مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال بیستم،
شماره۱، صفحه ۶۴-۵۹، ۱۳۸۶
ISSN: 1016-3255

مطالعه رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس

Studies on the Mechanical Behavior of Epoxy-clay Nanocomposite

باهره تکیه معروف، رضا باقری*
تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، گروه تحقیقات مواد پلیمری، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۹۴۶۶
دریافت: ۸۵/۲/۱۹، پذیرش: ۸۵/۶/۱۴

چکیده

در این پژوهش، اثر وجود خاک‌رس اصلاح شده بر کارایی مکانیکی رزین اپوکسی ارزیابی شده است. مطالعات به روش پراش پرتوX و میکروسکوپی الکترون عبوری نشان می‌دهد که توزیع خاک‌رس اصلاح شده در زمینه پلیمری از نوع بین‌لایه‌ای است. بررسی نتایج آزمونهای مکانیکی نشان می‌دهد که وجود خاک‌رس اصلاح شده در زمینه اپوکسی موجب افزایش استحکام تسلیم فشاری، مدول کششی و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت نسبت به اپوکسی خالص می‌شود. با بررسیهای میکروسکوپی نیز مشخص شد که ساز و کار افزایش چقرمگی این نوع نانوکامپوزیتها ناشی از انحراف ترک، تشکیل سطوح جدید و شکست توده‌های خاک‌رس است.

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت، اپوکسی، خاک‌رس، مدول، چقرمگی

Key Words

nanocomposite, epoxy clay, modulus, toughness

مقدمه

با ورود به عصر نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت شده با فاز نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته‌است [۱]. از نظر علمی موضع جدیدی در پژوهشها در مقیاسی حد وسط مطالعات در مقیاسهای مولکولی و میکرو باز شده و شناخت رفتار و برهمکنش مواد در محدوده نانو در زمره اولویتهای پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص پلیمرهاست. به نظر می‌رسد این سامانه‌ها معرف مجموعه جدیدی از مواد در

*مؤلف مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: rezabagh@sharif.edu

Archive of SID
www.SID.ir

مقایسه با کامپوزیتهای پلیمری متداول‌اند. بنابراین، در سالهای اخیر پژوهشهای بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیتهای پلیمری و توسعه این گروه از مواد شکل گرفته [۵-۱] و از خاک‌رس به عنوان نانوپرکننده در ساخت نانوکامپوزیتهای پلیمری در حجم قابل توجهی استفاده شده است [۶-۱].

در مورد نانوکامپوزیتهای پلیمری بهبود قابل توجه خواص مکانیکی از جمله استحکام و صلبیت و خواص گرمایی بدون اثر منفی بر چگالی و فرایندپذیری گزارش شده است[۷-۱]. پلیمرهای تقویت شده با خاک‌رس اصلاح شده علاوه بر دارا بودن مزایای یاد شده، نفوذپذیری کمی در برابر عبور آب و گاز دارند [۸،۹]. این مواد افزون بر مقاومت خوب در برابر آتش و پرتو فرا بنفش نیز شفافیت قابل قبولی دارند[۸،۹]. در میان انواع پلیمرها، رزینهای اپوکسی به دلیل استحکام مکانیکی و مقاومت گرمایی خوب و همچنین قابلیت چسبندگی عالی به اکثر مواد در ساخت کامپوزیتها، بسته‌بندی قطعات الکترونیک و ایجاد پوششهای صنعتی، همچنین در صنایع رنگ و چسب کاربردهای فراوانی دارند [۸،۹]. اما با وجود داشتن مزایای متعدد، این مواد بسیار شکننده هستند و تلاشهای بسیاری در راستای بهبود مقاومت در برابر گسترش ترک در این گروه از مواد انجام شده است. معمولاً بهبود چقرمگی این مواد همراه با کاهش صلبیت آنهاست. در چند سال گذشته، مطالعاتی درباره نانوکامپوزیتهای اپوکسی انجام شده ولی ساز و کار شکست این مواد همچنان ناشناخته است [۱۰-۲،۶]. بنابراین، با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به سوی نانوکامپوزیتها و ناشناخته بودن ساز و کار شکست این مواد، هدف این پژوهش مطالعه رفتار مکانیکی و شناخت ساز و کار شکست نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس قرار گرفته است.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش، شامل رزین اپوکسی و خاک‌رس اصلاح شده (organoclay) است. اپوکسی مورد استفاده، سامانه دو جزئی مایع شامل رزین اپوکسی (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA)با نام تجاری Epon ۸۲۸ و سخت‌کننده پیپریدین (Piperidine) به ترتیب از شرکتهای شیمیایی Shell و Lovochemie تهیه شدند. خاک‌رس مصرفی با نام تجاری Nanolin DK۱ از محصولات شرکت FCC است. شایان ذکر است که خاک‌رس مورد نظر به شکل اصلاح شده از شرکت مربوط خریداری شده و هیچ نوع عمل‌آوری طی فراورش روی آن انجام نشده است.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: کشش Hounsfield، پراش پرتوX ساخت شرکت Philips، میکروسکوپ الکترون پویشی Cam Scan و میکروسکوپ الکترون عبوری مدل CM۲۰۰ ساخت شرکت Philips.

