



تحلیل تجربی خواص مکانیکی نانو کامپوزیت هیبریدی بر پایه رزین اپوکسی / نانو صفحات گرافن / لاستیک نیتریل کربوکسیل شده

فرامرز آشنای قاسمی¹، محمد حسین صابریان²، اسماعیل قاسمی^{3*}، سجاد دانش پایه⁴

1- دانشیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

2- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

3- استاده، مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران

4- دانشجوی دکترا، مهندسی مکانیک، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران

* تهران، صندوق پستی 14975-112، i.ghasemi@ippi.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله

دریافت: 96/6/19

پذیرش: 96/10/23

کلیدواژگان:

خواص مکانیکی

رزین اپوکسی

نانو صفحات گرافن

لاستیک نیتریل کربوکسیل شده

در این تحقیق، خواص مکانیکی نانو کامپوزیت‌های بر پایه رزین اپوکسی تقویت شده با نانو صفحات گرافن و لاستیک نیتریل کربوکسیل شده (XNBR) بررسی شده است. نانو صفحات گرافن در سه سطح 0، 0.75 و 1.5 درصد وزنی و لاستیک XNBR در سه سطح 0، 5 و 10 درصد وزنی به زمینه رزین اپوکسی اضافه شدند. نمونه‌ها به روش دستی ساخته و قالب‌گیری شدند و آزمون‌های مکانیکی در دمای محیط جهت تعیین استحکام کششی، مدول کششی، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه انجام شدند. همچنین از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) جهت مشاهده نحوه پراکندگی نانو صفحات گرافن در زمینه رزین اپوکسی استفاده شد. مشاهده شد که نانو صفحات گرافن در 0.75 درصد وزنی پراکندگی مناسب داشته و در درصدهای بالاتر دچار کلوخگی شده است. حضور نانو صفحات گرافن باعث کاهش استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات می‌شود. این درحالی است که حضور نانو صفحات گرافن مدول کششی و استحکام ضربه را به ترتیب 20 و 23 درصد افزایش داده است. از طرف دیگر، افزودن لاستیک XNBR استحکام و مدول کششی را 18~ درصد دچار کاهش و استحکام ضربه و ازدیاد طول تا پارگی را به ترتیب به طور چشمگیری تا 130 و 46 درصد افزایش داده است. همچنین، حضور همزمان نانو صفحات گرافن و لاستیک XNBR در زمینه رزین اپوکسی، کاهش 10 درصدی استحکام کششی را به دنبال داشته است. این در حالی است که مدول کششی، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه به ترتیب نسبت به اپوکسی خالص 6، 29 و 143 درصد افزایش پیدا کرده‌اند.

Experimental investigation on mechanical properties of hybrid nano-composite based on epoxy/ graphene nano-platelets/ carboxylated acrylonitrile butadiene rubber

Faramarz Ashenai Ghasemi¹, Mohammad Hossein Saberian¹, Ismail Ghasemi^{2*}, Sajjad Daneshpayeh¹

1- Faculty of Mechanical Engineering, Shahid Rajaee Teacher Training University, Tehran, Iran.

2- Department of Materials Science and Engineering, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.

* P.O.B. 14975-112, Tehran, Iran, i.ghasemi@ippi.ac.ir

Keywords

Mechanical properties

Epoxy

Graphene

XNBR

Abstract

In this study, mechanical properties of nano-composites based on epoxy reinforced with graphene nano-platelets and XNBR is investigated. Fillers were added to the epoxy matrix in 0, 0.75 and 1.5 wt. % levels for graphene nano-platelets and 0, 5 and 10 wt. % levels for XNBR. Samples were prepared by hand method and mechanical tests were performed in room temperature to determine tensile strength, tensile modulus, elongation at break and impact strength. FESEM images were used to determine the state of graphene nano-platelets dispersion. It was observed that graphene nano-platelets had well dispersion in 0.75 wt.% but in high loading of them, aggregation was observed. Graphene nano-platelets decreased tensile strength and elongation. On the other hand, enhanced tensile modulus and impact strength by 20% and 23%, respectively. Adding XNBR declined tensile strength and modulus by ~18% and increased impact strength and elongation by considerable amount of 130% and 46%, respectively. Simultaneous presence of graphene nano-platelets and XNBR in epoxy matrix decreased tensile strength by ~10%. On the other hand, tensile modulus, elongation and impact strength increased by 6%, 29% and 143% compared to neat epoxy.

1-مقدمه

محققان اثر افزودن نانو ذرات مختلفی از جمله نانو ذرات سیلیکا [1]، نانو ذرات تیتانیوم [2-3]، نانو لوله‌های کربنی [4-5]، نانو ذرات رس [6] را بر روی خواص مکانیکی ماتریس‌های پلیمری بررسی کرده‌اند.

در دهه‌های اخیر، نانو تکنولوژی باعث پیشرفت چشمگیر خواص کامپوزیت‌ها شده است. حضور فاز ثانویه با ابعاد نانو متری در زمینه‌های پلیمری می‌تواند خواص مکانیکی را به مراتب بیشتر از تقویت‌کننده‌های معمولی افزایش دهد.

برای ارجاع به این مقاله از عبارت زیر استفاده نمایید:

Please cite this article using:

Ashenai-Ghasemi, F. Saberian, M. H. Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Experimental investigation on mechanical properties of hybrid nano-composite based on epoxy/graphene nano-platelets/ carboxylated acrylonitrile butadiene rubber", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 5, No. 3, pp. 395-402, 2018.

بررسی کرده اند. توماس و همکاران [17] لاستیک HTPB¹ را در غلظت‌های 0، 5، 10، 15 و 20 (phr) با ماتریس رزین اپوکسی ترکیب کردند و نتایج را با مرجع [18] که ماتریس رزین اپوکسی با لاستیک CTBN² ترکیب شده بود مقایسه کردند.

به طور کلی وقتی یک لاستیک به رزین گرماسخت اضافه می‌گردد ویژگی‌های لاستیکی آن (مدول کششی پایین) باعث کاهش مدول کششی ترکیب می‌شود. افزودن HTPB به رزین اپوکسی نسبت به CTBN کاهش کمتری در مدول کششی ایجاد می‌کند. کاهش در استحکام کششی نیز مرتبط با کمتر بودن سفتی کامپوزیت رزین اپوکسی/HTPB است.

از طرف دیگر، حضور الاستور HTPB در رزین اپوکسی در همه نسبت‌ها به دلیل افزایش چقرمگی باعث افزایش استحکام ضربه می‌شود. در غلظت 10phr بیشترین افزایش، 47 درصد، مشاهده شده است و در غلظت‌های بالاتر با بیشتر شدن غلظت HTPB اندازه ذرات جمع شده لاستیک بیشتر شده و باعث کاهش استحکام ضربه نسبت به غلظت 10phr می‌شود.

