

خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی پوشش‌های اپوکسی در حضور نانو ذرات الاستومری NBR

علی آقاجانی^۱، محمدرضا کلایی^۲، سعیده مزینانی^۳

۱ کارشناسی ارشد، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران جنوب، تهران، ایران

۳ استادیار، پژوهشکده فناوری‌های نو، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران



تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۳۰

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۳/۰۸

چکیده

هدف از این تحقیق مطالعه خواص فیزیکی، مکانیکی و حرارتی رزین پلیمری بر پایه اپوکسی اصلاح شده با نانوذرات لاستیک نیتریل بوتادین می باشد. در ابتدا درصدهای وزنی شامل ۰، ۰/۵، ۱ و ۱/۵ از نانو الاستومر در رزین اپوکسی پخش شد، سپس مورفولوژی نانوکامپوزیت و نحوه پخش نانو ذرات الاستومر با استفاده از آزمون‌های میکروسکوپی از قبیل SEM، TEM و AFM مطالعه شد که نتایج حاصل توزیع مطلوب نانوذرات را در شرایط بهینه اختلاط و ترکیب درصد تایید می کند. استحکام کششی و استحکام ضربه نانوکامپوزیت‌های بدست آمده به عنوان دو پارامتر کلیدی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل افزایش ۲ برابری در مقدار چقرمگی و افزایش تا ۳ برابر در مقدار ازدیاد طول را در نانوکامپوزیت‌های حاوی ۱/۵ درصد وزنی نانوذرات الاستومری نشان داد. در ادامه از نمونه‌ها فیلم تهیه شد و تست‌های اختصاصی پوشش‌ها بر روی فیلم‌ها از جمله چسبندگی، سختی، ضربه و جذب آب انجام شد. نتایج آزمون‌ها افزایش چسبندگی پوشش و کاهش جذب آب را در کنار چقرمگی بیشتر تایید می کند که بهترین نتایج در نمونه‌های حاوی ۱% نانوذرات الاستومری حاصل شد.

نانو ذرات الاستومر نیتریل بوتادین، اپوکسی، خواص مکانیکی، رفتار حرارتی

واژگان کلیدی



AMNC

Physical, Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Coatings Modified with Nitrile-Butadiene Nano-rubber

A. Aghajani¹, M.R. Kalaei^{2*}, S. Mazinani³

1. MSc, Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, Tehran South Branch, Tehran, Iran

2. Associate Professor, Department of Polymer Engineering, Islamic Azad University, Tehran South Branch, Tehran, Iran

3. Assistant Professor, New Technologies Research Center (NTRC), Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran

Abstract

The main purpose of this work is to study the physical, mechanical and thermal properties of epoxy based resin modified with acrylonitrile-butadiene-rubber (NBR) nanoparticles. At first, elastomer nanoparticle (ENP) at different content was added to epoxy resin. Then, the morphology of nanocomposite and dispersion condition of elastomer nanoparticles was studied using microscopy techniques including SEM, TEM and AFM. The results showed an acceptable dispersion condition for ENPs in epoxy resin. The tensile and impact strength of nanocomposites as two key parameters were thoroughly investigated. The results depicted two times increase in the amount of toughness besides three times increase in the amount of elongation at break in nanocomposite containing 1.5wt% of ENP. Thereafter, the specific coating experiments including adhesion, hardness, impact, bending and water absorption were performed. The adhesion increased and water uptake was reduced while the toughness was enhanced. The best results were obtained in samples containing 1 wt% elastomeric nanoparticles.

Keywords

Nano NBR, Epoxy, Mechanical Properties, Thermal Property

۱- مقدمه

پودرهای لاتکس شامل ریزذرات تمام پخت شده رابری را نانو پودر الاستومر یا نانو ذرات الاستومر (ENP) می نامند که دارای اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر می باشند. به علاوه ذرات لاتکس دیگر در اندازه ی ۱۰۰-۲۰۰ نانومتر هم تولید شده اند، لذا تمام ذرات لاتکس الاستومر با اندازه ی کمتر از میکرو را ریزذرات تمام پخت شده رابری (UFPR) می نامند [۱-۳]. ذرات ENP یا UFPR دارای چگالی شبکه های عرضی بالا می باشند. بنابراین ENP نه تنها دارای خواص الاستیکی مناسب می باشد، بلکه در مقیاس نانو و پس از اختلاط با پلاستیک ها و یا رزین ها به خوبی در ماتریس توزیع می شود.

تاثیر نانو ذرات الاستومری بر خواص مکانیکی و حرارتی پی وی سی، پلی پروپیلن، پلی لاکتیک اسید و رزین فنولیک بررسی شده است. نتایج گزارش شده در این مواد حاکی از بهبود خواص مکانیکی بلاخص خواص چقرمگی با حفظ یا حتی بهبود دیگر خواص فیزیکی می باشد [۴-۱۱].

لی و همکاران [۵]، در سال ۲۰۱۲ اثر نانو ذرات الاستومری SBR را بر خواص مقاومت در برابر آتش گیری پلی پروپیلن بررسی کردند. در کنار این خاصیت خواص مکانیکی از جمله پارگی در ازدیاد طول بررسی شد که افزایش ۷۰ تا ۱۱۰ درصدی بر حسب مقدار نانو الاستومر (در کمتر از ۲ phr) در حین حفظ خواص آتش گیری گزارش شده است. وانگ و همکاران [۶]، در سال ۲۰۰۵ با استفاده از ۲ phr نانو ذرات الاستومری NBR میزان چقرمگی پی وینیل کلراید (PVC) را تا حدود ۸۰ درصد افزایش دادند. دینگ و همکاران [۷]، در سال ۲۰۰۳ تاثیر نانو ذرات الاستومری آکریلات بر خواص فیزیکی و مکانیکی نایلون ۶ را بررسی کرده و نشان دادند که افزودن ۵ phr و ۱۰ phr نانو ذره مقدار چقرمگی را به ترتیب ۱۹/۳ و ۳۱/۲ درصد افزایش داده اند. ما و همکاران [۱۰]، در سال ۲۰۰۵ نشان دادند که با افزودن ۵ درصد وزنی نانو ذرات الاستومری به رزین فنولیک مقاومت در برابر ضربه پذیری حداقل ۵۰ درصد افزایش یافته است.

