

ساخت نانوکامپوزیت‌های اصلاح شده اپوکسی-خاک رس و اپوکسی-تیتان و مقایسه خواص ساختاری و مکانیکی آنها

ابوالفضل محبی^{۱*}، نورالدین گودرزیان^۲، سلما ضمیریان^۱ و امید رستگار^۱

۱- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد داراب، گروه مهندسی پلیمر، داراب، ایران

۲- دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شیراز، گروه شیمی کاربردی، شیراز، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۸۹/۰۴/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۸۹/۰۵/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۸۹/۰۷/۲۹

چکیده

نانوکامپوزیت‌های اپوکسی اصلاح شده با اکریلات روی با استفاده از اکریلات روی و دی گلیسید اتر بیس فنل A دو عاملی به عنوان رزین اپوکسی تهیه شدند. این نانوکامپوزیت‌ها بر اساس حضور نانوذرات کروی دی اکسید تیتانیوم و نانوذرات صفحه‌ای خاک رس و در درصد‌های متفاوت آنها و به کمک همزن برشی تولید شدند. بعد از اختلاط، ترکیبات قالب‌گیری شده و با افزودن عامل پخت، پخت شدند. در نهایت، نمونه‌های مختلف جهت انجام آزمون‌های مختلف مکانیکی تهیه گردیدند. نتایج آزمون‌ها نشان دادند که با افزایش حضور نانوذرات، مقاومت شکست نمونه‌ها به سبب افزایش قدرت جذب ضربه نمونه، که ناشی از حضور نانوذرات می‌باشد، افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد. استحکام کششی نیز با افزایش میزان نانوذرات خاک رس و TiO_2 افزایش می‌یابد. آنالیزهای SEM و XRD نیز به منظور شناسایی مورفولوژی نانوکامپوزیت‌ها انجام شد. نتایج نشان دادند که نمونه‌ها دارای یکنواختی بالایی هستند که این امر ناشی از توزیع مناسب نانوذرات در زمینه رزین است. همچنین، نتایج نشان می‌دهد که ذرات کروی در مقایسه با ذرات صفحه‌ای خواص مکانیکی بهتری دارند.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، اکریلات روی، نانوکامپوزیت، نانو رس، نانو اکسید تیتانیوم.

نانومتر $Clay$ و TiO_2 ، Al_2O_3 ، ZrO_2 ، ZnO ، SiO_2 ، SiC

به منظور پرکننده و تقویت‌کننده پلیمرها استفاده شده است [۹-۴].

یکی از بزرگترین مزایای نانوکامپوزیت‌ها نسبت به میکروکامپوزیت‌ها، بهبود عملکرد در زمینه‌های پلیمری، حتی در غلظت‌های بسیار پایین آنهاست که البته این امر

۱- مقدمه

در راستای توسعه مواد نانوفازی، تلاش‌های فراوانی در خصوص تولید نانوکامپوزیت‌های پلیمری، جهت بهبود عملکرد زمینه‌های پلیمری گردیده است [۱-۳]. در سال‌های اخیر، از ترکیبات مواد معدنی، مانند ترکیبات

* عهده‌دار مکاتبات: ابوالفضل محبی

نشانی: فارس، داراب، دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب، گروه مهندسی صنایع پلیمر

تلفن: ۴ - ۶۲۳۳۹۹۱ - ۰۷۳۲-۶۲۳۳۹۰۰، دورنگار: ۰۷۳۲ - ۶۲۳۳۹۰۰، پست الکترونیکی: mohebbi@iaudarab.ac.ir

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

اپوکسی رزین استفاده شده در این تحقیق، بر پایه دی گلیسید اتر دو عاملی بیس فنل A (DGEBA) تهیه شده توسط شرکت Kuk Do Chem کره با کد تجاری YD-128 Seoul به طوری که وزن اکسی والان و ویسکوزیته آن به ترتیب 187 g/mol و 12000 cp (25°C) بود. از ۴۴- دی آمینو دی فنیل متان (DDM) شرکت Zhejiang Chemical Ltd چین به عنوان عامل پخت رزین استفاده شد.

