مقالات علمی

ریزساختار و خواص نانوکامپوزیت‌های لاستیکی ۲– لاستیک اتیلن پروپیلن دی ان مونومر

Microstructure and Properties of Elastomer Nanocomposites II. Ethylene Propylene Diene Monomer

قاسم نادری[1*]، شیرین شکوهی[2]، هدایت صادقی قاری[3]

۱– تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵– ۱۴۹۶۵

۲– تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۴۴۱۳–۵۸۷۵

۳– امیدیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد امیدیه، باشگاه پژوهشگران جوان

بسپارش

فصلنامه پژوهشی-آموزشی

سال دوم، شماره ۱،

صفحه ۱۹-۱۳، ۱۳۹۱

ISSN: 2252-0449

چکیده

در این مقاله، مروری بر مهم‌ترین پژوهش‌های انجام شده در سال‌های ۱۹۸۰ تا ۲۰۱۲ روی نانوکامپوزیت‌های لاستیک اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) به ویژه نانوکامپوزیت‌های این لاستیک با نانوخاک رس ارائه شده است. در این مقاله به روش‌های مختلف تهیه، مشخصات پخت، ریزساختار و خواص مهم این نانوکامپوزیت‌های پلیمری از جمله نفوذپذیری، اشتعال‌پذیری، خواص مکانیکی، گرمایی، الکتریکی و رئولوژیکی پرداخته شده است.



قاسم نادری



شیرین شکوهی



هدایت صادقی قاری

واژگان کلیدی

الاستومر،
نانوخاک رس،
نانوکامپوزیت،
ریزساختار،
EPDM

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
g.naderi@ippi.ac.ir

مقدمه

همان‌طور که در بخش اول این مقاله گفته شد، امروزه جایگزینی دوده، به عنوان پرکننده-تقویت‌کننده متداول در صنعت لاستیک، در آمیزه‌های لاستیکی با نانوذرات به ویژه نانوخاک رس به دلیل ارائه خواص برتری چون مدول، مقاومت گرمایی، مقاومت در برابر نفوذپذیری گازها و تخریب‌پذیری به وسیله نانوکامپوزیت‌ها کانون توجه پژوهشگران بسیاری قرار گرفته است. از طرفی، افزایش نانوخاک رس به لاستیک‌ها، علاوه بر بهبود چشمگیر خواص، کاهش وزن و قیمت تمام شده محصول را نیز به دنبال دارد.

به طور خلاصه می‌توان گفت، خواص برجسته الاستومرها با وجود تقویت‌کننده‌های نانو به پراکنش نانومتری لایه‌های سیلیکاتی در فاز پیوسته لاستیکی و برهم‌کنش‌های قوی ایجاد شده بین نانوذرات و زنجیرهای درشت مولکولی، کاهش حجم آزاد و درنتیجه محدودیت حرکت بخش‌های زنجیرهای پلیمری نسبت داده شده است [۱]. بهبود خواص نانوکامپوزیت، زمانی به حداکثر خود می‌رسد که ذرات در مقیاس نانو در فاز پیوسته لاستیکی پراکنده شوند [۲].

مشابه روند مقاله اول، در ادامه روش‌های مختلف تهیه، مشخصات پخت، ریزساختار و خواص مهم نانوکامپوزیت‌های پلیمری از جمله نفوذپذیری، اشتعال‌پذیری، خواص مکانیکی، گرمایی و رئولوژیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده بر پایه لاستیک اتیلن پروپیلن دی‌ان مونومر (EPDM) بر اساس نتایج تحقیقات گزارش شده در منابع، بحث و بررسی شده است.

