



مطالعه تأثیر حضور نانوذرات رسی بر خواص کششی و خمشی در سیستم رزین اپوکسی با سخت کننده‌های تتا و اف 205

رضا زمانی¹، غلامحسین رحیمی^{2*}، محمدحسین پل³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

2- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

3- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تفرش، تفرش

* تهران، صندوق پستی 143-14115، rahimi_gh@modares.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 11 اردیبهشت 1393

پذیرش: 10 خرداد 1393

ارائه در سایت: 02 مهر 1393

کلید واژگان:

نانوکامپوزیت

نانوذرات رسی

خواص مکانیکی

سخت کننده تتا

سخت کننده اف 205

چکیده

در این مقاله، تأثیر افزودن نانوذرات اصلاح شده رسی بر خواص مکانیکی دو سیستم رزین اپوکسی بررسی شده است. پایه اپوکسی در هر دو سیستم، دیگلیسیدیل اتر بیس فنول نوع آ با نام تجاری اپیون 828 بوده و از یک سیکلوالیفاتیک آمین اصلاح شده با نام تجاری اف 205 و تری اتیلن تترامین با نام تجاری تتا به عنوان پایه دوم سیستم رزین اپوکسی، سخت کننده استفاده شده است. نانوذرات رسی کلوسیت 30B سی بی درصدهای وزنی 0، 1/5، 3 و 5 درصد نسبت به مجموعه رزین (اپوکسی - نانوذرات رس) در سیستم اپوکسی پخش شده‌اند. به منظور تعیین مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/نانورس از آزمون پراش اشعه ایکس استفاده شده است. مشاهدات به روش پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که توزیع نانوذرات رسی اصلاح شده در زمینه پلیمری در هر دو سیستم رزین از نوع بین لایه ای می‌باشد. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/نانورس نیز با استفاده از آزمون‌های استاندارد کشش تک محوری و خمش سه نقطه ای تعیین گردید. نتایج مربوط به آزمایش‌های مکانیکی نشان می‌دهد که رفتار مکانیکی دو سیستم رزین اپوکسی با افزودن نانوذرات رسی، متفاوت از یکدیگر می‌باشد، به گونه‌ای که حضور نانوذرات رسی در سیستم رزین اپوکسی سخت شده با تتا سبب تردتر شدن آن و در سیستم رزین اپوکسی سخت شده با اف 205 سبب نرم‌تر شدن آن می‌گردد. با مقایسه نتایج مربوط به دو سیستم رزین اپوکسی تقویت شده با نانوذرات رسی می‌توان نتیجه گرفت که تأثیر مثبت حضور نانوذرات رسی بر خواص مکانیکی در سیستم رزین اپوکسی سخت شده با سخت کننده اف 205 مشهودتر می‌باشد.

Studies on the reinforcing effect of modified nanoclay on tensile and flexural properties of TETA- and F205-cured epoxy resins

Reza Zamani¹, Gholam Hosein Rahimi^{2*}, Mohammad Hossein Pol³

1- Department of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

2- Department of Mechanical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

3- Department of Mechanical Engineering, Tafresh University, Tafresh, Iran

*P.O.B. 14115-143 Tehran, Iran, rahimi_gh@modares.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 01 May 2014
Accepted 31 May 2014
Available Online 24 September 2014

Keywords:

Nanocomposite
Clay nanoparticles
Mechanical properties
Epikure TETA
Epikure F205

ABSTRACT

In this study, the reinforcing effect of organically modified layered clay in two epoxy matrices, TETA-cured and F205-cured, was studied. The epoxy resin system is made of a diglycidyl ether of bisphenol A, Epon 828, as the epoxy prepolymer and the two hardeners were Epikure 3234, namely TETA, and Epikure F205. The organically modified clay, Closite 30B, is dispersed into the epoxy system in a 0%, 1.5%, 3% and 5% ratio in weight with respect to the matrix. The state of dispersion was characterized by X-ray diffraction method. In both systems of epoxy resin, the results of XRD show that the clay has been further intercalated by the epoxy matrix. The tensile and flexural properties of the epoxy/clay nanocomposites were investigated according to the standard tests. The results of mechanical tests indicate that the mechanical behavior of two epoxy resin systems reinforced with clay nanoparticles, are different from each other, so that adding clay into the epoxy matrices makes the TETA-cured nanocomposites more brittle and the others cured with F205 more soft. By comparing the results of two epoxy resin systems reinforced with clay nanoparticles, it is concluded that positive effect of presence of the clay nanoparticles is evident on the mechanical properties of the F205-cured epoxy resin.

1- مقدمه

جهت بهبود چشم‌گیری که در خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر خالص ایجاد می‌کنند، در محدوده وسیعی از کاربردها امروزه مورد توجه هستند. از جمله کاربردهای اصلی این مواد می‌توان به صنایع بسته‌بندی، پوشش‌دهی، تولید

نانوکامپوزیت‌های پلیمر- نانوذرات رسی، موادی شامل یک ماتریس پلیمری و ذرات رسی با مقیاس نانومتر می‌باشند. این نانو کامپوزیت‌های پلیمری به

Please cite this article using:

R. Zamani, Gh.H. Rahimi, M.H. Pol, Studies on the reinforcing effect of modified nanoclay on tensile and flexural properties of TETA- and F205-cured epoxy resins, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 10, pp. 9-16, 2014 (In Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

قطعات اتومبیل، صنایع نظامی و هوافضایی اشاره نمود.

در سال‌های اخیر، تحقیقاتی بنیادی و کاربردی زیادی در زمینه نانوکامپوزیت‌های پلیمر-نانوذرات رسی صورت گرفته است. نتایج این تحقیقات نشان می‌دهد که خواص ترمومکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانوذرات رسی، تنها با افزودن میزان کمی از سیلیکات‌های لایه‌ای (کمتر از 5 درصد وزنی) به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. دلیل اصلی این بهبود خواص در این دسته از نانوکامپوزیت‌ها برهمکنش سطحی بالای میان ماتریس و سیلیکات لایه‌ای و همچنین نسبت ابعادی بالای نانوذرات رسی پراکنده شده در ماتریس پلیمری می‌باشد [1]. هیک و شمس‌الضحی [2]، به مطالعه تأثیرات ذرات نانویی خاک رس مانند مونت موریلونیت بر بهبود خواص مکانیکی و حرارتی مواد کامپوزیتی پلیمری تقویت شده با الیاف پرداختند. آن‌ها از روش توزیع به کمک خلأ¹ برای ساخت نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه-نانورس استفاده کردند و توانستند به ساختار بین لایه‌ای دست یابند. آن‌ها دریافتند که تنها با افزایش 1 درصد وزنی نانو سیلیکات، استحکام برشی بین لایه‌ای، استحکام خمشی و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه-نانورس به ترتیب 44، 24 و 23 درصد نسبت به کامپوزیت‌های اپوکسی-الیاف شیشه بهبود می‌یابد. آن‌ها این بهبود خواص با افزایش میزان ناچیز از نانوذرات رس را با دلایل زیر توجیه نمودند:

- بهبود خواص ماتریس به دلیل ساختار بین لایه‌ای² آن
- برهم‌کنش یا اثر تشدید کننده بین ماتریس پلیمری، الیاف شیشه و نانوذرات رس
- بهبود چسبندگی بین ماتریس و الیاف به دلیل حضور نانورس
- یاسمین و همکارانش [3] دریافتند که با افزایش میزان نانوذرات رسی در ماتریس اپوکسی، مدول کششی (سفتی) نیز افزایش می‌یابد، این در حالی است که استحکام کششی و کرنش تا شکست با افزایش میزان نانوذرات رسی در ماتریس، کاهش می‌یابند.

