

key words

Nitrile rubber/graphite
composite

Swelling

Filler network structure

Electrical resistance

Flexible sensor

Effect of swelling on the electrical behavior of nitrile/graphite rubber composite and break down of graphite network

Mohammad Khabiri^{1*}, Milad Saadat Tagharoodi¹, Mohammad
Reza Pourhossaini¹, Mohamoud Razavizadeh¹, Mashhood
Abbasi¹

1- Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar
University of Technology, Iran

Abstract

Research subject: The sensitivity of electrical conductivity of rubber/ conductive filler composites against swelling strains is a phenomenon that can lead to the creation of sensors to detect the type or leakage of hydrocarbon liquids. In the swollen conductive composites, the variation of filler network structure reduces the Statistical frequency of the tunneling and interconnection of conductive particles. This behavior can be a sign for a solvent or hydrocarbon fuel detector system the flexible sensors.

Research approach: In this study, nitrile rubber/graphite composite samples with several concentrations (70 ,60 ,50 ,40 ,30 ,20 and 80phr) of graphite particles were prepared and their electrical characteristics were measured. The changes in the electrical resistance of nitrile rubber /graphite samples were investigated based on increasing the content of graphite particles, immerse to toluene, and repeating the period of the swelling/recovery process for each sample.

Main results: The sensitivity of composites with higher concentrations than the percolation threshold (53.5phr of graphite particles) to the conductivity changes due to the swelling phenomenon is appropriate for use in the sensor. Also, incremental changes in the electrical resistance of the samples immersed in the toluene solvent were measured and it was observed that all the samples were eventually converted to electrical insulation. In order to study the repeatability performance of sensor, samples with 70 ,60 and 80phr of filler were swelled and recovered for three periods, which is less than the conductivity of the sample before the second and third swelling process compared to the conductivity before the first one. This difference is very small in the sample containing 80phr of graphite particles. The trend of change in electrical resistance is significantly different in the second swelling process compared to the primary swelling. But there is little difference between the third swelling process and the second one. This phenomenon has occurred for all three samples, which can be observed to be similar to Mullins effect.

*To whom correspondence should be addressed:
MKhabiry283@gmail.com

اثر پدیده تورم بر تغییر رفتار الکتریکی کامپوزیت لاستیک نیتریل / گرافیت و شکست ساختار شبکه گرافیت

محمد خبیری^{۱*}، میلاد سعادت تفرودی^۲، محمدرضا پورحسینی^۲، محمود
رضوی زاده^۲، مشهود عباسی^۲

۱- استاد پژوهش، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت
۲- دستیار پژوهش، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت
۳- استادیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت

فصلنامه علمی - پژوهشی بین رشته ای
سال چهارم، شماره ۳، نسخه ۱
پاییز ۱۳۹۹، صفحه ۱۳-۳

چکیده

حساسیت رسانایی الکتریکی کامپوزیت‌های لاستیکی حاوی پرکننده‌های رسانا به کرنش‌های تورمی، پدیده‌ای است که می‌تواند موجب توسعه حسگرهای تشخیص نوع یا نشستی مایعات هیدروکربنی شود. تغییر ساختار شبکه پرکننده در کامپوزیت رسانای متورم شده، کاهش فراوانی تونل زنی ذرات رسانا و اتصال آن‌ها به یکدیگر را در پی دارد. این رفتار می‌تواند علامتی برای سامانه آشکارساز حلال یا سوخت هیدروکربنی در حسگرهای انعطاف‌پذیر باشد. در این تحقیق نمونه‌های کامپوزیت نیتریل/گرافیت با غلظت‌های ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr از ذرات گرافیت تهیه و مشخصات الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری شد. تغییر مقاومت الکتریکی نمونه‌های لاستیک نیتریل/گرافیت در ازای افزایش محتوی ذرات گرافیت، مواجهه با تولوئن و تکرار دوره‌ای فرایند تورم/بازیابی برای هر نمونه بررسی شد. حساسیت کامپوزیت‌های حاوی غلظت‌های بالاتر از آستانه هم پوشانی ۵۳/۵ phr از ذرات گرافیت به تغییرات رسانایی ناشی از پدیده تورم برای کاربری حسگری مناسب است. همچنین تغییرات افزایشی مقاومت الکتریکی نمونه‌های غوطه‌ور در حلال تولوئن اندازه‌گیری و مشاهده شد که همه نمونه‌ها در نهایت به عایق الکتریکی تبدیل شدند. به منظور مطالعه تکرارپذیری عملکرد حسگر، نمونه‌های با غلظت ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr برای سه دوره، متورم و بازیابی شدند، که رسانایی نمونه قبل از تورم دوم و سوم، نسبت به رسانایی قبل از تورم اول، کم تر است. این اختلاف در نمونه حاوی ۸۰ phr ذرات گرافیت بسیار ناچیز است. روند تغییر مقاومت الکتریکی در تورم دوم نسبت به تورم اول تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد. ولی این تفاوت بین دومین و سومین تکرار تورم کم تر است. این پدیده برای هر سه نمونه اتفاق افتاده است که می‌تواند به فرایند مولینز تشبیه شود.

کلمات کلیدی

کامپوزیت لاستیک نیتریل /
گرافیت

تورم

ساختار شبکه پرکننده

مقاومت الکتریکی

حسگر انعطاف‌پذیر

*مسئول مکاتبات:

MKhabiry283@gmail.com

۱ مقدمه

مواد لاستیکی معمولاً عایق الکتریکی بوده و دارای خواص فیزیکی-مکانیکی و تورمی ضعیفی هستند. ابعاد، شکل هندسی، ماهیت و خواص فیزیکی و شیمیایی پرکننده‌ها از جمله متغیرهای تعیین کننده در ایجاد و کنترل هدفمند خواص در کامپوزیت‌های لاستیکی هستند [۱-۲].

پرکننده‌ها در کامپوزیت‌های لاستیکی، خواص هایپرلاستیک [۳-۴] و ویسکوالاستیک [۵-۶] این مواد را تغییر می‌دهند یا حتی بعضی از خواص مانند رسانایی الکتریکی را به وجود می‌آورند [۷]. انحلال زنجیره‌های دارای اتصالات عرضی در شبکه لاستیکی به تورم شبکه منجر می‌شود [۸]. بنابراین درجه‌ی پخت لاستیک که به عوامل متعددی بستگی دارد در تورم مواد کامپوزیت لاستیکی نقش تعیین کننده‌ای دارد [۹]. زنجیره‌های پلیمر نیز ممکن است با سطح ذرات پرکننده واکنش [۱۰-۱۱] یا برهم کنش [۱۲-۱۳] داشته باشند. مسلماً وجود پرکننده‌ها در زمینه لاستیکی، رفتار تورمی کامپوزیت را تحت تأثیر قرار می‌دهند [۱۴]. تورم قطعات لاستیکی حاوی پرکننده خواص فیزیکی-مکانیکی آن‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد. بنابراین در طراحی کامپوزیت‌های لاستیکی، علاوه بر مطالعه‌ی بنیادی ساختار شبکه‌ی لاستیک، مطالعه‌ی ساختار کامپوزیت‌های لاستیکی بسیار ضروری است. [۱۵-۱۶]. ساختار کامپوزیت پلیمری معمولاً در اثر عوامل خارجی مانند کرنش‌های بزرگ ناشی از نیروی کشش، خمش یا فشار داخل مخازن تغییر می‌کند. از طریق مطالعه تغییر ساختار ناشی از عوامل خارجی در کامپوزیت‌های پلیمری و چگونگی کنترل این تغییرات می‌توان حسگرهای متنوعی ساخت. از جمله کاربردهای این حسگرها می‌توان به مطالعه حرکات بدن انسان [۱۷] و حرکات دینامیکی تکرار شونده [۱۸] اشاره کرد. این نوع حسگرها در تولید منسوجات هوشمند برای مطالعه حرکت بدن و پایش سلامتی انسان نیز استفاده می‌شوند [۱۹-۲۰].

