

The Effect of Graphite Nanoparticles on Thermal Stability and Ablation of Phenolic/Carbon Fiber/Graphite Nanocomposites

Reza Akhlaghi, Ahmad Reza Bahramian*, and Mehdi Razaghi Kashani

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

Received 4 January 2014, accepted 17 March 2014

ABSTRACT

Phenolic resin composites reinforced with short carbon fiber are one of the most usable materials in ultra-high-temperature applications such as thermal protective in aerospace industries. In this work, novolac type of phenolic resin matrix was modified with graphite nanoparticles to prepare multi-layered nanocomposites. The effect of graphite nanoparticles was studied on the thermal stability, ablation and mechanical properties of novolac/short carbon fiber composites to achieve nanocomposite with optimum properties for ultra-high-temperature applications. In order to evaluate thermal stability and ablation properties of composite and nanocomposites, a sample containing 40 wt% short carbon fiber was prepared as a reference and the structure of its polymeric matrix was modified with nanographite particles. The amounts of nanographite powders in nanocomposite samples were chosen as 6, 9 and 12 wt%. XRD Spectroscopy was used to study and investigate the dispersion of the graphite nanoparticles and morphology in the polymeric matrix. The compression molding under hot press method was used to fabricate the composite and nanocomposite specimens. Thermal properties of the nanocomposites were studied by TGA and oxy-acetylene flame test. Three-point bending and wear tests were performed to measure the mechanical and wear properties of the nanocomposites. The obtained results showed that the addition of nanographite improved the thermal stability, decreased the rate of degradation and at the same time decreased the weight loss and ablation rate of the nanocomposites. Addition of 12 wt% nanographite particles increased thermal stability by about 12% compared to the reference sample. Moreover in nanocomposite with 12 wt% graphite, the rate of ablation decreased by more than 19% compared to the reference composite.

Keywords:

novolac resin,
thermal stability,
ablation,
wear,
flexural strength

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: abahramian@modares.ac.ir

اثر نانوذرات گرافیت بر پایداری گرمایی و فداشوندگی نانوکامپوزیت‌های فنولی - الیاف کربن - گرافیت

رضا اخلاقی آستانه، احمدرضا بهرامیان*، مهدی رزاقی کاشانی

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

دریافت: ۹۲/۱۰/۱۴، پذیرش: ۹۲/۱۲/۲۶

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و هفتم، شماره ۳،
صفحه ۲۴۹-۲۴۱، ۱۳۹۳
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

کامپوزیت‌های فنولی تقویت شده با الیاف کوتاه، نمونه‌ای از مواد پرکاربرد در حوزه فناوری‌های دمازیادند که به‌عنوان سپر گرمایی در صنایع مختلف از جمله صنایع هوافضا کاربرد ویژه‌ای دارند. در این پژوهش، کامپوزیت الیاف کوتاه کربن بر پایه رزین فنولی، نوع نووالاک مبنای کار قرار گرفت و تلاش شد تا ساختار ماتریس پلیمری برای بهبود خواص پایداری گرمایی و فداشوندگی با استفاده از نانوذرات گرافیت اصلاح شود. در این راستا برای دستیابی به خواص مدنظر، پارامترهای پایداری گرمایی، فداشوندگی و نیز رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت‌های تهیه شده ارزیابی شد تا ترکیب درصد مناسب برای ساخت کامپوزیت و نانوکامپوزیت با قابلیت تحمل دماهای زیاد به‌دست آید. در تمام نمونه‌ها، ۴۰٪ وزنی الیاف کوتاه کربن به‌کار گرفته شد. در نمونه‌های نانوکامپوزیت به ترتیب مقدار ۶، ۹ و ۱۲٪ وزنی نانوغرافیت استفاده شد. برای بررسی چگونگی توزیع و شکل‌شناسی لایه‌های گرافیت از آزمون پراش پرتو X استفاده شد. نمونه‌ها به روش قالب‌گیری فشاری داغ تهیه شدند. آزمون‌های گرماوزن‌سنجی و شعله اکسی‌استیلن برای بررسی رفتار گرمایی و مقدار فداشوندگی نمونه‌ها به‌کار گرفته شد. برای مطالعه خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها، از دو آزمون خمش سه‌نقطه‌ای و سایش مکانیکی استفاده شد. نتایج این مطالعه نشان داد، افزودن نانوذرات گرافیت ضمن بهبود پایداری گرمایی و کاهش سرعت تخریب، مقدار اتلاف وزن و سرعت فداشوندگی را نیز کاهش می‌دهد. افزودن ۱۲٪ وزنی نانوذرات گرافیت، پایداری گرمایی و سرعت فداشوندگی در آزمون شعله اکسی‌استیلن را به ترتیب ۱۲٪ و ۱۹٪ بهبود می‌دهد.

واژه‌های کلیدی

رزین نووالاک،
پایداری گرمایی،
فداشوندگی،
سایش،
استحکام خمشی

مقدمه

پیشرفت‌های انجام شده در حوزه فناوری هوافضا منجر به ظهور محیط‌هایی با دماهای بسیار زیاد شده است. در چنین محیط‌هایی، استفاده از مواد مهندسی رایج به تنهایی ممکن نیست و استفاده از نوع جدیدی از مواد که با نام سامانه‌های حفاظت گرمایی فداشونده شناخته می‌شوند، ضروری است.

