

Dynamic-Mechanical Properties and Thermal Conductivity of a Polyester Resin Containing Modified Graphene Oxide Particles

Neda Yavari, Mehdi Poorabdollah*, and Laleh Rajabi

Department of Chemical Engineering, Razi University, Postal Code 6714414971, Kermanshah, Iran

Received: 5 May 2021, accepted: 23 August 2021

ABSTRACT

Hypothesis: Unsaturated polyester resin has many applications in composite industry. In thick part items made with this resin, a lot of heat is released in a short time during curing, on the other hand, the low heat transfer coefficient of this resin increases the temperature in the center of the part to 200°C. In thick parts, the large temperature difference between the center and walls of the sample causes internal stresses, so the addition of particles with high thermal conductivity can help to eliminate this defect. Therefore, in this research, graphene oxide particles have been used to improve the properties of unsaturated polyester resin.

Methods: In this study, graphene oxide and modified graphene oxide were used to improve the thermal conductivity and dynamic properties of unsaturated polyester resin. The effect of adding graphene oxide and modified graphene oxide particles on thermal conductivity and dynamic properties of the resin by amounts of 0.05 and 0.3% (wt) of the particles was studied by a thermal conductivity measuring device for solids and DMA test.

Findings: The results showed that silane modifier can cause strong covalent bonds between the particles and resin and change the thermal conductivity coefficient and dynamic properties. Addition of 0.05% by weight of graphene oxide to the resin increased the storage modulus in the glass region by 10%. Adding the same amount of modified graphene oxide increased the storage modulus by 36%. Silane modifier improved the dispersion of graphene oxide particles in the resin, and created stronger interactions between the particles and the resin network, so significantly increased the resin storage modulus. Better particle dispersion in the resin can increase the surface heat resistance of the particles. Therefore, the thermal conductivity is reduced compared to the thermal conductivity of unmodified graphene oxide.

Keywords:

unsaturated polyester resin,
graphene oxide,
silane,
thermal conductivity
coefficient,
dynamic-mechanical
properties

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: Poorabdollah@razi.ac.ir

Please cite this article using:

Yavari N., Poorabdollah M., and Rajabi L., Dynamic-Mechanical Properties and Thermal Conductivity of a Polyester Resin Containing Modified Graphene Oxide Particles, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **34**, 281-297, 2021.

خواص دینامیکی-مکانیکی و رسانندگی گرمایی رزین پلی استر دارای ذرات گرافن اکسید اصلاح شده

ندا یاوری، مهدی پورعبدالله*، لاله رجبی

کرمانشاه، دانشگاه رازی، دانشکده مهندسی شیمی، کد پستی ۶۷۱۴۴۱۴۹۷۱

دریافت: ۱۴۰۰/۲/۱۵ پذیرش: ۱۴۰۰/۶/۱

چکیده

فرضیه: رزین پلی استر غیراشباع کاربردهای فراوانی در صنعت کامپوزیت دارد. در قطعه‌های ضخیم ساخته شده با این رزین، گرمای زیادی در زمانی کوتاه حین پخت آزاد می‌شود، از طرفی ضریب انتقال گرمای کم این رزین سبب افزایش دما در مرکز قطعه‌ها به بیش از 200°C می‌شود. در بخش‌های ضخیم، اختلاف دمای زیاد میان مرکز و دیواره‌های نمونه موجب ایجاد تنش‌های داخلی می‌شود، بنابراین افزودن ذرات با رسانندگی گرمایی زیاد می‌تواند در برطرف کردن این نقص کمک شایانی کند. از این رو، در پژوهش حاضر از ذرات گرافن اکسید برای بهبود خواص رزین پلی استر غیراشباع استفاده شده است.

روش‌ها: در این مطالعه، از گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده برای بهبود رسانندگی گرمایی و خواص دینامیکی رزین پلی استر غیراشباع استفاده شد. اثر افزودن ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده با مقدارهای ۰/۰۵ و ۰/۳ وزنی بر رسانندگی گرمایی و خواص دینامیکی رزین پلی استر غیراشباع با دستگاه اندازه‌گیری رسانندگی گرمایی جامدات و آزمون DMA مطالعه شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد، اصلاح‌کننده سیلانی می‌تواند سبب ایجاد پیوندهای کووالانسی قوی میان ذرات و رزین شود و تغییر در ضریب رسانندگی گرمایی و خواص دینامیکی شود. افزودن ۰/۰۵ وزنی گرافن اکسید به رزین موجب افزایش ۱۰٪ درصد مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای شد. در صورتی که افزودن همین مقدار گرافن اکسید اصلاح شده، مدول ذخیره را ۳۶٪ افزایش داد. اصلاح‌کننده سیلانی موجب بهبود پراکنش ذرات گرافن اکسید در رزین می‌شود و این موضوع سبب ایجاد برهم‌کنش‌های قوی‌تر میان ذرات و شبکه رزین شده که به‌طور شایان توجهی مدول ذخیره رزین را افزایش می‌دهد. پراکنش بهتر ذره در رزین می‌تواند مقاومت گرمایی سطحی ذرات را افزایش دهد. بنابراین، رسانندگی گرمایی در مقایسه با رسانندگی گرمایی گرافن اکسید اصلاح نشده کاهش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی

رزین پلی استر غیراشباع،

گرافن اکسید،

سیلان،

ضریب رسانندگی گرمایی،

خواص دینامیکی- مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

Poorabdollah@razi.ac.ir

مقدمه

رزین پلی‌استر غیراشباع از جمله رزین‌های پر مصرف در صنعت کامپوزیت است. از رزین پلی‌استر در صنعت خودرو، صنایع دریایی و تولید لوله‌های الیاف شیشه (GRP) استفاده می‌شود. رزین پلی‌استر غیراشباع از نوع پلیمرهای گرماسخت است. حین پخت رزین پلی‌استر غیراشباع گرمای زیادی تولید می‌شود. از طرفی، ضریب انتقال گرما در پلیمرها در مقایسه با فلزات بسیار کمتر است. به عنوان مثال، ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع حدود 0.1 W/m.K تا 1 W/m.K است. بدین دلیل از پلیمرها اغلب به عنوان عایق گرمایی استفاده می‌شود. گرمای تولید شده حین فرایند پخت در مرکز قطعه‌های ضخیم بسیار زیاد است، به طوری که دمای بخش میانی آن تا حدود 200°C افزایش می‌یابد. با توجه به اینکه ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع بسیار کم است. دما در مرکز قطعه‌های ضخیم و نواحی بیرونی متفاوت است و گرما در مرکز قطعه ضخیم حبس می‌شود. از دیدگاه سینتیکی افزایش دما موجب افزایش سرعت واکنش می‌شود. از طرفی واکنش پخت رزین پلی‌استر غیراشباع از دیدگاه سینتیکی واکنشی خودکاتالیزی است و همان‌طور که بیان شد، حین پخت نیز گرمای شایان توجهی تولید می‌کند. تولید گرمای زیاد در زمان کوتاه در کنار ضریب رسانندگی گرمایی کم این رزین موجب افزایش دما در بخش‌های میانی قطعه‌های تهیه شده از رزین می‌شود. بنابراین در بخش‌های میانی نمونه سرعت واکنش بسیار افزایش یافته و با گذشت زمان اختلاف دما میان بخش‌های میانی قطعه و بخش‌های بیرونی آن به شدت افزایش می‌یابد. بدین ترتیب، درصد تبدیل واکنش در بخش‌های میانی قطعه با بخش‌های بیرونی آن متفاوت می‌شود (گرادیان درصد تبدیل). همان‌طور که در پژوهش‌های پیشین نشان داده شده است، مقدار جمع‌شدگی رزین پلی‌استر غیراشباع در انتهای واکنش بین ۷٪ تا ۹٪ حجمی بوده و کاهش حجم مزبور به درجه تبدیل واکنش وابسته است. اگر درجه تبدیل در نقاط مختلف قطعه ساخته شده از رزین متفاوت باشد، مقدار کاهش حجم در زمان معین نیز در نقاط مزبور با یکدیگر متفاوت خواهد بود. از طرفی همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، تفاوت دما حین پخت در نقاط مختلف قطعه‌های ضخیم موجب تفاوت در سرعت واکنش و در نهایت تفاوت در مقدار درصد تبدیل در نقاط مختلف می‌شود. بنابراین می‌توان بیان کرد، سرعت جمع‌شدگی رزین در نقاط مختلف قطعه‌های ضخیم تفاوت شایان توجهی با یکدیگر دارد که این موضوع سبب بروز تنش‌های داخلی حین پخت در قطعه‌های ضخیم می‌شود. از این رو، بهبود ضریب رسانندگی گرمایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع بسیار حائز اهمیت است [۱-۳].

سازوکار انتقال گرما در پلیمرها با فلزات بسیار متفاوت است. انتقال گرما در پلیمرها به صورت انتقال فونونی انجام می‌شود، به عبارت ساده‌تر انرژی گرمایی به شکل موج در زنجیرهای پلیمر انتشار می‌یابد، اما در فلزات انتقال گرما به وسیله الکترون‌های آزاد بی‌شماری انتقال می‌یابد. انتقال گرما به شکل انتقال فونونی در پلیمرها سبب می‌شود، ضریب رسانندگی گرمایی در پلیمرها وابستگی زیادی به عوامل متعددی از جمله آرایش‌یافتگی زنجیرهای پلیمر، مقدار اتصال‌های عرضی ساختار پلیمرهای شبکه‌ای و مقدار بلورش آن‌ها داشته باشد. همچنین، انتقال گرما در پلیمرها با سازوکار انتقال فونونی، به مقدار گره‌خوردگی‌های زنجیرهای پلیمری و مقدار و شکل شاخه‌های موجود در پیکربندی زنجیرهای پلیمری وابسته است. برای بهبود خواص رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع می‌توان از ذرات با رسانندگی گرمایی زیاد استفاده کرد. مواد بر پایه کربن از قبیل گرافن، گرافیت و گرافن اکسید دارای ویژگی‌های منحصر به فردی از جمله ساختار یکنواخت، نسبت ابعاد زیاد و رسانندگی گرمایی زیاد هستند. این خواص منحصر به فرد سبب می‌شود، از این ذرات برای اصلاح خواص پلیمرها استفاده شود. گرافن اکسید شامل صفحه‌های دوبعدی از اتم‌های کربن است که با پیوندهای کووالانسی به یکدیگر متصل شده‌اند و شامل گروه‌های عاملی مختلف از جمله هیدروکسیل، اپوکسید و کربونیل هستند [۴]. گرافن اکسید به عنوان نانوذره دارای کربن شناخته شده است که می‌تواند جایگزین گرافن شود و در کاربردهای صنعتی بسیاری از قبیل دستگاه‌های نانوالکترومکانیکی، کامپوزیت پلیمری و سلول خورشیدی استفاده می‌شود [۵-۸].

انتقال گرمای کامپوزیت به برهم‌کنش‌های سطحی میان ماتریس پلیمر و پرکننده وابسته است. بنابراین اگر سطح ذرات اصلاح شود، مقاومت گرمایی سطحی کاهش می‌یابد. ذرات کربنی نیز تمایل به کلوخه شدن دارند و در ماتریس پلیمر به خوبی پخش نمی‌شوند، بنابراین می‌توان انتظار داشت، با اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید، خواص گرمایی و مکانیکی رزین پلی‌استر غیراشباع بهبود یابند [۹، ۱۰].

