

Polymerization
Quarterly, 2022
Volume 12, Number 2
Pages 59-69
ISSN: 2252-0449

Effects of Diamond Nanoparticles on Rubber Compounds

Mohammadmahdi Kamyabi*, Seyed Mohammad Sadegh Hosseini,
and Hanieh Jamalizadeh

School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Vali-e-Asr University of
Rafsanjan, Postal Code 7718897111, Rafsanjan, Iran

Received: 1 September 2021, Accepted: 14 November 2021

Abstract

In the last few decades, various polymer industries have witnessed the increasing use of nanoparticles for various applications. Rubber industry is one of these industries and nanodiamond is one of the nanoparticles. Nanodiamond has received special attention in various industries due to its outstanding properties such as excellent mechanical properties and high thermal conductivity. For example, the use of nanodiamond in rubber compounds alone or in combination with other fillers has recently received a lot of attention. By combining these nanoparticles with rubber matrix, different types of rubbers with more capabilities have been produced. These capabilities include better physical, mechanical and thermal properties as well as easier curing procedures. The mentioned properties are mostly due to the active surface of the nanodiamond as well as its excellent thermal conductivity. In general, nanodiamonds are used in the rubber industry for different purposes. In this article, while introducing these reasons and purposes, the use cases of this nanoparticle in various types of rubber such as natural rubber, styrene-butadiene rubber, nitrile rubber, etc. have been discussed. The latest research in this field has been reviewed and the final results have been presented in summary.

Key Words

nanodiamond,
rubber,
physical and mechanical properties,
thermal properties,
curing kinetics

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mm.kamyabi@vru.ac.ir

اثر نانوذرات الماس بر آمیزه‌های لاستیکی

محمد مهدی کامیابی^{*}، سید محمدصادق حسینی، حانیه جمالیزاده

رفسنجان، دانشگاه ولی عصر (عج) رفسنجان، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی،

کد پستی ۷۷۱۸۸۹۷۱۱۱

دریافت: ۱۴۰۰/۶/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۰/۸/۲۳

در چند دهه اخیر، صنایع مختلف پلیمری شاهد افزایش استفاده از نانوذرات در راستای کاربردهای مختلف بوده‌اند. صنعت لاستیک یکی از این صنایع و نانوالماس یکی از این نانوذرات است. نانوالماس، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های بارزی چون خواص مکانیکی عالی و رسانندگی گرمایی زیاد در صنایع متنوعی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. به عنوان نمونه، اخیراً به استفاده از نانوالماس در آمیزه‌های لاستیکی به تنهایی یا در کنار سایر پرکننده‌ها، بسیار پرداخته شده است. با ترکیب این نانوذرات با ماتریس لاستیک، انواع مختلفی از لاستیک‌ها با قابلیت‌های بیشتر تولید شده است. این قابلیت، شامل خواص فیزیکی و مکانیکی و خواص گرمایی بهتر بوده و در نتیجه شرایط پخت آسان‌تر است. ویژگی‌های یادشده بیشتر مرهون سطح فعال نانوالماس و همچنین رسانندگی گرمایی بسیار خوب آن است. به طور کلی، استفاده از نانوالماس در صنعت لاستیک با اهداف مختلف انجام می‌گیرد. در این مقاله، ضمن معرفی این دلایل و اهداف و موارد استفاده از این نانوذره در انواع لاستیک مانند لاستیک‌های طبیعی، استیرن-بوتادی‌ان، نیتریل و غیره پرداخته شده است. همچنین سعی شده است، جدیدترین پژوهش‌های انجام‌شده در این زمینه بررسی و نتایج نهایی به‌طور خلاصه ارائه شود.

بسیارش

فصلنامه علمی

سال دوازدهم، شماره ۲،

صفحه ۶۹-۵۹، ۱۴۰۱

ISSN: 2252-0449

چکیده



محمد مهدی کامیابی



سید محمدصادق حسینی



حانیه جمالیزاده

واژگان کلیدی

نانوالماس،

لاستیک،

خواص فیزیکی و مکانیکی،

خواص گرمایی،

سینتیک پخت

مقدمه

فناوری نانو در صنایع مختلف، به سرعت در حال رشد است. شاهد این ادعا، پژوهش‌های بسیار گسترده‌ای است که درباره استفاده از نانوذرات در صنایع مختلف انجام می‌گیرد. الاستومرها، دسته منحصر به فردی از مواد را تشکیل می‌دهند که دارای تغییر شکل کشسان زیاد هستند و پس از تغییر شکل، قابلیت بازگشت به شکل اصلی را دارند. بدین دلیل، الاستومرها ماده اصلی به کاررفته در آمیزه‌های لاستیکی هستند. معمولاً الاستومرها، در بسیاری از کاربردها خواص مکانیکی و گرمایی مناسبی ندارند. از این رو، پرکننده‌های خاصی برای بهبود استحکام و مقاومت گرمایی آن‌ها مورد نیاز است. امروزه، صنعت لاستیک‌سازی به عنوان صنعتی کاربردی از نانوفناوری بهره می‌برد. به گونه‌ای که در سال‌های اخیر، نانوفناوری مورد توجه شرکت‌های لاستیک‌سازی مطرح دنیا برای بهبود بخشیدن به محصولات خود و رقابت در گستره بین‌المللی قرار گرفته است. با وجود جنبه‌های مختلف نانوفناوری، نانوپرکننده‌ها بیشترین مواد مطرح در صنایع مرتبط با لاستیک هستند، چرا که با ایجاد خواص ویژه در لاستیک، خواص مکانیکی و گرمایی آن را بهبود می‌بخشند [۱].

نانوذرات به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد ناشی از نسبت زیاد سطح به حجم، موجب شده‌اند که محصولات لاستیکی با خواص بهبودیافته حتی در غلظت‌های کم نانوپرکننده (مثلاً ۱٪ wt) به دست آیند [۲-۴]. بیشترین نانوذرات به کاررفته در آمیزه‌های لاستیکی انواع نانولوله‌های کربنی (CNT) [۵، ۶]، نانوسیلیس [۷] و نانورس (NC) [۸] هستند. در آینده نزدیک انتظار می‌رود، تقاضای روزافزون برای لاستیک‌های تقویت‌شده، به ویژه نیاز به پیشرفت‌های چشمگیر در عملکرد کلی لاستیک، ضمن کاهش مقدار مصرف پرکننده، فقط از طریق استفاده هوشمند از نانوپرکننده‌ها تأمین شود. پیشرفت در ترکیب خواص به عوامل مختلف از جمله فرمول‌بندی، پراکنش خوب پرکننده در ماتریس پلیمر و همچنین چسبندگی و برهم‌کنش مناسب میان پرکننده و ماتریس بستگی دارد. نانوالماس (ND)، از جدیدترین نانوذراتی بوده که در همین راستا به صنعت لاستیک وارد شده است.

نشان داده شده، افزودن نانوذرات به مواد الاستومری، از مناسب‌ترین روش‌ها برای بهبود بخشیدن به خواص ماتریس اولیه است [۳، ۹]. با افزودن نانوذرات به ماتریس لاستیک می‌توان افزایش خواص مکانیکی (استحکام، مقاومت در برابر پارگی و شکستگی، مقاومت سایشی و غیره) و بهبود خواص گرمایی را انتظار داشت. همچنین همواری، صافی و ظرافت و زیبایی لاستیک به عنوان

اهداف ثانویه نیز قابل دستیابی است. تمام این عوامل، موجب تولید محصولی مرغوب، باکیفیت و همچنین زیبا و بازارپسند می‌شود که قابلیت رقابت در عرصه جهانی را پیدا می‌کند [۱۰].

