

## Synthesis of Plate-Like Nanoalumina and Its Effect on Gas Permeability of Carbon Fiber Epoxy Composite

Ghadamali Karimi Khozani, Mehrdad Kokabi\*, and Ahmad Reza Bahramian

Polymer Engineering Department, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University,  
P.O. Box: 14115-114, Tehran, Iran

Received: 14 June 2016, accepted: 31 December 2016

### ABSTRACT

In recent years considerable efforts have been made to develop gas impermeable polymer systems. Compared with metal system counterparts they have advantages such as low density and production costs. The most important challenge in development of impermeable polymer systems is to reduce their gas permeability by proper selection of system composition and process conditions. In this work, nanoparticles were initially synthesized using  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and sodium dodecyl sulfate as a structure-directing agent via hydrothermal method and a plate-like structure was characterized by FESEM and EDAX analyses. In the second step, epoxy/plate-like nanoalumina nanocomposites and epoxy-carbon fiber composites containing 1, 2.5, and 5 wt% nanoalumina were prepared. The effect of nanoparticle loading level on permeability of nitrogen, argon, and carbon dioxide in epoxy/plate-like nanoalumina nanocomposites was investigated. It was observed that the permeability of epoxy/plate-like nanoalumina nanocomposites toward nitrogen, argon, and carbon dioxide gases reduced 83%, 74%, and 50%, respectively. It was deduced that the permeability reduction was clearly associated with the diameter of gas molecules. Generally speaking, the results showed that the incorporation of plate-like nanoalumina particles significantly reduced the gas permeability. Also, carbon dioxide gas permeability of carbon fiber epoxy composites containing plate-like nanoalumina was investigated to show the effect of ingredients on the gas permeability of the system. The results indicated that carbon dioxide gas permeability of epoxy carbon fiber composite containing 5 wt% of plate-like nanoalumina was totally reduced 84%.

#### Keywords:

plate-like nanoalumina,  
epoxy,  
carbon fiber,  
hydrothermal,  
nanocomposite

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [mehrir@modares.ac.ir](mailto:mehrir@modares.ac.ir)

Please cite this article using:

Karimi Khozani Gh., Kokabi M., and Bahramian A.R., Synthesis of Plate-Like Nanoalumina and Its Effect on Gas Permeability of Carbon Fiber Epoxy Composite., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 43-51, 2017.

# سنتز نانوالومینای صفحه‌ای و اثر آن بر تراوایی گاز در کامپوزیت اپوکسی - الیاف کربن

قدمعلی کریمی خوزانی، مهرداد کوکبی\*، احمدرضا بهرامیان

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی شیمی، گروه مهندسی پلیمر، صندوق پستی ۱۱۴-۱۴۱۱۵

دریافت: ۱۳۹۵/۳/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۱۱

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۱،

صفحه ۵۱-۴۳، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/jipst.2017.1460

## چکیده

امروزه، تلاش‌های قابل توجهی در زمینه ساخت سامانه‌های پلیمری ناتراوا در برابر گاز انجام می‌شود. این سامانه‌ها در مقایسه با سامانه‌های فلزی مزایایی همچون چگالی کم و هزینه ساخت کمتری دارند. از مهم‌ترین چالش‌ها در زمینه ساخت سامانه‌های پلیمری، انتخاب مناسب اجزا و شرایط فرایندی با هدف کاهش تراوایی گازهای مختلف است. در این پژوهش، ابتدا نانوذرات با استفاده از آلومینیم نیترات ۹ آبه و سدیم دودسیل سولفات، به‌عنوان عامل ایجاد ساختار به روش آب‌گرمایی سنتز شد. سپس، با استفاده از آزمون‌های FE-SEM و EDAX به‌عنوان نانوالومینای صفحه‌ای شناسایی شد. در مرحله دوم، نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای و کامپوزیت اپوکسی - الیاف کربن حاوی مقادیر مختلف نانوالومینای صفحه‌ای ساخته شد. مقادیر نانوالومینای صفحه‌ای اضافه شده به رزین اپوکسی در هر دو سامانه ۱، ۲/۵ و ۵٪ وزنی بود. اثر مقدار بارگذاری نانوذرات بر تراوایی گازهای نیتروژن، آرگون و کربن دی‌اکسید در نمونه‌های نانوکامپوزیتی اپوکسی - نانوالومینای صفحه‌ای اندازه‌گیری شد. مشاهده شد تراوایی نیتروژن، آرگون و کربن دی‌اکسید به ترتیب ۸۳، ۷۴ و ۵۰٪ کاهش یافته و مقدار کاهش تراوایی، با قطر مولکول گاز متناسب است. به‌طور کلی، استفاده از نانوالومینای صفحه‌ای باعث کاهش چشمگیر تراوایی گاز شده است. همچنین، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید در نمونه‌های کامپوزیت اپوکسی - الیاف کربن حاوی نانوالومینای صفحه‌ای با هدف مشخص کردن اثر اجزا بر تراوایی سامانه بررسی شد. نتایج نشان داد، تراوایی گاز کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی - الیاف کربن حاوی ۵٪ وزنی نانوالومینای صفحه‌ای ۸۴٪ کاهش یافته است.

## واژه‌های کلیدی

نانوالومینای صفحه‌ای،

اپوکسی،

الیاف کربن،

آب‌گرمایی،

نانوکامپوزیت

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

mehrir@modares.ac.ir

## مقدمه

رزین اپوکسی، پلیمری گرماسخت با قابلیت‌های متنوع کاربردی نظیر پوشش سطوح، روکش‌دهی و تهیه قطعه‌های کامپوزیتی است. از ویژگی‌های بارز این رزین می‌توان به چقرمگی زیاد (حدود ۷ برابر رزین‌های فنولی) و جمع‌شدگی اندک پس از پخت (حدود ۲٪)، قابلیت پخت در دماهای مختلف و چسبندگی خوب به بسترهای گوناگون اشاره کرد. از جمله قطعه‌های کامپوزیتی ساخته شده از جنس الیاف کربن و رزین اپوکسی، مخازن کامپوزیتی زیر فشار حاوی گاز هستند که افزون بر کاهش وزن و قیمت تمام شده، از لحاظ کارایی با مخازن فلزی رقابت می‌کنند [۱].

