

## Effect of Polysulfone and Graphene Nanosheets on the Flexibility of Epoxy Coatings

Bahareh Razavi<sup>1</sup>, Navid Ramezani<sup>1\*</sup>, and Saeed Ahmadjo<sup>2</sup>

1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, P.O. Box 91775, Mashhad, Iran

2. Catalyst Group, Faculty of Polymerization Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box:14975-112, Tehran, Iran

Received: 14 May 2016, accepted: 18 January 2017

### ABSTRACT

Epoxy resin has remarkable properties including excellent mechanical and electrical properties, thermal and chemical stability, and resistance to creep. On the other side, these resins are brittle with low resistance toward crack initiation and its growth. In order to solve this problem, thermoplastic polysulfone and graphene nanosheets have been used as filler for improving the flexibility of epoxy coatings. The effect of adding different amounts (1, 0.5, 2.5, 5 wt%) of polysulfone and 0.5 wt% of graphene nanosheets on the epoxy properties was investigated by thermal analysis (DSC), tensile strength, impact resistance and determining the gel content of samples. The results showed that the tensile strength of epoxy resin increased by adding polysulfone, and the graphene nanosheets could improve flexibility of the sample containing 1 wt% polysulfone. The study of thermal properties of cured samples by means of DSC analysis showed that the addition of polysulfone into the epoxy network resulted in changing the glass transition ( $T_g$ ) of the resin. With incorporation of graphene nanosheets into the polymer matrix, the modulus decreased due to the reduction in number of crosslinks. The study in impact resistance of the samples showed that those containing 1 wt% polysulfone and 0.5 wt% graphene displayed high strength and impact resistance. These types of compounds can be used in flexible and anticorrosion coatings.

#### Keywords:

polysulfone,  
flexibility,  
epoxy resin,  
graphene nanosheets,  
polymer network

(\*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: [ramezani@um.ac.ir](mailto:ramezani@um.ac.ir)

#### Please cite this article using:

Razavi B., Ramezani N., and Ahmadjo S., Effect of Polysulfone and Graphene Nanosheets on the Flexibility of Epoxy Coatings, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 105-114, 2017.

# اثر پلی سولفون و نانوصفحه‌های گرافن بر انعطاف پذیری پوشش‌های اپوکسی

بهاره رضوی<sup>۱</sup>، نوید رمضانیان<sup>۱\*</sup>، سعید احمدجو<sup>۲</sup>

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،

سال سی‌ام، شماره ۲،

صفحه ۱۱۴-۱۰۵، ۱۳۹۶

ISSN: 1016-3255

Online ISSN: 2008-0883

DOI: 10.22063/jipst.2017.1480

۱- مشهد، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده علوم، گروه شیمی، صندوق پستی ۹۱۷۷۵

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده مهندسی پلیمریزاسیون، گروه کاتالیست، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۲/۲۵، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۰/۲۹

## چکیده

رزین اپوکسی دارای خواص مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی و گرمایی مطلوب است و در برابر خزش مقاومت نشان می‌دهد. با وجود این خواص، رزین اپوکسی پخت شده شکننده است و مقاومت ضربه کمی دارد. در این مطالعه به منظور رفع این مشکلات، از پلیمر گرمانرم پلی سولفون و نانوصفحه‌های گرافن به عنوان افزودنی تقویت کننده برای بهبود انعطاف پذیری پوشش اپوکسی استفاده شد. بنابراین، اثر افزودن درصد‌های مختلف پلی سولفون (۵/۰، ۱۰/۵، ۲/۵ و ۵/۰) و نانوصفحات گرافن (۰/۵٪) روی خواص رزین اپوکسی به وسیله آزمون‌های گرماسنجی پویشی تفاضلی (DSC)، استحکام کششی، مقاومت به ضربه و آزمون تعیین درصد ژل بررسی شد. نتایج نشان داد، استحکام کششی رزین اپوکسی با افزودن پلی سولفون افزایش یافته است. از سوی دیگر، نانوصفحه‌های گرافن انعطاف پذیری نمونه دارای ۱٪ پلی سولفون را بهبود داده است. مطالعه خواص گرمایی نمونه‌های پخت شده با آزمون DSC تغییر دمای انتقال شیشه‌ای ماتریس اپوکسی را بر اثر وارد شدن پلی سولفون نشان می‌دهد. همچنین، با افزایش نانوذرات گرافن به آمیزه دارای پلی سولفون، مدول کاهش یافت که به دلیل کاهش درصد شبکه‌ای شدن است. آزمون مقاومت به ضربه نشان داد، نمونه دارای ۱٪ وزنی پلی سولفون و ۰/۵٪ گرافن دارای بیشترین استحکام و مقاومت ضربه است. رزین‌های تهیه شده از این نوع آمیزه‌های رزین اپوکسی می‌تواند در تهیه انواع پوشش‌های انعطاف پذیر و مقاوم در برابر خوردگی استفاده شود.

## واژه‌های کلیدی

پلی سولفون،  
انعطاف پذیری،  
رزین اپوکسی،  
نانوصفحه‌های گرافن،  
شبکه پلیمری

\* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

[ramezaniyan@um.ac.ir](mailto:ramezaniyan@um.ac.ir)

