

The Effect of 3-Aminopropyltriethoxysilane Modified Graphene Nanoparticles on the Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane

N. Akhavan Sharif¹, M. Ehsani^{1,2,*}, D. Zaarei¹, R. Khajavi¹, M. R. Kalae^{1,3}

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

2- Department of Polymer Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute.

3- Nanotechnology Research Center, Islamic Azad University, South Tehran Branch.

Abstract

This research investigates the impact of incorporating 3-aminopropyltriethoxysilane-modified graphene nanoparticles into a polydimethylsiloxane matrix at compositions of 1%, 3%, and 5% on the mechanical properties of the resulting composites. As a silicone polymer with unique characteristics, polydimethylsiloxane plays a significant role in various industries, including electronics and polymer engineering. This polymer exhibits notable traits such as high-temperature resistance, flexibility, and excellent electrical insulation.

The utilization of nanomaterials as integral components in nanocomposites has resulted in significant improvements in diverse material properties. The synergistic combination of graphene nanoparticles with polymer matrices, particularly silicone polymers, presents an effective approach for enhancing both mechanical and thermal properties.

While polydimethylsiloxane possesses desirable attributes such as temperature resistance and flexibility, the addition of reinforcing nanomaterials is essential for further improving its mechanical properties. In this study, we added graphene nanoparticles modified with 3-aminopropyltriethoxysilane to the polydimethylsiloxane matrix and evaluated the effect of this additive on the mechanical properties of the nanocomposite.

Characterization of the final composite was conducted using FT-IR, FE-SEM, RAMAN, TGA, and XRD analyses. The results confirmed the successful synthesis of graphene oxide and demonstrated the effective physical and chemical bonding of 3-aminopropyltriethoxysilane to the surface of graphene oxide sheets.

The primary objective of this research is to develop an efficient method for enhancing the mechanical properties of polydimethylsiloxane through the use of modified graphene nanoparticles, thereby providing a solid scientific foundation for improving the performance of silicone materials in engineering and industrial applications.

Keywords

Graphene nanoparticles, polydimethylsiloxane, 3-aminopropyltriethoxysilane, scanning electron microscopy (SEM), mechanical dynamic

Article history:

Received: 05-10-2024

Accepted: 27-11-2024

Corresponding author:

*m.ehsani@ippi.ac.ir

تأثیر نانوذرات گرافن اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان بر خواص مکانیکی پلی دی متیل سیلوکسان

نادره اخوان شریف^۱، مرتضی احسانی^{۱*}، داوود زارعی^۱، رامین خواجوی^۱، محمدرضا کلایی^{۳،۱}

۱- دانشکده مهندسی شیمی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب.

۲- گروه فرآیند پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران.

۳- مرکز تحقیقات نانو، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب.

تحقیق حاضر به بررسی تأثیر افزودن نانوذرات گرافن اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به ماتریس پلی دی متیل سیلوکسان با ترکیب‌های ۱، ۳ و ۵ درصد بر خواص مکانیکی این کامپوزیت‌ها می‌پردازد. پلی دی متیل سیلوکسان به‌عنوان یک ماتریس پلیمری با ویژگی‌های منحصر به فرد، نقش مهمی در صنایع مختلف از جمله الکترونیک و مهندسی پلیمری ایفا می‌کند. این پلیمر سیلیکونی از ساختاری با مقاومت در برابر دما، انعطاف‌پذیری و عایق الکتریکی بالا برخوردار است.

استفاده از نانومواد به‌عنوان اجزای اصلی نانوکامپوزیت‌ها تأثیرات چشمگیری در بهبود خواص مختلف مواد به همراه دارد. ترکیب نانوذرات گرافن با ماتریس‌های پلیمری، به‌ویژه پلیمرهای سیلیکونی، به‌عنوان یک راه کارآمد برای بهبود خواص مکانیکی و حرارتی مواد شناخته شده است. پلی دی متیل سیلوکسان، با ویژگی‌های خاص خود از جمله مقاومت به دما، انعطاف‌پذیری و عایق الکتریکی، ممکن است دارای محدودیت‌هایی در خصوصیات مکانیکی باشد؛ از این رو، افزودن نانوموادهای اتصال‌دهنده به‌منظور بهبود این خصوصیات اهمیت دارد. در این تحقیق، نانوذرات گرافن اصلاح شده با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به ماتریس پلی دی متیل سیلوکسان افزوده شده و تأثیر این افزودنی بر خواص مکانیکی نانوکامپوزیت مورد ارزیابی قرار گرفته است. برای تجزیه و تحلیل ویژگی‌های نهایی نانوکامپوزیت، از تکنیک‌های TGA، RAMAN، FE-SEM، FT-IR و XRD استفاده شده است. نتایج نشان می‌دهد که سنتز گرافن اکساید به‌درستی انجام شده و نانوذرات ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان به‌خوبی و به‌صورت فیزیکی و شیمیایی به سطح صفحات گرافن اکساید پیوند یافته‌اند.

هدف این تحقیق دستیابی به یک روش کارآمد برای بهبود خواص مکانیکی پلی دی متیل سیلوکسان با استفاده از نانوذرات گرافن اصلاح شده و ارائه یک مبنای علمی برای ارتقاء عملکرد مواد سیلیکونی در کاربردهای مهندسی و صنعتی است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۷/۱۴

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۹/۰۷

نانوذرات گرافن، پلی دی متیل سیلوکسان، اتصال‌دهنده ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، اسکن الکترونی میکروسکوپی (SEM)، تست دینامیکی مکانیکی

واژگان کلیدی

۱- مقدمه

پلی سیلوکسان‌ها به عنوان پلیمرهای صنعتی با کاربردهای گسترده، از جمله پوشش‌های آزادکننده، به دلیل ویژگی‌هایی نظیر انرژی آزاد سطحی پایین، مدول الاستیک مناسب، دمای گذر از حالت شیشه‌ای پایین، پایداری حرارتی بالا و مقاومت خوب در برابر آب شناخته می‌شوند [۱]. در بین این پلیمرها، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) به عنوان پرکاربردترین پلیمر سیلوکسان در بازار شناخته می‌شود [۲]. این پلیمر دارای زنجیره اصلی متشکل از گروه‌های Si-O و متیلن است که وجود گروه‌های متیلن باعث کاهش انرژی آزاد سطحی می‌گردد. انرژی آزاد سطحی این پلیمر معمولاً بین ۲۰ تا ۳۰ ژول بر متر مربع است [۲]. اتصال Si-O در زنجیره پلیمری از اتصال C-C قوی‌تر و بلندتر است. انرژی اتصال Si-O و C-C به ترتیب حدود ۱۰۸ و ۸۳ کیلوکالری بر مول می‌باشد. این ویژگی‌ها منجر به افزایش چرخش و حرکت در اتصالات Si-O و به تبع آن، افزایش انعطاف‌پذیری نسبتاً زیاد این پلیمر می‌شود [۳-۵].

گرافن یکی از هسته‌های کربنی با ساختار دوبعدی است که اتم‌های کربن آن دارای اوربیتال sp^2 در ساختار هگزاگونال می‌باشد [۶]. این هسته شامل ساختارهای گرافیت، فولرن و نانوتیوب‌های کربنی است. گرافیت با ساختار لایه‌ای و اتصالات کووالانسی بین اتم‌های کربن در هگزاگون منظم تشکیل شده است. این ساختار، لایه‌های گرافیت را از طریق اتصالات ون‌در‌والس به لایه‌های زیرین متصل می‌کند و این خاصیت باعث لغزش آسان لایه‌ها بر روی یکدیگر می‌شود [۷]. خصوصیات مکانیکی، الکتریکی، حرارتی و نوری عالی گرافن، آن را به عنوان یک ماده‌ای بسیار قوی معرفی می‌کند [۶]. نانوکامپوزیت‌های پلیمری حاوی گرافن نسبت به پلیمرهای خالص از خواص مکانیکی، حرارتی، نفوذپذیری گاز و الکتریکی بهتری برخوردارند. تعامل بین زنجیره‌های پلیمری و نانوذرات گرافن موجب افزایش پایداری حرارتی این نانوکامپوزیت‌ها می‌شود [۸]. گرافن، با توجه به تجزیه حرارتی آن که با دمای حداکثر کاهش وزن مشخص می‌شود، به عنوان یک مشتق گرافیت، ویژگی‌های حرارتی بارزی را به ماتریس پلیمری منتقل می‌کند [۹].

