

سنتر پرکننده‌ی نانو سیلیکون کاربید آمین دار شده و کاربرد آن به منظور بهبود ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت بر پایه‌ی رزین اپوکسی

سید مجتبی موسوی^{۱*}، مهرداد امام وردی^۲ و اکبر میرزایی^۲

۱- دانشیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران
۲- کارشناس ارشد شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ایران

دریافت: دی ۱۳۹۳، بازنگری: اردیبهشت ۱۳۹۴، پذیرش: خرداد ۱۳۹۴

چکیده: در این پژوهش با آمین‌دار کردن نانو ذرات سیلیکون کاربید (SiC)، ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت پلیمری بر پایه رزین اپوکسی اصلاح بررسی شده است. نخست سه مؤلفه‌ی زاویه چیدمان الیاف کربن، درصد وزنی SiC و مقدار عامل پخت در نظر گرفته شد و با انجام محاسبات و شبیه‌سازی نرم‌افزاری و رسم نمودار اورلید، مقادیر هریک از مؤلفه‌ها محاسبه شد. سپس سطح نانو ذرات SiC با غوطه‌وری در هیدروفلوئوریک اسید تبدیل به Si-OH شد و در ادامه نانو ذرات SiC در مایع عامل‌دار کننده (۳-آمینوپروپیل) تری اتوکسی سیلان (APTES) در زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه غوطه‌ور شد. نتیجه‌های آزمون‌های مکانیکی حاکی از ارتقاء ۲۰۶٪ مقاومت کششی و ۲۱۳٪ مقاومت ضربه‌ای با زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه نسبت به مقدارهای به‌دست آمده از نمونه‌های قبل از عامل‌دار کردن است. طیف‌های IR انجام فرایند تشکیل گروه‌های سیلانول و همچنین پخت رزین اپوکسی را تأیید کرده است.

واژه‌های کلیدی: کامپوزیت بر پایه‌ی رزین اپوکسی، پرکننده نانو، سیلیکون کاربید، آمین‌دار کردن، ویژگی‌های مکانیکی

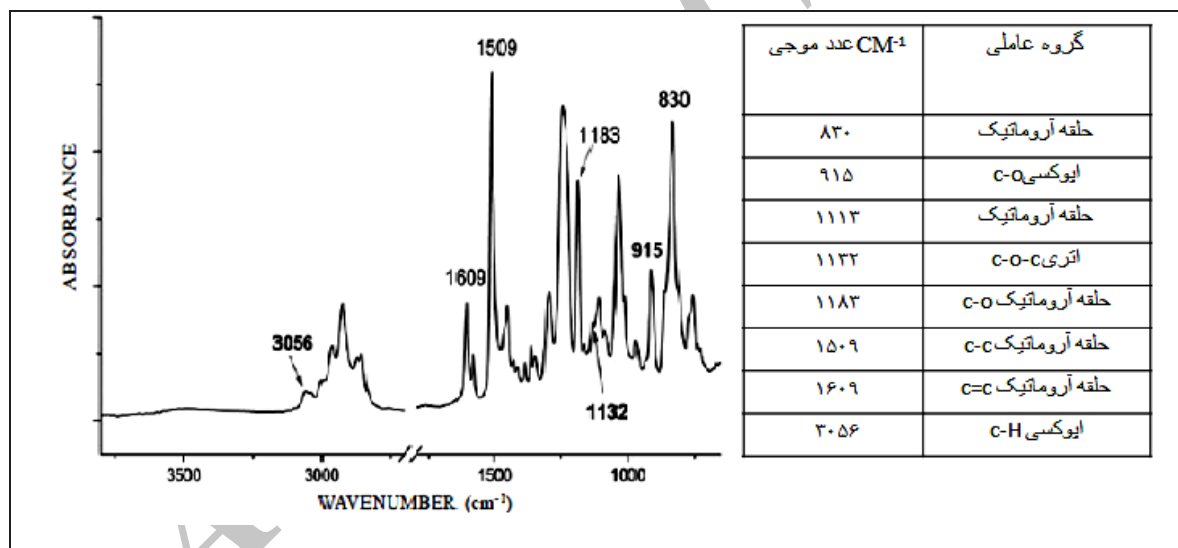
مقدمه

هم‌چنین، فعالیت‌هایی در خصوص اصلاح ویژگی‌های سیلیکون به‌عنوان پرکننده‌ی پر کاربرد در انواع رزین‌ها صورت پذیرفته است. عامل‌دار کردن نیز مورد توجه است که کاربردهای گوناگونی در عرصه‌های زیستی، صنعت پلیمر و ... دارد. ساگار چولاک و همکارانش در دانشگاه سیدنی از پژوهش خود، با بررسی طیف‌های گرفته شده از رزین اپوکسی DGEBA در حالت خام و پس از پخت با عامل PAMS، چنین نتیجه گرفتند که در فرایند پخت رزین اپوکسی ساختار شبکه‌ای به‌وجود می‌آید. این ادعا با توجه به پیک موجود در 915 cm^{-1} که مربوط به پیوند C-O حلقه‌ی اپوکسی است مشخص می‌شود. در طیف‌های

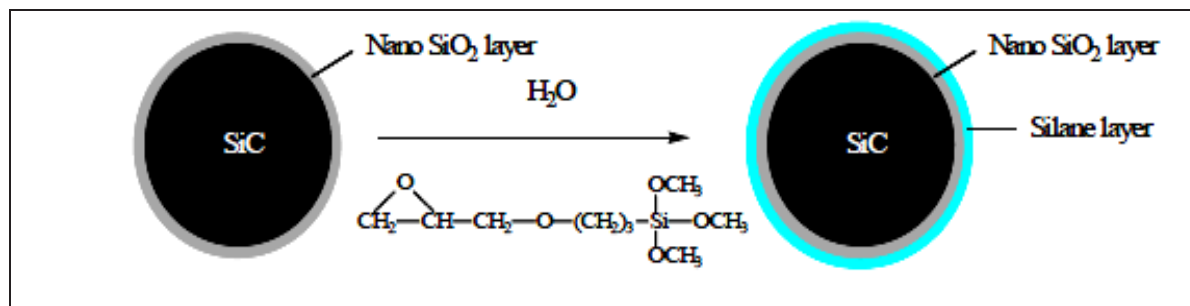
کاربرد گسترده‌ی رزین اپوکسی سبب شده است که پژوهش‌های فراوانی برای بررسی رفتار این ماده و اصلاح و بهبود ویژگی‌های آن صورت پذیرد. پژوهش‌گران با بررسی طیف‌های IR، HNMR و CNMR انواع رزین‌های اپوکسی و بررسی تأثیر مؤلفه‌های متفاوت مانند نوع و مقدار عامل پخت کننده و اثر حضور مواد پرکننده و سایر افزودنی‌ها، دست به ارتقاء ویژگی‌های رزین‌های اپوکسی زده‌اند به‌گونه‌ای که امروزه نقش این رزین‌ها در صنایع متفاوت قابل کتمان نیست. در این راستا، پژوهش‌هایی در زمینه‌ی پخت رزین اپوکسی DGEBA و بررسی طیف‌های IR مربوط انجام شده است.