اسلوب استفاده شده برای حفاظت گرمایی در سامانه‌های فداشونده، کاهش وزن و تغییر فاز است [۱]. اکثر سامانه‌های فداشونده، کامپوزیت یا نانوکامپوزیت‌هایی هستند که در آنها از رزین آلی به‌عنوان فاز ماتریس استفاده می‌شود. از مهم‌ترین پارامترهای چنین سامانه‌هایی، مقدار گرمای حاصل از تخریب گرمایی رزین است. واکنش تخریب گرمایی گرماگیر است و بنابراین می‌تواند بخش قابل ملاحظه‌ای از گرمای ورودی را جذب کند. نکته مهم دیگر درباره سامانه‌های فداشونده، قابلیت زغال‌گذاری آنهاست. لایه زغال تشکیل شده نیز به‌عنوان عایق ثانویه عمل می‌کند. ذکر این نکته ضروری است که گازهای حاصل از تخریب گرمایی رزین نیز نقش مهمی در عملکرد سامانه‌های فداشونده ایفا می‌کند [۲]. از میان گرماسخت‌های مرسوم، رزین‌های فنولی حین تجزیه گرمایی، محصول زغال بیشتری تولید می‌کنند. به همین دلیل، از این ترکیبات به شکل گسترده به‌عنوان مواد زغال‌شونده استفاده می‌شود. توجه به این نکته ضروری است که زغال تشکیل شده نسبتاً ضعیف است و با توجه به نیروی برشی زیاد ایجاد شده در سرعت‌های زیاد، زغال به شکل مکانیکی، از سطح کامپوزیت جدا می‌شود. به همین سبب از الیاف کربن، سیلیکون دی‌اکسید، اکسیدهای نسوز، آزیست معدنی یا حتی شیشه برای کمک به باقی‌مانده زغال روی سطح کامپوزیت استفاده می‌شود [۳].

مطالعات انجام شده در زمینه کامپوزیت‌های رزین فنولی - الیاف کربن نمایانگر آن است که مقدار الیاف دو اثر عمده بر رفتار گرمایی کامپوزیت دارد: اول اینکه، کامپوزیت با مقدار الیاف بیشتر در دماهای زیادتر تخریب می‌شود. دیگر اینکه، کاهش وزن رزین فاقد الیاف از رزین‌های تقویت شده با الیاف بیشتر است. افزون بر این، کاهش وزن کامپوزیت با مقدار الیاف بیشتر، کمتر است [۴]. همچنین، افزودن الیاف کربن سبب افزایش مقاومت سایشی می‌شود و ضریب اصطکاک با افزایش مقدار الیاف کاهش می‌یابد. علت این مسئله آن است که الیاف کربن از صفحه‌های گرافیتی تشکیل شده است که به آن ارزشی ویژه به‌عنوان روان کننده می‌بخشد [۵].

همچنین مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، کامپوزیت فنولی با حدود ۶۰٪ وزنی الیاف کربن بیشترین استحکام خمشی را دارد [۴، ۶]، به‌طور عمده دو سازوکار شکست الیاف و بیرون کشیده شدن الیاف

سبب بهبود مقاومت خمشی کامپوزیت می‌شود. همچنین گفتن این نکته ضروری است، مقادیر اضافی الیاف کربن سبب کاهش مقاومت خمشی می‌شود که ممکن است، به دلیل خیس نشدن تمام الیاف و پراکنش ضعیف الیاف کربن در کامپوزیت باشد [۷].

با افزودن نانوذرات تقویت‌کننده به ماتریس پلیمری، پایداری گرمایی محصول افزایش و اشتعال‌پذیری آن کاهش می‌یابد [۸]. همچنین، افزودن پرکننده‌های جامد با خاصیت روان‌کنندگی همانند گرافیت، می‌تواند خاصیت سرخوردگی به سطح نمونه فنولی بدهد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد، با افزودن گرافیت، ضریب اصطکاک پویا در مقایسه با نمونه فنولی کاهش می‌یابد [۹]. همچنین باید توجه داشت، هرچند افزودن گرافیت سایش و ضریب اصطکاک را کاهش می‌دهد، اما سبب تضعیف خواص مکانیکی می‌شود. دیده می‌شود، گرافیت با مقدار بهینه می‌تواند ضریب اصطکاک و سرعت سایش را نیز به مقدار قابل توجهی کاهش دهد. استفاده از ۱۵٪ جرمی گرافیت سبب دستیابی به کمترین مقدار ضریب اصطکاک و سرعت سایش می‌شود. با افزایش مقدار گرافیت، کاهش خواص تریبولوژی مشاهده می‌شود که به دلیل ایجاد یکنواختی کمتر در سامانه به علت وجود گرافیت اضافی است [۱۰].

