

## تراوایی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی پر شده با نانو صفحات گرافن

# P

### ermeability of Rubber Nano-Composites Filled with Graphene Nano Platelets

#### چکیده:

با توجه به ویژگی‌های مکانیکی، حرارتی، الکتریکی و سدگری فوق‌العاده، گرافن در بسیاری از صنایع مختلف از جمله صنایع بسته‌بندی و تایر که میزان تراوایی گاز در آن‌ها مهم است، استفاده می‌شود. از مسائل مهم در صنعت تایر، بهبود ناتراوایی هوا از تیوب داخلی است. چالش اصلی در این کاربرد، کاهش تراوایی گاز یا هواست که باید با استفاده از روش‌های ساخت، استفاده از نانوذره مناسب، اصلاح سطح آن‌ها و مهندسی فصل مشترک، آن را بهبود بخشید. لایه‌های گرافن با ایجاد مسیر پیچ‌درپیچ، مانعی برای مولکول‌های گاز شده و عبور گاز یا هوا را به تأخیر می‌اندازد و به شدت کاهش می‌دهد. در این مقاله مروری، تعدادی از تحقیقات تازه انجام شده روی نانوکامپوزیت‌های با بستر لاستیکی، با روش‌های ساخت مختلف و با کاربردهای مختلف، توضیح داده شده است. شرط لازم برای کاهش تراوایی مطلوب در نانوکامپوزیت، ایجاد پراکنش مناسب نانوذرات در بستر و ایجاد برهمکنش خوب با پلیمر است که می‌توان با روش‌های مختلف آن را بهینه کرد. در این مرور، مدل‌سازی تحلیلی برای تراوایی گاز از میان فیلم نانوکامپوزیت پر شده با گرافن با جزئیات ارائه شده است.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت، تراوایی، سدگری، گرافن، الاستومر، اکسیدگرافن، عامل‌دار کردن.

#### نوع مقاله: پژوهشی

نانومتر) باشد. به علت نسبت سطح به حجم بالای نانو نرات به‌ویژه نانو نرات صفحه‌یی همچون گرافن، اثر هم‌افزایی<sup>(۱)</sup> بیشتری نسبت به نرات معمولی (با مقیاس میکرو) دارند، چرا که علاوه بر فصل مشترک بزرگ، برهمکنش‌های قوی باعث ایجاد فاز میانی<sup>(۲)</sup> حجیمی نیز می‌شود که این عامل سبب بهبود بیشتر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی می‌شود.

#### مقدمه:

نانوکامپوزیت‌های پلیمری، دارای مشخصات، ویژگی‌ها و کاربردهای وسیعی در بارگذاری‌های (مصرف) بسیار کم پرکننده نسبت به مواد معمول پلیمری پر شده هستند. لفظ نانوکامپوزیت وقتی مطرح می‌شود که فاز تقویت‌کننده (پرکننده) حداقل در یکی از جهات دارای ابعادی در مقیاس نانومتر (کمتر از ۱۰۰

محمد رائف<sup>(۱)</sup> و مهدی رزاقی کاشانی<sup>(۲)</sup>  
 ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس  
 ۲- دانشیار گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

\* عهده دار مکاتبات:

Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

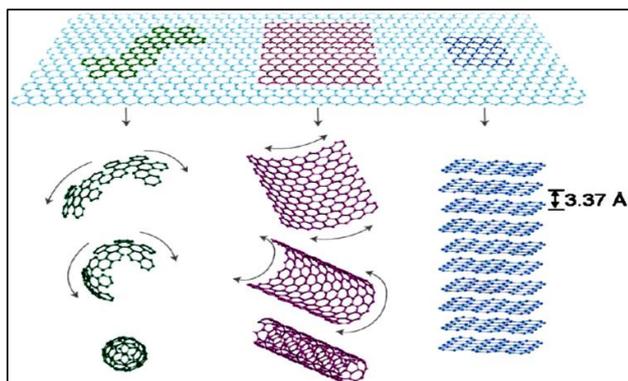
تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۱

تاریخ پذیرش: ۹۶/۷/۲

1. Synergistic

2. InterPhase

مسیر طولانی، مسیر پیچ‌درپیچ<sup>(۴)</sup> یا غیرمستقیم گفته می‌شود که باعث کاهش عبورپذیری می‌گردد؛ البته به شرطی که نانوذرات به‌طور کامل ورقه‌ورقه<sup>(۶)</sup> شده باشد و پراکنش مناسبی در بستر داشته باشد. گرافن به‌عنوان یک نانوذره‌ی صفحه‌یی ممکن است به سایر نانوذرات مرسوم مانند نانولوله‌های کربنی، مونت‌موریلونیت، گرافیت قابل‌انقباض ترجیح داده شود، که به‌خاطر داشتن مقادیر بالای مساحت سطح، نسبت‌منظر، استحکام کششی، انعطاف‌پذیری، هدایت گرمایی و هدایت الکتریکی و همچنین ضریب انقباض حرارتی پایین است [۷]؛ همچنین لایه‌های گرافن اجازه‌ی عبور مولکول‌های کوچک گاز را نیز از صفحه‌ی خود نمی‌دهند و عبورناپذیر هستند



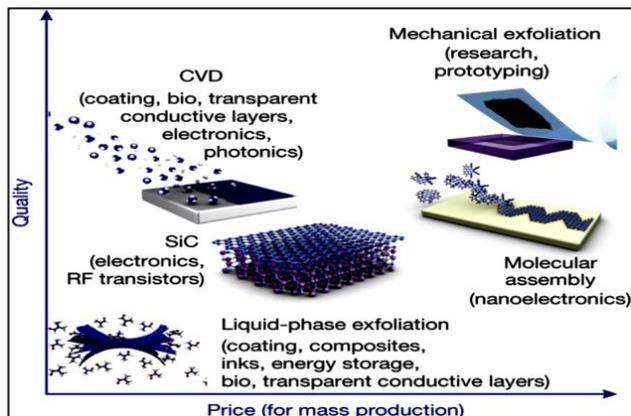
شکل ۱- ساختار آلوتروپ‌های گرافنی: گرافیت، نانولوله‌های کربنی و فولرن [۳]