حضور جاذبه‌های ون‌در‌والسی بین نانوذرات باعث چسبندگی و انباشت ذرات می‌شود که این امر پخش بهینه نانوذرات در ماتریس پلیمری را با چالش مواجه می‌کند. همچنین، ویژگی‌های منحصر به فرد گرافن می‌تواند پخش آن را دشوار سازد. در این راستا، تلاش‌های زیادی برای بهبود پخش نانوذرات گرافن صورت گرفته است، از جمله استفاده از سورفکتانت‌های مناسب یا اصلاح نانوذرات با مواد حاوی گروه‌های فعال. به‌عنوان نمونه، نانوذرات اکسید گرافن اصلاح‌شده با ماتریس

PDMS (پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان) به کار رفته‌اند و نتایج نشان داده است که افزودن این نانوذرات، ویژگی‌های حرارتی-مکانیکی PDMS را نسبت به استفاده از اکسید گرافن خالص به طرز قابل توجهی بهبود می‌بخشد [۱۰]. تحقیقات دیگر نیز نشان داده‌اند که نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن اصلاح‌شده، دارای دمای پایداری حرارتی بالاتری هستند و این قابلیت به پخش یکنواخت لایه‌های اکسید گرافن در مقایسه با زنجیره‌های پلیمری نسبت داده می‌شود [۱۱].

در تحقیقاتی خاص، Yan Zhang و همکاران بر روی اصلاح اکسید گرافن با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان تمرکز کرده‌اند و نتایج نشان داده است که مدول این نانوکامپوزیت‌ها به طرز قابل توجهی در مقایسه با نانوکامپوزیت‌های حاوی اکسید گرافن اصلاح‌نشده افزایش یافته است [۱۰]. همچنین، Jijun Tang و همکاران نانوکامپوزیت‌های PDMS/GO اصلاح‌شده را تهیه کرده و مشاهده کرده‌اند که اکسید گرافن اصلاح‌شده دارای پخش بهتری نسبت به اکسید گرافن خام است [۱۲].

علاوه بر این، آن‌ها متوجه شده‌اند که افزودن نانوذرات با وزن مولکولی بالاتر به داخل ماتریس پلیمری منجر به تجمع بیشتر نانوذرات می‌شود. بنابراین، این تعامل قوی بین ماتریس پلیمری و اکسید گرافن اصلاح‌شده به حضور مواد اصلاح‌کننده‌ای مانند مشتقات سیلان آمین‌دار نسبت داده می‌شود.

تاکنون تحقیقات محدودی در مورد اصلاح سطح اکسید گرافن (GO) و استفاده از آن به عنوان پرکننده در مواد پوششی PDMS انجام شده است. در این تحقیق، نانوشیت‌های اکسید گرافن سنتز شده و با استفاده از ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) اصلاح گردیدند. سپس این نانوشیت‌های اصلاح‌شده به رزین PDMS افزوده شدند و ویژگی‌های دینامیکی مکانیکی نانوکامپوزیت نهایی مورد بررسی قرار گرفتند.

۲- تجربی

۲-۱- مواد

پلیمر مورد استفاده در این تحقیق، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با وزن مولکولی ۲۰۰۰ گرم بر مول بود که از شرکت الدریدج تهیه شد. همچنین نانوذرات گرافن اکساید از دانشکده صنعتی امیرکبیر تأمین گردید. حلال‌های مورد استفاده شامل متیل اتیل کتون (MEK)، زایلن و اتانول ۹۸٪ بودند که از شرکت Merck تهیه شدند. در این پژوهش، اتصال‌دهنده شیمیایی ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) با ساختار شیمیایی $C_6H_{17}NO_3Si$ و جرم مولکولی ۱۷۹٫۲۹ گرم بر مول نیز از شرکت

Merck آلمان استفاده شد.

۲-۲- اصلاح گرافن اکساید

تجهیزات مورد استفاده جهت آماده‌سازی نمونه:

- سیستم رفلاکس برای اصلاح سطح نانوذرات
- آون خلا
- دستگاه اولتراسونیک پروب
- حمام اولتراسونیک
- دستگاه سانتریفیوژ
- هیتر
- ظرف نمونه
- پتری دیش
- ترازوی دیجیتال

مراحل آماده‌سازی:

۱. بر اساس جدول شماره ۱، مقدار موردنیاز از گرافن اکساید وزن شده و در داخل یک ارلن قرار می‌گیرد.
۲. به این مخلوط، ۹۵ سی سی اتانول مطلق و ۵ سی سی آب دیونیزه اضافه می‌شود و برای مدت ۴ ساعت اجازه می‌دهیم تا مخلوط به خوبی ترکیب شود.
۳. سپس مقدار بهینه‌ای از اتصال‌دهنده شیمیایی به‌همراه HCl ۳۷% به مخلوط افزوده می‌شود تا pH محلول کاهش یابد.
۴. پس از گذشت ۴ ساعت، NaOH (سود) به منظور افزایش pH محلول و بهبود عمل هیدرولیز اضافه می‌شود.
۵. مخلوط به همراه یک مگنت در دمای بین ۷۰-۹۰ درجه سانتی‌گراد در سیستم رفلاکس به مدت ۲۴ ساعت قرار می‌گیرد.
۶. پس از اتمام زمان، گرافن اکساید اصلاح‌شده ۴ بار با استفاده از اتانول خالص و دستگاه سانتریفیوژ شستشو داده می‌شود تا سیلان اضافی حذف گردد.
۷. در نهایت، گرافن اکساید اصلاح‌شده در یک پتری دیش قرار گرفته و برای مدت ۲۴ ساعت در آون خلا با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده می‌شود تا به‌طور کامل خشک شود.

۲-۳- سنتز گرافن اکساید- پلی دی‌متیل سیلوکسان

برای تهیه نانوکامپوزیت‌های پلی‌دی‌متیل سیلوکسان/گرافن اکساید با استفاده از روش محلولی و حلال متیل اتیل کتون، ابتدا درصد‌های وزنی مختلفی از گرافن اکساید آمین‌دار به بشر حاوی حلال متیل اتیل کتون اضافه شد و به مدت یک شب هم‌زده شد. سپس این مخلوط به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار گرفت و پس از آن به مدت ۵ دقیقه با استفاده از دستگاه فراصوت میله‌ای فراصوتی شد.

در مرحله بعد، محلولی از پلی‌دی‌متیل سیلوکسان در حلال متیل اتیل کتون تهیه و به سوسپانسیون نانوذرات اضافه گردید. این مخلوط در دمای محیط به هم زده شد تا غلیظ شود. نمونه‌های تهیه‌شده با استفاده از فیلم‌کش‌های ۳۰ و ۲۰۰ میکرون بر روی پلت‌های شیشه‌ای کشیده و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا خشک شوند [۱۴-۱۳].

۲-۴- مشخصه یابی

برای بررسی تعامل بین گرافن اکساید و اصلاح‌کننده آمینی آن، از طیف‌سنجی رامان با استفاده از دستگاه Avant's مدل URamam-532-Ci در ایران استفاده شد. طول موج لیزر مورد استفاده تقریباً ۵۳۲ نانومتر با لیزر Nd:YAG بوده و محدوده شیف‌ت رامان حدود ۱۰۰ تا ۴۶۰۰ (RS) بود.

به منظور بررسی میزان بازشدگی نانوشیت‌های گرافن و فاصله آنها، از آزمون تفرق اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید. این آزمایش با دستگاه Siemens D5000 (آلمان) در محدوده $2\theta=5-80$ درجه و با سرعت ۴ درجه در دقیقه، در ولتاژ ۲۰۰ کیلووات و جریان ۰٫۴ میلی‌آمپر و تابش Cuka انجام شد تا دقت بیشتری در بررسی نمونه‌ها حاصل گردد.

مورفولوژی نانوذرات در فیلم‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل VEGA TESCAN، ساخت جمهوری چک، بررسی شد. فیلم‌های کامپوزیت تحت نیتروژن مابع شکسته شدند و نمونه‌ها قبل از ارزیابی با لایه بسیار نازکی از طلا پوشانده شدند. برای تأیید واکنش بین گرافن اکساید و ۳-آمینوپروپیل

جدول ۱. میزان و نوع مواد مورد استفاده برای اصلاح سطحی نانوذرات با استفاده از اتصال‌دهنده شیمیایی APTES.

Table1. Amount and type of materials used for surface modification of nanoparticles using the chemical linker APTES.

Graphene Oxide Nanoparticles	Sodium Hydroxide (NaOH)	Hydrochloric Acid	Deionized Water	Absolute Ethanol	APTES Modifier	Sample
0.05 g	0.05 g	0.024 g	5 cc	95 cc	1.33 g	Amount (grrams or cc)

۳ × سانتی متر استفاده شد. نمونه‌ها تحت گرمایی در بازه دمایی ۱۵۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد با سرعت ۵ درجه سانتی‌گراد در دقیقه و فرکانس ۱ هرتز قرار گرفتند و ویژگی‌های ویسکوالاستیک آن‌ها به عنوان تابعی از دما ثبت شد. لازم به ذکر است که همگی آزمون‌ها در جوی نیتروژن انجام شدند تا افت حرارتی و اکسایش به حداقل برسد.