نفوذ گاز در این مخازن بسیار حائز اهمیت است، زیرا باعث تخریب و کاهش طول عمر آن‌ها می‌شود. از روش‌های مرسوم برای کاهش تراوایی می‌توان به پوشش سطح مخزن با لایه نازکی از مواد ناتراوا اشاره کرد. این روش‌ها معمولاً گران‌قیمت‌اند و در دراز مدت قابل استفاده نیستند. با ظهور نانوکامپوزیت‌های پلیمری، پنجره جدیدی به روی پژوهشگران برای بهبود خواص تراوایی پلیمرها گشوده شده است [۲]. تاکنون مطالعات زیادی در زمینه خواص تراوایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری بر پایه ماتریس‌های مختلف از جمله پلی‌اتیلن ترفتالات [۳]، پلی‌اتیلن [۴]، پلی‌متیل متاکریلات [۵]، پلی‌امید [۶]، اپوکسی [۷،۸] و اتیلن وینیل استات [۹] انجام شده است. تراوایی این کامپوزیت‌ها نسبت به اکسیژن، نیتروژن، کربن دی‌اکسید، بخار آب، هیدروژن و هلیوم بررسی شده است. شایان ذکر است، وجود حجم آزاد برای نفوذ گاز به داخل پلیمرها ضروری است. اگر به نحوی بتوان حجم آزاد را کاهش داد، نفوذ نیز کاهش می‌یابد [۱۰]. با توجه به این مطلب، خواص تراوایی نانوکامپوزیت‌های پلیمری به‌طور چشمگیری با افزودن نانوذرات صفحه‌ای بهبود می‌یابد. نانوذرات صفحه‌ای با ایجاد مسیر تنگاتنگ، پریپیچ و خم و طولانی‌تر، نفوذ مولکول‌های گاز را به تأخیر می‌اندازند. از مهم‌ترین نانوذرات لایه‌ای برای کاهش تراوایی می‌توان به گرافن [۱۱] و سیلیکات‌های لایه‌ای از جمله مونت‌موریلونیت [۱۲،۱۳] اشاره کرد. مونت‌موریلونیت از مرسوم‌ترین نانوذرات لایه‌ای برای بهبود خواص تراوایی نانوکامپوزیت‌هاست. گزارش شده است، اضافه‌کردن حدود ۳٪ وزنی از آن می‌تواند تراوایی گاز را تا ۵۰٪ کاهش دهد [۱۳]. برای گازهای ویژه، به علت ضعف مونت‌موریلونیت در برابر خوردگی ناشی از تماس با گاز، استفاده از سرامیک‌های مهندسی لازم است. هدف پژوهش حاضر، کاهش چشمگیر تراوایی همراه با رفع ضعف به خوردگی نانوکامپوزیت نسبت به گازهای ویژه است. آلومینا به‌عنوان یکی از سرامیک‌های مهم مهندسی با خواصی همچون

ضریب گرمایی کم، مقاومت به خوردگی و پایداری گرمایی زیاد، در ساخت عایق‌های گرمایی و مواد نسوز، کاتالیزورها و کامپوزیت‌های ویژه کاربرد دارد. صرف‌نظر از بهبود خواص تراوایی و مکانیکی نانوکامپوزیت‌های دارای نانوالومینا، استفاده از آن به حفظ خواص نوری و شفافیت نانوکامپوزیت نسبت به سایر نانوکامپوزیت‌ها منجر می‌شود [۱۴]. تاکنون گزارشی در باره استفاده از نانوذرات آلومینای صفحه‌ای در ماتریس اپوکسی برای بررسی تراوایی ارائه نشده است. در این پژوهش، ابتدا نانوالومینای صفحه‌ای با کنترل شرایط فرایند به روش آب‌گرمایی سنتز شد که در تقویت ماتریس اپوکسی برای آغشته‌سازی الیاف کربن و ایجاد مسیر پریپیچ و خم برای ممانعت از تراوایی گاز استفاده می‌شود. در ادامه، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای، به روش اختلاط مستقیم و سپس نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن حاوی نانوالومینای صفحه‌ای تهیه شدند و اثر نانوالومینای صفحه‌ای بر کاهش تراوایی نانوکامپوزیت‌های حاصل تعیین و گزارش شد.

## تجربی

## مواد

در این پژوهش، از سدیم دودسیل سولفات با چگالی  $1/01 \text{ g/cm}^3$ ، آلومینیم نیترات ۹ آبه با چگالی  $0/388 \text{ g/cm}^3$  ساخت شرکت Merck، رزین اپوکسی LY-5052 با اپوکسی اکوی والان  $6/6 \text{ g/eq}$ ، سخت‌کننده HY-5052 ساخت شرکت Huntsman، الیاف کربن T-300 ساخت آمریکا با مشخصات مندرج در **جدول ۱** و نانوالومینای صفحه‌ای سنتز شده استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات الیاف کربن.