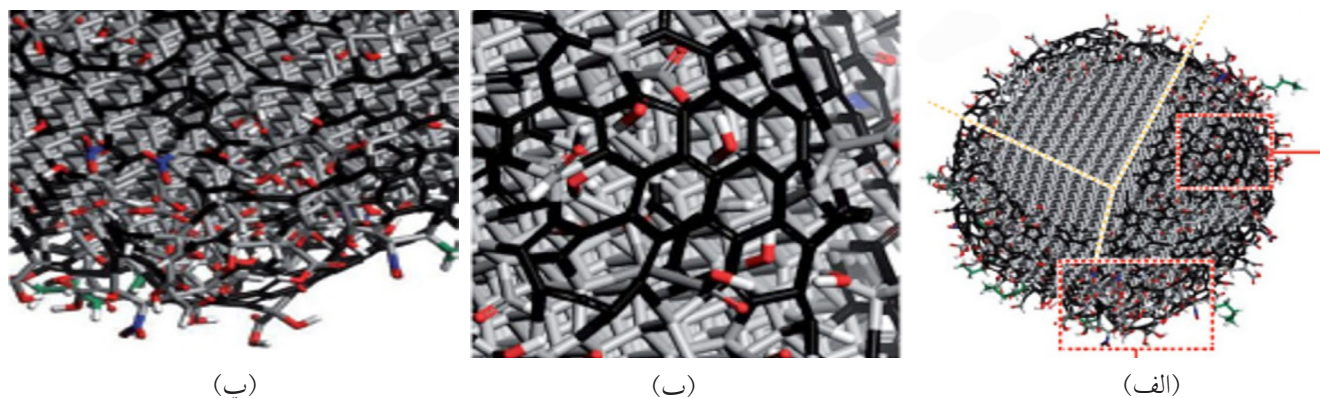
نانوالماس

با وجود و کاربرد انواع نانوذره‌ها در صنعت لاستیک و گستردگی مطالب، در اینجا به طور ویژه تنها به بررسی نانوالماس پرداخته می‌شود. الماس به طور طبیعی از کربن خالص در شرایط ویژه و زمانبر به وجود می‌آید. بدین دلیل، پژوهشگران به تولید مصنوعی آن روی آورده‌اند. با پیشرفت‌های حاصل در این زمینه، آن‌ها توانسته‌اند به الماس سنتز شده در ابعاد نانومتر دست یابند. نانوالماس با داشتن خواص بسیار خوب مکانیکی، نوری و گرمایی و ویژگی‌های زیست‌سازگاری، کاربردهای زیادی در صنایع گوناگون از جمله، صنعت لاستیک و ساختن ابزار برش و نیز به عنوان نیمه‌رسانا در صنایع مختلف کاربرد یافته است [۱۱، ۱۲].

با توجه به ابعاد و ساختار هندسی، حدود ۳۰٪ از اتم‌های الماس روی سطح نانوذرات آن جای گرفته‌اند. بدین دلیل، از خواص ویژه‌ای برخوردار شده‌اند. برای تک‌دانه‌های نانوالماس بیشترین اندازه ۱۰ nm و اندازه متوسط آن‌ها ۶-۴ nm است [۱۳]. پودر نانوالماس از جمله پودرهای سنتزی بسیار سخت به شمار می‌رود که بررسی‌های میکروسکوپی آن‌ها را به شکل مجموعه‌های کروی تشخیص داده‌اند [۱۴]. در شکل ۱، نمایی از نانوذرات الماس مشاهده می‌شود.

از لحاظ شیمیایی، هسته پودر نانومتری الماس در محیط‌های اسیدی، قلیایی، اکسند و حلال‌های آلی و در شرایط محیطی و دمای زیاد مقاوم است. با این حال، پوسته بیرونی آن به دلیل داشتن گروه‌های عاملی، مستعد ایجاد پیوندهای شیمیایی فعال است. این پودر در کامپوزیت‌ها، لاستیک‌ها، مواد ضد اصطکاک و روان‌سازها استفاده می‌شود و از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه است [۱۰]. ساختارهای نانومتری الماس با روش‌های انفجاری، برسابی لیزری (laser ablation)، فشار زیاد-دمای زیاد و غیره تولید می‌شوند [۱۶]. شکل ۲، نمای خلاصه‌شده‌ای از روش‌های انفجاری تولید و خالص‌سازی کلوخه‌های نانوالماس را نشان می‌دهد.

نانوالماس خواص ممتازی دارد که می‌توان به ساختار بلوری، شکل کاملاً کروی، قدرت شیمیایی بسیار زیاد به دلیل سطح فعال، ساختار شیمیایی بسیار محکم و فعالیت جذب سطحی بسیار زیاد آن اشاره کرد. افزودن نانوالماس به لاستیک می‌تواند با درصدهای مختلف انجام شود. ترکیب کردن نانوالماس با ماتریس لاستیک،



شکل ۱- ساختار یک ذره نانوالماس: (الف) مدل نمایی ND پس از خالص سازی اکسایشی، (ب) و (پ) نماهای نزدیک تر از کربن های SP^2 با رنگ سیاه، کربن های SP^3 با رنگ خاکستری، اتم های اکسیژن، نیتروژن و هیدروژن به ترتیب با رنگ های قرمز، آبی و سفید و زنجیرهای هیدروکربنی با رنگ سبز مشخص شده اند [۱۵].

اثر نانوالماس و شکل ترکیبی آن بر لاستیک ها

لاستیک NR/SBR

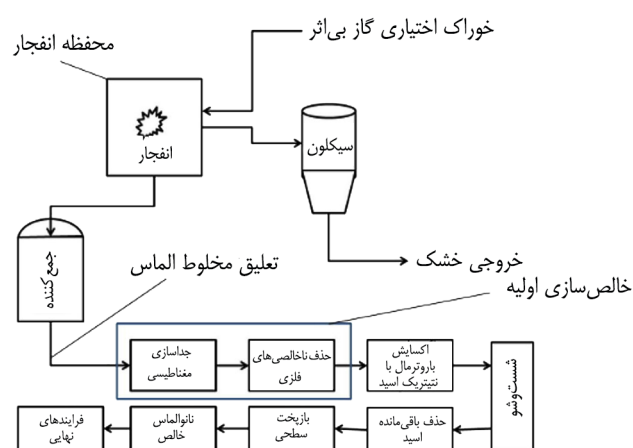
ربیعی و شجاعی [۱۷] در سال ۲۰۱۶، اثر نانوذرات الماس بر ساختار شبکه و سینتیک پخت آمیزه های مخلوط لاستیک طبیعی (NR) و لاستیک استیرن-بوتادیان (SBR) را مطالعه کردند. در این مطالعه، سه سامانه پخت مختلف شامل سامانه ولکانش معمولی (CV)، نیمه کارا (SEV) و کارا (EV) بررسی شدند. در این سامانه ها به ترتیب از CV تا EV نسبت گوگرد به شتاب دهنده (S/A) از ۴ تا ۰/۴ کاهش می یابد.