### روش‌های ساخت نانوذرات گرافن و مشتقات آن

روش‌های متعددی برای تهیه‌ی گرافن با ابعاد، شکل‌ها و کیفیت‌های متعدد پیشنهاد شده است که شامل رشد همبافت<sup>(۷)</sup> روی تک‌بلور سیلیسیم‌کارباید<sup>(۸)</sup> رشد مستقیم روی فیلم فلزی تک‌بلور یا فیلم پلی‌کریستالی توسط رسوبدهی بخارهای شیمیایی<sup>(۹)</sup> و احیای شیمیایی اکسیدگرافن ورقه‌ورقه شده است. شکل (۲) روش‌های تولید انبوه گرافن را نشان می‌دهد.

نانوکامپوزیت‌های پلیمری پتانسیل بالایی برای کاربرد در مهندسی مکانیک، صنایع الکترونیک، پزشکی، صنایع هوایی، نظامی و غیره دارد؛ همچنین از نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مواردی که سدگری و عبور ناپذیری<sup>(۱)</sup> نیاز است؛ مثلاً صنایع بسته‌بندی، فیلم‌های سدگر، و همچنین صنعت لاستیک استفاده می‌شود. یکی از مواردی که در کاربرد نانوکامپوزیت‌های پلیمری در راستای کاهش تراوایی مطرح است، صنعت تایرسازی و به‌طور خاص آستر داخلی یا جدار داخلی‌تایر<sup>(۲)</sup> است که محل چالش اصلی کاهش تراوایی گاز ازت یا هواست. برای رفع این مشکل از افزودن نانوذرات به‌ویژه نانو ذرات صفحه‌یی همچون سیلیکات‌ها، گرافن و مشتقات آن به بستر که این‌جا الاستومر است، استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر، گرافن و مشتقات آن به علت ویژگی‌های فوق‌العاده‌یی که از خود نشان می‌دهد توجه زیادی را به‌سوی خود جلب کرده است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه‌ی این ذرات، در کاربردهای بسیاری مورد استفاده قرار می‌گیرد که به‌خاطر ساختار و طبیعت آن‌هاست. گرافن یک تک‌لایه از اتم‌های  $sp^2$  هیبریدشده‌ی کربن است که در یک شبکه‌ی شش‌وجهی مقید شده است. در شکل (۱) ساختار گرافن و آلوتروپ‌های آن نشان داده شده است که شامل گرافیت، نانولوله‌های کربنی و فولرن‌ها<sup>(۳)</sup> می‌شود. به‌خاطر خواص برتر، گرافن توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده و به یکی از وسیع‌ترین ماده‌های تحت بررسی تبدیل شده است. گرافن خواص مکانیکی بسیار بالایی دارد (مدول‌یانگ ۱۱۰۰ گیگاپاسکال و استحکام‌شکست ۱۲۵ گیگاپاسکال). گرافن بدون‌نقص<sup>(۴)</sup>، تک‌بلور و تک‌لایه نه‌تنها ویژگی‌های مکانیکی فوق‌العاده و شفافیت بالایی دارد، بلکه نسبت به گاز نیز عبورناپذیر است. نسب منظر نسبتاً بالای مواد دو بُعدی بر پایه‌ی گرافن باعث می‌شود تا مولکول‌های گاز نفوذکننده نسبت به نانوپرکننده‌های دیگر مسیر طولانی‌تری را طی کند و میزان تراوایی کاهش یابد؛ اصطلاحاً به این

- |                   |                     |                              |                |             |               |
|-------------------|---------------------|------------------------------|----------------|-------------|---------------|
| 1. Impermeability | 2. Tire inner-liner | 3. Fullerenes                | 4. Defect-free | 5. Tortuous | 6. Exfoliated |
| 7. Epitaxial      | 8. SiC              | 9. Chemical Vapor Deposition |                |             |               |



شکل ۲- روش‌های تولید انبوه گرافن [۳]

### مدل‌های پیش‌بینی تراوایی گاز از میان نانوکامپوزیت پلیمری پرشده با نانوذرات صفحه‌ای

ناتراوایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه‌ی گرافن دارای ساختار لایه‌ای، از طریق طولانی کردن مسیر نفوذ گاز یا هوا بهبود می‌یابد. بسیاری از پژوهشگران، مدل‌های ساده‌ی زیادی را برای تعیین رفتار عبور پذیری گاز از نانوکامپوزیت‌های پلیمری پرشده با نانوذرات صفحه‌ای پیشنهاد کرده‌اند. در این میان گرافن بر سایر نانوذرات صفحه‌ای مزایایی دارد که در ادامه به آن‌ها اشاره می‌شود. یکی از مزایای گرافن به دیگر نانوذرات معدنی، نسبت منظر ( $\alpha$ ) بالای آن است که برای عبور گاز مسیری طولانی و پیچ‌درپیچ ایجاد می‌کند. مدل ساده‌ی که در شکل (۳) مشخص است، برای نانوذرات صفحه‌ای معدنی در بستر پلیمر که به صورت منظم هستند، توسط نیلسن پیشنهاد شد. نانوذرات صفحه‌ای غیرقابل نفوذ به‌ویژه گرافن، می‌تواند یک مسیر پیچ‌درپیچ برای مولکول‌های گاز نفوذکننده ایجاد کند. تراوایی یک گاز به‌عنوان یک مولکول از میان یک فیلم نانوکامپوزیت، به‌طور کلی تابع دو فرایند است: نفوذپذیری<sup>(۵)</sup> و انحلال‌پذیری<sup>(۶)</sup>. ضریب نفوذ جنبه‌ی سینتیکی انتقال را بیان می‌کند، و ضریب انحلال‌پذیری به پیوستگی<sup>(۷)</sup> نفوذکننده و جنبه‌ی ترمودینامیکی انتقال مربوط می‌شود. بر