بهرامیان، اثر افزودن نانوذرات گرافیت را بر پایداری گرمایی و اشتعال‌پذیری رزین نووالاک گزارش کرد [۱۱]. همچنین در این پژوهش، مدل ریاضی برای پیش‌بینی رفتار اشتعال‌پذیری نانوکامپوزیت‌های مزبور ارائه شد. در تحلیل نظری و تجربی نانوکامپوزیت‌های حاوی ۳ و ۵٪ وزنی نانوغرافیت، کاهش اشتعال‌پذیری تا ۵۸٪ گزارش شد [۱۱]. هدف پژوهش پیش رو، تهیه نانوکامپوزیتی بر پایه رزین نووالاک - الیاف کربن است که افزون بر داشتن خواص گرمایی و فداشوندگی ایده‌آل از خواص مکانیکی مناسبی برخوردار باشد. برای حصول خواص گرمایی و مکانیکی ایده‌آل، کامپوزیتی شاهد از رزین نووالاک و الیاف کربن تهیه و سپس تلاش شد تا ساختار ماتریس با استفاده از نانوغرافیت اصلاح شود.

تجربی

مواد

رزین فنولی نووالاک (IP-502) نوع مقاوم به گرما، محصول شرکت رزیتان به‌عنوان ماتریس استفاده شد. رزین نووالاک مصرفی حاوی حدود ۹٪ وزنی هگزامتیلن تترامین به‌عنوان عامل پخت و چگالی آن در حالت کاملاً پخت شده و بدون حباب $1/15 \text{ g/cm}^3$ است. الیاف

جدول ۱- کامپوزیت‌های تهیه شده و مشخصات فیزیکی آنها.

نمونه	درصد حجمی الیاف	درصد حجمی رزین	درصد حجمی گرافیت	چگالی (g/cm ³)		تخلخل (%)
				نظری	تجربی	
PC40	۳۶/۷۷	۶۳/۲۳	-	۱/۴۸	۱/۴۶	۱/۴۳
PG06	۳۷/۳۷	۵۸/۰۶	۴/۶۵	۱/۵۱	۱/۴۷	۲/۴۶
PG09	۳۶/۷۹	۵۶/۰۶	۷/۱۴	۱/۵۲	۱/۵۰	۱/۱۵
PG12	۳۶/۴۹	۵۳/۸۵	۹/۷۲	۱/۵۳	۱/۵۳	۰

آزمون‌ها

برای تعیین دمای مناسب پخت رزین نووالاک از آزمون DSC با استفاده از دستگاه DSC200F3 ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد. این آزمون براساس استاندارد ASTM E 1269-05 و با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در محدوده دمایی ۲۵°C تا ۳۰۰°C در جو هوا انجام شد.

نحوه پراکنش نانوذرات گرافیت در رزین فنولی با پراش سنج پرتو X مدل X'pertMPD ساخت شرکت Philips Analytical بررسی شد. برای دستیابی به طیف مدنظر، نمونه‌ها تهیه شده پودر و درون دستگاهی با آندی از جنس مس قرار داده شدند و الگوی پراش کامپوزیت در محدوده زاویه ۲θ برابر ۶۰°-۲ به دست آمد.

رفتار و پایداری گرمایی کامپوزیت‌ها، با آزمون گرماوزن‌سنجی مطالعه شد. این آزمون با استفاده از دستگاه Polymer Laboratories مدل TGA-STA 625 با سرعت گرمادهی ۱۰°C/min در جو هوا انجام شد و چگونگی تغییر وزن نمونه‌ها از دمای محیط تا ۹۵۰°C ثبت شد. رفتار گرمایی و کارایی فداشوندگی کامپوزیت‌ها، با آزمون شعله اکسی استیلن براساس استاندارد ASTM E 80-285 ارزیابی شد. با این آزمون می‌توان گاز داغ با دمای ۳۴۰۰ K و شار گرمایی ۸۵۰۰ kW/m² ایجاد کرد. برای مطالعه خواص خمشی کامپوزیت‌ها از دستگاه GotechTCS استفاده شد. کامپوزیت‌های تهیه شده مطابق استاندارد ASTM D 790 به ورقه‌هایی با طول ۶۰ mm، ضخامت ۴ mm و پهنای ۱۲/۷ mm برش داده شدند و آزمون با سرعت ۰/۴ mm/min انجام شد.

مقاومت سایشی نمونه‌ها با اندازه‌گیری وزن آنها پیش و پس از انجام آزمون سایش بررسی شد. نمونه‌های تهیه شده به شکل صفحه‌هایی با قطر ۵ cm و ضخامت ۴ mm برش داده شدند. سپس، با دستگاه تریومتر ساخته شده در دانشگاه تربیت مدرس [۱۲] مورد آزمون سایش قرار گرفتند. آزمون با سرعت ۹۲۵ rpm و اعمال نیروی ۷۵ kN انجام شد. زمان آزمون به نحوی محاسبه شد که مسافت طی شده روی سطح سمباده از جنس چدن برابر با ۱ km باشد. ابعاد

کربن کوتاه (T700) محصول شرکت Torieka ژاپن با طول ۴۰ mm و چگالی ۱/۸ g/cm³ به‌عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. گرافیت بلور لایه‌ای محصول شرکت ROTH آلمان با کد ROTH-1-7614 و چگالی واقعی ۱/۸ g/cm³ به‌عنوان تقویت‌کننده به‌کار گرفته شد. متانول ساخت شرکت دکتر مجللی به‌عنوان حلال برای تهیه مخلوط رزین نووالاک - گرافیت استفاده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

آماده‌سازی نمونه‌ها

جدول ۱ آمیزه‌های استفاده شده در پژوهش حاضر و مشخصات فیزیکی آنها را نشان می‌دهد. برای آماده‌سازی نمونه شاهد (PC40)، ۶۰ g رزین نووالاک و ۴۰ g متانول با همزن مکانیکی به مدت ۱ h با سرعت ۷۵۰ rpm در دمای محیط با هم مخلوط شدند.