روشها

تهیه نمونه‌ها

رزین اپوکسی و خاک رس با نسبت وزنی مشخص (۱/۵، ۳ و ۵ درصد وزنی) به مدت h ۸ با همزن مکانیکی مخلوط شده و پس از افزودن سخت‌کننده اختلاط ادامه یافت. در انتهای فرایند اختلاط، مواد به داخل قالب منتقل و به مدت h ۱۶ در $120^{\circ}C$پخت شد. ساخت نمونه‌های اپوکسی خالص نیز مشابه مراحل فراورش اپوکسی ـ خاک‌رس انجام شد، با این تفاوت که مرحله اختلاط رزین و پرکننده حذف شد.

شناسایی نمونه‌ها

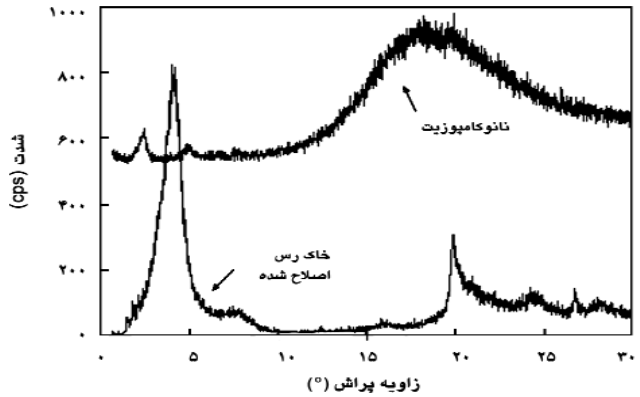
توزیع خاک رس در زمینه اپوکسی، به روشهای پراش پرتو X و میکروسکوپی الکترون عبوری بررسی شد.

رفتار فشاری و کششی نانوکامپوزیتهای اپوکسی ـ خاک‌رس به ترتیب مطابق با استاندارد D۶۳۸ و ASTM D۶۹۵ و سرعت اعمال نیروی ۱/۵ و mm/min ۵ ارزیابی و نتایج میانگین حداقل چهار اندازه‌گیری گزارش شد. مطالعه رفتار شکست و چقرمگی شکست (K_{IC}) ترکیبات تهیه شده با استفاده از نمونه‌های تک شیاری به روش خمش سه نقطه مطابق با استاندارد ASTM D۵۰۴۵ اندازه‌گیری شد. برای اطمینان از صحت نتایج، در هر مورد سه نمونه بررسی شد. همچنین در این پژوهش، مطالعات میکروسکوپی الکترون پویشی در راستای شناسایی ساز و کار شکست نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک رس انجام شد.

