

تأثیر نانوذرات رس و نانولوله کربنی بر خواص کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه*

مقاله پژوهشی

فؤاد جاودانه^(۱) آرمان صدقی^(۲) فرانک فرهادی نیا^(۳)

چکیده کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه یکی از انواع کامپوزیت‌ها است که در سال‌های اخیر به دلیل خواص خوب و قیمت تمام‌شده پایین مورد توجه قرار گرفته است. استحکام خمشی نسبتاً پایین و احتمال برش بین لایه‌ای بالا، از مواردی است که کاربرد کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه را محدود کرده است. تحقیقات زیادی برای شناسایی روش‌های بهبود خواص این کامپوزیت و در نتیجه افزایش دامنه کاربردهای آن، به ویژه از طریق ساخت کامپوزیت هیبرید با اضافه کردن ذرات تقویت‌کننده به زمینه انجام شده است. در این میان نانوذرات رس و نانولوله‌های کربنی به دلیل عملکرد مناسب در زمینه اپوکسی به عنوان تقویت‌کننده، مورد توجه قرار گرفته‌اند. افزودن این ذرات هرچند سبب بهبود خواص کامپوزیت شده اما عموماً روش‌های تولید پیشنهادی، سبب افزایش هزینه تولید این کامپوزیت شده و این تحقیقات، عملاً نتیجه‌ای درخور برای صنعت به همراه نداشته‌اند. در این تحقیق نانورس و نانولوله کربنی به وسیله روش اختلاط مکانیکی با هم‌زن مکانیکی ساده با سرعت $300-400 \text{ rpm}$ به زمینه اپوکسی اضافه شده و تغییرات استحکام خمشی و برشی بین لایه‌ای کامپوزیت‌های هیبرید و کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد، افزایش نانوذرات رس به زمینه کامپوزیت سبب افزایش استحکام خمشی می‌شود و بیشترین میزان افزایش استحکام خمشی حدود ۲۵٪ و مربوط به نمونه حاوی ۰.۵٪ نانورس نسبت به نمونه بدون نانوذرات رس است. استحکام برشی بین لایه‌ای نیز با افزودن ۲٪ نانورس به میزان ۵٪ افزایش یافته است. با این وجود افزودن نانولوله کربنی در این روش تولید، تأثیری معکوس بر خواص داشت.

واژه‌های کلیدی کامپوزیت هیبرید، اپوکسی/الیاف شیشه، استحکام برشی، برش بین لایه‌ای، نانوذرات رس، نانولوله کربنی.

مقدمه

ذرات تقویت‌کننده در یک زمینه از جنس پلیمر قرار گرفته‌اند و در نتیجه ماده‌ای با خواص فیزیکی و مکانیکی ایجاد می‌شود که هیچ‌کدام از مواد مورد استفاده به عنوان زمینه یا تقویت‌کننده‌ها، به تنهایی دارا نیستند [3]. کامپوزیت‌های زمینه پلیمری خواص بسیار خوب شیمیایی و مقاومت در برابر خوردگی را دارا هستند. استفاده از این نوع کامپوزیت‌ها به دلیل وزن سبک، استحکام بالا و قابلیت ساخت شکل‌های پیچیده آیرودینامیکی در صنعت حمل‌ونقل سبب کاهش هزینه‌های مصرف سوخت شده است. همچنین مقاومت به خوردگی خوب این نوع کامپوزیت‌ها و هزینه تولید پایین آن‌ها سبب کاهش قیمت ماشین‌آلات و کاهش هزینه‌های تعمیر و نگهداری به دلیل افزایش عمر مفید قطعات شده است [4].

امروزه کامپوزیت‌ها جایگزین بسیار مناسبی برای مواد معمول فلزی و پلیمری به شمار می‌روند و حتی در بسیاری موارد عملکردی بهتر هم دارند. مهم‌ترین دلیل برتری کامپوزیت‌ها در بسیاری موارد سبک‌تر، مستحکم‌تر و ارزان‌تر بودن آن‌ها نسبت به مواد معمول است. کامپوزیت‌ها به صورت عمومی برای ساخت پل‌ها، ساختار بدنه قایق‌ها، پنل‌ها یا استخرهای شنا، بدنه ماشین‌های مسابقه، حمام‌ها و مخازن ذخیره‌سازی، کاربردهای نیازمند مقاومت به سایش و وزن کم و... مورد استفاده قرار می‌گیرند [1]. کامپوزیت‌ها را می‌توان به سه دسته تقویت‌های با ذرات تقویت‌کننده، کامپوزیت‌های با الیاف تقویت‌کننده و کامپوزیت‌های ساختاری (لایه‌ای و ساندویچ پنل) تقسیم‌بندی کرد [2].

کامپوزیت‌های زمینه پلیمری موادی هستند که الیاف یا

* تاریخ دریافت مقاله ۱۳۹۹/۳/۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۰/۵/۱۵ می‌باشد.

(۱) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانش‌آموخته دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ساوه.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار، گروه مهندسی مواد، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، تهران.

(۳) کارشناس ارشد مهندسی مواد، دانش‌آموخته دانشگاه بین‌المللی امام خمینی، تهران.

می‌شود. فاز زمینه باید ویژگی‌های ذیل را دارا باشد:

۱. پایداری شکل و اندازه قطعه را فراهم کند.
۲. امکان توضیح مناسب تقویت‌کننده‌ها را فراهم آورد.
۳. تحت اعمال بارگذاری مکانیکی و یا اعمال حرارت تا محدوده تعیین شده برای کارکرد قطعه، پایدار بماند و در برابر تغییرات شکلی مقاومت کند.
۴. بار اعمالی در حین عملکرد را به تمامی اجزای تشکیل دهنده کامپوزیت شامل ذرات و الیاف تقویت‌کننده انتقال دهد.

۵. متناسب با محیط کاری قطعه ساخته شده، دارای پایداری شیمیایی و فیزیکی مناسب باشد.

بر این اساس به منظور انتخاب مواد مورد استفاده برای ساخت کامپوزیت‌ها، باید بر اساس محل استفاده و شرایط کاری مورد انتظار قطعات تولیدی، موارد ذیل مشخص شود:

۱. سختی و ویژگی‌های تک‌فازی.
۲. استحکام باتوجه به شرایط بارگذاری حرارتی و مکانیکی مدنظر.
۳. میزان کرنش در یک تنش مشخص.
۴. میزان پایداری مواد در شرایط کاری مورد نظر.

باتوجه به موارد مشخص شده در خصوص شرایط کاری، می‌توان مواد مورد نیاز را در جهت ساخت کامپوزیت‌ها انتخاب نمود. یک پلیمر برای استفاده به عنوان زمینه یک کامپوزیت باید ویژگی‌های ذیل را دارا باشد:

۱. در دمایی کمتر از دمای ذوب، تجزیه حرارتی یا دمای بی‌نظم شدن ساختاری الیاف تقویت‌کننده، میزان خیس شدن الیاف در پلیمر زمینه مناسب باشد.
۲. زمینه نباید با ذرات یا الیاف تقویت‌کننده واکنش شیمیایی بدهد.

۳. قابلیت اتصال مناسب و قوی بین تقویت‌کننده‌ها و زمینه وجود داشته باشد.