Wang و همکاران [۴] کامپوزیت پلی‌ایمید-گرافن اکسید را تهیه و خواص مکانیکی آن را بررسی کردند. آن‌ها بیان کردند، با افزودن ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید به رزین، مدول کششی ۱۱٪ و با افزایش این مقدار به ۵٪ وزنی، مدول کششی افزایش ۴۱٪ نسبت به پلیمر خالص نشان می‌دهد. Kim و همکاران [۱۱] نیز خواص گرمایی بوتیلن ترفتالات حلقوی را در مجاورت نانوصفحه‌های گرافن بررسی کردند. آن‌ها بیان کردند، افزودن نانوصفحه‌های گرافن به کامپوزیت می‌تواند سبب افزایش رسانندگی گرمایی شود. به عنوان نمونه، آن‌ها با اضافه کردن ۲۰٪ وزنی گرافن به پلیمر مشاهده کردند، رسانندگی

تجربی

مواد

از رزین پلی‌استر غیراشباع نوع ارتو پایاپول (payapol) ۱۵۰۰ تولیدشده در شرکت پایا زرند (ایران) استفاده شد. کبالت نفتنات ۱۰۰۰ ساخت شرکت چکاد (ایران) به‌عنوان شتاب‌دهنده رزین به‌کار گرفته شد. متیل اتیل کتون پراکسید به‌عنوان آغازگر از شرکت پامو کاله (ایران) تهیه شد. سیلان استفاده‌شده نوع گامای (Gama- MPS) ۳- (تری‌متوکسی سیلیل) پروپیل متاکریلات ساخت شرکت Sigma-Aldrich بود. این سیلان با توجه به داشتن گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند به گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح ذرات گرافن اکسید متصل شود. سیلان دارای پیوندهای دوگانه نیز است، بنابراین استفاده از آن می‌تواند موجب ایجاد پیوندهای کووالانسی قوی میان رزین و ذرات گرافن اکسید شود.

دستگاه‌ها

آزمون دینامیکی- مکانیکی

خواص دینامیکی- مکانیکی کامپوزیت‌های رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده با آزمون دینامیکی- مکانیکی (DMA) خمش سه‌نقطه‌ای بررسی شد. آزمون در بسامد ۱ Hz، جابه‌جایی ۰/۰۵ و محدوده دمایی ۳۰°C- تا ۲۰۰°C انجام شد. نمونه‌های آزمون (به طول ۱۰ mm، عرض ۷/۵ mm و ضخامت ۲-۲/۵ mm) از قطعه‌های کامپوزیتی ساخته و بریده شدند. اندازه‌گیری خواص دینامیکی- مکانیکی با دستگاه DMA1 (Mettler Toledo) مدل STARe System انجام شد. در این آزمون مدول ذخیره، مدول اتلاف و ضریب میرایی محاسبه شدند.

طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوری

ساختارهای شیمیایی و گروه‌های عاملی ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده با طیف‌سنجی زیرقرمز (FTIR) بررسی شد. این آزمون با دستگاه آلفا ساخت شرکت Bruker آلمان در محدوده طیف ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ با دقت ۴ cm⁻¹ انجام شد.

میکروسکوپی الکترونی پویشی

بررسی و تحلیل شکل‌شناسی سطح ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل TESCAN VEGA جمهوری چک انجام شد.

گرمایی افزایش یافت و مقدار آن به ۱/۹۸ W/mK رسید. Gauvin و همکاران [۱۲] ذرات گرافن اکسید را با سیلان اصلاح کردند. آن‌ها گزارش کردند، فقط با افزودن ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید-سیلان به وینیل استر، مدول ذخیره ۲۱٪ افزایش می‌یابد. در حالی که با اضافه‌کردن ۵٪ وزنی نانوآکاک‌رس همان مقدار افزایش در مدول ذخیره حاصل شد. همچنین، آن‌ها بیان کردند، دلیل افزایش مدول ذخیره در مقادیر کمتر از ۱٪ وزنی به نسبت ابعاد بیشتر ذرات مربوط است که برهم‌کنش میان ذرات و ماتریس پلیمر را بهبود می‌بخشد. Hou و همکاران [۹] اثر اصلاح‌کننده را بر خواص رسانندگی گرمایی و مکانیکی کامپوزیت اپوکسی نشان دادند. آن‌ها بیان کردند، رسانندگی گرمایی اپوکسی خالص ۰/۱۹۲ W/mK است و با افزودن پرکننده بور نیتريد به رزین، رسانندگی گرمایی کامپوزیت به‌طور غیرخطی افزایش یافته که حاکی از وابستگی رسانندگی گرمایی به مقدار پرکننده است. همچنین آن‌ها بیان کردند، اصلاح سطحی بور نیتريد سبب می‌شود، در مقادیر یکسان پرکننده، رسانندگی گرمایی کامپوزیت نسبت به حالت اصلاح‌نشده بیشتر شود. دلیل این موضوع به نقش سیلان در بهبود سازگاری و ایجاد سطح تماس بیشتر میان پرکننده ماتریس اپوکسی نسبت داده شد. همچنین مشخص شد، با اصلاح سطح بور نیتريد استحکام کششی نیز افزایش یافت.

تاکنون درباره اثر گرافن اکسید خالص و گرافن اکسید اصلاح‌شده در رزین پلی‌استر غیراشباع بر ضریب انتقال گرمایی از دیدگاه مولکولی و اثر تغییرات دما بر ضریب انتقال گرمایی در سامانه‌های یادشده مطالعاتی انجام نشده است. همچنین، در زمینه انتقال گرما در شبکه رزین‌های گرماسخت از دیدگاه مولکولی پژوهش اندکی انجام شده است. در مطالعه حاضر، افزودن ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده به رزین پلی‌استر غیراشباع و اثر آن‌ها بر رسانندگی گرمایی و خواص مکانیکی کامپوزیت از دیدگاه مولکولی بررسی شد. آثار افزایش شار گرمایی بر ضریب رسانندگی گرمایی در درصد‌های وزنی مختلف از ذرات مدنظر نیز از دیدگاه مولکولی مطالعه شد. در این پژوهش، از عامل سیلانی برای اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید استفاده شد که در ساختار آن پیوند دوگانه وجود دارد و می‌تواند در واکنش شرکت کند و برهم‌کنش میان ذرات گرافن اکسید و ماتریس رزین را افزایش دهد. این موضوع تاکنون در رزین‌های پلی‌استر غیراشباع بررسی نشده است. برای بررسی ساختارهای شیمیایی ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده از آزمون FTIR و نیز برای بررسی فاصله میان لایه‌های ذرات از آزمون XRD استفاده شد. افزون بر این، آزمون‌های ضریب رسانندگی گرمایی و DMA برای بررسی خواص مکانیکی، رسانندگی گرمایی و رفتار ماتریس پلیمر به‌کار گرفته شدند.

میکروسکوپی الکترونی عبوری

بررسی چگونگی پراکنش ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده در رزین با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Philips ساخت شرکت EM208S هلند انجام شد.

طیف‌سنجی پراش پرتو X (XRD)

الگوهای پراش پرتو X ذرات گرافن اکسید، گرافن اکسید اصلاح شده با عامل سیلانی و کامپوزیت‌های گرافن اکسید-رزین پلی‌استر غیراشباع و گرافن اکسید اصلاح شده-رزین پلی‌استر غیراشباع شامل ۰/۳٪ وزنی ذرات در پراش‌سنج Philips X`Pert مدل PW3040 ثبت شدند.

آزمون انتقال گرمای رسانشی جامدات

هدف از انجام این آزمایش محاسبه ضریب رسانندگی گرمایی کامپوزیت است. برای اندازه‌گیری ضریب رسانندگی گرمایی نمونه‌های کامپوزیتی از دستگاه انتقال گرما مدل P.A. Hilton Ltd استفاده شد. در این آزمون، نمونه کامپوزیتی میان دو بخش سرد و گرم دستگاه قرار می‌گیرد. با ایجاد شار گرمایی ثابت و افزایش دمای بخش گرم دستگاه، اختلاف دمایی در طول نمونه ایجاد می‌شود. در نهایت، پس از رسیدن سامانه به پایداری و ثابت ماندن دما، با توجه به معادله (۱) رسانندگی گرمایی محاسبه می‌شود:

$$Q = kA \frac{\Delta T}{\Delta X} \quad (1)$$

روش‌ها

سنتر ذرات گرافن اکسید

ذرات گرافن اکسید استفاده شده در این پژوهش با روش الکتروشیمیایی و از الکتروود گرافیت به دست آمدند. در این روش با اعمال ولتاژ ۱/۶ V، الکتروودهای گرافیتی در محلول سولفوریک اسید ۹۸٪ قرار گرفتند (زمان واکنش ۲۵ min بود). در مرحله دوم، الکتروودها به محلول سولفوریک اسید ۵۰٪ با مقدار ولتاژ ۵ V اضافه شدند (زمان واکنش کمتر از ۱ min بود). در این حالت، صفحه‌های گرافیت از هم باز شده و در اسید پخش شدند. در نهایت، ذرات گرافن اکسید با استفاده از دستگاه مرکزگریز جداسازی شدند [۱۳].

تهیه نمونه کامپوزیتی و شیوه پخت آن

درصدهای وزنی مختلفی از ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده به رزین پلی‌استر غیراشباع اضافه شدند. سپس، هر طرف

دارای رزین پلی‌استر-گرافن اکسید (یا گرافن اکسید اصلاح شده) در دمای ۴۰°C قرار داده شد. سپس، نمونه به مدت ۳۰ min به خوبی همزده شد. در ادامه، ۰/۴٪ وزنی کبالت نفتنات به ظرف اضافه شد و مخلوط دوباره با همزن همزده شد. پس از اینکه کبالت در نمونه کاملاً مخلوط شد، ۱/۵٪ وزنی متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP) به ظرف افزوده شد تا واکنش پخت آغاز شود. با اضافه کردن پراکسید، بار دیگر مخلوط به مدت ۱ min همزده شد. البته با توجه به وجود ۲۰۰ ppm هیدروکینون در سامانه، در این مدت واکنش پختی رخ نمی‌دهد. نقش هیدروکینون در سامانه رزین پلی‌استر غیراشباع، مهار رادیکال‌های آزاد حاصل از تجزیه آغازگر تا پیش از قالب‌گیری نمونه‌هاست. در نهایت، نمونه به قالب منتقل شد و سپس ۲۴ h در دمای معمولی قرار داده شد. سپس، نمونه‌ها برای پخت تکمیلی (تشکیل حداکثر پیوندهای عرضی دسترس‌پذیر در پلیمر) به مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C قرار داده شدند. گفتنی است، انتخاب شرایط بهینه پخت در رزین‌های پلی‌استر غیراشباع از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نتایج آزمایش‌های متعدد نشان داد، دو مرحله‌ای شدن پخت رزین پلی‌استر غیراشباع دارای کبالت نفتنات می‌تواند سبب بهبود خواص فیزیکی-مکانیکی رزین پخت شده شود. بنابراین برای ایجاد شبکه‌ای همگن، در مرحله اول و پس از افزودن پراکسید به رزین پلی‌استر غیراشباع دارای کبالت نفتنات، سامانه به مدت ۲۴ h در دمای محیط قرار داده شد و در مرحله دوم، تکمیل حداکثری پخت رزین با قرارگیری سامانه به مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C حاصل شد [۱۶-۱۴].