رزین های اپوکسی جزء رزین های گرماسخت پر کاربرد می باشند که خواص مناسبی را از خود نشان داده اند. این رزین ها برای حدود نیم قرن به شکل تجاری استفاده می شدند. رزین های اپوکسی یکی از رزین های بسیار پر کاربرد در صنایع مختلف می باشند. این رزین ها خواص فیزیکی مناسب از قبیل جمع شدگی کم در هنگام پخت، عدم انتشار مواد فرار در حین پخت، سازگاری با طیف وسیعی از مواد، استحکام و پایداری، چسبندگی، مقاومت شیمیایی و خوردگی و عایق الکتریکی از خود نشان می دهند. به علاوه سیستم رزین های اپوکسی توانایی پخت هم در دمای محیط و هم در دماهای بالا را دارا می باشد و تنها نیاز به فشار پائینی در حین پخت دارند. بنابراین این رزین ها می توانند در شرایط مختلف به کار گرفته و پخت شوند. انتخاب اپوکسی به عنوان سیستم تقویت کننده جهت پایداری سازه های بتونی مانند دیوارها، پل ها، ستون ها و نیز پوشش دهی سطوح فلزی در صنایع مختلف سبب گسترش کاربرد آنها شده است، این خصوصیات منجر

شده تا رزین اپوکسی با بیشتر تقویت کننده ها برای تولید کامپوزیت سازگاری خوبی داشته باشد [۱۲-۱۴].

میچلی و همکارانش [۱۵]، از نانو لوله های کربنی در رزین اپوکسی استفاده کردند و مشخصات جذب ماکروویو چند نمونه از مواد کامپوزیتی بر پایه کربن برای سیستم های فضاوردی و هواپیمایی ارائه کردند که این سیستم ها شامل رزین اپوکسی تقویت شده با ۵ گونه کربن: گرافیت در اندازه میکرو، فولرن، نانو کربن لوله ای تک دیواره و چند دیواره می باشد. مواد نانو کامپوزیت هم برای جذب بهتر و هم وزن سبک تر برای جاذب ماکروویو استفاده می شوند. یکی از مشکلات رزین های اپوکسی شکنندگی آن ها می باشد، از راه های برطرف کردن این مشکل استفاده از نانو ذرات است.

ته و همکارانش [۱۶] به بررسی کامپوزیت های اپوکسی پر شده با سیلیکای گداخته، سیلیکای معدنی و پودر شیشه در درصد های حجمی مختلف تا ۴۰٪ پرداختند و مشاهده کردند که اگرچه تمامی این فیلر های معدنی می تواند منجر به کاهش ضریب حرارتی شوند اما تنها سیلیکای گداخته بالاترین چقرمگی را به اپوکسی می دهد.

هوانگ و همکارانش [۱۷] بر روی تاثیر نانو الاستومر روی چقرمگی و مقاومت گرمایی رزین های اپوکسی مطالعه کردند. همچنین خواص حرارتی رزین اپوکسی در حضور نانو ذرات الاستومری را نیز بررسی کردند. چقرمگی شبکه اپوکسی با افزودن نانو الاستومر می تواند دمای تخریب بالاتری را نسبت به اپوکسی خالص نشان دهد.

خویی و همکارانش [۱۸] خواص حرارتی رزین اپوکسی تقویت شده با نانو الاستومرها را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج نشان می دهد که دمای تجزیه اولیه با افزایش مقدار نانو ذرات الاستومری افزایش یافته است. چقرمگی و سطح شکست رزین اپوکسی نیز در حضور نانو ذرات الاستومری در این مطالعه بررسی شده و چقرمگی رزین اپوکسی در حضور نانو ذرات الاستومری بهبود یافته است. برای مقایسه استحکام چسبندگی چسب های مختلف از تست استحکام لبه برشی استفاده کردند. نتایج نشان می دهد که استحکام چسبندگی با افزودن نانو الاستومرها افزایش چشمگیری پیدا کرده است. نانو الاستومر با ایجاد زبری روی سطح استحکام چسبندگی را بهبود می دهد.

هدف از انجام این تحقیق بررسی و مطالعه اثر نانو ذرات الاستومری بر خواص فیزیکی و مکانیکی نانو کامپوزیت های اپوکسی است. در ابتدا جهت مطالعه مورفولوژی نانو کامپوزیت های ساخته شده از آزمون های میکروسکوپی استفاده شد و پس از تایید توزیع و پخش مناسب نانو ذرات به روش ارائه شده خواص مکانیکی شامل تنش - کرنش، ضربه، سختی و آزمون های فیزیکی شامل چسبندگی و نفوذ و همچنین در ادامه خواص حرارتی نانو کامپوزیت ها مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- مواد و تجهیزات

رزین اپوکسی ML-505 (دانسیته 1.184 g/cm^3) و هاردنر HA-11 از سری محصولات شرکت مهندسی مکر خریداری شده است که بر

تهیه ی فیلم و اطمینان از خشک شدن کامل فیلم ها پس از یک هفته جهت انجام آزمون بر سطح هر نمونه ۳ دالی چسبانده شد (شعاع دالی های استفاده شده ۱ سانتی متر و چسب استفاده شده 300uHu plus endfest می باشد). سپس به مدت ۴ ساعت در آن در دمای ۶۰ درجه قرار داده شد و بعد از سپری شدن یک هفته و قرار گرفتن فیلم ها در دمای محیط نیروی مورد نیاز جهت جدایش دالی از سطح نمونه ها اندازه گیری شد. ضربه پذیری پوشش توسط دستگاه ضربه با وزنه مستقیم ۸۷۹/۶ g صورت گرفت برای انجام این آزمون فیلم های به ضخامت ۳۰۰ میکرون بر روی ورقه آهنی تهیه شد. روش استاندارد آزمون جذب آب به کار گرفته D 570-89 بوده که بر اساس سرعت جذب آب می باشد. نمونه ها به صورت قطعه هایی با ابعاد (۱×۳ in) ۷۶/۲ × ۲۵/۴ mm و با ضخامت ۰/۲ ± ۳/۲ mm که به صورت فیلم بعد از خشک کامل پوشش از روی سطوح شیشه جدا شد. برای اطمینان از تکرار پذیری از هر فرمولاسیون سه نمونه مورد آزمون قرار گرفت. این نمونه ها بعد از شستشو با استون در آن با دمای ۵۰ ± ۳ به مدت ۲۴ ساعت قرار گرفتند و بعد از خشک شدن فوراً با ترازو به دقت ۰/۰۰۱ gr توزین شدند. در مرحله بعد تمامی این نمونه ها در ظرفی حاوی آب مقطر است و در دمای ۱ ± ۲۳ قرار دارد به طور کامل غوطه ور شده و در بازه های زمانی مختلف از ظرف خارج و با یک دستمال پارچه ای خشک شدند و پس از توزین شدن در هر مرحله دوباره وارد ظرف آب مقطر شدند. بازه های زمانی ابتدائی کوتاهتر (۲۴ ساعت) بودند اما به مرور این بازه ها طولانی تر (یک هفته) شدند.

