

ساخت و مشخصه‌یابی خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/سیلیکا

محمد رضا صفوی^{۱*}، رحیم اقرء^۲، حبیب دانش منش^۳

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۱/۲۱، ش.ص ۱۰۶-۹۳، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۰۷/۱۹)

چکیده

در بسیاری از پژوهش‌های اخیر مواد اولیه مورد استفاده، به علت استحکام و مدول ویژه‌ی بالا، چگالی کم، کم‌هزینه بودن و روش‌های تولید آسان، پلیمرها هستند. طبق برآورد انجام شده پلیمرهای ترموست یا گرماسخت بیش‌ترین سهم را در پژوهش‌های اخیر داشته‌اند. این پلیمرها دارای ویژگی‌هایی هم‌چون مقاومت حرارتی در دمای بالا و مقاومت شیمیایی بیش‌تر در برابر حملات شیمیایی نسبت به گرمانرم‌ها، می‌باشند. علی‌رغم تمام این ویژگی‌ها این پلیمرها دارای معایبی نیز هستند، عیب اصلی این پلیمرها، ترد بودن آن‌ها است. در این پژوهش نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوذرات سیلیکا تا ۱/۵ درصد وزنی به وسیله فرآیند ریخته‌گری ساخته شدند، سپس خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. هم‌چنین طیف سنجی فرو سرخ تبدیل فوریه برای مطالعه پیوندهای مولکولی صورت پذیرفت. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که افزودن نانوسیلیکا تا ۰/۳ درصد وزنی به این اپوکسی، باعث افزایش استحکام کششی، خمشی و چقرمگی به ترتیب به میزان ۰/۴۳٪، ۰/۱۲٪ و ۰/۴۰٪ می‌شود. نتایج آزمون توزین حرارتی نشان داد که اضافه نمودن ۰/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا به زمینه رزین اپوکسی، باعث بهبود ۲۲ درصدی در کاهش وزن می‌شود. هم‌چنین آنالیز گرمایی مکانیکی پویا نشان دهنده افزایش دمای شیشه‌ای شدن از ۷۴/۵ °C به ۷۵/۴ °C و بالا رفتن مدول ذخیره از ۱/۸۷ Gpa به ۲/۳ Gpa در دمای ۳۰ °C برای نمونه نانوکامپوزیت با ۰/۳ درصد وزنی سیلیکا بوده است.

واژه‌های کلیدی: رزین اپوکسی، نانوسیلیکا، نانوکامپوزیت، خواص مکانیکی.

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد دانشگاه شیراز

^۲ استادیار پژوهشکده مکانیک، پژوهشگاه فضایی ایران

^۳ استاد دانشگاه شیراز

* نویسنده مسئول مقاله: mohamadrezasafavi88@gmail.com

پیشگفتار

رزین های اپوکسی، دسته ای از پلیمرهای گرماسخت هستند که به علت ویژگی های منحصر به فرد خود نسبت به سایر گرماسخت ها به صورت گسترده در صنایع ساختمانی و به خصوص به عنوان زمینه ی بسیاری از کامپوزیت ها مورد استفاده قرار می گیرند. اپوکسی در محدوده وسیعی از حالت های فیزیکی از مایعات با گرانیوی پایین تا جامدات با نقطه ذوب بالا یافت می شود و در روش تولید و موارد کاربرد بسیار منعطف می باشند. اپوکسی دارای ویژگی هایی هم چون استحکام بالا، انقباض اندک بعد از قالب گیری، چسبندگی بالا با بسیاری از سطوح، مقاومت الکتریکی و شیمیایی بالا است و همچنین فرایند پخت آن ها بسیار ساده می باشد. اپوکسی ها از نظر شیمیایی با بسیاری از سطوح تطابق کامل دارند و ترشوندگی آن ها با بسیاری از سطوح مناسب می باشد. از اپوکسی ها به عنوان چسب، پوشش یا مواد اولیه جهت قالب گیری استفاده می شود و مهم ترین کاربرد آن ها در صنایع هوافضا و اتوموبیل سازی به عنوان زمینه کامپوزیت ها است [۱، ۲].

علی رغم تمام این ویژگی ها این پلیمرها دارای معایبی نیز هستند، به عنوان مثال در دمای اتاق شکننده می باشند و دارای چقرمگی شکست پایینی هستند. این معایب می تواند بسیاری از کاربردهای این پلیمرها را محدود کند. در راستای حل این گونه معایب مواد گوناگونی هم چون شن، نانو لوله های کربنی، نانو صفحات گرافنی، نانو سیلیکا یا اکسید گرافن به زمینه پلیمرهای ترموست اضافه شده اند [۳]. سیلیس دارای سختی، استحکام و نقطه ذوب بالا است و با اینکه یک عنصر نسبتا خنثی است؛ ولی با هالوژن ها و مواد قلیایی واکنش می دهد و بیش تر اسیدها بجز ترکیبی از اسید نیتریک و اسید هیدروفلوریک بر آن تاثیری ندارند. سیلیس بیش تر از ۹۵ درصد از طول موج های امواج ماورای بنفش را انتقال می دهد. بنابراین، با اضافه کردن این پرکننده به زمینه رزین اپوکسی می توان انتظار داشت که خواص مکانیکی و حرارتی زمینه بهبود یابد [۴].

در سال ۲۰۱۴ آقرء و همکارانش [۵] برای بهبود خواص مکانیکی اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی-نانو صفحات گرافن را ساختند. نتایج پژوهش آن ها نشان داد که استحکام کششی قبل از آگلومره شدن افزایش می یابد. آن ها همچنین دریافتند که هر چند استحکام خمشی رفتاری مشابه با استحکام کششی دارد؛ اما تغییرات آن کم تر است. در سال ۲۰۱۳ تانگوانگ و همکارانش [۶] به منظور بهبود خواص مکانیکی، نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی و تقویت کننده های اکسید گرافن و سیلیکا را تولید کردند. در سال های ۲۰۰۸ و ۲۰۰۹ چن سی [۷]، ما جی [۸] و لیانگ [۹] در پژوهش هایی به بهبود خواص مکانیکی رزین اپوکسی با اضافه کردن نانو سیلیکا به زمینه پرداختند، نتایج تحقیقات آن ها نشان داد که با افزودن مقدار اندک نانو سیلیکا به زمینه رزین اپوکسی استحکام و چقرمگی اپوکسی افزایش خواهد یافت؛ اما اضافه نمودن مقادیر بیش تر نانو سیلیکا، منجر به کاهش استحکام و چقرمگی می شود. در سال ۲۰۱۲ بارابانوا و همکارانش [۱۰] جهت افزایش دمای شیشه ای شدن رزین اپوکسی، نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا را ساختند و موفق به افزایش ۳۰ درجه سانتیگرادی دمای شیشه ای شدن زمینه شدند. در سال ۲۰۱۵ کوئمن و همکارانش [۱۱] افزایش عمر خستگی زمینه سیلیکای نانوسایز را به رزین اپوکسی اضافه نمودند و موفق به بهبود عمر خستگی زمینه شدند. در سال ۲۰۱۵ زاپالورتو و همکارانش [۱۲]، تاثیر روش های مختلف پخت رزین بر خواص مکانیکی نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا را بررسی نمودند و دریافتند که سیکل های متفاوت پخت رزین اثرات متفاوتی بر خواص مکانیکی نهایی نانوکامپوزیت خواهد گذاشت. در سال ۲۰۱۶ آندری و همکارانش [۱۳] جهت مقایسه نتایج حاصله از مدل سازی و نتایج عملی، نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا را تولید نمودند و دریافتند که نتایج حاصله از مدل سازی و نتایج عملی تطابق خوبی با یکدیگر دارند. در سال ۲۰۱۷ آبنوجار و همکارانش [۱۴] جهت بررسی خواص سایشی، نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا را ساختند؛ نتایج پژوهش آن ها نشان داد که با ایجاد این