## مقدمه

کامپوزیت‌های برپایه رزین‌های گرماسخت از قبیل رزین‌های اپوکسی، فنولی و پلی‌استر دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های الکترونیک [۱]، هوافضا [۲]، ساختمان [۳]، تجهیزات نظامی [۴] و حمل‌ونقل [۵] هستند که تا به امروز روش‌های مختلفی برای تهیه این کامپوزیت‌ها ارائه و بررسی شده است [۶]. برای رسیدن به خواص فیزیکی و مکانیکی مطلوب در این رزین‌ها، بهتر است سامانه پخت به‌گونه‌ای انتخاب شود که به گرمای خارجی نیاز نداشته باشد. زیرا، این موضوع در پوشش‌دهی قطعات بزرگ یا حساس به دما مزیت بسیار زیادی محسوب می‌شود [۷]. بنابراین، از سخت‌کننده‌های آمینی آلیفاتیک با فعالیت زیاد برای رزین‌های اپوکسی به‌طور اختصاصی استفاده می‌شود تا امکان پخت رزین در شرایط محیط فراهم شود. در این میان، رزین‌های اپوکسی به دلیل خواص مهندسی ویژه در گستره وسیعی از صنعت استفاده می‌شوند. اما، شکنندگی این رزین از مهم‌ترین مشکلات آن است که ناشی از چگالی زیاد اتصالات عرضی پس از پخت رزین است [۸]. قطعات تهیه شده از رزین اپوکسی به دلیل داشتن ساختار شیمیایی آروماتیک و چگالی زیاد پیوندهای عرضی دارای خواص بسیار مطلوب از قبیل استحکام زیاد، پایداری ابعادی بسیار مناسب در دمای زیاد، خزش بسیار کم و مقاومت مناسب در برابر مواد شیمیایی و آب هستند. برای دستیابی به خواص مکانیکی و گرمایی مناسب، لازم است که رزین‌ها دارای درصد زیادی پیوندهای عرضی باشند. اما، متأسفانه شبکه‌های گرماسخت با چگالی پیوندهای عرضی زیاد دارای مقاومت شکست کم بوده و بسیار شکننده هستند [۹]. نخستین تلاش‌های پژوهشگران برای انعطاف‌پذیرکردن و افزایش مقاومت ضربه رزین‌های گرماسخت‌ها و به‌ویژه رزین اپوکسی به اواخر دهه ۱۹۶۰ باز می‌گردد [۱۰]. در پژوهش‌های اخیر این مشکل با استفاده از پلیمرهای گرمانرم با انعطاف‌پذیری زیاد و نیز ترکیبات سخت‌کننده آلیفاتیک با طول زنجیر بلند کاهش پیدا کرده است [۱۱]. از جمله مشکلات عمده برای استفاده از رزین‌های اپوکسی در تهیه کامپوزیت‌ها مقاومت ضربه و چقرمگی کم این مواد است. اگرچه استفاده از نرم‌کننده‌ها روش بسیار مناسبی برای افزایش ضربه‌پذیری پلاستیک‌هایی از قبیل PVC است، ولی استفاده از این مواد در تهیه کامپوزیت‌های گرماسخت توصیه نمی‌شود. چون این نرم‌کننده‌ها حین فرایند پخت که به ایجاد پیوندهای عرضی منجر می‌شود، از داخل ماتریس پلیمری خارج شده و باعث ایجاد جدایی فاز در محصول نهایی می‌شوند. افزون بر این، تجمع ماده نرم‌کننده اضافی روی سطح یاف و سایر افزودنی‌های تقویت‌کننده، به‌عنوان لایه مرزی ضعیف عمل کرده و خواص

مکانیکی کامپوزیت حاصل را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲]. دیدگاه‌های کلی برای بهبود انعطاف‌پذیری رزین‌های گرماسخت را به شکل زیر می‌توان دسته‌بندی کرد:

- اضافه کردن زنجیر انعطاف‌پذیر (همچون اتصالات اتری) به ساختار شبکه،
- ایجاد آمیزه سازگار با پلیمر انعطاف‌پذیر چکش‌خوار،
- کاهش چگالی اتصالات عرضی ماتریس پلیمری و
- اضافه کردن پرکننده (لاستیک‌ها، گرمانرم‌ها یا ذرات صلب) به ماتریس به‌عنوان فاز دوم.

سه روش اول از راه انعطاف‌پذیرکردن شبکه پلیمری گرماسخت به چقرمه‌شدن منجر می‌شوند. با وجود این، انعطاف‌پذیری با استفاده از این سه روش، کاهش شدید دمای انتقال شیشه‌ای و خواص مکانیکی را به دنبال دارد. خواص مکانیکی رزین را با تقویت آن از راه استفاده از پرکننده‌ها یا یاف غیرآلی می‌توان بهبود داد، ولی کاهش مشاهده شده در دمای انتقال شیشه‌ای در نتیجه اصلاح رزین (انعطاف‌پذیرکردن)، سرویس‌دهی رزین پخت شده را در دماهای زیاد به دلیل از دست دادن پایداری ابعادی در دماهای بیشتر از دمای انتقال شیشه‌ای محدود می‌سازد. روش چهارم، مناسب‌ترین راه حل برای مشکلات بیان شده است. در این روش که در آن اصلاح‌کننده به‌عنوان فاز مجزا عمل می‌کند، هم‌زمان با ثابت ماندن خواص مکانیکی و گرمایی، خواص ضربه‌پذیری و انعطاف‌پذیری شبکه گرماسخت نیز بهبود می‌یابد. این روش با عنوان چقرمه‌سازی با فاز دوم شناخته می‌شود [۱۳].

چقرمه‌کننده‌های لاستیکی که تا به حال به‌طور گسترده استفاده می‌شوند، کوپلیمر آکرلونیتریل و بوتادی‌ان با انتهای کربوکسیل یا آمین و نیز پلی‌بوتادی‌ان با انتهای هیدروکسیل هستند. افزون بر چقرمه‌کننده‌های لاستیکی بیان شده، از سایر لاستیک‌ها با گروه‌های انتهایی متفاوت مثل مرکاپتان، هیدروکسیل و اپوکسی نیز می‌توان استفاده کرد. استفاده از لاستیک با وجود اینکه اثر قابل توجهی بر مقاومت ضربه رزین اپوکسی دارد [۱۴]. اما، به کاهش مدول و پایداری گرمایی و افزایش جذب آب و نیز کاهش خواص در دماهای زیاد منجر می‌شود. نتایج مطالعات نشان می‌دهد، لاستیک‌های واکنش‌پذیری همچون کوپلیمر آکرلونیتریل و بوتادی‌ان با انتهای کربوکسیل در شبکه‌های اپوکسی با چگالی پیوندهای عرضی زیاد که دارای عاملیت بیش از دو هستند، بی‌اثر است [۱۵-۱۷]. از این‌رو، پژوهش‌ها برای یافتن ترکیبات جایگزین برای لاستیک‌های مایع به استفاده از پلیمرهای گرمانرم منجر شد. از مؤثرترین جایگزین‌ها در این گونه سامانه‌ها، پلی‌استرهای آروماتیک هستند که جزء خانواده گرمانرم‌های بی‌شکل بوده و به‌طور چشمگیری باعث افزایش