۴. امکان قالب‌گیری و شکل‌دهی قطعات در دمایی که تجزیه حرارتی و شکست مکانیکی تقویت‌کننده‌ها رخ ندهد و همچنین توزیع تقویت‌کننده‌ها یکنواخت باقی بماند [5].

از میان پلیمرهای مورد استفاده به عنوان زمینه کامپوزیت‌های پلیمری، رزین اپوکسی به دلیل خواص خود از

مهم‌ترین مواد به‌شمار می‌رود. رزین اپوکسی یک پلیمر ترموست است که نسبت هزینه به عملکرد بسیار پایینی دارد و لذا از این منظر در سال‌های اخیر برای ساخت بسیاری از کامپوزیت‌های زمینه پلیمری از این نوع رزین استفاده شده‌است. رزین اپوکسی به دلیل ویژگی‌های خاصی مثل استحکام و مقاومت به خزش مناسب، چسبندگی مناسب به بسیاری از مواد، ویسکوزیته پایین و انقباض کم در هنگام انجماد، از جمله موادی است که طی سال‌های اخیر برای ساخت بسیاری از ساختارهای کامپوزیتی مورد استفاده قرار گرفته‌است. از این جمله می‌توان کاربردهایی هم‌چون ساخت کشتی‌ها، کاربردهای هوافضا و اتومبیل‌سازی را نام برد [6].

تقویت‌کننده‌ها در کامپوزیت‌های زمینه پلیمری می‌توانند از منابع تجدیدپذیر و طبیعی مثل الیاف گیاهی (الیاف چوب یا برگ و...)، الیاف حاصل از چوب‌های بازیافتی یا کاغذهای ضایعاتی، محصولات جانبی حاصل از تولید غلات، ضایعات کشاورزی و... یا الیاف مصنوعی و دست‌ساز هم‌چون آرامید، کربن و شیشه باشد. در کامپوزیت‌ها، الیاف سبب افزایش سختی و استحکام می‌شوند و هم‌چنین خواص نهایی فاز زمینه را بهبود می‌دهند [2].

خواص مکانیکی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با الیاف اصولاً بستگی دارد به استحکام الیاف تقویت‌کننده، پایداری شیمیایی، استحکام زمینه و اتصال قوی و خوب بین الیاف تقویت‌کننده و زمینه کامپوزیت که انتقال‌دهنده تنش اعمالی بین زمینه و الیاف تقویت‌کننده است. ترکیب و جهت‌گیری مناسب الیاف تقویت‌کننده می‌تواند سبب ایجاد خواص مکانیکی مناسب در کامپوزیت شود و عملکرد آن‌ها را تا سطح فولاد افزایش دهد و سختی آن را تا سطح آلومینیوم بالا آورد [7].

رشد استفاده از الیاف شیشه‌ای به دلیل قیمت و دانسیته پایین و مقاومت دمایی بالای این فیبرها، در انواع زمینه‌های پلیمری به عنوان تقویت‌کننده در سال‌های اخیر بالا بوده‌است [8]. الیاف شیشه‌ای مورد استفاده به عنوان تقویت‌کننده پلیمرها به سه دسته شیشه نوع E، الیاف شیشه با استحکام بالا (HS) و الیاف شیشه مقاوم در برابر خوردگی (CR) تقسیم می‌شوند. برای اولین بار از شیشه نوع E به صورت عمده به عنوان تقویت‌کننده در زمینه پلیمری و در کاربردهای نیازمند به

بیشترین سطح تماس است، به گونه‌ای که تنش به صورت مؤثری از زمینه ضعیف به نانوذرات مستحکم منتقل شود. انتقال مؤثر تنش بین نانوذرات/ پلیمر، مهم‌ترین عامل در دستیابی به خواص بهبودیافته در این نوع کامپوزیت‌ها است؛ لذا فرایند تولید که تأثیری تعیین‌کننده در نحوه و میزان توزیع نانوذرات دارد، از مهم‌ترین فاکتورهای تأثیرگذار در خواص کامپوزیت خواهد بود.

در این پژوهش تأثیر اضافه کردن نانولوله‌های کربنی به زمینه همراه با نانوذرات رس و بدون نانوذرات رس مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این عمل مقایسه بین خواص و احتمال بهبود آن‌ها در نتیجه افزودن این ذرات در فرایند تولیدی با قیمت مناسب (اختلاط مکانیکی با هم‌زن ساده) است.

روش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش شامل اپوکسی بیسفنل A از نوع گرانروی متوسط به‌عنوان رزین، عامل پخت HA205 به‌عنوان عامل ایجاد اتصالات عرضی، پارچه بافته شده (Woven roving or Woven cloth) از شیشه نوع E، نانورس و نانولوله کربنی به‌عنوان تقویت‌کننده‌ها است. مشخصات مواد مورد استفاده در

جدول (۱) نشان داده شده است. جدول (۲) نشان‌دهنده ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی پارچه شیشه‌ای بافته شده و نانوذرات رس مورد استفاده است.

به‌منظور ساخت نمونه‌ها رزین و عامل پخت به نسبت وزنی ۵۵ به ۱۰۰ مخلوط می‌شوند، سپس نانوذرات با درصد‌های وزنی متفاوت به مخلوط اضافه می‌گردند و به مدت ۱ دقیقه مخلوط نهایی با هم‌زن مکانیکی ساده با سرعت ۳۰۰-۴۰۰ rpm هم‌زده می‌شود و به الیاف از پیش بریده شده و روی هم قرار گرفته مالیده می‌شود. سپس تمامی نمونه‌ها به مدت ۰/۵ ساعت در دمای ۷۰°C و با فشار Kg/m^2 تحت فشار پخت می‌شوند.

عایق‌های الکتریکی استفاده شد. این نوع از الیاف شیشه بیشترین استفاده را به‌عنوان تقویت‌کننده داشته است. مهم‌ترین دلیل این موضوع را می‌توان قیمت پایین این ماده و توسعه این الیاف پیش از سایر انواع الیاف شیشه عنوان کرد [9].

از طرفی امروزه استفاده از ذرات بسیار کوچک با توان ایجاد تغییرات بزرگ، تحت عنوان تکنولوژی استفاده از نانوذرات، علم مهندسی را بسیار تحت تأثیر قرار داده است. یکی از این مواد، نانوذرات رس است که از لحاظ قیمتی نیز نسبت به بسیاری از مواد نانومتری دیگر، مناسب‌تر است و خواص مکانیکی و مقاومت به سایش قابل توجهی نیز دارد [10].

تاکنون ساخت کامپوزیت‌های هیبرید شامل زمینه اپوکسی حاوی نانوذرات رس و فیبرهای شیشه در چندین پژوهش مورد بررسی قرار گرفته است [1,6,8,10,11]. A. Thiagarjan et. Al. نشان داد که با افزایش ۳ در صد وزنی نانوذرات رس، استحکام کششی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه حدود ۳۰ درصد افزایش دارد [12]. با این وجود در ساخت این کامپوزیت‌ها عمدتاً از روش‌هایی با قیمت بالا برای مخلوط کردن ذرات نانو (هم‌چون التراسونیک [13] و High Shear Mixer (HSM) [10]) در زمینه استفاده شده است. این مسئله سبب شده یکی از ویژگی‌های مهم اپوکسی، الیاف شیشه و نانوذرات رس که قیمت مناسب آن‌ها است، تحت تأثیر قرار بگیرد و عملاً این ویژگی از بین برود.