متیو و همکاران [19] رزین اپوکسی را با لاستیک HLNR³ با درصد‌های وزنی 5، 10، 15 و 20 اصلاح کردند. آنها افزایش چقرمگی و ازدیاد طول تا پارگی را با افزودن HLNR تا 15 درصد وزنی را مشاهده کردند.

در 20 درصد وزنی HLNR، چقرمگی نسبت به حالت 15 درصد وزنی لاستیک کاهش یافت. علاوه بر آن، کاهش پیوسته مدول کششی و استحکام کششی با افزایش غلظت لاستیک در ماتریس رزین اپوکسی گزارش شده است. رفتاری مشابه از سامانه رزین اپوکسی اصلاح شده با لاستیک در مرجع‌های [20-21] گزارش شده است.

به منظور دستیابی به خواص مکانیکی بهتر، ترکیب همزمان نانو پرکننده‌ها و لاستیک توسط پژوهشگران مختلفی انجام شده است. به طور کلی، از آنجایی که افزودن لاستیک به زمینه رزین اپوکسی باعث کاهش استحکام و مدول کششی می‌شود، اضافه کردن یک نانو ذره می‌تواند این اثر نامطلوب را تا حدودی جبران کند.

ونگ و همکاران [10] نشان دادند که افزودن 0.5 درصد وزنی نانو لوله‌های کربنی چند جداره به سامانه رزین اپوکسی تقویت شده با CTBN، افزایش ازدیاد طول تا پارگی و همچنین مدول کششی را در پی داشته است. افزایش استحکام و مدول کششی نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی رزین اپوکسی/گرافن/CTBN نسبت به کامپوزیت‌های دوتایی رزین اپوکسی/CTBN نیز توسط درزال و همکاران [22] گزارش شده است.

در تحقیق حاضر، برای موازنه بین چقرمگی و افزایش مدول، اثر افزودن نانو صفحات گرافن و لاستیک نیتریل کربوکسیل شده (XNBR)⁴ بر خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی شده است.

دردهای وزنی مختلف نانو ذرات (0، 0.75 و 1.5) و XNBR (0، 5 و 10) در ماتریس رزین اپوکسی استفاده شده است. به منظور تعیین خواص مکانیکی ترکیبات (استحکام و مدول کششی، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه) از آزمون کشش تک محوری، آزمون ضربه استفاده شده است. همچنین میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) جهت مشاهده پراکندگی نانوذرات به کار گرفته شده است.

بین نانو ذرات مختلف، گرافن به دلیل خواص مکانیکی عالی از جمله مساحت سطح بالا، هدایت حرارتی عالی، مدول کششی بسیار بالا و غیره [7] بسیار مورد توجه قرار گرفته است و کاربردهای زیادی در صنایع خودرو، هوافضا، الکترونیک و باتری پیدا کرده است [8-9]. گرافن به طور گسترده برای تقویت کردن انواع مختلف ماتریس‌های پلیمری استفاده می‌شود.

در میان انواع مختلف ماتریس‌های پلیمری، رزین اپوکسی با قابلیت‌های بالایی از جمله سفتی بالا، خواص چسبندگی، پایداری ابعادی خوب و مقاومت شیمیایی بالا کاربرد فراوانی در صنعت دارد [10].

اثر افزودن گرافن بر ماتریس رزین اپوکسی در مقالات بسیاری بررسی شده است. به طور مثال رفیعی و همکاران [11] اثر افزودن سه نوع نانو پرکننده مختلف، گرافن و نانو لوله‌های کربنی تک جداره و چند جداره، به رزین اپوکسی در مقادیر ثابت 0.1 درصد وزنی برای هر نمونه را بررسی و مقایسه کردند. آنها برای نانو کامپوزیت‌های گرافن افزایش 31 درصد در مدول کششی و 40 درصد در استحکام کششی نسبت به رزین اپوکسی خالص را گزارش کردند که با توجه به درصد بسیار کم نانوذرات خواص به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده بود.

از طرف دیگر، نانو کامپوزیت‌های نانو لوله‌های کربنی در مدول و استحکام کششی به ترتیب افزایشی به میزان 3 و 14 درصد نسبت به رزین اپوکسی خالص داشتند که در مقایسه با گرافن به مراتب کمتر بوده است.

اثر ترکیب نانو صفحات گرافن با رزین اپوکسی توسط زمان و همکاران [12] نیز بررسی شده است و نتایج حاصل از آزمون کشش حاکی از آن بود که افزودن گرافن به طور پیوسته باعث کاهش استحکام کششی ترکیب شده است. از طرف دیگر افزایش درصد وزنی گرافن تا 2.5 درصد وزنی ابتدا باعث افزایش مدول کششی و سپس کاهش آن شده است.

رفتار مشابه برای کاهش استحکام کششی و افزایش مدول کششی در اثر افزودن گرافن به رزین اپوکسی در مرجع دیگری نیز گزارش شده است [13]. در نانو کامپوزیت 6 درصد وزنی گرافن، مدول کششی حدود 23 درصد افزایش و استحکام نهایی کششی حدود 54 درصد کاهش نسبت به رزین اپوکسی خالص داشته‌اند.

ونگ و همکاران [14] اثر دو نوع گرافن، GnP-5 و GnP-C750، با نسبت‌های منظر متفاوت روی خواص مکانیکی رزین اپوکسی بررسی کردند. همانطور که مشخص است گرافن به دلیل مدول بالاتر باعث افزایش مدول سامانه رزین اپوکسی می‌شود.

آنها نشان دادند که GnP-5 به دلیل نسبت منظر بالاتر و همچنین پراکندگی بهتر در ماتریس رزین اپوکسی مدول کششی را بیشتر از GnP-C750 افزایش می‌دهد. اما به دلیل پیوند ضعیف بین رزین اپوکسی و GnP-5 استحکام کششی ترکیب رزین اپوکسی/GnP-5 نسبت به رزین اپوکسی خالص کاهش پیدا کرده است. این در حالی است که استحکام کششی ترکیب رزین اپوکسی/GnP-C750 تقریباً ثابت مانده است.

در کنار خواص مطلوب رزین اپوکسی، ساختار شکننده این ماده در بسیاری از کاربردها یک عیب محسوب می‌شود. بنابراین چقرمه کردن این ماده یک نکته حائز اهمیت است.

