Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iranian Journal of Polymer Science and Technology
Vol. 24, No. 2, 83-92
June-July 2011
ISSN: 1016-3255

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

E. Jowdar[1], M.H. Beheshty[2*], and M. Atai[2]

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

قابل دسترس در نشانی: http://jips.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]

۱ـ تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، صندوق پستی ۴۱۵۸ـ۱۹۳۹۵
۲ـ تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، صندوق پستی ۱۱۵ـ۱۴۹۶۵

دریافت: ۸۹/۶/۲۹، پذیرش: ۹۰/۴/۱۹

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت بر پایه رزین وینیل استر (Derakane 470-300) و نانوخاک‌رس (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 کاملا 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٪ نانوخاک‌رس 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:
m.beheshty@ippi.ac.ir

مقدمه

کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با الیاف بر پایه رزین‌های گرماسخت اپوکسی، وینیل استر و پلی استر سیرنشده در ساخت قایق‌ها، وسایل بازی، ساختمان‌ها، مرمت پل‌ها و سایر کاربردها استفاده می‌شوند. این کاربردها به دلیل نسبت استحکام به وزن و سفتی به وزن زیاد کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف در مقایسه با مواد متداول هم چون فولاد و آلومینیم است. عمده استفاده کامپوزیت‌های پلیمری تقویت شده با الیاف در صنعت راه و ساختمان است. افزایش کارایی و حفظ خواص در دراز مدت به ویژه وقتی که کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف در کاربردهای فراساختاری که نیاز به عمر سرویس‌دهی بالای ۵۰ سال دارند، را نمی‌توان نادیده گرفت. رطوبت محیط می‌تواند در فصل مشترک ماتریس الیاف نفوذ کند و باعث لایه لایه شدن کامپوزیت شود [۱]. سال‌های زیادی است که نفوذ کوچک مولکول‌ها از میان کامپوزیت‌های پلیمری مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است [۲،۳]. راه کاهش جذب رطوبت، کاهش ضریب نفوذ است. این عمل با استفاده از پرکننده‌های در اندازه نانو امکان‌پذیر است [٤]. در میان پرکننده‌های با اندازه نانو، نانورس به علت ارزانی، نسبت منظر زیاد و قابلیت دسترسی به عنوان ماده‌ای افزودنی برای پلیمرها مورد پذیرش واقع شده است [۷ـ۵].

پرکننده‌های نانو باعث افزایش خواص مکانیکی، نوری، الکتریکی، پایداری گرمایی و کاهش اشتعال پذیری و ممانعت از نفوذ گاز و رطوبت می‌شوند. به همین دلیل در سال‌های اخیر، نانوکامپوزیت‌ها از دیدگاه علمی و صنعتی مورد توجه ویژه واقع شده‌اند [۱۵ـ ۸]. پژوهشگران متعددی روی نانوکامپوزیت‌های پلیمری لایه‌های سیلیکاتی مطالعات عمیقی انجام داده‌اند [۱۸ـ۱٦]. اما، پژوهش‌ها روی نانوکامپوزیت‌های بر پایه رزین های وینیل استر محدود بوده است. رزین‌های وینیل استر به دلیل داشتن خواص نزدیک به اپوکسی‌ها و فرایندپذیری ساده رزین‌های پلی استر مورد توجه خاص قرار دارند. خواص رزین‌های وینیل استر به گروه‌های انتهایی وینیل (متاکریلات یا آکریلات)، مقدار و نوع هم واکنش دهنده، گرانروی، واکنش‌پذیری، نوع و وزن مولکولی پیکره رزین بستگی دارد [۱۹]. رزین‌های 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 لوله‌ها، مفتول‌ها، برج‌های 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 نانوکامپوزیت‌های وینیل استر را مطالعه کردند. آنها مشاهده کردند، با افزودن نانوخاک‌رس (Cloisite 10A) ضریب نفوذ در برابر رطوبت، به مقدار ۵۰٪ کاهش و دمای انتقال شیشه‌ای و مدول افزایش می‌یابد. Ji و همکاران [۲۳] اثر نانوخاک‌رس (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. Liu و Kee [۲٤] نفوذ رطوبت را در نانوکامپوزیت رزین وینیل استر حاوی دو نوع نانوخاک 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 نانوخاک 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 نانوخاک رس در رزین‌های وینیل استر کمتر مطالعه شده است. پراکندگی لایه‌های 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 نانوخاک رس بر آن از آزمون‌های کشش، خمش و ضربه استفاده شده است.