در شکل ۱ طیف IR رزین اپوکسی DGEBA به همراه جدول عدد موجی گروه‌های عاملی شاخص آورده شده است. سیلیکون کاربید که به‌عنوان پرکننده در ساختارهای کامپوزیتی به کار گرفته می‌شود، قابلیت رسانایی گرمایی کامپوزیت را بسیار بالا می‌برد. در پژوهشی که اویشن لیانگ و همکارانش در دانشگاه جورجیای امریکا انجام دادند، ذرات Si به‌وسیله‌ی یک لایه‌ی نانومتری از SiC پوشش‌دار و سپس در دمای بالا اکسید شدند. پس از آن سطح اکسید شده SiC به‌وسیله گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان، سیلان‌دار شد. این عملیات باعث بهبود ارتباط پرکننده و پلیمر شد. شکل ۲ به‌صورت شماتیک این موضوع را بیان می‌کند. هم‌چنین جدول ۱ نتیجه‌های این پژوهش را در بردارد [۳].

مربوط به رزین اپوکسی خام این پیک وجود دارد ولی در طیف اپوکسی پخته شده با PAMS پیک موردنظر محو می‌شود [۱]. بررسی چگونگی پخت رزین‌های اپوکسی در انواع متفاوت آن به‌وسیله‌ی عوامل پخت متفاوت یکی از مسأله‌های مهم صنعت امروز است و FT-IR ابزار مناسبی برای انجام این پژوهش است. ماریو گزالس و همکارانش در دانشگاه مادرید اسپانیا بیان کردند که دو پیک شاخص در طیف زنجیر اپوکسی وجود دارد که نخستین پیک مربوط به پیوند C-O در حلقه‌ی اپوکسی با عدد موجی 915 cm^{-1} و پیک دوم مربوط به پیوند C-H در حلقه‌ی اپوکسی است که پس از واکنش پخت به CH-OH تبدیل می‌شود. این پیک در بازه‌ی 3050 cm^{-1} و بسیار ضعیف است. کاهش مقدار پیک اول و افزایش مقدار پیک دوم نشانه‌ی پخت رزین اپوکسی است [۲].



شکل ۱ طیف IR رزین اپوکسی DGEBA



شکل ۲ شمای عامل‌دار کردن سطحی SiO₂

طریق رسم نمودار تنش- کرنش اشاره شده است. از این پژوهش نتیجه گرفته شده است که بهترین مقدار استفاده از نانو ذرات Si با اندازهی ۲۰ nm برای دستیابی به بالاترین ویژگی‌های مکانیکی مقدار ۱۵ در صد وزنی است [۵].

حسن محفوظ و همکارانش در دانشگاه تاسکی آلابامای آمریکا به بررسی اثر افزایش نانو پرکنندهی SiC بر روی رزین اپوکسی پرداختند. در روش ایشان از پرکنندهی SiC به همراه عامل پخت دی گلیسیدیل اتر در ماده زمینه رزین اپوکسی از قالب‌گیری (VARTM) استفاده شده است. آن‌ها نتیجه گرفتند که با منظور کردن درصد اجزاء با نسبت‌های: ۶۰ تا ۷۰٪ رزین اپوکسی، ۲۰ تا ۳۰٪ عامل پخت اتری و ۱/۵ تا ۳٪ پرکنندهی SiC، می‌توان ویژگی‌های مکانیکی را ۲۰ تا ۳۰٪ ارتقاء داد [۶].

یوشیایکی ماتسو و همکارانش در دانشگاه هیوگوی ژاپن به این نتیجه رسیدند که ماده زمینه سیلیکایی با نام GO layer که دارای سطح سیلیکایی است پس از این که آب‌کافت می‌شود و گروه‌های Si-OH (سیلانول) تشکیل می‌شود، با RSi(OEt)_3 عامل‌دار شده و تشکیل Si-O-SIR(OEt)_2 را می‌دهد [۷].

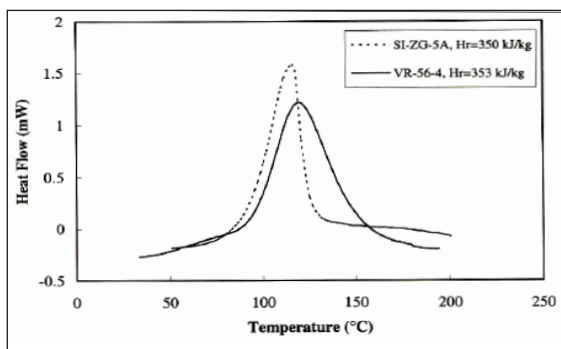
برای تمام کاربردهای Si از جمله استفاده از این مواد به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت‌ها و به‌ویژه در ناحیهی مابین ماده زمینه و مواد تقویت‌کننده که به‌طور معمول تحت اثر نیروهای واندروالسی قرار می‌گیرد، کنترل موفق سطح آن به دلیل واکنش‌پذیری شیمیایی لازم است. بالا بردن سطح ویژهی این گروه از مواد، واکنش‌پذیری آن‌ها را بالا می‌برد. سطح Si می‌تواند طی فرایندهای متفاوت تحت اصلاح سازی سطحی قرار گیرد. تانکا و همکارانش پژوهش‌های خود را در این مورد به انتشار در آوردند [۸].

بیمبو و ماکیلا در مقاله‌ای که در سال ۲۰۱۱ میلادی منتشر ساختند، رسانش دارویی به سلول‌های مخاطی روده به‌وسیلهی نانو ذرات سیلیکون متخلخل عامل‌دار شده را مطرح کردند. در این پژوهش ایجاد پیوندهای موقت واندروالسی بین عامل و دارو باعث انتقال دارو به بافت هدف شده و سپس در آن‌جا پیوند اصلی بین دارو و آنزیم ایجاد شده است [۹].

