

## ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت رزورسینول آئروژل و نانولوله‌های کربنی چند جداره

نجمه ابراهیمی کولایی، علی اکبر آشکاران\* و محمد اکبرزاده پاشا

گروه فیزیک حالت جامد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۱/۲۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۲/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۰۳/۰۲

### چکیده

در این پژوهش به بحث و بررسی پیرامون شرایط ساخت آئروژل رزورسینول فرمالدئید (RF) پرداخته می‌شود. با بررسی نمونه‌های ساخته شده توسط آنالیزهای متعددی از جمله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تست مکانیکی فشاری مشخصات مطلوب‌ترین نمونه، به عنوان شرایط پایه برای ماتریس پرکننده کامپوزیت انتخاب شد. از بین سه نسبت متفاوت رزورسینول به کاتالیزور (C)  $R/C=100$  و از بین سه کاتالیزور مختلف، کاتالیزور سدیم کربنات بهترین کاتالیزور بوده است که نمونه ساخته شده در این شرایط کمترین انقباض از مرتبه  $31/87$  درصد و چگالی خیلی کم  $0/6317$  گرم بر سانتی‌متر مکعب را داشته است. در ادامه پس از افزودن نانولوله‌های کربنی چند جداره (MWCNTs) از طریق تصویربرداری SEM و تست مکانیکی فشاری به بررسی و مشخصه‌یابی کامپوزیت ساخته شده پرداخته شد. همچنین درصد انقباض و چگالی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و مشاهده شد که با افزودن نانولوله‌های کربنی چند جداره درصد تخلخل و انقباض، افزایش یافته و خواص مکانیکی نیز بهبود می‌یابد. مشخص شد که نمونه‌ای که دمای ژل آن دمای محیط بوده است با انقباض  $46/87\%$ ، چگالی  $0/492$  گرم بر سانتی‌متر مکعب و مدول یانگ نزدیک به  $3$  بهترین نمونه به لحاظ خواص مکانیکی بوده است.

**واژه‌های کلیدی:** آئروژل رزورسینول فرمالدئید، نانو کامپوزیت، نانولوله‌های کربنی چند جداره، تخلخل.

### ۱- مقدمه

نانوساختاری هستند که تاکنون شناخته شده‌اند [۲] و سطحی در حدود  $250$  تا  $3000$  مترمربع در هر گرم دارند که خواص متعددی به آنها بخشیده است و پتانسیل زیادی برای کاربردهای مختلف دارند [۳]. فرآیند ساخت آئروژل شامل دو مرحله ساخت ژل که حلال در پیش‌ماده نفوذ می‌کند و

آئروژل‌ها (Aerogels) موادی با حفره‌های نانومتری، چگالی پایین، منافذ زیاد (تخلخل بالا) و سطح موثر زیاد هستند [۱]. آئروژل‌ها سبک‌ترین و کم‌چگال‌ترین جامدهای

\* عهده‌دار مکاتبات: علی اکبر آشکاران

نشانی: بابلسر، دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، گروه فیزیک حالت جامد

تلفن: ۰۱۱-۳۵۳۰۲۴۸۵، دورنگار: ۰۱۱-۳۵۳۰۲۴۸۵، پست الکترونیکی: ashkarran@umz.ac.ir

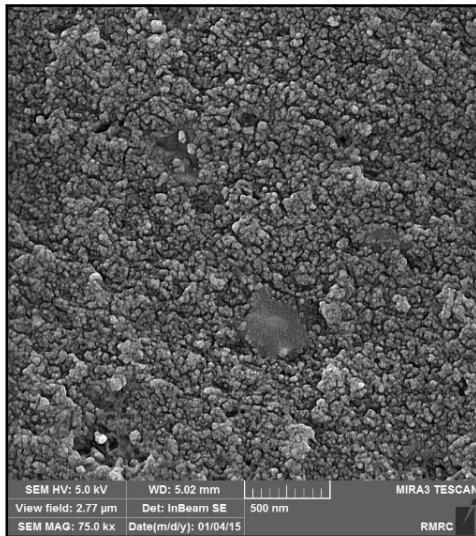
پلی آکریلو نیتریل که یک فیبر آلی است استفاده شد و کامپوزیت فیبر/آئروژل را تهیه کرد [۱]. در این پژوهش سعی شده به شرایط مطلوب ساخت آئروژل دست یابیم و با افزودن نانولوله‌های کربنی چند جداره به کامپوزیت تقویت شده دست پیدا کنیم. با توجه به این که حلال اولیه برای ساخت ژل، آب است. با تهیه نانولوله‌های عامل‌دار شده با عامل کربوکسیل، مشکل آبگریز بودن نانولوله‌ها نیز برطرف شد. در ادامه نیز کامپوزیت‌های ساخته شده مشخصه‌یابی گردیدند و خواص مکانیکی آنها مورد بررسی قرار گرفت و مشاهده شد آئروژل ساخته شده در دمای محیط در حضور نانولوله با حفظ نسبی تخلخل و خواص مکانیکی مطلوب، قابل بهره‌برداری برای اهداف تجاری و صنعتی است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