نسبت NR به SBR در تمام آمیزه های ساخته شده ثابت و برابر با ۶۰ به ۴۰ بود. آن ها پارامترهایی مانند مقدار توزیع پرکننده، چگالی اتصالات عرضی، سینتیک پخت و رفتار برگشتی این نانوکامپوزیت ها را بررسی کردند. توزیع همگن نانوذرات در ماتریس لاستیکی به کمک میکروسکوپی الکترونی پوششی گسیل میدانی (FESEM) اثبات شد. چگالی اتصالات عرضی بر مبنای نتایج آزمون تورم به دست آمد. مطابق شکل ۳، به طور کلی چگالی اتصالات عرضی برای سامانه CV بیش از SEV و آن هم بیش از EV بوده و در همه این سامانه ها وجود نانوذرات الماس موجب افزایش آن شده است. در توضیح این مسئله باید گفت، در نانوکامپوزیت های دارای نانوذرات بر پایه کربن (مانند ND)، به دلیل داشتن سطح ویژه زیاد، میزان برهم کنش های لاستیک پرکننده بیشتر بوده و در نتیجه چگالی اتصالات عرضی افزایش یافته است. سازوکار بالقوه دیگر برای افزایش تراکم پیوند عرضی با وجود ND، مربوط به امکان جذب شتاب دهنده در سطح ND، از راه پیوندهای شیمیایی با گروه عاملی

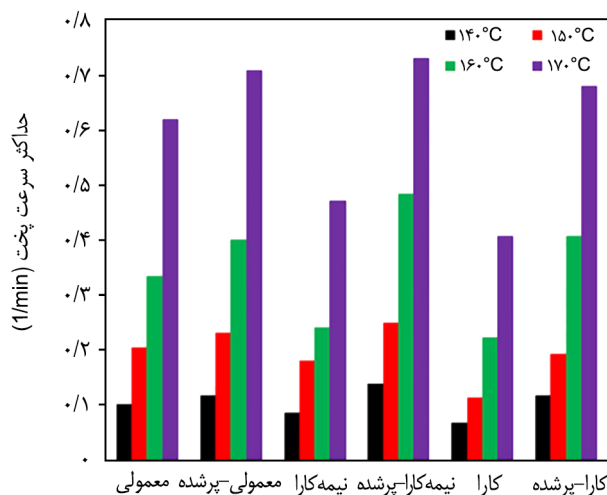
موجب افزایش بعضی از خواص آن می شود که در زیر به برخی از آن ها اشاره می شود [۱۰]:

- افزایش درجه استحکام،
- افزایش حد شکستگی،
- افزایش استحکام برشی،
- افزایش خاصیت ضد پارگی در دمای زیاد و کم و
- کاهش زمان پخت و غیره.

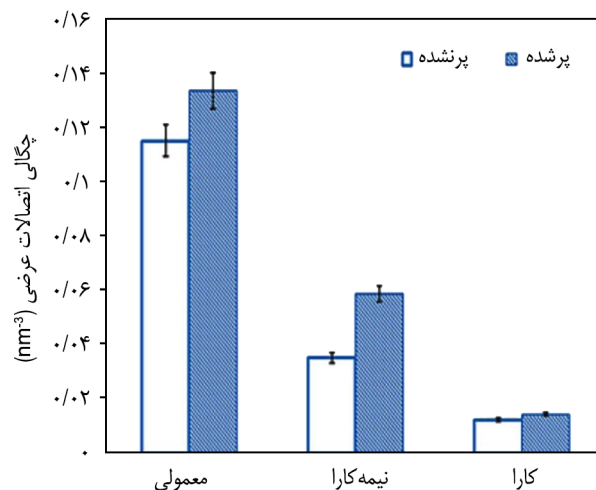
در ادامه به بررسی اثر وجود نانوذرات الماس در ماتریس های الاستومری پرداخته می شود. بدین منظور، دو مطالعه درباره اثر نانوالماس به تنهایی و دیگری به شکل ترکیبی با سایر نانوذرات (در اینجا CNT) و نیز انواع پژوهش های انجام شده درباره اثر نانوذره الماس بر ماتریس های الاستومری مختلف، بررسی می شوند.



شکل ۲- نمودار جریان روش انفجاری برای تولید نانوالماس و فرایندهای اصلاح سطحی و خالص سازی آن [۱۵].



شکل ۴- حداکثر سرعت پخت در سامانه‌های پخت گوناگون در ترکیبات پرنشده و پر شده در دماهای مختلف [۱۷].



شکل ۳- چگالی اتصالات عرضی برای سامانه‌های پخت مختلف با بود و نبود نانوذرات الماس [۱۷].

می‌توان دو علت اصلی را تشخیص داد. علت اول می‌تواند به قابلیت گروه‌های عاملی اسیدی هیدروکسیل و کربوکسیل موجود در سطح ND برای جذب شتاب‌دهنده اساسی نسبت داده شود. علت دوم این است که وابستگی پخت به دما با وجود ND، به‌طور درخور توجهی کم می‌شود.

مشخص شده، سرعت واکنش در نمونه پخت‌شده با روش CV بیشترین مقدار است. در حالی که کمترین مقدار مربوط به نمونه دارای سامانه پخت EV است. با این حال، با افزودن ND سرعت واکنش برای همه نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش سرعت واکنش را می‌توان به شتاب یافتن شکل‌گیری اتصال عرضی به دلیل وجود گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن در سطح ND برای برهم‌کنش با زنجیرهای لاستیک و نیز رسانندگی گرمایی زیاد ND، نسبت داد. اثر ND بر افزایش سرعت پخت در نمونه‌های پخت‌شده SEV و CV برجسته‌تر از نمونه پخت‌شده با سامانه EV است. همچنین، بیشترین انرژی فعال‌سازی در نمونه‌های پرنشده مربوط به پخت با روش EV بوده و کمترین آن مربوط به پخت با روش CV است. با وجود این، می‌توان به سادگی اثبات کرد، با افزودن ذرات ND در ترکیبات NR/SBR، انرژی فعال‌سازی کاهش می‌یابد که نشان می‌دهد، ذرات ND می‌توانند واکنش پخت را سرعت بخشند. این اثر شتاب‌دهنده می‌تواند مربوط به رسانندگی گرمایی زیاد ذرات ND باشد که باعث انتقال گرما و حرکت‌های مولکولی بیشتر در شبکه می‌شوند.

به‌طور کلی این مطالعه نشان داده است، وجود نانوذرات الماس در یک ماتریس لاستیکی مثل آمیخته NR/SBR به افزایش چگالی

سطح ماتریس است.

با توجه به شکل ۳، اثر وجود نانوذرات بر چگالی اتصالات عرضی در آمیزه پخت‌شده با سامانه SEV، از دو سامانه دیگر بیشتر بوده است. بیشترین بهبود به وسیله ذرات ND در نمونه پخت‌شده به روش SEV را می‌توان به ویژگی‌های ریزساختاری شبکه و فعالیت سطح ND نسبت داد که در نهایت، بر واکنش‌های شیمیایی میان پرکننده و لاستیک اثر می‌گذارد.