تاکنون از سازوکارهای عملکردی متنوعی در ساخت حسگرها با حساسیت و کاربری مختلف استفاده شده است. گروهی از محققین بسترهای پلیمری لایه‌نشانی شده با مواد رسانا را به‌عنوان حسگر استفاده کردند. شین و همکاران نانولوله‌های کربنی را با ساختاری شبه جنگلی درهم تنیده بر سطح ویفر سیلیکونی لایه‌نشانی کردند و محلول ۲۰ درصد ترموپلاستیک پلی‌اورتان را از طریق فرایند نفوذ به داخل نانولوله‌های کربنی درهم تنیده، تزریق کردند. آن‌ها این حسگر را در کرنش‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ درصد با ۱۰۰ مرتبه تکرار آزمایش کردند و فقط برای کرنش‌های ۲۰ و ۴۰ درصد مقاومت نمونه تقریباً در هر تکرار ثابت بود. ولی

برای نمونه‌هایی که تحت کرنش ۶۰ و ۸۰ درصد قرار گرفتند مقاومت نمونه‌ها در کرنش‌های بعدی زیاد شد [۲۱]. لی و همکارانش توده‌گرافن را به شکل سیم پیچ و تاب خورده، بر بستری انعطاف‌پذیر نشانند و با استفاده از سازوکار میکروتورک ناشی از کرنش که در توده‌گرافن ایجاد می‌شود، تغییرات مقاومت الکتریکی را اندازه‌گیری کردند [۲۲]. بلند و همکارانش صفحات گرافنی که در محیط مایع از قبل لایه‌لایه شده بود را در بستری از لاستیک طبیعی تزریق کردند [۲۳]. گیفنی و همکاران، نانولوله کربن را در بستر سیلیکون نیم‌پخت با الگوی مناسب بر روی لایه‌ی نازکی از سیلیکون به صورت چاپی قرار دادند. ساختار این حسگر اتلاف کمی در حلقه رفت و برگشت نشان داد؛ بطوری‌که مقدار این اتلاف در کرنش ۳۰۰ درصد فقط به اندازه ۱۱ درصد بود [۲۴]. همچنین مطالعات گسترده‌ای در مورد حسگرهای ساخته شده بر پایه کامپوزیت‌های پلیمری که حاوی ذرات پرکننده‌ی رسانا هستند انجام گرفته است. سازوکار عملکرد این نوع حسگرها بر پایه دو پدیده‌ی اتصال ذرات رسانا به یکدیگر و تونل زنی الکترون در ذرات خیلی نزدیک به همدیگر مطرح می‌شود [۲۵]. کانون و همکارانش انواع این کامپوزیت‌ها را از لحاظ نوع پلیمر بستر، انواع فرایند شکل‌دهی برای پرکننده‌های رسانا مانند نانولوله کربنی و دوده و همچنین تأثیر اصلاح سطح نانولوله‌های کربنی را به طور کامل مرور و بر الزام تکمیل تحقیقات در راستای ارتقا و تجاری‌سازی این حسگرها تأکید کردند [۲۶]. هو و همکارانش تأثیر متغیرهای فرایندی و خواص مواد را در حساسیت آمیزه‌ی نانولوله کربنی-الاستومر نسبت به کرنش زیاد، مدل‌سازی کردند و نتایج آن را با نتایج تجربی مقایسه کردند. آن‌ها دلیل حساسیت بالای حسگر در نزدیکی آستانه‌ی هم پوشانی کامپوزیت را با فرایند تونل‌زنی نانولوله‌های همسایه توجیه کردند. آن‌ها مشاهده کردند که تغییرات مقاومت الکتریکی همه نمونه‌ها در کرنش کمتر از ۰/۱ درصد خطی است ولی در کرنش‌های بالای ۰/۲ درصد حسگرهایی که حاوی مقادیر کم تر از ۳ درصد نانولوله کربنی هستند رفتار غیرخطی و در مقادیر بالای ۴ درصد، تغییر مقاومت تقریباً خطی است [۲۷]. نایت و همکارانش کامپوزیت دوده رسانا-پلی‌ایزوپرن حاوی ۱۰ قسمت وزنی دوده رسانا را به عنوان حسگر کرنشی برای اعلام فشار بحرانی در مخازن تحت فشار طراحی کردند. آن‌ها در تحقیقاتشان فرایندهایی که در رسانایی کامپوزیت لاستیکی مشارکت دارند را بررسی کرده و نشان دادند که افزایش مقاومت حاصل از کرنش ۰/۱ درصد در اثر کاهش فرایند تونل‌زنی بوده ولی افزایش مقاومتی که در کرنش بیش از ۰/۱ درصد اتفاق می‌افتد به مجموع عوامل کاهش تونل‌زنی و از بین رفتن اتصالات

انواع سوخت مایع مورد استفاده قرار گیرد.

۲ مواد و روش کار

۲-۱ مواد

مواد به کار رفته برای ساخت نمونه‌های حسگر لاستیک نیتریل/گرافیت در جدول (۱) معرفی شده است. لاستیک مصنوعی نیتریل (Krynac®3345F) شرکت لانکسس محتوی ۳۳٪ اکریلونیتریل با ویسکوزیته ۴+۱ML ۴۵ (۱۰۰ C°) استفاده شده است. ذرات گرافیت در غلظت‌های ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ قسمت وزنی لاستیک استفاده شده است. دیگر افزودنی‌ها در مقادیر ثابتی که در جدول (۱) معرفی شده، در ترکیب کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفته است. همچنین از

بین ذرات مربوط می‌شود [۲۸]. امجدی و همکارانش از نانوسیم‌های نقره در بستر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان انعطاف‌پذیر برای ساخت حسگر استفاده کردند. آن‌ها نشان دادند که تغییرات مقاومت الکتریکی نسبت به کرنش برای نمونه‌های حاوی ۱۲ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نانوسیم نقره تقریباً خطی است، در حالی که این رفتار برای کامپوزیت‌های حاوی مقدار ۶ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر نانوسیم نقره، غیرخطی است. بنابراین با افزایش غلظت نانوذرات رسانا، رفتار خطی حسگرها قابل کنترل خواهد بود [۲۹]. البته در اکثر این مطالعات، کمبود دقت و حساسیت این سامانه‌ها محسوس است و مطالعات بیشتری برای ساخت حسگرهایی با عملکرد قابل اعتماد باید انجام گیرد.

