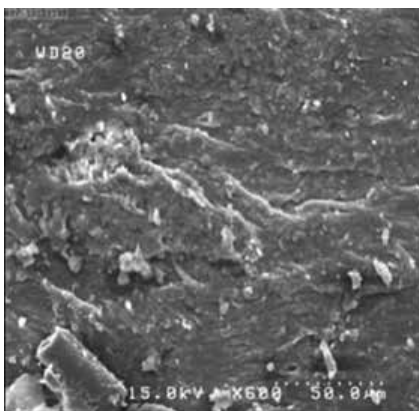
دمای پشت نمونه‌ها در راستای محور استوانه به وسیله نیکل-کروم ثبت شد. تغییرات دمای پشت با زمان برای نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی در شکل ۳ آمده است. مشاهده می‌شود، پس از ۳۰ s در شرایط شار گرمایی یکسان، دمای پشت عایق نانو کامپوزیتی  $87^\circ\text{C}$  است که  $86^\circ\text{C}$  کمتر از دمای پشت عایق کامپوزیتی ( $173^\circ\text{C}$ ) است. مشاهده شد، دفع گرما از سطح به روش تابش در نمونه نانو کامپوزیتی بیشتر بود. بنابراین، مقدار گرمای منتقل شده به لایه‌های زیری عایق کمتر است، در نتیجه دمای پشت عایق نانو کامپوزیتی کاهش یافته است. اختلاف دمای سطح و پشت در نمونه کامپوزیتی  $1178^\circ\text{C}$  و در نمونه نانو کامپوزیتی  $1545^\circ\text{C}$  است. این موضوع بیانگر کارایی بیشتر عایق نانو کامپوزیتی در شار گرمایی یکسان است.

شکل ۴ تصویر نمونه‌ها پس از اعمال شعله اکسی استیلن را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زغال مستحکمی به جای مانده است. یکی از دلایل استحکام زغال وجود الیاف و دیگری وجود نانوآکاکرس است که در پیوستگی ناحیه زغال نقش بارزی دارد و در بخش مشاهدات میکروسکوپی بررسی شده است.

سرعت جرمی و سرعت خطی فداشدن نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی در جدول ۵ آمده است. مطابق استاندارد ASTM E285، کارایی عایق به کمک عدد شاخص عایق با واحد  $\text{s/m}$  بیان می‌شود. این شاخص از تقسیم مدت زمان لازم برای افزایش  $80^\circ\text{C}$  درجه‌ای دمای



شکل ۵- تصاویر SEM: (الف) ناحیه زغال، (ب) ناحیه تجزیه گرمایی و (ج) ناحیه دست‌نخورده نمونه کامپوزیتی (5CF).



شکل ۶- تصاویر SEM: (الف) ناحیه زغال، (ب) ناحیه تجزیه گرمایی و (ج) ناحیه دست‌نخورده نمونه نانوکامپوزیتی (5CF-15CL).

بارز نانوخاک‌رس به عنوان مانعی در کاهش مقدار تخریب پلیمر و افزایش زغال‌گذاری مشهود است. در سطح ناحیه دست‌نخورده نمونه نانوکامپوزیت، ناهمواری‌های کمتر و یکپارچگی بیشتری در مقایسه با نمونه کامپوزیتی مشاهده می‌شود که ناشی از اتصالات و پیوندهای فیزیکی و شیمیایی قوی‌تر بین اجزای تشکیل‌دهنده نانوکامپوزیت است.

### نتیجه‌گیری

با استفاده از نانوخاک‌رس، عایق فداشونده الاستومری نانوکامپوزیتی با شکل‌شناسی بین‌لایه‌ای و کارایی بیشتر به دست آمد. افزایش مقدار ۱۵٪ وزنی نانوخاک‌رس موجب بهبود خواص مکانیکی شامل افزایش ۴۳٪ سختی، افزایش ۶٪ استحکام کششی در نقطه پارگی، افزایش ۶۰٪ کرنش در نقطه پارگی و افزایش ۱/۷ برابر مدول کششی (در ۱۰۰٪ کرنش) شد. وجود لایه‌های سیلیکاتی باعث تشکیل زغال مستحکم‌تر

نمونه‌های کامپوزیتی 5CF و نانوکامپوزیتی 5CF-15CL به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ به‌طور مقایسه‌ای نشان داده شده است. سطح زغال نمونه نانوکامپوزیتی پیوسته است، در حالی‌که در سطح زغال نمونه کامپوزیتی ترک‌های بزرگی مشاهده می‌شود که به دلیل استحکام کمتر زغال در برابر فشار گازهای خروجی ناشی از تجزیه گرمایی است.