جدول ۱ نتیجه‌های پژوهش اویژن لیانگ و همکارانش

نمونه	Tg(C)	مقاومت کششی (GPa)
Epoxy	۱,۹۲	۳۵,۷۳
Epoxy+10%wt SiC	۲,۳۳	۶۱,۵۵
Epoxy+20%wt SiC	۲,۶۷	۵۴,۲۲
Epoxy+40%wt SiC	۳,۷۲	۵۰,۰۳

برایان گریمسلی و روبرتو کانو در مرکز پژوهش‌های ناسا ویژگی‌های یک نوع رزین اپوکسی با گرانیوی کم که در ساخت تجهیزات فضایی استفاده می‌شود را مورد مطالعه قرار دادند. بررسی فرایند پخت رزین اپوکسی به‌وسیلهی دو عامل پخت متفاوت آمینی (VR-56-4) و انیدریدی (ZG-5A) موضوع این پژوهش است. ارتباط گرانیوی و درجهی پخت در واحد زمان مورد سنجش قرار گرفت و معلوم شد اگرچه مقدار حداقل گرانیوی با هر دو عامل به‌تقریب یکسان است، اما عامل پخت انیدریدی سریع‌تر و در دمای کمتر و با گرمایی بیشتر نسبت به عامل پخت آمینی باعث پخت رزین اپوکسی می‌شود. شکل ۳ به این مطلب اشاره دارد [۴].



شکل ۳ ارتباط گرانیوی و درجهی پخت در واحد زمان

سی‌تی‌سان از دانشگاه وست لافایت آمریکا در گزارش خود به بحث در مورد اصلاح ویژگی‌های مکانیکی رزین اپوکسی DGEBA با عامل پخت آمین آلیفاتیک حلقوی به‌وسیلهی نانو ذرات Si به‌منظور استفاده در سازه‌های بدنه‌ی کشتی می‌پردازد. در پژوهش وی به بررسی ویژگی‌های مکانیکی رزین اپوکسی از

محاسبات و شبیه‌سازی نرم‌افزاری

در این پژوهش به دلیل وجود عامل‌های کمی فراوان، از روش‌های طراحی آزمایش کمومتریکس برای کاهش تعداد سطوح آزمایش و بهینه‌سازی استفاده شده است. همچنین از نرم‌افزار مینی تب برای آنالیز داده‌ها استفاده شده است. از آنجایی که در نهایت بررسی ویژگی‌های مکانیکی تنش و کرنش در نمودار تنش-کرنش و به‌دست آوردن میزان چقرمگی، تأثیر آمین‌دار شدن را اثبات می‌کند، متغیرهای: مقدار SiC عامل‌دار شده، مقدار هاردنر و جهت الیاف کربن به‌عنوان متغیرهای X_1 ، X_2 و X_3 اجزاء طراحی مخلوط یا همان متغیرهای شبیه‌سازی نرم‌افزاری در نظر گرفته شده است. جدول ۲ مقادیر واقعی و کدگذاری شده عامل‌ها و جدول ۳ سطوح طراحی هم‌زن و مقادیرهای نتیجه‌های آزمون‌های مکانیکی را نشان داده است.

جدول ۲ مقادیر واقعی و کدگذاری شده مؤلفه‌های اساسی

کد مرحله	C. عامل پخت (phr)	B. SiC (wt.%)	A. جهت‌گیری الیاف
۰۰۰۰	۲۱	۰	۰
۰۱۶۷	۲۲,۶۷	۰,۸۳	۱۵,۰۳
۰۳۳۳	۲۴,۳۳	۱,۶۶	۲۹,۹۷
۰۵۰۰	۲۶	۲,۵	۴۵
۰۶۶۷	۲۷,۶۷	۳,۳۳	۶۰,۰۳
۱,۰۰۰	۳۱	۵	۹۰

نمودارهای دو بعدی برای آزمون‌های مکانیکی

اثبات فرایند اصلاح ساختار پرکننده‌ی سیلیکون کاربرد به‌وسیله آزمون‌های ویژگی‌های مکانیکی صورت می‌پذیرد. این آزمون‌ها در کنار بررسی نتیجه‌های طیف‌های شیمیایی می‌تواند کارآمد باشد. امروزه جهت انجام چنین پژوهش‌هایی از روش‌های شبیه‌سازی و طراحی آزمایش استفاده می‌شود تا با کم کردن زمان و هزینه، نتیجه‌های مطلوب زودتر از پیش به‌دست آیند. همان‌طور که اشاره شد در این پژوهش با استفاده از روش‌های شبیه‌سازی و طراحی آزمایش مقادیرهای مناسب اجزاء ترکیب به‌دست می‌آید.

ماکیلا و بی‌مبو هم‌چنین مقاله‌ای در سال ۲۰۱۲ در مجله لانگ مویر با عنوان اصلاح ویژگی‌های سیلیکون کاربرد متخلخل به‌وسیله‌ی عامل آمین منتشر کردند. در این پژوهش آن‌ها به عامل‌دار کردن سیلیکون بر اساس زمان ثابت و غلظت متغیر پرداخته‌اند [۱۰].

یکی از محدودیت‌ها در استفاده از مواد پرکننده، ایجاد شکست در ساختار کامپوزیت به‌واسطه‌ی پدید آمدن مراکز تنش در منطقه‌ی بین فازی است. مرز مشترک ذرات پرکننده و ماتریس پلیمری را منطقه‌ی بین فازی می‌نامند. تنش ایجاد شده در این مناطق با تأثیر بر این مناطق حساس به‌سرعت توسعه پیدا کرده و باعث ایجاد ترک و در نهایت شکست کامپوزیت می‌شود.

هدف از انجام این پژوهش، اصلاح ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت بر پایه رزین اپوکسی از طریق فرایند عامل‌دار کردن نانو ذرات پرکننده‌ی SiC است. با عامل‌دار کردن پرکننده، واکنش بین نانو ذرات پرکننده و پلیمر اتفاق می‌افتد، هم‌چنین سطح ویژه‌ی پرکننده به‌شدت افزایش می‌یابد که این باعث افزایش نیروهای واندروالسی در ناحیه‌ی بین فازی نانو ذره-پلیمر شده و در نتیجه سبب کاهش تنش و افزایش ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت می‌شود.