۲-۲ روش تهیه نانوکامپوزیت

در ابتدا برای بدست آوردن روش بهینه اختلاط، مقدار مشخصی نانو الاستومر با همزن با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه با رزین اپوکسی پیش مخلوط شد و بعد از حدود ۲۰ دقیقه در اولتراسونیک قرار داده و مجدداً ۲۰ دقیقه با هموژنایزر با سرعت چرخشی ۱۰۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط و بعد از اضافه کردن هاردنر ۲ دقیقه با سرعت ۲۰۰۰ دور/دقیقه مخلوط شد. برای اینکه نمونه ها عاری از حباب باشند از آن خلا به مدت ۳ ساعت که ۱ ساعت قبل از مخلوط و ۲ ساعت بعد مخلوط کردن می باشد، استفاده شد. نمونه ها در قالب های سیلیکونی دمبلی شکل و مستطیل شکل برای آزمون های مکانیکی ضربه و کشش ریخته شد و ۴ ساعت در دمای محیط خشک شد و بعد از آن نمونه ها از قالب خارج و به مدت ۲ ساعت در آن با دمای ۸۰ درجه برای پخت کامل قرار داده شد.

۳-۳ بحث و نتیجه گیری

۳-۱ آزمون ریخت شناسی نانوکامپوزیت

نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی روشی برای نمونه اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت های اپوکسی حاوی ۵/۰٪ و ۱٪ و ۵/۱٪ نانوذره در بزرگنمایی ۵۰۰۰۰ در شکل ۱ مشاهده می شود.

پایه رزین اپوکسی بیسفنول A و هاردنر پلی آمینی تغییر شکل یافته تولید می گردد. در این رزین از هیچ گونه از حلال ها و رقیق کننده های غیرواکنش گرا، استفاده نگردیده و همین امر موجب می گردد که ساختار پلیمری محصول پس از واکنش بصورت ثابت و پایدار باقی بماند و دچار هیچگونه تغییرات حجمی و وزنی نگردد. در ساختار این رزین از نوعی آلیفاتیک اپوکسی استفاده شده است که موجب افزایش خواص چقرمگی و انعطاف پذیری محصول می شود. با توجه به پایین بودن ویسکوزیته محصول (۱۴۵۰ cP) امکان استفاده از تقویت کننده های مختلف در آن وجود دارد. از موارد مصرف این رزین سیستم های کامپوزیتی نیز می باشد.

نانو الاستومر مورد مصرف بر پایه NBR از موسسه تحقیقاتی Beijing SINOPEC تهیه شده است. اندازه سایز این نانو ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر (با توزیع باریک) است و کاملاً پخت شده اند.

۱-۲ آزمون ها

آزمون میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM) با مدل Vegall از کمپانی Tescan تحت ولتاژ ۲۰ kV و با بزرگنمایی های ۴۰۰۰۰ و ۷۵۰۰۰ برابر گرفته شد. جهت آزمون میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از دستگاه مدل PHILIPS TECNAI20 استفاده شد. آنالیز گرما وزن سنجی با استفاده از دستگاه TGA مدل PL-150 و ساخته Chemical Engineering Laboratories، تحت گاز نیتروژن از دمای ۲۵ °C تا ۷۰۰ °C با نرخ حرارتی ۱۰ °C.min⁻¹ استفاده شد. بررسی میزان استحکام و مدول کششی مطابق با استاندارد ASTM D ۲۳۷۰ صورت گرفت. برای این منظور آزمون بر روی نمونه هایی با ابعاد ۱۱×۲ سانتی متر مربع از فیلم آزاد لاتکس با استفاده از دستگاه Universal Test Machine از شرکت MTS، مدل 10/M، انجام گردید. آزمون با سرعت کشش ۵۰ min.mm⁻¹ در دمای محیط انجام شد. برای هر نمونه حداقل پنج تکرار صحیح منظور و میانگین نتایج گزارش شد. به منظور آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از دستگاه DME AFM, DualScopeTM, 2401 ساخت کشور دانمارک استفاده شد. سختی نمونه های فیلم های تهیه شده از رزین اپوکسی حاوی نانو الاستومر با استفاده از دستگاه سختی سنج پاندولی مدل کونینگ (Pendulum Hardness Tester) مدل ۳۰۳۴ از شرکت Elcom-eter، و مطابق با استاندارد ISO ۱۵۲۰۲۲ بررسی شد. اندازه گیری بر روی فیلم هایی به ضخامت حدود ۵۰ میکرون بر روی سطح شیشه صورت گرفت. برای هر نمونه حداقل ۵ بار از نقاط مختلف آن اندازه گیری صورت گرفت. استحکام چسبندگی بر روی زیرآبند فلزی به روش Pull off و با استفاده از دستگاه تعیین استحکام چسبندگی (Pull off Adhesion Tester) مدل ۵۲۵ از شرکت Erichsen Testing Equipment، مطابق با استاندارد ASTM D ۴۵۴۱ تعیین گردید. قبل از اجرای پوشش توسط فیلم کش سطح فلز ابتدا سمباده زده شد. ضخامت فیلم خشک حدود ۱۰۰ میکرون می باشد، بعد از

الاستومر حاوی ۰/۵٪ و ۱٪ و ۱/۵٪ نانوذرات در شکل‌های ۳ و ۴ ارائه شده است.

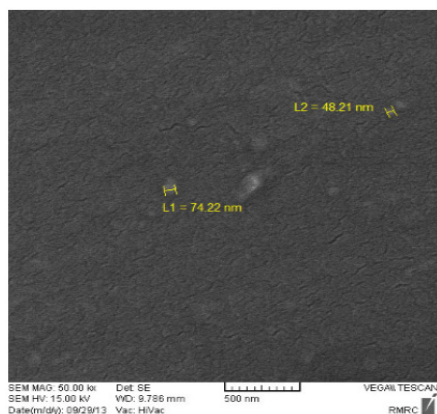
از این روش برای تعیین میزان زبری در سطح فیلم پوششی استفاده شده است. همان‌طور که در تصاویر دو بعدی و سه بعدی مشاهده می‌شود میزان زبری سطح نمونه‌ها با افزایش نانو الاستومر افزایش یافته است که ناشی تفاوت آشکار سختی دوفاز اپوکسی و الاستومر می‌باشد. تغییر مورفولوژی سطح در نمونه‌ها با افزایش تنها ۰/۵٪ از نانو الاستومر به خوبی مشهود است. با افزودن نانو الاستومر به میزان ۱٪ زبری سطح به وضوح افزایش یافته است ولی از نمونه ۱٪ به ۱/۵٪، زبری سطح تغییر چندانی پیدا نکرده است. علت این امر ممکن است به این علت باشد که نانو الاستومرها باعث افزایش چقرمگی و زبری سطح نمونه‌ها می‌شوند که این امر نتایج حاصل از خواص مکانیکی را هم تصدیق می‌کند.

