

مطالعه خواص مقاومتی پلیمر اپکسی تقویت شده با نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بوسیله میکروسکوپ‌های نیروی اتمی و الکترونی روبشی

رقیه پرویزی^{۱*}، سعید آزاد^۱، بابک ژاله^۲ و مهدی فرشچی تبریزی^۲

^۱ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه یاسوج، یاسوج، ایران

^۲ گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت‌های اپکسی/دی‌اکسید تیتانیوم با درصد‌های وزنی متفاوت از یک تا ده درصد نانوذرات تهیه شدند. خواص این نانو کامپوزیت‌ها بوسیله دستگاه‌های تبدیل فوریه فروسرخ، پراش اشعه X، سختی سنجی و میکروسکوپ‌های نیروی اتمی و الکترونی روبشی بررسی شدند. وارد کردن نانوذرات به درون ماتریس پلیمری خواص پلیمر را به صورت چشمگیری بهبود می‌بخشد. افزودن درصد کمی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به پلیمر، مانع از اکسید شدن اپکسی شده و مقاومت نمونه‌ها را در مقابل اسید افزایش می‌دهد. همچنین حضور نانوذرات، مقاومت اپکسی را در برابر محیط خورنده به صورت محسوسی افزایش داده، به طوری که بهبود قابل قبولی در مقاومت خوردگی نمونه حاوی پنج درصد نانوذره رویت شد.

کلیدواژگان: نانوکامپوزیت، میکروسکوپ نیروی اتمی، پلیمر، اپکسی، دی‌اکسید تیتانیوم، سختی سطح، خوردگی

مقدمه

پلیمرها جایگاه ویژه‌ای در میان مواد مقاوم در برابر خوردگی اشغال کرده‌اند و اپکسی، یک پلیمر تطبیق‌پذیر بوده که اخیراً در محیط‌های خورنده متنوعی به کار برده می‌شود. به منظور ارتقای خواص ضد خوردگی این پلیمر تحقیقاتی مانند افزودن خاک رس اصلاح شده [۶] یا دی‌اکسید تیتانیوم و SiO_2 [۷] انجام شده است. میکروسکوپ‌های نیروی اتمی و الکترونی روبشی ابزارهای رایج مطالعه خوردگی در ابعاد نانو هستند. تاکنون اندازه‌گیری زبری و نیروی چسبندگی سطحی در طی فرآیند خوردگی توسط میکروسکوپ نیروی اتمی روی این پلیمر انجام نشده که در این مقاله این کار در کل فرآیند خوردگی انجام گردید. همین‌طور نشان داده می‌شود که با اضافه کردن نانوذرات، تغییراتی در مقابل خوردگی و سختی سطح ایجاد شده که ناشی از

پلیمر اپکسی از سال ۱۹۴۷ به طور گسترده‌ای در صنایع مختلفی همچون پوشش‌های سطحی، چسب‌ها، مواد رنگی و قطعات الکترونیکی به کار گرفته می‌شوند. سالانه میلیاردها دلار صرف جایگزینی اپکسی‌های خورده شده می‌شود. برای بهبود خواص این پلیمر نانوذرات مختلفی همچون دی‌اکسید تیتانیوم، به منظور تقویت خواص مکانیکی [۱-۲]، یا Al_2O_3 و SiO_2 برای جلوگیری از سایش به کار برده شده‌اند [۳-۴]. همچنین فیبرهای گرافیت برای افزایش پایداری حرارتی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵].

* نویسنده مسئول: parvizi.r@yu.ac.ir.com

شوند. نانو کامپوزیت‌های حاصل برای دو، پنج و ده روز در اسید سولفوریک سی درصد قرار گرفتند.

اندازه‌گیری‌ها

واکنش‌های شیمیایی بین رزین اپکسی و عامل سخت‌کننده توسط دستگاه تبدیل فوریه فرسرخ (FTIR, Perkin Elmer spectrum) 4000 cm^{-1} - ۵۰۰ مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار نمونه‌ها توسط پراش اشعه ایکس بررسی گردید (Philips Diffractometer type PW1373 Powder goniometer). طول موج اشعه ایکس 1.5 \AA و الگوی پراش در محدوده $(5^\circ - 50^\circ)$ 2θ با سرعت پیمایش 2° min^{-1} ثبت گردید. آزمون سختی سنجی ویکرز با استفاده از دستگاه (BUEHLER model LTD80044.USA) انجام گرفت. نمونه‌ها چندین مرتبه تحت بار پنجاه گرمی قرار گرفتند و بهترین داده استخراج گردید. زبری سطح و نیروی چسبندگی سطحی برای نمونه‌هایی که در زمان‌های مختلف در اسید قرار گرفتند با میکروسکوپ نیروی اتمی (JPK Nanowizard Germany) اندازه‌گیری شد.