مقدار	مشخصه
۳۵۳۰	استحکام کششی (MPa)
۲۳۰	مدول کششی (GPa)
۱/۵	کرنش (%)
۱/۷۶	چگالی ( $\text{g/cm}^3$ )
۷	قطر رشته ( $\mu\text{m}$ )
۳۰۰	وزن واحد سطح ( $\text{g/m}^2$ )

## دستگاه‌ها و روش‌ها

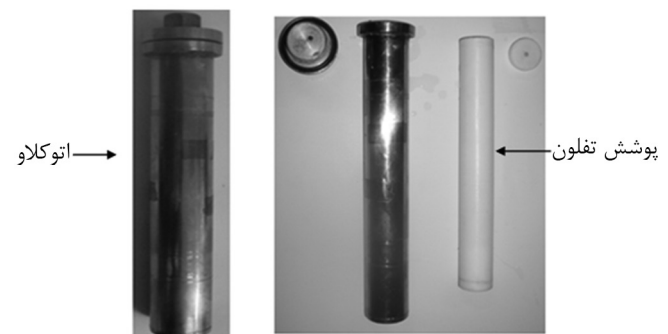
## سنتز نانوالومینای صفحه‌ای

ابتدا محلول‌های A و B به ترتیب از حل کردن ۲۹/۹ g آلومینیم نیترات ۹ آب در ۴۰ g آب مقطر در دمای محیط و حل کردن ۲/۸ g سدیم دودسیل سولفات در ۷۰ g آب مقطر در دمای ۵۰°C تهیه شد. سپس، محلول A قطره‌قطره ضمن همزدن به محلول B در دمای ۵۰°C اضافه و محلول حاصل به مدت ۱۵ min همزده شد. آنگاه محلول آمونیاک قطره‌قطره به محلول اخیر اضافه شد تا pH آن به ۲/۵ برسد. تعلیق حاصل به مدت ۱۵ min دیگر همزده شد و سپس داخل اتوکلاوی با طول ۲۵ cm و قطر ۲ cm از جنس فولاد ضدزنگ با پوشش تفلون، ریخته شد و (شکل ۱) به مدت ۹۰ h در دمای ۱۲۰°C نگهداری شد. پس از آن اتوکلاو تا دمای محیط خنک شد. برای جداسازی پودر، از روش مرکزگریزی استفاده شد. پودر حاصل با اتانول و آب مقطر شست‌وشو و برای خشک‌شدن، به مدت ۱۶ h درون گرم‌خانه با دمای ۵۰°C قرار داده شد. پودر در کوره با سرعت ۱°C/min تا دمای ۸۰۰°C گرمادهی و ۵ h در این دما نگهداری شد.

در پایان، محصول با سرعت بسیار کم در کوره درب‌بسته، خنک شد. موفقیت در سنتز تکرارپذیر نانوالومینای صفحه‌ای با شکل‌شناسی مطلوب، هر بار با میکروسکوپ الکترونی پویشی تأیید شد. از عوامل مؤثر بر شکل‌شناسی نانوالومینای صفحه‌ای می‌توان به pH، زمان و دمای واکنش اشاره کرد. در این پژوهش، اثر pH به‌عنوان مهم‌ترین عامل اثرگذار بر شکل‌شناسی در زمان و دمای واکنش ثابت بررسی شده است. برای بررسی اثر pH، نانوالومینا در pHهای ۲/۵ تا ۹/۵ سنتز شد.

## ساخت فیلم اپوکسی خالص

ابتدا رزین اپوکسی و سخت‌کننده به نسبت استوکیومتری ۱ به ۰/۳۸ به مدت ۱۵ min با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شدند. سپس،



شکل ۱- اتوکلاو استفاده شده برای سنتز نانوالومینای صفحه‌ای.

مخلوط حاصل برای حباب‌گیری به مدت ۱۰ min در گرم‌خانه خلأ قرار داده شد. پس از آن مخلوط روی صفحه‌ای از جنس متیل متاکریلات ریخته شده و با استفاده از دستگاه فیلم‌کش به شکل فیلمی با ضخامت ۱۵۰ μm در آمد. فیلم حاصل طی دو مرحله پخت شد. ابتدا به مدت ۲۴ h در دمای محیط پخت ابتدایی و سپس برای ۱۵ h در دمای ۵۰°C پخت تکمیلی شد. مراحل انجام کار در شکل ۲ خلاصه شده است.

## ساخت فیلم نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای

مراحل ساخت فیلم نانوکامپوزیتی اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای مشابه مراحل ساخت فیلم اپوکسی خالص است، با این تفاوت که پیش از افزودن سخت‌کننده ابتدا نانوالومینای صفحه‌ای به رزین اپوکسی اضافه شده و به مدت ۱۶ h با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شد. سپس، مخلوط حاصل به مدت ۲۰ min در معرض همگن‌ساز فراصوتی قرار داده شد.

## ساخت کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن

ابتدا رزین اپوکسی و سخت‌کننده به نسبت استوکیومتری ۱ به ۰/۳۸ به مدت ۱۵ min با استفاده از همزن مکانیکی مخلوط شدند. سپس، مخلوط حاصل برای حباب‌گیری به مدت ۱۰ min درون گرم‌خانه خلأ قرار داده شد. پس از آن، تک‌لایه الیاف کربن بافته شده به روش دستی با مخلوط حاصل آغشته و قالب‌گیری شد و به مدت ۲۴ h زیر پرسی سرد قرار گرفت. سپس از قالب جدا شده، برای پخت تکمیلی



شکل ۲- مراحل ساخت فیلم اپوکسی خالص.