از دو نانوذره خاک رس و نانو اکسید تیتانیوم TiO_2 شرکت GonzalesInc, TX به عنوان تقویت کننده استفاده گردید. نانوذرات TiO_2 به علت دارا بودن انرژی سطحی بالا، تمایل زیادی به تجمع کردن و به هم چسبیدن دارند. به منظور رفع این مشکل، آنها را به کمک تری فلئورواستیک اسید اصلاح می کنند. همچنین اصلاح نانوذرات خاک رس نیز به کمک متیل تالو بیس-۲- هیدروکسی اتیل آمونیوم چهار ظرفیته انجام می شود [۱۷]. همچنین اکریلات روی به دلیل این که اپوکسی اکسی والان، را از طریق تشکیل کمپلکس با بیس فنل A بالا می برد باعث افزایش مقاومت شیمیایی و حرارتی می گردد [۱۸].

۲-۲- مواد

اکریلات روی از واکنش اسید اکریلیک (۱۰-۵٪ وزنی اضافی) با اکسید روی (Ranbaxy) به صورت سوسپانسیون در تولوئن در دمای $40-50^\circ \text{C}$ تهیه گردید. این واکنش به مدت ۵ ساعت با افزودن تدریجی واکنشگرها و هم زدن پیوسته محیط واکنش پیشرفت نمود. تولوئن تبخیر شده خروجی از ظرف واکنش به طور پیوسته جایگزین می گردید. همچنین آب تشکیل شده در واکنش، از محیط واکنش به روش برقراری آزنوتروپ با تولوئن خارج گردید. پس از خشک شدن اولیه، اکریلات با استن شستشو داده شده و در شرایط خلا به طور کامل خشک شد. نانوکامپوزیت‌های ۱ و ۲ درصد وزنی با توزیع نانوذرات TiO_2 در اپوکسی رزین DGEBA تولید شدند و سپس اکریلات روی به آنها اضافه گردید.

به چگونگی شکست تجمع نانوذرات و توزیع یکنواخت آنها در زمینه‌های پلیمری بر می گردد.

ویژگی‌های متفاوت نانوکامپوزیت‌ها بمانند، افزایش استحکام، چقرمگی، دمای واپیچش گرمایی و خواص مقاومت عبورپذیری سبب شده تا به صورت گسترده مورد توجه صنایع، از خودرو تا هوافضا قرار گیرد. بهبود این خواص به سبب سطح ویژه بسیار بالای نانوذرات و نسبت هندسی (نسبت قطر به ضخامت) بالای آنهاست و در خصوص نانوذرات خاک رس، کریستاله بودن آنها بر این ویژگی‌ها افزوده است [۱۰، ۱۱].

تحقیقات کاربردی وسیعی در خصوص تاثیر حضور نانوذرات مختلف در زمینه‌های پلیمری صورت گرفته است. به عنوان مثال، رفتار کریستالینیتی نانوکامپوزیت‌های پلی استایرن پر شده توسط نانوکرینات کلسیم توسط مینگ و همکاران بررسی گردیده است [۱۲]. نانوذرات TiO_2 در فیلم‌های پلی استایرن به منظور جلوگیری از تخریب فتوکاتالیستی کامپوزیت‌های آن مورد استفاده قرار گرفتند [۱۳]. همچنین حضور نانوذرات SiO_2 در نانوکامپوزیت‌های پلی متیل متاکریلات با استفاده از دی متیل دی متوکسی سیلان و تترا اتوکسی سیلان، سبب بهبود مقاومت شکست آن گردیده است [۱۴].

رزین‌های اپوکسی در موارد بسیاری در صنایع مورد استفاد قرار می گیرند که از جمله می توان از کاربرد آنها در صنایع چسب‌ها، پوشش‌ها، کامپوزیت‌ها و لمینت‌ها نام برد. این رزین‌ها به دلیل دارا بودن خواص مکانیکی بالا (high mechanical properties)، قیمت پایین، سهولت فرآیندهی، چسبندگی مناسب به بیشتر زمینه‌ها و همچنین مقاومت شیمیایی بالا، کاربرد وسیعی در صنایع مربوط دارند [۱۵]. به منظور تقویت این رزین‌ها از نانوذرات مختلفی استفاده می شود و این نانوذرات را می توان به سه گروه کروی، لوله‌ای یا لیفی و صفحه‌ای تقسیم نمود [۱۶].

در این پژوهش، از نانوذرات خاک رس (cloisite 30B) به عنوان یک تقویت کننده صفحه‌ای و نانو اکسید تیتانیوم به عنوان یک تقویت کننده ذره‌ای به منظور تهیه نانوکامپوزیت (nanocomposite) اپوکسی اکریلات روی استفاده شده است.