برای آماده‌سازی مخلوط اولیه نانوکامپوزیت، پودر گرافیت به مدت ۱۶ h در ۴۰ g متانول با همزن مکانیکی و در دمای محیط پراکنده شد. سپس، رزین نووالاک به مخلوط حاصل اضافه و به مدت ۳ h دیگر با سرعت ۷۵۰ rpm مخلوط شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۰ min در حمام آب و یخ فراصوت‌دهی شد تا صفحه‌های گرافیت از هم جدا شوند و مخلوط رزین و متانول بتواند در میان آنها نفوذ کنند.

برای آماده‌سازی خمیر اولیه، ۴۰ g از الیاف کربن کوتاه به هر یک از مخلوط‌های چهارگانه مزبور اضافه و با دست مخلوط شد تا خمیر یکنواختی حاصل شود. سپس، مخلوط‌ها در دمای محیط به مدت ۴۸ h خشک شدند تا متانول موجود در آنها تبخیر شده و آماده قالب‌گیری شوند. برای قالب‌گیری و پخت کامپوزیت‌ها از قالب‌گیری فشاری با برنامه زمانی پخت ۱/۵ h در ۸۰°C و سپس ۱ h در ۱۵۰°C استفاده شد. در تهیه همه نمونه‌ها سعی شده که درصد حجمی الیاف کربن ثابت نگه داشته شود. برای بررسی توزیع و شکل‌شناسی نانوذرات گرافیت در نووالاک بدون وجود الیاف، پس از مرحله فراصوت‌دهی مخلوط به دست آمده به‌سرعت در گرم‌خانه با دمای ۱۵۰°C به مدت ۱ h پخت شد.

جدول ۲- مشخصات پیک‌های رزین نووالاک IP 502.

گرمای پیک (kJ/mol)	دما (°C)			نوع پیک
	بیشینه	اختتام	شروع	
۱۸/۸۵	۶۴/۳	۷۶	۴۹	گرماگیر
۴۹/۵۸	۱۴۹/۳	۱۵۷	۱۳۹	گرم‌زای اول
۶/۹۵	۱۹۴/۳	۲۳۴	۱۷۱	گرم‌زای دوم

محدوده پیک گرم‌زای اول اتفاق می‌افتد. بنابراین، برای ساده‌تر شدن فرایند ساخت از عملیات پخت تکمیلی صرف‌نظر شد و بر مبنای پیک گرم‌زای اول، دمای ۱۵۰°C برای پخت رزین انتخاب شد.

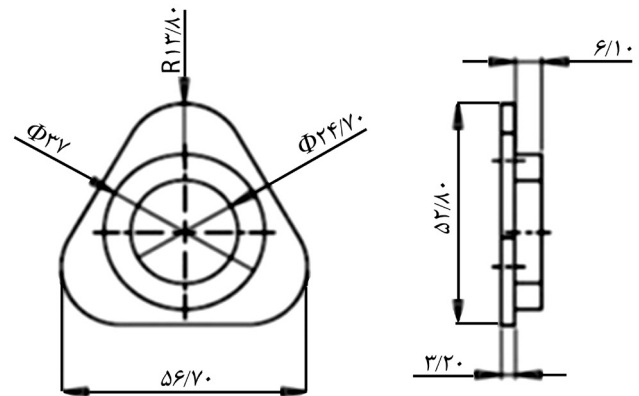
برای بررسی پراکنش ذرات گرافیت و جدایش لایه‌های گرافیتی در رزین نووالاک و اطمینان از حصول نانوکامپوزیت گرافیت - نووالاک آزمون XRD انجام شد. نتایج این آزمون در جدول ۳ آمده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود، فاصله بین‌لایه‌ای صفحه‌ها از ۳/۳۴ Å در گرافیت خالص به ۴/۶۴ Å در مخلوط رزین و ذرات گرافیت افزایش یافته است. این نتایج حاکی از دستیابی به شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای است. فاصله میان صفحه‌های گرافیت افزایش یافته و رزین فنولی توانسته است در میان صفحه‌های گرافیت نفوذ کند. بنابراین روش مطرح شده در این پژوهش، روشی مناسب در تهیه نانوکامپوزیت نووالاک-گرافیت با شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای است. نتایج XRD نانوکامپوزیت‌های PG06، PG09 و PG12 با حذف

پیک‌های الیاف کربن را می‌توان به ترتیب زیر تفسیر کرد:

پیک ظاهر شده در زاویه ۸/۹۸° با فاصله صفحه ۱۰/۰۶ Å که به یقین می‌توان گفت، به علت وجود نانوذرات گرافیت در کامپوزیت ظاهر شده است. افزایش فاصله صفحه‌ها از ۳/۳۴ Å به ۱۰/۰۶ Å نشان‌دهنده شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای نانوکامپوزیت PG06 است. پیک ظاهر شده در زاویه ۱۹/۱۰° با فاصله صفحه ۴/۴۶ Å نمونه‌های PG09 و PG12، مؤید نتایج به‌دست آمده برای کامپوزیت نووالاک - گرافیت است. این پیک نشان می‌دهد، فاصله میان صفحه‌های گرافیت

جدول ۳- مقایسه نتایج XRD گرافیت و نمونه‌های کامپوزیتی.