مقدار نشتی ذاتی سامانه را نشان می‌دهد. آزمون برای فویل آلومینیم دیگری تکرار می‌شود تا از مقدار نشتی اطمینان حاصل شود. پس از تعیین مقدار نشتی سامانه، پیش از انجام آزمون تراوایی، مجموعه دستگاهی حداقل برای ۲۴ h در خلأ قرار می‌گیرد. برای اطمینان از تخلیه کامل مجموعه دستگاهی، شیرها بسته شده، افزایش فشار داخل سامانه مشاهده می‌شود. اگر افزایش فشار به اندازه مقدار نشتی ذاتی سامانه باشد، به معنای تخلیه خوب آن است. سپس، شیر ورودی گاز به سلول باز و فشار خوراک اندازه‌گیری می‌شود. فشار خوراک به نوع غشا و حجم تراوا بستگی دارد. برحسب مقدار تحمل غشا، فشار معمولاً بین ۲ bar تا ۵ bar تنظیم می‌شود. مقدار گاز عبوری با حسگر فشار ثبت شده، داده‌ها با فاصله زمانی ۱ s، به کمک نرم‌افزار ذخیره می‌شوند. پس از آنکه عدد نشان‌دهنده با حسگر فشار پس از گذشت حداقل ۵ min ثابت ماند، آزمون به پایان می‌رسد. با رسم نمودار فشار-زمان و محاسبه شیب نمودار، طبق معادله (۱) تراوایی برحسب Barrer گزارش می‌شود:

$$P = \frac{273.15 \times 10^{10} \times V \times l}{760AT(P_0 \times 6/147)} \left( \frac{dp}{dt} \right) \quad (1)$$

V حجم محفظه (۱۱۰ cm<sup>3</sup>)، l ضخامت نمونه (cm)، A سطح مقطع نمونه (۱۱/۳۴ cm<sup>2</sup>)، T دمای انجام آزمون (K) و P<sub>0</sub> فشار آزمون (psi) است. در این آزمون، ضخامت نمونه اپوکسی دارای نانوالومینای صفحه‌ای ۱۰۰ μm و ضخامت لایه کامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن حاوی نانوالومینای صفحه‌ای ۵۰۰ μm بود.

## نتایج و بحث

### شکل‌شناسی پودر سنتز شده

در شکل ۴ تصاویر SEM نانوالومینای سنتز شده در pHهای ۲/۵ تا ۹/۵ نشان داده شده است. از آنجا که سرعت آبکافت پیش‌ماده‌های آلومینیم، همچون آلومینیم نیترات و آلومینیم کلرید در محیط‌های آبی بسیار زیاد است، اغلب اوقات محصولاتی با ساختارهای بی‌نظم ایجاد می‌شود. اگر بتوان به نحوی از اتصال ورقه‌های یاد شده جلوگیری کرد، می‌توان ساختار دلخواه را ایجاد و کنترل کرد. برای کنترل بهتر ساختار از عوامل سطح‌فعال استفاده می‌شود. بوهمیت ساختار ورقه‌ای دارد و این ورقه‌ها با پیوند هیدروژنی به یکدیگر متصل می‌شوند [۱۵].

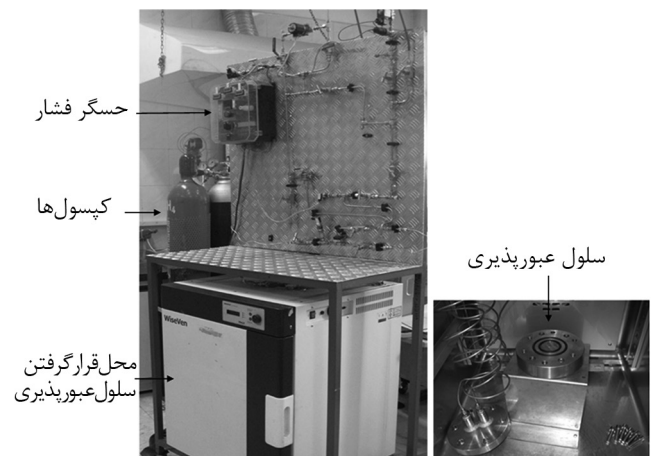
سدیم دودسیل سولفات یک سر آب‌دوست با بار منفی و یک

۱۵ h در دمای ۵۰°C قرار داده شد.

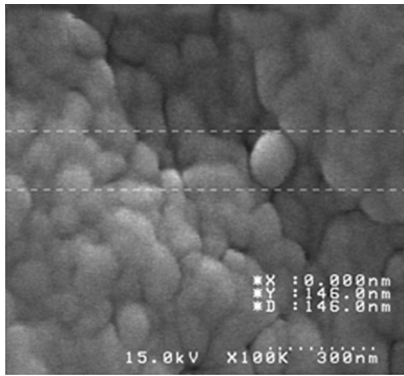
**ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن دارای نانوالومینای صفحه‌ای**  
پس از اختلاط نانوالومینای صفحه‌ای و رزین اپوکسی با همزن مکانیکی و سپس قراردادن در معرض امواج فراصوت، سخت‌کننده به مخلوط حاصل اضافه شد. پس از همزدن و به دنبال آن حباب‌گیری، تک‌لایه الیاف کربن بافته شده با مخلوط اخیر آغشته شده، قالب‌گیری و پخت می‌شود. برای شکل‌شناسی نانوالومینای صفحه‌ای سنتز شده، از میکروسکوپ الکترونی پوششی گسیل میدانی مدل S-4160 ساخت Hitachi ژاپن استفاده شد. همچنین، برای بررسی نحوه پراکنش نانوالومینای صفحه‌ای در ماتریس اپوکسی از آزمون EDAX همراه با تصویربرداری نگاشت استفاده شد. در این آزمون نمونه‌ها با ابعاد ۵×۵ mm روی نگه‌دارنده چسبانده و با طلا پوشش‌دهی شدند. گفتنی است، هنگامی که تحلیل EDAX انجام می‌شود، نقاط روشن در زمینه تاریک مشاهده می‌شود که این نقاط روشن نمایانگر وجود نانوالومینای صفحه‌ای است.