۳-۲ خواص مکانیکی

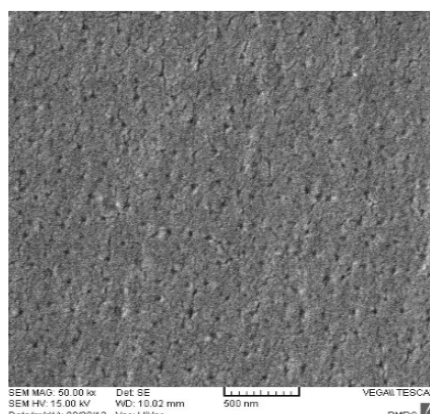
خواص مکانیکی نمونه‌ها مطابق استاندارد ذکر شده در بخش آزمون‌ها مورد آزمون تنش-کرنش قرار گرفتند و بر اساس منحنی

همان‌طور که در شکل ۱، مشخص می‌باشد مورفولوژی نانو الاستومرها کروی بوده و پخش مناسبی را در ماتریس اپوکسی در هر سه درصد ۰/۵٪ و ۱٪ و ۱/۵٪ نشان می‌دهد، همچنین با افزایش درصد نانو ذرات افزایش کلوخه‌ای شدن و بزرگتر شدن سایز جزء پراکنده مورد انتظار است که نتایج فوق آنرا تایید می‌کند. به منظور بررسی دقیق‌تر شکل فاز پراکنده از آزمون میکروسکوپ الکترون عبوری استفاده شده است. تصویر TEM برای نمونه اپوکسی حاوی ۱٪ نانو ذرات الاستومری در شکل ۲ نشان داده شده است.

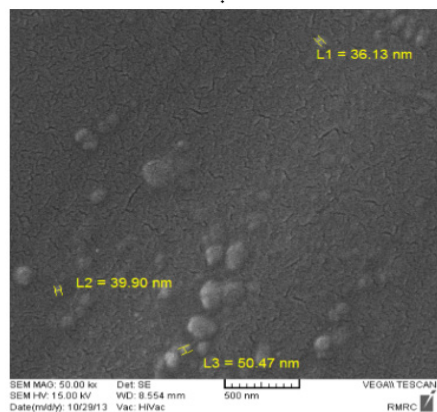
همان‌طور که در شکل‌های TEM به وضوح می‌توان دید شکل نانو ذرات الاستومر کروی بوده و دارای پخش نسبتاً مناسبی در ماتریس اپوکسی می‌باشد، همچنین اندازه ذرات در آن بین ۴۰-۷۰ نانومتر می‌باشد. با توجه به وضوح بیشتر تصاویر TEM نتایج بدست آمده از آزمون SEM در مورد سایز و مورفولوژی نانو ذرات تایید می‌شود. با وجود اختلاف رنگ نانو ذرات با زمینه در هر دو آزمون SEM و TEM جهت بررسی دقیق‌تر از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی استفاده شد که نتایج آن در ادامه گزارش می‌شود. نتایج حاصل از آزمون AFM در دو حالت دو و سه بعدی برای ۴ نمونه اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت اپوکسی/نانو



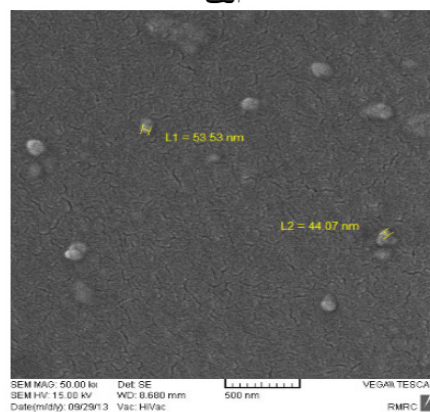
ب



الف



د



ج

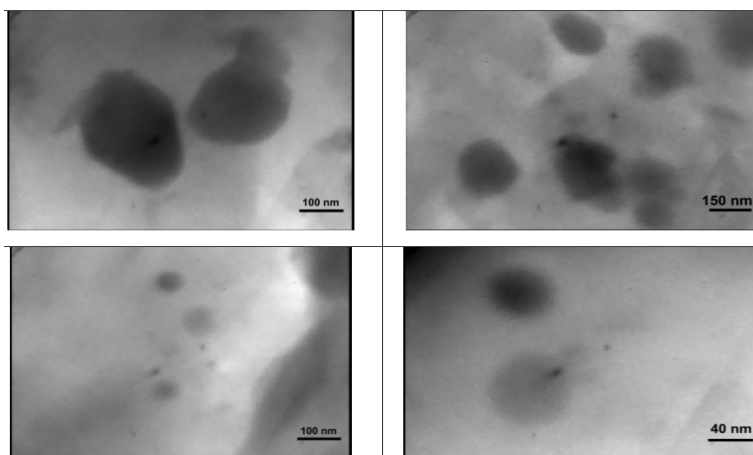
شکل ۱: تصویر SEM نمونه‌های الف) اپوکسی خالص ب) اپوکسی با ۰/۵٪ نانو الاستومر ج) اپوکسی با ۱٪ نانو الاستومر د) اپوکسی با ۱/۵٪ نانو الاستومر در برزگنمایی ۵۰۰۰۰

حد زیادی به چقرمه شدن سیستم نسبت داده می شود که ذرات نانو الاستومر پلیمر شکننده اپوکسی را به سمت چقرمه شدن سوق داده اند. پلیمرهای سخت استحکام کششی کمی داشته و تمایل به شکننده بودن را از خود نشان می دهند و در حالی که از نتایج جدول قابل مشاهده می باشد با افزودن درصد نانو الاستومر استحکام کششی نیز تا حد زیادی افزایش یافته است. با افزودن الاستومر با مدول کمتر به ماتریس اپوکسی با مدول بالاتر، همان طور که انتظار می رود مدول نهایی کاهش می یابد.

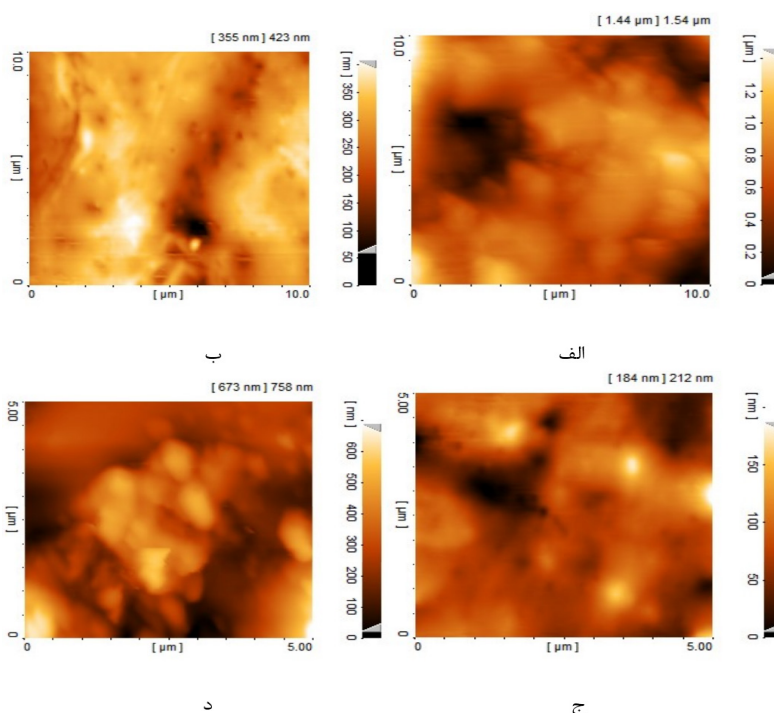
در شکل ۵ نتایج آزمون سختی نشان داده شده است. همان طور که در شکل دیده می شود با افزایش نانو الاستومر در ابتدا افت قابل توجهی را داریم و بعد با افزایش درصد نانو الاستومر سختی

تنش- کرنش نتایج آن بدست آمد. در جدول ۱ نتایج حاصل از آزمون خواص مکانیکی اپوکسی با درصدهای مختلف از نانو الاستومر ارائه شده است.