نمونه	فاصله لایه، d (Å)	زاویه ۲θ (°)
گرافیت خالص	۳/۳۴	۲۶/۶۶
گرافیت - رزین نووالاک	۴/۶۴	۱۹/۱۰
PG06	۱۰/۰۶	۸/۹۸
PG09	۴/۴۶	۱۹/۱۰
PG12	۴/۴۶	۱۹/۱۰

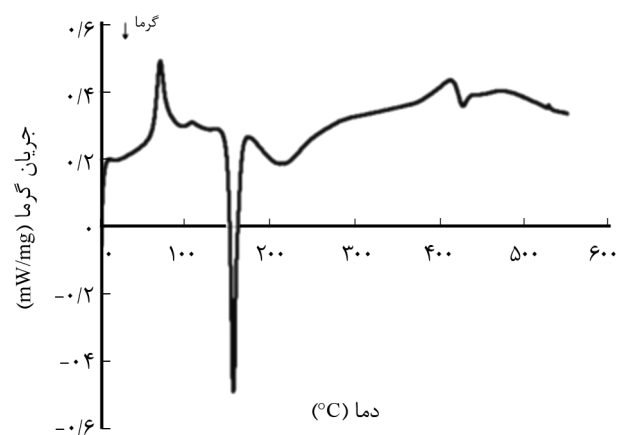


شکل ۱- ابعاد سمپاده تهیه شده برای آزمون سایش [۱۳].

سمپاده چدنی به‌کار رفته در آزمون سایش در شکل ۱ نشان داده شده است.

نتایج و بحث

تعیین دمای مناسب برای پخت رزین نووالاک با استفاده از آزمون DSC ناهم‌دما با سرعت گرمادهی ۵°C/min انجام شد. در شکل ۲ دمانگاشت DSC مربوط به پخت این رزین نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل نیز مشخص است، منحنی DSC رزین نووالاک دارای یک پیک گرماگیر و دو پیک گرم‌زای متوالی است که پیک گرماگیر به فرایند ذوب رزین و پیک‌های گرم‌زای دوم و سوم نیز به واکنش‌های پخت نسبت داده می‌شوند. در واقع، پخت رزین نووالاک مصرفی دومرحله‌ای است. در جدول ۲ مشخصات هر یک از سه پیک اشاره شده نشان داده شده است. براساس مقادیر ارائه شده در این جدول می‌توان دریافت، حدود ۹۰٪ واکنش‌های پخت رزین در



شکل ۲- دمانگاشت رزین نووالاک IP 502.

تخریب با افزایش مقدار نانوغرافیت کاهش یافته است. مقدار نهایی تخریب برای PG06، PG09 و PG12 به ترتیب ۵۳، ۵۰ و ۴۸٪ وزنی است. دلایل زیر می‌توانند بر افزایش پایداری گرمایی نانوکامپوزیت نسبت به کامپوزیت مؤثر باشند:

- به دلیل قرارگرفتن زنجیرهای پلیمری در بین لایه‌های گرافیتی و محدود شدن حرکت‌های مولکولی، شروع شکست و تخریب گرمایی پیوندهای شیمیایی آنها به انرژی بیشتری نیاز دارد [۱۷-۱۵].

- با توزیع صفحه‌ها با نسبت منظر بزرگ در ماتریس پلیمری نفوذ اکسیژن و گازهای داغ مخرب گرمایی کاهش یافته است [۱۷].

ارزیابی رفتار گرمایی و کارایی فداشوندگی کامپوزیت‌ها با آزمون اکسی‌استیلن بررسی شد. نمونه‌ها به مدت ۲۰ s در معرض شار گرمایی معادل 8500 kW/m^2 قرار گرفتند. نتایج به دست آمده از آزمون اکسی‌استیلن در شکل ۴ نشان داده شده است. در این شکل، محور عمودی سمت چپ مقدار کاهش وزن نمونه‌ها و محور عمودی سمت راست سرعت فداشوندگی همان نمونه‌ها را در شرایط مزبور نشان می‌دهد. درحقیقت، سرعت فداشوندگی از تقسیم مقدار کاهش وزن بر زمان آزمون محاسبه می‌شود. همان‌طور که مشاهده می‌شود و مطابق انتظار، بیشتر مقدار کاهش وزن و بیشترین مقدار فداشوندگی برای نمونه کامپوزیتی PC40 به دست آمد. از نتایج به دست آمده استنباط می‌شود، افزودن نانوغرافیت به کامپوزیت سبب کاهش مقدار افت وزن و نیز سرعت فداشوندگی می‌شود. نمونه حاوی ۱۲٪ نانوغرافیت کمترین مقدار کاهش وزن و نیز کمترین سرعت فداشوندگی را در میان نمونه‌های PG نشان داد. مشاهده می‌شود، سرعت فداشوندگی با افزایش مقدار نانوغرافیت رابطه عکس دارد. با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون اکسی‌استیلن نمونه PG12 کمترین مقدار کاهش وزن و نیز کمترین سرعت فداشوندگی را نشان داد که مؤید نتایج به دست

