



اثر نانوصفحات گرافن عامل دار بر رفتار خمشی کامپوزیت اپوکسی / الیاف بازالت

سید نوید حسینی آب‌بندانک¹، سید محمد حسین سیادتی^{2*}، رضا اسلامی فارسانی³

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

2- استادیار، مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

3- دانشیار، مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران

* تهران، صندوق پستی 19991-43344، siadati@kntu.ac.ir

چکیده

در این پژوهش، اثر نانوصفحات گرافن عامل دار بر خواص خمشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت مطالعه شده است. گرافن توسط عامل سیلانی تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان عامل دار شد و چهار نانوکامپوزیت با درصد‌های وزنی مختلف گرافن عامل دار (0.2، 0.3، 0.4 و 0.5) به روش لایه‌گذاری دستی ساخته شدند. در میان این چهار نمونه، نانوکامپوزیت حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل دار بهترین رفتار خمشی را نشان داد. جهت بررسی اثر وجود گرافن و همچنین عامل دار کردن گرافن، دو کامپوزیت دیگر یکی فاقد گرافن و دیگری حاوی 0.4% وزنی گرافن بدون عامل نیز ساخته شدند. در مقایسه با نمونه فاقد گرافن، نانوکامپوزیت حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل دار به ترتیب 89.6، 252.6 و 44.6 درصد افزایش در استحکام خمشی، مدول خمشی و انرژی شکست از خود نشان داد، اما نانوکامپوزیت حاوی 0.4% وزنی گرافن بدون عامل، به ترتیب 26.2 و 10.8 درصد کاهش در استحکام خمشی و انرژی شکست نشان داد، گرچه مدول خمشی آن به مقدار 3.1 درصد افزایش داشت. نتایج نشان دادند که عامل دار کردن گرافن باعث توزیع مناسب‌تر آن در زمینه و لذا برهمکنش بیشتر آن با زمینه و الیاف شده و در نتیجه باعث بهبود خواص نانوکامپوزیت شده است. مطابق با آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز، بهبود در خواص خمشی ناشی از حضور گروه‌های عاملی بر روی سطح گرافن می‌باشد که امکان چسبندگی آن‌ها را به مولکول‌های پلیمری و الیاف بازالت افزایش می‌دهد. همچنین مشاهدات میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان‌دهنده چسبندگی بهتر پلیمر به الیاف و مکانیزم‌های چقرمه‌سازی مانند انحراف ترک، تورق لایه‌های گرافن و قفل شدن ترک در حضور گرافن عامل دار بر روی سطح شکست می‌باشد.

اطلاعات مقاله

دریافت: 96/7/1

پذیرش: 96/8/9

کلیدواژگان:

گرافن
عامل دار کردن
الیاف بازالت
اپوکسی
خواص خمشی

Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the flexural behaviors of basalt fibers/epoxy composites

Seyd Navid Hosseini Abbandanak, M. Hossein Siadati*, Reza Eslami-Farsani

Faculty of Materials Science and Engineering, K. N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran.

* P. O. Box 19991-43344, Tehran, siadati@kntu.ac.ir

Keywords

Graphene
Functionalization
Basalt fibers
Epoxy
Flexural properties

Abstract

The effects of functionalized graphene nanoplatelets (FGN) on the flexural properties of basalt fibers/epoxy composites were studied. The functionalization of graphene was performed by 3-Aminopropyltrimethoxysilane. Four nanocomposites with different weight percentages of FGN (0.2, 0.3, 0.4 and 0.5) were fabricated via hand lay-up method. Among these four, the nanocomposite reinforced by 0.4 wt.% FGN showed the best flexural behavior. To investigate the effects of graphene as well as its functionalization, two other composites one without graphene and another reinforced by 0.4 wt.% of unfunctionalized graphene nanoplatelets (UFGN) were also fabricated. In comparison to the sample without graphene, the nanocomposite with 0.4 wt.% of FGN showed respectively 89.6, 252.6 and 44.6 percent improvements in the flexural strength, flexural modulus and fracture energy, but the nanocomposite with 0.4 wt.% UFGN showed respectively 26.2 and 10.8 percent decrease in the flexural strength and fracture energy, although had a slight increase of 3.1 percent in the flexural modulus. These results indicated that functionalization facilitated the dispersion of graphene in the matrix and thus enhanced its interaction to both matrix and basalt fibers. According to the Fourier transform infrared spectroscopy results, the improvement in the flexural properties is related to the functional groups whose presence on the graphene platelets enhanced better adherence to the polymer's molecules and the basalt fibers. Furthermore, scanning electron microscopy observations of the fracture surfaces showed better polymer to fiber interfacial adhesion and thus caused toughening mechanisms such as crack deflection, graphene delamination and crack pinning in the FGN containing samples.

1- مقدمه

خاک‌رس، سیلیکا، نانولوله کربنی و دیگر نانوذرات باعث بهبود هر دو خواص نام‌برده می‌شود. در میان تقویت‌کننده‌های کربنی، کربن سیاه در صنعت لاستیک و نانولوله کربنی در زمینه تحقیقاتی به طور ویژه‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علی‌رغم تحقیقات بسیاری که تاکنون انجام گرفته است، هنوز

مواد پلیمری از استحکام و چقرمگی پایینی برخوردارند. افزودن تقویت‌کننده‌هایی مانند کربن سیاه و تقویت‌کننده‌های نانومتری همانند

Please cite this article using:

Hosseini Abbandanak, S. N. Siadati, M. H. and Eslami-Farsani, R., "Effects of functionalized graphene nanoplatelets on the flexural behaviors of basalt fibers/epoxy composites", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 315-324, 2018.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

نانولوله کربنی گزینه مناسبی برای تقویت‌کنندگی و افزایش چقرمگی در پلیمرها نمی‌باشد، چرا که این نانوذره به ویژه ساختار تک دیواره آن هزینه تولید بالایی دارد و همچنین مشکلاتی مانند افزایش ویسکوزیته و ناهمسانگردی خواص را ایجاد می‌کند. در عوض گرافن تقویت‌کننده‌ای با خواص منحصر به فرد نظیر مدول یانگ برابر با 1 تراپاسکال، استحکام نهایی 130 گیگا پاسکال، پایداری شیمیایی بالا، رسانایی حرارتی و الکتریکی بسیار خوب در همه جهات، عدم سمیت، سطح ویژه بالا و از این رو ایجاد پیوند بیشتر با زمینه برای تقویت هر چه بیشتر خواص آن و نیز هزینه تولید بسیار پایین‌تر آن نسبت به نانولوله کربنی می‌باشد [4-1].

رزین اپوکسی به طور گسترده به عنوان چسب، پوشش، ماده ساختمانی و همچنین به عنوان زمینه پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به طور ذاتی ترد می‌باشد و از این رو اشاعه آسان میکروتکرک در آن سبب محدود کردن کاربرد آن شده است. مطالعات زیادی در جهت افزایش چقرمگی رزین اپوکسی توسط لاستیک‌ها، پلیمرهای گرمانرم و ذرات غیرآلی صورت گرفته است. استفاده از لاستیک و پلیمرهای گرمانرم که حداقل مقادیر مورد استفاده آن‌ها در زمینه در حد 15 الی 20 درصد وزنی می‌باشد، سبب کاهش دیگر خواص مطلوب رزین اپوکسی می‌شود. پلیمرهای تقویت شده با نانوذرات سیلیکا توجه بسیاری را به دلیل سطح ویژه بالای سیلیکا، کارایی و قیمت مناسب آن به خود جلب نموده‌اند. متأسفانه این نانوذره به دلیل فصل‌مشترک ضعیفی که با زمینه تشکیل می‌دهد، سبب بهبود چقرمگی تا حد مطلوبی نمی‌شود که دلیل این موضوع پیونددهی ضعیف سیلیکون با مواد پایه کربنی مانند رزین اپوکسی است [6,5]. گرافن به این دلیل که از تم‌های کربن تشکیل شده، بهتر از سیلیکا با اپوکسی پیوند برقرار می‌کند و مطابق با دلایل بالا تقویت‌کننده بسیار مناسب‌تری برای این پلیمر است.

یکی از چالش‌هایی که برای استفاده از نانوذرات وجود دارد، توزیع یکسان آن‌ها در زمینه می‌باشد. عامل‌دار کردن نانوذرات روشی کارآمد برای بهبود توزیع یکسان آن‌ها است. گروه‌های عاملی که بر روی سطح نانوذرات پیوند داده می‌شوند به دلیل سازگاری با زمینه، پیوندی قوی‌تری با آن برقرار می‌کنند و لذا فصل‌مشترک میان نانوذره و زمینه تقویت می‌شود [7-9].