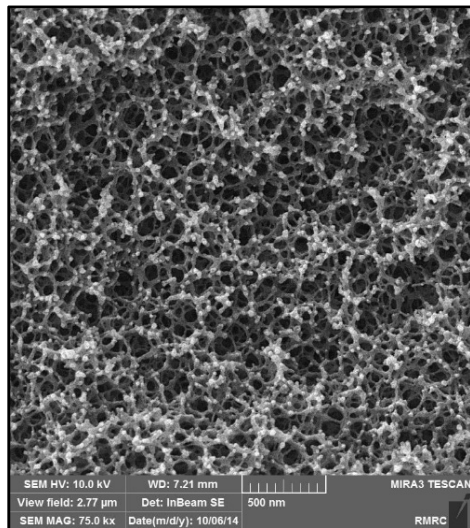
برای سنتز آئروژل رزورسینول فرمالدئید (RF) دو پیش‌ماده محلول آبی رزورسینول (R) و محلول آبی فرمالدئید (F) با نسبت مولی ۲ به ۱ (این نسبت برای همه نمونه‌ها ثابت است) به مدت ۳۰ دقیقه به ترتیب در دماهای محیط و  $75^{\circ}\text{C}$  در همزن مغناطیسی هم خورد. پس از یکنواخت شدن محلول RF، ۱۰ میلی‌لیتر محلول نانولوله‌های کربنی چند جداره به محلول اولیه اضافه شد و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در همزن قرار گرفت. اما به منظور تسریع واکنش و بررسی تاثیر نرخ R/C به ترتیب کاتالیزور با نسبت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ به مخلوط اضافه شد و به مدت ۳ دقیقه هم خورد. به علاوه به منظور بررسی تاثیر نوع کاتالیزور در نمونه‌های دیگری این روال با کاتالیزورهای سدیم کربنات، سدیم هیدروژن کربنات و پتاسیم کربنات که همگی در نسبت غلظت  $R/C=100$  بودند تکرار شد. سپس ژل آبی حاصل به قالب‌های سربسته و در حجم‌های متفاوت منتقل شد و به مدت سه روز در دمای تشکیل ژل خود باقی ماند. پس از آن به منظور مبادله حلال، ژل‌ها از قالب خارج شده و به طور جداگانه وارد حلال‌های

مرحله حذف حلال یا خشک کردن می‌باشد [۴]. آئروژل اولین بار توسط استیون کیستلر (Samuel Steven Kistler) در سال ۱۹۳۱ ساخته شد. اولین نوع آئروژل‌های ساخته شده از نوع سیلیکا آئروژل‌ها بودند [۵]. این مواد بدلیل تخلخل بالا، استحکام مکانیکی پایینی دارند. این ضعف چالش بزرگی برای قالب‌گیری، تراش و طراحی آئروژل‌ها و در مجموع استفاده صنعتی و تولید تجاری آنهاست. به همین دلیل جهت رفع این مشکل استفاده از پیش‌ماده‌های آلی با زنجیره‌های مولکولی بلند پیشنهاد شد. همچنین ساخت کامپوزیت با حضور افزودنی‌های تقویت‌کننده مانند الیاف سلولزی، الیاف شیشه‌ای و غیره نیز پیشنهاد شده است [۶]. در این پژوهش سعی شده راهکارهایی ارائه شود تا ضمن بهبود خواص مکانیکی آئروژل‌ها، تولید صنعتی آنها مقرون به صرفه‌تر و آسان‌تر گردد.

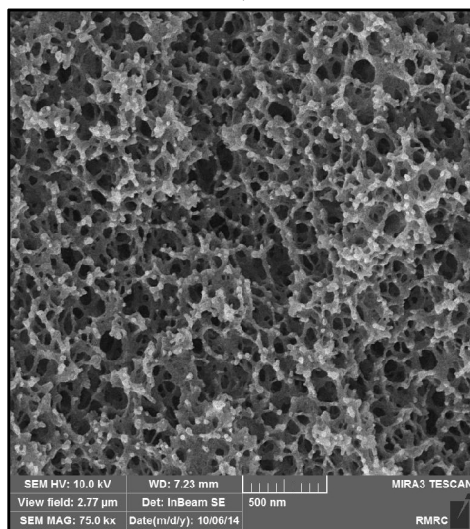
به علاوه ساختار شبکه ژل آئروژل‌ها، در دماهای تشکیل ژل بالا، از  $65^{\circ}\text{C}$  تا  $90^{\circ}\text{C}$  استحکام بیشتری دارند و در هنگام خشک‌سازی کمتر دچار فروپاشی، انقباض و تغییر شکل می‌شود و آئروژل حاصل تخلخل بیشتری خواهد داشت. حفظ دمای بالای تشکیل ژل (با توجه به این که قالب‌گیری در این مرحله انجام می‌شود) طی چند روز بسیار کار دشوار و پرهزینه‌ای است [۷]. لذا رسیدن به شرایط تولید آئروژل در دمای محیط نیز و در عین حال حفظ ساختار متخلخل مطلوب و مستحکم مکانیکی، یکی از چالش‌هایی است که محققین با آن مواجه هستند [۸]. تاکنون مطالعات بسیاری در زمینه تقویت مکانیکی آئروژل‌ها با استفاده از روش‌های مختلف از جمله ساخت کامپوزیت و همچنین ساخت آئروژل‌ها در دماهای نزدیک به دمای محیط صورت گرفته است [۹]. نزدیک‌ترین پژوهش به پژوهش حاضر، بررسی تاثیر غلظت نانولوله در ساختار کامپوزیت است که در سال ۲۰۱۴ انجام شد [۷]. یکی دیگر از کارهای مشابه، پژوهشی است که توسط فنگ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ انجام شده است، که در آن به منظور ساخت عایق حرارتی از کربن آئروژل‌ها و برای تقویت خواص مکانیکی آنها از فیبر نرم



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۱: تصاویر SEM نمونه‌هایی با نرخ R/C، (الف) ۵۰، (ب) ۱۰۰ و (ج) ۲۰۰.

