

Nano Clay Effect on Morphology, Mechanical Properties and Water Absorption of Vinyl Ester-Based Nanocomposites

E. Jowdar¹, M.H. Beheshty^{2*}, and M. Atai²

1. South Tehran Branch, Islamic Azad University, P.O. Box: 19395-4158, Tehran, Iran

2. Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. BOX: 14965-115, Tehran, Iran

Received 20 September 2010, accepted 10 July 2011

ABSTRACT

Nanocomposites based on vinyl ester resin (Derakane 470-300) and nano clay (Cloisite 30B) were prepared. The effect of clay content of 1, 3 and 5% (by weight) on the morphology, mechanical properties and water absorption of vinyl ester resin nanocomposites were studied. The nanocomposites were characterized using small-angle X-ray scattering (SAXS), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), transmission electron microscopy (TEM) and mechanical property measurements. SAXS and TEM images revealed a fully exfoliated morphology for clay content of 1 and 3% and an intercalated morphology for clay content 5%. Mechanical tests results showed that the vinyl ester nanocomposites have significantly better mechanical properties than neat vinyl ester resin. It is also found that water absorption drops in all specimens containing nano caly, and it is reduced to half its value with respect to the neat resin when the Cloisite 30B content is only 1%. The hardness of vinyl ester samples increased from 40 to 57 Barcol (approximately 43% increase) with by incorporating nanoclay of 1%.

Key Words:

clay, vinyl ester resin,
nanocomposite,
morphology,
mechanical properties

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: m.beheshty@ippi.ac.ir

اثر نانوخاک رس بر شکل شناسی، خواص مکانیکی و جذب آب نانوکامپوزیت‌های بر پایه رزین وینیل استر

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و چهارم، شماره ۲،
صفحه ۹۲-۸۳، ۱۳۹۰
ISSN: 1016-3255

عفت جودار^۱، محمد حسین بهشتی^{۲*}، محمد عطایی^۲

۱- تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی ۱۹۳۹۵-۴۱۵۸

۲- تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵-۱۱۵

دریافت: ۸۹/۶/۲۹، پذیرش: ۹۰/۴/۱۹

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت بر پایه رزین وینیل استر (Derakane 470-300) و نانوخاک رس (Cloisite 30B) تهیه شد. اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس شامل ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی بر شکل شناسی، خواص مکانیکی و جذب آب نانوکامپوزیت‌های رزین وینیل استر بررسی شد. برای این منظور، از آزمون‌های پراش پرتو X زاویه کم (SAXS)، میکروسکوپ الکترونی پویشی، میکروسکوپ الکترونی عبوری و اندازه‌گیری خواص مکانیکی استفاده شد. تصاویر TEM و طیف‌های SAXS از نمونه‌های دارای ۱ و ۳ درصد وزنی نانوخاک رس ساختار کاملاً ورقه‌ای و نمونه دارای ۵٪ ساختار کاملاً بین لایه‌ای را نشان دادند. نتایج آزمون‌های مکانیکی بیانگر آن است که خواص مکانیکی نسبت به رزین خالص بهبود یافته است. مقدار جذب آب در تمام نمونه‌های حاوی نانوخاک رس کاهش یافت، به طوری که در نمونه حاوی ۱٪ نانوخاک رس کلویزیت 30B مقدار جذب آب به نصف مقدار رزین خالص رسید. سختی آمیزه‌ها با افزودن ۱ درصد نانوخاک رس از ۴۰ به ۵۷ بارکول به مقدار ۴۳ درصد افزایش یافت.

واژه‌های کلیدی

خاک رس،
رزین وینیل استر،
نانوکامپوزیت،
شکل شناسی،
خواص مکانیکی

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

مقدمه

کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با الیاف بر پایه رزین های گرماسخت اپوکسی، وینیل استر و پلی استر سیرنشده در ساخت قایق ها، وسایل بازی، ساختمان ها، مرمت پل ها و سایر کاربردها استفاده می شوند. این کاربردها به دلیل نسبت استحکام به وزن و سفتی به وزن زیاد کامپوزیت های تقویت شده با الیاف در مقایسه با مواد متداول هم چون فولاد و آلومینیم است. عمده استفاده کامپوزیت های پلیمری تقویت شده با الیاف در صنعت راه و ساختمان است. افزایش کارایی و حفظ خواص در دراز مدت به ویژه وقتی که کامپوزیت های تقویت شده با الیاف در کاربردهای فراساختاری که نیاز به عمر سرویس دهی بالای ۵۰ سال دارند، را نمی توان نادیده گرفت. رطوبت محیط می تواند در فصل مشترک ماتریس الیاف نفوذ کند و باعث لایه لایه شدن کامپوزیت شود [۱]. سال های زیادی است که نفوذ کوچک مولکول ها از میان کامپوزیت های پلیمری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲،۳]. راه کاهش جذب رطوبت، کاهش ضریب نفوذ است. این عمل با استفاده از پرکننده های در اندازه نانو امکان پذیر است [۴]. در میان پرکننده های با اندازه نانو، نانورس به علت ارزانی، نسبت منظر زیاد و قابلیت دسترسی به عنوان ماده ای افزودنی برای پلیمرها مورد پذیرش واقع شده است [۵-۷].

پرکننده های نانو باعث افزایش خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی، پایداری گرمایی و کاهش اشتعال پذیری و ممانعت از نفوذ گاز و رطوبت می شوند. به همین دلیل در سال های اخیر، نانوکامپوزیت ها از دیدگاه علمی و صنعتی مورد توجه ویژه واقع شده اند [۸-۱۵]. پژوهشگران متعددی روی نانوکامپوزیت های پلیمری لایه های سیلیکاتی مطالعات عمیقی انجام داده اند [۱۶-۱۸]. اما، پژوهش ها روی نانوکامپوزیت های بر پایه رزین های وینیل استر محدود بوده است. رزین های وینیل استر به دلیل داشتن خواص نزدیک به اپوکسی ها و فرایندپذیری ساده رزین های پلی استر مورد توجه خاص قرار دارند. خواص رزین های وینیل استر به گروه های انتهایی وینیل (متاکریلات یا آکریلات)، مقدار و نوع هم واکنش دهنده، گرانشی، واکنش پذیری، نوع و وزن مولکولی پیکره رزین بستگی دارد [۱۹]. رزین های وینیل استر به دلیل داشتن مقاومت شیمیایی عالی، پایداری گرمایی، مقاومت به ضربه زیاد، چقرمگی خوب، انعطاف پذیری در طراحی و استفاده آسان [۲۰،۲۱] در ساخت قطعات کامپوزیتی نظیر لوله ها، مفتول ها، برج های شست و شو و مخازن ذخیره در صنایع مختلف نفت، کشاورزی، دریایی، معدن و صنایع غذایی کاربرد دارند. Shah و همکاران [۲۲] خواص مختلفی از نانوکامپوزیت های وینیل استر را مطالعه کردند. آنها مشاهده کردند، با افزودن نانو خاک رس