۲-۳-۲- آنالیز ساختار و سطح شکست

شناسایی سطح و توزیع نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات TiO_2 توسط آنالیز میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) با دستگاه Philips XL30 که در شرایط 30 kV کار می‌کند، صورت پذیرفت. قبل از قرارگیری نمونه‌ها در دستگاه، به منظور جلوگیری از شارژ بار، سطح نمونه‌ها توسط طلا پوشش داده شد.

۲-۳-۳- مقاومت کششی و خمشی

نمونه‌های تهیه شده از نانوکامپوزیت‌ها و ابعاد دقیق آن‌ها برای انجام تست‌های مقاومت کششی و خمشی، به ترتیب در شکل‌های ۱-الف و ۱-ب نمایش داده شده است. آزمون کشش در دمای محیط و بر اساس استاندارد ASTM D638-99 و با نرخ کشش ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه، توسط دستگاه Instron 5567 صورت پذیرفت. این آزمون برای هر نانوکامپوزیت معین حداقل ۵ بار تکرار گردید و متوسط مقدار ثبت شده آنها گزارش شد. آزمون مقاومت خمشی نمونه‌ها نیز در دمای محیط و بر اساس استاندارد ASTM D5045-99 و با سرعت ۱۰ میلی‌متر بر دقیقه، توسط دستگاه Instron 5567 به روش تک شکافی (SENB) صورت پذیرفت. این آزمون نیز برای هر نانوکامپوزیت معین حداقل ۵ بار تکرار گردید و متوسط مقدار ثبت شده آنها گزارش شد. شدت تنش، K_Q ، نیز از رابطه زیر حاصل گردید:

$$K_Q = \left[\frac{P}{BW^{1/2}} \right] f(x) \quad (1)$$

در این رابطه، $0 < X < 1$ ، نیروی بحرانی (critical force) برای رشد ترک، B ، ضخامت نمونه، W ، عرض نمونه و $f(x)$ فاکتور شکلی است که در آن x از رابطه $x = \frac{a}{W}$ تعیین می‌گردد. a ، در این رابطه طول ترک است. همچنین:

سپس مخلوط توسط همزن مکانیکی در دمای $70^\circ C$ و به مدت یک ساعت مخلوط شد. بعد از این مرحله، DDM به مخلوط، با ایجاد توازن استوکیومتریک اضافه گردید (به عنوان مثال، ۳۰ گرم DDM به ازای هر ۱۰۰ گرم رزین). در نهایت، ترکیب با ایجاد خلا در دمای $130^\circ C$ و به مدت ۳۰ دقیقه گاززدایی گردید.

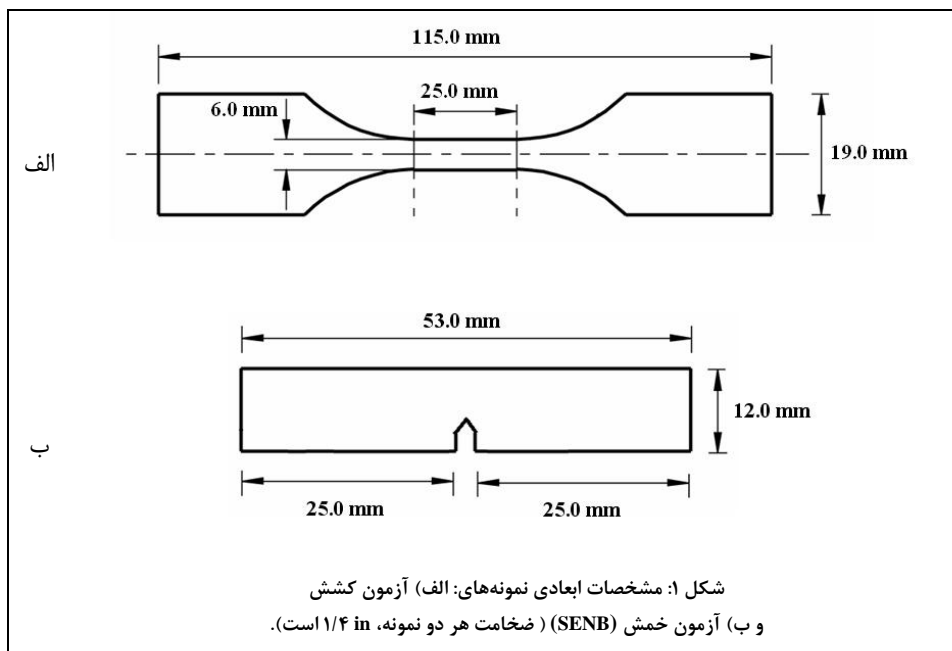
پس از این مراحل، مخلوط حاصل پس از پیش گرم نمودن و ایجاد یک پوشش رزین سیلیکونی، قالب‌گیری شد. همه نمونه‌های تهیه شده در دماهای ۱۳۰، ۱۷۰ و $190^\circ C$ به مدت ۲ ساعت پخت گردیدند.