پلی سولفون بر خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها به‌وسیله آزمون‌های گرم‌اوزن‌سنجی پویشی تفاضلی (DSC)، کشش و مقاومت ضربه بررسی شد. همچنین، اثر واردشدن پلی سولفون به پوشش اپوکسی بر مقدار شبکه‌ای شدن آن، به‌وسیله آزمون تعیین درصد ژل بررسی شد. افزون بر این، با توجه به مطالعات اخیر [۲۳، ۲۶]، نانوصفحه‌های گرافن به مقدار ۰/۵٪ وزنی به آمیزه رزین اپوکسی دارای ۱٪ وزنی پلی سولفون افزوده و اثر آن بر خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه نهایی بررسی شد.

## تجربی

### مواد

در این مطالعه، از رزین اپوکسی با نام تجاری EPOLAM 2040 و عامل سخت‌کننده برپایه آمین (آمینومتیل ۳، ۵، ۵-تری‌متیل سیکلو‌هگزایل آمین) با نام تجاری EPOLOM 2047 که از محصولات شرکت Axson فرانسه هستند و از پلی سولفون با وزن مولکولی ۶۲۷۳ g/mol به‌عنوان عامل انعطاف‌پذیرکننده در رزین اپوکسی استفاده شده است. نانوصفحه‌های گرافن (نوع M با مقدار کربن بیشتر از ۹۹/۵٪ و مقدار اکسیژن کمتر از ۱٪) از شرکت XG Science تهیه شد. تمام حلال‌های استفاده شده در این پژوهش نیز از شرکت Merck آلمان خریداری و بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی به‌کار گرفته شدند.

### دستگاه‌ها

استحکام کششی نمونه‌های تهیه شده به‌وسیله دستگاه کشش مدل Z 250 ساخت شرکت Zehntner آلمان مطابق استاندارد ASTM E8M اندازه‌گیری شد. رفتار گرمایی آمیزه‌ها به‌وسیله دستگاه گرم‌اوزن‌سنج پویشی تفاضلی مدل Maia-200 F3 ساخت شرکت Netsch آلمان با سرعت ۱۰°C/min در گستره دمایی ۲۰۰°C تا ۴۰۰°C-، بررسی شد. همچنین، درصد ژل با سوکسله ساخت شرکت گلدیس، تعیین شد. دستگاه فراصوت‌دهی Sonoplus Ultrasonic Homogenizer، مدل Bandelin Electronic GMBH and HF-GM 2200، ساخت شرکت CO.KG، آلمان برای پخش نانوصفحه‌های گرافن در مخلوط استفاده شد.

### روش‌ها

#### تهیه نمونه شاهد و تعیین شرایط بهینه رزین اپوکسی

ابتدا مخلوطی از رزین اپوکسی و عامل سخت‌کننده با نسبت ۱۰۰ به ۳۲ (به ترتیب) تهیه و به داخل بشر منتقل شد و به‌وسیله همزن مکانیکی با

انعطاف‌پذیری رزین اپوکسی می‌شوند [۱۸]. Kressler و همکاران [۱۹] اثر واردشدن لاستیک مایع پلی‌تراهیدروفوران دارای گروه‌های انتهای بیس (۴-هیدروکسی بنزوات) را به رزین اپوکسی با هدف بهبود انعطاف‌پذیری بررسی کردند. نتایج نشان‌دهنده بهبود مؤثر انعطاف‌پذیری رزین اپوکسی به‌واسطه خواص الاستومری افزودنی تتراهیدروفوران است که نقش گروه‌های هیدروکسیل انتهای در سازگاری آن با ماتریس قابل توجه است. Banthia و همکاران [۲۰] از اولیگومرهای پلی‌سیلوکسان با گروه‌های انتهای اپوکسی روی رزین اپوکسی استفاده کردند که به بهبود انعطاف‌پذیری منجر شد. همچنین، از کوپلیمرهای قطعه‌ای سیلیکون-اپوکسی نیز به‌عنوان عامل انعطاف‌پذیرکننده اپوکسی استفاده شد. Johsen و همکاران [۲۱] نیز اثر افزودن نانوسیلیکا را بر چقرمگی رزین اپوکسی مطالعه کردند. چقرمگی شکست نمونه اپوکسی خالص با افزایش مقدار نانوسیلیکا افزایش می‌یابد. نتایج مشاهده شده برای خواص چقرمگی دقیقاً مشابه با نتایج مطالعات سایر پژوهشگران است. Ratna و همکاران [۱۰] از ذرات آلومینیم اکسید برای اصلاح رزین اپوکسی استفاده کرده و دریافته‌اند، افزودن این پرکننده به افزایش انعطاف‌پذیری اپوکسی منجر می‌شود. اما، مقدار این انعطاف‌پذیری به کسر حجمی و اندازه ذرات پرکننده وابسته است. Lee و همکاران [۲۲] اثر اضافه‌کردن ذرات شیشه با اندازه متفاوت را بر خواص رزین اپوکسی در وزن‌های مولکولی گوناگون بررسی کردند. بررسی‌ها نشان داد، انعطاف‌پذیرکردن ذرات شیشه در رزین‌های اپوکسی با وزن مولکولی زیادتر بیشتر و مؤثرتر بوده است. گفتنی است، ذرات صلب به‌خوبی لاستیک‌ها قابلیت بهبود انعطاف‌پذیری رزین اپوکسی را ندارند. در اغلب موارد پخش نامناسب این ذرات به صورت مشکل باقی می‌ماند. از میان پرکننده‌های صلب مختلف، ذرات شیشه و آلومینا بیشتر مطالعه شدند [۱۰]. Chandrasekaran و همکاران [۲۳] درصد‌های مختلفی از نانوصفحه‌های گرافن را در رزین اپوکسی استفاده کرده و اثر افزودن این نانوصفحه‌های راروی انعطاف‌پذیری رزین اپوکسی بررسی کردند. نتایج نشان داد، آمیزه دارای ۰/۵٪ وزنی از نانوصفحه‌های گرافن نتایج بهینه‌ای را در انعطاف‌پذیری و مدول نهایی رزین اپوکسی نشان می‌دهد. در این مطالعه، تغییرات خواص فیزیکی، مکانیکی و گرمایی کامپوزیت برپایه رزین اپوکسی با افزودن پلی سولفون و گرافن مطالعه و بررسی شد. پلی سولفون به واسطه وجود پیوندهای اتری در ساختار شیمیایی آن دارای انعطاف‌پذیری زیاد بوده و می‌تواند به‌عنوان عامل انعطاف‌پذیرکننده برای رزین اپوکسی عمل کند. از سایر خواص پلیمرهای گرماترم می‌توان به استحکام و مقاومت شیمیایی زیاد آن‌ها اشاره کرد [۲۴، ۲۵]. اثر درصد‌های مختلف (۰/۵، ۱، ۲/۵ و ۵٪ وزنی)