### آزمون تراوایی

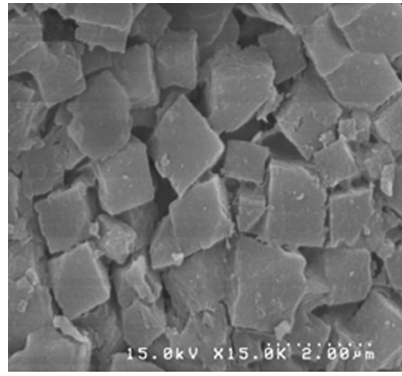
بهترین روش برای اندازه‌گیری تراوایی غشاهای با تراوایی کم، روش حجم ثابت است (شکل ۳). سامانه حجم ثابت بدون نشتی بوده و نتایج حاصل از آن دقیق‌تر است. غشا روی پایه‌ای از فلز و کاغذ صافی قرار می‌گیرد. برای ثابت نگاه‌داشتن دمای سلول و نیز امکان انجام آزمون در دماهای زیاد، سلول داخل گرم‌خانه قرار می‌گیرد. ابتدا مقدار نشتی ذاتی بخش خوراک و گاز عبوری با استفاده از فویل آلومینیمی به‌عنوان غشا به مدت دو روز اندازه‌گیری می‌شود. سپس، شیر اتصال به سامانه خلأ بسته شده، افزایش فشار در سامانه برای یک روز مشاهده می‌شود. مقدار افزایش فشار در سامانه در این مرحله،



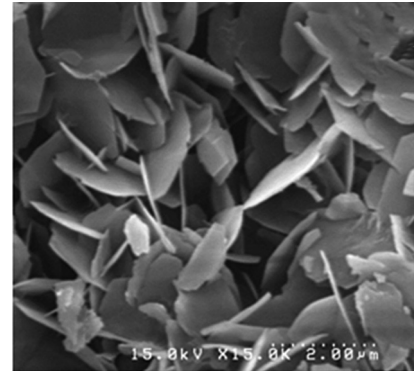
شکل ۳- مجموعه دستگاهی اندازه‌گیری عبورپذیری.



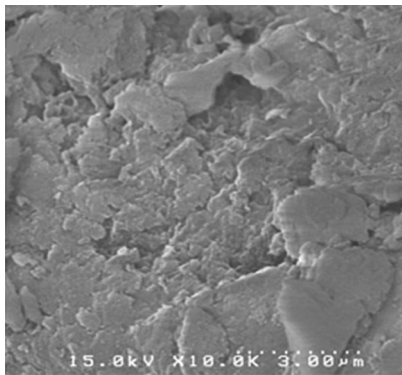
(ج)



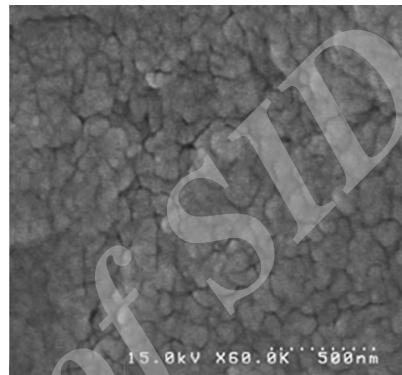
(ب)



(الف)



(هـ)



(د)

شکل ۴- تصاویر SEM پودر سنتز شده در pH: (الف) ۲/۵، (ب) ۳/۵، (ج) ۵/۵، (د) ۷/۵ و (ه) ۹/۵.

دارند. اندازه و شکل این میسل‌ها به وسیله ویژگی‌های مولکول‌هایی تعیین می‌شود که میسل‌ها از آن‌ها به وجود می‌آیند. مساحت سر قطبی و طول دم هیدروکربنی که با پارامتر بی بعد فشردگی، معادله (۳) بیان می‌شوند، تعیین‌کننده شکل میسل است [۱۵]:

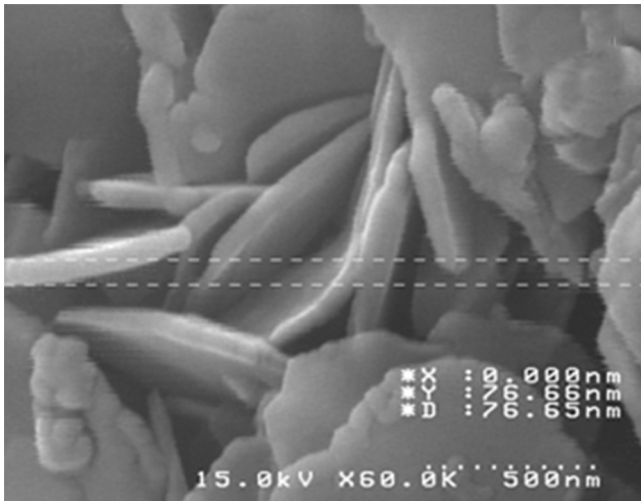
$$\text{پارامتر فشردگی} = \frac{V_c}{a_0 l_c} \quad (3)$$

در این معادله،  $V_c$  حجم زنجیرها،  $a_0$  مساحت بهینه سرهای قطبی و  $l_c$  طول بحرانی زنجیرهاست. در واقع، پارامتر فشردگی نسبت حجم دم‌های هیدروکربنی به حجم تصویر شده مساحت بهینه سرهای قطبی است. مقادیر کوچک پارامتر فشردگی به تشکیل ساختارهایی با خمیدگی زیاد مانند کره و مقادیر بزرگ پارامتر فشردگی به تشکیل ساختارهایی با خمیدگی کم نظیر ساختارهای لایه‌ای منجر می‌شوند. سدیم دودسیل سولفات، عامل سطح فعال تک‌زنجیری با سر قطبی بزرگ بوده که پارامتر فشردگی آن کمتر از ۰/۳۳ است و به تشکیل میسل کروی تمایل دارد [۱۵]. یون‌های  $Al^{3+}$  داخل این میسل‌ها به دام افتاده، رشد ذرات از شکل میسل‌ها پیروی می‌کند، در نتیجه ذرات کروی تشکیل می‌شوند. پس در pHهای برابر ۲/۵، ۳/۵ و ۵/۵ به ترتیب آلومینا با ساختارهای صفحه‌ای، مکعبی و کروی ایجاد می‌شود