(Cloisite 10A) ضریب نفوذ در برابر رطوبت، به مقدار ۵۰٪ کاهش و دمای انتقال شیشه ای و مدول افزایش می یابد. Ji و همکاران [۲۳] اثر نانو خاک رس (Cloisite 10A) به مقدار ۱٪ وزنی را بر خواص یک نوع رزین اپوکسی وینیل استر بررسی و پنج نوع شرایط اختلاط را برای دست یابی به حداکثر خواص معین کردند. آنها خواص بهینه را در حالت کاملاً ورقه ورقه شده به دست آوردند. Kee و Liu [۲۴] نفوذ رطوبت را در نانوکامپوزیت رزین وینیل استر حاوی دو نوع نانو خاک رس بر اساس انتقال جرم مدل و کارایی سه مدل را با نتایج تجربی ارزیابی کردند. هر سه مدل و نتایج تجربی کاهش ضریب نفوذ را با افزایش مقدار نانو خاک رس نشان دادند.

در این مقاله، اثر مقدار نانورس کلویزیت 30B در مقادیر ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی بر خواص نوعی رزین وینیل استر (Derakane470-300) مطالعه شده است. اثر این نانو خاک رس در رزین های وینیل استر کمتر مطالعه شده است. پراکندگی لایه های سیلیکاتی به کمک پراش پرتو X زاویه کوچک (SAXS)، میکروسکوپ الکترون پویشی (FE-SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ارزیابی شده است. مقدار جذب رطوبت و ضریب نفوذ بررسی و برای تعیین خواص مکانیکی نانوکامپوزیت و اثر نانو خاک رس بر آن از آزمون های کشش، خمش و ضربه استفاده شده است.

تجربی

مواد

برای ساخت نانوکامپوزیت های رزین وینیل استر، از رزین وینیل استر با نام تجاری Derakane 470-300 حاوی ۳۳٪ وزنی استیرن، ساخت شرکت شیمیایی Dow از کشور آمریکا استفاده شده است. مشخصات این رزین در جدول ۱ آمده است. از ۱/۵٪ متیل اتیل کتون پراکسید به عنوان آغازگر، ۰/۵٪ نفتنات کبالت ۶٪ به عنوان شتاب دهنده و ۰/۵٪ N_۲O_۲ دی متیل آنیلین به عنوان شتاب دهنده کمکی استفاده شده

جدول ۱- مشخصات رزین وینیل استر Derakane 470-300.

مقدار	خواص
۱/۰۸	چگالی در ۲۵°C (g/cm ³)
۴۳۰	گرانروی دینامیکی در ۲۵°C (mPa.s)
۴۰۰	گرانروی سینماتیکی (cst)
۳۳	مقدار استیرن (%)
۷	عمر انبارداری تاریک در ۲۵°C (ماه)

آب در دمای محیط محاسبه شد. از هر آمیزه پنج نمونه مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج متوسط پنج اندازه گیری ذکر شده است. برای رطوبت زدایی و خشک کردن نانوذرات از گرم خانه خلاء به مدت ۳۰ min و دمای ۱۲۰°C، از دستگاه همگن ساز Polytron محصول شرکت Kinemhatica برای مخلوط کردن نانوذرات با رزین و برای اختلاط عوامل پخت از هم زن مکانیکی Heidolph 2102 ساخت کشور آلمان استفاده شد.

روش ها

ابتدا نانو خاک رس رطوبت زدایی و خشک شد. سپس، در ترکیب درصد های وزنی ۱، ۳ و ۵ به رزین وینیل استر افزوده و به مدت ۱۰ min با هم زن دستی برای باز شدن تجمعات ذرات مخلوط شد. برای پراکنده کردن لایه های نانو خاک رس در ماتریس، مواد با دستگاه همگن ساز به مدت ۴ h با سرعت ۳۰۰۰ rpm مخلوط شدند. حین اختلاط با همگن ساز حباب های زیادی ایجاد شد. پس از حباب زدایی آمیزه، ابتدا نفتنات کبالت و دی متیل آنیلین با درصد های وزنی معین به رزین اضافه و به وسیله هم زن مکانیکی با سرعت ۱۲۰ rpm به مدت ۵ min مخلوط شد. سپس، متیل اتیل کتون پراکسید افزوده شد. برای تهیه نمونه های آزمون کشش، خمش، ضربه و جذب آب، آمیزه تهیه شده در قالب های ویژه که بر اساس استانداردهای مورد نظر آماده شده بودند، ریخته گری شد. پس از ۲۴ h پخت در دمای محیط، در گرم خانه معمولی به مدت ۳ h در دمای ۹۰°C پخت تکمیلی انجام شد.

نتایج و بحث

ابتدا از نانو خاک رس کلویزیت 30B و سپس از آمیزه های مختلف تهیه شده با ۱، ۳ و ۵ درصد نانو خاک رس آزمون SAXS گرفته شد تا نوع ساختار لایه های نانو خاک رس و چگونگی توزیع آن در رزین بررسی شود. جدول ۳ نتایج حاصل از پراش پرتو X زاویه کوچک مربوط به نانو خاک رس و آمیزه های حاوی نانو خاک رس را نشان می دهد. این آزمون از زاویه تقریباً صفر تا زاویه ۸ درجه مطالعه شد که از ویژگی های برجسته آزمون SAXS است. همان طور که در جدول ۳ آورده شد است، شاخص پیک SAXS مربوط به نانو خاک رس در 2θ برابر $4/8$ ظاهر شده و فاصله بین صفحات نانو خاک رس خالص معادل $18/5 \text{ \AA}$ محاسبه شد که تطابق خوبی با مشخصات ارایه شده توسط شرکت سازنده نشان داد. هم چنین مشاهده می شود، در نانوکامپوزیت ها، پیک 2θ به مقادیر کوچک تر جابه جا شده است.