روش‌های رشد همبافت و رسوب‌دهی بخارهای شیمیایی تنها مقادیر کمی از صفحه‌های گرافن بدون نقص با اندازه‌ی بزرگ تولید می‌کند که برای نانوکامپوزیت‌ها که به مقدار زیادی صفحه‌های گرافن نیاز دارند مناسب نیست. در حال حاضر، روش‌های تولید گرافن با مقیاس بالا بر پایه‌ی ورقه‌ورقه شدن و نیز احیای گرافیت اکساید است. صفحه‌های اکسیدگرافن ورقه‌ورقه شده توسط احیای شیمیایی تولید می‌شود. احیای شیمیایی اکسیدگرافن یک روش کارآمد برای تولید گرافن است. به‌طور کلی می‌توان گفت که اکسیدگرافن سازگاری اندکی با الاستومرهای آب‌گریز دارد، چرا که طبیعتی آبدوست دارد و گروه‌های حاوی اکسیژن (اپوکسید، کربوکسیلیک اسید، هیدروکسیل، کربونیل و کتون) زیادی روی سطح خود دارد. با افزایش این گروه‌ها، فاصله‌ی بین لایه‌ی در گرافن افزایش می‌یابد. با احیای گرافن در واقع گروه‌های روی سطح گرافن با توجه به درجه‌ی احیا حذف می‌شود و فاصله‌ی بین صفحه‌ها کاهش می‌یابد. پس برای تهیه‌ی نانوکامپوزیت از الاستومر غیرقطبی/ اکسیدگرافن، اصلاح سطح ضروری است. فاصله‌ی صفحه‌ها در اکسیدگرافن به دلیل وجود گروه‌های عاملی در سطح، از اکسیدگرافن احیا شده که گروه‌های خود را طی حرارت‌دهی و یا از راه شیمیایی از دست داده باشد، بیشتر است. با این اوصاف می‌توان گفت که میزان ورقه‌ورقه شدن در اکسیدگرافن بیشتر از گرافن است، اما به دلیل انرژی سطحی و فعالیت سطحی بالاتر، میزان کلوخه‌یی شدن<sup>(۸)</sup> نانوپرکننده‌های اکسیدگرافن بیشتر خواهد بود. پس برای رسیدن به میزان بهینه، باید میزان و درجه‌ی احیاء مدنظر باشد تا به ویژگی بهینه‌ی موردنیاز از نانوکامپوزیت برسیم. برای اختلاط نانوذرات با بستر پلیمری روش‌های متعددی وجود دارد. بیشتر نانوکامپوزیت‌های پلیمری و بالاخص نانوکامپوزیت‌های بر پایه‌ی گرافن عمدتاً با روش‌های اختلاط محلولی<sup>(۹)</sup>، اختلاط نوبی<sup>(۱۰)</sup> و پلیمریزاسیون درجا<sup>(۱۱)</sup> تهیه می‌شود.

1. Aggregation

2. Solution mixing

3. Melt mixing

4. In-Situ Polymerization

5. Diffusivity

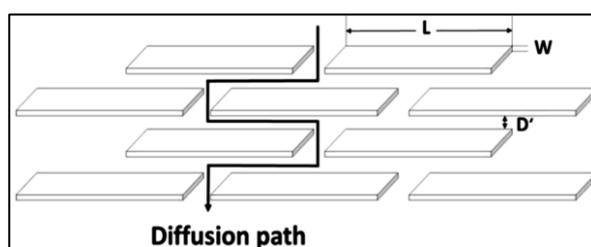
6. Solubility

7. Affinity

اساس قانون فیک<sup>(۱)</sup> و هنری<sup>(۲)</sup>، عبورپذیری گاز به صورت زیر بیان می شود:

$$Q = DSAt\left(\frac{\Delta p}{l_m}\right) \quad (۱)$$

که D و S ضریب نفوذ و انحلال پذیری یک گاز را در فیلم نانوکامپوزیتی گرافن نشان می دهد، A سطح مؤثر فیلم (nm<sup>2</sup>)، Q میزان نشت گاز از فیلم (nm<sup>3</sup>)، t زمان عبور گاز و Δp اختلاف فشار در عرض فیلم (nmHg) است [۳].



شکل ۳- مدل نیلسن برای عبور گاز از میان نانونرات صفحه‌یی در بستر پلیمر [۳].

با توجه به مدل انحلال پذیری-نفوذپذیری، تراوایی گاز در غشاهای پلیمری به صورت ضرب نفوذپذیری در انحلال پذیری بیان می شود [۷]:

$$P = DS \quad (۲)$$

در این معادله P تراوایی گاز از غشاهای پلیمری است، D نفوذپذیری مولکول‌های گاز در غشاهای S انحلال پذیری مولکول‌های گاز در غشاهای است. انحلال پذیری نانوکامپوزیت به عنوان تابعی از جزء حجمی پرکننده گزارش می شود:

$$S = S_0(1 - \varphi) \quad (۳)$$

در این معادله S<sub>0</sub> انحلال پذیری بستر پلیمری خالص و φ جزء حجمی پرکننده صفحه‌یی است. نفوذپذیری می تواند با پیچ در پیچی<sup>(۴)</sup> به صورت زیر گزارش شود:

$$D = \frac{D_0}{\tau} \quad (۴)$$

در این معادله D<sub>0</sub> نفوذپذیری بستر پلیمری خالص و τ فاکتور پیچ در پیچی است که به صورت زیر نشان داده می شود:

$$\tau \equiv \frac{1}{l'} \quad (۵)$$

که در آن l' مسافت بین مسیرهای پیچ در پیچ در غشاء است و l ضخامت غشاء است که در واقع کوتاه ترین مسیر برای مولکول‌های گاز است. با توجه به رابطه‌های (۲) و (۳) و (۴) داریم:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\varphi}{\tau} \quad (۶)$$