6- Kothman et.al

7- Zappalorto et.al

8- Andrey et. al

9- Abenojar et.al

1- Tongwu Jiang et.al

2- Chen C et.al

3- Ma j et.al

4- Liang yl et.al

5- Barabanova et.al

جهت انجام آزمون کشش از دستگاه Santum مدل STM-150 استفاده گردید. آزمون خمش با دستگاه Universal Testing Instrument Instron مدل TT-CM-L انجام پذیرفت. نمونه سازی و شرایط انجام آزمون‌های کشش و خمش به ترتیب طبق استانداردهای ASTM D638-03 و ASTM D790 انجام پذیرفت. برای بررسی میزان پایداری حرارتی نمونه‌ها از دستگاه Simoltanous Thermal Analyser مدل BAHR استفاده شد، این آنالیز در بازه دمایی 25°C تا 700°C و نرخ دمایی $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ روی نمونه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا انجام پذیرفت. به منظور بررسی ریزساختار و سطوح شکست از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۳ مدل Leica Cambridge S-360 استفاده گردید. نمونه‌های آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی پویا طبق استاندارد D5023-07 ASTM با ابعاد $30 \times 12.7 \times 3$ mm تهیه و توسط دستگاه DMTA شرکت Triton Technology Ltd مدل Triton 2000 DMTA انجام گردید. آزمون در فرکانس ۱ Hz، گستره دمایی 25°C - 200°C و سرعت گرم کردن $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ روی نمونه‌های اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا انجام گرفت. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز، توسط دستگاه طیف سنجی مادون قرمز مدل spectrum RX1 ساخت شرکت perkinelmer روی نمونه‌های خام و نانوکامپوزیت اپوکسی/گرافن صورت پذیرفت. جهت به دست آوردن انرژی شکست نمونه‌ها سطح زیر نمودار تنش-کرنش آن‌ها محاسبه گردید.

روش تحقیق

جهت تولید نانو کامپوزیت اپوکسی-گرافن روش فراوری محلولی^۴ طی مراحل زیر به کار گرفته شد [۷].

با توجه به ترکیب مورد نظر، مقدار معینی نانوسیلیکا توسط ترازو وزن گردید و مقداری استون به آن اضافه گردید، سپس نانوسیلیکا توسط دستگاه التراسونیک

نانوکامپوزیت نرخ سایش نسبت به زمینه‌ی خام افزایش خواهد یافت. در سال ۲۰۱۷ پیراپان و همکارانش^۱ [۱۵] با ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا موفق به افزایش پایداری حرارتی و کاهش جذب رطوبت زمینه شدند. در سال ۲۰۱۷ روانر و همکارانش^۲ [۱۶] جهت بهبود خاصیت اشتعال پذیری و خواص مکانیکی زمینه رزین اپوکسی از نانوسیلیکا به عنوان تقویت کننده استفاده نمودند و با بهترین توزیع نانوسیلیکا، موفق به کاهش ۳۰ درصدی کاهش وزن در اثر اشتعال و افزایش قابل توجه چقرمگی شکست زمینه شدند.

هدف از انجام این تحقیق، توزیع نانوسیلیکا به وسیله التراسونیک در زمینه اپوکسی و بررسی نقش نانوذرات سیلیکا در جلوگیری از رشد ترک و افزایش استحکام کششی، خمشی و چقرمگی نانوکامپوزیت، همچنین بررسی اثر حضور نانوسیلیکا بر افزایش مقاومت حرارتی نانوکامپوزیت اپوکسی/نانوسیلیکا می‌باشد. در اکثر پژوهش‌های مشابه سعی شده است که با یافتن مکانیزم‌های چقرمه‌سازی نانوکامپوزیت‌ها به وسیله تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، علل تغییرات چقرمگی شکست زمینه بررسی گردد؛ اما در این پژوهش با مقایسه مورفولوژی شکست نمونه‌ها و با استناد به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، علل تغییرات چقرمگی شکست زمینه بررسی خواهد شد.

مواد و روش‌ها

مواد

رزین اپوکسی (ML-504) بر پایه بیسفنول A و هاردنر (HA-12) از شرکت مهندسی مواد مکرر، نانوسیلیکا از شرکت (US Research Nanomaterials)، استون و دیگر مواد شیمیایی مورد نیاز از نمایندگی شرکت مرک آلمان در ایران خریداری گردید.

مشخصه‌یابی

³- Scanning electron microscopy (SEM)

⁴- Solution mixing

¹- Dittanet et.al

²- Roenner et.al

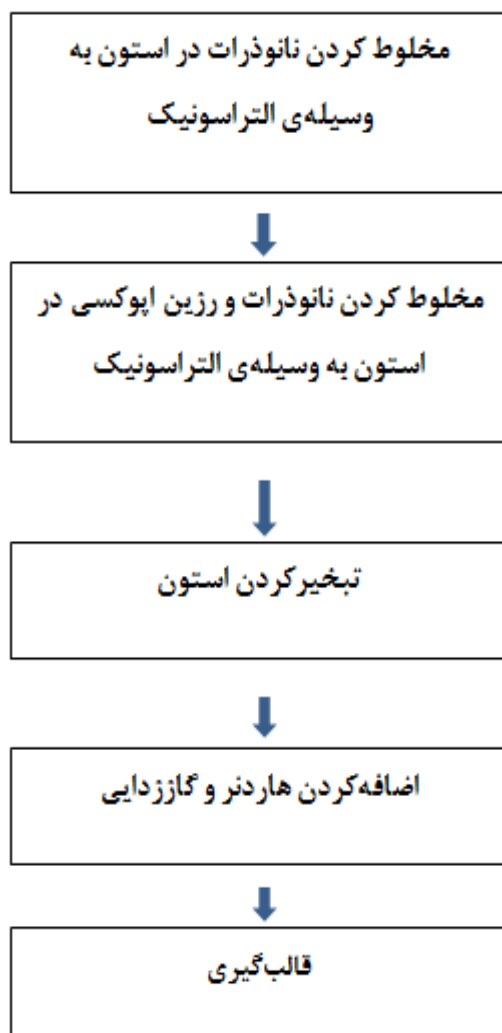
اپوکسی/۵/۰ درصد وزنی نانوسیلیکا تصاویر FE-SEM تهیه گردید؛ این تصاویر در شکل ۲ ارائه گردیده است.