به ماتریس اپوکسی، رزین اپوکسی به مخلوط گرافن-استون اضافه شد و مجدداً به مدت ۲۰ min به وسیله امواج فراصوت و در شرایط مشابه با پیشین، گرافن در رزین اپوکسی پخش شد. پس از پایان زمان فرایند فراصوت، پلی‌سولفون در حداقل حلال استون حل و به مخلوط اضافه شد و به وسیله همزن مکانیکی با سرعت ۱۰۰ rpm در دمای محیط به مدت ۲ h همزده شد تا حلال حذف شود. پس از حذف حلال سخت‌کننده آمینی به مخلوط اضافه شد و پس از زمان ۲۰ min، از مخلوط به دست آمده (EPS-0.5G) برای پوشش‌دهی سطح فلزات نمونه‌گیری انجام شد.

## نتایج و بحث

نتایج این پژوهش در دو بخش بحث می‌شود. در بخش اول اثر افزودن پلی‌سولفون بر خواص مختلف رزین اپوکسی پخت شده از جمله خواص مکانیکی، انعطاف‌پذیری و مقاومت ضربه بررسی می‌شود. در ادامه، اثر هم‌افزایی نانوصفحه‌های گرافن با این پلیمر بر خواص آمیزه‌های تهیه شده ارزیابی می‌شود.

### آزمون تعیین درصد ژل

از پارامترهای بسیار مهم در رزین‌های گرماسخت و کامپوزیت‌های آن، تعیین درصد ژل و تغییرات آن برای نمونه‌های مختلف است. بدین منظور با انتخاب حلالی مناسب که قابلیت انحلال زنجیرهای پلیمری شبکه‌ای نشده را داشته باشد، فرایند سوکسله روی نمونه‌های مختلف انجام شد. در اینجا به دلیل استفاده از پلی‌سولفون در ماتریس رزین اپوکسی انتظار می‌رود، با افزایش مقدار درصد پلی‌سولفون در ماتریس اپوکسی، مقدار شبکه‌ای شدن کاهش یابد. این موضوع می‌تواند به دلیل افزایش فاصله میان زنجیرهای پلیمری و کاهش مقدار برخوردهای مؤثر میان مولکول‌های رزین اپوکسی و عامل شبکه‌ای‌کننده (سخت‌کننده) باشد. انتظار می‌رود، مقدار شبکه‌ای شدن برای پوشش EPS-0.5G، به علت قرارگرفتن صفحات گرافن در بین زنجیرها و جلوگیری از برخورد بین سخت‌کننده و رزین اپوکسی، نسبت به سایر ترکیبات کمتر شود.

بنابراین، نمونه‌های پخت شده از رزین اپوکسی خالص (EP) و همچنین رزین اپوکسی حاوی ترکیب درصد‌های مختلف از پلی‌سولفون (EP-0.5PSU, EP-1PSU, EP-2.5PSU, EP-5PSU) و گرافن (EP-0.5G)، سوکسله شد. مطابق **جدول ۲** مقدار شبکه‌ای شدن با افزایش درصد پلی‌سولفون کاهش پیدا کرده است. همچنین، کمترین

سرعت ۱۰۰ rpm به مدت ۲۰ min (با توجه به زمان ژل شدن و افزایش گرانی و واکنش که به مدت ۵ h در دمای محیط تعیین شد) به طور کامل مخلوط شد (**جدول ۱** نمونه EP). سپس، نمونه روی سطح فلزی مدنظر با استفاده از فیلم‌کش با ضخامت ۶۰ μm اعمال شد. نمونه‌ها برای پخت و هواگیری به مدت ۱۲ h در دمای ۴۰°C داخل گرم‌خانه خلأ قرار داده شدند. پس از پخت و رسیدن به ضخامت میانگین ۴۵ ± ۵ μm (اندازه‌گیری شده با ضخامت‌سنج) نمونه‌ها برای انجام آزمون‌های مختلف آماده شدند.

### تهیه آمیزه‌های رزین اپوکسی و پلی‌سولفون

با در نظر گرفتن شرایط بهینه تعیین شده در مرحله پیشین و استفاده از مقادیر متفاوت پلی‌سولفون، آمیزه‌های مدنظر تهیه شد. بدین منظور، مطابق جدول ۱ پلی‌سولفون با مقادیر وزنی‌های ۰/۵، (EP-0.5 PSU)، ۱ (EP-1PSU)، ۲/۵ (EP-2.5PSU) و ۵٪ (EP-5PSU) در حداقل مقدار حلال استون حل شد. سپس به مخلوط رزین اپوکسی-سخت‌کننده اضافه و به مدت ۲۰ min با سرعت ۱۰۰ rpm به وسیله همزن مکانیکی مخلوط شد. در ادامه، اعمال پوشش روی سطوح فلزی انجام شد. سپس، نمونه‌ها درون گرم‌خانه خلأ در دمای ۴۰°C برای حباب‌گیری و کامل شدن مراحل پخت قرار گرفتند.

