

Effect of Nanoclay on Mechanical Properties and Ablation Behavior of a Nitrile-Based Heat Insulator

Fatemeh Arabgol, Mehrdad Kokabi*, and Ahmad Reza Bahramian

Department of Polymer Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,
P.O. Box: 14115-143, Tehran, Iran

Received 31 July 2012, accepted 21 January 2013

ABSTRACT

Thermal insulation of rocket motor chamber is one of the most important functions of elastomeric ablative material. Combustion of solid rocket motor propellant produces turbulent media containing gases with a velocity more than 1000 m/s, temperature and pressure more than 3000°C and 10 MPa, respectively, which destroys all metallic alloys. Elastomeric nanocomposite heat insulators are more attractive subjects in comparison to their non-elastomeric counterparts, due to their excellent thermal stresses and larger deformation bearing capacity. Nitrile rubber with high thermal properties is a proper candidate in such applications. Development in ablation performance of these heat shields is considered as an important challenge nowadays. A few works have been recently carried out using organoclay to enhance the ablation and mechanical properties of heat insulators. In this work, an elastomeric heat insulator with superior ablative and mechanical properties was presented using nanotechnology. The results showed that an elastomeric nanocomposite heat insulator containing 15 wt% organoclay exhibits superior characteristics compared to its composite counterpart such as: 46% more tensile strength, 60% more elongation-at-break, 1.7 times higher modulus (at 100% strain), 62% higher “insulating index number” and 36% lower mass ablation and erosion rates under a standard test with a heat flux of 2500 kW/m² for 15 s.

Keywords:

heat insulator,
ablation,
nanocomposite,
NBR,
high temperature

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mehrir@modares.ac.ir

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

فاطمه عربگل، مهرداد کوکی*، 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 1000 m/s ، دمای بیش از 3000°C و فشاری متجاوز از 10 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 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 به طور عملی بیش از 5000°F (2760°C) است و فشار نیز به طور متناوب از 1500 psi (بیشتر می‌شود، به گونه‌ای 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، به طور 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، سخت شدن 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 پر شده 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 پر شده با ذرات یا الیاف مقاوم به گرما از آن جمله‌اند [۵].

عایق‌های الاستومری بر پایه EPDM، پر شده با الیاف کربن و کولار را Guillot [۶] به عنوان عایق فداشونده در موتور موشک به کار 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 MPa ، سختی 84 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 به کارگیری 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 phr نانو خاک رس، استحکام کششی این زمینه لاستیکی را از $5/7\text{ MPa}$ به 25 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 74 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 پر شده 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 به کار رفته است. تلاش برای افزایش خواص مکانیکی و نیز فداشوندگی عایق بر پایه لاستیک نیتریل با به کارگیری نانوفناوری همچنان مورد توجه ویژه است.

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

سرعت خطی فداشدن در نمونه حاوی نانو خاک رس 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 نانو خاک رس 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، رئومتر 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 ۵ 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 $107-488\%$ ، ازدیاد طول عمود بر الیاف $368-568\%$ ، استحکام کششی موازی با الیاف $4/9-8/5 \text{ MPa}$ ، استحکام کششی عمود بر الیاف $4/6-6/9 \text{ MPa}$ ، 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 $0/205-0/258 \text{ mm/s}$ 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/m² 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 mm² 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/m².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 نووالاک 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 2θ 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 نانوآکامپوزیتی به $6/3^\circ$ کاهش یافته است که بیانگر نفوذ نسبی زنجیرهای پلیمری در بین این صفحات و افزایش فاصله‌ای معادل 7 \AA (از $9/3 \text{ \AA}$ در نانوآکارس اصلاح شده به $16/3 \text{ \AA}$ در نانوآکامپوزیت) است.

خواص فیزیکی - مکانیکی

چگالی

چگالی نمونه کامپوزیت و نانوآکامپوزیت در جدول ۳ آمده است، همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن 15% وزنی نانوآکارس اصلاح شده به آمیزه لاستیکی، چگالی نمونه‌ها را $9/5\%$ افزایش داده است. علت آن چگالی بیشتر نانوآکارس ($1/98 \text{ g/cm}^3$) نسبت به چگالی آمیزه الاستومری (حدود 1 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 نانوآکامپوزیت در مقایسه با نمونه کامپوزیت شده است. مطابق جدول ۳، به ازای افزودن 15% نانوآکارس اصلاح شده، سختی از Shore A ۵۰ در نمونه کامپوزیتی به Shore A ۸۶ در نمونه نانوآکامپوزیت افزایش یافته است.