مطالعه خواص مکانیکی و مورفولوژی سیستم اپوکسی و مونت موریلونیت اصلاح شده با اکتادسیل آمونیم³ که توسط بکر و همکارانش انجام شده است، نشان دهنده بهبود مدول و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت در مقایسه با اپوکسی خالص و ایجاد ترکیبی از ساختار بین لایه‌ای و اکسفولیت شده می‌باشد [4]. ژانگ و همکارانش [5] بهبودی به میزان 88 و 21 درصد به ترتیب در استحکام ضربه‌ای و استحکام کششی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-کلی با افزودن تنها 3 درصد وزنی نانوذرات رسی طبیعی به ماتریس مشاهده نمودند.

لام و همکارانش [6]، در پژوهشی به بررسی دقیق تأثیر امواج فراصوت بر ساختار نانوکامپوزیت و چگونگی پراکندگی ذرات نانو در ماتریس پلیمری پرداخته‌اند. در این پژوهش جهت ساخت نمونه‌ها، 4% نانوکلی به صورت دستی در رزین مخلوط شده و سپس در مدت زمان‌های مختلف در دمای اتاق سونیکیته می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با سونیکیته نمودن نمونه‌ها در مدت زمان 10 دقیقه، بهترین خواص مکانیکی را برای نمونه‌ها با 4 درصد وزنی نانوکلی بدست می‌دهد. در این پژوهش، همچنین نشان داده شد که با انجام عملیات سونیکشن ساده امکان ورقه ورقه شدگی ساختار وجود ندارد.

کی و همکارانش [7]، تأثیر افزودن نانورس بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می‌داد هر چند که افزودن نانورس باعث افزایش قابل توجه مدول الاستیک و چقرمگی شکست رزین

اپوکسی می‌شود اما استحکام شکست و کرنش شکست با افزایش میزان نانوذرات رسی به صورت قابل توجهی کاهش می‌یابند. آن‌ها استحکام و کرنش پایین را با دلایل زیر توجیه نمودند:

- تشکیل حباب‌های هوا در مخلوط طی عملیات اختلاط به دلیل ویسکوزیته بالای آن (مخصوصاً در مقادیر بالای نانوذرات رسی)
- کلوخه‌ای شدن نانوذرات رس در رزین به دلیل پراکندگی ضعیف
- وجود تمرکز تنش بالا در مرز مشترک نانوذرات رس و ماتریس
- به دلایل ذکر شده، تحت بارگذاری کششی، ترک‌ها از نواحی ضعیف نمونه شروع به رشد کرده و در نتیجه استحکام و کرنش شکست اپوکسی کاهش می‌یابد.

نگو و همکارانش [8]، اثر نانوذرات رس را بر خواص مکانیکی دو سیستم رزین اپوکسی بررسی کردند. نوع اول، نوع لاستیکی (دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر از دمای محیط) و نوع دوم، نوع شیشه‌ای (دمای انتقال شیشه‌ای بالاتر از دمای محیط). نتایج آن‌ها نشان می‌داد که استحکام کششی، مدول و چقرمگی برای نمونه اپوکسی لاستیکی به طور چشم‌گیری بهبود یافته بود. آن‌ها اثر تقویت‌کنندگی بهتر اپوکسی لاستیکی را به دلایل زیر دانستند: پخش شدگی بهتر، لایه لایه شدگی یا ورقه ورقه شدگی بهتر، بالا بودن نسبت مشارکت خواص مکانیکی نانوذرات رس به دلیل پایین بودن خواص مکانیکی ماتریس لاستیکی در مقایسه با نوع شیشه‌ای، قابلیت صف‌آرایی نانورس هنگام اعمال تنش به علت ساختار آزادتر اپوکسی لاستیکی.

شفیع‌الله خان و همکارانش [9،10] اثر افزودن نانوذرات رسی را بر رفتار خستگی و خواص باقیمانده پس از اعمال تنش‌های چرخه‌ای کششی-کششی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف کربن مورد بررسی قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان می‌داد که افزودن نانوذرات رسی در کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف کربن نه تنها باعث بهبود خواص مکانیکی آن‌ها در بارگذاری استاتیکی می‌گردد بلکه سبب بهبود عمر خستگی در یک بارگذاری دوره‌ای معین و افزایش خواص باقیمانده پس از اعمال بارگذاری خستگی نیز می‌گردد. آن‌ها دلیل این بهبود خواص در هر دو حالت بارگذاری استاتیکی و خستگی را به جهت تأثیر نانوذرات رسی در بهبود چسبندگی بین سطح مشترک ماتریس و الیاف کربنی می‌دانستند. در این پژوهش نیز، بیشترین بهبود در عمر خستگی، در نمونه‌های با 3 درصد وزنی نانوکلی به میزان 74 درصد مشاهده شده است.

چان و همکارانش [11،12] با انجام بررسی‌های دقیق بر روی سطح مشترک نانوذرات رسی و ماتریس پلیمری در کامپوزیت‌های پایه پلیمری در حضور نانورس، نشان دادند که سیلیکون موجود در نانورس با اتم‌های اکسیژن و کربن موجود در اپوکسی و در نتیجه اپوکسی واکنش داده و باعث ایجاد پیوند شیمیایی بین سطح مشترک نانوذرات رس و ماتریس می‌شود. بنابراین افزایش خواص مکانیکی و حرارتی کامپوزیت‌های پلیمری که در بسیاری از مقالات به آن اشاره شده است به دلیل وجود همین چسبندگی بین سطح مشترک ماتریس پلیمری و نانوذرات رسی می‌باشد. آن‌ها با افزودن تنها 5 درصد وزنی نانوذرات رسی به ماتریس اپوکسی افزایش 34 و 25 درصدی در مدول یانگ و استحکام کششی نانوکامپوزیت در مقایسه با اپوکسی خالص مشاهده نمودند.