### تهیه آمیزه رزین اپوکسی-پلی‌سولفون-گرافن

از میان آمیزه‌های دارای پلی‌سولفون، نمونه EP-1PSU خواص مناسب‌تری نسبت به سایر آمیزه‌ها نشان داد. بنابراین، برای بهبود بخشیدن به خواص و با توجه به مطالعات اخیر [۲۳، ۲۶]، ۰/۵٪ وزنی نانوصفحه‌های گرافن به آن افزوده شد. بدین ترتیب که ابتدا گرافن در حداقل استون به وسیله امواج فراصوت با توان ۷۵٪ به مدت ۲۰ min درون حمام یخ پخش شد. در ادامه، برای وارد کردن گرافن

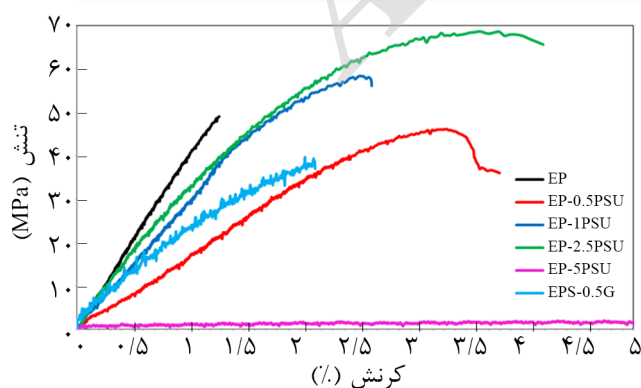
جدول ۱- تعیین درصد وزنی نمونه‌ها.

کد نمونه	مقدار گرافن (%wt)	مقدار پلی‌سولفون (%wt)
EP	۰	۰
EP-0.5PSU	۰	۰/۵
EP-1PSU	۰	۱
EP-2.5PSU	۰	۲/۵
EP-5PSU	۰	۵
EPS-0.5G	۰/۵	۱

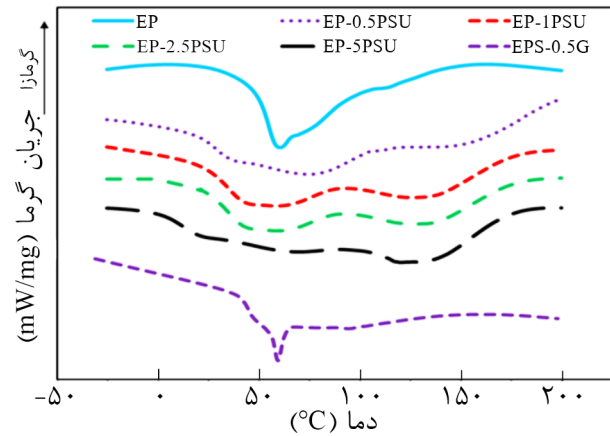
جدول ۳- دمای انتقال شیشه‌ای نمونه‌های شاهد و دارای پلی سولفون.

نمونه	$T_{g1}$ (°C)	$T_{g2}$ (°C)
EP	۵۱	-
EP-0.5PSU	۷۲	۲۷
EP-1PSU	۶۰	۳۳
EP-2.5PSU	۶۰	۳۷
EP-5PSU	۵۷	۱۱
EPS-0.5G	۵۶	۴۴

است [۲۷]. نکته شایان توجه اثر پلی سولفون در دمای انتقال شیشه‌ای مخلوط نهایی است. همان‌طور که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، دو دمای انتقال شیشه‌ای ( $T_{g1}$  و  $T_{g2}$ ) برای آمیزه‌ها اندازه‌گیری شده است که نشان‌دهنده وجود دو فاز در آمیزه است. در واقع، پلی سولفون استفاده شده در این مطالعه به دلیل داشتن پیوندهای اتری در ساختار خود و وزن مولکولی نسبتاً کم ( $6273 \text{ g/mol}$ ) دمای انتقال شیشه‌ای کمتری نشان می‌دهد و دمای انتقال شیشه‌ای اول مربوط به آن است. اما دمای انتقال شیشه‌ای دوم همان‌طور که برای اپوکسی خالص نیز مشاهده شد، مربوط به ماتریس پلیمر اپوکسی است. مطابق نتایج به‌دست آمده برای دمای انتقال شیشه‌ای ماتریس اپوکسی (جدول ۳)، با وارد شدن پلی سولفون به آن دمای انتقال شیشه‌ای آن برای نمونه EP-0.5PSU در مقایسه با اپوکسی خالص افزایشی حدود  $20^\circ\text{C}$  را نشان می‌دهد. این افزایش را می‌توان به اثر ایجاد پیوندهای هیدروژنی میان پلی سولفون و ماتریس اپوکسی نسبت داد که مطابق نظریه حجم آزاد در پلیمرها، باعث کاهش تحرک زنجیر به دلیل کاهش حجم آزاد آن می‌شود [۲۸]. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای اول که مربوط به پلی سولفون است، برای نمونه‌های EP-1PSU و EP-2.5PSU در



شکل ۲- منحنی‌های تنش-کرنش رزین اپوکسی و رزین اپوکسی اصلاح شده با مقادیر مختلف پلی سولفون و گرافن.



شکل ۱- دمانگاشت DSC نمونه‌های شاهد و دارای پلی سولفون.

مقدار شبکه‌ای شدن مربوط به پوشش EPS-0.5G است. بنابراین، روند پیش‌بینی شده برای کاهش شبکه‌ای شدن ماتریس اپوکسی با وارد شدن پلی سولفون و گرافن تأیید شد که پیش از این به آن اشاره شد.