نتایج و بحث

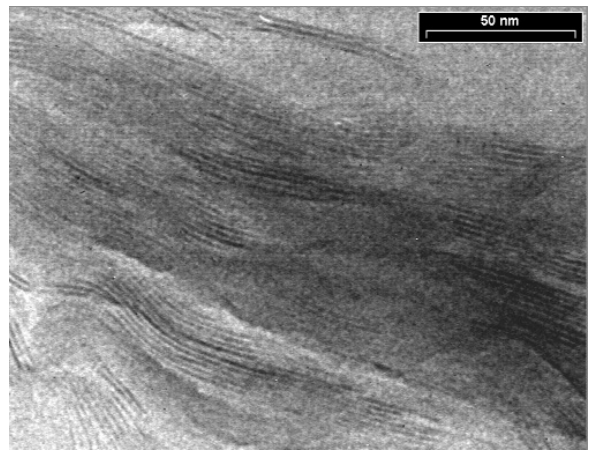
چنانچه در بخش روشها گفته شد، پراش پرتو X امکان شناخت نوع شکل‌شناسی نانوکامپوزیتهای ساخته شده و چگونگی توزیع خاک‌رس را

Archive of SID
www.SID.ir

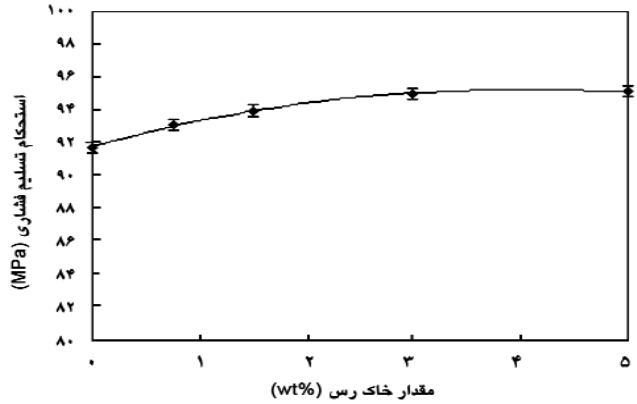


شکل ۱ پراش پرتو X خاک‌رس اصلاح شده و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای ۳ درصد وزنی خاک‌رس.

در زمینه اپوکسی فراهم می‌کند. شکل ۱ نتایج پراش پرتوX پودر خاک‌رس اصلاح شده و نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۳ درصد وزنی خاک‌رس را نشان می‌دهد. به واسطه تشابه نمودارهای پراش پرتوX نانوکامپوزیتهای دارای ۳،۱/۵ و۵ درصد وزنی خاک‌رس، در شکل ۱ فقط نمودار پراش نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۳ درصد وزنی خاک‌رس ارائه شده و از تکرار نمودارهای مشابه اجتناب شده است. مطالعات پراش پرتوX نشان دهنده افزایش فاصله بین صفحات خاک‌رس و توزیع خاک‌رس در زمینه اپوکسی با شکل‌شناسی بین لایه‌ای (intercalated) است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود، زاویه پراش پرتوX و فاصله بین صفحات پودر خاک‌رس به ترتیب از ۴/۲ و۲۱/۲Å به ۲/۵ و ۳۵/۳Åدر نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس رسیده است.

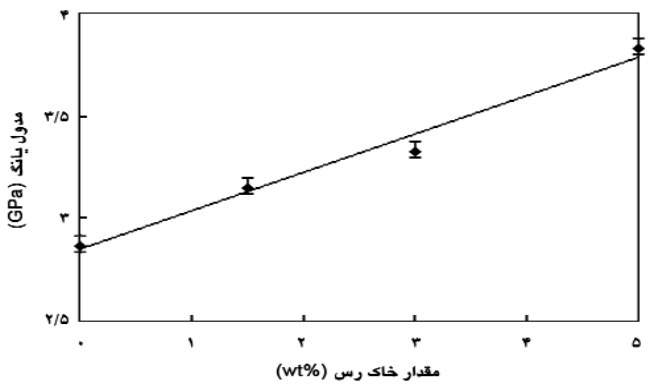


شکل ۲ تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نانوکامپوزیت اپوکسی دارای ۳ درصد وزنی خاک‌رس.