مطابق نتایج این پژوهش، در آمیزه‌های پرنشده، نمونه پخت‌شده با سامانه CV در مقایسه با نمونه‌های پخت‌شده SEV و EV، با توجه به تراکم پیوند عرضی بیشتر، سختی و استحکام کششی درخور توجه بیشتری نشان داده است. با افزودن ND، سختی و استحکام کششی آمیزه بیشتر شده و طول کشیدگی بدون در نظر گرفتن سامانه پخت اعمال‌شده، کاهش یافت. دلیل آن را می‌توان به افزایش تراکم پیوند عرضی و توسعه واکنش سطحی با وجود ND نسبت داد.

زمان پخت با افزایش دما چه برای آمیزه NR/SBR معمولی و چه نانوکامپوزیت‌های آن‌ها کاهش یافته است. در واقع، زمان پخت اساساً تحت تأثیر فعالیت شتاب‌دهنده و تحرک زنجیرهای لاستیکی است که هر دو ویژگی در دمای زیاد، عملکرد بهتری دارند. روش پخت CV، کمترین زمان پخت را نسبت به سامانه‌های SEV و EV نشان داده است. در شکل ۴، روند تغییر سرعت پخت در شرایط مختلف نشان داده شده است.

مطابق این شکل مشاهده شد، با افزودن ND به ماتریس لاستیک، بدون در نظر گرفتن سامانه پخت اعمال‌شده، زمان پخت کاهش می‌یابد. برای توجیه کاهش زمان پخت نمونه‌های پر شده با ND،

اتصالات عرضی و در پی آن، بهبود خواص مکانیکی لاستیک منجر می‌شود. همچنین، انرژی فعال‌سازی پخت کمتر و در نتیجه زمان پخت کاهش می‌یابد.

جعفرپور و همکاران [۱۸] در سال ۲۰۲۰، مطالعه سامانمندی درباره اثر استفاده هم‌زمان نانولوله کربنی و نانوالماس بر عملکرد لاستیک استیرن-بوتادی‌ان انجام دادند. بدین منظور، آمیخته‌های حاوی درصد‌های مختلف CNT و ND را تهیه و خواص فیزیکی، الکتریکی و گرمایی آن‌ها را بررسی کردند. آن‌ها با بررسی عکس‌های FESEM نمونه‌های مختلف مشاهده کردند، وجود ترکیبی از نانوذرات در کنار یکدیگر موجب بهبود پراکنش آن‌ها در محیط کامپوزیت شده است. درواقع این مسئله، همگنی و تقویت یکنواخت‌تر خواص را موجب شده است.

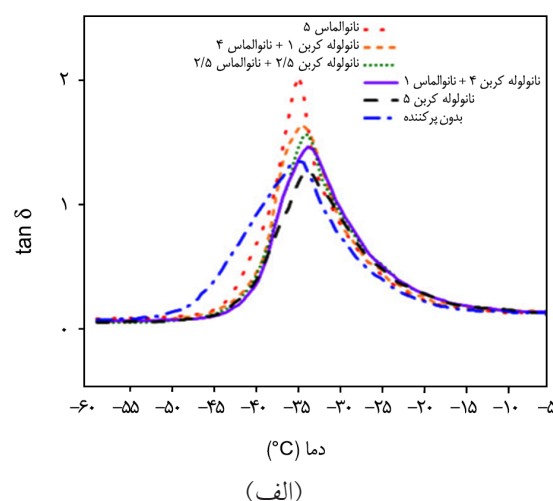
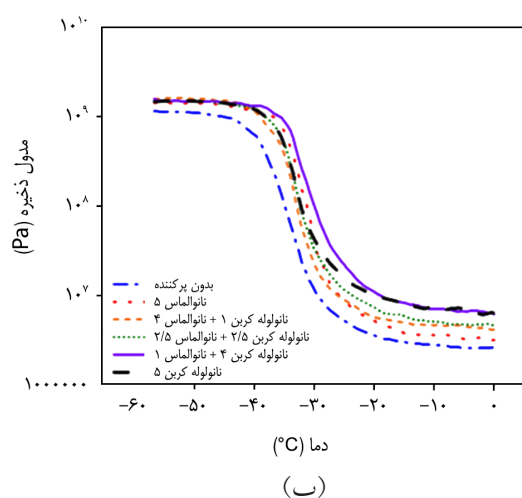
طبق مشاهدات این پژوهشگران، با افزودن نانوذرات به طور منفرد و ترکیبی در ماتریس لاستیکی، خواصی نظیر استحکام کششی، مدول و ازدیاد طول تا پارگی، نسبت به SBR معمولی بهبود یافت. این یافته منطبق با یافته‌های Dolmatov [۱۹،۲۰] است که افزودن ND به لاستیک SBR باعث بهبود در استحکام کششی و مقاومت پارگی شده است. با این حال، نمونه‌هایی که دارای CNT بودند، نسبت به نمونه‌های حاوی ND خواص مکانیکی بهتری نشان دادند. دلیل آن می‌تواند ابعاد بیشتر و برهم‌کنش قوی‌تر ماتریس و نانوپرکننده CNT نسبت به ND باشد.

همچنین جعفرپور و همکاران مشاهده کردند، نمونه‌های دارای CNT بیشتر، مقادیر بیشتری از مدول ذخیره را در منطقه لاستیکی (بیش از دمای انتقال شیشه‌ای، T_g) نشان می‌دهند (شکل ۵الف). مدول ذخیره در دماهای کمتر از T_g ، تقریباً برای تمام نمونه‌ها

یکسان، ولی بیش از SBR بدون پرکننده بوده است. با افزایش درصد نانوپرکننده‌ها، مدول ذخیره افزایش می‌یابد که می‌تواند به علت اثر تقویت‌کنندگی نانوذرات صلب در ماتریس لاستیک باشد. برای همه نانوکامپوزیت‌ها در دمای گذار، مقادیر مدول ذخیره تقریباً یکسان بود که با وجود این نیز بیش از SBR معمولی است. درواقع، می‌توان اثر تقویتی نانوذره را در کنار محدودیت حرکت قطعه‌ای زنجیرهای لاستیک به سبب وجود نانوپرکننده‌ها در ماتریس، به طور هم‌زمان مشاهده کرد.

درباره ضریب اتلاف ($\tan\delta$) (نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره) در دماهای مختلف، نقطه بیشینه‌ای در محل دمای گذار برای تمام نمونه‌ها دیده می‌شود (شکل ۵ب). افزودن CNT به کاهش مقدار این نقطه بیشینه و افزودن ND به افزایش این مقدار منجر شده است. محل بیشینه در نمونه‌های دارای ND و CNT به طور هم‌زمان، میان نمونه‌های با CNT و ND به تنهایی قرار گرفت. از آنجا که ضریب اتلاف، شاخص مناسبی برای تعیین ظرفیت اتلاف انرژی در نانوکامپوزیت است، می‌توان این گونه نتیجه گرفت که نمونه‌های با ND بیشتر، نسبت به کامپوزیت‌های پر شده با SBR یا CNT، اتلاف انرژی بیشتری دارند. شبکه‌های پرکننده-پرکننده ضعیف‌تر و برهم‌کنش‌های ضعیف‌تر پرکننده و ماتریس لاستیکی موجب زنجیرهای لاستیک مقید کمتر در نانوکامپوزیت‌های دارای ماتریس پلیمری بیشتر می‌شوند. بنابراین، افزایش اصطکاک داخلی میان زنجیرهای لاستیکی باعث تولید انرژی داخلی می‌شود. با افزایش نسبت CNT/ND ترکیبی پراکنده در SBR، اوج ضریب اتلاف به طور پیوسته کاهش می‌یابد.