اتانولی به حجم ۵ برابر قالب ژل شدند که به مدت ۵ روز در اتانول باقی ماندند و هر روز یک بار حلال اتانول عوض می‌شد، به طوری که در این ۵ روز آب کاملاً از ساختار ژل خارج شد و اتانول جایگزین آن شد. در نهایت ژل‌های آلی به منظور خشک‌سازی و تبدیل به آئروژل به مدت چهار روز و در شرایط فوق بحرانی گاز  $CO_2$  در دستگاه اتوکلاو قرار گرفتند. برای تحلیل آئروژل‌های به دست آمده چگالی و درصد انقباض آئروژل نسبت به حالت ژل خود، برای بررسی تخلخل از تصاویر SEM و برای محاسبه مدول یانگ از تست مکانیکی فشاری استفاده شد [۱۰].

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- نرخ مولی کاتالیزور به پیش‌ماده

برای بررسی تاثیر نسبت رزورسینول به کاتالیست (R/C) سه نمونه به ترتیب در نسبت‌های غلظتی ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ و بدون حضور نانولوله ساخته شدند. پس از رسیدن به حالت مطلوب ساخت آئروژل RF، نانولوله را وارد آئروژل کرده و تاثیر آن را بر ساخت کامپوزیت بررسی می‌کنیم. طبق گزارش سایر محققین یک حالت مناسب در نرخ  $R/C=100$  حاصل می‌شود که در این پژوهش این نمونه در حالت مناسب پیش‌بینی شده انتخاب شد و به عنوان مرجعی برای مقایسه با سایر نمونه‌ها در بررسی تمام عوامل به کار گرفته شد [۷، ۱]. در ادامه با استفاده از تصویر SEM، محاسبه چگالی و انقباض نتایج حاصل از این نمونه‌ها را بررسی خواهیم کرد. همانطور که از شکل ۱ پیداست با افزایش نرخ R/C (که به معنی کاهش نسبی جرم کاتالیزور است) چگالی کاهش یافته است. نمونه با نرخ ۵۰ که کمترین نسبت مولی (بیشترین جرم کاتالیزور) را در بین سایر نمونه‌ها داشت، بسیار چگال و بهم فشرده به نظر می‌رسد.

اطلاعات مربوط به اندازه ذرات و قطر حفره‌های نمونه‌ها که از روی تصاویر SEM به دست آمد، در جدول ۱ نشان داده شده است. با توجه به این جدول چگالی محاسبه شده برای این سه نمونه نتایج حاصل از تصاویر SEM را تایید می‌کند

نمونه منتخب برای ساخت کامپوزیت بوده و پس از این، برای سایر نمونه‌ها از این نرخ ثابت استفاده می‌کنیم.

### ۲-۳- بررسی اثر نوع کاتالیزور

برای مطالعه اثر نوع کاتالیزور سه نمونه با حضور کاتالیزورهای سدیم کربنات ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )، سدیم هیدروژن کربنات ( $\text{NaHCO}_3$ ) و پتاسیم کربنات ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) ساخته شدند. در نمونه‌ای ساخته شده با کاتالیزور سدیم هیدروژن کربنات بدلیل حضور اتم هیدروژن در ساختار شیمیایی کاتالیزور، محلول خاصیت اسیدی بیشتری نسبت به دو محلول دیگر پیدا کرده و ذرات این نمونه از دو نمونه دیگر کوچکتر می‌باشند. در واقع به خاطر حضور هیدروژن در محیط و در نتیجه ایجاد دافعه الکتریکی این ذرات نمی‌توانند زیاد رشد کنند، اما در ادامه فرآیند تشکیل ژل، این ذرات کوچک مانند دانه‌های تسییح، به شکل یک زنجیره طولانی بهم می‌پیوندند و ساختار متخلخل تر و پر حفره تری را نسبت به دو نمونه دیگر می‌سازند. شکل ۲ تصاویر SEM این ساختارها را نشان می‌دهد. همانطور که انتظار داشتیم، طبق جدول ۲، ذرات در حضور سدیم هیدروژن کربنات کوچک‌ترین ابعاد را دارند و برعکس حفره‌های این نمونه از دو نمونه دیگر بزرگتر و تعدادشان بیشتر است. در نمونه‌ای با کاتالیزور سدیم کربنات که  $\text{pH} \cong 6$  می‌باشد باز هم رفتاری شبیه به چینه‌های تسییح مشاهده می‌شود. این در حالی است که در حضور کاتالیزور پتاسیم کربنات بدلیل pH بالا و محیط بازی، نمونه متراکم شده و ابعاد ذرات بزرگتر شده است. در اینجا یک نکته قابل ذکر است و آن تاثیر خشک‌سازی فوق بحرانی روی نمونه‌ای ساخته شده در حضور کاتالیزور سدیم هیدروژن کربنات می‌باشد. همان گونه که از جدول ۲ مشخص می‌باشد چگالی محاسبه شده برای دو نمونه شامل کاتالیزور سدیم هیدروژن کربنات و سدیم کربنات یکسان می‌باشد. احتمالاً این چگالی زیاد برای نمونه حاوی سدیم هیدروژن کربنات بدلیل تغییر شکل آن در مرحله خشک‌سازی است که منجر به چگال شدن بخشی از