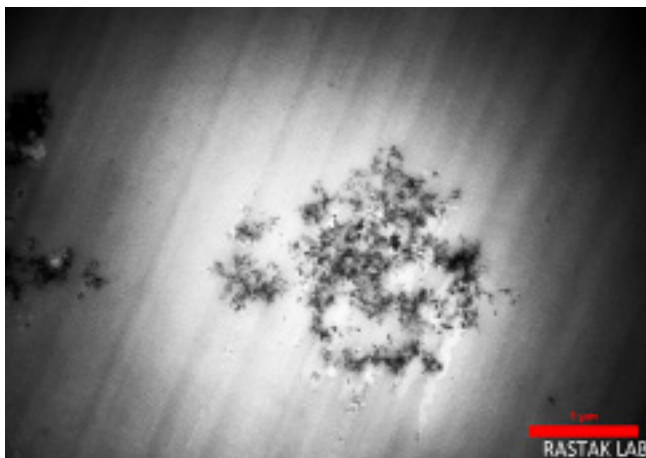
اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید با عامل سیلانی

برای اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید با استفاده از سیلان، ابتدا محلول ۷۰ به ۳۰ الکل و آب تهیه شد. سپس، استیک اسید به تدریج به محلول اضافه شد تا آنکه pH محلول در محدوده ۳-۴ قرار گرفت. سیلان (به مقدار ۱۵-۲۰٪ وزنی ذرات) به ذرات گرافن اکسید اضافه و سپس محلول الکل-آب به آن اضافه شد. محلول حاصل به مدت ۲۴ h همزده شد. در نهایت، ذرات گرافن اکسید اصلاح شده، با مرکزگریز جداسازی و در نهایت درون گرم‌خانه خشک شدند [۱۷].

نتایج و بحث

بررسی شکل‌شناسی با میکروسکوپی الکترونی پویشی و عبوری

شکل‌شناسی سطح ذرات و ساختار صفحه گرافن اکسید با SEM بررسی شد. صفحه‌های گرافن اکسید در برابر الکترون‌ها شفاف هستند. بنابراین مشخصات شکل‌شناسی زیرلایه‌های آن‌ها کاملاً



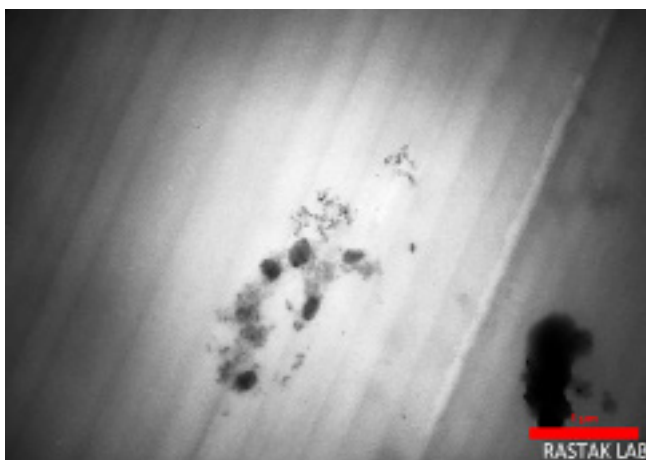
شکل ۳- عکس TEM کامپوزیت پلی استر غیر اشباع دارای ذرات گرافن اکسید.

Fig. 3. TEM image of unsaturated polyester composite containing graphene oxide particles.

اصلاح کننده سبب بهبود پراکنش ذرات در رزین شده است.

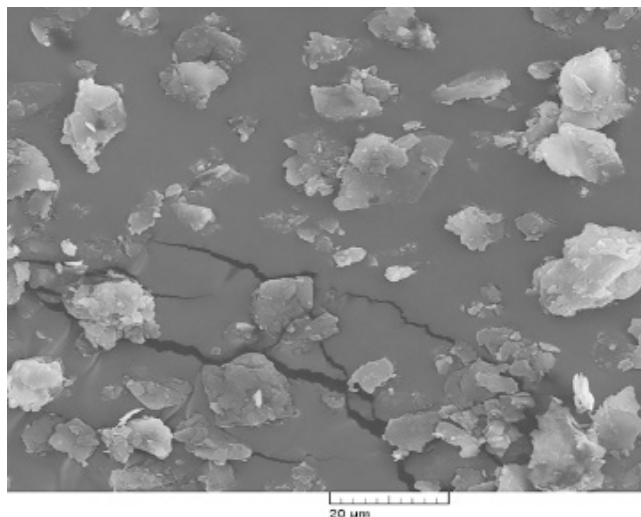
طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه

همان طور که پیش تر بیان شد، در این پژوهش اثر افزودن ذرات به رزین و نیز اصلاح ذرات با عامل اصلاح کننده سیلانی بر ضریب رسانندگی گرمایی و خواص دینامیکی-مکانیکی بررسی شد. در شکل ۵ ساختار عامل سیلانی استفاده شده برای اصلاح ذرات گرافن اکسید نشان داده شده است.



شکل ۴- عکس TEM کامپوزیت پلی استر غیر اشباع دارای ذرات گرافن اکسید اصلاح شده.

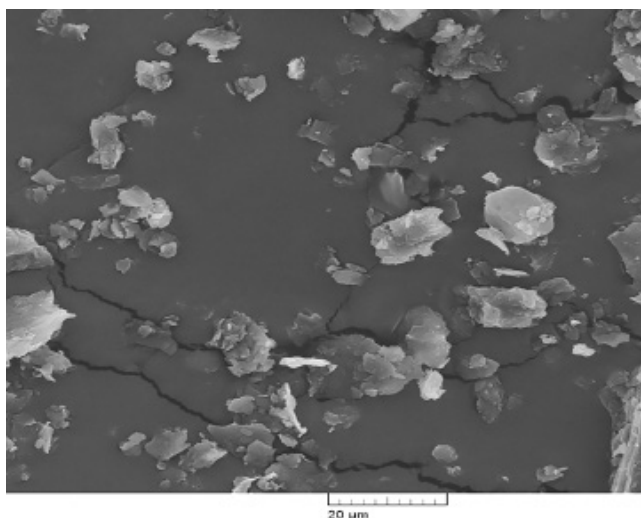
Fig 4. TEM image of unsaturated polyester composite containing modified graphene oxide particles.



شکل ۱- عکس SEM ذرات گرافن اکسید.

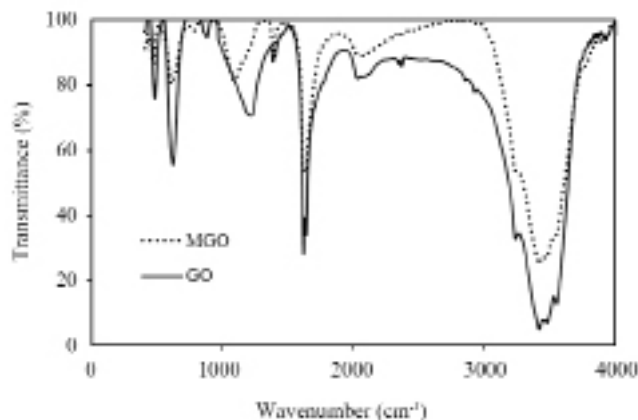
Fig. 1. SEM image of the graphene oxide particles.

مشهود است. در شکل های ۱ و ۲ ساختار لایه ای ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده نشان داده شده است. همچنین، با توجه به شکل های ۱ و ۲ دیده می شود، اصلاح ذرات با عامل سیلانی موجب کاهش تجمع ذرات شده و اندازه ذرات گرافن اکسید اصلاح شده نسبت به گرافن اکسید اصلاح نشده کمتر است. برای بررسی دقیق تر نحوه پراکنش ذرات در ماتریس رزین، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) روی نمونه ها انجام شد. مقایسه شکل های ۳ و ۴ حاکی از پراکنش بهتر ذرات گرافن اکسید اصلاح شده در مقایسه با ذرات گرافن اکسید است. از این رو می توان بیان کرد، عامل



شکل ۲- عکس SEM ذرات گرافن اکسید اصلاح شده.

Fig. 2. SEM image of the modified graphene oxide particles.



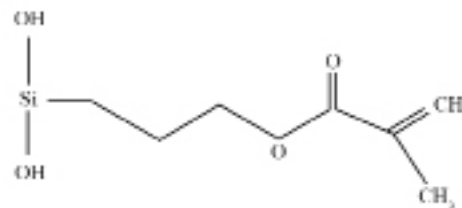
شکل ۷- طیف‌های FTIR گرافن اکسید (GO) و گرافن اکسید اصلاح شده (MGO).

Fig. 7. FTIR spectra of graphene oxide (GO) and modified graphene oxide (MGO).

در ناحیه 1209 cm^{-1} قابل مشاهده هستند [۱۲]. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، جایگزینی هیدروژن گروه‌های OH موجود در سطح ذرات گرافن اکسید با عامل اصلاح‌کننده سیلانی انجام شده است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، شدت پیک مربوط به گروه‌های OH در نمونه گرافن اکسید اصلاح شده نسبت به نمونه اصلاح نشده کاهش یافته که نشان‌دهنده جایگزینی بخش شایان توجهی از گروه‌های OH با عامل اصلاح‌کننده سیلانی است. همچنین، در طیف گرافن اکسید اصلاح شده، در ناحیه 1086 cm^{-1} پیوندهای -O-Si- دیده می‌شوند که نشان‌دهنده اصلاح سطح ذرات با عامل سیلانی است [۱۷].

بررسی پراش سنجی پرتو X (XRD)

در این پژوهش از آزمون XRD برای اندازه‌گیری فاصله میان لایه‌های ذرات گرافن اکسید استفاده شد. شکل ۸ نتایج آزمون XRD برای سه نمونه گرافن اکسید خالص، رزین دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح نشده و رزین دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح شده را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۸ دیده می‌شود، گرافن اکسید خالص پیکی در 2θ برابر $26/7^\circ$ نشان داد که حاکی از فاصله در حدود $3/3 \text{ \AA}$ صفحه‌هاست. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، افزودن رزین به گرافن اکسید در نمونه دارای ۰/۵٪ وزنی سبب انتقال قله گرافن اکسید خالص از 2θ برابر $26/7^\circ$ به $21/2^\circ$ شده است که گویای افزایش فاصله میان صفحه‌های گرافن اکسید از $3/3 \text{ \AA}$ به $4/2 \text{ \AA}$ است. نفوذ زنجیرهای آلکید رزین و مولکول‌های

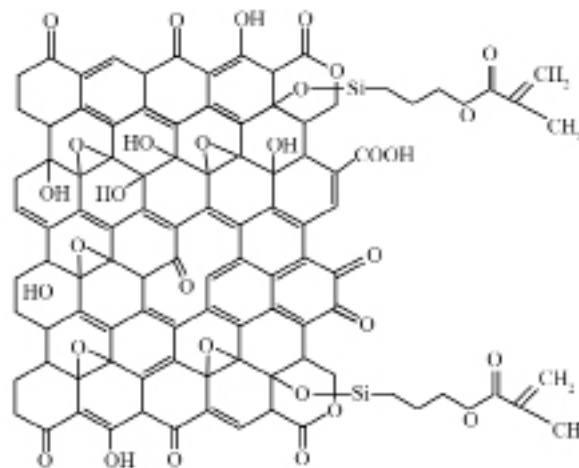


شکل ۵- ساختار شیمیایی عامل سیلانی.

Fig. 5. Chemical structure of the silane agent.

همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، در ساختار عامل سیلانی پیوند دوگانه وجود دارد که می‌تواند در واکنش رادیکالی زنجیرهای آلکید و استیرن رزین پلی استر غیراشباع شرکت کند. بدین ترتیب به اتصال ذرات گرافن اکسید و زنجیرهای آلکید کمک می‌کند و موجب بهبود انتقال گرما و خواص دینامیکی-مکانیکی رزین پلی استر غیراشباع می‌شود. با اصلاح ذرات گرافن اکسید با عامل سیلانی، گروه سیلانی جایگزین هیدروژن موجود در گروه هیدروکسیلی سطح گرافن اکسید شده و بدین ترتیب پیوند -O-Si- در ساختار گرافن اکسید تشکیل می‌شود. در شکل ۶ نحوه اتصال عامل سیلانی به ذرات گرافن اکسید نشان داده شده است.

