

مطالعه رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت اپوکسی - خاکرس

Studies on the Mechanical Behavior of Epoxy-clay Nanocomposite

باهره تکیه معروف، رضا باقری*

تهران، دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، گروه تحقیقات مواد پلیمری، صندوق پستی ۱۱۳۶۵/۹۴۶۶

دریافت: ۸۵/۲/۱۹، پذیرش: ۸۵/۶/۱۴

چکیده

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

واژه‌های کلیدی

نانوکامپوزیت، اپوکسی،
خاکرس، مدول، چقرمگی

مقدمه

برهمکنش مواد در محدوده نانو در زمره اولویت‌های پژوهشی قرار گرفته است. از دیدگاه صنعتی آنچه باعث جلب توجه بسیاری از صنایع به این موضوع شده، بهبود چشمگیر خواص پلیمرهاست. به نظر می‌رسد این سامانه‌ها معرف مجموعه جدیدی از مواد در

با ورود به عصر نانو در عرصه علم مواد، پلیمرهای تقویت شده با فاز نانو مورد توجه جوامع علمی و صنعتی قرار گرفته است [۱]. از نظر علمی موضع جدیدی در پژوهشها در مقیاسی حد وسط مطالعات در مقیاسهای مولکولی و میکرو باز شده و شناخت رفتار و

Key Words

nanocomposite, epoxy
clay, modulus, toughness

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

خریداری شده و هیچ نوع عمل آوری طی فرآورش روی آن انجام نشده است.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: کشش Hounsfield، پراش پرتو X ساخت شرکت Philips، میکروسکوپ الکترون پویشی Cam Scan و میکروسکوپ الکترون عبوری مدل CM200 ساخت شرکت Philips.

روشها

تهیه نمونه ها

رزین اپوکسی و خاک رس با نسبت وزنی مشخص (۱/۵، ۳ و ۵ درصد وزنی) به مدت ۸ h با همزن مکانیکی مخلوط شده و پس از افزودن سخت کننده اختلاط ادامه یافت. در انتهای فرایند اختلاط، مواد به داخل قالب منتقل و به مدت ۱۶ h در 120°C پخت شد. ساخت نمونه های اپوکسی خالص نیز مشابه مراحل فرآورش اپوکسی - خاک رس انجام شد، با این تفاوت که مرحله اختلاط رزین و پرکننده حذف شد.

شناسایی نمونه ها

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

رفتار فشاری و کششی نانوکامپوزیت های اپوکسی - خاک رس به ترتیب مطابق با استاندارد D638 و ASTM D695 و سرعت اعمال نیروی ۱/۵ و ۵ mm/min ارزیابی و نتایج میانگین حداقل چهار اندازه گیری گزارش شد. مطالعه رفتار شکست و چقرمگی شکست (K_{IC}) ترکیبات تهیه شده با استفاده از نمونه های تک شیاری به روش خمش سه نقطه مطابق با استاندارد ASTM D5045 اندازه گیری شد. همچنین در این پژوهش، نتایج، در هر مورد سه نمونه بررسی شد. همچنین در این پژوهش، مطالعات میکروسکوپی الکترون پویشی در راستای شناسایی ساز و کار شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس انجام شد.

نتایج و بحث

چنانچه در بخش روشها گفته شد، پراش پرتو X امکان شناخت نوع شکل شناسی نانوکامپوزیت های ساخته شده و چگونگی توزیع خاک رس را

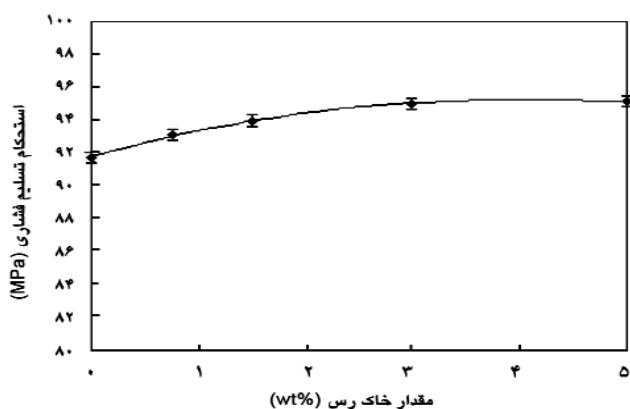
مقایسه با کامپوزیت های پلیمری متداول اند. بنابراین، در سالهای اخیر پژوهشهای بسیاری در راستای شناسایی خواص نانوکامپوزیت های پلیمری و توسعه این گروه از مواد شکل گرفته [۱-۵] و از خاک رس به عنوان نانوپرکننده در ساخت نانوکامپوزیت های پلیمری در حجم قابل توجهی استفاده شده است [۶-۱۱].