است. نانو خاک رس استفاده شده از نوع کلویزیت 30B تولید شرکت Southern Clay آمریکا بود. مشخصات خاک رس استفاده شده در جدول ۲ آمده است.

دستگاه ها

آزمون پراش پرتو X زاویه کوچک به وسیله دستگاه پراش پرتو X مدل Micro-S3 ساخت شرکت Hecus کشور اتریش با تابش پرتو با طول موج $1/54056 \text{ \AA}$ و ولتاژ شتاب دهنده برابر با 40kV انجام شد. از دستگاه FE-SEM مدل JSM 6100، برای بررسی توزیع ذرات نانو در زمینه پلیمری استفاده شد. تفاوت این دستگاه با دستگاه های SEM معمولی در بزرگنمایی زیاد آن است. برای مشاهده نحوه توزیع ذرات نانو خاک رس درون ماتریس پلیمری، ابتدا نمونه ها به کمک دستگاه Ultra-Microtome با نام تجاری Richert OMU3 ساخت شرکت Reichert اتریش به ضخامت ۸۰ nm در دمای ۵۰°C برش داده شدند. سپس، از نمونه های آماده شده به وسیله دستگاه مدل EX-II 2000 ساخت کشور ژاپن تصویربرداری شد. آزمون کشش به وسیله دستگاه آزمون کشش سنتام مدل 150-STM ساخت کشور ایران طبق استاندارد ASTM D638 با سرعت ۵ mm/min و آزمون خمش نیز به وسیله همین دستگاه با سرعت ۱/۵ mm/min طبق استاندارد ASTM D790 انجام شد.

آزمون ضربه ایزود طبق استاندارد ASTM D256 با استفاده از آزمونگر ضربه Izod با دستگاه Zwick 5102 ساخت کشور آلمان انجام شد. برای این آزمون شکاف های نمونه مطابق استاندارد به وسیله دستگاه Ceast 6991 ساخت آلمان ایجاد شد. از دستگاه سختی سنج بارکول مدل GYZJ 934-1 شرکت Barber Colman مطابق استاندارد ASTM D2583 برای اندازه گیری سختی استفاده شد. آزمون جذب آب بر اساس استاندارد ASTM D570 روی صفحات دایره ای شکل به قطر ۵۰ mm و ضخامت ۳ mm انجام شد. مقدار جذب آب از تغییرات وزن نمونه ها پس از ۲۴ h غوطه وری در جدول ۲- مشخصات نانو خاک رس کلویزیت 30B به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت.

مقدار	مشخصات
۹۰	ظرفیت تبادل یون (meq/۱۰۰)
۱/۸۵	فاصله لایه ها (nm)
۴/۸۳	زاویه 2θ در پیک مشخصه (°)
*MT2EtOH	اصلاح کننده آلی

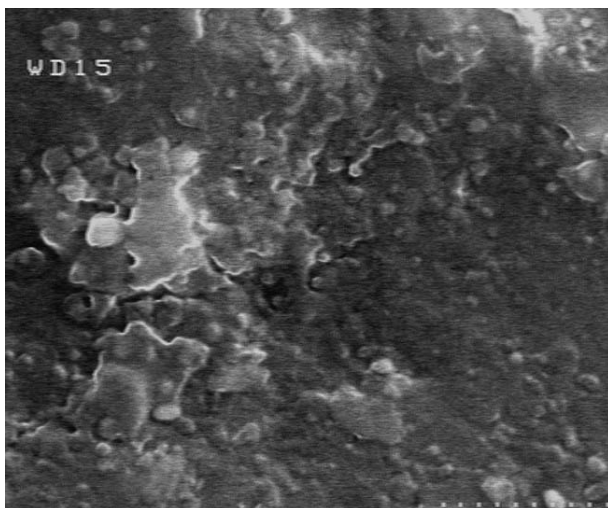
* MT2EtOH: methyl, tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium

جدول ۳- نتایج حاصل از آزمون SAXS.

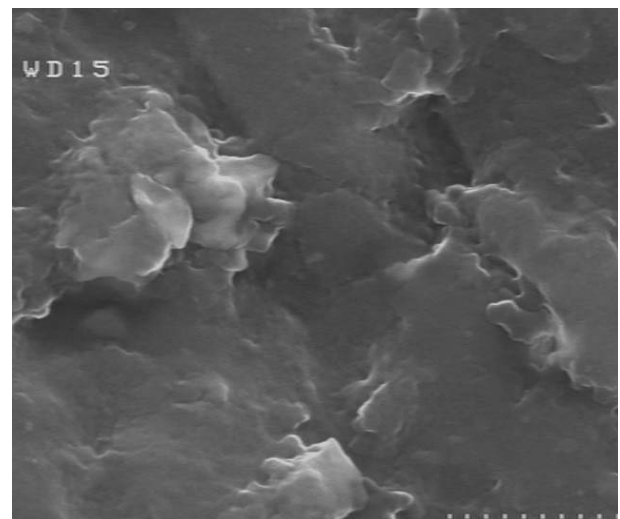
نمونه	d_{001} (Å)	2θ (°)
کلویزیت 30B	۱۸/۵	۴/۸
نانوکامپوزیت ۱٪	-	-
نانوکامپوزیت ۳٪	-	-
نانوکامپوزیت ۵٪	۴۰/۲	۲/۱