۳- نتایج و بحث

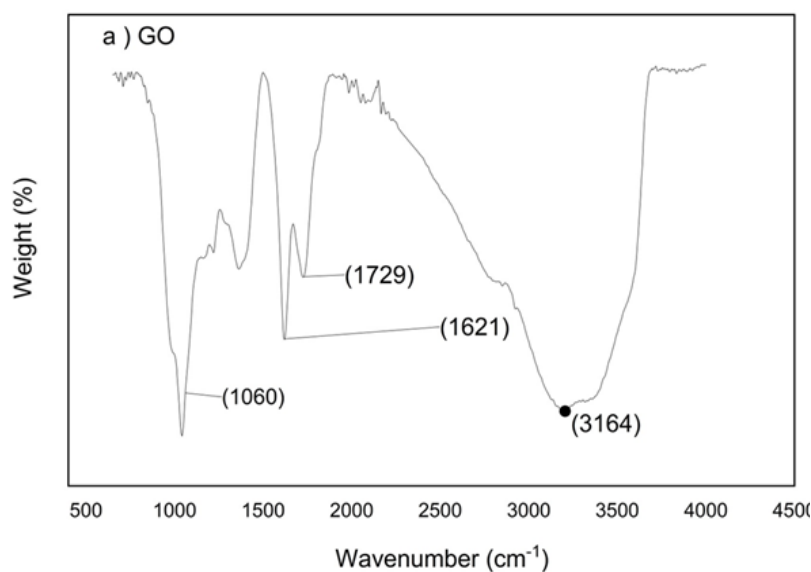
۳-۱- آزمایش‌های مشخصه یابی

۳-۱-۱- آنالیز طیف سنجی FTIR

تحلیل FTIR برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود بر سطح گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح‌شده (m-GO) و اثبات واکنش اصلاح نانوذره در شکل ۱ مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با اکسیداسیون گرافن، پیک‌های مشخصی در ناحیه C=O کربوکسیلیک اسید در 1730 cm^{-1} ، گروه C-O-C اپوکسی در 1060 cm^{-1} و حلقه آروماتیک در 1620 cm^{-1} شکل می‌گیرند. همچنین، ظهور یک پیک پهن در ناحیه $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده وجود گروه‌های هیدروکسیل و سنتز گرافن اکساید است. در طیف FTIR نانوذرات گرافن اکساید اصلاح‌شده (m-GO)، که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، ظهور پیک در ناحیه 1572 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H، ناحیه 1637 cm^{-1} مربوط به واکنش گروه‌های کربوکسیلیک اسید با گروه‌های آمینی

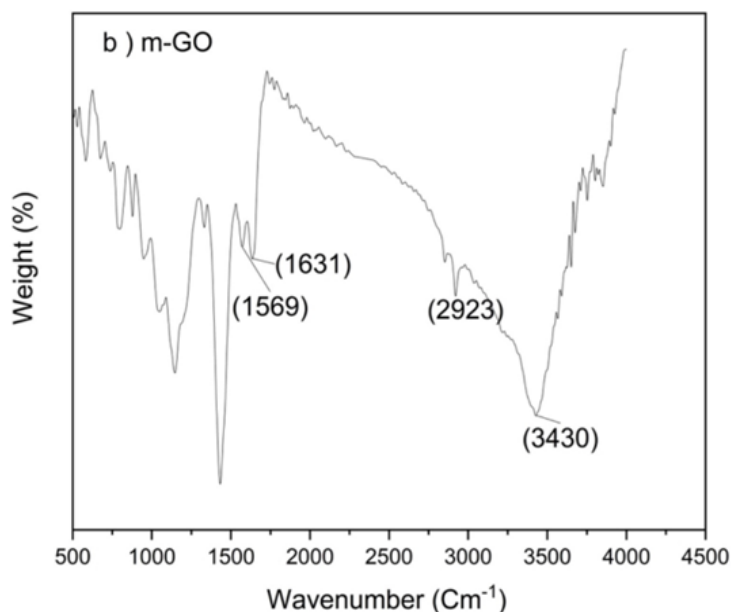
تری اتوکسی سیلان به عنوان اصلاح‌کننده، از آزمون طیف‌سنجی فوریه تبدیل مادون قرمز با انعکاس کلی (FTIR-ATR) استفاده شد. همچنین این آزمون برای بررسی تعاملات میان پلیمر و پرکننده‌ها به کار رفت. ابزار استفاده‌شده، دستگاه Equinox 55- Bruker، ساخت آلمان بود و اسپکتروسکوپی در بازه طول موج ۴۰۰-۴۰۰۰ سانتی‌متر متناسب با نیاز انجام شد. برای به‌دست آوردن طیف مادون قرمز، مشتقات گرافن اکساید به‌طور یکنواخت با پودر برمید پتاسیم (KBr) مخلوط شدند و قرص‌هایی با استفاده از آنها تهیه گردید.

آزمون گرموزن‌سنجی با استفاده از دستگاه مدل TGA1، ساخت کشور سوئیس و کمپانی METTLER، با سرعت گرمادهی ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تحت جریان نیتروژن از دمای ۰ تا ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. آزمون گرموزن‌سنجی روشی برای اندازه‌گیری مقدار و سرعت تغییر وزن ماده به صورت تابعی از زمان یا دما است. این اندازه‌گیری‌ها برای تعیین اجزای مواد و پیش‌بینی سازوکار تخریب و پایداری حرارتی ماده انجام می‌گیرند. برای مطالعه رفتار مکانیکی-دینامیکی نمونه‌ها، از دستگاهی که توسط شرکت Triton Technology ارائه شده است، استفاده شد. آزمون مکانیکی-دینامیکی به شیوه خمشی انجام شد و با استفاده از این آزمون، ویژگی‌های ویسکوالاستیک شامل مدول ذخیره، مدول اتلاف و نسبت میرایی محاسبه گردید. برای این آزمون، از نمونه‌های جامد با شکل مستطیل و ابعاد ۱



شکل ۱. آنالیز شیمیایی FT-IR نمونه گرافن اکساید.

Figure 1. FT-IR Chemical Analysis of Graphene Oxide Sample.



شکل ۲. آنالیز شیمیایی FT-IR نمونه گرافن اکساید اصلاح شده.

Figure 2. FT-IR Chemical Analysis of Modified Graphene Oxide Sample.

با هیبریداسیون SP^2 و ایجاد نقص در ساختار به علت فرآیند اکسیداسیون است. با امین دار شدن گرافن، پیک G به 1582 cm^{-1} منتقل می شود که نشان دهنده دوباره شکل گیری کربن هایی با هیبریداسیون SP^2 و احیای ساختار است. نسبت شدت دو پیک ID/IG برای نمونه های اولیه اکسید شده و امین دار شده می تواند به عنوان معیاری برای ارزیابی کربن های دچار نقص در نظر گرفته شود.

برای مثال، نسبت ID/IG برای گرافن اکساید (GO) برابر با 0.992 و برای گرافن اکساید اصلاح شده با امین (m-GO) حدود 0.943 است که نشان دهنده از دست دادن گروه های اکسیژنی در هنگام اصلاح با عامل امین دار می باشد. همچنین، افزایش شدت پیک D نشان دهنده ایجاد موقعیت های نقص ناشی از اتصال گروه های عاملی بر روی سطح نانوذرات است. نسبت شدت پیک D به پیک G برای گرافیت در حدود 0.7 است، در حالی که این نسبت برای گرافن اولیه تقریباً 1.1 می باشد که نشان دهنده فقدان کربن هایی با هیبریداسیون SP^2 در مقایسه با گرافیت است. برای گرافن اکساید، این نسبت معادل 1.14 بوده که نشان دهنده افزایش اکسیداسیون و نقص در ساختار به دلیل تشکیل پیوند کوالانسی است [۲۱].

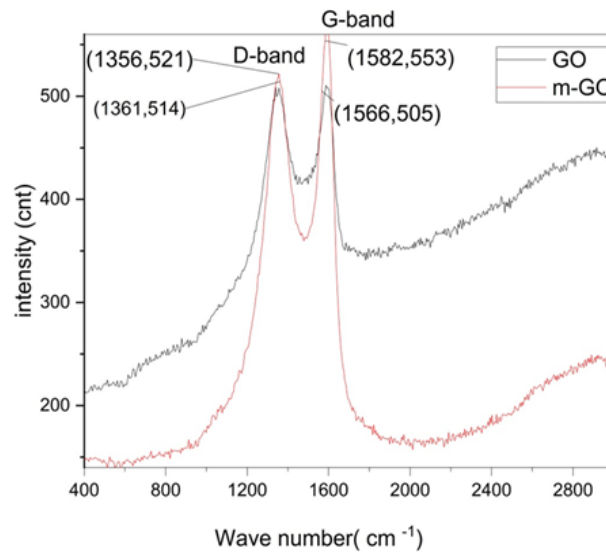
همچنین، نسبت ID/IG برای گرافن اکساید اصلاح شده با امین (m-GO) حدود 1.3 است، که نشان دهنده از دست دادن گروه های اکسیژنی در هنگام اصلاح با سیلان امین دار است [۲۲].