جدول ۱ مشخصات لاستیک و افزودنی آمیزه‌های لاستیکی کامپوزیت لاستیک نیتریل/گرافیت

Table 1. Rubber properties and additives of nitrile/graphite rubber composites

Material Type	Phr	Manufacturer	Brand	Application
Nitrile rubber	100	France	Krynac®3345F	Based rubber
Graphite particle	Variable	Graphite Parse	600 micron	Filler
Stearic Acid	1.5	Acid Chem	Palm1600	Activator
Zinc Oxide	5	Rangine pars	Zinc Oxide	Activator
Sulfur	1.2	Flexis	Spider sulfur	Reaction agent
N-Cyclohexylbenzothiazlie-2sulphenamide	1.5	Lanxess	CBS	Accelerator

حلال تولوئن (Merck, extra pure ۹۹٪) به عنوان حلال خوب لاستیک نیتریل برای مطالعه‌ی رفتار تورمی و عکس‌العمل حسگر کامپوزیت لاستیک نیتریل/گرافیت استفاده شده است.

۲-۲ تجهیزات و روش آماده‌سازی نمونه حسگر کامپوزیت نیتریل/گرافیت

از مخلوط‌کن دو غلتکه ساخت شرکت کولین آلمان W150AP با قطر ۱۵ و عرض ۳۵ سانتی‌متر به منظور آمیزه‌سازی نمونه‌های حسگر کامپوزیت لاستیکی نیتریل/گرافیت استفاده شده است. این دستگاه، دما را در گستره‌ی مورد نیاز تنظیم کرده و همچنین قابلیت تنظیم سرعت‌های دورانی غلتک‌ها و تغییر سرعت غلتک‌ها نسبت به هم، به منظور اعمال تنش برشی در آمیزه را دارا است. برای ساخت نمونه‌ها از دستگاه پرس هیدرولیکی مجهز به صفحات گرم‌شونده‌ی قابل کنترل ساخت شرکت کولین آلمان استفاده شده است. نمونه‌ها در قالبی به شکل U با ابعاد ۴×۴×۰/۵ سانتی‌متر در فشار ۱۰۰ اتمسفر و دمای ۱۵۵ °C به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. اتصالاتی از جنس برنج در

پدیده تورم بر ساختار شبکه‌ی پرکننده‌ی کامپوزیت لاستیکی به گونه‌ای اثر می‌گذارد که مختصات مکانی ذرات را نسبت به همدیگر تغییر داده و آن‌ها را از هم دور می‌کند. این پدیده سهم مشارکت شبکه‌ی پرکننده در کامپوزیت ذرات-لاستیک را در مدول کامپوزیت حذف می‌کند [۳۰]. بر این اساس در این تحقیق، تأثیر پدیده تورم بر حذف ساختار شبکه ذرات رسانا در کامپوزیت متورم شده بررسی می‌شود و نتایج آن به عنوان مبنای طراحی حسگرهای مایعات هیدروکربنی با سازوکار تغییرات مقاومت الکتریکی ناشی از کرنش تورمی، معرفی می‌شود. بدین منظور کامپوزیت‌های لاستیک نیتریل/گرافیت حاوی مقادیر مختلفی از گرافیت تهیه می‌شود. مقاومت الکتریکی برای نمونه‌های حاوی گرافیت به کمک آزمون رسانایی مشخص می‌شود. همه نمونه‌ها در حالی که به دستگاه مقاومت‌سنج الکتریکی متصل هستند در مجاورت حلال تولوئن قرار گرفته و تغییرات مقاومت الکتریکی آن‌ها اندازه‌گیری می‌شود. هدف اصلی این تحقیق اندازه‌گیری تغییرات مقاومتی کامپوزیت نیتریل/گرافیت و چگونگی این تغییرات است. نتایج حاصل از این تحقیق می‌تواند به عنوان اساس ساختار حسگرهای انعطاف‌پذیر تشخیص

تحقیق نایت و همکارانش الگو گرفته شده است [۲۸]. مشخصات الکتریکی کامپوزیت لاستیک نیتریل-گرافیت، اطلاعاتی در مورد مقدار رسانایی یا مقاومت الکتریکی در اختیار می‌گذارد. در این آزمون از دستگاه مولتی‌متر (Digital HiTESTER 3256 HIOKI) برای اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی استفاده شده است. از این دستگاه برای اندازه‌گیری تغییرات مقاومت نمونه‌ها در هنگام تورم در مجاورت سیال تولوئن نیز استفاده شده است. با اتصال گیره‌های دستگاه مولتی‌متر به پایه‌های مسی تعبیه شده در نمونه‌های مهار شده، میزان مقاومت الکتریکی حجمی نمونه در حالت خشک اندازه‌گیری می‌شود. سپس بخش لاستیکی نمونه در سامانه مذکور، در تماس با حلال تولوئن قرار داده شده است تا تغییرات مقاومت الکتریکی حجمی همراه با متورم شدن نمونه به طور پیوسته در زمان‌های مشخص اندازه‌گیری شود.

۳ نتایج و بحث

مقاومت الکتریکی نمونه کامپوزیت لاستیک نیتریل/گرافیت اندازه‌گیری شد و سپس تغییرات مقاومت الکتریکی هر یک از نمونه‌های شناور در حلال تولوئن بر حسب زمان اندازه‌گیری شد.

۳-۱ مشخصات الکتریکی کامپوزیت لاستیک نیتریل-گرافیت

نمودار شکل (۳) تغییرات رسانایی الکتریکی نمونه‌ها را برحسب مقدار غلظت ذرات گرافیت موجود در آن‌ها نشان می‌دهد.