به آمیزه حاوی ۵ درصد در ۲۰ برابر ۲/۱ و در آمیزه های حاوی ۱ و ۳ درصد هیچ گونه پیکی دیده نشد. با توجه به بررسی از زاویه تقریباً صفر می توان از توزیع بسیار خوب صفحات خاک رس اطمینان یافت. از مقایسه طیف های SAXS آمیزه های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد نانوخاک رس مشخص شد که پخش ۱ و ۳ درصد نانوخاک رس نسبت به نمونه حاوی ۵ درصد بهتر انجام شده است. می توان گفت، در ۵ درصد نانوخاک رس به دلیل تجمع ذرات و افزایش گرانیروی، پخش آنها دشوارتر و رسیدن به ساختار لایه لایه سخت تر می شود و از طرفی نیروی چسبندگی بین صفحات خاک رس از نوع نیروی واندروالس و نیروی ضعیف دو قطبی است. بر اساس داده های این آزمون، تا حدودی امکان تشخیص پراکنش صفحات خاک رس در

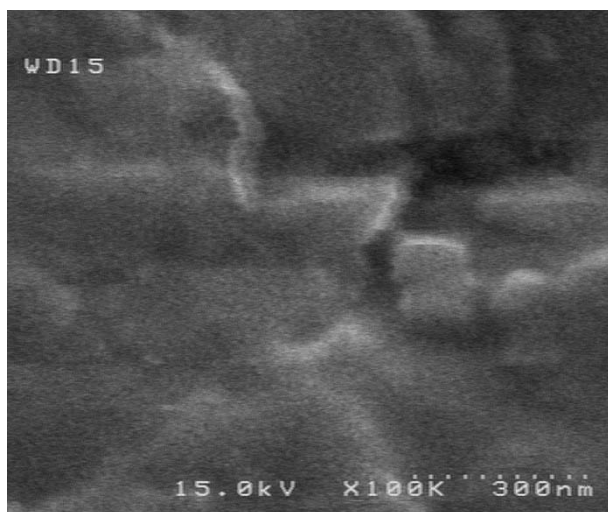
انتقال پیک به مقادیر کمتر بیانگر باز شدن بیشتر لایه های سیلیکاتی نانوخاک رس از یک دیگر و وارد شدن تعداد بیشتری از زنجیرهای رزین به فضای بین لایه ای و افزایش فاصله بین لایه های صفحات سیلیکاتی با افزایش مقدار رزین است. شاخص پیک SAXS مربوط



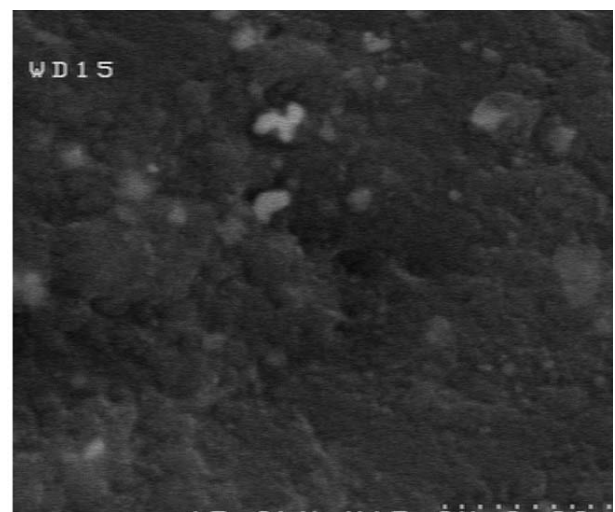
(ب)



(الف)

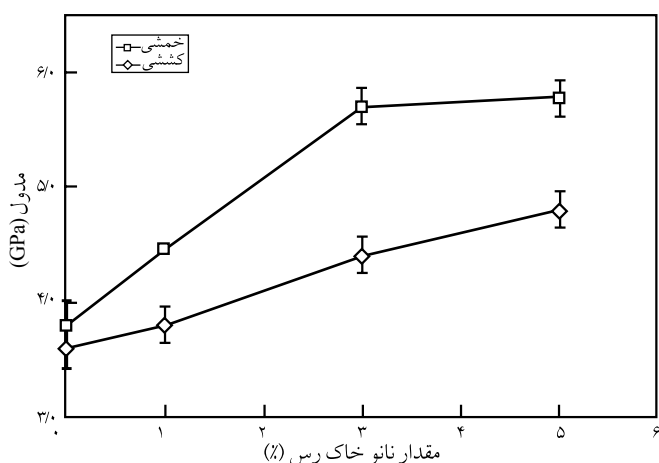


(د)



(ج)

شکل ۱- ریزنگارهای FE-SEM نانوکامپوزیت حاوی مقادیر مختلف وزنی نانوخاک رس: (الف) ۱ درصد، (ب) ۳ درصد و (ج) و (د) ۵ درصد در دو بزرگ نمایی.



شکل ۳- تغییرات مدول خمشی و کششی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانو خاک رس.

پلیمری پراکنده شدند و ساختار بین لایه‌ای حاصل شده است. این امر به علت افزایش مقدار گرانشی با افزایش مقدار خاک رس است که نفوذ زنجیرهای پلیمری را به درون لایه‌های سیلیکاتی دشوار می‌کند [۲۴].

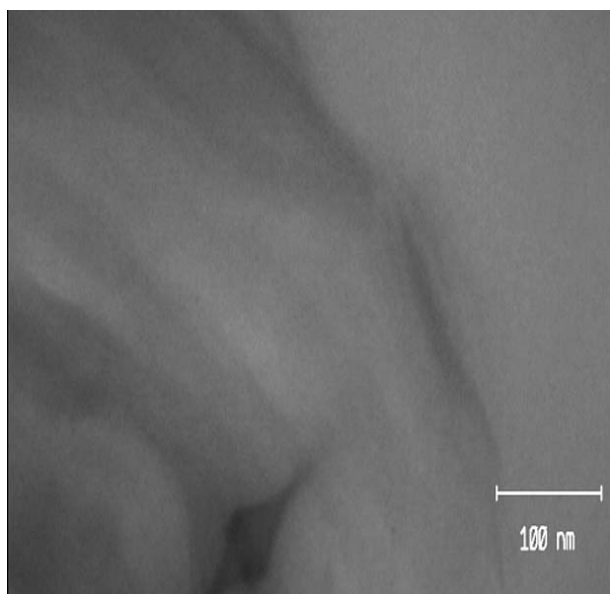
اثر نانورس بر خواص مکانیکی در شکل‌های ۳ تا ۶ به ترتیب شامل مدول‌های کششی و خمشی، استحکام کششی و استحکام خمشی آمده است. همان طور که مشاهده می‌شود، با افزایش درصد وزنی نانو خاک رس خواص گفته شده افزایش یافته است.