بحث و نتیجه‌گیری

آنالیز تبدیل فوریه فرسرخ

گروه‌های اپکسی زمانی که با سخت‌کننده‌های مناسب ترکیب می‌شوند به صورت جامد در می‌آیند. گروه‌های اپکسی در واکنش‌ها به صورت کاتیونی عمل می‌کنند، در طی واکنش ممکن است گروه اپکسی توسط هیدروژن فعال باز شود و همان طور که در شکل ۱ نشان داده شده یک پیوند شیمیایی جدید و یک گروه هیدروکسیل تولید شود [۹].

حضور نانوذرات بوده است. علاوه بر این مراحل رشد خوردگی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز نشان داده می‌شود. به منظور بررسی بهتر واکنش شیمیایی بین اپکسی و نانوذرات، طیف سنجی مادون قرمز انجام گردید و سختی سطح توسط آزمون میکروسختی اندازه‌گیری شد.

کارهای آزمایشگاهی

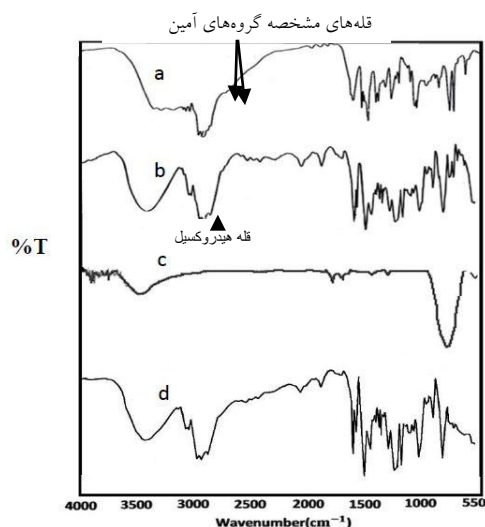
مواد آزمایش

Epiran-06 یک نوع مایع رزین اپکسی بر پایه (Diglycidyle ether of bisphenol A) DGEBA و سخت‌کننده می‌باشد که از سیکلوالیفاتیک آمین با نام تجاری F205 تشکیل شده است. پودر دی‌اکسیدتیتانیوم با قطر متوسط سی نانومتر با ۸۰ درصد فاز آناز و ۲۰ درصد روتایل از شرکت دگوسا آلمان خریداری شد.

آماده‌سازی نانو کامپوزیت‌های اپکسی-دی-

اکسیدتیتانیوم

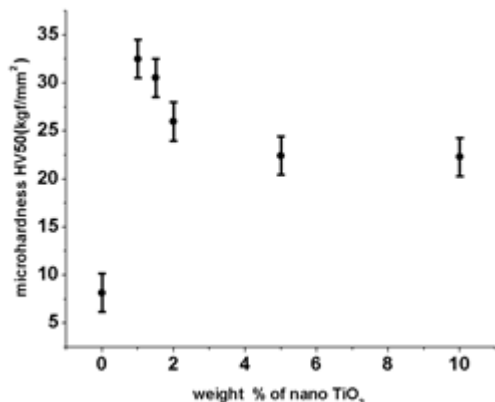
مخلول اپکسی با اضافه کردن پنج گرم اپکسی به دو میلی لیتر تولوئن تهیه شد. دی‌اکسیدتیتانیوم-تولوئن به مدت بیست دقیقه در حمام مافوق صوت قرار داده شد. سپس این مخلوط با نسبت‌های وزنی مختلف به مخلول اپکسی اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی به مدت ده دقیقه هم‌زده شد. مخلوط حاصل به سخت‌کننده اضافه گردید و برای یکنواخت شدن ده دقیقه هم‌زده شد [۸]. نانو کامپوزیت‌ها با درصد‌های وزنی متنوع (۱٪، ۱/۵٪، ۲٪، ۵٪، ۱۰٪) ساخته شدند. نسبت ترکیب رزین به سخت‌کننده پنج به یک انتخاب شد. نمونه‌ها به مدت شانزده ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و یک ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند تا کاملاً خشک