در تحقیق صورت گرفته توسط یاسمین [10]، افزودن 4 درصد وزنی گرافیت به اپوکسی سبب افزایش مدول خمشی به میزان 10% شد و همچنین دمای انتقال شیشه‌ای از 143 به 145 درجه سانتی‌گراد افزایش یافت. در پژوهش دیگری، مدهوکار و همکارانش [11] تاثیر گرافیت را در افزایش خواص کششی، خمشی و بهبود استحکام برشی بین لایه‌ای کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف تک‌جهت بسیار موثر اعلام نمودند. کرتکار و همکارانش [12] با افزودن گرافن به اپوکسی خواص مکانیکی نانوکامپوزیت حاصل را مورد بررسی قرار دادند. با افزودن 0.1% وزنی گرافن به اپوکسی چقرمگی به میزان 53% بهبود یافت. آن‌ها دلیل افزایش چقرمگی را انحراف ترک توسط صفحات گرافن اعلام نمودند.

میلر و همکارانش [13] نیز با استفاده از عامل‌دار کردن سطح گرافن با عامل سیلانی سبب ایجاد پیوند کوالانسی در فصل‌مشترک گرافن و زمینه شدند و مدول یانگ و استحکام تسلیم را با افزودن 1% وزنی گرافن به زمینه به ترتیب به میزان 50 و 30 درصد بهبود بخشیدند. مشابه با این کار را نیز چیانگ و هسو [14] انجام دادند و سبب افزایش مقاومت به اشتعال نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی شدند.

رفیعی و همکارانش [15] به بررسی چقرمگی شکست، انرژی شکست و همچنین رفتار خستگی پلیمر تقویت شده با گرافن عامل‌دار در درصدهای

گوناگون پرداختند. با افزودن تنها 0.125% گرافن عامل‌دار به زمینه، چقرمگی شکست و انرژی شکست به ترتیب 65 و 115 درصد افزایش یافتند و سرعت رشد ترک 25 برابر کمتر شد. این در حالی است که برای افزایش خواص به این میزان با استفاده از نانولوله‌ی کربنی، حدود یک تا دو مرتبه به تقویت‌کننده بیشتری نیاز است. علت اصلی برتری گرافن در مقایسه با نانوله‌های کربنی را می‌توان به شکل دو بعدی آن (نسبت ابعادی بالای آن) ارتباط داد [15]. در واقع گرافن با داشتن شکل صفحه‌ای در منحرف کردن ترک نقش بسیار موثرتری را ایفا می‌کند و نسبت طول به ضخامت آن بسیار بیشتر از نانولوله می‌باشد و سطح ویژه بسیار بالاتری دارد [15].

احمدی مقدم و همکارانش [16] به بررسی اثر افزودن گرافن بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت زمینه پلیمری با زمینه اپوکسی پرداختند. در این پژوهش تاثیر عامل‌های سطحی گرافن بر روی بهبود خواص بررسی شد. به این منظور گرافن بدون عامل، اکسید گرافن، گرافن با عامل سطحی آمینی و همچنین گرافن با عامل سیلانی به عنوان تقویت‌کننده مورد استفاده قرار گرفتند. به طور کلی عامل‌دار کردن گرافن سبب بهبود بیشتر در خواص مکانیکی شد و گرافن عامل‌دار شده با گروه‌های عاملی آمینی و سیلانی بیشترین افزایش خواص را نشان دادند. علت بهبود در چقرمگی شکست، مدول الاستیسیته و استحکام کششی به چسبندگی بیشتر میان نانوذره و زمینه و همچنین پراکندگی بهتر نانوذره در زمینه باز می‌گردد. مطابق با این پژوهش به ترتیب 82 و 38 درصد بهبود در چقرمگی و استحکام نهایی در نمونه‌های اپوکسی-گرافن عامل‌دار در 0.5% وزنی از تقویت‌کننده به دست آمد.

در سال‌های اخیر تلاش‌های بسیاری برای تولید کامپوزیت‌های سبک با قیمت پایین توسط الیاف طبیعی انجام شده است. از آنجایی که الیاف بازالت منشأ معدنی دارند و هزینه تولید آن‌ها نیز پایین است توجه بسیاری را به خود جلب نموده‌اند. این الیاف خواص مکانیکی، فیزیکی و حرارتی خوبی دارند و همچنین زیست تخریب پذیرند. الیاف بازالت گزینه مناسبی برای جایگزین شدن به جای الیاف شیشه می‌باشند [17].

اسلامی و همکارانش [18] اثر سیکل حرارتی را بر کامپوزیت‌های تقویت شده با الیاف بازالت و الیاف کربن در آزمون‌های سختی و ضربه شاریپی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کاهش سختی ناشی از سیکل حرارتی برای کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف بازالت کمتر از کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف کربن می‌باشد. همچنین استفاده از ترکیب الیاف بازالت و الیاف کربن در کامپوزیت، سبب افزایشی به میزان 190% در انرژی ضربه شد که حتی با اعمال سیکل‌های حرارتی مختلف نیز کاهش چندانی برای آن رخ نداد.

در تحقیق دیگری از اسلامی و همکارانش [19] به مقایسه تاثیر الیاف بازالت و الیاف شیشه بر رفتار خزشی کامپوزیت الیاف/فلز پرداخته شد. مطابق با نتایج به دست آمده از این پژوهش تاثیر الیاف بازالت بر افزایش مقاومت به خزش بیشتر از الیاف شیشه بود. این الیاف تاثیر چشم‌گیری بر کاهش سرعت کرنش اولیه و افزایش زمان انهدام قطعه در آزمون خزش از خود نشان داد.

در پژوهشی، لوپرستو و همکارانش [20] به مقایسه خواص مکانیکی کامپوزیت‌های لایه‌ای تقویت‌شده با الیاف بازالت و کامپوزیت‌های لایه‌ای تقویت‌شده با الیاف شیشه پرداختند. در این پژوهش خواص کششی، خمشی، فشاری، مقاومت به ضربه و مدول خمشی کامپوزیت‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به طور کلی نتایج نشان‌دهنده برتری مکانیکی الیاف بازالت نسبت به الیاف شیشه می‌باشد. از این رو مطابق با دلایل بالا می‌توان در بسیاری از

در مرحله بعد عامل سیلانی برابر با وزن گرافن به محلول در حال هم‌خوردن افزوده و به طور کامل در آن حل شد. اسیدیته محلول اندازه‌گیری شد که در این حالت 11 بود و برای کاهش آن و انجام واکنش شیمیایی پیوند میان گرافن و عامل سیلانی اسیدیته محلول با افزودن هیدروکلریک اسید به 3 رسید. سپس محلول درون بالن منتقل و سیستم رفلاکس به مدت 8 ساعت در دمای 85 درجه سانتی‌گراد راه‌اندازی شد. پس از این مدت برای استخراج پودر گرافن عامل‌دار⁵، محلول، سانتریفیوژ شده و در آن قرار داده شد. شکل 1 سیستم رفلاکس، سانتریفیوژ، آون و پودر گرافن عامل‌دار را نشان می‌دهد.



Fig. 1 Functionalization process of graphene, a) Reflux system, b) Centrifuge in right and oven in left of the image and c) Functionalized graphene powder.

شکل 1 روند عامل‌دار کردن گرافن، (a) سیستم رفلاکس، (b) سانتریفیوژ در سمت راست و آون در سمت چپ و (c) پودر گرافن عامل‌دار

کاربردهایی که در آن‌ها از الیاف شیشه استفاده می‌شود، الیاف بازالت را جایگزین نمود.

مطابق با تحقیقاتی که تاکنون صورت گرفته، اثر تقویت‌کنندگی گرافن غالباً در کامپوزیت‌های پلیمری فاقد الیاف بررسی شده است و تعداد پژوهش‌هایی که نقش گرافن و به خصوص گرافن عامل‌دار را در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف بررسی کنند بسیار اندک می‌باشد. نیکولاس و همکارانش [21] تاثیر گرافن را بر افزایش خواص مکانیکی بین لایه‌ای کامپوزیت تقویت‌شده با الیاف شیشه مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با افزودن 0.25% وزنی گرافن به زمینه، استحکام خمشی به میزان 29% افزایش می‌یابد. همچنین نانوکامپوزیت با همین درصد گرافن، 25% افزایش در چقرمگی را در آزمون چقرمگی شکست نشان داد. علاوه بر این، مطابق با نتایج تحقیق بولوت [22]، گرافن بیشترین اثر خود را در درصد وزنی 0.1 در کامپوزیت اپوکسی/ بازالت نشان داد که استحکام خمشی و مدول خمشی در این حالت، به ترتیب 30.2 و 67.9 درصد افزایش یافتند.

با توجه به تحقیقات صورت گرفته و نقش گرافن و جایگاه الیاف بازالت در کامپوزیت‌های پلیمری (که به آن‌ها اشاره شد)، هدف از این پژوهش، بررسی تاثیر عامل‌دار کردن گرافن بر روی رفتار خمشی کامپوزیت زمینه پلیمری اپوکسی/ الیاف بازالت است. به این منظور، در ابتدا عملیات اصلاح سطحی برای عامل‌دار کردن گرافن انجام شد و نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با درصد‌های وزنی متفاوت گرافن عامل‌دار ساخته شدند. همچنین نانوکامپوزیتی حاوی گرافن بدون عامل در درصدی برابر با درصد بهینه نانوکامپوزیت‌های تقویت‌شده با گرافن عامل‌دار تهیه شد تا تاثیر عامل‌دار کردن بر روی خواص و ریزساختار نانوکامپوزیت نمایان شود.