نانولوله‌های کربنی نیز با دارا بودن خواص ویژه الکتریکی، حرارتی و مکانیکی، امروزه به‌عنوان یکی از مواد نوین مورد توجه برای ساخت بسیاری از کامپوزیت‌ها هستند [14,15]. M. Imran و A. Rahaman نشان دادند که مقاومت برشی کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه با افزودن نانولوله کربنی به میزان ۰,۵ در صد حدود ۲۷ درصد افزایش خواهد یافت [16].

مهم‌ترین چالش در ساخت کامپوزیت زمینه اپوکسی با نانوذرات، پخش یک‌نواخت ذرات در زمینه پلیمری است [15]. پخش یک‌نواخت نانوذرات در جهت رسیدن به

جدول ۱ مشخصات مواد مورد استفاده برای تولید کامپوزیت‌ها

ماده	کد تجاری	تولیدکننده
اپوکسی بیسفنل A	EPIKOTE 828	Gena عربستان سعودی
سخت‌کننده HA205	EPIKURE F205	Gena عربستان سعودی
نانورس	Cloisite 30b	Southern Clay
الیاف شیشه	EW100	Hitex - چین
نانولوله کربنی	MWCNT	پژوهشگاه صنعت نفت

ابعاد نمونه‌های مورد استفاده در آزمون استحکام خمشی براساس استاندارد ASTM D790 که مورد استفاده قرار گرفت، ۱۲۷×۱۲،۷ میلی‌متر و با ارتفاع ۳ میلی‌متر بود. همچنین براساس استاندارد ASTM D2344 که برای بررسی استحکام برشی بین لایه‌ای مورد استفاده قرار گرفت، ابعاد نمونه‌های ساخته شده برای انجام این تست ۱۲×۴۰ میلی‌متر و با ارتفاع ۶ میلی‌متر بودند.

مشخصات نمونه‌های مورد بررسی و علائم اختصاری انتخاب شده برای هر نمونه به منظور نمایش بهتر در نمودارها، در جدول (۳) نشان داده شده است.

جدول ۲ مشخصات فیزیکی و مکانیکی پارچه شیشه بافته شده و نانوذرات رس مورد استفاده

خواص پارچه شیشه بافته شده	
Style	EW100
Weave	Plain
Warp (Ends/cm)	20
Fill (Ends/cm)	17
Warp Yarn	EC9 24 1/2
Fill yarn	EC9 24 1/1
Weight (gram/m2)	100
Thick	0.1
Strength N/5 Cm	500
	600
UTS در دمای اتاق	۳/۴ تا ۳/۵
کرنش شکست	۴/۵ تا ۵
مدول یانگ	۶۵ تا ۷۵
مدول برشی	۲۸ تا ۳۲
نسبت پواسون	۰/۲۰۰۰
UTS در دمای اتاق	۳/۴ تا ۳/۵
خواص نانو ذرات رس	
وزن مخصوص	-
چگالی	Loose
	Packed
اندازه ذرات	≤ 2.00µm
	≤ 6.00µm
	≤ 13.00µm
83	سختی (Shore D)
101 MPa	استحکام کششی
8.00%	ازدیاد طول در نقطه شکست
4.657 GPa	مدول الاستیک
3.78 GPa	مدول خمشی

جدول ۳ میزان و نوع نانوذرات مورد استفاده در زمینه نمونه‌های مختلف

نام نمونه	درصد نانورس	درصد نانولوله کربنی
0	0	0
5 NC	0.5	0
10 NC	1	0
15 NC	1.5	0
20 NC	2	0
25 NC	2.5	0
5 NT	0	0.5
5 NC-5 NT	0.5	0.5

پس از فرآیند ساخت، براساس استانداردهای ASTM D2344 و ASTM D790 استحکام برشی بین لایه‌ای (Interlaminar Shear Strength) و خواص خمشی کامپوزیت‌ها، با استفاده از دستگاه تست کشش Zwick/Roel و مدل Z100 مورد بررسی قرار گرفت. طبق الزامات استاندارد ASTM D2344 باید حداقل تعداد ۵ تست روی نمونه‌ها انجام شود. البته در این تحقیق به دلیل دقت بیشتر روی بعضی از نمونه‌ها تا ۷ تست نیز انجام شد؛ لذا تعداد ۴۳ عدد نمونه مورد بررسی قرار گرفت.

در انتها سطوح شکست نمونه‌ها نیز به منظور بررسی مکانیزم و مورفولوژی شکست با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل CAM SCAN MV2300 از شرکت Electron Optic Services (EOS) ساخت کشور کانادا، مورد بررسی قرار گرفت.

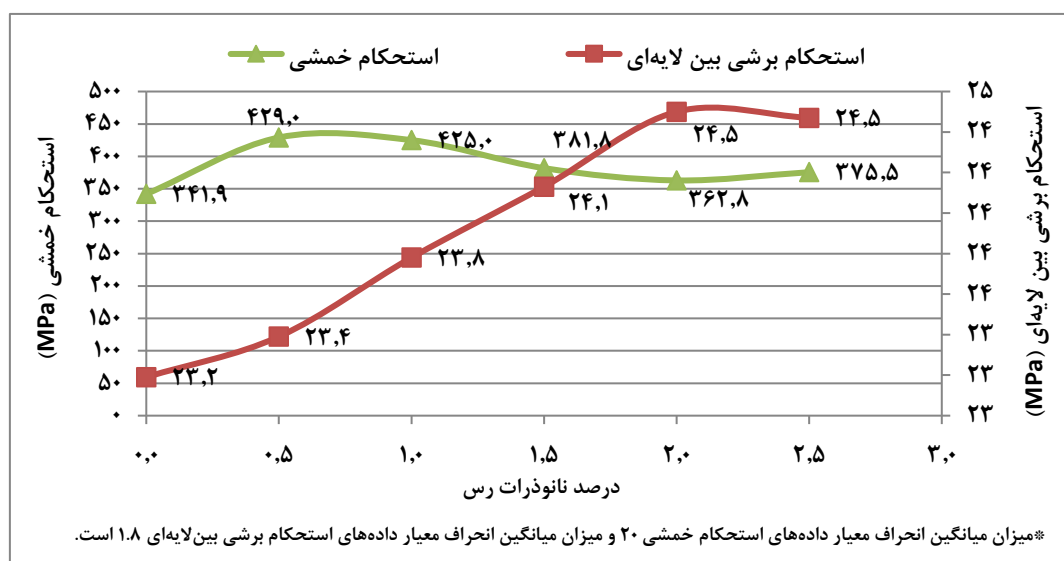
نتایج و بحث

نمی‌داند و کاهش خواص را به افزایش ویسکوزیته نسبت می‌دهند [18]. افزایش ویسکوزیته سبب خوب پخش نشدن نانوذره در زمینه رزین و به دام افتادن حباب‌های ایجاد شده از فرآیند اختلاط خواهد شد. بر همین اساس نیز برخی از پژوهش‌ها روش قالب‌گیری انتقالی رزین با کمک خلأ را پیشنهاد داده‌اند. در این روش به دلیل استفاده از خلأ حباب‌های ایجاد شده حین اختلاط نانوذره و رزین حذف می‌شوند و نتیجه بهتری به دست می‌آید [19]. تمایل به آگلومره شدن و افزایش ویسکوزیته رزین از جمله عوامل ایجاد انحراف معیار در نتایج به دست آمده و نشان داده شده در شکل (۱) است. آگلومره شدن و افزایش ویسکوزیته رزین سبب عدم پراکندگی یکنواخت ذرات در زمینه می‌شود و در نتیجه خواص مکانیکی نمونه‌ها نیز پراکندگی نشان خواهند داد.