به طور کلی، ND به عنوان عایق الکتریکی و CNT به عنوان



شکل ۵- نمودار: (الف) ضریب اتلاف و (ب) تغییرات مدول ذخیره در برابر دما برای نانوکامپوزیت SBR پر شده با انواع نانوذرات [۱۸].

با ترکیب ذرات CNT و ND در اثر پراکنش بهتر نانوپرکننده‌ها و تشدید انتقال انرژی از طریق فونون‌ها، به طور هم‌زمان فاصله بین پرکننده‌ها کاهش یابد که در نتیجه، باعث کاهش مقاومت گرمایی می‌شود. در واقع، وجود هم‌زمان ND و CNT بر رسانندگی گرمایی اثر هم‌افزایی دارد.

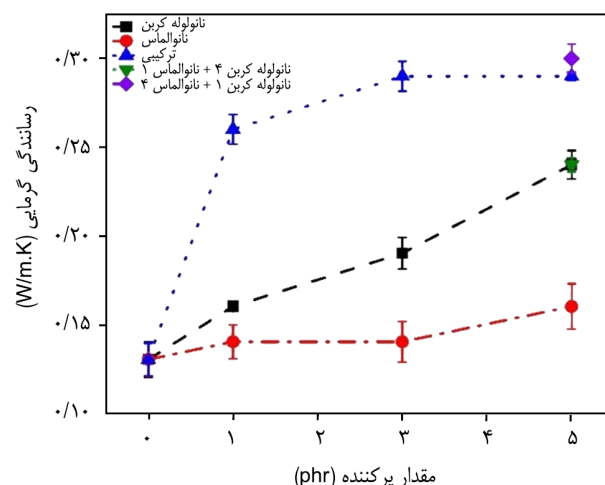
به طور کلی این مطالعه نشان داد، به کاربردن ترکیبی از نانوذرات باعث بهبود وضعیت پراکنش نانوذرات منفرد در SBR می‌شود. همچنین، رفتار عایق الکتریکی نانوکامپوزیت SBR را به خوبی کنترل می‌کند و اثر هم‌افزایی بر رسانندگی گرمایی آن دارد. در حالی که بهبود خواص مکانیکی، همچنان در حد SBR پر شده با CNT بوده و کمتر نشده است. نانوکامپوزیت‌های SBR، دارای ۵ phr از ترکیب نانوذرات ND و CNT دارای رسانندگی گرمایی بیش از دو برابر SBR پر نشده و ۲۰٪ بیش از نانوکامپوزیت با بارگذاری همان مقدار CNT به تنهایی است.

در سال‌های اخیر، استفاده از ترکیب نانوذرات که هر یک خواص و ویژگی‌های منحصر به فردی را به لاستیک می‌دهند، رو به افزایش است. به عنوان مثالی دیگر، Yang و همکاران در پژوهشی مشاهده کردند، استفاده هم‌زمان از نانوذرات گرافن اکسید -نانوالماس- روی اکسید اصلاح شده، بازدهی پخت لاستیک طبیعی را افزایش می‌دهند [۲۱].

لاستیک ایزوپرن

مشاهده شده است، آمیخته الماس (DB)، متشکل از ساختارهای ND و گرافیت بر خواص طیف گسترده‌ای از لاستیک‌ها مؤثر است. با افزودن DB به الاستومر، مقاومت در برابر سایش و پارگی به طور درخور توجهی افزایش و سایر پارامترها تا حدی بهبود می‌یابد یا بدون تغییر باقی می‌مانند. همچنین، مخلوط‌های سخت با افزودن DB نرم‌تر می‌شوند، کمتر به غلتک می‌چسبند و لاستیکی با سطح صاف و بدون حباب تشکیل می‌دهند [۲۲، ۲۳].

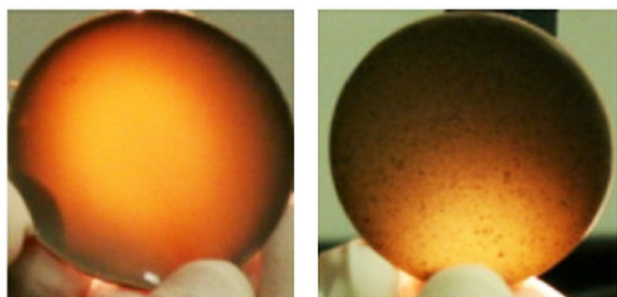
Tsyphkina و همکاران [۲۴]، امکان ترکیب دوده (CB) با ND یا DB و خواص به دست آمده از کامپوزیت‌های حاصل را مطالعه کردند. آن‌ها دو روش محلول و خشک را برای افزودن نانوذرات به آمیخته استفاده کردند. اضافه کردن DB با روش محلول به پلی‌ایزوپرن بهبود درخور توجهی در خواص مکانیکی نشان نداد و حتی برخی از آن‌ها مانند مقاومت در برابر پارگی کاهش یافت. این مسئله ممکن است به دلیل غیریکنواختی توزیع ذرات DB در محیط ماتریس باشد. با این حال، روش خشک به برخی تغییرات مثبت منجر می‌شود [۲۰]. مطالعات این پژوهشگران نشان داد،



شکل ۶- رسانندگی گرمایی در برابر محتوای پرکننده برای نانوکامپوزیت‌های SBR با نانوذرات مختلف [۱۸].

رسانای الکتریکی شناخته می‌شوند. افزودن ND به SBR، باعث افزایش مقاومت ویژه الکتریکی می‌شود. در حالی که، افزودن CNT به SBR باعث کاهش مقاومت حجمی (VR) می‌شود. مشاهده شده است، افزودن حدود ۵ phr از CNT، کامپوزیت را تقریباً رسانا می‌سازد. با افزایش نسبت CNT/ND در نانوکامپوزیت‌های ترکیبی، مقدار مقاومت حجمی کاهش پیدا می‌کند، ولی باز هم مقدار آن بسیار بیش از نمونه‌های با CNT است. در واقع این مسئله نشان می‌دهد، وجود نانوذرات الماس موجب پراکنش بیشتر ذرات CNT شده و در نتیجه مانع از تشکیل کلوخه‌های رسانای متشکل از آن شده است. همچنین، استفاده ترکیبی از نانوالماس در کنار CNT امکان به کارگیری درصدهای بیشتری از نانوذرات را در ماتریس لاستیک فراهم کرده است، بدون اینکه رسانندگی الکتریکی آن بسیار افزایش یابد. به عبارت دیگر، امکان تقویت بیشتر خواص مکانیکی بدون اخلاص در خاصیت عایقی لاستیک از طریق به کاربردن ترکیبی ND و CNT به خوبی فراهم است. شکل ۶، رسانندگی گرمایی نانوکامپوزیت‌های مختلف SBR را نشان می‌دهد.