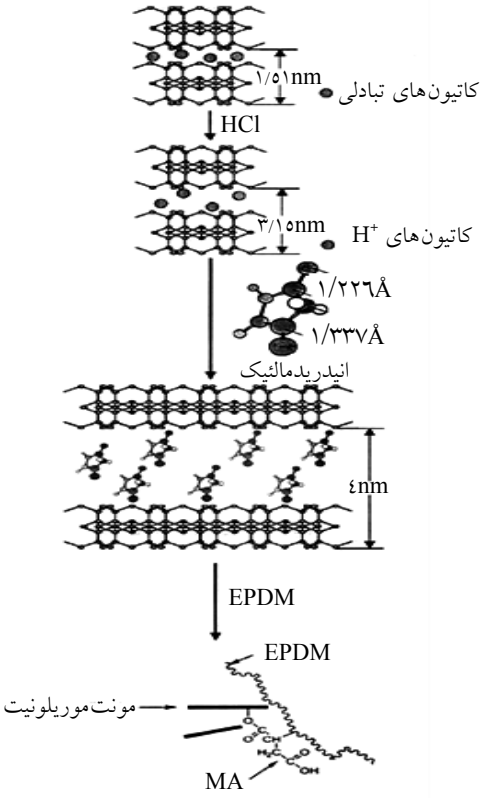
نانوکامپوزیت‌های EPDM/Nanoclay

روش‌های تهیه

روش‌های مختلفی از جمله اختلاط مذاب [۳،٤]، غلتک‌کاری [۵،٦] و در محلول [۷] برای تهیه نانوکامپوزیت‌های لاستیک طبیعی در منابع گزارش شده است. دیده شده است، پراکنش ذرات نانوخاک رس در ماتریس EPDM در نانوکامپوزیت‌های تهیه شده به روش اکستروژن بهتر از نمونه‌های غلتک‌کاری شده است [۵]. همچنین، ژنگ [٦] با بررسی اثر دور پیچ اکسترودر بر خواص نانوکامپوزیت‌های EPDM متوجه شد، تقویت تنش برشی ناشی از افزایش دورپیچ به دلیل غلبه بر آستانه سینماتیکی ناشی از شکست کلوخه‌های مونت‌موریلونیت و انتقال صفحات نانوخاک رس در مذاب پلیمری اثر مثبتی بر نانوکامپوزیت نهایی دارد. افزایش دمای فرایندی اکسترودر نیز با کاهش گرانروی ماتریس و تسهیل شکست کلوخه‌ها، پراکنش نانوذرات را در ماتریس EPDM بهبود می‌بخشد [۸].

ژنگ [۳] کامپوزیت‌های EPDM را با دو نوع نانوخاک رس مونت موریلونیت اصلاح شده با دو نمک اکتادسیل تری متیل آمونیوم و نیز دی‌استئاریل دی‌متیل آمونیوم را به روش فرایند مذاب تهیه کرد. آچاریا [۷،۹] موفق به تهیه نانوکامپوزیت EPDM با ریزساختار پراکنشی لایه‌ای به روش در محلول در تولوئن شد. احمدی [۱۰] اثر دو روش فراورش را بر نانوکامپوزیت‌های EPDM بررسی کرد. در روش اول، EPDM پیوند شده با مالئیک انیدرید و نانوخاک رس به وسیله اکسترودر دوپیچی به حالت مذاب مخلوط شدند.

سپس، گرانول‌های EPDM و مستربچ تهیه شده در مرحله اول ابتدا به طور فیزیکی مخلوط و پس از آن وارد اکسترودر شدند. روش دوم یا روش مستقیم نیز در واقع اختلاط هم‌زمان تمام اجزای نانوکامپوزیت در شرایط فرایندی یکسان در اکسترودر بود. با توجه به اینکه نتایج تفاوت چندانی بین نانوکامپوزیت حاصل از دو روش فوق نشان نداد، اختلاط هم‌زمان به دلیل صرف وقت و هزینه کمتر عملی‌تر است. لیو [۱۱] به منظور باز کردن فواصل بین لایه‌ای مونت موریلونیت یک مرحله اصلاح اسیدی به فرایند تهیه نانوکامپوزیت افزود (شکل ۱). بدین ترتیب، عامل متورم کننده مالئیک انیدرید



شکل ۱- نمایی از فرایند شکل‌گیری نانوکامپوزیت ورقه ورقه EPDM- نانوخاک رس [۱۱].

به راحتی وارد گالری‌های اصلاح شده مونت‌موریلونیت می‌شود. در واقع، استیک اسید (حلال) به عنوان حاملی عمل می‌کند که مالئیک انیدرید را در لایه‌های آب‌دوست نانوخاک رس منتقل می‌کند. مالئیک انیدرید افزون بر این، نقش دوم خود را در ایجاد برهم‌کنش‌های قوی بین EPDM و مونت‌موریلونیت و افزایش انرژی پتانسیل سامانه با واردکردن گروه‌های قطبی نظیر $COOH^-$ در رسوب گالری‌های سیلیکاتی ایفا می‌کند. همچنین، لیو معتقد است که با توجه به کاهش شعاع ژیراسیون پلیمرها با افزایش تعداد شاخه‌های جانبی، EPDM را می‌توان با وجود بنزوئیل پراکسید با مالئیک انیدرید مخلوط کرد تا زنجیرهای شانه‌ای تشکیل شده باعث تسهیل برهم‌کنش و نفوذ در لایه‌های مونت‌موریلونیت شوند. ژنگ [٦] از غلتک آزمایشگاهی برای افزایش فاصله بین لایه‌های نانوخاک رس با اعمال برش مکانیکی استفاده کرد.