در پژوهش مشابهی که از روش هم‌زن التراسونیک و قالب‌گیری تزریقی با استفاده از خلأ انجام شده بهترین نتیجه به دست آمده برای استحکام خمشی در ۳ درصد وزنی نانورس حدود ۲۰۷ مگاپاسکال بوده است [20]. در پژوهش حاضر بهترین نتیجه به دست آمده در ۰/۵ درصد وزنی برابر با ۴۲۹ مگاپاسکال بوده است.

شکل (۱) نشان‌دهنده استحکام خمشی نمونه‌های کامپوزیتی مورد بررسی در این پژوهش است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود افزایش نانوذرات رس تا حد ۰/۵ درصد وزنی سبب بهبود مقاومت خمشی نمونه به اندازه ۲۵ درصد می‌شود؛ اما افزایش بیش‌تر نانوذرات رس نتیجه معکوس دارد و استحکام خمشی کاهش می‌یابد و پس از تقریباً ۱/۵ درصد نانوذرات رس، تقریباً ثابت باقی می‌ماند. دلیل این مسئله به نحوه پخش ذرات در زمینه باز می‌گردد. نانوذرات به دلیل بالا بودن سطح ویژه (Surface Area Specific) انرژی سطحی بالایی دارند و لذا تمایل زیادی به آگلومره شدن دارند [17]. به عبارت دیگر، به دلیل بالا بودن سطح ویژه نانوذرات، آن‌ها تمایل به آگلومره شدن و ایجاد مجموعه‌های متصل به همدیگر را دارند. نیروهای واندروالسی ذرات را به هم متصل می‌کند و از خوب پخش شدن آن‌ها (که یکی از مهم‌ترین عوامل در اثرگذاری حداکثری نانوذرات در کامپوزیت‌ها است) جلوگیری می‌کند.

تمایل به آگلومره شدن سبب افزایش ویسکوزیته مخلوط رزین/نانوذره می‌شود، که این مسئله در مورد نانولوله کربنی شدت بیشتری دارد؛ به گونه‌ای که در برخی مقالات، استفاده بیش از ۰/۵ درصد وزنی نانولوله کربنی را مناسب



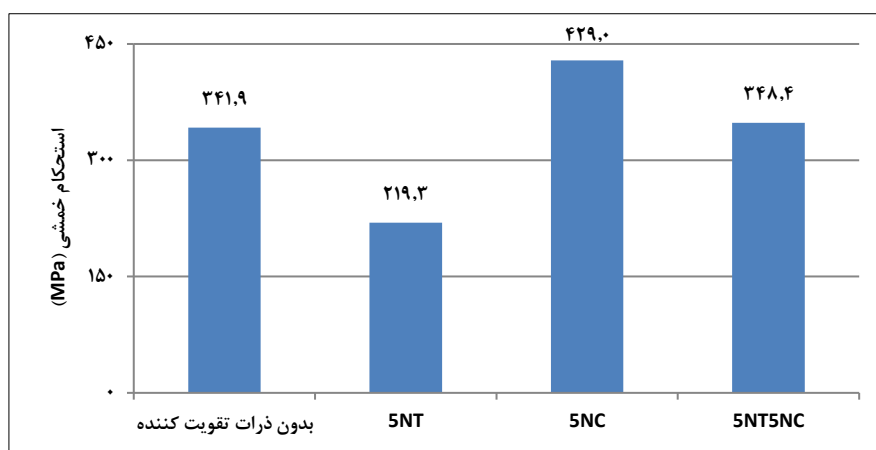
شکل ۱ استحکام خمشی و استحکام برشی بین لایه‌ای در نمونه‌ها با افزایش نانوذرات رس

۰/۵ درصدی نانولوله کربنی سبب افت حدود ۳۶ درصدی در استحکام خمشی نسبت به نمونه بدون ذرات تقویت کننده خواهد شد. این تأثیر منفی در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانوذرات رس نیز مشاهده می شود و افزایش ۰/۵ درصد نانولوله کربنی سبب کاهش حدود ۱۹ درصدی استحکام خمشی نمونه 5NT5NC نسبت به نمونه 5NC خواهد شد.

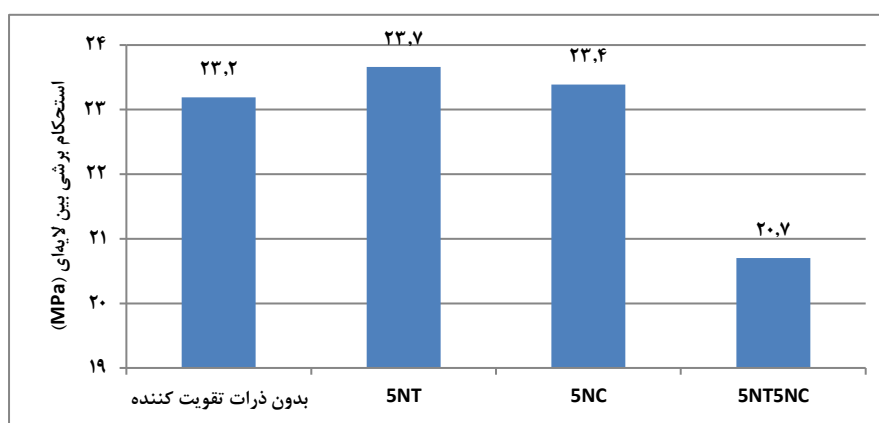
با این وجود، استحکام برشی بین لایه‌ای شکل (۳) در کامپوزیت اپوکسی/شیشه با افزودن ۰/۵ درصد نانولوله کربنی اندکی افزایش می یابد، اما در نمونه 5NT5NC افت خواص (نسبت به نمونه های 5NT، 5NC و نمونه بدون تقویت کننده) هم چنان به صورت قابل توجهی قابل مشاهده است به گونه ای که استحکام برشی بین لایه ای بیش از ۱۱ درصد، نسبت به نمونه 5NC کم تر است.

افزایش استحکام برشی بین لایه ای در درجه اول به افزایش استحکام زمینه با افزودن نانوذرات مربوط است. نانوذرات در زمینه در برابر رشد ترک به عنوان مانع عمل می کنند و سبب افزایش استحکام برشی خواهند شد؛ بدین معنی که ترک در حین مسیر رشد خود با نانوذره برخورد می کند و مجبور به تغییر جهت و یا توقف تا زمان رسیدن به سد انرژی لازم می شود. در درجه دوم ایجاد فصل مشترک بهتر بین نانوذرات و الیاف شیشه نیز می تواند سبب بهبود خواص شود. چسبندگی نانوذره به الیاف، انرژی لازم برای شکست را افزایش خواهد داد.