طول نفوذ (l') به صورت زیر تخمین زده می شود:

$$l' = l + \langle N \rangle \frac{L}{2} \quad (۷)$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{D'+W} \quad (۸)$$

که در این روابط L پهنای صفحه‌های گرافن است، D' فاصله مؤثر بین صفحه‌های گرافن و W ضخامت صفحه‌های گرافن است [۹] و N میانگین تعداد لایه‌های گرافن پراکنش شده در فیلم است [۳].

با توجه به معادله N=l(φ/W)، فاکتور τ به صورت زیر باز نویسی می شود:

$$\tau = 1 + \frac{L}{2W} \cdot \varphi \quad (۹)$$

از معادله‌های (۶) و (۹) حاصل می شود:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\varphi}{1+\frac{\alpha}{2}\varphi} \quad (۱۰)$$

که α=L/W و نسبت منظر صفحه‌ها است. این معادله تنها وقتی قابل استفاده است که φ ≤ ۰٫۱ باشد، چون وقتی که میزان افزایش یابد پرکننده میل به کلوخه‌یی شدن دارد.

اثر آرایش یافتگی و تعداد لایه‌های نانوصفحه‌های گرافن:

آرایش یافتگی لایه‌های گرافن و خود-کلوخه‌یی شدن<sup>(۴)</sup> نانوصفحه‌های گرافن فاکتورهای مهمی است که روی تراوایی گاز یا هوا تأثیرگذار است. معادله نیلسن به صورت زیر گزارش می شود:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{1-\varphi}{1+\frac{\alpha^2}{23}(S'+\frac{1}{2})\varphi} \quad (۱۱)$$

که در این معادله S' پارامتری است که آرایش یافتگی نانوصفحه‌ها را نشان می دهد.

1. Fick                      2. Henry                      3. Tortuosity                      4. Self aggregation



جدول ۱- خلاصه‌ی از مقاله‌ی مروری

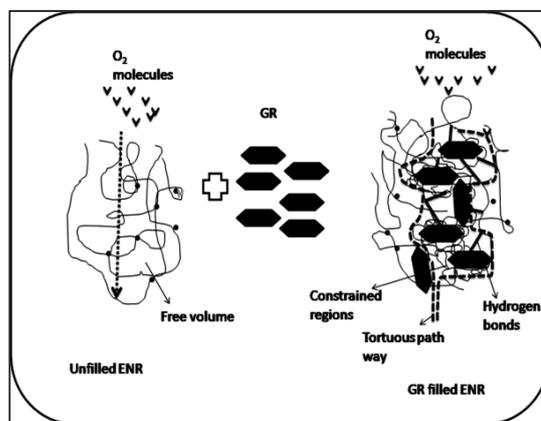
میزان کاهش تراوایی (%)	گاز	روش ساخت	بارگذاری	پرکننده	پلیمر
۶۰	اکسیژن	لاتکس	۶ Phr*	گرافن	کائوچوی طبیعی [۲۲]
۸۰	نیتروژن	محلول	۵٪ وزنی	گرافن عامل‌دار شده	پلی (دی‌متیل سیوکسان) [۱۱]
۶۴	اکسیژن	مذاب	۵ Phr	گرافن همراه مایع یونی	کائوچوی بروموبوتیل [۱۳]
۶۰	اکسیژن	لاتکس	۲٪ وزنی	گرافن	کائوچوی طبیعی اپوکسیدی [۱۰]
۴۴	اکسیژن	محلول	۴٪ وزنی	گرافن عامل‌دار شده	بروموبوتیل [۲۰]
۴۸	هوا	محلول	۰٫۳٪ وزنی	گرافن اکسید عامل‌دار شده	کائوچوی طبیعی [۱۵]
۷۵٫۵	نیتروژن	محلول	۱٫۶۶٪ حجمی	گرافن	استایرن بوتادی‌ان [۱۸]
۸۷	اکسیژن	لاتکس	۷ Phr	گرافن	استایرن بوتادی‌ان [۲۳]
۶۰	اکسیژن	لاتکس	۳٫۳۸٪ وزنی	گرافن	کائوچوی طبیعی [۱۴]
۵۵	نیتروژن	لاتکس	۱٫۹٪ حجمی	گرافن اکسید	اکریلونیتریل بوتادی‌ان کربوکسیل‌دار شده [۱۷]
≈ ۹۰	اکسیژن	لاتکس	۲۵ Phr	گرافن (احیای گرمایی)	استایرن بوتادی‌ان [۲۱]
۳۵	اکسیژن	لاتکس	۵ Phr	ورقه‌ی اکسید گرافن	استایرن بوتادی‌ان [۲۲]

\* قسمت در صد واحد رابر (Parts Per Hundreds of Rubber)

که  $v$  حجم ویژه،  $v_0$  حجم ویژه اشغال شده، و  $\rho_g$  چگالی گاز جذب شده است. سایر معادله‌ها در [۹] قابل مشاهده است. در مورد نوع گاز، اگر برهمکنش خاصی بین گاز حل‌شونده و ذرات وجود نداشته باشد، بهبود خواص سدگری تحت تأثیر نوع گاز نخواهد بود، اما برای حالتی که گاز انحلال‌پذیری بالایی داشته باشد و همچنین برهمکنش بین فصل‌مشترک و گاز قابل‌توجه باشد، در آن صورت نوع گازی که از میان غشای پلیمری عبور می‌کند اهمیت می‌یابد.