تجربی

مواد

برای ساخت نانوکامپوزیت‌های 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 ٦٪ به عنوان شتاب‌دهنده و ۰/۵٪ N،N دی متیل آنیلین به عنوان شتاب دهنده کمکی استفاده شده

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

خواص	مقدار
چگالی در ۲۵°C (g/cm^3)	۱/۰۸
گرانروی دینامیکی در ۲۵°C (mPa.s)	٤۳۰
گرانروی سینماتیکی (cst)	٤۰۰
مقدار استیرن (٪)	۳۳
عمر انبارداری تاریک در ۲۵°C (ماه)	۷

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

دستگاه‌ها

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 ۱/۵٤۰۵٦ Å 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 دستگاه‌های SEM معمولی در بزرگ‌نمایی زیاد آن است. برای مشاهده نحوه توزیع ذرات نانوخاک‌رس درون ماتریس پلیمری، ابتدا نمونه‌ها 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 نمونه‌های آماده شده به وسیله دستگاه مدل EX-II 2000 ساخت کشور ژاپن تصویربرداری شد. آزمون کشش به وسیله دستگاه آزمون کشش سنتام مدل STM-150 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 شکاف‌های نمونه مطابق استاندارد به وسیله دستگاه Ceast 6991 ساخت آلمان ایجاد شد. از دستگاه سختی‌سنج بارکول مدل GYZJ 934-1 شرکت Barber Colman مطابق استاندارد ASTM D2583 برای اندازه‌گیری سختی استفاده شد. آزمون جذب آب بر اساس استاندارد ASTM D570 روی صفحات دایره‌ای شکل به قطر ۵۰ mm و ضخامت ۳ mm انجام شد. مقدار جذب آب از تغییرات وزن نمونه‌ها پس از ۲٤ h غوطه وری در 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 هم‌زن مکانیکی Heidolph 2102 ساخت کشور آلمان استفاده شد.

جدول ۲ـ مشخصات نانوخاک رس کلویزیت 30B به کار رفته در تهیه نانوکامپوزیت.

مشخصات	مقدار
ظرفیت تبادل یون (meq/۱۰۰)	۹۰
فاصله لایه‌ها (nm)	۱/۸۵
زاویه 2θ در پیک مشخصه (°)	٤/۸۳
اصلاح کننده آلی	*MT2EtOH

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

روش‌ها

ابتدا نانوخاک رس رطوبت زدایی و خشک شد. سپس، در ترکیب درصدهای وزنی ۱، ۳ و ۵ به رزین وینیل استر افزوده و به مدت ۱۰ min با هم‌زن دستی برای باز شدن تجمعات ذرات مخلوط شد. برای پراکنده کردن لایه‌های نانوخاک‌رس در ماتریس، مواد با دستگاه همگن‌ساز به مدت ٤ h با سرعت ۳۰۰۰ rpm مخلوط شدند. حین اختلاط با همگن‌ساز حباب‌های زیادی ایجاد شد. پس از حباب‌زدایی آمیزه، ابتدا نفتنات کبالت و دی متیل آنیلین با درصدهای 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 نمونه‌های آزمون کشش، خمش، ضربه و جذب آب، آمیزه تهیه شده در قالب‌های ویژه که بر اساس استانداردهای مورد نظر آماده شده بودند، ریخته‌گری شد. پس از ۲٤ h پخت در دمای محیط، در گرم‌خانه معمولی به مدت ۳ h در دمای ۹۰°C پخت تکمیلی انجام شد.