از آنجا که رسانندگی گرمایی زیاد، موجب انتقال گرمای آسان‌تر شده، باعث افزایش طول عمر کامپوزیت‌های لاستیک می‌شود. هر دو CNT و ND، از رساناهای گرمایی بسیار خوب به شمار می‌روند. بدین علت، افزودن CNT و ND به SBR رسانندگی گرمایی آن را بهبود می‌بخشد. انتظار می‌رود، ND دارای رسانندگی گرمایی فونونی (رسانش ناشی از انتقال فونون از طریق لرزش بلور) زیادی باشد. در نانوکامپوزیت‌های شامل CNT، سازوکار اصلی انتقال گرما، انتقال الکترون است. بنابراین فرض بر این است،



(ب)

(الف)

شکل ۷- نمونه‌های PDMS-ND: (الف) کلوخگی نانوذرات در محیط ماتریس سیلیکونی و (ب) پراکنش خوب نانوالماس در محیط ماتریس به‌خاطر استفاده از حلال واسط [۳۰].

به‌طور مستقیم در ماتریس PDMS پراکنده شده با نمونه‌هایی را نشان می‌دهد که در آن‌ها از حلال واسط استفاده شده است. Voznyakovskii [۳۱] مشاهده کرد، افزودن ذرات ND اصلاح شده به لاستیک سیلیکون باعث افزایش تنش در کشیدگی بدون تغییر در سایر خواص می‌شود. ترکیبی از دو نانوذره (نانوذرات حاوی کربن و ND) برای بهبود بیشتر در ویژگی‌های فیزیکی-مکانیکی پیشنهاد داده شده است [۳۱]. Prokoshev و Voznyakovskii [۳۲]، آزمایش‌های خود را با ND در محدوده اندازه‌های مختلف ذرات ادامه دادند. آن‌ها دریافتند، استفاده از دانه‌های ND بزرگ‌تر در ماتریس الاستومری در مقادیر کم، به ازدیاد طول تا پارگی و تا حدودی بهبود استحکام کششی منجر می‌شود. با این حال، افزودن بر این از همان مقدار از ذرات ND کوچک‌تر هیچ اثر مثبتی بر ازدیاد طول تا پارگی به‌دست نیامد و حتی موجب کاهش در استحکام کششی پس از افزودن ND شد.

در پژوهش دیگری نیز، استفاده از نانوذرات الماس در لاستیک‌های سیلیکون به‌منظور به‌کارگیری به‌عنوان عایق در کاربردهای ولتاژ زیاد بررسی شد [۳۳]. درباره لاستیک سیلیکون، استفاده هم‌زمان از نانوذره الماس در کنار پرکننده نیتريد بور (BN) نیز انجام و مشاهده شد، وجود تنها ۷ phr از نانوذره الماس می‌تواند رسانندگی گرمایی را ۷۰٪ و دمای تخریب گرمایی را نیز افزایش دهد [۳۴].

پلی‌یورتان

Sirotinkin و همکاران [۳۵]، اثر ND و DB را بر مقاومت در برابر تغییر شکل پلی‌یورتان مطالعه کردند. مشخص شد، افزودن ۰/۱ wt % نانوالماس باعث کاهش مقاومت در برابر تغییر شکل می‌شود. اما افزودن ND به مقدار ۰/۰۵ wt % موجب افزایش

افزودن DB به لاستیک ایزوپرن باعث افزایش درجه پخت لاستیک می‌شود. همچنین، لاستیک ایزوپرن پر شده با DB مقاومت و استحکام بیشتری دارد، اما افزایش مقاومت در برابر سایش مشاهده نشد [۲۴، ۲۵]. با این حال، Lyamkin و همکاران [۲۵] ادعا کرده‌اند، افزودن نانوپرکننده‌ها به لاستیک با روش محلول بهتر است، زیرا یکنواختی بهتر در توزیع پرکننده، انبوهش کمتر ذرات ND به‌دلیل وجود ذرات CB و پراکنش آسان‌تر CB در ماتریس لاستیک به‌دلیل وجود NDها را موجب می‌شود.

لاستیک نیتریل (NBR)

Akopyan و همکاران [۲۶] مشاهده کردند، افزودن مقداری DB به لاستیک NBR پر شده با دوده به بهبود درخور توجهی در مقاومت در برابر پارگی و سایش منجر شده است. همچنین، Adrianova و همکاران [۲۷] اظهار داشتند، افزودن DB به لاستیک برپایه NBR باعث بهبود اندک استحکام کششی و افزایش زمان شکست می‌شود. به‌طور کلی طبق هر دو مرجع، افزودن DB به NBR به افزایش نسبی ازدیاد طول تا پارگی نسبت به NBR معمولی منجر می‌شود. همچنین، مقاومت در برابر سایش بهبود یافته و ضریب اصطکاک کاهش می‌یابد. تجزیه دینامیکی مکانیکی (DMA) نیز نشان داد، نمونه‌های پر شده با DB، مدول کشسانی را در کل دامنه دما افزایش می‌دهند که دلیل آن شبکه پخت متراکم‌تر بوده که به‌دلیل واکنش نسبتاً زیاد ذرات پرکننده است [۲۸].

لاستیک سیلیکون

چند منبع اظهار داشته‌اند، مخلوط مستقیم ND در ماتریس سیلیکون پراکنش کافی را فراهم نمی‌کند [۲۹، ۳۰]. Shenderova و همکاران [۳۰]، برای غلبه بر این مشکل از حلال میانی (ایزوپروپانول) به‌عنوان محیط پراکنش برای نانوذرات الماس استفاده کرده‌اند. سرانجام، تعلیق به‌دست‌آمده را با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان پخت نشده (PDMS) ترکیب کردند. اما مشاهده شد، وجود ND بر مقدار تخریب گرمایی اثر منفی می‌گذارد که احتمالاً به‌دلیل کاهش اتصال عرضی میان زنجیرهای PDMS در حین فرایند پخت است. به‌طور مشابه، آن‌ها یک محیط پراکنش دیگر، یعنی تولوئن را نیز به‌منظور بهبود پراکنش نانوذرات افزودند. در ادامه، لاستیک سیلیکون به تعلیق به‌دست‌آمده اضافه شد. نمونه سیلیکون پر شده با ND دارای مدول بیشتر، کشیدگی بیشتری در هنگام شکست (در هر سطح بارگذاری داده‌شده) و استحکام کششی بیشتری نسبت به سیلیکون پر نشده بود. شکل ۷، تفاوت ظاهری نمونه‌هایی که نانوالماس

مقاومت شد، در حالی که قابلیت جذب بدون تغییر باقی ماند.

الاستومرهای گرمانرم

Ozerin و همکاران [۳۶]، اثر ND و DB را بر ساختار و خواص پلی استیرن- بوتادی ان-استیرن (SBS) مطالعه کردند. مشاهده شد، افزودن ذرات ND به ماتریس SBS باعث بهبود مقاومت و ازدیاد طول تا پارگی می شود. با بررسی منحنی تنش-کرنش مشاهده شد، مدول کشسانی در ابتدا کمی کاهش می یابد، سپس با افزایش غلظت ND یا DB شروع به رشد می کند. افزون بر این، ساختار ماده در تنش، تغییر شکل کمتری دارد. مشخص شد، DB اصلاح کننده مؤثرتری برای خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت است، که خواص کشسانی خوبی را با مقدار کمتر نسبت به ND فراهم می کند. همچنین، در مقایسه با DB، ذرات ND در ماتریس الاستومر توزیع یکنواخت کمتری دارند [۳۶].