### تأثیر نانوذره‌های صفحه‌ی گرافن بر تراوایی نانوکامپوزیت‌های لاستیکی

نانوذرات گرافن با توجه به نسبت منظر بالایی که دارد، باعث کاهش تراوایی مولکول‌های گاز از میان نانوکامپوزیت پلیمری می‌شود. مکانیزم‌های مختلفی برای عدم عبور مولکول گاز از میان فیلم پلیمری پیشنهاد شده است که مهم‌ترین آن‌ها ایجاد یک مسیر پیچ‌برپیچ برای مولکول گاز و به تأخیر انداختن عبور آن از میان فیلم است. خلاصه‌ی از کارهای مروری در جدول (۱) لیست شده است. در ادامه به‌مرور برخی از کارهای جدید انجام شده در رابطه با کاهش تراوایی گاز از نانوکامپوزیت‌های پلیمری پر شده با نانوذرات گرافن می‌پردازیم. کارهای مختلفی با استفاده از گرافن در راستای کاهش تراوایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری انجام شده است.



شکل ۴- مکانیزم کاهش تراوایی اکسیژن از میان نانوکامپوزیت ENRGO [۱۰]

چیدمانی از نانوصفحه‌ها دست‌یافت که موجب بهبود ویژگی ناتراوایی می‌شود. مشخص شده که نمونه‌های دارای پراکنش همگن و دارای چیدمان جدانشده<sup>(۲)</sup>، یک کاهش ملایم در تراوایی گاز دارد؛ بالعکس نمونه‌های با چیدمان جداشده، یک کاهش سریع در عبورپذیری گاز در غلظت کم گرافن دارد. این پدیده به علت این است که در مکانیزم جداشده، صفحه‌های گرافن کاملاً روی سطح کره‌های لاتکس الاستومر قرار می‌گیرد و تشکیل نرات غیرقابل نفوذ را می‌دهند. برای درک بهتر شکل (۵) ارائه می‌شود. ژینرنگ وو و همکاران [۱۵] با عامل‌دار کردن سطح اکسیدگرافن بایس(تری‌اتوکسی‌سیلیل‌پروپیل)تتراسولفید<sup>(۳)</sup> در نانوکامپوزیت کائوچوی طبیعی خواص ناتراوایی گاز را در بارگذاری بسیار کم گرافن اکسید بهبود بخشیدند. نقطه‌ی پرکولاسیون در ۰/۱٪ وزنی دیده می‌شود. مشاهده می‌شود که با افزودن ۰/۳٪ وزنی اکسیدگرافن عامل‌دار شده، ۴۸٪ کاهش در تراوایی هوا حاصل می‌شود. مکانیزم پیشنهادی برای کاهش گاز تراوایی، کاهش سطح مقطع و ایجاد مسیر پیچ‌درپیچ در اثر ایجاد پراکنش در مقیاس مولکولی است. همچنین در این مقاله گزارش شده است که نسبت منظر گرافن اکسید عامل‌دار شده از نسبت منظر گرافن اکسید احیا شده به روش حرارتی بیشتر در کار پرادهوم و همکاران [۱۶] بیشتر است. به علت سطح چروک<sup>(۴)</sup> گرافن اکسید احیا شده به روش حرارتی که دارای تعدادی جاهای خالی<sup>(۵)</sup> اتمی است و همچنین نسبت منظر پایین‌تر در مقابل گرافن اکسید عامل‌دار شده، برای بهبود خواص سدگری ناکارآمد است. لین و همکاران [۱۸] با ساخت یک شبکه‌ی سه‌بُعدی جداشده‌ی گرافن (شکل ۶) ویژگی‌های ناتراوایی الاستومر استایرن‌بوتادی‌ان را بهبود بخشیدند. با تنها مشارکت ۱/۶۶٪ حجمی از شبکه‌ی سه‌بُعدی گرافن (۱-وینیل-۲-اتیل‌ایمیدازولیوم)<sup>(۶)</sup>، تراوایی گاز نیتروژن ۷۵/۵٪ در مقایسه با پلیمر خالص کاهش می‌یابد؛ این به علت کاهش سطح مقطع