همان طور که از نتایج جدول ۱ می توان نتیجه گرفت با افزایش درصد نانو الاستومر مدول کاهش یافته و استحکام کششی و استحکام ضربه و ازدیاد طول افزایش یافته است. اضافه کردن یک فاز لاستیکی به یک پلیمر سخت، نقطه تسلیم ایجاد می شود و با افزودن مقدار بیشتر لاستیک تنش در نقطه تسلیم کاهش می یابد و علاوه بر آن استحکام کششی نیز کاهش می یابد. اندازه ذره لاستیک در یک ماتریس شکننده مهمترین عامل در رفتار تنش- کرنش یک آمیزه می باشد. افزایش ازدیاد طول و ضربه پذیری تا



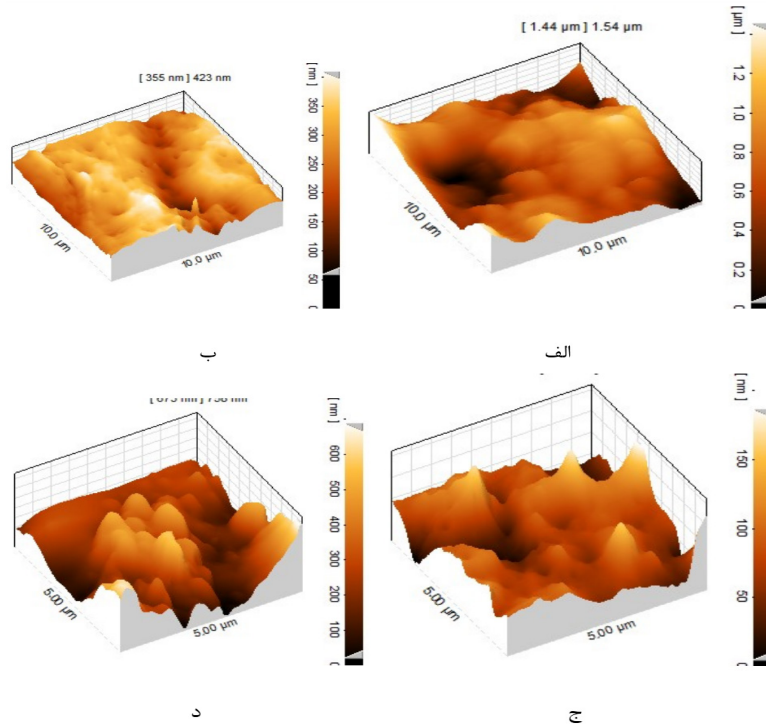
شکل ۲: تصاویر TEM برای نمونه اپوکسی حاوی ۱٪ نانو الاستومر



شکل ۳: نتایج تصویر دو بعدی AFM نانو کامپوزیت های اپوکسی با الف) ۰٪ نانو الاستومر ب) ۰/۵٪ نانو الاستومر ج) ۱٪ نانو الاستومر و د) ۱/۵٪ نانو الاستومر

با افزودن نانوذرات می‌شود. سختی در پوشش‌ها یکی از مهمترین عوامل تأثیرگذار در مقاومت سایشی و مقاومت در مقابل خراش می‌باشد، زیرا سختی به طور مستقیم به مدول ذخیره، به ویژه در ناحیه‌ی شیشه‌ای بستگی دارد. افزایش مدول در ناحیه‌ی شیشه‌ای موجب افزایش سختی می‌شود. در صورتی که مدول در ناحیه‌ی شیشه‌ای زیاد بوده و همچنین میزان ازدیاد طول در شکست هم

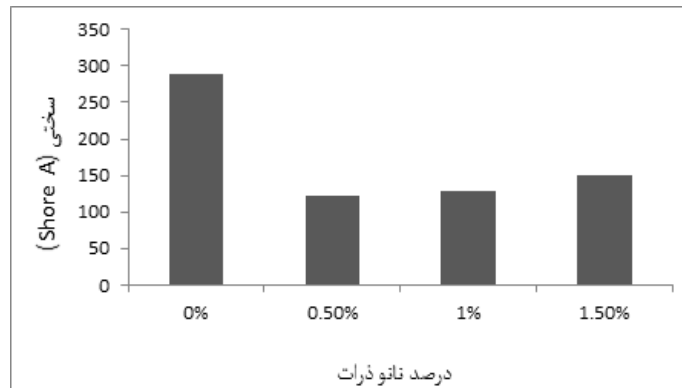
ما افزایش می‌یابد که با نتایج آزمون کشش مطابقت دارد. سختی نمونه‌ها به دو عامل بستگی دارند، مقدار نانو الاستومر افزوده شده به رزین و دمای انتقال شیشه‌ای رزین و افزایش این دو عامل منجر به افزایش سختی نانوکامپوزیت نامبرده می‌شود. به نظر می‌رسد با افزایش نانوذرات و بهبود خواص حرارتی و دمای انتقال شیشه‌ای منجر به افزایش اندک در میزان سختی نمونه‌ها



شکل ۴: تصویر سه بعدی AFM نانوکامپوزیت‌های اپوکسی با (الف) ۰٪ نانو الاستومر (ب) ۰/۵٪ نانو الاستومر (ج) ۱٪ نانو الاستومر (د) ۱/۵٪ نانو الاستومر

جدول ۱: نتایج حاصل از آزمون خواص مکانیکی اپوکسی با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر

نمونه	تنش (MPa)	ازدیاد طول (%)	مدول (Mpa)	استحکام ضربه (J/M)	چقرمگی (MPa)
اپوکسی	۳۷/۸	۱/۲	۳۰۳۵	۶/۳۹	۳۰/۲۲
اپوکسی + ۰/۵٪ نانو الاستومر	۴۵	۲/۵	۲۸۵۸	۷/۰۱	۳۱/۳۵
اپوکسی + ۱٪ نانو الاستومر	۴۹/۹	۲/۷۸	۲۶۶۱	۸/۳	۶۴/۸۹
اپوکسی + ۱/۵٪ نانو الاستومر	۵۷	۳/۱۸	۲۵۳۸	۹/۸	۶۹/۶۲



شکل ۵: سختی نمونه‌های نانو کامپوزیت اپوکسی با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر

همان طور که از شکل ۷ می‌توان دید چسبندگی با افزایش درصد نانو الاستومر افزایش یافته است که با نتایج حاصل از AFM و افزایش زبری نمونه‌ها با افزایش درصد الاستومر مطابقت دارد همان طور که می‌دانیم یکی از روش‌های افزایش چسبندگی افزایش زبری می‌باشد [۱۹]. در این پروژه با اضافه کردن نانو الاستومر زبری سطح افزایش می‌یابد و این نتیجه مستقیماً بر خواص چسبندگی بر روی زیرلایه آهن تأثیر می‌گذارد. پارامتر چسبندگی در رزین‌هایی که بعنوان پوشش مورد استفاده قرار می‌گیرند و از اهمیت بالایی برخوردار است. نکته حائز اهمیت در نانو کامپوزیت حاصل بهبود خواص مکانیکی و چقرمگی است که درحالی که اضافه کردن میزان نانو الاستومر نه تنها روی چسبندگی اثر منفی نگذاشته است بلکه چسبندگی را هم تا حدی مطلوب بهبود بخشیده است.