2- بخش تجربی

1-1- مواد

رزین اپوکسی 506 به همراه هاردنر اچ-ای-11¹ با نسبت 100:15 از شرکت مواد مهندسی مکرر تهیه شد و به عنوان زمینه مورد استفاده قرار گرفت. پارچه الیاف بازالت با بافت اطلس و چگالی سطحی 350 گرم بر مترمربع از شرکت بلژیکی بازالتکس² و همچنین نانوصفحات گرافن از شرکت آمریکایی تحقیقات نانومواد یو-اس³ تهیه شدند. هر ورق گرافنی از تعدادی گرافن تک‌لایه تشکیل شده است. ورق‌های گرافن دارای حداکثر 32 لایه می‌باشند که 2-18 نانومتر ضخامت دارند. همچنین قطر ورق‌ها 40-80 نانومتر و خلوص، سطح ویژه و چگالی گرافن به ترتیب 99.5%، 150-200 مترمربع بر گرم و 2.2-1.9 گرم بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. به جهت عامل‌دار کردن گرافن، عامل سیلانی با نام تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان از شرکت سیگما-آلدریج⁴ خریداری شد.

2-2- عامل‌دار کردن گرافن

عامل‌دار کردن سطح گرافن به منظور افزایش چسبندگی و پراکندگی مناسب‌تر آن در زمینه مطابق با پژوهش صورت گرفته توسط خسروی و همکارانش [23] انجام شد. در ابتدا مقداری معین از گرافن (1 گرم) به بشر حاوی حلال اتانول و آب با نسبت اتانول به آب برابر با 5:95 اضافه شد و محلول حاصل برای پراکندگی مناسب گرافن به صورت مکانیکی هم‌زده شد.

2-3- ساخت نانوکامپوزیت اپوکسی/ الیاف بازالت/ گرافن

ساخت نانوکامپوزیت زمینه اپوکسی به روش لایه‌گذاری دستی نیز مطابق با پژوهش خسروی و همکارانش [23] انجام شد. برای این منظور در ابتدا مخلوط‌هایی از رزین با درصد‌های 0، 0.2، 0.3، 0.4 و 0.5 از گرافن عامل‌دار شده به ترتیب به مدت 15 و 60 دقیقه تحت عملیات هم‌زدن مکانیکی و آلتراسونیک (با توان 200 وات و فرکانس 24 کیلوهرتز) قرار گرفتند. پس از پراکنده شدن گرافن عامل‌دار در زمینه، هاردنر به مخلوط اضافه و هم‌زده شد. در ادامه، پارچه الیاف بازالت (6 لایه) به مخلوط حاصل آغشته شد و در نهایت نانوکامپوزیت ساخته شده در دمای اتاق به مدت 1 هفته تحت پخت قرار گرفت. پس از شناسایی درصد بهینه گرافن نیز برای مقایسه تاثیر عامل‌دار کردن، نمونه‌های نانوکامپوزیت با درصد مشابه گرافن غیرعامل‌دار⁵ ساخته شد. شکل‌های 2-a تا 2-c، به ترتیب عملیات آلتراسونیک جهت پراکنده‌سازی گرافن در اپوکسی، نمونه‌های خمش آزمایش‌شده و آزمون خمش سه نقطه را نشان می‌دهند.

2-4- مشخصه‌یابی

برای اثبات عامل‌دار شدن گرافن، پودر گرافن دارای عامل تری‌آمینوپروپیل تری‌متوکسی‌سیلان و گرافن بدون عامل به روش طیف‌سنجی مادون قرمز دگرگونی فوری⁶ با استفاده از اسپکترومتر جاسکو⁷ در گستره 400-4000

⁵ Functionalized Graphene

⁶ Unfunctionalized Graphene

⁷ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

⁸ JASCO

¹ HA-11

² Basaltex

³ US Research Nanomaterial

⁴ Sigma-Aldrich

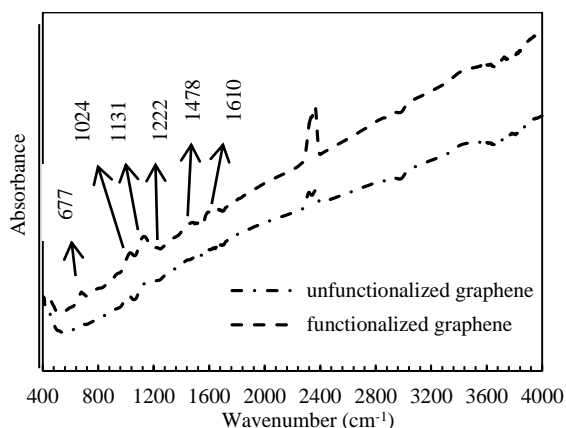


Fig. 3 FTIR curve of functionalized and unfunctionalized graphene

شکل 3 نمودار طیف‌سنجی مادون قرمز گرافن عامل‌دار و گرافن بدون عامل

تصاویر شکل 4 به بررسی اصلاح شدن گرافن می‌پردازند. شکل 4-a تصویر آنالیز سطحی از پودر گرافن را نشان می‌دهد. برای بررسی تصویری مکان‌های عناصر سیلیسیوم و نیتروژن بر روی سطح گرافن، آنالیز صفحه‌ای با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از تصویر نشان داده شده در شکل 4-a به عمل آمد. نتایج این آنالیز در تصاویر (b)، (c) و (d) از شکل 4 نشان داده شده است. شکل 4-b آنالیز صفحه‌ای سیلیسیوم را نشان می‌دهد که مکان این عنصر با نقاط سبز نشان داده شده است. مطابق با این تصویر، توزیع سیلیسیوم بر روی سطح گرافن مناسب بوده و همچنین مکان‌هایی با کلوخه سیلیسیوم نیز وجود دارند. شکل 4-c مکان‌های عنصر نیتروژن (نقاط آبی) را بر روی سطح گرافن نشان می‌دهد. توزیع این عنصر نیز مناسب می‌باشد. البته آنالیز عناصری مانند نیتروژن به دلیل سبک بودن آن‌ها مشکل‌تر از آنالیز عناصر سنگین‌تر مانند سیلیسیوم بوده، اما در هر صورت با استفاده از این آنالیز وجود سیلیسیوم اثبات شد که دلیل محکمی برای اصلاح شدن گرافن می‌باشد. طبق محاسبات کامپیوتری، به ترتیب 11.4 و 4.3 درصد از سطوح شکل‌های 4-b,c توسط نقاط سبز و آبی پوشیده شده‌اند. شکل 4-d نیز آنالیز صفحه‌ای عنصر کربن (نقاط قرمز) را نشان می‌دهد که جز اصلی گرافن می‌باشند.

آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نیز از همین پودر به عمل آمد و نمودار حاصل از آن در شکل 4-e نشان داده شده است. این نمودار وجود عناصر سیلیسیوم و نیتروژن را بر روی سطح گرافن ثابت می‌کند. حضور این عناصر بر روی سطح گرافن حاکی از اصلاح شدن آن و تشکیل پیوند با این عناصر می‌باشد. از آنجایی که گرافن بدون عامل قابلیت توزیع ضعیفی در پلیمر دارد، در صورت تشکیل پیوند با این عناصر توزیع و چسبندگی آن در زمینه افزایش می‌یابد. در این نمودار شدت پیک، نشان‌دهنده میزان حضور عنصر در ماده تحت آنالیز می‌باشد. شدت پیک‌های سیلیسیوم و نیتروژن قابل ملاحظه بوده و این نشان می‌دهد که سطح گرافن به خوبی اصلاح شده است.

cm^{-1} مطالعه شدند. همچنین جهت تشخیص بهتر، عامل‌دار شدن پودر گرافن آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس¹ و آنالیز صفحه‌ای² از پودر گرافن با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی³ مدل تی‌اسکن⁴ به عمل آمد.

نمونه‌های خمش مطابق با استاندارد دی-790⁵ تهیه شده و با دستگاه کوپا⁶ 10 تنی در دمای محیط تحت آزمون خمش سه نقطه با تکرار 4 نمونه برای هر درصد از نانوکامپوزیت قرار گرفتند (شکل 2-c). استحکام خمشی، مدول خمشی و انرژی شکست نمونه‌ها مطابق با همین استاندارد اندازه‌گیری شد. پس از آزمون خمش نیز سطح شکست نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل تی‌اسکن تحت بررسی قرار گرفت.



Fig. 2 Dispersing of graphene in epoxy and testing of bending samples. a) Ultrasonic operation, b) A number of tested bending samples and c) three-point bending test.