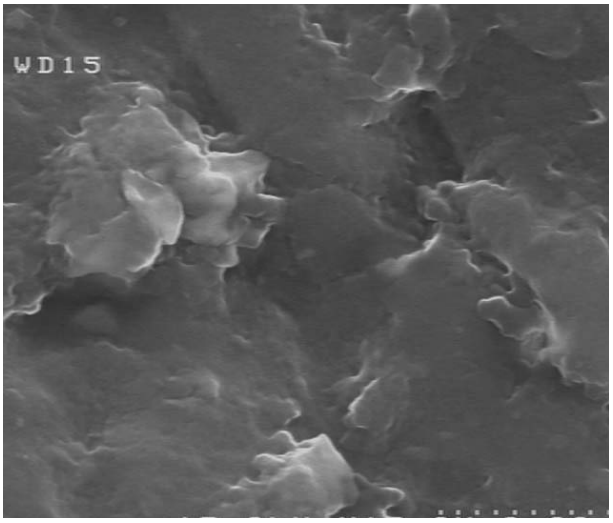
نتایج و بحث

ابتدا از نانوخاک رس کلویزیت 30B و سپس از آمیزه‌های مختلف تهیه شده با ۱، ۳ و ۵ درصد نانوخاک رس آزمون SAXS گرفته شد تا نوع ساختار لایه‌های نانوخاک رس و چگونگی توزیع آن در رزین بررسی شود. جدول ۳ نتایج حاصل از پراش پرتو X زاویه کوچک مربوط به نانوخاک رس و آمیزه‌های حاوی نانوخاک‌رس را نشان می‌دهد. این آزمون از زاویه تقریبا صفر تا زاویه ۸ درجه مطالعه شد که از ویژگی‌های برجسته آزمون SAXS است. همان طور که در جدول ۳ آورده شد است، شاخص پیک SAXS مربوط به نانوخاک رس در 2θ برابر ٤/۸ ظاهر شده و فاصله بین صفحات نانوخاک رس خالص معادل ۱۸/۵ Å محاسبه شد که تطابق خوبی با مشخصات ارایه شده توسط شرکت سازنده نشان داد. هم‌چنین مشاهده می‌شود، در نانوکامپوزیت‌ها، پیک 2θ به مقادیر کوچک‌تر جابه‌جا شده است.

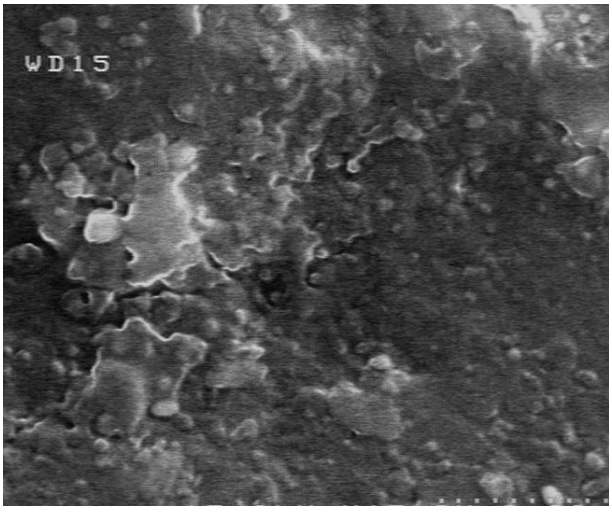
جدول ۳ـ نتایج حاصل از آزمون SAXS.

نمونه	d_{001} (Å)	۲θ (°)
کلویزیت 30B	۱۸/۵	٤/۸
نانوکامپوزیت ۱٪	–	–
نانوکامپوزیت ۳٪	–	–
نانوکامپوزیت ۵٪	٤۰/۲	۲/۱

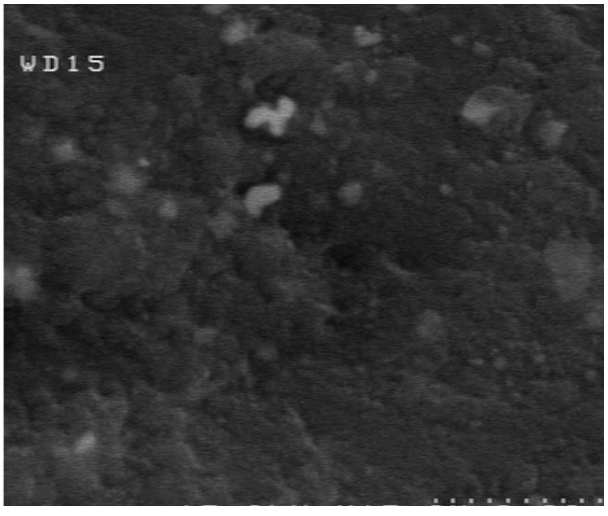
انتقال پیک به مقادیر کمتر بیانگر بازشدن بیشتر لایه‌های سیلیکاتی نانوخاک‌رس از یک دیگر و وارد شدن تعداد بیشتری از زنجیرهای رزین به فضای بین لایه‌ای و افزایش فاصله بین لایه‌های صفحات سیلیکاتی با افزایش مقدار رزین است. شاخص پیک SAXS مربوط به آمیزه حاوی ۵ درصد در ۲θ برابر ۲/۱ و در آمیزه‌های حاوی ۱ و ۳ درصد هیچ‌گونه پیکی دیده نشد. با توجه به بررسی از زاویه تقریبا صفر می‌توان از توزیع بسیار خوب صفحات خاک‌رس اطمینان یافت. از مقایسه طیف‌های SAXS آمیزه‌های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد نانوخاک‌رس مشخص شد که پخش ۱ و ۳ درصد نانوخاک‌رس نسبت به نمونه حاوی ۵ درصد بهتر انجام شده است. می‌توان گفت، در ۵ درصد نانوخاک‌رس به دلیل تجمع ذرات و افزایش گرانروی، پخش آنها دشوارتر و رسیدن به ساختار لایه لایه سخت‌تر می‌شود و از طرفی نیروی چسبندگی بین صفحات خاک‌رس از نوع نیروی واندروالس و نیروی ضعیف دو قطبی است. بر اساس داده‌های این آزمون، تا حدودی امکان تشخیص پراکنش صفحات خاک‌رس در