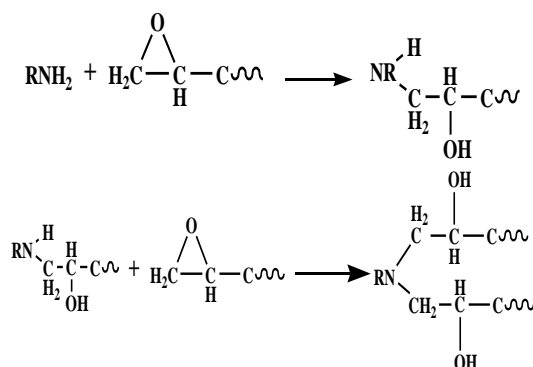
شکل ۲. طیف تبدیل فوریه فرسرخ: (a) سخت‌کننده، (b) اپکسی-سخت‌کننده، (c) دی اکسید تیتانیوم، (d) نانوکامپوزیت با ده درصد دی‌اکسید تیتانیوم.

آزمون سختی سنجی

شکل ۳ سختی سطح را برای نمونه‌هایی با درصد‌های مختلف نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم نشان می‌دهد. با افزودن یک درصد نانوذره سختی سطح به‌طور چشمگیری افزایش یافت و با افزودن بیشتر نانوذرات سختی کمتر گردید همچنین برای نمونه‌های با نانوذره بیشتر شاهد افزایش زمان سخت‌شدگی بودیم، از آنجایی‌که سطح نمونه‌های حاوی غلظت بیشتر نانوذره سفت نبودند به‌نظر می‌رسد که غلظت زیاد نانوذرات باعث عدم انجام واکنش کامل اپکسی و سخت‌کننده شود.



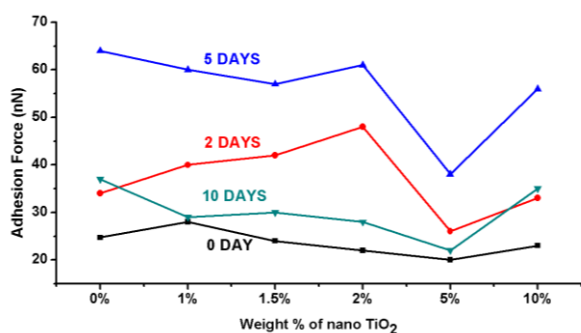
شکل ۳. نمودار سختی سطح نمونه‌ها با درصد‌های وزنی مختلف.



شکل ۱. مکانیزم واکنش اپکسی با سخت‌کننده [۹].

عامل سخت‌کننده متشکل از آمین‌های آلیفاتیک نوع اول بوده که در دمای اتاق سریعاً با گروه‌های اپکسی واکنش داده و ساختار جامد را به‌وجود می‌آورند. شکل ۲-a نشان دهنده تبدیل فوریه فرسرخ سخت‌کننده با دو قله مشخصه آمین نوع اول در 3347cm^{-1} و 2916cm^{-1} بوده و قله‌های موجود در 2916cm^{-1} و 2950cm^{-1} مربوط به پیوند C-H کششی در حلقه آلیفاتیک هستند. با انجام واکنش $\nu_{s, as}(\text{N-H})$ پیوند کاهش می‌یابد در حالی‌که پیوندهای مربوط به گروه هیدروکسیل افزایش می‌یابد. نوسانات کششی O-H گروه هیدروکسیل با قله‌هایی در 427cm^{-1} ظاهر می‌شوند. طیف تبدیل فوریه فرسرخ اپکسی سخت‌کننده در شکل ۲-b نشان داده شده همچنین قله‌های مشخصه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به‌صورت مجزا در شکل ۲-c دیده می‌شود این قله‌ها هنگام تشکیل ترکیب پوشیده می‌شوند (شکل ۲-d).