به طور کلی، ND ها خواص کششی و تریبولوژیکی (مطالعه اصطکاک، سایش و روان سازی) بهتری دارند و مقاومت در برابر

پارگی و همچنین فرایندپذیری را بهبود می بخشند. افزون بر این، ND سازگاری خوبی با پرکننده های معمولی، مانند CB و سیلیس نشان می دهد که باعث ایجاد اثر هم افزایی می شود. ND در ترکیب با CB، به عنوان ماده تقویت کننده نتایج خوبی را نشان می دهد. با وجود این، DB ممکن است به عنوان پرکننده مستقل نیز استفاده شود، اگرچه ارزیابی آن از نقطه نظر اقتصادی لازم است [۱۵].

ND و DB قابلیت ایجاد شبکه فضایی از پیوندهای فیزیکی و شیمیایی میان ماتریس پلیمر و نانوذرات پرکننده را دارند. بنابراین، قدرت انسجام کامپوزیت ها را بهبود می بخشند [۳۶]. این پدیده مربوط به پوسته های بیرونی بسیار فعال شیمیایی و خاصیت جذب عالی آن هاست. با این حال، استفاده گسترده با درصد وزنی زیاد از ND برای تقویت لاستیک به دلیل انبوهش زیاد و پراکنش ضعیف در حلال ها محدود است. بنابراین، روش های ساده و کارتری از محلول زدایی ND، پراکنش و عملکرد سطح مورد نیاز است [۳۷]. به عنوان نتیجه نهایی، خلاصه ای از تغییرات خواص فیزیکی آمیزه های لاستیکی به وسیله نانوذرات الماس در جدول ۱ درج

جدول ۱- تغییرات خواص فیزیکی با نانوذرات ND، CNT و ترکیبی.

نوع لاستیک	نوع نانوذره	ملاحظات	خواص بهبود یافته	مقاومت به پارگی	ازدیاد طول تا پارگی	مدول	استحکام کششی	مرجع
SBR	ND اصلاح نشده	حدود ۵ phr نانوذره	خواص الکتریکی و رسانندگی گرمایی	-	بهبود ۵۷٪	افزایش حدود ۲۵٪	افزایش حدود ۸۶٪	۱۸
SBR	CNT اصلاح نشده	۵ phr نانوذره	"	-	افزایش حدود ۲۵٪	افزایش ۱۰۰٪	افزایش ۲۸٪	۱۸
SBR	CNT/ND اصلاح نشده	مخلوط متفاوت از هر دو	"	-	افزایش درخور توجه طول	افزایش مدول	بهبود استحکام	۱۸
SBR/NR	ND اصلاح نشده	پخت به سه روش CV، SEV و EV	تراکم پیوند عرضی، سختی و سرعت پخت	-	کاهش طول	-	افزایش در CV بیشتر و در EV کمتر	۱۷
IR	ND اصلاح نشده	افزودن ND به دو روش محلول و خشک	مقاومت خستگی و استحکام	کاهش ۳٪ در روش محلول و ۵/۶٪ در روش خشک	-	-	افزایش ۵٪ در روش محلول و ۲۱٪ در روش خشک	۲۳
SBR	ND اصلاح نشده	-	-	افزایش ۳۸٪	کاهش ۱۵٪	افزایش ۰/۷ MPa	افزایش ۱/۱ MPa	۲۰
SBR	مخلوط ND اصلاح نشده	-	-	بهبود ۱۳٪	افزایش ۳۰٪	کاهش ۰/۸ MPa	کاهش ۰/۹ MPa	۲۰
NBR	ND اصلاح نشده	-	مقاومت سایشی و ضریب اصطکاک	بهبود مقاومت	افزایش ۳۰٪	-	افزایش ۳۰٪	۲۷ و ۲۶

شده است. یک مورد از مطالعات مربوط به CNT نیز برای مقایسه آورده شده است.

نتیجه‌گیری

در این مقاله، مطالعه‌ای درباره سنتز و خواص نانوذره الماس و همچنین کاربردهای آن در افزایش کارایی انواع لاستیک انجام گرفت. یک مسئله مهم، اختلاط نانوذره با ماتریس لاستیکی است که به دلیل کروی بودن نانوذرات الماس، اغلب این عمل با آسانی بیشتر، به‌ویژه در مقایسه با سایر نانوذرات کربنی مانند نانوذرات

تک‌بعدی CNT و دوبعدی گرافن انجام می‌شود. با توجه به مطالعات و بررسی‌های تجربی مختلف پژوهشگران، می‌توان گفت، نانوذرات الماس اثرهای شگرفی بر خواص آموخته‌های لاستیکی دارند. این امر به دلیل پیوندهایی است که در مقیاس اتمی میان نانوذرات و ترکیبات لاستیک برقرار می‌شوند. این پیوندها به دلیل سطح فعال نانوذره الماس تشکیل می‌شوند. دلیل دیگر این است که سطح کروی نانوذره الماس، سطح تماس ویژه بیشتری را در مقایسه با سایر شکل‌های نانوذره در اختیار می‌گذارد. این ویژگی‌ها، اغلب باعث بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی و گرمایی می‌شوند. اما ممکن است در برخی مواقع با بهبود چند خاصیت، کاهش خاصیت مفید دیگری را به‌همراه داشته باشند.