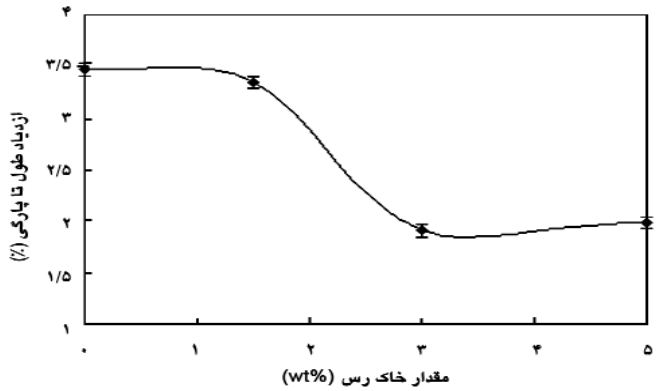
شکل ۳ تغییرات استحکام تسلیم فشاری نانوکامپوزیت بر حسب مقدار خاک‌رس اصلاح شده.

به منظور حصول اطمینان از نتایج تجزیه پراش پرتوX، مطالعات میکروسکوپی الکترون عبوری نیز انجام شد(شکل۲). تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نشان می‌دهد که فاز پلیمری بین صفحات خاک‌رس نفوذکرده، در حالی که نظم و جهت‌گیری موجود بین صفحات حفظ شده است. به عبارت دیگر، مشابه تجزیه پراش پرتوX مطالعات میکروسکوپی الکترون عبوری نیز نشانگر میان لایه‌سازی (intercalation) خاک‌رس در زمینه اپوکسی و تهیه نانوکامپوزیت است. تهیه نانوکامپوزیت با شکل‌شناسی بین لایه‌ای به معنای جدایش کامل لایه‌های خاک‌رس و از بین رفتن کامل توده‌های خاک‌رس نیست، بلکه اتفاقی که می‌افتد متورم شدن توده‌های خاک‌رس و در مواردی کوچکتر شدن توده‌های اولیه است که معمولاً با میکروسکوپ نوری قابل مشاهده هستند. آنچه در این



شکل ۴ تغییرات مدول کششی نانوکامپوزیت برحسب مقدار خاک‌رس اصلاح شده.

Archive of SID
www.SID.ir



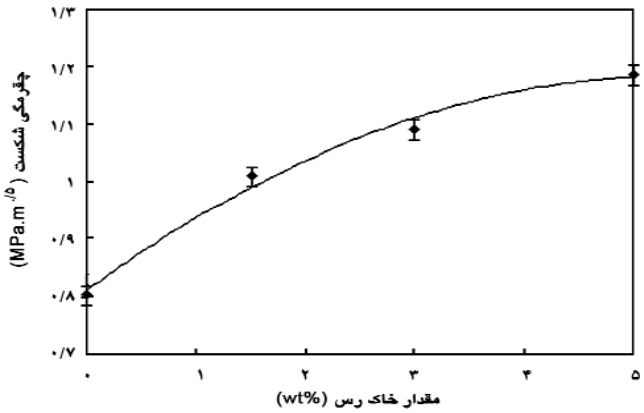
شکل ۵ تغییرات ازدیاد طول نانوکامپوزیت بر حسب مقدار خاک‌رس اصلاح شده.

سامانه‌ها حائز اهمیت است، قرار گرفتن زنجیرهای پلیمری بین لایه‌های خاک‌رس و افزایش فاصله بین این صفحات است که امکان سطح تماس بیشتر و بهره‌بردن از مزایای فاز نانو را فراهم می‌کند.

در شکل ۳ اثر خاک‌رس اصلاح‌شده بر استحکام تسلیم فشاری اپوکسی نشان داده شده است. مطابق این شکل، افزودن خاک‌رس اصلاح شده به رزین اپوکسی موجب افزایش استحکام تسلیم فشاری شده و این کمیت تابعی از مقدار خاک‌رس در زمینه اپوکسی است. محدوده تغییرات تنش تسلیم فشاری از ۹۱/۷ تا ۹۵/۱ MPa است. به عبارت دیگر، وجود نانوپرکننده در زمینه اپوکسی تسلیم برشی این ماده را در شرایط بارگذاری فشاری تا حدودی به تأخیر می‌اندازد.