میرعابدینی و همکارانش [13] خواص مکانیکی، حرارتی و ضد خوردگی پوشش‌های نانوکامپوزیتی پایه اپوکسی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها برای ساخت نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی/کلی از هاردنر اف 205 و رزین اپیون 828 استفاده نمودند و برای بهبود پراکندگی نانوذرات رسی از حلال بهره بردند.

1- Vacuum assisted resin infusion method (VARIM)

2- Intercalated

3- Nanomer I.30E

2-2- ساخت نانوکامپوزیت پایه اپوکسی تقویت شده با نانوذرات رسی

برای مقایسه خواص نانوکامپوزیت‌های ساخته شده از جنس اپوکسی/نانورس با هر کدام از سخت کننده‌های موجود، سعی شده است تا مراحل ساخت و آماده‌سازی نمونه‌ها کاملاً یکسان صورت گیرد، بدین منظور روش ساخت ارائه شده برای هر دو مورد ذکر شده معتبر می‌باشد. ابتدا برای خشک نمودن نانوذرات رسی، کلویسید سی بی به مدت 24 ساعت در درجه حرارت 80 درجه سانتی‌گراد در آون خلأ قرار داده شد. علاوه بر این با توجه به بالا بودن ویسکوزیته رزین انتخاب شده، رزین را تا دمای 80 درجه سانتی‌گراد به مدت 30 دقیقه حرارت داده تا ویسکوزیته آن کاهش یابد. سپس نانوذرات رسی خشک شده با درصد‌های وزنی 0، 1/5، 3 و 5 نسبت به کل سیستم رزین (اپوکسی و سخت کننده) به اپوکسی (ایپون 828) اضافه شده و با همزن مکانیکی به صورت اختلاط برشی با سرعت 3000 دور بر دقیقه به مدت 2 ساعت مخلوط گردید. در طول مدت هم زدن سعی شده تا دمای مخلوط، در 60 درجه سانتی‌گراد ثابت نگه داشته شود. سپس مخلوط با استفاده از دستگاه آلتراسونیک به مدت 20 دقیقه تحت امواج فراصوتی⁶ با توان 150 kW/cm^2 و دامنه $5 \mu\text{m}$ قرار گرفت تا نانوذرات رسی درون پایه اپوکسی پخش شود. در طی این مرحله هر 5 دقیقه دستگاه خاموش شده و میله⁷ دستگاه آلتراسونیک تمیز می‌گردید. پس از آن برای حذف حباب‌های ایجاد شده در مخلوط طی عمل اختلاط، اپوکسی-نانورس تهیه شده برای مدت 30 دقیقه در دمای 60 درجه سانتی‌گراد در آون خلأ قرار داده شد و پس از حباب زدایی در محیط آزمایشگاه قرار گرفت تا دمای آن تا درجه حرارت محیط کاهش یابد.

2-3- ساخت نمونه‌ها

برای تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/نانورس از آزمون‌های استاندارد کشش و خمش سه نقطه‌ای، به ترتیب بر اساس استانداردهای ASTM D 638 و BS ISO 178، استفاده شده است. برای ساخت نمونه‌های مربوط به این آزمون‌ها از قالب‌های لاستیکی سیلیکونی استفاده شده است. این قالب‌ها با استفاده از مدل‌های اولیه موجود به وسیله قالب‌گیری ساخته شده‌اند. مزیت قالب‌های سیلیکونی دقت ابعادی بسیار بالا، مقاومت حرارتی بالا، انعطاف‌پذیری بالا و انتقال حرارت مناسب می‌باشد. شرایط پخت در درجه حرارت محیط و به مدت یک هفته بوده است.

به منظور ساخت نمونه‌ها، پس از ساخت مخلوط اپوکسی-نانورس و بعد از انجام عملیات حباب زدایی و سرد شدن آن تا درجه حرارت محیط، میزان محاسبه شده از سخت کننده به مخلوط تهیه شده اضافه می‌شود و به مدت 5 دقیقه به آرامی با دست هم زده می‌شود. در این مرحله سعی شده تا درجه حرارت اپوکسی-نانورس تولید شده قبل از افزودن سخت کننده تا دمای محیط کاهش یابد تا عمل پخت⁸ با سرعت کمتری صورت گیرد. پس از آن محلول تهیه شده به آرامی به قالب‌های سیلیکونی مربوط به نمونه‌های کشش و خمش ریخته می‌شوند و در نهایت پخت نمونه‌ها به صورت هوا پخت و در دمای محیط صورت می‌گیرد. قابل ذکر است که تعداد نمونه‌های ساخته شده برای انجام هر یک از آزمون‌های کشش و خمش در هر درصد وزنی از نانوذرات رسی، 5 عدد می‌باشد. نمونه‌های مربوط به آزمون‌های کشش تک محوری و خمش سه نقطه‌ای به ترتیب در شکل‌های 1-الف و 1-ب نشان داده شده‌اند.

جدول 1 خواص نانوذرات رسی اصلاح شده

غلظت اصلاح کننده [*] Meq	اصلاح کننده آلی	فاصله بین صفحات A	دانسیته g/ml	نانورس
90	MT2EtOH ^{**}	18/5	1/98	کلویسید سی بی

*: در هر 100 گرم نانورس

** : methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

نتایج برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/نانورس نشان دهنده کاهش خواص مکانیکی با افزایش درصد وزنی نانوکلی بود که این امر احتمالاً به دلیل عدم حذف کامل حلال از سیستم و وجود حباب در بین توده‌های نانورس بوده است. پل و همکارانش در پژوهش‌هایی جداگانه [14-16] به بررسی تأثیر افزودن نانوذرات کلویسید سی بی بر رفتار بالستیکی و خواص مکانیکی مواد مرکب لایه‌ای الیاف شیشه-اپوکسی با بافت دو بعدی ساخته شده با روش تزریق به کمک خلأ پرداخته‌اند. آن‌ها دریافتند که حالت بهینه افزایش خواص بالستیکی در سرعت‌های نزدیک به حد بالستیک با افزودن 3 درصد وزنی نانوذرات رسی به مقدار 10 درصد و برای سرعت‌های نسبتاً بیش از حد بالستیک با افزودن 10 درصد وزنی نانوذرات رسی به مقدار 20 درصد بدست می‌آید. همچنین نتایج آن‌ها نشان می‌داد با وجود این که کرنش شکست نانو مواد مرکب هیبریدی با افزایش درصد وزنی نانوذرات رسی تقریباً ثابت باقی می‌ماند، ولی افزایش حداکثری 15/5 درصدی در مدول یانگ و 11 درصدی در مقاومت شکست، در حالت 3 درصد وزنی نانوذرات مشاهده می‌شود و با افزایش بیشتر میزان نانوذرات رسی در ماتریس اپوکسی خواص مکانیکی کاهش چشم‌گیری می‌یابد.

