

ساخت و بررسی رفتار کششی نانوکامپوزیت وینیل استر/دی اکسید تیتانیوم

حامد صالحیان^{۱*} و سید احمد جنابعلی جهرمی^۲

چکیده

تاکنون، بیش تر پژوهش ها فرآیند تولید و تأثیر آن بر خواص نانوکامپوزیت های اپوکسی را مورد بررسی قرار داده اند و داده های کمی پیرامون نانوکامپوزیت های پلیمری با زمینه وینیل استر وجود دارد. این در حالی است که وینیل استر یکی از رزین های پر مصرف در صنعت کامپوزیت بشمار می رود. در سال های اخیر، افزودن تقویت کننده ها با ابعاد کوچک (بوئیه در مقیاس نانو) به عنوان راه حلی جهت ارتقاء خواص مطرح شده است. در نانوکامپوزیت ها، به دلیل نفوذ زنجیره های پلیمری به نانوذرات و ایجاد پیوند مناسب با آن ها، بهبود خواص را می توان انتظار داشت.

هدف از این پژوهش، ساخت و بررسی رفتار کششی نانوکامپوزیت های وینیل استر/دی اکسید تیتانیوم می باشد. نمونه های نانوکامپوزیتی با استفاده از روش مخلوط سازی مذاب و با محتوای ۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی از نانوذرات TiO_2 تولید شدند. همچنین، BYK-C8000 به عنوان عامل پیوند ساز پلیمری به مخلوط اضافه گردید. در ابتدا، تأثیر پارامترها تولید بر خواص نانوکامپوزیت وینیل استر/ TiO_2 (۱٪ وزنی) مورد ارزیابی قرار گرفت و در ادامه، با انتخاب شرایط بهینه و تثبیت پارامترهای تولید، تأثیر محتوای نانوذرات بر خواص نمونه ها مطالعه شد. رفتار کششی نانوکامپوزیت، با استفاده از آزمون کشش تک محور مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج حاکی از آن است که با افزایش محتوای TiO_2 در زمینه پلیمری، مدول یانگ همواره افزایش خواهد یافت؛ در حالی که درصد کرنش تا شکست نانوکامپوزیت نسبت به نمونه خالص کاهش می یابد.

واژه های کلیدی: نانوکامپوزیت وینیل استر، نانوذرات TiO_2 ، عامل پیوند ساز پلیمری، رفتار کششی.

۱- کارشناسی ارشد مهندسی مواد، بخش مهندسی مواد، دانشگاه شیراز.

۲- استاد بخش مهندسی مواد، دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز.

*- نویسنده مسئول مقاله: salehian.hamed@gmail.com

پیشگفتار

در سال‌های اخیر، پژوهش و توسعه در زمینه پلیمرهای پر شده با نانومواد بسیار مورد توجه قرار گرفته است. ترکیب خواص مشاهده شده در برخی از نانوکامپوزیت‌های پلیمری، کشف نانولوله‌های کربنی و نیز توسعه شگرف در آماده‌سازی و فرآیند تولید نانوذرات و نانوکامپوزیت‌ها از مهم‌ترین علل شکل‌گیری این جریان بشمار می‌روند [۱-۴].

ترکیب نانوذرات در پلیمر به چهار روش صورت می‌پذیرد: روش محلولی، مخلوط‌سازی مذاب، پلیمریزاسیون درجا و ترکیب الگو [۵]. امروزه بیش‌ترین توجه، به روش مخلوط‌سازی در حالت مذاب معطوف گردیده و این عموماً به دلیل صرفه اقتصادی بیش‌تر، انعطاف‌پذیری در فرمول‌بندی بالاتر و بهره‌گیری از تجهیزات ترکیب و ساخت، در روش‌های تجاری و صنعتی بکار می‌رود. در راستای نیل به خواص مطلوب نانوکامپوزیت، چالش اساسی توزیع نانوذرات به صورت ذرات منفرد در زمینه پلیمری است. امروزه، پودرهای تجاری موجود شامل آگلومره‌هایی هستند که به‌خاطر نیروهای چسبندگی بین ذرات، به شدت به هم چسبیده‌اند. افزون بر این، نانوذرات دارای مساحت سطح ویژه بسیار بالایی هستند که برای دستیابی به نانوکامپوزیت‌هایی با توزیع مناسب و کم‌ترین آگلومره در ساختار، می‌بایست روش ترکیب پلیمرها و پودرها را مورد بررسی قرار داد [۶-۷].