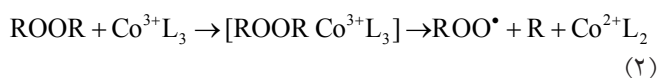
در شکل ۷ طیف FTIR گرافن اکسید اصلاح نشده و اصلاح شده نشان داده شده است. دیده می‌شود، گرافن اکسید در محدوده 3416 cm^{-1} تا 3552 cm^{-1} پیک پهنی دارد که دلیل آن ارتعاش‌های کششی پیوندهای OH است. پیک در 1638 و 1618 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش پیوندهای C=O و پیوندهای C=C بوده که به ساختار کربن‌های sp^2 مربوط است. همچنین، ارتعاش‌های C-O نیز



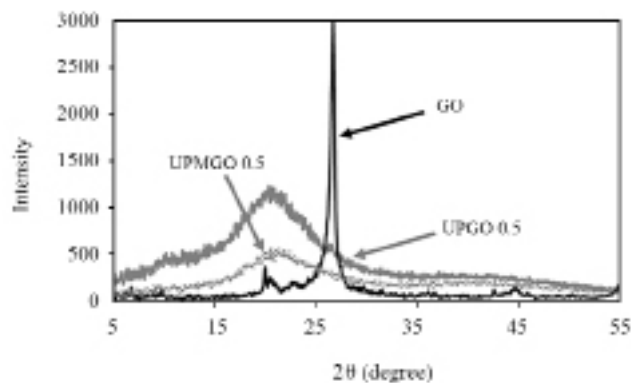
شکل ۶- ساختار شیمیایی گرافن اکسید اصلاح شده.

Fig. 6. Chemical structure of modified graphene oxide.

رزین پلی‌استر غیراشباع از زنجیرهای آلکید و مولکول‌های استیرین تشکیل شده است. مقدار استیرین در رزین پلی‌استر غیراشباع از نظر وزنی حدود ۳۰٪ تا ۴۰٪ است که این نسبت اغلب توسط تولیدکننده رزین و بسته به کاربرد و خواص مدنظر رزین تعیین می‌شود. وجود استیرین در سامانه می‌تواند سبب کاهش گرانیوی رزین شود. همچنین، در ساختار استیرین پیوندهای دوگانه وجود دارد که حین واکنش پخت شکسته می‌شوند و می‌توانند با پیوندهای دوگانه زنجیرهای آلکید واکنش داده و در نتیجه پیوندهای کووالانسی تشکیل دهند. بنابراین، برای انجام واکنش پخت رزین پلی‌استر غیراشباع لازم است، در سامانه رادیکال آزاد وجود داشته باشد که در این مطالعه بدین منظور از متیل اتیل کتون پراکسید (MEKP) استفاده شده است. گفتنی است، MEKP می‌تواند در محدوده دمایی ۸۰°C تا ۸۵°C تجزیه شود و رادیکال آزاد تولید کند. بدین دلیل از کبالت نفتنات به‌عنوان شتاب‌دهنده استفاده شد تا مولکول MEKP در دماهای کمتری تجزیه شود. تجزیه پراکسید با کبالت مطابق واکنش‌های زیر انجام می‌شود [۳]:



در این واکنش‌ها، ROOR نشان‌دهنده آغازگر واکنش (پراکسید)، CO^{2+} و CO^{3+} شتاب‌دهنده (کبالت)، RO^\bullet و ROO^\bullet رادیکال‌های آزاد، $\text{ROORCo}^{2+}\text{L}_2$ و $\text{ROORCo}^{3+}\text{L}_3$ کمپلکس و L_2 و L_3 نفتنات موجود در شتاب‌دهنده هستند. پس از تولید رادیکال آزاد در سامانه، زنجیرهای آلکید و استیرین به هم متصل می‌شوند و تشکیل شبکه می‌دهند که در شکل ۹ نشان داده شده است. شکل ۱۰ ساختار زنجیرهای آلکید در رزین پلی‌استر غیراشباع را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۰ دیده می‌شود، گروه‌های OH، COOH و استری در ساختار زنجیرهای آلکید وجود دارند که این گروه‌ها می‌توانند با گروه‌های موجود در سطح ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای ایجاد کنند و سبب ایجاد تغییرات در خواص فیزیکی-مکانیکی نمونه‌های دارای ذرات مزبور شوند. آزمون دینامیکی-مکانیکی ابزار مؤثری برای بررسی ساختار شبکه رزین و تغییرات ایجادشده در این شبکه بر اثر عوامل مختلف است.

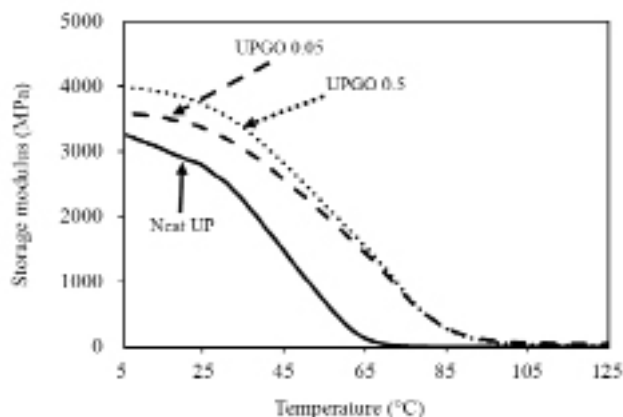


شکل ۸- آزمون XRD ذرات گرافن اکسید (GO)، رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید (UPGO 0.3) و رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده (UPMGO 0.3).

Fig. 8. XRD analysis of graphene oxide particles (GO), unsaturated polyester resin containing 0.3% by weight of graphene oxide (UPGO 0.3) and unsaturated polyester resin containing 0.3% by weight of modified graphene oxide (UPMGO 0.3).

استیرین به داخل صفحه‌های گرافن اکسید موجب افزایش فاصله میان صفحه‌های گرافن اکسید شده است. با توجه به شکل نیز دیده می‌شود، شدت قله در نمونه رزین دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید نسبت به گرافن اکسید خالص کاهش شدیدی داشته است که می‌تواند به دلیل مقدار کمتر گرافن اکسید در رزین نسبت به گرافن اکسید خالص باشد. نتایج مربوط به رزین دارای ۰/۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده نیز در شکل ۸ دیده می‌شود. مقایسه نتایج XRD نمونه‌های اصلاح‌شده و نشده در شکل ۸ نشان می‌دهد، شدت قله در 2θ برابر $21/2^\circ$ در نمونه دارای گرافن اکسید اصلاح‌شده بسیار کمتر از گرافن اکسید اصلاح‌نشده است. شدت قله می‌تواند به مقدار نظم موجود در ساختار ذرات مربوط باشد. عوامل اصلاح‌کننده سیلانی موجب پراکنش بهتر ذرات گرافن اکسید اصلاح‌شده در مقایسه با ذرات گرافن اکسید اصلاح‌نشده می‌شوند و این موضوع سبب کاهش نظم موجود و در نهایت کاهش شدت پیک در نمونه دارای ذرات گرافن اکسید اصلاح‌شده می‌شود.

شکل شبکه‌های ایجادشده و درجه شبکه‌ای شدن نقشی اساسی در تعیین خواص فیزیکی-مکانیکی و رسانندگی گرمایی رزین‌های پلی‌استر غیراشباع دارند. بنابراین، پیش از بررسی نتایج آزمون ضریب رسانندگی گرمایی و آزمون دینامیکی-مکانیکی، لازم است، شبکه ایجادشده حین واکنش پخت رزین پلی‌استر غیراشباع بررسی شود.

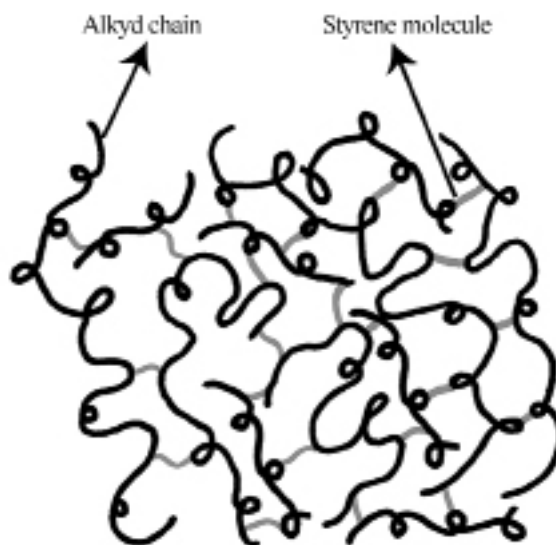


شکل ۱۱- منحنی‌های مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع خالص (Neat UP) و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید (UPGO 0.3).

Fig. 11. Storage modulus curves of neat UP resin (Neat UP) and resin containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of the graphene oxide.

شکل ۱۱ دیده می‌شود، مقدار افزایش مدول ذخیره برای رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید بیشتر از مدول ذخیره برای رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید است. وجود هرچه بیشتر ذرات گرافن اکسید سبب می‌شود، برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای و اندروالی موجود در سامانه بیشتر شود و بدین ترتیب مدول ذخیره در مقادیر زیادتر گرافن اکسید بیشتر افزایش یابد. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، مقدار افزایش مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای بسیار بیشتر از مقدار آن در ناحیه لاستیکی است. افزایش دما سبب تحرک بیشتر زنجیرهای پلیمر شرکت‌کننده در شبکه رزین می‌شود که این تحرک باعث افزایش حجم آزاد پلیمر و در نهایت ایجاد فاصله بیشتر میان گروه‌های OH و COOH ذرات گرافن اکسید و گروه‌های OH، COOH و استری موجود در زنجیرهای آلکید رزین پلی‌استر غیراشباع می‌شود. افزایش فاصله میان گروه‌های مزبور سبب کاهش برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای می‌شود و بنابراین اثر مثبت ذرات گرافن اکسید اصلاح‌نشده بر مدول ذخیره در دماهای بیشتر کاهش می‌یابد. Liu و همکاران [۱۸] بیان کردند، افزودن گرافن اکسید به رزین اپوکسی موجب افزایش مدول ذخیره رزین می‌شود. آن‌ها دلیل این افزایش مدول ذخیره را که بیشتر برای ناحیه شیشه‌ای شایان توجه بود، به سختی و سفتی زیاد صفحه‌های گرافن اکسید نسبت دادند.

شکل ۱۲ اثر اصلاح‌کننده سیلانی بر مدول ذخیره را برای سامانه‌های رزین دارای ۰/۰۵٪ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده نشان می‌دهد. بر اساس نتایج، اصلاح ذرات گرافن اکسید با عامل

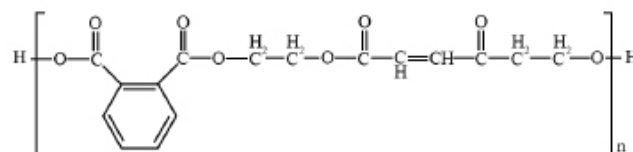


شکل ۹- طرحی از ساختار شبکه رزین پلی‌استر غیراشباع.

Fig. 9. Schematic of the unsaturated polyester resin network structure.

بررسی نتایج آزمون دینامیکی- مکانیکی (DMA)

در شکل ۱۱ تغییرات مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵٪ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌نشده نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل ۱۱ دیده می‌شود، افزودن ذرات گرافن اکسید اصلاح‌نشده سبب افزایش مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع شده است. البته افزایش مدول ذخیره در ناحیه شیشه‌ای بسیار بیشتر است. نتایج FTIR (شکل ۷) نشان داد، ذرات گرافن اکسید گروه‌های OH و COOH دارند. از طرفی با توجه به ساختار رزین پلی‌استر غیراشباع (شکل ۱۱)، گروه‌های OH، COOH و استری در زنجیرهای آلکید رزین پلی‌استر غیراشباع وجود دارند. بنابراین، گروه‌های نام‌برده در ساختار رزین پلی‌استر غیراشباع و گروه‌های OH و COOH موجود در سطح ذرات گرافن اکسید می‌توانند با یکدیگر برهم‌کنش جاذبه‌ای ایجاد کنند و سبب افزایش مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ذرات گرافن اکسید شوند. همان‌طور که در



شکل ۱۰- ساختار شیمیایی زنجیر آلکید در رزین پلی‌استر غیراشباع.