نانوکامپوزیت‌های ۱ و ۲ درصد وزنی از نانوذرات خاک رس نیز برای مقایسه تهیه گردیدند. به این صورت که ابتدا نانوذرات خاک رس در دمای $60^\circ C$ و به مدت ۲۴ ساعت، تحت خلا قرار گرفتند. سپس، این نانوذرات در درصد‌های اشاره شده با اکریلات روی اپوکسی رزین با همزنی به دور ۱۰۰۰۰ rpm مخلوط گردیدند و در یک آون خلا در دمای $70^\circ C$ و به مدت یک ساعت گاززدایی شدند. پخت این نانوکامپوزیت‌ها، با افزودن عامل پخت به ترکیبات با نسبت استوکیومتری ۳۰ گرم DDM به ازای هر ۱۰۰ گرم رزین صورت گرفت. در نهایت، مخلوط تولیدی، پس از پیش گرم شدن، در یک قالب شیشه‌ای که سطح آن با یک عامل آزاد کننده پوشش داده شده قالب‌گیری گردید. همه نمونه‌های تهیه شده، بمانند ترکیبات نانوکامپوزیتی TiO_2 ، در دماهای ۱۳۰، ۱۷۰ و $190^\circ C$ به مدت ۲ ساعت پخت گردیدند.

۲-۳-۳- آزمون‌ها

۲-۳-۱- تفرق اشعه ایکس (XRD)

تفرق اشعه ایکس نمونه‌های نانوکامپوزیتی دارای نانوذرات خاک رس توسط دستگاه تفرق اشعه ایکس دستگاه X'Pert-Philips Waxes با پرتویی با طول موج‌های $1/54056$ و $1/54439$ آنگستروم با ماده آنودی Cu از زاویه $2\theta = 2$ تا $2\theta = 10$ درجه با نرخ پوشش ۰/۰۲ درجه و نرخ زمانی یک ثانیه انجام شد.



برای تایید پراکنش نانوذرات خاک رس در ساختار نانوکامپوزیت‌های تهیه شده از دستگاه‌هایی مانند تفرق اشعه ایکس استفاده می‌کنند.

در ساختار در میان لایه‌ای، مقدار کمی از زنجیرهای پلیمری به درون فواصل بین لایه ای نفوذ کرده و باعث افزایش فاصله بین لایه ای می‌گردند، اما تا حدودی نظم و موازی بودن لایه ها در هر بلور برقرار است. در نمودار تفرق اشعه ایکس ساختار از هم گسیخته هیچ قله ای مشاهده نمی‌گردد و این نشانه افزایش فاصله بین لایه‌ای و از بین رفتن نظم موجود در بین لایه های بلور و در نتیجه پراکنش کامل تک لایه های سیلیکاتی در زمینه پلیمری است [۱۹].

نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس ذرات نانو خاک رس و نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با اکریلات روی- نانو خاک رس در شکل ۳ نمایش داده شده است. با توجه به شکل ۳-ب و با توجه به توضیح‌های ارائه شده، پیک تفرق ناشی از بلورینگی این نانوکامپوزیت مشاهده نمی‌شود که این امر ناشی از یکنواختی مناسب توزیع نانوذرات خاک رس در ساختار نانوکامپوزیت است.

$$f(x) = 6x^{1/2} [1.99 - x(1-x)(2.15 - 3.93x + 2.7x^2)] / (1+2x)(1-x)^{1/2} \quad (2)$$