روی هم رفته، خواص افزودنی‌ها (خواص ذاتی، اندازه و شکل)، ترکیب، برهم‌کنش اجزاء در مرزهای فازی و روش تولید، از جمله پارامترهای موثر بر خواص کامپوزیت‌های پلیمری بشمار می‌روند [۸]. یکی از راهکارهای دارای اهمیت جهت بهبود پیوند پرکننده/زمینه، استفاده از عوامل پیوندساز است. در واقع، عوامل پیوندساز موادی هستند که در مقادیر کم بکار می‌روند تا یک سطح را اصلاح نمایند؛ به‌گونه‌ای که پیوندی مناسب میان آن سطح و سطوح دیگر برقرار گردد [۹]. عموماً این مواد، دربردارنده عوامل پیوندی و فعال‌کننده‌های سطحی^۱ به‌همراه عوامل سازگار ساز و توزیع‌کننده بوده [۱۰-۱۲] و به‌عنوان پل‌هایی

عمل می‌کنند که اتصال میان پرکننده و رزین پلیمری را با یک یا چند مکانیزم نظیر ایجاد پیوند کوآلانس، گره‌خوردگی با زنجیره پلیمری و برهم‌کنش‌های ثانویه مستحکم مانند پیوند هیدروژنی موجب می‌شوند [۱۳ و ۱۴]. جهت توزیع پودرهای تجاری موجود در مایعات، روش‌های مکانیکی ابداع شده‌اند که اغلب در صنایع لاک و رنگ بکار می‌روند. این روش‌ها نیروهای برشی بالایی را در حین فرآیند توزیع به منظور شکست آگلومره‌ها و توزیع همگن پرکننده‌های منفرد در پلیمر اعمال می‌کنند. یک دانشیته انرژی موضعی بالا می‌تواند با استفاده از اصول کاری گوناگونی مانند دیسک‌های چرخشی، سیستم‌های روتور - استاتور، تاثیر سایش ناشی از حرکت گوی‌های سرامیکی و یا ترکیبی از این فناوری‌ها محقق شود. راندمان چنین روش‌هایی ممکن است با استفاده از امواج فراصوت^۲، افزایش بیش‌تری یابد [۱۵ و ۱۶]. روش‌های فراصوت قادرند شکست آگلومره ذرات را با مخلوط‌سازی موثر اجزاء مواد در سطح مولکولی، همراه سازند [۱۷]. در این شیوه، فراصوت با شدت زیاد به داخل مخلوط مذاب زمینه - ذره اعمال شده که در این میان، حفره‌های هوایی می‌توانند در طول چند دوره توسعه یافته و رشد کنند. این رشد تا رسیدن به قطر بحرانی ادامه یافته و سپس انفجار داخلی صورت می‌گیرد. فرآیند متلاشی‌شدن حفره‌ها می‌تواند شرایط موضعی اضافی را به سیستم تحمیل کند. برای مثال، فشار و دمای موضعی بالا که در اصطلاح نقطه داغ^۳ نامیده می‌شود [۱۸]، حضور نقاط داغ، از هم‌پاشیدگی آگلومره‌های ذره را موجب می‌شوند [۱۹]. امواج تکان‌دهنده حاصل از انفجار حفره‌ها به همراه میکرو مسیرهای ایجاد شده به‌وسیله نوسان‌های حفره‌ها، منجر به ایجاد اثرات توزیعی در سیستم می‌گردد. فاکتورهای گوناگونی مانند ویسکوزیته، کشش سطحی و دمای مخلوط بر آستانه تشکیل حفره‌ها موثرند [۱۸]. Bittmann و همکارانش، مطالعه‌ای نظام‌یافته از پارامترهای گوناگون نظیر دامنه نوسان آلتراسونیک^۴، زمان توزیع و حجم ماده و نیز تاثیر آن‌ها بر اندازه ذره در مخلوط نانوذره - اپوکسی انجام دادند [۲۰] و

² -Ultrasound Waves

³ - Hot-Spot

⁴ -Ultrasonic Amplitude

¹ -Surfactants

رسیدن به توزیع همگن نانوذرات را در پلیمر مورد تاکید قرار می‌دهد.

هرچند قابلیت‌های ویژه کامپوزیت‌های آلی/غیرفلزی بدیهی به نظر می‌رسد؛ با این حال، داده‌های آزمایشگاهی چندانی برای برخی از ترکیبات این‌گونه مواد در دست نیست. با توجه به گستره کاربرد وینیل‌استرها در صنعت کامپوزیت، هدف از این پژوهش، بررسی اثر محتوای نانوذرات TiO_2 بر خواص کششی نانوکامپوزیت وینیل‌استر/دی‌اکسید تیتانیوم تعیین گردید. در راستای بهبود فصل‌مشترک میان تقویت‌کننده و رزین، عامل پیوندساز پلیمری BYK-C8000 به مخلوط افزوده شد. نمونه‌های نانوکامپوزیتی با رزین مخلوط‌سازی مذاب و با محتوای ۱، ۲/۵ و ۵ درصد وزنی از نانوذرات پرکننده تولید شدند.

مواد و روش پژوهش

مواد

در این پژوهش از رزین وینیل‌استر (با ویسکوزیته اولیه ۳۰۰ centipoises (cps) در دمای اتاق) شرکت Scott Bader (نوع: Crystic VE671 (AD)-F) به‌عنوان زمینه پلیمری استفاده شده است. این رزین دارای مقاومت شیمیایی عالی در محدوده‌ای گسترده از مواد (اسیدها، بازها و عوامل اکسیدکننده) می‌باشد که برخی از مشخصه‌های آن در جدول ۱ آمده است [۲۸]. Dimethylamine (DMA) (۰/۳۵ wt%) و کبالت (۱/۸wt%) به‌عنوان پیش‌برنده^۱ و Ethyl Ketone Peroxide شرکت AkzoNobel (۱/۲wt%) به عنوان کاتالیست به مخلوط اضافه شد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) از شرکت Degussa آلمان (نوع: P25) خریداری و به‌عنوان ماده پرکننده به زمینه پلیمری وینیل‌استر افزوده شد که برخی ویژگی‌های دارای اهمیت آن در جدول ۲ آمده است [۲۹]. عامل پیوندساز پلیمری محصول شرکت BYK - (نوع: BYK-C8000) به منظور بهبود فصل‌مشترک میان رزین - تقویت‌کننده به مخلوط مذاب اضافه شد.