Fig. 10. Chemical structure of alkyd chain in unsaturated polyester resin.

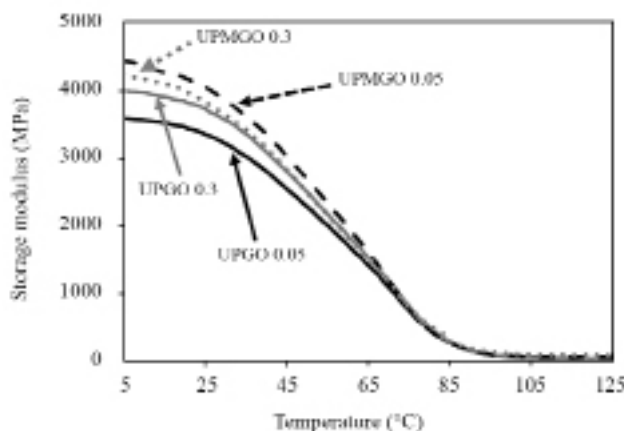
گروه‌های OH و COOH در جذب رادیکال‌های آزاد موجود در سامانه، نیازمند پژوهش‌های بیشتر با استفاده از بررسی سینتیک پخت است که این پژوهش‌ها در دست انجام است. عامل اصلاح‌کننده سیلانی می‌تواند بر مقدار و شکل تجمع ذرات گرافن اکسید در رزین نیز اثرگذار باشد، به نحوی که سبب کاهش تجمع ذرات گرافن اکسید در رزین شود.

همان‌طور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، اثر اصلاح‌کننده سیلانی بر افزایش مدول ذخیره ناحیه شیشه‌ای در نمونه دارای ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده نسبت به نمونه دارای ۰/۳٪ وزنی بیشتر است. می‌توان گفت، با افزایش مقدار ذرات گرافن اکسید در رزین، عامل سیلانی نمی‌تواند در مهار تجمع همانند نمونه دارای ۰/۰۵٪ وزنی مؤثر باشد. از طرفی احتمال اثرگذاری ذرات گرافن اکسید اصلاح‌شده بر چگالی شبکه در مقادیر وزنی زیاد نیز می‌تواند عامل این موضوع باشد که بررسی این موضوع به مطالعه سینتیکی نیاز دارد. در مجموع می‌توان گفت، برآیند سه عامل (۱) ایجاد پیوندهای کووالانسی میان ذرات گرافن اکسید و رزین با اصلاح‌کننده سیلانی، (۲) جذب رادیکال‌های آزاد به وسیله گروه‌های OH و COOH موجود در سطح ذرات گرافن اکسید و (۳) نقش عامل سیلانی در مهار تجمع ذرات در رزین، می‌تواند تعیین‌کننده مقدار اثرگذاری ذرات گرافن اکسید اصلاح‌شده بر مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع باشد.

Hou و همکاران خواص دینامیکی رزین اپوکسی خالص و رزین اپوکسی دارای ذرات بور نیتريد اصلاح‌شده را با هم مقایسه کردند. آن‌ها نشان دادند، مدول ذخیره رزین اپوکسی با افزایش مقدار ذرات بور نیتريد افزایش می‌یابد. در ضمن معلوم شد، مدول ذخیره به مقدار پرکننده وابسته است، زیرا با وجود پرکننده، تنش اعمال‌شده می‌تواند از ماتریس پلیمر به ذرات نیتريد بور منتقل شود [۹، ۱۹].

بررسی هم‌زمان منحنی‌های مدول ذخیره و $\tan\delta$ می‌تواند شناخت دقیق‌تری از برهم‌کنش‌های پلیمر-ذره فراهم کند. منحنی‌های $\tan\delta$ برحسب دما برای نمونه‌های رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵٪ و ۰/۳٪ وزنی از ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح‌شده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. برای تحلیل دقیق‌تر نتایج منحنی‌های $\tan\delta$ می‌توان از نظریه ناحیه بازآرایی مشارکتی (cooperative rearrangement region, CRR) استفاده کرد [۲۰]. نواحی CRR در ساختار زنجیرها و شبکه‌های پلیمری به ناحیه‌های گفته می‌شود که آسایش‌یافتگی هماهنگ دارند. نواحی مزبور شامل قطعات مولکولی متوالی در ساختار زنجیرها و شبکه‌های پلیمر هستند. افزایش طول نواحی CRR سبب مشاهده عکس‌العمل آن‌ها در دماهای بیشتر در منحنی‌های $\tan\delta$ در آزمون DMA می‌شود.

سیلانی موجب افزایش مدول ذخیره در هر دو سامانه شده است و این افزایش به‌ویژه در دماهای کمتر از دمای شیشه‌ای نمونه‌ها بیشتر شایان توجه است. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، در اثر اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید با عامل سیلانی، گروه سیلانی جایگزین هیدروژن موجود در گروه هیدروکسیل سطح گرافن اکسید شده و بدین ترتیب در ساختار گرافن اکسید پیوند O-Si- تشکیل می‌شود. از طرفی مطابق شکل ۵، در ساختار عامل سیلانی پیوندهای دوگانه وجود دارد. این پیوندهای دوگانه می‌توانند در اثر واکنش رادیکالی شکسته شده و به پیوندهای دوگانه شکسته‌شده رزین پلی‌استر غیراشباع و استیرین متصل شوند. همین موضوع سبب ایجاد پیوندهای کووالانسی قوی میان ذرات گرافن اکسید و شبکه رزین پلی‌استر غیراشباع می‌شود. چنین پیوندهایی می‌توانند مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع را افزایش دهند. پیوندهای کووالانسی تشکیل‌شده برهم‌کنش‌های بیشتری میان ذرات گرافن اکسید و شبکه رزین پلی‌استر غیراشباع در مقایسه با برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای و اندروالی ایجاد می‌کنند. از طرفی، گروه‌های OH و COOH موجود در سطح ذرات گرافن اکسید می‌توانند با جذب رادیکال‌های آزاد و تبدیل آن‌ها به O^- از مقدار رادیکال‌های آزاد تولیدشده با پراکسید در رزین پلی‌استر غیراشباع بکاهند و در نهایت سبب کاهش چگالی شبکه شوند. بررسی نقش



شکل ۱۲- منحنی‌های مدول ذخیره رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی (UPGO 0.3) گرافن اکسید و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPMGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی (UPMGO 0.3) گرافن اکسید اصلاح‌شده.

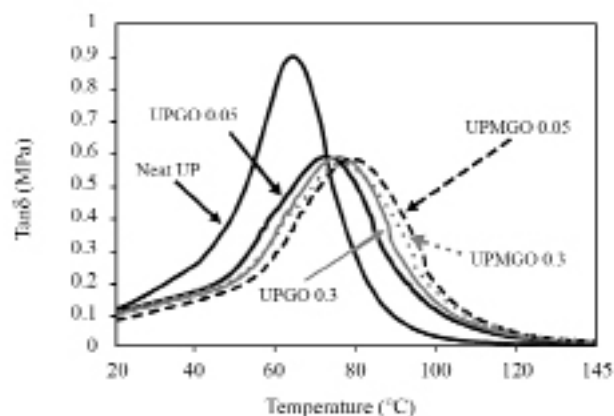
Fig. 12. Storage modulus curves of UP resin containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of the graphene oxide, and resin containing 0.05 wt% (UPMGO 0.05) and 0.3 wt% (UPMGO 0.3) of the modified graphene oxide.

استری موجود در ساختار زنجیرهای آلکید باشد. برهم کنش های جاذبه ای مزبور سبب افزایش طول نواحی CRR شبکه رزین شده و بدین ترتیب سبب انتقال منحنی $Tan\delta$ سامانه دارای ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید به دماهای بیشتر در مقایسه با رزین خالص می شود. مقایسه دو سامانه UPGO 0.05 و UPGO 0.3 نشان می دهد، افزودن مقدار بیشتری از گرافن اکسید به رزین خالص سبب جابه جایی بیشتر منحنی $Tan\delta$ به دماهای زیادتر شده است. افزایش مقدار گرافن اکسید موجب افزایش تعداد گروه های عاملی موجود در ساختار ذرات گرافن اکسید شده که خود سبب ایجاد برهم کنش های جاذبه ای بیشتر با گروه های عاملی OH، COOH و استری موجود در ساختار شبکه پلیمر می شود. افزایش برهم کنش های جاذبه ای پلیمر-ذره به همراه وجود مقادیر بیشتری از صفحه های گرافن اکسید (سفتی و سختی صفحه های گرافن اکسید از سفتی و سختی شبکه رزین بیشتر است) به کند شدن حرکات نواحی CRR در سامانه UPGO 0.3 در مقایسه با سامانه UPGO 0.05 منجر شده و در نهایت منحنی $Tan\delta$ در سامانه UPGO 0.3 در مقایسه با سامانه UPGO 0.05 به دماهای بیشتر جابه جا می شود.

همان طور که در شکل ۱۳ مشاهده می شود، اصلاح ذره با عامل سیلانی موجب جابه جایی منحنی های $Tan\delta$ به سمت دماهای بیشتر در مقایسه با رزین دارای گرافن اکسید اصلاح نشده شده است. وجود پیوند دوگانه در ساختار عامل اصلاح کننده سیلانی سبب اتصال ذره به شبکه رزین به وسیله پیوندهای کووالانسی می شود. این موضوع سبب افزایش طول نواحی CRR می شود و در نهایت منحنی های $Tan\delta$ را به دماهای بیشتر جابه جا می کند. مقایسه دو سامانه UPMGO 0.05 و UPMGO 0.3 حاکی از جابه جایی اندک منحنی های $Tan\delta$ در اثر افزودن مقادیر بیشتر گرافن اکسید اصلاح شده است. این امکان وجود دارد، افزایش مقدار گرافن اکسید اصلاح شده سبب تغییر چگالی شبکه ای رزین شود که این موضوع به بررسی دقیق تر به کمک نتایج سینتیک پخت نیاز دارد. پژوهش در این زمینه در حال انجام است.

بررسی نتایج آزمون انتقال گرمایی رسانشی

همان طور که پیش تر بیان شد، ضریب رسانندگی گرمایی کم در رزین های پلی استر غیراشباع می تواند به حبس گرما در نمونه هنگام پخت منجر شود. این موضوع سبب می شود، تفاوت در مقدار جمع شدگی حین پخت قطعه های ضخیم ساخته شده با رزین پلی استر غیراشباع در نقاط مختلف قطعه ها زیاد شده و در نهایت هنگام پخت رزین تنش هایی در نمونه های ضخیم ایجاد شده و سبب کاهش خواص قطعه مدنظر

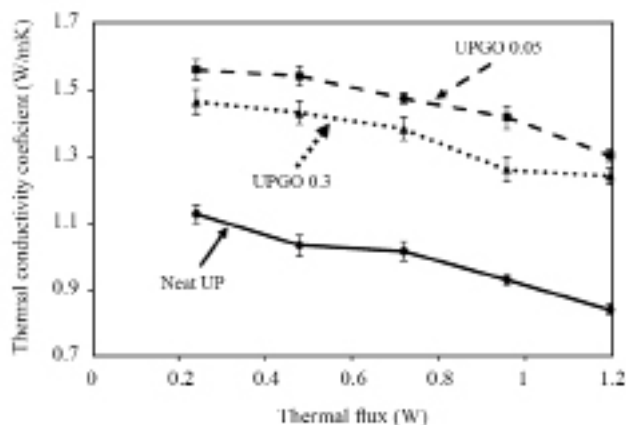


شکل ۱۳- منحنی های $Tan\delta$ رزین پلی استر غیراشباع خالص، رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ (UPGO 0.3) وزنی گرافن اکسید و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPMGO 0.05) و ۰/۳٪ (UPMGO 0.3) وزنی گرافن اکسید اصلاح شده.