شکل 2 پراکنده‌سازی گرافن در اپوکسی و آزمون نمونه‌های خمش. (a) عملیات آلتراسونیک، (b) تعدادی از نمونه‌های خمش آزمایش شده و (c) آزمون خمش سه نقطه

3- نتایج و بحث

برای افزایش چسبندگی و پراکندگی مناسب‌تر گرافن در زمینه از عملیات اصلاح سطحی استفاده شد. شکل 3 نمودار تحلیل طیف‌سنجی مادون قرمز گرافن را در دو حالت عامل‌دار و بدون عامل نمایش می‌دهد. پیک‌هایی که با فلش سیاه‌رنگ نشان داده شده‌اند، حاکی از عامل‌دار شدن سطح گرافن می‌باشند. پیک با عدد موج 677 cm^{-1} نشان‌دهنده پیوند گروه OH و حضور CH خارج از صفحه بر روی سطح گرافن می‌باشد. همچنین پیک‌های با اعداد موج 1024 cm^{-1} و 1131 cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات ناشی از پیوندهای Si-O-C و O-Si را نشان می‌دهند. وجود این پیک‌ها پیوند شیمیایی گرافن با عامل سیلانی و عامل‌دار شدن گرافن را اثبات می‌کند. البته پیک 1024 cm^{-1} در نمودار مربوط به گرافن بدون عامل نیز وجود دارد که ناشی از ارتعاشات پیوند C-C می‌باشد. پیک کوچک 1222 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات کششی پیوند C-N است. دو پیک پهن در اعداد موج 1478 cm^{-1} و 1610 cm^{-1} به ترتیب حضور گروه‌های CH_2 و CH_3 و ارتعاشات خمشی پیوند NH_2 را در صفحات گرافنی نشان می‌دهند [24].

¹ Energy Dispersive X ray

² MAP Analysis

³ Scanning Electron Microscope

⁴ TESCAN

⁵ ASTM D790

⁶ Koopa

خواص رخ می‌دهد. از آنجایی که نانوذرات نسبت سطح به حجم بالایی دارند از انرژی سطحی بالایی برخوردار بوده و از لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار می‌باشند. این مساله برای نانوذره‌های مانند گرافن که ساختار لایه‌ای داشته و در میان نانوذرات بیشترین سطح ویژه را دارد بسیار قابل توجه‌تر می‌باشد. با افزایش مقدار گرافن در زمینه، فاصله آن‌ها از یکدیگر کاهش یافته و از این رو برای کاهش آنتالپی سیستم که یک عمل خود به خودی است، نانوصفحات گرافن به یکدیگر چسبیده و تشکیل کلوخه‌های گرافن را می‌دهند. در نتیجه با کاهش مقدار سطح آزاد، انرژی سیستم کاهش یافته و سیستم به حالت تعادل نزدیک‌تر می‌شود. اما این به هم چسبیدن ذرات سبب ایجاد کلوخه‌هایی درشت می‌شود که می‌توانند همچون نقاط تمرکز تنش در زمینه یا در فصل مشترک زمینه و الیاف عمل نموده و سبب انهدام سریعتر و راحت‌تر قطعه شوند. برای جلوگیری از کلوخه شدن نانوذرات عملیات التراسونیک انجام شد، اما از آنجایی که پس از این عملیات و در حین پخت و ساخت نانوکامپوزیت زمان کافی برای کلوخه شدن وجود دارد، لذا به هم پیوستن صفحات گرافن جهت کاهش انرژی در این زمان برای ریزن‌هایی با درصد بالای گرافن راحت‌تر اتفاق می‌افتد.

برای بررسی تاثیر عامل‌دار کردن بر روی توزیع مناسب‌تر گرافن در زمینه، استحکام خمشی نمونه حاوی 0.4% وزنی گرافن بدون عامل برای مقایسه با نمونه شامل 0.4% گرافن عامل‌دار تعیین شد. مطابق شکل 5-a، استحکام خمشی برای نمونه شامل 0.4% وزنی گرافن بدون عامل 271 مگاپاسکال محاسبه شد که نسبت به نمونه‌های فاقد گرافن و نمونه شامل 0.4% گرافن عامل‌دار به ترتیب برابر با 26.2 و 61.1 درصد کاهش در استحکام ایجاد شد. این نتیجه به خوبی تاثیر عامل‌دار کردن بر توزیع مناسب نانوذره در زمینه و افزایش کارایی آن را نشان می‌دهد. با عامل‌دار کردن گرافن میزان تمایل زمینه به تشکیل پیوند با آن افزایش می‌یابد و از این رو می‌توان مقادیر بیشتری از گرافن را در زمینه استفاده نمود که در نتیجه درصد بهینه بالاتری خواهیم داشت و افزایش خواص به دلیل استفاده از گرافن بیشتر و القای بیشتر خواص گرافن به نانوکامپوزیت بیشتر حاصل می‌گردد. اما در صورت عامل‌دار نبودن گرافن، مقدار بهینه آن به دلیل عدم پراکندگی مناسب و تمایل کم زمینه برای تشکیل پیوند با آن کاهش می‌یابد و پس از عملیات التراسونیک، کلوخه‌های گرافن در درصدهای پایین‌تری به دلیل عدم تمایل ایجاد پیوند با زمینه تشکیل می‌شوند.

مطابق با شکل 5-b با بیشتر شدن درصد گرافن عامل‌دار در زمینه، مدول خمشی افزایش می‌یابد. بیشترین مقدار مدول در 0.3% وزنی از گرافن عامل‌دار حاصل می‌شود که برابر با 34.2 گیگاپاسکال می‌باشد و نسبت به نمونه فاقد گرافن با مدول 9.7 گیگاپاسکال، 252.6% بهبود نشان می‌دهد. با افزایش بیشتر گرافن عامل‌دار به 0.5% وزنی، مدول خمشی به 31.8 گیگاپاسکال می‌رسد که به مقدار 7% نسبت به نمونه حاوی 0.3% گرافن عامل‌دار کاهش پیدا کرده است. در این حالت نیز نمونه‌هایی با 0.4% وزنی گرافن بدون عامل، اثر عدم عامل‌دار کردن در کاهش تاثیر این نانوذره را مشخص می‌کنند. از این رو نمونه حاوی گرافن بدون عامل 3.1% افزایش در مدول را نسبت به نمونه فاقد گرافن نشان می‌دهد، اما نسبت به نمونه مشابه خود یعنی نمونه حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار، مدول خمشی 68.7% افت می‌نماید.

مطابق با شکل 5-c تاثیر نانوذره در افزایش انرژی شکست نیز مثبت بوده و در نمونه‌های شامل 0.4% وزنی از گرافن عامل‌دار با افزایش انرژی شکست به 10.7 ژول بر میلی‌متر مکعب میزان 44.6% بهبود نسبت به نمونه فاقد

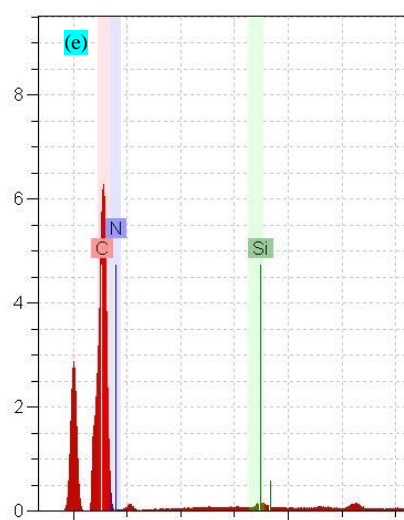
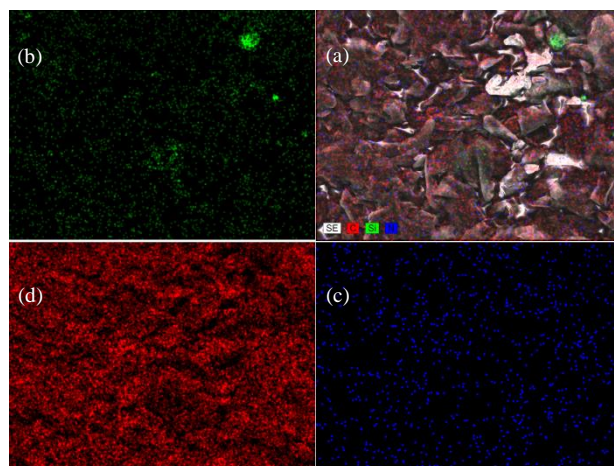


Fig. 4 Image and chart from SEM investigation of functionalized graphene powder, a) MAP Analysis, b) MAP Analysis for Si, c) MAP Analysis for N, d) MAP Analysis for C and e) Energy Dispersive X ray Analysis

شکل 4 تصویر و نمودار حاصل از بررسی پودر گرافن عامل‌دار توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، (a) آنالیز صفحه‌ای، (b) آنالیز صفحه‌ای عنصر سیلیسیم، (c) آنالیز صفحه‌ای عنصر نیتروژن، (d) آنالیز صفحه‌ای عنصر کربن (e) آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پروتو ایکس

شکل 5 نمودارهای استحکام خمشی، مدول خمشی و انرژی شکست کامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت حاوی درصدهای متفاوت گرافن را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است که برای هر یک از درصدها، 4 نمونه مشابه در آن درصد مورد آزمون قرار گرفتند، لذا نوار خطا در بالای هر ستون جهت نمایش پراکندگی داده‌ها درج شده است. مطابق با شکل 5-a، استحکام خمشی از 367 مگاپاسکال برای نمونه فاقد گرافن به طور پیوسته با افزایش درصد گرافن عامل‌دار زیاد شد و در 0.4% وزنی به 696 مگاپاسکال رسید که برابر با 89.6% بهبود در استحکام خمشی می‌باشد. با افزایش مقدار گرافن عامل‌دار به 0.5% وزنی، استحکام خمشی به 594 مگاپاسکال رسید که به میزان 14.6% نسبت به نمونه شامل 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار کاهش یافت که دلیل آن می‌تواند کلوخه شدن صفحات گرافن در زمینه باشد.