بین روش‌های مختلف چقرمه کردن، ترکیب رزین اپوکسی با یک لاستیک مناسب، به عنوان فاز دوم، یک روش معمول و بسیار موثر است [16-15]. برخی محققان اثر افزودن فاز لاستیکی به ماتریس رزین اپوکسی را

¹ Hydroxyl-terminated polybutadiene

² Parts per hundred

³ Carboxyl terminated butadiene acrylonitrile

⁴ Hydroxylated liquid natural rubber

⁵ Carboxylated acrylonitrile butadiene rubber

2- مواد و روش‌ها**1-2- مواد**

در این تحقیق از سامانه رزین اپوکسی تهیه شده از شرکت مواد شیمیایی ویژه سیبا (محصول کشور سوئیس)، شامل رزین اپوکسی با نام تجاری LY556 (رزین بر پایه بیسفنول نوع A) به عنوان پایه و سخت‌کننده با نام تجاری HY917 و شتاب‌دهنده با نام تجاری DY-070 به عنوان عامل پخت استفاده شده است. نانو صفحات گرافن از نوع XGnP-C750 تهیه شده از شرکت ایکس جی ساینس آمریکا با قطر متوسط $0.3 \mu\text{m}$ تا $2 \mu\text{m}$ ، ضخامت متوسط 20 nm و مساحت سطح متوسط $750 \text{ m}^2/\text{g}$ مورد استفاده قرار گرفت. لاستیک مورد استفاده در این تحقیق، XNBR با 26 درصد اکریلونیتریل با نام تجاری Nipol® NX 775 محصول شرکت شیمیایی زئون (محصول کشور ژاپن) می‌باشد.

2-2- نمونه سازی

برای ساخت آمیزه‌های دوتایی رزین اپوکسی / XNBR، ابتدا XNBR با نسبت 90 mg/ml در حلال استون حل شد و پس از ترکیب شدن با رزین اپوکسی، به منظور خارج کردن استون از ترکیب، در دمای 60°C تحت خلاء قرار گرفت. سپس مقادیر مشخصی از سخت‌کننده (90 phr) و شتاب‌دهنده (2 phr) به ترکیب اضافه و توسط همزن مکانیکی به مدت 5 min هم زده شدند و جهت حباب‌زدایی و اطمینان از ناپدید شدن هر گونه اثری از استون، به مدت 30 min تحت خلاء قرار گرفتند.

برای ساخت نمونه‌های شامل نانو صفحات گرافن، ابتدا مقدار مشخصی از نانو صفحات گرافن در استون (با نسبت 15 mg/ml) توسط دستگاه فراصوت به مدت 30 min پراکنده شدند و سپس به رزین اپوکسی افزوده و آنگاه به مدت 10 min با همزن مکانیکی هم زده شدند. جهت خارج کردن استون، ترکیب در دمای 60°C به مدت 4 ساعت تحت خلاء قرار گرفت. سپس مقادیر وزن شده‌ای از سخت‌کننده (90 phr) و شتاب‌دهنده (2 phr) به ترکیب اضافه شدند و جهت حباب‌زدایی و اطمینان از خروج کامل استون به مدت 30 min تحت خلاء قرار گرفتند.

برای ساخت نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی ابتدا XNBR حل شده در استون و نانو صفحات گرافن پراکنده شده در استون به رزین اپوکسی اضافه شدند. پس از خروج استون از ترکیب، سخت‌کننده و شتاب‌دهنده به ترتیب با نسبت‌های 90 phr و 2 phr به ترکیب اضافه و توسط همزن مکانیکی به مدت 10 min هم زده شدند. ترکیب حاصل جهت حباب‌زدایی به مدت 30 min تحت خلاء قرار گرفت.

همه ترکیب‌ها پس از آماده‌سازی به صورت دستی در قالب‌های سیلیکونی قالب‌گیری شدند و به مدت 4 ساعت جهت پخت در دمای 80°C و سپس جهت پسا پخت شدن به مدت 8 ساعت در دمای 140°C قرار گرفتند. به طور کلی 9 نمونه برای ترکیبات ساخته شده در نظر گرفته شده بود که در جدول 1 ارائه شده است و از هر ترکیب دست‌کم تعداد 3 نمونه جهت آزمون کشش و ضربه تهیه شد.

2-3- آزمون‌ها

آزمون کشش مطابق با استاندارد ISO 527-1 توسط دستگاه زونیک رول¹ مدل Z100 در دمای محیط انجام شد. سرعت فک‌ها 5 mm/min در نظر

گرفته شد و آزمون تا گسیختگی کامل نمونه‌ها ادامه یافت. نتایج نهایی حاصل از آزمون کشش برای هر ترکیب از میانگین 3 عدد ناشی از 3 تکرار بدست آمده است. آزمون ضربه در دمای محیط و مطابق با استاندارد ISO 179 توسط دستگاه آزمون ضربه شارپی ساخت دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی انجام شد. نتایج نهایی حاصل از آزمون ضربه برای هر ترکیب از میانگین 3 عدد ناشی از 3 تکرار بدست آمده است. جهت مشاهده نحوه پراکندگی نانو صفحات گرافن در ماتریس رزین اپوکسی، سطح شکست نمونه‌ها ابتدا به کمک طلا به ضخامت حدود $10 \mu\text{m}$ روکش‌دهی شدند و تصاویر به کمک دستگاه FESEM با نام MIRA3 TESCAN تهیه شد.

3- نتایج و بحث**1-3- استحکام کششی**

بعد از انجام آزمون کشش، نمودار تنش-کرنش یکی از ترکیبات به عنوان نمونه در شکل 1 نشان داده شده است.

شکل 2 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر استحکام کششی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن نانو صفحات گرافن در تمام درصد‌های وزنی باعث کاهش استحکام کششی رزین اپوکسی شده است. کاهش استحکام کششی می‌تواند به دلیل فصل مشترک ضعیف بین زمینه رزین اپوکسی و نانو صفحات گرافن باشد که باعث می‌شود انتقال بار به درستی انجام نپذیرد و کاهش استحکام کششی را به دنبال داشته باشد [23]. علاوه بر این، همان‌طور که از تصویر FESEM در شکل 3 مشخص است، نانو صفحات گرافن در 1.5 درصد وزنی دچار کلوخگی شده که باعث عدم توزیع مناسب تنش و ایجاد تمرکز تنش شده و استحکام کششی را تحت تأثیر قرار می‌دهد [24].

بیشترین کاهش استحکام کششی مربوط به نمونه حاوی 1.5 درصد وزنی نانو صفحات گرافن است که نسبت به سامانه اپوکسی خالص 14~ درصد کاهش یافته است. کاهش استحکام کششی در اثر افزودن نانو صفحات گرافن توسط محققان دیگری نیز گزارش شده است [12, 25].

جدول 1 فرمولاسیون ترکیبات تهیه شده**Table 1** Sample formulations of materials

شماره ترکیب	گرافن (درصد وزنی)	XNBR (درصد وزنی)	سامانه رزین اپوکسی (درصد وزنی)
1	0	0	100
2	0.75	0	99.25
3	1.5	0	98.5
4	0	5	95
5	0	10	90
6	0.75	5	94.25
7	1.5	5	93.5
8	0.75	10	89.25
9	1.5	10	88.5

اثر افزودن XNBR به زمینه رزین اپوکسی در شکل 4 نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، افزودن XNBR در تمام درصد‌های وزنی استحکام کششی سامانه رزین اپوکسی را کاهش داده است. به طور کلی، ذرات لاستیک به دلیل داشتن مدول پایین به عنوان تمرکز تنش عمل کرده و باعث کاهش استحکام کششی می‌شوند [26-27]. اضافه کردن 10 درصد وزنی XNBR بیشترین اثر منفی روی استحکام کششی داشته و باعث کاهش 17~ درصدی نسبت به رزین اپوکسی خالص شده است.