مشخصات پخت

ما [١٢] و ژنگ [٦] نشان دادند که کمترین مقدار گشتاور اختلاط (ML) نانوکامپوزیت‌های EPDM–نانوخاک رس در منحنی پخت از بیشترین مقدار (MH) مربوط به EPDM خالص بیشتر است. این پدیده همان‌طور که انتظار می‌رود، دلالت بر افزایش گرانروی آمیزه با وجود نانوخاک رس دارد. ژنگ [٦] مشاهده کرد، زمان بهینه پخت نانوکامپوزیت EPDM–نانوخاک رس اصلاح شده آلی در مقایسه با EPDM خالص به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد. به عبارتی، نانوخاک رس نقش تاخیراندازی در واکنش پخت EPDM دارد.

این پدیده و نیز کاهش چگالی پیوند عرضی در نانوکامپوزیت‌های EPDM/Clay به جذب عوامل پخت روی سطح تقویت کننده نسبت داده شده است [٦،١٣]. وجود عوامل پخت در داخل یا لبه‌های صفحات سیلیکاتی منجر به تشکیل کمپلکس‌های فعال و ترک صفحات به وسیله گروه‌های اصلاح کننده سطح نانوخاک رس برای شرکت در واکنش پخت می‌شود. این پدیده ممکن است با مهاجرت به ماتریس لاستیکی و در نتیجه کاهش فاصله بین صفحات یا پخت زنجیرهای لاستیک در گالری‌ها (پراکنش بهتر در اثر افزایش فاصله صفحات و میان‌لایه‌ای شدن زنجیرها) اتفاق افتد. استفاده از یک آمونیوم چهارظرفیتی به عنوان اصلاح کننده، از تشکیل این کمپلکس‌ها و کاهش فاصله بین‌لایه‌ای جلوگیری می‌کند [١٤].

در سامانه‌های پخت گوگردی با وجود نانوخاک رس اصلاح شده آلی، حمله هسته‌دوست آمین به اتم کربن گروه تیوکربوکسی شتاب دهنده منجر به تشکیل موقتی ترکیب آمین–دی‌تیوکربامیک می‌شود که در حالت یک‌ظرفیتی بودن آمین، تیو را تولید می‌کند. دیده شده است، آمین‌های سه‌ظرفیتی با شتاب‌دهنده واکنش نمی‌دهند [١٥]. همچنین، استفاده از وینیل پلی‌بوتادی ان پیوند شده با مالئیک انیدرید به دلیل ایجاد رادیکال‌های آزاد در اثر واکنش با پراکسید منجر به بهبود برهم‌کنش با زنجیرهای الاستومر می‌شود [١٦]. از آنجا که وینیل پلی‌بوتادی‌ان مالئیک‌دار قطبیت و تحرک زیادی دارد، مقدار پراکنش نانوذرات در ماتریس پلیمری بهبود می‌یابد [١٧].

خواص مکانیکی

دیده شده است، نانوخاک رس به دلیل نسبت منظر بیشتر و در نتیجه قابلیت افزونتر در محدود کردن تحرک زنجیرهای لاستیک در مقایسه با تقویت‌کننده‌های کروی شکل، منجر به افزایش قابل توجهی در خواص مکانیکی نانوکامپوزیت می‌شوند. این رفتار به افزایش برهم‌کنش بین زنجیرهای پلیمر و نانوخاک رس و گره‌خوردگی زنجیرهای قابل پیوندزنی عرضی EPDM احاطه شده با صفحات نانوخاک رس نسبت داده شده است [٩]. بر اساس مطالعات ژنگ [٦]، استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های EPDM–نانوخاک رس سه تا چهار برابر بیشتر از لاستیک خالص است. این در حالی است که افزایش درصد نانوخاک رس از ٥ درصد، منجر به کلوخه‌سازی نانوذرات و کاهش یا تثبیت استحکام کششی می‌شود.

این رفتار در پژوهش‌های متعددی دیده شده است [٤،٧،٩،١٠]. این کلوخه‌ها ضمن کاهش مساحت بین سطحی، به شکل نقاط تمرکز تنش عمل کرده و خواص مکانیکی را تضعیف می‌کنند [١١]. افزایش درصد نانوخاک رس در نانوکامپوزیت EPDM منجر به کاهش چگالی پیوند عرضی، افزایش لغزش زنجیرها تحت کشش و در نتیجه کرنش در شکست بیشتر می‌شود [١٢]. پراکنش یکنواخت نانوذرات خاک رس در ماتریس EPDM همچون یک مانع فیزیکی در برابر رشد ترک مقاومت کرده و مقاومت پارگی نانوکامپوزیت را بهبود می‌بخشد [١١].