و بیانگر این است که با افزایش نرخ R/C اگرچه اندازه ذرات بزرگتر می‌شود، اما بدلیل افزایش قطر حفره‌ها چگالی کمتر می‌شود. با توجه به جدول فوق می‌توان گفت علت چگالی بالا و حجم کم حفره‌ها در نمونه با نرخ ۵۰، بدلیل انقباض بیشتر آن نسبت به نمونه با نرخ ۱۰۰ است، دلیل این انقباض ضعیف بودن ساختار شبکه و در نتیجه فروپاشی آن است. همچنین بدلیل تعداد بالای خوشه‌ها در واحد حجم (چگالی بیشتر) نیروی موئینگی بیشتر و در نتیجه انقباض بیشتر شده است. در حالی که در نمونه با نرخ ۲۰۰ بدلیل وجود حفره‌های میکرومتری و تخلخل زیاد، بیشترین انقباض را در بین سایر نمونه‌ها شاهد می‌باشیم. این در حالی است که این انقباض بالا منجر به چگال‌تر شدن آن، نشده است [۹]. در نتیجه نمونه با نرخ ۱۰۰ از لحاظ انقباض در بین این سه نمونه مناسب‌ترین و متعادل‌ترین نمونه بوده است که پیش از این هم انتظار داشتیم. می‌دانیم از بهم پیوستن پلیمرهای رزورسینول-فرمالدئید خوشه‌ها رشد می‌کنند که این خوشه‌ها همان ذرات کلوئیدی معلق در محلول هستند که پس از آن با ورود کاتالیزور و بهم پیوستن این خوشه‌ها، ساختار شبکه ژل تشکیل می‌گردد.

با توجه به اندازه ذرات و ابعاد حفره‌ها می‌توان استنباط کرد زمانی که نسبت R/C بیشینه است (به معنی کمینه شدن جرم کاتالیزور مصرفی)، بدلیل زیاد شدن تعداد مولکول‌های کاتالیزور، تعداد خوشه‌های در حال تشکیل زیاد شده و در نتیجه بدلیل محدود بودن تعداد مول‌های پیش‌ماده‌ها اندازه آنها کوچکتر می‌شود. از طرفی با توجه به تراکم خوشه‌ها در حجم نمونه، اتصال بین خوشه‌ها در نمونه با کمترین نرخ، کوتاه‌تر بوده و با افزایش نسبت R/C طول اتصالات بین این خوشه‌ها بیشتر خواهد شد. در نتیجه در نمونه با نرخ R/C ۲۰۰ حفره‌های بزرگتری تشکیل شده و نمونه متخلخل‌تر از بقیه می‌گردد. این تخلخل زیاد و اندازه بزرگ حفره‌ها منجر به بیشینه شدن انقباض، تغییر شکل و ضعیف بودن خواص مکانیکی این نمونه در بین سایر نمونه‌ها شده است [۱۱]. با توجه به نتایج به دست آمده نمونه با نرخ R/C برابر ۱۰۰

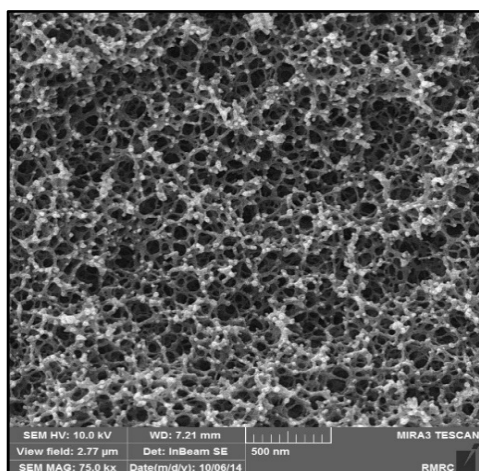
جدول ۱: مشخصات نمونه‌های بررسی شده در نرخ‌های مختلف R/C بدون حضور نانولوله.

نرخ R/C	ابعاد میانگین حفره‌ها (نانومتر)	اندازه میانگین ذرات (نانومتر)	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	انقباض (%)
۵۰	قابل رویت نیست	۲۰/۳۹	۰/۹۹۶۲	۳۴/۵۸
۱۰۰	۴۰/۴۲۸	۲۳/۱۵	۰/۶۳۱۷	۳۱/۸۷
۲۰۰	۴۵/۲۲۴	۲۳/۹۴	۰/۴۴۴۵	۴۱/۵۵

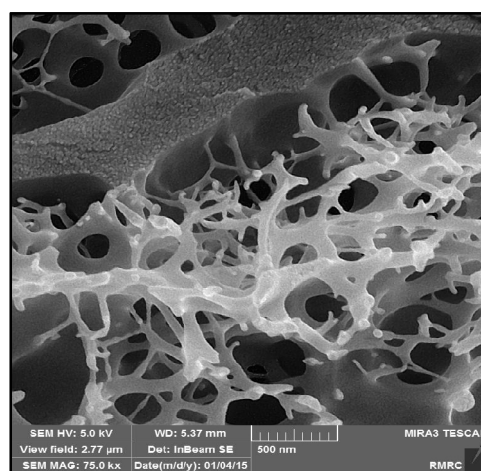
جدول ۲: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه‌های ساخته شده در حضور کاتالیزورهای مختلف.