نتایج و بحث

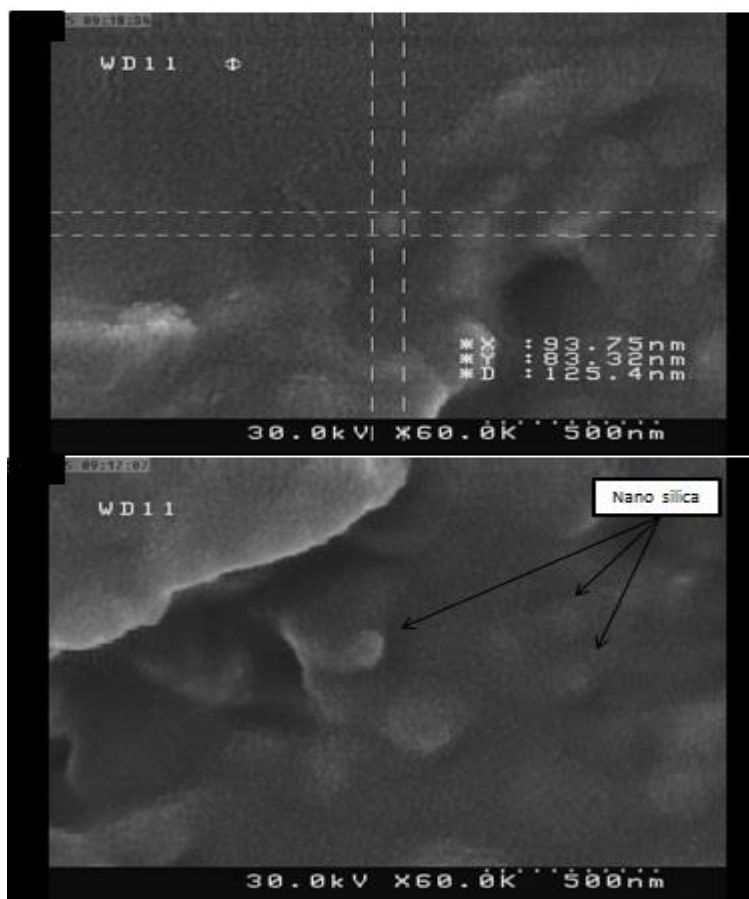
آزمون کشش

شکل ۳ نتایج تست کشش را نشان می‌دهد، همان‌گونه که در شکل ۳ نشان داده شده است، با اضافه کردن نانوسیلیکا تا ۰/۳ درصد وزنی استحکام و همچنین کرنش حاصل از کشش به ترتیب به میزان ۴۳٪ و ۱۰/۲٪ افزایش یافت. علت را می‌توان به استحکام بالای سیلیکا و توزیع مطلوب آن در زمینه رزین اپوکسی ارتباط داد.

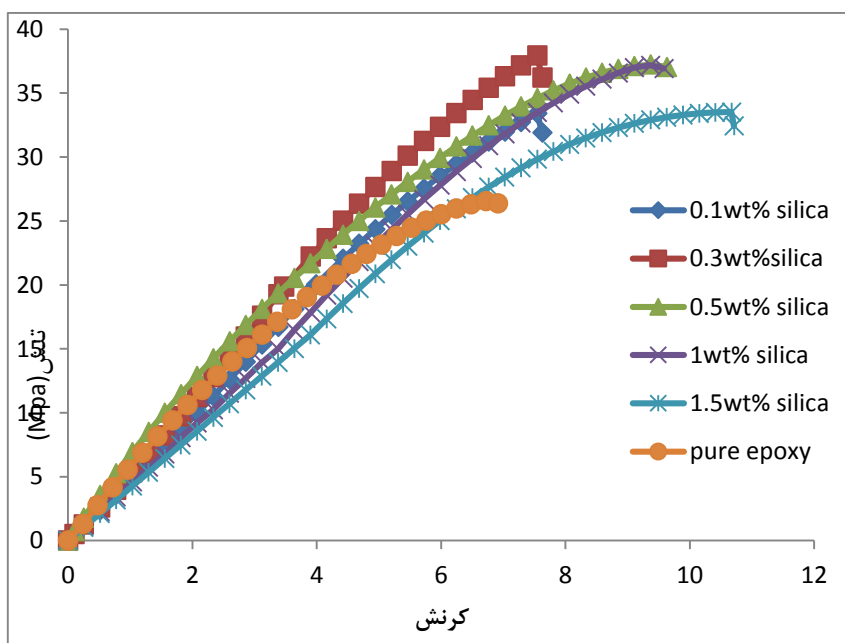
با توان ۱۰۰W و به مدت ۲۵ دقیقه درون استون توزیع گردید. در مرحله بعد به مقدار لازم رزین اپوکسی به مخلوط نانوسیلیکا و استون اضافه گردید و به مدت ۳۵ دقیقه تحت التراسونیک با توان ۱۰۰W قرار گرفت. بعد از توزیع مناسب نانوسیلیکا در رزین، استون در دمای ۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و به مدت ۲۴ ساعت به طور کامل از مخلوط خارج گردید، سپس هاردنر به مخلوط رزین و نانوسیلیکا اضافه و به مدت سه دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی مخلوط گردیدند و پس از گاززدایی در قالب‌های مربوطه تزریق گردید. جهت پخت کامل، نمونه‌ها به مدت یک هفته در دمای محیط قرار گرفتند. مراحل تهیه نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا در شکل ۱ ارائه شده است. در نهایت جهت تصدیق تشکیل نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا از سطح شکست نانوکامپوزیت