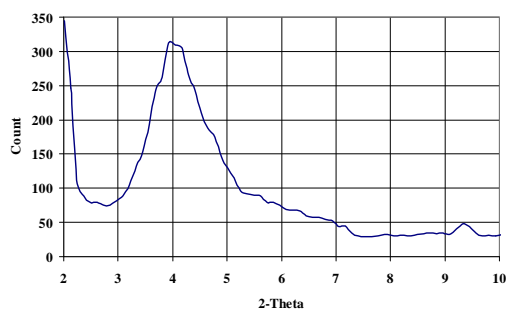
۳- نتایج و بحث

۳-۱- تفرق اشعه ایکس

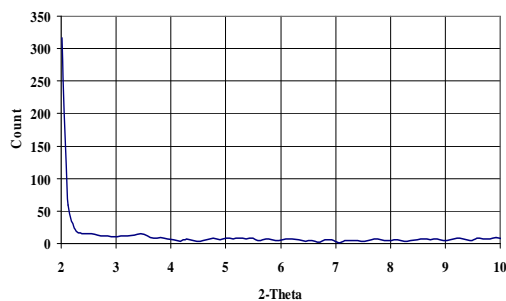
بر اساس میزان پراکنش نانوذرات خاک رس در زمینه پلیمر، دو ساختار ایده‌آل برای این نوع نانوکامپوزیت‌ها وجود دارد:

- ساختار در میان لایه‌ای (Intercalated)
- ساختار از هم گسیخته (Exfoliated)

شکل ۲ این دو ساختار را به صورت شماتیکی نشان می‌دهد. ساختار اول زمانی حاصل می‌شود که تک زنجیرهای پلیمر به درون فواصل بین لایه‌ها نفوذ می‌کنند. در این حالت زنجیرهای پلیمری و لایه های سیلیکاتی به صورت یک در میان قرار می‌گیرند. ساختار دوم نیز زمانی حاصل می‌شود که تک لایه های سیلیکاتی به طور کامل از هم جدا شده و به صورت تصادفی در زمینه پلیمری پراکنده می‌گردند [۱۹].



(الف)



(ب)

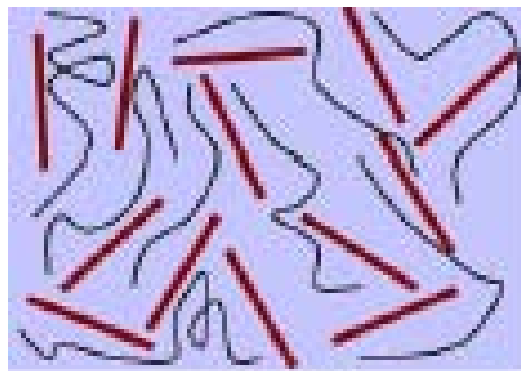
شکل ۳: آزمون XRD: الف) خاک رس Cloisite 30B و ب) نانوکامپوزیت اکریلات روی اپوکسی - خاک رس.

با مقایسه شکل‌های ۵-الف و ۵-ب، مشاهده می‌شود که نانوکامپوزیت بر پایه نانوذرات TiO_2 ، در حضور ۲٪ نانوذره، حدود ۴۰٪ افزایش در ضریب K_Q را منجر می‌شود. این امر بیانگر تاثیر قابل توجه نانوذرات TiO_2 بر استحکام چقرمگی نانوکامپوزیت اپوکسی است.

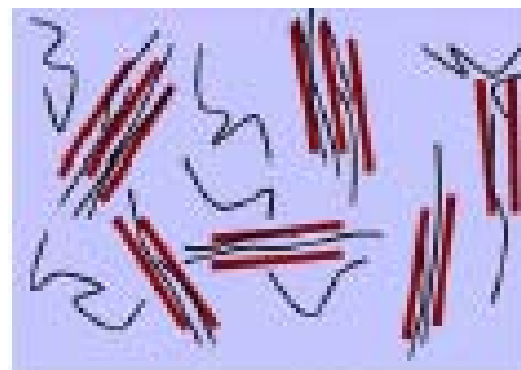
همچنین با توجه به شکل ۵-ب، مشاهده می‌شود که با حضور ۲٪ نانوذرات خاک رس، ضریب K_Q حدود ۳۰٪ افزایش می‌یابد. این امر نیز بیانگر کاهش قابل توجه شکنندگی نانوکامپوزیت دارای نانوذرات خاک رس نسبت به نمونه بدون نانوذره است.

شکل‌های ۶ و ۷ بیانگر استحکام کششی و میزان نهایی کشش تا شکست نمونه‌های نانوکامپوزیتی را نشان می‌دهد.