سیلان، ناحیه 2920 cm^{-1} مربوط به گروه های CH_2/CH_3 و پیک در ناحیه $3500-3300 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H در گروه N-H_2 است. این مشاهدات نشان دهنده سنتز ترکیب گرافن اکساید امین دار می باشد.

۳-۱-۲- طیف سنجی رامان

روش کیفی مناسب و بسیار کارآمد دیگری برای شناسایی واکنش اصلاح گرافن، طیف سنجی رامان است. در شکل ۳، طیف های رامان مربوط به گرافن و گرافن های اصلاح شده نمایش داده شده اند. این روش به دلیل دقت و صحت بالایی که در شناسایی ترکیبات مختلف دارد، به طور گسترده ای برای تحلیل ساختار و ویژگی های گرافن استفاده می شود.

به طور معمول، دو پیک واضح در نمودار الوتروپ کربنی به پیوندهای D و G شناخته می شوند. این پیک ها در حالت اولیه مشاهده می شوند و با اکسیداسیون گرافن، پیک D در فرکانس 1361 cm^{-1} ظاهر می شود. این پیک به اتم های کربنی اشاره دارد که هیبریداسیون آن ها به SP^3 تغییر کرده است. به عبارت دیگر، این پیک نشانگر بخشی از مواد است که از شکل هیبریداسیونی گرافنی خارج شده اند. پیک G نیز مربوط به اتم های کربن ورقه های گرافن است که هیبریداسیون آن ها در حالت SP^2 باقی مانده و دچار بی نظمی نشده اند و در فرکانس 1566 cm^{-1} ظاهر می شوند. مشاهده پیک ها در نواحی بالاتر نشان دهنده تخریب کربن هایی



شکل ۳. آنالیز رامان برای گرافن اکساید (GO) گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO).

Figure 3. Raman Analysis for Graphene Oxide (GO) and Modified Graphene Oxide (m-GO).

دمایی ۲۰۰-۴۵۰ درجه سانتی‌گراد به از بین رفتن گروه‌های اکسیژنی و گروه‌های آلی مانند فنیل‌آمین‌های پیوند خورده بر روی سطح گرافن مربوط می‌شود.

بهبود پایداری حرارتی در m-GO نسبت به GO ممکن است به دلیل حذف گروه‌های عاملی اکسیژن از سطح نانوصفحات گرافن اکساید باشد. رحیمی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ روی گرافن اکساید اصلاح‌شده در حضور سیلان و گرافن اکساید اصلاح‌نشده کار کردند [۲۳]. و نتیجه‌گیری کردند که حضور اتصال‌دهنده شیمیایی روی نانوذرات گرافن باعث افزایش اتصالات شیمیایی بین نانوذره و ماتریس پلیمری می‌شود و دمای آغاز تخریب حرارتی به دماهای بالاتری منتقل می‌گردد [۲۴].

منحنی‌های گرمایزن سنجی نانوذرات به منظور تعیین افت وزنی T_5 (پنج درصد) و T_{10} (ده درصد)، که به عنوان معیاری از مقاومت حرارتی به شمار می‌رود، و همچنین دمای مربوط به بیشترین سرعت تخریب (TMAX) در جدول شماره ۲ ارائه شده‌اند.

۳-۱-۳- تجزیه وزن سنجی حرارتی

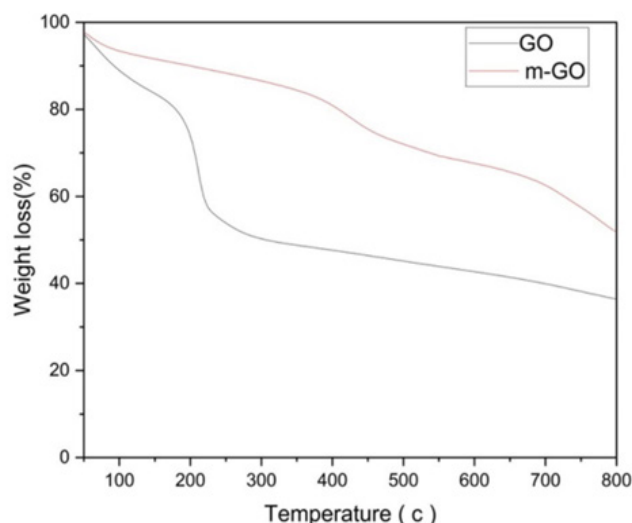
تجزیه وزن سنجی حرارتی یکی از روش‌های مؤثر برای بررسی حضور گروه‌های عاملی روی سطح گرافن و ارزیابی پایداری حرارتی گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح‌شده است. از آزمون گرمایزن سنجی به منظور بررسی تأثیر اصلاح‌کننده شیمیایی بر روی گرافن اکساید و خواص حرارتی نانومواد استفاده شده است.

نمودار دمانگاشت اکسید گرافن (GO) و گرافن اصلاح‌شده (m-GO) در شکل شماره ۴ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که برای گرافن اصلاح‌نشده، با افزایش دما، افت وزنی در حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که ممکن است به دلیل از بین رفتن ناخالصی‌ها باشد. در نمودار مربوط به GO، در محدوده دمایی ۱۵۰-۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزنی مشخصی دیده می‌شود که ناشی از تخریب گروه‌های اکسیژنی روی سطح گرافن است. همچنین، تخریب حرارتی در نمودار m-GO در محدوده

جدول ۲. جدول تغییرات دمایی گرمایزن سنجی گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO).

Table 2. Table of Thermal Weight Changes of Graphene Oxide (GO) and Modified Graphene Oxide (m-GO).

Code	$T_{5\%}$	$T_{10\%}$	$T_{Max\%}$	Weight Loss Percentage (600 degrees Celsius)
GO	62.33	89.16	212	42.5
m-Go	75.16	198	434.5	67.54



شکل ۴. آنالیز گرموزن سنجی نانو ذرات گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO).

Figure 4. Thermogravimetric Analysis of Graphene Oxide (GO) Nanoparticles and Modified Graphene Oxide (m-GO).

است به دلیل تخریب تدریجی صفحات گرافن در طول مراحل اصلاح شیمیایی باشد.

این مشاهدات نشان‌دهنده تأثیر مؤثر اصلاح شیمیایی بر ساختار و خواص نانوصفات گرافن هستند و می‌توانند به بهبود جدایش لایه‌ها و کاهش اندازه نانوصفات کمک کنند.

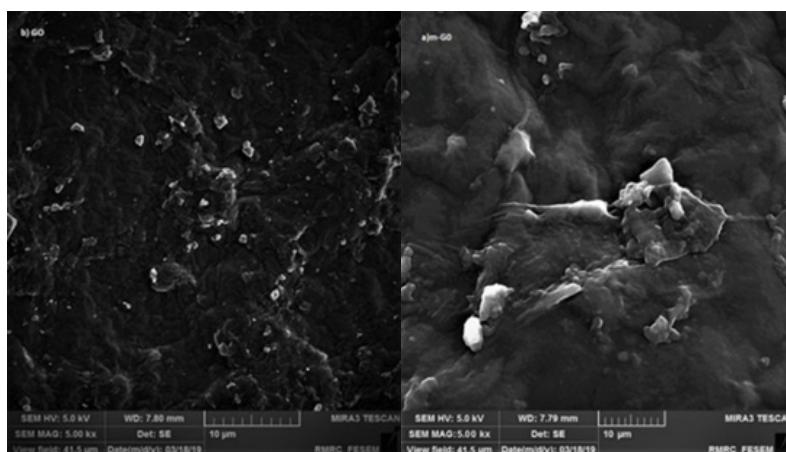
۳-۱-۵- آنالیز تفرق اشعه ایکس گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده

الگوی تفرق اشعه ایکس برای گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO) در شکل شماره ۶ نمایش داده شده است. در نانوذرات گرافن اکساید اصلاح شده، زاویه تماس 2θ به سمت چپ حرکت کرده و مقدار آن نسبت به نانوذرات گرافن

۳-۱-۴- آنالیز FE-SEM برای گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده

تصاویر SEM از نمونه‌های گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO) در شکل شماره ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که امین‌دار کردن گرافن منجر به جدایش بیشتر در لایه‌های گرافنی شده است. این پدیده ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های امین و حلال متیل اتیل کتون مورد استفاده در این آزمون است [۲۵]. همچنین، قرار گرفتن ترکیبات الی‌آمینی در بین صفحات گرافن منجر به جدایش بیشتر در بین لایه‌های آن شده است.