نکته قابل توجه در این تحقیق اثر معکوس افزایش نانولوله کربنی به کامپوزیت اپوکسی/شیشه بر روی استحکام خمشی این کامپوزیت و کاهش آن است (شکل ۲). افزایش



شکل ۲ استحکام خمشی نمونه های 5NT، 5NC، 5NT5NC در مقایسه با نمونه بدون تقویت کننده



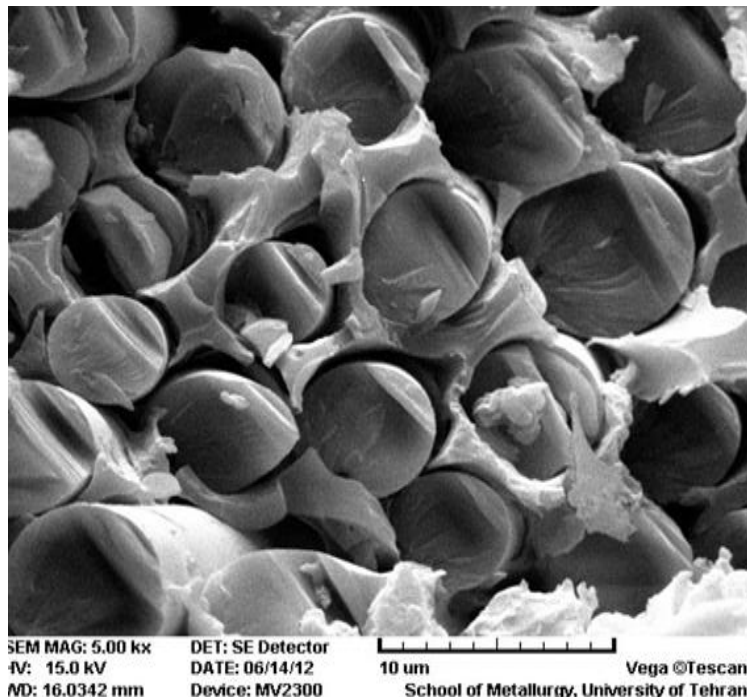
شکل ۳ استحکام برشی بین لایه ای نمونه های 5NT، 5NC، 5NT5NC در مقایسه با نمونه بدون تقویت کننده

پایین رزین و الیاف سبب می‌شود استحکام الیاف به زمینه منتقل نشود و به عبارتی کارکرد اصلی کامپوزیت که استفاده هم‌زمان از خواص خوب تقویت‌کننده و زمینه در آن واحد است، رخ نخواهد داد (یا به اندازه کافی رخ نخواهد داد). به همین دلیل چسبندگی مناسب و بهینه زمینه و الیاف می‌تواند بهترین نتایج را ارائه دهد. این مسئله به‌خوبی در مورد نمونه 5NC قابل مشاهده است (فلش‌های نشان داده شده در شکل ۶-الف).

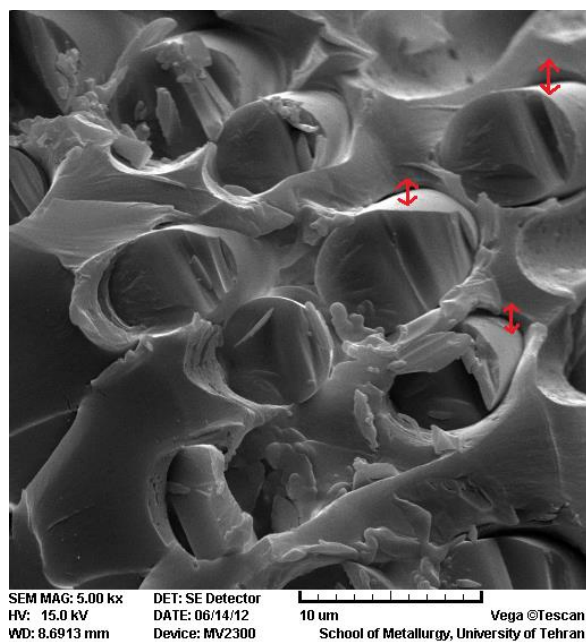
در الیاف شکسته شده نمونه‌های بدون نانورس، سطح الیاف کاملاً تمیز و عاری از ذرات پلیمر و الیاف خرد شده هستند و الیاف جدا شده از کامپوزیت آغشته به رزین نیستند؛ اما در نمونه‌های حاوی نانوذرات رس، سطح الیاف با لایه‌ای از رزین مخلوط شده با نانورس پوشیده شده است و رزین به‌طور محکم به الیاف چسبیده است (شکل ۶-ب) و سطح شکست نیز زیرتر است. این موضوع یکی از دلایل بهبود در خواص کامپوزیت است. این نکته توسط Yuan Xu و همکارانش نیز تأیید شده است [21].

شکل (۴) تا شکل (۶) نشان‌دهنده ریزساختار سطح شکست نمونه‌های کامپوزیتی 0، 5NC و 5NT است. همان‌گونه که مشخص است فاصله بین زمینه و الیاف بعد از شکست در این نمونه‌ها متفاوت است، به‌گونه‌ای که در نمونه بدون نانوذرات شکل (۴) بیش‌ترین مقدار و در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی شکل (۵)، کم‌ترین مقدار است. فاصله بالای بین زمینه و الیاف در نمونه بدون ذرات تقویت‌کننده، که از چسبندگی پایین رزین و الیاف شیشه ناشی می‌شود، سبب افت استحکام کامپوزیت خواهد شد. از طرف دیگر همان‌گونه که در شکل (۵) ملاحظه می‌شود در نمونه 5NT میزان چسبندگی رزین حاوی نانولوله‌های کربنی چندلایه به الیاف بسیار بالا است، به‌گونه‌ای که فاصله بین الیاف و رزین (فلش‌های نشان داده شده در شکل (۵) در سطح شکست، بسیار اندک است.

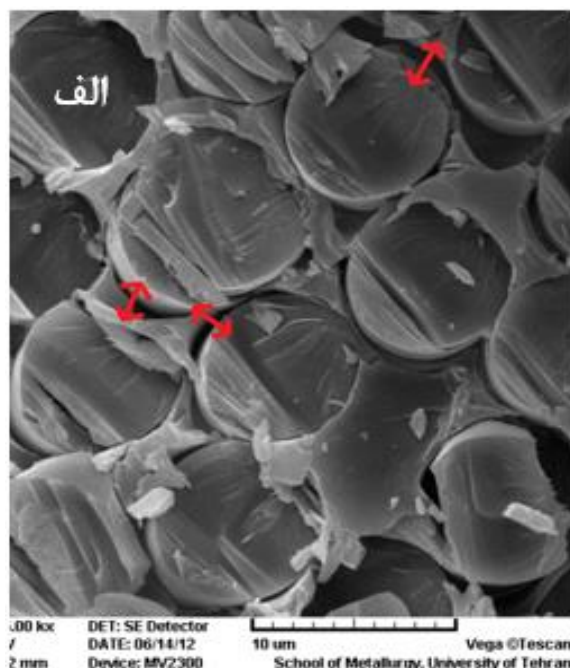
چسبندگی بالای رزین به الیاف سبب می‌شود در حین خم شدن، زمینه اطراف الیاف اجازه هیچ تغییر فرمی نداشته باشد و دچار شکست ترد شود. از طرف دیگر چسبندگی



شکل ۴ سطح مقطع شکست نمونه بدون ذرات تقویت‌کننده



شکل ۵ سطح مقطع شکست نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانولوله کربنی



شکل ۶ (الف) سطح مقطع شکست، (ب) الیاف شکسته شده در نمونه حاوی ۰/۵ درصد نانوذرات رس

مکانیکی را بازی می کند که با شرایط شبیه سازی تئوری بسیار متفاوت است. براساس استاندارد ASTM D790، مدول الاستیک خمشی طبق فرمول زیر به دست می آید:

هم چنین عیبی مانند پوک بودن نانولوله های کربنی نیز در نتایج بسیار مؤثر است. به دلیل ضعیف بودن جاذبه بین لایه ای (پیوندهای واندروالس) بین صفحات تشکیل دهنده نانولوله کربنی، فقط لایه خارجی نانوله نقش تقویت کننده

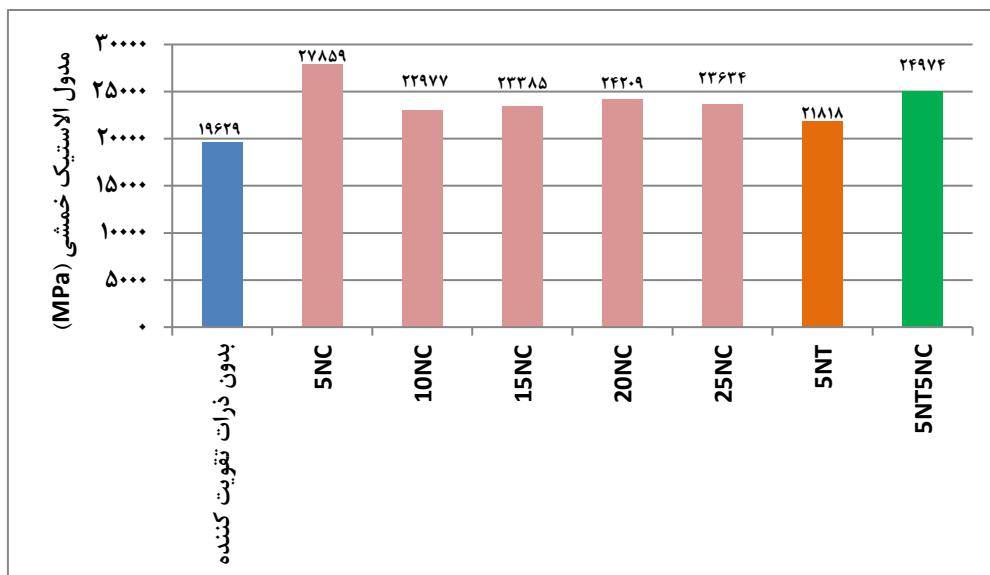
این مسئله امکان ساخت ارزان قیمت این نوع کامپوزیت در کنار بهبود خواص آن را به صورت هم‌زمان، تأیید می‌کند. اتصال خوب بین ذرات نانورس با زمینه اپوکسی دلیل این افزایش در مدول الاستیک خمشی است. در حالت کلی نیز افزودن ذرات سبب می‌شود، بخشی از بار اعمالی توسط آن‌ها تحمل شود و لذا مدول الاستیک در تمام کامپوزیت‌های هیبرید تولیدی از کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه بیش‌تر باشد. این مسئله در نتایج به‌دست‌آمده توسط Olusanya و همکاران [11] نیز مشاهده شده‌است. براساس نظر Olusanya و همکاران در هر گروه از نانوکامپوزیت‌ها که فقط از یک نوع نانوذره استفاده شده‌است، خواص مکانیکی پس از درصد وزنی مشخصی کاهش می‌یابد. این موضوع در پژوهش حاضر نیز با افزودن نانورس بیش از ۰/۵ درصد وزنی رخ داد که به دلیل آگلومره شدن و ایجاد ناخواسته کلوخه‌های میکرومتری است. ذرات آگلومره برهم کنش کمتری با زمینه پلیمری دارند و قابلیت کم‌تری برای انتقال تنش دارند. هم‌چنین افزایش هم‌زمان دو نوع نانوذره امکان ایجاد آگلومره را افزایش می‌دهد و بنابراین کاهش در مدول الاستیک خمشی نیز رخ خواهد داد.

$$E_B = L^3m/4bd^3$$

که در آن E_B مدول الاستیک خمشی (MPa)، L فاصله دو تکیه‌گاه زیرین نمونه حین تست (mm)، b عرض نمونه (mm)، d ضخامت نمونه (mm)، m شیب قسمت صاف نمودار نیرو-جاب‌جایی (N/mm) که از دستگاه استخراج می‌شود. نتایج این محاسبات برای تمامی نمونه‌های مورد بررسی در شکل (۷) ارائه شده‌است.

افزایش مقدار نانوذرات همراه با پخش‌شوندگی مناسب باعث افزایش پیوند و چسبندگی بین سطحی ذرات نانو و زمینه پلیمری شده که موجب محدود شدن جنبش و تحرک زنجیرهای پلیمری هنگام بارگذاری می‌شود. نتیجه این امر افزایش مدول الاستیک نانو کامپوزیت هیبرید است.

باتوجه نتایج به‌دست‌آمده در این حالت نیز نمونه 5NC بهترین ویژگی را از خود نشان می‌دهد (شکل ۷). باید توجه داشت بهبود مدول الاستیک از جمله مهم‌ترین مواردی است که سبب توسعه کاربردهای یک ماده خواهد شد. با افزایش ۰/۵ درصد وزنی نانوذرات رس به اپوکسی و تنها به‌وسیله اختلاط مکانیکی ساده، حدود ۴۲ درصد افزایش در مدول الاستیک خمشی کامپوزیت (اپوکسی + نانورس)/الیاف شیشه نسبت به کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، مشاهده می‌شود.



شکل ۷ مدول الاستیک خمشی محاسبه‌شده برای نمونه‌های مختلف

نتیجه گیری

بیش تر به آگلومره شدن پخش شونده‌گی مناسبی را باتوجه به روش اختلاط استفاده شده در این پژوهش ندارند و هم چنین سبب افزایش ویسکوزیته زمینه خواهند شد.

۳. افزودن هم زمان نانورس و نانولوله کربنی نیز تا حدی سبب افزایش خواص مکانیکی کامپوزیت می شود؛ اما به دلیل تمایل دو نانوذره به جذب سطحی و آگلومره شدن، این افزایش بسیار کم تر از نمونه حاوی نانوذرات رس است.

۴. استفاده از روش تولید مورد بررسی در این پژوهش به عنوان روشی ارزان و در دسترس برای تولید در مقیاس بالا، نتایج خوبی را به همراه داشت؛ لذا می توان با بهینه کردن برخی شرایط (هم چون قدرت و سرعت هم زن مکانیکی، فشار پرس، زمان و...) با استفاده از این روش، خواص کامپوزیت های اپوکسی / شیشه مورد نیاز برای بسیاری از صنایع را با قیمت مناسب و تنها با افزودن اندکی ذرات نانوذرات رس بهبود داد و این کامپوزیت ها را در مقیاس بالا تولید نمود. با این وجود استفاده از این روش برای پخش کردن نانولوله های کربنی در زمینه اپوکسی به دلیل تمایل بالای این مواد به آگلومره شدن و در نتیجه بالارفتن ویسکوزیته زمینه، توصیه نمی شود.