در مورد نانوکامپوزیت های پلیمری بهبود قابل توجه خواص مکانیکی از جمله استحکام و صلبیت و خواص گرمایی بدون اثر منفی بر چگالی و فرایندپذیری گزارش شده است [۱-۷]. پلیمرهای تقویت شده با خاک رس اصلاح شده علاوه بر دارا بودن مزایای یاد شده، نفوذپذیری کمی در برابر عبور آب و گاز دارند [۸،۹]. این مواد افزون بر مقاومت خوب در برابر آتش و پرتو فابنفش نیز شفافیت قابل قبولی دارند [۸،۹]. در میان انواع پلیمرها، رزینهای اپوکسی به دلیل استحکام مکانیکی و مقاومت گرمایی خوب و همچنین قابلیت چسبندگی عالی به اکثر مواد در ساخت کامپوزیتها، بسته بندی قطعات الکترونیک و ایجاد پوششهای صنعتی، همچنین در صنایع رنگ و چسب کاربردهای فراوانی دارند [۸،۹]. اما با وجود داشتن مزایای متعدد، این مواد بسیار شکننده هستند و تلاشهای بسیاری در راستای بهبود مقاومت در برابر گسترش ترک در این گروه از مواد انجام شده است. معمولاً بهبود چقرمگی این مواد همراه با کاهش صلبیت آنهاست. در چند سال گذشته، مطالعاتی درباره نانوکامپوزیت های اپوکسی انجام شده ولی ساز و کار شکست این مواد همچنان ناشناخته است [۱۰-۲۶]. بنابراین، با توجه به اهمیت موضوع و رویکرد جهانی به سوی نانوکامپوزیتها و ناشناخته بودن ساز و کار شکست این مواد، هدف این پژوهش مطالعه رفتار مکانیکی و شناخت ساز و کار شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس قرار گرفته است.

تجربی

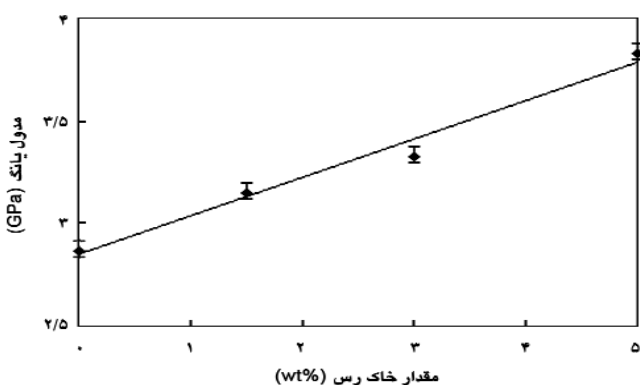
مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش، شامل رزین اپوکسی و خاک رس اصلاح شده (organoclay) است. اپوکسی مورد استفاده، سامانه دو جزئی مایع شامل رزین اپوکسی (diglycidyl ether of bisphenol A, DGEBA) با نام تجاری Epon 828 و سخت کننده پپیریدین (Piperidine) به ترتیب از شرکتهای شیمیایی Shell و Lovochemie تهیه شدند. خاک رس مصرفی با نام تجاری Nanolin DK1 از محصولات شرکت FCC است. شایان ذکر است که خاک رس مورد نظر به شکل اصلاح شده از شرکت مربوط

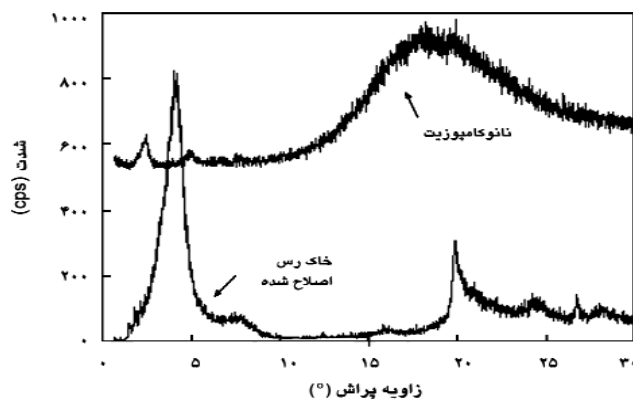


شکل ۳ تغییرات استحکام تسلیم فشاری نانوکامپوزیت بر حسب مقدار خاک رس اصلاح شده.