با توجه به شکل‌های ۶-الف و ۶-ب، با افزایش حضور درصد نانوذرات، استحکام کششی هر دو نانوکامپوزیت افزایش یافته است. از طرفی گراف‌های ارائه شده در شکل ۷، نشان دهنده مقدار بسیار اندک کشش نهایی شکست نانوکامپوزیت‌ها، حدود ۴٪، می‌باشند. این امر به دلیل



(الف)



(ب)

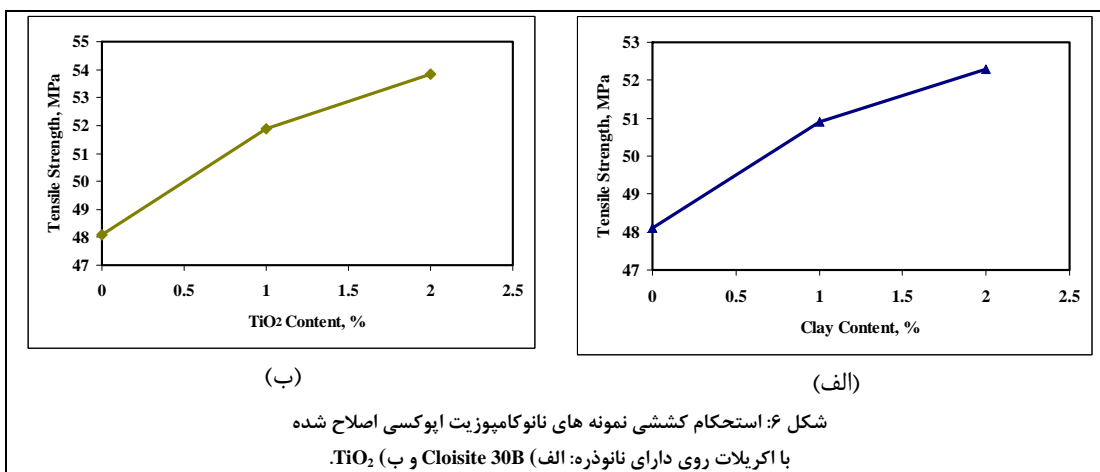
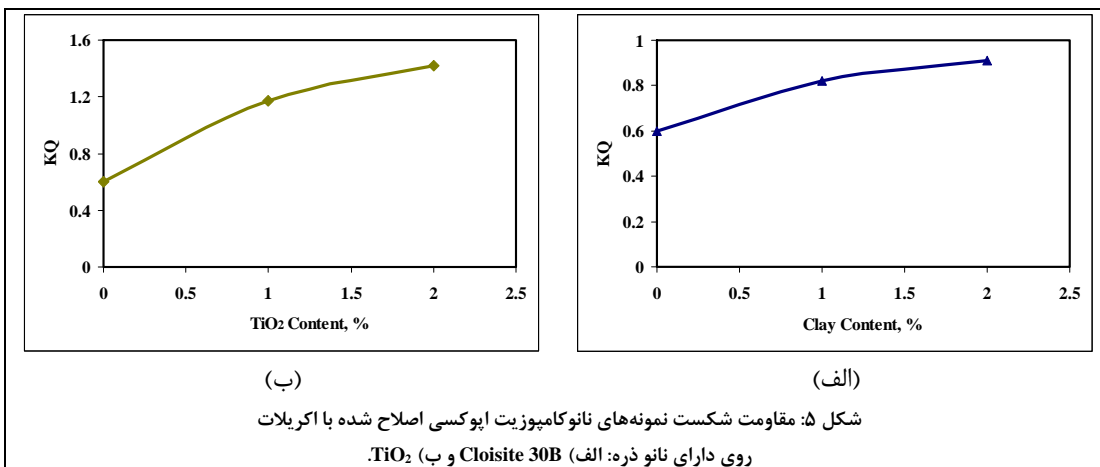
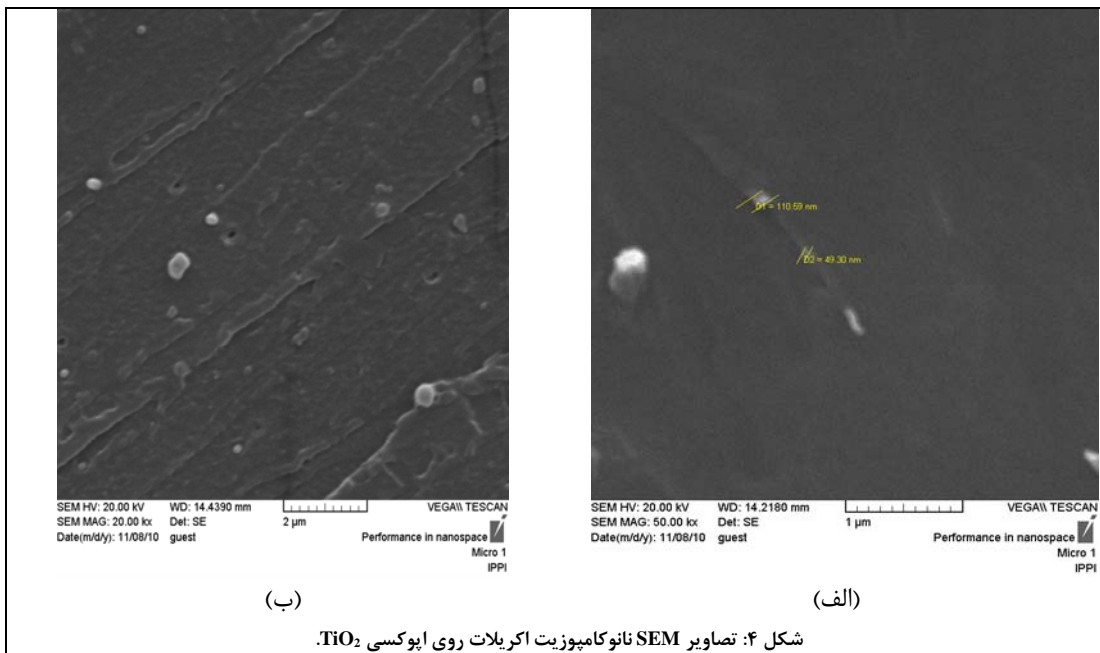
شکل ۴: نمایی از ساختارهای نانوذرات خاک رس: الف) در میان لایه‌ای و ب) از هم گسیخته [۱۹].