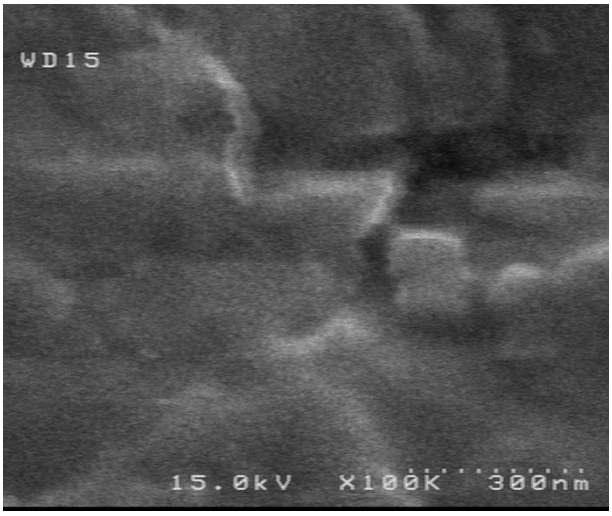
(الف)



(ب)



(ج)



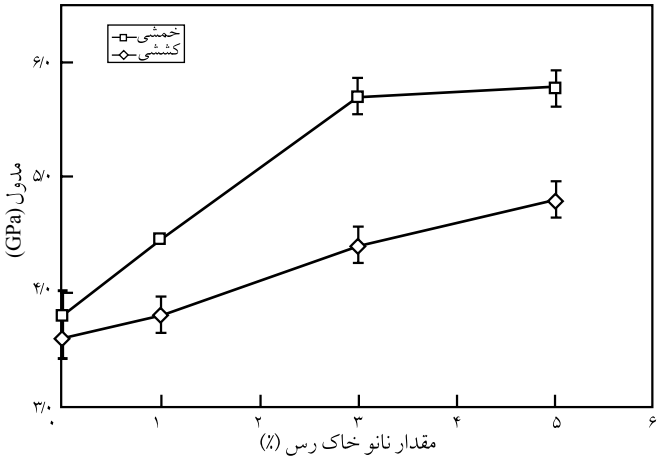
(د)

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

زمینه پلیمری فراهم می‌شود. بدین ترتیب، در نواحی که صفحات خاک‌رس به طور کامل از هم جدا شده و در زمینه پلیمر پراکنده شده‌اند، در طیف پراش پرتو X به دلیل همگنی محیط پیکی (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 شکل‌شناسی و چگونگی پراکنش ذرات نانوخاک 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 ظاهرا دارای ساختار ورقه‌ای و لایه‌های خاک‌رس 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 ظاهرا 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 نانوخاک رس ساختار ورقه‌ای ندارد و فقط صفحات خاک‌رس تا حدودی متورم و در زمینه

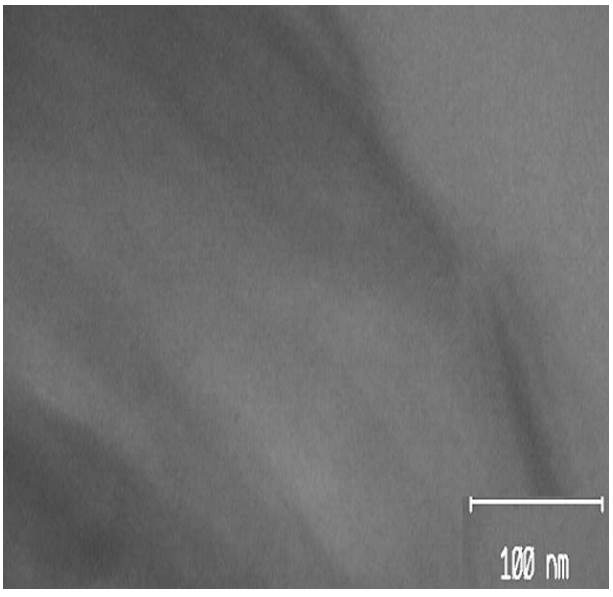


شکل ۳ـ تغییرات مدول خمشی و کششی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس.