پارگالا و همکاران [۱۰] اثر تقویت‌کنندگی روی کاهش ویژگی تراوایی نانوکامپوزیت کائوچوی طبیعی اپوکسید شده‌ی پر شده با گرافن را بررسی کرده‌اند. مشخص شد که بهبود ویژگی ناتراوایی از طریق گرافن به نسبت گرافیت بهتر بهبود می‌یابد، چرا که گرافن با اپوکسید پیوند هیبروژنی ایجاد می‌کند که علاوه بر ایجاد فصل مشترک قوی، یک ناحیه‌ی فاز میانی سخت تشکیل می‌دهد که یک مسیر پیچ‌درپیچ برای حرکت گاز ایجاد می‌کند (شکل ۴). همچنین در این کار مشخص شد که درصد اپوکسیدی شدن تأثیری قابل چشم‌پوشی روی تراوایی می‌گذارد. اوزباس و همکاران [۱۱] از صفحه‌های گرافن عامل‌دار شده<sup>(۱)</sup> به عنوان نانوذرات چندعاملی برای بهبود ویژگی‌های مکانیکی، گاز تراوایی کمتر برای کائوچوی طبیعی، الاستومر استایرن بوتادی‌ان و پلی (دی متیل سیلوکسان) استفاده کردند. به علت نسبت منظر بالای صفحه‌های گرافن عامل‌دار شده، عبورپذیری هوا از نانوکامپوزیت پلی (دی متیل سیلوکسان) و گرافن ۸۰٪ کاهش می‌یابد. داس و همکاران [۱۳] با بررسی نانوکامپوزیت الاستومر بروموبیوتیل و گرافن بربرگرفته‌شده<sup>(۷)</sup> توسط مایعیونی<sup>(۸)</sup>، خواص مختلفی از جمله خواص تراوایی را مورد بررسی قرار داده‌اند. با افزودن مایعیونی ۱-۲-اتیل‌ایمیدازولیوم کلراید<sup>(۹)</sup>، لایه‌های گرافن از هم جدا می‌شود و پراکنش گرافن در بستر پلیمری بهبود می‌یابد و همچنین از تجمع جلوگیری می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های بروموبیوتیل-گرافن-مایعیونی نرخ تراوایی کمتری نسبت به نانوکامپوزیت بروموبیوتیل-گرافن دارد که مسلماً به خاطر ورقه‌ورقه‌شدن و پراکنش بهتر توسط مایعیونی است؛ ۶۴/۲٪ کاهش در عبورپذیری برای نانوکامپوزیت بروموبیوتیل-گرافن-مایعیونی نسبت به بروموبیوتیل پرنشده دیده می‌شود. شریلو و همکاران [۱۴] مکانیزم چیدمان جداشده<sup>(۱۰)</sup> نانوصفحه‌های گرافن را برای کنترل ویژگی تراوایی نانوکامپوزیت‌های کائوچوی طبیعی ارائه دادند. مشخص شده که با فراینددهی مناسب می‌توان به

1. Functionalized Graphene Sheets (FGS)

2. Integrated

3. Ionic Liquid

4. 1-allyl-3-methylimidazolium chloride

5. Segregated

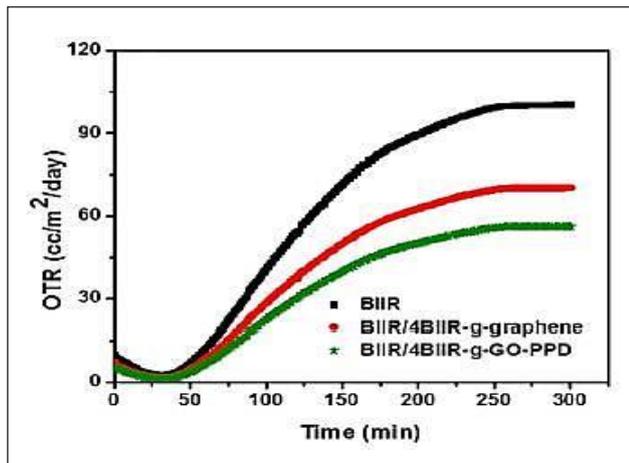
6. Not-Segregated

7. Bis(trimethoxysilylpropyl)tetrakisulfide

8. Wrinkled

9. Vacancy

10. 1-vinyl-3-ethylimidazolium

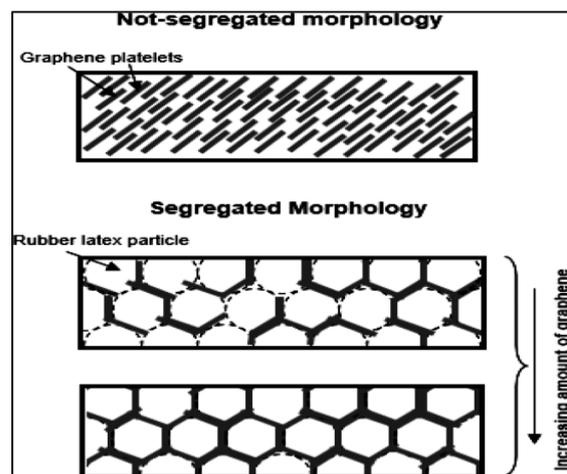


شکل ۷ - مقایسه‌ی مقادیر نرخ انتقال اکسیژن در الاستومر بیوتیل و نانوکامپوزیت‌های آن [۱۸].

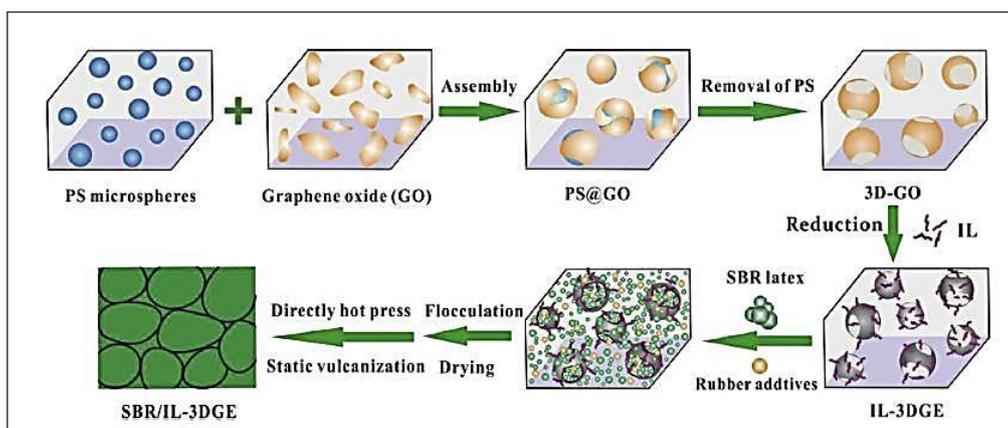
### نتیجه‌گیری

در صنعت تایر و به‌ویژه در آستر داخلی تایر، بحث تراوایی هوا مسئله‌ی مهمی است که باید به آن توجه داشت. با استفاده از نانوذرات صفحه‌یی به‌ویژه گرافن می‌توان میزان تراوایی را به میزان زیادی کاهش داد. البته کاهش عبورپذیری تابع پراکنش مناسب گرافن و همچنین برهمکنش بین گرافن و بستر الاستومری است که می‌توان از راه‌های مختلف آن را بهینه کرد. با توجه به این‌که روی سطح گرافن اکسید مقدار زیادی گروه‌های اکسیژنی وجود دارد، نوع و مقدار این