با توجه به تصاویر، اصلاح شیمیایی بر سطح نانوصفات گرافن باعث کاهش اندازه آن‌ها گردیده است. این کاهش اندازه ممکن



شکل ۵. تصاویر آنالیز FE-SEM به ترتیب برای الف) گرافن اکساید اصلاح شده (m-GO) و ب) گرافن اکساید GO.

Figure 5. FE-SEM Analysis Images for a) Modified Graphene Oxide (m-GO) and b) Graphene Oxide (GO).

اصلاح نشده قابل مشاهده است. این طیف‌ها تمامی پیک‌های مربوط به پیوندهای مشخص و مهم پوشش‌های نانوکامپوزیت را نمایان می‌کنند و تفاوت‌های اصلی آن‌ها در جابه‌جایی پیک‌ها به وضوح قابل مشاهده است.

همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، پیک جذبی پیوند سیلیکونی Si-CH_3 در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان برآپوشش‌ها به ترتیب در ناحیه‌های 1253 و 1263 ، 1259 cm^{-1} و 1079 ، 1066 و 1008 مشاهده می‌شود [۲۹]. همچنین، پیک مربوط به Si-O-Si به ترتیب در اعداد موجی 1079 ، 1066 و 1008 مشاهده می‌شود [۲۹].

با افزودن یک درصد وزنی گرافن اکساید (GO)، تغییر چندانی در پیک‌های فیلم مشاهده نمی‌شود؛ اما با اضافه کردن یک درصد وزنی گرافن‌های اصلاح‌شده به سیستم پلیمری، جابه‌جایی پیک‌های موجود در ناحیه $1200-1060$ cm^{-1} که به C-O پلیمرها اشاره دارد، به اعداد موجی پایین‌تر صورت می‌گیرد. این جابه‌جایی پیک‌های جذبی به اعداد موجی کمتر، نشان‌دهنده شکل‌گیری پیوند هیدروژنی و سازگاری بین گرافن‌ها و بستر پلیمری است [۳۰-۳۱].

با توجه به طیف‌های به‌دست‌آمده از آزمون طیف‌سنجی IR، افزودن گرافن اکساید (GO) به ماتریس پلیمری باعث تغییرات کمتری در اعداد موجی پیک‌های جذبی می‌شود. علاوه بر این، افزودن گرافن‌های اصلاح‌شده (m-GO) منجر به کاهش بیشتر اعداد موجی پیک‌های جذبی در مقایسه با حضور GO می‌شود، که ممکن است به سازگاری بیشتر گرافن آمین‌دار شده با پوشش اشاره داشته باشد.

اکساید اصلاح‌نشده کاهش یافته است. به ترتیب، مقادیر 2θ برابر با ۹.۲۳ و ۱۴.۶۶ مشاهده می‌شود.

با توجه به قانون پراگ، فاصله بین لایه‌های گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح‌شده به ترتیب برابر با $d = 3.097$ و $d = 4.81$ می‌باشد.

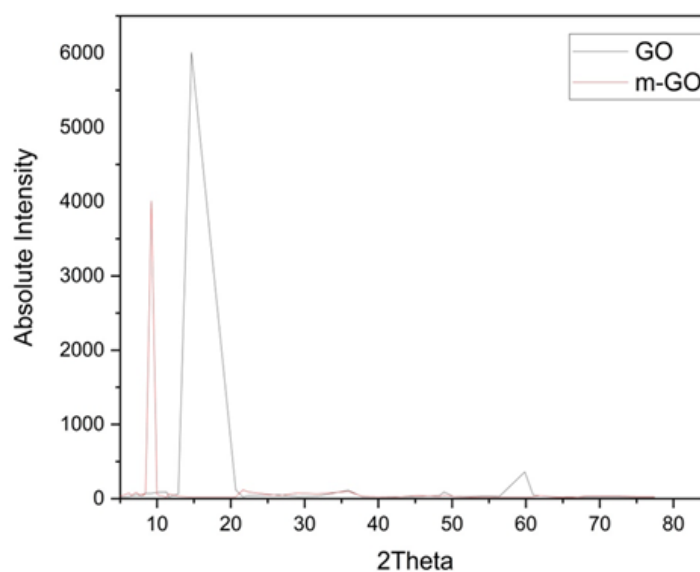
فاصله بزرگ بین لایه‌ها در این نمونه ناشی از جاذبه ضعیف بین گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار است. این نمونه، از بین نمونه‌های اکسید گرافن، دارای بالاترین نسبت C/O می‌باشد و به همین دلیل، کمترین مقدار گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار را در میان اکسید گرافن‌های تهیه‌شده به روش هامرز دارد.

این نتیجه نشان‌دهنده اصلاح سطحی نانوذرات گرافن اکسید در حضور سیلان است. تحلیل‌های انجام شده نشان می‌دهند که این اصلاحات سطحی منجر به افزایش فاصله بین لایه‌ها و کاهش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار می‌شود، که بهبودی در خواص نهایی نانوذرات گرافن اکسید اصلاح‌شده را نشان می‌دهد.

۳-۲- انجام تحلیل‌های مربوط به نانوکامپوزیت‌های پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با گرافن اکساید (GO) و گرافن اکساید اصلاح‌شده (m-GO)

۳-۲-۱- طیف‌سنجی FTIR-ATR

برای بررسی سازگاری نانوذرات با پوشش‌های کامپوزیت، از تکنیک FTIR-ATR استفاده شد. در شکل ۷، نتایج طیف‌سنجی FTIR-ATR برای نمونه‌های کامپوزیت حاوی نانوذرات اصلاح‌شده و



شکل ۶. آنالیز اشعه ایکس نانو ذرات گرافن اکساید و نانو ذرات گرافن اکساید اصلاح‌شده.

Figure 6. X-ray Analysis of Graphene Oxide Nanoparticles and Modified Graphene Oxide Nanoparticles.

• میانگین اندازه نانوذرات و انحراف معیار به شما کمک می‌کند تا توزیع اندازه نانوذرات را ارزیابی کنید.

• درصد نانوذرات یکنواخت نشان‌دهنده میزان یکنواختی توزیع نانوذرات در ماتریس PDMS است.

• فاصله بین لایه‌ای و تعداد نانوذرات در واحد حجم اطلاعاتی در مورد ساختار و چگالی نانوذرات ارائه می‌دهد.

نتایج تصویربرداری از سطح مقطع عرضی نمونه PDMS-m-GO در (شکل ۱۰) نشان داده شده است فاصله بین لایه‌ای در نمونه حاوی گرافن اکساید اصلاح‌شده در (شکل ۱۱) در حدود ۴/۵ نانومتر است که با نتایج آزمایش XRD مطابقت دارد. در این نمونه، سطح غشاء دارای چین‌خوردگی‌های یکنواختی است که نشان‌دهنده وجود گرافن اکساید در سطح پلیمر می‌باشد. در مقابل، نمونه حاوی گرافن اکساید اصلاح‌نشده دارای چین‌خوردگی‌های به مراتب کمتری می‌باشد که این موضوع نشان‌دهنده عدم توزیع یکنواخت نانوذرات در ماتریس پلیمر است.

ورود ورق‌های دو بعدی گرافن اکساید به شبکه پلیمری سه‌بعدی به دلیل ساختارهای بی‌نظیر و خصوصیات برتر آن‌ها مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته است. نتایج مطالعات پیشین نشان می‌دهد که افزودن گرافن اکساید منجر به بهبود خواص ساختاری کامپوزیت‌های پلیمری-گرافن اکساید از نظر اندازه منافذ و تخلخل می‌شود. همچنین، افزودن مواد آب‌دوست مانند گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح‌شده به غشاهای پلیمری باعث بهبود عملکرد غشاء اصلاح‌شده و کاهش پارامترهای ساختاری می‌شود.

در مقایسه بین نمونه حاوی ۵٪ وزنی گرافن اکساید و نمونه خالص، نتایج نشان داد که نمونه حاوی ۱٪ وزنی پرکننده به دلیل داشتن میزان کمتری از پرکننده، پخش شدگی بهتری نسبت

۳-۲-۲- آنالیز SEM برای نانو کامپوزیت های گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده در ماتریس پلیمری پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

در این پژوهش، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به‌منظور نمایش توزیع نانوذرات گرافن اکساید (GO) در ماتریس PDMS استفاده شده است. تصاویر مربوط به نمونه‌های حاوی گرافن اکساید اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در درصدهای وزنی ۱، ۳ و ۵ درصد در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، در نمونه‌های حاوی گرافن اکساید اصلاح‌شده، به دلیل وجود پیوندهای هیدروژنی بین نانوذرات و پلیمر، دیسپرس خوبی از نانوذرات در ماتریس پلیمر مشاهده می‌شود. به عبارت دیگر، نانوذرات به خوبی در ماتریس پلیمر پخش شده‌اند و این موضوع به وضوح در تصاویر SEM قابل مشاهده است.