با افزایش مقدار نانوذرات تا مقدار مشخصی، خواص مکانیکی نانوکامپوزیت به دلیل تاثیر مثبت حداکثری نانوذرات که در توضیح تصاویر میکروسکوپی ذکر می‌شود، افزایش می‌یابد و از مقدار بهینه به بعد کاهش در

فاصله چندانی با آن‌ها ندارند که بیانگر چسبندگی بیشتر الیاف با زمینه است. افزودن گرافن عامل‌دار سبب ایجاد فصل‌مشارک قوی‌تر میان الیاف و زمینه شده و به این صورت انتقال بار از زمینه به الیاف بهتر صورت گرفته و خواص مکانیکی به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد.

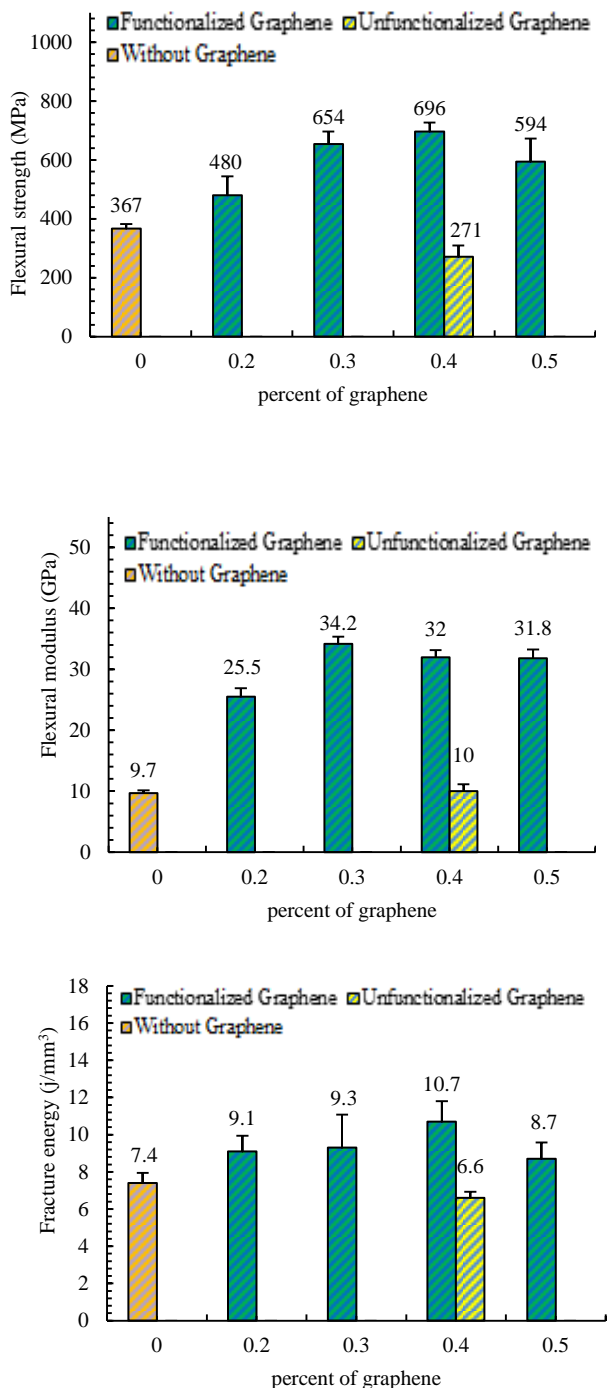


Fig. 5 The effect of graphene on the flexural properties of basalt fibers/ epoxy nanocomposites. a) Flexural strength, b) Flexural modulus and c) Fracture energy

شکل 5 تاثیر گرافن بر خواص خمشی نانوکامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت. (a) استحکام خمشی، (b) مدول خمشی و (c) انرژی شکست

گرافن با انرژی شکست 7.4 ژول بر میلی‌متر مکعب ایجاد شد. همچنین نمونه شامل گرافن بدون عامل با انرژی شکست 6.6 ژول بر میلی‌متر مکعب نسبت به نمونه فاقد گرافن و نمونه بهینه (حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار) به ترتیب 10.8 و 38.3 درصد کاهش در انرژی شکست را نشان داد.

به طور کلی مطابق با نتایج شکل 5 و مقایسه این نتایج با نتایج به دست آمده برای کامپوزیت‌های اپوکسی-الیافی حاوی گرافن در مقالات دیگر [22,21] مشخص است که میزان بهبود در خواص خمشی که در این پژوهش حاصل شد به میزان قابل توجهی بیشتر از دیگر پژوهش‌ها می‌باشد.

در پژوهشی، بولوت [22] به بررسی تاثیر افزودن گرافن بر روی خواص مکانیکی کامپوزیت الیاف بازالت/اپوکسی پرداخته است. در تحقیق مذکور نانوصفحات گرافن بدون عامل در زمینه اپوکسی با استفاده از همزن مکانیکی پراکنده شدند و از عملیات التراسونیک نیز استفاده نشد اما زمان پخت نانوکامپوزیت‌ها در حد چند ساعت و بسیار کمتر از زمان پخت کامل نمونه‌های این پژوهش که به مدت 1 هفته می‌باشد، بوده است. لذا از طرفی به دلیل عدم استفاده از التراسونیک می‌توان گفت که شاید پراکندگی به دست آمده برای نانوکامپوزیت ساخته شده در تحقیق بولوت کمتر است اما به دلیل زمان کمتر پخت امکان به هم پیوستن صفحات گرافن نیز در نانوکامپوزیت‌ها کاهش می‌یابد.

نتایج نشان داد که گرافن بیشترین اثر خود را در درصد وزنی 0.1 نشان داد که استحکام خمشی و مدول خمشی در این درصد، به ترتیب 30.2 و 67.9 درصد افزایش یافتند. با مقایسه نتایج نشان‌داده شده در شکل 5 و نتایج به دست آمده از تحقیق بولوت، مشخص است که میزان افزایش استحکام خمشی و مدول خمشی در پژوهش حاضر به ترتیب 89.6 و 252.6 درصد بوده و به مقادیر 39.4 و 184.7 درصد بیشتر از افزایش استحکام و مدول خمشی در تحقیق مذکور می‌باشد. همچنین بیشترین بهبود خواص خمشی در تحقیق بولوت در نانوکامپوزیت حاوی 0.1% گرافن حاصل شد، اما در تحقیق حاضر نانوکامپوزیت حاوی 0.4% گرافن عامل‌دار بهترین خواص خمشی را نشان داد. با توجه به این که بولوت از گرافن بدون عامل برای تقویت کامپوزیت خود استفاده کرد، می‌توان نتیجه گرفت که عامل‌دار نبودن گرافن و عدم استفاده از عملیات التراسونیک جهت افزایش پراکندگی گرافن سبب کاهش خواص مکانیکی در درصد‌های بالاتر از 0.1% وزنی شده است. همچنین افزایش خواص خمشی به دست آمده از افزودن گرافن بدون عامل در تحقیق بولوت به میزان افزایش خواص حاصل از افزودن گرافن عامل‌دار در تحقیق حاضر نمی‌باشد. لذا پژوهش بولوت تاییدکننده افت شدید خواص خمشی که با افزودن گرافن بدون عامل به میزان 0.4% وزنی در پژوهش حاضر به دست آمد، می‌باشد.