شکل ۱- شماتیک روش تولید نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا



شکل ۲- تصاویر FE-SEM از سطح شکست نانو کامپوزیت اپوکسی /۵+ درصد وزنی نانوسیلیکا

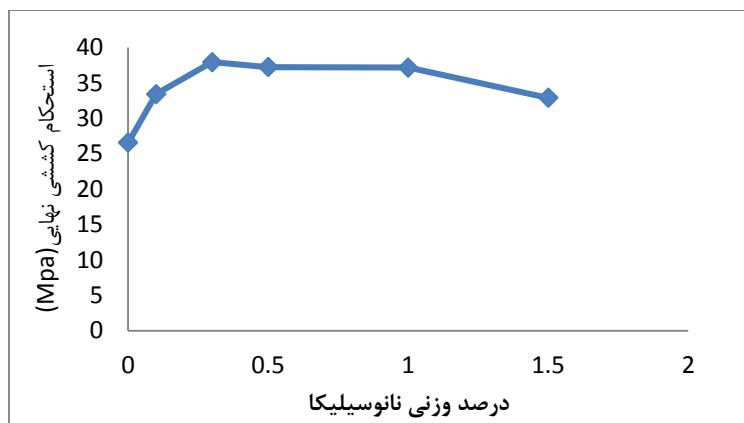


شکل ۳- نمودارهای تنش و کرنش مربوط به نمونه‌های نانو کامپوزیتی و نمونه خام

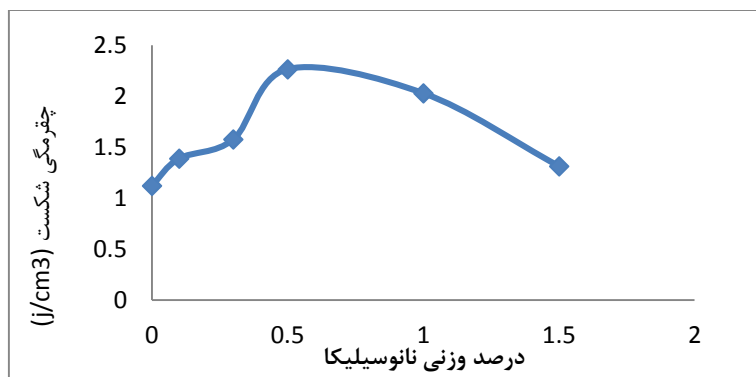
کاهش پیدا کرده است. نانو سیلیکا در این محدوده به میزان اندک توده ای گشته که منجر به جوانه زنی ترکها از این مناطق می گردد؛ اما از طرفی هم چنان مکانیزم های چقرمه سازی تا حدودی فعال می باشند، رقابت این دو عامل منجر به کاهشی اندک در چقرمگی شکست گردیده است. با اضافه کردن مقادیر بیش تر نانو سیلیکا (بیش تر از ۱ درصد وزنی) مناطق توده ای شده سیلیکا به اندازه ای بزرگ شده اند که از طرفی، ترکها به سادگی از این مناطق جوانه می زنند و از طرفی دیگر، به سادگی از میان مناطق بزرگ توده ای پیشروی می کنند، این دو عامل منجر به کاهش شدید استحکام و چقرمگی شکست در این ناحیه شده است [۱۷]. دیگر پژوهشگران نیز در مطالعات خود به نتایج مشابهی دست یافته اند [۱۷، ۱۸].

افت ناگهانی استحکام کششی نهایی با اضافه کردن مقادیر بیشتری از تقویت کننده (بیش تر از ۱ درصد وزنی) رخ داده است. علت کاهش استحکام در نانو کامپوزیت هایی با بیش تر از ۱ درصد وزنی سیلیکا، توده ای شدن سیلیکا و ایجاد مناطق مستعد جهت ایجاد ترک می باشد [۱۴]. شکل ۴ تغییرات استحکام کششی نهایی نمونه خام و نانوکامپوزیت های اپوکسی/سیلیکا، در اثرات افزایش درصد وزنی نانو سیلیکا را نشان می دهد.

نتایج شکل ۵ نشان می دهد که با اضافه کردن نانو سیلیکا تا ۰/۵ درصد وزنی، چقرمگی نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا به مرور افزایش یافته است، علت افزایش چقرمگی در این محدوده توزیع مطلوب نانو سیلیکا و فعال شدن مکانیزم های چقرمه سازی می باشد. با افزایش مقدار سیلیکا (۱ درصد وزنی) چقرمگی به میزان نسبتا اندکی



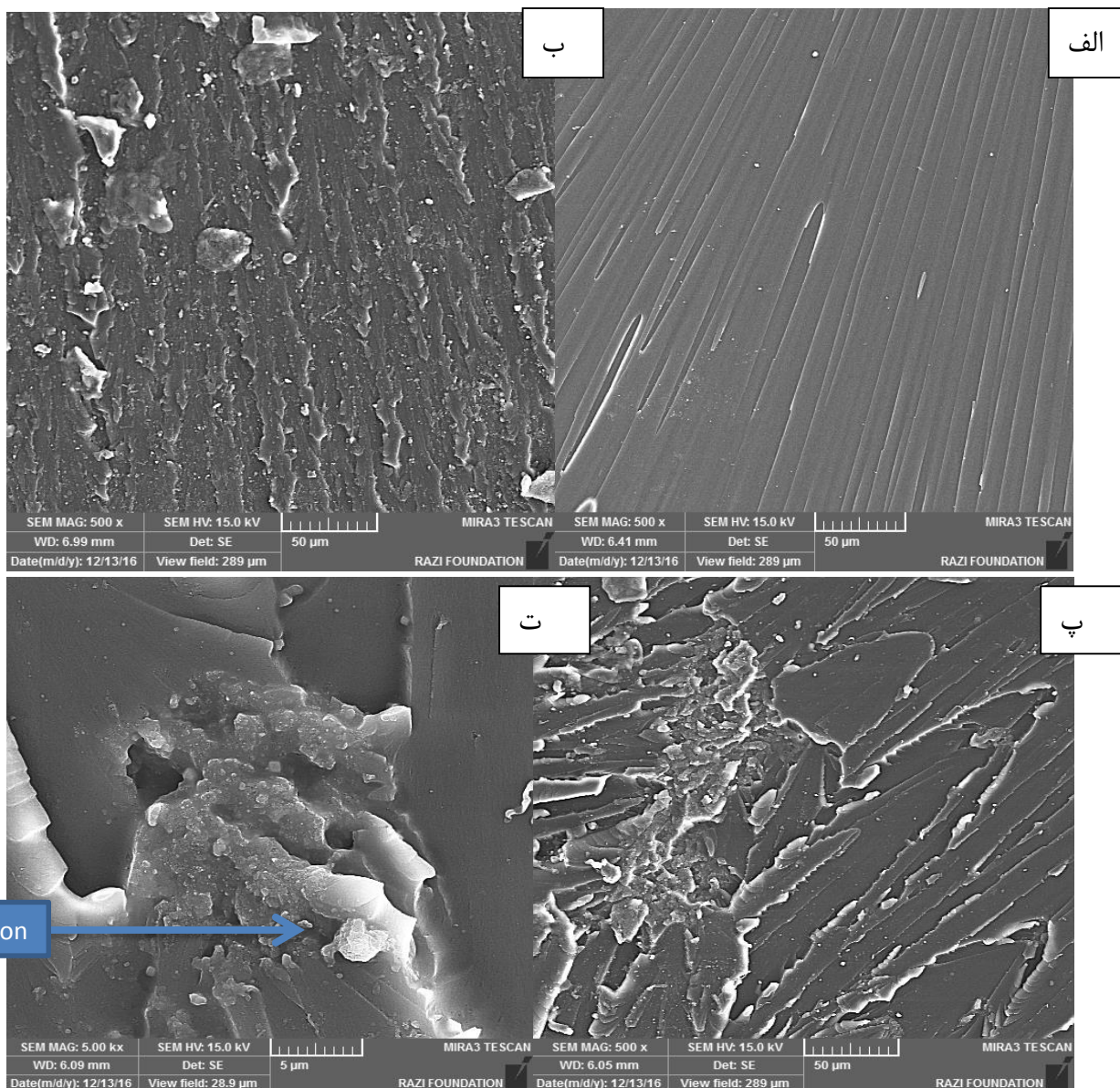
شکل ۴- تغییرات استحکام شکست با افزایش درصد وزنی نانو سیلیکا



شکل ۵- تغییرات چقرمگی با افزایش درصد وزنی نانو سیلیکا

درصد وزنی نانوسیلیکا شده است که انرژی بیشتری جهت شکست می‌طلبد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نانوکامپوزیت اپوکسی / ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا نشان می‌دهد که ناهمواری سطحی نسبت به نانوکامپوزیت اپوکسی / ۰/۳ درصد وزنی نانوسیلیکا کاهش یافته و مناطق توده‌ای شده نیز ایجاد گشته‌اند که این عوامل، منجر به کاهش انرژی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی / ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا نسبت به نانوکامپوزیت اپوکسی / ۰/۳ درصد وزنی نانوسیلیکا گردیده است.