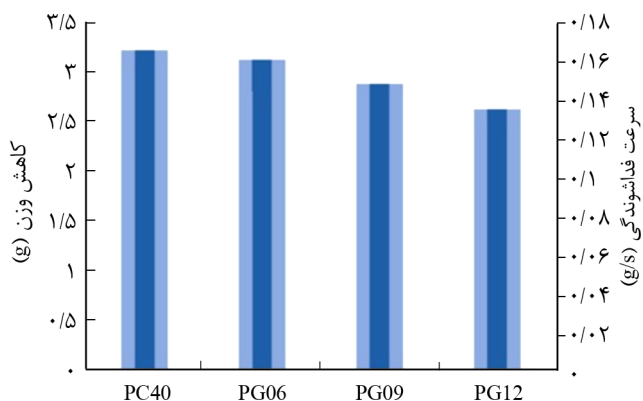
افزایش یافته است و رزین فنولی توانسته در میان صفحه‌های گرافیت نفوذ کند.

پیک‌های ظاهر شده در زاویه‌های $19/10^\circ$ و $8/98^\circ$ مؤید دستیابی به شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای است. به عبارتی، استفاده از روش تهیه آمیزه سبب شده است که مخلوط رزین و متانول بتواند در میان صفحه‌های گرافیت نفوذ کند و سبب افزایش فاصله آنها شود.

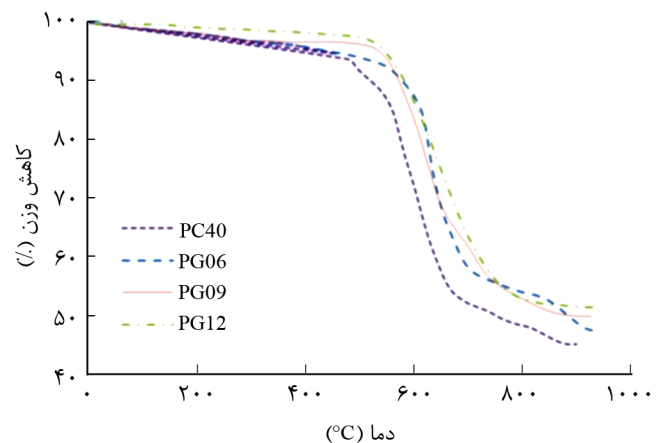
پایداری گرمایی

شکل ۳ رفتار گرمایی کامپوزیت‌های فنولی تقویت شده با الیاف کربن حاوی نانوغرافیت را از دمای محیط تا 950°C نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار تخریب و کاهش وزن برای نمونه PC40 در 940°C حدود ۵۵٪ است، در حالی که این مقدار برای نمونه PG12 به ۴۸٪ کاهش یافته است. مطابق منحنی TGA کامپوزیت رزین فنولی تقویت شده با الیاف PC40 حداقل در سه مرحله تخریب می‌شود. مرحله اول بین $250-500^\circ\text{C}$ ، مرحله دوم در حدود $500-675^\circ\text{C}$ و مرحله سوم در حدود $675-950^\circ\text{C}$ است. مقدار کاهش وزن در نمونه شاهد در مراحل اول و سوم یکی است. منشأ اصلی کاهش وزن در مرحله دوم، تخریب رزین با اکسایش و تبدیل به اجزای فرار و اکسایش الیاف است [۱۴]. با کاهش مقدار رزین یا افزودن پرکننده پایداری گرمایی کامپوزیت افزایش می‌یابد. دمای پایان مرحله اول و شروع مرحله دوم بیانگر مقدار پایداری گرمایی کامپوزیت است. دیده می‌شود، با افزودن ۱۲٪ نانوغرافیت پایداری گرمایی از 500°C به 560°C منتقل شده است.

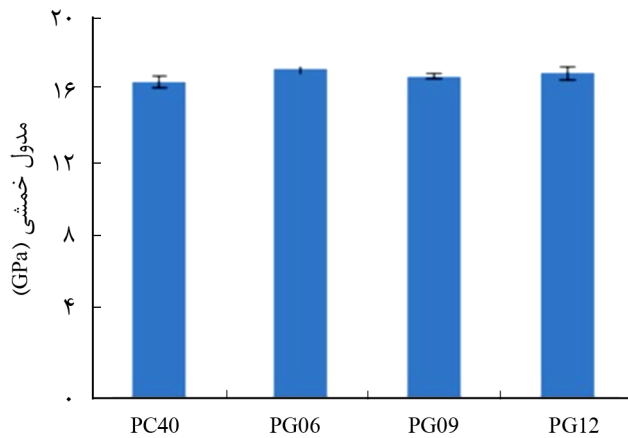
همچنین مشاهده می‌شود، افزایش مقدار نانوغرافیت سرعت تخریب گرمایی را کاهش می‌دهد که با توجه به شیب کمتر منحنی‌ها در ناحیه دوم تخریب قابل استنباط است. همچنین، مقدار نهایی



شکل ۴- کاهش وزن و سرعت فداشوندگی کامپوزیت‌ها در آزمون اکسی‌استیلن.