به منظور حصول اطمینان از نتایج تجزیه پراش پرتو X، مطالعات میکروسکوپی الکترون عبوری نیز انجام شد (شکل ۲). تصویر میکروسکوپ الکترون عبوری نشان می‌دهد که فاز پلیمری بین صفحات خاک رس نفوذ کرده، در حالی که نظم و جهت‌گیری موجود بین صفحات حفظ شده است. به عبارت دیگر، مشابه تجزیه پراش پرتو X مطالعات میکروسکوپی الکترون عبوری نیز نشانگر میان لایه‌سازی (intercalation) خاک رس در زمینه اپوکسی و تهیه نانوکامپوزیت است. تهیه نانوکامپوزیت با شکل‌شناسی بین لایه‌ای به معنای جدایش کامل لایه‌های خاک رس و از بین رفتن کامل توده‌های خاک رس نیست، بلکه اتفاقی که می‌افتد متورم شدن توده‌های خاک رس و در مواردی کوچکتر شدن توده‌های اولیه است که معمولاً با میکروسکوپ نوری قابل مشاهده هستند. آنچه در این

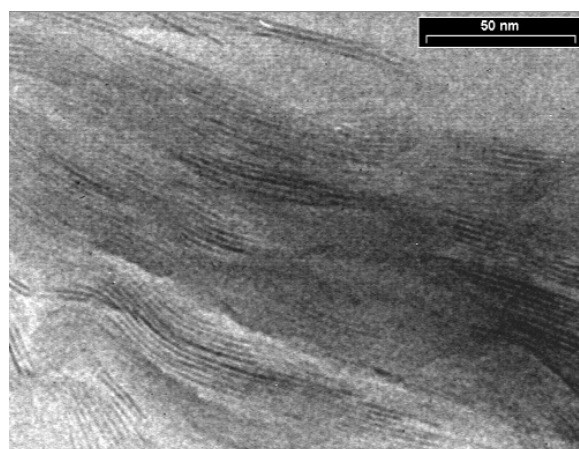


شکل ۴ تغییرات مدول کششی نانوکامپوزیت بر حسب مقدار خاک رس اصلاح شده.

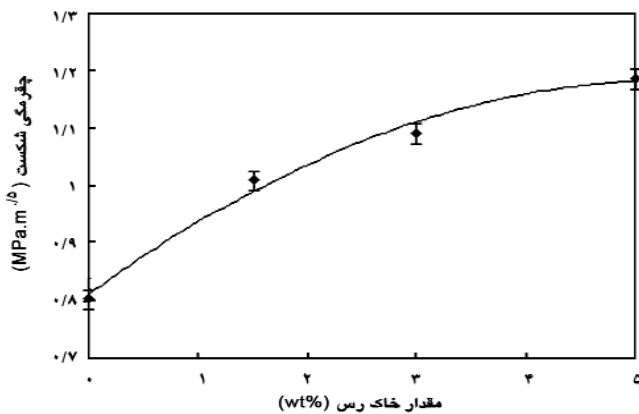


شکل ۱ پراش پرتو X خاک رس اصلاح شده و نانوکامپوزیت اپوکسی دارای ۳ درصد وزنی خاک رس.

در زمینه اپوکسی فراهم می‌کند. شکل ۱ نتایج پراش پرتو X پودر خاک رس اصلاح شده و نانوکامپوزیت اپوکسی - ۳ درصد وزنی خاک رس را نشان می‌دهد. به واسطه تشابه نمودارهای پراش پرتو X نانوکامپوزیت‌های دارای ۳، ۱/۵ و ۵ درصد وزنی خاک رس، در شکل ۱ فقط نمودار پراش نانوکامپوزیت اپوکسی - ۳ درصد وزنی خاک رس ارائه شده و از تکرار نمودارهای مشابه اجتناب شده است. مطالعات پراش پرتو X نشان دهنده افزایش فاصله بین صفحات خاک رس و توزیع خاک رس در زمینه اپوکسی با شکل‌شناسی بین لایه‌ای (intercalated) است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، زاویه پراش پرتو X و فاصله بین صفحات پودر خاک رس به ترتیب از ۴/۲ و ۲۱/۲ Å به ۲/۵ و ۳۵/۳ Å در نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس رسیده است.



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

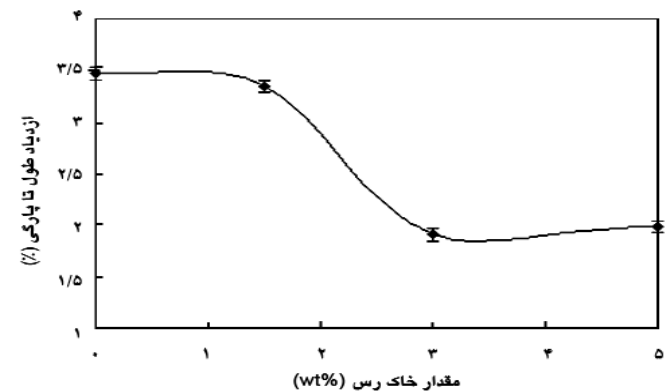


شکل ۶ تغییرات چقرمگی شکست نانوکامپوزیت برحسب مقدار خاک رس اصلاح شده.