دریافتند که با گاززدایی و نیز استفاده از بیشینه توان دستگاه می‌توان به نتایجی بهتر دست یافت.

دلیلی عمده برای افزودن پرکننده‌ها به پلیمرها، افزایش مدول یا سختی از راه مکانیزم‌های استحکام‌بخشی است که به‌وسیله تئوری‌های مربوط به کامپوزیت‌ها بیان شده‌اند. توزیع مناسب و درست پرکننده‌ها، منجر به بهبود بسیار موثر سختی می‌گردد [۲۱-۲۳]. میکرو پرکننده‌های صلب از یک سو معمولاً سختی را افزایش می‌دهند، اما از سوی دیگر، ممکن است اثری مخرب بر کرنش تا شکست داشته باشند [۲۴]. کرنش شکست معمولاً با افزایش مقدار پرکننده صلب، کاهش می‌یابد. بسته به مکانیزم‌های شکست و کیفیت چسبندگی بین پرکننده‌ها و زمینه، ممکن است کاهش چشمگیر در کرنش شکست با مقدار کم پرکننده نیز ایجاد شود. کیفیت فصل مشترک از قبیل استحکام چسبندگی استاتیکی و سختی میان سطوح، عموماً نقشی بسیار مهم در توانایی انتقال تنش‌ها و تغییر شکل الاستیک مواد از زمینه به پرکننده بازی می‌کند [۲۵]. این مطلب بویژه برای نانوکامپوزیت‌ها درست است زیرا آن‌ها دربرگیرنده بخش زیادی از فصل مشترک می‌باشند. چنانچه برهم‌کنش زمینه-پرکننده ضعیف باشد، ذرات نمی‌توانند هیچ بخشی از بار خارجی را تحمل نمایند. در این مورد، استحکام کامپوزیت نمی‌تواند بالاتر از زمینه پلیمری خالص باشد [۲۶]. شواهد حاکی از آن است که برای نانوکامپوزیت‌ها، کرنش در نیروی ماکزیمم و نیز کرنش در شکست، آنچنان که انتظار می‌رود، دقیقاً رفتار نمی‌کند. این امر به توانایی نانوذرات در راه‌اندازی مکانیزم‌های اضافی شکست و مصرف انرژی، بدون ممانعت شدید تغییر فرم زمینه اشاره دارد. اگرچه در مقدار بالای ذرات پرکننده، ممکن است شمار زیاد ذرات غالب شده و مانع تغییر فرم زمینه گردند [۲۷]، در محتوای کم پرکننده که تمرکز تنش کم‌تری در ساختار وجود داشته و آگلومره‌های نانوذرات باقیمانده کوچک هستند، بهبود خواص را می‌توان انتظار داشت زیرا حضور آگلومره‌های نسبتاً بزرگ در زمینه، موجب تمرکز تنش موضعی در نمونه شده و گسترش ترک تا شکست نهایی را در پی خواهد داشت [۲۴-۲۶]. این مطلب، بار دیگر اهمیت

^۱ - Promoter

آماده‌سازی نمونه‌ها

به منظور آماده‌سازی نمونه پلیمری خالص، رزین وینیل استر با پیش‌برنده‌ها و کاتالیست به مدت ۱۰ دقیقه به آرامی مخلوط و در ادامه به وسیله یک پمپ خلاء گاززدایی شد تا حفره‌های هوایی از رزین خارج گردد. مخلوط بدست آمده به داخل قالب ریخته شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق عمل‌آوری گردید. در ادامه، جهت اطمینان از اتمام فرآیند عمل‌آوری، عمل‌آوری نهایی در شرایط زیر انجام گرفت: (۱) ۲ ساعت در ۸۰ درجه سانتیگراد. (۲) ۱ ساعت در ۱۰۵ درجه سانتیگراد [۲۸]. جهت ساخت نانوکامپوزیت‌های TiO_2 /وینیل استر، دو نوع پیش‌عملیات متفاوت دنبال گردید:

پیش‌عملیات نوع اول (Type I): رزین وینیل استر با مقدار مورد نیاز از نانوذرات TiO_2 و عامل پیوندساز BYK-C8000 به وسیله یک میکسر با سرعت ۳۸۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۰ دقیقه مخلوط گردید. برای جلوگیری از افزایش بیش از حد دمای مخلوط، حمام آب و یخ مورد استفاده قرار گرفت. به منظور حذف حفره‌های هوایی، مخلوط به کمک یک پمپ خلاء گاززدایی شد.