شکل ۳- رفتار گرمایی نانوکامپوزیت‌های PG12 و PC40، PG06، PG09.

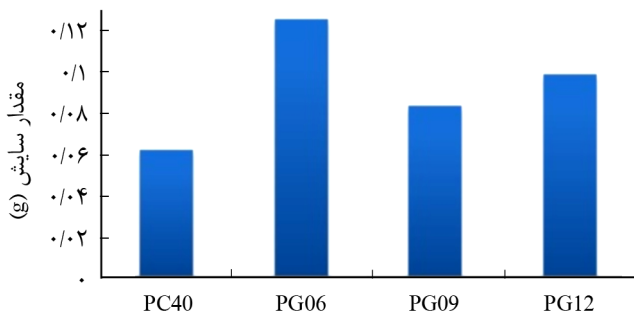


شکل ۶- مدول خمشی نمونه شاهد و نانوکامپوزیت‌ها.

است. همچنین با توجه به اینکه درصد رزین زیاد نیست، افزودن پودر گرافیت و کاهش بیشتر درصد رزین باعث کاهش استحکام خمشی می‌شود. ولی، افزودن پودر صلب گرافیت باعث افزایش نسبی سفتی ماتریس پلیمری و در نهایت افزایش ناچیز مدول خمشی می‌شود. این نتایج توسط سایر پژوهشگران نیز مشاهده شده است [۶،۷].

سایش

در آزمون سایش مقدار اختلاف وزن نمونه پیش و پس از آزمون، مبنای مقاومت سایشی نمونه‌هاست. این اختلاف وزن برای تمام نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. مطابق شکل ۷ همان‌طور که انتظار می‌رفت، با افزودن ذرات تقویت‌کننده مقاومت سایشی نمونه‌های کامپوزیتی کاهش یافته است. زیرا در زمان‌های اولیه پس از شروع سایش، ذرات جامد گرافیت جدا شده از سطح نمونه، به‌عنوان عامل ثانویه سایش عمل کرده، به ساییده‌شدن سطح نمونه کمک می‌کنند. در نتیجه، مقدار کاهش وزن نمونه‌ها افزایش می‌یابد و سبب کاهش مقاومت سایشی می‌شود. نمونه PG09 کمترین مقدار سایش و بیشترین مقدار



شکل ۷- مقاومت سایشی نمونه‌ها با اندازه‌گیری کاهش وزن در آزمون سایش.

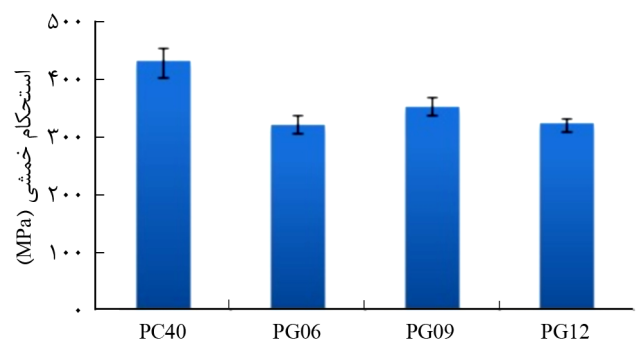
آمده از آزمون TGA است.

به مهم‌ترین دلایل بهبود خواص فداشوندگی، به‌ویژه کاهش سرعت فداشوندگی نانوکامپوزیت‌های تقویت شده با تقویت‌کننده‌های صفحه‌ای می‌توان به شرح زیر اشاره کرد [۱۶،۱۷]:

در لحظه صفر، پیش از اعمال شار گرمایی روی سطح نمونه، پرکننده صفحه‌ای به‌طور یکنواخت در ماتریس پخش شده است. پس از اعمال شار گرمایی و شروع تخریب گرمایی رزین در سطح نمونه، غلظت حجمی پرکننده‌های صفحه‌ای در سطح افزایش می‌یابد. با افزایش کسر حجمی این پرکننده‌ها در سطح نمونه، سپر گرمایی ثانویه‌ای از پرکننده‌ها ایجاد می‌شود. این سپر گرمایی ثانویه، نفوذ گرما به سطح زیرین را به تأخیر می‌اندازد. به عبارتی، به‌عنوان سپر گرمایی ثانویه از سطوح زیری در برابر فداشوندگی حفاظت می‌کند.