تغییرات مدول کششی آمیزه‌های EPDM با وجود نانوخاک رس توسط وو و همکاران [١٨] با استفاده از مدل‌های گوث، هالپین–تسای و هالپین–تسای اصلاح شده که عموماً برای کامپوزیت‌های تقویت شده یا الیاف با پرکننده‌های میله‌ای شکل استفاده می‌شوند، بررسی شد. با در نظر گرفتن اثر کمتر تقویت کننده‌های صفحه‌ای شکل نسبت به میله‌ای بر مدول کششی، ضریب کاهش مدول این نوع تقویت‌کننده‌ها از راه برازش داده‌های تجربی برابر ٠/٦٦ برآورد شده و در معادلات یاد شده وارد شد. نسبت ابعادی صفحات نانوخاک

رس در نانوکامپوزیت نیز با تحلیل آماری تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری معین شد. دیده شد، وارد کردن ضریب کاهش مدول نقش مثبتی در قابلیت پیش‌بینی مدل‌ها داشته است. به کارگیری مدل هالپین- تسای برای نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاک رس توسط کتباب [۱۹] نشان داد، نانوکامپوزیت‌های با ریزساختار غالب بینابین (Flocculated) دارای مدول الاستیک و سفتی بیشتری در مقایسه با ریزساختار میان لایه‌ای یا ورقه‌ای شده هستند. از طرفی، ساختار بینابینی کمتر لایه‌های نانوخاک رس منجر به استحکام کششی می‌شود. نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاک رس دارای EPDM مالئیک‌دار شده، مدول کششی و کرنش در شکست بیشتری در مقایسه با لاستیک خالص و نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاک رس دارند [۱۰،۱۶].

خواص گرمایی

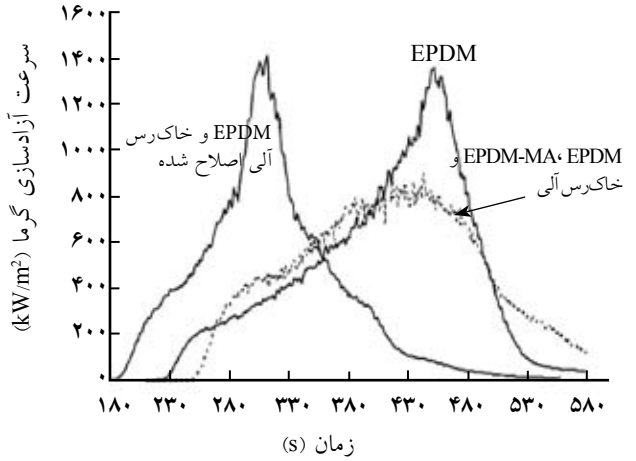
امروزه حداکثر دمای کاربری EPDM در صنعت سیم و کابل ۳۰۰°C است. نانوکامپوزیت‌های EPDM تا دماهایی حدود ۴۰۰°C دچار تخریب قابل توجهی نمی‌شوند [۱۶]. منحنی‌های گرماوزن‌سنجی کاهش وزن تک‌پله‌ای بسیار شدیدی را، که نشانه تخریب زنجیر اصلی آلی سیرنشده است، به‌همراه پارگی زنجیر ناشی از اکسایش نشان می‌دهند. در حالی که EPDM خالص کاهش شدیدی در محدوده دمایی ۳۷۵ تا ۴۲۵°C و کاهش جزئی‌تری در نزدیکی ۵۰۰°C دارد [۹،۱۹]. وجود لایه‌های نفوذناپذیر نانوخاک رس، مسیر عبور را با جلوگیری از نفوذ محصولات فرار تخریب در ماتریس لاستیکی طولانی می‌کند و دمای تخریب EPDM را افزایش می‌دهد [۲].

آچاریا[۹] کاهش نفوذپذیری اکسیژن در نانوکامپوزیت را نیز در این قضیه سهیم می‌داند. همچنین، صفحات نانوخاک رس جریان گرما را در ماتریس کاهش می‌دهند [۲۰]. از طرفی، نانوخاک رس یک ماده معدنی است و به راحتی نمی‌سوزد. آچاریا [۹] معتقد است که وجود هم‌زمان نانوخاک رس ورقه‌ای شده و میان‌لایه‌ای شده در ماتریس EPDM برهم‌کنش Si–O–C را افزایش می‌دهد و تحرک قطعه‌های پلیمری را در اثر گرما محدود می‌کند. دیده شد که با افزایش درصد نانوخاک رس از یک حد معین افزایشی در مقاومت گرمایی دیده نمی‌شود. این احتمال وجود دارد که با افزایش درصد آن، نانوخاک رس کلوخه شده و به خوبی در ماتریس پخش نمی‌شود [۱۱].