شکل ۴ تغییرات مدول کششی نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس برحسب مقدار خاک‌رس اصلاح شده را در زمینه نشان می‌دهد. براساس نتایج آزمون کشش، وابستگی خطی بین مدول یانگ و مقدار نانوپرکننده در زمینه پلیمری وجود دارد، به طوری که مدول با ۴۳ درصد افزایش از GPa ۲/۹ در سامانه خالص به GPa ۳/۸ در نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۵ درصد خاک‌رس افزایش یافته که افزایش نسبتاً قابل توجهی است. با توجه به اینکه خاک‌رس نوعی پرکننده معدنی و فاز صلب است، بیشتر بودن مدول نانوکامپوزیتها نسبت به اپوکسی خالص قابل انتظار است.

اثر افزودن نانوپرکننده بر درصد ازدیاد طول نسبی زمینه اپوکسی در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق این شکل تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ازدیاد طول نسبی نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۱/۵ درصد وزنی خاک‌رس و اپوکسی خالص مشاهده نمی‌شود. افزودن خاک‌رس اصلاح شده بیش از ۱/۵ درصد وزنی باعث کاهش ازدیاد طول اپوکسی شده و کمترین ازدیاد طول مربوط به نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۳ درصد وزنی خاک‌رس است.



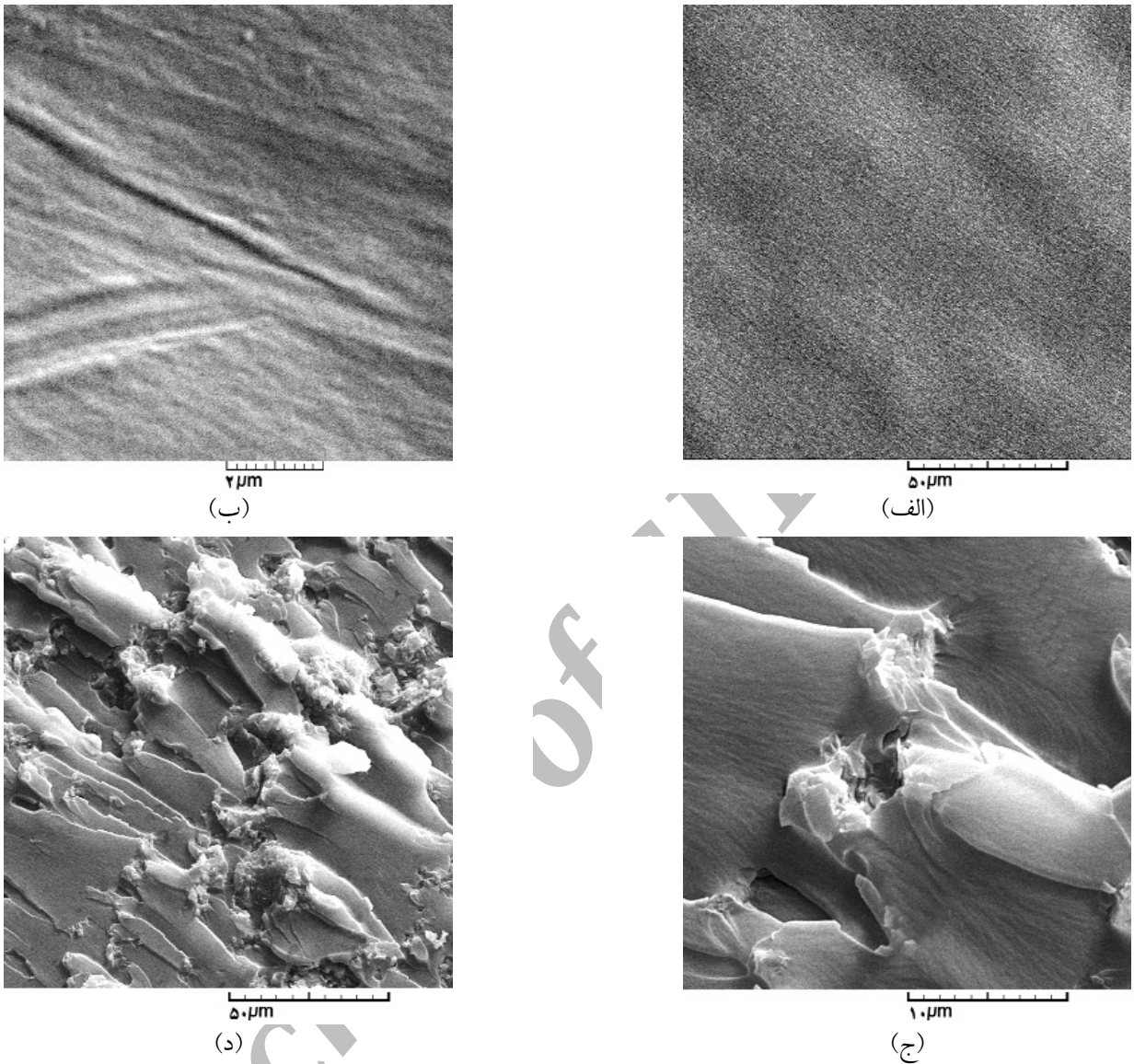
شکل ۶ تغییرات چقرمگی شکست نانوکامپوزیت برحسب مقدار خاک‌رس اصلاح شده.