در این مقاله، تأثیر افزودن نانوذرات اصلاح شده رسی بر خواص مکانیکی دو سیستم رزین اپوکسی، سخت شده با دو سخت کننده تتا و اف 205، بررسی شده است. به منظور تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیتی اپوکسی/نانورس از آزمون‌های کشش تک محوری و خمش سه نقطه‌ای استفاده شده همچنین پراش پرتو ایکس برای بررسی نوع ساختار و چگونگی پراکندگی نانوذرات رسی در ماتریس اپوکسی مورد استفاده قرار گرفته است.

2- آزمایش

2-1- مواد

مواد مورد استفاده، شامل رزین اپوکسی و نانوذرات رسی اصلاح شده می‌باشد. اپوکسی مورد استفاده، سامانه دو جزئی شامل رزین اپوکسی دیگلیسیدیل اتر بیس فنول نوع A¹ با نام تجاری ایپون 828 تولید شده توسط شرکت شل است. در این پژوهش از دو نوع ماده به عنوان سخت کننده استفاده شده تا پس از انجام آزمون‌های مربوط به خواص مکانیکی، سخت کننده مناسب در تحقیقی دیگر به منظور ساخت پوسته‌های مشبک نانوکامپوزیتی مورد استفاده قرار گیرد. این سخت کننده‌ها عبارتند از: سخت کننده تری اتیلن تترامین با نام تجاری تتا² و سخت کننده سیکلو آلیفاتیک آمینی اصلاح شده با نام تجاری اف 205³. این سخت کننده‌ها به ترتیب با نسبت وزنی 13:100 و 58:100 نسبت به پایه اپوکسی (قسمت اول) با آن مخلوط می‌شوند. علاوه بر این، در این پژوهش از یک نانورس طبیعی اصلاح شده به شکل صفحه‌ای با نام تجاری کلویسید سی بی⁴ (مونت موریلونیت اصلاح شده با نمک آمونیوم) تولید شده توسط شرکت ساترن کلی⁵ آمریکا استفاده گردید. خواص مربوط به نانورس انتخابی در جدول 1 ذکر شده است.

1- DGEBA
2- Epikure 3234
3- Epikure F-205
4- Cloisite 30B
5- Southern Clay

6- Ultrasonic
7- Probe
8- Curing

سخت کننده اف 205) و n یک مقدار عددی است که بیانگر درصد نانوذرات رسی در ماتریس می‌باشد و رقم صحیح درصد نانوذرات رسی در ماتریس اپوکسی است. برای مثال T1 معرف نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی/نانورس سخت شده با هاردنر تا و با 1/5 درصد وزنی از نانوذرات رسی می‌باشد.

4-2- شناسایی نمونه‌ها و آزمون‌های مکانیکی

توزیع نانوذرات رسی در زمینه اپوکسی و مورفولوژی ساختار نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-نانورس، به روش پراش پرتو ایکس بررسی شده است. برای این منظور از دستگاه فیلیپس¹ آزمایشگاه اشعه ایکس دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده است. الگوهای پراش اشعه ایکس با تابش Cu Kα در 40kV و جریان 30mA در محدوده 1 تا 10 درجه و نرخ روبش 0/02 درجه بر ثانیه تهیه شده‌اند.

به منظور تعیین خواص مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی نیز از آزمون‌های کشش تک محوری و خمش سه نقطه‌ای استفاده شده است. این آزمون‌ها، رایج‌ترین نوع آزمون‌های مواد برای تعیین مشخصات اولیه مکانیکی می‌باشد. این آزمون‌ها به طور گسترده‌ای برای مواد کامپوزیتی مورد مطالعه قرار گرفته است. با استفاده از این آزمون‌ها می‌توان مدول و استحکام کششی و خمشی و همچنین کرنش نهایی شکست و چقرمگی (مساحت زیر نمودار تنش-کرنش) را گزارش نمود. نمونه‌های کشش و خمش به ترتیب تحت استانداردهای ASTM D 638 و BS ISO 178، تحت آزمون قرار گرفته‌اند که برای این منظور از دستگاه اینسترون² آزمایشگاه خواص مواد دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده است. برای اندازه‌گیری دقیق کرنش و مدول کششی، از یک اکستنسومتر³ تک محوری در آزمون کشش استفاده شده است. در شکل‌های 2- الف و 2- ب نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی/نانورس به ترتیب تحت آزمون‌های کشش تک محوری و خمش سه نقطه‌ای نشان داده شده است.

3- نتایج و بحث

پراش پرتو ایکس امکان شناخت مورفولوژی نمونه‌های نانوکامپوزیتی و چگونگی توزیع نانوذرات رسی در زمینه اپوکسی را فراهم می‌کند. در شکل 3 نتایج مربوط به پراش پرتو ایکس نانوذرات رسی اصلاح شده، نشان داده شده است و همان طور که از شکل مشخص است نانوذرات رسی کلویسید سی بی دارای بیشینه مقداری در منحنی پراش اشعه ایکس در زاویه جدایش $2\theta = 4/73^\circ$ می‌باشد که بر اساس رابطه براگ [13]، فاصله بین صفحه‌ای نانوذرات رسی برابر با 18/65 آنگستروم می‌باشد.

جدول 2 نتایج مربوط به آزمون پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/

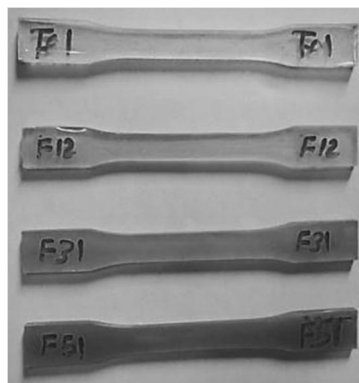
نانورس سخت شده با هاردنر تا و با درصد‌های وزنی 1/5، 3 و 5 درصد از نانورس

کد نمونه	T5	T3	T1
موقعیت $[2^\circ \theta]$	2/63	2/56	2/58
فاصله صفحات نانورس $[\text{\AA}]^4$	39/03	40/08	39/73

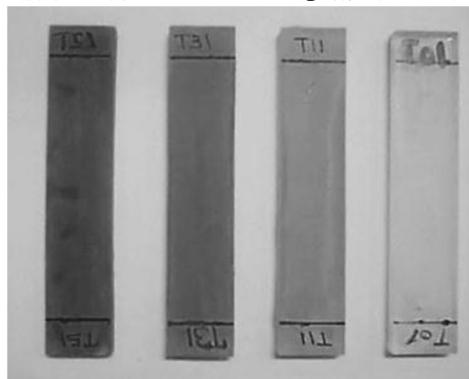
جدول 3 نتایج مربوط به آزمون پراش اشعه ایکس برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/