بخش تجربی

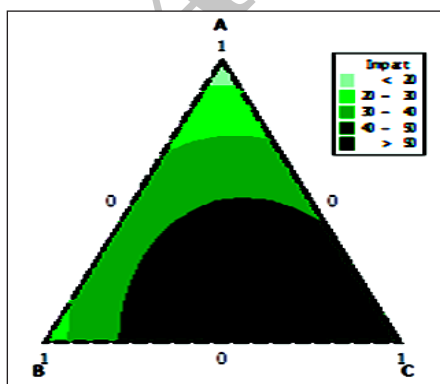
مواد مصرفی

رزین اپوکسی استفاده شده DGEBA با نام تجاری ایپون ۸۲۸ با وزن مولکولی ۱۹۲ g/eq ساخت کارخانه شل آمریکا و عامل پخت (هاردنر) استفاده شده سیکلوالیفاتیک پلی آمین با نام تجاری آرادور ۴۲ ساخت کارخانه‌ی هانسمن است. ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) از کارخانه‌ی مرک آلمان به‌عنوان عامل آمین‌دار کننده و نانو ذرات کروی کاربرد سیلیکون با قطر میانگین ۴۰ تا ۶۰ nm و سطح ویژه ۱۸۰ تا ۲۷۰ g/m² از کارخانه‌ی تکنان تهیه شده است. حلال مورد استفاده در آماده‌سازی نمونه‌ها، تترا هیدرو فوران با درجه خلوص ۹۹٪ بوده که از کارخانه‌ی مرک آلمان تهیه شده است.

جدول ۳ سطوح طراحی همزن

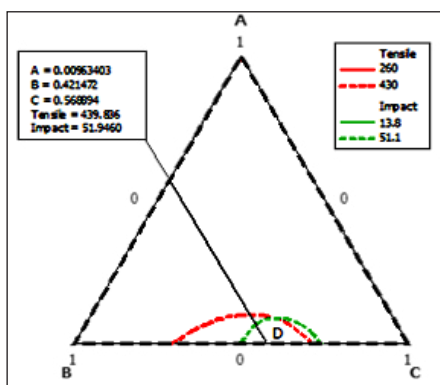
Std	عامل‌های طراحی به‌دست آمده از ضرایب متغیرهای X_1, X_2, X_3			نتیجه‌های آزمون‌ها	
	سطح طراحی	جهت‌گیری الیاف (A)	مقدار SiC (B)	مقدار هاردنر (C)	مقاومت کششی (MPa)
۲	۰,۰۰۰	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰	۳۷۰±۱۴	۲۳,۶±۰,۳
۱	۱,۰۰۰	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۲۶۰±۱۲	۳۸,۱±۰,۴
۳	۰,۰۰۰	۰,۰۰۰	۱,۰۰۰	۳۷۳±۱۱	۴۱,۲±۰,۲
۹	۰,۱۶۷	۰,۶۶۷	۰,۱۶۷	۴۱۴±۰,۸	۴۲,۶±۰,۵
۵	۰,۵۰۰	۰,۰۰۰	۰,۵۰۰	۳۶۲±۱۲	۳۸,۲±۰,۳
۶	۰,۰۰۰	۰,۵۰۰	۰,۵۰۰	۴۳۰±۱۴	۵۱,۱±۰,۴
۷	۰,۳۳۳	۰,۳۳۳	۰,۳۳۳	۴۰۰±۱۲	۴۲,۵±۰,۵
۱۰	۰,۱۶۷	۰,۱۶۷	۰,۶۶۷	۴۲۰±۱۵	۴۹,۵±۰,۳
۴	۰,۵۰۰	۰,۵۰۰	۰,۰۰۰	۳۲۶±۱۴	۳۳,۴±۰,۴
۸	۰,۶۶۷	۰,۱۶۷	۰,۱۶۷	۳۳۲±۱۵	۳۳,۸±۰,۶

می‌دهد. همچنین از نمودار شکل ۴ مشخص می‌شود که بالاترین حد نهایی ضربه در مرز بین عامل‌های B و C رخ می‌دهد که این قسمت از نمودار تیره‌تر از بقیه قسمت‌های نمودار است. این قسمت از نمودار با توجه به جدول شماره ۳ مربوط به سطوح ساخت ۶، ۷ و ۱۰ است که بالاترین حد نهایی ضربه مربوط به سطح ساخت شماره ۶ با $51,1 \text{ kj/m}^2$ است. همچنین با توجه به نمودار شکل ۴ مشخص شده است که بالاترین حد نهایی ضربه در صفر درجه از جهت‌گیری الیاف، ۱۹ درصد وزنی از SiC و ۲۷,۱ phr از درصد وزنی هاردنر به وقوع می‌پیوندد که مقدار آن $52,2 \text{ kj/m}^2$ است.

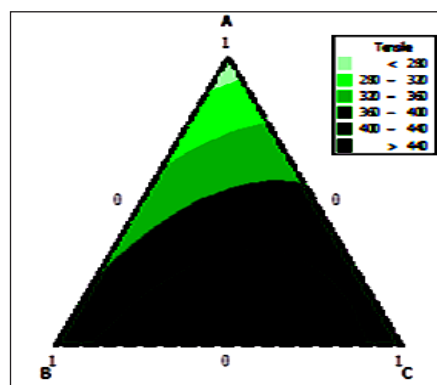


شکل ۴ نمودار دو بعدی برای آزمون ضربه

نمودارهای دو بعدی (۱) و (۲) به ترتیب برای آزمون‌های کشش و ضربه نشان داده شده است. این نوع از نمودارها نشان‌دهنده اثرات تغییر اجزاء مخلوط بر روی جواب نهایی مسأله است. این نوع از نمودارها دارای گستره‌های متفاوتی است و تغییر رنگ در این گستره‌ها تغییرات در جواب نهایی مسأله را در پی خواهد داشت. بنابراین، نواحی از این نمودار که دارای رنگ تیره‌تری هستند دارای اهمیت بیشتری بر روی جواب نهایی مسأله نسبت به نواحی با رنگ روشن‌تر است. شکل‌های شماره ۴ و ۵ به ترتیب نمودارهای دو بعدی را برای آزمون‌های ضربه و کشش نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۵ برای آزمون کشش مشخص است قسمت‌های تیره‌تر این نمودار قسمتهایی است که مقدار حد نهایی کشش بیشترین مقدار خود را دارد (بالاتر از 440 MPa). همان‌طور که از جدول شماره ۳ نیز می‌توان دید این مناطق تیره مربوط به سطوح ساخت ۶، ۷، ۹ و ۱۰ شبیه‌سازی آزمایش است که بیشترین آن برای سطح ساخت شماره ۶ با 430 MPa رخ می‌دهد. همچنین کمترین مقدار کشش در سطح ساخت ۱ با 260 MPa رخ می‌دهد. همچنین با توجه به نمودار شکل ۵ معلوم می‌شود بیشترین حد نهایی کشش 436 MPa در ۱۰ درجه از جهت‌گیری الیاف، ۳ درصد وزنی SiC و ۲۸ phr از هاردنر رخ



شکل ۶ نمودار اورلید برای کشش و ضربه



شکل ۵ نمودار دو بعدی برای آزمون کشش

سیلان با فرایند سیلان دار کردن اصلاح شد. قبل از الحاق سیلان، سطح SiC به وسیله غوطه‌ور شدن در هیدروفلوئوریک اسید فعال سازی شد. به جای باز تولید سیلیکون هیدرید، غوطه‌وری سیلیکون کاربرد در هیدروفلوئوریک اسید باعث شکل گرفتن گروه‌های سیلانول (Si-OH) روی سطح مورد نیاز برای سیلان دار کردن شد.