همچنین، نتایج آزمایش کشش نشان می‌دهد که افزودن نانو پر کننده بیش از ۳ درصد وزنی اثری بر مقدار ازدیاد طول نسبی این نوع نانوکامپوزیت ندارد.

شکل۶ نشان‌دهنده نتایج آزمون چقرمگی است. همان‌طورکه مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیتهای اپوکسی چقرمگی بیشتری نسبت به اپوکسی خالص دارند و چقرمگی این نوع نانوکامپوزیت تابعی از مقدار نانوپرکننده در زمینه پلیمری است. محدوده تغییرات چقرمگی شکست از ۰/۸ تا $MPa.m^{.5}$ ۱/۲ متغیر است که بیانگر بهبود چقرمگی نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس معادل ۴۸ درصد نسبت به چقرمگی شکست اپوکسی خالص است.

در شکل ۷ تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی از سطح شکست اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۳ درصد وزنی خاک‌رس ارائه شده است. براساس مطالعات میکروسکوپی، تفاوت قابل توجهی بین سطح شکست اپوکسی خالص و سامانه اپوکسی ـ خاک‌رس مشاهده می‌شود. سطح شکست اپوکسی خالص کاملاً صاف و مشابه سطح شکست پلیمرهای شکننده است که نشان‌دهنده مقاومت بسیار کم ماده در برابر گسترش ترک است. برخلاف اپوکسی خالص، سطح شکست نانوکامپوزیت اپوکسی بسیار ناصاف و زبر است، در برخی نواحی به نظر می‌رسد تجمعی از لایه‌های خاک‌رس وجود دارد، ترک از میان آنها عبور کرده و در منطقه فرایند در سطح شکست خطوطی شبیه دنباله بعد از نواحی تجمع خاک‌رس دیده می‌شود. در این شکل تصویر سطح شکست نانوکامپوزیت دارای ۳درصد وزنی خاک‌رس به عنوان نمونه آورده شده است. سطح شکست سایر ترکیبات نیز مشابه ترکیب دارای۳ درصد خاک‌رس است، با این تفاوت که زبری و ناصافی سطح شکست تابعی از

Archive of SID
www.SID.ir



شکل ۷- تصویر میکروسکوپ الکترون پویشی از سطح شکست: (الف) و (ب)اپوکسی خالص و (ج) و (د) نانوکامپوزیت اپوکسی ـ ۳ درصد وزنی خاک رس.