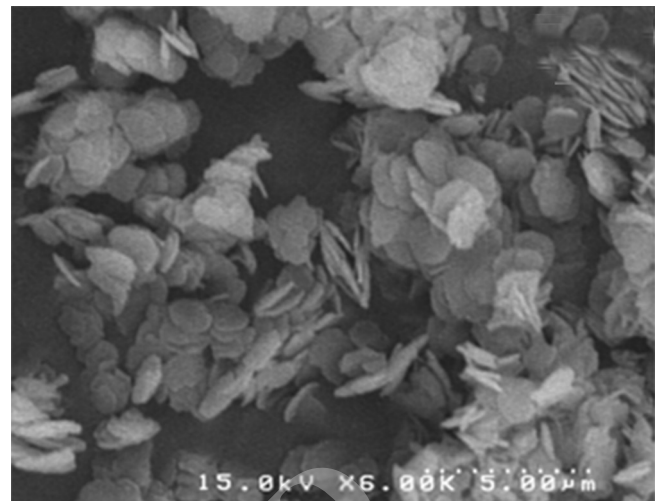
دم آبگریز یا همان دم هیدروکربنی دارد. سر آب‌دوست با بوهمیت واکنش داده و از تشکیل پیوند هیدروژنی بین ورقه‌های بوهمیت جلوگیری می‌کند. استفاده از آمونیاک آبی به آبکافت آمونیاک منجر شده و یون مطابق واکنش (۲) ایجاد می‌شود:



هر چه محیط بازی‌تر باشد، یون بیشتری در محیط وجود دارد که با بخش منفی سدیم دودسیل سولفات واکنش داده و آن را مسموم می‌کند. بنابراین، ورقه‌های بوهمیت فرصت بیشتری برای رشد عرضی پیدا می‌کنند. پس در محیط‌های اسیدی سدیم دودسیل سولفات باعث جلوگیری از رشد عرضی می‌شود. از سوی دیگر در pHهای بیشتر، مسمومیت عامل سطح فعال، باعث افزایش غلظت مونومرهای سدیم دودسیل سولفات شده که در این غلظت میسل‌ها تشکیل می‌شوند. میسل‌ها از لحاظ انرژی نسبت به مولکول‌های آزاد در محلول آبی، سطح انرژی کمتری دارند که از دلایل تشکیل میسل‌ها در محلول‌هاست. در این ساختارها مولکول‌ها به گونه‌ای شکل می‌گیرند که دم هیدروکربنی در مرکز و سرهای قطبی در اطراف سطح قرار



(ب)

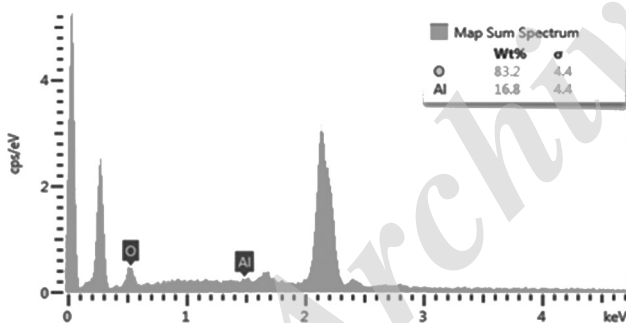


(الف)

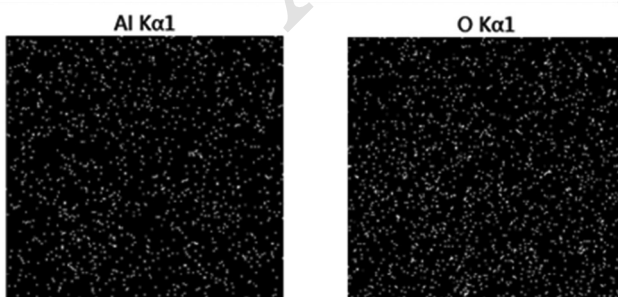
شکل ۵- تصویر SEM پودر سنتز شده در pH برابر ۲/۴۶: (الف) پیش و (ب) پس از عمل‌آوری گرمایی.

### تراوایی گاز در اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای نانوالومینای صفحه‌ای

در شکل ۷ تراوایی گازهای نیتروژن، آرگون و کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای در مقایسه با اپوکسی خالص نشان داده شده است. مقدار کاهش عبورپذیری به قطر



(الف)



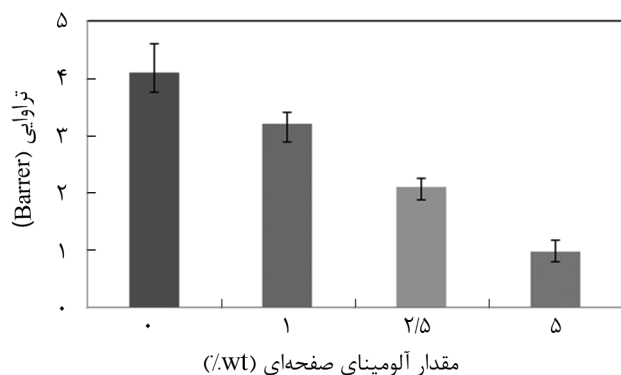
(ب)

شکل ۶- (الف) الگوی EDAX و (ب) تصویرنگاشت نانوکامپوزیت اپوکسی با ۵٪ وزنی نانوالومینای صفحه‌ای.