پیش‌عملیات نوع دوم (Type II): پس از تخمین و جداسازی مقدار مورد نیاز نانوذرات TiO_2 و پیش از افزودن تقویت‌کننده‌ها به رزین، نانوذرات در مقدار کافی استون، در یک ظرف در بسته و به مدت ۹۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک حمامی، تحت امواج فراصوت قرار گرفتند. از آنجا که حضور استون در زمینه پلیمری اثراتی مخرب بر خواص در پی خواهد داشت؛ لذا پس از اتمام فرآیند آلتراسونیک، نسبت به خارج‌سازی استون به وسیله قراردهی در محیط باز و استفاده از آون و روتاری اقدام گردید. سپس، مراحل بر اساس پیش‌عملیات نوع اول (Type I) دنبال شد.

در راستای شکست موثر آگومره‌ها و توزیع همگن نانوذرات در زمینه پلیمری، از دستگاه آلتراسونیک پروبی (23 kHz, MSE (UK) Ltd) استفاده شد. بر اساس نتایج Bittmann و همکارانش [۲۰]، پارامترهای فرآیند بر اساس شرایط زیر انتخاب گردید: (۱) دامنه نوسان آلتراسونیک: ۱۰۰٪ دامنه نوسان بیشینه. (۲) حجم مخلوط: ۴۰۰ میلی‌لیتر. (۳) زمان فراصوت: ۱۰ و ۲۰

دقیقه. با توجه به افزایش دمای رزین در حین فرآیند آلتراسونیک، می‌بایست این دما به صورت خارجی در زیر دمای تخریب نگه‌داشته شود. لذا، ظرف حاوی مخلوط در حمام آب و یخ قرار داده شد. افزون بر این، امواج فراصوت در طول فرآیند چند مرحله‌ای به مخلوط اعمال گردید. در نهایت، مخلوط به وسیله یک پمپ خلاء (Edwards E2M2) گاززدایی شد. سپس، رزین وینیل استر با مقدار کافی از پیش‌برنده‌ها و کاتالیست به مدت ۱۰ دقیقه به آرامی مخلوط و در ادامه به وسیله پمپ خلاء تحت عملیات گاززدایی قرار گرفت تا حفره‌های هوایی از رزین خارج گردد. مخلوط حاصل به داخل قالب ریخته شد و پس از گذشت ۲۴ ساعت، با روش مشابه بیان شده برای پلیمر ترموستی وینیل استر عمل‌آوری نهایی گردید.

خواص کششی

آزمون کشش که معمولاً برای بیان خواص مکانیکی پلیمرها در کوتاه مدت بکار می‌رود، مجموعه اطلاعاتی را پیرامون خواص مکانیکی اولیه نمونه‌ها و سنجش کیفیت آن‌ها در اختیار قرار می‌دهد. بر اساس استاندارد ASTM D638، نمونه‌های کششی از نانوکامپوزیت‌ها تولید شده و مورد آزمون کشش قرار گرفتند. دستگاه کشش YLE با ظرفیت ۵ تن جهت انجام این آزمون مورد استفاده قرار گرفت. همچنین، داده‌های مربوط به مدول یانگ، به وسیله دستگاه گزارش شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر فرآیند تولید

به منظور بررسی اثر فرآیند تولید بر خواص کششی نانوکامپوزیت، دو نوع پیش‌عملیات تعریف شد که منحنی‌های مربوط به آزمون کشش نمونه‌های استاندارد وینیل استر خالص و نانوکامپوزیت‌های وینیل استر/ TiO_2 (حاوی ۱٪ وزنی از نانوذرات) در شکل ۱ آمده است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، در هر منحنی یک نقطه بیشینه وجود دارد که بیانگر استحکام کششی نمونه است. همچنین، ناحیه الاستیک از دو بخش خطی و غیرخطی تشکیل شده که ناشی از رفتار الاستیک و ویسکوز زمینه پلیمری است. پیش‌عملیات نوع اول به همراه ۱۰ دقیقه

Pukansky و همکارانش [۳۱] نشان می‌دهد که مدول یانگ، تحت تاثیر مقدار پلیمرهای پیوند خورده با ذرات پرکننده است. به بیان دیگر، مدول کششی با مساحت سطح ذره که متاثر از اندازه و شکل آن می‌باشد، در ارتباط است.

همچنین، ملاحظه می‌گردد که افزایش میزان نانوذرات در ساختار، درصد کرنش تا شکست نمونه را به میزان قابل توجهی نسبت به نمونه خالص کاهش می‌دهد (در حدود ۳۳٪). افزون بر این، با افزایش محتوای پرکننده، نقطه بیشینه منحنی‌ها در کرنش‌هایی کم‌تر ظاهر می‌شوند. نمونه‌های خالص و نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱٪ و ۲/۵٪ وزنی نانو TiO_2 ، تا حدودی از خود تغییر فرم پلاستیک نشان می‌دهند، اما در نمونه حاوی ۵٪ وزنی از نانوپرکننده، شکست از نوع کاملاً ترد بوده و نمونه بلافاصله پس از نقطه تسلیم دچار شکست شده است. در محتوای بالای نانوذرات، حضور آگلومره‌های نسبتاً بزرگ در ساختار و عدم توزیع همگن ذرات در زمینه اجتناب‌ناپذیر است و لذا، تمرکز تنش موضعی و شکست ترد نمونه را در پی دارد [۲۶].