Fig. 13. $Tan\delta$ curves of the neat UP resin, resin containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of graphene oxide, and resin containing 0.05 wt% (UPMGO 0.05) and 0.3 wt% (UPMG 0.3) of modified graphene oxide.

همچنین، عوامل مختلفی مانند برهم کنش های ذره-پلیمر نیز می تواند موجب تغییر در طول نواحی CRR شوند. برهم کنش های جاذبه ای سبب افزایش طول نواحی CRR و برهم کنش های دافعه ای موجب کاهش طول نواحی مزبور می شود. بنابراین، بررسی منحنی های $Tan\delta$ از دیدگاه نظریه CRR می تواند دارای اطلاعات دقیق تری از ساختارها و برهم کنش های میان پلیمر-ذره باشد.

همان طور که در شکل ۱۳ مشاهده می شود، افزودن ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده به رزین پلی استر غیراشباع در درصد های وزنی مختلف، سبب جابه جایی منحنی های $Tan\delta$ به دماهای بیشتر در مقایسه با رزین پلی استر غیراشباع شده است. با در نظر گرفتن پیک منحنی های $Tan\delta$ به عنوان دمای انتقال شیشه ای (T_g)، دیده می شود، افزایش قابل ملاحظه ای در دمای انتقال شیشه ای در اثر افزودن ذرات مزبور به رزین پلی استر غیراشباع ایجاد شده است (دمای انتقال شیشه ای رزین پلی استر غیراشباع خالص استفاده شده در پژوهش حاضر بر اساس نتایج منحنی $Tan\delta$ حدود $65^\circ C$ به دست آمد). همان طور که در شکل ۱۳ دیده می شود، افزودن ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید به رزین خالص سبب افزایش $8^\circ C$ در دمای انتقال شیشه ای سامانه مزبور نسبت به رزین خالص شده است. این موضوع می تواند ناشی از برهم کنش های جاذبه ای میان گروه های OH و COOH موجود در ساختار گرافن اکسید و گروه های OH، COOH



شکل ۱۴- ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ (UPGO 0.3) گرافن اکسید.

Fig. 14. Thermal conductivity of the neat UP resin and resin containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of the graphene oxide.

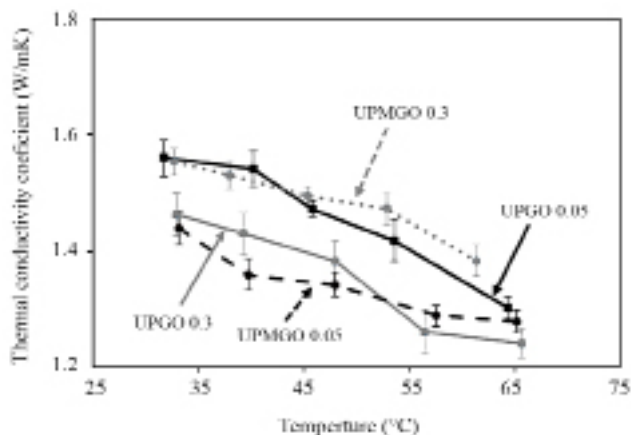
همچنین نتایج نشان داد، با افزودن ذرات گرافن به پلیمر، ضریب رسانندگی به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. با افزودن ۵٪ وزنی گرافن به پلی‌پروپیلن، رسانندگی گرمایی به مقدار ۰/۳۹۶ W/mK رسید که افزایش دو برابری نسبت به پلی‌پروپیلن خالص داشت. همان‌طور که در شکل ۱۵ دیده می‌شود، افزایش دمای نمونه سبب کاهش ضریب رسانندگی گرمایی در تمام سامانه‌های رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید شد. Zhang و Luo [۲۲] رسانندگی گرمایی پلی‌اتیلن تک‌جهتی را بررسی کردند. آن‌ها بیان کردند، رسانندگی گرمایی بلور پلی‌اتیلن با افزایش دما، کاهش می‌یابد. نظم در پلیمرها را می‌توان به دو دسته نظم در دامنه بلند و دامنه کوتاه تقسیم کرد. با افزایش دما، ابتدا نظم در دامنه کوتاه کاهش می‌یابد و در ادامه با گذر پلیمر از دمای انتقال شیشه‌ای، نظم در دامنه بلند شروع به کاهش می‌کند. کاهش نظم در دامنه کوتاه به‌شکل ارتعاش پیوندهای زنجیره‌های پلیمری است و ارتعاش‌های مزبور سبب افزایش حجم آزاد در پلیمر می‌شود. کاهش در هر دو نوع نظم بیان‌شده سبب کاهش شایان توجه ضریب رسانندگی گرمایی می‌شود که البته اثر نظم در دامنه بلند در کاهش ضریب رسانندگی گرمایی بسیار بیشتر از نظم در دامنه کوتاه است [۲۲]. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، در هر سه سامانه نشان داده‌شده در شکل ۱۵ کاهش محسوس ضریب رسانندگی گرمایی با افزایش دما دیده می‌شود. افزایش دما سبب کاهش نظم موجود در ساختار شبکه رزین شده و انتقال فونونی را با مشکل مواجه می‌کند. همچنین

شود. بنابراین، استفاده از مواد با ضریب رسانندگی گرمایی زیاد درون رزین پلی‌استر غیراشباع می‌تواند در این زمینه مفید باشد. اما همان‌طور که پیش‌تر نیز بیان شد، سازوکار رسانندگی گرمایی در پلیمرها با سایر مواد بسیار متفاوت است. بنابراین، حین بررسی آن باید این تفاوت‌ها مدنظر قرار گیرند. رسانندگی گرمایی در پلیمرها ناشی از دو عامل انتقال و پراش فونونی است. انتقال فونونی سبب جابه‌جایی گرما و پراش فونونی سبب ایجاد اختلال در رسانندگی گرمایی در پلیمرها می‌شود. عوامل مختلفی نظیر وزن‌های مولکولی زنجیره‌های پلیمر، مقدار شاخه‌ها، نوع و اندازه گروه‌های عاملی موجود در زنجیره‌ها و شاخه‌ها، بلورش، آرایش‌یافتگی زنجیره‌های پلیمر و درجه شبکه‌ای‌شدن می‌توانند در چگونگی اثرگذاری هر یک از پدیده‌های انتقال فونونی و پراش فونونی در انتقال گرما در پلیمرها موثر باشند [۲۳-۲۱]. در ادامه، اثر افزودن ذرات گرافن اکسید بر رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع بررسی می‌شود.

شکل ۱۴ مقایسه میان ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید را در شارهای مختلف گرمایی نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، در شار گرمایی یکسان، کامپوزیت‌های دارای ۰/۰۵ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید دارای ضریب رسانندگی گرمایی بیشتری نسبت به رزین پلی‌استر غیراشباع خالص هستند که بیانگر اثر مثبت ذرات گرافن اکسید بر ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع خالص است. افزایش ضریب رسانندگی گرمایی در کامپوزیت دارای ۰/۰۵٪ گرافن اکسید در شار ۰/۲۴ W/mK نسبت به رزین خالص ۴۵٪ و در نمونه دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید ۳۶٪ است. دلیل کمتر بودن مقدار افزایش ضریب رسانندگی گرمایی در نمونه دارای ۰/۳٪ وزنی می‌تواند به تجمع ذرات گرافن اکسید در شبکه رزین مربوط باشد که سبب پراش فونونی در سامانه شده و در کاهش ضریب رسانندگی گرمایی اثر گذاشته است. همان‌طور که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، با افزایش شار گرمایی، ضریب رسانندگی گرمایی در هر سه سامانه کاهش یافته است. افزایش شار گرمایی سبب می‌شود که انرژی گرمایی بیشتری از نمونه عبور کند و بنابراین نمونه در دماهای بیشتری به حالت پایدار برسد. برای بررسی بهتر این موضوع، تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی برحسب دمای نهایی حالت پایدار در آزمون اندازه‌گیری ضریب رسانندگی گرمایی بررسی و نتایج در شکل ۱۵ نشان داده شده است. Song و همکاران [۲۴] خواص رسانندگی گرمایی پلی‌پروپیلن دارای ذرات مختلف گرافن را مطالعه کردند. آن‌ها بیان کردند، رسانندگی گرمایی پلی‌پروپیلن خالص بسیار کم و حدود ۰/۲ W/mK است.

پیش‌گفته، ذرات کربنی از جمله گرافن اکسید تمایل به کلوخه شدن دارند و به خوبی در پلیمر پخش نمی‌شوند. بنابراین انتظار می‌رود، اگر سطح ذرات گرافن اکسید با عوامل اصلاح‌کننده از جمله سیلان (که قابلیت ایجاد پیوند کووالانسی میان سطح ذرات گرافن اکسید و زنجیرهای آلکید رزین را دارد) اصلاح شود، ضریب رسانندگی گرمایی بهبود یابد.

شکل ۱۶ اثر اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید با استفاده از عامل سیلانی را بر ضریب رسانندگی گرمایی برای دو نمونه رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۰۵٪ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۱۶ دیده می‌شود، اصلاح‌کننده در مقدار ۰/۳٪ وزنی سبب افزایش ضریب رسانندگی گرمایی شده است، در حالی که در نمونه دارای ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید برخلاف انتظار اثری منفی در ضریب رسانندگی گرمایی دیده می‌شود. عوامل اصلاح‌کننده سیلانی می‌توانند با ایجاد پیوندهای کووالانسی قوی میان ذرات گرافن اکسید و شبکه رزین پلی‌استر غیراشباع سبب افزایش ضریب رسانندگی گرمایی کامپوزیت با تقویت عامل انتقال فونونی شوند که در نمونه دارای ۰/۳٪ درصد وزنی گرافن اکسید این افزایش دیده می‌شود. از طرفی نتایج حاصل از آزمون دینامیکی-مکانیکی نشان داد، اصلاح‌کننده سیلانی سبب پراکنش بهتر ذرات در رزین‌های

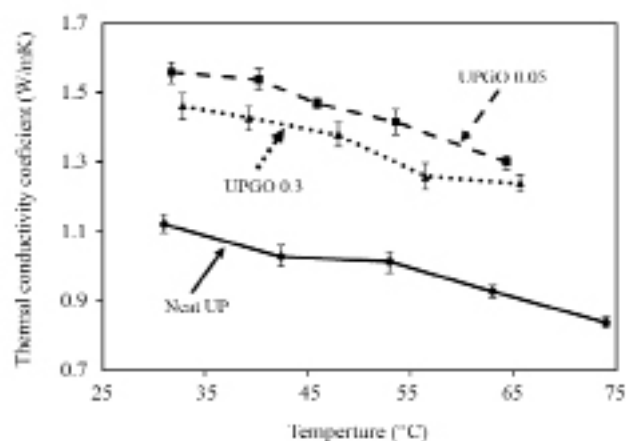


شکل ۱۶- تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی با دما در رزین‌های پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی (UPGO 0.3) گرافن اکسید و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPMGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی (UPMGO 0.3) گرافن اکسید اصلاح شده.

Fig. 16. Thermal conductivity variation with temperature for UP resins containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of the graphene oxide and resin containing 0.05 wt% (UPMGO 0.05) and 0.3 wt% (UPMGO 0.3) of the modified graphene oxide.