است که گاز را وادار می‌کند مسیری پیچ‌درپیچ را طی کند. کوتال و همکاران [۱۹] برای بهبود ویژگی‌های نانوکامپوزیت‌های برموبیوتیل/گرافن، از تکنیک "پیوند زین به" استفاده کردند تا به عملکرد بالایی از این نانوکامپوزیت‌ها دست یابند. عبورپذیری اکسیژن از نانوکامپوزیت برموبیوتیل/گرافن اکسید ۳۰٪ کاهش می‌یابد و برای برموبیوتیل/اکسیدگرافن عامل‌دار شده ۴۴٪ کاهش از خود نشان می‌دهد (شکل ۷). این کاهش در تراوایی به علت کاهش حرکت و حجم آزاد است که این کاهش برای گرافن اکسید عامل‌دار شده با پارافنیل‌دی‌آمین بیشتر است.



شکل ۵ - نمایش شماتیک دو مورفولوژی متفاوت در نانوکامپوزیت‌های کائوچوی طبیعی/گرافن. مورفولوژی جداشده (شکل‌های پایین) و جدا نشده (شکل بالا) [۱۴].



شکل ۶ فرایند تشکیل شبکه‌ی سه‌بعدی گرافن [۱۹].

عبورپذیری پایینی دارد و با افزودن نانوصفحه‌های گرافن، کاهش چشم‌گیری در عبورپذیری هوا مشاهده نمی‌شود. درصد کائوچوی استایرن بوتادی‌ان در آمیزه‌ی لایه‌ی داخلی بیشتر از کائوچوی طبیعی‌ست که در مجموع باعث کاهش بیشتر عبورپذیری هوا از میان اینرلاینر می‌شود. استفاده از نانوصفحه‌های گرافن می‌تواند باعث کاهش ضخامت آمیزه‌ی اینرلاینر شود؛ در واقع با افزودن نانوصفحه‌های گرافن، عبورپذیری و ضخامت آستر داخلی کاهش پیدا می‌کند و در نتیجه باعث کاهش وزن کلی تایر می‌گردد. علاوه بر این، گرافن باعث بهبود خواص مکانیکی و گرمایی آمیزه نیز می‌شود. با این تفاسیر، استفاده از نانوصفحه‌های گرافن در آمیزه‌ی اینرلاینر که چالش اصلی در آن عبورپذیری هواسـت، می‌تواند برای تولیدکنندگان تایر کارایی بالایی داشته باشد و در صورت اقتصادی شدن تولید آن، می‌تواند انتخاب خوبی برای بهبود خواص آمیزه‌های لاستیکی به‌ویژه کاهش تراوایی اینرلاینر باشد.

گروه‌ها روی خواص سدگری تأثیرگذار خواهد بود. با توجه به نتایج مقاله‌هایی که مرور شد و مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت، مشاهده می‌شود همواره برای ایجاد برهمکنش و پراکنش بهتر نانوذرات در بستر پلیمری چالش وجود داشته و از اقدام‌هایی همچون عامل دار کردن، تغییر روش ساخت یا گاهاً استفاده از عامل فعال سطحی استفاده شده است. در مقاله‌های مروری از روش‌های متعددی استفاده شده است که مهم‌ترین آن‌ها عامل‌دار کردن سطح گرافن است که در این حالت فاصله‌ی بین صفحه‌های گرافن افزایش می‌یابد و زنجیره‌های پلیمر با سهولت بیشتری بین این صفحه‌ها وارد می‌شود و از نقطه‌نظر ترمودینامیکی نیز باعث افزایش آنتروپی می‌شود که اختلاط از نظر ترمودینامیکی نیز مطلوب خواهد بود. بسترهایی که در آمیزه‌ی اینرلاینر وجود دارد شامل کائوچوی طبیعی، استایرن بوتادی‌ان و بیوتیل است. افزودن نانوذرات گرافن در بستر لاستیکی غیربیوتیلی باعث کاهش بیشتر عبورپذیری هوا می‌شود. کائوچوی بیوتیل ذاتاً

## مراجع

1. L.S.Schalder, P.V.Braun, P.M.Ajayan, Nano Composite science and technology, Chapter 2, Weinheim, Wiley, 2003.
2. D.R.Paul, L.M.Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites," Polymer, pp. 3187-3204, 2008.
3. Y.Cui, S.I.Kundalwal, S.Kumar, "Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites," carbon, vol. 98, pp. 313-333, 2016.
4. Z.Tang, L.Zhang, W.Feng, B.Guo, F.Liu, D.Jia, "Rational design of graphene surface chemistry for high performance rubber/graphene composites," Macromolecules, pp. 8863-8673, 2014.
5. K.K.Sadasivuni, D.Ponnamma, S.Thomas, Y.Grohens, "Evolution from graphite to graphene elastomer composites," Progress in polymer science, vol. 39, pp. 749-780, 2014.
6. T.Kuilla, S.Bhadra, D.Yao, N.H.Kim, S.Bose, J.H.Lee, "Recent advances in graphene based composites," Progress in polymer science, vol. 35, pp. 1350-1375, 2010.
7. B.Min Yoo, H.J.Shin, H.W.Yoon, H.B.Park, "graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers," applied polymer science, pp. 1-23, 2014.
8. D.G.Papageorgiu, I.A.Kinloch, R.J.Young, "elastomer/graphene nanocomposites," carbon, vol. 95, pp. 460-484, 2015.
9. G.Choudalakis, A.D.Gotsis, "Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review," European Polymer Journal, vol. 45, pp. 967-984, 2009.