بر اساس نتایج، حضور نانوذرات TiO_2 در زمینه وینیل‌استر در محتوای ۵٪ وزنی، کاهش شدید استحکام کششی را نسبت به وینیل‌استر خالص موجب می‌گردد (در حدود ۱۱٪) که متاثر از چگونگی توزیع نانوذرات می‌باشد. روشن است که اثرات شکنندگی در محتوای بالاتر پرکننده که احتمال حضور آگلومره‌ها بالاست، بیش‌تر رخ می‌دهد. لذا، این نتایج، بر اهمیت رسیدن به توزیع همگن نانوذرات در ساختار پلیمری تاکید دارد. به بیان دیگر، پارامترها و تجهیزات مورد استفاده (اعم از بیش‌ترین توان آلتراسونیک) در فرآیند تولید نمونه‌های شامل ۵٪ وزنی نانوذرات TiO_2 قادر به ایجاد چنین ساختار همگنی نبوده است. از سویی، نانوذرات TiO_2 دارای سطح ویژه بالایی هستند و با افزایش محتوای آن‌ها در زمینه، نسبت پلیمر به نانوپرکننده کاهش می‌یابد. لازمه دستیابی به اثر استحکام‌بخشی نانوذرات در پلیمر، احاطه هرچه بیش‌تر سطوح ذره به وسیله زنجیره‌های پلیمری است. به بیان دیگر، می‌بایست ترشوندگی مناسب نانوذرات TiO_2 به وسیله زنجیره‌های پلیمری صورت پذیرد. بدیهی است که

اعمال فرآیند آلتراسونیک، بالاترین مدول و استحکام کششی را نسبت به وینیل‌استر خالص و دیگر روش‌های تولید نانوکامپوزیت دارد (شکل‌های ۲ و ۳). نتایج بدست آمده از بررسی اثر فرآیند تولید بر خواص کششی نمونه‌های وینیل‌استر خالص و کامپوزیت وینیل‌استر/نانو TiO_2 به‌طور خلاصه در جدول ۳ آمده است.

این در حالی است که با استفاده از پیش عملیات نوع دوم و با اعمال ۲۰ دقیقه فرآیند آلتراسونیک، بیش‌ترین کاهش را در مدول و استحکام کششی خواهیم داشت. در توضیح این پدیده، باید توجه داشت که فرآیند آلتراسونیک، کارکردی دوسویه دارد زیرا افزون بر شکست آگلومره‌ها، می‌تواند تجمع ذرات را در پی داشته باشد. از سوی دیگر، پودرهای نانوذرات شامل توده‌هایی هستند که این توده‌ها در برگرفته پیوندهای یونی و واندروالس می‌باشند [۲۰ و ۳۰]. شکست پیوندهای یونی موجود میان آگلومره‌ها با استفاده از شیوه‌های متداول توزیع امکان‌پذیر نمی‌باشد. در نتیجه، در افزایش زمان آلتراسونیک چنین محدودیتی وجود دارد و می‌بایست مناسب‌ترین زمان به‌منظور ممانعت از تشدید آگلومره‌ها در ساختار انتخاب شود [۳۰].

با بررسی نتایج بدست آمده، پیش‌عملیات نوع اول به همراه ۱۰ دقیقه اعمال فرآیند آلتراسونیک به‌عنوان روش مرجع انتخاب و با تغییر محتوای پرکننده، تاثیر آن بر منحنی تنش-کرنش در آزمون کشش مورد بررسی قرار گرفت.

بررسی اثر محتوای تقویت‌کننده

منحنی‌های مربوط به آزمون کشش نمونه‌های استاندارد وینیل‌استر خالص و نانوکامپوزیت‌های وینیل‌استر/ TiO_2 (حاوی ۱٪، ۲/۵٪ و ۵٪ وزنی از نانوذرات) در شکل ۴ نشان داده شده است. یکی از دلایل اصلی افزودن پرکننده‌ها به زمینه پلیمری، افزایش مدول الاستیک می‌باشد. نتایج حاکی از آن است که با افزایش محتوای نانوذرات TiO_2 در زمینه پلیمری، مدول یانگ همواره افزایش می‌یابد؛ به گونه‌ای که حضور ۵٪ وزنی نانو پرکننده در رزین، مدول را در حدود ۱۰٪ نسبت به وینیل‌استر خالص افزایش داده است. پژوهش‌های

دی اکسید تیتانیوم ارزیابی و با توجه به نتایج بدست آمده، شرایط بهینه گزینش گردید. در ادامه، تاثیر محتوای نانوذرات TiO_2 بر رفتار کششی نانوکامپوزیت پلیمری مورد مطالعه قرار گرفت. آزمایش‌ها نشان دادند که با افزایش درصد وزنی نانو پرکننده، مدول یانگ مرتباً افزایش می‌یابد؛ به گونه‌ای که به ازای $5\% \text{ wt}$ از نانوذرات، افزایشی در حدود 10% در مدول مشاهده گردید. این در حالی است که کرنش تا شکست نمونه‌ها به گونه‌ای چشمگیر کاهش می‌یابد. حضور نانوذرات TiO_2 در زمینه وینیل استر در محتوای 5% وزنی، کاهش شدید استحکام کششی (در حدود 11%) را نسبت به وینیل استر خالص موجب می‌گردد.