که این پیش‌بینی با تصاویر SEM مطابقت دارد. با افزایش pH از ۵/۵ به ۷/۵ ساختار کروی حفظ می‌شود، ولی ذرات به هم چسبیده‌اند. در pH برابر ۹/۵ ساختار کلوخه‌ای تشکیل می‌شود که دلیل این موضوع به پتانسیل زتا نسبت داده شده است. نقطه هم‌بار برای آلومینا با فاز گاما حدود ۷/۵ است [۱۶]. هنگامی که pH به حدود نقطه هم‌بار می‌رسد، نیروهای جاذبه و اندروالس بر نیروهای دافعه غلبه می‌کنند و ذرات به تشکیل کلوخه تمایل می‌یابند که این پیش‌بینی نیز با تصاویر SEM در شکل ۴ (د و ه) مطابقت دارد. با توجه به مطالب گفته شده و اینکه هدف سنتز نانوالومینا با ساختار صفحه‌ای است، محدوده بهینه pH محلول، ۲/۵ تشخیص داده شد. با کاهش pH محلول از ۲/۵ به ۲/۴۶ نانوالومینای صفحه‌ای با ضخامت کمتر از ۱۰۰ nm با موفقیت تولید می‌شود. تصاویر SEM نانوالومینای صفحه‌ای مربوط به pH برابر ۲/۴۶ پیش و پس از عملیات گرمایی در شکل ۵ نشان داده شده است.

### شکل‌شناسی نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی نانوالومینای صفحه‌ای

شکل ۶- الف تصویرنگاشت نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۵٪ وزنی نانوالومینای صفحه‌ای را نشان می‌دهد. از تصویرنگاشت برای تحلیل پراکندگی نانوالومینا در ماتریس پلیمری استفاده می‌شود. در شکل ۶-ب از راست به چپ، نقاط روشن به ترتیب نشان‌دهنده اکسیژن و آلومینیم است. با توجه به تصاویر مشاهده می‌شود، نانوالومینا به خوبی داخل ماتریس اپوکسی پنخس شده است که نشان‌دهنده سازگاری خوب نانوالومینا با ماتریس اپوکسی است.



شکل ۸- تراوایی کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن دارای نانوالومینای صفحه‌ای.

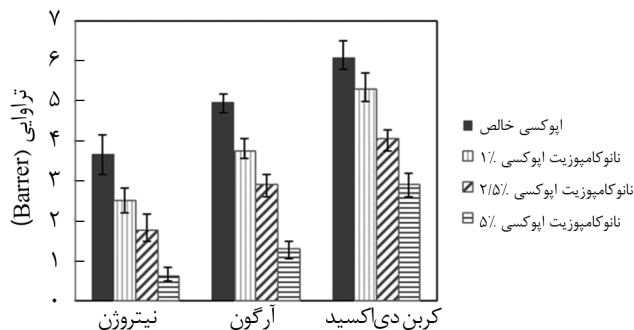
به افزایش تراوایی این گاز در مقایسه با گازهای نیتروژن و آرگون منجر می‌شود.

#### تراوایی کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن دارای نانوالومینای صفحه‌ای

تراوایی کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی-الیاف کربن حاوی نانوالومینای صفحه‌ای در شکل ۸ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تراوایی کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت مزبور با وجود ۵٪ وزنی نانوالومینای صفحه‌ای در مقایسه با اپوکسی خالص حدود ۸۴٪ کاهش یافته است که سهم الیاف کربن در کاهش تراوایی با ۶۰٪ وزنی معادل ۳۴٪ و سهم نانوذرات صفحه‌ای با ۵٪ وزنی معادل ۵۰٪ است. مشاهده می‌شود، با استفاده از ۶۰٪ وزنی الیاف کربن، تراوایی اپوکسی از ۶/۱ (شکل ۷) به ۴/۱ (شکل ۸) کاهش یافته است، ولی استفاده از فقط ۵٪ وزنی نانوالومینای صفحه‌ای موجب کاهش تراوایی از ۶/۱ به ۲/۹ (شکل ۷) شده است. در نتیجه، با مقایسه این داده‌ها، اهمیت استفاده از نانوذرات صفحه‌ای در کاهش تراوایی گاز به‌خوبی آشکار می‌شود.

#### نتیجه‌گیری

نانوالومینای صفحه‌ای با استفاده از آلومینیم نیترات ۹ آبه و عامل سطح‌فعال آتیونی به‌عنوان عامل ایجاد ساختار، با کنترل شرایط فرایند، با موفقیت سنتز شد. سپس، نانوکامپوزیت‌های اپوکسی نانوالومینای صفحه‌ای و اپوکسی-الیاف کربن دارای نانوالومینای صفحه‌ای ساخته شد. مشاهده شد، نانوالومینای صفحه‌ای به‌خوبی درون ماتریس



شکل ۷- تراوایی گازهای نیتروژن، آرگون و کربن دی‌اکسید در نانوکامپوزیت اپوکسی دارای درصدهای مختلف وزنی نانوالومینای صفحه‌ای.