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

شکل ۶ نشان‌دهنده نتایج آزمون چقرمگی است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوکامپوزیتهای اپوکسی چقرمگی بیشتری نسبت به اپوکسی خالص دارند و چقرمگی این نوع نانوکامپوزیت تابعی از مقدار نانو پرکننده در زمینه پلیمری است. محدوده تغییرات چقرمگی شکست از 0.8 تا $1.2 \text{ MPa.m}^{0.5}$ متغیر است که بیانگر بهبود چقرمگی نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس معادل ۴۸ درصد نسبت به چقرمگی شکست اپوکسی خالص است.

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



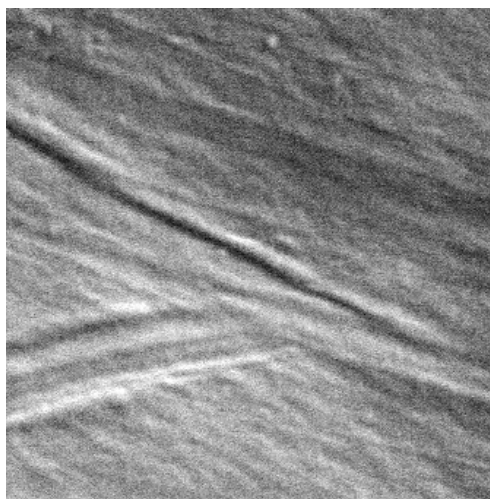
شکل ۵ تغییرات ازدیاد طول نانوکامپوزیت بر حسب مقدار خاک رس اصلاح شده.

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

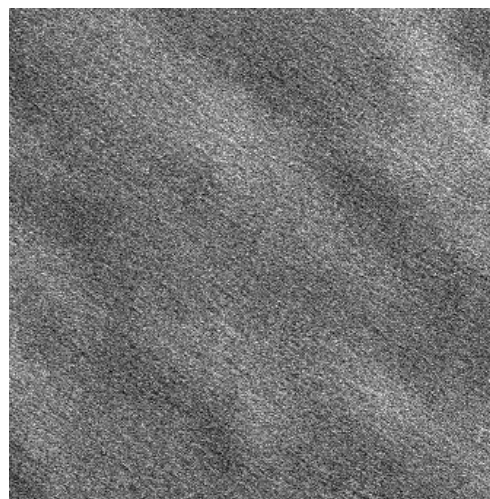
در شکل ۳ اثر خاک رس اصلاح شده بر استحکام تسلیم فشاری اپوکسی نشان داده شده است. مطابق این شکل، افزودن خاک رس اصلاح شده به رزین اپوکسی موجب افزایش استحکام تسلیم فشاری شده و این کمیت تابعی از مقدار خاک رس در زمینه اپوکسی است. محدوده تغییرات تنش تسلیم فشاری از 91.7 تا 95.1 MPa است. به عبارت دیگر، وجود نانو پرکننده در زمینه اپوکسی تسلیم برشی این ماده را در شرایط بارگذاری فشاری تا حدودی به تأخیر می‌اندازد.

شکل ۴ تغییرات مدول کششی نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس برحسب مقدار خاک رس اصلاح شده را در زمینه نشان می‌دهد. براساس نتایج آزمون کشش، وابستگی خطی بین مدول یانگ و مقدار نانو پرکننده در زمینه پلیمری وجود دارد، به طوری که مدول با ۴۳ درصد افزایش از $2/9$ در سامانه خالص به $3/8 \text{ GPa}$ در نانوکامپوزیت اپوکسی حاوی ۵ درصد خاک رس افزایش یافته که افزایش نسبتاً قابل توجهی است. با توجه به اینکه خاک رس نوعی پرکننده معدنی و فاز صلب است، بیشتر بودن مدول نانوکامپوزیتها نسبت به اپوکسی خالص قابل انتظار است.