۱. افزودن ۰/۵٪ وزنی نانورس به زمینه اپوکسی در کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه، استحکام خمشی را به میزان ۲۵٪ افزایش داد و از ۳۴۲ به ۴۲۹ مگاپاسکال رساند؛ اما افزایش بیش تر نانورس نتیجه معکوس دارد به طوری که استحکام خمشی کاهش می یابد و پس از حدود ۱/۵ درصد تقریباً ثابت باقی می ماند. افزودن نانولوله کربنی به کامپوزیت اپوکسی/الیاف شیشه یا اضافه کردن نانولوله کربنی و نانورس به صورت هم زمان اثر منفی بر روی استحکام خمشی دارد. این مسئله ناشی از تغییر میزان چسبندگی زمینه به الیاف شیشه و ویسکوزیته رزین است که نهایتاً سبب تغییر فاصله بهینه بین زمینه و الیاف می شود.

۲. استحکام برشی بین لایه ای با افزودن نانوذره افزایش می یابد. استحکام برشی بین لایه ای نمونه حاوی ۲٪ نانو رس بیشترین مقدار است و حدود ۵٪ افزایش نشان می دهد و به ۲۴,۵ مگاپاسکال رسید؛ اما با افزودن نانولوله افزایش جزئی (۲٪) مشاهده می شود. این مسئله به دلیل پخش شونده گی بهتر ذرات نانورس در زمینه نسبت به نانولوله های کربنی است. نانولوله های کربنی به دلیل تمایل

مراجع

1. Sharma, B. K., Sharma, G., Rahaman, A., "Mechanical and Thermal Properties of Nanoclay/Glass Fiber/Epoxy Laminated Composite", *International Research Journal of Engineering and Technology*, Vol. 04, pp. 3116-3119, (2017).
2. Thakur V. K., Thakur M. K., Pappu A., "Hybrid Polymer Composite Materials", Woodhead Publishing, Cambridge, pp. 57-82, (2017).
3. Guolong Wang, Demei Yu, Ajit D. Kelkar, Lifeng Zhang, "Electrospun Nanofiber: Emerging Reinforcing Filler in Polymer Matrix Composite Materials", *Progress in Polymer Science*, Vol. 75, pp. 73-107, (2017).
4. Meyers R. A., "Encyclopedia of Physical Science and Technology", *Academic Press, Inc.*, Cambridge, pp. 455-468, (2003).
5. Shalin, R. E., "Polymer Matrix Composites", *Chapman & Hall*, London, pp. 1-86, (1995).
6. Sivasaravanana, S., BupeshRajab, V. K., Manikandanc, "Impact Characterization of Epoxy LY556/E-Glass Fibre/Nano Clay Hybrid Nano Composite Materials", *Procedia Engineering*, Vol. 97, pp. 968-974, (2014).
7. Sathishkumar, TP., Satheeshkumar, S., and Naveen, J., "Glass Fiber-Reinforced Polymer Composites- A

- Review", *Reinforced Plastics and Composites*, Vol. 33, No. 13, pp.1258-1275, (2014).
8. Singh, S. K., Singh, S., Sharma, S., Sharma, V., "Strength Degradation of Mechanical Properties of Unidirectional E-Glas Fiber Epoxi Resin Nanoclay Composites under Hydrothermal Loading Condition", *Procedia Materials Science*, Vol. 5, No. 1, pp. 113-119, (2014).
 9. Zweben, C. H., "Composites: Overview", In *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, Elsevier Academic Press, Cambridge, pp.192-208, (2005).
 10. Rafiq, A., Merah, N., Boukhili, R., Al-Qadhi, M., "Impact Resistance of Hybrid Glass Fiber Reinforced Epoxy/Nanoclay Composite", *Polymer Testing*, Vol. 57, No. 1, pp. 1-11, (2017).
 11. Olusanya, J., Kanny, K., Singh, Sh., "Bulk Cure Study of Nanoclay Filled Epoxy Glass Fiber Reinforced Composite Material", *Journal of Polymer Engineering*, Vol. 37, No. 3, pp. 247-259, (2016).
 12. Thiagarajan, A., Kaviarasan, K., Vigneshwaran, R., Venkatraman, K. M., "The Nano Clay Influence on Mechanical Properties of Mixed Glass Fibre Polymer Composites", *International Journal of ChemTech Research*, Vol. 6, No. 3, pp. 1840-1843, (2014).
 13. Karippal, J. J., Murthyl, H. N., Rai, K. S., Sreejith1, M., Krishna, M., "Study of Mechanical Properties of Epoxy/Glass/Nanoclay Hybrid Composites", *Journal of Composite Materials*, Vol. 45 (18), pp. 1893-1899, (2016).
 14. Zeiler, R., Kuttner, C., Khalid, U., Kothmann, M. H., Dijkstra, D. J., Altstadt, V., "The Role of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Epoxy Nanocomposites and Resin Transfer Molded Glass Fiber Hybrid Composites: Dispersion, Local Distribution, Thermal, and Fracture/Mechanical Properties", *Polymer Composites*, Vol. 38 (9), pp. 1849-1863, (2015).
 15. Rathore D. K., Prusty R. K., Kumar D. S., Ray B. C., "Mechanical Performance of CNT-Filled Glass Fiber/Epoxy Composite in In-Situ Elevated Temperature Environments Emphasizing the Role of CNT Content", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 84, pp. 364-376, (2016).
 16. Rahaman, A., Imran, M., "Epoxy-Carbon Nanotubes as Matrix in Glass Fiber Reinforced Laminated Composites", *Nanotubes and Carbon Nanostructures*, Vol. 25, pp. 559-562, (2017).
 17. Paul, D. R., and Robeson, L. M., "Polymer Nanotechnology: Nanocomposites". *Polymer*, Vol. 49 (15), pp. 3187-3204, (2008).
 18. Gojny, F. H., et al., "Influence of Nano-Modification on the Mechanical and Electrical Properties of Conventional Fibre-Reinforced Composites", *Composites: part A*, Vol. 36 (11), pp. 1525-1535, (2005).
 19. Wichmann, M. H. G., et al., "Glass-Fibre-Reinforced Composites with Enhanced Mechanical and Electrical Properties– Benefits and Limitation of a Nanoparticle Modified Matrix", *Engineering Fracture Mechanics*. Vol. 73 (16), pp. 2346-2359, (2006).
 20. Hoseini, S. A., Pol, M. H., "Investigation of the Tensile and the Flexural Properties of the Glass/Epoxy Composites Reinforced with Nanoclay Particles", *Modares Mechanical Engineering (Persian)*, Vol. 14 (7),

pp.103-108, (2014).

21. Xu, Y., Van Hoa, S., "Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Epoxy/Clay Nanocomposites". *Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 854-861, (2008).

Effect of nano clay and carbon nano-tube on the mechanical properties of glass fiber- epoxy hybrid composites

Foad Javdane¹ Arman Sedghi²
Faranak Farhadinia³

1- Introduction

In recent years epoxy/fiberglass composite has attracted much attention, due to its good properties and low production cost. Relatively low flexural and interlaminar shear strength are the two most important weaknesses of this composite, which limit its uses. One way to improve these properties is producing hybrid composites by adding reinforcing particles to the matrix. Carbon nanotube and nanoparticles of clay, based on their good function as reinforcements have attracted much attention for such purpose. Although, adding these kinds of particles will improve the properties of epoxy/fiberglass composite, generally will increase its production cost, as well. The most important challenge in the fabrication of epoxy-based composites with nanoparticles is reaching the uniform distribution of particles in the polymer matrix. The uniform distribution of nanoparticles leads to achieve the highest contact surface so that the stress is effectively transferred from the weak matrix to the strong nanoparticles. Effective stress transfer between nanoparticles/polymers is the most important factor in achieving improved properties in these types of composites. Therefore, the production process, which has a decisive effect on the structure and amount of distribution of nanoparticles, will be one of the most important factors affecting the properties of the composite.