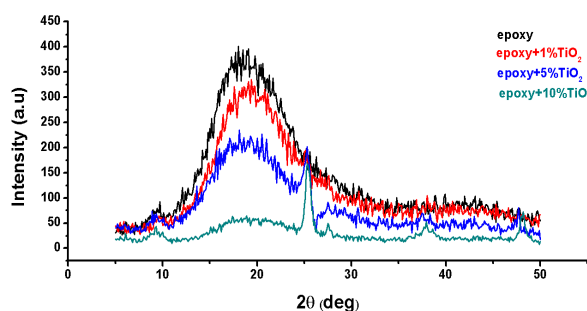
کند، در اینجا منشأ نیروی چسبندگی نیروی واندروالس بوده است. زمانی که زبری زیاد می‌شود سطح تماس بین نوک میکروسکوپ و سطح نانوکامپوزیت زیاد شده و باعث افزایش نیروی چسبندگی می‌شود و با صاف شدن سطح، سطح تماس کمتر شده و نیروی چسبندگی نیز کاهش می‌یابد. حضور نانوذرات تأثیر چندانی بر نیروی چسبندگی نداشت چون زبری سطح تغییری نکرده اما بعد از دو و پنج روز قرار گرفتن نمونه‌ها در اسید نیروی چسبندگی تغییر می‌کرد. در نمونه حاوی پنج درصد وزنی نانوذرات کمترین تغییرات در زبری و نیروی چسبندگی سطحی مشاهده شد که نشانگر پایداری بسیار خوب در مقابل خوردگی اسید می‌باشد. حضور نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم مانع خاصیت اکسیدکنندگی اسید شده چون این نانوذرات الکترون‌هایی در اختیار پلیمر اپکسی قرار می‌دهد که مانع از اکسید شدن اپکسی شده و مقاومت نمونه‌ها را در مقابل اسید افزایش می‌دهد.



شکل ۵. تغییرات زبری نانوکامپوزیت‌های اپکسی-دی‌اکسیدتیتانیوم با درصدهای وزنی ۰، ۱، ۱٫۵، ۲، ۵ و ۱۰ از نانوذرات که در محلول اسید سولفوریک ۳۰ درصد در زمان‌های مختلف قرار گرفته‌اند.

آنالیز پراش اشعه ایکس

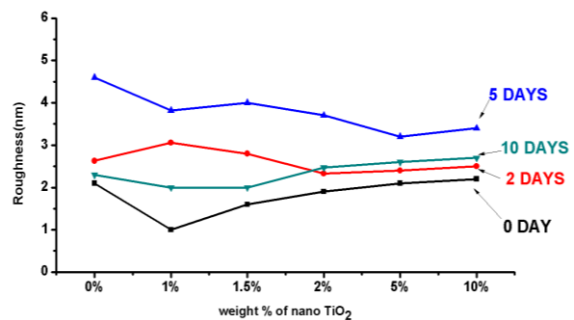
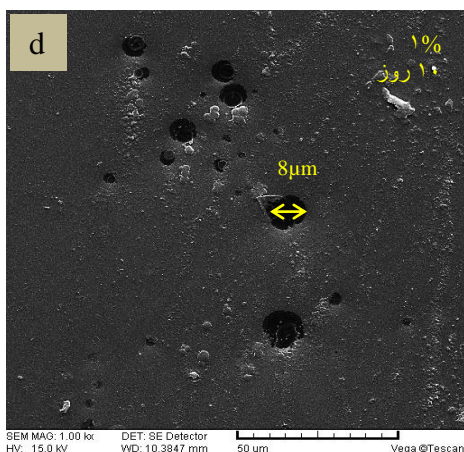
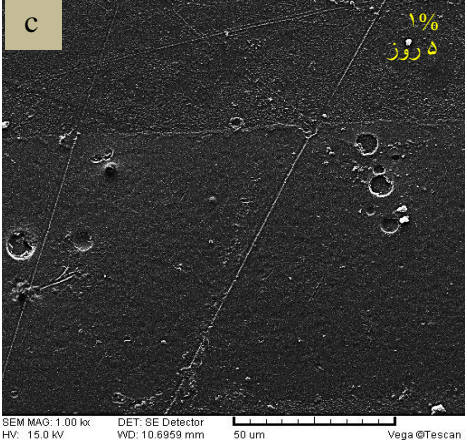
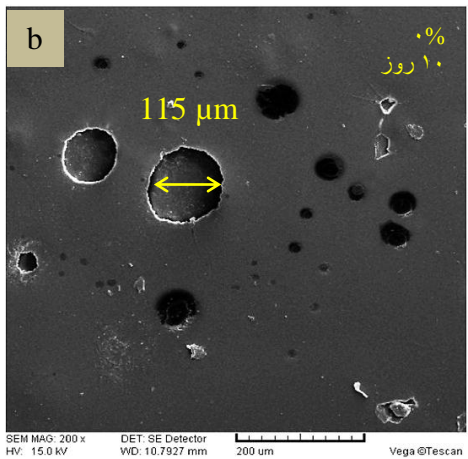
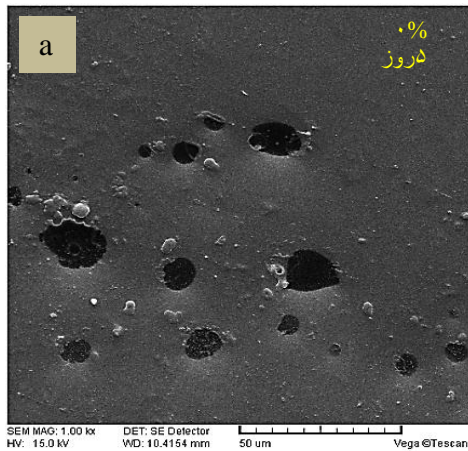
الگوی پراش اشعه ایکس دی‌اکسیدتیتانیوم Degussa P25 دو پیک مشخصه در $2\theta = 25.28^\circ$ و $2\theta = 27.40^\circ$ دارد که نشان دهنده فازهای بلوری آناتاز (۱۰۱) و روتایل (۱۱۰) هستند [۱۰] که در شکل ۴ برای نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد نانوذرات قابل رویت است. شکل ۴ الگوی پراش ایکسی و اپکسی دی‌اکسیدتیتانیوم را نشان می‌دهد. شدت قله اپکسی با کاهش مقدار آن کم شده و قله نانوذرات دی-اکسیدتیتانیوم با افزایش مقدار آن واضح‌تر گردیده است. الگوی پراش با ظاهر شدن یک قله پهن با عرض $12^\circ - 30^\circ$ نشانگر غالب بودن فاز آمورف است.



شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس اپکسی بدون نانوذره و نانوکامپوزیت‌های اپکسی-دی‌اکسیدتیتانیوم با غلظت‌های ۱، ۵ و ۱۰ درصد وزنی نانوذرات.

آنالیز میکروسکوپ نیروی اتمی

زبری و نیروی چسبندگی سطحی نانوکامپوزیت‌ها در سطحی به ابعاد $200\text{nm} \times 200\text{nm}$ به ترتیب در شکل ۵ و ۶ نشان داده شده است. شکل ۵ نشان می‌دهد که زبری تمام نمونه‌ها بعد از دو و پنج روز قرار گرفتن در اسید افزایش یافته و با گذشت ده روز زبری کاهش می‌یابد که نشان از نحوه تخریب شدن سطح در زمان‌های مختلف دارد ابتدا سطح نایک‌نواخت شده و بعد صاف‌تر می‌شود. در این بین نیروی چسبندگی سطحی نیز با تغییر زبری تغییر می‌-



شکل ۶. نیروی چسبندگی بین نوک میکروسکوپ نیروی اتمی و سطح نانوکامپوزیت‌هایی با درصد‌های وزنی ۰، ۱، ۱٫۵، ۲، ۵ و ۱۰ از نانوذرات که در محلول اسید سولفوریک ۳۰ درصد در زمان‌های مختلف قرار گرفته‌اند.

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

همان‌طور که تصاویر شکل ۷ نشان می‌دهند اثر اسید در زمان‌های مختلف بر روی نمونه‌های با درصد مختلف نانوذرات نشانگر چگونه خورده شدن نمونه‌هاست. بعد از پنج روز قرارگرفتن در اسید نقطه‌های سیاه رنگی با قطر ۵-۱۰ میکرون بر سطح اپکسی بدون نانوذره ظاهر می‌شود این نقاط با گذر زمان بزرگتر شده و به اندازه‌های ۲۰-۱۱۵ میکرون می‌رسند. در حالی‌که در حضور نانوذرات مقاومت اپکسی در برابر محیط خورنده به‌طور قابل قبولی افزایش یافته، و در نمونه یک درصدی بعد از پنج روز چندان نقاط سیاه رنگی وجود نداشته و بعد از ده روز حفره‌هایی به قطر تقریباً ۸ میکرون پدیدار می‌شوند، در نمونه پنج درصدی هیچ اثری از اسید بر سطح نمونه ظاهر نمی‌شود.

پنج درصدی پایداری بسیار خوبی در برابر اسید از خود نشان داد. استفاده از نیروی چسبندگی سطحی و زبری، تکنیک مفیدی برای مطالعه تغییرات سطحی مخصوصاً در مواد نارسانا است.

مراجع

[1] A. Hamad, A. Turaif, Effect of nano TiO₂ particle size on mechanical properties of cured epoxy resin, *Progress in Organic Coating* 69 (2010) 241-246.