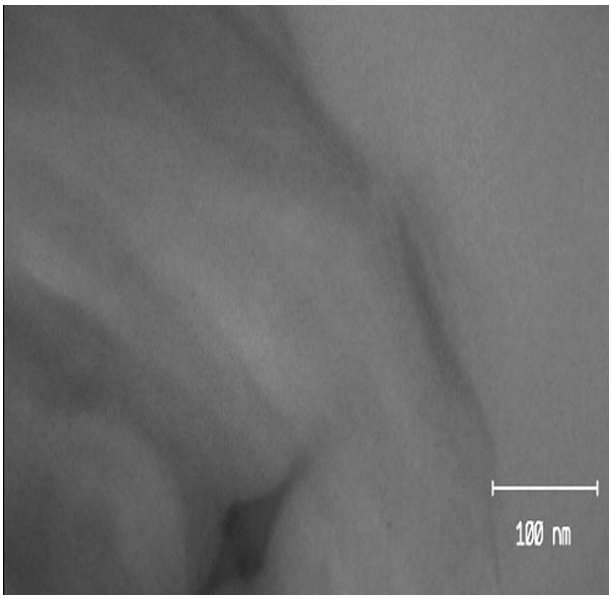
پلیمری پراکنده شدند و ساختار بین لایه‌ای حاصل شده است. این امر به علت افزایش مقدار گرانروی با افزایش مقدار خاک رس است که نفوذ زنجیرهای پلیمری را به درون لایه‌های سیلیکاتی دشوار می‌کند [۲۴].

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 نانوخاک‌رس خواص گفته شده افزایش یافته است.

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

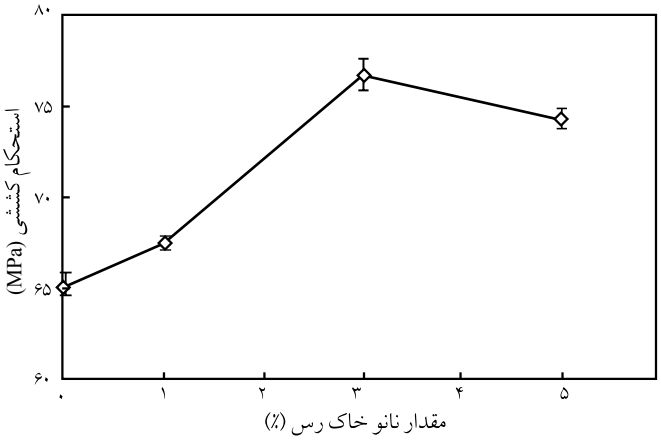


(الف)



(ب)

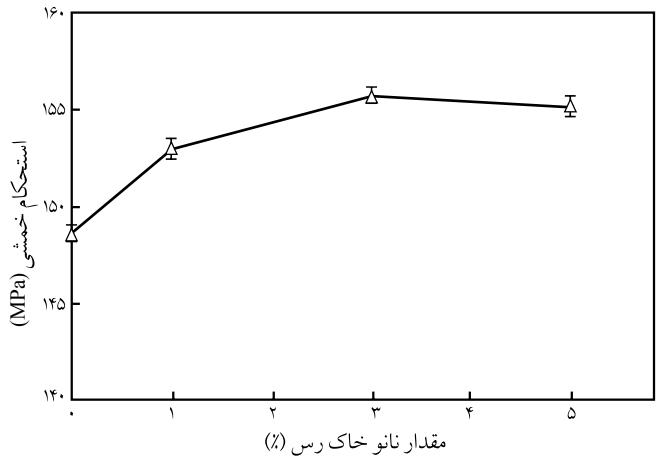
شکل ۲ـ تصاویر TEM نانوکامپوزیت‌های حاوی مقادیرمختلف نانوخاک رس: (الف) ۳ درصد و (ب) ۵ درصد.