سپاسگزاری

بدین وسیله از مدیریت محترم شرکت فراتک، بویژه از مسئولان و کارکنان واحد تحقیق و توسعه، به دلیل تامین مواد اولیه و تجهیزات مورد نیاز تولید و آزمون نمونه‌ها و نیز از مسئولان محترم دانشکده دامپزشکی دانشگاه شیراز به خاطر فراهم‌سازی امکان استفاده از دستگاه آلتراسونیک پروبی - صمیمانه سپاسگزاری می‌شود.

References

- 1- M. Sumita, Y. Tsukumo, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles, *J. Mater. Sci.*, 18:1758-1764, 1983.
- 2- P.B. Messersmith, and E.P. Giannelis, Synthesis and characterization of layered silicate-epoxy nanocomposites, *Chem. Mater.*, 6:1719-1725, 1994.
- 3- S. Ijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*, 354:56-58, 1991.
- 4- L.S. Schadler, Polymer-based and polymer-filled nanocomposites, *Wiley-VCH Verlag/gmbH & Co. KgaA*, Weinheim, Germany, 2003.
- 5- A.P. Kumar, D. Depan, N.S. Tomer, and R.P. Singh, Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization-trends and future perspectives, *Progress in Polymer Sci.*, 34:479-515, 2009.

با افزایش درصد نانو پرکننده از $2/5\%$ تا 5% ، افزون بر افزایش تعداد نانوذرات، نسبت پلیمر به ذره را کاهش داده است. این به معنای آن است که زنجیره‌های پلیمری نمی‌توانند به‌طور کامل ذرات TiO_2 را تر نموده و ارتباطی موثر با سطوح ذرات برقرار نمایند. لذا، فصل مشترک زمینه/ذره از استحکام کافی برخوردار نبوده و کاهش استحکام در نمونه را موجب می‌گردد. مشابه چنین رفتاری به وسیله Guo و همکارانش [۳۲] در کامپوزیت وینیل استر/نانو اکسیدمس و نیز Zhang و همکارانش [۳۳] در پلیمریزاسیون درجا کامپوزیت هیبرید پلی اتیلن/ نانو آلومینا گزارش شده است.

در جدول ۴، اثر محتوای پرکننده بر نتایج آزمون کششی نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر/نانو TiO_2 به‌طور خلاصه آورده شده است.

نتیجه‌گیری

نانوکامپوزیت‌های وینیل استر / دی اکسید تیتانیوم با استفاده از روش مکانیکی و اختلاط در حالت مذاب با موفقیت تولید و رفتار کششی آن‌ها با استفاده از آزمون کشش تک‌محوری مورد بررسی قرار گرفت. در ابتدا تاثیر پارامترهای موثر در فرآیند- با محتوای $1\% \text{ wt}$ نانوذرات

- 6- H.R. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, S. Kim, J.L. White, J.W. Cho, and D.R. Paul, Nanocomposites: the importance of processing, *Plastics Eng.*, 1:56, 2001.
- 7- J.W. Cho, and D.R. Paul, Nylon 6 nanocomposites by melt compounding, *Polymer*, 42:1083, 2001.
- 8- M. Xanthos, Functional fillers for plastics, *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, Germany, 2005.
- 9- G. Prichard, Quick reference guide, *Chapman and Hall*, New York, 1998.
- 10- J. Stepek, and J. Daoust, Additives for plastics, *Springer-Verlag*, New York, 1983.
- 11- Radian Corp. Chemical additives for the plastics industry: properties, applications and toxicologies, *Noyes Data Corp.*, Park Ridge, 55-59, 1987.
- 12- J.H. Clint, Surfactants: applications in plastics, *Chapman and Hall*, New York, 1998.