نوع کاتالیزور	قدرت اسیدی محلول ژل	ابعاد میانگین حفره‌ها (نانومتر)	اندازه میانگین ذرات (نانومتر)	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	انقباض (%)
NaHCO <sub>3</sub>	۴	غیر یکنواخت* بیشینه	۲۰/۷۸۵	۰/۶۳۱۷	۴۴/۰۴
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	۶	۴۰/۴۲۸	۲۳/۱۵	۰/۶۳۱۷	۳۱/۸۷
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	۶-۷	۲۸/۲۰	۳۵/۸۵	۱/۲۰۹۰	۴۲/۳۸

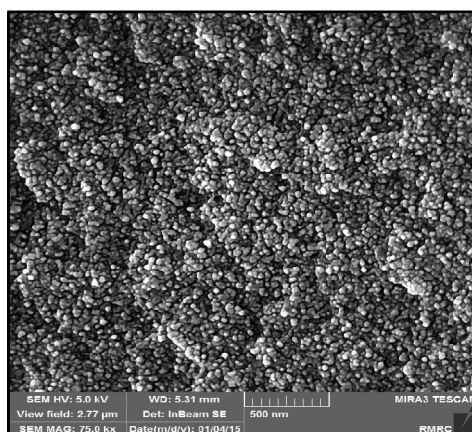
\* در بعضی نواحی بدون تخلخل و در باقی مناطق دارای تخلخلی از مرتبه میکرومتر است.



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۲: تصاویر SEM با نرخ R/C=۱۰۰ و کاتالیزور، (الف) سدیم هیدروژن کربنات، (ب) سدیم کربنات و (ج) پتاسیم کربنات.

مهمان است.

در شکل ۳ تصاویر SEM نانو کامپوزیت آئروژل-نانولوله کربنی را که در شرایط متفاوتی ساخته شده‌اند نشان می‌دهد که در آن نمونه‌های ب و د فاقد نانولوله هستند. در حالی که دو نمونه الف و ج که در شرایط یکسانی ساخته شده‌اند، حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۱ درصد وزنی نانولوله کربنی چند جداره در محلول سل اولیه خود بودند. جدول ۳ نیز ابعاد حفره‌ها و اندازه نمونه‌ها را از روی تصاویر SEM نشان می‌دهد. در این قسمت این چهار نمونه را به دو دسته دوتایی تقسیم کرده و تاثیر حضور نانولوله را برای این دسته‌ها بررسی می‌کنیم. دسته اول، نمونه‌های با دمای تشکیل ژل  $75^{\circ}\text{C}$  در حضور نانولوله و بدون حضور نانولوله است و دسته دوم دمای تشکیل ژل محیطی هستند (همه نمونه‌ها به صورت فوق بحرانی با  $\text{CO}_2$  خشک شدند).

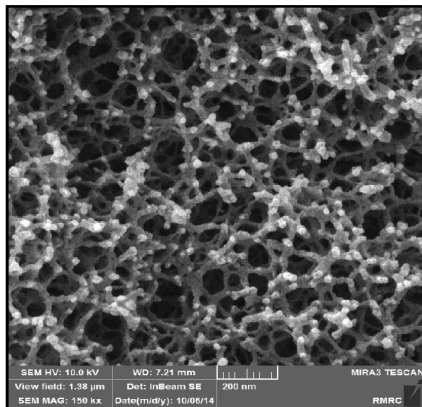
زمانی که دمای تشکیل ژل بالا باشد، در هنگام مرحله شکل‌گیری ژل، ساختار شبکه از استحکام بالایی برخوردار است و ساختار بسیار منسجمی خواهیم داشت. در هر دو دسته از نمونه‌ها نمونه اول بدون نانولوله و نمونه دوم حاوی نانولوله است. می‌بینیم که حضور نانولوله باعث بزرگتر شدن ابعاد ذرات شده است. علت این رشد ذرات، گرایش ذرات سازنده شبکه، به تجمع در یک سطح است [۷]. بنابراین حضور نانولوله با افزایش سطح در درون ساختار شبکه ژل اجازه رشد بیشتری به این ذرات می‌دهد. لازم به ذکر است که سطح مقطع نانولوله مانند ذرات سازنده ژل دارای ابعادی از مرتبه نانومتر بوده و اگر چه در برابر طول میکرومتری آن ناچیز است ولی در مقایسه با ذرات ژل زیاد هم کوچک نبوده و تقریباً هم مرتبه می‌باشند. اثبات دیگری بر این مدعا، عدم تشخیص نانولوله‌ها در تصاویر SEM است، چرا که با وجود تهیه تصاویر متعدد با مقیاس‌ها و بزرگنمایی‌های مختلف (که بدلیل شباهت زیاد نمایش داده نشدند) هیچ تصویری از نانولوله‌ها به دست نیامده است. این در حالی است که حضور آنها در همه کمیت‌های فیزیکی اندازه‌گیری شده نظیر چگالی، انقباض و تخلخل کاملاً آشکار است.