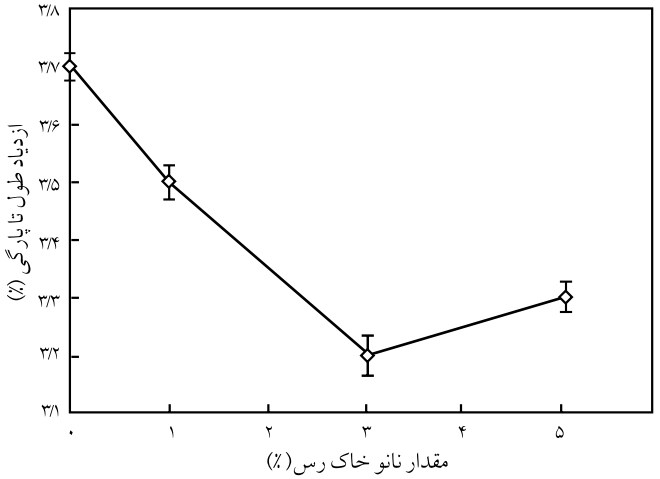
شکل ٤ـ تغییرات استحکام کششی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس.

حدود GPa ٤/٨ است. هم‌چنین، مدول خمشی به مقدار قابل توجهی افزایش نشان می‌دهد. افزودن ۳ و ۵ درصد نانوخاک‌رس سبب شده است که مدول خمشی به ترتیب ۵۰ و۵۲ درصد افزایش یابد.

شکل‌های ٤ و ۵ اثر نانوخاک رس را بر استحکام کششی و خمشی نشان می‌دهند. ازدیاد ۳ درصد نانوخاک 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 لایه‌های سیلیکاتی و زنجیرهای پلیمر است. البته در مقدار ۵ درصد وزنی به دلیل ایجاد تجمع ذرات و کاهش مقدار لایه لایه شدن نانوخاک‌رس استحکام نسبت به ۳ درصد وزنی کاهش می‌یابد. به نظر می‌رسد، ذرات خاک‌رس باعث تمرکز تنش شده و استحکام کششی و خمشی را نسبت به نمونه ۳٪ کاهش داده‌اند. کاهش استحکام در درصدهای زیاد نانوخاک رس می‌تواند در اثر افزایش مهارهای بین



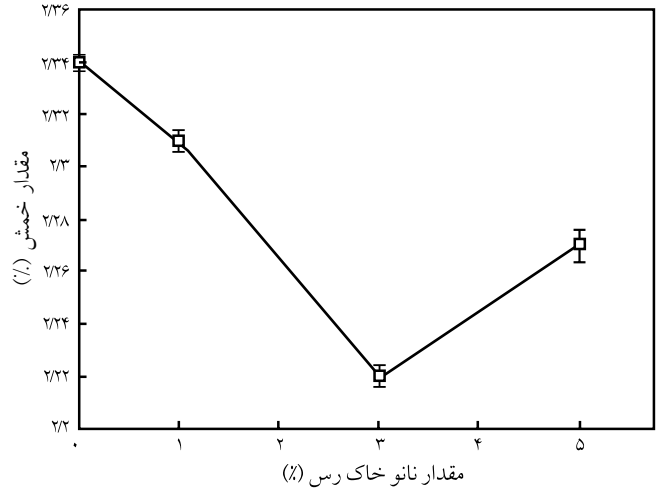
شکل ۵ـ تغییرات استحکام خمشی نانوکامپوزیت رزین وینیل استر با ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس.



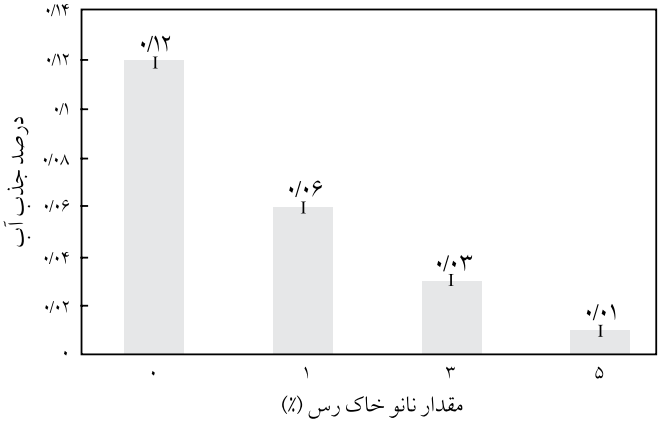
شکل ٦ـ اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر ازدیاد طول تا پارگی آزمون کشش.

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.