لایه‌ای بودن و پیوستگی ساختار سطح زغال در نمونه نانوکامپوزیتی به دلیل وجود نانوخاک‌رس و تف‌جوشی لایه‌های سیلیکاتی در دمای بالاست. مقدار زیادی گرما صرف تف‌جوشی لایه‌های سیلیکاتی می‌شود. بنابراین در مقایسه با نمونه کامپوزیتی، کسر بیشتری از الیاف به شکل لیف‌های تخریب نشده در سطح مشاهده می‌شود. در هر دو نمونه مواد ذوب شده اعم از الیاف کوتاه و نانوخاک‌رس به شکل کره‌های کوچکی در ناحیه زغال دیده می‌شوند. در ناحیه تجزیه گرمایی نیز تفاوت‌های مشابهی در ریزساختار دو نمونه مشاهده می‌شود. تصاویر ناحیه تجزیه گرمایی و زغال در نمونه نانوکامپوزیتی متراکم‌تر و حاوی کسر بیشتری از الیاف تخریب نشده است. در اینجا نقش



(سال ۲۰۱۱) توسط Lu و همکاران [۱۲] است.

### ق‌ردانی

از دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو (INIC) به دلیل پشتیبانی از انجام این طرح تقدیر می‌شود.

### مراجع

1. Solid Rocket Motor Internal Insulation, NASA SP-8093, 1976.
2. Sureshkumar M.S., Bhuvanewari C.M., Kakade S.D., and Gupta M., Studies on the Properties of EPDM-CSE Blend Containing HTPB for Case-Bonded Solid Rocket Motor Insulation, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 144-150, 2008.
3. Gajiwala H.M., Basalt Fiber and Nanoclay Compositions, Articles Incorporating the Same, and Methods of Insulating a Rocket Motor with the Same, *US Pat. 0261385 A1*, 2007.
4. Renganathan H.K., Nageswara Rao B., and Jana M.K., A Multilayered, Thick Cylindrical Shell under Internal Pressure and Thermal Loads Applicable to Solid Propellant Rocket Motors, *Forschung im Ingenieurwesen*, **66**, 57-66, 2000.
5. Zucker J., Ablative Composite, *US Pat. 0186487 A1*, 2007.
6. Guillot D.G., EPDM Rocket Motor Insulation, *US Pat. 6787586 B2*, 2004.
7. Harvey A.R., Elastomeric Rocket Motor Insulation, *US Pat. 7012107 B2*, 2006.
8. Zheng, H., Zhang Y., Peng Z., and Zhang Y., Influence of Clay Modification on the Structure and Mechanical Properties of EPDM/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Test.*, **23**, 217-223, 2004.
9. Koo J.H., *Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization and Applications*, McGraw-Hill, USA, 1st ed., 2006.
10. Rajeev R.S., De S.K., Bhowmick A.K., and John B., Studies on Thermal Degradation of Short Melamine Fibre Reinforced EPDM, Maleated EPDM and Nitrile Rubber Composites, *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 449-463, 2003.
11. Guo Y., Liang G., Qiu Z., and Liu A., Study of a Liquid Insulation for the Solid Rocket Motor, *Mater. Lett.*, **61**, 2406-2411, 2007.
12. Guan Y., Zhang L.X., Zhang L.Q., and Lu Y.L., Study on Ablative Properties and Mechanisms of Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber (HNBR) Composites Containing Different Fillers, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 808-817, 2011.
13. Gajiwala H.M., Polybenzoxazole-Filled Nitrile Butadiene Rubber Compositions, Articles Incorporating the Same, and a Method of Insulating a Rocket Motor with the Same, *US Pat. 7358314 B2*, 2008.
14. Gajiwala H.M., Rocket Motors Incorporating Basalt Fiber and Nanoclay Compositions and Methods of Insulating a Rocket Motor with the Same, *US Pat. 7968620 B2*, 2011.
15. Kim Y. and White J.L., Formation of Polymer Nanocomposites with Various Organoclays, *J. Appl. Polym. Sci.*, **96**, 1888-1896, 2005.
16. Soares B.G., De Oliveira M., Zaioncz S., Gomes A.C.O., Silva A.A., Santos K.S., and Mauler R.S., Nitrile Rubber/Organomontmorillonite Nanocomposites Produced by Solution and Melt Compounding: Effect of the Polarity of the Quaternary Ammonium Intercalants, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 505-514, 2011.
17. Gunnarsson M. and Nyman J., *Short Fiber Reinforced Elastomers*, MSc Thesis, Code 1-125, Department of Production and Materials Engineering, Lund Institute of Technology, Sweden, May 1998.
18. Haghayegh M., Mir Mohamad Sadeghi G., and Shamayeli B., Synthesis of Shape Memory Polyurethane/Nanoclay Composites: Chemical Structure and Interactions between Polymer and Nanoclay Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **25**, 19-30, 2012.
19. Tavakoli M., Katbab A.A., and Nazockdast H., Effect of the Compatibilizer upon the Properties of Styrene-butadiene Rubber Organoclay Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **23**, 65-74, 2010.