[2] Y. Zhou, E. White, M. Hosur, S. Jeelani, Effect of particle size and weight fraction on the flexural strength and failure mode of TiO₂ particles reinforced epoxy, *Materials Letters* 64 (2010) 806-809.

[3] B. Wetzela, F. Haupterta, M.Q. Zhangb, Epoxy nanocomposites with high mechanical and tribological performance Composites, *Science and Technology* 63 (2003) 2055-2067.

[4] Q.B. Guoa, K.T. Lauc, M.Z. Rong, M.Q. Zhang, Optimization of tribological and mechanical properties of epoxy through hybrid filling, *Wear* 269 (2010) 13-20.

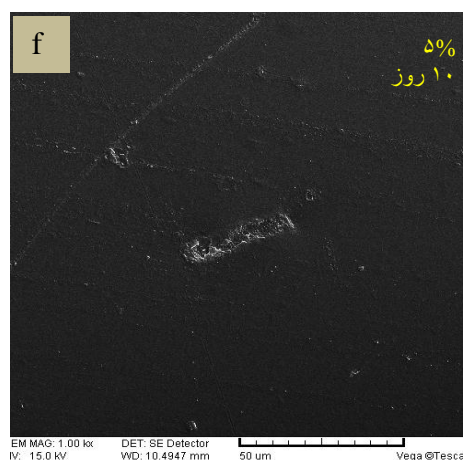
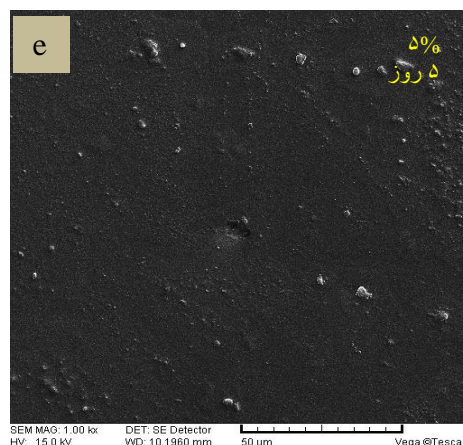
[5] R.Y. YEE, T.S. Stephens, A TGA technique for determining garaphite fiber content in epoxy composites, *Thermochimica Acta* 272 (1996) 191-199.

[6] T.T. X. Hang a, T.A.Truc a, T.H. Nam, V.K. Oanh, J.B. Jorcin, N. Pébère, Corrosion protection of carbon steel by an epoxy resin containing organically modified clay, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 7408-7415.

[7] H. Shi, F. Liu, L. Yang, E. Han, Characterization of protective performance of epoxy reinforced with nanometer-sized TiO₂ and SiO₂, *Progress in Organic Coatings* 62 (2008) 359-368.

[8] R. Kotsilkova, Thermoset nanocomposites for engineering applications, Smithers Rapra, United Kingdom (2007)

[9] E.M. Petrie, Epoxy adhesive formulations, Mc Graw - Hill, United States (2006).



شکل ۷. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت‌های اپکسی-دی‌اکسید تیتانیوم a بعد از پنج روز در اسید بدون نانوذره، b بعد از ده روز در اسید و بدون نانوذره، c بعد از پنج روز در اسید با یک درصد وزنی نانوذره، d بعد از ده روز در اسید با یک درصد وزنی نانوذره، e بعد از پنج روز در اسید با پنج درصد وزنی نانوذره، f بعد از ده روز در اسید با پنج درصد وزنی نانوذره.

نتایج

نانوکامپوزیت‌های اپکسی/دی‌اکسیدتیتانیوم با درصدهای وزنی متفاوت از یک تا ده درصد نانوذرات تهیه شده است. با توجه به طیف تبدیل فوریه فروسرخ هیچ واکنش شیمیایی بین نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیوم و پلیمر روی نمی‌دهد. در مقایسه با اپکسی بدون نانوذره سختی سطح بیش از سه برابر افزایش یافته، به‌طوری‌که در نمونه یک درصدی بیشترین مقدار سختی مشاهده گردید، در حالیکه با افزایش درصد نانوذرات سختی کاهش می‌یابد. نمونه

- [10] B. Jaleh, M.S. Madad, M.F. Tabrizi, Evaluation of physic-chemical properties of plasmas treated PS-TiO₂ nanocomposite film, *Surface and Coating Technology* 03 (2011) 947-950.