نتایج DSC افزایشی در دمای انتقال شیشه‌ای نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاک رس در مقایسه با EPDM نشان می‌دهد. این اثر به کاهش نیروهای جاذبه بین زنجیرهای پلیمر مربوط است. لایه‌های سیلیکات که از نظر اندازه کوچکتر از مولکول‌های پلیمراند، بین زنجیرها نفوذ کرده و نیروهای جاذبه قطبی با آنها ایجاد می‌کنند. این موضوع باعث کاهش نیروهای جاذبه بین زنجیرها می‌شود و تحرک قطعه‌ها را افزایش می‌دهد که در نهایت منجر به کاهش دمای انتقال شیشه‌ای می‌شود.

افزایش اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های EPDM-نانوخاک رس در مقایسه با لاستیک خالص با مشاهده اوج سرعت آزادسازی گرما (Peak Heat Release Rate, PHRR) کمتر اثبات شده است. مقادیر PHRR نانوکامپوزیت‌های EPDM-EPDM-*g*-MA-Organoclay به شدت کاهش یافته است، درحالی که مقدار آن برای نانوکامپوزیت EPDM–Organoclay هنوز زیاد است و پیک مربوط به آن به زمان‌های کمتر انتقال یافته است (شکل۲). کنگ [۱۶] فرایند احتراق EPDM را بررسی و مشاهده کرد، شعله ناشی از احتراق یکنواخت است و خاکستری از نمونه باقی نمی‌ماند.

شعله احتراق EPDM– EPDM–*g*–MA–Organoclay یکنواخت نبوده و در چند قسمت نمونه دیده شده است. این موضوع احتمالا به دلیل سدسازی موثر لایه‌های نانوخاک رس در برابر منبع احتراق بوده است. احتراق نمونه Organoclay–EPDM در تمام سطح نمونه به طور یکنواخت‌تری انجام شد. تنها بخش‌های کمی از نمونه وجود داشت که به نظر می‌رسید منبع سوخت آنها مسدود شده است. این پدیده ممکن است به دلیل پراکنش بهتر نانوخاک رس اصلاح شده باشد. نانوکامپوزیت حاوی نانوخاک رس اصلاح شده آلی در حین احتراق ظاهری متورم دارد و خاکستر کربنی بر سطح آن تشکیل می‌شود که انتقال گرما را مسدود می‌کند.



شکل۲- سرعت آزادسازی گرما در EPDM و نانوکامپوزیت‌های آن [۱۶].

نفوذپذیری

دیده شده است که جذب مایعات (زایلن) به وسیله نانوکامپوزیت‌های EPDM حاوی ۵ درصد نانوخاک رس حدود ۹۴/۵ درصد کمتر از کامپوزیت‌های مشابه با درصد تقویت کننده برابر است [۱۰].

گزارش مشابهی در این زمینه وجود دارد که نشان می‌دهد، مقدار جذب نانوکامپوزیت‌های EPDM در حدود یک سوم لاستیک خالص در شرایط معادل است [۱۹]. سیلیکات‌های لایه‌ای به دلیل دارا بودن نسبت منظر زیاد، مسیر پرپیچ و خمی در مسیر عبور مولکول‌های نفوذکننده در فاز پیوسته ایجاد می‌کنند و از این راه سرعت نفوذ آنها را کاهش می‌دهند [۲۱]. کلوخه‌سازی لایه‌های نانوخاک رس در درصدهای زیاد تقویت کننده منجر به افزایش جزئی در درصد جذب رطوبت می‌شود. بهبود ویژگی‌های بین سطحی در سامانه‌های EPDM–نانوخاک رس با EPDM مالئیک‌دار شده یا هر عامل مشابهی منجر به کاهش درصد تورم در اثر افزایش چگالی پیوند عرضی در نانوکامپوزیت‌های EPDM پخت شده می‌شود [۱۶].

وجود لایه‌های نانوخاک رس در ماتریس EPDM منجر به کاهش نفوذپذیری اکسیژن می‌شود. بیشترین خواص سدگری نیز در نمونه‌ای دیده شده که حاوی ۱۵٪ EPDM مالئیک‌دارشده است. این رفتار به ریزساختار نانوکامپوزیت نسبت داده شده است. این در حالی است که بر اساس معادله نیلسون، نفوذپذیری گاز در نانوکامپوزیت تنها به جزء حجمی و نسبت منظر لایه‌های نانوخاک رس وابسته است. دیده شده است، نفوذپذیری نانوکامپوزیت‌های دارای ساختار بینابین که نسبت منظر بیشتری دارند، کمی کمتر از نانوکامپوزیت‌هایی است که پخش خاک رس بهتری دارند [۱۹].