خواص کششی

در شکل ۱، نمودار آزمون کشش نمونه کامپوزیت و نانوآکامپوزیت نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن نانوآکارس، رفتار نمودار تنش - کرنش نمونه نانوآکامپوزیت (5CF-15CL) را در مقایسه با کامپوزیت (5CF) تا حد زیادی تغییر داده که منجر به افزایش مقدار مدول کششی (در 100% کرنش) شده است. علت تغییر رفتار شبه پلاستیک و بروز تنش تسلیم در منحنی‌های

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

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

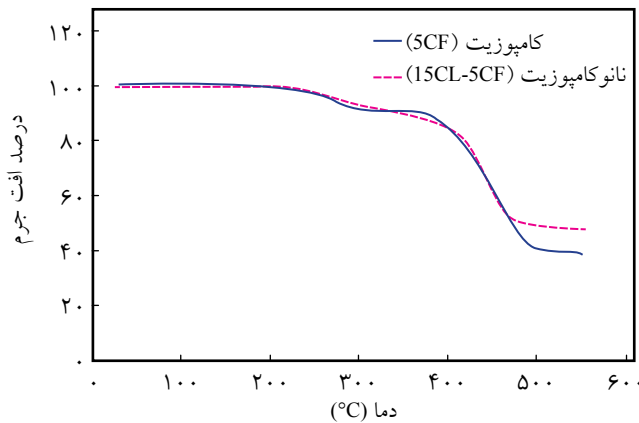
در ابتدا پس از اطمینان از حصول شکل‌شناسی نانوآکامپوزیت در عایق‌های فداشونده، خواص مکانیکی و گرمایی و در پایان خواص فداشوندگی نمونه‌ها ارزیابی می‌شود.

شکل‌شناسی

موقعیت دقیق پیک‌های XRD نانوآکارس اصلاح شده نوع کلوزیت 30B و نمونه نانوآکامپوزیت حاوی 15% 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 2θ برابر $5/6^\circ$ قرار دارد که در نمونه نانوآکامپوزیت 15CF-5CL به $3/0^\circ$ کاهش یافته است. چنین کاهشی در مقدار زاویه حداکثر جذب بدین معنی است که در نمونه نانوآکامپوزیتی، 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 نانوآکامپوزیت) را نشان می‌دهند. یعنی نانوآکامپوزیت با شکل‌شناسی

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

نمونه (کد)	پیک اول		پیک دوم	
	2θ	فاصله بین لایه‌های خاکرس (\AA)	2θ	فاصله بین لایه‌های خاکرس (\AA)
کلوزیت 30B	$5/6$	$18/2$	$11/0$	$9/3$
نانوآکامپوزیت (15CF-5CL)	$3/0$	$33/5$	$6/30$	$16/3$



شکل ۲- منحنی های گرماوزن سنجی نمونه های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

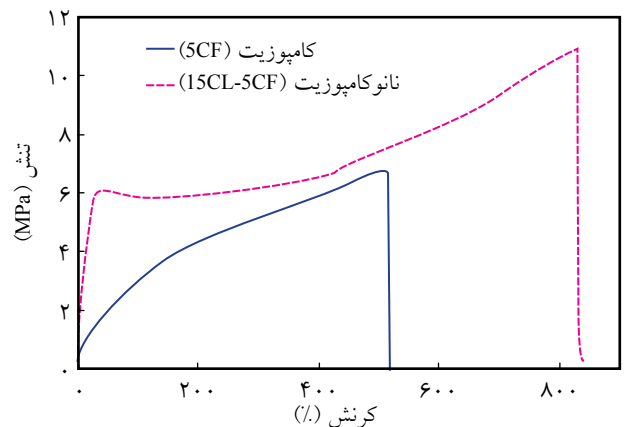
زیادی مربوط به تخریب زمینه پلیمری در محدوده دمای $420-484^{\circ}\text{C}$ است. داده های حاصل از تخریب گرمایی نمونه ها در جدول ۴ گزارش شده است. در دمای شروع تخریب، T_{initial} (220°C)، جرم ۵٪ کاهش یافته است، دمای بیشینه تخریب، T_{Max} (454°C)، دمایی که افت جرم در این دما بیشترین سرعت را دارد و مشتق جرم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