نانورس سخت شده با هاردنر اف 205 با درصد‌های وزنی 1/5، 3 و 5 درصد از نانورس

کد نمونه	F5	F3	F1
موقعیت $[2^\circ \theta]$	2/78	2/82	2/92
فاصله صفحات نانورس $[\text{\AA}]$	36/92	36/31	35/08



الف) نمونه‌های نانوکامپوزیتی سخت شده با اف 205 مربوط به آزمون کشش



ب) نمونه‌های نانوکامپوزیتی سخت شده با تا مربوط به آزمون خمش
شکل 1 نمونه‌های نانوکامپوزیتی تولید شده

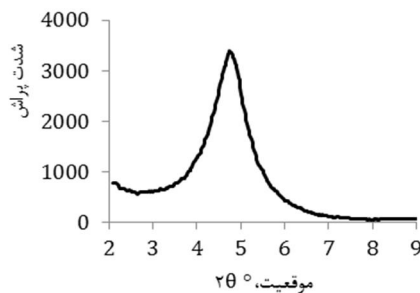


ب) نمونه خمش سه نقطه‌ای



الف) نمونه کشش

شکل 2 نمونه‌های کشش و خمش در حین آزمایش



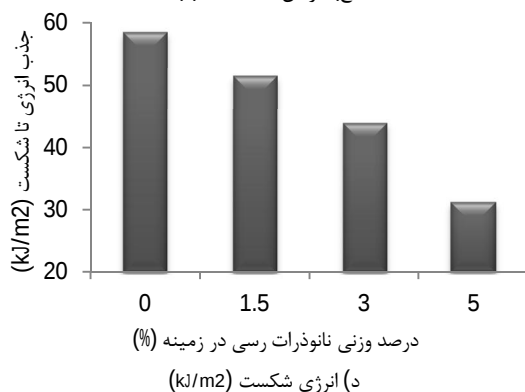
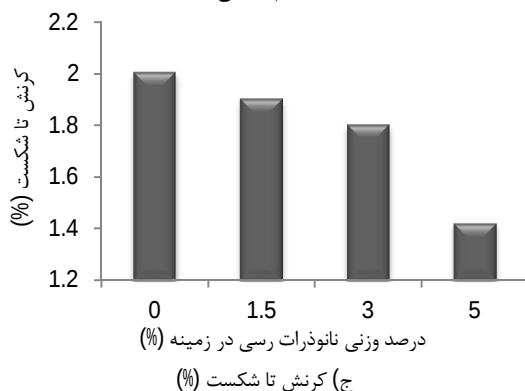
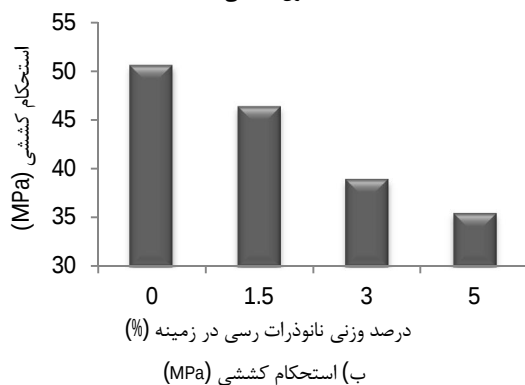
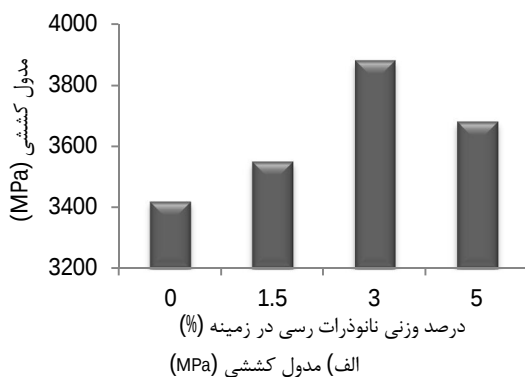
شکل 3 پراش پرتو ایکس مربوط به نانوذرات رسی اصلاح شده

نام‌گذاری نمونه‌ها در این مقاله به صورت An می‌باشد که حرف A معرف حرف اول سخت کننده مورد استفاده بوده (T برای سخت کننده تا و F برای

1- Philips X'Pert
2- INSTRON 5500R
3- Extensometer
4- D-spacing

جدول 4 خلاصه ای از روند تغییرات خواص کششی سیستم رزین اپوکسی - تتا با افزودن درصد‌های مختلف نانوذرات رسی به آن

کد نمونه	استحکام کششی مدول کششی کرنش شکست جذب انرژی تا شکست	تغییرات خواص نسبت به اپوکسی خالص (%)
T1	-8/27	3/8
T3	-23/07	13/43
T5	-29/88	7/6
	-11/96	-5/09
	-24/88	-10/07
	-46/80	-29/04



شکل 4 تغییرات خواص کششی نمونه‌های نانوکامپوزیتی سخت شده با هاردنر تتا

نتایج مربوط به پراش پرتوی ایکس مربوط به نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - نانورس سخت شده با سخت کننده‌های تتا و اف 205 با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات رسی به ترتیب در جدول 2 و جدول 3 نشان داده شده است.

با توجه به نتایج آزمون XRD مربوط به نمونه‌های نانوکامپوزیتی در هر دو سیستم رزین اپوکسی، فاصله صفحات نانوذرات رسی در نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/ نانورس حدوداً به بیش از 2 برابر افزایش یافته و زاویه پراش پرتوی ایکس تا حدود $2/5^\circ$ کاهش می‌یابد. این بازشدگی فاصله صفحات نانوذرات رسی در هر دو سیستم رزین اپوکسی نشان دهنده تولید نانوکامپوزیت‌هایی با مورفولوژی بین لایه‌ای است. بیشترین بازشدگی صفحات نانوذرات رسی در نمونه‌های پخت شده با هاردنر تتا مربوط به نمونه‌های با محتوی 3 درصد وزنی نانوذرات رسی و در نانوکامپوزیت‌های پخت شده با سخت کننده اف 205 مربوط به نمونه‌های با 5 درصد وزنی از نانوذرات رسی می‌باشد. در عین حال، تفاوت چشم‌گیری در فاصله صفحات نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی - نانورس سخت شده با هر یک از سخت کننده‌های تتا و اف 205 دیده نمی‌شود.