۲-۳- آنالیز ساختار و سطح شکست

شکل ۴، نتایج آنالیز ساختار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوکامپوزیت‌های بر پایه نانوذرات TiO_2 را نشان می‌دهد. با توجه به تصویرهای ارائه شده، با اصلاحات انجام شده، توزیع این نانوذرات بسیار خوب صورت گرفته است.

۳-۳- نتایج مقاومت خمشی و کششی

میزان مقاومت نمونه‌ها توسط فاکتور شدت تنش، K_Q ، مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. این فاکتور با روش SENB محاسبه گردید و برای درصدهای نانوکامپوزیت متفاوت در شکل ۵ نمایش داده شده است. این مقادیر که توسط معادلات ارائه شده ۱ و ۲ صورت پذیرفته است، بر حسب تغییرات درصد نانوذرات TiO_2 و نانوذرات خاک رس روند یکسان اما با شدت متفاوتی را نشان می‌دهد.



مورد بررسی قرار گرفت. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها، توزیع مناسب نانوذرات در زمینه اپوکسی را نشان می‌دهد. همچنین در خصوص نانوذرات خاک رس، آنالیز XRD نمونه‌ها بیانگر اختلاط و توزیع یکنواخت و باز شدن تجمع‌های نانوذرات خاک رس در زمینه اپوکسی است.

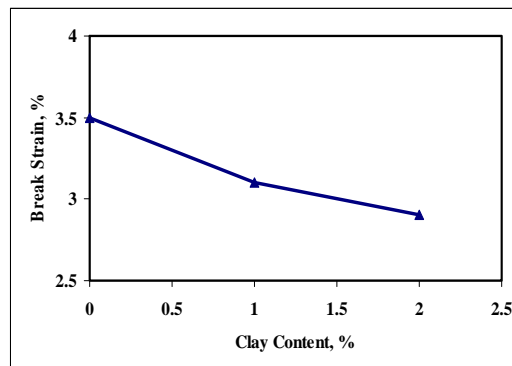
آنالیزهای مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز بیانگر تقویت مقاومت خمشی و کششی آنها در مقایسه با نمونه بدون نانوذرات است. همچنین با حضور نانوذرات TiO_2 ، استحکام کششی نمونه‌ها بهبود یافته است و اما چقرمگی نمونه‌ها اندکی کاهش یافته است. کاهش میزان کمتر چقرمگی، همراه با افزایش مدول و استحکام از مزایای نانوذره کروی TiO_2 نسبت به نانوذرات خاک رس صفحه‌ای است.