ریزساختار

لی [٤] و ما [۱۲] معتقدند، از آنجا که EPDM حاوی هیچ گروه عاملی قطبی نیست، نفوذ EPDM در فواصل بین لایه‌ای خاک رس بعید به نظر می‌رسد. درهرحال، فرایند میان‌لایه‌ای شدن و ریزساختار نهایی نانوکامپوزیت افزون بر ماهیت لاستیک، به نوع اصلاح کننده [٦،۲۲]، شتاب‌دهنده‌های واکنش پخت [۲۳] و شرایط فرایندی [۲٤] بستگی دارد.

ژنگ [۳] اثر طول زنجیر اصلاح‌کننده آلکیل آمین یعنی آب‌گریزی عامل آلی فعال سطحی را بر ریزساختار نانوکامپوزیت EPDM–نانوخاک رس مطالعه کرد. وقتی تعداد گروه‌های متیلن در اصلاح کننده آلکیل آمونیوم به ۱٦ می‌رسد، ریزساختار میان‌لایه‌ای حاصل می‌شود. برای مثال، کامپوزیت پرشده با نانوخاک رس اصلاح شده با هگزادسیل تری متیل آمونیوم کلرید، اکتادسیل تری متیل آمونیوم و دی‌استئاریل دی‌متیل آمونیوم به دلیل آب‌گریزی نانوخاک رس، ریزساختاری مشابه یک میکروکامپوزیت متداول را نشان می‌دهد [۲۵]. بر اساس مشاهدات مستقیم با میکروسکوپ الکترونی عبوری، ریزساختار میان‌لایه‌ای در نانوکامپوزیت‌های EPDM نانوخاک رس اصلاح شده با تری‌متیل اکتادسیل آمین یا دی‌متیل بنزیل اکتادسیل آمین و ریزساختار ورقه‌ای شده با عامل اصلاح کننده متیل بیس(۲–هیدروکسی اتیل)کوآلکیل آمین مشاهده شده است [۳].

اما احمدی و همکاران [۱۰] بر اساس نتایج تجزیه پراش پرتو ایکس نشان دادند، نانوخاک رس حتی اگر با گروه‌های آلکیل غیرقطبی اصلاح شود، قطبی است و با EPDM ناسازگار است. آنها معتقدند، تنش برشی شدید اعمالی با غلتک بر آمیزه لاستیکی در حین پیش‌رفت واکنش پخت، منجر به شکسته شدن کلوخه‌های متشکل از لایه‌های سیلیکاتی به توده‌های کوچکتر شده و منجر به بهبود پراکنش و میان‌لایه‌ای شدن ریزساختار می‌شود. کاهش فاصله بین‌لایه‌ای مونت موریلونیت در ماتریس EPDM ممکن است به دلیل تخریب جزئی نمک اصلاح کننده نانوخاک رس و رانده شدن آن به خارج از گالری در شرایط دمایی فرایند باشد [۲٦]. ما [۱۲] مشاهده کرد، درصد اتیلن موجود در ساختار EPDM نقش چندانی در مقدار پراکنش و ریزساختار نانوکامپوزیت ندارد.

وجود EPDM مالئیک‌دار شده به عنوان سازگارکننده به دلیل ایجاد پیوندهای هیدروژنی قوی و واکنش تراکمی بین گروه‌های انیدرید و گروه‌های آمینی حاضر در گالری‌های نانوخاک رس با افزایش فواصل بین‌لایه‌ای منجر به تغییرات قابل توجهی در ساختار فازی نانوکامپوزیت می‌شود. این امر منجر به تسهیل میان‌لایه‌ای شدن زنجیرهای EPDM در نانوخاک رس خواهد شد [۸،۱۰،۲۷]. در واقع، EPDM مالئیک‌دار شده کشش بین سطحی میان فازها را کاهش می‌دهد [۲۵]. کتباب [۱۹] ریزساختار بینابین را در نانوکامپوزیت‌هایی که سازگاری کمتری دارند، مشاهده کرد.

بر اساس مشاهدات آچاریا [۹]، در نبود نانوخاک ریزساختار سطح شکست EPDM دارای طرح هاشورخورده متشکل از بافته‌ها و گام‌هایی با اندازه‌های متفاوت است، در حالی که نانوکامپوزیت EPDM–نانوخاک رس اصلاح شده آلی نوعی طرح خط–جریان نشان می‌دهد. این حالت وقتی دیده می‌شود که توده‌های لایه لایه ناشی از میان‌لایه‌ای شدن زنجیرهای پلیمر در فواصل منظمی در عرض نمونه لاستیکی پخش شوند و ترک در طول لبه‌های توده‌ها از آنها عبور کند [۲۸].