#### مطالعه رفتار گرمایی آمیزه‌های دارای پلی سولفون

بررسی مطالعات پیشین نشان داد، برای رزین اپوکسی در آزمون DSC دو پیک شاخص مشاهده می‌شود، یک پیک در ناحیه  $50-70^\circ\text{C}$  مربوط به دمای انتقال شیشه‌ای رزین و پیک دیگر نیز در بیش از  $100^\circ\text{C}$  که مربوط به فرایند پخت است [۲۷]. با توجه به نمونه EP که رزین اپوکسی خالص پخت شده است، فقط یک دمای انتقال شیشه‌ای در  $51^\circ\text{C}$  مشاهده می‌شود و نبود پیک پخت در دماهای بیشتر نیز ناشی از پخت کامل رزین است که با درصد ژل به‌دست آمده به‌وسیله آزمون سوکسله تأیید شد (شکل ۱). پیک گرماگیری که در این ناحیه مشاهده شده است، مربوط به آسودگی آنتالپی است که برای نمونه‌های رزین اپوکسی پخت نشده در منابع گزارش شده

جدول ۲- مقدار شبکه‌ای شدن ترکیبات.

مقدار شبکه‌ای شدن (%)	نمونه
۹۹/۸۵	EP
۹۷/۳۷	EP-0.5PSU
۹۴/۹۳	EP-1PSU
۹۳/۵۶	EP-2.5PSU
۸۷/۷۶	EP-5PSU
۸۳	EPS-0.5G



جدول ۴- داده‌های آماری حاصل از نمودار تنش- کرنش رزین اپوکسی و رزین اپوکسی اصلاح شده با مقادیر مختلف پلی سولفون و گرافن.

نمونه	استحکام کششی (MPa)	مدول کششی (GPa)	کرنش در شکست (%)	سطح زیر منحنی تنش- کرنش (MPa)
EP	۷۴/۶۹±۱/۴۸	۵/۴۴±۰/۲۸	۱/۱۸±۰/۰۸	۳۲/۷۰
EP-0.5 PSU	۴۵/۸۱±۰/۳۹	۱/۸۷±۰/۴۲	۴/۹۱±۰/۳۵	۱۰۷/۷۴
EP-1PSU	۶۰/۲۱±۱/۷۶	۳/۰۳±۰/۲۰	۲/۹۹±۰/۳۶	۹۳/۸۷
EP-2.5 PSU	۶۸/۵۵±۰/۸۹	۳/۰۶±۰/۱۲	۴/۱۲±۰/۱۴	۲۰۳/۵۳
EP-5PSU	۲/۵۶±۰/۵۶	۰/۱۹±۰/۰۴	-	۷۲/۸۴
EP-0.5G	۳۸/۳۶±۱/۰۳	۲/۱۶±۰/۰۲	۲/۰۷±۰/۰۸	۴۹/۳۵

پلی سولفون در این نمونه‌ها به افزایش تعداد اتصالات هیدروژنی میان گروه‌های هیدروکسیل ماتریس اپوکسی و گروه سولفون زنجیر پلی سولفون منجر شده است. از سوی دیگر، به دلیل همین برهم‌کنش‌ها سطح مشترک میان دوفاز پلیمری به‌طور چشمگیری تقویت شده و به افزایش استحکام در آمیزه‌های تهیه شده منجر می‌شود. اگر مقدار پلی سولفون در آمیزه‌های پلیمری از مقدار بهینه بیشتر شود، به تجمع‌یافتگی زنجیرهای پلی سولفون منجر شده و باعث ایجاد فازهای مستقل پلی سولفون در میان ماتریس اپوکسی می‌شود که در نهایت به شکل جدایی فاز در نمونه EP-5PSU مشاهده می‌شود. این جدایی فاز به ایجاد نقاط ضعف در ماتریس اپوکسی منجر شده و نتیجه آن کاهش خواصی چون مدول و استحکام کششی است (شکل ۲). در نمونه EP-0.5G نیز کاهش مدول مشاهده می‌شود که این مشاهدات با مدول زیاد گرافن در تضاد است. افزودن گرافن به ماتریس اپوکسی، درصد شبکه‌ای شدن را به دلیل کاهش برخوردهای مؤثر میان گروه‌های عاملی فعال، کاهش می‌دهد. این کاهش درصد شبکه‌ای شدن به‌وسیله کاهش تعداد پیوندهای شیمیایی در ماتریس اپوکسی به کاهش خواص مکانیکی از قبیل مدول منجر می‌شود. اما برخلاف آن، انعطاف‌پذیری نمونه EP-1PSU را بهبود بخشید که ناشی از مدول زیاد گرافن است.

#### آزمون مقاومت به ضربه

در این آزمون، وزنه ۲ پوندی از فاصله ۶۰ cm از سطح زمین روی سطح پوشش‌ها رها و اثر آن بر پوشش‌ها بررسی شد (جدول ۴). به‌طورکلی، رزین اپوکسی پخت شده با آمین‌ها بسیار سخت و شکننده است. بنابراین، مقاومت به ضربه آن‌ها نسبتاً کم است. از طرفی هر چه پوشش انعطاف‌پذیرتر باشد، مقاومت به ضربه آن افزایش می‌یابد. با افزایش پلی سولفون تا ۲/۵٪ به دلیل عدم تجمع‌یافتگی زنجیرهای پلی سولفون، شاهد بهبود خواص مکانیکی به‌ویژه مقاومت به ضربه

نمودارهای گرمایی مربوط قابل مشاهده است. این افزایش از ازدیاد پیوندهای هیدروژنی میان زنجیرهای پلی سولفون و ماتریس اپوکسی و کاهش تحرک‌های زنجیر در پلی سولفون ناشی می‌شود. این در حالی است که برای نمونه EP-5PSU کاهش قابل توجهی در دمای انتقال شیشه‌ای اول مشاهده می‌شود. این کاهش حدود ۲۵°C بوده و ناشی از تشکیل توده‌های تجمع‌یافته پلی سولفون و جدایی فاز در داخل ماتریس اپوکسی به دلیل افزایش مقدار آن در ماتریس است. افزایش دمای انتقال شیشه‌ای اول برای نمونه EP-0.5G به مقدار ۱۰°C در مقایسه با نمونه EP-1PSU مشاهده شد که می‌تواند به اثر ازدحام فضایی ایجاد شده به‌وسیله گرافن در میان زنجیرهای پلیمری و جلوگیری از حرکت آن‌ها نسبت داده شود.