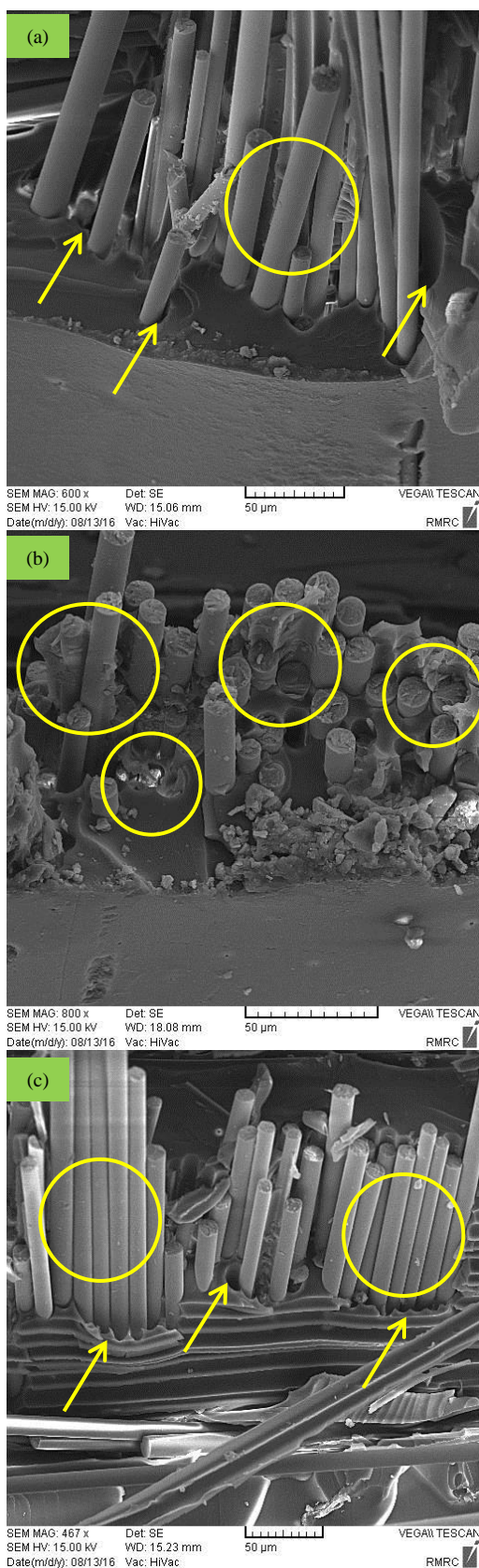
شکل 6 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نمونه‌های خمشی را نشان می‌دهد. شکل 6-a مربوط به نمونه بدون گرافن می‌باشد. مشاهده می‌شود که سطح الیاف بازالت در این تصویر عاری از پوشش رزین اپوکسی است. این مناطق با دوایر زرد نشان داده شدند. همچنین فلش‌های زرد جدایش میان زمینه و الیاف را نشان می‌دهند. به طور کلی این تصویر نسبت به شکل 6-b که مربوط به نمونه حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار است، چسبندگی کمتری را به زمینه نشان می‌دهد. یکی دیگر از تفاوت‌های میان این دو تصویر در اندازه الیاف خارج شده از سطح می‌باشد، طول الیاف بیرون‌زده در شکل 6-a بیشتر از شکل 6-b است و این نشان می‌دهد که الیاف در شکل 6-a راحت‌تر از زمینه خارج شده‌اند. در شکل 6-b مناطق زیادی از چسبندگی مناسب وجود دارد و همچنین رزین موجود در پای الیاف

شکل 6-c که مربوط به نمونه حاوی گرافن بدون عامل است، حالتی مشابه با شکل 6-a را نمایان می‌کند، علی‌رغم آن گویی این تصویر شرایطی ضعیف‌تر از شکل 6-a را به نمایش می‌کشد. مطابق با نتایج شکل 5 این نمونه تقریباً در تمام خواص به دست آمده افت نشان داده است. این تصویر می‌تواند شاهد خوبی برای این نتایج باشد، چون مطابق با آن، چسبندگی میان الیاف و زمینه به خوبی صورت نگرفته است و فاصله میان الیاف و زمینه که با فلش‌های زرد نشان داده شده، بیش از حد بهینه است. همچنین طول الیاف بیرون‌زده از سطح شکست زیاد می‌باشد. از آنجایی که در این نمونه بر روی سطح گرافن گروه عاملی وجود نداشت، لذا چسبندگی خوبی با زمینه و الیاف ایجاد نشد و همچنین پراکندگی مناسبی به وجود نیامد.

مطابق با اطلاعات منتشر شده توسط شرکت تولیدکننده الیاف بازالت، بر روی سطح این الیاف عامل سیلانی وجود دارد و این سبب افزایش چسبندگی میان آن‌ها و زمینه و گرافن در صورت عامل‌دار بودن آن می‌گردد. از آنجایی که شکل 6-c مربوط به نمونه حاوی گرافن بدون عامل است، لذا گرافن آن چسبندگی مناسبی با زمینه و الیاف ندارد. در صورت عامل‌دار بودن گرافن مقدار بیشتری از آن می‌تواند در کامپوزیت استفاده شود و در درصد‌های بالاتری کلوخه تشکیل می‌گردد. در واقع میزان پراکندگی گرافن در زمینه را مقدار تمایل اجزای دیگر مانند زمینه و الیاف تعیین می‌نمایند. برای گرافن عامل‌دار این تمایل بیشتر است، زیرا سازگاری بیشتری با زمینه و الیاف دارد و این اجزا مقدار بیشتری از این فاز را می‌طلبند. اما برای گرافن بدون عامل قضیه برعکس می‌باشد، از این رو است که در درصد‌های پایین‌تر کلوخه تشکیل می‌شود. وجود بیشتر گرافن در زمینه در صورت عامل‌دار بودن سبب عملکرد بیشتر مکانیزم‌های افزایش چقرمگی و استحکام می‌گردد.

شکل 6-d نمونه حاوی 0.5% وزنی گرافن عامل‌دار را نشان می‌دهد. مطابق نمودارهای شکل 5 در این درصد تمام خواص کاهش می‌یابند. علت اصلی این نتایج، کلوخه شدن صفحات گرافن می‌باشد. صفحات گرافن تمایل دارند تا از طریق پیوند واندوالس با یکدیگر اتصال برقرار کرده و کلوخه‌ها را به وجود آورند. این حالت در تمام درصد‌های گرافن وجود دارد، اما با افزایش مقدار آن کلوخه‌ها درشت‌تر شده و از مقداری به بعد محلی برای تمرکز تنش و رشد ترک می‌شوند. همچنین احتمال شکست و ورقه‌ورقه شدن این کلوخه‌ها افزایش می‌یابد. مقدار بیشتر از این کلوخه‌ها در اطراف الیاف قرار می‌گیرد و سبب ضعیف شدن فصل مشترک می‌شوند. همان‌طور که واضح است، در شکل 6-d دوایر سبز محل کلوخه‌های گرافن را نشان می‌دهند. با توجه به فلش‌های زرد می‌توان گفت که از چسبندگی میان الیاف و زمینه هم کاسته شده است. با افزایش درصد گرافن هم فصل مشترک و هم زمینه ضعیف‌تر می‌شوند و به این صورت خواص کاهش می‌یابند.

پاتاک و همکارانش [25] خواص مکانیکی کامپوزیت اپوکسی/الیاف کربن حاوی اکسید گرافن را مورد بررسی قرار دادند. اکسید گرافن به دلیل داشتن گروه‌های عاملی بر روی سطحش، پراکندگی مناسب‌تری در زمینه و برهمکنش بیشتری با الیاف کربن ایجاد می‌کند. در این پژوهش الیاف کربن نیز دارای عامل بر روی سطح خود بودند، به همین جهت چسبندگی اکسید گرافن، هم به زمینه و هم به الیاف به خوبی صورت گرفت و بهبود خواص به مقدار چشم‌گیری حاصل شد. تصاویری مانند چسبندگی بهتر رزین به الیاف در درصد بهینه اکسید گرافن و الیاف بیرون‌زده از سطح با طول کمتر در این تحقیق نیز مشاهده شد که در راستای نتایج تحقیق حاضر و تصاویر شکل 5-a و شکل 5-b است. بهترین درصد وزنی اکسید گرافن 0.3 گزارش شد که در آن به ترتیب استحکام و مدول خمشی، 66 و 70 درصد بهبود یافتند.



مشابه با شکل 7-a در این مکان نیز ترک به طور عمودی به لایه گرافنی برخورد کرده و پس از متوقف شدن با اعمال نیروی بیشتر با تغییر مسیر در جهت موازی با لایه گرافنی رشد نموده است. به طور کلی تقویت زمینه توسط نانوصفحات گرافن که به طور مناسب در همه جا پراکنده شده‌اند، سبب ایجاد تعداد بسیاری از پدیده‌هایی همچون قفل شدن ترک و یا انحراف آن می‌گردد که به طور کلی استحکام و چقرمگی نانوکامپوزیت را به مقدار قابل توجهی افزایش می‌دهد.