- 13- R.G. Raj, B.V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault, Use of wood fibers in thermoplastic composites, *Polymer Comp.*, 9(6):404-411, 1988.
- 14- D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber-polystyrene composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37:751-775, 1989.
- 15- Q. Wang, H. Xia, and C. Zhang, Preparation of polymer/inorganic nanoparticles composites through ultrasonic irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, 80:1478, 2001.
- 16- S.S. Park, N. Bernet, S.D.L. Roche, and H.T. Hahn, Processing of iron oxide-epoxy vinyl ester nanocomposites, *J. Compos. Mater.*, 37:465, 2003.
- 17- J. Sandler, M.S.P. Shaffer, T. Prasse, W. Bauhofer, K. Schulte, and A.H. Windle, Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties, *Polymer*, 40:5967-5971, 1999.
- 18- T.J. Mason, and J.P. Lorimer, Applied sonochemistry, *Wiley-VCH*, Weinheim, Germany, 2002.
- 19- K.S. Suslick, and G.L. Price, Application of ultrasound to materials chemistry, *Annual Reviews Materials Sci*, 29:295-326, 1999.
- 20- B. Bittmann, F. Hauptert, A.K. Schlarb, Ultrasonic dispersion of inorganic nanoparticles in epoxy resin, *Ultrasonics Sonochemistry*, 16:622-628, 2009.
- 21- T.D. Fornes, and D.R. Paul, Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories, *Polymer*, 44:4993-5013, 2003.
- 22- K.Y. Lee, and D.R. Paul. A model for composites containing three-dimensional ellipsoidal inclusions, *Polymer*, 46:9064-9080, 2005.
- 23- S. Sen, J.D. Thomin, S.K. Kumar, and P. Keblinski, Molecular underpinnings of the mechanical reinforcement in polymer nanocomposites, *Macromolecules*, 40:4059-4067, 2007.
- 24- L. Nielsen, and R. Landel, Mechanical properties of polymer and composites, *Marcel Decker*, New York, 1994.
- 25- M. Zhang, H. Zeng, L. Zhang, G. Lin, R.K.Y. Li, Fracture characteristics of discontinuous carbon fiber-reinforced PPS and PES-C composites, *Polym. Compos.*, 1:357, 1993.
- 26- C.L. Wu, M.Q. Zhang, M.Z. Rong, and K. Friedrich, Tensile performance improvement of low nanoparticles filled polypropylene composites, *Compos. Sci. Technol.*, 62:1327, 2002.
- 27- B. Wetzel, F. Hauptert, and M.Q. Zhang, Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance, *Compos. Sci. Technol.*, 63:2055, 2003.
- 28- Scott Bader Co. Crystic VE671 (AD)-F: epoxy vinyl ester resin, Scott Bader Middle East Limited, 2009.
- 29- Degussa Co. Aeroxide TiO₂ P 25: hydrophilic fumed titanium dioxide, Germany.
- 30- Bittmann, B., Hauptert, F., Schlarb, A.K. Preparation of TiO₂/epoxy nanocomposites by ultrasonic dispersion and their structure property relationship, *Ultrasonics Sonochemistry*, 18:120-126, 2011.
- 31- B. Pukansky, J. Kolarik, F. Lednicky, Polymer composites: proceedings of the 28th microsymposium on macromolecules, Prague, Czechoslovakia, 67:553, 1985.
- 32- Z. Guo, X. Liang, T. Pereira, R. Scaffaro, and H.T. Hahn, CuO nanoparticle filled vinyl-ester resin nanocomposites: fabrication, characterization and property analysis, *Composites Science and Technology*, 67:2036-2044, 2007.
- 33- X. Zhang, and L.C. Simon, In situ polymerization of hybrid polyethylene-alumina nanocomposites, *Macromol Mater Eng.*, 290:573-583, 2005.

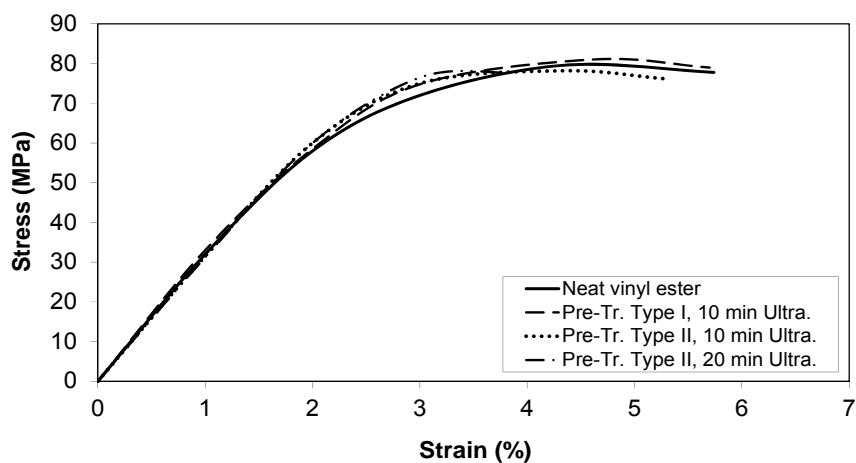
پیوست‌ها

جدول ۱- ویژگی رزین وینیل استر مورد استفاده در این پژوهش.

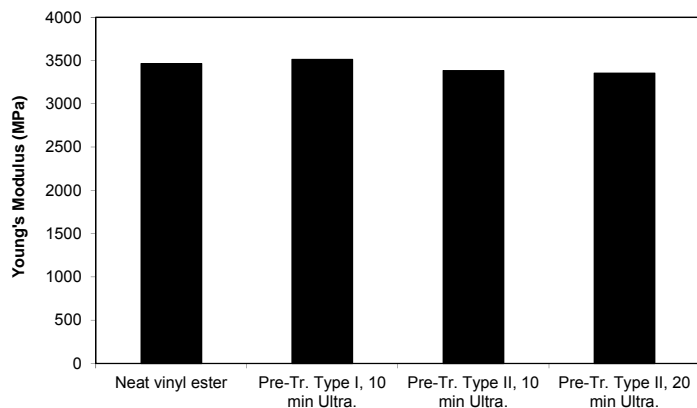
رزین مایع	واحد	ویژگی‌ها
حداکثر ۱۵	mgKOH/g	ارزش اسید
45.0 ± 5.0	%	محتوای بخارشدنی
۱/۰۴-۱/۰۶	g/ml	دانسیته در ۲۰ درجه سانتیگراد
۶	ماه	زمان مجاز نگهداری (حداکثر ۲۵ درجه، در تاریکی)

جدول ۲- مشخصه‌های مربوط به پودر مورد استفاده در این پژوهش.