#### آزمون کشش

برای بررسی اثر افزایش پلی سولفون و نانوصفحه‌های گرافن بر مقدار انعطاف‌پذیری نمونه‌ها از آزمون کشش استفاده شد. همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، وارد شدن این پلیمر موجب انعطاف‌پذیری ماتریس اپوکسی می‌شود. برای نمونه EP-0.5PSU در مقایسه با نمونه EP کاهش جزئی در مدول مشاهده می‌شود که ناشی از نقش نرم‌کنندگی پلی سولفون به‌واسطه وجود پیوندهای انعطاف‌پذیر اتری در ساختار شیمیایی آن است. در حالی‌که برای نمونه‌های EP-1PSU و EP-2.5PSU افزایش مدول دیده می‌شود. در واقع، افزایش مقدار

جدول ۵- نتایج آزمون مقاومت به ضربه.

نمونه	فاصله (cm) (۶۰)
EP-1PSU, EP-2.5PSU, EP-0.5PSU, EPS-0.5G	مناسب
EP, EP-5PSU	نامناسب

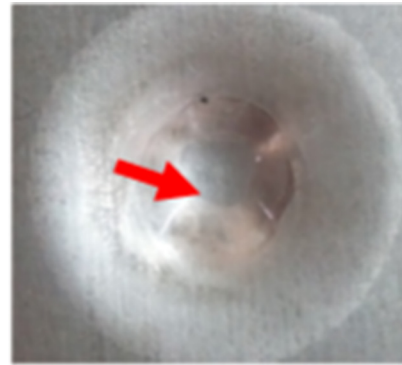
بهینه (کمتر از ۲/۵٪) به بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی به‌ویژه انعطاف‌پذیری منجر می‌شود. همچنین، نانوصفحه‌های گرافن نیز به‌عنوان فاز تقویت‌کننده باعث افزایش مقاومت به ضربه پوشش‌های اپوکسی می‌شوند. تصاویر تعدادی از پوشش‌ها را پس از آزمون ضربه در (شکل ۳) مشاهده می‌شود. نواحی که در شکل ۳ با پیکان مشخص شده است، نشان‌دهنده نواحی جداشدن پوشش از بستر فولادی است.

### نتیجه‌گیری

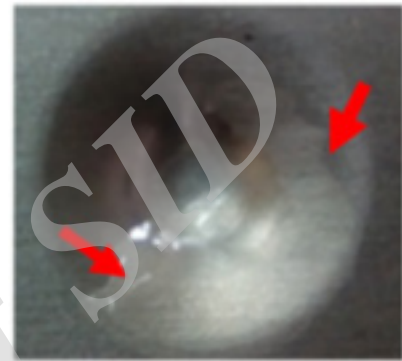
در این مطالعه، با استفاده از پلی‌سولفون به‌عنوان گرمانرم انعطاف‌پذیر در رزین اپوکسی، کامپوزیت‌های انعطاف‌پذیر دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید تهیه و خواص فیزیکی و مکانیکی آن‌ها بررسی و بحث شد. نتایج آزمون‌های DSC و استحکام کششی نشان‌دهنده تجمع پلی‌سولفون در ماتریس اپوکسی و تمایل زیاد آن‌ها برای دوفاز شدن در ترکیب درصد‌های بیشتر از ۲/۵٪ وزنی است. همچنین، بررسی درصد شبکه‌ای شدن نمونه‌ها نیز حاکی از کاهش مقدار پخت رزین با افزایش مقدار پلی‌سولفون است. مشاهده دو دمای انتقال شیشه‌ای برای آمیزه‌های اپوکسی-پلی‌سولفون نشان‌دهنده دوفازی بودن نمونه‌هاست. اما، افزایش دمای انتقال شیشه‌ای ماتریس اپوکسی به‌وسیله پلی‌سولفون حاکی از وجود اتصالات فیزیکی قوی میان ماتریس و فاز پراکنده است که ناشی از سازگاری مناسب این دو ماده با یکدیگر است. بررسی مقاومت به ضربه پوشش‌های اعمال شده روی سطح فلز افزایش خواص ضربه‌پذیری پوشش اپوکسی را به‌وسیله پلی‌سولفون تأیید می‌کند. بنابراین با توجه به پوشش دارای ۱٪ وزنی پلی‌سولفون و ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید (EPS-0.5G) و بررسی نتایج به‌دست آمده که باعث بهبود انعطاف‌پذیری و مقاومت ضربه ناشی از وجود گرافن اکسید در پوشش شده است، از این پوشش‌ها می‌توان در تهیه رنگ‌های انعطاف‌پذیر و حتی مقاوم در برابر خوردگی استفاده کرد.

### قدردانی

از دانشگاه فردوسی مشهد به دلیل حمایت از این طرح پژوهشی با کد ۳۱۶۴۳/۳ تشکر و قدردانی می‌شود.



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۳- آزمون مقاومت به ضربه (۶۰ cm) پوشش‌های (الف) و (ب) غیرقابل قبول و (ج) قابل قبول.