در شکل (۳) افزایش رسانایی ناشی از افزایش غلظت ذرات گرافیت در نمونه‌ها به وضوح مشاهده می‌شود. البته چنین رفتاری کاملاً به محدودیت بازه دستگاه اندازه‌گیری و ساختار نمونه کامپوزیت نیتریل/گرافیت وابسته است. نارسانایی کامپوزیت ناشی از فقدان مقدار کافی گرافیت و بالعکس، افزایش رسانایی کامپوزیت به واسطه افزایش غلظت گرافیت خواهد بود. غلظت پرکننده بر رسانایی کامپوزیت تغییر محسوسی دارد، به طوری که در مقادیر کم تر از ۴۰ phr گرافیت،

دو قسمت انتهایی قالب قرار داده می‌شود تا در هنگام قالب‌گیری با آمیزه لاستیکی تماس کاملی ایجاد کرده و قابلیت الحاق به مدار الکتریکی را داشته باشد. به منظور بهبود آمیزه‌سازی و توزیع مناسب گرافیت در لاستیک به تنش برشی نیاز است. با استفاده از مخلوط‌کن دو غلتکه با قابلیت کنترل، در مرحله‌ی اول فرایند، پرکننده‌ی گرافیت در مقادیر مورد نظر با لاستیک نیتریل بر روی غلتک به مدت زمان ۵ دقیقه از دمای ۴۰°C درجه تا دمای ۹۰°C درجه آمیخته شده است. در این مرحله برای اعمال تنش برشی نسبتاً زیاد با هدف خرد کردن ذرات گرافیت ابتدا آمیزه در دمای پایین بر روی دستگاه فرایند می‌شود. در این هنگام دما بالا می‌رود و با رسیدن آن به بالای ۸۵°C، سرعت غلتک‌ها را مساوی کرده تا توزیع یکنواختی در آمیزه ایجاد شود. آمیزه از دستگاه جدا شده و به مدت حداقل ۲ ساعت در دمای محیط استراحت کند. در مرحله‌ی بعدی، از دمای ۵۰°C در مدت ۳ دقیقه مواد پخت بر روی غلتک به آمیزه اضافه می‌شود. سپس به مدت ۲ دقیقه آمیزه در دمای ۱۰۰°C بر روی دستگاه مخلوط شود. بعد از آماده‌سازی آمیزه‌ها، آن‌ها را به مدت چند ساعت استراحت داده و سپس برای ساخت نمونه حسگر به کار گرفته شدند. برای ساخت نمونه‌ها از قالب مخصوص در زیر دستگاه پرس هیدرولیکی داغ در دمای ۱۵۵°C به مدت ۳۰ دقیقه استفاده شده است.

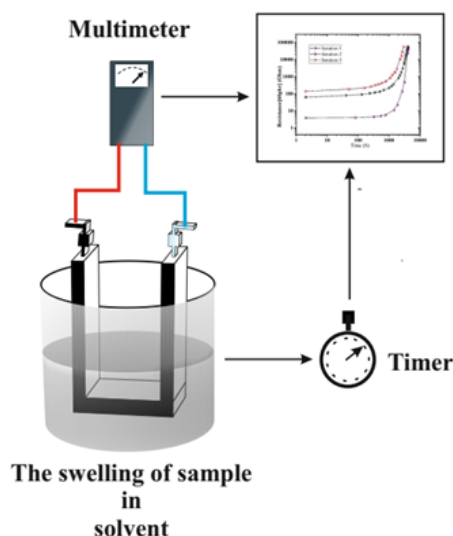
۳-۲ تعیین مشخصات الکتریکی

نمونه‌های کامپوزیتی لاستیک نیتریل/گرافیت حاوی غلظت‌های متفاوتی از گرافیت مانند شکل (۱) تهیه شدند. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می‌شود اتصالات مسی در هنگام فرایند قالب‌گیری در داخل آمیزه قرار می‌گیرد که بتواند اتصال مناسبی را جهت انتقال جریان الکتریکی از میان نمونه‌ها ایجاد کند. نمونه‌ها در زیر قالب تحت فشار پخت شدند.

در شکل (۲)، طرح واره روش اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه‌های کامپوزیت نیتریل/گرافیت برحسب زمان تورم ارائه شده است. این روش اندازه‌گیری از



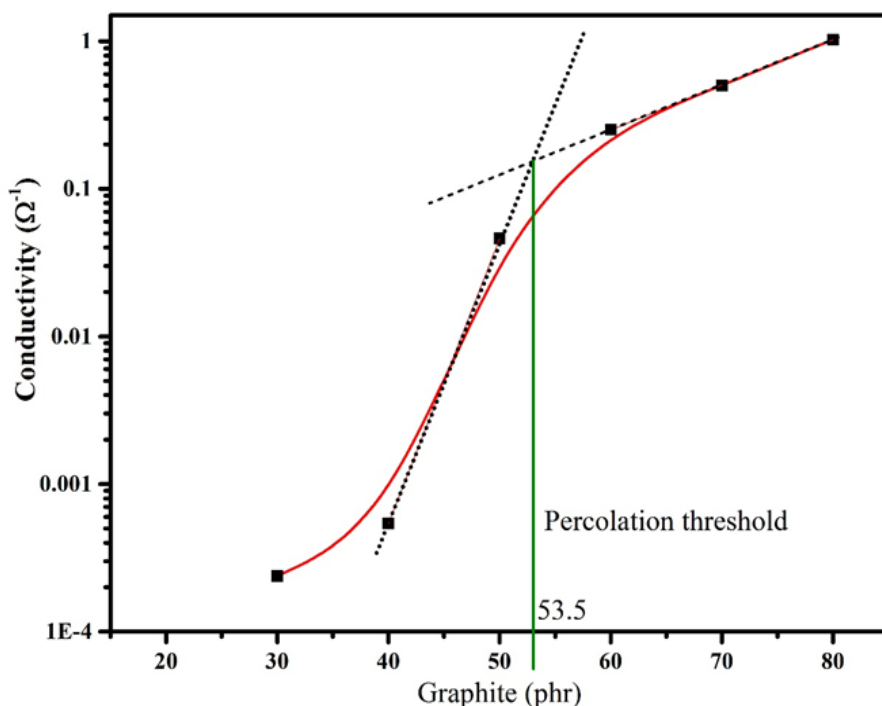
شکل ۱. نمونه کامپوزیت لاستیک نیتریل/گرافیت به همراه اتصالات مسی
Figure 1. Nitrile/graphite rubber composite sample with copper joints