سپاسگزاری

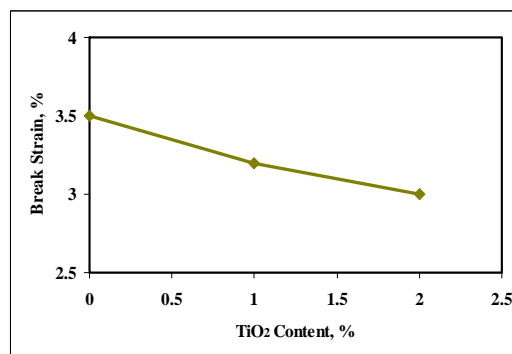
بدینوسیله محققان، از دانشگاه آزاد اسلامی واحد داراب برای تامین اعتبار این طرح پژوهشی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

مراجع

[1] K. Friedrich, Z. Zhang, A.K. Schlarb, *Composites Science and Technology*, **65**, 2005, 2329.
 [2] M. Avella, M.E. Errica, E. Martuscelli, *Nano Letters*, **1**, 2001, 213.
 [3] C.J. Schwartz, S. Bahadur, *Wear*, **237**, 2000, 261.
 [4] L.X. Zhao, L.Y. Zheng, S.G. Zhao, *Materials Letters*, **60**, 2006, 2590.
 [5] L. Chang, Z. Zhang, C. Breidt, K. Friedrich, *Wear*, **258**, 2005, 141.
 [6] Q.H. Wang, Q.J. Xue, W.M. Liu, J.M. Chen, *Wear*, **243**, 2000, 140.
 [7] F. Li, K.A. Hu, J.L. Li, B.Y. Zhao, *Wear*, **249**, 2002, 877.
 [8] H. Cai, F. Yan, Q. Xue, W.Liu, *Polymer Testing*, **22**, 2003, 875.
 [9] H.J. Song, Z. Zhang, *Materials Science and Engineering*, **426**, 2006, 59.
 [10] M. Alexandre, Ph. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **28**, 2000, 1.
 [11] O.C. Wilson JR, T. Olorunoyemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Sriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M. Lernet, *Applied Clay Science*, **15**, 1999, 265.
 [12] M. Lu, W.H. Zhou, K.Ch. Mai, *Key Engineering Materials*, **334**, 2007, 725.
 [13] L. Zan, L. Tian, Z. Liu, Z. Peng, *Applied Catalysis A General*, **264**, 2004, 237.
 [14] K.H. Lee, S.H. Rhee, *Biomaterials*, **30**, 2009, 3444.
 [15] W. Naous, X.Y. Yu, Q.X. Zhang, K. Naito, Y. Kagawa, *Journal of polymer Science*, **44**, 2006, 1466.



(الف)



(ب)

شکل ۷: میزان نهایی کشش تا شکست نمونه‌های نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با اکریلات روی دارای نانوذره: الف) Cloisite 30B و ب) TiO_2 .

شکل‌گیری شبکه سه بعدی در زمینه اپوکسی و حضور نانوذرات است که سبب کاهش قابل ملاحظه رفتار پلاستیک یا چقرمه عمل نمودن آن تحت تنش می‌شود. به طور کلی، حضور نانوذرات سخت معدنی در زمینه پلیمری، سبب بهبود میزان مدول و کاهش چقرمگی می‌شود. در این پژوهش نیز مشاهده می‌شود که با حضور نانوذرات TiO_2 ، استحکام کششی نمونه‌ها بهبود یافته است و اما چقرمگی نمونه‌ها اندکی کاهش یافته است. بنابراین کاهش میزان کمتر چقرمگی همراه با افزایش مدول و استحکام از مزایای نانوذره کروی TiO_2 نسبت به نانوذرات خاک رس صفحه‌ای است.

۴- نتیجه‌گیری

مورفولوژی و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی اصلاح شده با اکریلات روی با حضور نانوذرات TiO_2 و خاک رس

- [17] M. Alexander, P. Dubios, *Material Science and Engineering*, **28**, 2000, 1.
[18] M. Anand, *Journal of Polymer Science*, **5**, 1994, 203.
[19] R.K. Shah, Ph.D. thesis, University of Texas, Austin, 2006.

[۱۶] نورالدین گودرزیان، ابوالفضل محبی، "مطالعه اثر حضور نانوذرات اکسید آلومینیوم و تغییرات دما در فرآیند فوم شدن نانوکامپوزیت پلی استایرن/اکسید آلومینیوم، مجله تحقیقات مواد نانوکامپوزیتی، ۲، ۱۳۸۸، ۸۷.