نمونه و فروپاشی کامل حفره‌های آن شده است که در شکل ۲ به خوبی این عدم یکنواختی قابل ملاحظه است. علاوه بر آن بر خلاف نمونه حاوی سدیم کربنات، نمونه حاوی پتاسیم کربنات هم از انقباض شدیدی برخوردار است. به همین دلیل بسیار چگال‌تر از نمونه حاوی کاتالیزور سدیم کربنات شده است و تخلخل‌های خود را از دست داده است. می‌توان علت این انقباض را ضعیف‌تر بودن پیوندی که کاتالیزور پتاسیم کربنات نسبت به کاتالیزور سدیم کربنات برقرار کرده است، دانست. در واقع به همین دلیل استفاده از کاتالیزور سدیم کربنات در ساخت آئروژل‌ها در بین محققین متداول‌تر است [۱۱].

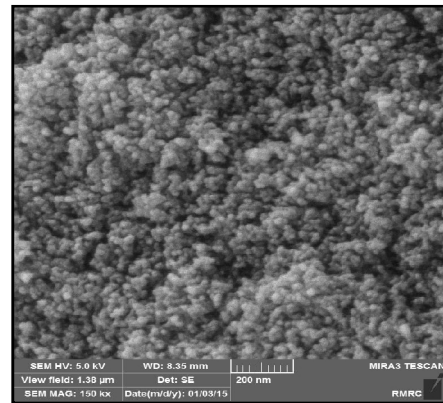
طبق جدول ۲، با بیشینه شدن چگالی نمونه حاوی پتاسیم کربنات انتظار ما از ساخت نمونه و مشاهدات از تصاویر SEM صحیح بوده، و چگال بودن این نمونه می‌تواند دلیلی بر کم بودن تخلخل آن باشد. اما کاتالیزورهای نمونه حاوی سدیم کربنات و نمونه حاوی پتاسیم کربنات بسیار بهم نزدیک هستند و اختلاف کمی دارند. با توجه به جدول ۲ مشاهده می‌کنیم که نمونه حاوی سدیم کربنات در هنگام خشک‌سازی با انقباضات شدیدی مواجه شد که این باعث تغییر ساختار هندسی و چگال شدن موضعی نمونه شده است. این انقباض شدید بدلیل وجود میکرو حفره‌ها یا حفره‌هایی از مرتبه چند صد نانومتر رخ می‌دهد که در این نمونه به وجود آمده‌اند [۱۲].

### ۳-۳- تاثیر حضور نانولوله در کامپوزیت نسبت به آئروژل RF

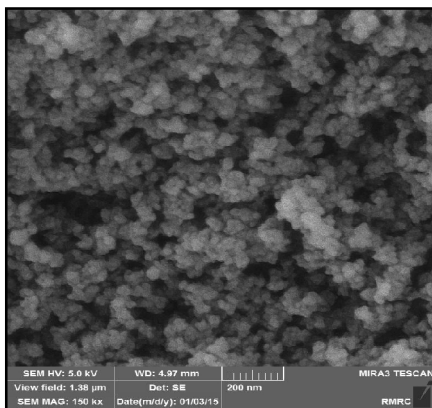
حضور نانولوله در کامپوزیت بر خواص مکانیکی، چگالی، انقباض، رسانندگی حرارتی و حتی تخلخل نمونه‌ها تاثیرگذار است و همان گونه که بسیاری از محققان نیز بدان اشاره کردند نمی‌توان یک رفتار ثابت در نحوه تغییرات این خواص را با افزایش یا کاهش میزان نانولوله‌ها مشاهده کرد [۱۲]. در واقع علت اصلی این تناقضات برآیند شدن خواص ماتریس زمینه در نانو کامپوزیت‌ها و نانولوله‌ها به عنوان فاز



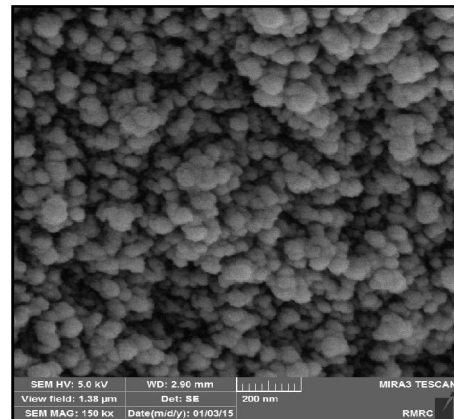
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

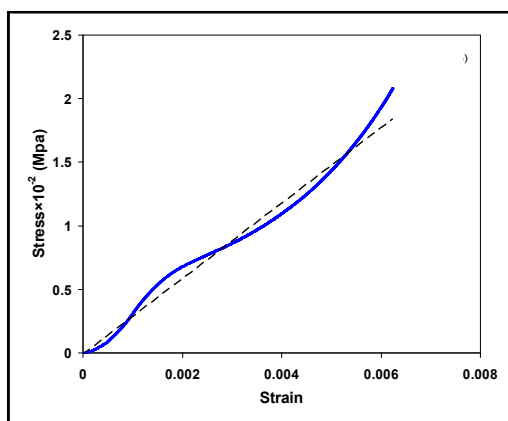
شکل ۳: تصاویر SEM، (الف) حاوی نانولوله (دمای تشکیل ژل در محیط)، (ب) بدون نانولوله (دمای تشکیل ژل در محیط)، (ج) حاوی نانولوله (دمای تشکیل ژل  $75^{\circ}\text{C}$ ) و (د) بدون نانولوله (دمای تشکیل ژل  $75^{\circ}\text{C}$ ).