در مقابل، در نمونه‌های حاوی نانوذرات اصلاح‌نشده، نانوذرات در ته ماتریس پلیمر متراکم شده و به‌طور کلی دیسپرس نشده‌اند. این عدم یکنواختی در توزیع نانوذرات می‌تواند تأثیر منفی بر خواص مکانیکی و عملکرد کلی کامپوزیت داشته باشد.

برای ارزیابی دقیق‌تر یکنواختی و همگنی توزیع نانوذرات در ساختار پلیمر، مقادیر کمی برای اندازه‌گیری و تحلیل پراکندگی نانوذرات گرافن ارائه گردیده است. این مقادیر مربوط به مشخصات نانوذرات و پراکندگی آن‌ها در ماتریس PDMS در جدول شماره ۳ مشخص شده است. تصاویر SEM توزیع نانوذرات گرافن به‌صورت واضح‌تر و دقیق‌تری نمایش می‌دهد. همچنین، برای ارزیابی همگنی ساختار ماده، مقادیر کمی برای تحلیل پراکندگی نانوذرات گرافن ارائه گردیده است. که می‌تواند به درک بهتر از تأثیر نانوذرات بر خواص نهایی کامپوزیت کمک کند.

جدول ۳. تحلیل کمی توزیع و پراکندگی نانوذرات گرافن در PDMS.

Table 3. Quantitative Analysis of DiStribution and Dispersion of Graphene Nanoparticles in PDMS.

Parameter	Value	Unit	Description
Average Size of Nanoparticles	50	Nanometers	Measured using SEM images
Standard Deviation of Nanoparticle Size	10	Nanometers	Indicates the dispersion of nanoparticle sizes
Percentage of Uniform Nanoparticles	85	Percent	Percentage of nanoparticles distributed uniformly
Interlayer Distance	4.5	Nanometers	Measured from SEM and XRD images

مشاهده شده است.

در مورد تأثیر میزان پرکننده در ماتریس پلیمر بر بهبود رفتار پلیمر در نقطه نرم‌شدگی، همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، می‌توان گفت هرچه میزان پرکننده افزایش یابد، مدول ذخیره و دمای نقطه نرم‌شدگی نیز افزایش می‌یابد. این نتایج نشان‌دهنده تأثیر مثبت میزان پرکننده در بهبود خواص پلیمر در نقطه نرم‌شدگی است

از نتایج این بررسی، می‌توان دریافت که حداکثر شیب نمودار مدول ذخیره نسبت به دما، نشان‌دهنده دمای نرم‌شدگی نمونه‌ها است. با افزودن نانوذرات گرافن اکساید اصلاح‌شده، بهبود قابل توجهی در دمای نرم‌شدگی تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است. به‌طور خاص، در نمونه حاوی ۵ درصد وزنی گرافن اکساید اصلاح‌شده، دمای نرم‌شدگی به ۸۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافت که این نشان‌دهنده تأثیر مثبت میزان پرکننده در بهبود خواص پلیمر در نقطه نرم‌شدگی است.

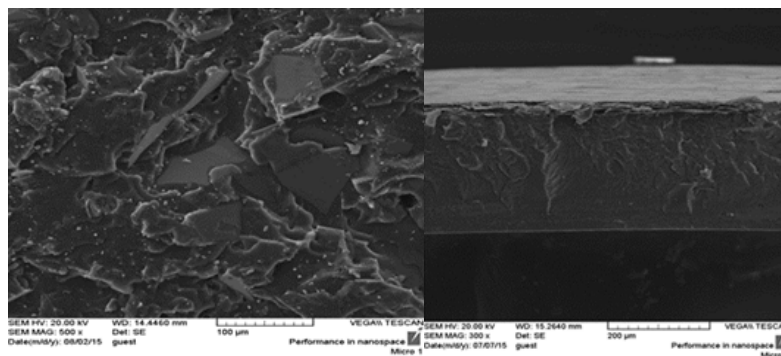
مدول اتلاف: روند بررسی مدول اتلاف با توجه به شکل شماره

به نمونه حاوی ۵٪ وزنی پرکننده دارد. نتایج حاصل از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) نشان می‌دهند که تغییرات در میزان و نوع پرکننده می‌تواند تأثیر قابل توجهی بر پخش شدگی نانوذرات در ماتریس پلیمر داشته باشد [۳۲].

۳-۲-۳- آنالیز دینامیکی- مکانیکی (DMTA) برای نانو کامپوزیت های گرافن اکساید و گرافن اکساید اصلاح شده در ماتریس پلیمری پلی دیمتیل سیلوکسان

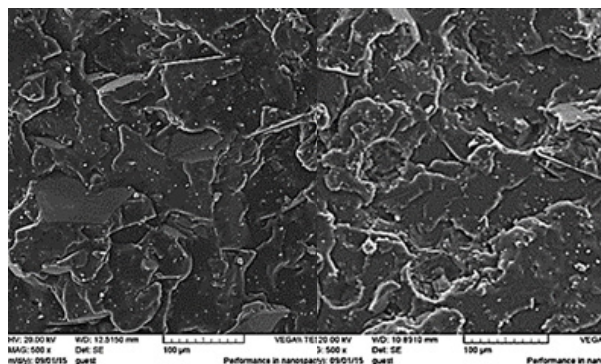
بررسی منحنی‌های مدول اتلاف، مدول ذخیره و $Tan\delta$ بر حسب دما در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ و ۱۴ نشان‌دهنده میزان مدول اتلاف، مدول ذخیره و $Tan\delta$ برای نمونه‌های حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی گرافن اکساید اصلاح‌شده است. این تحلیل انجام شده تا امکان مقایسه بهتر نمونه‌ها با یکدیگر فراهم شود.

حداکثر شیب نمودار در منحنی مدول ذخیره بر حسب دما، نشان‌دهنده دمای نرم‌شدگی نمونه می‌باشد. با افزودن نانوذرات، بهبود در دمای نرم‌شدگی تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد



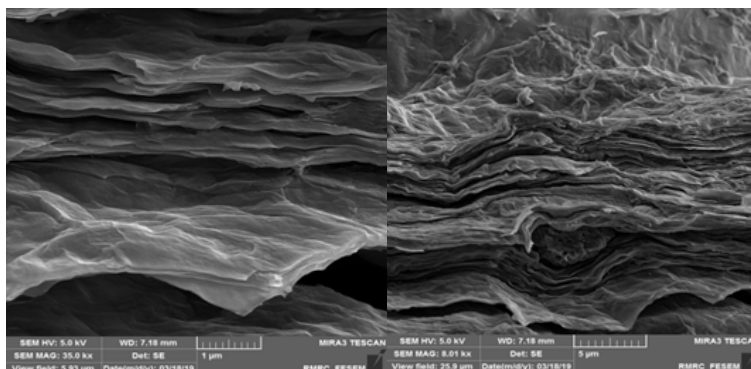
شکل ۸. تصاویر SEM نانو کامپوزیت های زمینه پلی دیمتیل سیلوکسان تقویت شده با گرافن اکساید با بزرگ نمایی ۲۰۰X (تصویر الف) مربوط به نمونه اصلاح شده و نمونه (ب) مربوط به نمونه اصلاح نشده.

Figure 8. SEM Images of Graphene Oxide Reinforced Poly(dimethyl siloxane) Nanocomposites at X200 Magnification. Image a) corresponds to the modified sample, and image b) corresponds to the unmodified sample.



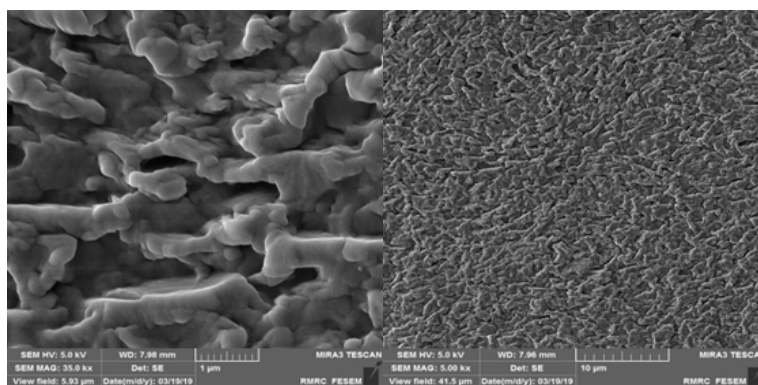
شکل ۹. تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی: الف) پلی دیمتیل سیلوکسان حاوی ۱٪ وزنی نانوذرات گرافن اکساید اصلاح‌شده، ب) پلی دیمتیل سیلوکسان.