شکل‌های ٦ و ۷ به ترتیب تغییرات ازدیاد طول و مقدار خمش در آزمون‌های کشش و خمش را با مقدار نانوخاک رس نشان می‌دهد. در هر سه آمیزه با افزایش درصد وزنی نانوخاک رس ازدیاد طول تا پارگی کاهش می‌یابد. این امر به دلیل ایجاد برهم کنش بیشتر لایه‌های سیلیکاتی نانوخاک 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 هم‌چنین مقدار خمش در نمونه حاوی ۵٪ نانوخاک رس نسبت به نمونه ۳٪ می‌تواند ناشی از قابلیت



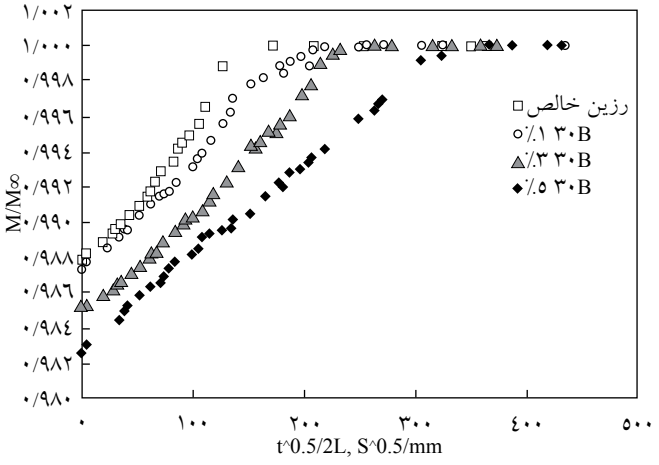
شکل ۷ـ اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر مقدار خمش تا شکست.



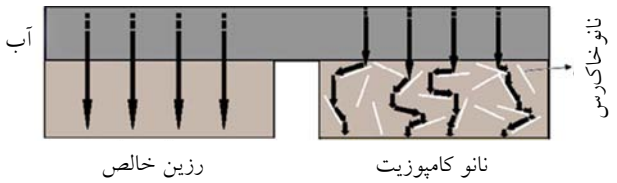
شکل ۸ ـ اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک رس بر درصد جذب آب نانوکامپوزیت رزین وینیل استر.

کمتر تجمع نانوخاک رس نسبت به لایه‌های از هم بازشده در جلوگیری از حرکت زنجیرهای پلیمر باشد. از آن جا که سطح تماس پلیمر و نانوذرات در نمونه‌های ورقه ورقه شده بیشتر است، بنابراین نانوذرات می‌توانند هم چون اتصال‌های عرضی فیزیکی عمل کنند و مانع لغزش زنجیرها و ازدیاد طول شوند. درحالی که در حالت لایه‌ای سطح مؤثر ذرات بسیار کمتر می‌شود و این پدیده کمتر اتفاق می‌افتد.

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 می‌دهد. ضریب نفوذ براساس مرجع ٢٤ محاسبه شده است. مشاهده می‌شود، با افزودن نانوخاک رس مقدار نفوذ کاهش یافته است و پس از ۱۵ روز غوطه‌وری در آب (معادل ٣٦٠ h متناظر با عدد ۳۰۰ در محور X) همه نمونه‌ها به یک مقدار تعادلی رسیده‌اند. بنابراین، می‌توان ساز و



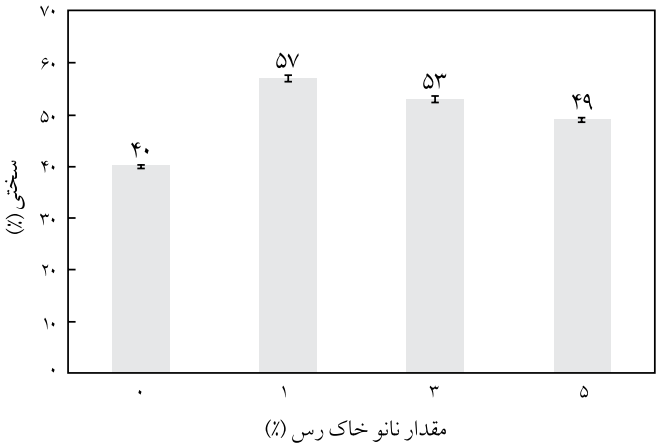
شکل ۹ـ تغییرات ضریب نفوذ بر حسب زمان تا ۳۰ روز.