شکل ۳ نشان می‌دهد، افزایش ۵ درصد نانو خاک رس، سبب افزایش مدول کششی به مقدار ۳۳/۳ درصد می‌شود و نقطه بیشینه آن

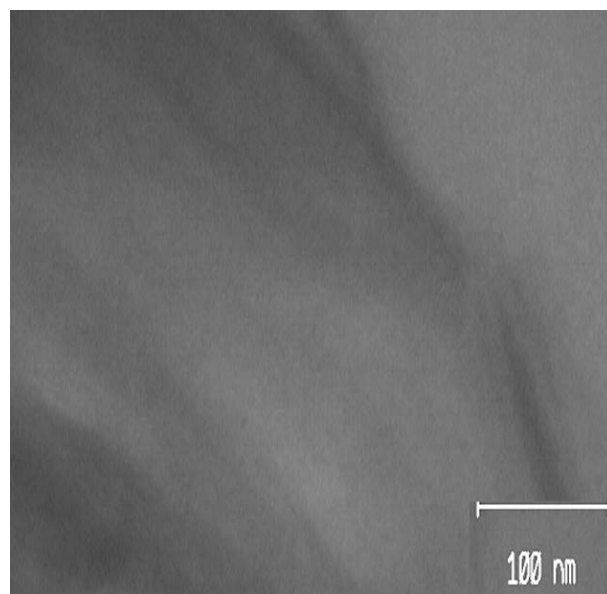
زمینه پلیمری فراهم می‌شود. بدین ترتیب، در نواحی که صفحات خاک رس به طور کامل از هم جدا شده و در زمینه پلیمر پراکنده شده‌اند، در طیف پراش پرتو X به دلیل همگنی محیط پیکسی (قله‌ای) مشاهده نمی‌شود. اما، در نواحی که صفحات از هم جدا نشده یا در طول هم لغزیده و پراکنده نشده‌اند، پراش پرتو X مشاهده می‌شود. یادآوری می‌شود، فاصله بین صفحات خاک رس در اثر نفوذ مونومر، زنجیر پلیمر و نیروی برش از مقدار اولیه به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است.

برای درک بهتر از شکل شناسی و چگونگی پراکنش ذرات نانو خاک رس، سطح شکست نمونه‌های پخت شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (FE-SEM) مطالعه شد که نتایج آن در شکل ۱ ارایه شده است. همان طور که در این شکل دیده می‌شود، نمونه ۱ و ۳ درصد ظاهراً دارای ساختار ورقه‌ای و لایه‌های خاک رس به خوبی در زمینه رزین پراکنده شده‌اند و نمونه ۵ درصد دارای ساختار بین لایه‌ای است.

در شکل ۲ تصاویر حاصل از آزمون TEM نیز آورده شده است. این تصاویر، نتایج حاصل از آزمون‌های SAXS و FE-SEM را تأیید می‌کند. همان طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، نمونه نانوکامپوزیت ۳ درصد ظاهراً دارای ساختار ورقه‌ای است و بخشی از صفحات جدا شده خاک رس دیده می‌شود که در زمینه وینیل استر پراکنده شده‌اند. این در حالی است که نمونه حاوی ۵ درصد نانو خاک رس ساختار ورقه‌ای ندارد و فقط صفحات خاک رس تا حدودی متورم و در زمینه

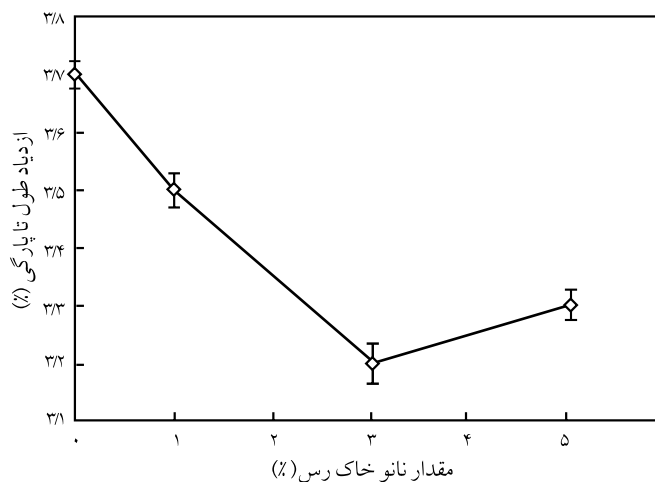


(ب)



(الف)

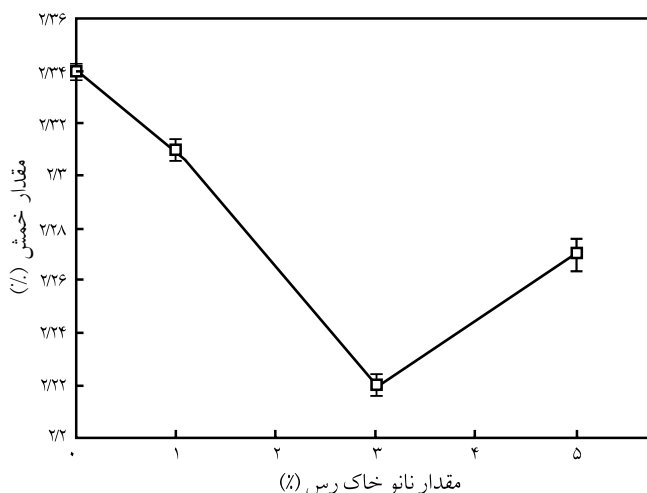
شکل ۲- تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف نانو خاک رس: (الف) ۳ درصد و (ب) ۵ درصد.