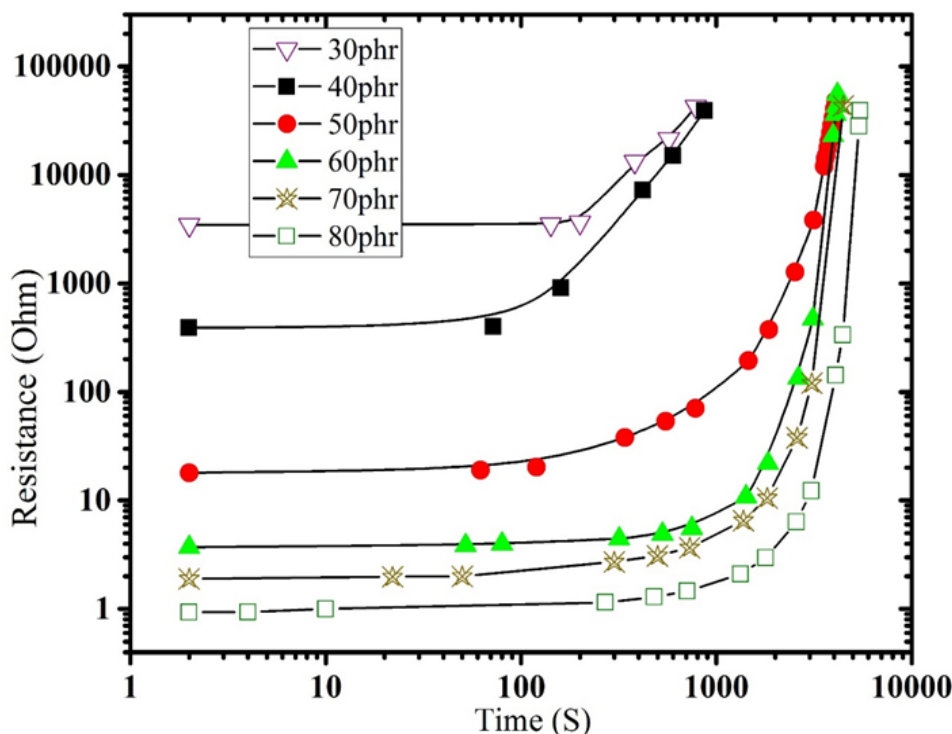
شکل ۲. طرح واره اندازه‌گیری مقاومت الکتریکی نمونه‌های کامپوزیت نیتریل/گرافیت برحسب زمان تورم.
Figure 2. Experimental set-up for measurement of electrical resistance of Nitrile/graphite rubber composite samples as function of swelling time.

نقطه را می‌توان به عنوان یکی از آستانه‌های هم پوشانی خاصیت الکتریکی آمیزه‌های نیتریل/گرافیت ساخته شده، در نظر گرفت. در مقادیر بالاتر از ۴۰ phr از ۵۳/۵ پرکننده گرافیت؛ رسانایی الکتریکی قطعه به صورت خطی با شیب ملایم افزایش می‌یابد. مشاهده می‌شود که انطباق خوبی در خط منطبق شده با نقاط تجربی وجود دارد که بیان کننده تشکیل شبکه پرکننده پایدار در کامپوزیت لاستیکی نیتریل/گرافیت

کامپوزیت لاستیکی نیتریل/گرافیت رسانایی ناچیزی دارد. با افزایش غلظت ذرات گرافیت از ۴۰ phr تا ۶۰ phr مشاهده می‌شود که میزان رسانایی نمونه‌های نانو کامپوزیت نیتریل/گرافیت به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. در شکل (۳) تغییرات مقاومت الکتریکی را در دو ناحیه مجزا از هم در نظر گرفته و با انطباق خطی (خطوط خط چین) در این دو ناحیه نقطه شکستی در غلظت ۵۳/۵ phr از پرکننده ظاهر می‌شود. این



شکل ۳. منحنی تغییرات مقاومت الکتریکی کامپوزیت لاستیک نیتریل/گرافیت بر حسب غلظت گرافیت
Figure 3. Electrical resistance curve of the nitrile/graphite rubber composite versus graphite concentration



شکل ۴. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های نیتریل/گرافیت حاوی ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr گرافیت بر حسب زمان تورم در حلال تولوئن در اولین غوطه‌وری در حلال

Figure 4. Variation of electrical resistivity of nitrile/graphite samples containing 70, 60, 50, 40, 30, 20 and 80 phr graphite versus the time of swelling in toluene solvent during the first immersion in solvent

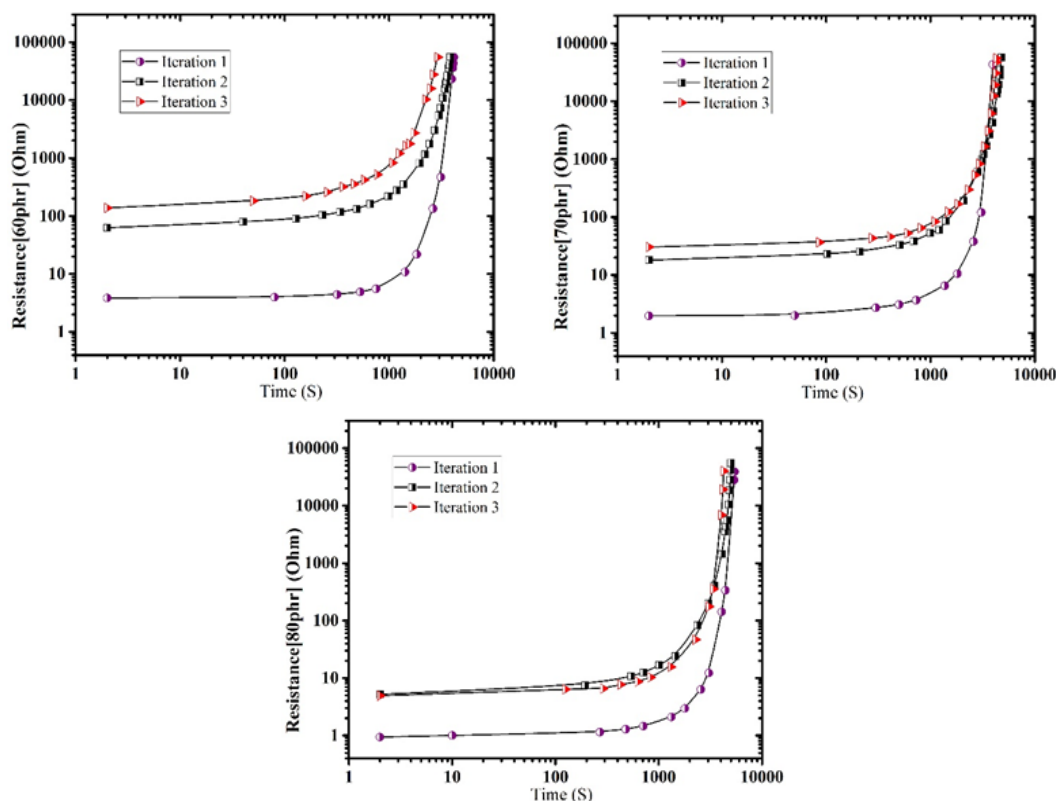
در تحلیل این نمودار، دو پدیده قابل بررسی هستند که به آن‌ها پرداخته می‌شود. در ابتدا به چگونگی رسانایی الکتریکی در ساختارهای کامپوزیت‌های رسانا و سپس تأثیر تورم بر این ساختار و رسانایی کامپوزیت‌های رسانا پرداخته می‌شود.