می‌توان گفت، در نمونه‌های دارای ذرات گرافن اکسید، افزایش دما سبب کاهش مقدار برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای میان گروه‌های OH و COOH سطح گرافن اکسید و گروه‌های OH، COOH و استری زنجیرهای آلکید رزین پلی‌استر غیراشباع می‌شود. بنابراین، کاهش برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای مزبور سبب اختلال در رسانندگی گرمایی از راه سازوکار انتقال فونونی می‌شود.

Kikugawa و همکاران [۲۱] اثر شبکه‌ای شدن را در پلیمرهای بی‌شکل بررسی کردند. آن‌ها بیان کردند، گرما در این شبکه‌ها می‌تواند با سه سازوکار منتقل شود: (۱) انتقال انرژی با حرکت‌های مولکولی (transition)، (۲) انتقال انرژی مربوط به برهم‌کنش‌های غیرپیوندی و (۳) انتقال انرژی به وسیله برهم‌کنش‌های پیوندی. همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، افزایش دما می‌تواند سبب ایجاد اختلال در برهم‌کنش‌های غیرپیوندی و نیز کاهش نظم در ساختار شبکه رزین شود و اثر منفی بر انتقال انرژی به وسیله برهم‌کنش‌های پیوندی داشته باشد. همچنین آن‌ها نشان دادند، سهم برهم‌کنش‌های پیوندی در انتقال گرما بسیار بیشتر از سهم برهم‌کنش‌های غیرپیوندی است. گفتنی است، انتقال گرما میان ذرات گرافن اکسید و شبکه رزین ناشی از برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای از نوع غیرپیوندی است. این برهم‌کنش‌ها همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، ناشی از گروه‌های OH و COOH موجود در سطح گرافن اکسید و گروه‌های OH، COOH و استری موجود در زنجیرهای آلکید رزین پلی‌استر غیراشباع هستند. براساس مطالب



شکل ۱۵- تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی با دما در رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۰۵٪ (UPGO 0.05) و ۰/۳٪ وزنی (UPGO 0.3) گرافن اکسید.

Fig. 15. Thermal conductivity variation with temperature for the neat UP resin and resin containing 0.05 wt% (UPGO 0.05) and 0.3 wt% (UPGO 0.3) of the graphene oxide.

کرد، نمونه‌های پخت تکمیلی نشده اتصال‌های عرضی به مراتب کمتری نسبت به نمونه‌های پخت تکمیلی شده دارند. نتایج ضریب رسانندگی گرمایی در دو حالت پخت تکمیلی شده و نشده برای رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید در شکل ۱۵ آمده است. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود، با اعمال فرایند پخت تکمیلی، ضریب رسانندگی گرمایی در هر دو سامانه کاهش یافته است.

Kikugawa و همکاران [۲۱] درباره ارتباط بین درجه شبکه‌ای شدن و رسانندگی گرمایی پلیمرهای بی‌شکل بیان کردند، رسانندگی گرمایی به‌طور خطی با افزایش چگالی شبکه برای پلی‌اتیلن افزایش می‌یابد. اما برای پلی‌استیرن، تغییرات رسانندگی گرمایی در مقدارهای مختلف شبکه‌ای شدن کم است. آن‌ها این اختلاف در رسانندگی گرمایی را به گروه‌های فنیل موجود در پلی‌استیرن مربوط دانستند که موجب ایجاد ناهمگنی در برهم‌کنش‌های کووالانسی در شبکه پلیمر شده و از هم‌گسیختگی مسیرهای رسانندگی گرمایی در پیکربندی شبکه را موجب می‌شود. آن‌ها نشان دادند، چگالی پلیمرها با افزایش درجه شبکه‌ای شدن افزایش می‌یابد، اما این افزایش برای پلی‌استیرن کمتر است. شبکه‌ای شدن از یک سو سبب افزایش پیوندهای کووالانسی قوی شده و رسانندگی گرمایی را افزایش می‌دهد و از سوی دیگر می‌تواند به موجب پراش فونونی سبب کاهش رسانندگی گرمایی شود. در ابتدای شبکه‌ای شدن این دو عامل با یکدیگر ختنی می‌شوند، بنابراین رسانندگی گرمایی ثابت می‌ماند. اما با گذشت زمان پخت و بیشتر شدن اتصال‌های عرضی، بخش مثبت غالب می‌شود و رسانندگی گرمایی را افزایش می‌دهد. از طرفی Ni و همکاران [۳۰] رسانندگی گرمایی پلی‌اتیلن بلوری را با NEMD برای زنجیرهای کشید شده بررسی کردند. آن‌ها بیان کردند، شبکه‌ای شدن حتی در مقادیر کم، سبب کاهش رسانندگی گرمایی به دلیل پراش فونونی می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، افزایش اتصال‌های عرضی در پلیمرهای مختلف می‌تواند سبب افزایش یا کاهش ضریب رسانندگی گرمایی شود.

چگالی شبکه رزین‌های پلی‌استر غیراشباع بسیار بیشتر از چگالی پلیمرهای گرمانرم شبکه‌ای است. این موضوع سبب ایجاد تفاوت در نوع رفتار رسانندگی گرمایی آن‌ها در مقایسه با پلیمرهای گرمانرم شبکه‌ای می‌شود. از طرفی در مرحله پخت نهایی در رزین‌های گرماسخت رخدادهای شایان توجهی از دیدگاه تغییر خواص در این دسته از رزین‌ها ایجاد می‌شود که با پلیمرهای گرمانرم شبکه‌ای بسیار متفاوت است. بنابراین، تحلیل نتایج حاصل از تغییرات رسانندگی گرمایی در اثر تغییر در چگالی شبکه بر دو اصل بنیادی زیر

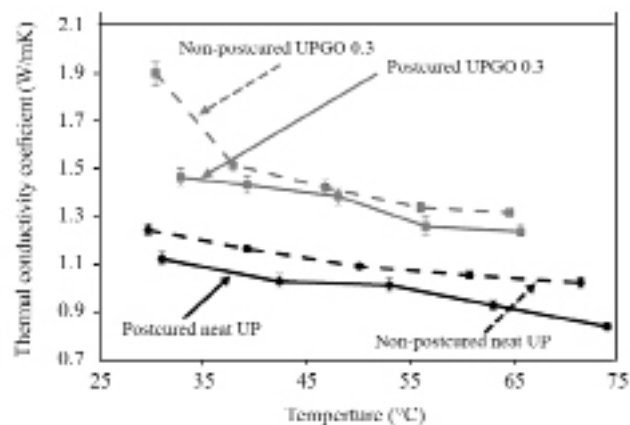
پلی‌استر غیراشباع شده و در نهایت باعث بهبود خواصی مانند مدول یانگ می‌شود. پراکنش بهتر ذرات در رزین‌های پلی‌استر غیراشباع، سطح تماس ذرات گرافن اکسید و ماتریس رزین را افزایش می‌دهد. این اثر می‌تواند مقاومت گرمایی سطح ذرات گرافن اکسید را افزایش دهد. Chen و همکاران [۲۵] در پژوهش خود اثر اندازه ذرات بر ضریب رسانندگی گرمایی کامپوزیت‌ها را بررسی کردند. آن‌ها نشان دادند، ذرات ریز که سطح تماس زیادی دارند، سبب تقویت عامل پراش فونونی در زنجیر پلیمر می‌شوند و در نهایت رسانندگی گرمایی را کم می‌کنند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، اصلاح‌کننده سیلانی می‌تواند با افزایش سطح تماس ذرات و پلیمرها، ضریب رسانندگی گرمایی را کاهش دهد. از طرفی همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، ایجاد پیوندهای کووالانسی میان ذرات گرافن اکسید و زنجیرهای رزین پلی‌استر غیراشباع سبب تقویت عامل انتقال فونونی و در نهایت افزایش ضریب رسانندگی گرمایی می‌شود. بنابراین، وجود عامل سیلانی در سطح ذرات گرافن اکسید می‌تواند موجب افزایش ضریب رسانندگی گرمایی با تقویت عامل انتقال فونونی یا کاهش ضریب رسانندگی گرمایی با تقویت عامل پراش فونونی شود. با توجه به نتایج شکل ۱۶ می‌توان گفت، اثر افزایش مقاومت گرمایی سطحی ذرات بر اثر پیوندهای کووالانسی در نمونه دارای ۰/۰۵٪ وزنی گرافن اکسید اصلاح‌شده غلبه کرده و ضریب رسانندگی گرمایی نمونه اصلاح‌شده نسبت به نمونه اصلاح‌نشده کمتر می‌شود.

برای بررسی اثر شبکه‌ای شدن بر ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع، نمونه‌های رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و کامپوزیت دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید در دو حالت پخت تکمیلی شده و پخت تکمیلی نشده با یکدیگر مقایسه شدند. پخت تکمیلی نمونه‌ها به مدت ۲ h در دمای ۱۲۰°C انجام شد که این شرایط با توجه به مطالعات پیشین و برای دست‌یابی به خواص دینامیکی-مکانیکی بهینه نمونه‌ها انتخاب شد [۱۴،۱۵،۲۶،۲۷]. در مراحل ابتدایی پخت رزین پلی‌استر غیراشباع عوامل واکنش‌دهنده می‌توانند آزادانه حرکت کنند و واکنش پخت را به پیش برند. اما، با افزایش درجه تبدیل واکنش و ایجاد ممانعت ناشی از تشکیل اتصال‌های عرضی حین واکنش، تحرک عوامل واکنش‌دهنده محدود شده و سازوکار نفوذ در مراحل انتهایی واکنش حاکم می‌شود. سازوکار نفوذ سبب کاهش شدید سرعت واکنش در مراحل انتهایی واکنش می‌شود و بنابراین سرعت تشکیل اتصال‌های عرضی به شدت کاهش می‌یابد. بدین منظور در رزین‌های گرماسخت برای غلبه بر پدیده نفوذ و کند شدن سرعت واکنش در مراحل انتهایی واکنش عملیات پخت تکمیلی انجام می‌شود [۲۸،۲۹]. بنابراین می‌توان بیان

استوار است:

- ۱- اتصال‌های عرضی می‌توانند سبب افزایش ضریب رسانندگی گرمایی بر اساس سازوکار افزایش انتقال فونونی شوند.
 - ۲- اتصال‌های عرضی می‌توانند سبب کاهش ضریب رسانندگی گرمایی بر اساس سازوکار پراش فونونی شوند.
- با توجه به شکل ۱۷ دیده می‌شود، در نمونه‌های رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید کاهش ضریب رسانندگی گرمایی به دلیل پراش فونونی ناشی از ایجاد اتصال‌های عرضی بر افزایش ضریب رسانندگی گرمایی در اثر بهبود سازوکار انتقال فونونی از راه پیوندهای کووالانسی قوی تشکیل شده غلبه می‌کند و در نهایت موجب کاهش ضریب رسانندگی گرمایی کلی سامانه می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۱۷ دیده می‌شود، کاهش ضریب رسانندگی گرمایی در اثر افزایش دما در نمونه‌های پخت تکمیلی نشده بیشتر بوده و در دماهای کمتری اتفاق افتاده است. از طرفی همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، نظم در پلیمرها را می‌توان به دو دسته نظم در دامنه بلند و دامنه کوتاه تقسیم کرد. کاهش اتصال‌های عرضی به دلیل اعمال نکردن فرایند پخت تکمیلی (در نمونه‌هایی که پخت تکمیلی نشده‌اند) سبب می‌شود، نظم در دامنه بلند و دامنه کوتاه در دماهای



شکل ۱۷- ضریب رسانندگی گرمایی رزین خالص پخت تکمیلی شده، رزین پخت تکمیلی نشده، رزین پخت تکمیلی شده دارای ۰/۳٪ گرافن اکسید (UPGO 0.3) پخت تکمیلی شده و رزین پخت تکمیلی نشده دارای ۰/۳٪ گرافن اکسید (UPGO 0.3) پخت تکمیلی نشده.