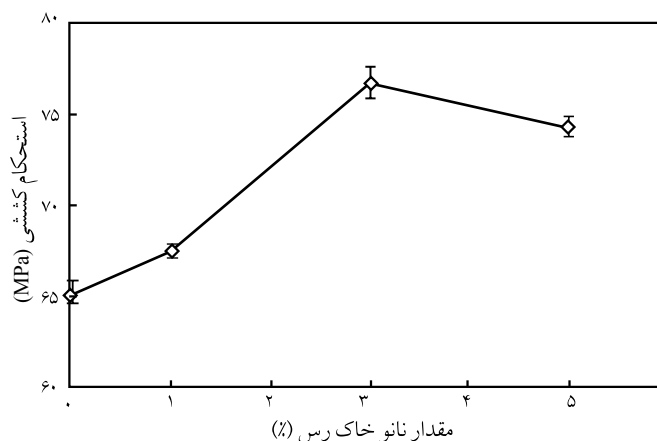
شکل ۶- اثر ترکیب درصدهای مختلف نانو خاک رس بر ازدیاد طول تا پارگی آزمون کشش.

قطعات مولکولی و جلوگیری از تسهیم متعادل تنش و جلوگیری از آزادی لازم زنجیرها شود که موجب کاهش استحکام در مقادیر زیاد نانوذرات شده است.

شکل های ۶ و ۷ به ترتیب تغییرات ازدیاد طول و مقدار خمش در آزمون های کشش و خمش را با مقدار نانو خاک رس نشان می دهد. در هر سه آمیزه با افزایش درصد وزنی نانو خاک رس ازدیاد طول تا پارگی کاهش می یابد. این امر به دلیل ایجاد برهم کنش بیشتر لایه های سیلیکاتی نانو خاک رس و زمینه پلیمری است که در نتیجه آزادی زنجیرها کاسته شده و ازدیاد طول و مقدار خمش کم شده است. افزایش مقدار ازدیاد طول و هم چنین مقدار خمش در نمونه حاوی ۵٪ نانو خاک رس نسبت به نمونه ۳٪ می تواند ناشی از قابلیت



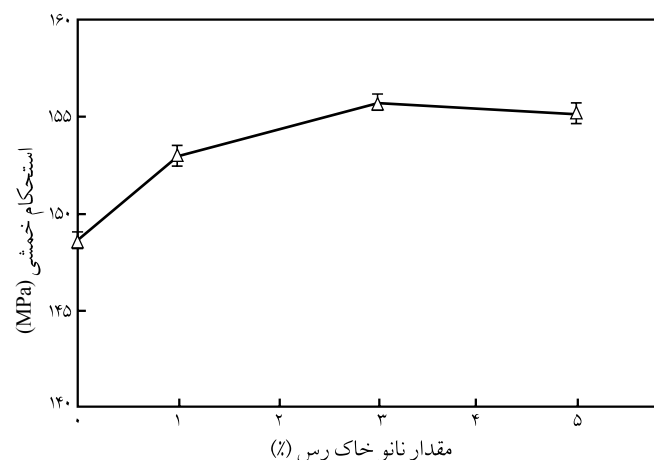
شکل ۷- اثر ترکیب درصدهای مختلف نانو خاک رس بر مقدار خمش تا شکست.



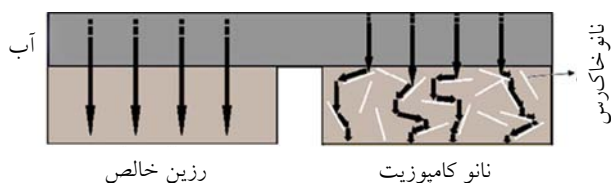
شکل ۴- تغییرات استحکام کششی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانو خاک رس.

حدود ۴/۸ GPa است. هم چنین، مدول خمشی به مقدار قابل توجهی افزایش نشان می دهد. افزودن ۳ و ۵ درصد نانو خاک رس سبب شده است که مدول خمشی به ترتیب ۵۰ و ۵۲ درصد افزایش یابد.

شکل های ۴ و ۵ اثر نانو خاک رس را بر استحکام کششی و خمشی نشان می دهند. ازدیاد ۳ درصد نانو خاک رس سبب شده است که استحکام کششی و خمشی به ترتیب به مقدار ۲۱ و ۱۰ درصد افزایش یابد. افزایش مشاهده شده به دلیل ایجاد اتصالات قوی و محکم بین لایه های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمر است. البته در مقدار ۵ درصد وزنی به دلیل ایجاد تجمع ذرات و کاهش مقدار لایه لایه شدن نانو خاک رس استحکام نسبت به ۳ درصد وزنی کاهش می یابد. به نظر می رسد، ذرات خاک رس باعث تمرکز تنش شده و استحکام کششی و خمشی را نسبت به نمونه ۳٪ کاهش داده اند. کاهش استحکام در درصدهای زیاد نانو خاک رس می تواند در اثر افزایش مهارهای بین



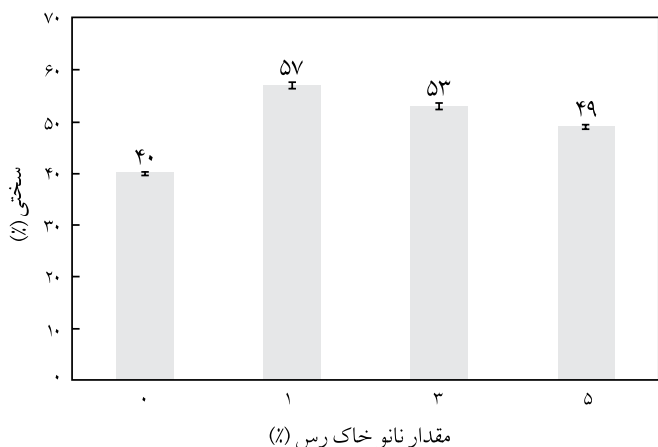
شکل ۵- تغییرات استحکام خمشی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانو خاک رس.