¹ Zwick/Roell

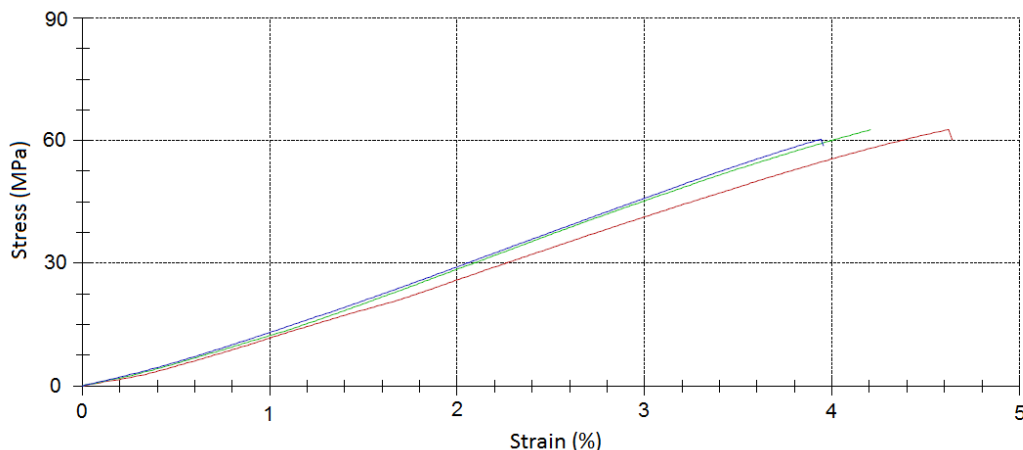


Fig. 1 The stress-strain diagram of sample including 0.75 wt.% graphene

شکل 1 نمودار تنش-کرنش نمونه‌ی شامل 0.75 درصد وزنی گرافن

شکل 5 اثر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و لاستیک XNBR بر استحکام کششی رزین اپوکسی را نمایش می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با توجه به اثر منفی نانو صفحات گرافن و لاستیک XNBR، تمام ترکیبات استحکام کششی کمتری نسبت به رزین اپوکسی خالص دارند. با افزودن 0.75 درصد وزنی نانو صفحات گرافن، استحکام کششی کامپوزیت‌های رزین اپوکسی/ XNBR به میزان اندکی نسبت به کامپوزیت‌های شامل 5 و 10 درصد وزنی XNBR افزایش پیدا کرده و در 1.5 درصد وزنی باعث کاهش استحکام کششی ترکیبات شده است که علت می‌تواند پراکندگی نامناسب این نانو صفحات و ایجاد کلوخگی در زمینه رزین اپوکسی باشد.

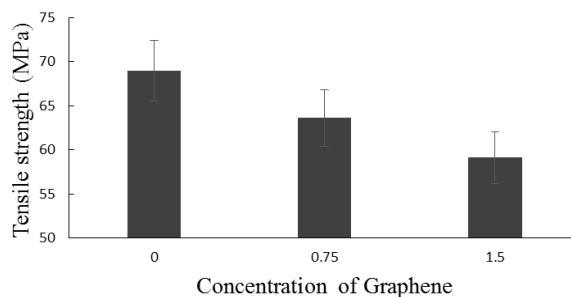


Fig. 2 The effect of graphene on tensile strength of epoxy/ graphene samples

شکل 2 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر استحکام کششی نمونه‌های اپوکسی/ گرافن

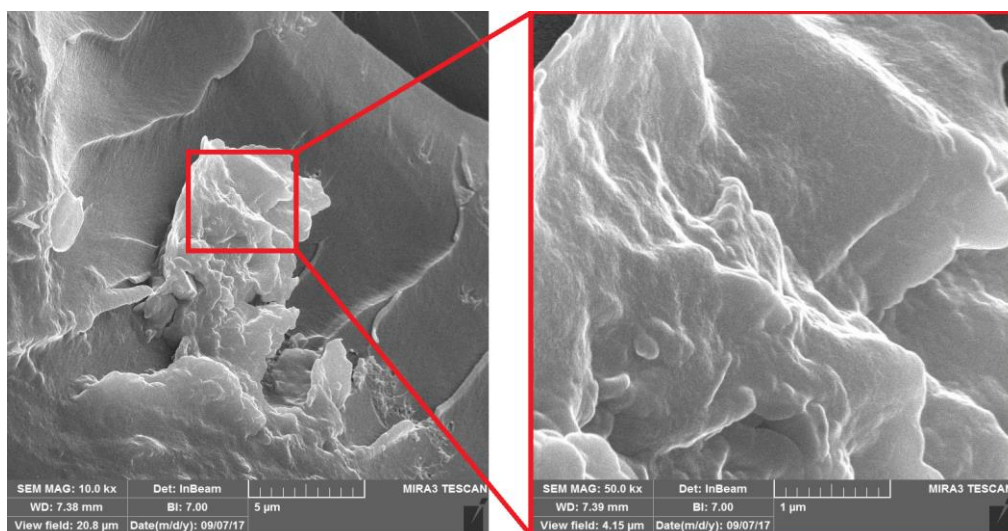


Fig. 3 The image of sample including 1.5 wt.% graphene

شکل 3 تصویر نمونه‌ی شامل 1.5 درصد وزنی گرافن

لاستیکی با ماتریس پلیمری یک عامل مهم و تأثیرگذار بر کاهش مدول کششی است. کاهش 19 درصدی مدول کششی نمونه حاوی 10 درصد وزنی XNBR نشان دهنده سازگاری خوب و چسبندگی مناسب لاستیک XNBR به زمینه رزین اپوکسی است که این سازگاری از برهم کنش گروههای قطبی موجود در دو فاز حاصل می شود.