استحکام خمشی

شکل‌های ۵ و ۶ به ترتیب استحکام خمشی و مدول خمشی نمونه شاهد و نانوکامپوزیت‌ها را نشان می‌دهد. همان‌طور که انتظار می‌رفت و در بخش مقدمه نیز به آن اشاره شد، افزودن نانوغرافیت سبب کاهش استحکام خمشی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه شاهد PC40 به مقدار ۱۹٪ تا ۲۵٪ شده است. با افزودن ۶، ۹ و ۱۲٪ وزنی نانوغرافیت، استحکام خمشی نمونه‌های نانوکامپوزیت حدود ۹٪ نوسان پیدا می‌کنند. در کل می‌توان گفت، افزودن نانوغرافیت سبب کاهش استحکام خمشی شده و با تغییر مقدار گرافیت از ۶٪ تا ۱۲٪ وزنی، استحکام خمشی تقریباً ثابت مانده است. همچنین شکل ۶ نشان می‌دهد، افزودن پودر گرافیت با شکل‌شناسی میان‌لایه‌ای اثر چندانی بر مدول خمشی ندارد و فقط باعث افزایش ناچیز آن می‌شود. به‌طور کلی، از آنجا که نمونه‌های مطالعه شده دارای ۴۰٪ حجمی الیاف کوتاه کربن هستند، نقش این الیاف در تأمین خواص مکانیکی و به‌ویژه استحکام خمشی نسبت به افزودنی پودر گرافیت شاخص



شکل ۵- استحکام خمشی نمونه شاهد و نانوکامپوزیت‌ها.

نتیجه گیری

اثر وجود نانوذرات گرافیت بر خواص گرمایی و مکانیکی کامپوزیت رزین نووالاک - الیاف کوتاه کربن کوتاه بررسی شد. نتایج آزمون XRD حاکی از تشکیل نانوکامپوزیت میان لایه‌ای بود. نتایج آزمون‌های گرمایی نشان داد، افزودن نانوغرافیت به کامپوزیت نووالاک - الیاف کربن پایداری گرمایی و سرعت فداشوندگی را بهبود می‌بخشد. مشاهده شد، افزودن ۱۲٪ وزنی نانوغرافیت پایداری گرمایی و سرعت فداشوندگی را نسبت به نمونه شاهد به ترتیب ۱۲ و ۱۹٪ بهبود می‌بخشد. همچنین وجود نانوذرات گرافیت در کامپوزیت سبب کاهش استحکام خمشی و مقاومت سایشی کامپوزیت شد.

مراجع

- Bahramian A.R. and okabi M., Ablation Mechanism of Polymer Layered Silicate Nanocomposite, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 445-454, 2009.
- Pulci G., Tirillo J., Marra F., Fossati F., Bartuli C., and Valente T., Carbon-Phenolic Ablative Materials for Re-entry Space Vehicles: Manufacturing and Properties, *Composite*, **41**, 1483-1490, 2010.
- Zamani J. and Moosabeiki V., Manufacturing Method of Carbon/Phenolic Composites and Its Implication on Ablative Characteristics, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **26**, 243-256, 2013.
- Srebrenkoska V. and Bogoeva G., Composite Material Based on an Ablative Phenolic Resin and Carbon Fibers, *Serbian Chem. Soc.*, **74**, 441-453, 2009.
- Hao-Jie S. and Zhao-Zhu Z., A Study of Tribological Behaviors of the Phenolic Composite Coating Reinforced with Carbon Fibers, *Mater. Sci. Eng.*, **445-446**, 593-599, 2007.
- Taherian R., Nozad-Golikand A., and Hadianfardb M.J., Preparation and Properties of a Phenolic/Graphite Nanocomposite Bipolar Plate for Proton Exchange Membrane Fuel Cell, *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, **1**, M39-M46, 2012.
- Li M. and Liu D., Mechanical and Electrical Properties of Graphite-Carbon Fiber-Phenolic Resin Composite, *Adv. Mater. Res.*, **418-420**, 1452-1455, 2012.
- Naderi G., Beheshty M.H., and Baba Mohammadi M., Effect of Composition and Type of Phenolic Resin on Mechanical Properties and Morphology of Phenolic Nanocomposites, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 421-428, 2010.
- Pilato L., *Phenolic Resins: A Century of Progress*, Springer, Berlin, **2010**.
- Qihua W., Xinrui Zh., Xianqiang P., and Tingmei W, Friction and Wear Properties of Solid Lubricants Filled/Carbon Fabric Reinforced Phenolic Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 2480-2485, 2010.
- Bahramian A.R., Pyrolysis and Flammability Properties of Novolac/Graphite Nanocomposites, *Fire Safety J.*, **61**, 265-273, 2013.
- Razzaghi Kashani M., Behazin E., and Fakhar A., Construction and Evaluation of a New Tribometer for Polymers, *Polym. Test.*, **30**, 271-276, 2011.
- Sabagh S., Bahramian A.R., and Kokabi M., SiAlON Nanoparticles Effect on the Behaviour of Epoxy Coating, *Iran. Polym. J.*, **21**, 229-237, 2012.
- Jie F., He-Jun L., Ye-Wei F., Le-Hua Q., and Yu-Lei Zh., Effect of Phenolic Resin Content on Performance of Carbon Fiber Reinforced Paper-Based Friction Material, *Wear*, **269**, 534-540, 2010.
- Lee D., Thermal Degradation Behavior of Polyaniline in Polyaniline/Na⁺ Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 555-560, 2002.

16. Tanga Y., Hua Y., Wanga S.F., Guia Z., Chenb Z., and Fana W.C., Preparation and Flammability of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Montmorillonite Nanocomposites, *Polym. Degrad. Stabil.*, **78**, 555-559, 2002.
17. Bourbigot S., Devaux E., and Flambard X., Flammability of Polyamide-6/Clay Hybrid Nanocomposite Textiles, *Polym. Degrad. Stabil.*, **75**, 397-402, 2002.