شکل ۶ تصاویر میکروسکوپ الکترونی از سطوح شکست اپوکسی خام، نانوکامپوزیت اپوکسی / ۰/۳ درصد وزنی نانوسیلیکا و نانوکامپوزیت اپوکسی / ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا و مناطق کلوخه‌ای شده در نانوکامپوزیت اپوکسی / ۱/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا را نشان می‌دهد. با مقایسه تصاویر سطوح شکست اپوکسی خام و نانوکامپوزیت اپوکسی / ۰/۳ درصد وزنی نانوسیلیکا می‌توان دریافت که حضور نانوسیلیکا، منجر به تغییر سطح شکست آینه‌ای و ترد اپوکسی خام به سطح شکستی به مراتب مواج‌تر و ناهموارتر در نانوکامپوزیت اپوکسی / ۰/۳



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به (الف) اپوکسی خام و نانوکامپوزیت‌های اپوکسی (ب) ۰/۳ درصد وزنی نانو سیلیکا (پ) ۱/۵ درصد وزنی نانو سیلیکا و (ت) توده‌ای شدن نانو سیلیکا در نانوکامپوزیت اپوکسی / ۱/۵ درصد وزنی نانو سیلیکا

آزمون خمش سه نقطه‌ای

تحرك زنجیره‌های پلیمری کاهش یافته و در نهایت در دمای شیشه‌ای شدن به عددی ثابت و نزدیک به صفر رسیده است. روند نمودار نشان می‌دهد که پلیمر قبل از رسیدن به دمای شیشه‌ای شدن رفتاری ویسکوالاستیک و با عبور از این دما رفتاری کاملاً ویسکاز از خود نشان داده است، این افزایش ۲۲ درصدی در مدول ذخیره را می‌توان به افزایش استحکام فصل مشترک زمینه و پرکننده و در نتیجه انتقال بهتر نیرو از زمینه به پرکننده، نسبت داد. به‌طور کلی مدول ذخیره در کامپوزیت‌ها به‌شدت به استحکام پیوند سطحی ایجاد شده بین زمینه و تقویت‌کننده وابسته می‌باشد [۲۱].

آزمون توزین حرارتی

نتایج مربوط به آزمون توزین حرارتی در شکل ۱۰ آورده شده است. آزمون توزین حرارتی برای نمونه‌های رزین اپوکسی خام و کامپوزیتی همراه با ۰/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا گرفته شد. نتایج آزمون نشان داد که با اضافه کردن ۰/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا با پایداری حرارتی بالا به رزین میزان کاهش وزن در اثر حرارت در دمای 240°C ، $22/35\%$ کاهش می‌یابد. هم‌چنین دمای مربوط به ۱۰٪ کاهش وزن نمونه رزین اپوکسی در نمونه کامپوزیتی به میزان ۴۰٪ افزایش یافت. علت افزایش پایداری نانوکامپوزیت‌های حاصله را می‌توان به موارد زیر نسبت داد:

(الف) پایداری حرارتی نانو سیلیکا ذاتاً از رزین اپوکسی بیش‌تر است و توزیع آن‌ها در زمینه رزین اپوکسی، منجر به افزایش پایداری حرارتی زمینه می‌گردد [۱۴، ۱۹].

(ب) هدایت حرارتی بالاتر نانو سیلیکا نسبت به زمینه، منجر به توزیع حرارتی بهتر در نانو کامپوزیت شده و سوختن و انتشارات بخارات مواد سوختی درون نانو کامپوزیت به تاخیر می‌افتد [۱۴، ۲۱، ۲۲].

(پ) با توجه به نتایج به‌دست آمده از آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی پویا مشخص شد که نانو کامپوزیت‌های اپوکسی/سیلیکا، فصل مشترک مستحکمی با زمینه رزین اپوکسی ایجاد می‌کنند، پیوند قوی بین فصل مشترک تقویت‌کننده و زمینه،

نتایج آزمون خمش سه نقطه‌ای در شکل ۷ آورده شده است. با اضافه کردن ۰/۳ درصد وزنی سیلیکا به رزین، استحکام و کرنش خمشی به ترتیب به میزان ۱۲٪ و ۸/۵٪ افزایش یافت و با اضافه کردن ۱/۵ درصد وزنی سیلیکا به رزین استحکام و کرنش خمشی به ترتیب به میزان ۶٪ و ۵/۸٪ کاهش یافت، مانند آزمون کشش در آزمون خمش نیز علت افزایش استحکام و کرنش در مقادیر کم نانوسیلیکای اضافه شده را می‌توان به توزیع مطلوب سیلیکا در زمینه رزین اپوکسی، نسبت داد و علت کاهش استحکام شکست و کرنش مربوط به آن را می‌توان به عدم توزیع مطلوب نانوسیلیکا و کلوخه‌ای شدن آن‌ها و ایجاد نقاط مناسب جهت رشد ترک‌ها، نسبت داد [۷، ۱۴].

آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی پویا

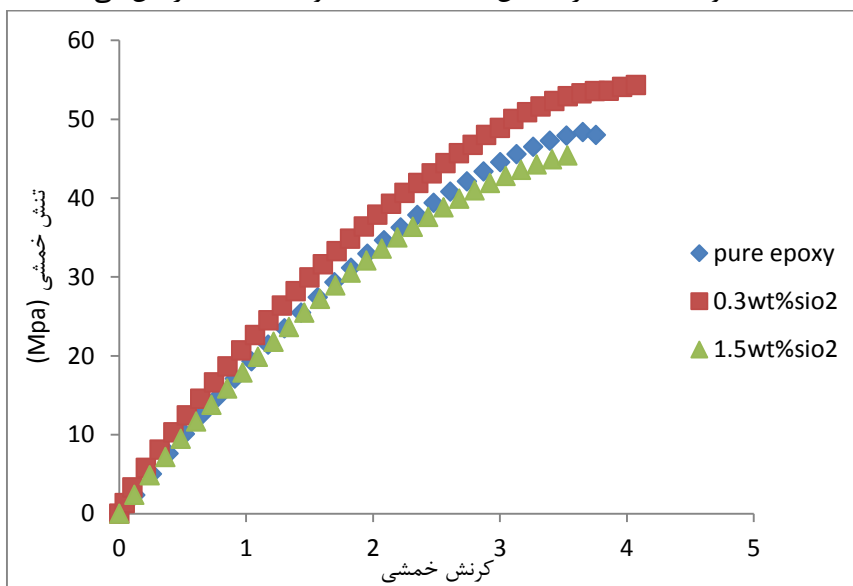
نتایج مربوط به آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی^۱ پویا در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده است. پیک نمودارها در شکل ۸ نشان دهنده دمای شیشه‌ای شدن نمونه‌های اپوکسی خام و نانوکامپوزیت اپوکسی/سیلیکا می‌باشد. نتایج آزمون نشان داد که با اضافه کردن ۰/۳ درصد وزنی سیلیکا به زمینه رزین اپوکسی دمای شیشه‌ای شدن از $74/5^{\circ}\text{C}$ به $75/4^{\circ}\text{C}$ افزایش می‌یابد. افزایش در دمای شیشه‌ای شدن بر اثر افزودن مواد تقویت‌کننده به پلیمرها، غالباً به محدود شدن حرکت زنجیره‌های ماکرومولکول‌های مواد پلیمری و ایجاد اتصالات قوی‌تر بین آن‌ها در اثر حضور مواد تقویت‌کننده ارتباط داده می‌شود. مطالعات بر روی حرکات مولکولی پلیمرها نشان داده است که هندسه مواد تقویت‌کننده تاثیر قابل ملاحظه‌ای بر حرکت زنجیره‌های ماکرومولکول‌ها دارد، به‌گونه‌ای که موادی مانند گرافن که دارای ساختاری مواج هستند، نسبت به نانو سیلیکای کروی دارد در ممانعت از حرکت زنجیره‌های ماکرومولکول‌ها موفق‌تر عمل کرده و دمای شیشه‌ای شدن را بیش‌تر افزایش می‌دهند [۱۹، ۲۰]. نتایج گردآوری شده در شکل ۹ نشان داد که با اضافه کردن ۰/۳ درصد وزنی سیلیکا به زمینه رزین اپوکسی مدول ذخیره^۲ در دمای 30°C از $1/87\text{ Gpa}$ به $2/3\text{ Gpa}$ افزایش می‌یابد. مدول ذخیره با افزایش دما، به علت نرم شدن و یا در واقع افزایش