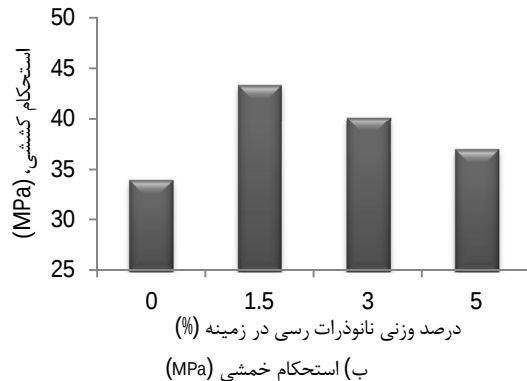
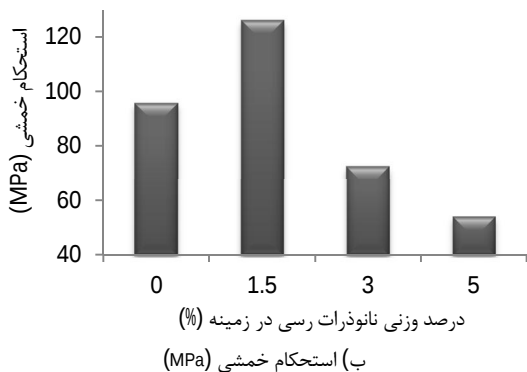
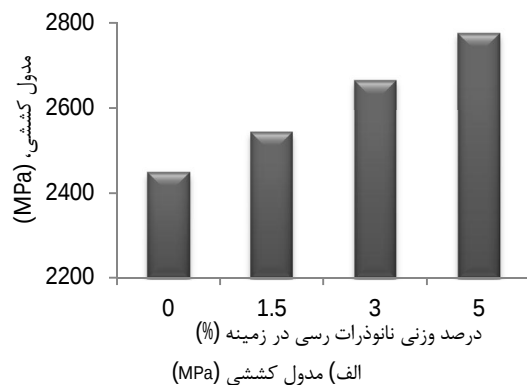
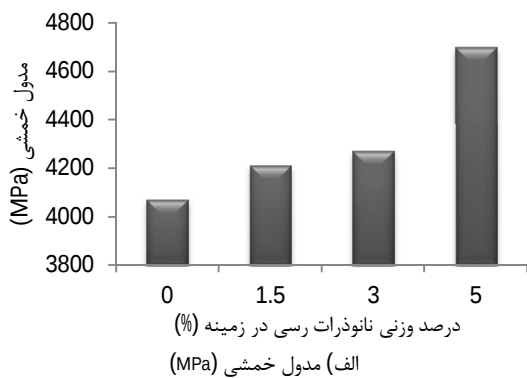
علاوه بر این همان‌طور که از داده‌های ارائه شده در جدول 2 مشهود است، روند افزایشی فاصله صفحات نانوذرات رسی با افزودن آن به زمینه در نمونه‌های سخت شده با هاردنر اف 205 کمی بیشتر بوده اما میزان باز شدگی صفحات نانوذرات رسی در آن‌ها کمتر می‌باشد. از آنجایی که ویسکوزیته سخت کننده تتا (0.03 Pa.s) کمتر از ویسکوزیته سخت کننده اف 205 (0.5-0.7 Pa.s) می‌باشد، ویسکوزیته نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/ نانورس سخت با تتا نیز کمتر بوده و در نتیجه پراکندگی مناسب‌تری از نانوذرات رسی در رزین اپوکسی سخت شده با هاردنر تتا صورت می‌گیرد. در نتیجه میزان بازشدگی صفحات نانوذرات رسی در نمونه‌های سخت شده با هاردنر تتا بیشتر خواهد بود.

تهیه نانوکامپوزیت‌هایی با مورفولوژی بین لایه‌ای به معنای قرار گرفتن زنجیره‌های پلیمری بین لایه‌های نانوذرات رسی و در نتیجه افزایش فاصله صفحات نانوذرات رسی می‌باشد که این امر سبب افزایش سطح تماس و بهبود خواص می‌شود و بهره برداری از مزایای فاز نانو را فراهم می‌سازد [1].

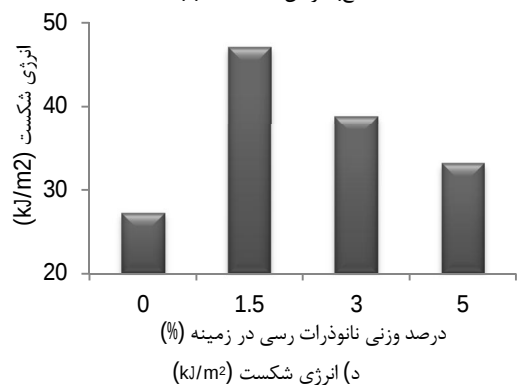
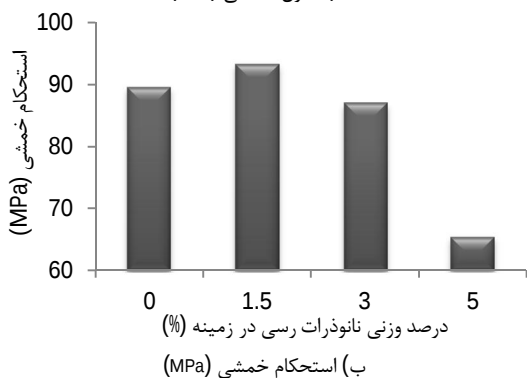
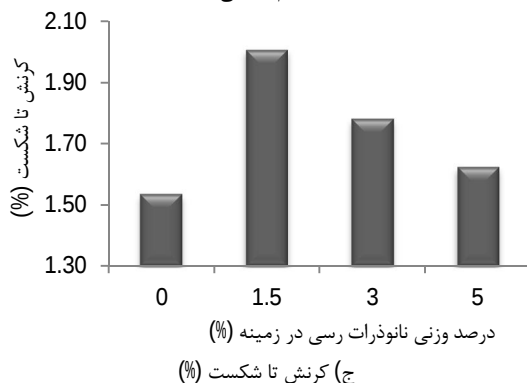
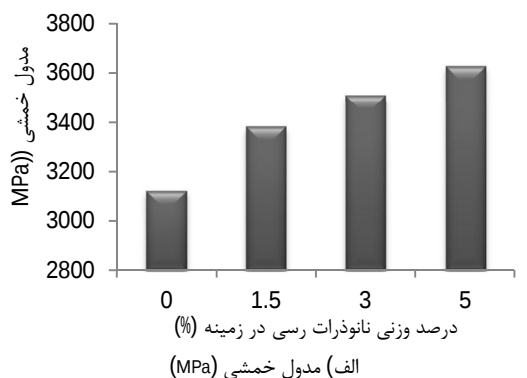
شکل 4 تغییرات مدول کششی، استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی/ نانورس سخت شده با هاردنر تتا را در درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات رسی نشان می‌دهد. خلاصه این نتایج در جدول 4 ذکر شده است. همان‌طور که می‌توان دید، در این سیستم رزین اپوکسی، با افزودن نانوذرات رسی به ماتریس اپوکسی، بیشترین مقدار برای مدول کششی برای نمونه‌های با 3 درصد وزنی نانورس و به میزان 13/43 درصد حاصل می‌شود و با افزودن نانوذرات بیش از این مقدار، مدول کششی به میزان اندکی کاهش می‌یابد. این در حالی است که با افزودن نانوذرات رسی تا 5 درصد وزنی سایر خواص کششی مربوط به این نانوکامپوزیت‌ها از جمله استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست، به صورت پیوسته کاهش می‌یابد و بیشترین کاهش این خواص به ترتیب به میزان 29/88، -29/04 و -46/80 درصد در مقایسه با اپوکسی خالص مربوط به نمونه‌های با 5 درصد وزنی نانورس می‌باشد.