مراجع

- Ahmari H., Ghafuri M., and Izadpanah S., The Use of Nanoparticles in the Tires, *1st National Conference on Nano Science & Nano Technology*, Yazd, 16-18 February, 2011.
- Thomas S. and Stephen R., *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties, and Applications*, John Wiley and Sons, New York, 209-217, 2010.
- Arroyo M., Lopez-Manchado M.A., and Herrero B., Organo-Montmorillonite as Substitute of Carbon Black in Natural Rubber Compounds, *Polymer*, **44**, 2447-2453, 2003.
- Tian Q., Zhang C., Tang Y., Liu Y., Niu L., Ding T., Li X., and Zhang Z., Preparation of Hexamethyl Disilazane-Surface Functionalized Nano-Silica by Controlling Surface Chemistry and Its Agglomeration-Collapse Behavior in Solution Polymerized Styrene Butadiene Rubber/Butadiene Rubber Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **201**, 108482, 2021.
- Ameli A., Nofar M., Park C.B., Pötschke P., and Rizvi G., Polypropylene/Carbon Nanotube Nano/Microcellular Structures with High Dielectric Permittivity, Low Dielectric Loss, and Low Percolation Threshold, *Carbon*, **71**, 206-217, 2014.
- Vahidifar A., Esmizadeh E., Elahi M., Ghoreishy M.H.R., Naderi G., and Rodrigue D., Thermoplastic Vulcanizate Nanocomposites Based on Polyethylene/Reclaimed Rubber: A Correlation Between Carbon Nanotube Dispersion State and Electrical Percolation Threshold, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**, 47795, 2019.
- Chen X.Y., Vinh-Thang H., Rodrigue D., and Kaliaguine S., Effect of Macrovoids in Nano-Silica/Polyimide Mixed Matrix Membranes for High Flux CO₂/CH₄ Gas Separation, *RSC Adv.*, **4**, 12235-12244, 2014.
- Esmizadeh E., Naderi G., and Paran S.M.R., Preparation and Characterization of Hybrid Nanocomposites Based on NBR/Nanoclay/Carbon Black, *Polym. Compos.*, **38**, 181-188, 2017.
- Fu J. and Naguib H.E., Effect of Nanoclay on the Mechanical Properties of PMMA/Clay Nanocomposite Foams, *J. Cell. Plast.*, **42**, 325-342, 2006.
- Paul D.R. and Robeson L.M., Polymer Nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, **49**, 3187-3204, 2008.
- Karami P., Khasraghi S.S., Hashemi M., Rabiei S., and Shojaei A., Polymer/Nanodiamond Composites-A Comprehensive Review from Synthesis and Fabrication to Properties and Applications, *Adv. Colloid Interfac. Sci.*, **269**, 122-151, 2019.
- Abbasian A., Mohebbi H., and Mobasherpour A., An Introduction to the Applications of Nano Diamonds, *Fazaye Nano (Persian)*, **16**, 12-20, 2005.
- Dolmatov V.Y., Detonation-Synthesis Nanodiamonds: Synthesis, Structure, Properties and Applications, *Russ. Chem. Rev.*, **76**, 339, 2007.
- Barikani M., Kalaei M., Mazinani S., and Barikani M., Nano-Diamonds and Nano-Polymer Structures, *J. Iran. Chem. Eng. (Persian)*, **14**, 75-86, 2015.
- Shakun A., Vuorinen J., Hoikkanen M., Poikelispää M., and Das A., Hard Nanodiamonds in Soft Rubbers: Past, Present and Future—A Review, *Compos. Part A: Appl. Sci.*, **64**, 49-69, 2014.
- Chimova G., *Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Diamond Films*, MSc Thesis, South Africa,

- University of the Witwatersrand, Johannesburg, 2011.
17. Rabiei S. and Shojaei A., Vulcanization Kinetics and Reversion Behavior of Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blend Filled with Nanodiamond-The Role of Sulfur Curing System, *Eur. Polym. J.*, **81**, 98-113, 2016.
 18. Jafarpour E., Shojaei A., and Ahmadijokani F., High-Performance Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Based on Carbon Nanotube/Nanodiamond Hybrid with Synergistic Thermal Conduction Characteristics and Electrically Insulating Properties, *Polymer*, **196**, 122470, 2020.
 19. Dolmatov V.Y., Composition Materials Based on Elastomer and Polymer Matrices Filled with Nanodiamonds of Detonation Synthesis, *Nanotechnol. Russ.*, **4**, 556, 2009.
 20. Dolmatov V.Y., Applications of Detonation Nanodiamond, in *Ultrananocrystalline Diamond*, Shenderova O.A. and Gruen D.M. (Eds.), 1st ed., Elsevier, England, 477-527, 2006.
 21. Yang Z., Huang Y., and Xiong Y., A Functional Modified Graphene Oxide/Nanodiamond/Nano Zinc Oxide Composite for Excellent Vulcanization Properties of Natural Rubber, *RSC Adv.*, **10**, 41857-41870, 2020.
 22. Pichot V., Risse B., Schnell F., Mory J., and Spitzer D., Understanding Ultrafine Nanodiamond Formation Using Nanostructured Explosives, *Sci. Rep.*, **3**, 1-6, 2013.
 23. Petrov E.A. and Zelenkov V.M., Modification of Rubber Properties with Ultradispersed Diamond-Containing Material, *Process All-Union Conference on Detonation*, Krasnoyarsk, Russia, 219-224, 1991.
 24. Tsyapkina I.M. and Voznyakovskii A.P., The Influence of Detonation Nanocarbon on Compounds Based on SKI-3 and SKI-5 Rubbers, *Kauch Rezina*, **1**, 10-13, 2003.
 25. Lyamkin A.I., Red'kin V.E., Chiganova G.A., Goncharov V.M., and Ershov D.V., Production Propertie and Application of Detonation Nanocarbon in Elastomeric Composites, *Polym. Sci. Technol.*, **33**, 9-13, 2006.
 26. Akopyan L.A., Zlotnikov M.N., Rumyantsev B.V., Abramova N.L., Zobina M.V., and Mordvintseva T.L., Synthesis of Explosive Decompression-Resistant Rubbers with the Use of Detonation Carbon, *Phys. Solid State*, **46**, 742-745, 2004.
 27. Adrianova O.A., Sokolova M.D., and Popov S.N., Application of Ultradispersed Diamonds in Modification of Frost-Resistant Elastomers, *Kauch Rezina*, **6**, 11-15, 1999.
 28. Branson B.T., *Fluids and Polymer Composites Comprising Detonation Nanodiamond*, Ph.D Thesis, United States, Graduate School of Vanderbilt University, 2010.
 29. Dolmatov V.Y., Polymer-Diamond Composites Based on Detonation Nanodiamonds. Part 2, *J. Superheat. Mater.*, **29**, 65-75, 2007.
 30. Shenderova O., Tyler T., Cunningham G., Ray M., Walsh J., Casulli M., Hens S., McGuire G., Kuznetsov V., and Lipa S., Nanodiamond and Onion-Like Carbon Polymer Nanocomposites, *Diam. Relat. Mater.*, **16**, 1213-1217, 2007.
 31. Voznyakovskii A.P., Self-Organization in Nanocomposites Based on Detonation Nanodiamonds, *Phys. Solid State*, **46**, 644-648, 2004.
 32. Voznyakovskii A.P. and Prokoshev A.O., Model of Polymer Reinforcement with Detonation Nanodiamonds, *Macromol. Sci. B*, **52**, 1811-1817, 2013.
 33. Luo W., Li L., Luo B., Zhang F., Wang T., Yao Y., and Xu W., Nanodiamond-Filled High-Temperature Vulcanized Silicon Rubber Composite for High-Voltage Insulator Applications, *J. Mater. Sci.: Mater. Electronic.*, **32**, 23116-23125, 2021.
 34. Qu J., Fan L., Mukerabigwi J.F., Liu C., and Cao Y., A Silicon Rubber Composite with Enhanced Thermal Conductivity and Mechanical Properties Based on Nanodiamond and Boron Nitride Fillers, *Polym. Compos.*, **42**, 4390-4396, 2021.
 35. Sirotinkin N.V., Voznyakovskii A.P., and Ershova A.N., Model of Formation of Three-Dimensional Polyurethane Films Modified by Detonation Nanodiamonds, *Phys. Solid State*, **46**, 746-747, 2004.
 36. Ozerin A.N., Kurkin T.S., Alkhanishvili G.G., Kechek'yan A.S., Gritsenko O.T., Perov N.S., Ozerina L.A., Beshenko M.A., and Dolmatov V.Y., The Structure and Properties of Polymer-Nanodiamond Composites on the Base of Block-Copolymer Polystyrene-Polybutadiene-Polystyrene, *Nanotechnol. Russ.*, **4**, 480-488, 2009.
 37. Lim D.P., Lee J.Y., Lim D.S., Ahn S.G., and Lyo I.W., Effect of Reinforcement Particle Size on the Tribological Properties of Nano-Diamond Filled Polytetrafluoroethylene Based Coating, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 4197-4201, 2009.