مقاومت الکتریکی یا رسانایی الکتریکی مواد رسانا به ساختار مولکولی آن بستگی دارد و به واسطه‌ی وجود الکترون‌های آزاد یا کم‌تر وابسته به رسانای خوب، بد و ضعیف تقسیم‌بندی می‌شوند. برای ایجاد جریان بیش‌تر در اختلاف پتانسیل ثابت، به سطح مقطع بزرگ‌تری برای جریان عبوری نیاز است. همچنین تغییرات ساختاری در مواد رسانا نیز می‌تواند بر رسانایی مواد رسانا تأثیر گذارد. طبق نمودار شکل (۳) نمونه‌های کامپوزیت نیتریل/گرافیت با غلظت‌های مختلف گرافیت، مقاومت الکتریکی متفاوتی نشان دادند به طوری که کم‌تر از مقدار معینی گرافیت، نمونه کامپوزیت هیچ رسانایی ندارد. این نقطه آستانه‌ی رسانایی کامپوزیت است و با افزایش غلظت گرافیت رسانایی هم افزایش پیدا می‌کند. توزیع و پراکندگی مناسب ذرات گرافیت و افزایش ذرات پرکننده در بستر لاستیکی با حجم ثابت، باعث می‌شود که ذرات به هم نزدیک شده و تماس پیدا کنند. این روند در سرتاسر بستر لاستیکی اتفاق افتاده و ذرات رسانای الکتریکی شبکه‌ای رسانا در داخل محیط بستر به وجود می‌آورند.

است. این ناحیه از منحنی به عنوان محدوده طراحی حسگرهای انعطاف‌پذیر با عملکرد قابل اعتماد در نظر گرفته می‌شود.

۲-۳ تغییرات مقاومت الکتریکی ناشی از تورم

مقاومت الکتریکی یکی از ویژگی‌های فیزیکی و ذاتی ماده است که مقدار جریانی الکتریکی عبوری از آن ماده را در اختلاف پتانسیل مشخص، تعیین می‌کند. شکل (۴) نمودار تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های کامپوزیت نیتریل/گرافیت که دارای غلظت‌های متفاوتی از گرافیت هستند، را بر حسب زمان غوطه‌وری در حلال تولوئن نشان می‌دهد. این نمودار به صورت نیمه-لگاریتمی و محور تغییرات مقاومت در آن بر حسب لگاریتم رسم شده است. به‌وضوح مشاهده می‌شود که با گذشت زمان مقاومت نمونه‌ها افزایش پیدا می‌کند. روند تغییرات افزایشی مقاومت الکتریکی نسبت به زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حلال برای همه‌ی نمونه‌ها مشابه است ولی نمونه‌هایی که دارای مقاومت ذاتی بالاتری بودند در مدت زمان کم‌تری به عایق تبدیل شدند. البته نمونه‌هایی که مقاومت ذاتی خیلی کمی داشتند با کمی تأخیر به عایق تبدیل شدند. در هر صورت همه نمونه‌ها رسانایی خود را از دست داده و به عایق الکتریکی تبدیل شدند که در ادامه این پدیده نیز بررسی می‌شود.



شکل ۵. تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr بر حسب زمان غوطه‌وری در حلال تولوئن برای سه تورم-بازیابی متوالی
 Figure 5. Variation of electrical resistivity in samples containing 70, 60 and 80 phr versus immersion time in toluene solvent for three consecutive recovery-swelling

ذرات پرکننده، شبکه‌ی پرکننده در کامپوزیت از بین رفته است. پس از حذف شدن اثر شبکه‌ی پرکننده، با افزایش حجم تورم سرعت کاهش مدول بسیار کم خواهد بود و نشان می‌دهد اثر شبکه در مراحل اولیه تورم از بین می‌رود [۳۰].

مشخص شد که ساختار شبکه‌ی ذرات رسانا باعث رسانایی در کامپوزیت نیتریل/گرافیت می‌شود. چنانچه این ساختار در اثر اعمال تنشی تغییر کند، انتظار می‌رود که خاصیت رسانایی ایجاد شده ناشی از شبکه‌ی ذرات رسانا هم تغییر کند. اندازه‌گیری و مشاهده تغییرات الکتریکی کامپوزیت لاستیکی رسانا، می‌تواند به عنوان علامتی برای تغییرات کرنش در پدیده‌های جابجایی یا تغییر شکل، به کار گرفته شود. به این ترتیب چنین کامپوزیتی، نقش حسگر آشکارساز پدیده‌های جابجایی و تغییر شکل را خواهد داشت. تغییر شکل ناشی از تورم که بر رسانایی کامپوزیت حاوی پرکننده رسانا تأثیر می‌گذارد می‌تواند به عنوان حسگری برای تشخیص وجود سوخت هیدروکربنی یا نوع آن مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۳ بازیابی ساختار و عملکرد مجدد تغییرات مقاومت الکتریکی ناشی از تورم

به منظور بررسی تکرار عملکرد، بعد از تورم اولیه، نمونه‌ها را در شرایط خلأ قرار داده و بعد از طی مدت

به این ترتیب کامپوزیت رسانا شده و با افزایش غلظت ذرات رسانا قابلیت عبور جریان از سطح مقطع نیز افزایش می‌یابد. به این ترتیب رسانایی افزایش یافته و مقاومت الکتریکی این کامپوزیت کم می‌شود.

تورم کامپوزیت لاستیکی در معرض حلال‌های هیدروکربنی، موقعیت خاص ذرات پرکننده توزیع شده در بستر لاستیک را نسبت به هم تغییر خواهد داد. انبساط حجمی لاستیک در اثر ورود حلال (عایق الکتریکی)، ذرات پرکننده را از هم دور کرده و تماس مابین آن‌ها قطع خواهد شد. در نتیجه، رسانایی تا حد نهایی قطع جریان الکتریکی کاهش می‌یابد. جدایش دانه‌های داخل شبکه‌ی ذرات در اثر تورم که منجر به حذف ساختار شبکه پرکننده می‌شود بر روی خواص دیگری مانند مدول الاستیک تأثیر شدید و ناگهانی می‌گذارد که به طور مفصل بررسی شد [۳۰]. در آن تحقیق نشان داده شده است که افزایش پرکننده در نمونه‌های کامپوزیت، مدول اولیه را به طور محسوسی افزایش می‌دهد؛ به طوری که در مقادیر بالای آستانه‌ی همپوشانی به علت تشکیل ساختار شبکه پرکننده، تغییرات کاملاً مشهود است. نتایج آزمون تورم در حلال‌های مختلف نشان داد که مدول نمونه‌های حاوی غلظت بیش تری از پرکننده به شدت افت و به مدول نمونه‌های حاوی غلظت کم تری از پرکننده نزدیک می‌شود. افت چشمگیر مدول در حلال ضعیف نشان می‌دهد که با فاصله گرفتن

زمان مشخص مجدداً تغییرات مقاومت اندازه‌گیری شد. شکل (۵) نمودار چند دوره تغییرات مقاومت الکتریکی نمونه‌های ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr کامپوزیت نیتریل/گرافیت، را بر حسب زمان غوطه‌وری در حلال تولوئن نشان می‌دهد. در این نمودار محور تغییرات مقاومت بر حسب لگاریتم رسم شده است. در این شکل نیز به وضوح مشاهده می‌شود که با گذشت زمان مقاومت نمونه‌ها در هر مرحله از تکرار برای هر نمونه افزایش پیدا می‌کند. روند تغییرات افزایشی مقاومت الکتریکی نسبت به زمان غوطه‌وری نمونه‌ها در حلال در هر دوره‌ی تکرار مشابه است.