10. S.Yaragalla, C.S.Chandran, N.Kalarikkal, R.H.Y.Subban, C.H.Chan, S.Thomas, "Effect of reinforcement on the barrier and dielectric properties of epoxidized natural rubber-graphene nanocomposites," *Polymer engineering and science*, pp. 2439-2447, 2015.
11. B.Ozbas, C.D.O'Neill, R.A.Register, I.A.Aksay, R.K.Prad'homme, D.H.Adamson, "Multifunctional elastomer nanocomposites with functionalized graphene single sheets," *Journal of polymer science part B: Polymer physics*, vol. 50, pp. 910-916, 2012.  
۱۲- م.صالحی، "مطالعه‌ی تأثیر نانوذرات خاک رس (مونتموریلونیت) بر خواص اصطکاکی، سایشی و اتلافی بر مبنای لاستیک استایرن بوتادی ان با دو روش اختلاط مذاب و لاتکس،" پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد، ۱۳۸۸.
13. A.Das, A.Leuteritz, P.Kavimani Nagar, K.W.Stöckelhuber, R.Jurk, G.Heinrich, "Improved gas barrier properties of composites based on ionic liquid integrated graphene nanoplatelets and bromobutyl rubber," *Gummi Fasern Kunststoffe*, vol. 69, no. 3, pp. 170-176, 2016.
14. G.Scherillo, M.Lavorgna, G.G.Buonocore, Y.H.Zhan, H.S.Xia, G.Mensitieri, L.Ambrosio, "Tailoring assembly of reduced graphene oxide nanosheets to control gas barrier properties of natural rubber nanocomposites," *ACS: Applied materials & Interfaces*, vol. 6, pp. 2230-2234, 2014.
15. J.Wu, G.Huang, H.Li, S.Wu, Y.Liu, J.Zheng, "Enhanced mechanical and gas barrier properties of rubber nanocomposites with surface functionalized graphene oxide at low content," *Polymer*, vol. 54, pp. 1930-1937, 2013.
16. R.K.Prad'Homme, B.Ozbas, I.A.Aksay, R.A.Register, D.H.Adamson, "Functional graphene rubber nanocomposites", Patent, US77445528B2. pp. 1-80, The Trustees of Princeton University, 2010.
17. H.Kang, K.Zuo, Z.Wang, L.Zhang, L.Liu, B.Guo, "using a green method to develop graphene oxide/elastomers nanocomposites with combination of high barrier and mechanical performance," *Composites science and technology*, vol. 92, pp. 1-8, 2014.
18. Y.Lin, S.Liu, J.Peng, L.Liu "Constructing a segregated graphene network in rubber composites towards improved electrically conductive and barrier properties," *Composites science and technology*, vol. 131, pp. 40-47, 2016.
19. M.Kotal, S.S.Banerjee, A.K.Bhowmick, "Functionalized graphene with polymer as unique strategy in tailoring the properties of bromobutyl rubber nanocomposites," *Polymer*, vol. 82, pp. 121-132, 2016.
20. N.Yan, G.Buonocore, M.Lavorgna, S.Kaciulis, S.K.Balijepalli, Y.Zhan, H.Xia, L.Ambrosio, "The role of reduced graphene oxide on chemical, mechanical and barrier properties of natural rubber," *Composites Science and Technology*, vol. 102, pp. 74-81, 2014.
21. S.Schopp, R.Thomann, K.Ratzch, S.Kerling, V.Alstadt, R.Mulhauot, "Functionalized Graphene and Carbon Materials as Components of Styrene-Butadiene Rubber Nanocomposites Prepared by Aqueous Dispersion Blending," *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 299, pp. 319-329, 2013.
22. S.H.Song, J.M.Kim, K.H.Park, D.J.Lee, O-Seok Kwon, J.Kim, H.Yoon, X.Chen, "High Performance Graphene Embedded Rubber Composites," *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 81707-81712, 2015.
23. W.Xing, M.Tang, J.Wu, G.Huang, H.Li, Z.Lei, X.Fu, Hengyi Lei, "Multifunctional properties of graphene/rubber nanocomposites fabricated by a modified latex compounding method," *Compositess Science and Technology*, vol. 99, pp. 67-74, 2014.

# Permeability of Rubber Nano-Composites Filled with Graphene Nano Platelets

M. Raef<sup>1</sup> and M. Razaghi-Kashani<sup>2,\*</sup>

1. MSc student, Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modarres University
2. Associate Prof. of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University

\*Corresponding author Email: Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

Received: April 2017, Accepted: September 2017

**Abstract:** According to its outstanding mechanical, thermal, electrical and barrier properties, graphene is being used for various applications such as packaging and tire that gas impermeability is a crucial factor. The main challenge in these applications is to enhance gas impermeability by means of improved fabrication methods, nano-particle surface modification, and other interfacial engineering methods. It is worth noting that graphene layers by producing a tortuous path which acts as a barrier for gas molecules that delay and dramatically decreases the gas permeation. In this review, recent research developments in elastomeric nano-composites with different fabrication methods and barrier applications are explained. A prerequisite to reduce gas permeability in nano-composites is to create a good dispersion of nanoparticles in the matrix and a good interaction with the polymer that can be optimized in different ways. Analytical models for gas permeability through the nano-composite films filled with graphene are also reviewed in detail.

**Keywords:** Nanocomposites, Permeability, Barrier, Rubber, Graphene Oxide, Functionalization.