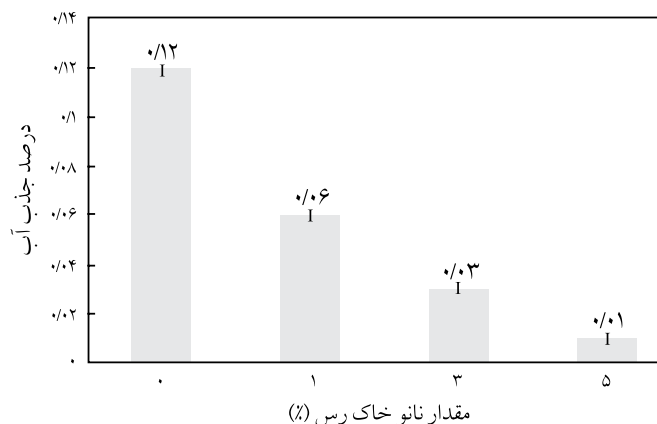
شکل ۱۰- ساز و کار نفوذ آب به درون آمیزه های حاوی نانو خاک رس و بدون آن.

کار ارایه شده در شکل ۱۰ را برای کاهش مقدار جذب آب ارایه کرد. یعنی ورود ذرات نانوخاک رس در بین زنجیرهای رزین بسیاری از فواصل و مکان هایی را که امکان نفوذ و اقامت آب وجود دارد، پر می کند و در نتیجه کاهش مقدار جذب آب و افزایش زمان رسیدن به رطوبت تعادلی نسبت به نمونه بدون نانو مشاهده می شود.

شکل ۱۱ اثر افزودن نانوخاک رس را بر سختی نانوکامپوزیت ها نشان می دهد. در این شکل دیده می شود، سختی آمیزه حاوی ۱ درصد نانوخاک رس ۴۳ درصد، آمیزه حاوی ۳ درصد نانوخاک رس ۳۳ درصد و آمیزه حاوی ۵ درصد نانوخاک رس ۲۳ درصد نسبت به آمیزه بدون نانو افزایش دارد. انتظار می رود، در غلظت های زیاد نانوخاک رس سختی افزایش بیشتری داشته باشد، اما به علت تجمع بیشتر صفحات نانوخاک رس در درصدهای بیشتر، کاهش سختی نسبت به آمیزه ۱ درصد مشاهده می شود. زیرا، سختی ارتباط مستقیم با باز شدن و پراکنده شدن لایه های سیلیکاتی دارد. لایه های سیلیکاتی سختی بیشتری نسبت به رزین دارند و توزیع یکنواخت آن سبب افزایش این خاصیت سطحی ماده می شود. بیان علت این افزایش مشکل است. چون سختی یک ویژگی سطحی است و با مقاومت ماده در برابر تغییر شکل به ویژه تغییر شکل دائمی مرتبط است. شاید علت این افزایش انسجام بیشتر شبکه مولکولی یا افزایش بیشتر اتصالات عرضی به

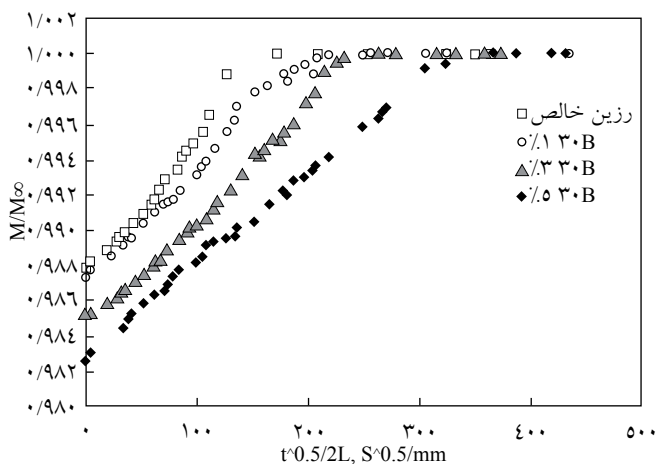


شکل ۱۱- اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر سختی بارکول رزین وینیل استر.



شکل ۸- اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر درصد جذب آب نانوکامپوزیت رزین وینیل استر.

کمتر تجمع نانوخاک رس نسبت به لایه های از هم باز شده در جلوگیری از حرکت زنجیرهای پلیمر باشد. از آن جا که سطح تماس پلیمر و نانوذرات در نمونه های ورقه ورقه شده بیشتر است، بنابراین نانوذرات می توانند هم چون اتصال های عرضی فیزیکی عمل کنند و مانع لغزش زنجیرها و ازدیاد طول شوند. درحالی که در حالت لایه ای سطح مؤثر ذرات بسیار کمتر می شود و این پدیده کمتر اتفاق می افتد. اثر نانوخاک رس بر مقدار جذب آب در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می شود، با افزایش ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوخاک رس درصد جذب آب به ترتیب ۵۰، ۷۵ و ۹۱ درصد کاهش داشته است. شکل ۹ تغییرات ضریب نفوذ را با زمان نشان می دهد. ضریب نفوذ براساس مرجع ۲۴ محاسبه شده است. مشاهده می شود، با افزودن نانوخاک رس مقدار نفوذ کاهش یافته است و پس از ۱۵ روز غوطه وری در آب (معادل ۳۶۰ h متناظر با عدد ۳۰۰ در محور X) همه نمونه ها به یک مقدار تعادلی رسیده اند. بنابراین، می توان ساز و



شکل ۹- تغییرات ضریب نفوذ بر حسب زمان تا ۳۰ روز.

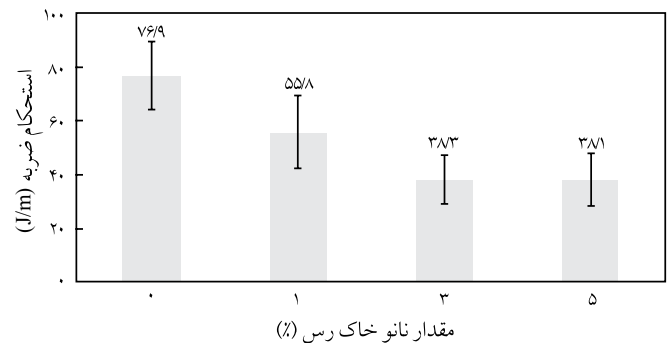
حاوی نانوخاک رس کاهش یافته است. نکته جالب توجه آن است که با افزایش نانوخاک رس از ۳ به ۵ درصد تغییرات محسوسی در استحکام ضربه ایجاد نشده است.