در شکل (۵) مشاهده می‌شود که نمونه‌ها، در دوره‌های بعدی اندازه‌گیری رسانایی کم تری نسبت به رسانایی اولیه خود دارند. نمونه‌هایی که محتوی ذرات گرافیت کم تری بودند در بازیابی و آزمون مجدد، رسانایی کم تری از خود نشان دادند. تغییر ساختار شبکه‌ی پرکننده در اثر تورم ممکن است به شکل‌های متفاوتی پدید آمده باشد به طوری که بازیابی ساختار اولیه و خواص رسانایی نمونه استفاده نشده حاصل نشود. چنانچه ذرات با زنجیره‌های پلیمری واکنش داده باشند و اتصال قوی بین آن‌ها برقرار باشد انتظار می‌رود که با خارج شدن حلال و رسیدن قطعه به حجم اولیه خود، رسانایی کامپوزیت به مقدار اولیه خود باز گردد. البته حلال تولوئن برای لاستیک نیتریل بسیار قوی بوده و تورم شدیدی در آن ایجاد می‌کند که ممکن است آرایش زنجیره‌های لاستیک را برهم بریزد. بنابراین در مرحله بازیافت نمی‌توان به ساختار اولیه شبکه پرکننده دست پیدا کرد. چنانچه برهم کنش خوبی بین پرکننده و زنجیر لاستیک برقرار نباشد، ساختار بازیابی شده نسبت به ساختار اولیه شبکه پرکننده متفاوت‌تر خواهد بود و به موجب آن کامپوزیت بازیافت شده افت رسانایی بیشتری خواهد داشت. بنابراین بر خلاف انتظار، در بازیابی کامپوزیت‌های متورم شده موقعیت نسبی ذرات پرکننده ممکن است تغییر کرده و آرایش آن‌ها تا حدودی به هم بریزد. در آرایش جدید اتصالات بین ذرات در شبکه پرکننده، نسبت به نمونه اولیه کامپوزیت، از لحاظ آماری کم‌تر خواهد بود و کاهش رسانایی را در پی دارد. شکل (۵) نشان می‌دهد که در تکرار بازیابی‌های بعدی رسانایی اولیه باز هم کم‌تر خواهد شد. از نکات جالبی که در نمودارهای

شکل (۵) مشاهده می‌شود نزدیک شدن رفتار الکتریکی متأثر از پدیده تورم نمونه‌ها در مرحله دوم و سوم آزمون است. رسانایی الکتریکی بین تورم اول و دوم تغییرات زیادی را نشان می‌دهد؛ ولی این تغییرات بین مرحله دوم و سوم آزمون بسیار کم‌تر است که این رفتار را به نوعی می‌توان مانند اثر مولینز در نظر گرفت [۳۱]. پس از چند بار تورم یک نمونه، تغییرات رسانای ناشی از رفتار تورمی در حالت تقریباً یکسان تکرار خواهد شد.

۴ نتیجه‌گیری

مقاومت الکتریکی نمونه‌های کامپوزیتی رسانا در حالت خشک به عنوان یکی از ویژگی‌های ذاتی و مشخصه‌ی نمونه کامپوزیتی لاستیک نیتریل/گرافیت معرفی شد. این ویژگی کامپوزیت تحت تأثیر حلال تولوئن تغییر می‌کند. از این تغییرات می‌توان به عنوان محرکی برای حس‌گرهای مختلف استفاده کرد که ساده‌ترین آن می‌تواند به شکل حسگر نشتی یا حسگر وجود مایعات هیدروکربنی مانند سوخت‌ها و حلال‌های هیدروکربنی باشد. غلظت پرکننده بر رسانایی کامپوزیت تغییر محسوسی دارد، به طوری که در مقادیر کم‌تر از ۴۰ phr گرافیت، کامپوزیت لاستیکی نیتریل/گرافیت رسانایی ناچیزی دارد. در مقادیر بالاتر از ۵۳/۵ phr از پرکننده گرافیت که نقطه آستانه هم پوشانی است؛ رسانایی الکتریکی قطعه به صورت خطی با شیب ملایم افزایش می‌یابد. رسانایی نمونه‌های حاوی ۶۰، ۷۰ و ۸۰ phr گرافیت، بعد از بازیابی و خروج حلال نسبت به رسانایی نمونه‌های خشک اولیه کم‌تر است. روند افزایش مقاومت در حین دومین تورم نسبت به بار اول، تفاوت قابل ملاحظه‌ای دارد. ولی این تفاوت بین سومین و دومین تورم، کم‌تر است. این اختلاف با افزایش غلظت گرافیت در نمونه‌ها، کاهش می‌یابد؛ به طوری که در نمونه حاوی ۸۰ phr ذرات گرافیت بسیار ناچیز است. این نمونه با عملکرد دقیق و تکرارپذیرتر نسبت به دیگر نمونه‌ها برای ساخت این نوع از حسگرها مناسب است. این پدیده برای هر سه نمونه اتفاق افتاده است که می‌تواند به فرایند مولینز تشبیه شود.