می‌شود. اما، برای پوشش EP-5PSU به دلیل تجمع زنجیره‌های پلی‌سولفون و تمایل به جدایی فاز میان ماتریس و پلی‌سولفون، کاهش مقاومت پوشش در برابر ضربه مشاهده شد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، افزودن گرمانرمی همچون پلی‌سولفون با ترکیب درصد



## مراجع

1. Tyagi M. and Tyagi D., Polymer Nanocomposites and Their Applications in Electronics Industry, *Int. J. Electron. Electr. Eng.*, **7**, 603608-, 2014.
2. Fathizadeh M.A. and Beheshty M.H., A Comparative Study on the Thermal Resistance, Flammability and Mechanical Properties of Unsaturated Polyester and Epoxy Resins, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 409-419, 2016.
3. Shokrolahi F., Mahdavian A.R., and Shokrollahi P., Cure Kinetics of Epoxy-Novolac Resin Containing Tetrabromo-Bisphenol-A as a Flame Retardant by Isothermal Calorimetry Method, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **26**, 537-547, 2014.
4. Lewis S.J., The Use of Carbon Fibre Composites on Military Aircraft, *Compos. Manufact.*, **5**, 95-103, 1994.
5. Schwartz L.M., Auzeais F., Dunsmuir J., Martys N., Bentz D.P., and Torquato S., Transport and Diffusion in Three-Dimensional Composite Media, *Physica A: Stat. Mech. Appl.*, **207**, 28-36, 1994.
6. Shokrieh M.M., Rezvani S., and Mosalmani R., Preparation and Characterization of a Polymer Concrete and Estimation of Compressive Strength Using a Two-Phase Micromechanical Model, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 111-120, 2015.
7. Licari J.J. and Hughes L.A., *Handbook of Polymer Coatings for Electronics, Chemistry, Technology and Applications*, William Andrew, New Jersey, 2nd ed., 23-25, 1990.
8. Zavareh S. and Vahdat G., Toughening of Brittle Epoxy Using Bitumen as a New Modifier, *J. Reinfor. Plast. Compos.*, **31**, 247-258, 2012.
9. Jagtap S.B., Rao V.S., Barman S., and Ratna D., Nanocomposites Based on Epoxy Resin and Organoclay Functionalized with a Reactive Modifier Having Structural Similarity with the Curing Agent, *Polymer.*, **63**, 41-51, 2015.
10. Ratna D., *Handbook of Thermoset Resins*, Shawbury, UK, ISmithers, 237-280, 2009.
11. Bennett G.S., Farris R.J., and Thompson S.A., Amine-Terminated Poly(aryl ether ketone)-Epoxy/Amine Resin Systems as Tough High Performance Materials, *Polymer*, **32**, 1633-1641, 1991.
12. Konnola R., Nair C.P., and Joseph K., High Strength Toughened Epoxy Nanocomposite Based on Poly(ether sulfone)-Grafted Multi-Walled Carbon Nanotube, *Polym. Adv. Technol.*, **27**, 82-89, 2016.
13. Thomas R., Yumei D., Yuelong H., Le Y., Molldenaers P., Weimin Y., Czigany T., and Thomas S., Miscibility, Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of a DGEBA Based Epoxy Resin Toughened with a Liquid Rubber, *Polymer*, **49**, 278-294, 2008.
14. Soares B.G., Leyva M.E., Moreira V.X., Barcia F.L., and Simao R.A., Morphology and Dielectric Properties of an Epoxy Network Modified by End-Functionalized Liquid Polybutadiene, *J. Polym. Sci.*, **42**, 4053-4062, 2004.
15. Ozturk A., Kaynak C., and Tincer T., Effects of Liquid Rubber Modification on the Behavior of Epoxy Resin, *Eur. Polym. J.*, **37**, 2353-2363, 2001.
16. Kaynak C., Ozturk A., and Tincer T., Flexibility Improvement of Epoxy Resin by Liquid Rubber Modification, *Polym. Int.*, **51**, 749-756, 2002.
17. Ramos V., Costa H., Soares V., and Nascimento R., Modification of Epoxy Resin: A Comparison of Different Types of Elastomers, *Polym. Test.*, **24**, 387-394, 2005.
18. Shin S.M., Shin D.K., and Lee D.C., Toughening of Epoxy Resins with Aromatic Polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 2464-2473, 2000.
19. Albert P., Lauger J., Kressler J., and Mulhaupt R., Anhydride-Cured Epoxy Resins Toughened with Diol-and Bis(4-Hydroxybenzoate)-Terminated Poly(tetrahydrofuran) Liquid Rubbers. Part I. Morphology and Blend Properties, *Acta Polymerica*, **46**, 68-73, 1995.
20. Ratna D. and Banthia A.K., Rubber Toughened Epoxy, *Macromol. Res.*, **12**, 11-21, 2004.
21. Johnsen B.B., Kinloch A.J., Mohammed R.D., Taylor A.C., and Sprenger S., Toughening Mechanisms of Nanoparticle-Modified Epoxy Polymers, *Polymer*, **48**, 530-541, 2007.
22. Lee J. and Yee A., Role of Inherent Matrix Toughness on Fracture of Glass Bead Filled Epoxies, *Polymer*, **41**, 8375-8385, 2000.
23. Chandrasekaran S., Seidel C., and Schulte K., Preparation and Characterization of Graphite Nano-Platelet (GNP)/Epoxy Nano-Composite: Mechanical, Electrical and Thermal Properties, *Eur. Polym. J.*, **49**, 3878-3888, 2013.
24. Jouanneau J., Mercier R., Gonon L., and Gebel G., Synthesis of Sulfonated Polybenzimidazoles from Functionalized Monomers: Preparation of Ionic Conducting Membranes, *Macromolecules*,

- 40, 983-990, 2007.
25. Bishop M.T., Karasz F.E., and Russo P.S., Solubility and Properties of a Poly(aryl ether ketone) in Strong Acids, *Macromolecules*, **18**, 86-93, 1985.
26. Hwang S.H., Kang D., Ruoff R.S., Shin H.S., and Park Y.B., Poly(vinyl alcohol) Reinforced and Toughened with Poly(dopamine)-Treated Graphene Oxide, and Its Use for Humidity Sensing, *ACS Nano*, **8**, 6739-6747, 2014.
27. Sichina W.J., Characterization of Epoxy Resins Using DSC, Thermal Analysis Application Note, Perkin Elmer Instruments, Norwalk, 2000.
28. Sperling L.H., *Introduction to Physical Polymer Science*, John Wiley and Sons, Hoboken, NJ., 4 th ed., 404-407, 2006.

Archive of SID