جدول۱- مقایسه مقاومت حجمی و ثابت دی‌الکتریک EPDM و نانوکامپوزیت‌های آن [۱۶].

ترکیب	مقاومت حجمی ($\Omega.cm$ ۱۰^{۱۱})	ثابت دی‌الکتریک
EPDM	۲٤	۲/۷±۰/۱
EPDM/Organoclay	٦/۷±۰/٤	۲/۹±۰/۲
EPDM/EPDM-g-MA/Organoclay	۵/۹±۰/۳	۳/۲±۰/۲

وایا [۲۹] با استفاده از یک مدل ترمودینامیکی نشان داد، میان لایه‌ای شدن مذاب به وزن مولکولی ارتباط دارد که ناشی از تغییرات آنتروپی پلیمر است. در حالی که سایر گزارش‌ها حاکی از آن هستند که وزن مولکولی تنها بر سینتیک برهم‌کنش‌ها اثر دارد و ریزساختار نهایی مستقل از وزن مولکولی است. به نظر می‌رسد، مولکول‌های کوچکتر آسان‌تر و سریع‌تر در گالری‌ها نفوذ می‌کنند، درحالی که ماتریس‌های با وزن مولکولی بیشتر، اگر چسبندگی خوبی بین ماتریس و تقویت کننده وجود داشته باشد، می‌توانند تنش برشی بیشتری وارد کنند و منجر به شکست بیشتر لایه‌های نانوخاک رس و بهبود پراکنش شوند.

خواص الکتریکی

افزودن نانوذرات خاک رس به EPDM مقاومت حجمی را به علت وارد شدن گروه‌های قطبی خاک رس به سامانه کاهش می‌دهد (جدول۱) [۱٦]. ثابت دی‌الکتریک به شکل عبوردهی یک نمونه در برابر عبوردهی خلاء تعریف می‌شود. وجود گروه‌های قطبی در EPDM مالئیک‌دار شده و نانوخاک رس (Cloisite 15A) منجر به افزایش ثابت دی‌الکتریک و کاهش مقاومت حجمی می‌شود. اثر EPDM مالئیک‌دارشده را می‌توان به بهبود پراکنش نانوکامپوزیت نیز نسبت داد [۳۰].

مراجع

1. Stephen R., Ranganathaiah S., Varghese K., Joseph C., and Thomas S., Gas Transport through Nano and Micro Composites of Natural Rubber (NR) and their Blends with Carboxylated Styrene Butadiene Rubber (XSBR) Latex Membranes, *Polymer,* **47,** 3, 870-885, 2006.
2. Pinavaia T.J. and Beall G.W., *Polymer–Clay Nanocomposites,* Johen Wiley, 2001.
3. Zheng H. and Peng Z., Influence of the Clay Modification and Compatibilizer on the Structure and Mechanical Properties of Ethylene–Propylene–Diene Rubber/Montmorillonite Composites, *Appl. Polym. Sci.,* **92,** 638–64, 2004.
4. Li W., Dong H., and Ahmadi S.J., Preparation and Properties of Ethylene–Propylene–Diene Rubber/Organomontmorillonite Nanocomposites, *Appl. Polym. Sci.,* **94,** 440-445, 2004.
5. Li P., Yin G., Song J., Sun L., and Wang H., High-performance EPDM/organoclay Nanocomposites by Melt extrusion, *Appl. Clay. Sci.,* **40,** 38-44, 2008.
6. Zheng H., Zhang Y., Peng Z.L., and Zhang Y.X., Influence of Clay Modification on the Structure and Mechanical Properties of EPDM/ montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Test.,* **23,** 2, 217-222, 2004.
7. Acharya H., Srivastava S.K., and Bhowmick A.K., Synthesis of Partially Exfoliated EPDM/LDH Nanocomposites by Solution Intercalation: Structural Characterization and Properties, *Compos. Sci. Technol.,* **67,** 2807–2816, 2007.
8. Kyu N.K., Hyungsu K., and Jae W.L., Effect of Interlayer Structure, Matrix Viscosity and Composition of a Functionalized Polymer on the Phase Structure of Polypropylene-montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.,* **41,** 1, 1963-1969, 2001.
9. Acharya H., Pramanik M., Srivastava S.K., and Bhowmick A.K., Synthesis and Evaluation of High-Performance Ethylene–Propylene–Diene Terpolymer/ Organoclay Nanoscale Composites, *Appl. Polym. Sci.,* **93,** 2429–2436, 2004.
10. Ahmadi S.J., Huang Y., and Li W., Fabrication and Physical Properties of EPDM–organoclay Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.,* **65,** 1069-1076, 2005.
11. Liu B., Ding Q.J., He Q., Cai J., Hu B.X., and Shen S., Novel Preparation and Properties of EPDM/Montmorillonite Nanocomposites, *Appl. Polym. Sci.,* **99,** 2578-2585, 2006.
12. Ma Y., Wu Y.P., Wang Y.Q., and Zhang L.Q., Structure and Properties of Organoclay/EPDM Nanocomposites: Influence of Ethylene Contents, *Appl. Polym. Sci.,* **99,** 914-919, 2006.
13. Young W.C., Yungchul Y., Seunghoon R., and Changwoon N., Preparation and Properties of EPDM/Organomontmorillonite Hybrid Nanocomposites, *Polym. Int.,* **51,** 319-334, 2002.