به عبارت دیگر، نتایج نشان می‌دهند که با افزودن نانوذرات رسی به ماتریس اپوکسی سخت شده با هاردنر تتا، نمونه‌های تردتری نسبت به اپوکسی خالص حاصل می‌شود.

در شکل 5 نیز تغییرات مدول کششی، استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست برای نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - نانورس سخت شده با هاردنر اف 205 با درصد‌های وزنی مختلف از نانوذرات رسی نشان داده شده است. خلاصه این نتایج در جدول 5 ذکر شده است.



شکل 6 تغییرات خواص خمشی نمونه‌های نانوکامپوزیتی سخت شده با هاردنر تتا



شکل 5 تغییرات خواص مکانیکی نمونه‌های نانوکامپوزیتی سخت شده با اف 205

جدول 5 خلاصه‌ای از روند تغییرات خواص کششی سیستم رزین اپوکسی - اف 205 با

افزودن درصد‌های مختلف نانوذرات رسی به آن				
استحکام کششی مدول کششی کرنش شکست جذب انرژی تا شکست				
کد نمونه				
تغییرات خواص نسبت به اپوکسی خالص (%)				
72/90	30/58	3/86	27/86	F1
42/50	15/96	8/82	18/39	F3
22/05	5/72	13/4	9/05	F5

همان‌طور که می‌توان دید، برای نمونه‌های سخت شده با هاردنر اف 205، افزودن نانوذرات رسی کلویزیت سی بی به ماتریس اپوکسی باعث افزایش مدول کششی می‌شود و بیشترین مدول کششی برای نمونه‌های با 5 درصد وزنی نانوذرات رسی و به میزان 13/4 درصد می‌باشد. سایر خواص مکانیکی این نانوکامپوزیت‌ها (استحکام کششی، کرنش تا شکست و جذب انرژی تا شکست) نیز با افزایش نانوذرات رسی به ماتریس اپوکسی افزایش می‌یابند اما

این موضوع می تواند باعث کاهش استحکام به ویژه در درصدهای بالاتر از نانوذرات رسی گردد.

– از آنجایی که هر دو سیستم رزین انتخابی دارای ویسکوزیته نسبتاً بالایی بوده و همچنین با افزودن نانوذرات رسی به رزین اپوکسی، ویسکوزیته آن به میزان قابل توجهی افزایش می یابد؛ بنابراین در درصدهای وزنی بالا از نانوذرات رسی، پراکندگی مناسب نانوذرات رسی در زمینه حاصل نمی شود و همچنین امکان حذف کامل حباب های ایجاد شده در مراحل پراکندگی نانوذرات در زمینه در درصدهای وزنی بالا از نانوذرات امکان پذیر نمی باشد. بنابراین با افزایش درصد وزنی نانوذرات رسی در زمینه پلیمری، استحکام کششی و خمشی این نانوکامپوزیت ها کاهش می یابد و نمونه ها پیش از آن که به بیشینه تحمل خود برسند در مقادیر کمتری از بارهای اعمالی خواهند شکست [7].

4- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر، اثر افزودن نانوذرات رسی بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی سخت شده با دو هاردنر تا و اف 205 به صورت آزمایشگاهی مورد مطالعه قرار گرفته است. مورفولوژی نمونه های نانوکامپوزیتی تولید شده با استفاده از آزمون پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفته و مشاهدات نشان می دهد که توزیع نانوذرات رسی اصلاح شده در زمینه پلیمری هر دو سیستم رزین اپوکسی از نوع بین لایه ای می باشد. خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های اپوکسی/نانورس نیز با استفاده از آزمون های استاندارد کشش تک محوری و خمشی سه نقطه ای در درجه حرارت تعیین شده اند. نتایج مربوط به آزمون های مکانیکی برای هر یک از سیستم های رزین اپوکسی را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:

• نمونه های سخت شده با سخت کننده تا:

– با افزودن نانوذرات رسی به زمینه، مدول کششی افزایش اما سایر خواص کششی از جمله استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست کاهش می یابد.

– با افزودن نانوذرات رسی به زمینه، مدول خمشی به صورت پیوسته افزایش پیدا می کند در صورتی که استحکام خمشی این نانوکامپوزیت ها با افزودن 1/5 درصد وزنی نانوذرات رسی افزایش و سپس با افزایش بیشتر میزان نانوذرات رسی در ماتریس، کاهش می یابد.

– افزودن نانوذرات رسی به ماتریس سبب تردتر شدن آن می گردد.

• نمونه های سخت شده با سخت کننده اف 205:

– با افزودن نانوذرات رسی به زمینه، تمامی خواص کششی از جمله مدول کششی، استحکام کششی، کرنش شکست و میزان جذب انرژی تا شکست افزایش می یابد.

– با افزودن نانوذرات رسی به زمینه، مدول خمشی به صورت پیوسته افزایش می کند در صورتی که استحکام خمشی این نانوکامپوزیت ها، ابتدا با افزودن 1/5 درصد وزنی نانوذرات رسی به میزان کمی افزایش و سپس با افزایش بیشتر میزان نانوذرات رسی در ماتریس، کاهش می یابد.

– افزودن نانوذرات رسی به ماتریس سبب نرم تر شدن آن می گردد.

5- مراجع

- [1] A. A. Azeez, K. Y. Rhee, S. J. Park, D. Hui, Epoxy clay nanocomposites—processing, properties and applications: A review, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 45, No. 1, pp. 308-320, 2013.
- [2] A. Haque, M. Shamsuzzoha, F. Hussain, D. Dean, S2-glass/epoxy polymer nanocomposites: manufacturing, structures, thermal and mechanical properties, *Journal of Composite materials*, Vol. 37, No. 20, pp. 1821-1837, 2003.

بیشینه مقدار این خواص در نمونه های با 1/5 درصد وزنی نانورس اتفاق می افتد که به ترتیب به میزان 27/86، 30/58 و 72/90 درصد در مقایسه با اپوکسی خالص می باشد. به عبارت دیگر با افزودن نانوذرات رسی به ماتریس اپوکسی سخت شده با هاردنر اف 205، نمونه های نرم تری نسبت به اپوکسی خالص حاصل می شود.

با توجه به نتایج مربوط به آزمون کشش بیشترین مدول کششی نانوکامپوزیت های سخت شده با هاردنرهای تا و اف 205 به ترتیب در 3 درصد وزنی نانوذرات رسی و 5 درصد وزنی نانوذرات رسی اتفاق می افتد، که این امر با نتایج مربوط به آزمون پراش اشعه ایکس کاملاً هم خوانی دارد.