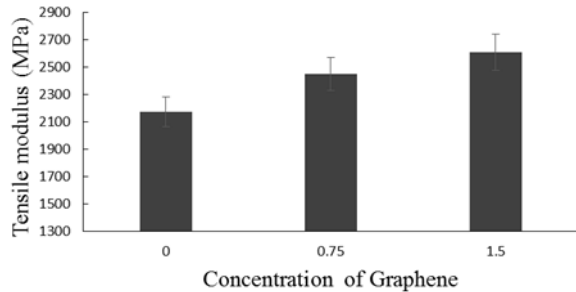


Fig. 6 The effect of graphene on tensile modulus of epoxy/ graphene samples

شکل 6 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر مدول کششی نمونه های اپوکسی/ گرافن

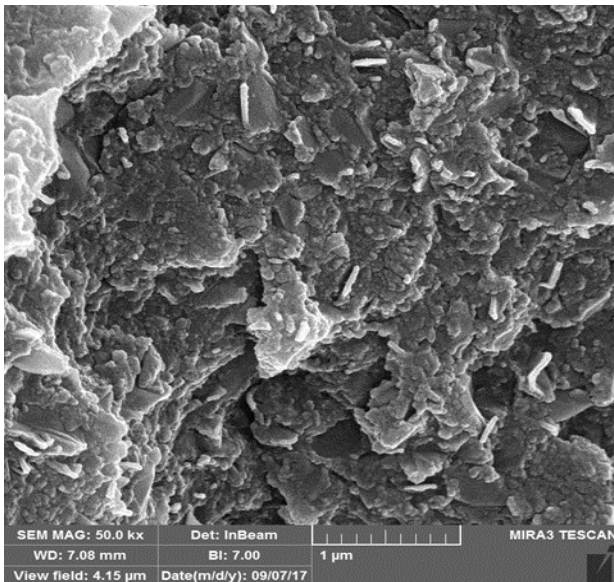


Fig. 7 The image of sample including 0.75 wt.% graphene

شکل 7 تصویر نمونه ای شامل 0.75 درصد وزنی گرافن

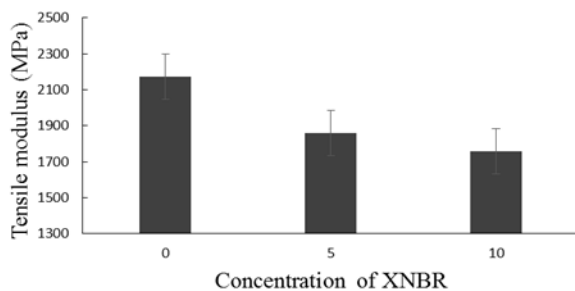


Fig. 8 The effect of XNBR on tensile modulus of epoxy/ XNBR samples

شکل 8 تأثیر حضور XNBR بر مدول کششی نمونه های اپوکسی/ XNBR

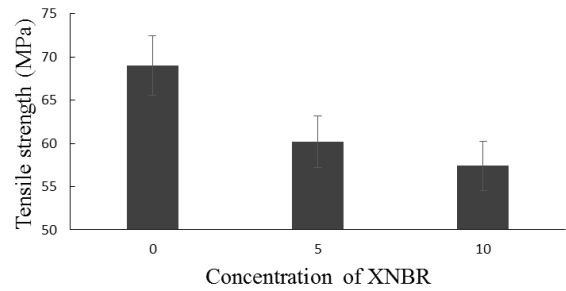


Fig. 4 The effect of XNBR on tensile strength of epoxy/ XNBR samples

شکل 4 تأثیر حضور XNBR بر استحکام کششی نمونه های اپوکسی/ XNBR

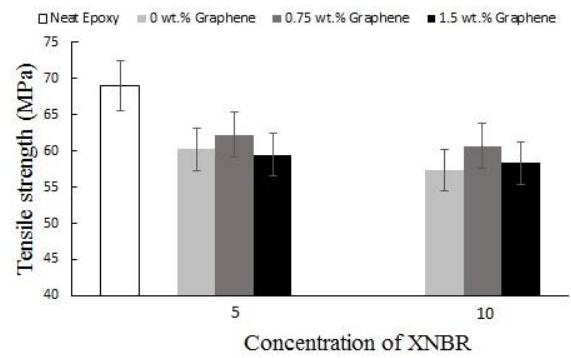


Fig. 5 The simultaneous effect of graphene and XNBR on tensile strength of epoxy/ graphene/ XNBR samples

شکل 5 تأثیر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و XNBR بر استحکام کششی نمونه های اپوکسی/ گرافن/ XNBR

2-3- مدول کششی

تغییرات مدول کششی نانو کامپوزیت های رزین اپوکسی/ گرافن در شکل 6 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، نانو صفحات گرافن مدول کششی سامانه رزین اپوکسی را افزایش داده است. مدول کششی بالا، نحوه ی پراکندگی و نسبت منظر بالا سه عامل مهم در افزایش مدول کششی هستند [14]. همان طور که از تصویر FESEM در شکل 7 قابل مشاهده است، نانو صفحات گرافن در 0.75 درصد وزنی پراکندگی مناسبی در زمینه داشته و با توجه به مدول کششی و نسبت منظر بالا باعث افزایش مدول کششی سامانه رزین اپوکسی شده اند. مدول کششی نانو کامپوزیت های دارای 0.75 و 1.5 درصد وزنی نانو صفحات گرافن به ترتیب 13~ و 20 درصد نسبت به رزین اپوکسی خالص افزایش یافته است. این نکته قابل توجه است که با وجود کلوخه ها در 1.5 درصد وزنی گرافن، افزایش چمگشیر مدول کششی نانو کامپوزیت های رزین اپوکسی/ گرافن مشاهده شده است.

اثر افزودن لاستیک XNBR به رزین اپوکسی در شکل 8 نشان داده شده است. همان طور که انتظار می رفت، سامانه رزین اپوکسی/ XNBR مدول کششی کمتری نسبت به رزین اپوکسی خالص دارد که علت می تواند مدول بسیار پایین لاستیک XNBR باشد. کاهش مدول کششی در اثر افزودن فاز لاستیک توسط محققان دیگر نیز گزارش شده است [28-29]. سازگاری فاز

همان‌طور که در شکل 13 مشخص است، افزودن نانو صفحات گرافن تا 0.75 درصد وزنی افزایش 23 درصدی استحکام ضربه را به دنبال داشته است. نانو صفحات گرافن از راه‌های مختلفی چون ایجاد حفره، پل زدن و انحراف مسیر ترک می‌توانند باعث افزایش انرژی اتلافی ترک شوند و استحکام ضربه را افزایش دهند [32].

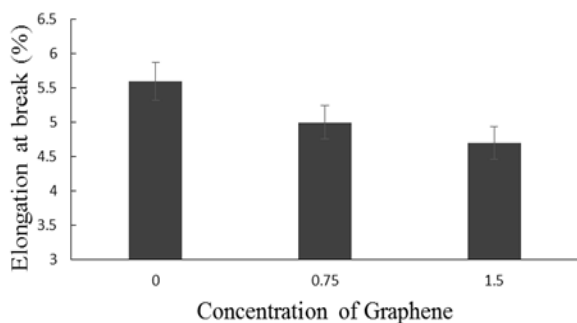


Fig. 10 The effect of graphene on elongation at break of epoxy/graphene samples

شکل 10 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های اپوکسی/گرافن

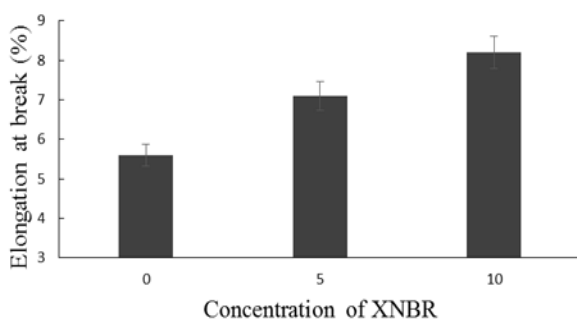


Fig. 11 The effect of XNBR on elongation at break of epoxy/XNBR samples

شکل 11 تأثیر حضور XNBR بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های اپوکسی/XNBR