² - Storage modulus

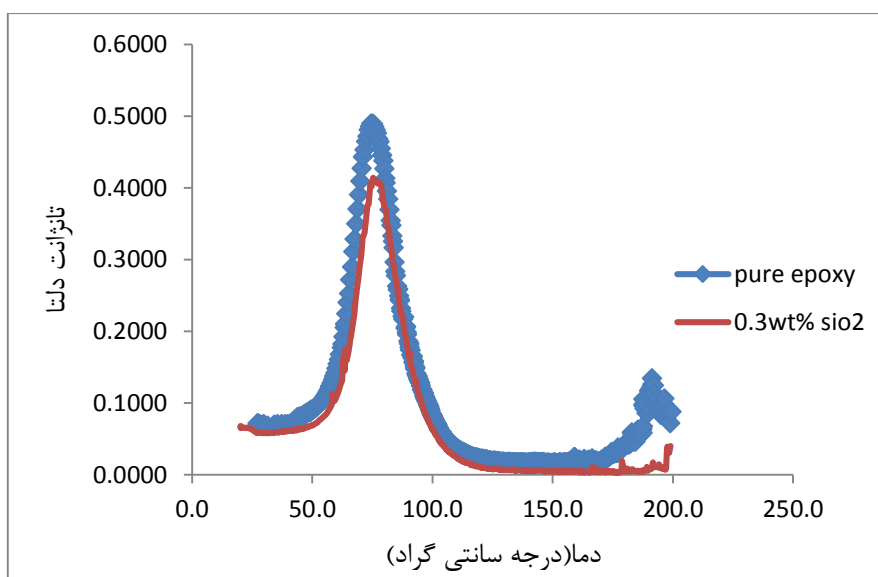
¹ - Dynamic mechanical analysis

نانو بوده و فصل مشترک‌های زیادی با زمینه ایجاد می‌کنند، پایداری حرارتی زمینه در حضور این تقویت‌کننده‌ها افزایش می‌یابد [۱۶، ۲۱].

منجر به کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری در فصل مشترک در اثر افزایش حرارت و تخریب پلیمر می‌گردد، با توجه به اینکه تقویت‌کننده‌ها در مقیاس

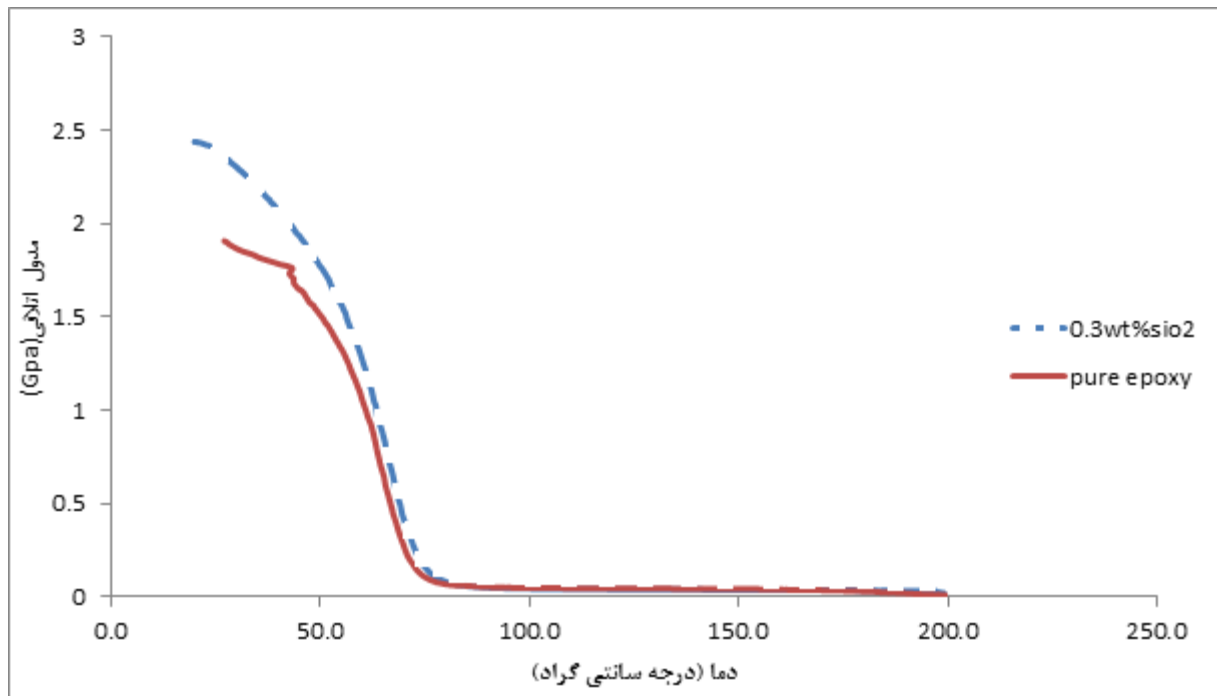


شکل ۷- نمودار استحکام و کرنش خمشی آزمون خمش سه نقطه‌ای مربوط به نمونه‌های خام و کامپوزیتی