نتیجه انرژی موجود دیگر تنها بین ذرات تقسیم نمی شود و نانولوله ها هم در استفاده از این انرژی سهیم هستند. بنابراین میزان انرژی متعلق به هر خوشه کمتر خواهد بود و ذرات نمی توانند مانند زمانی که نانولوله وجود ندارد، رشد کنند. این در حالی است که در دسته اول بدلیل قرار گرفتن ژل در دمای بالا انرژی مورد نیاز تمام پیوندهای شیمیایی کاملاً تامین می گردد. در نتیجه در دسته دوم از نمونه ها بر خلاف دسته اول با حضور نانولوله اندازه ذرات کم می شود. همانطور که انتظار می رفت، در همه نمونه ها در هر دو دسته با افزوده شدن نانولوله ها (بنا بدلیل کشش موئینگی ژل در زمان خشک شدن) روی سطح نانولوله، انقباض بیشتر شده است. به علت حضور نانولوله و همچنین بدلیل انقباض های چشمگیر، چگالی نمونه ها افزایش یافته است. در نتیجه با

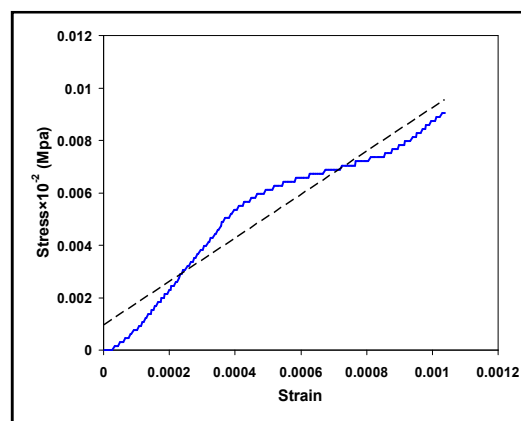
بنابراین می توان نتیجه گرفت که نانولوله ها در لابه لای ذرات سازنده ژل دفن شده اند. به عبارتی دیگر با بهبود خواص مکانیکی و تغییر سایر کمیت های فیزیکی نمی توان در مورد از بین رفتن یا تغییرات شیمیایی نانولوله ها سخن گفت. همچنین نتایج به دست آمده نشان دادند که حضور نانولوله موجب کمتر شدن تخلخل شده است. این تغییرات می تواند شامل پر شدن حفره ها با خود نانولوله ها و یا افزایش شدت انقباضات به علت ابعاد نانولوله باشد. در مورد کوچکتر بودن اندازه ذرات در دسته دوم از نمونه ها، علت این است که بدلیل قرار داشتن ژل در دمای پایین هنگام تشکیل، انرژی لازم برای تامین گرمای واکنش های شیمیایی بین پیش ماده ها بسیار کم است. با حضور نانولوله بخشی زیادی از این انرژی صرف واکنش شیمیایی ذره با سطح نانولوله می گردد. در

جدول ۳: ابعاد ساختاری حاصل از شکل ۳ برای چهار نمونه ذکر شده.

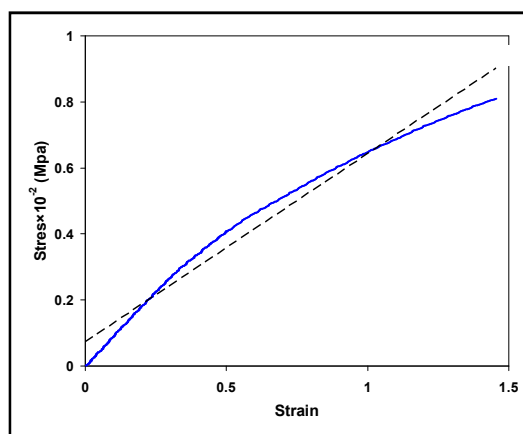
نمونه	دمای تشکیل ژل	مقدار نانولوله (میلی لیتر)	اندازه میانگین ذرات (نانومتر)	ابعاد میانگین حفره‌ها (نانومتر)	چگالی (گرم بر سانتی متر مکعب)	انقباض (%)	مدول یانگ $(10^{-2} \text{ MPa})$
دسته اول	۷۵	۰	۲۹/۵۱	۳۶/۱۸	۰/۱۷۷۰	۱۰/۶۴	۰/۸۳
	۷۵	۱۰	۴۱/۰۷	۳۳/۲۹	۰/۲۸۹۰	۱۸/۲۳	۱۱/۷
دسته دوم	محیط	۰	۲۳/۱۵	۴۰/۴۳	۰/۶۳۱۷	۳۱/۸۷	ناچیز
	محیط	۱۰	۲۰/۳۱	۲۴/۸۷	۰/۴۹۰۲	۴۶/۸۷	۲۹۹/۶



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۴: نمودار تست مکانیکی فشاری برای نمونه‌های (الف) بدون نانولوله (دمای ۷۵ °C)،

(ب) حاوی نانولوله (دمای محیط) و (ج) حاوی نانولوله (دمای ۷۵ °C).