2- Experimental Study

In this research, the effect of adding carbon nanotubes to the matrix with and without clay nanoparticles has been investigated. The raw materials used in this study include epoxy bisphenol-A of medium viscosity type as resin, baking agent HA205 as a crosslinking agent, woven roving of type E glass, as well as, nano clay and carbon nanotube as the reinforcements.

To make the samples, the resin and baking agent were mixed in a weight ratio of 55 to 100, then nanoparticles with different weight percentages were added to the mixture. The final mixture was mixed with a simple mechanical mixer at the speed of 400-300 rpm for 1 minute. Then it is scrubbed on woven roving of glass fibers which were placed on top of each other. All samples were then baked for 0.5 hours at 70 ° C at a pressure of 26 Kg/m².

Table 1- Sample coding

Sample name	Nano clay (w.t. %)	Carbon nanotube (w.t. %)
0	0	0
5 NC	0.5	0
10 NC	1	0
15 NC	1.5	0
20 NC	2	0
25 NC	2.5	0
5 NT	0	0.5
5 NC-5 NT	0.5	0.5

According to the ASTM D790 standard, The dimensions of the specimens which were used in the flexural strength tests were 12.7 * 12.7 * 3 mm. Also, according to the ASTM D2344 standard, which was used to evaluate the shear strength between layers, the dimensions of the samples made for this test were 12 x 40 x 6 mm.

3-Result and discussion

The results show that adding 0.5% by weight of nano clay to the epoxy matrix in the epoxy/glass fiber composite increased the flexural strength by 25% from 342 to 429 MPa. However, further increase of nano clay has a negative effect, and flexural strength decreases then remain almost constant. Also, adding carbon nanotubes to the epoxy/glass fiber composite or adding carbon nanotubes and nano clay both had a negative effect on the flexural strength (Fig 1). It shows that changing the adhesion of the substrate to the glass fibers and the viscosity of the resin, will change the optimal distance between the matrix and the fibers.

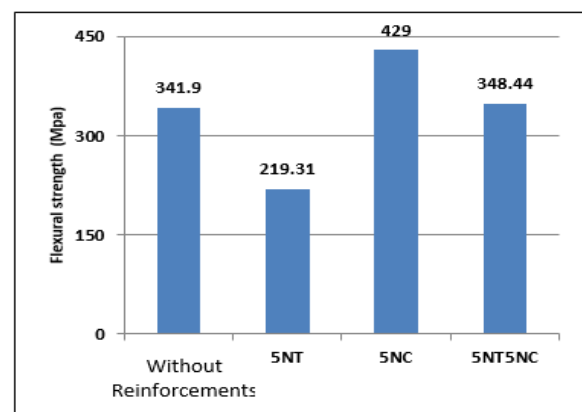


Figure 1. Flexural strength of samples

The interlaminar shear strength also increases with adding nanoparticles. The interlaminar shear strength of the sample containing 2% wt.% nano clay is the highest and shows an increase of about 5% and

¹ Holder of master degree in material engineering, Saveh Azad University.

² Corresponding Author: Associate Professor of Imam Khomeini International University. sedghi@eng.ikiu.ac.ir

³ Holder of master degree in material engineering, Imam Khomeini International University.

reached 24.5 MPa. But with the addition of nanotubes, a slight increase (2%) is observed due to the better dispersion of nano clay particles in the matrix than carbon nanotubes (Fig 2). Due to a greater tendency to agglomerate, carbon nanotubes have bad dispersion in the mixing method that used in this study, and they will also increase the viscosity of the matrix.

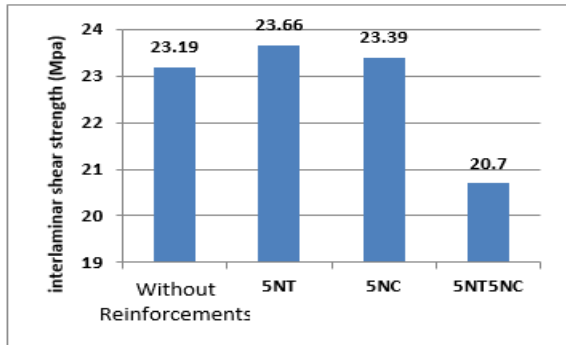


Figure 2- Interlaminar shear strength

In addition, the simultaneous adding of nano clay and carbon nanotubes increases the mechanical properties of the composite to some extent. However, due to the tendency of the nanoparticles to agglomerate, this increase is much smaller than the sample only containing clay nanoparticles.

The sample with 5 w.t.% of nano clay shows better elastic module (Fig 3).

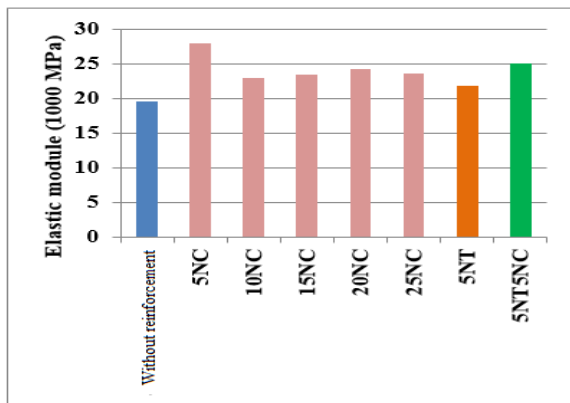


Figure 3- Elastic module of samples

The high adhesion of the matrix to the fibers causes the deformation of the matrix around the fibers will not happen during bending and prevent brittle breaking. On the other hand, the low adhesion of the resin and fibers means that the strength of the fibers is not transferred to the matrix, in other words, the main function of the composite, which is the simultaneous use of good reinforcement properties and the matrix at the same time, will not occur (or will not occur enough). For this reason, proper and optimal adhesion of the matrix and fibers can provide the best results. This can be seen in the case of the 5NC sample (Fig 4).

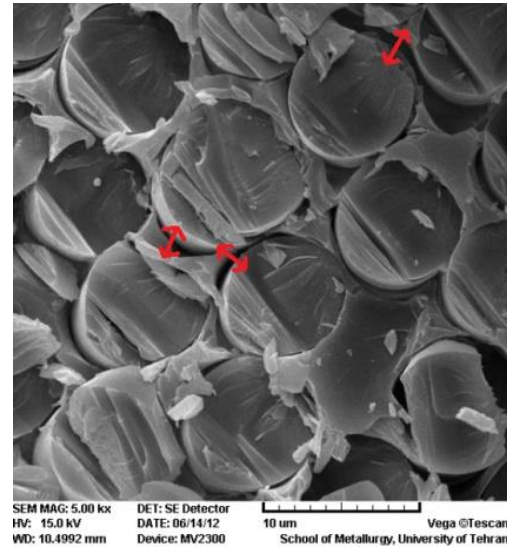


Figure 4- Fracture cross section shows distance between field and sample fibers 5NC

4- Conclusion

The present study shows that the production method studied in this research as an available and low-cost method for large-scale production led to good mechanical results. Therefore, by optimizing some conditions (such as power and speed of mechanical mixing, press pressure, time, etc.), the properties of epoxy/glass composites are provided for many industries with a reasonable price and only with a slight addition of clay nanoparticles.