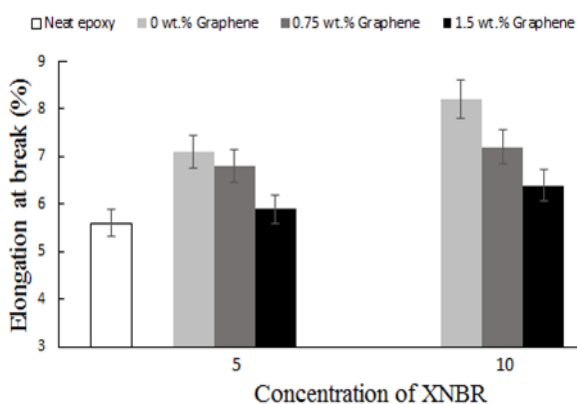


Fig. 12 The simultaneous effect of graphene and XNBR on elongation at break of epoxy/graphene/XNBR samples

شکل 12 تأثیر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و XNBR بر ازدیاد طول تا پارگی نمونه‌های اپوکسی/گرافن/XNBR

شکل 9 تأثیر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و لاستیک XNBR بر مدول کششی رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، افزودن 0.75 درصد وزنی نانو صفحات گرافن باعث جبران کاهش مدول کششی در اثر افزودن لاستیک XNBR می‌شود. با افزایش درصد وزنی نانو صفحات گرافن به 1.5 درصد وزنی، مدول کششی کامپوزیت‌های شامل 5 و 10 درصد وزنی XNBR ~25 درصد افزایش پیدا می‌کنند.

3-3- ازدیاد طول تا پارگی

شکل 10 نمایشگر تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر ازدیاد طول تا پارگی رزین اپوکسی است. ازدیاد طول تا پارگی به طور پیوسته با افزودن نانو صفحات گرافن تا 16 درصد کاهش پیدا کرده است. واضح است که وجود نانو ذرات گرافن به دلیل سفتی زیاد، از ازدیاد طول تا پارگی ترکیبات رزین اپوکسی/XNBR می‌کاهد [24]. کاهش ازدیاد طول تا پارگی نانو کامپوزیت‌های رزین اپوکسی/گرافن در مرجع [30] نیز گزارش شده است. اثر افزودن لاستیک XNBR بر ازدیاد طول تا پارگی در شکل 11 قابل مشاهده است. به طور کلی، فاز لاستیکی به علت نرم‌تر بودن و دارا بودن فاز ارتجاعی بیشتر باعث افزایش ازدیاد طول تا پارگی می‌شود [15,31]. افزودن 10 درصد وزنی XNBR افزایش چشمگیر ~46 درصدی ازدیاد طول تا پارگی را در پی داشته است.

همان‌طور که پیش‌تر بیان شد، افزودن فاز لاستیکی XNBR باعث افزایش زیاد طول تا پارگی زمینه اپوکسی شده و حضور نانو صفحات گرافن در کامپوزیت‌های رزین اپوکسی/XNBR باعث کاهش آن می‌شود. این روند افزایش و کاهش در شکل 12 قابل مشاهده است. حضور 1.5 درصد وزنی نانو صفحات گرافن در کامپوزیت شامل 10 درصد وزنی XNBR، باعث کاهش 22 درصدی ازدیاد طول تا پارگی شده است. لازم به ذکر است که این ترکیب نسبت به اپوکسی خالص 14 درصد افزایش ازدیاد طول تا پارگی داشته است که مساله بسیار حائز اهمیتی است.

3-4- استحکام ضربه

رزین اپوکسی به دلیل داشتن ساختاری شکننده استحکام ضربه کمی دارد. افزودن فاز لاستیکی و حضور برخی نانو ذرات در زمینه رزین اپوکسی می‌تواند استحکام ضربه و چقرمگی را بهبود بخشد [19]. شکل 13 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر استحکام ضربه رزین اپوکسی را نشان می‌دهد.

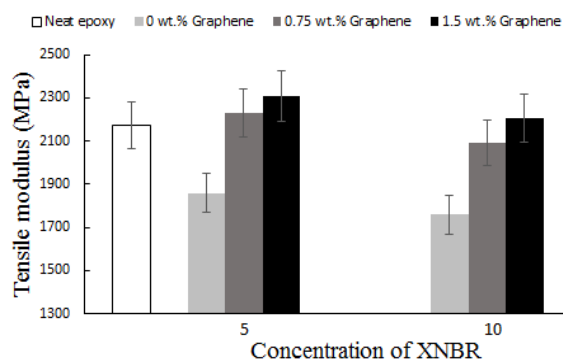


Fig. 9 The simultaneous effect of graphene and XNBR on tensile modulus of epoxy/graphene/XNBR samples

شکل 9 تأثیر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و XNBR بر مدول کششی نمونه‌های اپوکسی/گرافن/XNBR

استحکام کششی را داشته است که نسبت به رزین اپوکسی خالص 10~ درصد کاهش یافته است.

- در بین نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی، ترکیب شامل ۱.۵ درصد وزنی نانو صفحات گرافن و ۵ درصد وزنی لاستیک XNBR بیشترین مدول کششی را داشته است که نسبت به رزین اپوکسی خالص ۶~ درصد افزایش یافته است.
- در بین نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی، ترکیب شامل ۰.۷۵ درصد وزنی نانو صفحات گرافن و ۱۰ درصد وزنی لاستیک XNBR بیشترین ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه را داشته است که نسبت به رزین اپوکسی خالص به ترتیب ۲۹~ و ۱۴۳~ درصد افزایش پیدا کرده است.
- به طور کلی با افزودن نانو ذرات گرافن به سامانه رزین اپوکسی/ XNBR مدول و استحکام ضربه افزایش پیدا کرده‌اند در صورتی که ازدیاد طول تا شکست و استحکام کششی دچار کاهش شده‌اند. از طرف دیگر حضور XNBR موجب افزایش استحکام ضربه و ازدیاد طول تا شکست رزین اپوکسی شده است. بنابراین با حضور همزمان یک نانو ذره و یک لاستیک در رزین اپوکسی به یک ترکیب سه تایی با توازن مناسب در خواص مکانیکی تولید شده است.