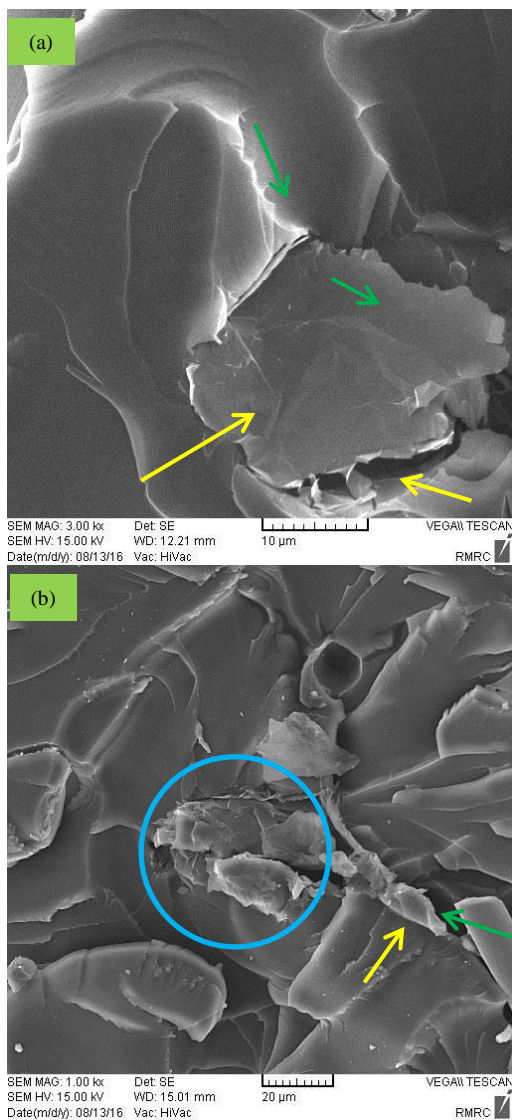


Fig. 7 SEM images from the fracture surface of basalt fibers\ epoxy composite reinforced with 0.4 wt.% functionalized graphene include a) crack deflection and b) crack pinning mechanisms

شکل 7 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست کامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت حاوی 0.4% گرافن عامل‌دار شامل مکانیزم‌های (a) انحراف ترک و (b) قفل شدن ترک

غالباً خواص در جهت خارج از صفحه مانند استحکام خمشی بیشتر توسط زمینه تعیین می‌شوند و خواص در راستای صفحه کامپوزیت را الیاف تقویت‌کننده مورد استفاده در زمینه مشخص می‌نمایند [26-27]. بنابراین از آنجایی که افزودن گرافن عامل‌دار سبب افزایش خواص زمینه می‌شود، بهبود خواص خمشی به مقدار قابل توجه (که در این پژوهش رخ داده است)، امری

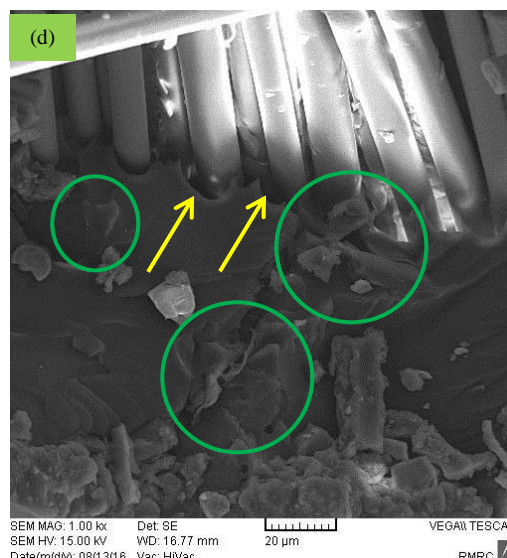


Fig. 6 SEM images from the fracture surface of graphene\ basalt fibers\ epoxy nanocomposites. a) Sample without graphene, b) Sample reinforced with 0.4 wt.% functionalized graphene, c) Sample reinforced with 0.4 wt.% unfunctionalized graphene and d) Sample reinforced with 0.5 wt.% functionalized graphene.

شکل 6 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح شکست نانوکامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت/گرافن. (a) نمونه بدون گرافن، (b) نمونه شامل 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار، (c) نمونه شامل 0.3% گرافن بدون عامل و (d) نمونه حاوی 0.5% وزنی گرافن عامل‌دار

شکل 7 تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح شکست نمونه حاوی 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار را نشان می‌دهد. در شکل 7-a، فلش‌های سبز جهت اشاعه ترک را نشان می‌دهند. مسیر ترک با رسیدن آن به ورق گرافنی تغییر کرده است. البته این‌طور به نظر می‌رسد که ترک یا از میان ورق گرافنی که از چندین تک‌لایه تشکیل شده است، عبور کرده و آن را متورق کرده است و یا این که از فصل مشترک گرافن و زمینه گذشته است. در این تصویر سطح لایه گرافنی به خوبی مشخص است. این تصویر نشان‌دهنده منحرف شدن ترک توسط گرافن می‌باشد. انحراف ترک انرژی لازم برای پیشروی آن را بیشتر می‌نماید و از این رو با افزایش انرژی جذب شده توسط نمونه، چقرمگی آن افزایش می‌یابد. از آنجایی که نیروی میان لایه‌های گرافنی از نوع پیوند واندروالسی و ضعیف بوده و پیوند میان کربن‌ها در هر لایه گرافن از نوع کووالانسی و بسیار قوی می‌باشد، ترک از حالت عمود بر لایه گرافن به حالت موازی با آن تغییر مسیر داده تا بتواند با عبور از میان لایه‌های گرافن راحت‌تر آن را پشت سر بگذارد. فلش‌های زرد، سطوح جدا شده گرافن از زمینه را نشان می‌دهند که سبب صرف انرژی می‌شوند.

شکل 7-b پدیده دیگری که سبب افزایش چقرمگی و استحکام نانوکامپوزیت شده است را نشان می‌دهد. فلش سبز، جهت اشاعه ترک را مشخص می‌کند. واضح است که با نزدیک شدن ترک به منطقه نشان داده شده با دایره آبی، عرض آن کاهش می‌یابد و در مرکز دایره نوک ترک کاملاً کور می‌شود. در این منطقه رزین اپوکسی به خوبی با گرافن عامل‌دار، تقویت شده و مانع از عبور ترک و اشاعه آن شده است، لذا به نیرو و انرژی بیشتری برای عبور از این منطقه لازم است. تصویر مذکور نمایش خوبی از قفل شدن ترک در مقیاس میکرومتری را در کامپوزیت حاوی نانوصفحات گرافن نشان می‌دهد. همچنین فلش زرد یک دیواره گرافنی که با رزین پوشیده شده را نشان می‌دهد که سبب تغییر مسیر ترک در جهت عمودی شده است. گویا

5- مراجع

- [1] Lee, C. Wei, X. Kysar, J. W. and Hone, J., "Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene" science, Vol. 321, No. 5887, pp. 385-388, 2008.
- [2] Paul, D. and Robeson, L. M., "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites" Polymer, Vol. 49, No. 15, pp. 3187-3204, 2008.
- [3] Goettler, L., Lee, K. and Thakkar, H., "Polym Rev 2007, 47, 291" CrossRef CAS| Web of Science® Times Cited, Vol. 13.
- [4] Gao, L. Zhou, X. and Ding, Y., "Effective Thermal and Electrical Conductivity of Carbon Nanotube Composites" Chemical Physics Letters, Vol. 434, No. 4, pp. 297-300, 2007.
- [5] Liu, W. Hoa, S. V. and Pugh, M., "Fracture Toughness and Water Uptake of High-Performance Epoxy/Nanoclay Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 65, No. 15, pp. 2364-2373, 2005.
- [6] Boo, W. Sun, L. Liu, J. Clearfield, A. Sue, H. J. Mullins, M. and Pham, H., "Morphology and Mechanical Behavior of Exfoliated Epoxy/A-Zirconium Phosphate Nanocomposites" Composites science and technology, Vol. 67, No. 2, pp. 262-269, 2007.
- [7] Ma, P. C. Siddiqui, N. A. Marom, G. and Kim, J. K., "Dispersion and Functionalization of Carbon Nanotubes for Polymer-Based Nanocomposites: A Review" Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 41, No. 10, pp. 1345-1367, 2010.
- [8] Wang, Z. Colorad, H. A. Guo, Z. H. Kim, H. Park, C. L. Hahn, H. T. Lee, S. G. Lee, K. H. and Shang, Y. Q., "Effective Functionalization of Carbon Nanotubes for Bisphenol F Epoxy Matrix Composites" Materials Research, Vol. 15, No. 4, pp. 510-516, 2012.
- [9] Cui, L. J. Wang, Y. B. Xiu, W. J. Wang, W. Y. Xu, L. H. Xu, X. B. Meng, Y. Li, L. Y. Gao, J. and Chen, L.-T., "Effect of Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotube on the Curing Behavior and Mechanical Property of Multi-Walled Carbon Nanotube/Epoxy Composites" Materials & Design, Vol. 49, pp. 279-284, 2013.
- [10] Yasmin, A. and Daniel, I. M., "Mechanical and Thermal Properties of Graphite Platelet/Epoxy Composites" Polymer, Vol. 45, No. 24, pp. 8211-8219, 2004.
- [11] Madhukar, M. S. and Drzal, L. T., "Fiber-Matrix Adhesion and Its Effect on Composite Mechanical Properties: I. Inplane and Interlaminar Shear Behavior of Graphite/Epoxy Composites" Journal of Composite Materials, Vol. 25, No. 8, pp. 932-957, 1991.
- [12] Rafiee, M. A. Rafiee, J. Wang, Z. Song, H. Yu, Z. Z. and Koratkar, N., "Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content" ACS nano, Vol. 3, No. 12, pp. 3884-3890, 2009.
- [13] Miller, S. G. Bauer, J. L. Maryanski, M. J. Heimann, P. J. Barlow, J. P. Gosau, J. M. and Allred, R. E., "Characterization of Epoxy Functionalized Graphite Nanoparticles and the Physical Properties of Epoxy Matrix Nanocomposites" Composites Science and Technology, Vol. 70, No. 7, pp. 1120-1125, 2010.
- [14] Chiang, C. L. and Hsu, S. W., "Synthesis, Characterization and Thermal Properties of Novel Epoxy/Expandable Graphite Composites" Polymer International, Vol. 59, No. 1, pp. 119-126, 2010.
- [15] Rafiee, M. A. Rafiee, J. Srivastava, I. Wang, Z. Song, H. Yu, Z. Z. and Koratkar, N., "Fracture and Fatigue in Graphene Nanocomposites" small, Vol. 6, No. 2, pp. 179-183, 2010.
- [16] Ahmadi-Moghadam, B. Sharafimasoooleh, M. Shadlou, S. and Taheri, F., "Effect of Functionalization of Graphene Nanoplatelets on the Mechanical Response of Graphene/Epoxy Composites" Materials & Design, Vol. 66, pp. 142-149, 2015.
- [17] Dhand, V. Mittal, G. Rhee, K. Y. Park, S. J. and Hui, D., "A Short Review on Basalt Fiber Reinforced Polymer Composites" Composites Part B: Engineering, Vol. 73, pp. 166-180, 2015.
- [18] Eslami-Farsani, R. Reza Khalili, S. M. and Najafi, M., "Effect of Thermal Cycling on Hardness and Impact Properties of Polymer Composites Reinforced by Basalt and Carbon Fibers" Journal of Thermal Stresses, Vol. 36, No. 7, pp. 684-698, 2013.
- [19] Daghigh, V. Khalili, S. and Farsani, R. E., "Creep Behavior of Basalt Fiber-Metal Laminate Composites" Composites Part B: Engineering, Vol. 91, pp. 275-282, 2016.
- [20] Lopresto, V. Leone, C. and De Iorio, I., "Mechanical Characterisation of Basalt Fibre Reinforced Plastic" Composites Part B: Engineering, Vol. 42, No. 4, pp. 717-723, 2011.