Figure 9. Scanning electron microscope images: a) polydimethylsiloxane containing 1% by weight of modified graphene oxide nanoparticles, b) polydimethylsiloxane containing 5% by weight of modified graphene oxide nanoparticles.



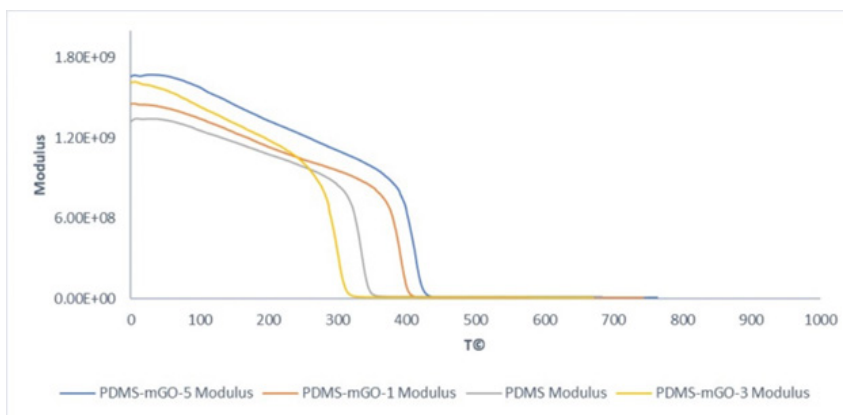
شکل ۱۰. نتایج تصویربرداری از سطح مقطع عرضی نمونه PDMS-m-GO.

Figure 10. Imaging results of the cross-sectional area of the PDMS-m-GO sample.



شکل ۱۱. تصاویر FESEM در نمونه حاوی گرافن اکساید اصلاح شده.

Figure 11. FESEM images of the sample containing Modified Graphene Oxide.



شکل ۱۲. آنالیز مدول ذخیره پلی‌دی‌متیل سیلوکسان حاوی ۱، ۳ و ۵ درصد وزنی نانوذرات گرافن اصلاح شده.

Figure 12. Storage Modulus Analysis of Poly(dimethyl siloxane) Containing 1, 3, and 5 Weight Percent Modified Graphene Nanoparticles.

خالص افزایش یافته است. با این حال، بررسی‌ها نشان می‌دهند که وجود گرافن اکساید تأثیر قابل توجهی بر میزان مدول اتلاف نداشته و تقریباً میزان مدول اتلاف برای تمامی نمونه‌ها مشابه است. تغییرات جزئی در مدول اتلاف که مشاهده شده، ممکن است به عنوان خطا در اندازه‌گیری در نظر گرفته شود.

۱۳ نشان می‌دهد که نمونه‌های حاوی گرافن اکساید اصلاح شده در مقایسه با نمونه خالص به سمت راست جابجا شده‌اند و بیشترین جابجایی مربوط به نمونه حاوی ۵ درصد وزنی گرافن اکساید اصلاح شده می‌باشد. در این نمونه، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) به میزان ۵۰ درجه سانتی‌گراد نسبت به پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

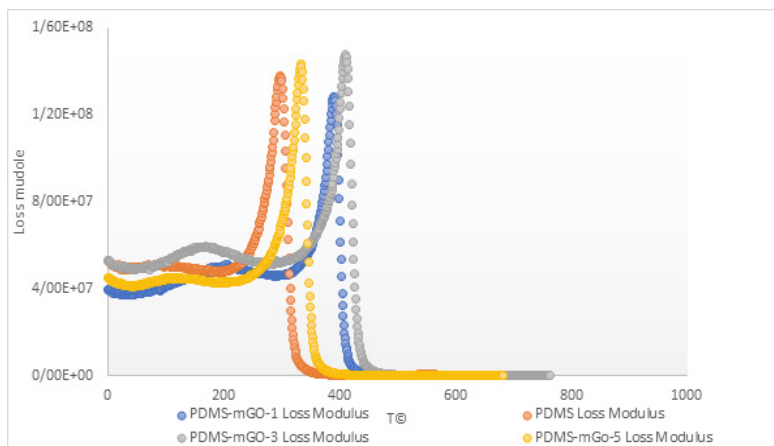
نتایج آزمون DMTA نشان‌دهنده بهبودهای قابل توجهی در خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت‌های حاوی گرافن اکساید است. جدول شماره ۴، میزان Tg (نقطه گذر شیشه‌ای) به دست آمده از آزمون DMTA را ارائه می‌دهد و به عنوان یک معیار کیفی و کمی از بهبود خواص حرارتی در نظر گرفته می‌شود.

۴- نتیجه گیری

تصاویر SEM نشان می‌دهند که امین‌دار کردن گرافن باعث جدایی بیشتر در لایه‌های گرافنی شده است. پیوندهای هیدروژنی قوی بین گروه‌های امین و محلول متیل اتیل کتون به این جدایی کمک کرده‌اند. امین‌های آلی در بین صفحات گرافن نیز به جدایی بیشتر لایه‌ها منجر شده‌اند. اصلاح شیمیایی سطح نانوصفات

در خصوص تنش اتلاف ($\tan \delta$) نیز نتایج به دست آمده نشان‌دهنده تغییرات اندک در مقایسه با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان خالص است. در شکل ۱۴، به وضوح می‌توان دید که با وجود پرکننده‌های گرافن اکساید، دمای انتقال شیشه‌ای (Tg) نسبت به نمونه خالص افزایش یافته و وجود این پرکننده‌ها ممکن است به محدودیت حرکت زنجیره‌های پلیمری و در نتیجه، افزایش دمای نرم‌شدگی نمونه منجر شده باشد.

در نمودار مربوط به تغییرات در دماهای ۷۵ تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، که تغییرات پس از نقطه نرم‌شدگی را نشان می‌دهد، مشاهده می‌شود که نمونه‌های حاوی گرافن اکساید نسبت به نمونه خالص، دمپینگ کمتری دارند. این بهبود ناشی از کاهش تحرک زنجیره‌های پلیمری به واسطه افزودن گرافن اکساید است.



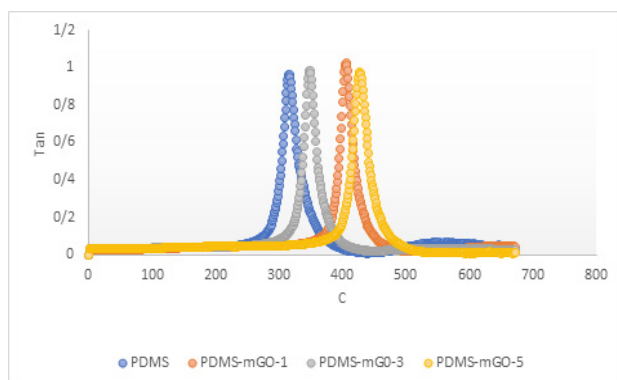
شکل ۱۳. مدول اتلاف پلی دی متیل سیل کسان با پلی دی متیل سیل کسان حاوی ۱-۳-۵ درصد وزنی نانو ذرات گرافن اصلاح شده.

Figure 13. Loss modulus of polydimethylsiloxane with polydimethylsiloxane containing 1-3-5% by weight of modified graphene oxide nanoparticles.

جدول ۴. میزان Tg (نقطه نرم‌شدگی) به دست آمده از آزمون DMTA.

Table 4. Tg (Glass Transition Temperature) Obtained from DMTA Testing.

Sample	Glass Transition Temperature (Tg) °C
Pure Sample	25
Sample Containing 1% Graphene Oxide	70
Sample Containing 3% Graphene Oxide	48
Sample Containing 5% Graphene Oxide	80



شکل ۱۴. مدول اتلاف پلی‌دی‌متیل سیلوکسان با پلی‌دی‌متیل سیلوکسان حاوی ۱-۳-۵ درصد وزنی نانو ذرات گرافن اصلاح شده.

Figure 14. Loss Modulus of Poly(dimethyl siloxane) with Poly(dimethyl siloxane) Containing 1, 3, and 5 Weight Percent Modified Graphene Nanoparticles.

به دلیل بزرگ‌تر بودن نسبت سطح به حجم نانوذرات و در نتیجه ایجاد پیوندهای مکانیکی قوی‌تر بین نانوذرات و بستر پلیمری باشد. همچنین، با تحقق یکنواختی در توزیع نانوذرات، می‌توان انتظار داشت که خواص مکانیکی نسبت به نمونه‌های با غلظت پایین‌تر بهبود بیشتری یابد.