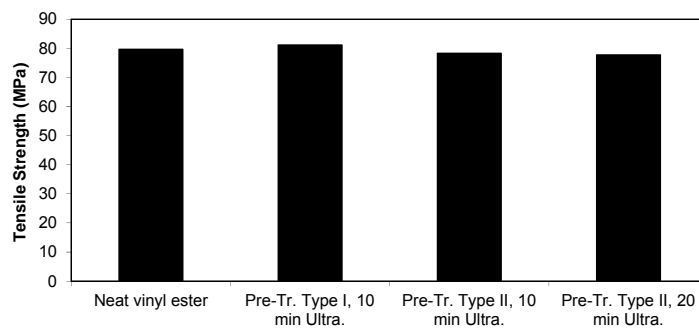
رزین مایع	واحد	ویژگی‌ها
5.0 ± 1.5	m ² /g	مساحت سطح ویژه
۲۱	nm	متوسط اندازه ذره اولیه
$99/50 \geq$	wt.%	میزان خلوص



شکل ۱- اثر فرآیند تولید بر منحنی‌های تنش-کرنش آزمون کشش نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / ۱ wt% TiO_2 .



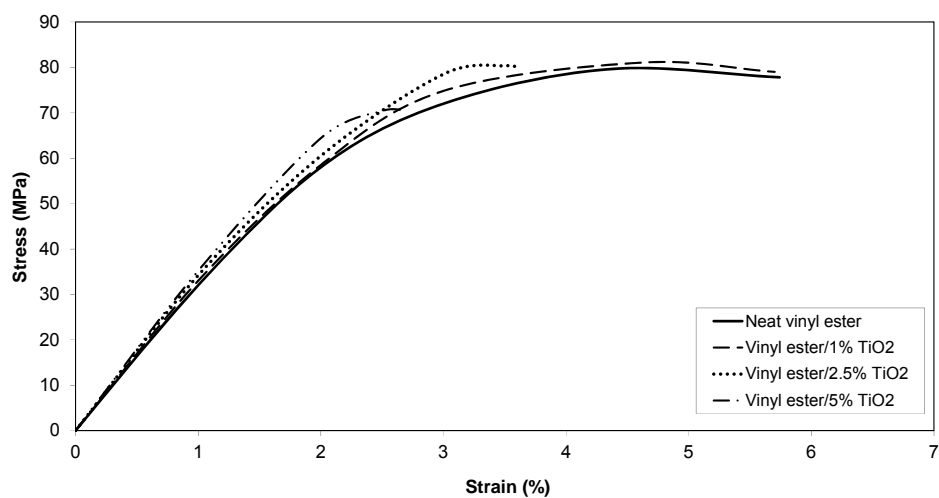
شکل ۲- اثر فرآیند تولید بر مدول یانگ نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / wt ۱٪ نانو TiO_2 .



شکل ۳- اثر فرآیند تولید بر استحکام کششی نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / wt ۱٪ نانو TiO_2 .

جدول ۳- اثر فرآیند تولید بر رفتار کششی نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / نانو TiO_2 .

نام نمونه	مدول یانگ (MPa)	استحکام کششی (MPa)
وینیل استر خالص	۳۴۶۴/۴	۷۹/۶
نانو کامپوزیت وینیل استر / wt ۱٪ TiO_2 پیش عملیات نوع اول، ۱۰ دقیقه آلتراسونیک	۳۵۱۴	۸۱/۰۴
نانو کامپوزیت وینیل استر / wt ۱٪ TiO_2 پیش عملیات نوع دوم، ۱۰ دقیقه آلتراسونیک	۳۳۸۳/۸	۷۸/۲
نانو کامپوزیت وینیل استر / wt ۱٪ TiO_2 پیش عملیات نوع دوم، ۲۰ دقیقه آلتراسونیک	۳۳۵۳/۴	۷۷/۷



شکل ۴- اثر محتوای پرکننده بر منحنی‌های تنش- کرنش آزمون کشش نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / نانو TiO_2 .

جدول ۴- اثر محتوای پرکننده بر رفتار کششی نمونه‌های وینیل استر خالص و کامپوزیت وینیل استر / نانو TiO_2 .

نام نمونه	مدول یانگ (MPa)	استحکام کششی (MPa)
وینیل استر خالص	۳۴۶۴/۴	۷۹/۶
نانوکامپوزیت وینیل استر/ TiO_2 ۱/wt.	۳۵۱۴	۸۱/۰۴
نانوکامپوزیت وینیل استر/ TiO_2 ۲,۵/wt.	۳۶۴۸/۴	۸۰/۳۴
نانوکامپوزیت وینیل استر/ TiO_2 ۵/wt.	۳۷۹۷/۶	۷۰/۵