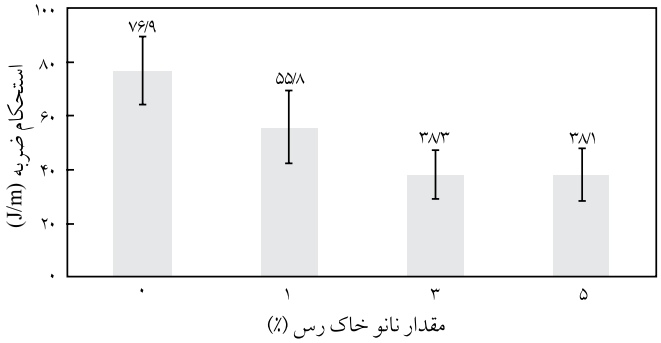
شکل ۱۰ـ ساز و کار نفوذ آب به درون آمیزه‌های حاوی نانو خاک رس و بدون آن.

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 مکان‌هایی را که امکان نفوذ و اقامت آب وجود دارد، پر می‌کند و در نتیجه کاهش مقدار جذب آب و افزایش زمان رسیدن به رطوبت تعادلی نسبت به نمونه بدون نانو مشاهده می‌شود.

شکل ۱۱ اثر افزودن نانوخاک‌رس را بر سختی نانوکامپوزیت‌ها نشان می‌دهد. در این شکل دیده می‌شود، سختی آمیزه حاوی ۱ درصد نانوخاک رس ٤٣ 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 می‌رود، در غلظت‌های زیاد نانوخاک‌رس سختی افزایش بیشتری داشته باشد، اما به علت تجمع بیشتر صفحات نانوخاک‌رس در درصدهای بیشتر، کاهش سختی نسبت به آمیزه ۱ درصد مشاهده می‌شود. زیرا، سختی ارتباط مستقیم با باز شدن و پراکنده شدن لایه‌های سیلیکاتی دارد. لایه‌های سیلیکاتی سختی بیشتری نسبت به رزین دارند و توزیع یکنواخت آن سبب افزایش این خاصیت سطحی ماده می‌شود. بیان علت این افزایش مشکل است. چون سختی یک ویژگی سطحی است و با مقاومت ماده در برابر تغییر شکل به ویژه تغییر شکل دایمی مرتبط است. شاید علت این افزایش، انسجام بیشتر شبکه مولکولی یا افزایش بیشتر اتصالات عرضی به



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



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

دلیل خاصیت شتاب‌دهندگی نانوخاک‌رس باشد. یادآور می‌شود، هنگام قالب‌گیری کامپوزیت، لایه‌ای غنی از رزین در سطح تشکیل می‌شود. در نمونه ورقه‌ورقه شده به علت پخش خوب ذرات، لایه غنی از رزین حاوی نانوذرات است. اما در نمونه لایه‌ای، لایه غنی از رزین فاقد نانوذرات است. بنابراین، سختی کمتری نشان می‌دهد.

شکل ۱۲ نتایج آزمون استحکام ضربه را نشان می‌دهد. 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 حاوی نانوخاک‌رس 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.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثر ترکیب درصدهای مختلف نانوخاک‌رس (کلویزیت 30B) بر خواص مکانیکی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های رزین وینیل استر بررسی شد. نتایج SAXS، FE-SEM و TEM نشان می‌دهد، درجه لایه لایه شدن نانوخاک رس در آمیزه‌های حاوی مقادیر کم نانوخاک‌رس (۱ و ۳٪) بیشتر از غلظت زیاد آن (۵٪) است. آزمون‌های کشش و خمش نشان می‌دهد، 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 آمیزه‌ها با افزایش نانوخاک رس به طور چشمگیری کاهش یافته است. سختی آمیزه‌ها با افزایش ۱ درصد نانوخاک رس ۴۳ درصد نسبت به رزین خالص افزایش یافت.

مراجع

1. 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.
2. Dhakal 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.
3. 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.
4. 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.
5. Van Olphen H., *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1977.
6. 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.
7. Utracki L.A., *Clay_containing Polymeric Nanocomposites*, 1, Rapra Technology, UK, 80-81, 2004.
8. 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.
9. Fischer H., Polymer Nanocomposites: From Fundamental Research to Specific Applications, *Mat. Sci. Eng. C*, **23**, 763-772, 2003.
10. Ghassemieh E., Enhancement of the Properties of EPDM/NBR Elastomers Using Nanoclay for Seal Applications, *Polym. Compos*., **30**, 1657-1667, 2009.
11. 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.
12. 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**,

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 Jersy, 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.