به‌علاوه، مقدار بهینه نانوذرات می‌تواند منجر به بهبود خواص مکانیکی شود؛ اما در صورتی که غلظت نانوذرات از یک حد معین فراتر رود، ممکن است مشکلات تجمع و ته‌نشینی آن‌ها منجر به عدم یکنواختی در توزیع و کاهش خواص مکانیکی گردد. بنابراین، تعیین یک غلظت بهینه برای نانوذرات در سیستم پلیمری ضروری است تا از به حداکثر رساندن تأثیر مثبت آن‌ها بر خواص مکانیکی اطمینان حاصل شود.

مدول اتلاف همچنین نشان می‌دهد که میزان دمای انتقال شیشه‌ای با افزایش میزان پرکننده افزایش یافته است. با افزودن گرافن اکساید اصلاح‌شده، تفاوت معنی‌داری در مدول اتلاف نمایان نشده است.

با توجه به نمودار دمپینگ، افزودن نانوذرات باعث افزایش دمای نرم‌شدگی شده و حضور نانوذرات اصلاح‌شده باعث افزایش بیشتر این دما می‌شود. این افزایش می‌تواند به وجود پرکننده‌های نانو ساختار با سطح تماس بیشتر با پلیمر و ایجاد پیوند مکانیکی مؤثر توسط نانوذرات اصلاح‌شده بازگردد.

در نتیجه، یافته‌های حاصل از مطالعه نمونه‌های حاوی گرافن اکساید اصلاح‌شده نشان می‌دهد که این نانوذرات بهبودهای قابل توجهی در خواص مکانیکی ماتریس پلی‌دی‌متیل سیلوکسان ایجاد کرده‌اند. این بهبودها به دلیل سازگاری بیشتر و پیوندهای مکانیکی قوی‌تر نانوذرات اصلاح‌شده با ماتریس پلیمری استفاده شده قابل توجه است.

گرافن باعث کاهش اندازه آن‌ها و تخریب تدریجی صفحات در مراحل اصلاح شده است.

آزمون گرم‌ماژن سنجی نشان داده است که افت وزنی در دمای حدود ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در گرافن اصلاح‌نشده مشاهده می‌شود، که ممکن است به دلیل از بین رفتن ناخالصی‌ها باشد. در حالی که در گرافن اصلاح‌شده، تخریب حرارتی تا دمای ۴۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده شده است که به از بین رفتن گروه‌های اکسیژنی و آلی مانند فنیل‌آمین‌ها مرتبط است.

الگوی تفرق اشعه ایکس نشان می‌دهد که گرافن اصلاح‌شده دارای فاصله بین لایه‌های بزرگ‌تری نسبت به گرافن اصلاح‌نشده است. این افزایش فاصله به دلیل جاذبه ضعیف بین گروه‌های عاملی اکسیژنی موجود در نمونه می‌باشد.

منحنی‌های مدول اتلاف، مدول ذخیره و $Tan\delta$ بر حسب دما نشان می‌دهند که افزودن نانوذرات به پلیمر باعث بهبود دمای نرم‌شدگی تا ۵۰ درجه سانتی‌گراد شده است. وجود نانوذرات اصلاح‌شده به میزان بیشتری اثرگذار بوده و باعث افزایش دمای نرم‌شدگی بیشتری در مقایسه با نانوذرات اصلاح‌نشده شده است.

تأثیر غلظت نانوذرات بر خواص مکانیکی

تحلیل‌های انجام‌شده نشان می‌دهند که تغییر غلظت نانوذرات در ماتریس PDMS تأثیر قابل توجهی بر خواص مکانیکی دارد. با افزایش غلظت نانوذرات، مدول ذخیره و دمای نرم‌شدگی به طرز معناداری افزایش می‌یابد. این پدیده به دلیل افزایش تعداد نانوذرات در سیستم و بهبود نقاط تماس بین نانوذرات و بالک پلیمر است. با افزایش غلظت، نانوذرات بیشتر به عنوان هسته‌های تقویت‌کننده عمل کرده و ارتباطات مکانیکی مؤثرتری را ایجاد می‌کنند.

نکته حائز اهمیت آن است که دما نرم‌شدگی و مدول اتلاف نیز با افزایش مقدار نانوذرات افزایش می‌یابند. این افزایش می‌تواند

۵- مراجع

- [1] Meyer, A., Baier, R., Wood, C. D., et al. (2006). Title of the article. *Biofouling*, 22(6), 411–423.
- [2] Matinlinna, J. P., Lung, C. Y. K., & Tsoi, J. K. H. (2018). A review. *Dental Materials*, 34(1), 13–28.
- [3] Son, S. B., Huang, F., Bae, T.-S., & Hong, W.-K. (2017). Title of the article. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 384–389.
- [4] Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., et al. (2011). Title of the article. *Progress in Materials Science*, 56(8), 1178–1271.
- [5] Lee, S., Seok, D., Jeong, Y., & Sohn, H. J. (2020). Title of the article. *Journal of Polymer Science*, 30(1), 38–45.
- [6] Yang, X., Shang, S., & Li, L. (2011). Title of the article. *Journal of Applied Polymer Science*, 120(3), 1355–1360.
- [7] Zhang, Y., Zhu, Y., Lin, G., et al. (2013). Title of the article. *Polymer (Guildf)*, 54(14), 3605–3611.
- [8] Kishore, J., Narayan, R., & Alhassan, S. M. (2017). Title of the article. *Progress in Organic Coatings*, 111, 343–353.
- [9] Lei, W.-W., Li, H., Shi, L.-Y., et al. (2017). Title of the article. *Applied Surface Science*, 404, 230–237.
- [10] Tang, J., Yao, W., Li, W., et al. (2018). Title of the article. *Journal of Coatings Technology and Research*, 15(2), 375–383.
- [11] Yoo, M. J. & Park, H. B. (2018). Effect of hydrogen peroxide on properties of graphene oxide in Hummers method. *Carbon*.
- [12] Zaaba, N. I., et al. (2017). Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method: solvent influence. *Procedia Engineering*, 184, 469–477.
- [13] Divakaran, N., Zhang, X., & Kale, M. B. (2020). Title of the article. *Applied Surface Science*, 502, 144164.
- [14] Chen, W., Yan, L., & Bangal, P. R. (2010). Title of the article. *Carbon (N.Y.)*, 48(4), 1146–1152.
- [15] Jeddi, K., Taheri, N., Jafari, H., & Khonakdar, H. A. (2010). Enhanced ionic conductivity in PEO/PMMA glassy miscible blends: role of nano-confinement of minority component chains. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48, 2065–2071.
- [16] Tyagi, M., Arbe, A., Colmenero, J., Frick, B., & Stewart, J. R. (2006). Dynamic confinement effects in polymer blends: a quasielastic neutron scattering study of the dynamics of poly(ethylene oxide) in a blend with poly(vinyl acetate). *Macromolecules*, 39, 3007–3018.
- [17] Colmenero, J. & Arbe, A. (2007). Segmental dynamics in miscible polymer blends: recent results and open questions. *Soft Matter*, 3, 1474–1485.
- [18] Bouazizi, N., Vieillard, J., Bargougui, R., et al. (2019). Title of the article. *Journal of Alloys and Compounds*, 771, 1090–1102.
- [19] Vuppalladadiam, S. S. R., Agarwal, T., et al. (2020). Title of the article. *Materials Science and Engineering: C*, 110, 110647.
- [20] Zhang, Z., Zhang, J., Li, S., Liu, J., et al. (2019). Title of the article. *Composites Part B: Engineering*, 176, 107338.
- [21] Singh, V. V., Sharma, P. K., Shrivastava, A., et al. (2020). Title of the article. *Electroanalysis*, 1512020.
- [22] Rana, S. & Jonnalagadda, S. B. (2017). Title of the article. *Communications*, 92, 31–34.
- [23] Rahimi, A. & Mahdavi, H. (2019). Title of the article. *Journal of Water Process Engineering*, 32, 100960.
- [24] Serodre, T., Oliveira, N. A. P., et al. (2019). Title of the article. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30(11), 2488–2499.
- [25] Ren, Y., Zhang, Z., Fang, S., & Yang, M. (2002). Application of PEO based gel network polymer electrolytes in dye-sensitized photoelectrochemical cells. 71, 253–259.
- [26] Yang, Y., Yu, W., & He, S. (2019). Title of the article. *Applied Clay Science*, 168, 304–311.
- [30] Vuppalladadiam, S. S. R., Agarwal, T., et al. (2020). Title of the article. *Materials Science and Engineering: C*, 110, 110647.
- [31] Sharma, D., Jia, W., Long, F., Pati, S., et al. (2019). Title of the article. *Bioactive Materials*, 4,

142–150.

[32] Abdel Rehim, M. & Turkey, G. (2019). Title of the article. Journal of Applied Polymer Science, 136(47), 48253.