Fig. 17. Thermal conductivity coefficient of the postcured neat resin, non-postcured resin, postcured resin containing 0.3 wt% of the graphene oxide (postcured UPGO 0.3), and non-postcured resin containing 0.3 wt% of the graphene oxide (non-postcured UPGO 0.3).

کمتری کاهش یابند. این موضوع موجب می‌شود، در نمونه‌های پخت تکمیلی نشده به دلیل جنبش بیشتر پیوندهای زنجیرهای پلیمر و نیز حرکت بیشتر زنجیرهای پلیمر حجم آزاد با سرعت بیشتری افزایش یابد و فاصله زنجیرها در شبکه رزین پخت تکمیلی نشده در مقایسه با رزین پخت تکمیلی شده افزایش بیشتری یابد. افزایش فاصله‌های بیان شده سبب کاهش پدیده انتقال فونونی می‌شود و این موضوع کاهش شایان توجه ضریب رسانندگی گرمایی را در پی دارد. بنابراین با افزایش دما، ضریب رسانندگی گرمایی در نمونه‌های پخت تکمیلی نشده با سرعت بیشتری نسبت به نمونه‌های پخت تکمیلی شده کاهش می‌یابد.

نتیجه گیری

اثر افزودن گرافن اکسید بر رسانندگی گرمایی و خواص دینامیکی-مکانیکی رزین پلی‌استر غیراشباع بررسی شد. از عامل سیلانی برای ایجاد اتصال‌های کووالانسی میان ذرات و رزین و نیز توزیع بهتر ذرات در رزین استفاده شد. کامپوزیت‌های رزین پلی‌استر غیراشباع با مقدارهای ۰/۵٪ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده ساخته شدند. افزودن ذرات گرافن اکسید به رزین سبب افزایش مدول ذخیره شد که وجود برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای میان گروه‌های OH و COOH ذرات گرافن اکسید و گروه‌های OH، میان گروه‌های آلکید رزین پلی‌استر غیراشباع دلیل این موضوع بودند. استفاده از عامل سیلانی برای اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید سبب ایجاد پیوندهای کووالانسی میان ذرات گرافن اکسید و زنجیرهای رزین پلی‌استر غیراشباع شد. تشکیل پیوندهای کووالانسی موجب ایجاد برهم‌کنش‌های قوی میان ذرات گرافن اکسید و رزین می‌شود و بنابراین مدول ذخیره به‌طور شایان توجهی افزایش می‌یابد. بررسی نمودارهای مدول اتلاف در رزین پلی‌استر غیراشباع خالص و رزین دارای ذرات گرافن اکسید و گرافن اکسید اصلاح شده نشان داد، افزودن ذرات سبب افزایش طول نواحی CRR در مقایسه با رزین خالص می‌شود. این موضوع به دلیل برهم‌کنش‌های جاذبه‌ای میان گروه‌های OH و COOH سطح گرافن اکسید و گروه‌های OH، COOH و گروه‌های استری زنجیرهای آلکیدی است. بررسی تغییرات ضریب رسانندگی گرمایی کامپوزیت‌های دارای ۰/۵٪ و ۰/۳٪ وزنی گرافن اکسید نشان داد، افزودن ذرات گرافن اکسید سبب بهبود ضریب رسانندگی گرمایی رزین پلی‌استر غیراشباع می‌شود. ضریب رسانندگی گرمایی در رزین پلی‌استر غیراشباع دارای ۰/۵٪

رسانندگی گرمایی شوند. اصلاح ذرات گرافن اکسید به کمک عامل سیلانی سبب پراکنش بهتر ذرات در ماتریس رزین و افزایش سطح تماس ذرات با شبکه رزین می‌شود. این افزایش در سطح تماس ذرات گرافن اکسید به افزایش مقاومت گرمایی سطحی منجر می‌شود و کاهش ضریب رسانندگی گرمایی را در پی دارد. از طرفی، اصلاح سطح ذرات گرافن اکسید با عامل سیلانی می‌تواند با ایجاد پیوندهای کووالانسی قوی میان ذرات و شبکه رزین سبب افزایش ضریب رسانندگی گرمایی شود.

وزنی گرافن اکسید بیشتر بود و در مقایسه با رزین خالص تقریباً ۴۵٪ افزایش داشت. با افزودن بیشتر ذرات گرافن اکسید به شبکه رزین به دلیل ایجاد پراش فونونی ناشی از افزایش سطح در سامانه، ضریب رسانندگی گرمایی نسبت به سامانه دارای ۰/۰۵٪ وزنی کمتر افزایش نشان داد. با افزایش شار گرمایی عبوری از نمونه، ضریب رسانندگی گرمایی کاهش یافت که دلیل این موضوع پایداری نمونه در دماهای بیشتر است. افزایش دمای نمونه سبب تغییر حجم آزاد نمونه و افزایش تحرک در زنجیرهای پلیمری می‌شود که این عوامل می‌توانند سبب پراش فونونی در سامانه و در نهایت کاهش ضریب

مراجع

- Al-Khanbashi A., El-Gamal M., and Moet A., Reduced Shrinkage Polyester–Montmorillonite Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 767-773, 2005.
- Beheshty M.H., Vafayan M., and Poorabdollah M., Shrinkage Control and Kinetics Behaviour of Clay-Unsaturated Polyester Nanocomposites, *Iran. Polym. J.*, **15**, 841-849, 2006.
- Xu L. and Lee L.J., Effect of Nanoclay on Shrinkage Control of Low Profile Unsaturated Polyester (UP) Resin Cured at Room Temperature, *Polymer*, **45**, 7325-7334, 2004.
- Wang J.Y., Yang S.Y., Huang Y.L., Tien H.W., Chin W.K., and Ma C.C.M., Preparation and Properties of Graphene Oxide/ Polyimide Composite Films with Low Dielectric Constant and Ultrahigh Strength via In Situ Polymerization, *J. Mater. Chem.*, **21**, 13569-13575, 2011.
- Wang X., Zhi L., and Müllen K., Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells, *Nano Lett.*, **8**, 323-327, 2008.
- Stankovich S., Dikin D.A., Dommett G.H., Kohlhaas K.M., Zimney E.J., Stach E.A., Piner R.D., Nguyen S.T., and Ruoff R.S., Graphene-Based Composite Materials, *Nature*, **442**, 282-286, 2006.
- Bunch J.S., Verbridge S.S., Alden J.S., Van Der Zande A.M., Parpia J.M., Craighead H.G., and McEuen P.L., Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets, *Nano Lett.*, **8**, 2458-2462, 2008.
- Eda G. and Chhowalla M., Graphene-Based Composite Thin Films for Electronics, *Nano Lett.*, **9**, 814-818, 2009.
- Hou J., Li G., Yang N., Qin L., Grami M.E., Zhang Q., Wang N., and Qu X., Preparation and Characterization of Surface Modified Boron Nitride Epoxy Composites with Enhanced Thermal Conductivity, *RSC Adv.*, **4**, 44282-44290, 2014.
- Kim M.T., Rhee K.Y., Park S.J., and Hui D., Effects of Silane-Modified Carbon Nanotubes on Flexural and Fracture Behaviors of Carbon Nanotube-Modified Epoxy/Basalt Composites, *Composites, Part B*, **43**, 2298-2302, 2012.
- Kim S.Y., Noh Y.J., and Yu J., Thermal Conductivity of Graphene Nanoplatelets Filled Composites Fabricated by Solvent-Free Processing for the Excellent Filler Dispersion and a Theoretical Approach for the Composites Containing the Geometrized Fillers, *Composites, Part A*, **69**, 219-225, 2015.
- Gauvin F., Cousin P., and Robert M., Effect of Modified Graphene Oxide on the Mechanical, Thermal, and Barrier Properties of Vinylester, *J. Compos. Mater.*, **52**, 3853-3864, 2018.
- Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.M., and Ren W., Green Synthesis of Graphene Oxide by Seconds Timescale Water Electrolytic Oxidation, *Nat. Commun.*, **9**, 1-9, 2018.
- Beheshty M.H., Vafayan M., and Poorabdollah M., Low Profile Unsaturated Polyester Resin–Clay Nanocomposite Properties, *Polym. Compos.*, **30**, 629-638, 2009.
- Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Vafayan M., A Study on the Kinetic Behaviour and Thermo-Mechanical Properties of Nanoclay Reinforced Unsaturated Polyester Resin Prepared under High Shear Conditions, *e-Polymer*, **12**, 2012.
- Poorabdollah M., Beheshty M.H., and Atai M., Cooperative Rearrangement Region in Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resin, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 2859-2865, 2014.
- Mazloom Jalali A., Afshar Taromi F., Atai M., and Solhi L., An

- Insight into the Silanization of Montmorillonite Nanoparticles, *Chem. Eng. Commun.*, **204**, 176-181, 2017.
18. Liu Q., Zhou X., Fan X., Zhu C., Yao X., and Liu Z., Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Nanocomposites Reinforced with Graphene Oxide, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **51**, 251-256, 2012.
 19. Qian R., Yu J., Xie L., Li Y., and Jiang P., Efficient Thermal Properties Enhancement to Hyperbranched Aromatic Polyamide Grafted Aluminum Nitride in Epoxy Composites, *Polym. Adv. Technol.*, **24**, 348-356, 2013.
 20. Adam G. and Gibbs J.H., On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids, *J. Chem. Phys.*, **43**, 139-146, 1965.
 21. Kikugawa G., Desai T.G., Koblinski P., and Ohara T., Effect of Crosslink Formation on Heat Conduction in Amorphous Polymers, *J. Appl. Phys.*, **114**, 034302, 2013.
 22. Zhang T. and Luo T., Morphology-Influenced Thermal Conductivity of Polyethylene Single Chains and Crystalline Fibers, *J. Appl. Phys.*, **112**, 094304, 2012.
 23. Pal S., Balasubramanian G., and Puri I.K., Modifying Thermal Transport in Electrically Conducting Polymers: Effects of Stretching and Combining Polymer Chains, *J. Chem. Phys.*, **136**, 044901, 2012.
 24. Song P., Cao Z., Cai Y., Zhao L., Fang Z., and Fu S., Fabrication of Exfoliated Graphene-Based Polypropylene Nanocomposites with Enhanced Mechanical and Thermal Properties, *Polymer*, **52**, 4001-4010, 2011.
 25. Chen H., Ginzburg V.V., Yang J., Yang Y., Liu W., Huang Y., Du L., and Chen B., Thermal Conductivity of Polymer-Based Composites: Fundamentals and Applications, *Prog. Polym. Sci.*, **59**, 41-85, 2016.
 26. Poorabdollah M. and Kamran A., Optimizing Cure Cycle of Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resins Considering Various Curing Kinetic Models, *J. Compos. Mater.*, **52**, 27-36, 2018.
 27. Poorabdollah M., and Kamran A., Optimising Cure Cycle of Unsaturated Polyester Nanocomposites Using Directed Grid Search Method, *Polym. Polym. Compos.*, **27**, 253-261, 2019.
 28. Danaei S., Poorabdollah M., and Rajabi L., Investigation of Diffusion and Cure Kinetic in Nanoclay-Reinforced Unsaturated Polyester Resin, *Thermochim. Acta*, **651**, 34-42, 2017.
 29. Poorabdollah M. and Danaei S., Cure-Kinetic Parameters of Nanoclay-Containing Unsaturated Polyester Resins: Effect of Chemical Structure of Resin, *Thermochim. Acta*, **685**, 178515, 2020.
 30. Ni B., Watanabe T., and Phillpot S.R., Thermal Transport in Polyethylene and at Polyethylene-Diamond Interfaces Investigated Using Molecular Dynamics Simulation, *J. Phys., Condens. Matter*, 084219, 2009.