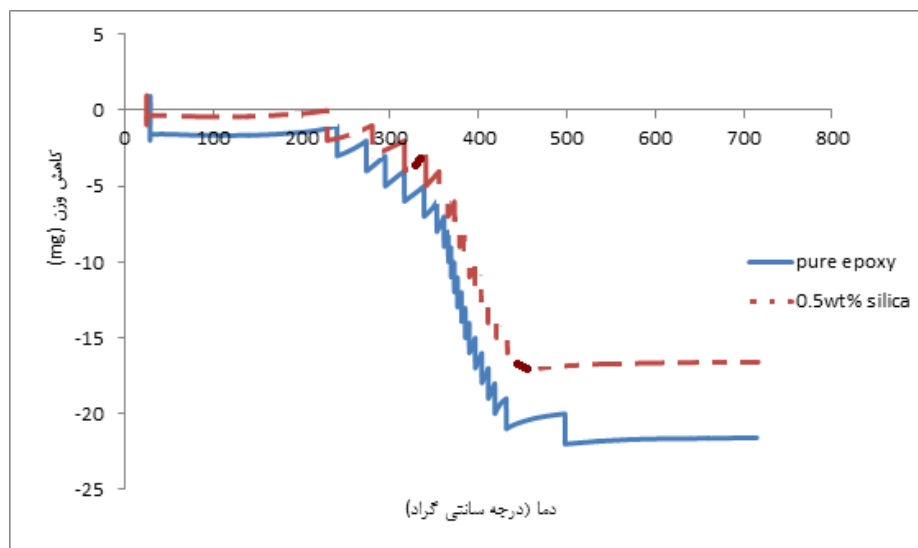


شکل ۸- منحنی‌های تانژانت دلتا^۱ در اثر تغییرات دما مربوط به نمونه اپوکسی خام و نمونه کامپوزیتی همراه با ۳/۰ درصد وزنی نانوسیلیکا

^۱ -Tan delta (loss modulus/storage modulus)



شکل ۹- منحنی‌های مدول ذخیره مربوط به نمونه اپوکسی خام و نمونه کامپوزیتی همراه با ۰/۳ درصد وزنی نانوسیلیکا



شکل ۱۰- نمودار آزمون توزین حرارتی مربوط به نمونه اپوکسی خام و نمونه کامپوزیتی همراه با ۰/۵ درصد وزنی نانوسیلیکا

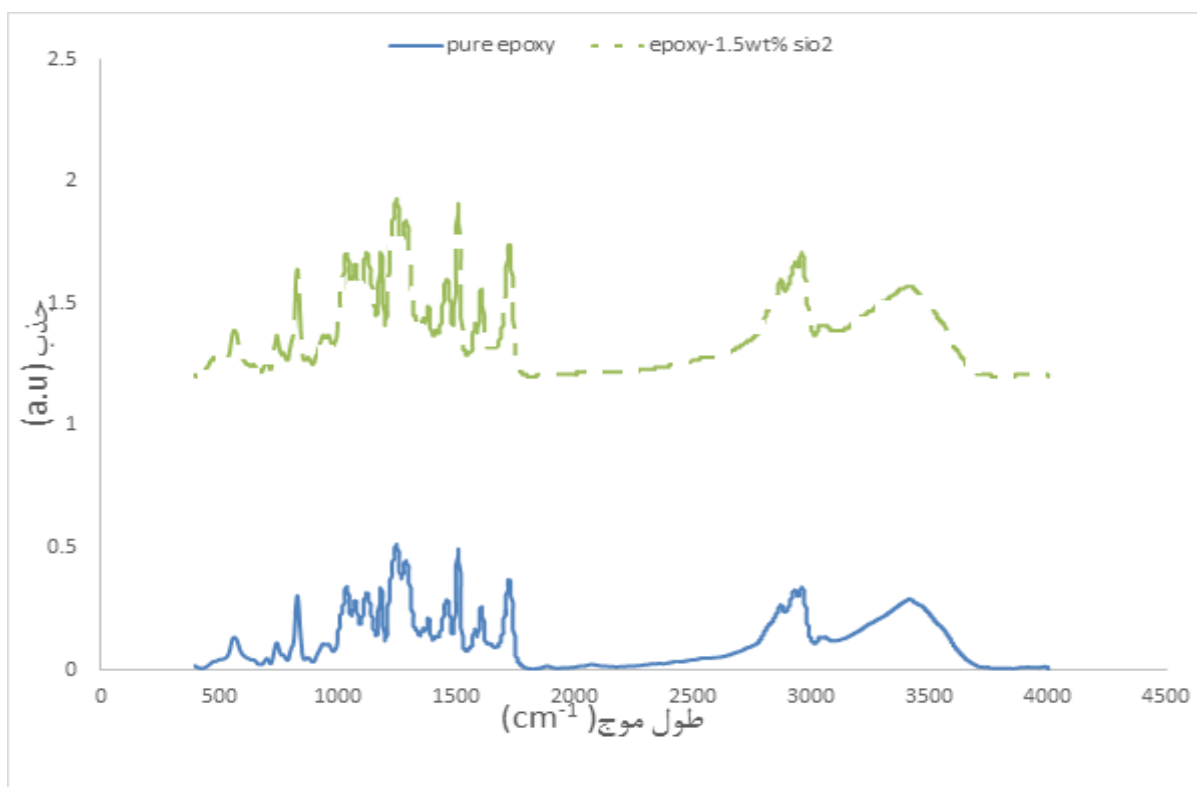
در اطراف طول موج 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (O-H) می‌باشد. طول موج‌های تقریبی 2930 cm^{-1} و 2870 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی (C-H) مربوط به

طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه

نتایج طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا، در شکل ۱۱ آورده شده است. در این راستا طیف وسیع

می‌توان به درصد کم تقویت‌کننده‌ها در نانو کامپوزیت‌ها نسبت داد. مقایسه طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه اپوکسی خام و نانو کامپوزیت‌های فوق نشان می‌دهد که موقعیت پیک مربوط به ارتعاش کششی -OH در نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا به سمت طول موج‌های کم‌تر تغییر یافته است، این اتفاق نشان‌دهنده شرکت گروه عاملی هیدروکسیل در ایجاد اتصال بین زمینه و تقویت‌کننده در نانو کامپوزیت است [۲۴].

پیوندهای CH_2 و CH_3 می‌باشد. طول موج‌های تقریبی 1724 cm^{-1} ، 1248 cm^{-1} و 1037 cm^{-1} به ترتیب در محدوده‌ی ارتعاش کششی مربوط به گروه‌های کربونیل ($\text{C}=\text{O}$)، کربوکسیل ($\text{C}-\text{OH}$) و اپوکساید ($\text{C}-\text{O}$) قرار دارند [۲۳، ۲۴]. نتایج شکل ۱۱ و جدول ۱ نشان می‌دهد که با ایجاد نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا، هیچ پیک جدیدی در طیف مادون قرمز - تبدیل فوریه مربوط به اپوکسی خالص ایجاد نشده است. همچنین، هیچ کدام از پیک‌ها حذف نگردیده‌اند. یکی از مهم‌ترین علل وقوع این پدیده را



شکل ۱۱- طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا

جدول ۱- پیک های طیف مادون قرمز - تبدیل فوریه شامل اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا

| نام نمونه/فرکانس پیوند (cm^{-1}) | -OH (هیدروکسیل) | (C-H) -CH ₂ | (C-H) -CH ₂ | C=O (کربونیل) | C-OH (کربوکسیل) | C-O (اپوکساید) |
|---|-----------------|------------------------|------------------------|---------------|-----------------|----------------|
| اپوکسی خام | ۳۴۱۶ | ۲۸۷۰ | ۲۹۳۰ | ۱۷۲۴ | ۱۲۴۸ | ۱۰۳۷ |
| نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا | ۳۴۱۲ | ۲۸۷۰ | ۲۹۳۰ | ۱۷۲۴ | ۱۲۴۸ | ۱۰۳۷ |