فرایند فعال سازی بدین صورت بود که مقدار SiC در نقطه بهینه (۲/۳۶ در صد وزنی) که در مرحله قبل (با توجه به نمودار اورلید) به دست آمد به مدت ۵ دقیقه در فلئوریک اسید با نسبت حجمی ۱:۱ غوطه‌ور شد و سپس به مدت ۱۰ ساعت و در دمای ۶۵ °C قرار گرفت تا به طور کامل خشک شود.

آمین دار کردن

پس از ایجاد سیلانول مرحله‌ی عامل دار کردن SiC که دو بخش بود، انجام شد [۸ و ۹]. بخش اول غوطه‌وری در APTES-Toluene و دیگری خشک کردن آن است. برای عامل دار کردن SiC در این مرحله از غلظت ۰/۱ حجمی APTES در حلال تولوئن استفاده شد. پس از آزمایش‌هایی بر روی زمان غوطه‌وری بدین نتیجه دست یافته شد که زمان غوطه‌وری بر حد نهایی کشش و ضربه مؤثر است، به عبارت دیگر زمان غوطه‌وری یک عامل مهم مؤثر بر روی ویژگی‌های مکانیکی است. زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه برای زمان غوطه‌وری SiC‌های سیلانیزه شده در نظر گرفته شد. پس از انجام غوطه‌وری بایستی مازاد APTES حل شده از

نمودار اورلید

برای بهینه کردن ویژگی‌های مکانیکی نانو کامپوزیت‌های هیبریدی ۳ جزئی از جمله کشش و ضربه بایستی توجه داشت که تنها به دست آوردن سطوح طراحی که بالاترین مقدار مقاومت مکانیکی در ضربه و کشش را دارا هستند کافی نیست و بایستی محاسبات آماری و طراحی آزمایش را در آن‌ها پیاده کرد و سپس برترین سطح آزمون را به عنوان ملاک عمل کار تجربی انتخاب کرد. بنابراین، با در نظر گرفتن F-Test و ترسیم نمودار اورلید نسبت بهینه‌ی اجزاء به دست می‌آید. برای رسیدن به بهترین درصد وزنی از اجزا که ویژگی‌های ضربه و کشش با هم در بالاترین مقدار خود باشند از نمودار اورلید استفاده می‌شود. همان طور که در نمودار شکل ۶ مشاهده می‌شود ناحیه‌ای از نمودار که با D نشان داده شده است، ناحیه‌ای است که بالاترین مقدارهای کشش و ضربه در یک زمان به دست می‌آید. با توجه به این نمودار و جدول شماره ۳، بالاترین ویژگی‌های مکانیکی کشش و ضربه در یک سطح ساخت در حدود صفر درجه از جهت گیری الیاف، ۲/۳۶ درصد وزنی از SiC و ۲۶/۶۸ phr از هاردنر رخ می‌دهد که بالاترین ویژگی‌های کشش و ضربه به ترتیب ۴۳۹/۸۳ MPa و ۵۱/۹۴ kJ/m² پیش‌بینی شده است.

تشکیل سیلانول

روند اصلاح سازی سطحی را می‌توان بدین صورت شرح داد که نانو ذرات SiC به صورت شیمیایی با مولکول‌های عاملی آلکوکسی

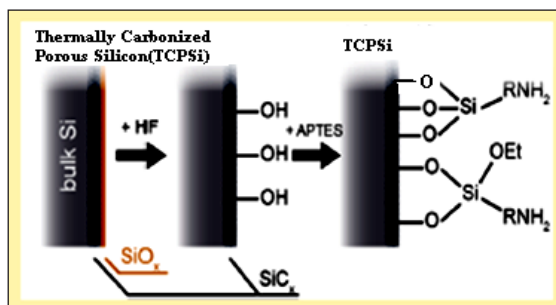
عامل پخت و نانو ذرات سیلیکون کاربرد دار شده، ترکیب به دست آمده تحت موج فراصوت قرار گرفت و ترکیب به دست آمده به صورت فیلم‌های نازک بر روی ورقه‌های الیاف کربن قرار داده شد. پس از این مرحله ورقه‌ها در دمای محیط برای مدت یک شبانه‌روز پخته و سپس داخل آون خلاء به صورت مرحله‌ای، هر مرحله ۳۰ درجه و با فواصل زمانی حداقل ۳ ساعت از دمای ۴۰ تا ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد مورد فرایند پخت نهایی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

ارزیابی نتیجه‌های آزمون‌های مکانیکی

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد زمان غوطه‌ورسازی سیلانول در APTES-Toluene به عنوان یک عامل مؤثر بر روی ویژگی‌های مکانیکی در نظر گرفته شده است. شکل ۸ نمودار حد نهایی ضربه در زمان‌های متفاوت از غوطه‌وری را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که ۳۰ دقیقه غوطه‌وری حد نهایی ضربه را به $55/3 \text{ kJ/m}^2$ می‌رساند. این مقدار ۸٪ بیشتر از مقداری است که غوطه‌وری نداشتیم. این افزایش برای ۴۵ دقیقه غوطه‌وری به ۱۴٪ می‌رسد و بیشترین حد نهایی ضربه برای ۶۰ دقیقه غوطه‌وری بود که تحمل ضربه را به $62/1 \text{ kJ/m}^2$ رساند که ۲۱٪ افزایش را نسبت به حالتی که غوطه‌وری نداشتیم نشان می‌دهد. با افزایش بیشتر زمان غوطه‌وری حد نهایی ضربه کاهش می‌یابد. شکل شماره ۹ نمودار تنش کرنش را برای آزمون کشش زمانی که عامل‌های جهت‌گیری الیاف و درصد وزنی عامل پخت (هاردنر) در نقطه بهینه‌ی خود قرار دارد (صفر درجه از جهت‌گیری الیاف و $26/68 \text{ phr}$ از عامل پخت و $2/36$ درصد وزنی از پرکننده SiC عامل‌دار شده) نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشخص است ۳۰ دقیقه غوطه‌وری حد نهایی کشش را به 496 MPa می‌رساند که نسبت به زمانی که غوطه‌وری انجام نشده بود حد نهایی کشش را ۱۴٪ افزایش داده است. با ۴۵ دقیقه غوطه‌وری حد نهایی کشش، کرنش و مدول الاستیک کمی افزایش می‌یابد. وقتی زمان غوطه‌وری به ۶۰ دقیقه افزایش می‌یابد همانند آزمون ضربه حد نهایی کشش به بالاترین مقدار خود یعنی 525 MPa