نتیجه گیری

در این پژوهش، اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس (کلویزیت 30B) بر خواص مکانیکی و شکل شناسی نانوکامپوزیت های رزین وینیل استر بررسی شد. نتایج SAXS، FE-SEM و TEM نشان می دهد، درجه لایه لایه شدن نانوخاک رس در آمیزه های حاوی مقادیر کم نانوخاک رس (۱ و ۳٪) بیشتر از غلظت زیاد آن (۵٪) است. آزمون های کشش و خمش نشان می دهد، با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس مدول کششی و خمشی افزایش و استحکام خمشی، استحکام کششی در نمونه حاوی ۳٪ نانوخاک رس بیشترین مقدار را دارند. درصد جذب آب آمیزه ها با افزایش نانوخاک رس به طور چشمگیری کاهش یافته است. سختی آمیزه ها با افزایش ۱ درصد نانوخاک رس ۴۳ درصد نسبت به رزین خالص افزایش یافت.

مراجع

- Kajorncheappunngam S., Gupta R.K., and GangaRao H.V. S., Effect of Aging Environment on Degradation of Glass-reinforced Epoxy, *J. Compos. Construct.*, **6**, 61-70, 2002.
- Dhawal H.N., Zhang Z.Y., and Richardson M.O.W., Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Hemp Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1674-1683, 2007.
- Rouison D., Sain M., Couturier M., MacMillan B., and Balcon B.J., Waterabsorption of Hemp Fiber/Unsaturated Polyester Composites, *Polym. Compos.*, **26**, 509-525, 2005.
- See S.C., Zhang Z.Y., and Richardson M.O.W., A Study of Water Absorption Characteristics of a Novel Nano-Gelcoat for Marine Application, *J. Prog. Org. Coat.*, **65**, 169-174, 2009.
- Van Olphen H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1977.
- Ahmadi S.J. and Huang. Y.D., Synthetic Routes Properties and Future Applications of Polymer-layered Silicate Nanocomposites, *J. Mater. Sci.*, **39**, 1919-1925, 2004.
- Utracki L.A., *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, 1, Rapra Technology, UK, 80-81, 2004.
- Alexandre M. and Dubois P., Polymer-layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1-63, 2000.
- Fischer H., Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications, *Mat. Sci. Eng. C*, **23**, 763-772, 2003.
- Ghassemieh E., Enhancement of the Properties of EPDM/NBR Elastomers Using Nanoclay for Seal Applications, *Polym. Compos.*, **30**, 1657-1667, 2009.
- Shojaeia A. and Faghihi M., Analysis of Structure-Properties Relationship in Nitrile-Butadiene Rubber/Phenolic Resin/Organoclay Ternary Nanocomposites Using Simple Model System, *Polym. Adv. Technol.*, **21**, 356-364, 2010.
- Lonkar S.P., Pratheep Kumar A., and Singh. R.P., Photo-stabilization of EPDM-clay Nanocomposites: Effect of Antioxidant on the Preparation and Durability, *Polym. Adv. Technol.*, **18**,



شکل ۱۲- اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر استحکام ضربه.

دلیل خاصیت شتاب دهنده گی نانوخاک رس باشد. یادآور می شود، هنگام قالب گیری کامپوزیت، لایه ای غنی از رزین در سطح تشکیل می شود. در نمونه ورقه ورقه شده به علت پخش خوب ذرات، لایه غنی از رزین حاوی نانوذرات است. اما در نمونه لایه ای، لایه غنی از رزین فاقد نانوذرات است. بنابراین، سختی کمتری نشان می دهد. شکل ۱۲ نتایج آزمون استحکام ضربه را نشان می دهد. مطابق این شکل با افزایش درصد نانوخاک رس به دلیل کاهش قابلیت تحرک زنجیرها و امکان اتلاف انرژی آنها، استحکام ضربه برای هر سه نمونه

- 891-900, 2007.
13. Nazare S., Kandola B.K. and Horrocks A.R., Flame-Retardant Unsaturated Polyester Resin Incorporating Nanoclays, *Polym. Adv. Technol.*, **17**, 294-303, 2006.
 14. Ray S.S., and Okamoto M., Polymer/layered Silicate Nanocomposites: a Review from Preparation to Processing, *J. Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539-1641, 2003.
 15. Ellis T.S. and D'Angelo J.S., Thermal and Mechanical Properties of a Polypropylene Nanocomposite, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 1639-1647, 2003.
 16. Rousseaux D.D.J., Sclavons M., Godard P., and Marchand-Brynaert J., Carboxylate Clays: A Model Study for Polypropylene/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1194-1204, 2010.
 17. Ren C., Du. X., Ma L., Wang Y., Zheng J., and Tang T., Preparation of Multifunctional Supported Metallocene Catalyst Using Organic Multifunctional Modifier for Synthesizing Polyethylene/Clay Nanocomposites via In Situ Intercalative Polymerization, *Polymer*, **51**, 3416-3424, 2010.
 18. Awad W.H., Beyer G., Benderly D., Ijdo W.L., Songtipya P., Jimenez-Gasco M.M., Manias E., and Wilkie C.A., Material Properties of Nanoclay PVC Composites, *Polymer*, **50**, 1857-1867, 2009.
 19. Ram A., *Fundamentals of Polymer Engineering*, Plenum, USA, 1997.
 20. Irfan M.H., *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymer in Construction Application*, Kluwer Academic, USA, 1998.
 21. Sidney Goodman H., *Handbook of Thermoset Plastics*, 2nd ed., West Wood, New Jersey, USA, 1998.
 22. Shah A.P. and Gupta R.K., Moisture Diffusion through Vinyl Ester Nanocomposites Made with Montmorillonite Clay, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1852-1863, 2002.
 23. Ji G. and Li G., Effects of Nanoclay Morphology on the Mechanical, Thermal, and Fire-Retardant Properties of Vinyl Ester Based Nanocomposite, *Mater. Sci. Eng. A*, **498**, 327-334, 2008.
 24. Liu Q. and Kee D.D., Models of Moisture Diffusion through Vinyl Ester/Clay Nanocomposites, *AIChE J.*, **54**, 364-371, 2008.