منطقی و قابل توجه می‌باشد. به علاوه از آنجایی که گرافن عامل‌دار چسبندگی الیاف با زمینه را بیشتر می‌کند، لذا نقش الیاف در افزایش خواص خمشی بیشتر می‌شود. در این حالت رفتار خمشی نه تنها به دلیل افزایش خواص زمینه بهبود پیدا کرده، بلکه به دلیل چسبندگی بیشتر الیاف و زمینه نیز افزایش چشمگیری را نشان داده است. کوارزیمین و همکارانش [28] در یک مقاله مروری به بررسی مکانیزم‌های افزایش چقرمگی در نانوکامپوزیت‌ها پرداختند. مطابق با این تحقیق برای گرافن، انحراف ترک تنها مکانیزم موجود در افزایش چقرمگی نمی‌باشد. علی‌رغم انحراف ترک، سطح شکست نمونه‌ها دارای سطوح و رخ‌های شکست کوچکی می‌باشد که به دلیل رشد و اشاعه ترک در سطوحی با ارتفاع متفاوت ایجاد می‌شوند. به طور کلی ترک می‌تواند منحرف شود، یا این که شاخه‌ای گردد، همچنین سبب از هم جدا شدن لایه‌های گرافن شود (مانند شکل 6-a) و یا این که از فصل‌مشتک میان گرافن و زمینه عبور نماید و یا قفل شود.

4- نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر گرافن عامل‌دار (اصلاح سطحی شده با عامل سیلانی تری‌آمینوپروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلان) بر خواص خمشی نانوکامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نهایی حاصل از این پژوهش را می‌توان به صورت زیر بیان نمود:

- 1- افزودن گرافن عامل‌دار به کامپوزیت اپوکسی/الیاف بازالت سبب بهبود خواص خمشی می‌شود. نانوکامپوزیت تقویت‌شده با 0.4% وزنی گرافن عامل‌دار (نمونه بهینه)، به ترتیب 89.6، 252.6 و 44.6 درصد افزایش در استحکام خمشی، مدول خمشی و انرژی شکست را در مقایسه با نمونه فاقد گرافن از خود نشان داد. مقادیر بهبود به دست آمده در این پژوهش به طور قابل توجهی بیش از دیگر مقالاتی می‌باشد که در آن‌ها از گرافن یا گرافن عامل‌دار برای تقویت کامپوزیت‌های اپوکسی-الیافی استفاده شده است.
- 2- افزودن گرافن بدون عامل به مقدار 0.4% (برابر با درصد بهینه به دست آمده برای گرافن عامل‌دار) سبب کاهش استحکام خمشی و انرژی شکست و افزایش ناچیزی در مدول خمشی شد.
- 3- با عامل‌دار کردن گرافن پراکندگی آن در زمینه و چسبندگی آن با زمینه و الیاف بیشتر شده و لذا عامل‌دار کردن گرافن سبب افزایش کارایی آن در بهبود خواص می‌شود. همچنین دلیل کاهش خواص در اثر افزودن گرافن بدون عامل به عدم توزیع مناسب آن در زمینه باز می‌گردد. لذا می‌توان نتیجه گرفت که گرافن در حالت بدون عامل باید در مقادیر کمتری از گرافن عامل‌دار به کامپوزیت افزوده شود.
- 4- افزایش چسبندگی میان الیاف بازالت و اپوکسی، بهبود خواص زمینه، انحراف ترک و قفل شدن آن توسط نانوصفحات گرافن از دلایل افزایش خواص خمشی نانوکامپوزیت می‌باشند.
- 5- مطابق تصاویر میکروسکوپی، میزان چسبندگی الیاف به زمینه و همچنین میزان بیرون کشیده شدن الیاف برای نمونه بهینه (حاوی 0.4% گرافن عامل‌دار) نسبت به نمونه فاقد گرافن و نمونه حاوی گرافن بدون عامل کاملاً تغییر یافته است. در این پژوهش هیچ تغییری بر روی الیاف برای ساخت نمونه‌هایی با گرافن عامل‌دار، بدون عامل و نمونه فاقد گرافن صورت نگرفته، بنابراین افزایش چسبندگی و کاهش طول الیاف بیرون کشیده شده در نمونه بهینه، ناشی از عامل‌دار بودن گرافن می‌باشد که سبب ایجاد فصل مشترک قوی‌تر میان الیاف و اپوکسی شده است.

- [21] Kamar, N. T. Hossain, M. M. Khomenko, A. Haq, M. Drzal, L. T. Loos, A., "Interlaminar reinforcement of glass fiber/epoxy composites with graphene nanoplatelets, Composites Part A" Applied Science and Manufacturing, Vol. 70, pp. 82-92, 2015.
- [22] Bulut, M., "Mechanical Characterization of Basalt/Epoxy Composite Laminates Containing Graphene Nanopellets" Composites Part B: Engineering, Vol. 122, pp. 71-78, 2017.
- [23] Khosravi, H. Eslami-Farsani, R. and Ebrahimnezhad-Khaljiri, H., "An Experimental Study on Mechanical Properties of Epoxy/Basalt/Carbon Nanotube Composites under Tensile and Flexural Loadings", Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 3, No. 2, pp. 187-194, 2016. (In Persian)
- [24] Coates, J., "Interpretation of Infrared Spectra, a Practical Approach" Encyclopedia of analytical chemistry, 2000.
- [25] Pathak, A. K., Borah, M., Gupta, A., Yokozeki, T. and Dhakate, S. R., "Improved Mechanical Properties of Carbon Fiber/Graphene Oxide-Epoxy Hybrid Composites" Composites Science and Technology, Vol. 135, pp. 28-38, 2016.
- [26] Davim, J. P. and Reis, P., "Study of Delamination in Drilling Carbon Fiber Reinforced Plastics (Cfrp) Using Design Experiments" Composite structures, Vol. 59, No. 4, pp. 481-487, 2003.
- [27] Choi, N., Kinloch, A. and Williams, J., "Delamination Fracture of Multidirectional Carbon-Fiber/Epoxy Composites under Mode I, Mode II and Mixed-Mode I/II Loading" Journal of Composite Materials, Vol. 33, No. 1, pp. 73-100, 1999.
- [28] Quaresimin, M., Schulte, K., Zappalorto, M. and Chandrasekaran, S., "Toughening Mechanisms in Polymer Nanocomposites: From Experiments to Modelling" Composites Science and Technology, Vol. 123, pp. 187-204, 2016.