مولکول‌های گاز بستگی دارد. مقادیر کمی قطر مولکول‌های گازهای مختلف در جدول ۲ آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، برای نیتروژن مقدار کاهش عبورپذیری ۸۳٪، برای آرگون ۷۴٪ و برای کربن دی‌اکسید این مقدار معادل ۵۰٪ بوده است. بنابراین، مقدار کاهش به‌طور معکوس با قطر مولکول گاز متناسب است. وجود حجم آزاد عامل اصلی نفوذ گاز به داخل پلیمرهاست. اگر بتوان به نحوی حجم آزاد را کاهش داد، نفوذ نیز کاهش می‌یابد. استفاده از نانوذرات از تحرک بخش‌های زنجیرهای پلیمری جلوگیری کرده، باعث کاهش حجم آزاد می‌شود. از سوی دیگر، نانوذرات در پلیمرهای گرماسخت همچون رزین اپوکسی به‌عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی عمل کرده، با افزایش چگالی اتصالات عرضی، حجم آزاد کاهش می‌یابد. طبق مدل پیشنهادی Nielsen [۱۷] نانوالومینای صفحه‌ای به‌عنوان فاز ناتراوا در برابر عبور گاز عمل کرده، به ایجاد مسیر پریچ و خم منجر می‌شود، در نتیجه گاز برای نفوذ به داخل پلیمر باید مسیر طولانی‌تری را طی کند، به‌عبارت دیگر نفوذ کاهش می‌یابد.

ضریب تراوایی، حاصل ضرب ضریب نفوذ در ضریب انحلال‌پذیری است. ضریب نفوذ به قطر مولکول نفوذکننده بستگی دارد و با افزایش قطر، ضریب نفوذ کاهش می‌یابد. افزون بر قطر مولکول نفوذکننده، ضریب انحلال‌پذیری نیز در عبورپذیری مؤثر است. ضریب انحلال‌پذیری کربن دی‌اکسید در پلیمرها بسیار زیاد است [۱۸] که

جدول ۲- قطر مولکول گازهای نیتروژن، آرگون و کربن دی‌اکسید [۱۸].

گاز	قطر مولکول (nm)
نیتروژن	۰/۳۶۴
آرگون	۰/۳۴
کربن دی‌اکسید	۰/۳۳



با ۶۰٪ وزنی در کاهش تراوایی معادل ۳۴٪ و سهم نانوالومینای صفحه‌ای با ۵٪ وزنی معادل ۵۰٪ است.

### قدردانی

از دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت از این پژوهش، تشکر و قدردانی می‌شود.

### مراجع

- Choi S. and Sankar B.V., Gas Permeability of Various Graphite/Epoxy Composite Laminates for Cryogenic Storage Systems, *Composites, Part B*, **39**, 782-791, 2008.
- Sun L., Boo W.J., Clearfield A., Sue H.J., and Pham H.Q., Barrier Properties of Model Epoxy Nanocomposites, *J. Membr. Sci.*, **318**, 129-136, 2008.
- Lai M. and Kim J.K., Effects of Epoxy Treatment of Organoclay on Structure, Thermo-Mechanical and Transport Properties of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/Organoclay Nanocomposites, *Polymer*, **46**, 4722-4734, 2005.
- Chaiko D.J. and Leyva A.A., Thermal Transitions and Barrier Properties of Olefinic Nanocomposites, *Chem. Mater.*, **17**, 13-19, 2005.
- Meneghetti P. and Qutubuddin S., Synthesis, Thermal Properties and Applications of Polymer-Clay Nanocomposites, *Thermochim. Acta*, **442**, 74-77, 2006.
- Picard E., Vermogen A., Gerard J.F., and Espuche E., Barrier Properties of Nylon 6 -Montmorillonite Nanocomposite Membranes Prepared by Melt Blending: Influence of the Clay Content and Dispersion State: Consequences on Modelling, *J. Membr. Sci.*, **292**, 133-144, 2007.
- Ogasawar T., Ishida Y., Ishikawa T., Aoki T., and Ogura T., Helium Gas Permeability of Montmorillonite/Epoxy Nanocomposites, *Composites, Part A*, **37**, 2236-2240, 2006.
- Osman M., Mittal V., Morbidelli M., and Suter U., Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites and Their Gas Permeation Properties, *Macromolecules*, **37**, 7250-7257, 2004.
- Mousavi S.A., Sadeghi M., Roosta-Azad R., and Ahamadi-Roshan M., Study of Morphology and Gas Permeability in Ethylene/Vinyl Acetate Membrane Prepared via Thermal Phase Inversion, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **1**, 25-36, 2007.
- Choudalaki G. and Gotsis A.D., Free Volume and Mass Transport in Polymer Nanocomposites, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **17**, 132-140, 2012.
- Cui Y., Kundalwal S.I., and Kumar S., *Gas Barrier Performance of Graphene/Polymer Nanocomposites*, Msc Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2009.
- Mittal V., Epoxy-layered Silicate Nanocomposites: Effect of Cross-linking Amines and Fillers on Curing, Morphology and Oxygen Permeation, *J. Reinforc. Plast. Compos.*, **31**, 739-747, 2012.
- Choudalakis G. and Gotsis A.D., Permeability of Polymer/Clay Nanocomposites: A Review, *Eur. Polym. J.*, **45**, 967-984, 2009.
- Lim S.H., Zeng K., and He C., Preparation, Morphology and Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites with Alumina Fillers, *Int. J. Mod. Phys. B*, **24**, 136-147, 2010.
- Nagarajan R., Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-assembly: The Neglected Role of the Surfactant Tail, *Langmuir*, **18**, 31-38, 2002.
- Franks G.V. and Gan Y., Charging Behavior at the Alumina-Water Interface and Implications for Ceramic Processing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 3373-3388, 2007.
- Nielsen L.E., Models for the Permeability of Filled Polymer Systems, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1**, 929-942, 1967.
- Tremblay P., Savard M., Vermette J., and Paquin R., Gas Permeability, Diffusivity and Solubility of Nitrogen, Carbon Dioxide and Formaldehyde in Dense Polymeric Membranes Using a New On-line Permeation Apparatus, *J. Membr. Sci.*, **282**, 245-256, 2006.