14. Zaborski M. and Donnet J.B., Activity of Fillers in Elastomer Networks of Different Structure, *Macromol. Symp.,* **194,** 1, 87-100, 2003.
15. Dirksen A., Nieuwenhuizen P.J., Hoogenraad M., Haasnoot J.C., and Reedijk J., New Mechanism for the Reaction of Amines with Zinc Dithiocarbamates, *Appl. Polym. Sci.,***79,** 1074-1083, 2001.
16. Kang D., Kim D., Yoon S.H., Kim D., Barry C., and Mead J., Properties and Dispersion of EPDM/Modified-Organoclay Nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.,* **292,** 329-338, 2007.
17. Cornell J.A., Howarth J., and Olson L.R., *Curing of Ethylene-Propylene Rubber Terpolymers with Dimethacrylate Monomers,* ACS Rubber Division, Toronto, 1963.
18. Wu Y.P., Jia Q.X., Yu D.S., and Zhang L.Q., Modeling Young's Modulus of Rubber–Clay Nanocomposites Using Composite Theories, *Polym. Test.,* **23,** 903-909, 2004.
19. Mohammadpour Y. and Katbab A.A., Effects of the Ethylene–Propylene–Diene Monomer Microstructural Parameters and Interfacial Compatibilizer Upon the EPDM/Montmorillonite Nanocomposites Microstructure: Rheology/ Permeability Correlation, *Appl. Polym. Sci.,* **106,** 4218-4209, 2007.
20. Parija S., Nayak S.K., Verma S.K., and Tripathy S.S., Studies on Physico- mechanical Properties and Thermal Characteristics of Polypropylene/layered Silicate Nanocomposites, *Polym. Compos.,* **25,** 646-665, 2004.
21. Sinha R.S. and Okamoto M., Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Prepration to Processing, *Polym. Sci.,* **28,** 1539-1611, 2003.
22. Gatos K.G. and Karger-Kocsis J., Effects of Primary and Quaternary Amine Intecalants on the Organoclay Dispersion in Sulfur-cured EPDM Rubber, *Polymer,* **46,** 3069-3076, 2005.
23. Usuki A., Tukigase A., and Kato M., Preparation and Properties of EPDM-clay Hybrids, *Polymer,* **43,** 8, 2185-2189, 2002.
24. Wu Y.P., Ma Y., Wang Y.Q., and Zhang L.Q., Effects of Characteristics of Rubber, Mixing and Vulcanization on the Structure and Properties of Rubber/Clay Nanocomposites by Melt Blending, *Macromol. Mater. Eng.,* **289,** 10, 890-894, 2004.
25. Wang K.H., Choi M.H., Koo C.M., and Choi Y.S., Synthesis and Characterization of Maleated Polyethylene/clay Nanocomposites, *Polymer,* **42,** 9819-9826, 2001.
26. Heinemann J., Reichert P., Thomann R., and Mulhaupt R., Polyolefin Nanocomposites Formed by Melt Compounding and Transition Metal Catalyzed Ethene Homo–and Copolymerization in the Presence of Layered Silicates, *Macromol. Rapid. Commun.,* **20,** 423-430, 1999.
27. Kawasumi M., Hasegawa N., Kato M., Usuki A., and Okada A., Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene–clay Hybrids, *Macromoecules,* **30,** 6333-6338, 1997.
28. Nah C., Ryu H.J., Han S.H., Rhee J.M., and Lee M.H., Fracture Behaviour of Acrylonitrile–butadiene Rubber/clay Nanocomposite, *Polym. Int.,* **50,** 1265-1268, 2001.
29. Vaia R.A. and Giannelis E.P., Polymer Melt intercalation in Organically-modified Layered Silicates: Model Predictions and Experiment, *Macromoecules,* **30,** 25, 8000-8009, 1997.
30. Kang D.H., Desai K., Ho K., Sung C., and Mead J., *Lead Free Elastomer Stabilization for Wire and Cable Applications,* Meeting of the American Chemical Society, Washington DC, 1049, 2003.