نتایج مربوط به آزمون خمشی سه نقطه ای برای نمونه های نانوکامپوزیتی سخت شده با هاردنر تا در شکل 6 و جدول 6 ارائه شده است.

در شکل 7 و جدول 7 نیز نتایج مربوط به رفتار خمشی نمونه های نانوکامپوزیتی سخت شده با سخت کننده اف 205 نشان داده شده است.

همان طور که می توان دید رفتار خمشی هر دو سیستم رزین اپوکسی با افزودن نانوذرات رسی به ماتریس تقریباً یکسان می باشد. به این صورت که در هر دو سیستم رزین اپوکسی تقویت شده با نانوذرات رسی، مدول خمشی به صورت پیوسته با افزایش نانوذرات رسی در ماتریس افزایش یافته به طوری که نمونه های با 5 درصد وزنی از نانوذرات رسی دارای بیشترین مدول خمشی می باشند. این در حالی است که استحکام خمشی این نانوکامپوزیت ها، ابتدا با افزودن 1/5 درصد وزنی نانوذرات رسی به ماتریس افزایش و سپس با افزایش بیشتر میزان نانوذرات رسی در ماتریس، کاهش می یابد.

نتایج مربوط به خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های سخت شده با هاردنرهای تا و اف 205 نشان می دهد که خواص مکانیکی نانوکامپوزیت های سخت شده با هاردنر تا بیشتر از نمونه های سخت شده با هاردنر اف 205 می باشد؛ اما بحث اصلی درباره افزایش خواص مکانیکی با افزایش نانوذرات رسی به زمینه می باشد که همان طور که نتایج نشان داد نانوکامپوزیت های سخت شده با هاردنر اف 205 از این حیث شرایط بهتری دارند.

– بنابراین افزایش خواص مکانیکی (مدول کششی و خمشی) کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با نانوذرات رسی که در این پژوهش نتیجه شده است به دلیل وجود همین چسبندگی بین سطح مشترک ماتریس پلیمری و نانوذرات رسی می باشد [11,12].

– نانوذرات رسی و دسته های تجمع شده آن ها بصورت اینترکت در رزین اپوکسی می توانند همانند یک پرکننده صلب در رزین عمل کرده و مانع گسترش میکروترک ها در یک مسیر مستقیم شوند. اما از سوی دیگر، خود این ذرات به ویژه در تجمع در ابعاد بزرگتر می تواند باعث تمرکز تنش و در نتیجه افزایش تنش و جوانه زدن ترک شوند.

جدول 6 تأثیر افزودن نانوذرات رسی بر خواص مکانیکی (مدول و استحکام خمشی)

نانوکامپوزیت های اپوکسی/کلی پخت شده با هاردنر تا			
T5	T3	T1	کد نمونه
تغییرات خواص نسبت به اپوکسی خالص			
15/44	4/91	3/41	مدول خمشی (%)
-43/45	-24/45	31/51	استحکام خمشی (%)

جدول 7 تأثیر افزودن نانوذرات رسی بر خواص مکانیکی (مدول و استحکام خمشی)

نانوکامپوزیت های اپوکسی/کلی پخت شده با هاردنر اف 205			
F5	F3	F1	کد نمونه
تغییرات خواص نسبت به اپوکسی خالص			
16/13	12/32	8/26	مدول خمشی (%)
-26/98	-2/85	4/14	استحکام خمشی (%)

- [10] S. U. Khan, K. Iqbal, A. Munir, J.-K. Kim, Quasi-static and impact fracture behaviors of CFRPs with nanoclay-filled epoxy matrix, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 42, No. 3, pp. 253-264, 2011.
- [11] M.-l. Chan, K.-t. Lau, T. Wong, F. Cardona, Interfacial bonding characteristic of nanoclay/polymer composites, *Applied Surface Science*, Vol. 258, No. 2, pp. 860-864, 2011.
- [12] M.-l. Chan, K.-t. Lau, T.-t. Wong, M.-p. Ho, D. Hui, Mechanism of reinforcement in a nanoclay/polymer composite, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 42, No. 6, pp. 1708-1712, 2011.
- [13] S. Mirabedini, M. Behzadnasab, K. Kabiri, Effect of various combinations of zirconia and organoclay nanoparticles on mechanical and thermal properties of an epoxy nanocomposite coating, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2012.
- [14] M. H. Pol, G. H. Liaghat, F. Hajiarazi, Experimental investigation of effect of nanoclay on ballistic properties of composites, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 12, No. 1, pp. 11-20, 2012. (In Persian)
- [15] M. H. Pol, G. H. Liaghat, S. Mazdak, Effect of nanoclay particles on the ballistic behavior of glass/epoxy composites- ex[er]periments investigation, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 4, pp. 98-104, 2013. (In Persian)
- [16] M. H. Pol, S. A. Hoseini, Investigation of the tensile and the flexural properties of the glass/epoxy composites reinforced with nanoclay particles, *Modares Mechanical Engineering*(In Progress), (In Persian)
- [3] A. Yasmin, J. L. Abot, I. M. Daniel, Processing of clay/epoxy nanocomposites by shear mixing, *Scripta Materialia*, Vol. 49, No. 1, pp. 81-86, 2003.
- [4] O. Becker, R. Varley, G. Simon, Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins, *Polymer*, Vol. 43, No. 16, pp. 4365-4373, 2002.
- [5] K. Zhang, L. Wang, F. Wang, G. Wang, Z. Li, Preparation and characterization of modified - clay - reinforced and toughened epoxy - resin nanocomposites, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, No. 4, pp. 2649-2652, 2004.
- [6] C.-k. Lam, K.-t. Lau, H.-y. Cheung, H.-y. Ling, Effect of ultrasound sonication in nanoclay clusters of nanoclay/epoxy composites, *Materials Letters*, Vol. 59, No. 11, pp. 1369-1372, 2005.
- [7] B. Qi, Q. Zhang, M. Bannister, Y.-W. Mai, Investigation of the mechanical properties of DGEBA-based epoxy resin with nanoclay additives, *Composite structures*, Vol. 75, No. 1, pp. 514-519, 2006.
- [8] T. D. Ngo, M. T. Ton-That, S. Hoa, K. Cole, Reinforcing effect of organoclay in rubbery and glassy epoxy resins, part 1: Dispersion and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 107, No. 2, pp. 1154-1162, 2008.
- [9] S. U. Khan, A. Munir, R. Hussain, J.-K. Kim, Fatigue damage behaviors of carbon fiber-reinforced epoxy composites containing nanoclay, *Composites Science and Technology*, Vol. 70, No. 14, pp. 2077-2085, 2010.