با تخلخل کم، چگال‌ترو با خواص مکانیکی بهتری به دست می‌آید. همچنین نمونه‌هایی که در دمای محیط سنتز شدند دارای رشد ذرات، ابعاد حفره‌ها و چگالی کمتری بودند. در نتیجه با وجود انقباض بالا که بیانگر فروپاشی حفره‌های میکرومتری است، نمونه از تخلخل بسیار مطلوب و همچنین استحکام مکانیکی با مدول یانگی از مرتبه ۳ در این نمونه برخوردار بوده است. نمونه‌ای مشابه با این پژوهش، ساخت کامپوزیت RF و فیبر پلی آکریلونیتریل به عنوان تقویت کننده است که در این کامپوزیت نیز تقویت مکانیکی صورت گرفته است. ویژگی بارز آن استفاده از فیبر و تقویت نرم بوده که منجر به کاهش انقباضات و ترک‌های داخلی در هنگام خشک‌سازی بوده است. در مجموع می‌توان گفت هم از لحاظ تخلخل و هم از لحاظ خواص مکانیکی نمونه مطلوب برای ساخت کامپوزیت آئروژل رزورسینول فرمالدئید-نانولوله کربنی چند جداره نمونه‌ای با نرخ  $R/C=100$ ، کاتالیزور سدیم کربنات و حاوی ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۱ درصد وزنی نانولوله کربنی چند جداره است که دمای تشکیل ژل آن در محیط باشد.

## مراجع

- [1] J. Feng, C. Zhang, *Materials Letters*, **67**, 2012, 266.
- [2] G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, F. Yu, X. Du, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **54**, 2011, 2355.
- [3] J. Yang, S. Li, Y. Luo, L. Yan, F. Wang, *Carbon*, **49**, 2011, 1542.
- [4] J. Yang, S. Li, L. Yan, J. Liu, F. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials*, **133**, 2010, 134.
- [5] X. Yang, Y. Sun, D. Shi, J. Liu, *Materials Science and Engineering*, **528**, 2011, 4830.
- [6] T. Skaltsas, G. Avgouropoulos, D. Tasis, *Microporous and Mesoporous Materials*, **143**, 2011, 451.
- [7] M. Haghgo, A.A. Yousefi, M.J. Zohouriaan, A. Celzard, V. Fierro, A. Leonard, N. Job, *Microporous and Mesoporous Materials*, **184**, 2014, 97.
- [8] J. He, X. Li, D. Su, H. Ji, X. Wang, *Journal of the European Ceramic Society*, **36**, 2016, 1487.
- [9] A. Hanif, S. Diao, Z. Lu, T. Fan, Z. Li, *Construction and Building Materials*, **116**, 2016, 422.
- [10] Y.J. Lee, J.C. Jung, J. Yi, S.H. Baek, J.R. Yoon, I.K. Song, *Current Applied Physics*, **10**, 2010, 682.
- [11] R. Haj-Ali, R. Eliasi, V. Fourman, C. Tzur, G. Bar, E. Grossman, N. Eliaz, *Microporous and Mesoporous Materials*, **226**, 2016, 44.
- [12] J. Wong, H. Kaymak, P. Tingaut, S. Brunner, M. Koebel, *Microporous and Mesoporous Materials*, **217**, 2015, 150.

افزایش چگالی و افزایش انقباض به صورت همزمان انتظار کم شدن تخلخل و بالا رفتن خواص مکانیکی نمونه‌ها را داریم. همانطور که با مشاهده تغییرات چگالی، تصاویر SEM و انقباض انتظار می‌رفت، افزودن نانولوله به طور چشمگیری باعث بهبود خواص مکانیکی نمونه می‌شود. در نتیجه حضور نانولوله باعث بالا رفتن انقباض و بالا رفتن استحکام مکانیکی می‌شود.

## ۴- نتیجه گیری

در این پژوهش کامپوزیت آئروژل رزورسینول فرمالدئید-نانولوله کربنی چند جداره بر اساس روش سل-ژل تهیه گردید. تاثیر نسبت رزورسینول به کاتالیزور در سه مقدار مختلف بررسی گردید. مشاهده شد با افزایش این نرخ چگالی نمونه‌ها کاهش، تخلخل افزایش و در نتیجه خواص مکانیکی ضعیف می‌شود. بنابراین نمونه‌ای که شامل نسبت  $R/C=100$  بود به عنوان نمونه مرجع در این بخش انتخاب شد. سپس تاثیر نوع کاتالیزور بررسی گردید و نمونه انتخاب شده حاوی کاتالیزور سدیم کربنات با قدرت اسیدی ۶ بود که دارای کمترین انقباض (۳۱/۸۷٪) و ابعاد میانگین حفره‌های ۴۰ نانومتر و اندازه ذرات ۲۳ نانومتر بوده است. با افزودن مقدار ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۱ درصد وزنی نانولوله در مرحله تشکیل ژل به ساختار آئروژل، دریافتیم که حضور نانولوله بدلیل افزایش خاصیت موئینگی در مجاورت سطوح منجر به افزایش انقباض نمونه می‌شود. در پژوهشی مشابه نیز تایید شده است که با افزایش مقدار نانولوله تخلخل و سطح موثر کم می‌شود. البته بالا رفتن نرخ نانولوله تا مقدار خاصی مطلوب است. پس از آن نانولوله‌ها تجمع پیدا کرده و کامپوزیت ناهمگن می‌شود. بدلیل گرماگیر بودن فرآیند تشکیل ژل اگر ساخت کامپوزیت حاوی نانولوله در دمای  $75^{\circ}\text{C}$  انجام شود، ذرات بیشتر رشد می‌کنند، حفره‌ها کوچکتر می‌شوند و چگالی افزایش می‌یابد و در نتیجه نمونه