مقدار خاک‌رس در زمینه است، به طوری که با افزایش مقدار نانوپرکننده سطح شکست نانوکامپوزیتها ناصاف‌تر و زبرتر می‌شود. بهبود رفتار شکست نانوکامپوزیتهای اپوکسی ـ خاک‌رس نسبت به اپوکسی خالص را می‌توان به انحراف ترک، تشکیل سطوح جدید در زمینه و همچنین شکست توده‌های خاک‌رس نسبت داد. با توجه به نتایج آزمایشهای مکانیکی که نشان‌دهنده به تأخیر افتادن تغییر شکل پلاستیک در نانوکامپوزیتهای یاد شده است، با درنظر گرفتن شواهد میکروسکوپی احتمال حاکم بودن ساز و کار تسلیم برشی به عنوان ساز و کار بهبود دهنده رفتار شکست این نانوکامپوزیتها تقریباً غیرممکن می‌شود. براساس نتایج بدست آمده با افزودن خاک‌رس اصلاح شده به رزین اپوکسی و ساخت نانوکامپوزیت می‌توان از مزایای بهبود همزمان استحکام تسلیم، مدول یانگ و چقرمگی شکست استفاده کرد، درحالی‌که معمولاً بهبود انعطاف‌پذیری و چقرمگی مواد به کمک روشهای متداول همراه با کاهش صلبیت آنهاست.

نتیجه‌گیری

دربررسی رفتار مکانیکی و شکست نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس در

Archive of SID
www.SID.ir

این پژوهش مشخص شد که وجود خاک‌رس اصلاح شده در زمینه اپوکسی تسلیم برشی این ماده را در شرایط بارگذاری فشاری به تأخیر می‌اندازد. درصد ازدیاد طول تا شکست نانوکامپوزیت اپوکسی- ۱/۵ درصد خاک‌رس مشابه اپوکسی خالص است. استحکام کششی و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس تابعی از مقدار نانوپرکننده در زمینه اپوکسی است و بهبود کمیتهای یاد شده در نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس نسبت به اپوکسی خالص کاملاً مشهود است. به عبارت دیگر، افزودن خاک‌رس اصلاح شده به رزین اپوکسی بهبود همزمان صلبیت و چقرمگی شکست این ماده را به همراه دارد. با بررسیهای میکروسکوپی نیز مشخص شد، که انحراف ترک، تشکیل سطوح جدید و شکست توده‌های خاک‌رس از جمله ساز وکارهای مؤثر در افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت اپوکسی ـ خاک‌رس با شکل‌شناسی بین لایه‌ای است.

مراجع

1. Kornmann X., Lindberg H. and Berglund L.A., Synthesis of Epoxy-caly Nanocomposites: Influence of the Nature of the Clay on Structure, *Polymer*, **42**, 1303-1310, 2001.
2. Kornmann X., Lindberg H. and Berglund L.A., Synthesis of Epoxy-caly Nanocomposites: Influence of the Nature of the Curing Agent on Structure, *Polymer*, **42**, 4493-4499, 2001.
3. Park J.H. and Jana S.C., Effect of Plasticization of Epoxy Networks by Organic Modifier on Exfoliation of Nanoclay, *Macromolecules*, **36**, 8391-8397, 2003.
4. Lan T. and Pinnavaia T.J., Clay-reinforced Epoxy Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **6**, 2216-2219, 1994.
5. Laine R.M., Choi J. and Lee I., Organic-inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions, *Adv. Mater*., **13,** 800-803, 2001.
6. Zerda A.S. and Lesser A.J., Intercalated Clay Nanocomposites: Morphology, Mechanics and Fracture Behavior, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys*., **39**, 1137-1146, 2001.
7. Liu W., Hoa S.V. and Pugh M., Organoclay-modified High Performance Epoxy Nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*., **65**, 307-316, 2005.
8. Isik I., Yilmazer U. and Bayram G., Impact Modified Epoxy-montmorilonite Nanocomposites: Synthesis and Characterization, *Ploymer*, **44**, 6371-6377, 2003.
9. Zilg C., Mülhaupt R. and Finter J., Morphology and Toughness/Stiffness Balance of Nanocomposites Based upon Anhydride-cured Epoxy Resins and Layered Silicates, *Macromol. Chem. Phys*., **200**, 661-670, 1999.
10. Yasmin A., Abot J.L. and Daniel I.M., Processing of Clay/Epoxy Nanocomposites by Shear Mixing, *Scripta Mater.*, **49**, 81-86, 2003.

Archive of SID

www.SID.ir