بین می‌رفت. به منظور حذف APTES از ساختار نمونه‌ها محصول به صورت پی‌درپی با تولوئن، تولوئن-متانول و متانول شسته شده و به مدت ۳ دقیقه تحت موج فراصوت قرار گرفت شد. در نهایت، نمونه‌ها به مدت ۱۶ ساعت در ۶۵ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

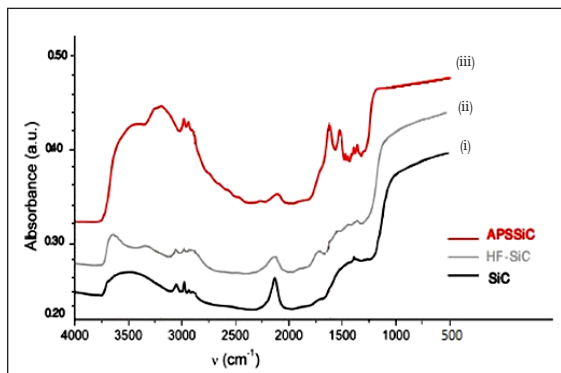


شکل ۷ فرایند عامل‌دار کردن سیلیکون کاربرد

مرحله‌ی پخت با رزین اپوکسی

در مرحله‌ی پس نانو ذرات عامل‌دار شده بایستی به ماتریس رزین اپوکسی افزوده شود. رزین اپوکسی مورد استفاده در این آزمایش با وزن مولکولی 192 g/eq دارای گرانیوی بالایی است. بنابراین، جهت اختلاط مناسب نانو ذرات سیلیکون کاربرد عامل‌دار شده در ماتریس اپوکسی، از حلال تتراهیدروفوران (THF)، به علت سازگاری آن با ماتریس اپوکسی، هاردنر و نانو ذرات سیلیکون کاربرد عامل‌دار شده، استفاده شد. به منظور اختلاط رزین اپوکسی، هاردنر و نانو ذرات سیلیکون کاربرد عامل‌دار شده طبق فرایند زیر عمل شد:

نخست نانو ذرات سیلیکون کاربرد عامل‌دار شده به مقدار محاسبه‌شده به حلال تتراهیدروفوران افزوده شد. این عمل به تدریج و در چند مرحله در دمای محیط و با استفاده از همزن مغناطیسی انجام شد. در مرحله‌ی بعد مقدار محاسبه‌شده از عامل پخت (هاردنر) به مخلوط رزین اپوکسی افزوده شد. این فرایند با اعمال خلاء برای خروج حباب انجام پذیرفت. سپس مخلوط به دست آمده با توجه به نسبت محاسبه‌شده برای نانو ذرات (پرکننده) به رزین اپوکسی افزوده شد. این مرحله با اعمال خلاء برای خروج حلال انجام گرفت. پس از اختلاط رزین اپوکسی،



شکل ۱۰ طیف جذبی SiC: (i) قبل از فعال سازی (ii) پس از فعال سازی با HF (iii) پس از عامل دار کردن با APTES

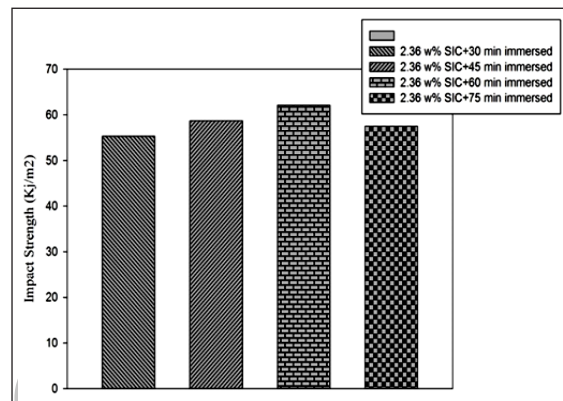
طیف جذبی SiC

ویژگی‌های متمایز ناچیزی در طیف IR مربوط به SiC وجود دارد که شامل نوار جذب پهن پس از حدود 1000 cm^{-1} ، امکان جذب در 2120 cm^{-1} و جذب‌های مربوط به باقیمانده‌ی گروه‌های Si-H پس از فرایند حرارت دادن (آئیلینگ) در دمای بالاست. حضور رطوبت اتمسفری در نمونه‌ها از نوارهای جذب بالای 3000 cm^{-1} مشخص است درحالی که ارتعاشات خمشی گروه O-H در 1630 cm^{-1} به وسیله‌ی انحنای زیادی که در خط پایه وجود دارد، پنهان شده است و با وجود تداخل‌هایی که وجود دارد پیک در 1360 cm^{-1} مؤید ارتعاشات خمشی گروه‌های متیل (Si-CH_3) است. پیک‌های متعدد مربوط به هیدروکربن‌های متفاوت را کنار نوار پهن رطوبت می‌توان مشاهده کرد، به‌عنوان نمونه ارتعاشات گروه‌های وینیلی در 3060 cm^{-1} و یا ارتعاشات مقارن کششی گروه‌های C-H_2 و C-H_3 که بین 2875 cm^{-1} و 2980 cm^{-1} ظاهر می‌شود.