نتیجه‌گیری

وزن در اثر حرارت در دمای 240°C ، به میزان $22/35\%$ ، کاهش یافت. آزمون آنالیز گرمایی مکانیکی پویا نشان داد که پرکننده سیلیکا می‌تواند، منجر به محدود کردن حرکت زنجیره‌های مولکولی اپوکسی گردد و دمای شیشه‌ای شدن را به میزان اندک افزایش دهد، هم‌چنین افزایش مدول ذخیره نشان داد که نانوسیلیکا فصل مشترک مستحکمی با اپوکسی ایجاد می‌کند که می‌تواند نیرو را به خوبی به تقویت‌کننده منتقل کند. در طیف سنجی مادون قرمز - تبدیل فوریه، تغییر موقعیت پیک مربوط به ارتعاش کششی OH - در نانو کامپوزیت اپوکسی/سیلیکا به سمت طول موج‌های کم‌تر، نشان داد که این گروه عاملی در فرایند اتصال زمینه و تقویت‌کننده شرکت نموده است.

با اضافه کردن نانوسیلیکا به زمینه رزین اپوکسی به میزان $3/0\%$ درصد وزنی، استحکام کششی و کرنش مربوط به آن به میزان 43% و $10/2\%$ افزایش یافت و با افزایش میزان پرکننده و در مقادیر بالا از پرکننده به علت کلوخه‌ای شدن، افت استحکام و کرنش را به همراه داشت. چقرمگی شکست زمینه نیز با اضافه کردن نانوسیلیکا افزایش یافت و حتی با شروع رشد ترک‌ها نیز چقرمگی نمونه‌های کامپوزیتی از نمونه اپوکسی خام بیش‌تر بود. در آزمون خمش سه نقطه نتایج مشابه با نتایج آزمون کشش اما ضعیف‌تر حاصل شد. در آزمون توزین حرارتی مشخص شد که با اضافه کردن نانوسیلیکا به زمینه رزین اپوکسی و با توجه به پایداری حرارتی بالای سیلیکا، پایداری حرارتی نمونه‌های کامپوزیتی افزایش می‌یابد، به طوری که با اضافه کردن $5/0\%$ درصد وزنی نانوسیلیکا کاهش of Polymer Engineering 35.3 (2015): 257-266.

6- Jiang, Tongwu, et al. "Enhanced mechanical properties of silanized silica nanoparticle attached graphene oxide/epoxy composites." *Composites Science and Technology* 79 (2013): 115-125.

7- Chen, Chenggang, et al. "Highly dispersed nanosilica-epoxy resins with enhanced mechanical properties." *Polymer* 49.17 (2008): 3805-3815.

8- Ma, Jun, et al. "Effect of inorganic nanoparticles on mechanical property, fracture toughness and toughening mechanism of two epoxy systems." *Polymer* 49.16 (2008): 3510-3523.

9- Liang, Y. L., and R. A. Pearson. "Toughening mechanisms in epoxy-silica nanocomposites (ESNs)." *Polymer* 50.20 (2009): 4895-4905.

References:

- 1- Boyle, Maureen A., Cary J. Martin, and John D. Neuner. "Epoxy resins." *ASM Handbook Volume 21 Composites* (2001): 78-89.
- 2- Paul, D. R., and Lloyd M. Robeson. "Polymer nanotechnology: nanocomposites." *Polymer* 49.15 (2008): 3187-3204.
- 3- Matthews, Frank L., and Rees D. Rawlings. *Composite materials: engineering and science*. Elsevier, 1999.
- 4- Sarkar, Sudipta, et al. "Polymer-supported metals and metal oxide nanoparticles: synthesis, characterization, and applications." *Journal of Nanoparticle Research* 14.2 (2012): 715.
- 5- Eqra, Rahim, Kamal Janghorban, and Habib Daneshmanesh. "Mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy/graphene nanocomposites." *Journal*

- 10- Barabanova, A. I., et al. "Transparent epoxy/silica nanocomposites with increased glass transition temperatures." *Procedia Chemistry* 4 (2012): 352-359.
- 11- Kothmann, M. H., et al. "Fatigue crack propagation behaviour of epoxy resins modified with silica-nanoparticles." *Polymer* 60 (2015): 157-163.
- 12- Zappalorto, M., et al. "Mechanical behaviour of epoxy/silica nanocomposites: experiments and modelling." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 72 (2015): 58-64.
- 13- Dmitriev, Andrey I., et al. "Modeling of the stress-strain behavior of an epoxy-based nanocomposite filled with silica nanoparticles." *Materials & Design* 89 (2016): 950-956.
- 14- Abenojar, J., et al. "Erosion-wear, mechanical and thermal properties of silica filled epoxy nanocomposites." *Composites Part B: Engineering* 120 (2017): 42-53
- 15- Dittanet, Peerapan, Raymond A. Pearson, and Paisan Kongkachuichay. "Thermo-mechanical behaviors and moisture absorption of silica nanoparticle reinforcement in epoxy resins." *International Journal of Adhesion and Adhesives* 78 (2017): 74-82.
- 16- Roenner, Nils, et al. "Simultaneous improvements in flammability and mechanical toughening of epoxy resins through nano-silica addition." *Fire Safety Journal* (2017).
- 17- Battistella, M., et al. "Fracture behaviour of fumed silica/epoxy nanocomposites." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 39.12 (2008): 1851-1858.
- 18- Dittanet, Peerapan, and Raymond A. Pearson. "Effect of silica nanoparticle size on toughening mechanisms of filled epoxy." *Polymer* 53.9 (2012): 1890-1905.
- 19- Hsiao, Min-Chien, et al. "Thermally conductive and electrically insulating epoxy nanocomposites with thermally reduced graphene oxide-silica hybrid nanosheets." *Nanoscale* 5.13 (2013): 5863-5871.
- 20- Chen, Li, et al. "Enhanced epoxy/silica composites mechanical properties by introducing graphene oxide to the interface." *ACS applied materials & interfaces* 4.8 (2012): 4398-4404.
- 21- Bao, Chenlu, et al. "In situ preparation of functionalized graphene oxide/epoxy nanocomposites with effective reinforcements." *Journal of Materials Chemistry* 21.35 (2011): 13290-13298.
- 22- Li, Jiani, et al. "The situ preparation of silica nanoparticles on the surface of functionalized graphene nanoplatelets." *Nanoscale Research Letters* 9.1 (2014): 172.
- 23- Gudarzi, M. Moazzami, and F. Sharif. "Enhancement of dispersion and bonding of graphene-polymer through wet transfer of functionalized graphene oxide." *Express Polymer Letters* 6.12 (2012).
- 24- Hsu, Chien-Hua, et al. "Physical study of room-temperature-cured epoxy/thermally reduced graphene oxides with various contents of oxygen-containing groups." *Polymer International* 63.10 (2014): 1765-1770.