۳-۴ آزمون جذب آب و میزان نفوذ پذیری فیلم پوشش (خواص انتقالی فیلم پوشش)

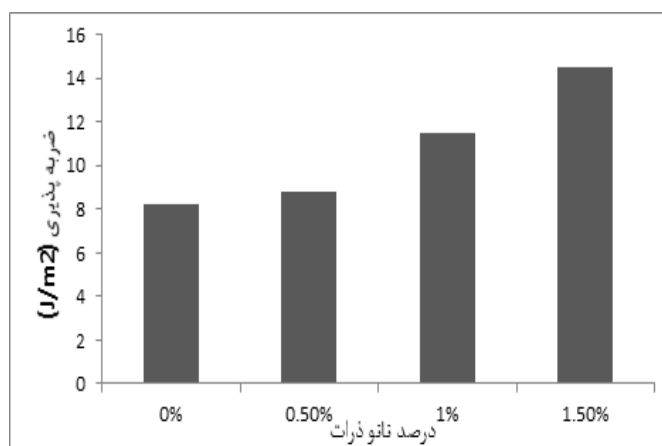
یکی از مهمترین خصوصیات کاربردی پوشش‌ها مقاومت در مقابل نفوذ آب و هوا، یا به عبارت دیگر دوام و پایداری پوشش‌ها، می‌باشد. در این شرایط جذب رطوبت اتفاق می‌افتد و ممکن

افزایش یابد، سطح زیر منحنی تنش - کرنش یا کار شکست افزایش می‌یابد و در نتیجه، زبری افزایش می‌یابد [۱۷]، که این امر با نتایج حاصل از آزمون AFM مطابقت خواهد داشت. بعد از اندازه‌گیری سختی پوشش‌ها به منظور تکمیل مطالعات خواص مکانیکی، شکل ۶ نتایج حاصل از ضربه پذیری پوشش را نشان می‌دهد.

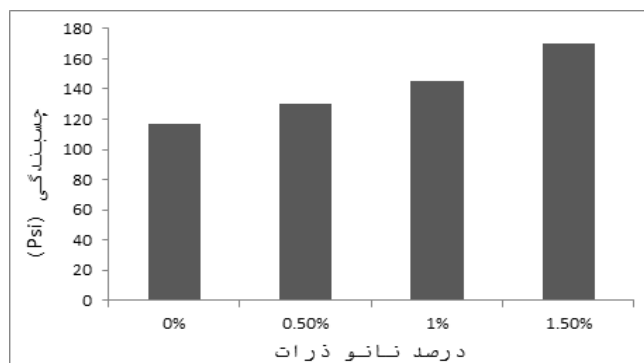
همان طور که از شکل ۶ می‌توان دید ضربه پذیری پوشش با افزایش نانو الاستومر افزایش می‌یابد. که علت این امر تمرکز تنش حاصل از ضربه بر روی قسمت‌های نانو و افزایش استحکام پوشش‌ها می‌باشد که نتایج آن با نتایج حاصل از استحکام کششی نیز مطابقت دارد. با افزایش نانو الاستومر، استحکام کششی و چقرمگی نمونه‌ها افزایش می‌یابد. افزایش چقرمگی نانو کامپوزیت را از حالت شکنندگی خارج کرده و ضربه پذیری آن را افزایش می‌دهد.

۳-۳ آزمون چسبندگی

شکل ۷ نتایج آزمون چسبندگی برای نانو کامپوزیت‌های اپوکسی با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر بر روی زیرلایه آهن را نشان می‌دهد.



شکل ۶: نتایج ضربه پذیری پوشش‌های نانو کامپوزیت با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر



شکل ۷: نتایج آزمون چسبندگی نانو کامپوزیت اپوکسی با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر بر روی زیرلایه آهن

الاستومری حاصل علاوه بر افزایش چقرمگی و چسبندگی مقاومت در برابر نفوذ آب نیز تا حد بسیار مطلوبی افزایش پیدا کرده است.

۳-۵- خواص حرارتی

گرما سنجی TGA برای ارزیابی پایداری گرمایی نانو کامپوزیت‌ها در سرعت ۱۰ °C/min در شکل ۹ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۹ مشاهده می‌شود کاهش وزن برای همه‌ی نمونه‌ها در دمای بین ۲۲۰ تا ۶۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بررسی شده است. دمای تجزیه شدن با ۵۰٪ کاهش وزن در حضور ۱٪ نانو الاستومر کمتر از اپوکسی خالص می‌باشد که احتمالاً به این علت است که حضور نانو الاستومر با ساختار آلیفاتیک باعث پایداری گرمایی کمتر نسبت به اپوکسی خالص می‌شود. که علت این امر برهم‌کنش بسیار قوی و ایجاد پیوند هیدروژنی بین اپوکسی و نانو الاستومر می‌باشد. نمودار DTG نیز در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

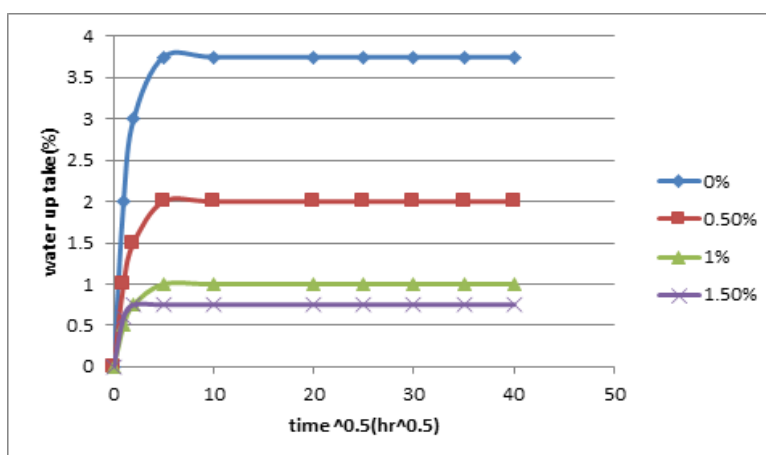
خلاصه‌ای از نتایجی که در شکل‌های بالا دیده می‌شود شامل

است منجر به متورم شدن پوشش شود. میزان رطوبت پوشش M_t طبق رابطه زیر محاسبه شد که در آن W_t وزن قطعه بعد از زمان غوطه‌وری t و W_0 وزن قطعه پیش از غوطه‌وری می‌باشد.