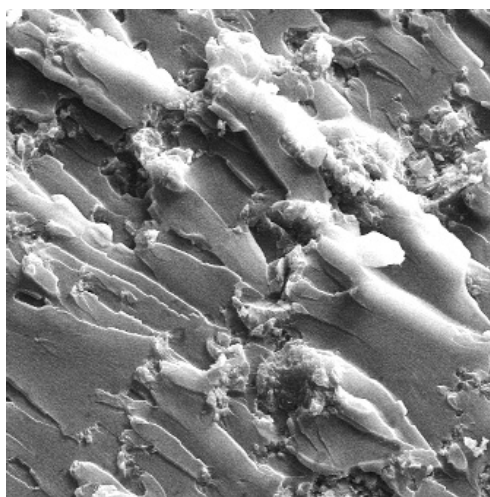
اثر افزودن نانو پرکننده بر درصد ازدیاد طول نسبی زمینه اپوکسی در شکل ۵ نشان داده شده است. مطابق این شکل تفاوت قابل ملاحظه‌ای بین ازدیاد طول نسبی نانوکامپوزیت اپوکسی - $1/5$ درصد وزنی خاک رس و اپوکسی خالص مشاهده نمی‌شود. افزودن خاک رس اصلاح شده بیش از $1/5$ درصد وزنی باعث کاهش ازدیاد طول اپوکسی شده و کمترین ازدیاد طول مربوط به نانوکامپوزیت اپوکسی - ۳ درصد وزنی خاک رس است.



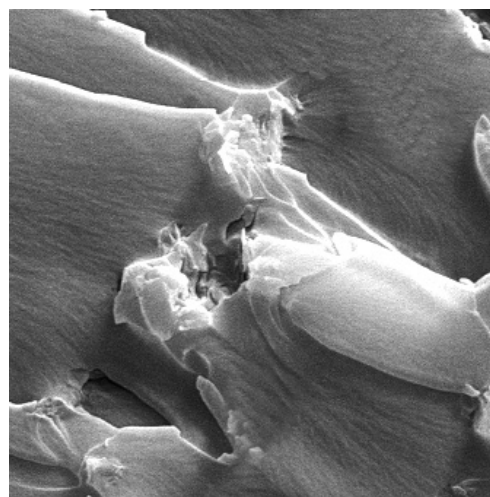
(ب) ۲ μm



(الف) ۵ μm



(د) ۵ μm



(ج) ۱ μm

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

افزودن خاک رس اصلاح شده به رزین اپوکسی و ساخت نانوکامپوزیت می‌تواند از مزایای بهبود همزمان استحکام تسلیم، مدول یانگ و چقرمگی شکست استفاده کرد، در حالی که معمولاً بهبود انعطاف‌پذیری و چقرمگی مواد به کمک روشهای متداول همراه با کاهش صلبیت آنهاست.

نتیجه‌گیری

در بررسی رفتار مکانیکی و شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - خاک رس در

مقدار خاک رس در زمینه است، به طوری که با افزایش مقدار نانوپرکننده سطح شکست نانوکامپوزیتها ناصاف تر و زبرتر می‌شود. بهبود رفتار شکست نانوکامپوزیت‌های اپوکسی - خاک رس نسبت به اپوکسی خالص را می‌توان به انحراف ترک، تشکیل سطوح جدید در زمینه و همچنین شکست توده‌های خاک رس نسبت داد. با توجه به نتایج آزمایشهای مکانیکی که نشان‌دهنده به تأخیر افتادن تغییر شکل پلاستیک در نانوکامپوزیت‌های یاد شده است، با در نظر گرفتن شواهد میکروسکوپی احتمال حاکم بودن ساز و کار تسلیم برشی به عنوان ساز و کار بهبود دهنده رفتار شکست این نانوکامپوزیتها تقریباً غیرممکن می‌شود. براساس نتایج بدست آمده با

نانوکامپوزیت اپوکسی - خاکرس نسبت به اپوکسی خالص کاملاً مشهود است. به عبارت دیگر، افزودن خاکرس اصلاح شده به رزین اپوکسی بهبود همزمان صلیبیت و چقرمگی شکست این ماده را به همراه دارد. با بررسیهای میکروسکوپی نیز مشخص شد، که انحراف ترک، تشکیل سطوح جدید و شکست توده‌های خاکرس از جمله ساز و کارهای مؤثر در افزایش چقرمگی نانوکامپوزیت اپوکسی - خاکرس با شکل‌شناسی بین لایه‌ای است.

این پژوهش مشخص شد که وجود خاکرس اصلاح شده در زمینه اپوکسی تسلیم برشی این ماده را در شرایط بارگذاری فشاری به تأخیر می‌اندازد. درصد ازدیاد طول تا شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - ۱/۵ درصد خاکرس مشابه اپوکسی خالص است. استحکام کششی و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت اپوکسی - خاکرس تابعی از مقدار نانوپرکننده در زمینه اپوکسی است و بهبود کمیت‌های یاد شده در

مراجع

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