رفتار فداشوندگی

ارزیابی رفتار فداشوندگی و کارایی عایق الاستومری در دمای زیاد،

جدول ۴- داده های گرماوزن سنجی نمونه های کامپوزیتی و نانوکامپوزیتی.

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



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

کششی نمونه نانوکامپوزیت، وجود مقدار زیاد فاز سخت (الیاف کوتاه و نانوآکارس) با درصد ازدیاد طول کم و شکسته شدن اتصالات و جدایش پیوندهای فیزیکی آن از زمینه لاستیکی در کرنش های 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 کرده اند [۱۷].

افزودن ۱۵ درصد وزنی نانوآکارس، 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 سامانه های الاستومری حاوی نانوآکارس، کاهش چگالی اتصالات عرضی در توده لاستیک و افزایش چگالی اتصالات عرضی در اطراف لایه های سیلیکاتی است [۱۸]. همچنین، نانوآکارس مانع از تحرک زنجیرهای پلیمری می شود و مدول (مقاومت در برابر تغییر شکل) را افزایش می دهد. ایجاد پیوند یونی بین گروه های قطبی نانوآکارس و لاستیک نیتریل نقش مؤثری در کاهش تحرک زنجیرهای پلیمری دارد [۱۹].

خواص گرمایی

تخریب گرمایی (آزمون گرماوزن سنجی)

شکل ۲، منحنی مقایسه ای تغییرات جرمی نمونه های کامپوزیت و نانوکامپوزیت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، برای هر دو نمونه افت جرم دوم مرحله ای است. یک افت جرم اندک در محدوده دمای $220-300^{\circ}\text{C}$ که مربوط به تبخیر مولکول های آب موجود در اجزای آمیزه لاستیکی و شروع واکنش های 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 4020 s/m در نمونه کامپوزیتی به 6500 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.

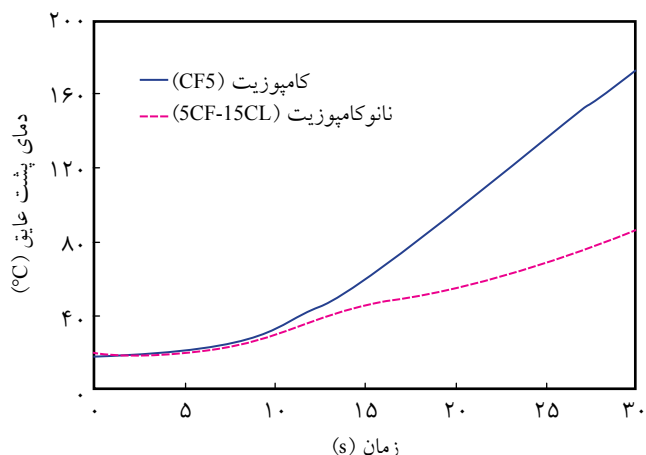
مطابق جدول ۵ سرعت جرمی فداشدن نیز به ازای افزایش ۱۵٪ وزنی نانوآکاکرس از 0.022 g/s به 0.014 g/s (حدود ۳۶٪) کاهش یافته که بیانگر کاهش سرعت تجزیه گرمایی عایق است. سرعت پس روی نیز به دلیل استحکام بیشتر زغال به طور چشمگیری از مقدار 0.125 mm/s به 0.079 mm/s (حدود ۳۶٪) کاهش یافته است. هر دو مشخصه یاد شده در 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 عایق (s/m)	سرعت فداشدن	
		جرمی (g/s)	خطی (mm/s)
کامپوزیت (5CF)	4020	0.022 ± 0.001	0.125 ± 0.016
نانو کامپوزیت (5CF-15CL)	6500	0.014 ± 0.002	0.079 ± 0.02