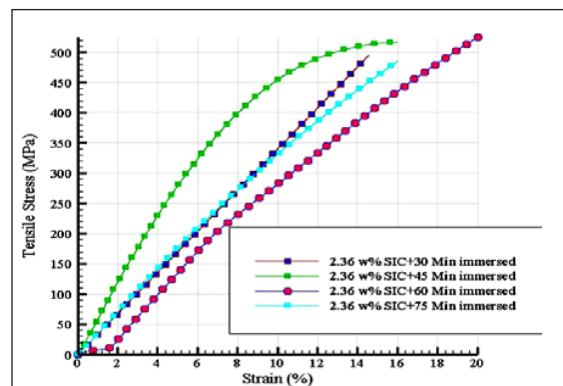
طیف جذبی SiC غوطه‌ور شده در HF

پس از غوطه‌وری در HF، طیف SiC کمی تغییر می‌کنند. تغییر قابل توجه، تشکیل گروه‌های سیلانول است. ظهور پیک شانه‌ای در حوالی 3650 cm^{-1} معرف گروه‌های انتهایی سیلانول (Si-OH) متصل به سطح است. پس از غوطه‌وری، ارتعاشات پیوندهای هیدروکربن‌ها، بین 2875 cm^{-1} و 3065 cm^{-1} قدری

می‌رسد که در حدود ۱۹٪ افزایش را نسبت به حالتی که غوطه‌وری رخ نداده افزایش داده است. با افزایش زمان غوطه‌وری به ۷۵ دقیقه حد نهایی کشش و کرنش کاهش می‌یابد. نتیجه‌ها حاکی از آن است که بهترین زمان غوطه‌وری برای حد نهایی کشش ۶۰ دقیقه است.



شکل ۸ حد نهایی ضربه در زمان‌های متفاوت از غوطه‌وری



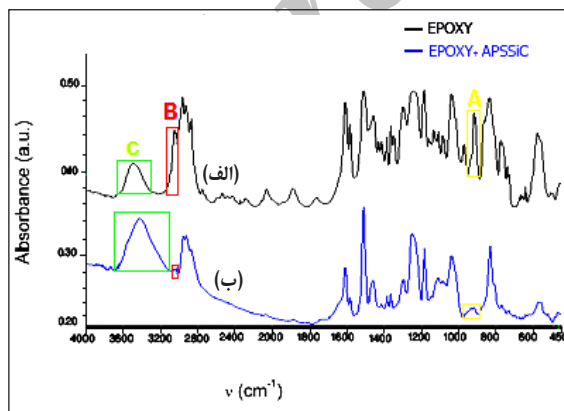
شکل ۹ نمودار تنش-کرنش

بررسی شیمیایی به‌وسیله‌ی طیف‌های IR

تغییرات ساختار شیمیایی سطح SiC می‌تواند با طیف‌سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گیرد. در طیف IR (شکل ۱۰) تفاوت جذب برای SiC، SiC غوطه‌ور شده در HF و APSSiC یا همان سیلیکون کاربید آمین دار شده به تصویر کشیده شده است.

Si-H و SiC و تبدیل آن به سیلانول و سپس سیلان دار شدن است [۱۰].

در طیف‌های شکل ۱۱ تغییرات نمونه‌ی رزین اپوکسی DGEBA پیش از اختلاط و پخت با پرکننده و پس از تکمیل فرایند پخت مشاهده می‌شود. طیف (الف) مربوط به رزین اپوکسی خام است و طیف (ب) مربوط به رزین اپوکسی پس از پخت با ماده‌ی پرکننده‌ی عامل‌دار شده است. پیک‌های شاخص و مورد توجه با حروف A، B و C مشخص شده‌اند. پیک A مربوط به پیوند C-O در حلقه‌ی اپوکسی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود پیک ناحیه 915 cm^{-1} در طیف رزین اپوکسی به صورت قوی مشخص است اما در طیف مربوط به فرآورده، بسیار ضعیف است که این به معنای باز شدن حلقه‌ی اپوکسی و انجام فرایند پخت است. پیک شاخص دیگر مربوط به پیوند C-H در حلقه‌ی اپوکسی است. این کربن پس از پخت رزین اپوکسی از حالت حلقه خارج می‌شود و CH-OH را تشکیل می‌دهد. مشاهده می‌شود که پیک B در طیف (الف) بسیار قوی‌تر نسبت به طیف (ب) است. اما پیک بعدی که مورد توجه است مربوط به پیوند C-OH است که در واقع از حلقه‌ی اپوکسی به وجود آمده و با حرف C مشخص شده است. تفاوت چشمگیر در طیف رزین اپوکسی پیش و پس از پخت، بیانگر کامل شدن واکنش پخت و تشکیل پیوندهای C-OH است.



شکل ۱۱ طیف‌جذبی (الف) رزین اپوکسی + پرکننده عامل‌دار شده APSSiC و (ب) رزین اپوکسی

ضعیف می‌شوند و ارتعاشات ساختارهای C-H₃ و C-H₂ در عدد موج‌های پایین‌تر قابل مشاهده است. ادامه‌ی حضور نوار جذب بالاتر از 3000 cm^{-1} نشان می‌دهد که ماده طبیعت آب‌دوستی خود را حفظ کرده است. پیک گستره 2120 cm^{-1} نیز که مربوط به Si-H است به علت تشکیل سیلانول ضعیف شده است.

طیف جذبی SiC پس از عامل‌دار کردن با APTES

تأثیر اصلاح سازی با عامل آمینی را به تقریب می‌توان از طیف‌های APSSiC آماده شده در ۱۰ درصد حجمی APTES مشاهده کرد. نکته‌ی قابل توجه این است که ارتعاشات سیلانول ناپدید شده‌اند و این امر نشان‌دهنده‌ی مصرف این مواد در فرایند عامل‌دار کردن است. پیک‌های مهمی در 1525 cm^{-1} و 1625 cm^{-1} مؤید تغییرات گروه‌های پروتون‌دار شده متقارن و نامتقارن آمینی (NH_3^+) است. حضور رطوبت جذب شده، دوباره در نوارهای پهن بالای 3000 cm^{-1} آشکار می‌شود. همچنین پیک موجود در 1625 cm^{-1} به نظر می‌رسد از دو پیک تشکیل می‌شود؛ یکی مربوط به ارتعاشات گروه‌های O-H آب و دیگری مربوط به پیک‌های گروه‌های آمینی نامتقارن (NH_3^+) که پیش از این به آن اشاره شد. پیک‌های واقع شده در منطقه‌ی رطوبت یعنی 3190 cm^{-1} و 3270 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن گروه‌های N-H است. نکته‌ی قابل توجه دیگر، پیک‌های منظمی در 1395 cm^{-1} و 1450 cm^{-1} است که مربوط به گروه‌های اتوکسی روی سطح است. این پیک‌ها نشان می‌دهند که پیوند مولکول‌های APTES به سطح، از سیلان دار کردن یک یا دو گروه اتوکسی به وجود می‌آید. مد ارتعاشی گروه CH₂ در زنجیره‌ی پروپیل را می‌توان در 1300 cm^{-1} مشاهده کرد. همچنین پیک مربوط به ساختار سیلیکون متیلن در 1410 cm^{-1} قابل مشاهده است و این در حالی است که ارتعاشات گروه متیل انتهایی Si-CH₃ در 1360 cm^{-1} باقی‌مانده است. پیک ظاهر شده در 1475 cm^{-1} و پیک شانده‌ای در 1330 cm^{-1} ممکن است مربوط به تشکیل نمک آمین بیکربنات باشد که با CO₂ محیط تولید می‌شود. پیک موجود در 2120 cm^{-1} پس از سیلان دار کردن بسیار ضعیف شده است که بیانگر مصرف