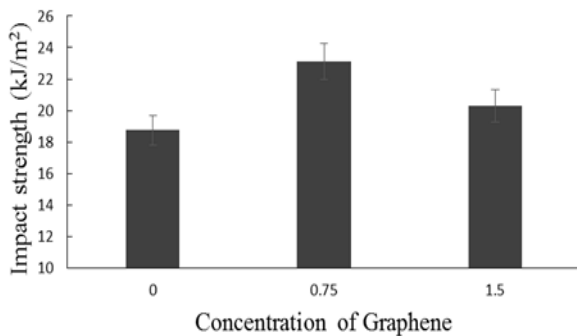


Fig. 13 The effect of graphene on impact strength of epoxy/ graphene samples

شکل 13 تأثیر حضور نانو صفحات گرافن بر استحکام ضربه نمونه‌های اپوکسی/ گرافن

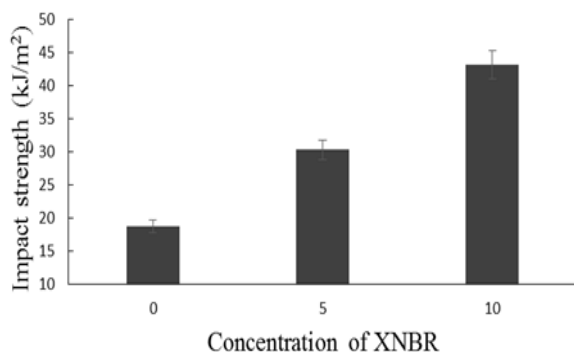


Fig. 14 The effect of XNBR on impact strength of epoxy/ XNBR samples

شکل 14 تأثیر حضور XNBR بر استحکام ضربه نمونه‌های اپوکسی/ XNBR

اما در درصد‌های بالاتر گرافن استحکام ضربه کاهش پیدا کرده است. کلوخه شدن گرافن در 1.5 درصد وزنی باعث ایجاد تمرکز تنش شده که این توزیع تنش محلی اطراف کلوخه‌ها باعث ایجاد بستر مناسب برای به وجود آمدن میکروتکرک‌ها شده و استحکام ضربه را کاهش می‌دهد [33].

شکل 14 تأثیر حضور لاستیک XNBR بر استحکام ضربه رزین اپوکسی را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، اضافه کردن لاستیک XNBR باعث افزایش استحکام ضربه رزین اپوکسی شده است. در رزین‌های اپوکسی اصلاح شده با لاستیک، انرژی زیادی هنگام تغییر شکل پلاستیک جذب می‌شود. حضور فاز لاستیکی در زمینه‌های پلیمری با پیوندهای عرضی زیاد، مثل رزین اپوکسی، از طریق اتلاف انرژی زیاد هنگام جدا شدن پیوندهای بین لاستیک و زمینه و همچنین حفره‌های به وجود آمده به دلیل حفره‌زایی ذرات لاستیک می‌تواند سامانه را چقرمه‌تر کرده و افزایش استحکام ضربه را به دنبال داشته باشد [19,33]. در این تحقیق با افزودن 10 درصد وزنی XNBR افزایش چشمگیر 130 درصدی استحکام ضربه مشاهده شده است.

اثر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و XNBR بر استحکام ضربه رزین اپوکسی در شکل 15 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کامپوزیت‌های رزین اپوکسی/ XNBR دارای استحکام ضربه بالاتری نسبت به رزین اپوکسی خالص هستند. افزودن نانو صفحات گرافن تا 0.75 درصد وزنی به این کامپوزیت‌ها باعث افزایش استحکام ضربه تا 2.4 برابر نسبت به رزین اپوکسی خالص می‌شود. همان‌طور که بحث شد، در درصد‌های بالاتر نانو صفحات گرافن (1.5 درصد وزنی) به دلیل تشکیل کلوخه‌ها باعث کاهش استحکام ضربه می‌شوند. لازم به ذکر است که این نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی نسبت به رزین اپوکسی خالص افزایش 125 درصدی استحکام ضربه داشته‌اند.

4- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، خواص مکانیکی کامپوزیت‌های بر پایه‌ی رزین اپوکسی تقویت شده با نانو صفحات گرافن و لاستیک XNBR به صورت تجربی بررسی و نتایج زیر به دست آمد:

- در بین نانو کامپوزیت‌های دوتایی، افزودن نانو صفحات گرافن به ماتریس رزین اپوکسی اثر منفی بر استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی داشته است و در 1.5 درصد وزنی بیشترین کاهش برای استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی به ترتیب 14 و 16 درصد بوده است.
- در بین نانو کامپوزیت‌های دوتایی، حضور تنها 0.75 درصد وزنی نانو صفحات گرافن در زمینه رزین اپوکسی باعث افزایش 23 درصدی استحکام ضربه شده و حضور 1.5 درصد وزنی این نانو ذرات افزایش 20 درصدی مدول کششی را به دنبال داشته است.
- در بین نانو کامپوزیت‌های دوتایی، افزودن لاستیک XNBR در 10 درصد وزنی به زمینه رزین اپوکسی باعث کاهش استحکام و مدول کششی به ترتیب به میزان 17 و 19 درصد شده است. این در حالی است که اثر چشمگیر افزایشی XNBR (در 10 درصد وزنی) روی ازدیاد طول تا پارگی و استحکام ضربه رزین اپوکسی به ترتیب 46 و 130 درصد بوده است.
- در بین نانو کامپوزیت‌های سه‌تایی، ترکیب شامل 0.75 درصد وزنی نانو صفحات گرافن و 5 درصد وزنی لاستیک XNBR بیشترین