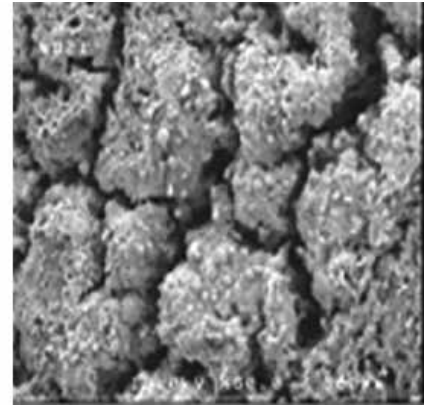
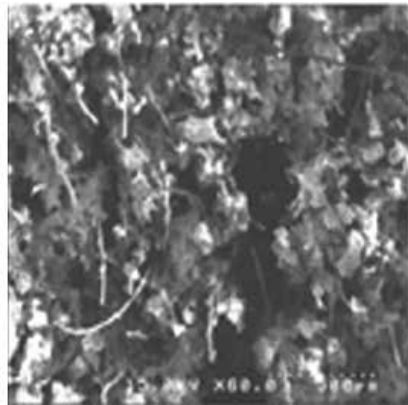
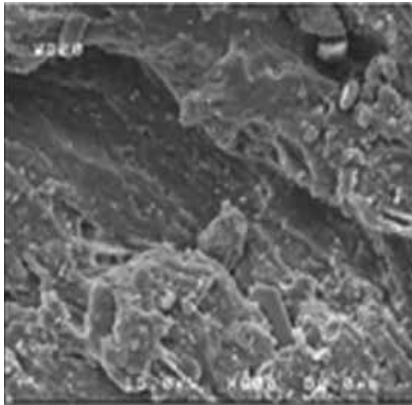
شکل ۳- تغییرات دمای پشت نمونه‌های کامپوزیتی و نانو کامپوزیتی با زمان.

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°C و 1630°C نشان داده است. علت اختلاف 280°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°C است که 86°C کمتر از دمای پشت عایق کامپوزیتی (173°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°C و در نمونه نانو کامپوزیتی 1545°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 s/m بیان می‌شود. این شاخص از تقسیم مدت زمان لازم برای افزایش 80°C درجه‌ای دمای

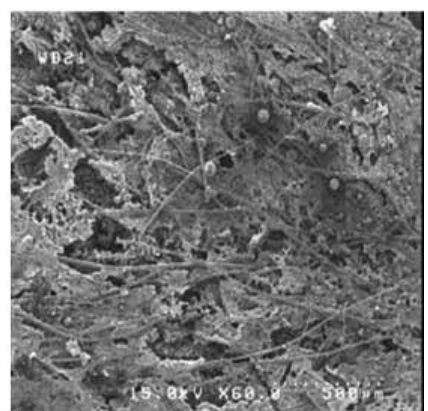
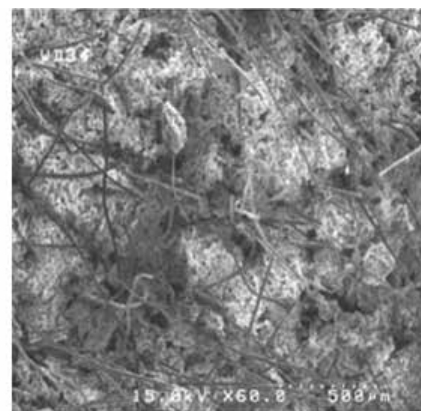
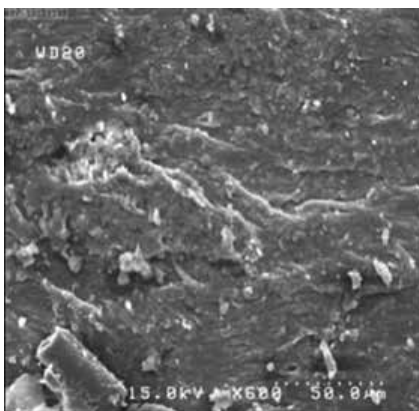


(الف)

(ب)

(ج)

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



(الف)

(ب)

(ج)

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.

قدراتی

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.