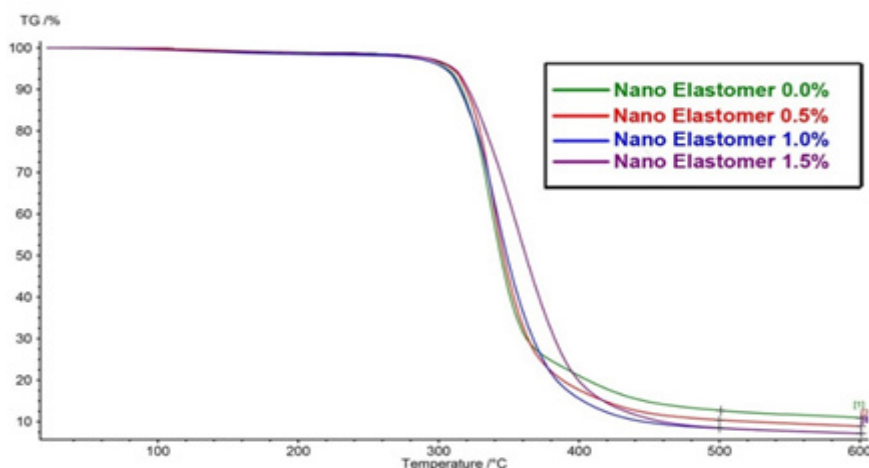
$$M_t (wt.%) = \left[\frac{W_t - W_0}{W_0} \right] \times 100$$

شکل ۸ جذب آب نمونه‌های نانو کامپوزیت با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر را نشان می‌دهد (میزان جذب آب تا فاصله زمانی ۶۰ روز محاسبه شد).

کاهش جذب آب در پوشش‌های فوق می‌تواند صدمات داخلی را متوقف کند و بر طول عمر آن بیافزاید. با توجه به ساختار آبگریز نانو ذرات و همچنین میزان شبکه‌ای شدن بالای سیستم پوشش، اثر ممانعت‌کنندگی پوشش‌ها در برابر نفوذ آب به خوبی نمایان است. وجود نانو ذرات در پوشش جذب آب را به شدت کاهش می‌دهد که خاصیت بسیار مطلوبی برای یک پوشش به شمار می‌آید. به عبارت دیگر در پوشش اپوکسی تقویت شده با نانو ذرات



شکل ۸: جذب آب نمونه‌های نانو کامپوزیت با درصد‌های مختلف از نانو الاستومر



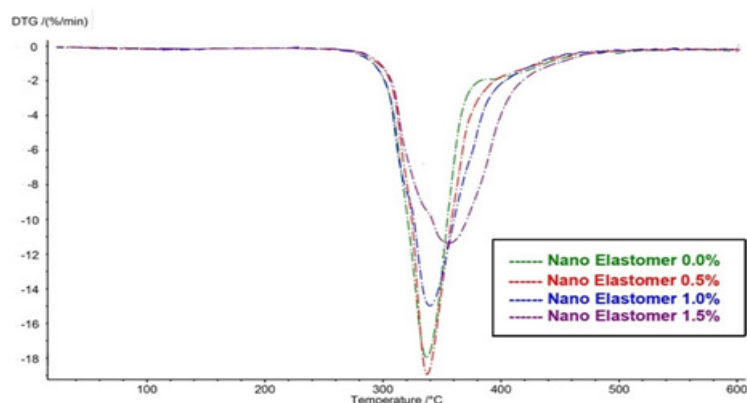
شکل ۹: منحنی TGA - اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت آن بر پایه نانو ذرات الاستومری در سرعت ۱۰ °C/min

در نتیجه به تعویق انداختن تخریب و در نهایت افزایش دماهای تخریب حرارتی می شود [۲۰]. کاهش حرکت زنجیرهای اپوکسی می تواند ناشی از افزایش اتصالات عرضی در اثر افزودن نانوذرات نیز باشد که با نتایج بدست آمده از آزمون مقاومت نفوذ آب مطابقت دارد، که با گزارشات پیشین در زمینه تاثیر انو ذرات بر خواص حرارتی در تناقض است، به عبارتی افزایش اتصالات عرضی منجر به کاهش حفرات بین زنجیرهای اپوکسی و مقاومت در برابر نفوذ آب و حرارت می شود که در ۱٪ وزنی از نانو ذرات الاستومری در حالت بهینه قرار دارد. این فرضیه و تاثیر نانو ذرات فوق در میزان اتصالات عرضی به صورت علمی در این گروه تحقیقاتی در حال بررسی است.

۴- نتیجه گیری

با افزایش درصد نانو الاستومر خواص ساختاری مانند خواص مکانیکی و خواص حرارتی بهبود یافته است که نتایج خواص حرارتی با تحقیقات پیشین مطابقت ندارد، همچنین خواص مکانیکی مانند استحکام ضربه و استحکام کشش بهبود قابل توجهی را در استحکام ضربه نشان داد. بعلاوه ازدیاد طول تا حد پارگی با افزایش درصد نانو الاستومر افزایش و مدول یانگ کاهش یافته است. نتایج آزمون SEM و TEM نشان دهنده پخش مناسب نانو ذرات الاستومر در رزین اپوکسی می باشد که با نتایج بهبود چقرمگی تایید می گردد. نتایج حاصل از آزمون AFM نشان داد با افزودن

دمای شروع تخریب و ۵۰٪ تخریب و حداکثر افت وزنی (T_m) در جدول ۲ گزارش شده است. افزایش بیشتر میزان نانوالاستومر تا ۱٪ وزنی، $T_{0.1}$ و $T_{0.5}$ را با شیب کمی افزایش داده است، ولی در ۱/۵٪ وزنی از نانوالاستومر ناگهان یک کاهش، به ترتیب 4°C و 5°C ، در هر دو دمای $T_{0.1}$ و $T_{0.5}$ مشاهده شد که این کاهش در پایداری حرارتی همان طور که گفته شد به دلیل فعالیت مخرب رادیکال های فعال ناشی از اثر کاتالیستی آن می باشد. همین روند در نرخ های گرمادهی دیگر نیز به چشم می خورد. داده های موجود در جدول فوق، از طریق پیک های موجود در منحنی DTG، به دست آمده است. T_m (بیشینه دمای تخریب) نیز مانند دو فاکتور قبل ($T_{0.5}$ و $T_{0.1}$) برای پوشش های فوق با افزایش مقدار نانو الاستومر تا درصد وزنی ۱٪ افزایش و پس از آن به دلیل فعالیت مخرب رادیکال های آزاد فعال ناشی از اثر کاتالیستی، کاهش می یابد. همچنین با افزایش نرخ حرارت دهی، T_m برای تمامی نمونه ها افزایش می یابد. افزایش در دماهای تخریب حرارتی نانوکامپوزیت های در درصد های پایین نانو الاستومر می تواند به وسیله کاهش در سرعت حرکت محصولات فرار ناشی از تخریب حرارتی (گازهای آزاد شده در خلال پیرولیز نمونه ها) در نانوکامپوزیت های پلیمری مربوط شود. کاهش در سرعت حرکت محصولات فرار منجر به ماندگاری بیشتر آنها، انجام شدن واکنش احتمالی آنها با نمونه ی در حال تخریب (یکی از احتمالات، انجام واکنش شیمیایی بازگشتی می باشد) و