- [14] Wang, F. L. T. Drzal, et al. "Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Graphene Nanoplatelet/epoxy Composites." *Journal of Materials Science* 50(3): 1082-1093. 2015.
- [15] Kargarzadeh, H. I. Ahmad, et al., (2015). "Mechanical Properties of Epoxy-Rubber Blends."
- [16] Bagheri, R., B. Marouf, et al. (2009). "Rubber-toughened Epoxies: A Critical Review." *Journal of Macromolecular Science®, Part C: Polymer Reviews* 49(3): 201-225.
- [17] Thomas, R., D. Yumei, et al. (2008). "Miscibility, Morphology, Thermal, and Mechanical Properties of A DGEBA Based Epoxy Resin Toughened with a Liquid Rubber." *Polymer* 49(1): 278-294.
- [18] Thomas, R., J. Abraham, et al. (2004). "Influence of Carboxyl-terminated (Butadiene-co-acrylonitrile) Loading on the Mechanical and Thermal Properties of Cured Epoxy Blends." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42(13): 2531-2544.
- [19] Mathew, V. S., C. Sinturel, et al. (2010). "Epoxy Resin/liquid Natural Rubber System: Secondary Phase Separation and its Impact on Mechanical Properties." *Journal of Materials Science* 45(7): 1769-1781.
- [20] Ratna, D. (2007). *Epoxy Composites: Impact Resistance and Flame Retardancy*, iSmithers Rapra Publishing.
- [21] Ramos, V. D., H. M. Da Costa, et al. (2005). "Modification of Epoxy Resin: A Comparison of Different Types of Elastomer." *Polymer Testing* 24(3): 387-394.
- [22] Wang, F., L. T. Drzal, et al. (2016). "Enhancement of Fracture Toughness, Mechanical and Thermal Properties of Rubber/epoxy Composites by Incorporation of Graphene Nanoplatelets." *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 87: 10-22.
- [23] Raza MA, Westwood AVK, Brown AP, Stirling C. Texture, Transport and Mechanical Properties of Graphite Nanoplatelets/silicone Composites Produced by Three Roll Mill. *Compos Sci Technol* 2012; 72:467-75.
- [24] Zakaria, M. R., M. H. Abdul Kudus, et al. (2017). "Comparative Study of Graphene Nanoparticle and Multiwall Carbon Nanotube Filled Epoxy Nanocomposites Based on Mechanical, Thermal and Dielectric Properties." *Composites Part B: Engineering* 119: 57-66.
- [25] King JA, Klimek DR, Miskioglu I, Odegard GM (2014) Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelet/epoxy Composites. *J Compos Mater*. doi:10.1177/0021998314522674.
- [26] Arends CB. *Polymer toughening*. New York (USA): Marcel Dekker Inc.; 1996.
- [27] Dadfar, M. and F. Ghadami (2013). "Effect of Rubber Modification on Fracture Toughness Properties of Glass Reinforced Hot Cured Epoxy Composites." *Materials & Design* 47: 16-20.
- [28] Poonpipat, Y., K. Leelachai, et al. (2017). "Fracture Behavior of Silica Nanoparticles Reinforced Rubber/epoxy Composite." *Journal of Reinforced Plastics and Composites*: 0731684417709952.
- [29] Leelachai, K., P. Kongkachuichay, et al. (2017). "Toughening of Epoxy Hybrid Nanocomposites Modified with Silica Nanoparticles and Epoxidized Natural Rubber." *J Polym Res* 24: 41.
- [30] I. Zaman, H.-C. Kuan, Q. Meng, A. Michelmore, N. Kawashima, T. Pitt, L. Zhang, S. Gouda, L. Luong and J. Ma, "A Facile Approach to Chemically Modified Graphene and its Polymer Nanocomposites," *Advanced Functional Materials*, Vol. 22, no. 13, pp. 2735-2743, 2012.
- [31] Zhou, W. and J. Cai (2012). "Mechanical and Dielectric Properties of Epoxy Resin Modified Using Reactive Liquid Rubber (HTPB)." *Journal of applied polymer science* 124(5): 4346-4351.
- [32] Nouri-Niyaraki, M. Ashenai-Ghasemi, F. Ghasemi, I. and Daneshpayeh, S., "Experimental Analysis of Graphene Nanoparticles and Glass Fibers Effect on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/EPDM Based Nanocomposites", In Persian, *Journal of Science and Technology of Composites*, Vol. **, No. **, pp. ***, 2016. (In Persian فارسی)
- [33] Park, Y. T., Y. Qian, et al. (2015). "Epoxy Toughening with Low Graphene Loading." *Advanced Functional Materials* 25(4): 575-585.

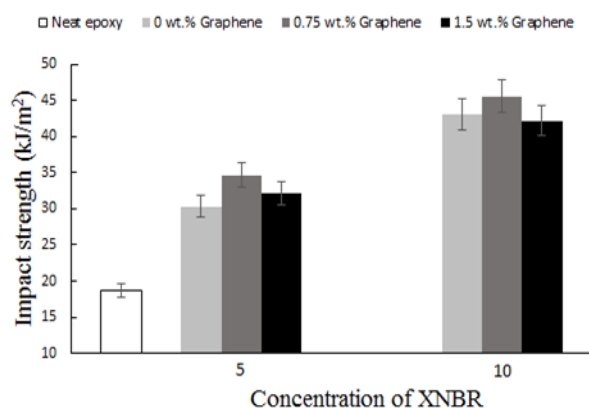


Fig. 15 The simultaneous effect of graphene and XNBR on impact strength of epoxy/ graphene/ XNBR samples

شکل 15 تأثیر حضور همزمان نانو صفحات گرافن و XNBR بر استحکام ضربه نمونه‌های اپوکسی/گرافن/ XNBR

5-سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی طبق قرارداد شماره 6913 مورخ 1396/4/3 انجام گردیده است.

6-مراجع

- [1] Jumahat, A. C. Soutis, et al., "Tensile Properties of Nanosilica/Epoxy Nanocomposites." *Procedia Engineering* 41: 1634-1640. 2012.
- [2] Bezy, N. A. Fathima, A. L., "Effect of TiO₂ Nanoparticles on Mechanical Properties of Epoxy-Resin System." *International Journal of Engineering Research and General Science*, 3(5) 143-151. 2015.
- [3] Kumar, K. P. K. Ghosh, et al., "Improving Mechanical and Thermal Properties of TiO₂-Epoxy Nanocomposite." *Composites Part B: Engineering* 97: 353-360. 2016.
- [4] Montazeri, A. J. Javadpour, et al., "Mechanical Properties of Multi-walled Carbon Nanotube/epoxy Composites." *Materials & Design* 31(9): 4202-4208. 2010.
- [5] Yue, L. G. Pircheraghi, et al., "Epoxy Composites with Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets – Dispersion and Synergy Effects." *Carbon* 78: 268-278. 2014
- [6] Ying, Z. L. Xianggao, et al., "Highly Exfoliated Epoxy/clay Nanocomposites: Mechanism of Exfoliation and Thermal/mechanical Properties." *Composite Structures* 132: 44-49. 2015.
- [7] Wei, J. T. Vo. et al., "Epoxy/graphene Nanocomposites-Processing and Properties: a Review." *RSC Advances* 5(90): 73510-73524. 2015.
- [8] Potts, J. R. D. R. Dreyer, et al., "Graphene-based Polymer Nanocomposites." *Polymer* 52(1): 5-25. 2011.
- [9] Galpaya, D., M. Wang, et al., "Preparation of Graphene Oxide/epoxy Nanocomposites with Significantly Improved Mechanical Properties." *Journal of Applied Physics* 116(5): 053518. 2014.
- [10] Wang, Y. C. Wang, et al., "Carboxyl-terminated Butadiene-acrylonitrile-toughened Epoxy/carboxyl-modified Carbon Nanotube Nanocomposites: Thermal and Mechanical Properties." *Express Polym Lett* 6(9): 719-728. 2012.
- [11] Mohammad A. Rafiee, Javad Rafiee, Zhou Wang, Huaihe Song, Zhong-Zhen Yu, and Nikhil Koratkar. *ACS Nano*, 2009, 1 (12), pp 1881-1890.
- [12] Zaman, I., T. T. Phan, et al., "Epoxy/graphene Platelets Nanocomposites with Two Levels of Interface Strength." *Polymer* 52(7): 1603-1611. 2011.
- [13] King, J. A. D. R. Klimek, et al., "Mechanical Properties of Graphene Nanoplatelet/epoxy Composites." *Journal of applied polymer science* 128(6): 4217-4223. 2013.