نتیجه‌گیری

نیز یک عامل مؤثر بر روی ویژگی‌های مکانیکی است. به‌منظور بهتر نمایان شدن تأثیر عامل‌دار کردن و زمان غوطه‌وری بر روی ویژگی‌های مکانیکی کامپوزیت، فرایند عامل‌دار کردن در بازه‌های زمانی متفاوت بر روی پیش ماده‌ی سیلانول انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از بهبود ویژگی‌های مکانیکی با افزایش زمان غوطه‌وری سیلانول‌ها در مابعد عامل‌دار کننده‌ی APTES است.

جدول ۴ بهبود مقاومت‌های کششی و ضربه‌ای رزین اپوکسی را در اثر آمین‌دار کردن پرکننده‌ی SiC نشان می‌دهد.

جدول ۴ مقدار ارتقای مقاومت کششی و مقاومت ضربه‌ای در اثر عامل‌دار شدن پرکننده SiC

مقاومت به	مقدارهای شبیه‌سازی	مقدارهای تجربی پیش از عامل‌دار شدن	مقدارهای تجربی پس از عامل‌دار شدن	در صد ارتقای ویژگی‌ها
کشش MPa	۴۳۹,۸۳	۴۳۵,۵	۵۲۵,۰	٪۲۰,۶
ضربه KJ/m ²	۵۱,۹۴	۵۱,۲	۶۲,۱	٪۲۱,۳

در این پژوهش با به‌کارگیری محاسبات نظری و بهره‌برداری از نرم‌افزار مینی تب بسیاری از آزمایش‌های اضافی حذف شده‌اند و با استفاده از نمودارهای دویعدی و اورلید، نسبت بهینه برای ۳ مؤلفه اساسی یعنی مقدار پرکننده‌ی SiC، مقدار عامل پخت (هاردنر) و جهت‌گیری الیاف به دست آمد. سپس با تعیین مقدار اجزاء واکنش، فرایند تهیه‌ی سیلانول از سیلیکون کاربید، آمین‌دار کردن سیلانول و عملیات پخت آن با رزین اپوکسی انجام شد. نمونه‌های تهیه شده سپس مورد آزمون‌های کشش و ضربه قرار گرفتند. نتیجه‌های آزمون‌های مکانیکی حاکی از ارتقای ۲۰,۶٪ مقاومت کششی و ۲۱,۳٪ مقاومت ضربه‌ای با زمان غوطه‌وری ۶۰ دقیقه نسبت به مقدارهای به‌دست آمده از نمونه‌های قبل از عامل‌دار کردن است. هم‌چنین بررسی طیف‌های IR، بروز تغییرات در طیف‌ها را در فرایند آمین‌دار کردن پرکننده‌ی SiC و محصول پخت نهایی رزین اپوکسی نشان می‌دهد. تفاوت چشم‌گیر در دو طیف رزین اپوکسی قبل و پس از پخت، بیانگر کامل شدن واکنش پخت و تشکیل پیوندهای C-OH است. زمان غوطه‌وری

مراجع

- [1] Cholake, S.; mada R.K.; "Quantitative analysis of curing mechanism of epoxy resins by FTIR", Sydney university, 2010.
- [2] Gonzales, M.; carlos, J.; "Application of FTIR on epoxy resins", University of Madrid, Spain, 2006.
- [3] Oizhen, L.; Moon K.S.; "Improving thermal conductivity of Flip-Chip underfill material by interface modification", Georgia institute of technology, 2010.
- [4] Grimsley, B.; Cano, R.J.; "Amine and anhydride curing agents on the VARTM matrix, NASA research center, 2002.
- [5] Sun C.T.; "Development of toughened and multifunctional nanocomposites", West Lafayette, Indiana, 2012.
- [6] Chisholm, N.; Mahfuz, H.; Rangari, V.K.; Rodgers, R.M.; Jeelani, S.; "Synthesis & mechanical characterization of carbon/epoxy composites", Tuskegee university, U.S.A, 2012.
- [7] Matsuo, Y.; "Chemical modification of graphene oxide", Hyogo university, Japan, 2009.
- [8] Mann, A.P.; Tanaka, T.; Somasunderam, A.; Liu, X.; Gorenstein, D.G.; Ferrari, M.; Adv. Mater., 23, 278-282, 2011.
- [9] Bimbo, L.M.; Makila, E.; Laaksonen, T.; Lehto, V.P.; Salonen, J.; Hirvonen, J.; Santos, H.A.; Biomaterials, 32, 2625-2633, 2011.
- [10] Makila, M.; Bimbo, L.; Kaasalainen, M.; Langmuir, 28, 14045-14054, 2012.

Synthesis and application of aminated silicon carbide nano-filler to modify the mechanical properties of epoxy resin-based composite

S.M. Moosavi^{1,*}, M. Imamverdi², and A. Mirzaei²

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran
2. MSc in Organic Chemistry, Department of Chemistry, Imam Hossein University, Tehran, Iran

Received: January 2015, Revised: May 2015, Accepted: June 2015

Abstract: In this research, the mechanical properties of an epoxy resin-based polymer composite have been improved by functionalized (aminated) silicon carbide (SiC) nanoparticles. Three parameters: packing angle of carbon fibers, the weight percent of SiC, and the amount of curing agent were first considered. By carrying out the calculations and computer simulations and drawing overlaid curve, the amount of each parameter was determined. The surface of SiC nanoparticles was then immersed in HF and converted to Si-OH. The process was continued by immersing the SiC nano particles in functionalizing agent liquid, (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), in intervals of 30, 45, 60 and 75 minutes. The mechanical tests indicated an elevation of %20.6 strain resistance and %21.3 of impact resistance with immersing for 60 minutes. The IR spectra verified the formation of silanol groups and curing of epoxy resin.

Keywords: Epoxy resin-based composite, Nano-filler, Silicon carbide, Amination, Mechanical properties