شکل ۱۰: منحنی DTG اپوکسی خالص و نانو کامپوزیت آن بر پایه نانو ذرات الاستومری در سرعت $10^\circ\text{C}/\text{min}$

جدول ۲: تخریب حرارتی اپوکسی خالص و نانوکامپوزیت های

نمونه	$T_m(^\circ\text{C})$	$T_{0.5}(^\circ\text{C})$	$T_{0.1}(^\circ\text{C})$
اپوکسی	۳۱۸	۳۴۲	۳۱۲
اپوکسی + ۰/۵٪ نانو الاستومر	۳۱۹	۳۵۰	۳۱۸
اپوکسی + ۱٪ نانو الاستومر	۳۵۵	۳۵۵	۳۲۰
اپوکسی + ۱/۵٪ نانو الاستومر	۳۲۰	۳۵۰	۳۱۶

۵- مراجع

- [1] S. Khoei, A.R. Mahdavian, W. Bairamy, M. Ashjari, An investigation into the improvement of adhesive strength of polyimides by incorporation of elastomeric nanoparticles. *J Colloid Interf Sci.* 336 (2009) 872–878.
- [2] W. Dong, Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, F. Huang, Zh. Song, B. Tan, J. Qiao, Preparation of High Barrier and Exfoliated-Type Nylon-6/ Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber/Clay Nanocomposites. *Macromol.* 38(2005) 4551-4553.
- [3] M.E. Treviño-Martínez, Y. del Angel-Vargas, L.F. Ramos-de Valle, R.G. López-Campos, Synthesis of Elastomeric Nanoparticles via Microemulsion Polymerization. *J Vinyl Addit Techn.* 11(2005) 132-134.
- [4] M. Rezaei Abadchi, A. Jalali-Arani, Synergistic effects of nanoscale polybutadiene rubber powder (PBRP) and nanoclay on the structure, dynamic mechanical and thermal properties of polypropylene (PP), *Iran Polym J*, 24 (2015), 805-813.
- [5] Yi. Li, Bo Yin, M. Yang J. Feng, Effect of Ultrafine Full-Vulcanized Powdered Rubber on the Properties of the Intumescent Fire Retardant Polypropylene. *J Macromol Sci.* 49(2010) 143–154.
- [6] Q. Wang, X. Zhang, S. Liu, H. Guia, J. Lai, Y. Liu, J. Gao, F. Huang, Zh. Song, B. Tan, J. Qiao, Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance. *Polym.* 46 (2005) 10614–10617.
- [7] X. Ding, R. Xu, D. Yu, H. Chen, R. Fan, Effect of Ultrafine, Fully Vulcanized Acrylate Powdered Rubber on the Mechanical Properties and Crystallization Behavior of Nylon 6, *J Appl Polym Sci.* 90 (2003) 3503–3511.
- [8] T. Saleesung, P. Saeoui, C. Sirisinh, Mechanical and thermal properties of thermoplastic elastomer based on low density polyethylene and ultra-fine fully-vulcanized acrylonitrile butadiene rubber powder (UFNBRP). *Polym Test.* 29 (2010) 977–983.
- [9] P. SAE-OUI, CH. SIRISINHA, W. INTIYA, P. THAPTONG, Properties of Natural Rubber Filled with Ultrafine Carboxylic Acrylonitrile Butadiene Rubber Powder, *Adv. Polym. Tech.* 30(2011) 183–190.
- [10] H. Ma, G. Wei, Y. Liu, X. Zhang, J. Gao, F. Huang, B. Tan, Zh. Song, J. Qi, Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. *Polym.* 46 (2005) 10568–10573.
- [11] N. Petchwattana, S. Covavisaruchb, N. Euapanthasate, Utilization of ultrafine acrylate rubber particles as a toughening agent for poly(lactic acid). *Mater Sci Eng.* 532 (2012) 64–70.
- [12] B. Ellis, *Chemistry and Technology of Epoxy Resins* Chapman & Hall 1993.
- [13] C. May, *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, Second Edition, Marcel Dekker, 1988.
- [14] Henry Lee, K. Neville, *LETTERS - "Book Review - Handbook of Epoxy Resins"*, *Ind. Eng. Chem.* 59(1967) 16–17.

۰/۵٪ از نانو الاستومر توپولوژی سطح تغییر زیادی می‌کند و زبری سطح افزایش می‌یابد. که این امر باعث بهبود خواصی مانند ضربه‌پذیری و چسبندگی می‌شود. مقاومت در برابر نفوذپذیری آب با افزایش درصد نانو الاستومر افزایش می‌یابد که این امر احتمالاً مربوط به افزایش استحکام ناشی از اتصالات عرضی می‌باشد که با خواص حرارتی بدست آمده از این پژوهش تایید می‌شود.

- [15] D.MicheliC.ApolloR.PastoreM.Marchet, X-Band microwave characterization of carbon-based nanocomposite material, absorption capability comparison and RAS design simulation. *Compos Sci Technol.* 70 (2010) 400-409.
- [16] P.L.TehaM.MariattiaH.M.AkilaC.K.YeohaK.N.Seetharamub A.N.R.WagimancK.S.Behc, The properties of epoxy resin coated silica fillers composites. *Mater Lett.* (2007) 2156-2158.
- [17] F. Huang , Y.Liu Xiaohong, Zh. Genshuan, W. Jianming, G. Zhihai, S. Manli, Zh, Jinliang Qiao, Effect of Elastomeric Nanoparticles on Toughness and Heat Resistance of Epoxy Resins. *Macromol Rapid Comm.* 23(2002) 786-790.
- [18] S.Khooe, N.Hassani, Adhesion strength improvement of epoxy resin reinforced with nanoelastomeric copolymer. *Mat.Sci Eng.* 527 (2010) 6562–6567.
- [۱۹] ع. موذن، م.ر. کلائی، م. خراسانی، اثر نانوسیلیکا در افزایش چسبندگی چسبهای فشار حساس اکریلیکی بر روی سطح پلیپروپیلن آمایش شده با روش پلازما در نقطه بهینه، نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ، (۱۳۹۵)، ۷۹-۸۷.
- [20] M.Golshani Nasab , M.R. Kalae, Epoxy/graphene oxide/liquid polysulfide ternary nano-composites: rheological, thermal and mechanical, characterization. *RSC Adv.* 51 (2016) 45357-45368.