مراجع

- [1] Bhattacharyya, S.; Sinturel, C.; Bahloul, O.; Saboungi, M.-L.; Thomas, S.; Salvetat, J.-P., Improving Reinforcement of Natural Rubber by Networking of Activated Carbon Nanotubes. *Carbon*, 2008, 1045-1037, (7), 46.
- [2] Leblanc, J. L., Rubber-Filler Interactions and Rheological Properties in Filled Compounds. *Progress in polymer science*, 27, 2002, 687-627, (4).
- [3] Kapgata, B. P.; Das, C.; Basu, D.; Das, A.; Heinrich, G.; Reuter, U., Effect of Silane Integrated Sol-Gel Derived in Situ Silica on the Properties of Nitrile Rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, (15), 131.
- [4] Kapgata, B. P.; Das, C., Filler-Filler and Rubber-Filler Interactions in Nitrile Rubber/Silica Composites. *Emerging Materials Research*, 2014, 46, (1), 3.
- [5] Suzuki, N.; Ito, M.; Yatsuyanagi, F., Effects of Rubber/Filler Interactions on Deformation Behavior of Silica Filled Sbr Systems. *Polymer*, 2005, 201-193, (1), 46.
- [6] Fröhlich, J.; Niedermeier, W.; Luginsland, H. D., The Effect of Filler-Filler and Filler-Elastomer Interaction on Rubber Reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 460-449, (4), 36, 2005.
- [7] Lin, Y.; Dong, X.; Liu, S.; Chen, S.; Wei, Y.; Liu, L., Graphene-Elastomer Composites with Segregated Nanostructured Network for Liquid and Strain Sensing Application. *ACS applied materials & interfaces*, 24151-24143, (36), 8, 2016.
- [8] Ma, J.-H.; Zhang, L.-Q.; Wu, Y.-P., Characterization of Filler-Rubber Interaction, Filler Network Structure, and Their Effects on Viscoelasticity for Styrene-Butadiene Rubber Filled with Different Fillers. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, -1128, (8), 52, 2013, 1141.
- [9] Khabiri, M.; Jafari, S. H.; Pourhossaini, M. R.; Khonakdar, H. A., Investigations on Matrix Network Characteristics in Nbr/Silica Nanocomposites: Resolving Matrix Bulk Density and Network Molecular Weight and Their Alterations Due to Filler-Curing Agent Interactions. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 46170, (16), 135.
- [10] Maciejewska, M.; Zaborski, M., Effect of Ionic Liquids on the Dispersion of Zinc Oxide and Silica Nanoparticles, Vulcanisation Behaviour and Properties of Nbr Composites. *Express Polymer Letters*, 2014, (12), 8.
- [11] Wang, Q.; Zeng, J.; Zhou, X.; Yan, J., Irradiation Vulcanized Styrene-Butadiene Rubber/Nanoscale Silica Composites. *Journal of Polymer Research*, 2015, 11, (1), 23.
- [12] Moaddab, A.; Kalae, M.; Mazinani, S.; Aghajani, A.; Rajab, M. M., Cure Kinetics and Final Performance of Styrene Butadiene Styrene Block Copolymer/Silica Nanocomposites. *Rubber Chemistry and Technology*, 2015, 64-53, (1), 88.
- [13] Pazhooh, H. N.; Bagheri, R.; Adloo, A., Fabrication of Semi-Conductive Natural Rubber Nanocomposites with Low Copper Nanoparticle Contents. *Polymer*, 145-135, 108, 2017.
- [14] Ismail, H.; Ahmad, H., The Properties of Acrylonitrile-Butadiene Rubber (Nbr) Composite with Halloysite Nanotubes (Hnts) and Silica or Carbon Black. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, -1175, (12), 52, 2013, 1182.
- [15] Ramesan, M., The Effects of Filler Content on Cure and Mechanical Properties of Dichlorocarbene Modified Styrene Butadiene Rubber/Carbon Black Composites. *Journal of Polymer Research*, 2005, 340-333, (4), 11.
- [16] Westlinning, H.; Butenuth, G., Swelling and Network (Crosslink) Density of Carbon Black-Filled Natural Rubber Vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 283-274, (2), 35, 1962.
- [17] Yamada, T.; Hayamizu, Y.; Yamamoto, Y.; Yomogida, Y.; Izadi-Najafabadi, A.; Futaba, D. N.; Hata, K., A Stretchable Carbon Nanotube Strain Sensor for Human-Motion Detection. *Nature nanotechnology*, 2011, 296, (5), 6.
- [18] Natarajan, T. S.; Eshwaran, S. B.; Stöckelhuber, K. W.; Wießner, S.; Pötschke, P.; Heinrich, G.; Das, A., Strong Strain Sensing Performance of Natural Rubber Nanocomposites. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 4872-4860, (5), 9.
- [19] Liu, H.; Li, Q.; Zhang, S.; Yin, R.; Liu, X.; He, Y.; Dai, K.; Shan, C.; Guo, J.; Liu, C., Electrically Conductive Polymer Composites for Smart

- Flexible Strain Sensors: A Critical Review. *Journal of Materials Chemistry C*, (45), 6, 2018, 12141-12121.
- [20] Cochrane, C.; Lewandowski, M.; Koncar, V., A Flexible Strain Sensor Based on a Conductive Polymer Composite for in Situ Measurement of Parachute Canopy Deformation. *Sensors*, 10, 2010, 8303-8291, (9).
- [21] Shin, M. K.; Oh, J.; Lima, M.; Kozlov, M. E.; Kim, S. J.; Baughman, R. H., Elastomeric Conductive Composites Based on Carbon Nanotube Forests. *Advanced materials*, 22, 2010, 2667-2663, (24).
- [22] Li, X.; Zhang, R.; Yu, W.; Wang, K.; Wei, J.; Wu, D.; Cao, A.; Li, Z.; Cheng, Y.; Zheng, Q., Stretchable and Highly Sensitive Graphene-on-Polymer Strain Sensors. *Scientific reports*, 2, 2012, 870.
- [23] Boland, C. S.; Khan, U.; Backes, C.; O'Neill, A.; McCauley, J.; Duane, S.; Shanker, R.; Liu, Y.; Jurewicz, I.; Dalton, A. B., Sensitive, High-Strain, High-Rate Bodily Motion Sensors Based on Graphene-Rubber Composites. *ACS nano*, 8, 2014, 8830-8819, (9).
- [24] Giffney, T.; Bejanin, E.; Kurian, A. S.; Travas-Sejdic, J.; Aw, K., Highly Stretchable Printed Strain Sensors Using Multi-Walled Carbon Nanotube/Silicone Rubber Composites. *Sensors and Actuators A: Physical*, 49-44, 259, 2017.
- [25] Hu, N.; Karube, Y.; Yan, C.; Masuda, Z.; Fukunaga, H., Tunneling Effect in a Polymer/Carbon Nanotube Nanocomposite Strain Sensor. *Acta Materialia*, 2936-2929, (13), 56, 2008.
- [26] Kanoun, O.; Müller, C.; Benchirouf, A.; Sanli, A.; Dinh, T.; Al-Hamry, A.; Bu, L.; Gerlach, C.; Bouhamed, A., Flexible Carbon Nanotube Films for High Performance Strain Sensors. *Sensors*, 2014, 10071-10042, (6), 14.
- [27] Hu, N.; Karube, Y.; Arai, M.; Watanabe, T.; Yan, C.; Li, Y.; Liu, Y.; Fukunaga, H., Investigation on Sensitivity of a Polymer/Carbon Nanotube Composite Strain Sensor. *Carbon*, -680, (3), 48, 2010, 687.
- [28] Knite, M.; Teteris, V.; Kiploka, A.; Kaupuzs, J., Polyisoprene-Carbon Black Nanocomposites as Tensile Strain and Pressure Sensor Materials. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2004, 149-142, (3-1), 110.
- [29] Amjadi, M.; Pichitpajongkit, A.; Lee, S.; Ryu, S.; Park, I., Highly Stretchable and Sensitive Strain Sensor Based on Silver Nanowire-Elastomer Nanocomposite. *ACS nano*, 2014, 5163-5154, (5), 8.
- [30] Khabiri, M.; Jafari, S. H.; Pourhossaini, M. R.; Khonakdar, H. A., Influence of Swelling Phenomenon on Filler Structure in Nitrile-Silica Nanocomposite as Resistant Rubber Compound to Solvent. *Journal of Applied Research of Chemical -Polymer Engineering*, 1, 2018, 66-51, (2).
- [31] J. Diani, B. Fayolle, P. Gilormini, A review on the Mullins effect, *European Polymer Journal*, Vol. 2009, 612-601, (3)45.